

# 國立交通大學

理學院應用科技學程

碩士論文

利用氫氣回火鈍化對矽晶太陽能電池效率

提升的研究

Study of Silicon Solar Cell Efficiency Enhancement by Using  
Hydrogen Passivation

研究生：謝明宏

指導教授：孫建文 教授

中華民國九十九年八月

# 利用氫氣回火鈍化對矽晶太陽能電池效率提升的研究

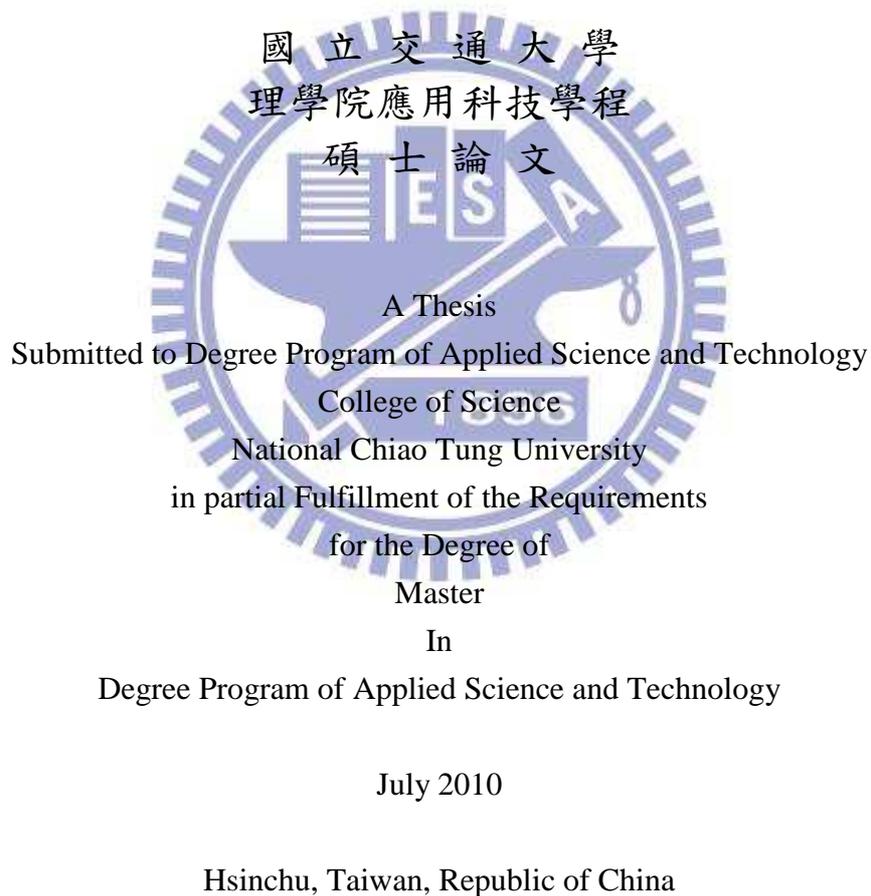
Study of Silicon Solar Cell Efficiency Enhancement by Using  
Hydrogen Passivation

研究生：謝明宏

Student : Ming-Hung Hsieh

指導教授：孫建文

Advisor : Dr. Kien-Wen Sun



中華民國九十九年八月

# 利用氫氣回火鈍化對矽晶太陽能電池效率提升的研究

學生：謝明宏

指導教授：孫建文 教授

國立交通大學理學院應用科技學程碩士班

## 摘要

本論文主要目的是研究氫氣鈍化對多晶矽太陽能電池轉換效率的影響，將網版印刷後的多晶矽太陽能電池成品通入於氫氣爐管中，比較實驗前後的太陽能電池電性特性，觀察轉換效率改善情形。

首先在不同的氫氣爐管溫度條件下，通氫氣於多晶矽太陽能電池，發現在  $350^{\circ}\text{C}$  溫度條件下，太陽能電池轉換效率有最佳的改善。接著在  $350^{\circ}\text{C}$  溫度條件下，通氫氣於各種不同效率的多晶矽太陽能電池，發現氫氣鈍化可以改善太陽能電池的串聯電阻與填充係數，進而提升太陽能電池的轉換效率。

最後在  $350^{\circ}\text{C}$  溫度條件下，通氫氣於不同串聯電阻的多晶矽太陽能電池，實驗結果發現太陽能電池串聯電阻越大，則轉換效率提升的幅度越大，轉換效率最高可以提升約 0.95%。主要原因是因為氫氣會影響正銀與矽半導體之間的電流移動，減少玻璃層的金屬氧化物，增加電流穿隧機率，造成串聯電阻減少和填充係數增加，因此提升太陽能電池的轉換效率。

# Study of Silicon Solar Cell Efficiency Enhancement by Using Hydrogen Passivation

Student : Ming-Hung Hsieh

Advisor : Dr. Kien-Wen Sun

Master Degree Program of Applied Science and Technology  
National Chiao Tung University

## Abstract

The main purpose of this thesis is to study the influence of hydrogen passivation on silicon solar cell conversion efficiency by applying hydrogen plasma to silicon solar cells with different efficiency and under different temperature condition. Improvements of both the electrical characteristics and efficiency of silicon solar cells are observed after the hydrogen passivation process.

Our experimental results show the highest conversion efficiency improvement of the silicon solar cell is raised by 0.95%. The influence of the hydrogen passivation on the conversion efficiency is close related to the reduction of silicon solar cell series resistance. It is because that the hydrogen affects the current path from the Ag crystals into the bulk of the Ag finger, reducing the metal oxides in the glass layer and increasing current tunneling probability in the Si. Therefore, it decreases overall resistivity of silicon solar cell devices under test and leads to the increase of the conversion efficiency.

## 致謝

口試終於結束，終於要畢業了，首先要感謝我的指導教授孫建文老師，感謝老師可以接受我因為必須上班工作，可以不必出席每週的 meeting，並且在每次 meeting 後，提供寶貴的意見與實驗建議，最後盡心盡力幫我 review 論文，讓我得以完成口試，順利畢業，在此再次獻上最誠摯的敬意與謝意。

這次的實驗要感謝辛耘科技的符兄和原廠的謝兄，提供氫氣爐設備，並且還麻煩您們百忙中將電池片寄到大陸去做實驗，並將電池片送回，來來回回四五次，擔誤您們不少寶貴時間，而且不厭其煩提供我一些友廠的資訊，這次的實驗能順利完成最主要要感謝兩位的鼎力幫忙，尤其是符兄，也祝福符兄最近到大陸發展能順順利利。

再來要感謝昭凱學長，總是熱心的幫助我，解決我很多問題，幫我作 TEM，幫我尋找論文。接著要感謝政元，當我跟實驗室學生與老師之間的窗口，解決我很多的問題，幫我作 SEM，提供很多學校的資訊給我，再次感謝昭凱學長與政元的幫助。

也要感謝實驗室的學長、同學、學弟和學妹，每一次我

去參加 meeting，總是熱情的對待我，口試時還幫我準備會議室與點心飲料，尤其是靜宜學妹，雖然無法跟妳一起口試，不過還是祝你口試圓滿順利。

這邊要感謝我的一些朋友，我的同學，總是關心我的論文進度，鼓勵我，甚至陪我散心，讓我有動力可以完成論文。

最後要感謝我的家人，我的父母親，感謝您們的支持，給我時間、空間，讓我沒有壓力可以從容的完成論文，在此將論文獻給您們。



謝明宏 謹識於

國立交通大學理學院碩士在職專班應用科技組

中華民國九十九年八月三日

# 目 錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	III
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	XI
第一章 緒論	1
1-1 全球太陽光電發展狀況	1
1-2 太陽光電發展的機會與挑戰	2
1-3 研究的動機與目的	3
第二章 原理與文獻回顧	8
2-1 太陽能電池基本原理	8
2-2 太陽能電池的電性參數與電路模型	9
2-3 多晶矽太陽能電池的製造流程	13
2-3.1 矽晶太陽能電池Wafer製造流程	13
2-3.2 多晶矽太陽能電池生產流程	14
2-4 氫氣鈍化文獻回顧	23
第三章 實驗過程	34

3-1 實驗步驟-----	34
3-2 樣品前置作業-----	35
3-3 實驗設備-----	35
第四章 結果與討論-----	44
4-1 氫氣鈍化在不同溫度條件(氫氣爐管溫度)下的實驗結果--	44
4-2 氫氣鈍化對不同太陽能電池轉換效率的實驗結果-----	45
4-3 氫氣鈍化對不同太陽能電池串聯電阻的實驗結果-----	47
4-4 氫氣鈍化對太陽能電池轉換效率改善原因探討-----	48
第五章 結論-----	73
5-1 未來方向-----	74
參考文獻-----	75



# 圖 目 錄

圖 1-1	2013 年全球 PV 市場供給與需求預測-----	6
圖 1-2	各種太陽能電池最佳轉換效率紀錄-----	7
圖 2-1	太陽能電池基本原理-----	26
圖 2-2	矽晶太陽能電池 Wafer 製造流程圖-----	27
圖 2-3	多晶矽太陽能電池生產流程圖-----	27
圖 2-4	酸鹼濕蝕刻機台-----	28
圖 2-5	磷擴散爐機台-----	28
圖 2-6	磷玻璃蝕刻機台-----	29
圖 2-7	電漿增益化學氣相沉積機台-----	29
圖 2-8	抗反射膜光線路徑-----	30
圖 2-9	網印機台-----	30
圖 2-10	矽晶太陽能電池電極線介紹-----	31
圖 2-11	快速燒結爐機台-----	31
圖 2-12	快速燒結後太陽能電池側面圖-----	32
圖 2-13	雷射晶邊絕緣機台-----	32
圖 2-14	效能測試分類機台-----	33
圖 3-1	太陽能多晶矽晶圓-----	38
圖 3-2	六吋多晶矽太陽能電池成品-----	38

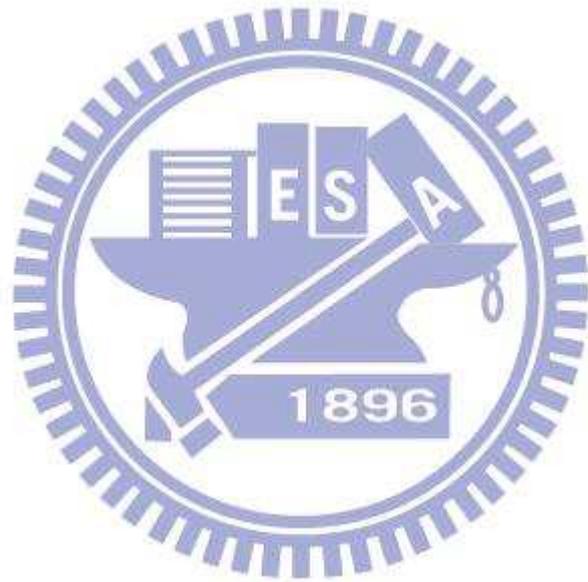
圖 3-3	氫氣爐設備-----	39
圖 3-4	氫氣爐溫度控制曲線-----	39
圖 3-5	太陽能電池 I-V 電性測量設備-----	40
圖 3-6	太陽能電池 I-V 電性量測機台示意圖-----	41
圖 3-7	I-V 測試設備光源穩定性示意圖-----	41
圖 3-8	I-V 測試設備光源光譜-----	42
圖 3-9	I-V 測試設備光源均勻性-----	42
圖 3-10	I-V 測試設備測試畫面-----	43
圖 4-1	250 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況-----	52
圖 4-2	300 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況-----	52
圖 4-3	350 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況-----	53
圖 4-4	400 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況-----	53
圖 4-5	450 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況-----	54
圖 4-6	溫度條件實驗太陽能電池轉換效率改善情況-----	54
圖 4-7	溫度條件實驗太陽能電池開路電壓 $V_{oc}$ 改善情況-----	55
圖 4-8	溫度條件實驗太陽能電池短路電流 $I_{sc}$ 改善情況-----	55
圖 4-9	太陽能電池轉換效率改善情況(一)-----	56
圖 4-10	太陽能電池轉換效率改善情況(二)-----	56
圖 4-11	太陽能電池開路電壓 $V_{oc}$ 改善情況-----	57

圖 4-12	太陽能電池短路電流 $I_{sc}$ 改善情況-----	57
圖 4-13	太陽能電池開路電壓與轉換效率增益曲線-----	58
圖 4-14	太陽能電池短路電流與轉換效率增益曲線-----	58
圖 4-15	太陽能電池串聯電阻 $R_s$ 改善情況-----	59
圖 4-16	太陽能電池串聯電阻與轉換效率增益曲線-----	59
圖 4-17	太陽能電池分流電阻 $R_{sh}$ 改善情況-----	60
圖 4-18	太陽能電池分流電阻與轉換效率增益曲線-----	60
圖 4-19	太陽能電池填充係數 $FF$ 改善情況-----	61
圖 4-20	太陽能電池填充係數與轉換效率增益曲線-----	61
圖 4-21	不同串聯電阻太陽能電池開路電壓 $V_{oc}$ 改善情況-----	62
圖 4-22	不同串聯電阻太陽能電池短路電流 $I_{sc}$ 改善情況-----	62
圖 4-23	不同串聯電阻太陽能電池開路電壓與轉換效率增益曲線--	63
圖 4-24	不同串聯電阻太陽能電池短路電流與轉換效率增益曲線--	63
圖 4-25	不同串聯電阻太陽能電池分流電阻 $R_{sh}$ 改善情況-----	64
圖 4-26	不同串聯電阻高效率太陽能電池串聯電阻 $R_s$ 改善情況--	64
圖 4-27	不同串聯電阻低效率太陽能電池串聯電阻 $R_s$ 改善情況--	65
圖 4-28	不同串聯電阻太陽能電池串聯電阻與轉換效率增益曲線--	65
圖 4-29	不同串聯電阻太陽能電池填充係數 $FF$ 改善情況-----	66
圖 4-30	不同串聯電阻太陽能電池填充係數與轉換效率增益曲線--	66

圖 4-31	高轉換效率提升的太陽能電池外觀(一)	-----67
圖 4-32	高轉換效率提升的太陽能電池外觀(二)	-----67
圖 4-33	低轉換效率提升的太陽能電池外觀(一)	-----68
圖 4-34	低轉換效率提升的太陽能電池外觀(二)	-----68
圖 4-35	太陽能電池表面晶格	-----69
圖 4-36	晶格Dislocation密度與內部量子效率(IQE)對應圖	-----69
圖 4-37	grain boundaries 位置與內部量子效率(IQE)對應圖	-----70
圖 4-38	太陽能電池網版印刷電極結構成分圖	-----70
圖 4-39	太陽能電池電流移動機制:經由 Ag-Si 直接接觸	-----71
圖 4-40	太陽能電池電流移動機制:經由穿隧玻璃層	-----71
圖 4-41	太陽能電池over-fired & FGA 電流移動情況	-----72

# 表 目 錄

表1-1 2013年全球主要PV市場的展望-----5



# 第一章 緒論

## 1-1 全球太陽光電發展狀況

2008 年對太陽光電發展來說是快速成長的一年，根據歐洲光電產業協會(European Photovoltaic Industry Association, EPIA)的統計，08 年全球太陽光電安裝量是 07 年的兩倍以上，總計 2008 年全球太陽光電 (PV)市場，由 07 年的 2.4 (Gigawatts, GW)成長為 5.6GW，西班牙在政策的輔助誘因下 08 年新安裝量增加 2.5GW，2008 年變成全球規模最大的太陽光電市場，德國為第二，其次為美國、南韓、義大利和日本[1]。

由於 08 年底全球性的經濟危機，09 年各國政府調整輔助政策使得太陽光電市場面臨變化與挑戰，09 年西班牙政府修改輔助政策，電價買回費率每度 0.44 歐元，下修至每度 0.28 歐元，09 年輔助安裝量的上限為 500MW，因此蓬勃發展的太陽光電市場將結束，未來幾年西班牙 PV 市場將緩慢成長。另外德國收購電價率由現行年降幅 5%，預計到 2011 年降幅達 9%，預計未來也將緩慢成長[2]。

然而美國新政府鼓勵可再生能源，新法中可再生能源投資租稅抵減總金額達 180 億美元，住宅與大樓使用太陽能發電 30%投資租稅抵減制度延長至 8 年[2]，EPIA 相信 2013 年美國將成全球最大的太陽光

電市場，另外日本和義大利對太陽能發電需求增加，未來全球太陽光電發展將持續成長，表 1-1 是 2013 年全球主要 PV 市場的展望。

## 1-2 太陽光電發展的機會與挑戰

根據美國研究機構Lux Research的最新報告指出，雖然2008年第四季全球太陽能供給已超過0.4 GW，而至2009年供給過剩將達3.9 GW，但即使目前是處於供給過剩的情況，全球太陽能電池市場規模仍舊會延續成長力道，在積極的產能擴張與多晶矽取得率高之驅動下，太陽能電池市場的新安裝數預估將從2008年的5.6 GW爬升至2013年的23 GW，也就是說成長近4倍之多，年複合成長率將達43%。圖1-1 是2013年全球PV市場供給與需求的預測。

太陽能電池最不受時間、空間限制，成為目前最主要的再生能源來源。然而太陽能電池的轉換效率及生產成本也攸關太陽光電系統的普及度。目前單晶矽電池的轉換效率約 15~18%，多晶矽約為 14~17%，據估計太陽能電池的轉換效率每年若能提高 1%，廠商的生產成本將以每年 5%的速度下降，不過結晶矽太陽能電池需經半導體製程，耗費不少能源，且成本降低空間有限，使得開發新世代太陽能電池的技術成為重要課題。未來結晶矽太陽能電池的發展趨勢，將朝向減少矽的使用、減少晶片厚度、改善製程材料、提升電池的使用年限等目標發展[3]。

### 1-3 研究的動機與目的

結晶矽太陽能電池的理論最高轉換效率可達 29%，實驗室做出最高轉換效率為 25%，圖 1-2 各種太陽能電池最佳轉換效率紀錄，但目前的多晶矽電池轉換效率僅 16~17%，單晶僅 17~18%。高效率太陽能技術的開發，必須考慮各種可能造成效率損失的因素，包括：光的反射損失、帶電載子於表面、內部復合損失、串聯電阻損失。產學業皆積極尋求方法，減少上述損失，努力提升結晶矽電池轉換效率 [4]。

矽晶太陽能電池製造過程中會在晶片上面擴散沉積形成抗反射層 (Anti-Reflection layer)，用於減少陽光反射，達成增加光吸收率，提高轉換效率。抗反射層的形成主要是以矽甲烷和氫氣利用電漿增益化學氣相沉積法 (簡稱 PE-CVD)。在成長過程中，通入適當氫氣，以補氮化矽薄膜的懸浮鍵，這過程叫氫氣鈍化 (Hydrogen passivation)。

目前氫氣鈍化對矽晶太陽能電池的研究有：SiN 層 (SiN:H) 氫氣擴散和矽晶金屬不純物關係的研究，ECR (Electron Cyclotron Resonance Plasma Etching) 電漿低能量的離子佈值法 [5] 和 remote plasma hydrogen passivation (RPHP) 的研究 [6]。

本實驗利用氫氣鈍化，將氫氣通入於網印後的多晶矽太陽能電池成品，研究氫氣對於太陽能電池之間的作用關係，並對多晶矽太陽能

電池進行電性測量與研究，期待多晶矽太陽能電池的轉換效率能改善。



表1-1 2013年全球主要PV市場的展望

Country	Scenario	PV Installations (MW)							
		2006	2007	2008	2009E	2010E	2011E	2012E	2013E
Spain	Moderate	88	560	2511	375	500	500	550	800
	Policy-driven				375	500	600	650	1500
Germany	Moderate	850	1100	1500	2000	2000	2300	2600	3000
	Policy-driven				2500	2800	3200	3600	4000
USA	Moderate	145	207	342	340	1000	1200	1500	2000
	Policy-driven				1200	3000	3400	3900	4500
South Korea	Moderate	20	43	274	100	150	220	300	400
	Policy-driven				200	350	450	700	1000
Italy	Moderate	13	42	258	400	600	750	950	1250
	Policy-driven				500	800	1100	1400	1600
Japan	Moderate	287	210	230	400	500	700	1000	1100
	Policy-driven				500	1000	1200	1500	1700

Notes:  
 Moderate scenario – no major enforcement of existing support mechanisms  
 Policy-driven scenario – wide implementation of new or follow-up support mechanisms

資料來源：歐洲光電產業協會

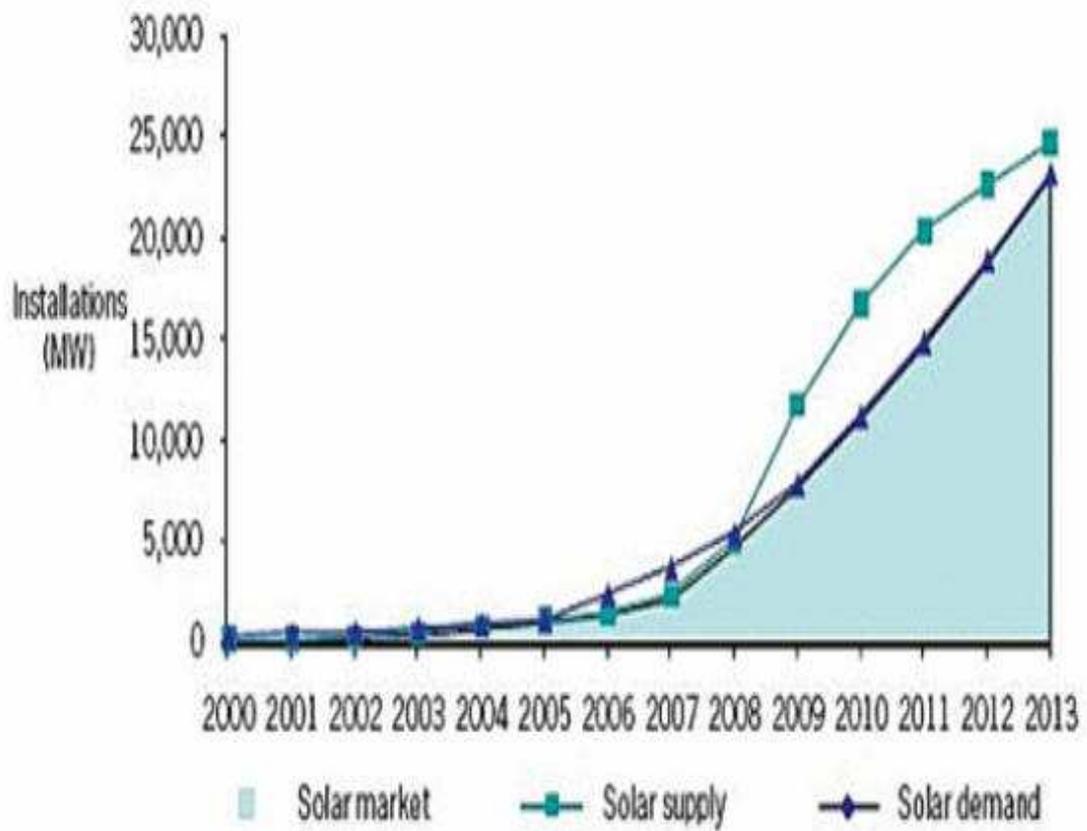


圖1-1 2013年全球PV市場供給與需求預測  
 資料來源: 美國研究機構Lux Research

# Best Research-Cell Efficiencies

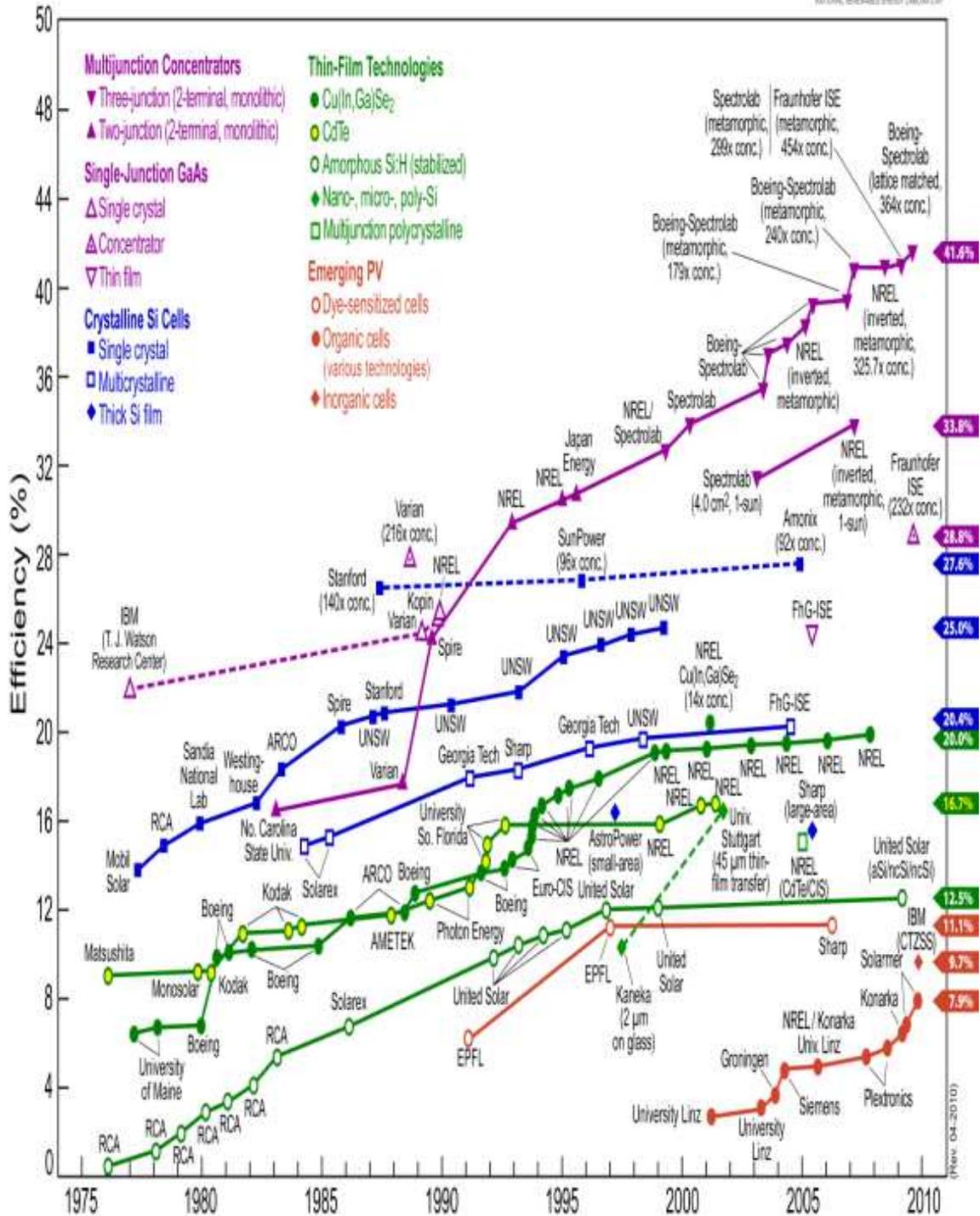


圖1-2 各種太陽能電池最佳轉換效率紀錄

資料來源：美國NREL(National Renewable Energy Laboratory)

## 第二章 原理與文獻參考

### 2-1 太陽能電池基本原理:

太陽能電池(Solar Cells)與一般的電池不同，太陽能電池是將太陽能轉換成電能的裝置。商業化的矽晶太陽能電池尺寸面積為五吋或六吋，利用 P-N 接合二極體，由光伏特效應產生的內部電場，也就是利用 P-N 接合之界面誘起電場。由圖 2-1 中可以知道，光照射所生之電子—電洞對，因 P-N 接合界面電場之作用，使電子往上面電極集中，電洞往背面電極集中，經電極取得電流。光起電力之大小是因兩電極間之內部電場大小而生。也就是在 P-N 結處產生電位差(電荷分離)進而形成內部電場。此外，從外部取得電流之大小與照射之光子束密度成正比(單位時間之光子照射密度)。因此太陽能電池需要陽光才能運作，所以大多是將太陽能電池與蓄電池串聯，將有陽光時所產生的電能先行儲存，以供無陽光時放電使用。

太陽能電池係一種利用太陽光直接發電的光電半導體，其將高純度的半導體材料加入一些不純物，使其呈現不同的性質(使其帶有游離電)。如：加入硼可形成 P 型半導體(Wafer 於上游廠商製造時已先製作完成)，加入磷可形成 N 型半導體(後續於製作 Cell 時製作)，P-N 型半導體相結合後，當太陽光入射後產生電子(-)與電洞(+)，產生電流(電子移至電洞)，產生電力，如圖 2-1。

## 2-2 太陽能電池的電性參數與電路模型：

一個太陽能電池沒有照光時，它的特性就是一個 P-N 接面二極體。而一個理想的二極體其電流-電壓關係可表為

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1)$$

其中  $I$  代表電流， $V$  代表電壓， $I_s$  是飽和電流 (saturation current)，和  $V_T \equiv k_B T / q_0$ ，其中  $k_B$  代表 Boltzmann 常數， $q_0$  是單位電量， $T$  是溫度。在室溫下， $V_T \approx 0.026\text{V}$ 。當太陽能電池照光時，P-N 二極體內就會有光電流。因為 P-N 接面的內建電場方向是從 N 型指向 P 型，因此光子被吸收產生的電子-電洞對，電子會往 P 型端跑，而電洞會往 N 型端跑，因此電子和電洞二者形成的光電流會由 N 型流到 P 型。因為一般二極體的正電流方向是定義為由 P 型流到 N 型。因此相對於原本的理想二極體，太陽能電池照光產生的光電流乃一負向電流。而太陽能電池的電流-電壓關係就是理想二極體加上一個負向的光電流  $I_L$ ，

$$I = I_s (e^{V/V_T} - 1) - I_L$$

也就是說，沒有照光的情況， $I_L = 0$ ，太陽能電池就是一個普通的二極體。當太陽能電池短路時，也就是  $V = 0$ ，其短路電流則為  $I_{sc} = -I_L$ 。也就是說當太陽能電池短路，短路電流就是入射光產

生的光電流。若太陽能電池開路時，也就是  $I = 0$ ，其開路電壓則為：

$$V_{oc} = V_T \ln \left( \frac{I_L}{I_s} + 1 \right)$$

太陽能電池輸出的功率就是電流和電壓的乘積：

$$P = IV = I_s V (e^{V/V_T} - 1) - I_L V$$

而最大輸出功率  $P_{max}$ ，則可由來  $dP/dV = 0$  來決定。我們可以推導得出最大輸出功率  $P_{max}$  時最大輸出電壓為：

$$V_{P_{max}} = V_T \ln \left( \frac{I_L/I_s + 1}{V_{P_{max}}/V_T + 1} \right)$$

和最大輸出電流為：

$$I_{P_{max}} = I_s \frac{V_{P_{max}}}{V_T} e^{V_{P_{max}}/V_T}$$

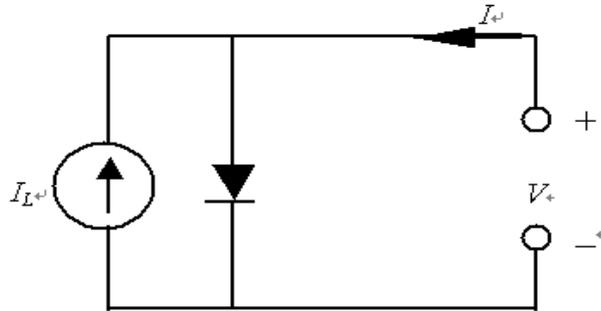
而太陽能電池最大輸出功率就是：

$$P_{max} = I_{P_{max}} V_{P_{max}}$$

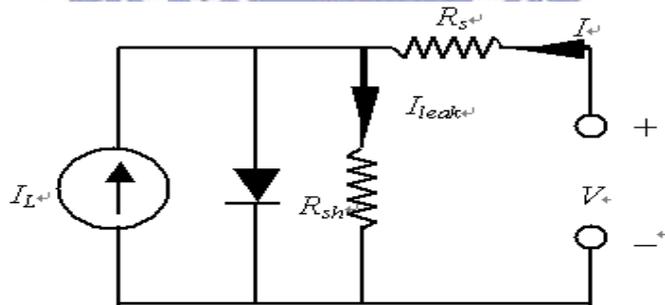
太陽能電池的效率就是指太陽電池將入射光的功率  $P_{in}$  轉換成最大輸出之電功率的比例，也就是：

$$\eta \equiv \frac{P_{max}}{P_{in}}$$

理想的太陽能電池電路圖如下：



事實上，太陽能電池的電流-電壓關係並沒有百分之百遵循上述的理論描述，這是因為太陽能電池並非理想狀況，元件本身存在所謂的串聯電阻  $R_s$  (series resistance) 和分流電阻  $R_{sh}$  (shunt resistance)。下圖是考慮串聯電阻和分流電阻的太陽能電池等效電路圖：



太陽能電池為半導體材料，本身或是本身與金屬的接觸，無可避免的都會有或多或少的電阻，如此就會而形成元件的串聯電阻。另一方面，太陽能電池的正負電極間，存在任何非經由理想 P-N 二極體的其他電流的通道，都會造成所謂的漏電流，例如元件中的產生-複合

(generation-recombination) 電流，表面複合 (surface recombination) 電流，元件的邊緣隔離 (edge isolation) 不完全，和金屬接觸穿透 P-N 界面。通常，我們使用分流電阻來定義太陽電池的漏電流大小，也就是  $R_{sh} \equiv V / I_{leak}$ 。如果考慮串聯電阻  $R_s$  和分流電阻  $R_{sh}$ ，太陽能電池的電流-電壓關係則可寫成：

$$I = I_s [e^{(V - IR_s)/V_T} - 1] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} - I_L$$

我們還可以只用一個參數，就是所謂的填充係數 (fill factor)，來同時概括串聯電阻與分流電阻二個效應。其定義為

$$FF \equiv \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}}$$

在沒有串聯電阻，且分流電阻無窮大(沒有漏電流)時，填充係數最大。任何的串聯電阻的增加或分流電阻的減少，都會減少填充係數。如此一來，太陽電池的效率就可以由三個重要參數：開路電壓  $V_{oc}$ 、短路電流  $I_{sc}$ 、和填充係數  $FF$  來表達如下：

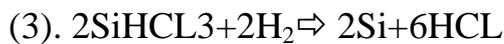
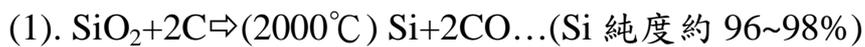
$$\eta = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}}$$

很明顯的，要提高太陽能電池的效率，則要增加其開路電壓、或增加短路電流(亦即光電流)，或增加填充係數(亦即減少串聯電阻與漏電流) [7]。

## 2-3 多晶矽太陽能電池的製造流程：

### 2-3.1 矽晶太陽能電池 Wafer 製造流程 (圖 2-2)：

#### 1. 多晶矽形成：



(以氣體沉積、還原及熱分解，使得純度 99.999% 金屬等級之多晶矽)

2. **拉晶**：由多晶矽來製造單晶矽的過程有兩種，分別為拉伸法 (CZ 法主要方法) 與浮帶熔融法 (FZ 法) 兩種，可得單晶錠 (Ingot)。

3. **修角**：早期製造太陽能電池的晶柱因無修角，直接將圓晶柱切片，所以成品為圓形晶片現在大多先將晶柱修成近似四方形。

4. **切片**：用切片機將修成近似四方形的晶柱，一片片的切成薄片(像切方形火腿片)一般切到約 0.4~0.5mm 厚度。

## 2-3.2 多晶矽太陽能電池生產流程 (圖 2-3)：

### 1. 粗糙化蝕刻機(Texturing system)製程簡介：

材料：HF（氫氟酸）、HNO<sub>3</sub>（硝酸）、KOH（氫氧化鉀）、HCL（鹽酸）、DI-water（去離子水）。

- 目的：
- a. 去除晶片因機械切割所產生的應變及污染。
  - b. 形成晶片表面金字塔狀之凹凸結構，增加光折射進入晶片中，提高轉換效率的目的。

粗糙化蝕刻機 (如圖 2-4) 主要的功能是将晶片清洗、表面做 texture 處理。即對晶片表面產生方向性蝕刻，暴露出矽晶的截面產生大小不一的金字塔形狀的表面 (超粗化)。此種結構可以将矽晶片的反射率由 30~40% 降至 10~20%，藉此增加光電流提高效率，使用的蝕刻成份主要為 HF 氫氟酸(49%)，HNO<sub>3</sub> 硝酸(65%)，以及水的混合酸性蝕刻液。其所使用之主溶液溫度 (一般為 18 °C - CHL 控制) 及蝕刻時間長短對電池的短路電流及開路電壓特性都會有影響。

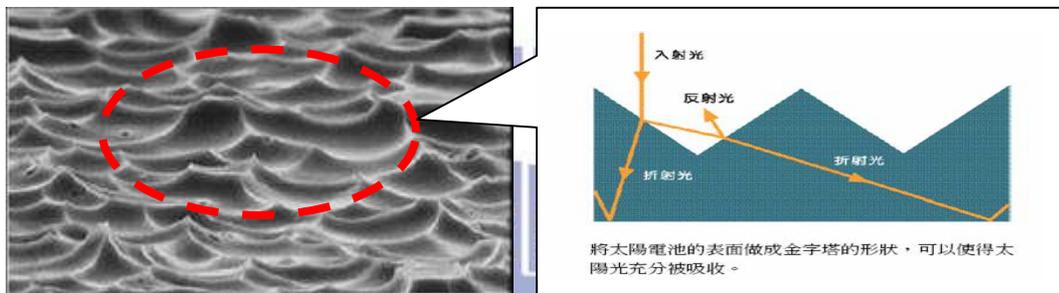
化學反應式：以 HF 及 HNO<sub>3</sub> 之混合酸做侵蝕，將 Si 以 HNO<sub>3</sub> 變成 SiO<sub>2</sub>，再以 HF 溶解蝕刻。



Texturing 後構造：



實際 Texturing 蝕刻後放大如下圖：



## 2. 磷擴散爐( $\text{POCl}_3$ Diffusion furnace)製程簡介:

磷擴散爐 (如圖 2-5) 主要功能是在 P 型矽晶片上做 N 型磷擴散，使用  $\text{POCl}_3$ (磷)加上氧(O)和氮氣(N) 在高溫爐管進行擴散。磷原子經由高溫擴散的方式進入矽晶格內，形成 N 型的參雜物(dopant) ，磷擴散形成 P—N 接合。

材料： $\text{POCl}_3$  (三氯氧化磷)、 $\text{O}_2$  (氧氣)、 $\text{N}_2$  (氮氣)。

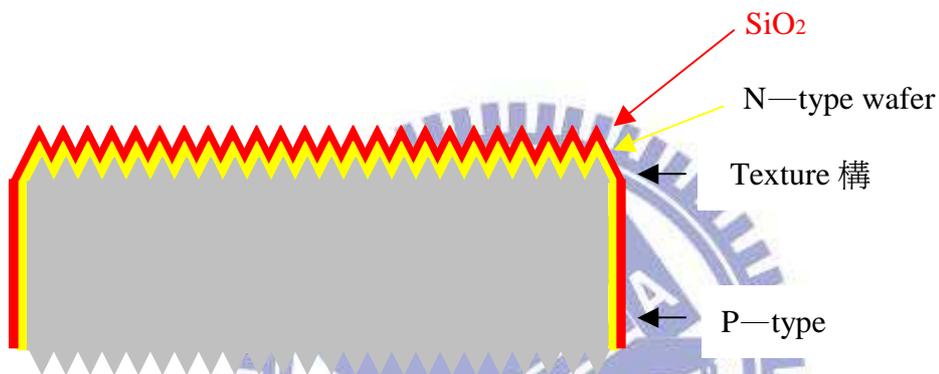
目的：以氣體方式將帶有磷原子之不純物送入保持在高溫

( $850\text{—}950^\circ\text{C}$ ) 之 wafer 上，磷原子由濃度高擴散至濃度低之 P 型 Si 上，形成大面積的 P-N 接合二極體。

化學反應式：將  $\text{POCl}_3$ （液體）以惰性氣體（ $\text{N}_2$ ）當載體與  $\text{O}_2$  反應形成  $\text{P}_2\text{O}_5$ ， $\text{P}_2\text{O}_5$  再與  $\text{Si}$  反應形成 P（磷）與  $\text{SiO}_2$ 。



磷擴散後構造：



擴散的結果會隨著磷的濃度、氧氣、氮氣的流量，爐管溫度與時間(約 1HR)的控制都有相當大的關係。因而最終決定 P-N junction(結合)深度、表層片電阻和參雜物的輪廓(dopant profile)。另外在矽晶表面會生成  $\text{SiO}_2$ (二氧化矽)，此為無用的物質，使用 PSG machine(磷玻璃蝕刻機)機台做去除  $\text{SiO}_2$ 。

擴散原理：擴散是原子從高濃度區域移動至低濃度區域方式的新分佈，此現象發生在任何溫度下，但是擴散度與溫度  $T$  有一指數上的關係。雜質濃度由表面成單調遞減，雜質的分佈固形取決於溫度 ( $800\sim 950^\circ\text{C}$ )及擴散時間。雜質的擴散基本上是将半導體晶圓置於熔

爐中，然後以帶雜質原子的惰性氣體通過。

### 3. 磷玻璃蝕刻機(PSG System)製程簡介:

磷擴散製程時會於生產過程中，在晶片表面中會有  $\text{SiO}_2$  及  $\text{PO}_2$  之殘留，該物會影響到電池轉換效率，因此利用 HF 磷玻璃蝕刻機 (如圖 2-6) 將其移除，以達成提升轉換效率的目的。

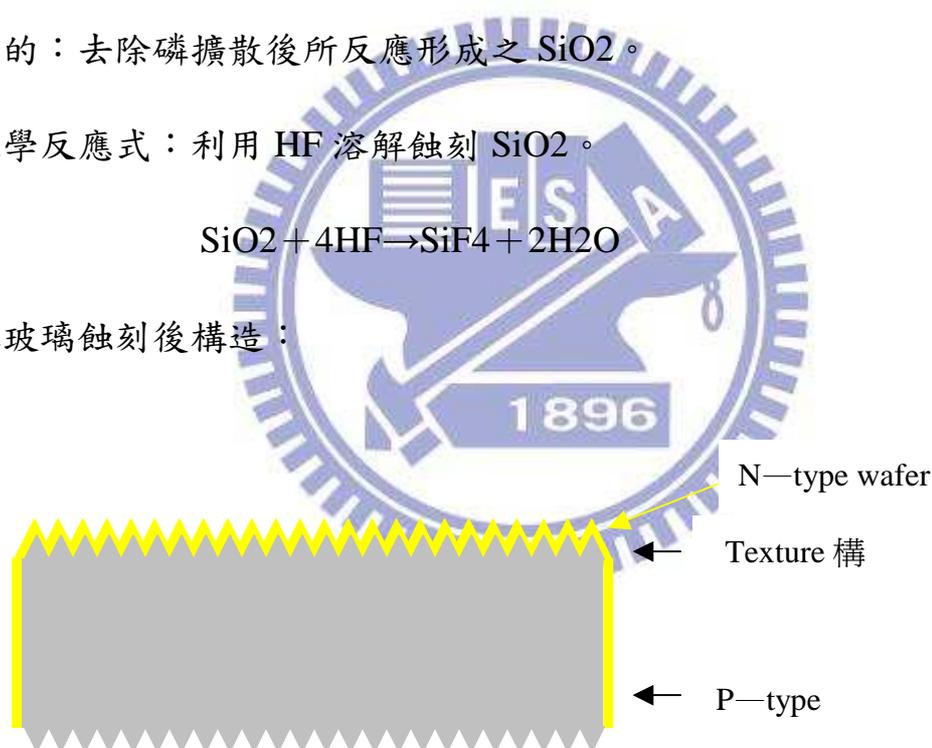
材料：HF（氫氟酸）、DI-water（去離子水）。

目的：去除磷擴散後所反應形成之  $\text{SiO}_2$ 。

化學反應式：利用 HF 溶解蝕刻  $\text{SiO}_2$ 。



磷玻璃蝕刻後構造：



PSG 機台如圖 2-6，機台內部傳送說明如下：當晶片進入此機台時，第一步於 HF 槽進行蝕刻的動作，第二步將 HF 蝕刻液在晶片上，利用清淨的水進行清潔晶片的動作，第三步利用上下風刀將晶片上殘餘的水吹乾，如此即完成此機台的加工動作。

#### 4. 電漿增益化學氣相沉積(PECVD System)製程簡介:

在太陽光譜範圍內，當太陽電池表面對光的反射程度越小，表示吸收的光愈多，太陽能源轉換成其他型態的能源效率就越高。因此 N-TYPE 面鍍上抗反射層以提升電池轉換效能，且抗反射層亦可保護電池不受輻射及大氣的影響，延緩元件老化，增加元件壽命。抗反射層的厚度(顏色)會隨著  $\text{SiH}_4$  與  $\text{NH}_3$  的濃度、流量，爐管溫度( $800^\circ\text{C}$ )與時間(約 1HR)的控制都有相當大的關係。

一般矽晶片的反射率約為 30%，鍍上抗反射膜後，反射率可降至 10% 以下。利用抗反射膜來降低入射光在太陽電池表面的反射率，增加入射光在電池表面的穿透率是必要的。目前是利用電漿增強化學氣象沉積法 (PECVD) 如圖 2-7，在太陽電池表面鍍上一層抗反射層 (Anti-Reflectionlayer)，減少陽光反射，達成增加光吸收率，提高轉換效率。

##### 抗反射膜目的：

利用 PECVD 法 (電漿增益化學氣相沉積法) 於晶片擴散上面沉積  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，用以減少陽光反射，達成增加光吸收率，提高轉換效率的目的。並保護電池不受輻射及大氣的影響，延緩元件老化，增加元件壽命。

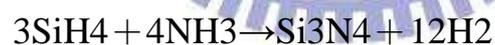
### 抗反射膜原理：

降低反射率利用”1/4 波長(optical quarter wave length)”原理：當抗反射膜的折射係數(refractive index,  $n_1$ )及膜厚(layer thickness,  $d_1$ )等於四分之一波長時，反射光的波長會降至消失即為破壞性干涉(destructive interference)，如圖 2-8 所示。

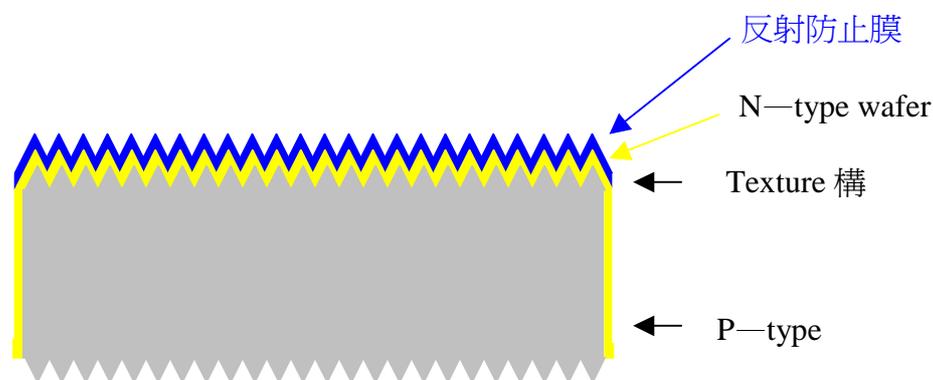
材料：SiH<sub>4</sub>（矽甲烷）、NH<sub>3</sub>（氨氣）

目的：利用 PECVD 法（電漿增益化學氣相沉積法）於晶片擴散上面沉積 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>，用以減少陽光反射，達成增加光吸收率，提高轉換效率的目的。並保護電池不受輻射及大氣的影響，延緩元件老化，增加元件壽命。

化學反應式：利用石墨置於 wafer 兩旁且通電，並通入 SiH<sub>4</sub> 與 NH<sub>3</sub> 反應沉積 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。



PECVD 反射防止膜後構造：



## 5. 網印機(Printer System)製程簡介:

網印機台如圖 2-9 主要由 Loader，Printer，Oven 等三大部分構成，總共有三台網印機，每一網印機配置一台乾燥爐 Oven，Printer1 主要是印刷正面銀電極(finger & bus bar)，Printer2 是印刷背面銀鋁電極，Printer3 則印刷背面鋁電場，Printer1 印刷後會有光學影像檢測，負責檢查印刷後的缺陷，在 Printer1、2、3 後方皆有一乾燥爐 Oven (200 °C)，負責網印後的烘乾。

材料：Ag paste (銀膠)、Al paste (鋁膠)、Ag+Al paste (銀鋁膠)。

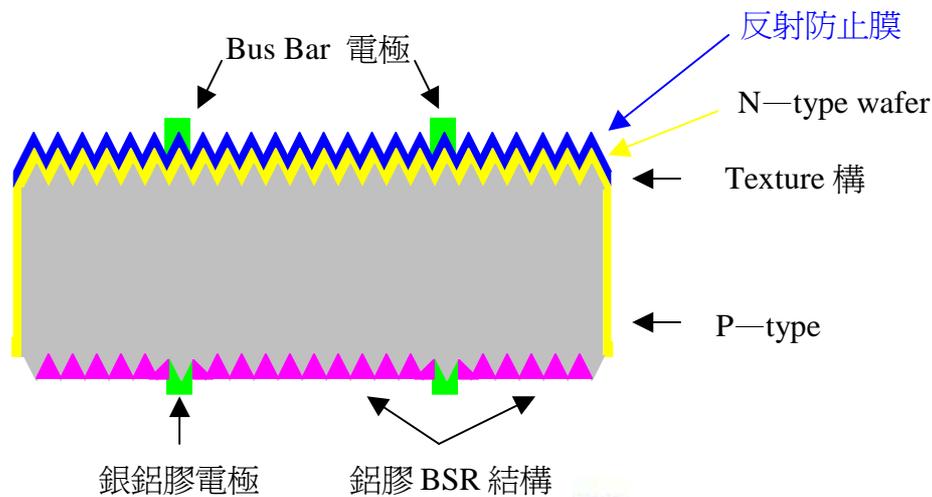
目的：利用網版印刷技術，於 wafer 上印刷出所須要的電極樣式，以

收集電流，如圖 2-10。

電極印刷順序：

- a . 先印刷上面 Finger and Bus Bar Ag paste (銀膠) 電極經乾燥爐烘烤去除有機溶劑並使電極定型。
- b . 印刷背面 Ag+Al paste (銀鋁膠) 電極經乾燥爐烘烤去除有機溶劑並使電極定型。
- c . 印刷背面 Al paste (鋁膠) 形成 BSR 結構經乾燥爐烘烤去除有機溶劑並使電極定型。

網版印刷後構造：



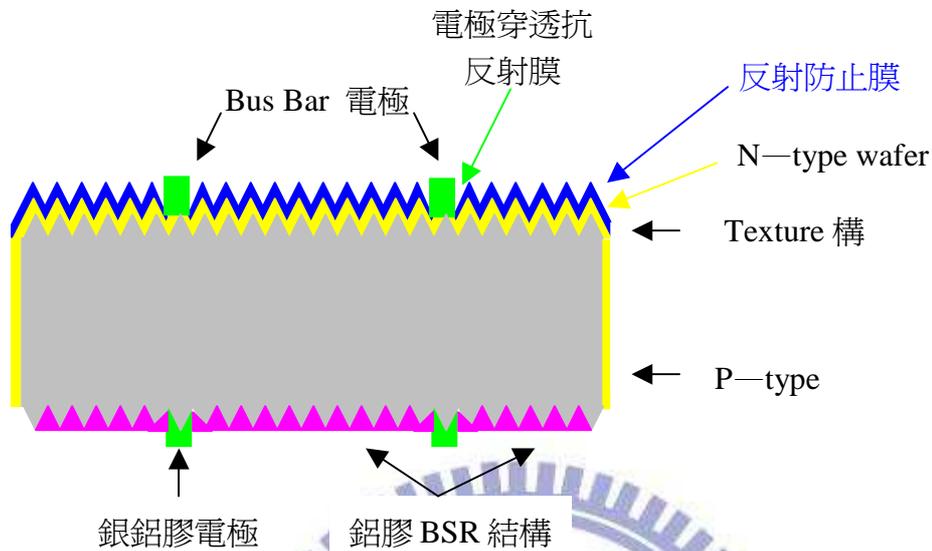
## 6. 快速燒結爐(Fast Firing Furnace system)製程簡介:

快速燒結爐 (如圖 2-11) 其工作目的是將正面的銀膠及反面的銀鋁膠，經由高溫使其燒入矽晶體中即穿越抗反射層到達 N-type 層，如圖 2-12) 形成牢固的電焊帶。

快速燒結：

目的：以高溫 ( 850°C ) 熱處理，將上面 Finger and Bus Bar 銀膠 (Ag paste) 電極穿透抗反射膜與 N-type wafer 接合以及背面銀鋁膠 (Ag + Al paste) 和鋁膠 (Al paste) 電極 與 P-type wafer 接合。

快速燒結後構造：



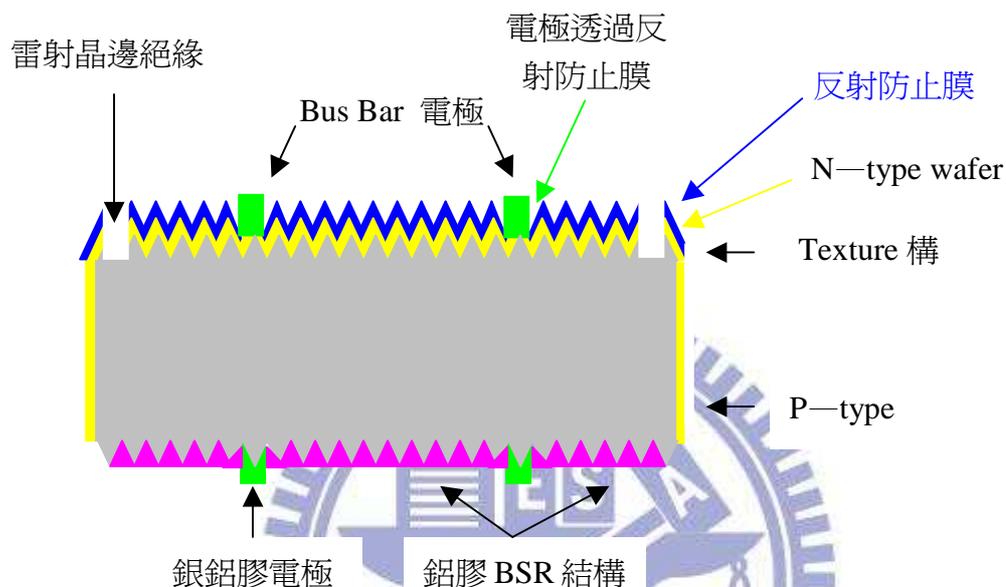
## 7. 雷射晶邊絕緣機 (Edge Isolation)製程簡介:

太陽能電池於磷擴散製程中採取 Back to Back Module，一方面除了提昇產能外更能降低化學藥液用量，但於生產過程中會於 cell 外圍周邊形成磷沉積，造成 P-N 層上下面導通降低電池效能，因此會有一道雷射晶邊絕緣手續將該層絕緣。進入雷射晶邊絕緣機之前會有翻轉機將晶片翻置正面，雷射晶邊絕緣機內會有機械手臂將晶片放置平台中以利雷射進行絕緣動作，完成後機械手臂在將晶片放置輸送帶上，如圖 2-13 所示。

雷射晶邊絕緣：

目的：利用雷射光束沿著晶片受光面邊緣挖出絕緣線，隔離 P-N type。

雷射晶邊絕緣後構造：



## 8. 效能測試分類機台(Testing/Sorting)製程簡介:

效能測試分類機台(如圖 2-14)其工作目的是測量生產的太陽能電池，依測量到的轉換效率進行分類，同時也對顏色外觀進行分類。

### 2-4 氫氣鈍化文獻回顧

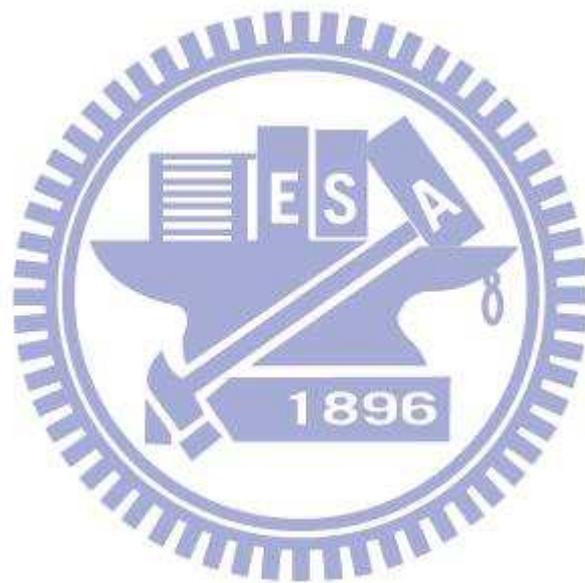
氫氣被廣泛應用於許多元件的製程中，包括去離子水的潤絲，回火處理，電漿蝕刻和薄膜沉積，氫氣鈍化作用於矽晶太陽能電池的雜質和深層晶格缺陷技術上是可行的。氫原子在溫度 $400^{\circ}\text{C}$ 的環境下即

可快速擴散進入矽材料本身，具有高擴散率且低溫操作的能力，可以避免結晶矽因為其高溫而破壞其晶格結構。De Kock 等其它人在1975年貝爾實驗室是最早觀察到氫氣鈍化矽晶缺陷[8]，他們發現氫氣能降低單晶矽缺陷的電性活動。在1976年，Seager 和Ginely 發現氫原子電漿能鈍化多晶矽晶的grain boundaries [9]。1982年，Hanoka 將EFG矽晶樣本送到Sandia 國家實驗室使用 Kaufman 離子源做氫氣鈍化，這些離子束誘導的電流影像才證明氫氣鈍化grain boundaries 並且提升EGF 矽晶太陽能電池絕對轉換效率超過1% [10] 。

目前商業化生產的矽晶太陽能電池生產過程中，利用電漿增益化學氣相沉積機台 (PECVD System)在矽晶表面鍍上一層含氫的氮化矽層 ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ )，其功能為抗反射層，主要是為減少光線通過空氣與矽材介面時的反射，由於空氣與矽材的折射係數差異甚大，光線通過空氣與矽材介面時會有明顯的光線反射情形，反射率會高達30%，如此使得進入太陽能電池的光線減少，導致太陽能電池轉換效率降低，因此商業化生產的太陽能電池中，採取晶片表面粗糙化(texture)與抗反射層鍍膜兩種方法，來降低光線反射以提升太陽能電池的效率，故抗反射層鍍膜為影響太陽能電池效率的重要製程。

$\text{SiN}_x\text{:H}$  鍍膜層對於多晶矽太陽能電池效率的提升機制，是因為  $\text{SiN}_x\text{:H}$  鍍膜層對於矽材表面具有鈍化的作用，可有效減少載子在晶

片表面的再結合(recombination) ，同時 PECVD 鍍成的  $\text{SiN}_x\text{:H}$  鍍膜層中含有氫原子，在矽晶太陽能電池的燒結製程中，經由高溫熱處理時，氫原子會向下擴散進入矽材料本身，對於多晶矽晶片本身的晶格缺陷有修補的功能，因此其對於多晶矽太陽能電池效率有顯著的提升。



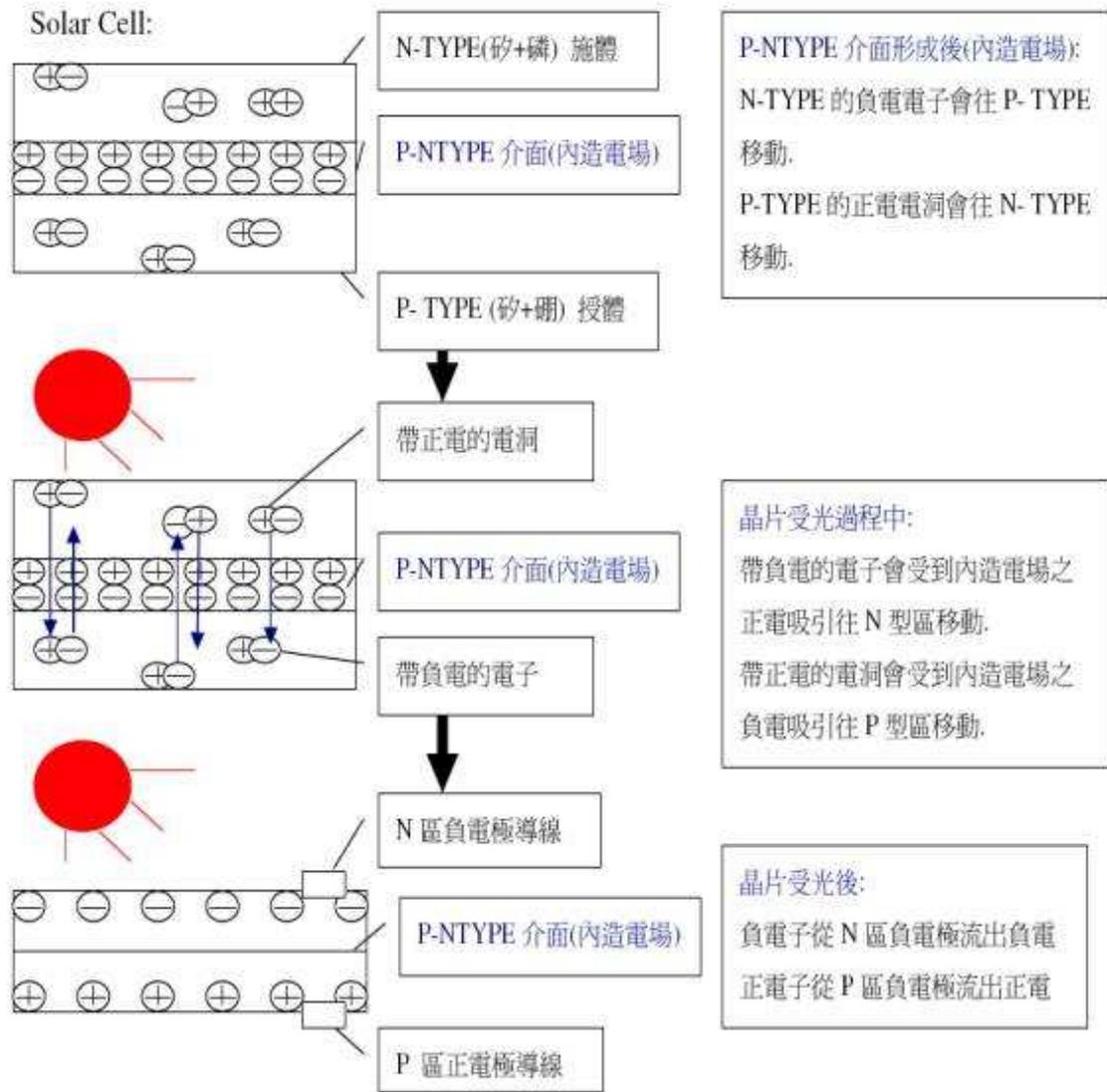


圖2-1: 太陽能電池基本原理

資料來源: 工研院

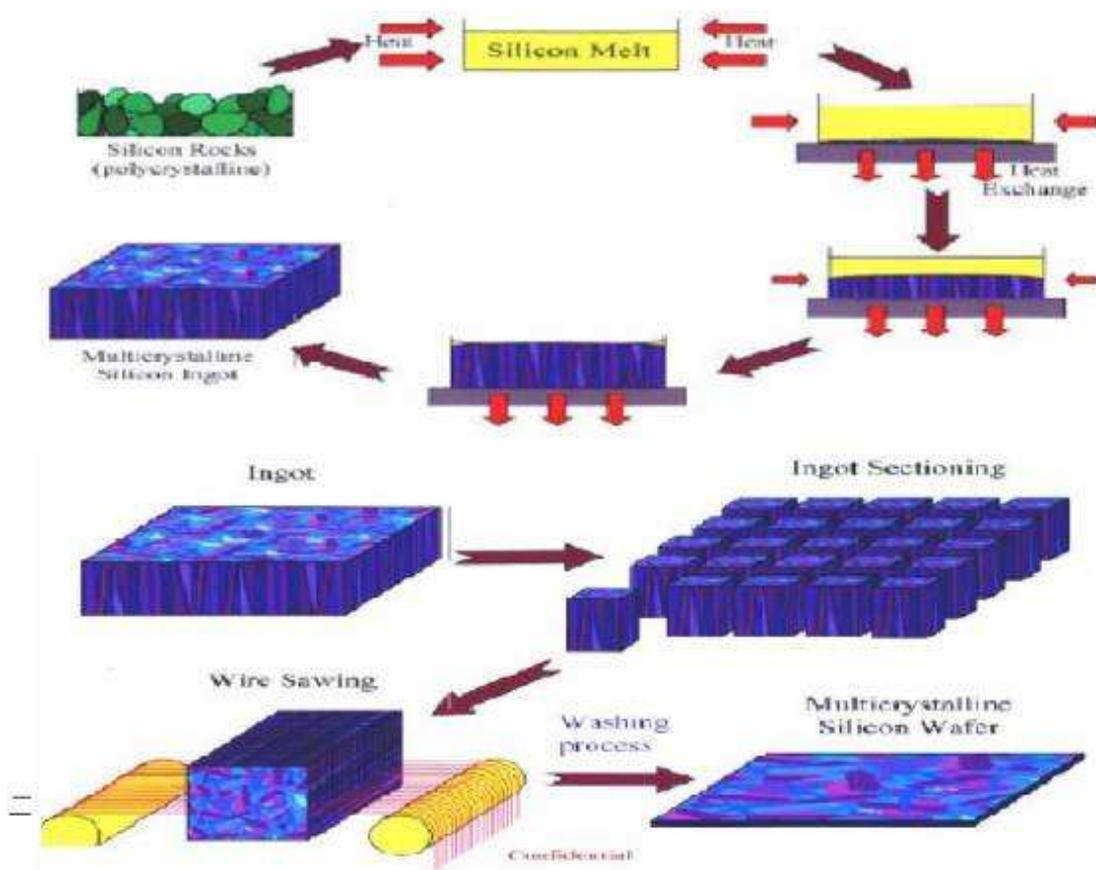


圖2-2: 矽晶太陽能電池 Wafer 製造流程

資料來源: 中美矽晶太陽能公司

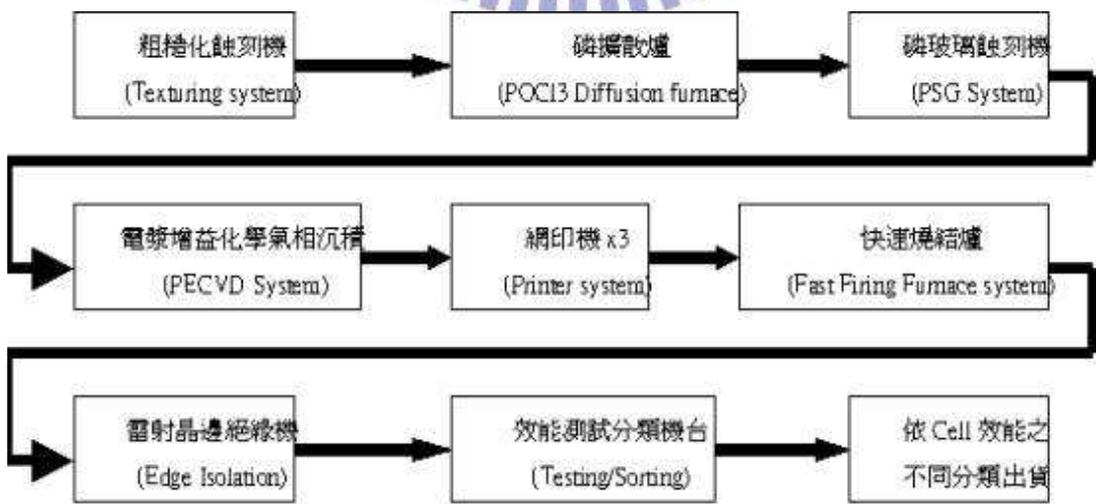


圖 2-3: 多晶矽太陽能電池生產流程圖

資料來源: 昱晶能源科技

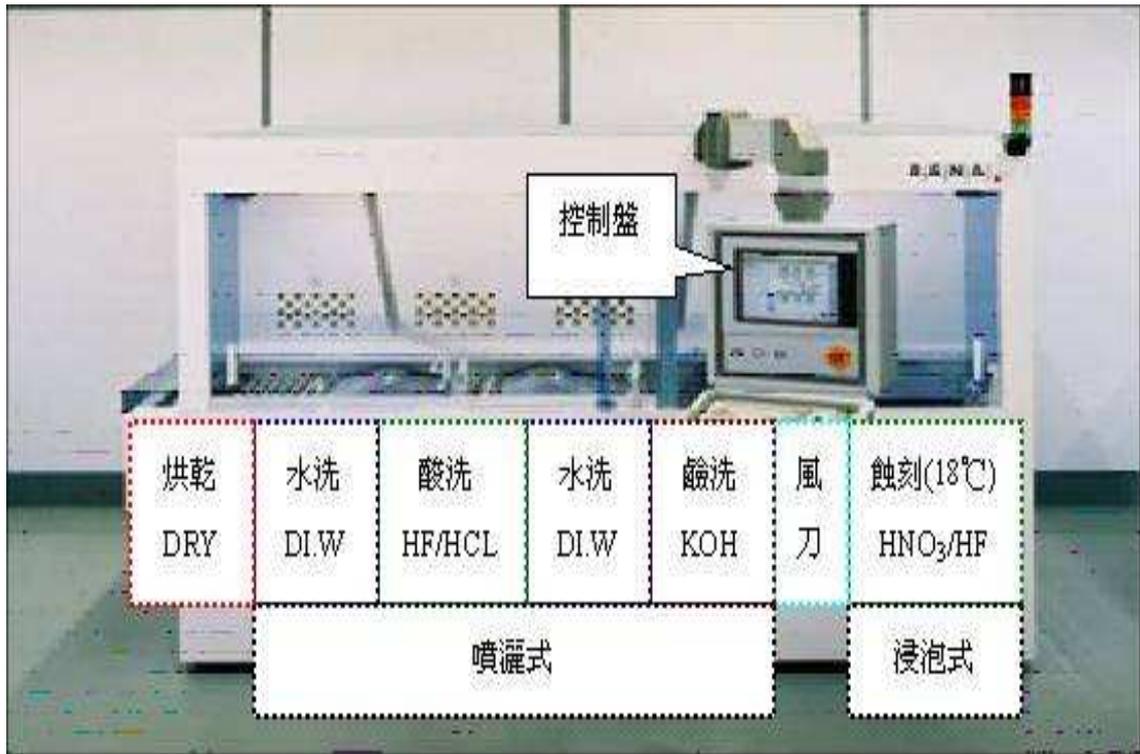


圖 2-4：酸鹼濕蝕刻機台  
資料來源：德國 RENA 公司



圖 2-5：磷擴散爐機台  
資料來源：德國 Centrotherm 公司

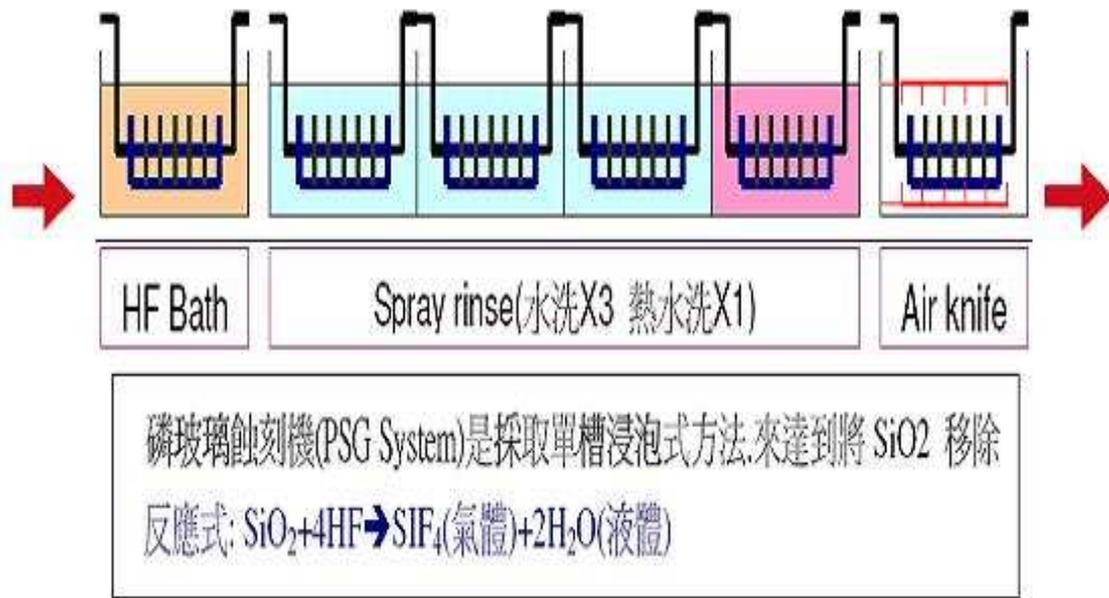


圖 2-6：磷玻璃蝕刻機台  
 資料來源：昱晶能源科技

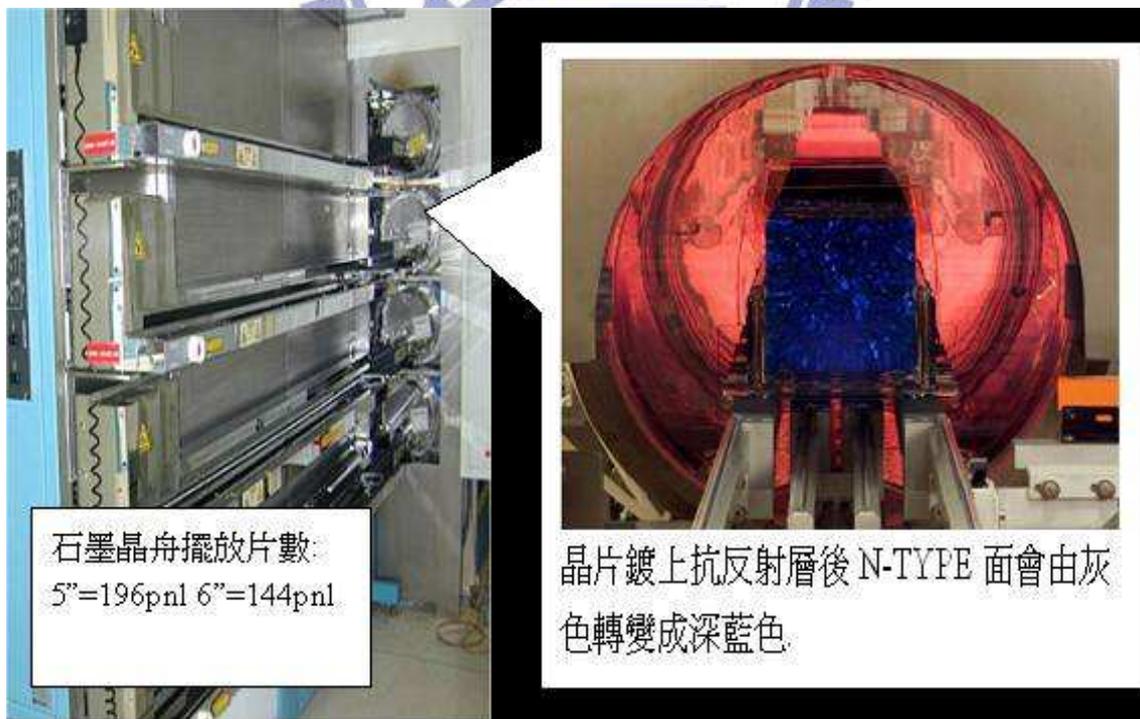


圖 2-7：電漿增益化學氣相沉積機台  
 資料來源：德國 Centrotherm 公司

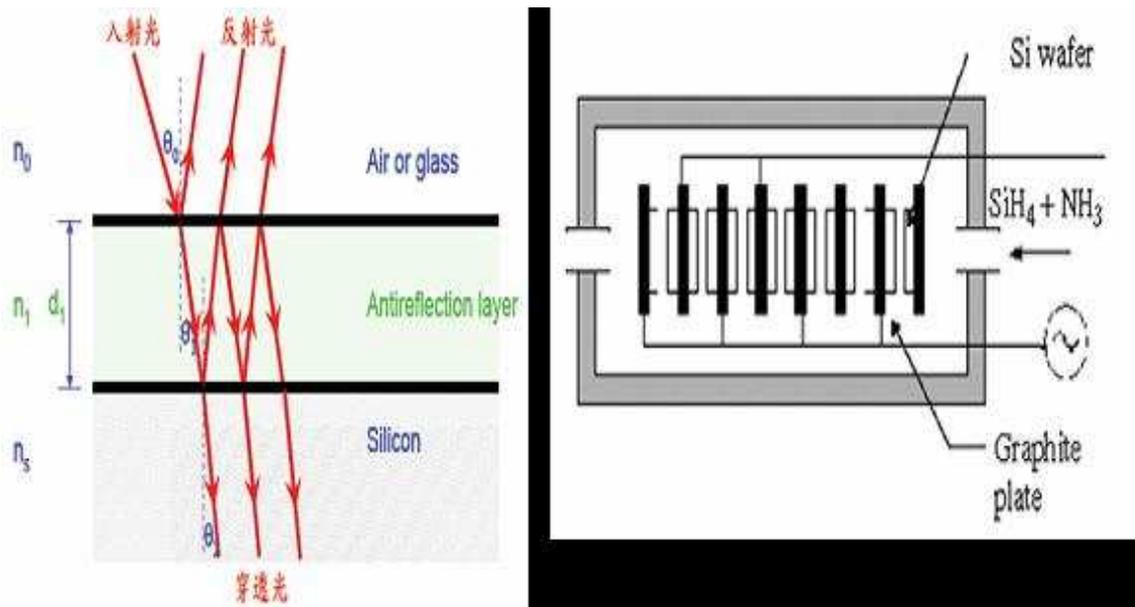


圖 2-8：抗反射膜光線路徑

資料來源：昱晶能源科技

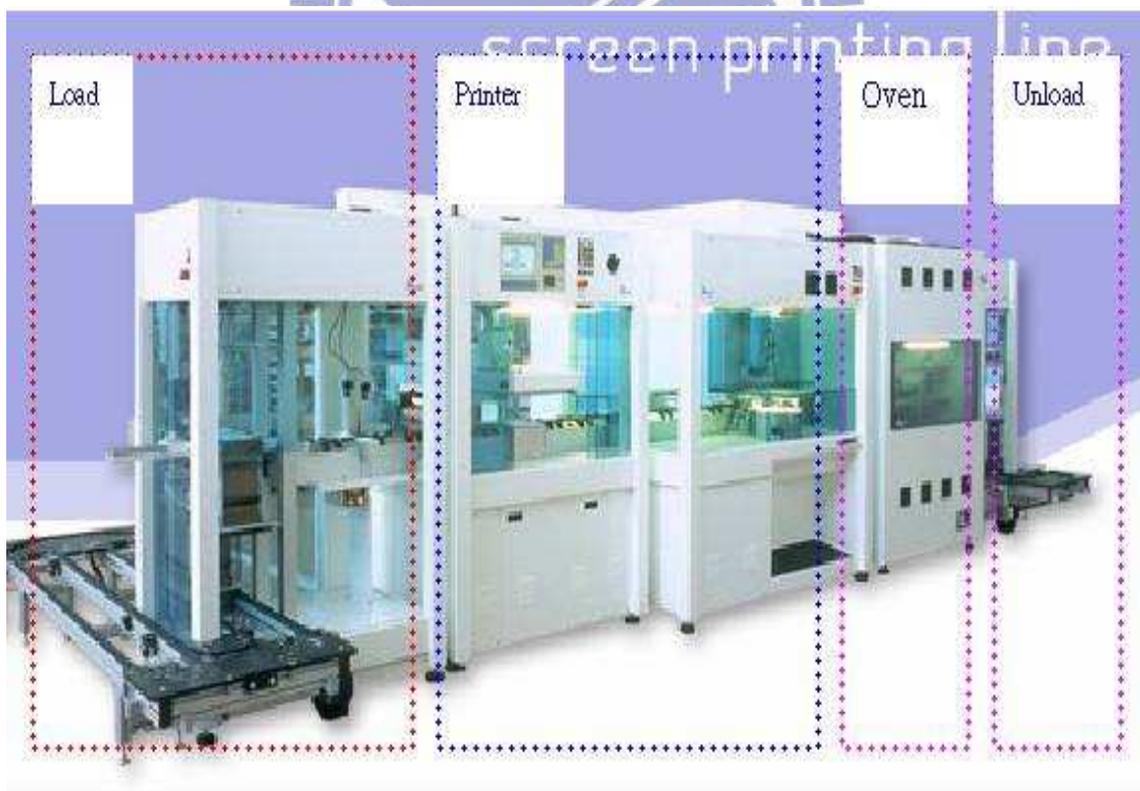


圖 2-9：網印機台

資料來源：義大利 Bacinni 公司

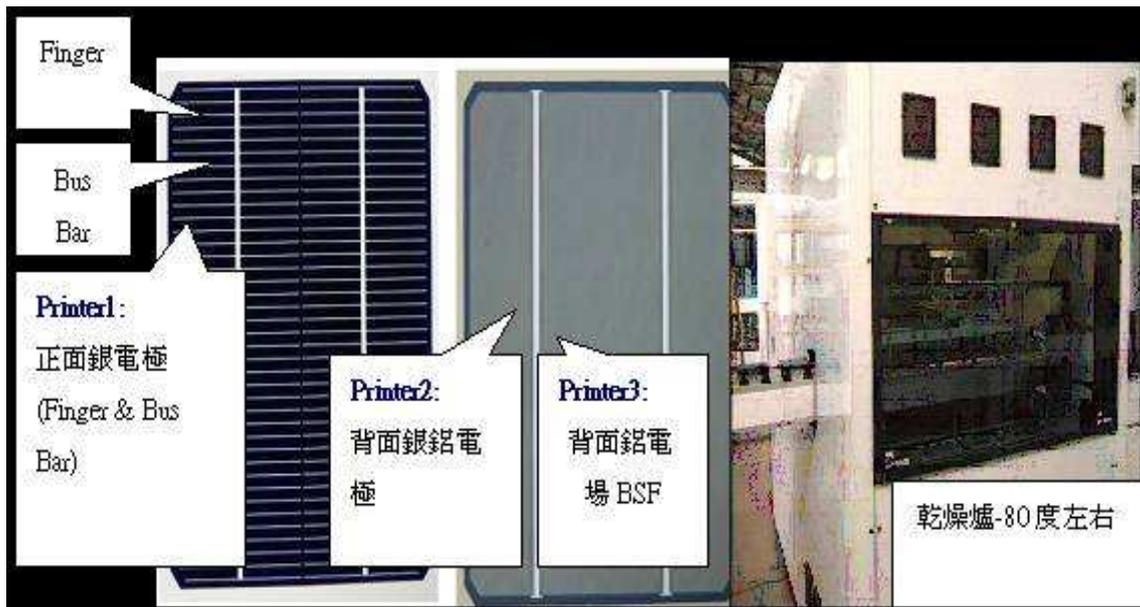


圖 2-10：矽晶太陽能電池電極線介紹

資料來源：昱晶能源科技

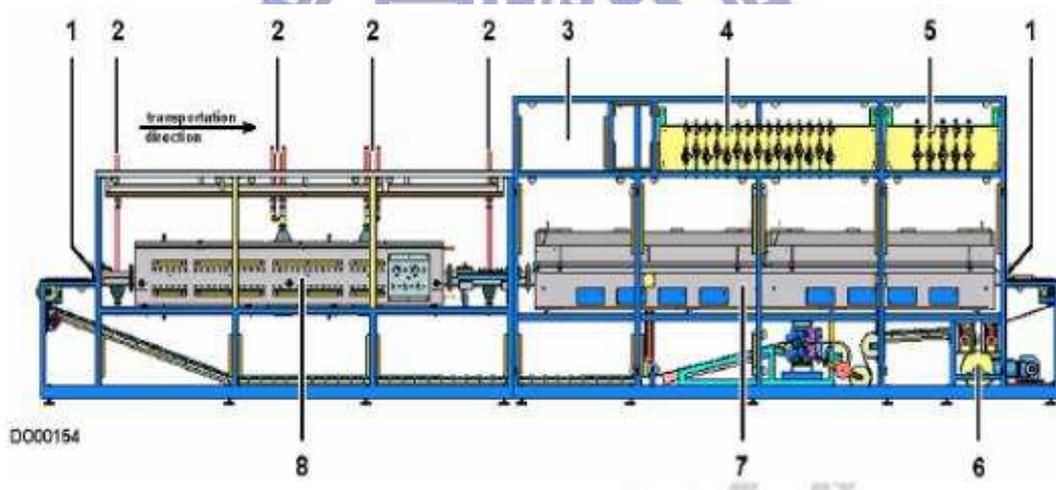


圖 2-11：快速燒結爐機台

資料來源：德國 Centrotherm 公司

- |   |                             |
|---|-----------------------------|
| (1) 進/出口 (wafer 進出口)                                | (2) Venturi system (吸、排氣系統) |
| (3) 操作/控制區  | (4) 中央控制氣體流量區               |
| (5) 中央控制水流量區  | (6) 傳動裝置                    |
| (7) 冷卻系統  |                             |
| (8) 加熱系統(step1.~step4.=650°C step5.~step6.= 1000°C) |                             |

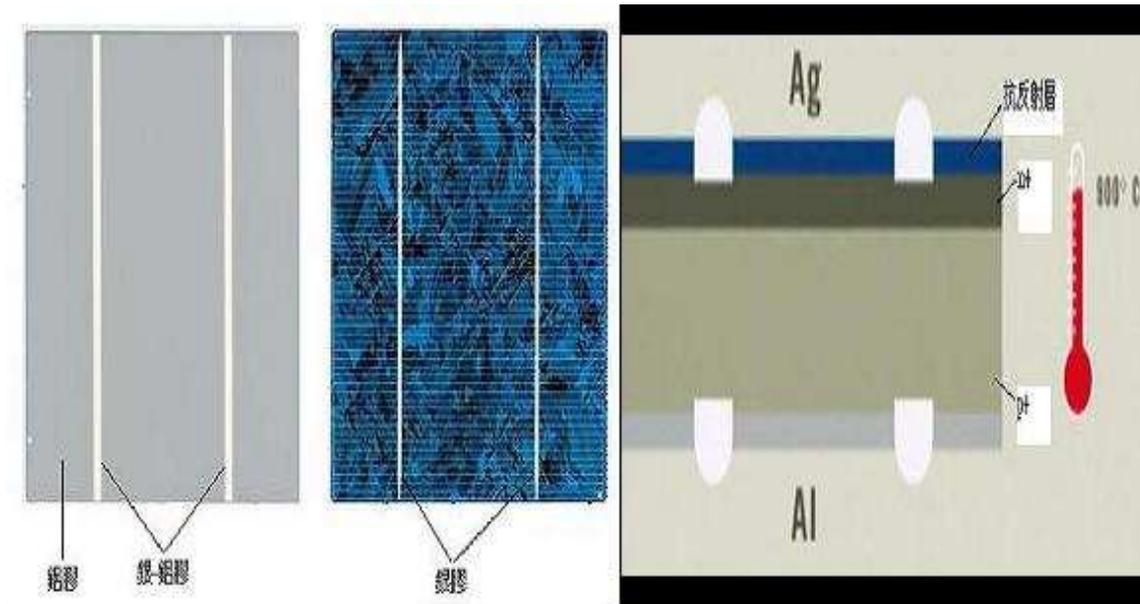


圖2-12：快速燒結後太陽能電池側面圖

資料來源：昱晶能源科技

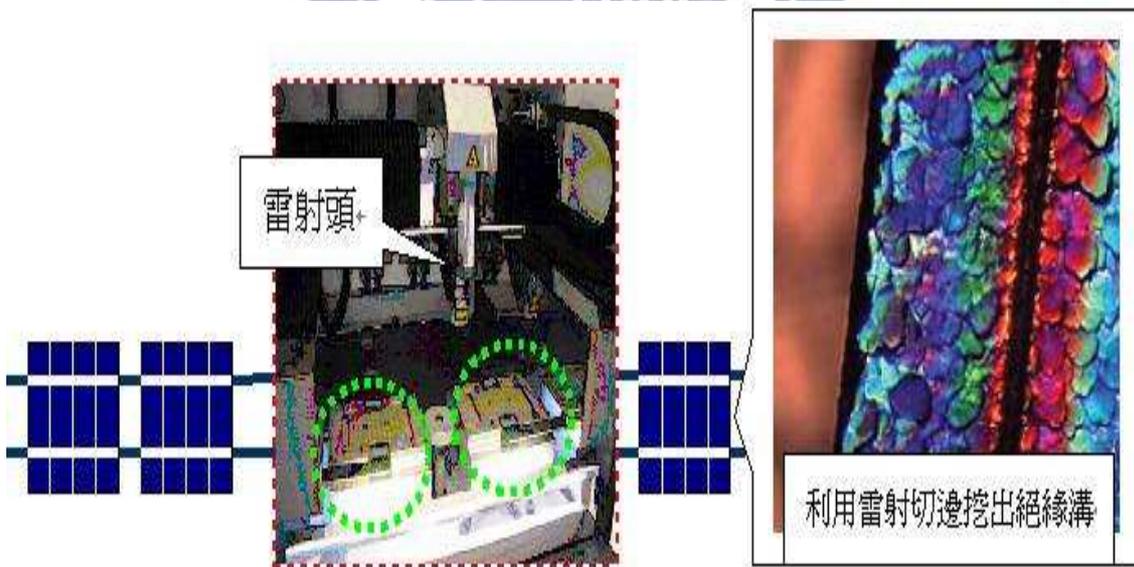


圖2-13：雷射晶邊絕緣機台

資料來源：美國 Rofin Laser 公司

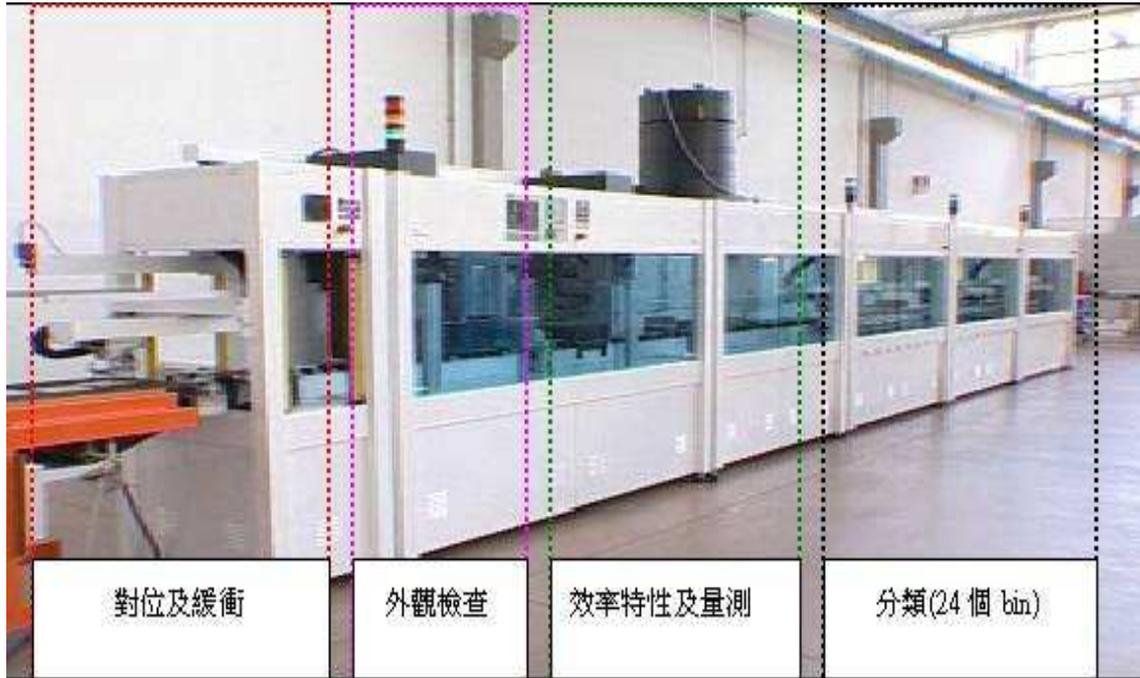


圖 2-14：效能測試分類機台  
資料來源：義大利 Bacinni 公司



## 第三章 實驗過程

本論文為氫氣鈍化實驗，但是並非著重於 PECVD 後氫氣鈍化 SiNx:H 層的研究，也不是對 PECVD 製程中氫氣鈍化的研究。而是利用氫氣鈍化，將氫氣通入於多晶矽太陽能電池成品，所謂成品即太陽能電池已經完成電極網印(正銀、背鋁和背銀鋁三道網印)和快速燒結，並且經過雷射晶邊絕緣。研究氫氣對於太陽能電池電極網印燒結後之間的關係，並對太陽能電池進行電性測量與研究，希望藉由氫氣鈍化的再加工，對太陽能電池的轉換效率能有所改善。

### 3.1 實驗步驟

本論文實驗主要分成三個部分：

- (1) 在不同的溫度環境(氫氣爐管溫度)下，本實驗溫度條件設定為 250°C、300°C、350°C、400°C 和 450°C，將氫氣通入於多晶矽太陽能電池，研究氫氣在不同的溫度下對太陽能電池的改善情形。
- (2) 在固定的溫度條件下，(由實驗(1)的結果決定)，將氫氣通入於各種不同轉換效率的多晶矽太陽能電池，研究氫氣對各種不同轉換效率太陽能電池的改善情形。
- (3) 主要是研究氫氣對太陽能電池電性參數的關係，(由實驗(2)的結

果，我們選定串聯電阻參數)，同樣在固定的溫度條件下，將氫氣通入於各種不同阻抗的多晶矽太陽能電池，研究氫氣對各種不同阻抗的太陽能電池改善情形。

### 3-2 樣品前置作業

本實驗使用六吋 P-type 多晶矽太陽矽晶圓 (Silicon wafer) 如圖3-1，經過酸蝕刻形成表面粗糙化，利用磷擴散爐進行N 型擴散形成P-N接面，利用磷玻璃蝕刻 (PSG)機台除去SiO<sub>2</sub>，利用電將增益化學氣相沉積 (PECVD) 鍍上抗反射膜，利用網印技術在矽晶圓正面印上正銀電極，背面印上背銀鋁電極，利用快速燒結爐燒結電極，最後利用雷射絕緣晶邊，完成實驗所使用的六吋多晶矽太陽能電池成品 (圖3-2)。

### 3-3 實驗設備

#### 1. 氫氣爐設備:

本實驗所使用的氫氣爐設備(圖3-3)，爐管組成包含三個部分，入口 (Entrance)、加熱區 (Firing Section) 和冷卻區 (cooling section) 。爐管有四個加熱控制器，加熱器的溫度工作範圍為 200 °C ~ 600 °C，最高加熱溫度可達650 °C。本實驗的溫度控制曲線如圖 3-4，整個加熱時間約為15分鐘。爐管的冷卻系統是採取兩段式冷卻方

式，第一階段是採用隔離方式，隔絕加熱器遠離加熱，並且慢慢地冷卻以降低熱衝擊影響 (thermal shock)，第二階段是主動式的冷卻系統，採取水循環冷卻 (water cooling) 真正降低溫度。以上爐管長度約為3.9 M，如果包含太陽電池片輸入和輸出自動化系統，則整個氫氣爐設備總長度約為5.2 M。

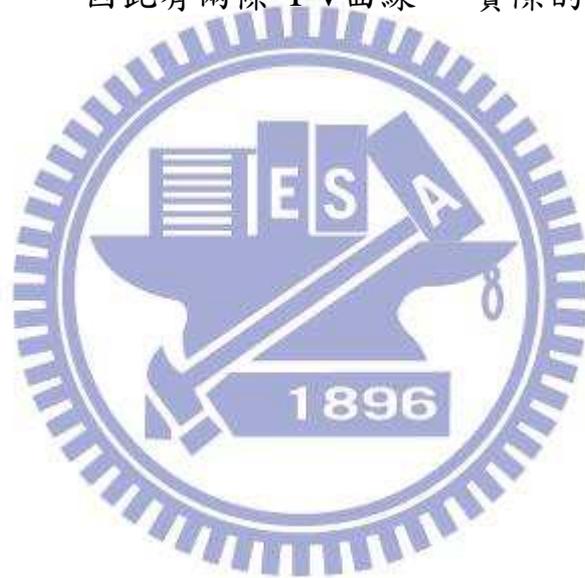
氫氣爐的氣體控制系統包含氫氣(Hydrogen)和氮氣(Nitrogen)的操作，總共有六個氣體通風管 (flow meter)，爐管入口(Entrance) 有兩支通風管，可以注入氮氣；加熱區 (Firing Section) 有兩支通風管，可以單獨注入氮氣或氫氣，或同時注入氮氣和氫氣混合氣體；最後在冷卻區 (cooling section) 有兩支氮氣通風管，可以用來冷卻或淨化太陽能電池。

## 2. 太陽能電池I-V 電性測量設備:

本實驗將氫氣通入於多晶矽太陽能電池成品實驗前，先將太陽能電池樣品做 I-V 電性測量，並且紀錄之；於通完氫氣實驗後，同樣地對太陽能電池樣品做 I-V 電性測量和紀錄。

本實驗的I-V 電性測量設備如圖 3-5，測量設備包含 IR 溫度計、Pulsed Solar Simulator、Pulsed Solar Load、燈源 Lamp 和太陽能電池夾持製具，如圖3-6。IR 溫度計用於測量環境溫度(最佳應為25°C)，如果有誤差即可進行補償，Pulsed Solar Simulator 提供電源

並且模擬太陽光，Pulsed Solar Load 用於量測 I-V 電性，燈源 Lamp 是使用低壓氙氣燈( low-pressure xenon lamp) ，本設備利用電流控制光源，量測時光源照度是穩定性的光源而非閃爍性的光源，光源的穩定性誤差範圍小於  $\pm 2\%$  (圖3-7)，因為控制電流，所以光源最符合太陽光譜(圖3-8) ，而且光源的照度均勻性誤差範圍小於  $\pm 2\%$  (圖3-9)。本設備在測量時光源的照度控制有兩種照度，分別為  $1000 \text{ W/m}^2$  和  $500 \text{ W/m}^2$  ，因此有兩條 I-V 曲線，實際的測量畫面如圖3-10。



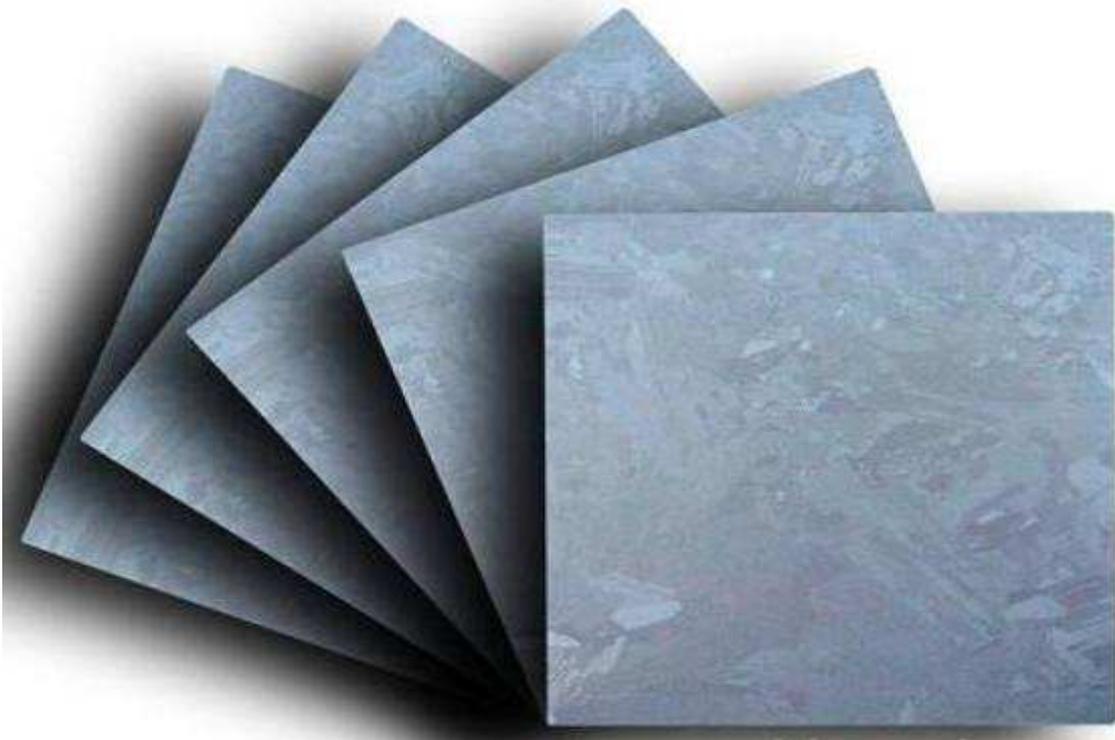


圖3-1：太陽能多晶矽晶圓

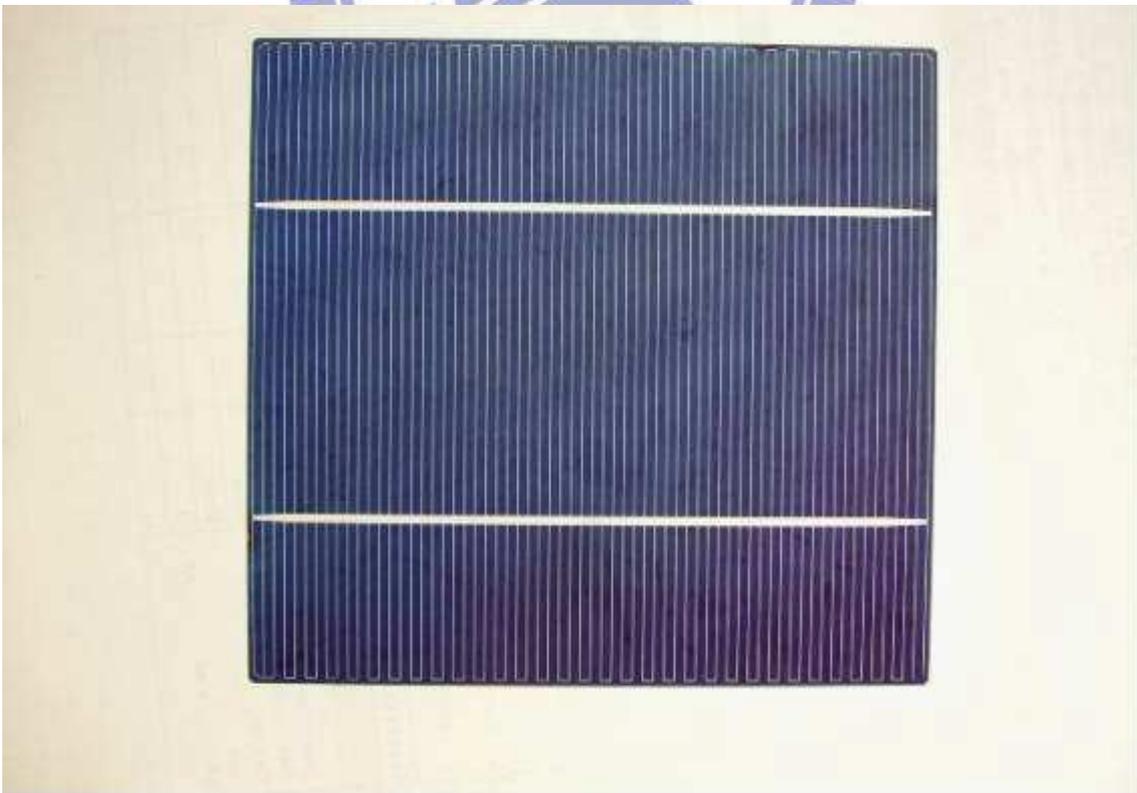


圖3-2：六吋多晶矽太陽能電池成品



圖3-3：氫氣爐設備  
資料來源：美國BTU International 公司



圖3-4：氫氣爐溫度控制曲線  
資料來源：美國BTU International 公司



圖3-5：太陽能電池 I-V 電性測量設備  
資料來源：德國 BERGER Lichttechnik 公司

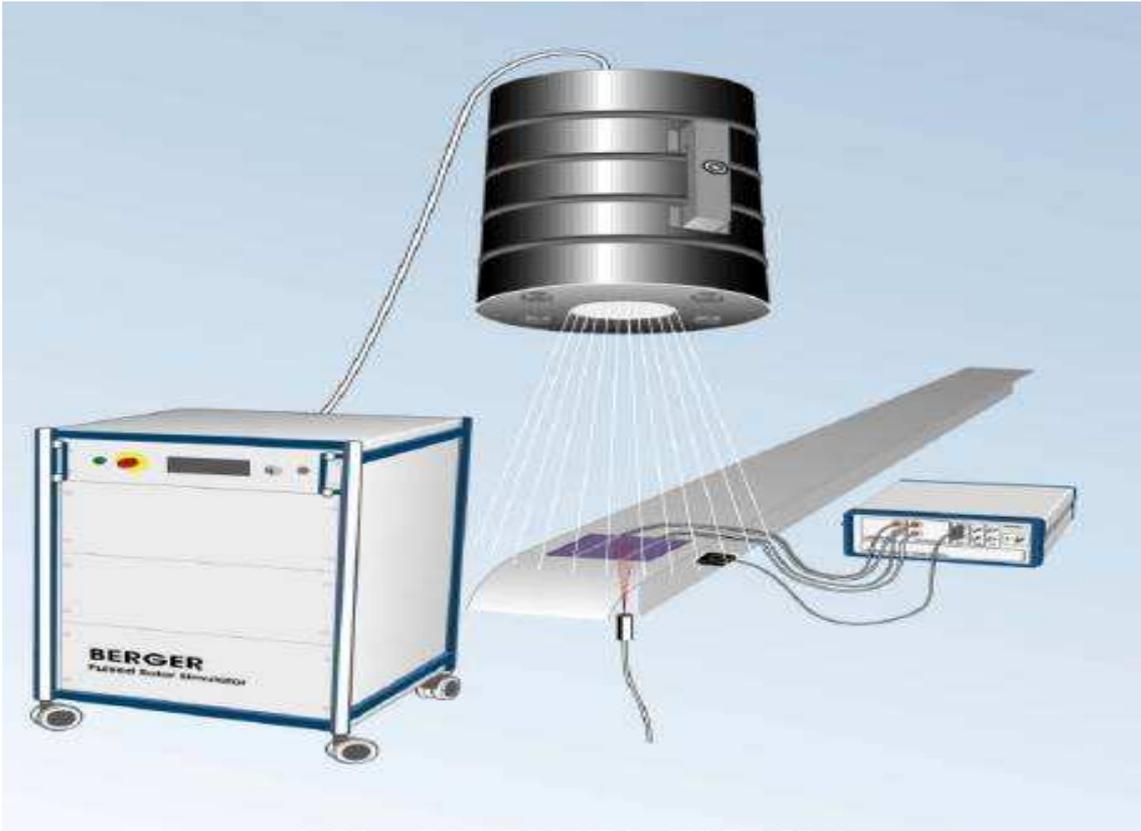


圖3-6：太陽能電池 I-V 電性量測機台示意圖

資料來源：德國 BERGER Lichttechnik 公司

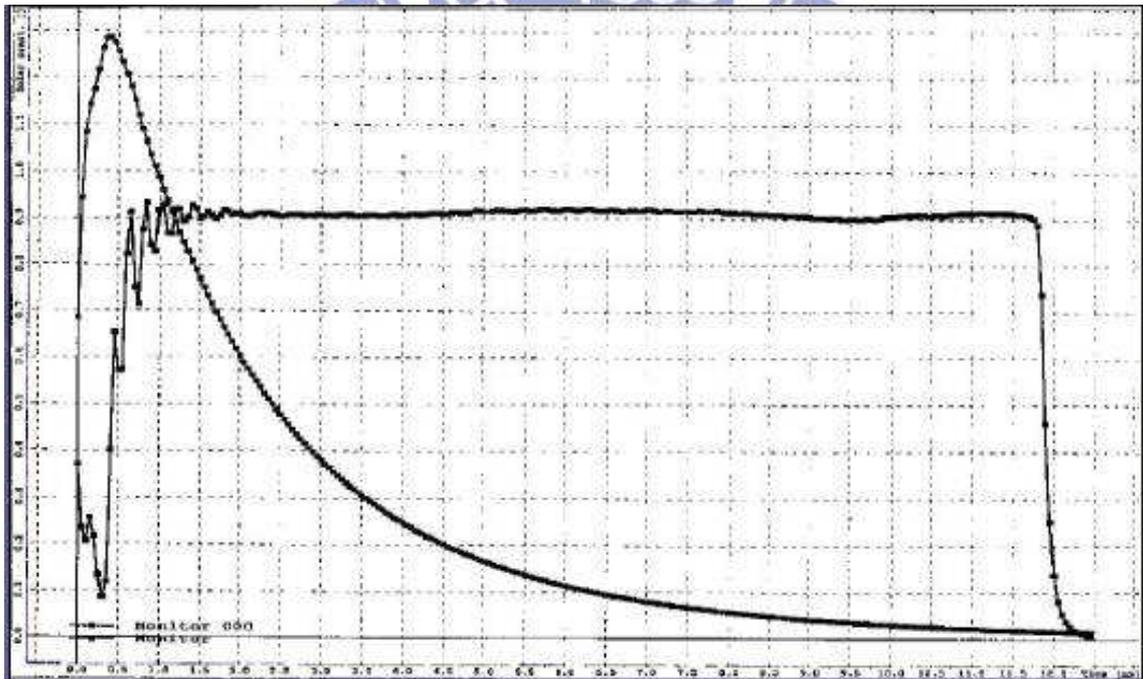


圖3-7：I-V 測試設備光源穩定性示意圖

資料來源：德國 BERGER Lichttechnik 公司

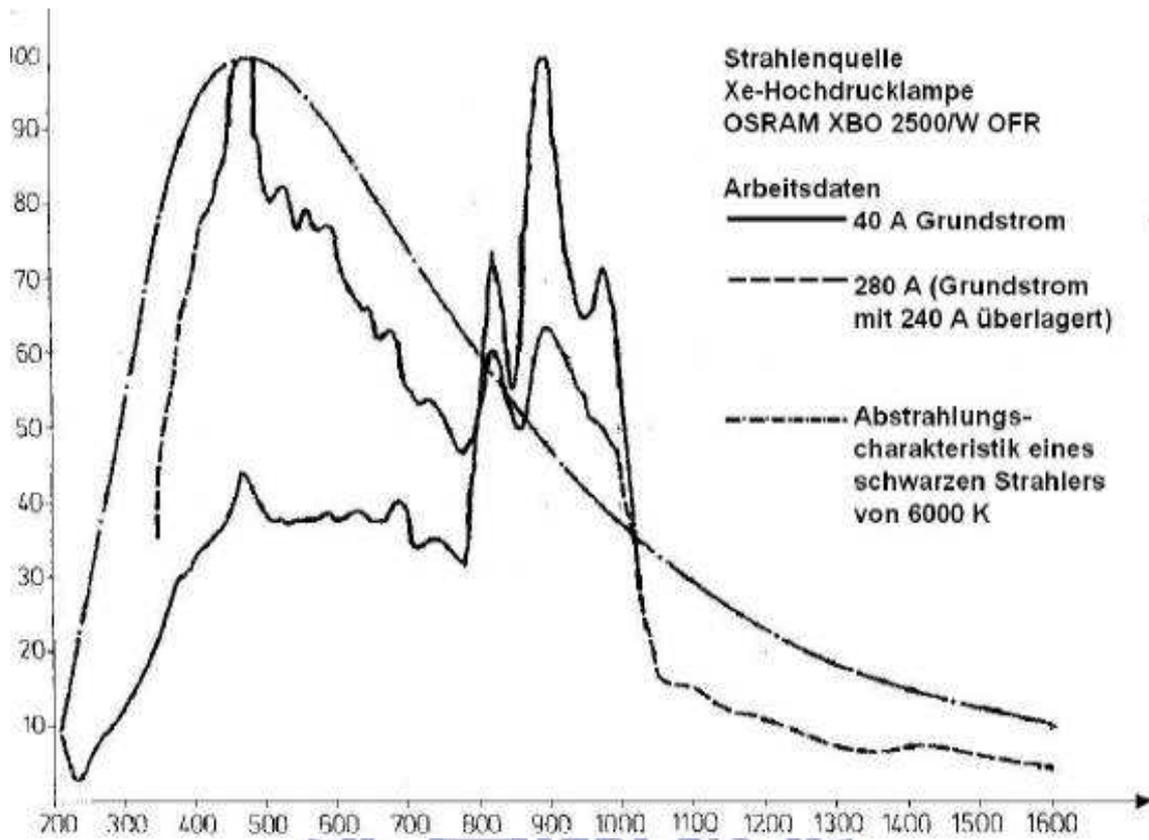


圖3-8： I-V 測試設備光源光譜  
 資料來源：德國 BERGER Lichttechnik 公司

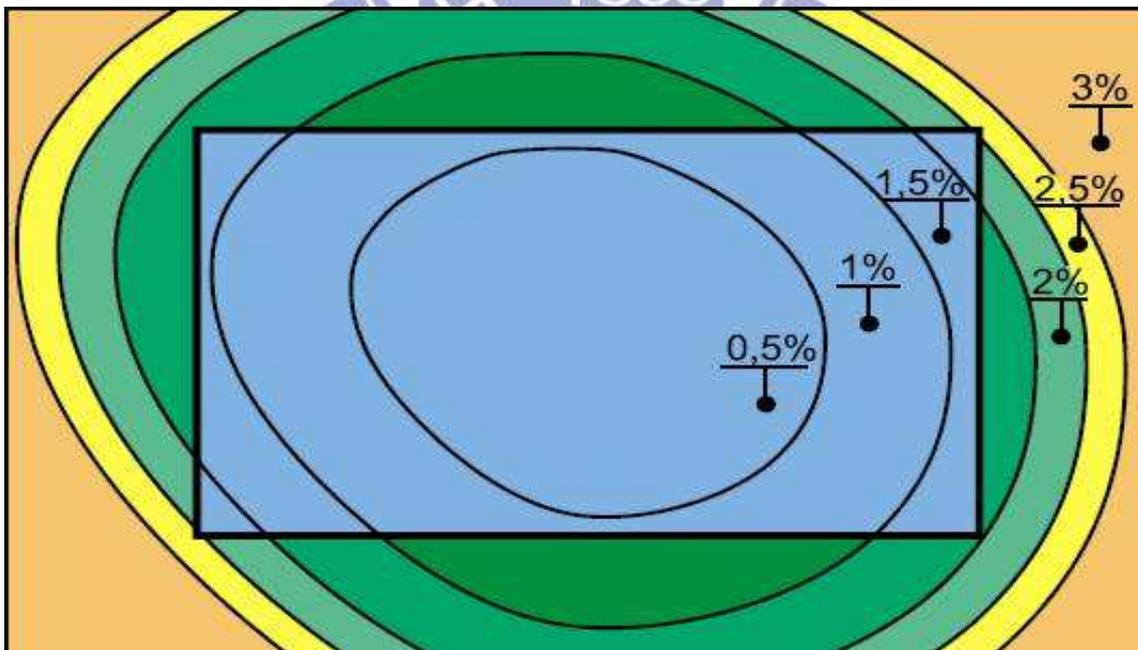


圖3-9： I-V 測試設備光源均勻性  
 資料來源：德國 BERGER Lichttechnik 公司

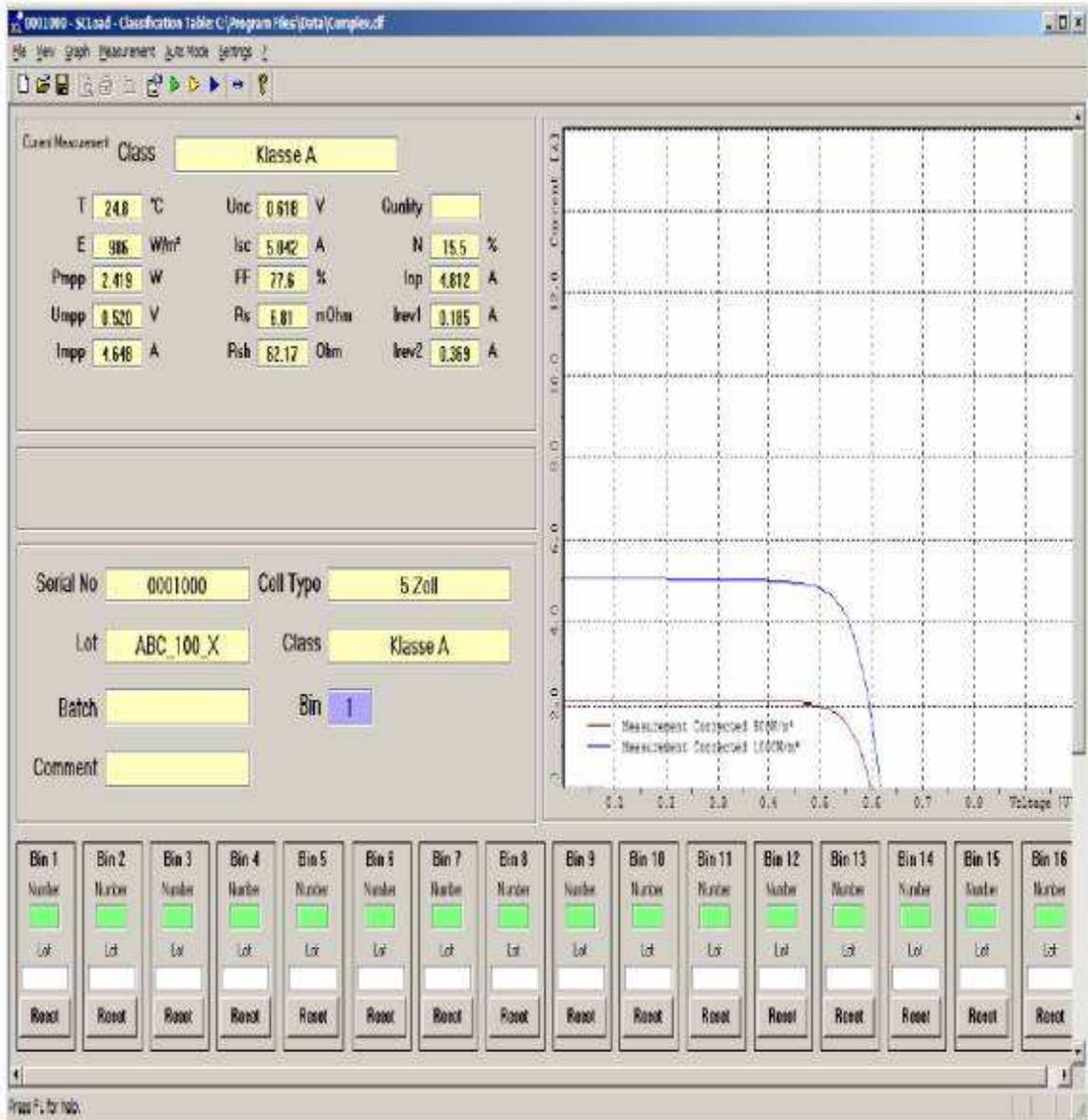


圖3-10： I-V 測試設備測試畫面  
 資料來源：德國 BERGER Lichttechnik 公司

## 第四章 實驗結果與討論

### 4-1 氫氣鈍化在不同溫度條件(氫氣爐管溫度)下的實驗結果

本組實驗是將氫氣通入於 250 °C 、300 °C 、350 °C 、400 °C 以及 450 °C 各種不同爐管溫度下的多晶矽太陽能電池，整個製程時間約 15 分鐘，爐管的溫度曲線圖參考圖 3-4。實驗的結果如下：

- (一) 在 250 °C 溫度條件下，比較實驗前後的太陽能電池效率，發現轉換效率並沒有改善，氫氣對太陽能電池的作用幾乎沒有改善效果 (圖 4-1)。
- (二) 在 300 °C 溫度條件下，發現轉換效率有一些改善，平均轉換效率提升約 0.05% (圖 4-2)。
- (三) 在 350 °C 溫度條件下，實驗結果發現轉換效率持續改善，平均轉換效率提升約 0.10% (圖 4-3)。
- (四) 我們繼續提高氫氣爐的溫度到達 400 °C，但是發現轉換效率並沒有隨著溫度提高而持續改善，反而開始變差，平均轉換效率減少 0.21% (圖 4-4)。
- (五) 最後我們增加氫氣爐的溫度到達 450 °C，轉換效率持續變差，平均轉換效率減少 0.62% (圖 4-5)。

根據以上的實驗結果，我們發現氫氣在溫度 350 °C 的條件下對

太陽能電池的轉換效率改善效果最好，但是在溫度超過 400 °C 以後，則轉換效率開始不增反減，隨著溫度升高，轉換效率則越來越差 (圖 4-6)，觀察太陽能電池電性參數，串聯電阻  $R_s$  和分流電阻  $R_{sh}$  並沒有明顯改變，但是短路電流  $I_{sc}$  和 開路電壓  $V_{oc}$  則相對減少(圖 4-7, 圖 4-8) ，主要原因是因為溫度升高，部份電極線(Ag finger line)刺穿 P-N junction，造成短路電流  $I_{sc}$  和 開路電壓  $V_{oc}$  減少，或者溫度升高後，電池表面懸浮鍵 (dangling bond) 所造成之表面再結合損失 (Surface recombination loss) ，造成短路電流  $I_{sc}$  和 開路電壓  $V_{oc}$  減少。

## 4-2 氫氣鈍化對不同太陽能電池轉換效率的實驗結果

本組實驗是將氫氣通入各種不同轉換效率的多晶矽太陽能電池，轉換效率的範圍從 14.4% ~ 15.6%，爐管溫度保持在 350 °C 的溫度條件下，同樣經過 15 分鐘的製程時間，實驗的結果顯示，有些太陽能電池轉換效率幾乎沒有變化，有些轉換效率增加約 0.1% ~ 0.2% (圖 4-9)，有些轉換效率更增加高達 0.8% ~ 0.9% (圖 4-10) 。我們徵對太陽能電池電性分析如下：

- (一) 我們發現通入氫氣後，隨著轉換效率提升，太陽能電池的開路電壓  $V_{oc}$  和短路電流  $I_{sc}$  部分都會增加 (圖 4-11，圖 4-12)，不過觀察開路電壓或短路電流增加的幅度無法與轉換效率增加

成比例，開路電壓或短路電流增加的幅度並沒有辦法與轉換效率增加的幅度成對應關係（圖 4-13，圖 4-14），因此轉換效率的提升並非完全來自開路電壓和短路電流的增益。

(二) 對串聯電阻  $R_s$  的分析中，我們發現氫氣會改善串聯電阻  $R_s$ （圖 4-15），而且串聯電阻增加的幅度會隨著轉換效率增加的幅度而增加，兩條曲線有很明顯的對應關係（圖 4-16），轉換效率的提升來自於串聯電阻  $R_s$  的改善，氫氣可以改善太陽能電池電極網印燒結後的串聯電阻而幫助轉換效率的提升，我們下一組實驗會徵對不同串聯電阻的太陽能電池再作進一步研究。

(三) 徵對分流電阻  $R_{sh}$  的分析，分流電阻的改善情況與轉換效率的提升幾乎無法找到對應關係（圖 4-17），分流電阻增益分析也無法找到與轉換效率增益的對應關係（圖 4-18），氫氣對分流電阻幾乎沒有改善作用。

(四) 最後徵對填充係數  $FF$  的分析，當轉換效率提升時填充係數增加（圖 4-19），而且從填充係數增益分析，填充係數與轉換效率兩條增益曲線有很明顯的對應關係（圖 4-20），但是我們知道填充係數是用來表示串聯電阻和分流電阻的效應，也就是要提高太陽能電池的效率，則要增加填充係數（亦即減少串聯電阻與增加分流電阻），前面分流電阻的分析中，轉換效率提升幾乎

與分流電阻改善無關，因此我們認為填充係數與轉換效率增益的對應關係是來自於串聯電阻改善效應所造成的。

### 4-3 氫氣鈍化對不同太陽能電池串聯電阻的實驗結果

本組實驗是將氫氣通入各種不同串聯電阻  $R_s$  的多晶矽太陽能電池，實驗分為兩組，第一組：太陽能電池轉換效率約為 15.8% ~16.0%，是為高轉換效率的太陽能電池，串聯電阻範圍從 3.38 mohm ~ 5.02 mohm ；第二組：太陽能電池轉換效率約為 14.5% ~14.7%，是為低轉換效率的太陽能電池，串聯電阻範圍從 3.03 mohm ~ 9.96 mohm 。 爐管溫度保持在 350 °C 的溫度條件下，同樣經過 15 分鐘的製程時間，實驗結果經過電性分析如下：

- (一) 我們發現轉換效率提升時，有些太陽能電池的開路電壓與短路電流增加，有些開路電壓與短路電流沒有變化，甚至有些開路電壓與短路電流還降低 (圖 4-21，圖 4-22) ，開路電壓或短路電流增益與轉換效率增益無對應關係 (圖 4-23，圖 4-24) ，轉換效率的改善並非來自於短路電流  $I_{sc}$  和開路電壓  $V_{oc}$  的改善，短路電流  $I_{sc}$  和開路電壓  $V_{oc}$  並沒有隨著轉換效率提高而改善。
- (二) 徵對分流電阻  $R_{sh}$  的分析，如同第二組實驗結果，轉換效率的改善幾乎與分流電阻無關，氫氣可以說對分流電阻毫無改善作用

(圖 4-25)。

(三) 徵對串聯電阻  $R_s$  的分析，我們發現氫氣會改善串聯電阻  $R_s$  進而提高轉換效率，不論是相對高的轉換效率還是低的轉換效率，太陽能電池轉換效率皆能改善 (圖 4-26，圖 4-27)，而且串聯電阻與轉換效率增益關係更是明顯，兩條曲線幾乎等比例的增加 (圖 4-28)，經過上述分析，我們認為通過氫氣後的太陽能電池，轉換效率的提升來自於串聯電阻的改善。

(四) 最後對填充係數 FF 的分析，隨著轉換效率提升，填充係數亦隨之增加 (圖 4-29)，而且填充係數增益與轉換效率增益有明顯對應關係 (圖 4-30)，氫氣的改善效果亦使得填充係數增加，進而提升轉換效率。

#### 4-4 氫氣鈍化對太陽能電池轉換效率改善原因探討

由上述的實驗結果，氫氣鈍化可以提高網印燒結後的多晶太陽能電池的轉換效率，在溫度  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  的條件下對太陽能電池的轉換效率改善效果最好，但是在溫度超過  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  以後，反而因為太陽能電池表面邊界處之懸浮鍵 (dangling bond) 所造成之表面再結合損失 (Surface recombination loss)，使得短路電流和開路電壓減少，造成太陽能電池轉換效率變差。氫氣鈍化隨著太陽能電池的串聯電阻  $R_s$

越大，則轉換效率提高的效果越明顯，實驗結果轉換效率最高可以提升 0.95%。而氫氣鈍化可以幫助太陽能電池轉換效率提高的主要原因是由於太陽能電池的串聯電阻減少和填充係數的增加。

氫氣鈍化對太陽能電池轉換效率改善的可能原因：

(一) 我們目視觀察太陽能電池表面，發現氫氣鈍化後轉換效率提升比較多的太陽能電池，其電池表面 grain boundary 相對比較多，grain boundary 的面積範圍也比較大，相對於轉換效率提升比較小的太陽能電池，電池表面比較少 grain boundaries，例如圖 4-31，太陽能電池表面 grain boundaries 相對比較多，所以通入氫氣後轉換效率提高了 0.9%，另外圖 4-32，同樣也是電池表面 grain boundaries 比較多，通入氫氣後轉換效率提高了 0.94%，但是圖 4-33、圖 4-34，太陽能電池表面 grain boundaries 則比較少，甚至 grain boundaries 無法肉眼辨識，通入氫氣後轉換效率分別只提高了 0.06% 和 0.07%，轉換效率可以說是幾乎沒有提升。

在 2006 年，M. Rinio 和 M. Kaes 等人比較四種不同的氫氣鈍化實驗[11]，提到氫氣可以改善晶格 dislocation cluster 和 grain boundaries (圖 4-35)，減少表面再結合 (Surface recombination)，他們徵對晶格 dislocation density 和 grain boundary position 分析，結果有氫氣鈍化比沒有氫氣鈍化的太陽能電池，內部量子效

率 Internal Quantum Efficiency (IQE) 增加 (圖4-36、圖4-37)。所以我們認為氫原子會擴散進入矽材料本身，鈍化矽本體缺陷 (bulk defects) [18]，對於多晶矽本身的晶格缺陷有修補的功能，減少晶片表面電子電洞對再結合，造成太陽能電池轉換效率提高。但是本實驗電性分析，短路電流  $I_{sc}$  和 開路電壓  $V_{oc}$  並沒有隨著轉換效率提高而明顯改善，因此我們認為氫氣可以改善晶格 dislocation cluster 和 grain boundaries，減少表面再結合損失 (Surface recombination loss) 不是改善太陽能電池轉換效率的主要原因。

(二) 我們知道太陽能電池是使用網版印刷技術來印刷電極線，而導電膠是太陽能電池網印電極的材料，導電膠包含三種主要成分：銀粉、玻璃質和有機黏著劑[12]。當快速燒結時，玻璃質刺穿抗反射膜，銀粉與矽形成銀晶矽 (Re-grown Ag crystallites)，銀晶矽直接接觸矽半導體成為電流傳輸路徑，鉛和其它金屬雜質則沉澱在玻璃層[13](圖4-38)。在1982年，K.Firor 等人提出電流的移動是經由 Ag-Si 直接接觸[14](圖4-39)。然而，在1983年，T. Nakajima 等人觀察網印燒結中用氫氣退火可以減少接觸阻抗 (contact resistance)，於是他們提出電流移動不是直接接觸而是經由穿隧穿過正銀和矽半導體之間的玻璃層[15](圖4-40)。本實

驗氫氣鈍化後，太陽能電池串聯電阻減少，我們知道串聯電阻的成因包含：金屬與矽半導體間的接觸電阻和金屬與矽半導體間的電流移動情況，而接觸電阻跟 doping concentration 有關，正銀和矽半導體之間的電流移動不是直接接觸就是經由穿隧穿過比較薄的玻璃層，因此，銀晶矽的數量和大小和玻璃層的厚度決定了串聯電阻。在2006年，G. Schubert 等人在 forming gas anneal 太陽能電池實驗中提到，影響接觸電阻的emitter doping concentration 不是串聯電阻的主要限制因素，正銀和矽半導體之間的電流路徑才是影響高串聯電阻的主要因素[16]。因此，本實驗太陽能電池經過氫氣鈍化後，氫氣會影響正銀與矽半導體之間的電流路徑，減少玻璃層的金屬氧化物，增加電流穿隧機率，進而減少串聯電阻和增加填充係數，於是提升了太陽能電池轉換效率（圖4-41），我們認為這個理由才是氫氣鈍化改善太陽能電池轉換效率的主要原因。

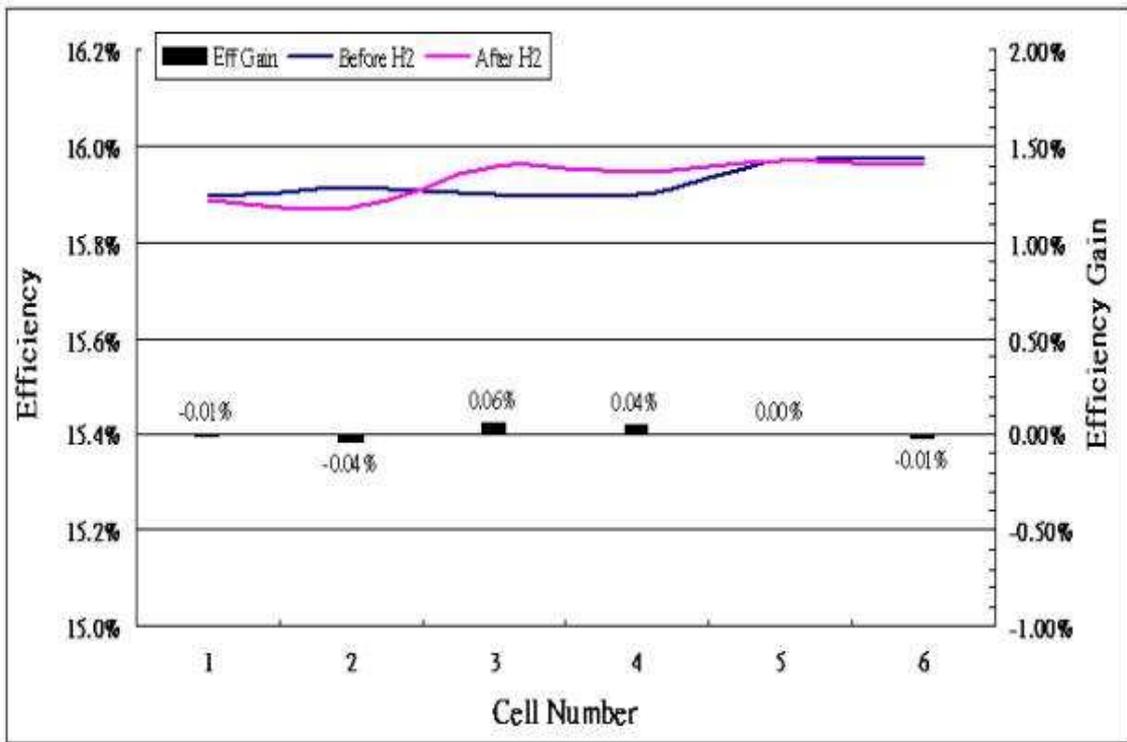


圖4-1：250 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況

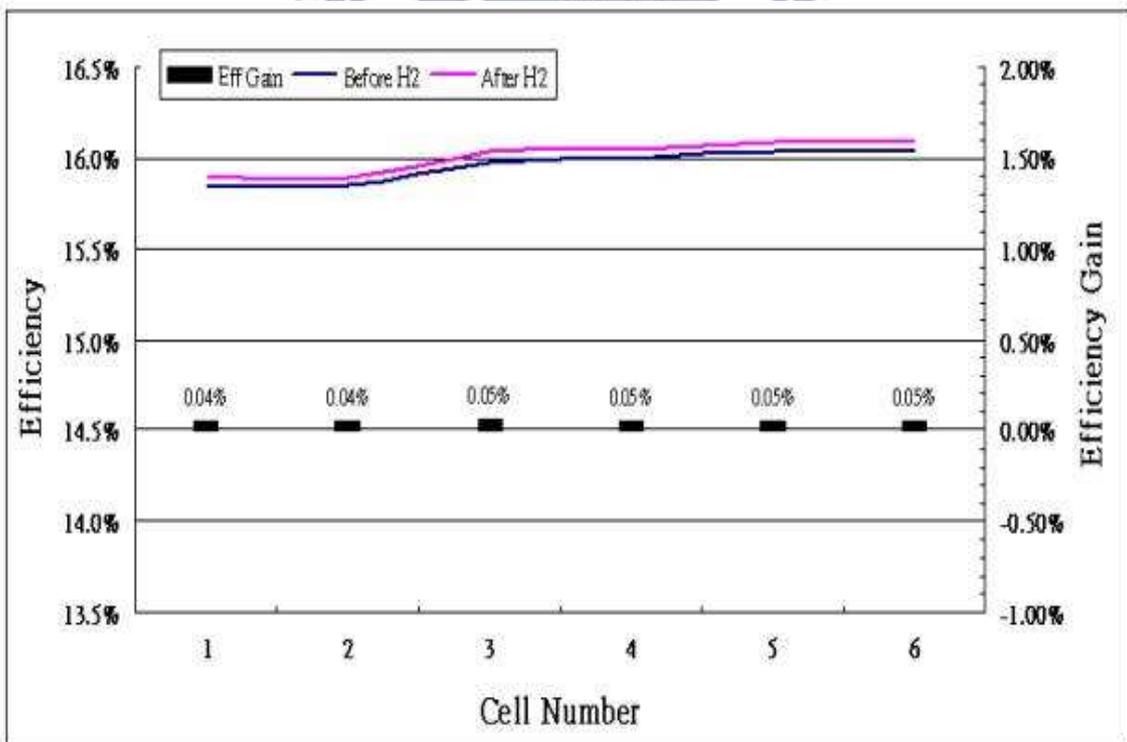


圖 4-2：300 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況

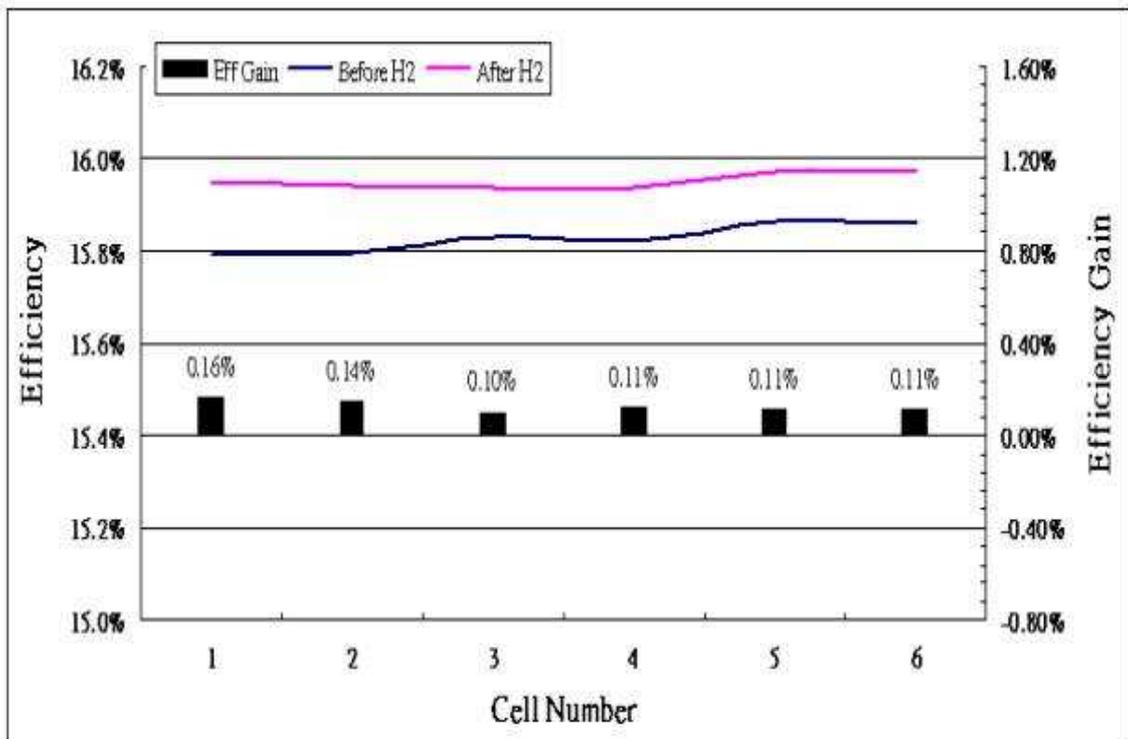


圖 4-3：350 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況

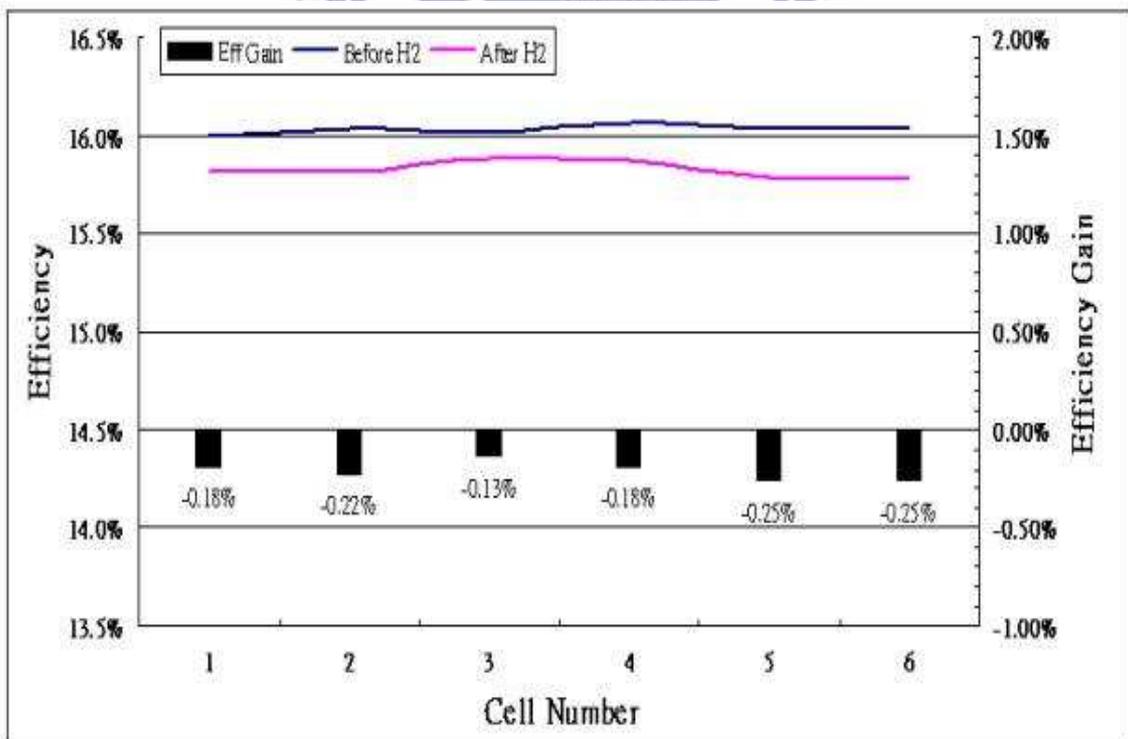


圖4-4：400 °C 條件下太陽能電池轉換效率改善情況



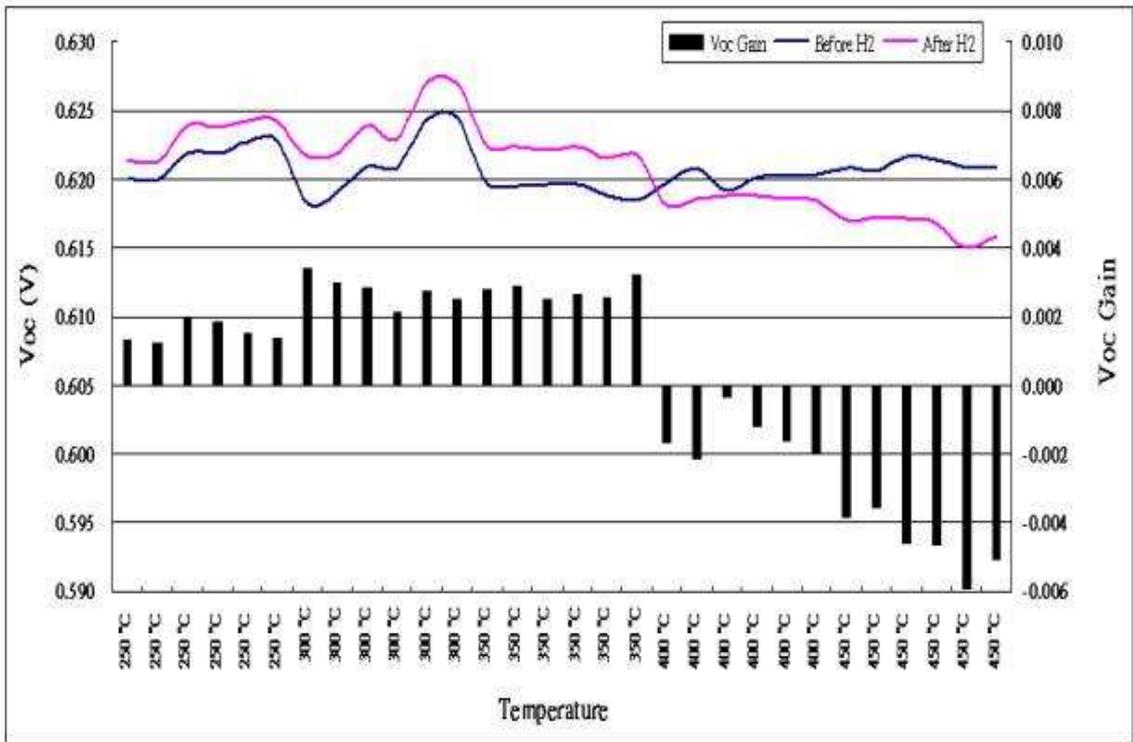


圖4-7：溫度條件實驗太陽能電池開路電壓  $V_{oc}$  改善情況

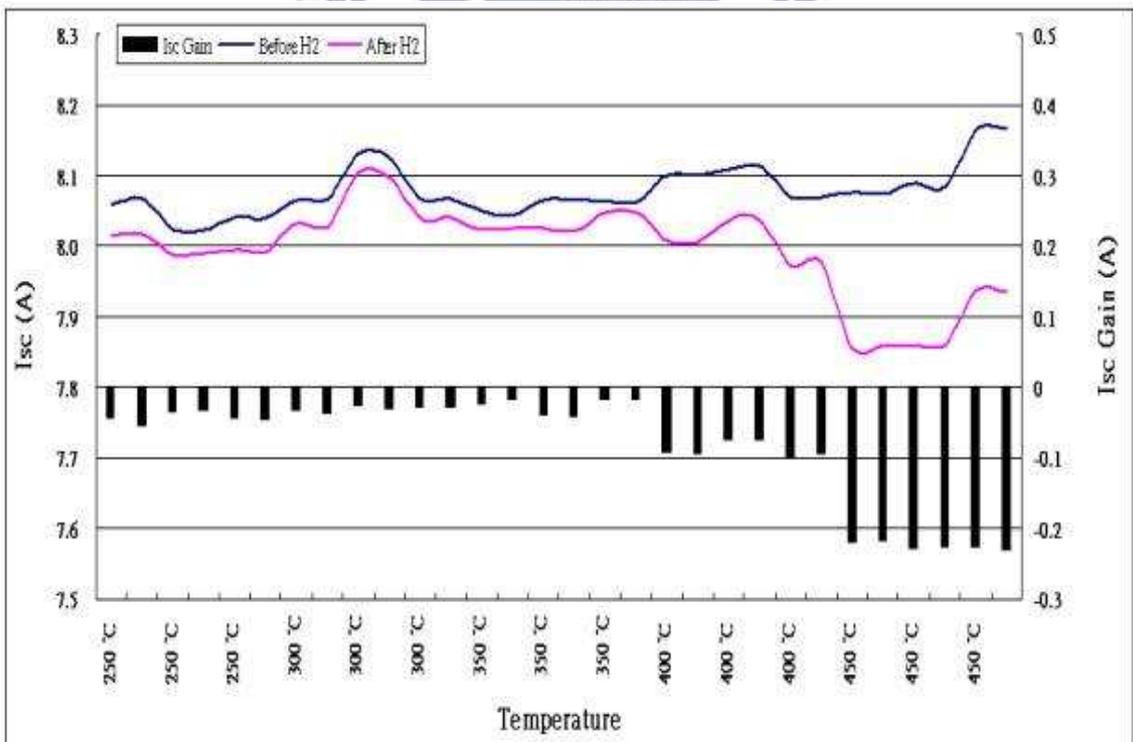


圖4-8：溫度條件實驗太陽能電池短路電流  $I_{sc}$  改善情況

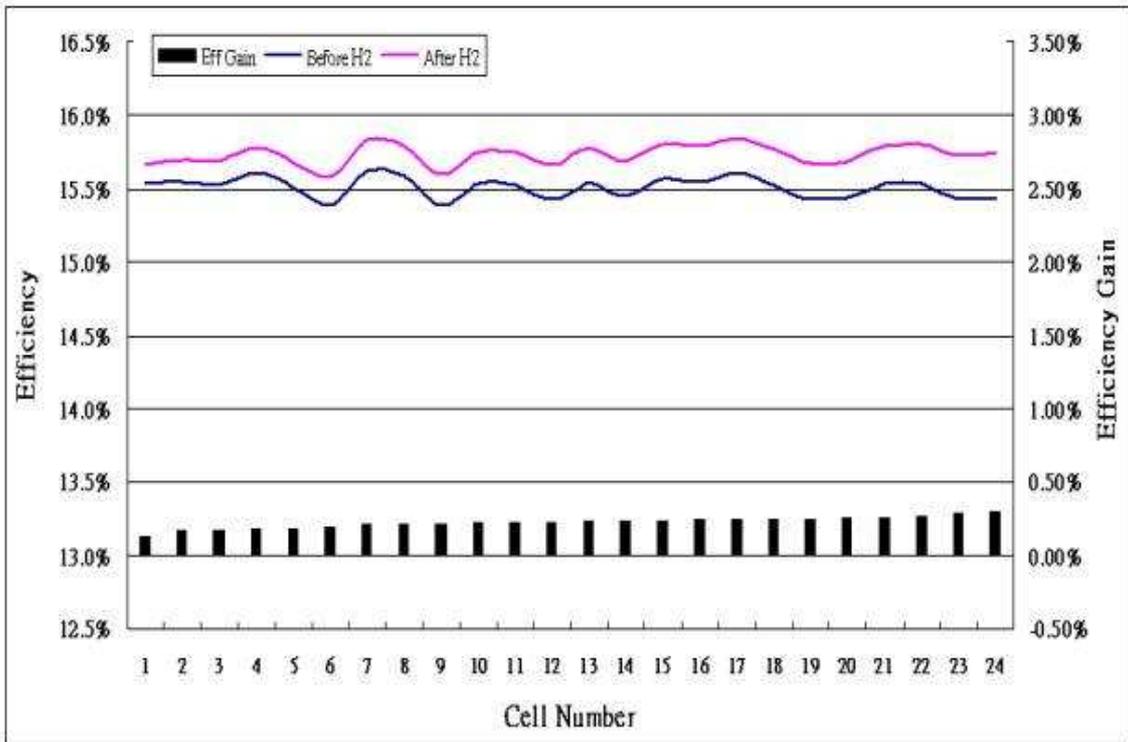


圖4-9：太陽能電池轉換效率改善情況(一)

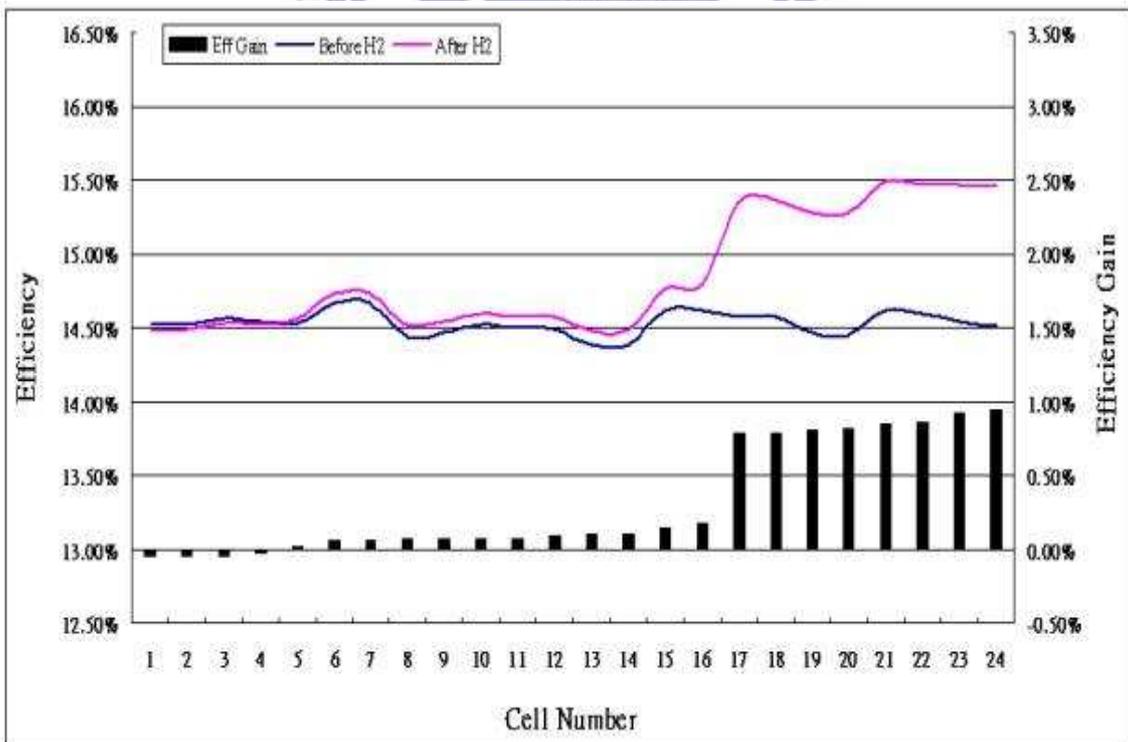


圖4-10：太陽能電池轉換效率改善情況(二)

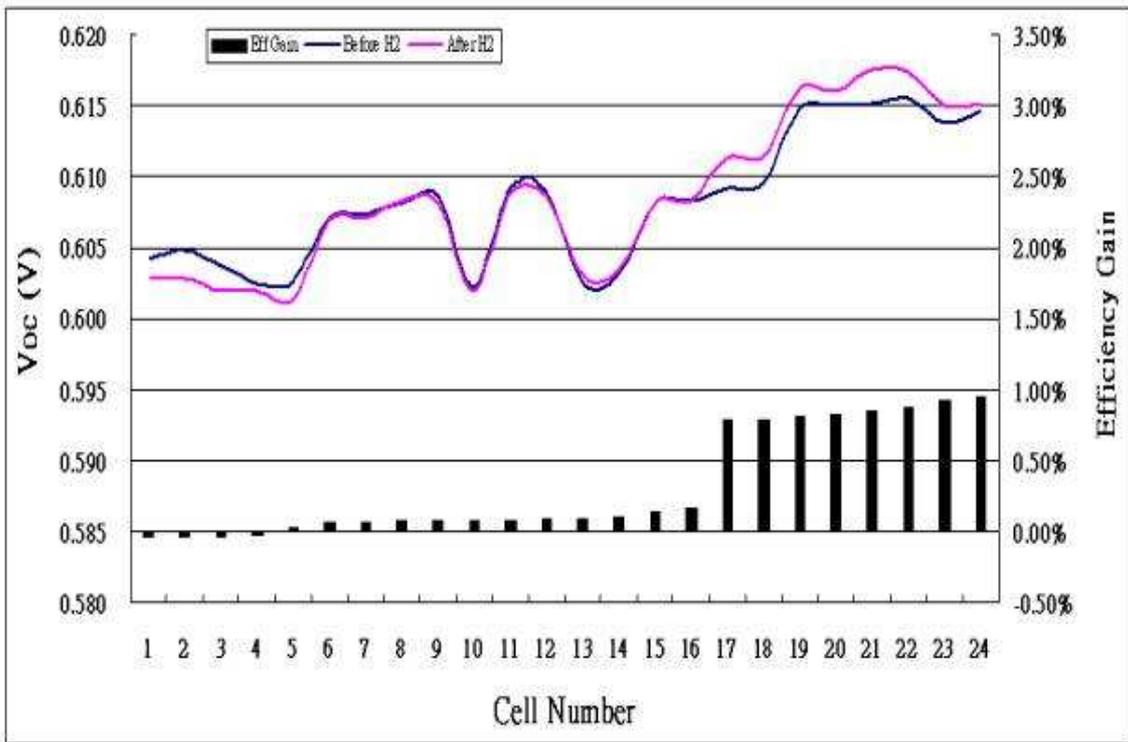


圖4-11：太陽能電池開路電壓  $V_{oc}$  改善情況

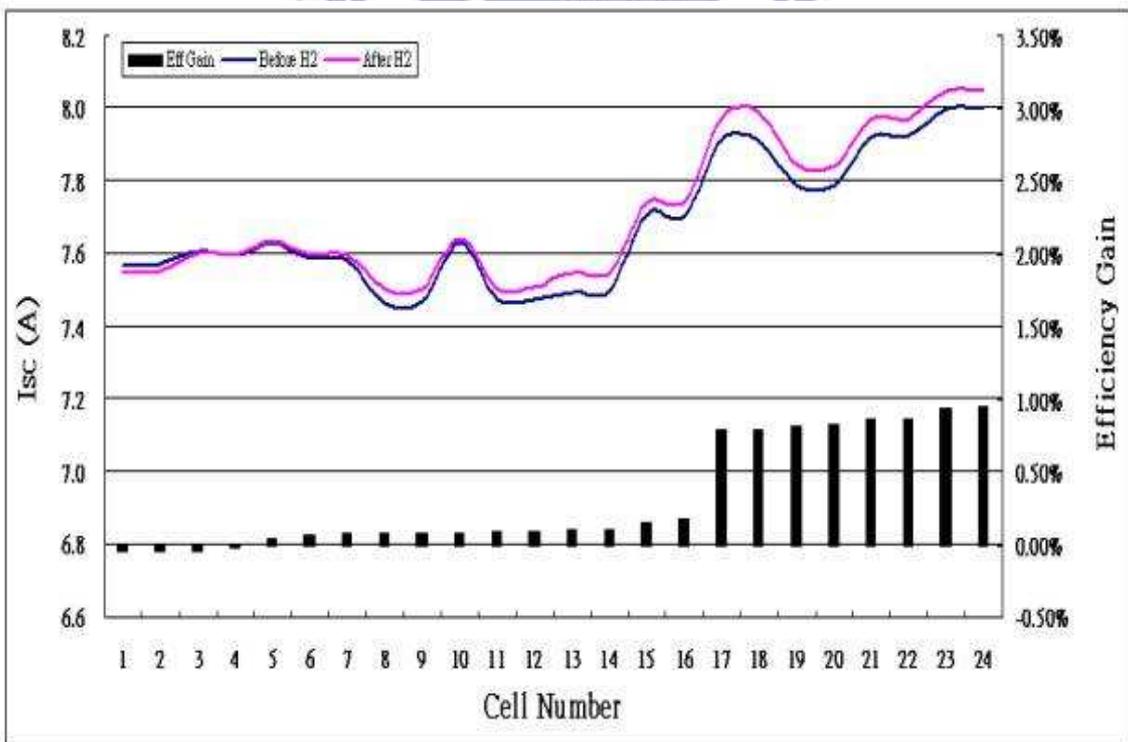


圖 4-12：太陽能電池短路電流  $I_{sc}$  改善情況

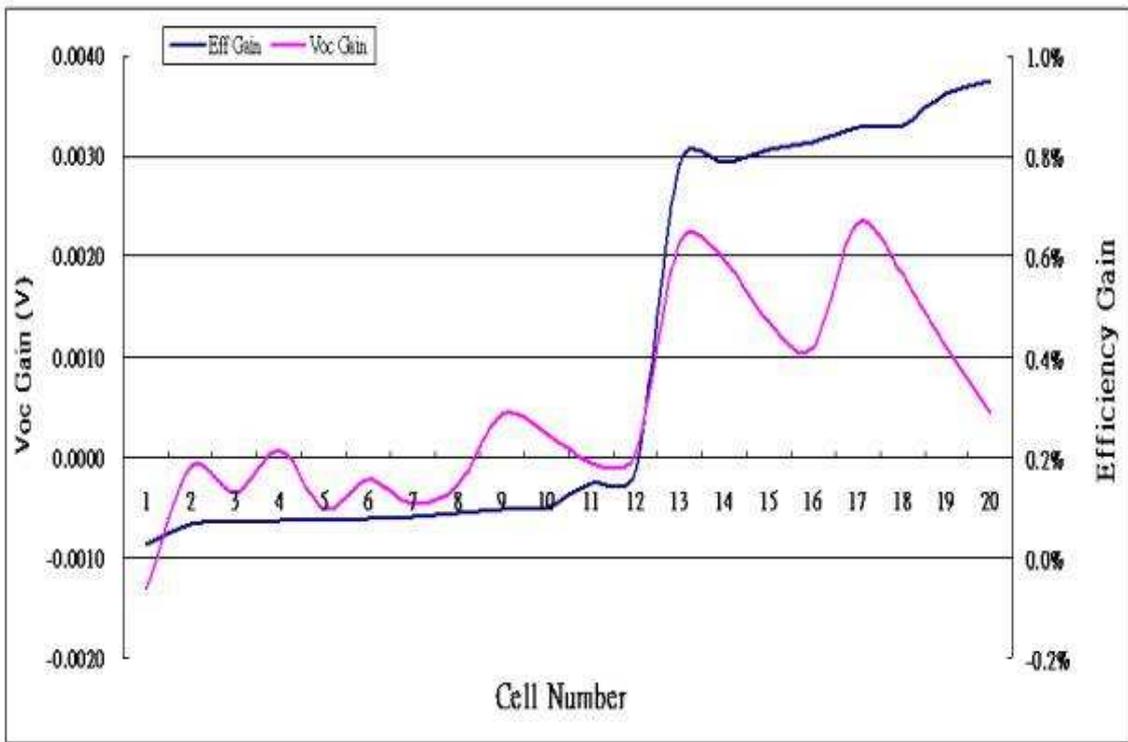


圖4-13：太陽能電池開路電壓與轉換效率增益曲線

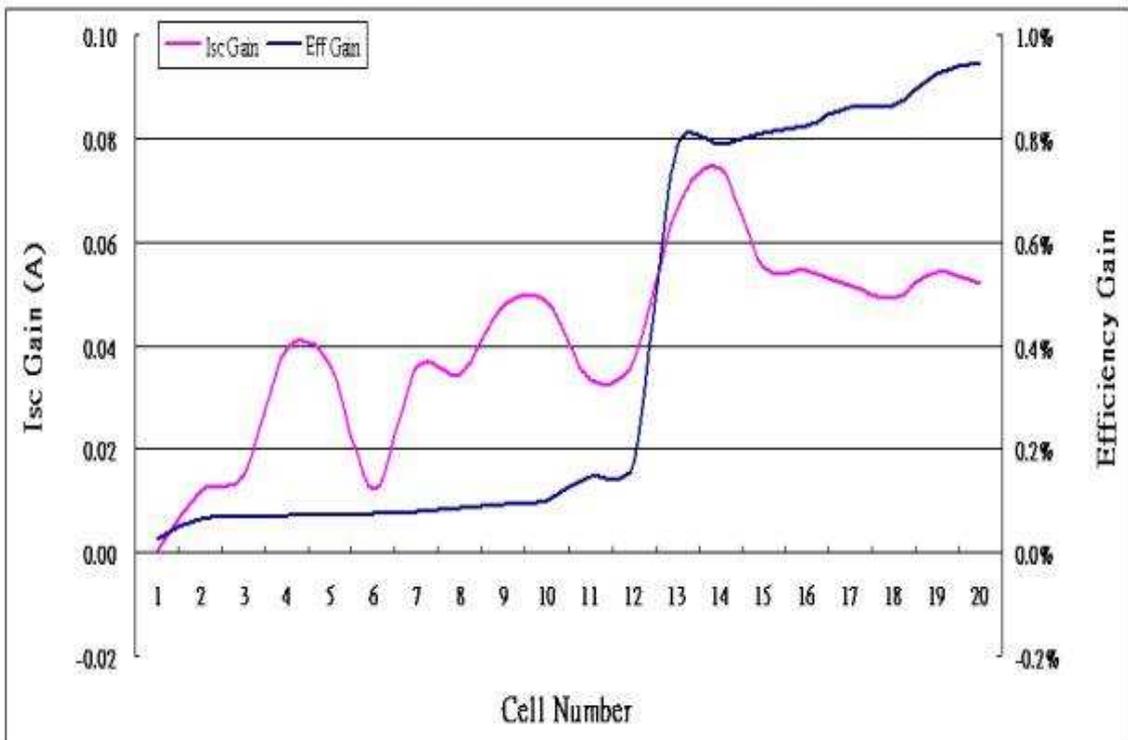


圖4-14：太陽能電池短路電流與轉換效率增益曲線

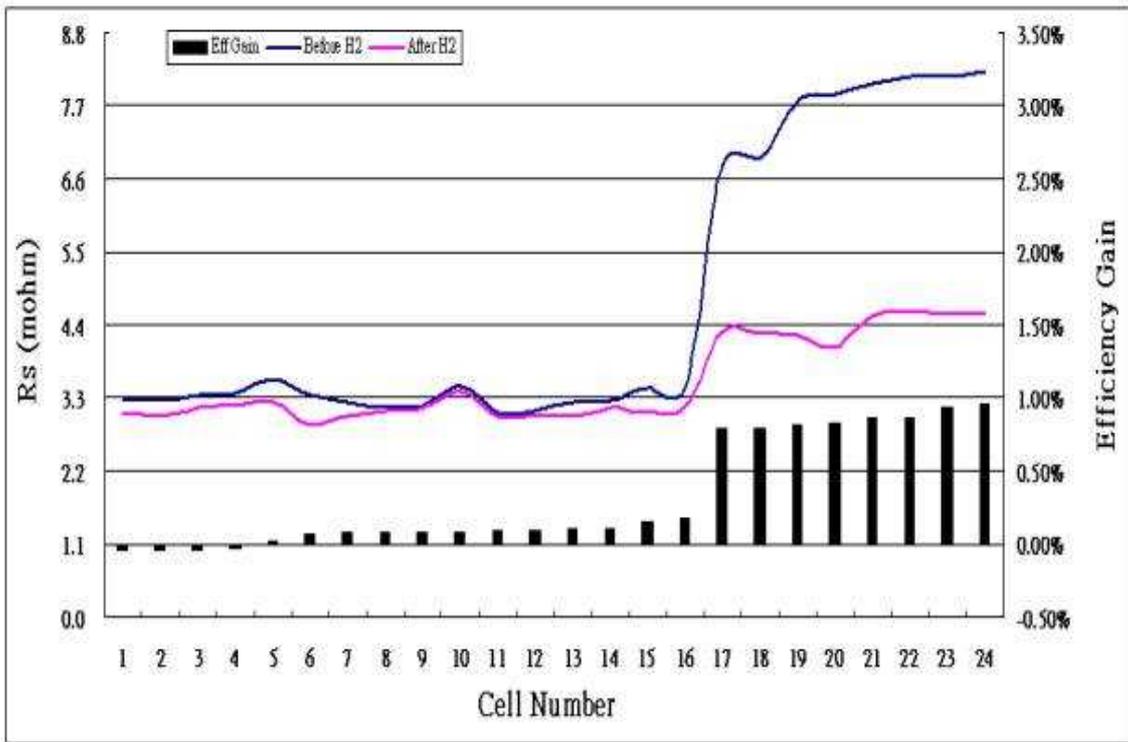


圖4-15：太陽能電池串聯電阻  $R_s$  改善情況

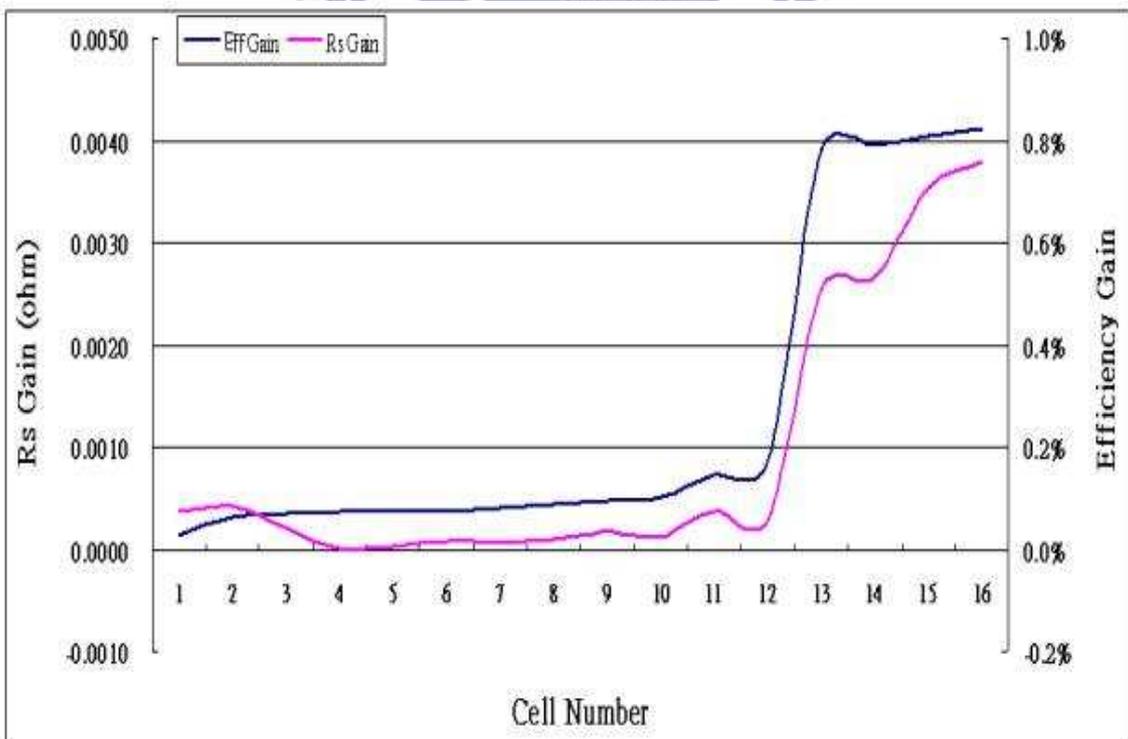


圖 4-16：太陽能電池串聯電阻與轉換效率增益曲線

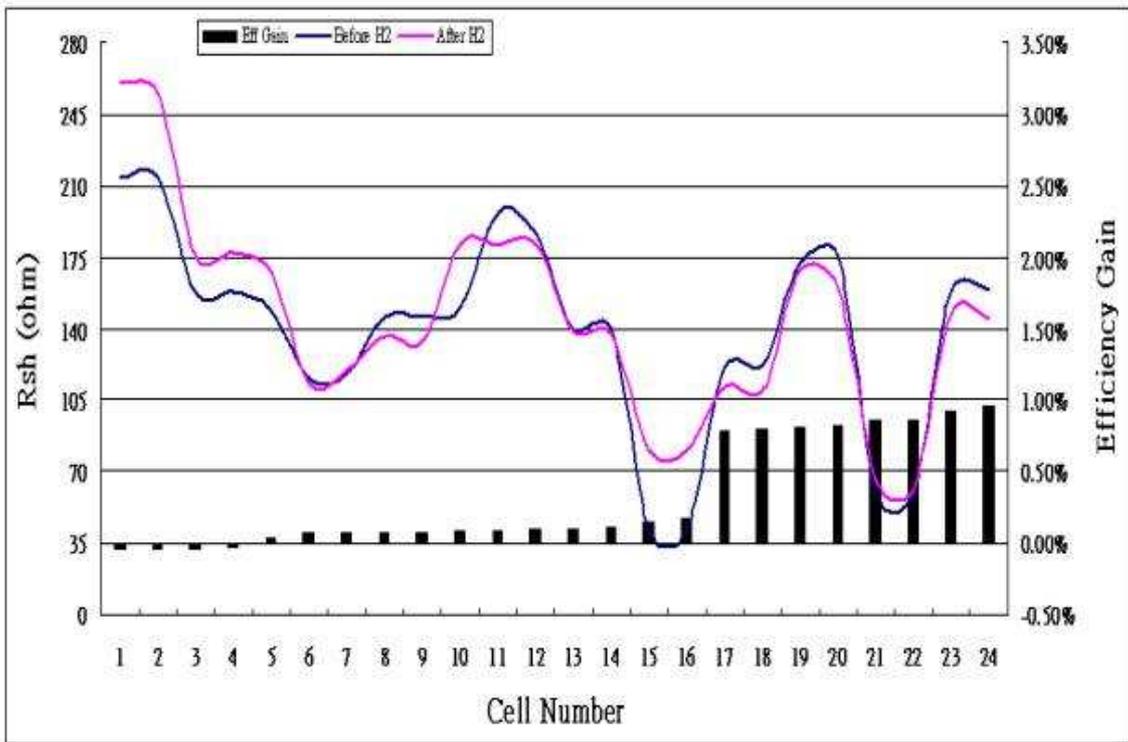


圖4-17：太陽能電池分流電阻 Rsh 改善情況

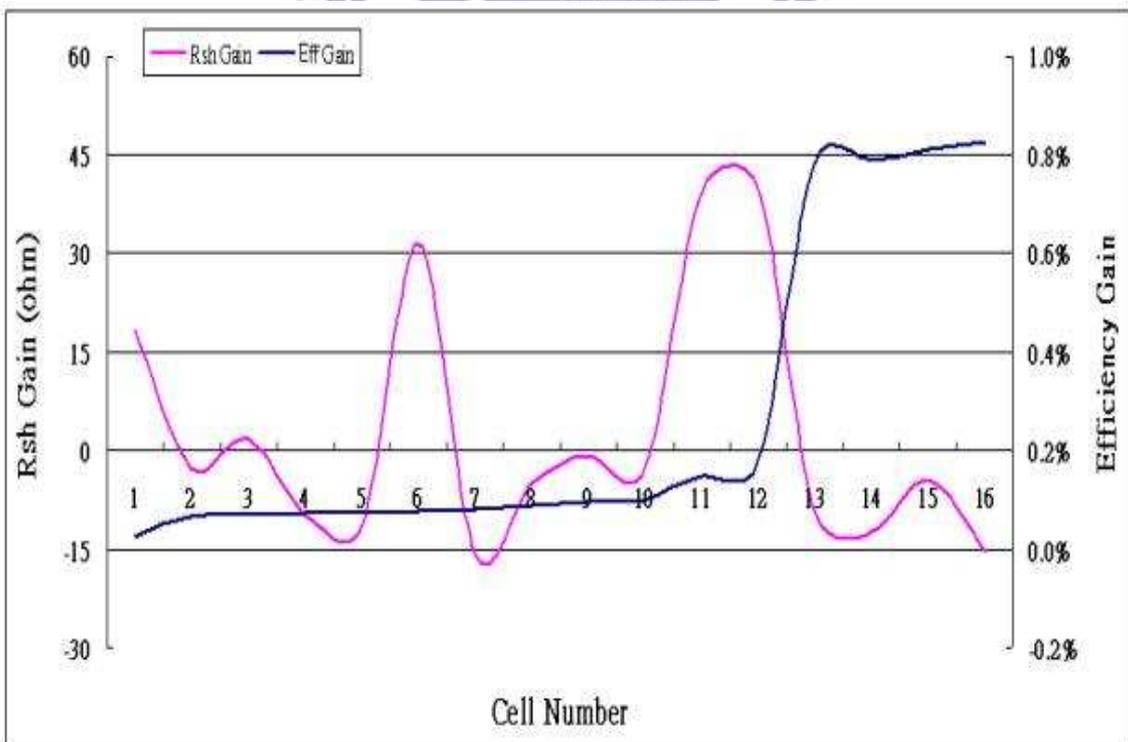


圖4-18：太陽能電池分流電阻與轉換效率增益曲線

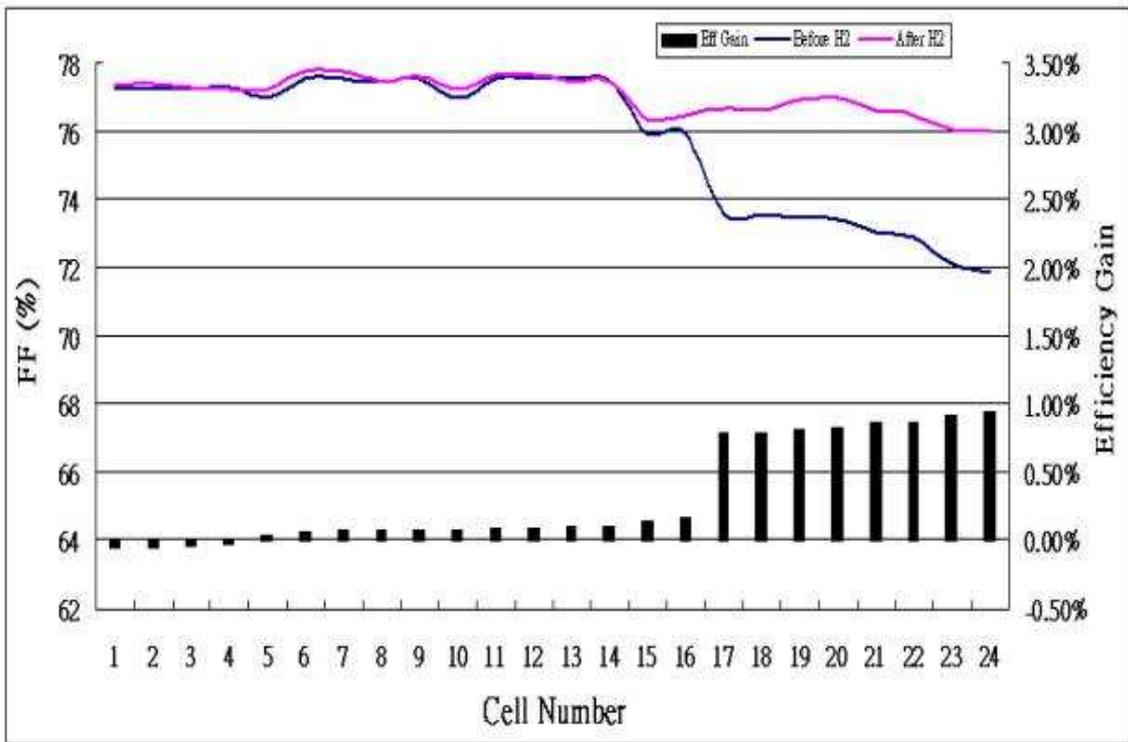


圖4-19：太陽能電池填充係數 FF 改善情況

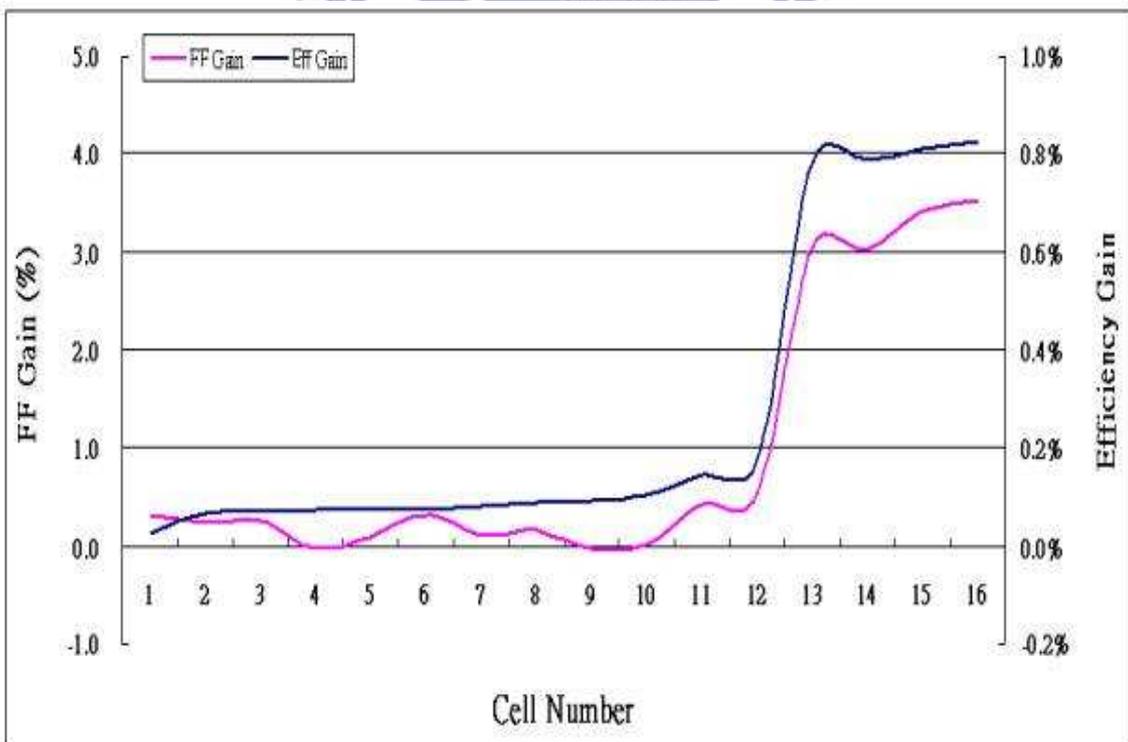


圖4-20：太陽能電池填充係數與轉換效率增益曲線

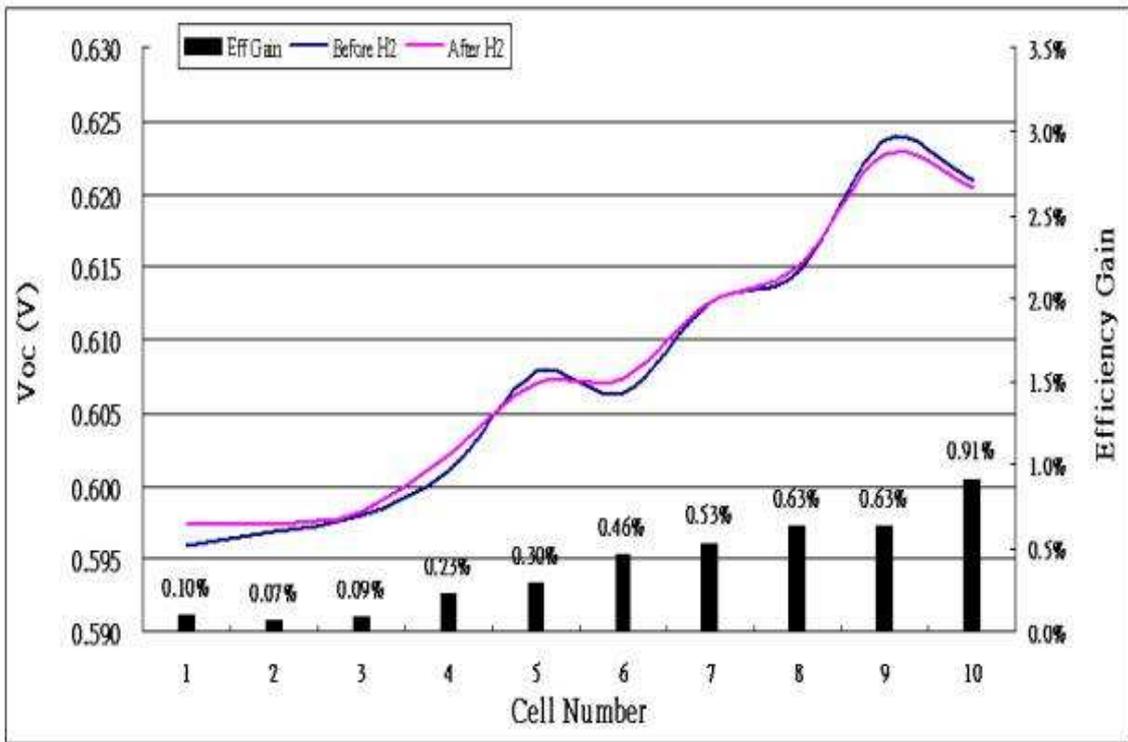


圖4-21: 不同串聯電阻太陽能電池開路電壓  $V_{oc}$  改善情況

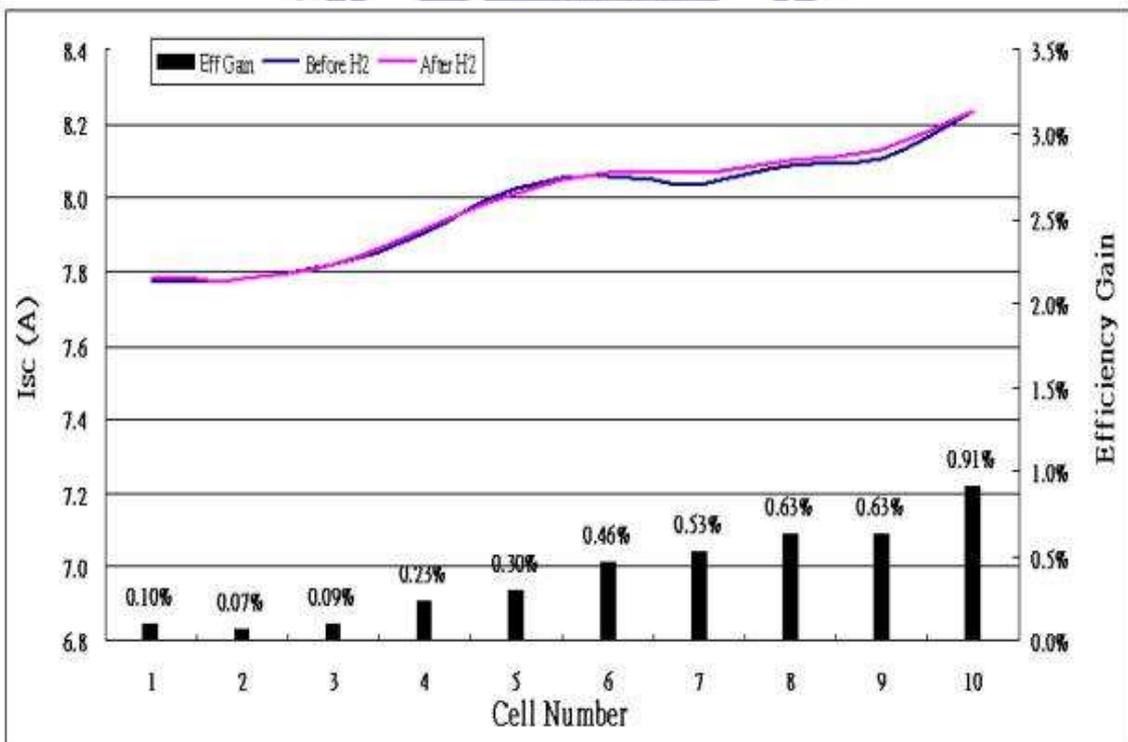


圖4-22: 不同串聯電阻太陽能電池短路電流  $I_{sc}$  改善情況

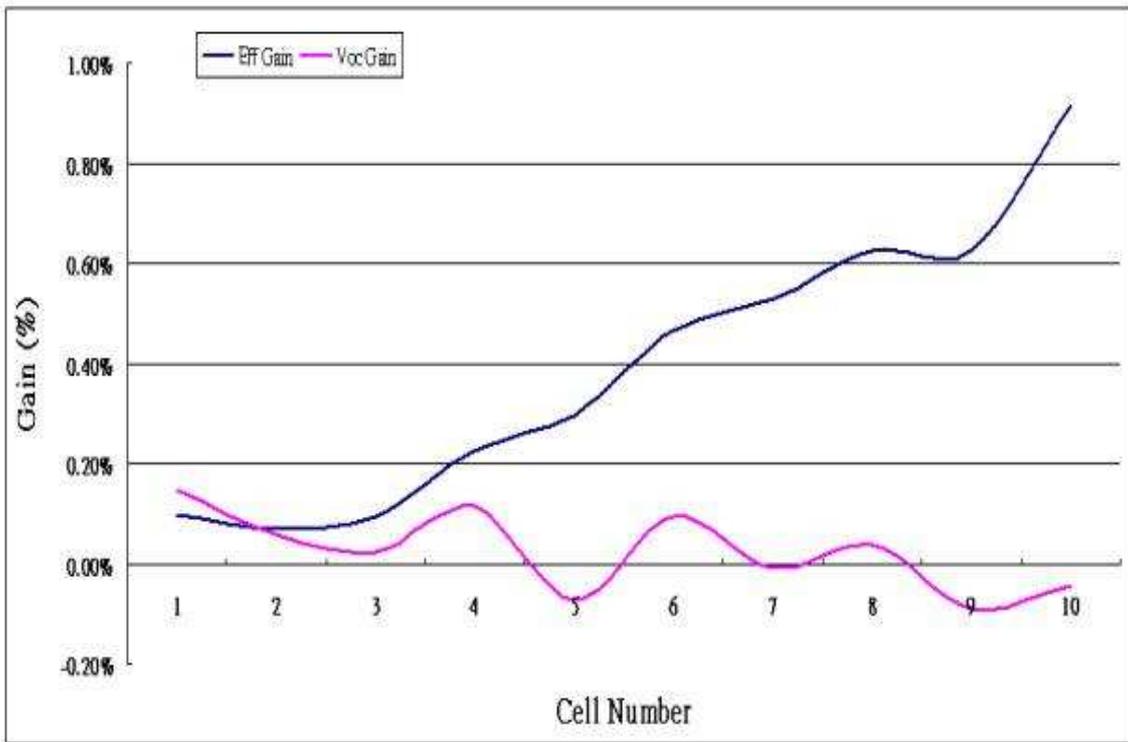


圖 4-23: 不同串聯電阻太陽能電池開路電壓與轉換效率增益曲線

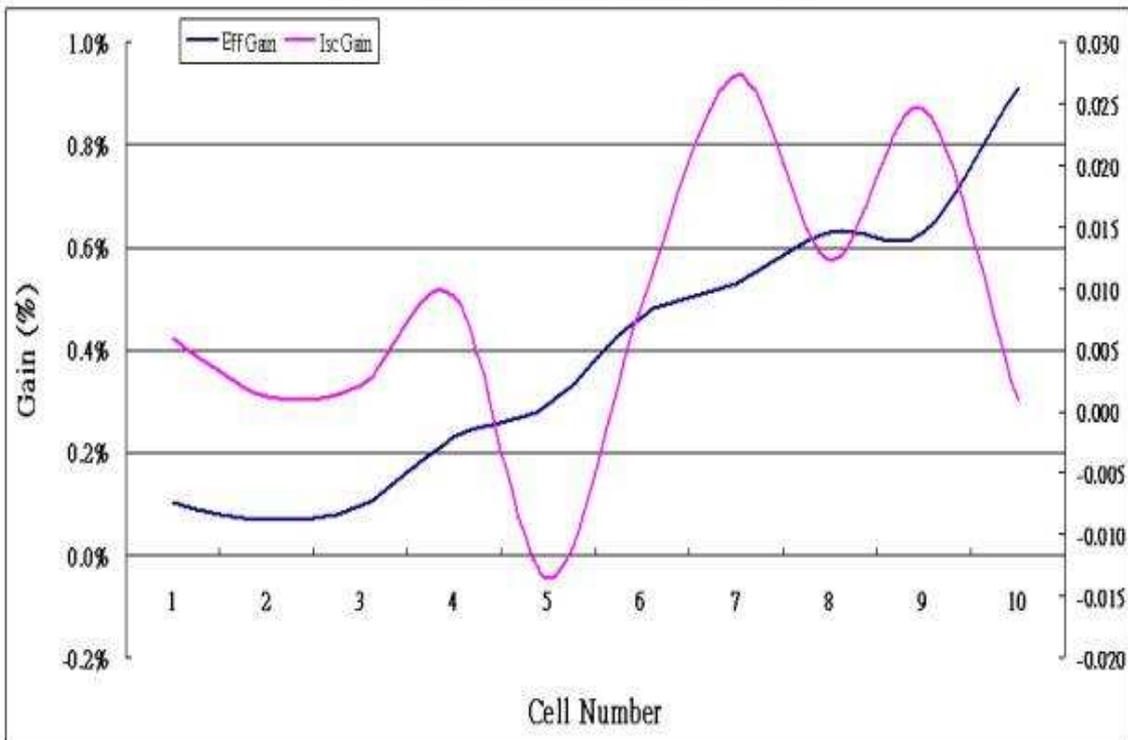


圖4-24: 不同串聯電阻太陽能電池短路電流與轉換效率增益曲線

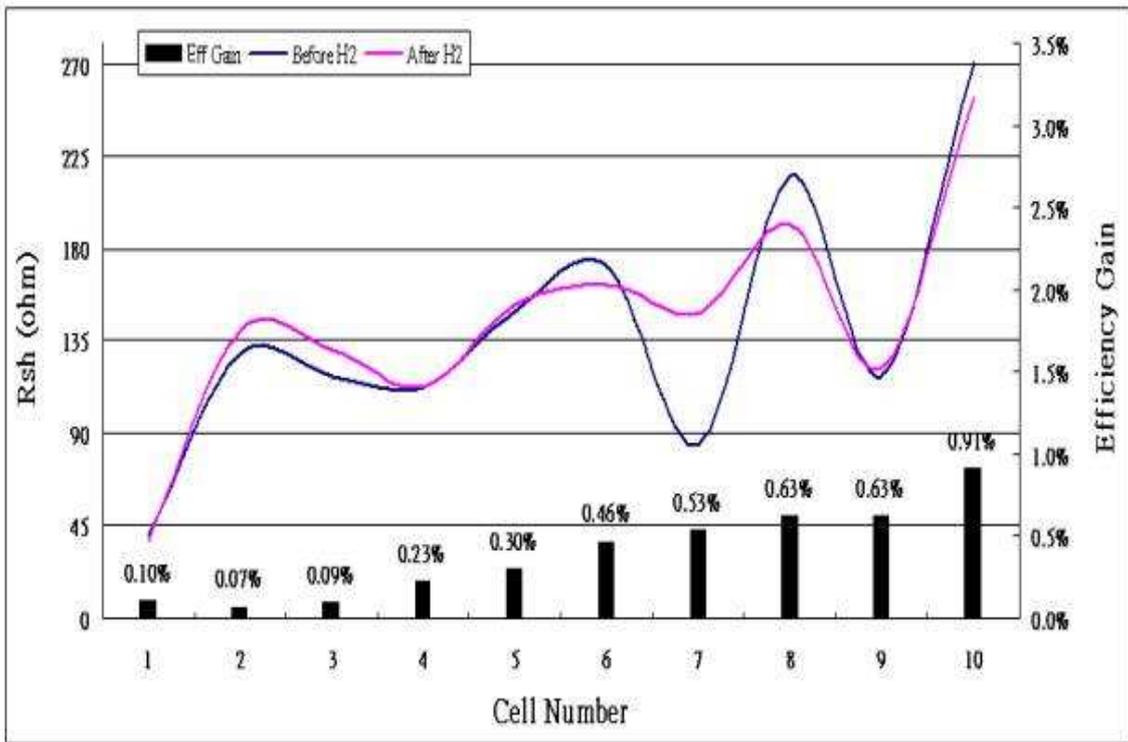


圖4-25: 不同串聯電阻太陽能電池分流電阻 Rsh 改善情況

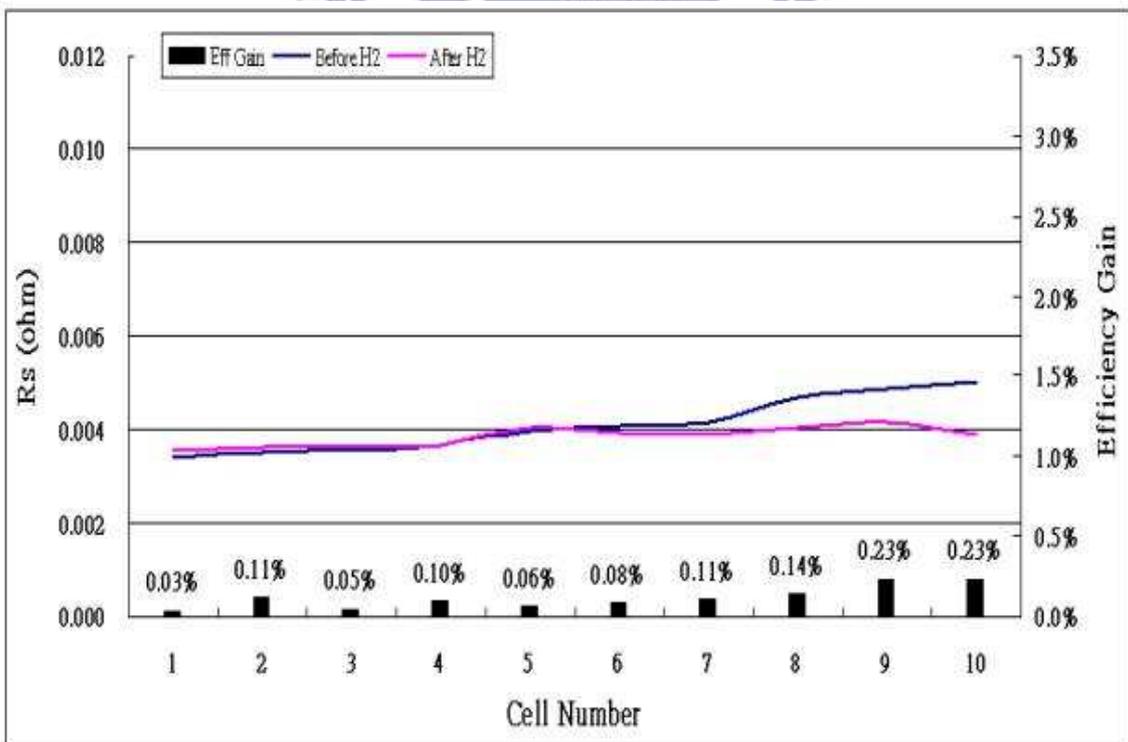


圖4-26: 不同串聯電阻高效率太陽能電池串聯電阻 Rs 改善情況

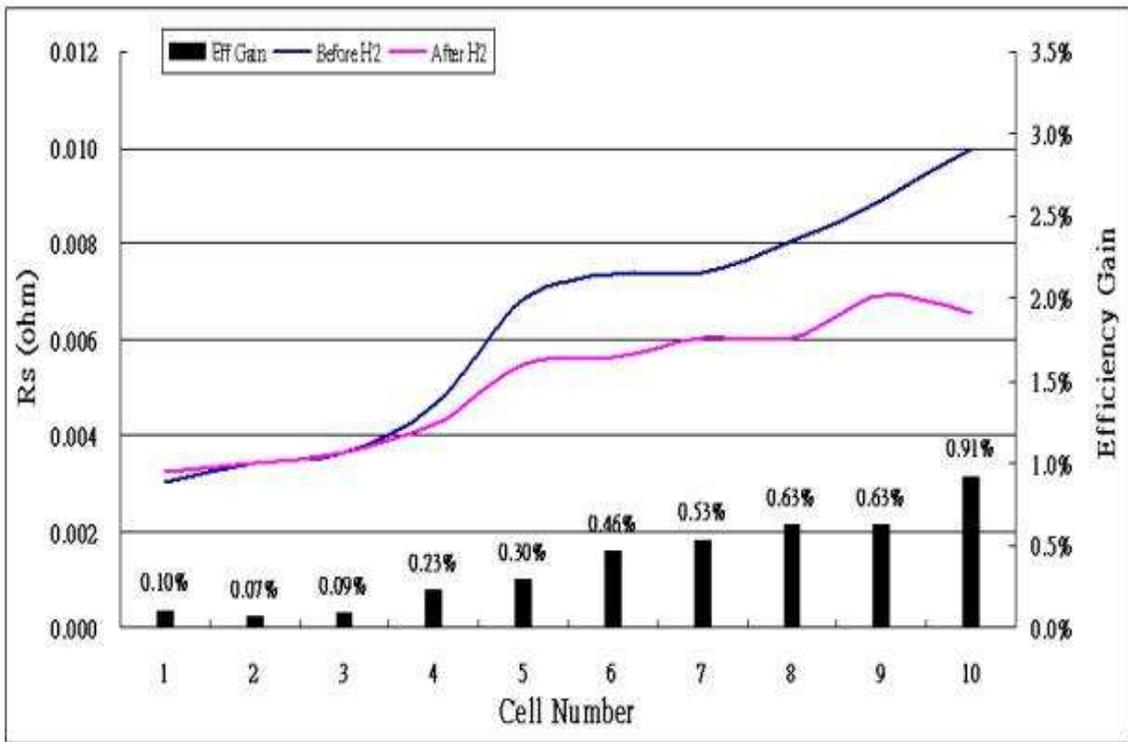


圖 4-27: 不同串聯電阻低效率太陽能電池串聯電阻  $R_s$  改善情況

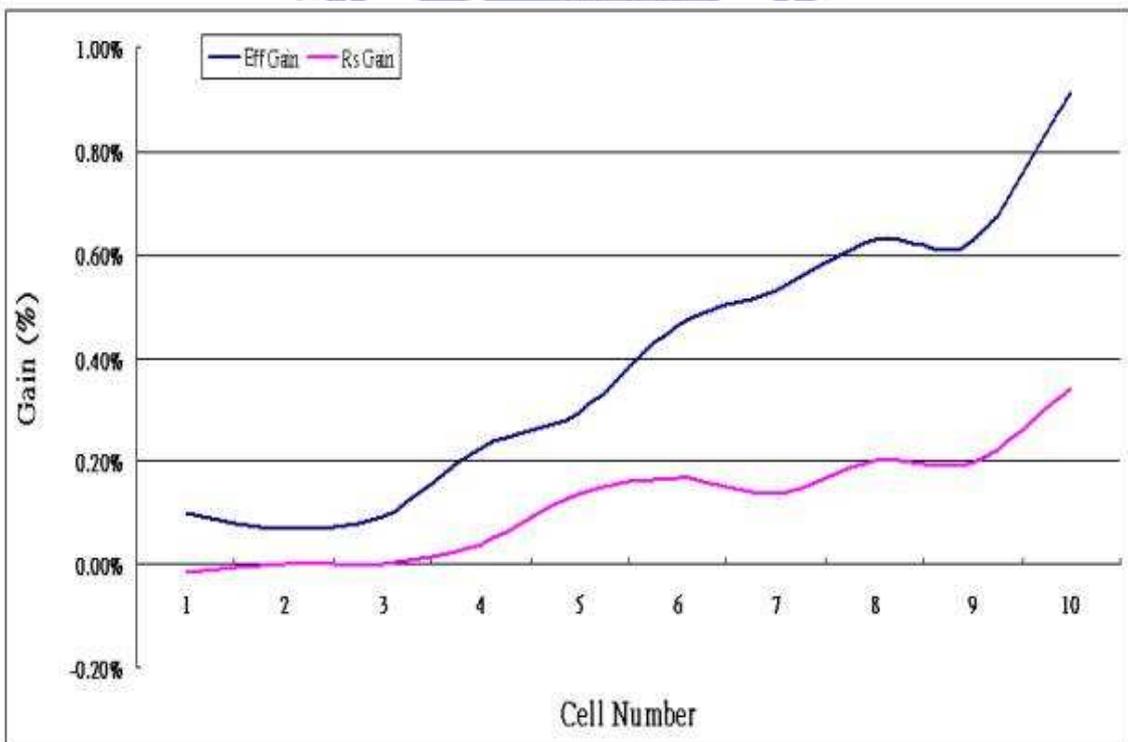


圖4-28: 不同串聯電阻太陽能電池串聯電阻與轉換效率增益曲線

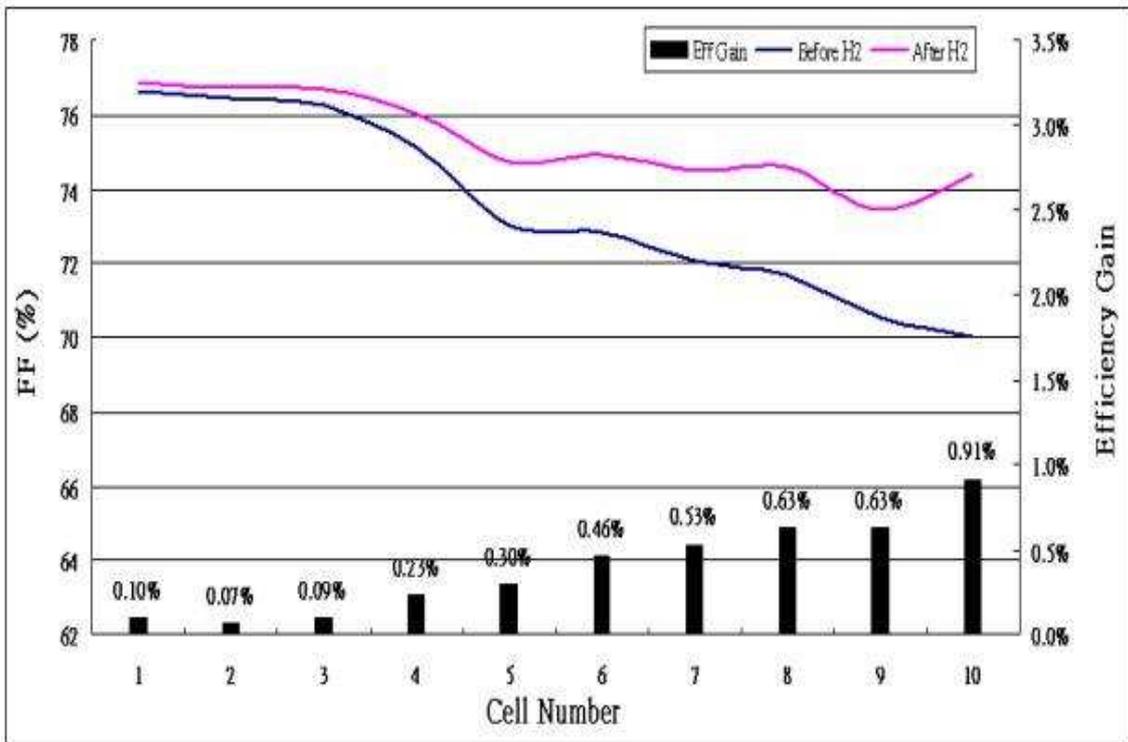


圖4-29: 不同串聯電阻太陽能電池填充係數 FF 改善情況

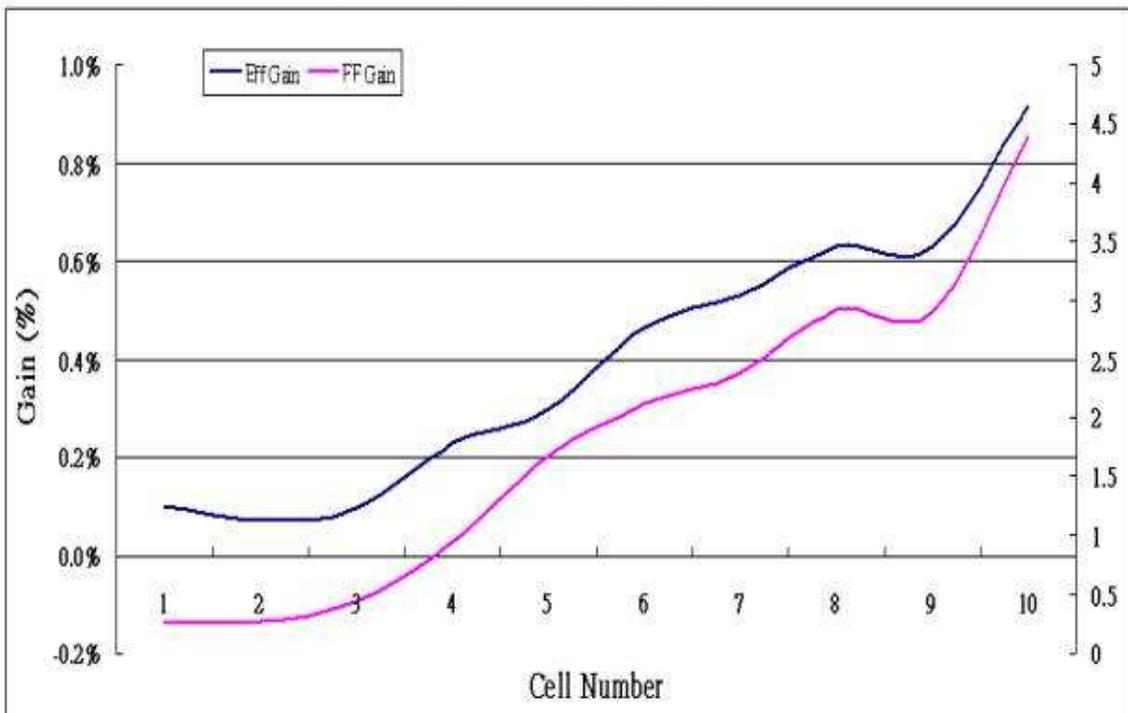


圖 4-30: 不同串聯電阻太陽能電池填充係數與轉換效率增益曲線

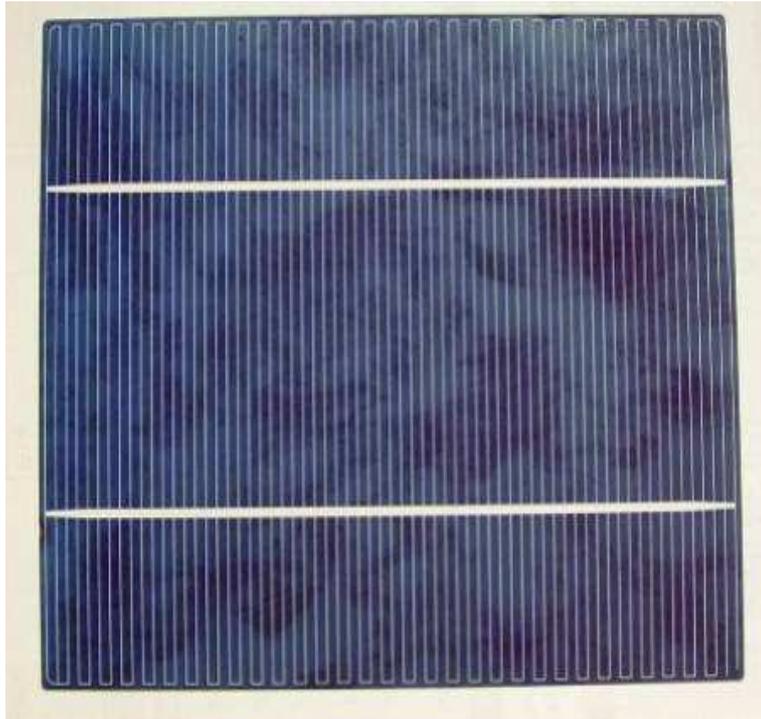


圖4-31：高轉換效率提升的太陽能電池外觀(一)

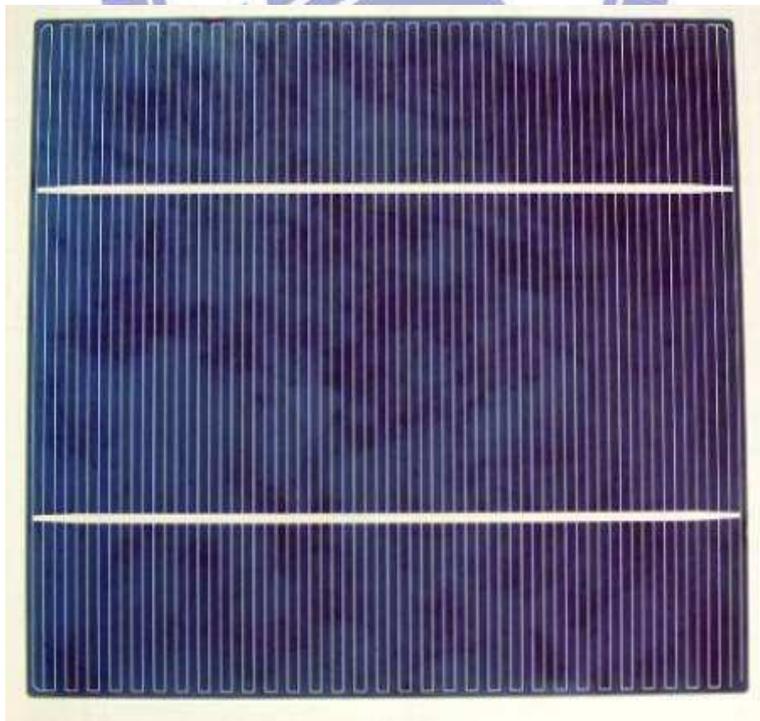


圖4-32：高轉換效率提升的太陽能電池外觀(二)

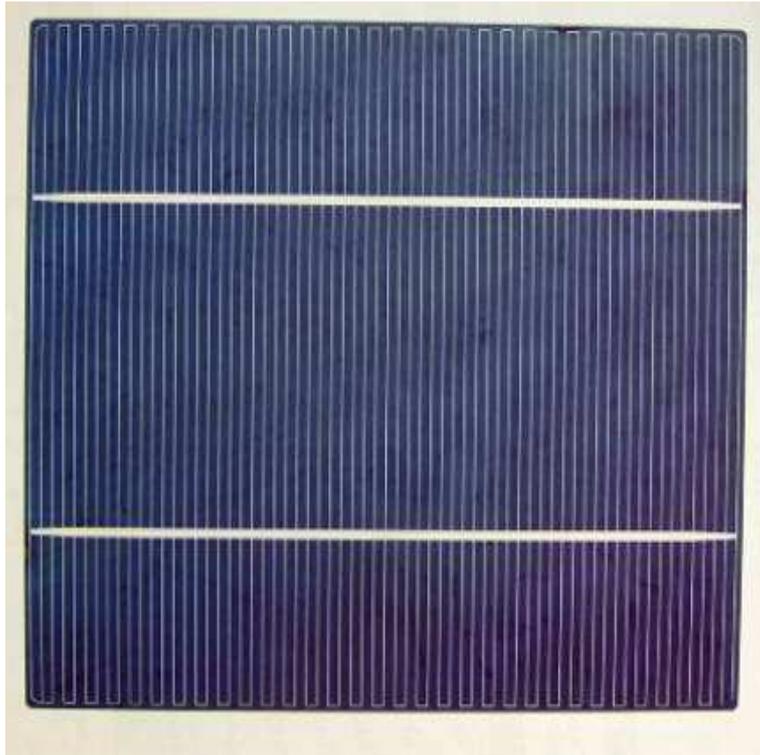


圖4-33：低轉換效率提升的太陽能電池外觀(一)

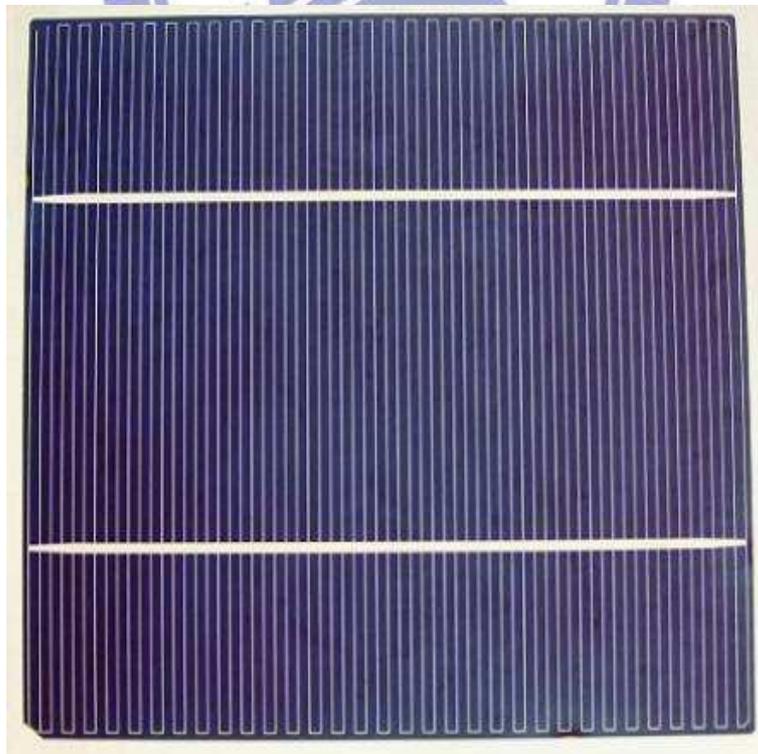


圖4-34：低轉換效率提升的太陽能電池外觀(二)

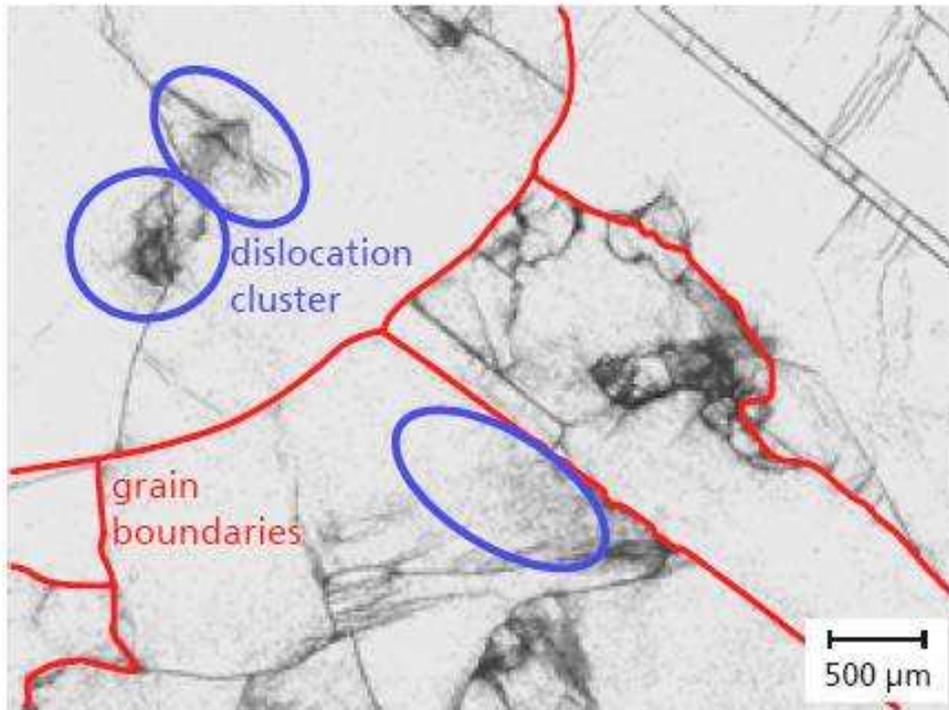


圖4-35：太陽能電池表面晶格[11]

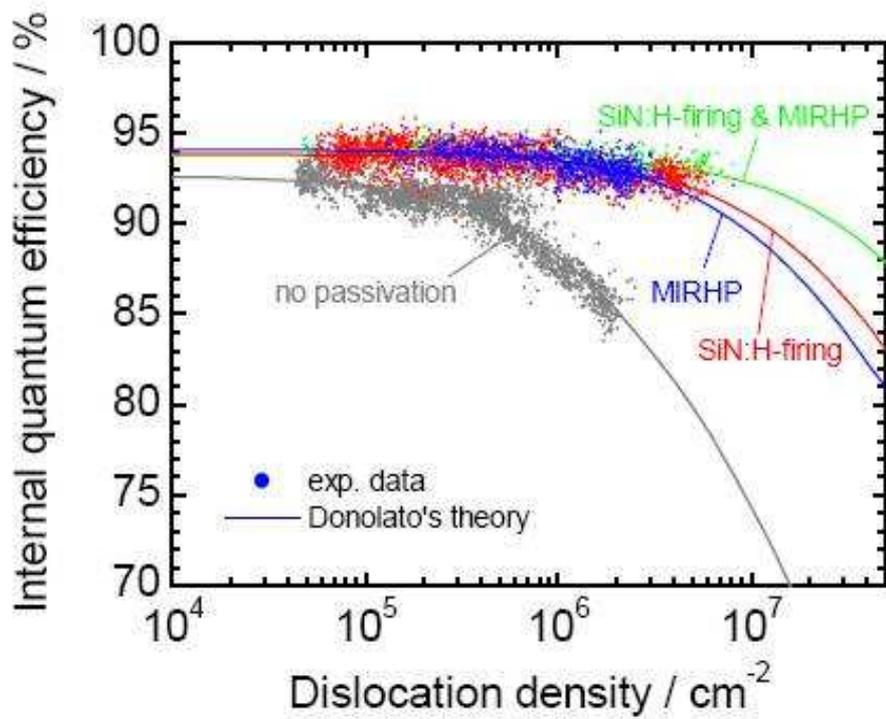


圖 4-36：晶格 Dislocation 密度與內部量子效率(IQE)對應圖[11]

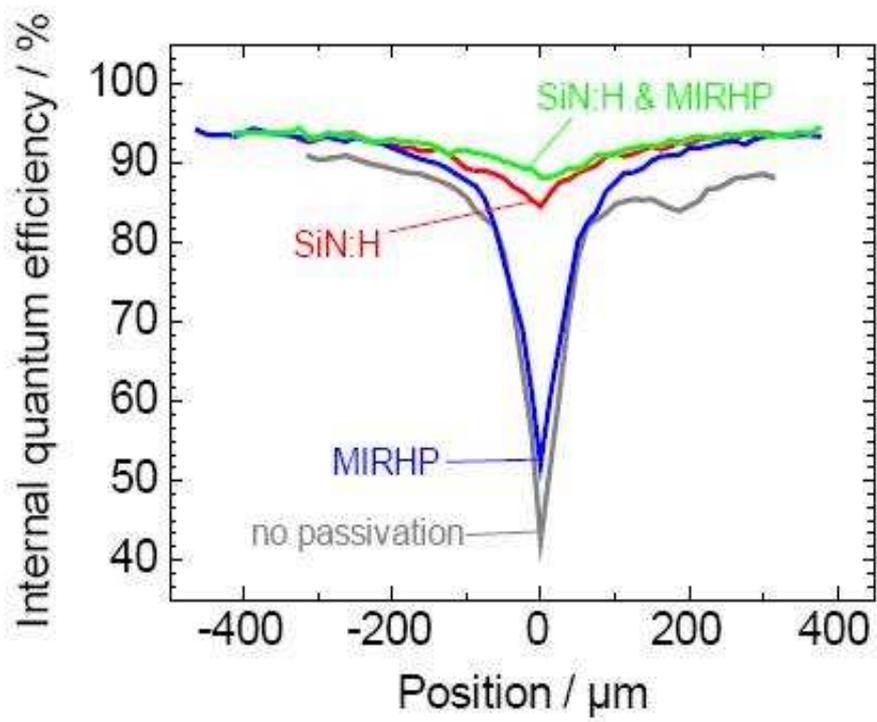


圖4-37: grain boundaries 位置與內部量子效率(IQE)對應圖[11]

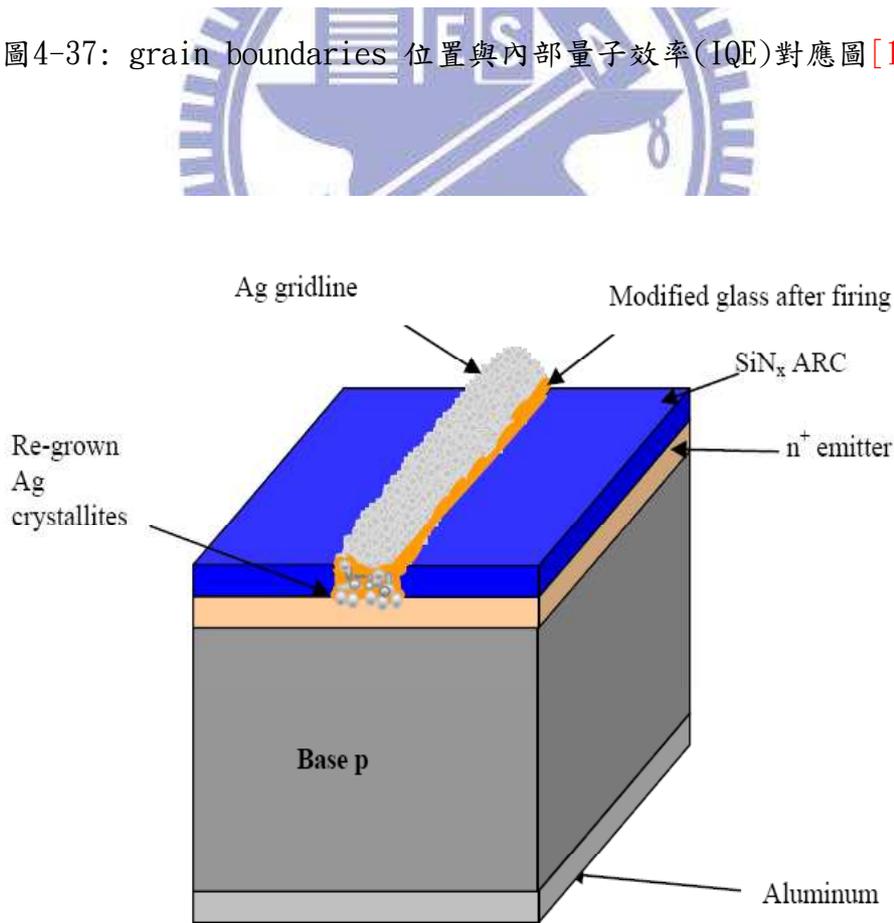


圖4-38: 太陽能電池網版印刷電極結構成分圖[17]

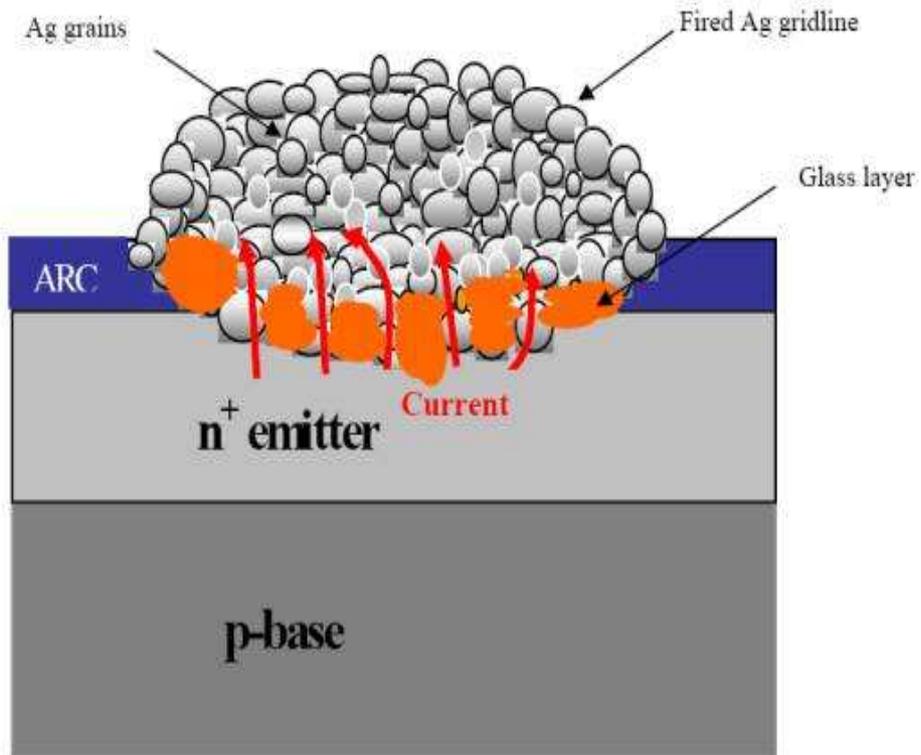


圖4-39：太陽能電池電流移動機制：經由 Ag-Si 直接接觸[17]

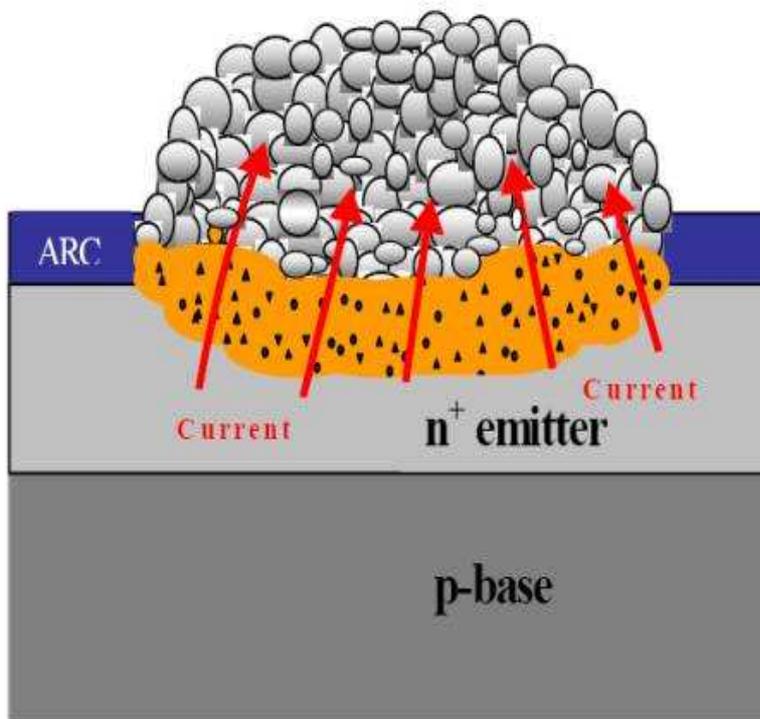


圖4-40：太陽能電池電流移動機制：經由穿隧玻璃層[17]

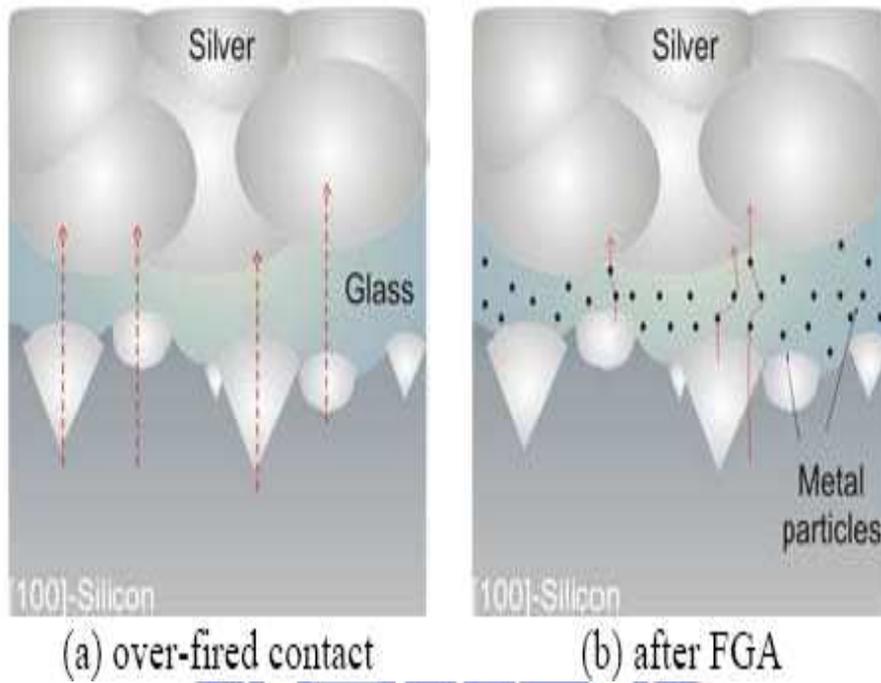


圖4-41：太陽能電池over-fired & FGA 電流移動情況[16]



## 第五章 結論

本實驗是使用氫氣鈍化，藉以提高網印燒結後的多晶太陽能電池的轉換效率，在溫度實驗中， $350^{\circ}\text{C}$  的溫度條件下對太陽能電池的轉換效率改善效果最好。在太陽能電池電性參數的實驗分析中，氫氣鈍化效果對太陽能電池串聯電阻  $R_s$  越大，轉換效率改善的效果則越明顯，實驗結果顯示太陽能電池轉換效率最高可以提升 0.95%，而氫氣鈍化可以幫助太陽能電池轉換效率提高的主要原因，在分析通入氫氣前後的太陽能電池後，我們發現氫氣可以減少太陽能電池串聯電阻和增加填充係數，也因此提升了太陽能電池轉換效率。

探討氫氣鈍化對太陽能電池轉換效率改善的可能原因，我們認為在溫度效應下，氫原子會擴散進入矽材料本身，對於多晶矽本身的晶格缺陷有修補的功能，氫氣可以改善晶格 dislocation cluster 和 grain boundaries，減少晶片表面電子電洞對再結合 (Surface recombination)，因此提高太陽能電池轉換效率，但是實驗電性分析，短路電流  $I_{sc}$  和開路電壓  $V_{oc}$  並沒有隨著轉換效率提高而明顯改善，因此這個理由可能不是改善太陽能電池轉換效率的主要原因。根據實驗電性分析，氫氣鈍化後太陽能電池串聯電阻減少和填充係數增加，因此我們認為氫氣會影響正銀與矽半導體之間的電流移動，減少玻璃層的金屬氧化物，增加電流穿隧機率，造成串聯電阻減

少和填充係數增加，提升了太陽能電池的轉換效率，這個理由才是氫氣鈍化改善太陽能電池轉換效率的真正主要原因。

## 5-1 未來方向

本實驗過程中，只徵對實驗的溫度作控制分析，但是並沒有徵對氫氣比例的作調變分析，因此氫氣通入量比例與太陽能電池改善關係可以成為未來實驗的方向。另外，本實驗是徵對網印燒結後的太陽能電池成品作氫氣鈍化，我們也可以徵對 PECVD 後的太陽能電池作氫氣鈍化實驗，甚至比較 PECVD 後和網印後的太陽能電池氫氣鈍化的結果作為未來實驗方向。



## 參考文獻

- [1] Mark LaPedus, “U.S. lags in top 10 solar markets”, EETimes News & Analysis (2009/3/24).
- [2] 胥嘉政, “2009年太陽能產業展望”, 拓璞產業研究所(2008/11/12).
- [3] 王啟秀, 孔祥科, 左玉婷, “全球能源產業趨勢研究—以台灣太陽能光電產業為例”, 中華管理評論國際學報 第11卷 第3期 (2008/8).
- [4] 劉智生, 洪儒生, “太陽能電池的高效率化”, 科學發展 第439期 (2009).
- [5] S. Ashok, “Research in Hydrogen Passivation of Defects and Impurities in Silicon”, NREL Final Subcontract Report 2 May 2000–2 July 2003.
- [6] S. Lindekugel, H. Lautenschlager, T. Ruof, S. Reber, “Plasma Hydrogen Passivation For Crystalline Silicon Thin-Films”, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (2008).
- [7] 蔡進譯著, “超高效率太陽電池-從愛因斯坦的光電效應談起”, 物理雙月刊廿七卷五期 (2005).
- [8] A.J.R. de Kock, S.D. Ferris, L.C. Kimerling, H.J. Leamy, “Investigation of effects and striations in as-grown Si crystals by SEM using Schottky diodes,” Appl. Phys. Lett., vol. 27, pp. 313-315, 1975.
- [9] C.H. Seager, D.S. Ginley, “Passivation of grain boundaries in polycrystalline silicon,” Appl. Phys. Lett., vol. 34, pp.337-340, 1979.
- [10] C. Dube, J.I. Hanoka, D.B. Sandstrom, “Hydrogen diffusion along grain boundaries in silicon ribbon,” Appl. Phys. Lett., vol. 44, pp. 425-427.
- [11] M. Rinio<sup>1</sup>, M. Kaes<sup>2</sup>, G. Hahn<sup>2</sup>, D. Borchert, “Hydrogen Passivation of Extended Defects in Multicrystalline Silicon Solar Cells”, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (2006).
- [12] B. Soporì et al, “Fundamental mechanisms in the fire-through contact metallization of Si solar cells: A review,” 17th Workshop on Crystalline Si Solar Cells and Modules: Materials and Processes (2007) Vali, CO.
- [13] G. Schubert et al, “Physical Understanding of printed thick-film front contacts of crystalline Si solar cells – Review of existing models and recent developments,” Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) 3399-3406.
- [14] K. Firor, S. J. Hogan, J. M. Barrett, and R. T. Coyle, “Series Resistance Associated with Thick-Film Contacts to Solar Cells” Proceedings of the 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1982, pp. 824-827.
- [15] T. Nakajima, A. Kawakami, and A. Tada, “Ohmic Contact of Conductive Ag Paste to Silicon Solar Cells,” International Journal of Hybrid Microelectronics, Vol. 6, 1983, pp. 580-586.

- [16] G. Schubert et al, “Investigations on the mechanism behind the beneficial effect of a forming gas anneal on solar cells with silver thick film contacts,” Proc. 21th European PVSC (2006) 1460-1465.
- [17] Mohamed M. Hilali, “ Understanding and Development of Manufacture Screen-printed Contacts on High Sheet-Resistance Emitters For Low-Cost Silicon Solar Cells “ , Georgia Institute of Technology ( 2005/8).
- [18] M. Stavola, “Research on the Hydrogen Passivation of Defects and Impurities in Si Relevant to Crystalline Si Solar Cell Materials “ , Lehigh University (2003/9).

