

鎳誘發/鎳誘發側向結晶矽太陽能電池

-成長機制、鎳捉聚與太陽電池效能

研 究 生：黃璽豪

指 導 教 授：吳耀銓 博士

國 立 交 通 大 學

工學院碩士在職專班半導體材料與製程設備組

摘要

在本論文研究中，我們探討了利用鎳金屬誘發結晶與鎳金屬誘發側向結晶來製作矽基太陽電池元件，在材料上的選擇，鎳可以得到較好的特性是因為鎳的矽化物與矽材料的晶格不匹配只有 0.44%以及製程溫度較低等因素考量下，而 NIC 與 NILC 在先前之研究大多是應用於低溫多晶矽薄膜電晶體(LTPS-TFT)，但利用此方法來製作多晶矽薄膜會造成鎳金屬或是鎳的矽化物殘留在矽薄膜或是元件內部，導致元件效率變差，因此，在本研究將利用鎳金屬捉聚的技術來降低鎳金屬在元件內的殘留量，並且可以有效提升太陽電池元件之效率

另外，除了針對 NIC 與 NILC 兩種結晶方式之研究探討之外，本論文還針對沒有金屬污染疑慮之固相結晶法(SPC)所製作的太陽電池來比較在電性上的差異，針對 NIC、NILC 與 SPC 三種方法研究其結晶成長機制，我們利用低掠角 X 光繞射分析其結晶大小與方向，發現在結晶晶粒大小上，NIC 可以得到最大之晶粒，其次是 SPC，最後才是 NILC，因為 Ni 在 550°C 下於單晶矽下的擴散係數為遠遠高於 Ni 在非晶矽，造成側向結晶的速度遠遠低於 Ni 在單晶矽中的擴散，因此在進行側向結晶時，會因為 Ni 從矽晶圓中擴散至 a-Si 中阻礙了側向結晶；也發現在我們的元件結構中 NIC、NILC 與 SPC 主要之結晶方向分別為(111)、(111)與(103)。針對元件效率，我們發現 NIC 的效率最高，其

次是 SPC，最後才是 NILC，其原因有兩個，第一個原因是以結晶晶粒大小來看，晶粒越大則晶界就越少，因此造成光電導越大以及效率就越高；而第二個原因是 NIC 的結晶是以縱向往下結晶其方向與電子和電洞移動方向相同，因此所經過的晶界很少使得載子移動速度較快；但 NILC 結晶是以側向針狀的方式結晶，因此與電子和電洞移動方向是垂直的，因此所經過的晶界最多使得載子移動速度較慢而降低了元件之效率。

本論文也針對鎳金屬殘留對於太陽電池元件之影響性做探討，我們比較了 NIC 與 NILC 兩種太陽電池元件在經過鎳捉聚步驟之後在材料上以及電性上之差異，在材料分析上，可以發現經過鎳捉聚步驟的試片的確有效降低了鎳金屬原子在矽薄膜中的殘留量；而在電性上，發現經過鎳捉聚步驟的試片不管是 NIC 或是 NILC 都可以得到比較好之效率，另外，不管有沒有經過鎳捉聚步驟，NIC 之效率還是比 NILC 來的高，其結果也符合我們前一個實驗的結果。

在本論文之研究中，我們成功的利用 NIC 與 NILC 這兩種結晶技術製作出其效率在 9% 以上之太陽電池元件；而對於鎳金屬殘留對太陽電池元件的影響性，也利用鎳捉聚步驟來證明鎳金屬殘留的確會導致元件效率下降。



NIC/NILC Poly-Si Solar Cells
– Growth Mechanism, Nickel Gettering and Device Performance

Student : Hsi-Hao Huang

Advisor : Dr. Yew-Chuang Sermon Wu

Institute of Semiconductor Material and Process Equipment College
of Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this thesis, we fabricated the silicon base solar cells using Ni-metal induced crystallization and Ni-metal induced lateral crystallization. In material selection, nickel had good qualities in this mechanism because of nickel silicide had 0.44% of lattice mismatch with silicon and lower process temperature of crystallization. In general the NIC and NILC technologies were applied on LTPS-TFT previously, but it would lead to poor device performance that nickel atoms remained in the silicon films or devices. Therefore, in this study the Ni-gettering technology was used to decrease the amounts of residual Ni atoms and improve the performance of solar cells efficiently.

In addition, we fabricated the solar cells by a method of solid phase crystallization (SPC) of residual metal free and investigated the difference of electric properties besides NIC and NILC. We used Grazing Incident X-ray Diffraction (GIXRD) to investigate the grain size and texture of NIC, NILC and SPC poly-silicon. We compared grain size in the three methods. NIC could get the biggest grain size, SPC was secondary and NILC was smallest. Because the diffusion coefficients of nickel atoms in single crystal silicon is higher than in amorphous silicon under 550°C annealing. This result would lead the velocity of diffusion in lateral crystallization is lower than in single crystal silicon. Moreover nickel atoms would diffuse

from silicon wafer to amorphous silicon to hinder lateral crystallization. We also detected by GIXRD the orientation of NIC, NILC and SPC were (111), (111) and (103), respectively. In the efficiency performance NIC could get the best, SPC was secondary and NILC was lowest. The two phenomenons could explain why NIC was best or NILC was lowest. First, when poly-silicon have bigger grain size lead to less grain boundary. This result could make higher photoconductivity to increase efficiency. Second, the growth direction of NIC was vertical that was the same with electrons and holes moving direction, and therefore crossing less grain boundaries. This result could get higher carrier mobility. However, the growth direction of NILC was horizontal (needle line) that would cross a lot of grain boundaries to decrease carrier mobility and efficiency.

We investigated the effect of residual nickel atoms in solar cell devices. For NIC and NILC samples, the difference of electric and material properties will be study after Ni-gettering process. After Ni-gettering process we observed nickel concentration drop by SIMS analysis. However we also observed better efficiency after Ni-gettering process whether NIC sample or NILC. In addition, the efficiency of NIC is better than NILC whether use Ni-gettering or not. The result is identical to previous experiment. In our research, we successful fabricated over 9% efficiency solar cells using NIC and NILC methods. Furthermore, we verified the residual nickel atoms will reduce solar cell efficiency by Ni-gettering process.

誌謝

經過了兩年多的努力終於可以完成了碩士學位，首先要感謝我的指導老師吳耀銓教授這兩年多的指導與幫助，我才可以拿到這得來不易的成果，對於實驗室的學長姐與學弟妹也都幫助我非常多，雖然我身為在職碩士班的學生，但也都無計較的給予我很多的幫助，尤其是寶明、小卓、陳俞中、陳建志、美儀學姊與子明，沒有你們的幫忙我也無法順利畢業，實在是太謝謝你們了，還有小捲與張哥細心的教我磨試片以及謝承祐熱心的幫我完成 FIB 的試片，謝謝你們；當然我也要感謝我工研院的同事，實驗室的大學長國仁、俊杰、永陪、玟雅、郁仁、龔妹、政儒與一峰，感謝你們在這兩年多對我的支持與不厭其煩的教我許多做實驗的方法；有國仁學長與俊杰的鞭策下，讓我在這段時間學到非常多東西，我也謝謝我工作崗位上的長官們可以懷我在學業與工作之間有平衡的時間可以讓我完成學業；最後我要謝謝我的家人與父母親默默的支持我，而這也是我不斷前進的原動力。



目錄

頁次

中文摘要	I
英文摘要	III
誌謝.....	V
目錄	VI
表目錄	VIII
圖目錄	IX
第一章 序論	1
1.1 研究目的	1
1.2 太陽能電池發展史	1
1.3 太陽能電池之簡介	5
1.3.1 太陽能電池之基本材料	5
1.3.2 太陽能電池之種類	6
1.4 論文研究的動機與架構	12
1.4.1 論文研究的動機	12
1.4.2 論文研究的架構	12
第二章 基本理論與研究內容	13
2.1 太陽能電池材料	13
2.1.1 半導體基本觀念	13
2.1.2 半導體與太陽能光譜之關係	15
2.1.3 半導體之光吸收	17
2.1.4 半導體 p-n 接面	21
2.2 太陽電池的特性與效率	24
2.2.1 太陽電池之電路模型	24
2.2.2 太陽電池相關之效率參數	29
2.3 多晶矽結晶方式	31
2.3.1 化學氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition, CVD)	31
2.3.2 固相結晶法(Solid Phase Crystallization, SPC)	33
2.3.3 準分子雷射退火結晶法(Excimer Laser Annealing, ELA)	33
2.3.4 金屬誘發結晶/金屬誘發側向結晶法(Metal Induced Crystallization, MIC / Metal	

Induces Lateral Crystallization, MILC)	34
第三章 利用固相結晶法(SPC)、鎳金屬誘發結晶(NIC)與鎳金屬側向誘發結晶(NILC)製作太陽能電池元件	38
3.1 研究背景回顧與動機	38
3.2 研究方法	39
3.2.1 金屬誘發(NIC)結晶非晶矽試片的備製	39
3.2.2 金屬誘發側向(NILC)結晶非晶矽試片的備製	41
3.3.3 固相結晶(SPC)非晶矽試片的備製	43
3.3.4 光罩設計圖案	43
3.3.5 材料分析	45
3.3 結果與討論	45
3.3.1 NIC、NILC 與 SPC 結晶與結構之比較	45
3.3.2 NILC、NIC 與 SPC 之 poly-Si 薄膜在 XRD 分析之比較	51
3.3.3 NIC、NILC 與 SPC 電性的比較	56
3.4 結論	62
第四章 利用超薄化學氧化層與非晶矽薄膜捉聚法改善太陽電池效能.....	64
4.1 研究背景回顧與動機	64
4.2 研究方法	65
4.2.1 NIC 結晶非晶矽試片的備製與結合捉聚製程之 NIC 試片的備製	65
4.2.2 NILC 結晶非晶矽試片的備製與結合捉聚製程之 NICL 試片的備製	67
4.2.3 材料分析	68
4.3 結果與討論	68
4.3.1 捉聚步驟對於鎳含量之影響	68
4.3.2 捉聚步驟對於元件電性之影響	75
4.4 結論	77
第五章 總結與未來工作.....	78
5.1 總結	78
5.2 未來工作	78
第六章 參考文獻	80

表目錄

頁次

第一章

表 1-1 目前常見的太陽能電池種類與技術	7
-----------------------------	---

第二章

表 2-1 準分子雷射氣體與對應之波長	33
---------------------------	----

第三章

表 3-1 PECVD 沉積 a-Si 之相關參數條件	39
表 3-2 PECVD 沉積 SiN _x 之相關參數條件	40
表 3-3 Ni 圖案設計之規格	44
表 3-3 上電極金屬圖案設計之規格	44
表 3-4 GIXRD 基本測試條件	52
表 3-5 NIC、NILC 與 SPC 之結晶大小	53
表 3-6 NIC 三組試片之電性數據比較	57
表 3-7 SPC 三組試片之電性數據比較	58
表 3-8 NILC 三組試片之電性數據比較	60
表 3-9 NIC、NILC 與 SPC 之電性數據比較	61

第四章

表 4-1 PECVD 沉積 a-Si 之相關參數條件	65
表 4-2 PECVD 沉積 a-Si 之相關參數條件	66
表 4-3 NIC 與 NILC 分別加上 Ni-gettering 試片之電性數據比較	77

圖目錄

頁次

第一章

圖 1-1 1996~2006 年全球各國太陽能電池之裝置容量.....	2
圖 1-2 住宅用太陽能電池發電系統之價格	3
圖 1-3 全球太陽能發電使用量之趨勢圖	3
圖 1-4 於 1941 年 Russell Ohl 所發表的矽太陽能電池	4
圖 1-5 1954 年 Chapin 等人發表利用雜質擴散製作 P-N 接面的矽太陽能電池	4
圖 1-6 PERL 太陽能電池結構	4
圖 1-7 太陽能光譜圖	6
圖 1-8 太陽能波長、頻率與光子能量對應圖	6
圖 1-9 PERL 太陽能電池結構	8
圖 1-10 Sanyo HIT 太陽能電池結構	8
圖 1-11 p-i-n 矽薄膜太陽能電池結構	10
圖 1-12 (a) Superstrate design 結構與(b) Substrate design 結構	11

第二章

圖 2-1 固態材料的能隙(Energy band gap)示意圖	14
圖 2-2 單晶矽之鑽石結構示意圖	14
圖 2-3 矽材料的三種結構類型	15
圖 2-4 矽基太陽電池結構示意圖	16
圖 2-5 直接能隙半導體光子吸收的示意圖	19
圖 2-6 非直接能隙半導體光子吸收的示意圖	19
圖 2-7 Si, GaAs, CdTe, InP 與 CuInSe ₂ 半導體材料之吸收係數對光子能量的關係圖.....	20
圖 2-8 太陽能電池材料之能隙與發電效率的關係圖	20
圖 2-9 理想矽半導體之二極體電流-電壓曲線圖	21
圖 2-10 典型矽太陽電池係 p-n 接面之示意圖	23
圖 2-11 p-n 接面在(a)熱平衡(b)順向偏壓(c)逆向偏壓(d)照光 能帶的變化示意圖	24
圖 2-12 簡化之太陽電池等效電路模型	25
圖 2-13 太陽電池元件之電流-電壓曲線示意圖	27
圖 2-14 包含寄生電阻之太陽電池等效電路模型	28
圖 2-15 (a)串聯電阻(b)分流電阻分別對太陽電池電流-電壓曲線之影響	28

圖 2-16 電流-電壓之特性曲線	30
圖 2-17 太陽電池元件之亮子效率	31
圖 2-18 Ni-Si 反應自由能圖	35
圖 2-19 Ni 金屬誘發結晶矽成長機制	36
圖 2-20 MIC 與 MILC 擴散機制示意圖	37
圖 2-21 MILC 之優選成長方向	37

第三章

圖 3-1 NILC 成長時晶粒間夾角	39
圖 3-1 NIC 太陽電池元件製作之製程流程示意圖	41
圖 3-2 Ni lift-off 製程流程	42
圖 3-3 Ni 之圖案設計	43
圖 3-3 上電極金屬之圖案設計	44
圖 3-4 NILC 結晶過程之 OM 圖	47
圖 3-5 NILC 結晶成長趨勢圖	47
圖 3-6 NILC 結晶經過 Secco. Etching 蝕刻後之 OM 圖	48
圖 3-7 NIC 結晶後經過 Secco. Etching 蝕刻後之 OM 圖	48
圖 3-8 SPC 與 NIC 結晶後經過 Secco. Etching 蝕刻後之 SEM top view 圖	49
圖 3-9 NILC 結晶後經過 Secco. Etching 蝕刻後在不同倍率之 SEM top view 圖	49
圖 3-10 SPC 結晶後經過 Secco. Etching 蝕刻後之 SEM 截面圖	50
圖 3-11 NIC 結晶後經過 Secco. Etching 蝕刻後之 SEM 截面圖	50
圖 3-12 NILC 結晶後經過 Secco. Etching 蝕刻後之 SEM 截面圖	51
圖 3-13 SPC、NIC 與 NILC 之 GIXRD 分析圖	52
圖 3-14 NILC 在矽晶圓機版中 Ni 擴散之路徑示意圖	55
圖 3-15 在 n-type 多晶矽的晶粒與晶界、局部空乏區、電場、能帶之示意圖	55
圖 3-16 NIC、NILC 與 SPC 之拉曼分析	56
圖 3-17 NIC 之 I-V 特性曲線	57
圖 3-18 SPC 之 I-V 特性曲線	58
圖 3-19 NILC 之 I-V 特性曲線	59
圖 3-20 NIC、NILC 與 SPC 之 I-V 特性曲線	61
圖 3-21 載子在 poly-Si 薄膜的移動示意圖	62

第四章

圖 4-1 捉聚製程的示意圖	67
圖 4-2 Ni pattern 與元件間距之設計示意圖	69
圖 4-3 (a)與(b)分別為在 NILC 與 Ni-gettering 製程中 Ni 原子之擴散路徑示意圖	70
圖 4-4 NILC 經過 Ni-gettering 製程後之 OM 圖(50 倍)	71
圖 4-5 NIC + Ni-gettering 經過 Secco. Etching 後之 OM 圖	71
圖 4-6 NILC + Ni-gettering 元件 (a)邊緣的位置 (b)中心的位置經過 Secco. Etching 後之 OM 圖	72
圖 4-7 NILC + Ni-gettering 後經過 Secco. Etching 後之 OM 圖(1000 倍)	73
圖 4-8 NILC(間距為 100 μ m) + Ni-gettering 後經過 Secco. Etching 後之 OM 圖(500 倍) ...	73
圖 4-9 NIC 與 NIC+ Ni-gettering 之拉曼分析	74
圖 4-10 NILC 與 NILC+ Ni-gettering 之拉曼分析	74
圖 4-11 利用 SIMS 分析 Ni 在元件中的濃度	75
圖 4-12 NIC 與 NILC 分別加上 Ni-gettering 之後的 I-V 特性曲線	76

