

應用於矽異質接面太陽能電池之基板沉積前電漿處理研究

謝孟樵^{1*}

李彥志²

陳世志³

研究生

研究生

副教授

^{1,2,3}國立雲林科技大學（64002 雲林縣斗六市鎮南里 16 鄰大學路 3 段 123 號）

*M10013310@yuntech.edu.tw

摘要

本研究使用反應式磁控濺鍍機電漿處理 P 型多晶矽基板並且沉積 N 型非晶矽薄膜討論其電性與物性，而且應用於異質接面太陽能電池以達到提升非晶矽與多晶矽薄膜介面的品質。使用電壓對電流量測來探討有電漿處理與氫電漿處理之試片漏電流分析。而 X 光繞射分析儀量測有電漿處理與無電漿試片後熱退火處理觀察 N 型非晶矽結晶現象。

在電性量測方面我們在未做任何電漿處理前，其PN接面之開啟電壓turn-on Voltage大約為 0.3V，而在經過工作瓦數 50W 壓力 4mTorr 做 30sec 之事前H電漿處理後之turn-on Voltage提高至 0.5V，而再進一步的對基板做 30W 3mTorr 30sec 之N₂電漿處理後，其pn接面之開啟電壓更提升至 0.75V。而物性量測方面經過有與無電漿處理分別式後熱退火處理觀察到有電漿處理可以抑制N型非晶矽薄膜結晶現象。

關鍵字：射頻磁控濺鍍、電漿處理、太陽能電池

1. 前言

太陽能光電相關工業發展迅速，90 年代以來常以30%~40%之成長率快速上升，甚至達到60%之增長速度，為非常受人矚目之朝陽產業，欲實現太陽能應用之普及化，目標無非是高的光電轉換效率及低的生產製作成本。

而近年日本sanyo所推出的HIT [1] [2] (Heterojunction with an Intrinsic Thin layer)矽異質接面太陽能電池最受到大眾矚目，HIT太陽能電池最大的特色是在結晶矽基板及窗層非晶矽之間加了一層很薄的本質非晶矽層(intrinsic Silicon layer)，使太陽能電池之開路電壓 V_{oc} 及填充因子FF有顯著的提升，且其光電轉換效率高達 23%。然而成本高，目前仍無法量產。

在矽異質接面太陽能電池製備中，其中有個關鍵點就是要如何抑制磊晶成長(Epitaxial growth)的發生，由於這個部分磊晶成長一旦延伸至本質層(i-layer)甚至接觸到摻雜層(n^+ -layer)，將會有高的缺陷 [3]，造成高的暗電流及開路電壓 V_{oc} 的嚴重下降，由眾多研究指出[3][4] [5] [6] [7]，在沉積基板溫度高於 200°C 條件下成長薄膜，界面處已有過度磊晶成長的現象，而本研究將著重於如何改善此現象。

本篇研究主要內容包括(1)探討議題為在沉積前對基板做H電漿處理[8][9]預期能填補多晶矽表面缺陷(2)探討進一步施打 N_2 電漿，使a-Si/c-Si之間形成一 SiN_x 阻障層試圖達抑制向上磊晶成長的效果。

2. 實驗方法

本研究主要以射頻磁控濺鍍系統製作太陽能電池之元件，選用P型多晶矽晶片，作為元件的基板-主要探討議題為在沉積前對基板做H電漿處理預期能填補多晶矽表面缺陷，其處理參數如表2，之後再進一步施打 N_2 電漿，使a-Si/c-Si之間形成一 SiN_x 阻障層來達到如傳統i-層的鈍化及抑制向上磊晶成長的效果，處理參數如表3。整個製作流程如圖1所示，在p-type基板上沉積Al背電極，先做一次450°C 5min氮氣熱處理，接著開始對基板做電漿事前處理，之後沉積150nm厚之窗層N-Si layer及Ag上電極，以達到Al back contact / p-type poly Si / N-amorphous-Si / Ag contact結構，而在完成後將會再做一800°C，10秒的氮氣氛圍之事後熱處理，流程如圖1所示。

在元件完成後，我們以I-V量測探討元件電特性，並利用XRD X光繞射儀，做薄膜結晶狀況的分析。

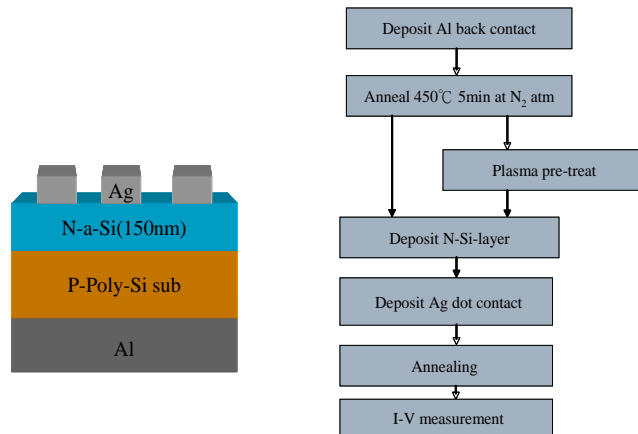


圖 1. 樣品結構及製備流程圖

表 1: 濺鍍基本條件

Substrate Temperature	Room
RF power	100 W
Ar Gas flow rate	25 sccm
Base pressure	1.2×10^{-5} Torr
Per-deposition time	8 min

表 2 :H 電漿處理條件

RF power	30W 、 50W
H Gas flow rate	50 sccm
Base pressure	1.2×10^{-5} torr
Work pressure	4 mTorr
Treatment time	30、60、180 sec

表 3 :N₂ 電漿處理條件

RF power	30W
N2 Gas flow rate	20 sccm
Base pressure	1.2×10^{-5} torr
Work pressure	3 mTorr
Treatment time	30、60 sec

3. 結果與討論

3.1 氫電漿事前處理之研究

我們可以藉由 I-V 量測來推估 p/n 接面的品質，由圖 2 可以看出沒做任何處理之 pn 接面其 turn-on Voltage 大約在 0.3 V，我們首先以 30W 工作壓力: 4 m torr 之條件 分別對矽基板做 30、60、180 sec 之氫電漿事前處理。由圖 2 可以看出處理 30 sec 之曲線相較於未處理的 sample 其特性沒有明顯差異，推測可能是由於處理時間過短，矽晶表面之懸鍵未達到充分填補，接著將 H 電漿 處理時間延長至 60 sec，可以看出其 turn-on Voltage 較未處理之 p/n 有明顯的提升(從 0.3 至 0.5V)代表著有達到表面鈍化的效果，我們再將處理時間加長至 180sec 發現其 I-V 曲線，即使偏壓在 1V 以上，尚無明顯 turn-on 的現象，這可能是由於過長的電漿處理，基板表面受到離子傷害，使阻抗明顯提升所致。

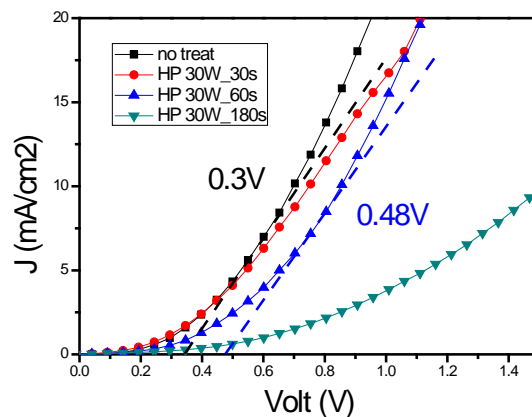


圖 2: 30W H 電漿事前處理之 PN I-V 曲線圖

接著我們再將電漿處理的工作瓦數增加至 50W，來探討是否能有更進一步的改善，由圖 4 可看出對基板做 30sec 處理後之 sample，其 turn-on Voltage 似乎有更進一步的提升，此結果我們推測是由於較大的工作瓦數，氫離子除了能填補基板表面，同時亦可植入多晶基板的晶界，故其鈍化效果更佳，我們再將處理時間延長至 60sec，但發現已無明顯 pn 二極體特性，原因如同上所敘之矽表面承受過大離子傷害所致。

最後我們將探討 H 電漿處理之漏電流，由 $\log I-V$ plot 來作分析，由圖 3、圖 5 可看出未經處理的 pn 有著較高的漏電流值，而 H-treat 30W，30sec 之 sample 已有明顯降低反向漏電流的效果，其他如 30W 60sec、50W 30sec 也呈現低的漏電流值。

由上分析應証對多晶矽基板做事前電漿處理不但可以提高 pn 接面之 turn-on Voltage，同時對抑制反向漏電流，亦有顯著的效果。

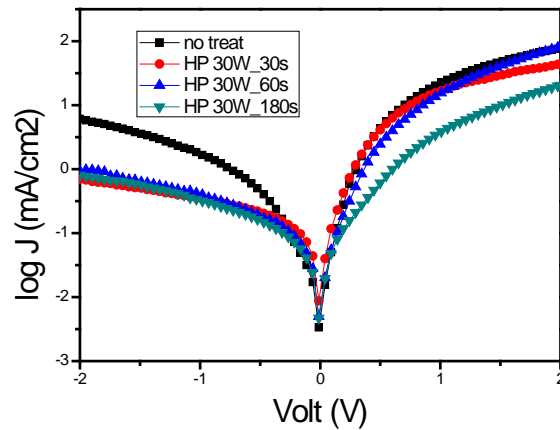


圖 3: 30W H 電漿事前處理之 PN LogI-V 曲線

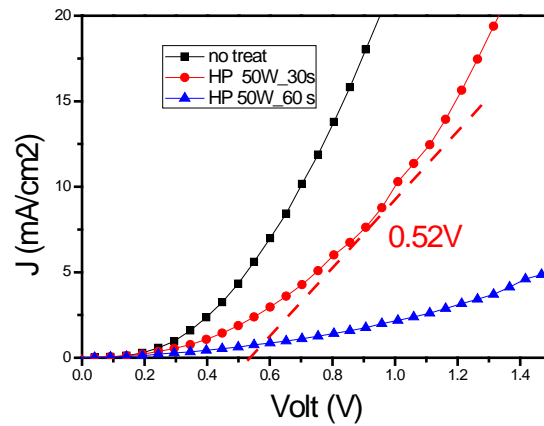


圖 4 :50W H 電漿事前處理之 PN I-V 曲線圖

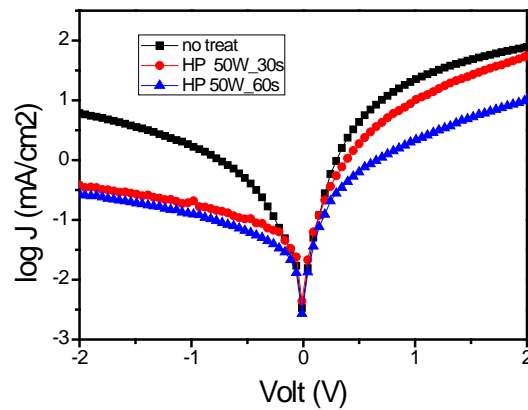


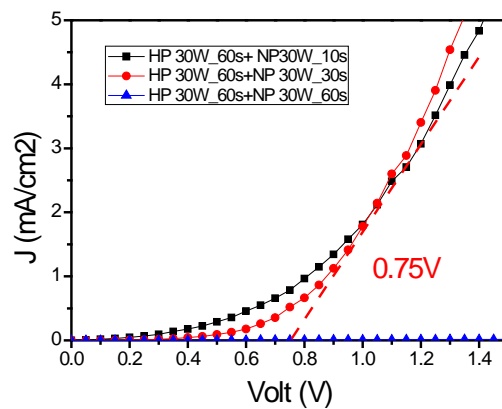
圖 5 :50W H 電漿事前處理之 PN LogI-V 曲線圖

3.2 N₂電漿事前處理之研究

由上節研究，我們已証實對矽基板做 H 電漿處理，可以有效達到表面鈍化的效果，但我們發現其 turn-on Voltage 的提升還是相當有限，學生推測這現象是由於 p/n 結構在做最後事後熱退火後，n-Si 層受到基板晶向的影響，有延伸之磊晶成長現象，造成的高界面缺陷所致[4]。

本節研究，主要目的為避免 n-layer 有部分磊晶成長的現象，我們試圖在多晶矽基板與 n-layer 之間，以 N₂ 電漿置入系基板的方式，做一 SiN_x 阻障層，試圖改善此現象。

首先，再做 N₂ 電漿處理前，先做 H 電漿處理以填補矽表面懸鍵，再做 N₂ 的植入。由圖 6 可發現，N₂ 處理 10sec 及 30sec sample 的 turn-on Voltage 有顯著的提升，其中 N₂ 處理 30 sec sample 的特性最佳，其 turn on Voltage 可達 0.75V，N₂ 處理 60sec 之 sample 則因阻抗太大，即使在大於 1V 的偏壓下尚無 turn-on 的現象，故不適用於應用在太陽能電池，而由圖 7 log I-V 圖可以看出，N₂ 電漿處理對漏電流的抑制，也有顯著的效果，即使做 10sec 的處理，即可將漏電流控制在 10⁻¹ 以下。



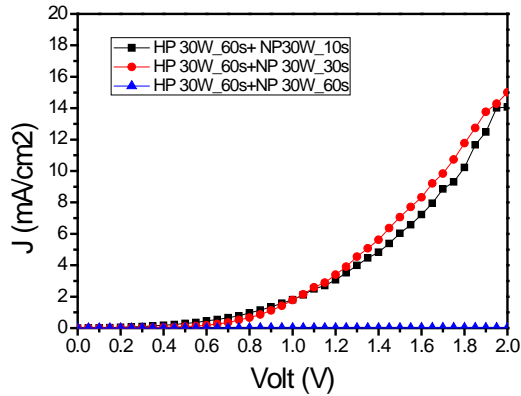


圖 6 :不同 N2 電漿處理條件之 pn I-V 曲線

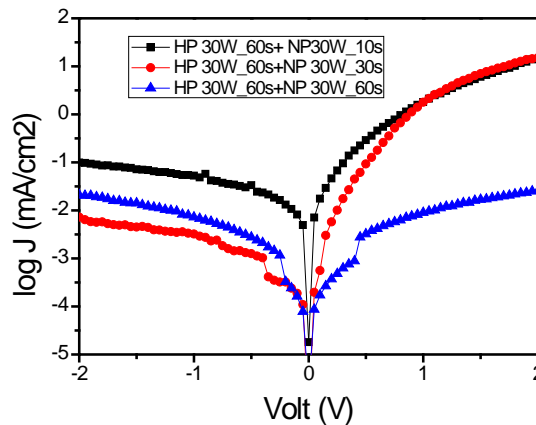


圖 7 :不同 N2 電漿處理條件之 pn 之 logI-V 曲線

最後我們將使用XRD觀察其n-layer在事後熱處理後其薄膜結晶現象的分析。以 0.5° 之低掠角掃描，避免偵測到待測層以外的訊號，圖 8 為做SiNx阻障層前後之pn sample做掃描發現未做阻障之sample的n-layer，在角度於 47.3° 還是有明顯的峰值訊號，其晶向為(1 0 0)完全同於其多晶基板的晶向，代表著n-layer有磊晶成長的現象，而在有做N2 電漿植入後之p/n sample圖 8 在角度 47.3° 則沒有明顯的峰值現象，仍呈現非晶狀態，由此可證明，事前N₂ 植入所形成之SiNx阻障層，有抑制吸收層n-layer結晶的效果，故可達到有效鈍化。

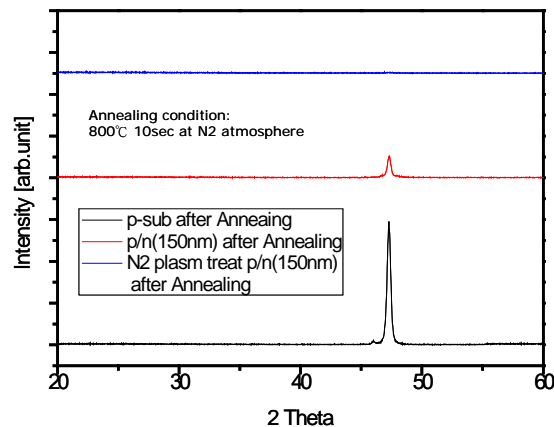


圖 8:不同製備條件 pn 介面其 n-layer 之 XRD 掃描圖

4. 結論

從以上實驗總結列出條列方式說明以下結論:

1. 事前 H 電漿處理，使 pn 接面之 turn on Voltage 從 0.3 增加至 0.52V，並且降低了反向漏電流證實有達到鈍化的效果。
2. 而 N₂ 電漿處理後，其 pn 接面之 turn on Voltage 更提高到 0.75V，反向漏電流更較未處理前降低將近兩個數量級。

5. 參考文獻

- [1] Makoto Tanaka, Mikio Taguchi, Takao Matsuyama, Toru Sawada, Shinya Tsuda, Shoichi Nakano, Hiroshi Hanafusa and Yukinori Kuwano“ Development of New a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells: ACJ-HIT (Artificially Constructed Junction -Heterojunction with Intrinsic Thin- Layer) ”, Applied Physics.vol.31 (1992) pp. 3518-3522.
- [2] Tanaka,M.“Development of hit solar cells with more than 21% conversion efficiency and commercialization of highest performance hit modules ”, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion(2003)pp.955-958.
- [3] T.H. Wang, E. Iwaniczko,M.R. Page,D.H. Levi, Y. Yan,V. Yelundur,H.M. Branz,A. Rohatgi,and Q. Wang“Effective Interfaces in Silicon Heterojunction Solar Cells ”, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialist Conference. (IEEE -PVSC),Orlando,USA(2005).
- [4] Hyun Jin Yang, et al., 2010, “Annealing effect on surface passivation of a-Si:H/c-Si interface in terms of crystalline volume fraction”, Current Applied Physics 10(2010) S375–S378.
- [5] Sang-Kyun Kima, Jeong Chul Lee, Seong-Ju Parka,Youn-Joong Kimc, Kyung Hoon Yoon“Effect of hydrogen dilution on intrinsic a-Si:H layer between emitter and Si wafer in silicon heterojunction solar cell” Solar Energy Materials & Solar Cells ,vol.92 ,pp298–301(2008).
- [6] T. Muellerl, S. Schwertheiml, N. Muellerl, K. Meusingerl, Wdowiakl, Grewel, and W. Fahrnerl“HIGH EFFICIENCY SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELL USING NOVEL STRUCTURE” , 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC),page 683-688 (2010).
- [7] Jia Guangzhi, Liu Honggang., and Chang Hudong“Annealing optimization of hydrogenated amorphous silicon suboxide film for solar cell application” Journal of Semiconductors,Vol. 32, No. 5,pp052002 -052002-3(2011).
- [8] Suttirat Rattanapan, Hiroshi Yamamoto , Shinsuke Miyajima, Takehiko Sato c, MakotoKonagai,“ Hydrogen plasma treatment for improving bulk passivation quality of c-Si solar cells”, Current Applied Physics vol10 pp .215-217(2010).
- [9] Young DoKim , SungeunPark , Jooyong Song , SungJuTark , MinGuKang , SoonwooKwon , Sewang Yoon , DonghwanKim “ Surface passivation of crystalline silicon wafer via hydrogen plasma pre-treatment for solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) pp73–76.

A STUDY OF PLASMA PRE-TREATMENT FOR SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELLS

Meng Ciao Sie^{1*} *Yen Chih Li*² *Dr. Shih Chih Chen*³

^{1,2,3} National Yunlin University of Science and Technology
(123 University Road, Section 3, Douliou, Yunlin 64002, Taiwan, R.O.C.)

* M10013310@yuntech.edu.tw

ABSTRACT

In this study, We have investigated dependence of electrical and Physical properties of RF sputtered n type a-Si on p type poly crystal structure that had non-plasma and plasma treatments on hydrogen and nitrogen flow rate to achieve well quality of a-Si/c-Si interface for application of hetero-junction solar cells. The film structure of Ag contact/(n) a-Si:N/(p) c-Si:HN/ Al back contact is finished. I-V cure and X-ray photoelectron spectroscopy (XRD) measurements were employed for the investigations.

From I-V cure was observed the effect of plasma treatments on p type poly silicon substrate, that expected to improve the surface passivation for a-Si/c-Si interlayer for application of hetero-junction solar cells, the result shows turn on Voltage of the P N junction was improved from 0.3V to 0.5V after 50W of RF power and 4mTorr 30sec by hydrogen plasma (HP) treatment, further more we found that the turn on Voltage of the P N junction had improved from 0.5V to 0.75V after N₂ plasma (NP) pretreatment. The X-ray photoelectron spectroscopy (XRD) measurement was observed no epitaxial growth on a-Si:N layer that on p type poly crystal structure by H and N₂ plasma treatments. It means that p type poly crystal structure that had H and N₂ plasma treatments to reduce epitaxial growth situation of a-Si:N layer.

Keywords: Surface passivation, Solar cells, Plasma treatments