

國立臺灣大學工學院化學工程學系

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

金屬離子輔助蝕刻法製備奈米線陣列在 N 型矽晶

太陽能電池之應用

Fabrication of Nanowire Array by Metal-Assisted
Etching and Application on N-type Rear-Emitter Silicon
Solar Cell

周力行

Li-Hsing Chou

指導教授：藍崇文 博士

Advisor: Chung-Wen Lan, Ph.D.

中華民國 101 年 7 月

July 2012

中文摘要

在太陽能電池製作過程中，影響效率的主要因素有短路電流(Short-Circuit)損失、開路電壓(Open-Circuit Voltage)損失及填充因子(Fill Factor)損失。其中主要影響電流的方面來自表面反射、電極遮蔽以及材料本身對於太陽光的吸收能力。抗反射層(Anti-Reflection Coating)以及表面結構化(Surface Texturing)可以降低表面反射與提高光電流進而提高效率。

其中次微米表面結構化技術相較於傳統的抗反射層具有優越的寬頻譜抗反射能力，有充分的潛力取代傳統的抗反射鍍膜。N 型結晶矽因其較高的少數載子壽命與金屬雜質容忍能力，被認為是相當有潛力的太陽能電池材料。

本論文嘗試結合兩者利用銀離子於 N 型矽晶片表面進行奈米線陣列的製作，製作完成的奈米線分別測量其表面狀態與反射率。製備好的奈米線直徑約 70 奈米。將製備好的奈米線陣列晶片製作成太陽能電池利用太陽光模擬器以及光譜響應測量系統測量其 IV 特性曲線與光譜響應並嘗試以快速熱氧化處理進行鈍化效果的比較。且利用不同蝕刻時間的奈米線電池研究奈米線長度對於效率的影響，最後利用多晶矽製作奈米線電池而最佳的轉換效率可達 10%。

Abstract

In the process of solar cell fabrication, the factors of efficiency losses are Short-Circuit losses, Open-Circuit Voltage losses and Fill Factor losses. The Short-Circuit losses combined Reflection losses, Shading losses and absorption losses, Anti-Reflection Coating and Surface Texturing which can reduce the reflection losses to improve the efficiency.

Compare with traditional Anti-Reflection Coating, Deep Sub-micron Surface Texturing has potential to replace the former due to its ability of Broad-banded low reflectance. N-type crystalline silicon is recently attracted much attention due to higher minority carrier lifetime and toleration of metallic impurity.

In this thesis, we fabricate the nanowire array on N-type silicon wafer through assisting of silver ions and analyze its morphology and reflectance. The diameter of nanowire is about 60nm. Finally, we fabricate the nanowire array solar cell and measure its IV character by Solar Simulator and Spectral response by Quantum Efficiency measurement device; we also discuss the effect of rapid thermo process for surface passivation and how different length effect on efficiency. Finally, we use multi-crystalline silicon to fabricate nanowire solar cell and reach the best efficiency to 10%.

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
目錄.....	iii
圖目錄.....	v
表目錄.....	vii
第一章 緒論.....	1
1.1 太陽能電池.....	1
1.1.1 前言.....	1
1.1.2 太陽光譜.....	3
1.1.3 太陽能電池基本原理.....	4
1.2 金屬離子輔助蝕刻法.....	7
1.3 P 型與 N 型太陽能電池的比較.....	14
1.4 研究動機.....	17
第二章 實驗方法與實驗器材.....	18
2.1 實驗藥品.....	18
2.2 實驗設備.....	22
2.2.1 製程設備.....	22
2.2.2 量測設備.....	26
2.3 實驗流程.....	29
2.3.1 太陽能電池製作.....	29
2.3.2 奈米線製作.....	31
2.3.3 奈米線太陽能電池的製作.....	32

第三章 研究結果與討論.....	34
3.1 金屬離子輔助蝕刻製作奈米線與其特性之探討.....	34
3.1.1 摻雜類型與濃度對於奈米線的影響.....	34
3.1.2 銀離子濃度對奈米線的影響.....	36
3.1.3 多晶矽基材對奈米線的影響.....	39
3.2 太陽能電池.....	42
3.3 奈米線太陽能電池.....	45
3.3.1 單晶矽奈米線太陽能電池.....	45
3.3.2 鈍化處理.....	49
3.3.3 不同蝕刻長度的影響.....	51
3.3.4 多晶矽奈米線太陽能電池.....	54
第四章 結論.....	56
參考文獻.....	57



圖目錄

圖 1-1 太陽光譜圖.....	3
圖 1-2 經過酸蝕刻的多晶矽表面.....	9
圖 1-3 經過鹼蝕刻的單晶矽表面.....	10
圖 1-4 金屬離子輔助反應蝕刻的機制.....	11
圖 1-5 不同晶向基材的奈米線.....	12
圖 1-6 兩種主要奈米線電池的結構.....	13
圖 1-7 鐵雜質對於 P 型與 N 型矽晶生命週期的影響.....	14
圖 1-8 比較 P 型與 N 型矽晶在複合速率的差異.....	15
圖 1-9 一般 N 型背鋁射極太陽能電池之結構.....	16
圖 1-10 一般商業製程的時間分配.....	17
圖 2-1 雷射切割機.....	22
圖 2-2 超純水製造機.....	22
圖 2-3 超音波振盪器.....	23
圖 2-4 攪拌/加熱盤.....	23
圖 2-5 旋轉塗佈機.....	24
圖 2-6 真空烘箱.....	24
圖 2-7 紅外線快速爐.....	25
圖 2-8 射頻磁控濺鍍設備.....	25
圖 2-9 管狀高溫爐.....	26
圖 2-10 掃描式電子顯微鏡.....	26
圖 2-11 少數載子壽命/開路電壓測量系統.....	27
圖 2-12 四點探針.....	27
圖 2-13 太陽光模擬器.....	28
圖 2-14 量子效率量測系統.....	28
圖 2-15 太陽能電池的製程簡圖.....	30
圖 2-16 奈米線陣列的製程簡圖.....	31
圖 2-17 奈米線太陽能電池的製程簡圖.....	32

圖 3-1 一步法不同摻質與摻雜程度的奈米線陣列.....	34
圖 3-2 兩步法不同摻雜程度的奈米線陣列.....	35
圖 3-3 不同硝酸銀濃度對於沉積的影響.....	36
圖 3-4 不同硝酸銀濃度對於蝕刻的影響.....	37
圖 3-5 蝕刻後的奈米線之橫截面與正面.....	38
圖 3-6 奈米線的蝕刻率.....	38
圖 3-7 多晶矽奈米線與其晶向分析之對照圖.....	39
圖 3-8 多晶矽奈米線與缺陷蝕刻和晶向分析之對照.....	40
圖 3-9 晶界分析對照和 SEM 分析.....	41
圖 3-10 蝕刻後的 $\Sigma 3$ 晶界.....	41
圖 3-11 ITO 與 SiN_x 作為抗反射層時的比較.....	42
圖 3-12 p 型和 n 型單晶矽與 p 型多晶矽太陽能電池之電流密度-電壓曲線.....	43
圖 3-13 p 型和 n 型單晶矽與 p 型多晶矽太陽能電池之光譜響應.....	44
圖 3-14 磷玻璃於不同蝕刻時間的奈米線上的附著情形.....	45
圖 3-15 奈米線電池結構圖.....	46
圖 3-16 p 型與 n 型奈米線太陽能電池之電流密度-電壓曲線.....	47
圖 3-17 p 型與 n 型奈米線太陽能電池之光譜響應.....	47
圖 3-18 鈍化與未鈍化奈米線太陽能電池之電流密度-電壓曲線.....	49
圖 3-19 鈍化與未鈍化奈米線太陽能電池之光譜響應.....	50
圖 3-20 不同蝕刻時間對反射率的影響.....	51
圖 3-21 文獻中對於不同長度奈米線的反射率比較.....	51
圖 3-22 不同蝕刻時間的電流密度-電壓曲線.....	52
圖 3-23 不同蝕刻時間對光譜響應的影響.....	53
圖 3-24 多晶矽與單晶矽奈米線太陽能電池之電流密度-電壓曲線的比較.....	54
圖 3-25 多晶矽與單晶矽奈米線太陽能電池的光譜響應.....	55
圖 3-26 多晶矽奈米線(a)與單晶矽奈米線(b)正面電極的燒結情形之比較.....	55

表目錄

表 1-1 各式太陽能電池之轉換效率.....	2
表 1-2 常見半導體材料之能隙.....	4
表 1-3 各種抗反射材料的折射率.....	8
表 3-1 以 ITO 與 SiN _x 作為不同抗反射層的電性參數.....	43
表 3-2 p 型和 n 型單晶矽與 p 型多晶矽太陽能電池之電性參數.....	44
表 3-3 p 型與 n 型奈米線太陽能電池之電性參數.....	48
表 3-4 加入鈍化處理的奈米線太陽能電池之電性參數.....	50
表 3-5 不同蝕刻時間之電性參數.....	53
表 3-6 多晶矽與單晶矽奈米線太陽能電池之電性參數比較.....	55



第一章 緒論

1.1 太陽能電池

1.1.1 前言

能源是人類生活不可或缺的資源之一。其中石油與煤炭此類石化能源自工業革命起就一直作為主要的能源來源，隨著此類不可再生能源的枯竭以及其來源大多分佈於政治不穩定地區的風險，全球的能源使用面臨了嚴峻的挑戰，尋求石化能源的替代品顯得越來越重要。其中核能在 20 世紀時曾經看起來是我們的解答，但在 2011 年的福島危機下被全球打了回票。其他的替代來源有風力、水力、地熱與太陽能等，其中太陽能發電因為建置成本較低、使用上的長效性以及不受特定地域的限制的幾個優點而最受到矚目。

太陽能電池是利用半導體藉由光電效應將太陽光轉換為電能的設施。西元 1839 年法國物理學家 Becquerel 在實驗時發現金屬照光後有導電性上升的現象，而後此現象由 Einstein 解釋並命名為光電效應並獲得 1921 年諾貝爾獎。1954 年貝爾實驗室製作出第一個矽太陽能電池，其效率為 6% [1]。爾後經過一甲子的研發與改進，現在的矽太陽能電池在 AM1.5G，25° C 的測試條件下，最高可以達到 25% 的效率。其餘材料與結構的轉換效率可以參考表 1-1。

材料	面積(cm ²)	電池效率(%)	提出者
單晶矽	4.00	25.0±0.5	UNSW
多晶矽	1.002	20.4±0.5	FhG-ISE
GaAs	0.9944	28.3±0.8	Alta devices
CIGS	0.996	19.6±0.6	NREL
CdTe	1.032	16.7±0.5	NREL
非晶矽	1.036	10.1±0.3	Oerlikon Solar Lab, Neuchate
染料敏化	1.007	11.0±0.3	Sharp
有機物	1.021	10.0±0.3	Mitsubishi Chemical
多界面堆疊型	30.17	34.1±1.2	AZUR

表 1-1 各式太陽能電池之轉換效率[2]



1.1.2 太陽光譜

太陽基本上是一個中心不斷進行核融合反應的球體，其中產生的能量以各種不同波長的輻射發散出去，其入射強度為 1353 W/m^2 ，此數值也被定義為太陽常數 (solar constant) 與大氣質量 0 (Air Mass 0, AM0) 其圖形大致符合 5770K 的黑體輻射。詳細的資訊可以參考圖 1-1 的太陽光譜圖。

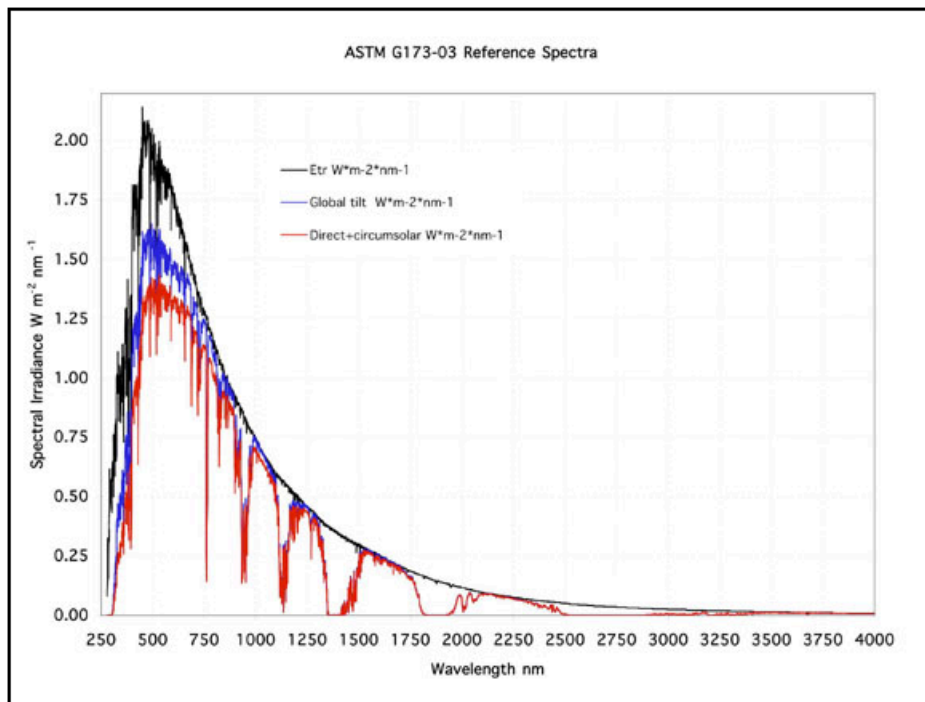


圖 1-1 太陽光譜圖[3]

然而約有 30% 的能量因大氣的作用而無法傳遞致地表。大氣本身會吸收部分光能，此外大氣中的氣體分子與其中所含的粉塵亦會散射陽光導致損失。由於入射路徑與太陽光能的高相關性，所以定義大氣質量 (Air mass) 作為參考，其定義如下：

$$\text{Air Mass} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1)$$

AM0 即代表在地球大氣在地球大氣層外的太陽光譜；AM1 代表太陽在天頂時地球表面的太陽光譜；AM1.5 則是太陽與地面太陽與地面夾 45° 角時的太陽光譜，其入射強度約為 844 W/m^2 。

1.1.3 太陽能電池基本原理

當一個半導體材料受到光照射時，當光子能量高於材料能隙時，則輸出一個電荷的功率並將多餘的能量以熱能發散，反之則不貢獻功率輸出。因此僅考慮光電流的情況下，我們在選擇材料的時候應儘量選擇較低能隙的材料。表 1-2 為常見半導體材料之能隙。

材料	Si	Ge	GaAs	GaP	InP
$E_g(\text{eV})$ ($T=300\text{K}$)	1.12	0.67	1.4	2.2	1.3

表 1-2 常見半導體材料之能隙[4]

太陽能電池基本上是一個或數個 PN 接面二極體結合而成。為了推導太陽能電池的特性時，我們通常假設太陽能電池為理想二極體，其電流電壓特性可由下式表示[5]

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (2)$$

其中 I 為總電流，是暗電流與光電流之和。 I_L 為光電流， I_S 為飽和電流， q 為電子電量， V 為電壓， k 為波茲曼常數， T 為絕對溫度。當 $V=0$ 時， $I=I_L$ ，此時所得到的最大電流被稱為短路電流(Short-Circuit Current, I_{sc})。如果我們將(2)式重新安排，並假設 $I=0$ 則可得到開路電壓(Open-Circuit Voltage, V_{oc})。

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_S} + 1\right) \approx \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_S}\right) \quad (3)$$

但因為飽和電流隨著能隙成指數遞增[4]，因此選用較高能隙的材料，則可獲得較高的開路電壓。(2)式是太陽能電池理想的電流電壓行為，實際的太陽能電池會因為非理想的效應而降低其效能。這些非理想的效應首先有來自於半導體或電極本身的電阻以及半導體與金屬的非理想歐姆接觸所產生的接觸電阻，以上效應會以串聯電阻(Series Resistance, R_s)的型式表示。另外元件本身的漏電流(leak current)所引起的效應，會以並聯電阻(Shunting Resistance, R_{sh})表示。考慮以上效應，則(2)式可被修正如下[4]：

$$\ln\left(\frac{I + I_L}{I_s} - \frac{V - IR_s}{I_s R_{sh}} + 1\right) = \frac{q}{kT}(V - IR_s) \quad (4)$$

其次，由於材料內部的金屬雜質(metal impurity)與晶體表面的懸鍵(dangling bond)所引起的缺陷能階(defect level)導致空乏區(depletion region)內產生復合電流(recombination current)，可由下式表示[4]：

$$I_{re} = I'_s \left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (5)$$

將(2)式引入復合電流的概念後可得下式：

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I'_s \left[\exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (6)$$

上式亦可表現為以下形式：

$$I = I_s'' \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (7)$$

其中 n 代表二極體理想因子(ideality factor)，其值通常在 1(擴散電流主導)到 2(復合電流主導)之間。藉由選擇適當的負載，太陽能電池可以取出 70~80%的 I_{sc} 與 V_{oc} 乘積，由太陽能電池特性曲線中的最大矩形面積則最大功率輸出 P_{max} ，則可找出相對應的最大操作電流 I_{max} 與最大操作電壓 V_{max} 。因此可以定義填充因子(Fill Factor)如下：

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (8)$$

太陽能電池的轉換效率被定義為入射功率 P_{in} 與最大輸出功率 P_{max} 的比值，但太陽能電池的測試有一定的規定[6]與方法[7]，目前商業量產的矽晶太陽能電池其轉換效率大多介於 16~20%。


$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = I_{sc} \times V_{oc} \times FF \quad (9)$$

1.2 金屬離子輔助蝕刻法

矽的表面反射達 30%，如何降低表面反射增加光的吸收變得相當重要。目前是以抗反射鍍膜(Anti-Reflection Coating)以及蝕刻(etching)/表面結構化(Textured)作為降低表面反射的手段。

抗反射層主要是利用表面的鍍膜將入射光以駐波的形式留在表面，達到抗反射的效果。

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\theta}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\theta} \quad (10)$$

反射率定義如下：

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (11)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (12)$$

其中

$$\theta = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda} \quad (13)$$

當 $n_1 d_1 = \lambda_0/4$ ，R 會有最小值如下：

$$R_{\min} = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (14)$$

由於矽晶太陽能電池的吸收範圍約為波長 300 至 1100 奈米的光，則適當的抗反射層厚度約為 40~140 奈米，目前市面上的太陽能電池其抗反射層厚度約為 70~90 奈米。又因矽的折射率約為 3.8，則最理想的抗反射材料之折射率為 1.9，但通常矽太陽能電池封裝於玻璃內($n_0=1.5$)，則材料的選用以折射率為 2.3 的材料較為適當。主要利用的材料之反射率如下：

材料	折射率
氟化鎂	1.3-1.4
二氧化矽	1.4-1.5
氧化鋁	1.8-1.9
一氧化矽	1.8-1.9
氮化矽	~1.9
氧化鈦	~2.3

表 1-3 各種抗反射材料的折射率[8]

蝕刻則是利用物理或化學方式於表面製造另外一種有效降低表面反射的手段。另外矽晶片經過切片研磨等手續後，表面會形成一層損傷層，此時蝕刻作為降低表面損傷與降低反射率的方式是必要的。蝕刻通常採用化學方式，依據不同蝕刻液的配方可分為酸性蝕刻與鹼性蝕刻兩種。

酸性蝕刻是一種均向性(Isotropic)的製程，表示矽晶的各個方向的蝕刻速率一致。通常由不同比率的硝酸與氫氟酸配合其他添加物(如緩衝液)組成。酸蝕刻的主要原理為為硝酸氧化矽晶片表面，而氫氟酸溶解矽氧化物而達到蝕刻的目的。主要的反應方程式可參考下式[9]

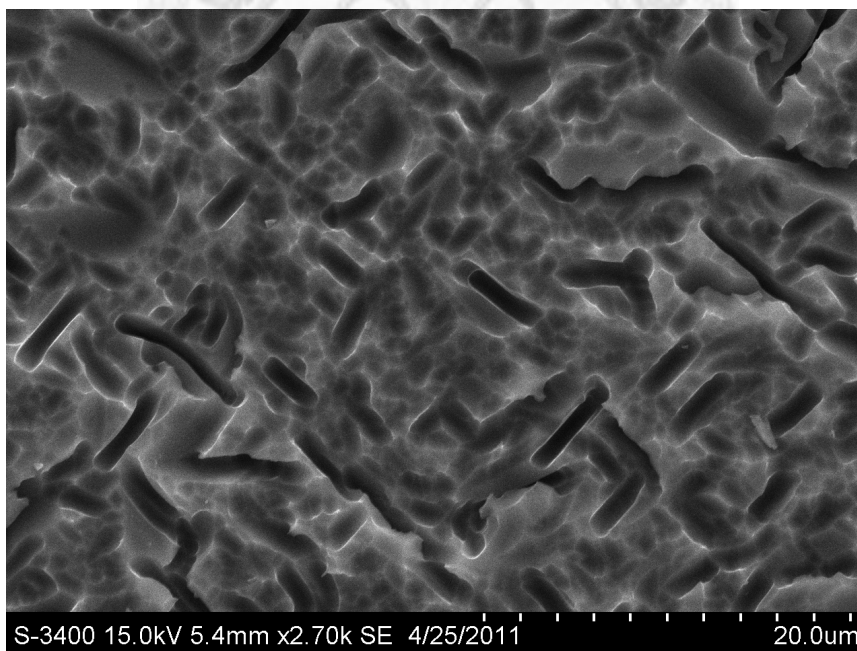
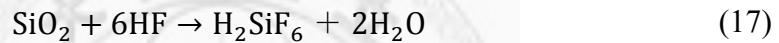
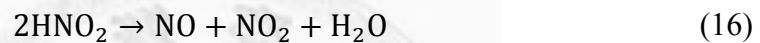
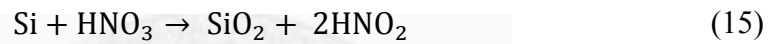


圖 1-2 經過酸蝕刻的多晶矽表面

而鹼性蝕刻則是一種非均向性(anisotropic)的蝕刻，這是因為不同晶向的鍵結數目不同，而(111)方向的鍵結數目最少，所以蝕刻速率不如(100)與(110)。通常以 KOH 或 NaOH 作為主要的 OH⁻ 來源，而主要的反應方程式如下：

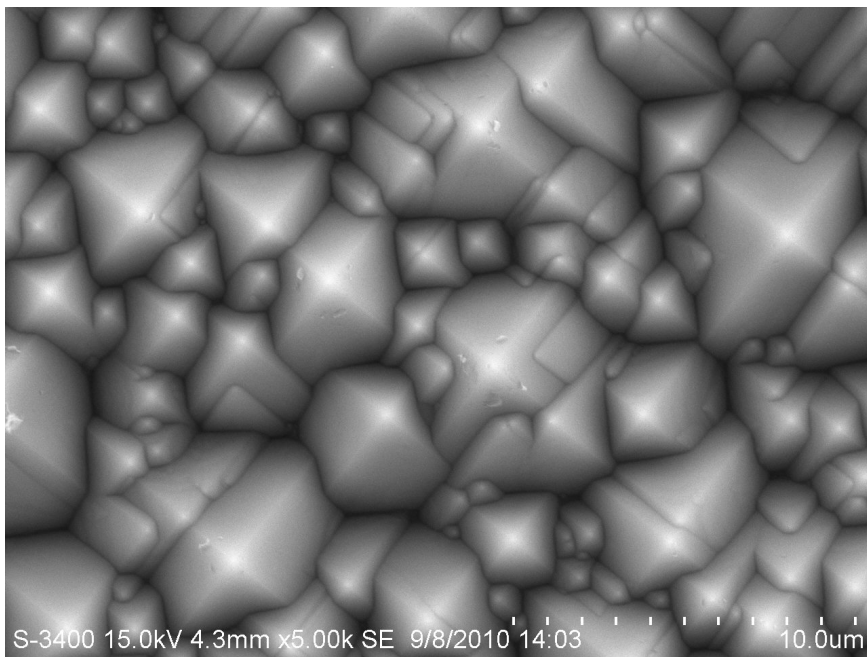
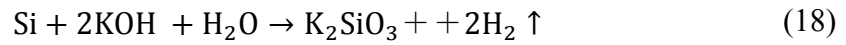


圖 1-3 經過鹼蝕刻的單晶矽表面

而金屬離子輔助蝕刻則算是酸蝕刻的一種，主要由金屬離子於矽晶片表面進行氧化還原反應，然後溶液內的氫氟酸則溶解表面的矽氧化物而達到蝕刻的效果。主要的反應機制可以參考圖1-4，

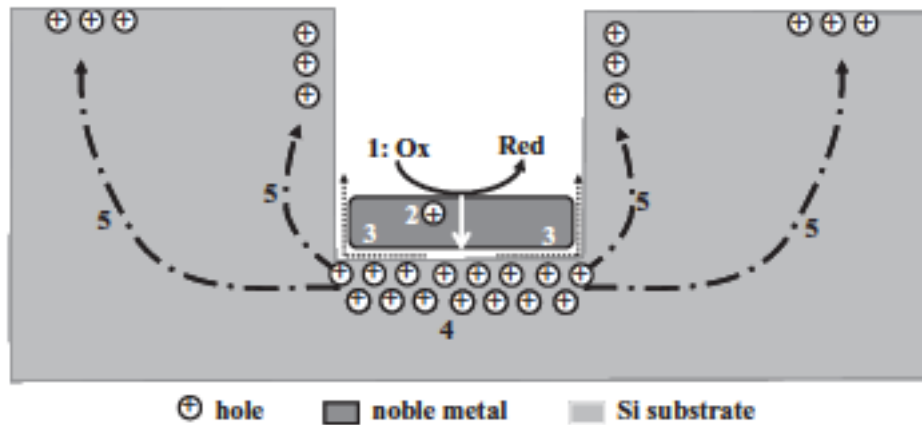


圖1-4 金屬離子輔助反應蝕刻的機制[10]

整個反應可以分為五部分，首先氧化劑會氧化矽晶片表面的金屬，並將電洞注入金屬。接著電洞會經由金屬注入矽，而注入電洞的矽會被氧化而溶解于氫氟酸溶液中。由於金屬與矽接觸部位是電洞濃度較高的部位，使得蝕刻速率高於無金屬接觸的部位而形成奈米線或其他結構。最後，電洞會在矽內擴散導致其他部位也有被蝕刻的現象。

金屬輔助蝕刻法首先於 2000 年由 Li 等人提出，Li 等人利用濺鍍(Sputter)將矽表面鍍上一層金屬作為催化劑，由過氧化氫與氫氟酸的混合溶液進行蝕刻。並得到了奈米尺度的多孔狀與柱狀結構的矽晶片，並探討了金、鉑與金/鈀鍍膜與不同摻雜程度對於蝕刻的影響[11]。之後 Peng 等人利用無電鍍(electroless metal deposition)法將不同金屬沈積於矽晶片上進行蝕刻，並比較其對於蝕刻的效應[12]。目前已有許多文獻探討過各種條件對於蝕刻的影響。如 Chartier 等人提出溫度對於銀沈積的覆蓋率與討論氫氟酸與過氧化氫比例的影響[13]；Benoit-Moez 等人則解釋了銀濃度與氫氟酸濃度對於奈米線蝕刻長度的影響[14]；Chen 等人、Zhang 等人與 Qu 等人則闡釋了基材晶相，摻雜類型與阻值的影響[15-17]，最後 Cheng 等人則研究溫度對蝕刻的影響並給出其動力學數據[18]。

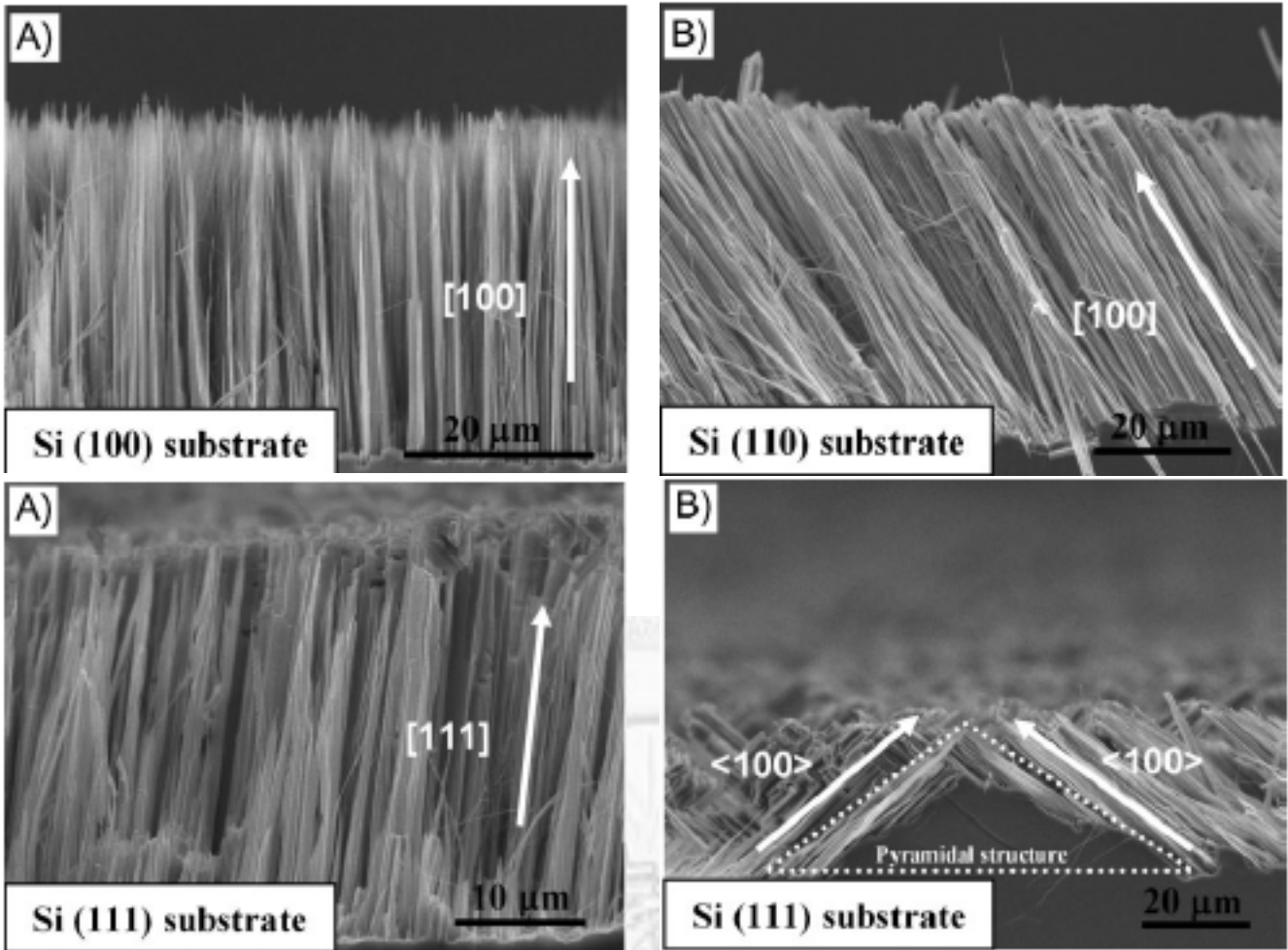


圖1-5 不同晶向基材的奈米線[17]

將奈米線作為抗反射層並利用於太陽能電池則在2005年由Peng等人所提出。Peng等人將奈米線製作於單晶與多晶矽晶片；討論其反射率的差異，並分別得到9.31%與4.71%的轉換效率[19]。另外Garnett等人則是提出了在N型矽晶上製備奈米線陣列並在表面磊晶一層P型矽晶的輻射異質接面結構，但因為接面上載子嚴重複合的關係使得效率僅0.5%[20]。同時Fang等人是在(111)的P型矽晶上製備斜向的奈米線陣列太陽能電池，並指出因改善了電極與奈米結構的接觸而提升了約2%的效率[21]。目前奈米線電池最高效率者則為Toor等人在Yuan等人的基礎上，結合傳統單晶鹼蝕刻與奈米線蝕刻並利用乾氧化方式生長厚度約20奈米的氧化層進行表面鈍化處理，最高可得到17.1%的高效率[22, 23]。而Hsu等人則是成功製作6吋多晶矽奈米線太陽能電池，並利用乾氧化與氮化矽鈍化處理得到16.38%的轉換效率[24]。

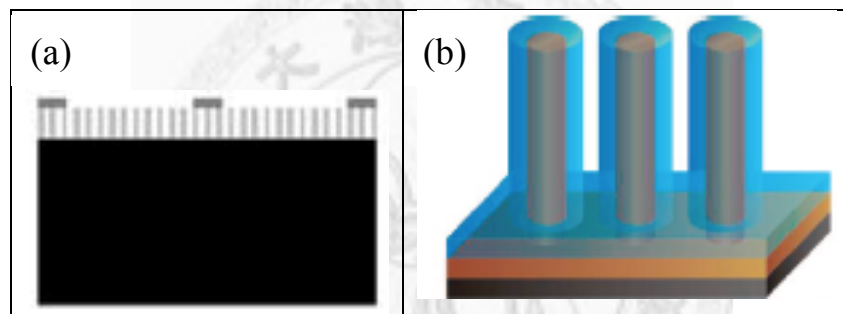


圖1-6 兩種主要奈米線電池的結構[19, 20]

1.3 N型矽晶與N型太陽能電池的優勢

太陽能發電目前尚未普及的原因為發電成本居高不下，為了將太陽能發電普及化，進一步提高效率與降低成本是必要的。由於早期太陽能電池的發展主要是應用於衛星與太空船作為在太空中能量的來源，因P型太陽能電池在抗輻射方面較為優越[25]，導致早期技術發展皆使用P型矽晶作為太陽能電池的基材。因此目前市面上絕大部分的太陽能電池都為P型太陽能電池。但是許多研究顯示P型太陽能電池由於晶體內摻雜的硼容易與其他雜質鍵結，例如常見於多晶矽的鐵硼對(Fe-B pair)[26]與常見於單晶矽的硼氧對(B-O pair)[27]皆會影響少數載子壽命，無法進一步提高效率以降低成本。而N型矽晶因主要摻雜為磷則不會有上述的問題，且因N型矽晶的少數載子為電洞，對於常見的金屬如鐵等因捕捉面積較小而有較高的容忍度。同時N型矽晶較低的載子複合速率同時也較有機會製作出更高效率的太陽能電池。作為高效率矽晶太陽能電池的材料是相當合適的。

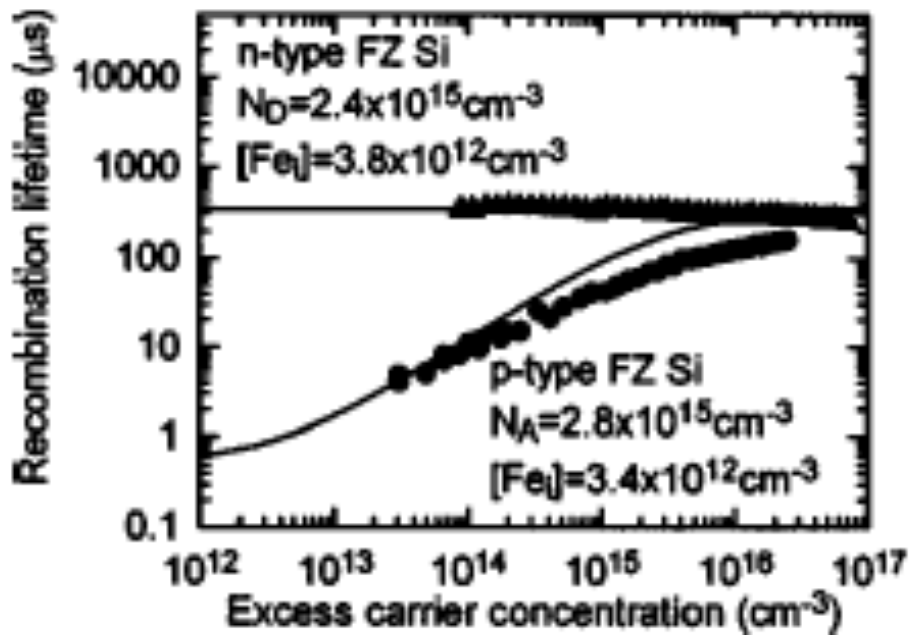


圖 1-7 鐵雜質對於P型與N型矽晶生命週期的影響[28]

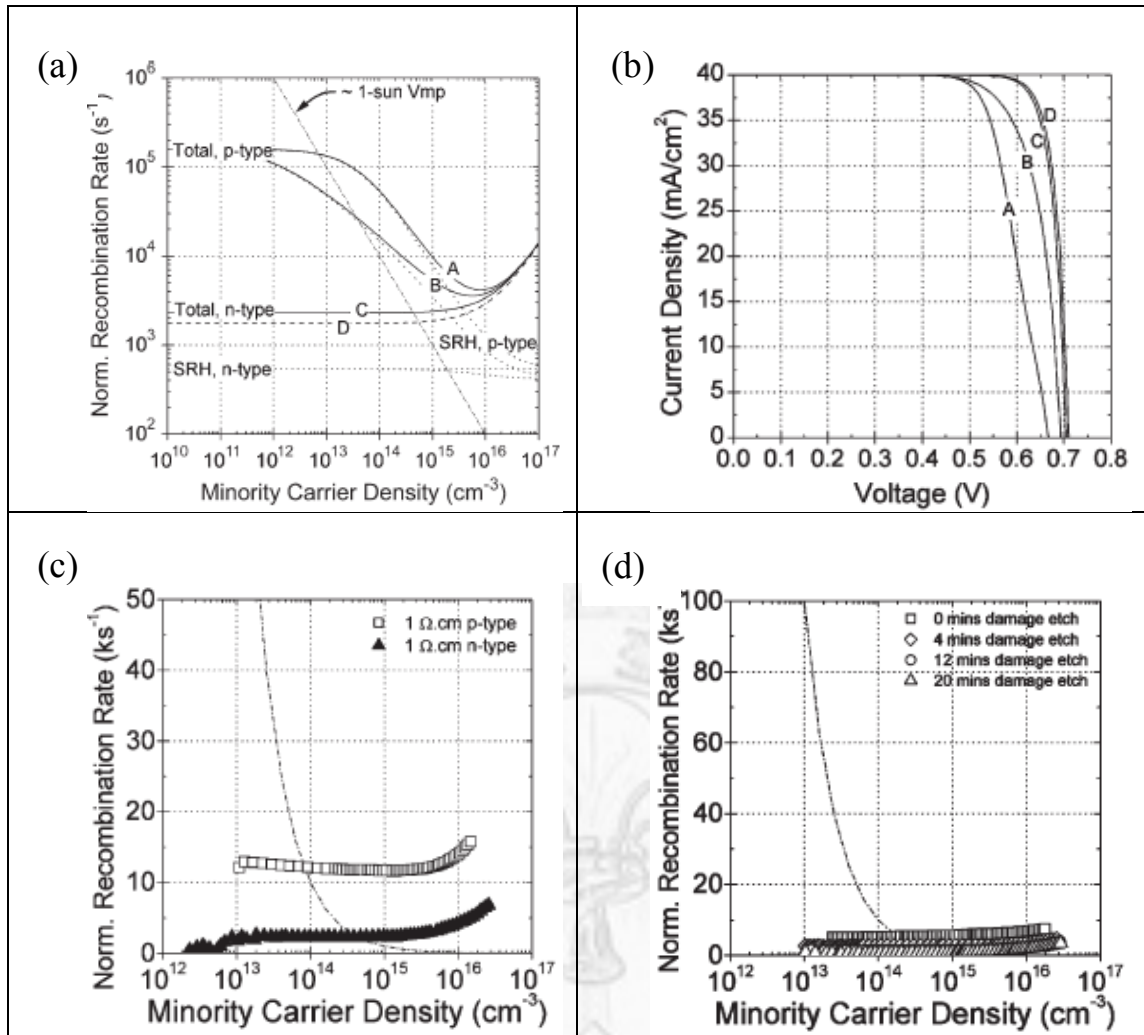


圖 1-8 比較 P 型與 N 型矽晶在複合速率的差異[29]

(a) P 型與 N 型矽晶的複合速率

(b) 複合速率對於電池效率的影響

(c) 表面摻雜程度為片電阻 $100 \Omega/\square$ 下 P 型與 N 型矽晶的複合速率比較

(d) N 型矽晶對於製程缺陷的容忍度

近年來N型太陽能電池重新受到世界各個研究團隊的矚目。傳統的N型太陽能電池利用硼作為P型的摻雜源，但是熱擴散硼需要較高的溫度(通常高於攝氏1000度)與較長的時間，與現有P型太陽能電池製程的整合性較低。1998年Meier等人提出N型背鋁射極(Aluminum rear-emitter)太陽能電池的概念[30]，效率為13.2% (面積：4 cm²，J_{sc}: 31.3 mA/cm², V_{oc}: 599 mV, FF : 0.706)。2001年相同團隊在1998年的基礎上，利用磷擴散製作正表面場(Front Surface Field)，而推出了效率為14.2%的N型背鋁射極太陽能電池並命名為PhosTop[31]。之後Cuevas等人比較了N型多晶矽，CZ單晶矽與FZ單晶矽在背鋁射極太陽能電池的異同。其中N型多晶矽達到了15%的效率，CZ單晶矽更達到了15.8%[32]。而Ebong等人利用快速熱處理(Rapid Thermo Process)進行正面場的製作並比較了不同晶向的N型單晶矽在效率上的不同，從<100>的15.1%到<111>的15.4%不等[33]。Schmiga等人則是利用N型CZ單晶並比較不同製程對於效率的影響。其中利用淺接面技術與蒸鍍正面電極等方式，在小面積(3.9cm²)上達到了18.9%的高效率[34]。另外，Mihailetchi等人討論不同阻值的FZ單晶矽對於效率的影響，並且在大面積(156.25cm²)下也得到了17.4%的高效率[35]。而近年來各研究團隊將這方面的研究中心轉往高效率結構以及表面鈍化相關的研究，例如點接觸[36]，全背接觸[37, 38]，氧化鋁與非晶矽作為表面鈍化[39-41]等等。

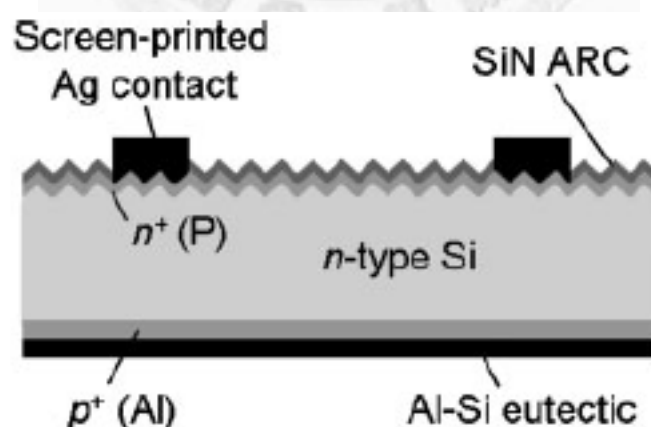


圖 1-9 一般N型背鋁射極太陽能電池之結構

1.4 研究動機

由前面文獻可知，N型太陽能電池有相當的潛力作為高效率與穩定的太陽能電池型式。為了進一步降低成本，利用金屬輔助蝕刻法製備奈米線陣列取代目前的抗反射層鍍膜是可能的方法，但因為其高深寬比(aspect ratio)的特性導致PN結的製作較為困難而導致效率的下降。本論文主要目的是利用N型矽晶較佳的材料特性與背鋁射極(Aluminum rear-emitter)的結構製作快速與低成本的太陽能電池。目前矽晶太陽能電池商業製程的所需時間約三至四小時，其分配情形請參考下圖：

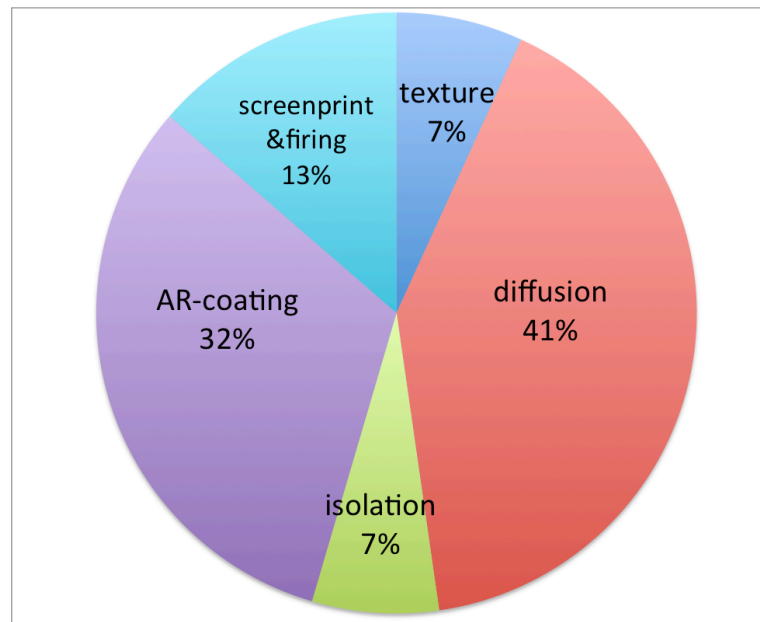


圖 1-10 一般商業製程的時間分配

主要影響製程時間的因素為高溫磷擴散以及抗反射層的製作。本論文利用快速熱處理(Rapid Thermo Process)與金屬離子輔助蝕刻可以大幅降低製程時間至兩小時左右，同時免去抗反射層鍍膜的昂貴機台投資，可進一步降低成本。本論文會同時製作一般的太陽能電池與奈米線太陽能電池並比較其轉換效率，並探討奈米線取代現行製程的可能性。

第二章 實驗方法與實驗器材

2.1 實驗藥品

1. 矽晶片

純度：99.99999%

性質：硼摻雜(P型)/磷摻雜(N型)

電阻率：1-3 Ω -cm(P型)/3-5 Ω -cm(N型)

尺寸：156mm 乘 156mm

厚度：200 μ m

來源：中美矽晶

用途：製作太陽能電池的基材

2. 三氯乙烯

純度：99.5%

分子式： C_2HCl_3

分子量：131.39

熔點： $-86^{\circ}C$

沸點： $87^{\circ}C$

比重：1.45

來源：Arcos Organic

用途：去除晶片表面的有機物

3. 丙酮

純度：99.5%

分子式： C_3H_6O

分子量：58

熔點： $-95^{\circ}C$

沸點： $56^{\circ}C$

比重：0.79

來源：Arcos Organic

用途：去除晶片表面的有機物



4. 乙醇

純度：95%

分子式： C_2H_6O

分子量：46

熔點： $-117^{\circ}C$

沸點： $78^{\circ}C$

比重：0.79

來源：Arcos Organic

用途：去除晶片表面的有機物，清除網版殘餘漿料

5. 硝酸

純度：68-70%

分子式： HNO_3

分子量：63

熔點： $-42^{\circ}C$

沸點： $122^{\circ}C$

比重：1.41

來源：島久製藥

用途：蝕刻，清洗與去除銀粒子



6. 氫氟酸

純度：49-51%

分子式： HF

分子量：20

熔點： $-35^{\circ}C$

沸點： $122^{\circ}C$

比重：1.41

來源：Arcos Organic

用途：蝕刻，清洗與去除原生氧化層

7. 硝酸銀

純度：99.85%

分子式： AgNO_3

分子量：169.87

熔點：212°C

沸點：444°C

比重：4.35

來源：Arcos Organic

用途：蝕刻

8. 雙氧水

純度：35%

分子式： H_2O_2

分子量：34

熔點：-33°C

沸點：108°C

比重：1.14

來源：Arcos Organic

用途：蝕刻

9. 磷玻璃

型號：ACCUSPIN P-8545 SPIN ON DOPANT

性質：含有 3-9% 磷矽酸鹽聚合物溶於以異丙醇為主的醇類溶液

熔點：n/a

沸點：80°C

比重：0.8-0.9

來源：Honeywell International

用途：作為高溫磷擴散時的雜質擴散源



10. ITO 靶材

純度：99.99%

性質：91mol% In_2O_3 與 9mol% SnO_2 的混合物

密度：7.16 g/cm^3

來源：昇美達國際開發

用途：抗反射層製作

11. 鋁膠

型號：108c

性質：以鋁粉與二乙二醇丁醚構成的混合漿料

來源：碩禾電子材料

用途：製作背面電極

12. 銀膠

型號：SOL 9411

性質：以銀粉、玻璃粉與溶劑構成的混合漿料

來源：Heraeus

用途：製作正面電極



2.2 實驗設備

2.2.1 製程設備

1. 雷射切割機

型號：AHL-HP50

規格：最大電流 25 安培，雷射光斑大小約 2um 配有 x-y table 與電腦可依所需圖樣進行自動切割

製造商：奧華激光

用途：切割矽晶片



圖 2-1 雷射切割機

2. 超純水製作系統

型號：PURELAB Prima 7 & Ultra Analytic

規格：出水阻值 18.2 MΩ

製造商：ELGA/UK

用途：提供超純水於製程中使用



圖 2-2 超純水製造機

3. 超音波振盪器

型號：5510R-MT

規格：頻率 40 KHz

製造商：Branson/USA

用途：清洗晶片用



圖 2-3 超音波振盪器

4. 攪拌/加熱盤

型號：PC-420D

規格：最大設定溫度 550°C，最大設定轉速：1150 RPM，可外加溫度探棒進行精確控制

製造商：Corning/USA

用途：攪拌液體與控制蝕刻溫度



圖 2-4 攪拌/加熱盤

5. 旋轉塗佈機

規格：最大轉速 8000RPM，可進行兩段式旋轉。

製造商：汎達科技

用途：將磷玻璃旋轉塗布至矽晶片上



圖 2-5 旋轉塗佈機

6. 真空烘箱

型號：DOV-40

規格：最高設定溫度 200°C

製造商：登盈儀器

用途：去除磷玻璃多餘的溶劑與網印後乾燥表面金屬漿料



圖 2-6 真空烘箱

7.紅外線快速爐

型號：MILA-3000-P-N

規格：最大設定溫度 1200°C，最快升溫速率每秒 50°C，精確度±2°C

製造商：ULVAC-RIKO/Japan

用途：高溫磷擴散



圖 2-7 紅外線快速爐

8.射頻磁控濺鍍設備

型號：Psur-100HC

規格：射頻頻率 13.56MHz，可濺鍍氧化物，最大可濺鍍 2 吋樣品。

製造商：聚昌科技

用途：於矽晶片上濺鍍抗反射層



圖 2-8 射頻磁控濺鍍設備

9. 管狀高溫爐

規格：最大設定溫度 1200°C

製造商：日升儀器

用途：電池正背面電極燒結

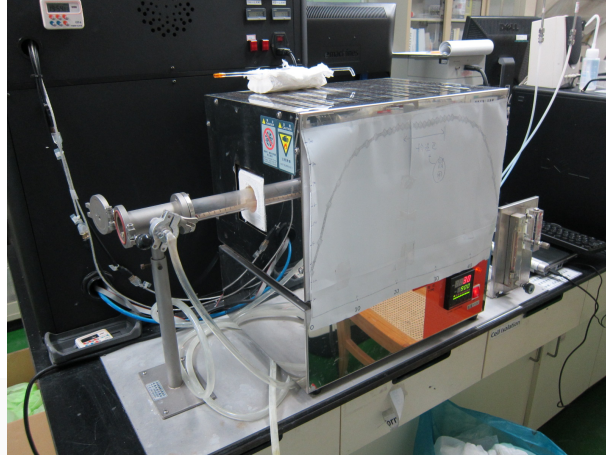


圖 2-9 管狀高溫爐

2.2.2 量測設備

1. 掃描式電子顯微鏡

型號：S-3400N

製造商：Hitachi/Japan

用途：觀察矽晶片經過蝕刻後的表面形貌



圖 2-10 掃描式電子顯微鏡

2.少數載子壽命/開路電壓測量系統

型號：WCT-120/Suns-Voc-150

製造商：Sinton Consulting /USA

用途：測量矽晶片之少數載子壽命以及太陽能電池之開路電壓，且可作為評價電極品質的工具。



圖 2-11 少數載子壽命/開路電壓測量系統

3.四點探針

型號：RT-70

製造商：Napson/Japan

用途：測量矽晶片之電阻率以及經過磷擴散後的片電阻

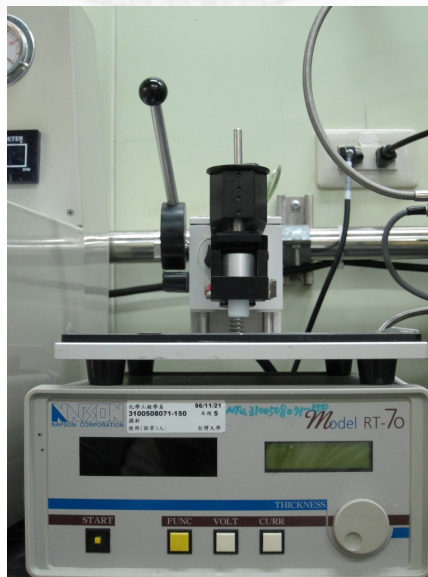


圖 2-12 四點探針

4. 太陽光模擬器/IV 曲線量測系統

型號：91160

製造商：Newport

用途：測量太陽能電池的特性參數

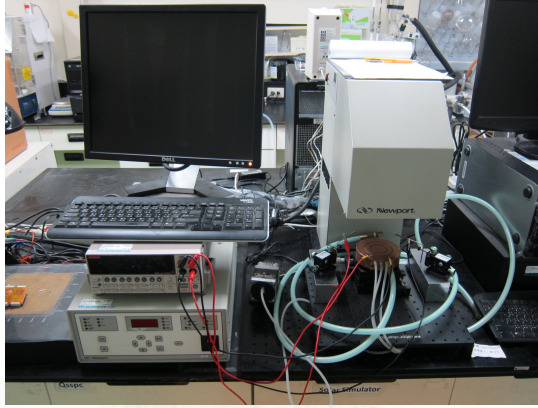


圖 2-13 太陽光模擬器

5. 量子效率量測系統

型號：QE-R

製造商：光焱科技

用途：可測量太陽能電池的外部光譜響應與反射率並計算出內部量子效率
(Internal Quantum Efficiency, IQE)



圖 2-14 量子效率量測系統

2.3 實驗流程

2.3.1 太陽能電池製作

1. 將晶片以雷射切割為 15mm 見方的晶片
2. 利用硝酸與氫氟酸的混合溶液(體積比 3:1)，浸泡 20 秒以進行切割損傷層的去除(Saw Damage remove)。
3. 利用稀釋至 5~10%的氫氟酸進行表面氧化層的去除，再利用去離子水清洗乾淨並吹乾。
4. 於晶片中心滴上磷玻璃，並以旋轉塗佈機先以 1000rpm 旋轉 10 秒後再以 2000rpm 旋轉 30 秒完成塗佈手續。
5. 將附有磷玻璃的晶片放入烘箱內溫度設定為 120 度乾燥 5 分鐘。
6. 將晶片置入紅外線高溫爐中，抽真空後灌入 Ar 至常壓。快速加熱至設定溫度後降至一定溫度後取出晶片。
7. 利用稀釋至 5~10%的氫氟酸進行磷玻璃層的去除，再利用去離子水清洗乾淨並吹乾。
8. 以四點探針測量擴散後的晶片確認阻值範圍。
9. 利用硝酸與氫氟酸的混合溶液(體積比 3:1)，表面浸泡 10 秒以進行邊緣隔離(Isolation)，避免短路，並以稀釋氫氟酸以及去離子水清洗乾淨後吹乾。
10. 將晶片置入 Sputter，進行 ITO 的抗反射鍍膜，條件為功率設定為 90 瓦，時間 8.5 分鐘，溫度設定為 450 度，Ar 5 sccm。
11. 於無擴散面利用網版印刷方式塗上一層鋁膠，厚度約為 30 微米。以溫度設定為 120 度，時間 5 分鐘進行乾燥。
12. 將正面將銀膠印刷上已設計好的電極型式，厚度約為 10 微米。同樣以溫度設定為 120 度，時間 5 分鐘進行乾燥。
13. 將印刷好的晶片置入高溫爐管以溫度設定 850 度，時間 7 秒進行共燒結。
14. 將完成的太陽能電池，利用太陽光模擬器測量電流電壓曲線，利用 QE 測量其光譜響應。

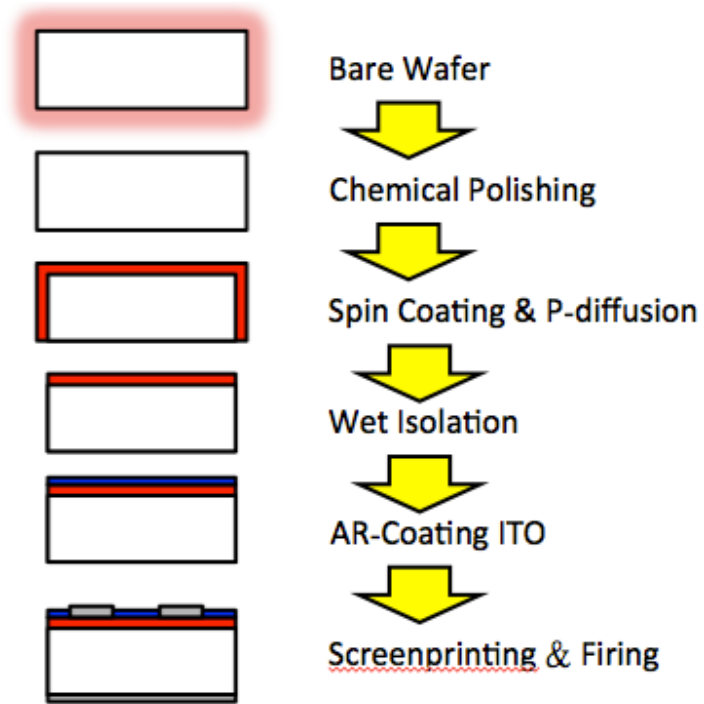


圖 2-15 太陽能電池的製程簡圖



2.3.2 奈米線製作

1. 將以利用硝酸與氫氟酸的混合溶液(體積比 3:1)浸泡 20 秒以進行切割損傷層的去除(Saw Damage remove)。
2. 將晶片在室溫下置入硝酸銀與氫氟酸的混合溶液中,濃度分別為 5 mM 與 5 M,時間為 1 分鐘。
3. 將晶片在室溫下置入過氧化氫與氫氟酸的混合溶液中,濃度分別為 0.1 M 與 5 M,時間為 2 分鐘。
4. 將蝕刻後的晶片浸泡硝酸以去除附著於表面的銀,並以去離子水去除殘留的酸液後吹乾。
5. 利用稀釋至 5~10%的氫氟酸清洗晶片,再利用去離子水去除酸液並吹乾。
6. 利用 SEM 進行表面形態以及橫截面的觀察。

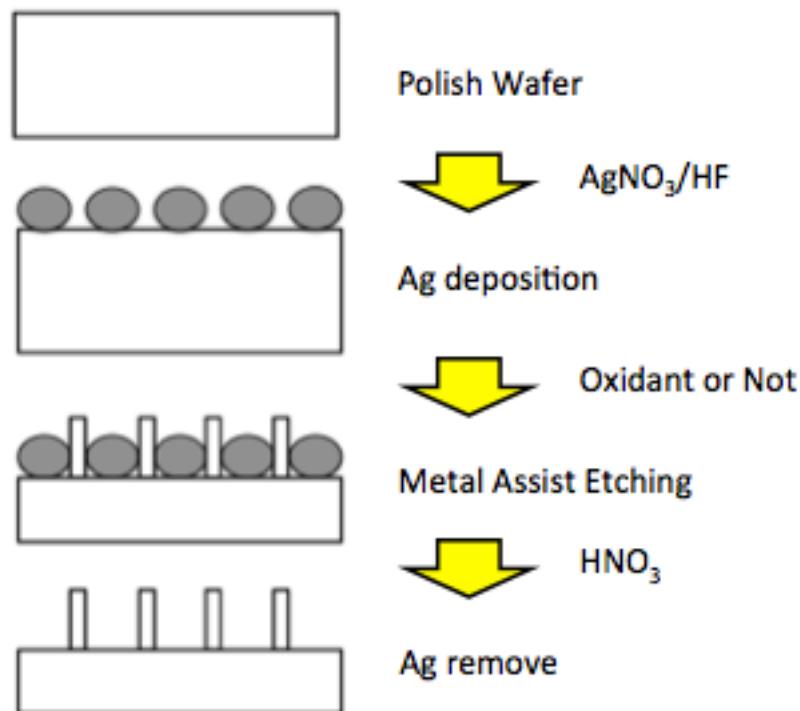


圖 2-16 奈米線陣列的製程簡圖

2.3.3 奈米線太陽能電池的製作

1. 將晶片以雷射切割為 15mm 見方的晶片
2. 利用硝酸與氫氟酸的混合溶液(體積比 3:1)，浸泡 20 秒以進行切割損傷層的去除(Saw Damage remove)。
3. 利用稀釋至 5~10%的氫氟酸進行表面氧化層的去除，再利用去離子水清洗乾淨並吹乾。
4. 製作奈米線，步驟同 2.3.2
5. 於晶片中心滴上磷玻璃，並以旋轉塗佈機先以 1000rpm 旋轉 10 秒後再以 2000rpm 旋轉 30 秒完成塗佈手續。
6. 將附有磷玻璃的晶片放入烘箱內溫度設定為 120 度乾燥 5 分鐘。
7. 將晶片置入紅外線高溫爐中，抽真空後灌入 Ar 至常壓。快速加熱至設定溫度後降至一定溫度後取出晶片。
8. 利用稀釋至 5~10%的氫氟酸進行磷玻璃層的去除，再利用去離子水清洗乾淨並吹乾。
9. 利用硝酸與氫氟酸的混合溶液(體積比 3:1)，表面浸泡 10 秒以進行邊緣隔離(Isolation)，避免短路，並以稀釋氫氟酸以及去離子水清洗乾淨後吹乾。
10. 於無擴散面利用網版印刷方式塗上一層鋁膠，厚度約為 30 微米。以溫度設定為 120 度，時間 5 分鐘進行乾燥。
11. 將正面將銀膠印刷上已設計好的電極型式，厚度約為 10 微米。同樣以溫度設定為 120 度，時間 5 分鐘進行乾燥。
12. 將印刷好的晶片置入高溫爐管以溫度設定 850 度，時間 7 秒進行共燒結。
13. 將完成的太陽能電池，利用太陽光模擬器測量電流電壓曲線，利用 QE 測量其光譜響應。

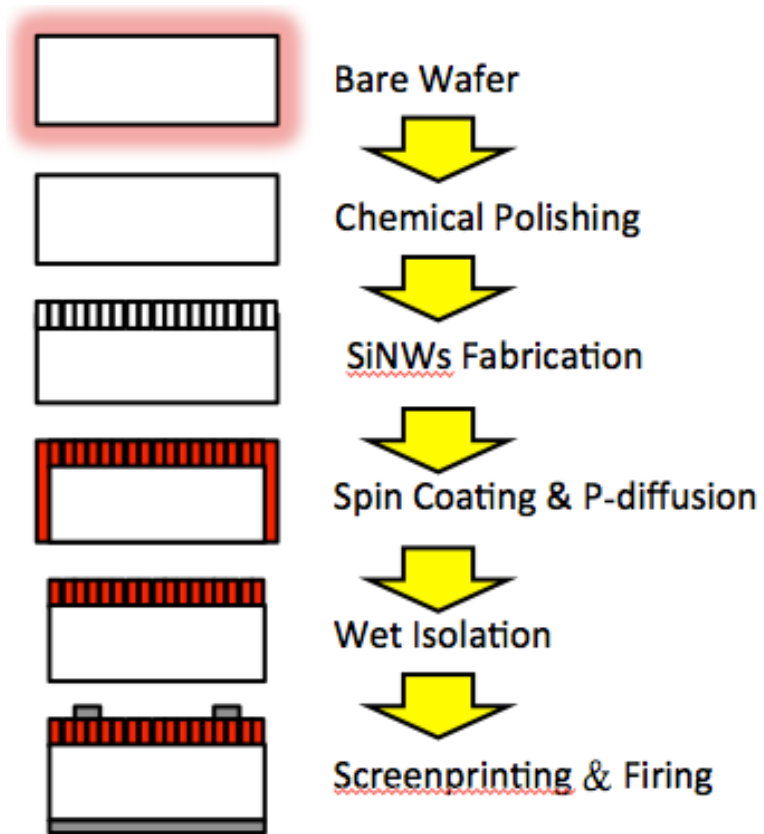


圖 2-17 奈米線太陽能電池的製程簡圖



第三章 實驗結果與討論

3.1 金屬離子輔助蝕刻製備奈米線與其特性之探討

3.1.1 摻雜類型與程度對奈米線的影響

為了瞭解不同雜質與不同摻雜程度對於奈米線有無影響，吾人以不同摻雜(p型與n型)與不同摻雜程度(重摻雜與一般阻值)的基材並利用 0.02 M 的硝酸銀與 5 M 的氫氟酸混合溶液進行蝕刻，結果可見圖 3-1。

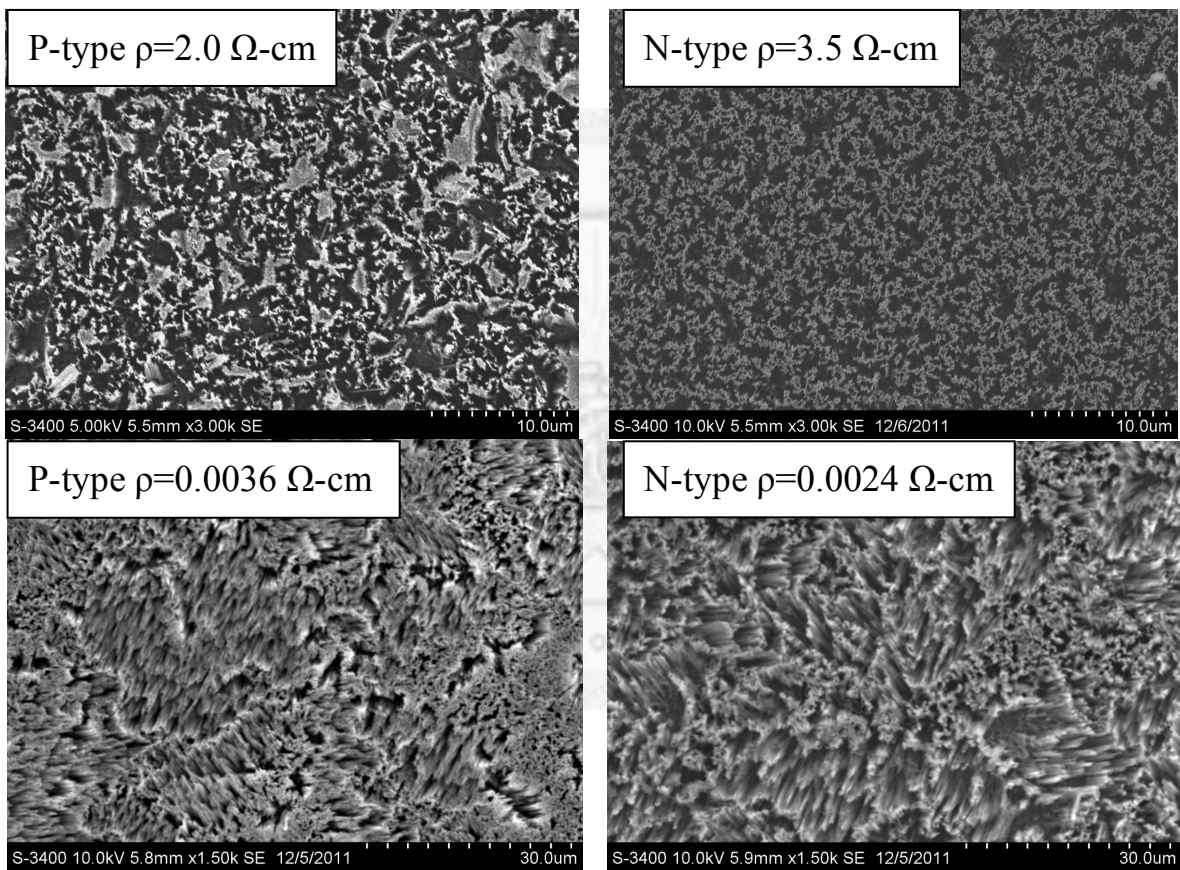


圖 3-1 一步法不同摻質與摻雜程度的奈米線陣列

由圖 3-1 可知在一般摻雜的狀態下 p 型與 n 型幾乎沒有差異。但當摻雜較重時，不論 p 型或 n 型則開始失去其高非均向性的特性，顯示摻雜程度對於蝕刻的機制有著重大的影響。

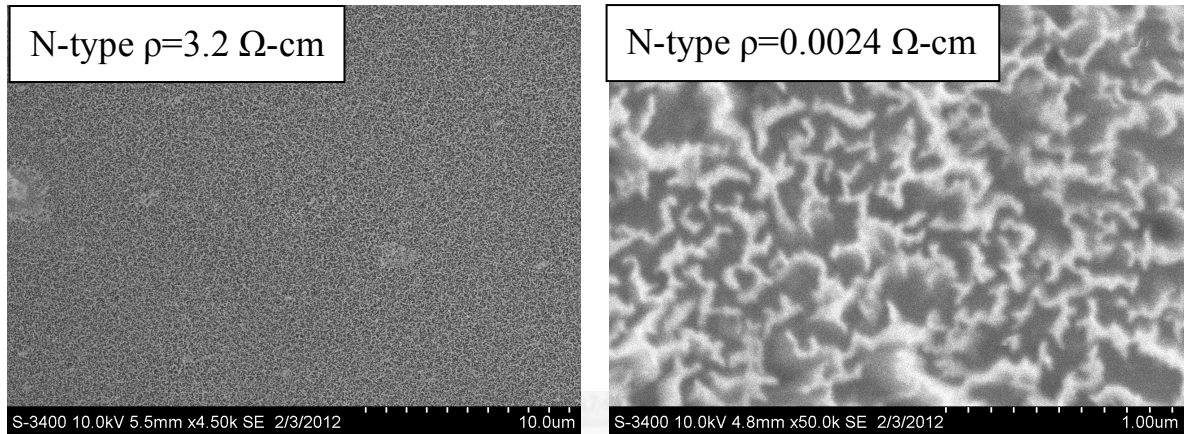


圖 3-2 兩步法不同摻雜程度的奈米線陣列

吾人認為摻雜對於蝕刻的影響主要是來自於摻雜的程度，而摻質幾乎沒有影響。而蝕刻的高非均向性則受高摻雜程度的影響而開始失去其非均相性而呈現隨機蝕刻的狀態。2009 年 Qu 等人指出在單純使用硝酸銀與氫氟酸混合溶液的蝕刻，在高摻雜時較難控制其方向；改用硝酸銀與氫氟酸混合溶液先進行沈積，再利用雙氧水與氫氟酸混合溶液進行蝕刻的兩步法在重摻時會有較佳的方向控制性[16]，而經過吾人重複實驗後也觀察到相同的趨勢，所以吾人之後採用兩步法進行後續的實驗。

3.1.2 銀離子濃度對於奈米線的影響

目前已有許多文獻探討過各種條件對於蝕刻的影響。如 Chartier 等人提出溫度對於銀沈積的影響[13]；Benoit-Moez 等人則解釋了銀濃度與氫氟酸濃度對於蝕刻的影響[14]；Zhang 等人與 Qu 等人則闡釋了基材晶相，摻雜類型與阻值的影響[15, 16]，最後 Cheng 等人則研究溫度對蝕刻的影響並給出動力學數據[18]。

吾人較感興趣的問題可分為銀濃度對於製備奈米線的影響與金屬輔助蝕刻法在多晶矽基材上是否也具有方向性。在探討銀濃度的影響，吾人選擇了四個不同的硝酸銀濃度配合 5 M 的氫氟酸溶液，在攝氏 20 度下沉積一分鐘，並分別比較其沉積情形如圖 3-3。

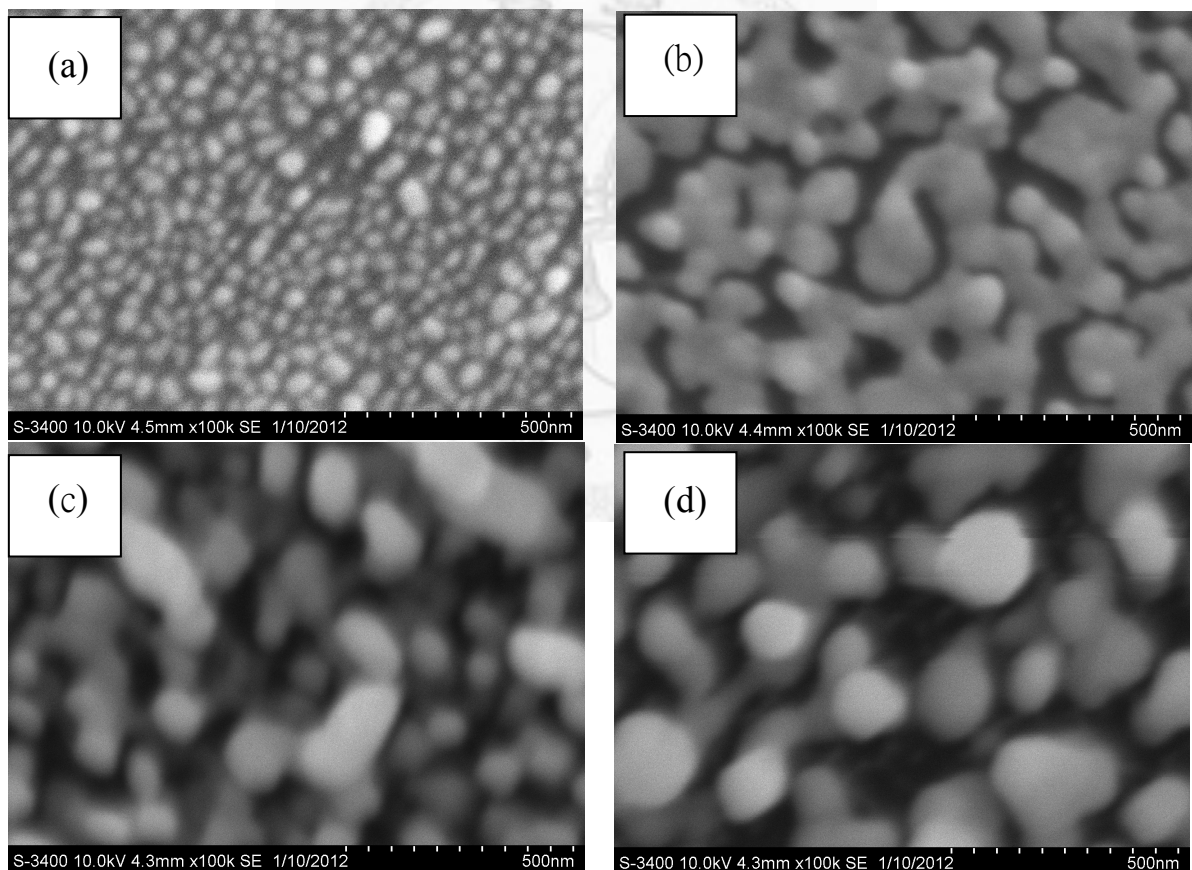


圖 3-3 不同硝酸銀濃度對於沉積的影響
(a)2mM (b)5mM (c)10mM (d)20mM

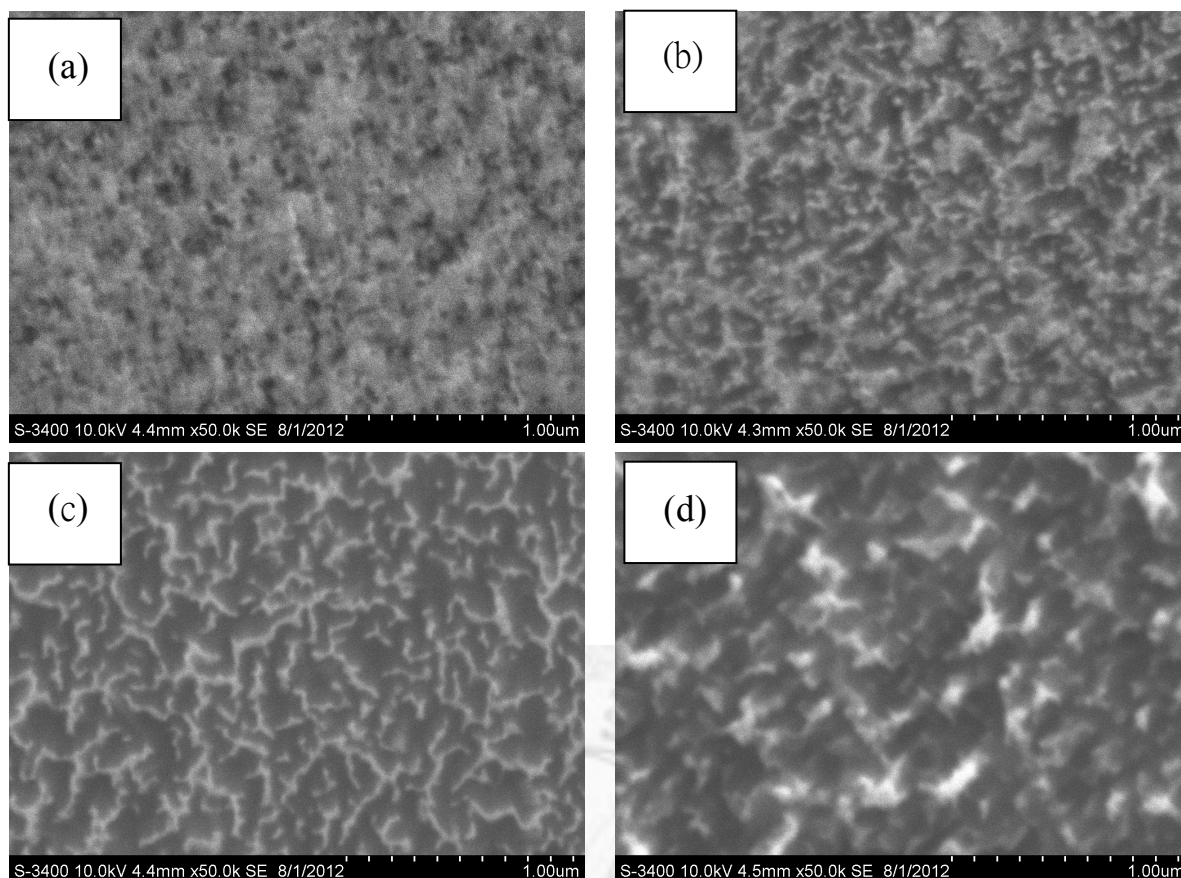


圖 3-4 不同硝酸銀濃度蝕刻的結果
(a)2mM (b)5mM (c)10mM (d)20mM

由圖 3-3 可知，(a)與(b)的銀顆粒均勻分佈在矽晶片上而(c)與(d)則有多層堆疊的情況。由 ImageJ 處理的結果顯示隨著銀濃度的提高，空隙度亦跟著降低。由圖 3-3(a)的 31.5%提升降低至圖 3-3(d)的 16.9%。根據文獻，Peng 等人觀察到將矽晶片浸泡在硝酸銀與氫氟酸溶液於較長時間，會於矽晶片表面產生銀的枝晶[42]。因此吾人認為當銀離子濃度較高時，會於矽晶片表面產生叢集甚至發展為枝晶，進而影響銀粒子的尺寸均一性與密度。由圖 3-4(d)可以觀察到當使用較高銀濃度進行沈積時，後續蝕刻得到的奈米線陣列的均勻性較差，密度也較低。欲得到較均勻與高密度的奈米線，應選擇較低銀濃度進行沈積，但是觀察圖 3-4(a)可發現在銀濃度過低時，表面可能因較低的銀覆蓋率而在後續蝕刻時僅得到多孔狀表面而無法形成奈米線陣列。因此吾人認為以 5 mM 硝酸銀進行銀沈積處理可以得到均勻且較高密度的奈米線陣列。此條件下得到的奈米線陣列可以參考圖 3-5。經測量直徑約 60-70 奈米，密度約 75%，而蝕刻長度隨著蝕刻時間的變化可以參照圖 3-6。

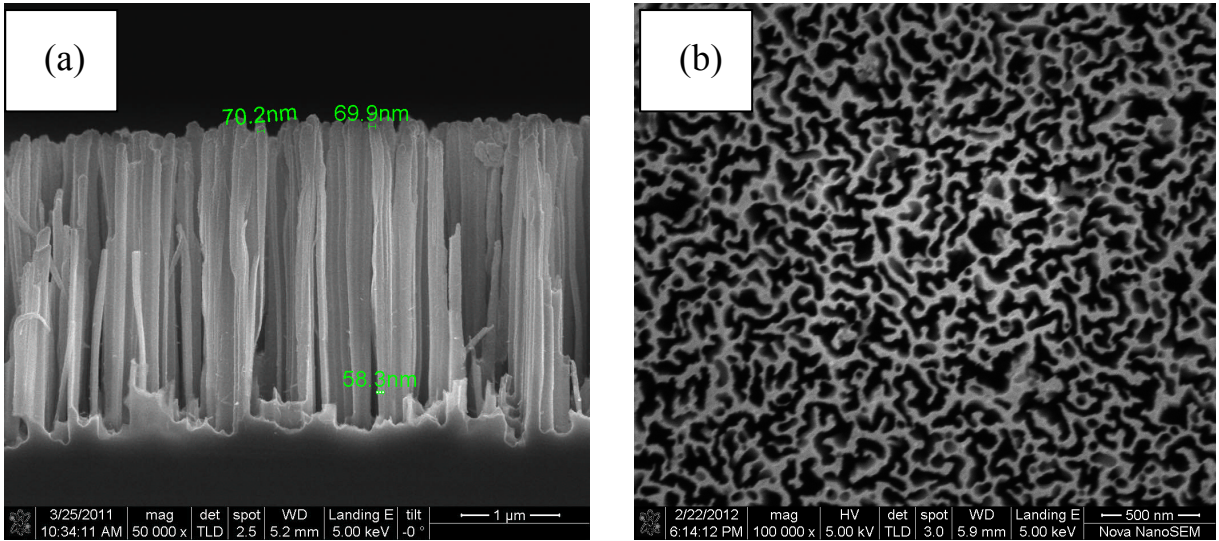


圖 3-5 蝕刻後的奈米線之(a)橫截面與(b)正面

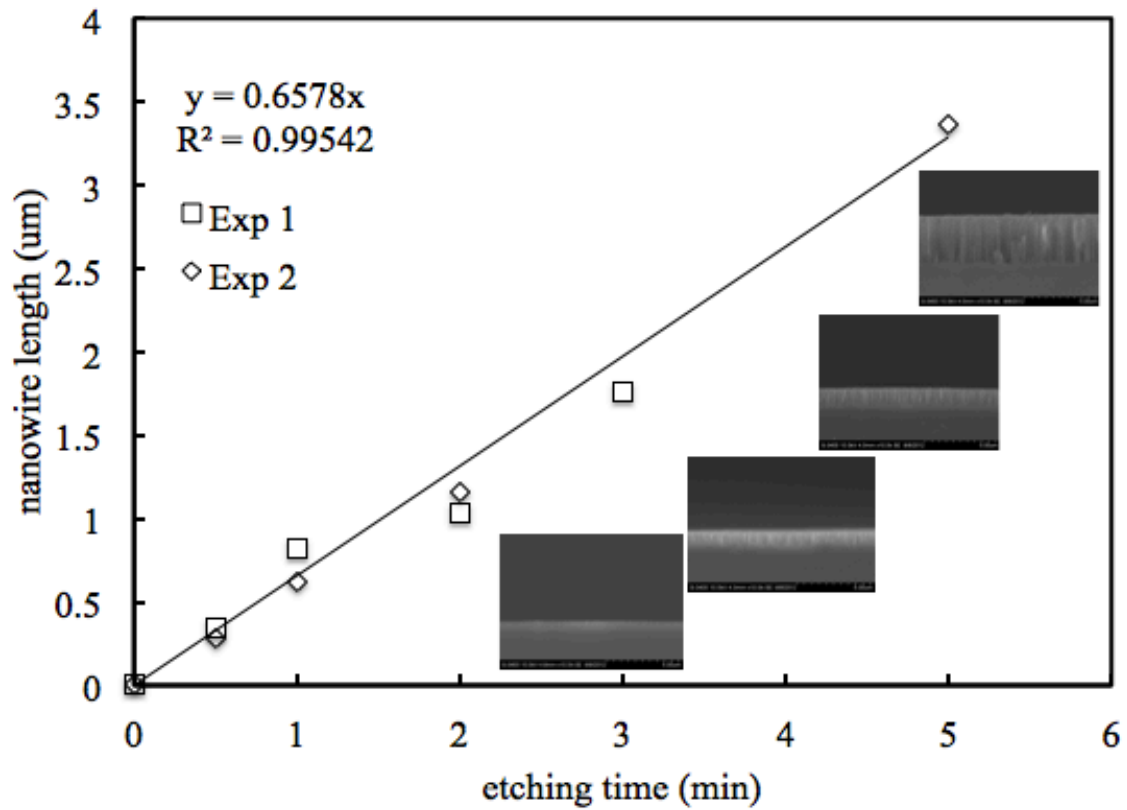


圖 3-6 奈米線的蝕刻率

3.1.3 多晶矽基材對奈米線的影響

在實驗過程中發現金屬輔助蝕刻法對於奈米線有高非均向性的特性，亦有不少文獻指出此特性。由於文獻皆以單晶矽作為研究奈米線高非均向性的影響，則吾人將以多晶矽做為基材並搭配電子背向散射儀(Electron backscatter diffraction, EBSD)進行晶相的定向後，並利用差異性蝕刻的方式進行缺陷密度(etch pit density, EPD)的計算後與奈米線蝕刻進行比較。由圖 3-6 與圖 3-7 結果觀察到在多晶矽上此種高非均向性仍存在，且由圖 3-7 中 EPD 與奈米線的對照結果，吾人認為缺陷對於蝕刻的影響不大主要是來自於晶相的影響，但同時也觀察到蝕刻時在晶界的某些特性。圖 3-8 比較了 $\Sigma 3$ 晶界與一般晶界在蝕刻上的反應。尤其是在孪生晶界部位較難以蝕刻的方式得到奈米線。由圖 3-9 可以觀察到該部位呈現多孔的狀態，顯示在該部位的反應可能較強。

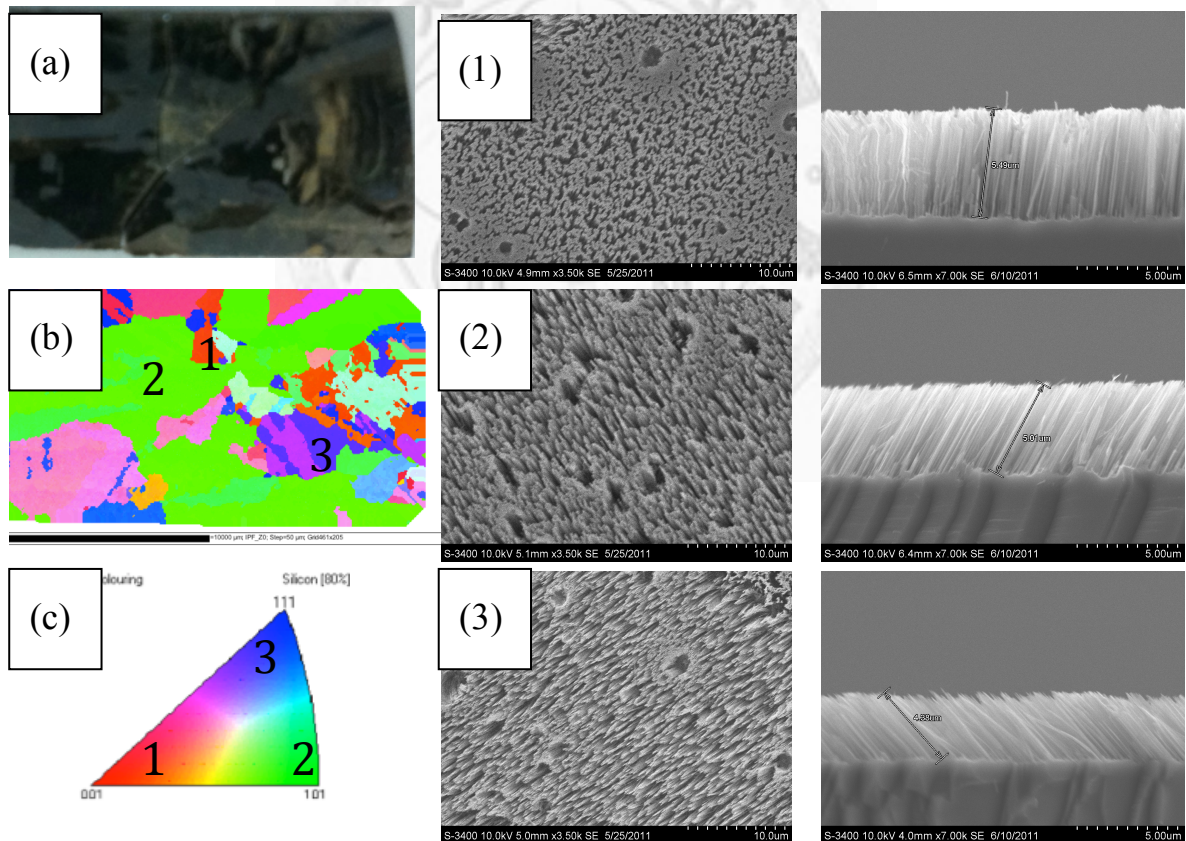


圖 3-7 多晶矽奈米線(a)與其晶向分析(b)之對照圖

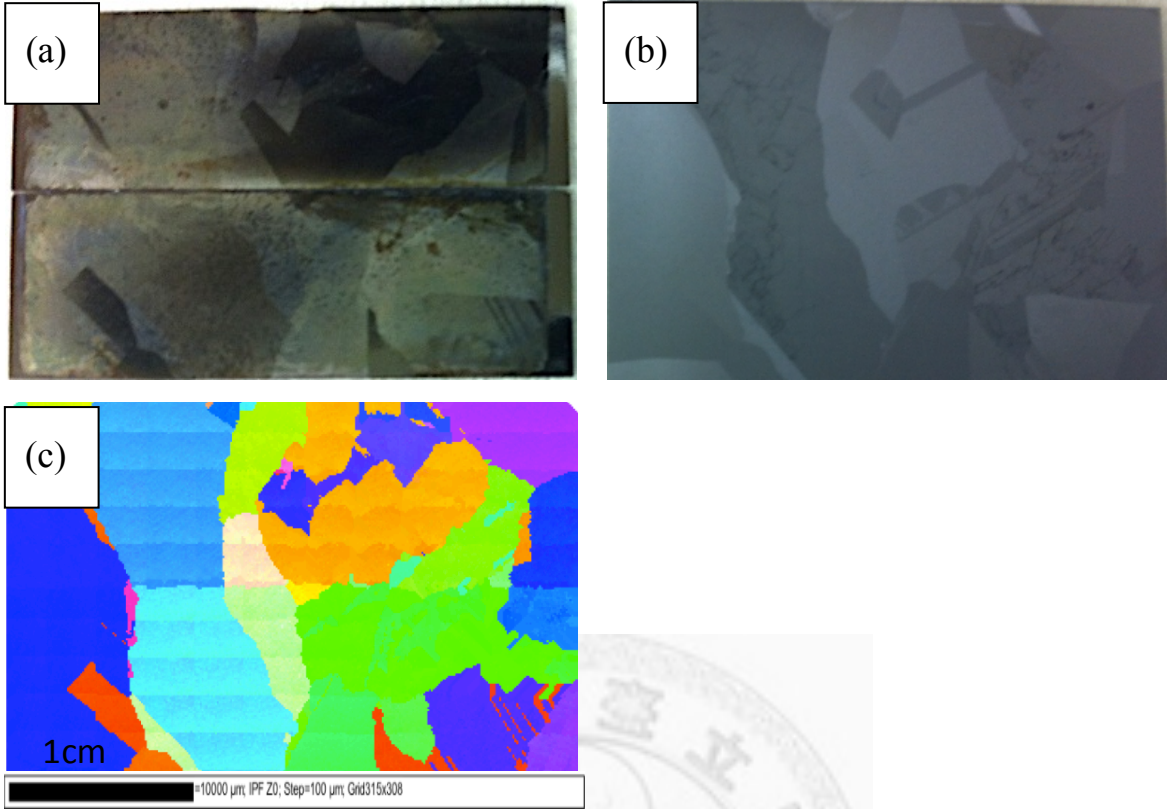


圖 3-8 多晶矽奈米線(a)與缺陷蝕刻(b)和晶向分析(c)之對照

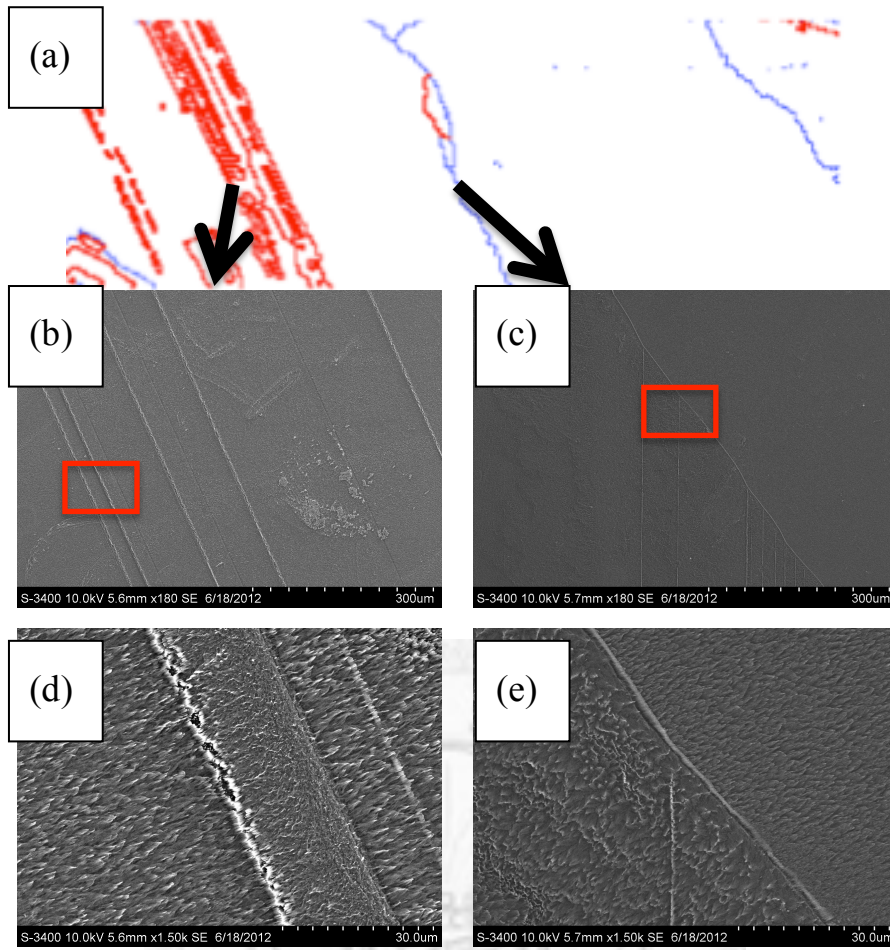


圖 3-9 (a)晶界分析對照和 SEM 分析(b)~(e)

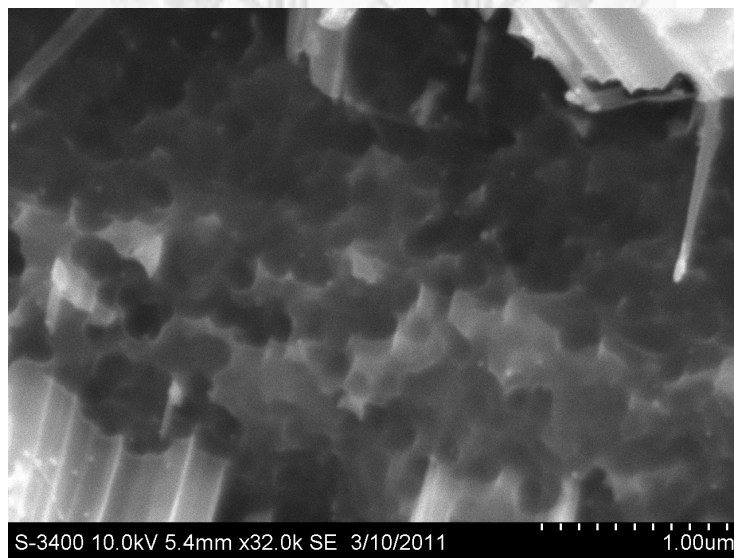


圖 3-10 蝕刻後的 $\Sigma 3$ 晶界

3.2 太陽能電池

實驗中將製作 p 型與 n 型單晶矽與 p 型多晶矽太陽能電池以驗證製作電池的流程。吾人製作的太陽能電池尺寸統一為 15mm 見方，厚度則為 180~200 微米。實驗中正面磷摻雜程度為片電阻 $60 \pm 5 \Omega/\square$ 之間，ITO 鍍膜則是在功率設定為 90 瓦，溫度設定在 450 度，時間為 8 分 30 秒。此時得到的鍍膜厚度約在 80 ± 10 奈米，顏色為海藍或深藍色。之後以爐體設定 850 度，持溫 7 秒的條件下進行高溫共燒結，最後比較不同基材在相同製程下的反應。

比較 p 型與 n 型太陽能電池的表現，其中 n 型在此製程下即為背鋁射極 (Aluminum rear-emitter) 太陽能電池，表示太陽能電池的 PN 結 (PN Junction) 在整個元件的背面，而正面則為表面場。比較圖 3-11 的光譜響應時發現兩型太陽能電池在光譜響應有很大的不同，p 型的短波響應較佳而反之 n 型的長波響應較佳，但最大值則不如 p 型且重複性也較差。比較表 3-1 的電性數據後發現，n 型擁有較高的開路電壓，平均高出 10mV，且在填充因子上的表現也較好。顯示 n 型矽晶相較於 p 型矽晶有其競爭力。

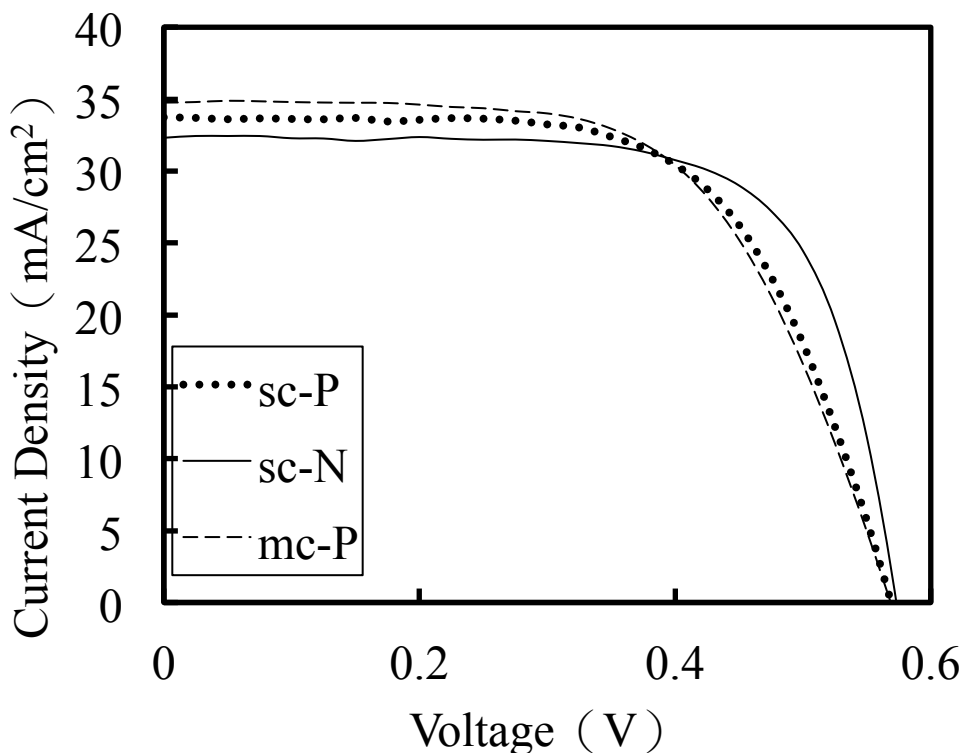


圖 3-11 p 型和 n 型單晶矽與 p 型多晶矽太陽能電池之電流密度-電壓曲線

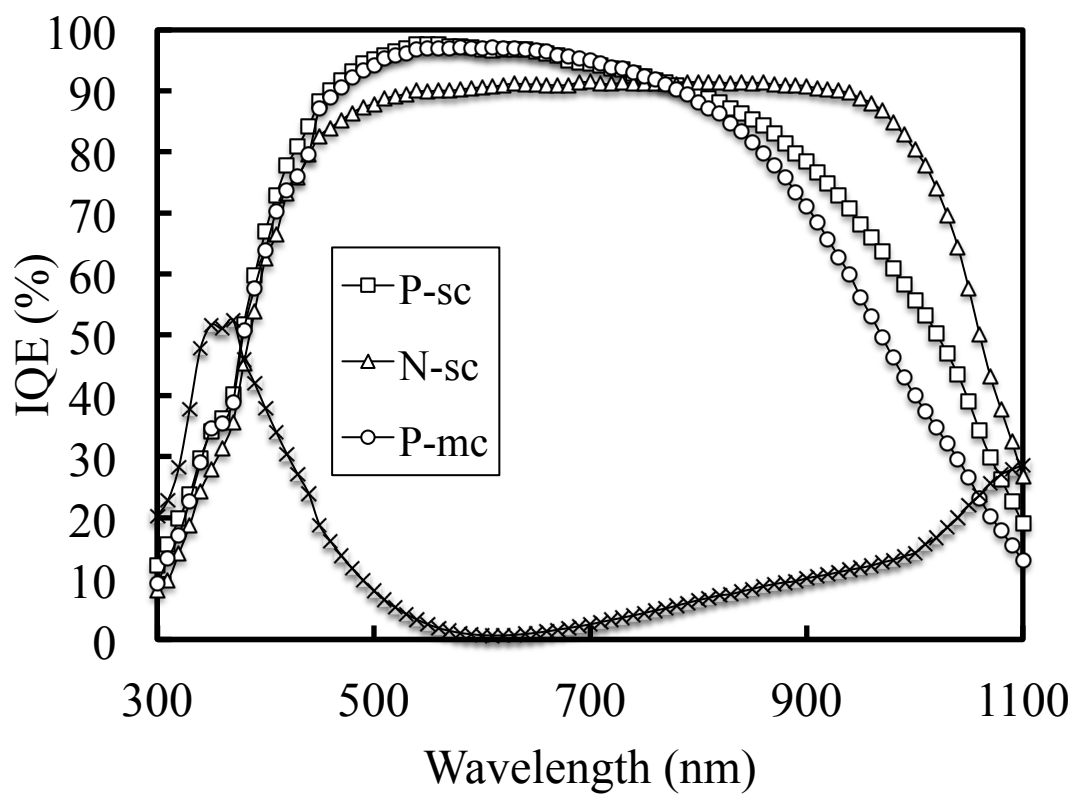


圖 3-12 p 型和 n 型單晶矽與 p 型多晶矽太陽能電池之光譜響應

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
P-sc	0.5688	33.79	63.56	12.22
N-sc	0.5732	32.37	70.32	13.05
P-mc	0.5683	34.65	61.80	12.17

表 3-1 p 型和 n 型單晶矽與 p 型多晶矽太陽能電池之電性參數

因為製作出來的太陽能電池於開路電壓與填充因子較低。吾人認為可能與 SiNx 提供的鈍化效果有關。而由圖 3-13，利用 SiNx 的太陽能電池在開路電壓上有顯著提升達 30mV，且短路電流提升 4mA/cm²。但填充因子並沒有隨著改變 ARC 而有顯著提升，反而藉由使用不同的金屬膠對於填充因子則有些微提升。顯示主要影響填充因子的因素為燒結條件與膠體本身的性能使然。

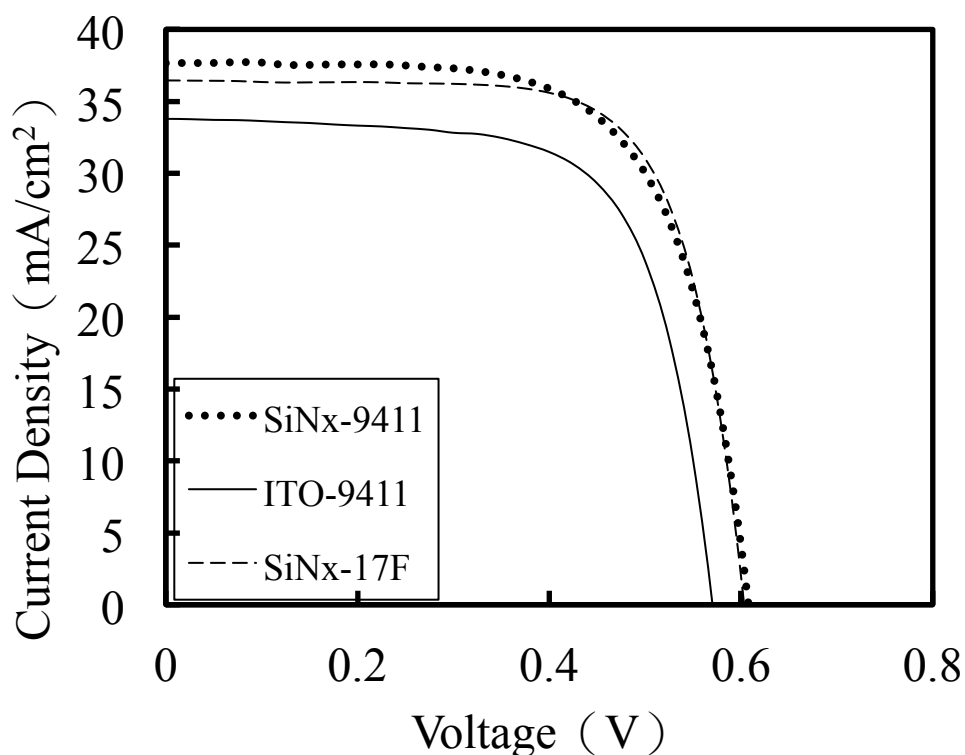


圖 3-13 ITO 與 SiNx 作為抗反射層時的比較

	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
ITO-9411	0.5705	33.74	68.47	13.18
SiNx-9411	0.6077	37.75	66.82	15.33
SiNx-17F	0.6032	36.49	71.28	15.69

表 3-2 以 ITO 與 SiNx 作為不同抗反射層的電性參數

3.3 奈米線太陽能電池

3.3.1 單晶矽奈米線太陽能電池

由於吾人是利用旋轉塗布法由有機磷化合物作為摻雜源，此種方式亦稱 Spin on Dopant 或 Spin on Glass。因為 SOG 在表面的形態或影響到後續射極或正面場的製作，所以吾人利用不同蝕刻時間的形態進行比較。

由圖 3-12，在較短的長度下於表面可以觀察到一層 SOG。一般而言，磷的擴散深度約在 200-400 奈米左右，所以雖然 SOG 僅存在於表面的，但因為長度較短，雜質亦會擴散至奈米線整體。隨著蝕刻深度越深，SOG 會慢慢進入奈米線陣列內。如果同時考慮奈米線長度與擴散深度，可以推測正面的奈米線陣列在較短長度時全部皆為重摻而隨著長度增長而磷擴散深度越深的狀況。

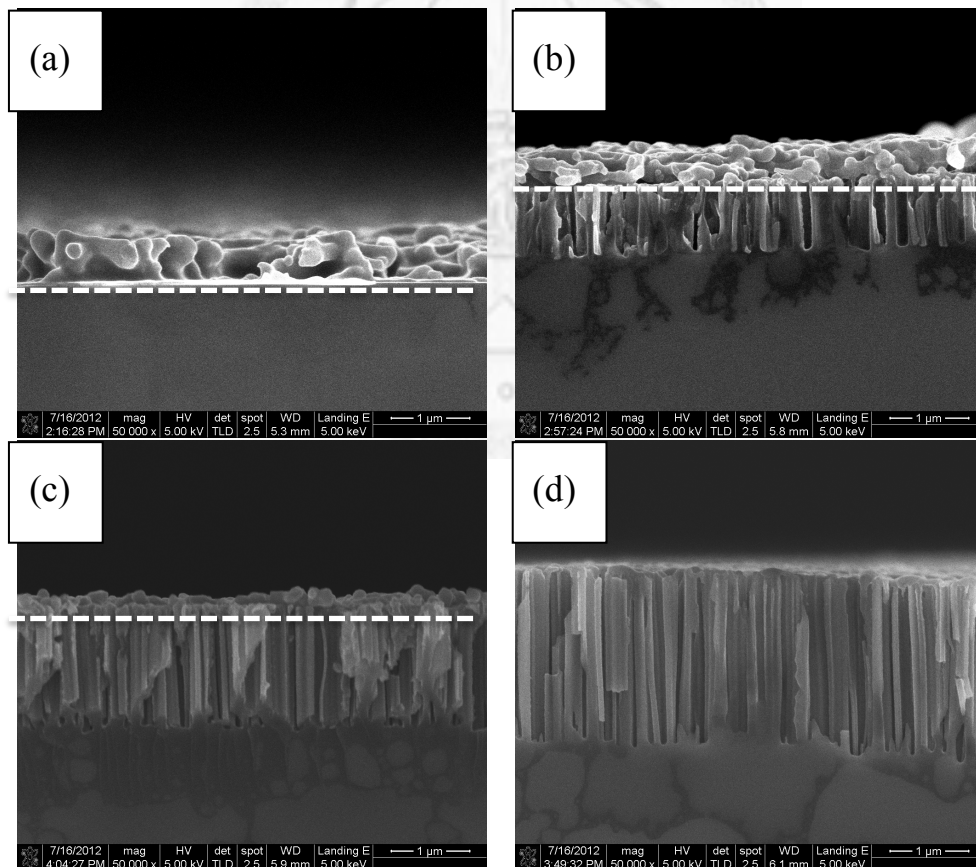


圖 3-14 磷玻璃於不同蝕刻時間的奈米線上的附著情形

(a)化學拋光 (b)蝕刻一分鐘 (c)蝕刻兩分鐘 (d)蝕刻三分鐘

之後吾人製作 p 型與 n 型單晶矽與 p 型多晶矽奈米線太陽能電池，以比較不同基材的效應，而整體結構可以參照圖 3-15。首先吾人比較 p 型與 n 型單晶的反應，在 IV 與 QE 方面與一般結構的太陽能電池之結果有相類似的傾向。由圖 3-16 與表 3-17 可知，包括較高的開路電壓以及填充因子，分別提升約 10mV 與 13%。但填充因子在 p 型矽上有約 5% 的減損但 n 型矽則無，吾人認為這可能來自於 n 型矽較低的漏電流特性使然。由圖 3-17 觀察到 p 型的短波響應較佳而 n 型的長波響應較佳亦與之前的傾向相同。但在波長 300 至 400 奈米範圍下則完全沒有響應，同時電流密度由約 30 mA/cm² 下降至 20 mA/cm² 左右。由於開路電壓的下降幅度達 50mV，吾人認為可能應該是奈米線結構的高比表面積所導致的表面載子再複合的緣故，因此之後將討論鈍化效果對於開路電壓的影響。

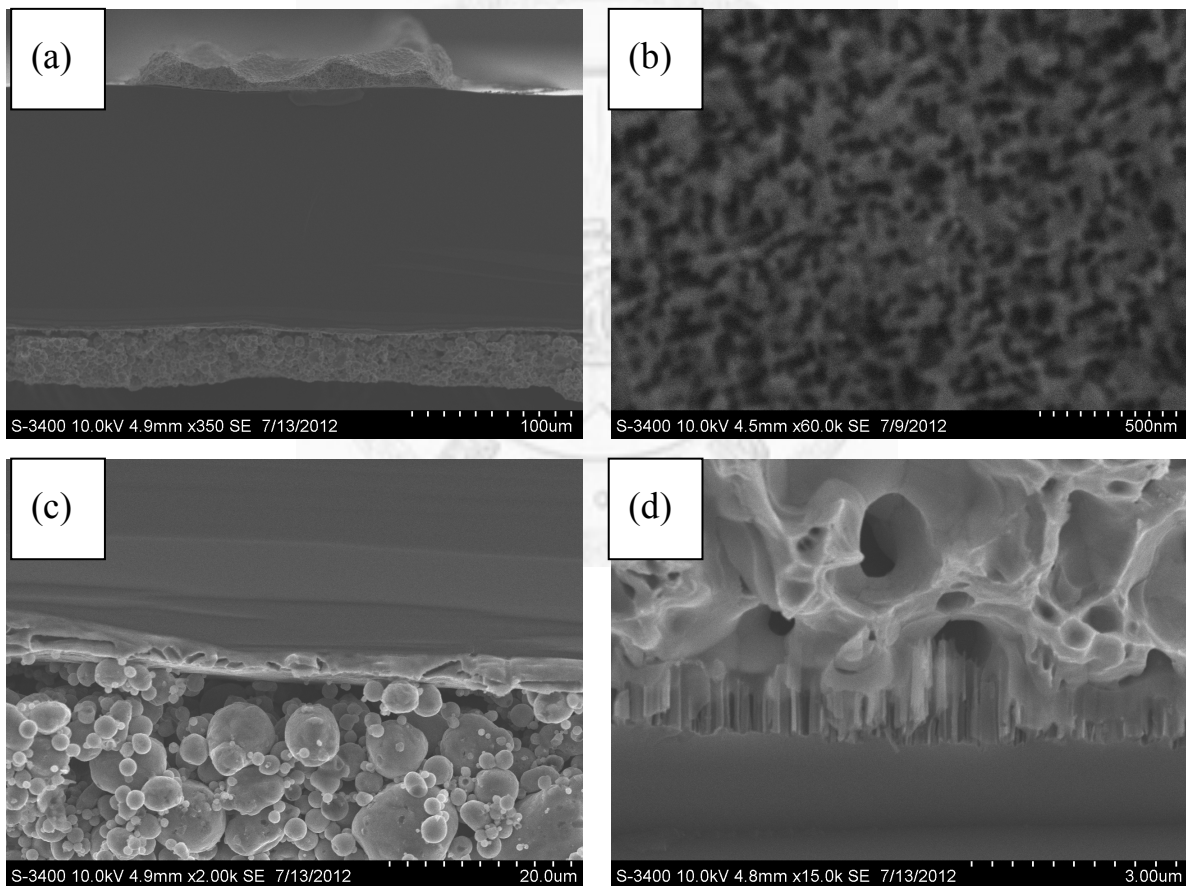


圖 3-15 奈米線電池結構圖

(a)橫截面 (b)正面 (c)鋁矽界面 (d)銀矽界面

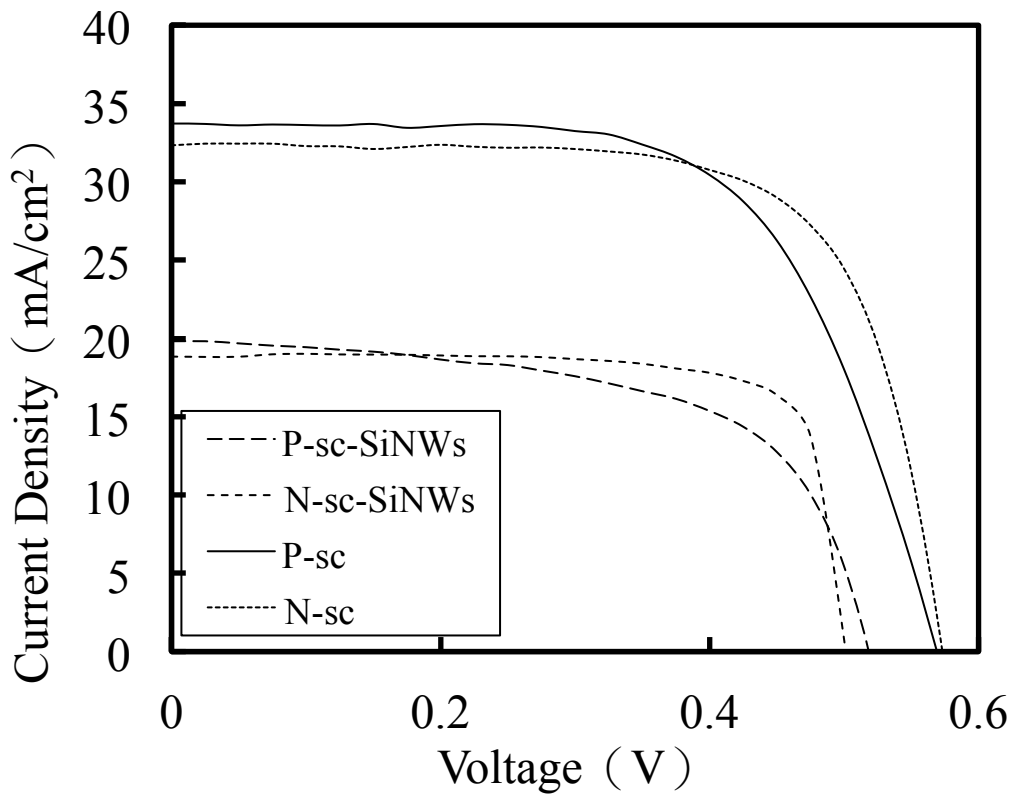


圖 3-16 p 型與 n 型奈米線太陽能電池之電流密度-電壓曲線

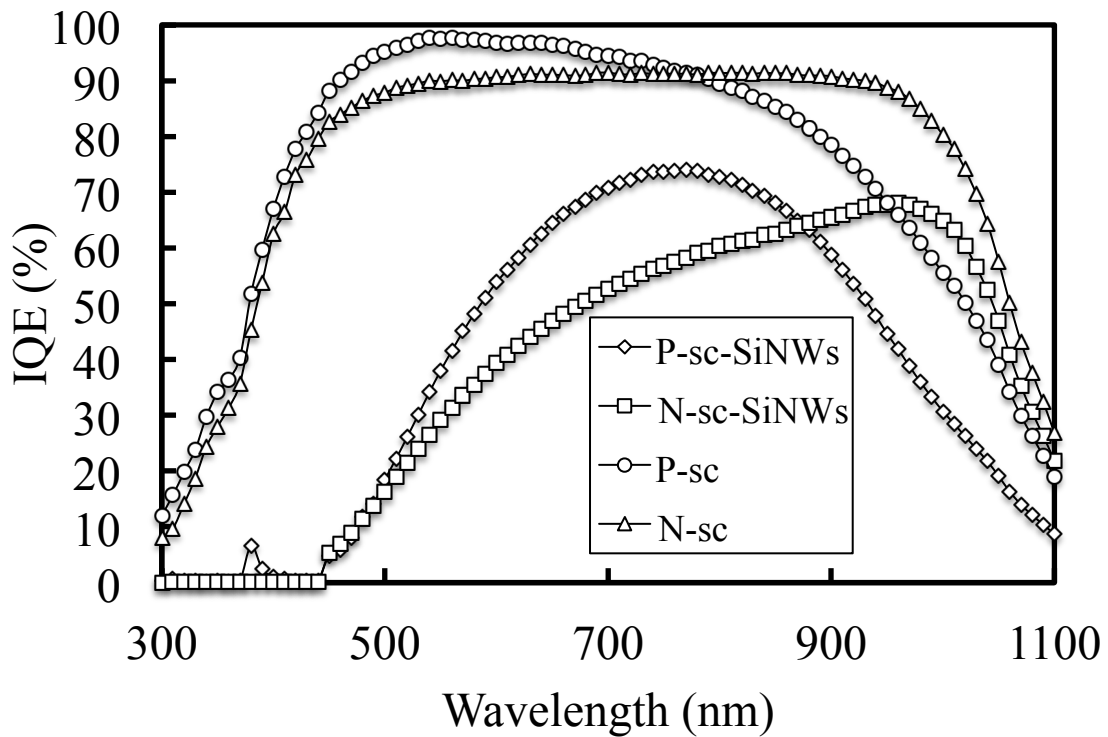


圖 3-17 p 型與 n 型奈米線太陽能電池之光譜響應

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
P-sc-SiNWs	0.5184	19.78	59.94	6.147
N-sc-SiNWs	0.5274	18.93	73.86	7.372

表 3-3 p 型與 n 型奈米線太陽能電池之電性參數



3.3.2 鈍化處理

為了改善奈米線因為極高的比表面積而造成的表面載子再複合，通常會進行表面鈍化的處理，可以分為成長/沈積介電物質，化學處理，外加閘極電壓，高低接面，PN 接面等[43]。近年來已有不少研究團隊發表鈍化奈米線的相關研究。例如 Fukata 等人利用 ESR 研究氫鈍化對於磷摻的奈米線的效應[44]。Guo 等人研究氫鈍化對能階的影響並研究奈米線元件的電流-電壓響應[45]。Swain 等人製作 p-i-n 結構太陽能電池並研究氫氟酸與鹽酸的鈍化效果[46]。Sun 等人則是在多晶矽上結合傳統酸蝕刻與奈米線蝕刻並探討硝酸鈍化對於矽電子組態與光致發光強度的效應[47]。Kim 等人則是利用奈米線製作異質接面的太陽能電池並研究非晶矽鈍化對於效率的增益[48]。Toor 等人利用乾氧化方式生長厚度約 20 奈米的氧化層進行表面鈍化處理，最高可得到 17.1% 的高效率[22, 23]。而 Hsu 等人則是利用乾氧化與氮化矽鈍化處理得到 16.38% 的轉換效率[24]。目前鈍化處理以沈積介電物質為大宗。為了節省製程時間與避免使用真空製程，吾人採用以快速熱氧化(Rapid Thermo Process)的方式於攝氏 900 度加熱 150 秒以成長一層約 8 至 10 奈米的氧化矽進行表面鈍化處理[49]。

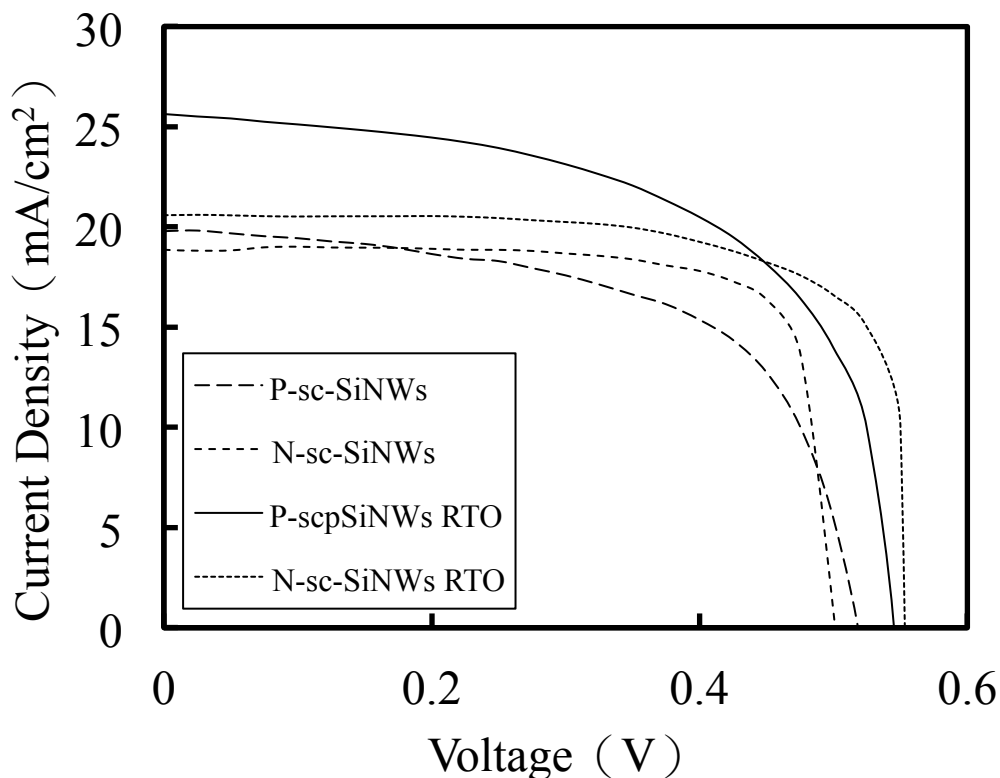


圖 3-18 鈍化與未鈍化奈米線太陽能電池之電流密度-電壓曲線

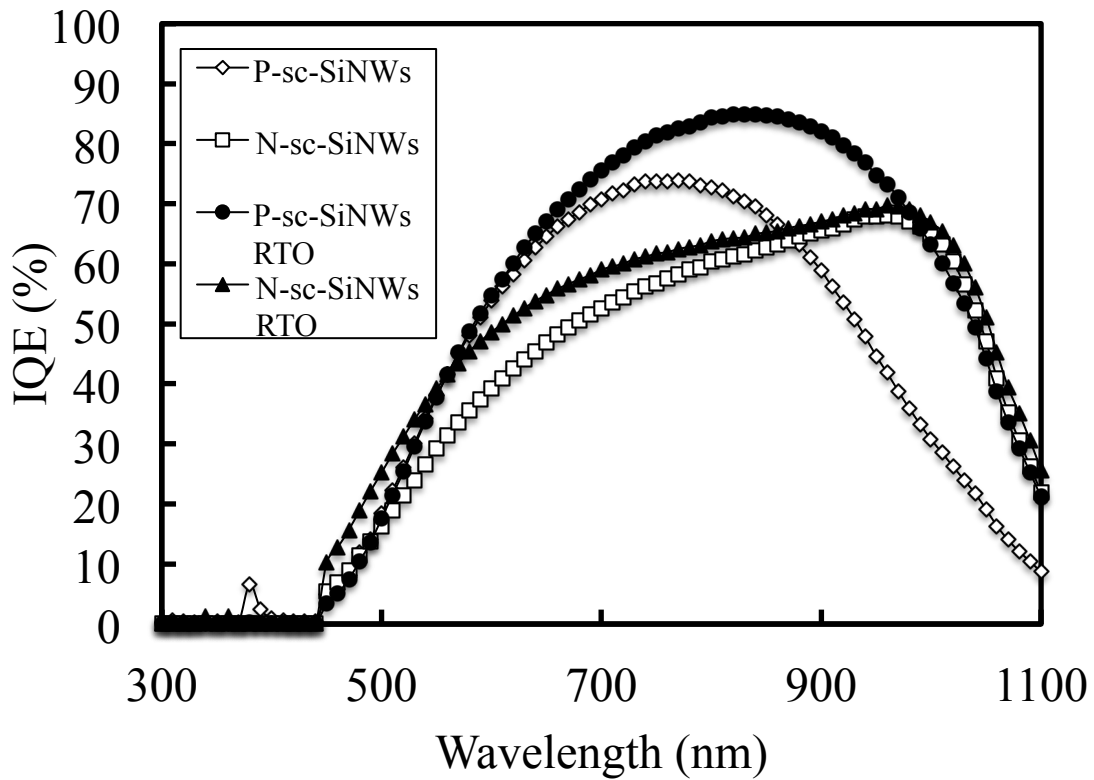


圖 3-19 鈍化與未鈍化奈米線太陽能電池之光譜響應

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
P-sc-SiNWs RTO	0.5470	25.85	58.60	8.286
N-sc-SiNWs RTO	0.5561	20.62	72.89	8.357

表 3-4 加入鈍化處理的奈米線太陽能電池之電性參數

在經過鈍化處理後，由圖 3-18 可以發現兩種電池在開路電壓與短路電流上皆上升。開路電壓的上升可以顯示熱氧化處理可以有效的降低表面載子再結合而由圖 3-19 的光譜響應可以觀察到店流密度增加主要是來自於較長波長的響應改善，但短波長的響應並無隨著鈍化處理而改善，顯示奈米線表面的狀態與短波響應較無關係。但由 Huang 等人與 Li 等人的研究顯示奈米線的長度會影響電流密度與光譜響應[50, 51]，因此吾人將討論 N 型奈米線的長度是否也影響電流密度與光譜響應。

3.3.3 不同蝕刻長度的影響

在討論不同蝕刻長度的實驗中，吾人利用 5 mM 的硝酸銀與 5 M 的氫氟酸混合溶液，在攝氏 20 度下浸泡 1 分鐘以進行銀沈積。之後分別浸泡 0.1 M 過氧化氫與 5 M 氫氟酸的混合溶液 0 秒、30 秒、1 分鐘與 5 分鐘後製作成太陽能電池，並進行電性與光學性質的量測。圖 3-20 顯示反射率的确隨著蝕刻時間的加長而降低。尤其是波長在 300 至 400 奈米與 1000 至 1100 奈米的地方下降的幅度最大。

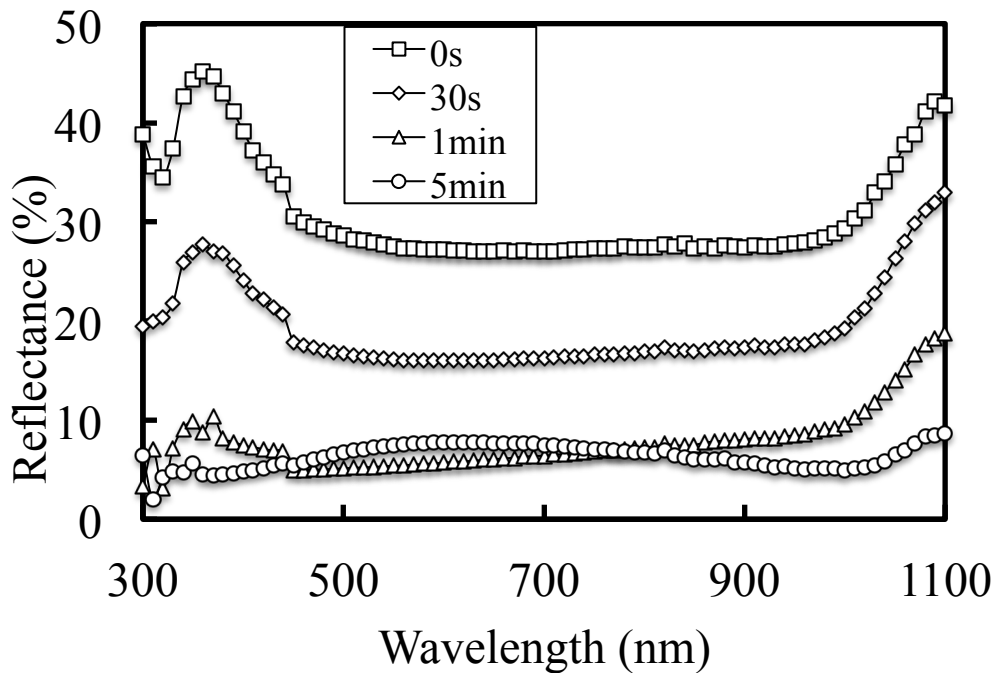


圖 3-20 不同蝕刻時間對反射率的影響

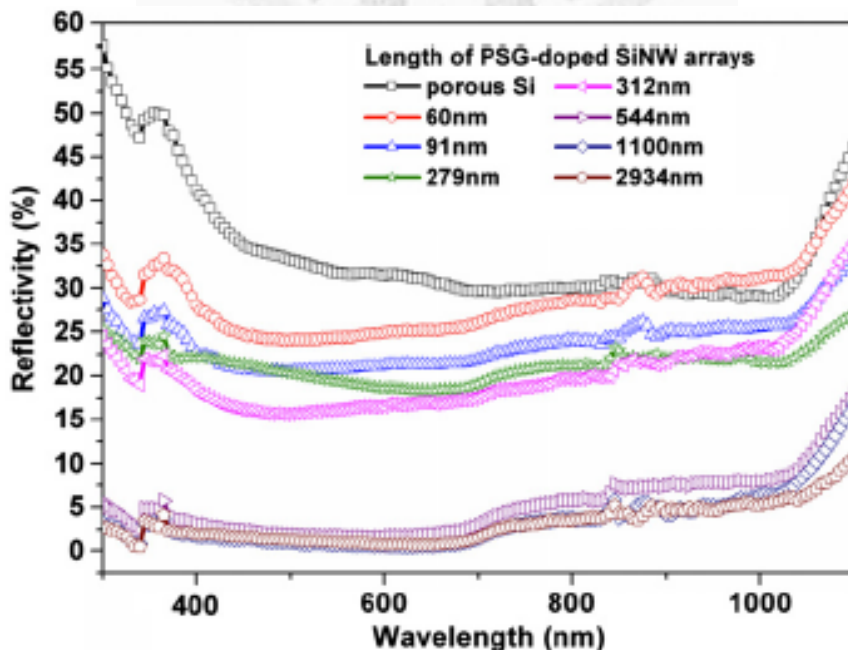


圖 3-21 文獻中對於不同長度奈米線的反光率比較[51]

由圖 3-21 可以觀察到當蝕刻時間上升，开路電壓隨著蝕刻時間的提高維持一定的數值，顯示奈米線的長度與开路電壓的關係並不明顯。但電流密度方面隨著蝕刻時間的上升與亦有先升後降的關係，與 Huang 等人的結果類似[51]。由圖 3-22 的結果顯示蝕刻時間的加長會導致短波長的響應下降，但中與長波長的響應則是先升後降。綜合兩者效應導致電流密度先升後降。顯示蝕刻長度在數百奈米左右是較佳的條件。

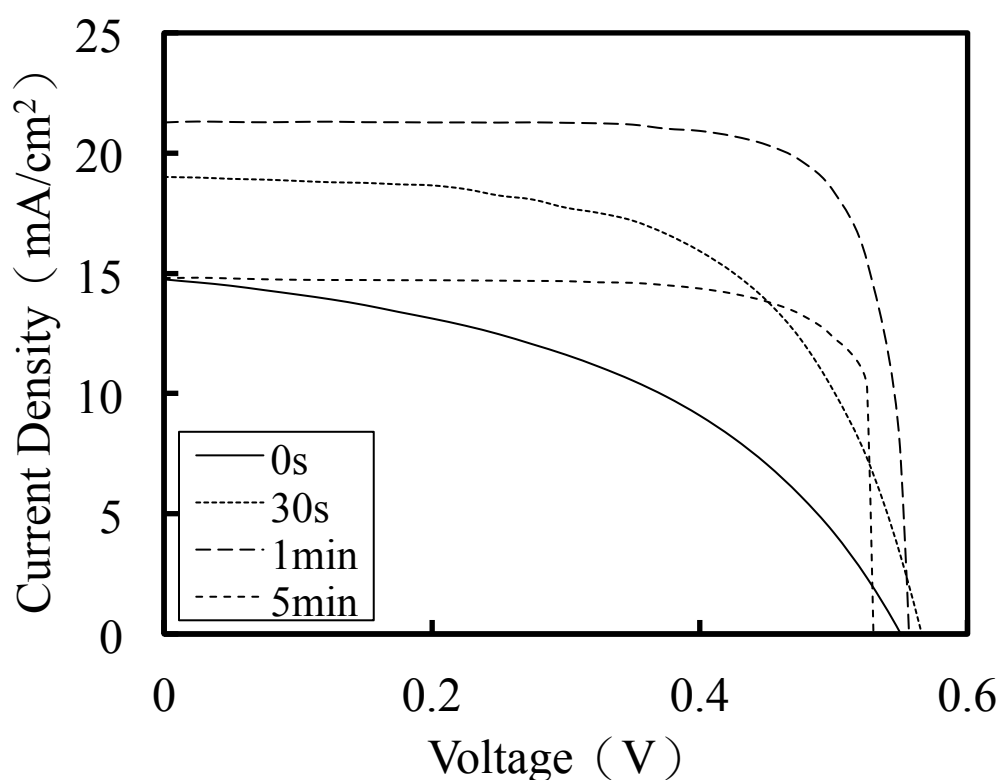


圖 3-22 不同蝕刻時間的電流密度-電壓曲線

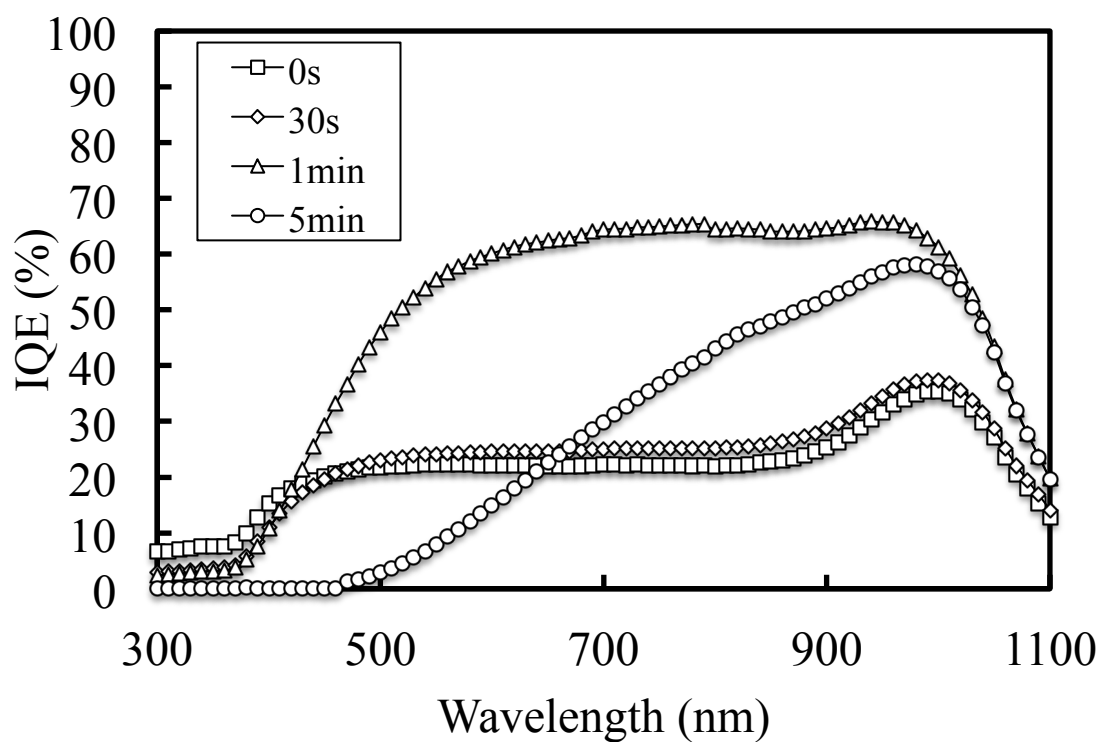


圖 3-23 不同蝕刻時間對光譜響應的影響

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
0s	0.5388	14.11	44.59	3.39
30s	0.5656	19.08	59.17	6.387
1min	0.559	22.95	78.23	10.04
5min	0.5415	15.26	72.00	5.952

表 3-5 不同蝕刻時間之電性參數

3.3.4 多晶矽奈米線太陽能電池

由於 Fang 等人在(111)的單晶矽晶片上做出斜向的奈米線並製作太陽能電池，結果發現斜向的奈米線與電極會有較佳的接觸而降低串聯電阻[21]。所以吾人嘗試在 p 型多晶矽晶片上製作奈米線太陽能電池，並由之前的經驗調整蝕刻長度為較佳值。由圖 3-21 來看，與 p 型單晶矽相比，P 型多晶矽在開路電壓上差異並不大，但電流密度與填充因子則有提升。由圖 3-25 可以觀察到多晶矽因為其斜向的特性燒結後較為密合，而單晶矽僅有頂端部位燒結。吾人認為這同時可以解釋為何多晶矽奈米線相較於(100)單晶矽奈米線因為導電程度較佳而有較高的電流密度與較高的填充因子。顯示多晶矽奈米線作為低成本太陽能電池的潛力。如果可以用在 n 型多晶矽，結合兩者的優點後或許會有更佳的表现。

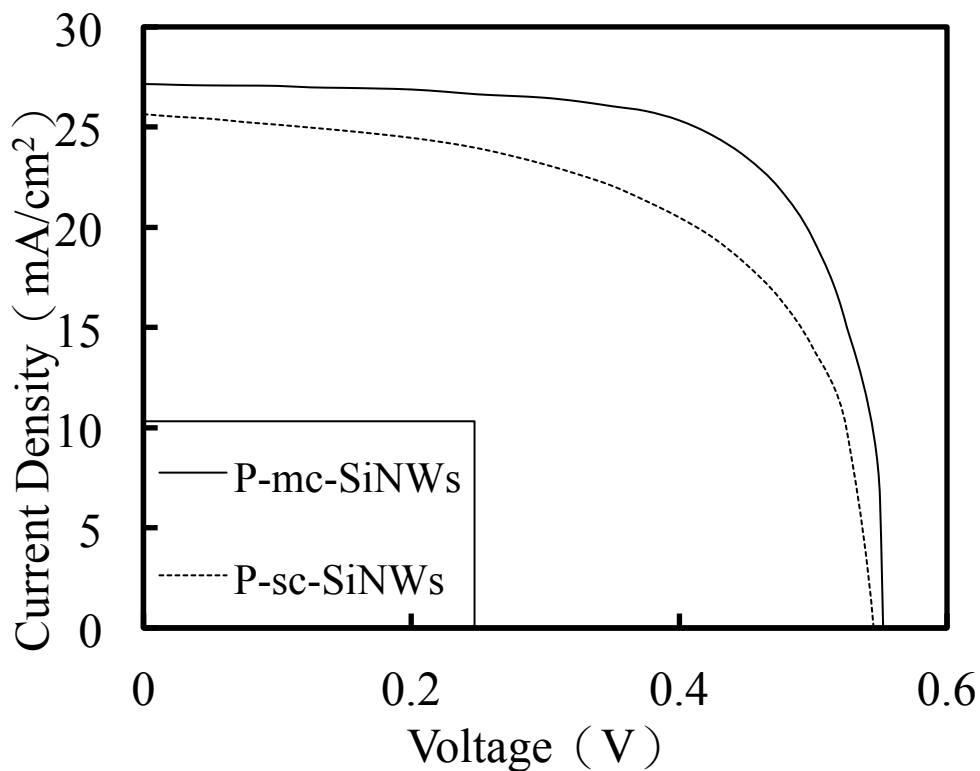


圖 3-24 多晶矽與單晶矽奈米線太陽能電池之電流密度-電壓曲線的比較

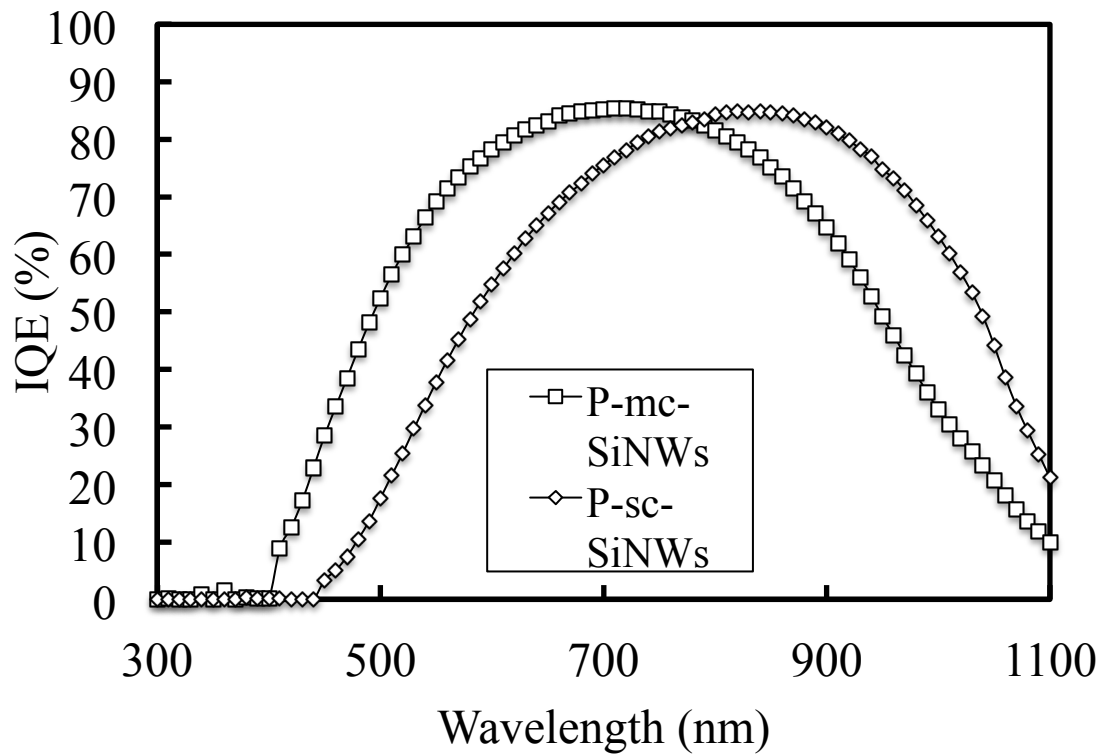


圖 3-25 多晶矽與單晶矽奈米線太陽能電池的光譜響應

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
P-mc-SiNWs	0.5566	27.12	70.05	10.58
P-sc-SiNWs	0.547	25.85	58.60	8.286

表 3-6 多晶矽與單晶矽奈米線太陽能電池之電性參數比較

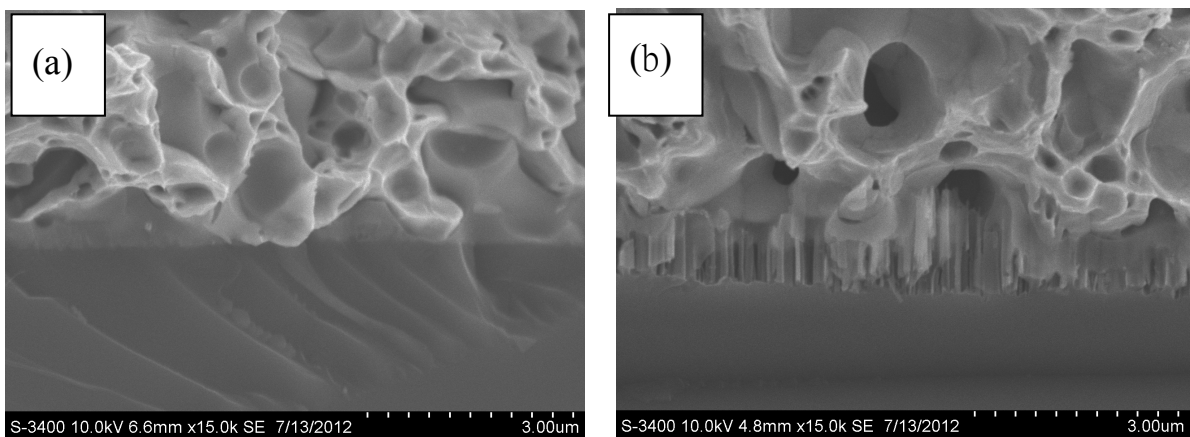


圖 3-26 (a)多晶矽奈米線與(b)單晶矽奈米線之正面電極的燒結情形之比較

第四章 結論

本論文主要目的是希望利用 N 型矽晶較佳的材料特性結合背鋁射極結構搭配金屬輔助蝕刻法製作低成本高效率的太陽能電池。

首先，吾人比較基材摻雜與阻值對於奈米線蝕刻的影響。結果顯示摻雜種類對於蝕刻的影響不大，但是在高摻雜情況下則開始朝向隨機方向蝕刻。這顯示重摻雜對於蝕刻機制的了解有一定程度的幫助。另外，銀濃度會影響沈積的密度以及銀顆粒的尺寸進而影響奈米線陣列的直徑與密度。在硝酸銀濃度 5 mM 的情況下，可以得到直徑約 70 奈米，密度 75% 的奈米線陣列。本論文亦討論了多晶矽的晶向對於蝕刻的影響。利用電子背向散射儀進行多晶矽的定向並與蝕刻後的奈米線進行對照，得到多晶矽之晶向與蝕刻的關係並同時觀察晶界上與晶粒不同的特性。

在太陽能電池方面，比較基材特性於相同製程下對於太陽能電池的電性與光譜響應的影響。其中 N 型矽晶具有較高的開路電壓以及填充因子且在長波長有較佳的響應。因此吾人認為 N 型矽晶應該是優於 P 型矽晶的材料。

而奈米線太陽能電池方面亦顯示 N 型矽晶較優越的特性。由 P 型與 N 型的電性與光譜響應比較下。N 型矽晶在開路電壓與填充因子皆優於 P 型矽晶的電池。雖然奈米線有良好的抗反射特性，但會嚴重減損波長 300 至 400 奈米的吸收而導致電流密度下降。在加入鈍化處理後，雖然電流有部分提升，但是並無改善短波響應的問題。但在不同蝕刻時間的比較上發現短路電流隨著蝕刻的深度越深則是會先提升後下降，顯示奈米線的長度必須被適當的控制於數百奈米內，可能因為過長的奈米線會使得表面的重摻雜層過深而影響元件效率。

最後在多晶矽奈米線太陽能電池上，因為斜向的奈米線有效的增加了電極接觸面積提升填充因子。所以吾人認為如果可以採用 N 型多晶矽用來製作奈米線電池或許可以得到更高的效率。

參考文獻

1. Chapin, D.M., C.S. Fuller, and G.L. Pearson, *A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*. Journal of Applied Physics, 1954. **25**(5): p. 676.
2. Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 39)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2012. **20**(1): p. 12-20.
3. *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5*.
4. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Solid State Physics* 1976: Brooks/Cole.
5. 施敏 and 伍國珪, *半導體元件物理學*. Vol. 下. 2008: 國立交通大學出版社.
6. *Terrestrial photovoltaic measurement procedures*, L.R. Center, Editor 1977, NASA: Cleveland, Ohio.
7. EMERY, K.A. and C.R. OSTERWALD, *Solar cell efficiency measurements*. Solar Cells, 1986. **17**: p. 253-274.
8. Green, M.A., *Solar cells: operating principles, technology, and system applications* 1982: Prentice-Hall. 274.
9. 林明獻, *矽晶圓半導體技術* 2007, 台北縣: 全華圖書.
10. Huang, Z., et al., *Metal-assisted chemical etching of silicon: A review*. Advanced Materials, 2011. **23**(2): p. 285-308.
11. Li, X. and P.W. Bohn, *Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(16): p. 2572.
12. Peng, K., et al., *Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition*. Advanced Functional Materials, 2003. **13**(2): p. 127-132.
13. Chartier, C., S. Bastide, and C. Levyclement, *Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H₂O₂*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(17): p. 5509-5516.
14. Benoit-Moez, C., S. Bastide, and C. Lévy-Clément, *Formation of si nanowire arrays by metal-assisted chemical etching*. ECS Transactions, 2008. **16**(3): p. 245-252.
15. Zhang, M.-L., et al., *Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching*. Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**: p. 4444-4450.
16. Qu, Y., et al., *Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires*. Nano Letters, 2009. **9**(12): p. 4539-4543.
17. Chen, C.-Y., et al., *Morphological control of single-crystalline silicon nanowire arrays near room temperature*. Advanced Materials, 2008. **20**(20): p. 3811-3815.
18. Cheng, S.L., C.H. Chung, and H.C. Lee, *A study of the synthesis, characterization, and kinetics of vertical silicon nanowire arrays on (001)si substrates*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(11): p. D711-D714.
19. Peng, K., et al., *Aligned single-crystalline si nanowire arrays for photovoltaic applications*. Small, 2005. **1**(11): p. 1062-1067.
20. Garnett, E.C. and P. Yang, *Silicon nanowire radial p-n junction solar cells*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**: p. 9224-9225.
21. Fang, H., et al., *Fabrication of slantingly-aligned silicon nanowire arrays for solar cell applications*. Nanotechnology, 2008. **19**(25): p. 255703.

22. Toor, F., et al., *Multi-scale surface texture to improve blue response of nanoporous black silicon solar cells*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(10): p. 103501.
23. Yuan, H.-C., et al., *Efficient black silicon solar cells with nanoporous anti-reflection made in a single-steo liquid etch*, in *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2009*: Philadelphia, Pennsylvania
24. Hsu, W.C., et al., *High-efficiency 6" multicrystalline black solar cells based on metal-nanoparticle-assisted chemical etching*. International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**: p. 1-7.
25. Rosenzweig, W., H.K. Gummel, and F.M. Smits, *Solar Cell Degradation under 1-Mev Electron Bombardment*. Bell System Technical Journal, 1963. **42**(2): p. 399-414.
26. Macdonald, D. and A. Liu, *Recombination activity of iron-boron pairs in compensated p-type silicon*. physica status solidi (b), 2010. **247**(9): p. 2218-2221.
27. Macdonald, D., et al., *The impact of dopant compensation on the boron-oxygen defect in p- and n-type crystalline silicon*. physica status solidi (a), 2011. **208**(3): p. 559-563.
28. Macdonald, D. and L.J. Geerligs, *Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(18): p. 4061.
29. Cotter, J.E., et al., *P-type versus n-type silicon wafers: prospects for high-efficiency commercial silicon solar cells*. IEEE Transactions on electron devices, 2006. **53**(8): p. 1893-1901.
30. Meier, D.L., et al., *Self-doping contacts and associated silicon solar cell structures*, in *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion 1998*: Vienna, Austria.
31. Meier, D.L., et al., *Aluminum alloy back p-n junction dendritic web silicon solar cell*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001. **65**: p. 621-627.
32. Cuevas, A., et al., *Back junction solar cells on n-type multicrystalline and cz silicon wafers*, in *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2003*: Osaka, Japan.
33. Ebong, A., et al., *Rapid thermal processing of high efficiency n-type silicon solar cells with al back junction*, in *IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference 2006*: Waikoloa, Hawaii.
34. Schmiga, C., H. Nagel, and J. Schmidt, *19% efficient n-type Czochralski silicon solar cells with screen-printed aluminium-alloyed rear emitter*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2006. **14**(6): p. 533-539.
35. Mihailetchi, V.D., et al., *17.4% Efficiency solar cells on large area and thin n-type silicon with screen-printed aluminum-alloyed rear emitter*, in *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference 2007*: Milan, Italy.
36. Suwito, D., et al., *Industrially feasible rear passivation and contacting scheme for high-efficiency n-type solar cells yielding a voc of 700 mv*. IEEE Transactions on electron devices, 2010. **57**(8): p. 2032-2036.
37. Gong, C., et al., *Screen-printed aluminum-alloyed p+ emitter on high-efficiency n-type interdigitated back-contact silicon solar cells*. IEEE electron device letters, 2010. **31**(6): p. 576-578.
38. Woehl, R., et al., *19.7% efficient all-screen-printed back-contact back-junction silicon solar cell with aluminum-alloyed emitter*. IEEE Transactions on electron devices, 2011. **32**(3): p. 345-347.

39. Bock, R., et al., *The alu⁺ concept: n-type silicon solar cells with surface-passivated screen-printed aluminum-alloyed rear emitter*. IEEE Transactions on electron devices, 2010. **57**(8): p. 1966-1971.
40. Rauer, M., et al., *Effectively surface-passivated aluminium-doped p⁺ emitters for n-type silicon solar cells*. physica status solidi (a), 2009. **207**(5): p. 1249-1251.
41. Schmiga, C., M. Hermle, and S.W. Glunz, *Towards 20% efficient n-type silicon solar cells with screen-printed aluminum-alloyed rear emitter*, in *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference 2008*: Valencia, Spain.
42. Peng, K. and J. Zhu, *Morphological selection of electroless metal deposits on silicon in aqueous fluoride solution*. Electrochimica Acta, 2004. **49**(16): p. 2563-2568.
43. Aberle, A.G., *Surface passivation of crystalline silicon solar cells: A Review*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2000. **8**: p. 473-487.
44. Fukata, N., et al., *Hydrogen passivation of P donors and defects in P-doped silicon nanowires synthesized by laser ablation*. Physica B: Condensed Matter, 2007. **401-402**: p. 523-526.
45. Guo, C.-S., et al., *Surface Passivation and Transfer Doping of Silicon Nanowires*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(52): p. 9896-9900.
46. Swain, B.S., B.P. Swain, and N.M. Hwang, *Chemical surface passivation of silicon nanowires grown by APCVD*. Current Applied Physics, 2010. **10**(3): p. S439-S442.
47. Sun, X., et al., *Fabrication and characterization of polycrystalline silicon nanowires with silver-assistance by electroless deposition*. Applied Surface Science, 2011. **257**(9): p. 3861-3866.
48. Kim, D.R., et al., *Hybrid Si Microwire and Planar Solar Cells: Passivation and Characterization*. Nano Letters, 2011. **11**(7): p. 2704-2708.
49. Rohatgi, A., et al., *Comprehensive study of rapid, low-cost silicon surface passivation technologies*. IEEE Transactions on electron devices, 2000. **47**(5): p. 987-993.
50. Li, H., et al., *Influence of nanowires length on performance of crystalline silicon solar cell*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(15): p. 151116.
51. Huang, B.-R., et al., *A simple and low-cost technique for silicon nanowire arrays based solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **98**: p. 357-362.