

國立交通大學
顯示科技研究所

碩士論文

應用仿生抗反射結構

於高效率三五族多接面太陽能電池

High Efficiency Multi-Junction III-V Solar Cells Employing
Biomimetic Antireflective Structures

研究生：邱孟儀

指導教授：余沛慈教授

郭浩中教授

中華民國九十九年五月

應用仿生抗反射結構

於高效率三五族多接面太陽能電池

High Efficiency Multi-Junction III-V Solar Cells Employing Biomimetic
Antireflective Structures

研究生: 邱孟儀

Student: Meng-Yih Chiu

指導教授: 余沛慈 教授

Advisor: Prof. Peichen Yu

郭浩中 教授

Prof. H. C. Kuo

國立交通大學

顯示科技研究所



碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Photonics & Display Institute
College of Electrical Engineering and Computer Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Display

May 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

應用仿生抗反射結構於高效率三五族多接面太陽能電池

研究生:邱孟儀

指導教授:余沛慈 郭浩中

交通大學顯示科技所

摘要

我們成功利用了奈微米球微影術(Nanosphere lithography, NSL)製作大面積氮化矽基的次波長抗反射層結構應用在多接面三五族太陽能電池上,並利用乾式非等向性反應式離子蝕刻的參數調整達到形貌控制的效果進而比擬蛾眼結構,比傳統四分之一波長厚度的抗反射層更具有寬頻譜範圍的抗反射能力,除了500nm~700nm為傳統單層抗反射層的優勢之外,都可普遍使反射率大幅降低。由於在紫外光與近紅外光的抗反射特性,應用在磷化銦鎵/砷化鎵/鍺三接面太陽能電池上,相較於沒有製作抗反射層以及傳統單層抗反射層的太陽能電池元件,分別提升了26.74%以及3.48%的光電轉換效率。

本篇論文的第一部分討論如何製作仿生氮化矽基的次波長抗反射結構。我們採用旋塗法搭配奈微米球微影術這種大面積、便宜又快速的方法,加上非等向性蝕刻達到控制次波長形貌的效果,並從量測發現其具有優異的全波段的抗反射特性,以及利用RCWA設計與實驗結果相符的模型,進一步預測在製程可行的範圍,對不同的結構高度、球徑作抗反射波段及反射率的模擬。在第二部分中,我們將此種次波長結構成長於磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池的表面做為抗反射層,並自元件表面的反射率、外部量子效應、光電轉換效率等來進行元件特性的分析,並以變角度的效率量測證明次波長結構針對大角度入射光時仍能具有優異的抗反射能力;然而磊晶片中的窗口層與氮化矽間的差值形成了不可抗的極限,於是進一步利用高密度電漿化學氣相沉積矽成長折射係數更高的富矽氮化矽,將其光學參數代入RCWA軟體作初步的模擬預測,結果仍受限於材料在吸光波段吸收係數的提高。

High Efficiency Multi-Junction III-V Solar Cells Employing Biomimetic Antireflective Structures

Student: Meng-Yih Chiu

Advisors: Prof. Peichen Yu, Prof. H. C. Kuo

Display Institute, National Chiao Tung University

Abstract

We have successfully fabricated large-scale SiN_x -based sub-wavelength antireflective structures (SWS) for a $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ triple-junction solar cell employing the polystyrene nanosphere lithography. The sidewall profiles of sub-wavelength structures were controlled by adjusting anisotropic etching parameters to mimic moth-eye structures. Compare to the conventional single-layer anti-reflective coating (SL ARC) which shows suppressed reflectance in 500 nm~700 nm wavelengths, the SWS ARC shows a broadband spectral response of reflection characteristics. Both the reflectance spectroscopy and external quantum efficiency measurements confirm the improved optical absorption in the ultraviolet/blue and near-infrared wavelengths. Hence, the conversion efficiency of the $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ triple-junction solar cell is enhanced by 26.74% and 3.48% due to much improved current-matching, compare to cells without an ARC and SL ARC, respectively.

In the first section of my thesis, I discuss how to fabricate biomimetic SiN_x antireflective structures. An optimized spin coating method was employed for the large-area deposition of polystyrene nano-spheres, followed by anisotropic reactive-ion etching of the SiN_x layer. Broadband reflectance spectra of SiN_x SWS were obtained using an UV/Visible/NIR spectrophotometer with a built-in integrating sphere. Calculations based on a rigorous coupled-wave analysis not only verified the broadband antireflection characteristics, which were consistent with the measured data, but also served as an optimization tool for the implementation of sub-wavelength antireflective structures in multi-junction solar cells. In the second session, the $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ solar cell without any ARC, with SL ARC and SiN_x -SWS were characterized under the AM 1.5g illumination condition and by external quantum efficiency (EQE) analysis. The omnidirectional property of SWS was demonstrated via angle-resolved current-voltage measurement. The refractive index difference between SiN_x (~1.8) and $\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ (>3) ultimately limited the anti-reflectance characteristics of SiN_x structures. Further improvements may be achieved with high-refractive index materials, such as Si-rich nitride ($n>2.3$), but currently are limited by the increase of absorption coefficient in the UV wavelengths.

誌謝

感謝 Green Photonics Laboratory 中總是 give 110% 的余沛慈老師，除了平時樂意與我們討論研究問題之外，也用了敏銳的觀察力關心我們知道我們的需要，從老師身上我了解到，一個人的力量超越我們原本的想像，能夠在老師的麾下學習太陽能電池實在是我碩士生涯中的一個幸運，祝老師研究順利、不用常加班的那一天早日來臨。特別感謝讓我決定來交大就讀的郭浩中老師，在我的製程以及題目給了相當多的支持與問候。

接著我最想要感謝的就是我的好脾氣師兄華爺，第一次耐心地解答我的疑問時就讓我感動了，你是實驗室在太陽能電池領域的開拓者，更是我能夠早日畢業的原因；同是邪惡夥伴的通勤王閔安，樸實又親切的你讓我初來交大時漸漸覺得實驗室其實很溫暖，謝謝你傳授我模擬的技巧；總是能夠一針見血指出要害的人爹跑哥，謝謝你在程式以及研究大方向給我指導；英文把妹達人 Michael，謝謝你平日給我的關心以及在反射率模擬方面的技術指導；細心 Gibu，總是關心在研究上屢戰屢敗的我並給予即時又強大的幫助，在我準備論文的時候相當地罩我。另外絕對不會忘記特別感謝在當兵的勁生學長常聽我嘮叨，你讓我知道生活還能去拓展很多樂趣以及讓我想要成為說到做到的人。

在這麼大的 group，LED 的龍頭 Joseph 卻是我的製程師父，時常分享我即時重要的訊息，更是我來交大讀研究所的推力；同樣研究奈米結構應用於太陽能電池的戰友敏翔，能與你一起努力真好。同屆戰友個性卻迥然不同的彥群與正宇，能夠與你們一起聊天走去三餐吃飯是碩士上班日能夠享有的悠閒時刻。

除此之外我很幸運地還能有相當可愛的學弟妹，耐操的 RIE 製程夥伴峰瑜、時常關心我絕對沒有台中腔的冠陶霖、實驗室收到學妹讓我一直都很開心的女神 kaka，以及自稱像甄子丹的大頭，實驗室有你們真好！

我的研究時常碰壁，所幸交大裡就有這麼多原本不認識的人願意無私地幫助我，謝謝 MBE 實驗室的小史、小豪，承蒙你們不少的照顧，以及材料系的小白，如果沒有你就不會有我今日完成的研究，也謝謝已經是上班族的淵哥，回家休息還被我打擾請教兩年前的實驗，並且有效地提供我有用的方針。

同樣坐在研究室 319 的各位同學們，謝謝你們讓我在田家炳大樓的這一年看見研究可以兼具歡樂與深度，尤其是冷僻癖好達人獸皇以及購物顧問依寧在我口試焦頭爛額之際為我打氣，阿菲、David、詳淇、小昕、嗡嗡、哭哭、阿祥、惟雯、永吉，以及祐國、jolin、Just，祝我們都能愛自己所選。

最後，感謝我的父母，你們養育又疼愛我，還有像是我哥常關心我近況的弟弟，打完誌謝我覺得我是很幸福的人。感謝名單很長，那是因為真心想要作到一件事，全世界都會給予幫助，脫離學生身份只是開啟了另外一個要更為努力的階段，祝我們都好。

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
第一章 序論及研究動機.....	1
1-1 太陽能源的發展與第三代太陽能電池.....	2
1-2 III-V 族化合物半導體太陽能電池發展現況.....	3
1-3 研究動機.....	13
第二章 太陽能電池工作原理及量測分析.....	15
2-1 太陽能電池基本架構.....	16
2-2 光電轉換原理.....	17
2-3 太陽能電池常用參數定義.....	20
2-4 太陽能電池分析量測技術.....	24
第三章 製作仿生次波長抗反射結構及光性量測模擬分析.....	29
3-1 仿生次波長結構製作方法文獻回顧.....	31
3-2 次波長結構成長.....	39
3-3 次波長結構的反射率量測結果.....	47
3-4 嚴格耦合波分析的模擬驗證及最佳化.....	49
第四章 仿生次波長抗反射結構應用於多接面太陽能電池.....	54
4-1 應用於多接面 III-V 族太陽能電池之製程.....	54
4-2 光電轉換效率量測及外部量子效率量測.....	58
4-3 元件量測驗證次波長結構廣角度的抗反射.....	62
4-4 反射率理論極限.....	63

第五章 總結與未來工作.....67
參考文獻.....68



圖 目 錄

圖 1-1. 傳統火力發電、核能發電與太陽能發電成本比較圖。.....	1
圖 1-2. 全球能源使用量及其組成展望圖。.....	2
圖 1-3. M. A. Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢。.....	3
圖 1-4. 現今各式太陽能電池的產出比例，單晶矽仍為大宗。.....	4
圖 1-5. 目前世界各種太陽能電池的最高效率為 III-V 族半導體。.....	4
圖 1-6. 矽材與三五族多接面太陽能電池對太陽能光譜的吸收能力比較。.....	5
圖 1-7. 常見半導體材料對波長的吸收頻譜圖。.....	6
圖 1-8. 材料能隙與轉換效率關係圖。.....	7
圖 1-9. P-on-n GaAs 太陽能電池結構示意圖。.....	8
圖 1-10. 三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池側視示意圖。.....	9
圖 1-11. 非同位穿隧與同位穿隧示意圖。.....	11
圖 1-12. 太陽能電池效率對聚光倍率的對數關係呈線性變化。.....	12
圖 1-13. 聚光型太陽能電池示意圖。.....	13
圖 2-1. 太陽能電池的基本元件結構。.....	16
圖 2-2. 二極體電場示意圖。.....	18
圖 2-3. p-n 接面之光電轉換示意圖。.....	19
圖 2-4. 理想的太陽能電池等效電路模型。.....	20
圖 2-5. 面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池的電流電壓特性量測結果。.....	21
圖 2-6. 太陽能量測機台的架構。.....	25
圖 2-7. TLM 量測接觸電阻。.....	26
圖 2-8. 光柵型分光儀用於量子效率的架設圖。.....	27
圖 2-9. 歸一化過後的開路電壓與短路電流擁有相當完美的餘弦關係。.....	28
圖 3-1. $1/4$ 波長厚度的薄膜抗反射技術的原理。.....	29
圖 3-2. 次波長結構抗反射層原理示意圖。.....	30
圖 3-3. 蛾眼結構電子掃描式顯微鏡示意圖。.....	31
圖 3-4. 電子束微影術的製程與次波長結構。.....	32
圖 3-5. 電子束微影術次波長結構有效降低反射率的量測結果。.....	32
圖 3-6. 奈米壓印技術的流程及製作週期性鈦/金量子點。.....	33
圖 3-7. 利用 RCWA 模擬在同週期 200nm 不同深度金字塔結構的穿透。.....	34
圖 3-8. 液氣界面自組裝的裝置；利用 ODT 輔助奈微米球的自組裝過程。.....	36
圖 3-9. 旋塗法形成非緊密堆積陣列示意圖。.....	37
圖 3-10. 利用旋塗法製作的 Si nipple array 抗反射層的反射率。.....	37
圖 3-11. 步進馬達 LB 法裝置圖。.....	37
圖 3-12. ITO 奈米結構於通入氮氣的斜向電子槍沈積法的結果。.....	39
圖 3-13. 其它方法製作抗反射結構。.....	39
圖 3-14. 接近緊密堆積的單層聚苯乙烯球排列圖。.....	40

圖 3-15. 在表 3-1 的參數下沉積出氮化矽薄膜的 nk 值。.....	41
圖 3-16. RIE 氣體流量比對蝕刻樣貌的影響。.....	42
圖 3-17. RIE 腔體壓力大小對蝕刻的影響。.....	44
圖 3-18. 觀察 RIE 蝕刻時間不同的影響。.....	45
圖 3-19. 聚苯乙烯球球徑在相同蝕刻條件下看的影響。.....	46
圖 3-20. (a)兩階段蝕刻(b)一階段蝕刻。.....	47
圖 3-21. SLARC 與 SWS 的積分球反射率量測結果。.....	48
圖 3-22. 變角度量測 400nm-1000nmSL ARC 與 SWS 的反射率。.....	49
圖 3-23. 以 RCWA 建立模型驗證模擬分析的可行性。.....	51
圖 3-24. 在固定結構高度為 900nm 的條件下，觀察改變小球直徑的影響。.....	52
圖 3-25. 固定小球直徑為 600nm，改變蛾眼結構的高度觀察對反射率的影響。.....	52
圖 3-26. 同時就各直徑與高度得到的反射率預測光電流所作的等高圖。.....	53
圖 4-1. 本論文中使用的光罩圖型。.....	56
圖 4-2. 氮化矽次波長結構樣用於三接面太陽能電池的流程示意圖。.....	57
圖 4-3. 三種抗反射條件於實際三接面電池晶片實照圖。.....	57
圖 4-4. 太陽能電池於 AM1.5G 標準光源的量測 I-V 曲線圖。.....	59
圖 4-5. 光譜儀量測到的反射率結果對照 AM1.5G 的太陽能光譜。.....	60
圖 4-6. 三接面太陽能電池各接面的外部量子效應分析量測結果。.....	60
圖 4-7. 本實驗室之變角度量測載台。.....	62
圖 4-8. 歸一化變角度電流電壓量測所得的短路電流密度作增益計算。.....	63
圖 4-9. 原子力顯微鏡掃描的形貌圖。.....	64
圖 4-10. 利用 AFM 計算等效折射係數。.....	64
圖 4-11. 理想線性漸變折射率代入 RCWA 模擬結果。.....	65
圖 4-12. 兩種氮化矽的 NK 比較。.....	66
圖 4-13. 以 diffraction mode 模擬 1 μ m 厚的兩種氮化矽於磷化銦鎳塊材上的反射、 穿透與吸收光譜。.....	66

表 目 錄

表 1-1. 目前 III-V 族太陽能電池為目前最高效率電池。.....	5
表 3-1. PECVD 氮化矽膜沉積參數。.....	40
表 3-2. 氧氣與三氟甲烷流量比例與 ICP-RIE 其它參數的設定。.....	42
表 3-3. 觀察 ICP-RIE 腔體壓力對蝕刻深度及形貌的影響。.....	43
表 3-4. 觀察氣體流量比為 10:20 之下，蝕刻反應時間對形貌的變化。.....	45
表 3-5. 觀察球徑在相同蝕刻參數下對形貌的影響。.....	46
表 3-6. RCWA 模擬反射率的基本參數設定。.....	51
表 4-1. 於此實驗中使用的三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池的詳細材料結構、厚度、濃度。.....	55
表 4-2. 在三種抗反射條件下，三接面太陽能電池的元件特性參數。.....	59
表 4-3. 以圖 4-6 得到的外部量子效率對 AM1.5G 光譜在不同波段積分得到的短路電流密度，限制電流的皆為中電池砷化鎵。.....	61



第一章 序論及研究動機

距美國貝爾實驗室於1954年發明太陽能電池以來，人類發展太陽能電池技術已逾55年，經過這近一甲子的研究發展，目前以德國、日本及美國之技術最為領先。然而，在過去除了在石油危機時，太陽能電池曾被認真的考慮過外，在其他油價平穩時，這種較昂貴且亟待發展的能源科技，並未受到太多的重視。但由於全球性的能源日漸枯竭，傳統燃煤以及石油發電所造成的地球暖化現象及溫室效應日益嚴重，近年來能源問題才逐漸受到全球的重視。

太陽能電池能否普及化常常都是與石化燃料等天然資源的發電成本作比較，當成本可以與石化燃料相差不遠時，太陽能電池這樣的再生能源才有望取代石油成為發電資源的主流。NEDO (New Energy and Industrial Technology Development Organization)對太陽能電池與傳統的火力發電相比較，因應日益精進的技術，太陽能電池的發電成本有大幅降低的空間，如圖 1-1 所示，2010年成本已經可與石油燃料相比，到了2030年更可以與核能發電並駕齊驅。

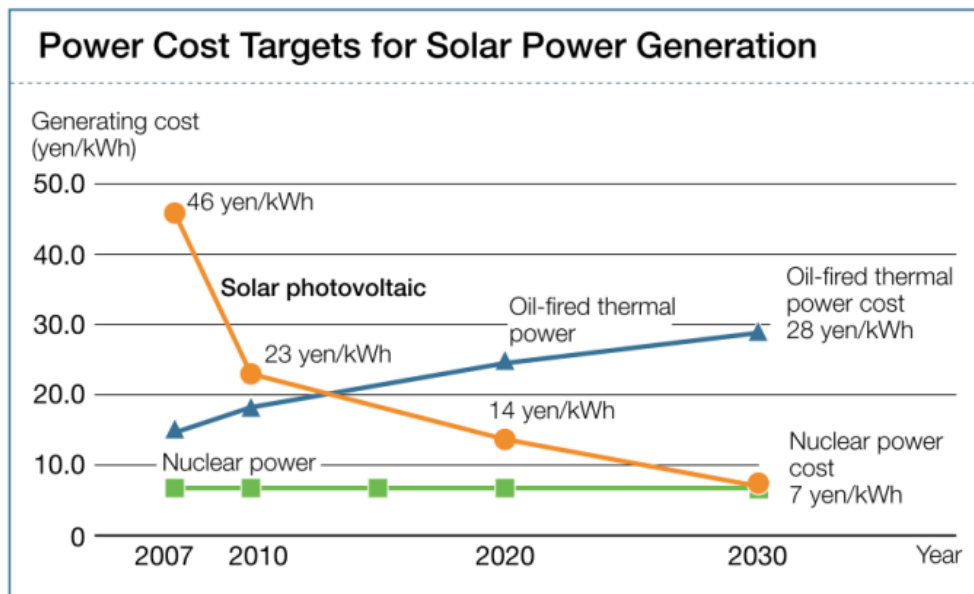


圖 1-1. 傳統火力發電、核能發電與太陽能發電成本比較圖。(來源：Sharp based on *PV Roadmap 2030 (PV2030)*, published by NEDO)

然而目前太陽能佔全球總發電量的比例極小僅 0.037%，下圖 1-2 為 2001 年後全球能源使用量及組成的展望圖，由此圖可以看到太陽能發電到了 2040 年被樂觀地認為可以佔所有能源的 25%，因此有前仆後繼的研究團隊努力貢獻，希望能夠加速這種乾淨能源能夠早日取代傳統的能源。

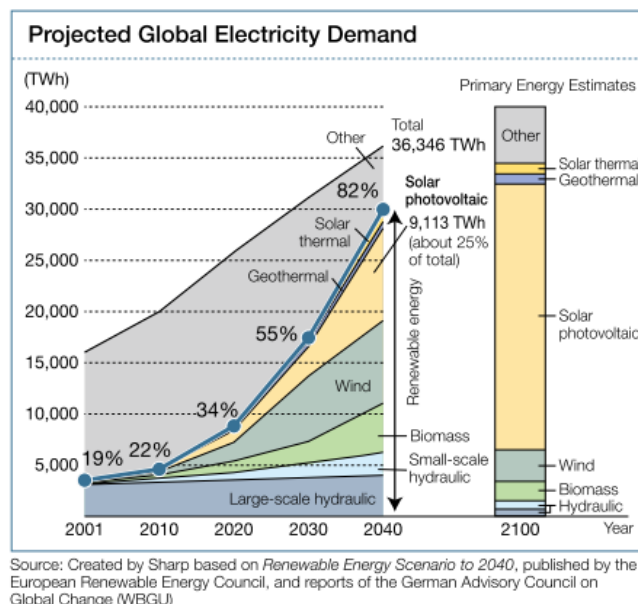


圖 1-2. 全球能源使用量及其組成展望圖。(來源：Sharp, Japan)

1-1 太陽能源的發展與第三代太陽能電池

依照不同電池問世先後，常稱結晶矽或是砷化鎵為第一代太陽能電池，這是最早期所發展的太陽能電池，目的是為了開發提供給太空中衛星所使用的電力系統，因此當時太陽能電池的製造成本並不是考量因素，而是為了能減少將系統運送上太空的運送成本，其特色為高轉換效率且高製造成本，發電成本將近每瓦電能 3.5 美元。隨著科技的進步，對這種環保且能永續使用的能源的需求也逐漸被人們所重視，除了自第一代的矽基太陽能電池改善製程，以達成降低成本的目的外，又發展了第二代的薄膜太陽能電池，例如非晶矽、CIGS 等薄膜太陽能電池，然而效率仍然沒有辦法大幅提升，M. A. Green 在 2003 年所提出關於未來第三代的太陽能電池主張「薄膜、高效率、低成本」的訴求例如尚在開發中的例如染料敏化太陽能電池(dye sensitized solar cell, DSSC)，如下圖 1-3 所示[1]，

以單位面積成本以及發電每瓦的成本兩種方式來表示，隨著科技進步第三代太陽能電池預期最高可達 60% 的發電效率，並將成本下降至每瓦 0.5 美元以下。

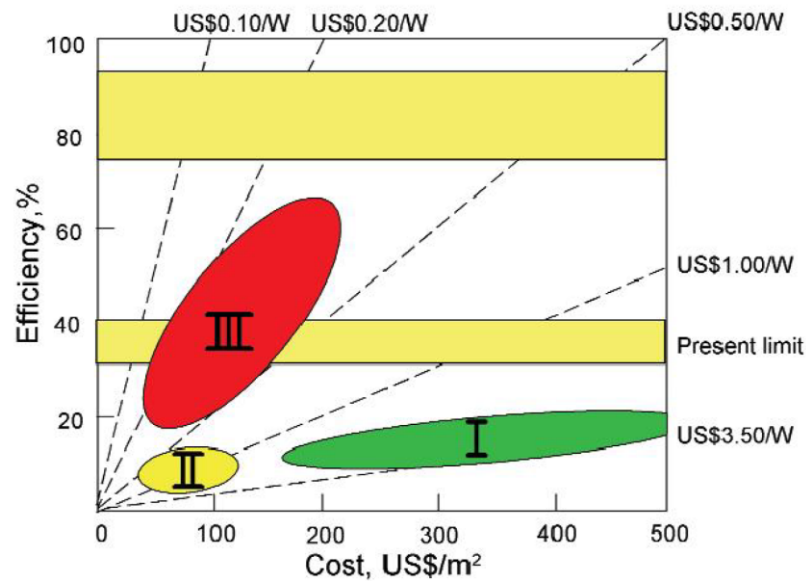


圖 1-3. M.A.Green 所提出關於未來太陽能電池發展的趨勢，第一代的太陽能電池具有高效率，第二代的太陽能電池達到了低成本，第三代太陽能電池特色在於結合『高效率、低成本』的概念。

1-2 III-V 族化合物半導體太陽能電池發展現況

矽元素為地球上豐富的資源，因此是太陽發電的主要選用材料，如圖 1-4 所示，其佔所有太陽能電池的產能比例相當高，但 2000 年以來太陽能電池的產量大幅的成長，因此導致矽的成本隨著資源的耗盡日益增高，為減少矽的使用量，可行的方法之一便是利用便宜的透鏡和面鏡搭配聚光技術在小面積的太陽能電池上達到同等級的功率輸出，在聚光技術的需求逐漸提高的風氣下，目前效率最高的 III-V 族半導體太陽能電池在此便扮演了一個舉足輕重的角色(如圖 1-5)。

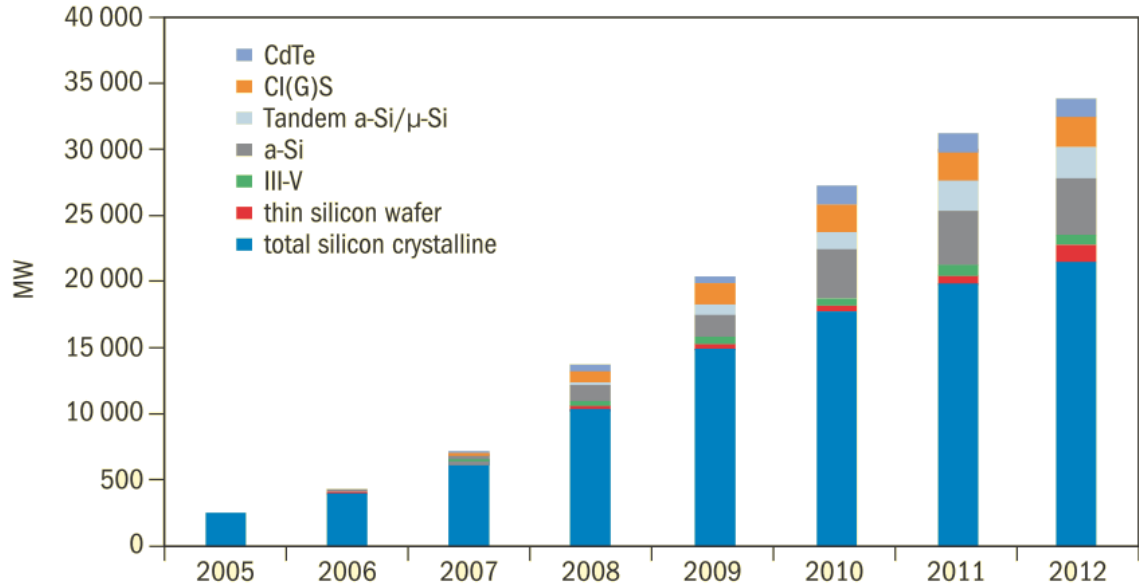


圖 1-4. 現今各式太陽能電池的產出比例，單晶矽仍為大宗。

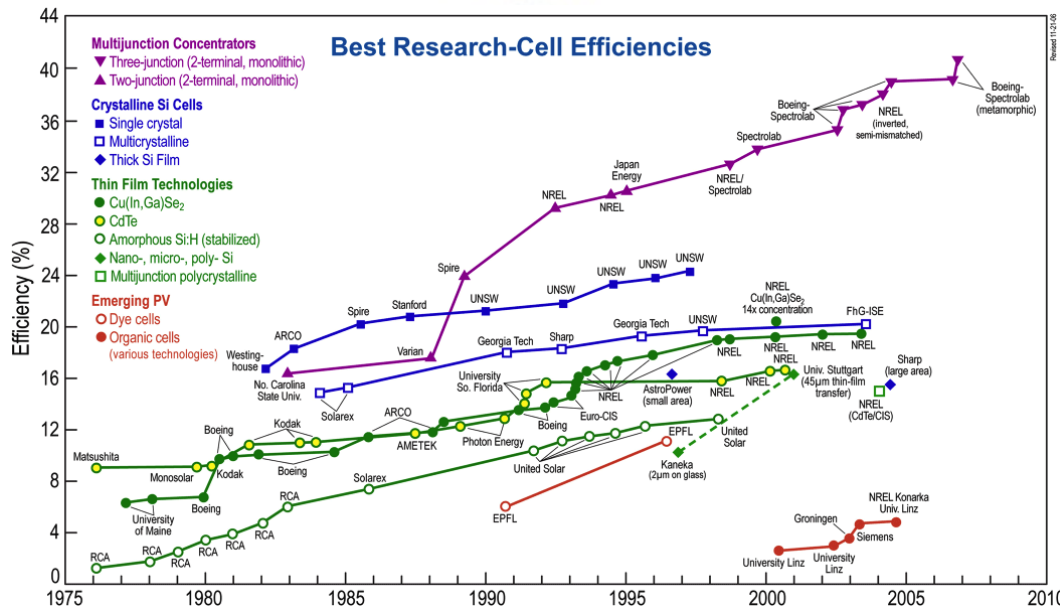


圖 1-5. 目前世界各種太陽能電池的最高效率，以 III-V 族的太陽能電池具有最高的光電轉換效率，但其製造成本高昂，其次為單晶矽太陽能電池，為目前市場上普及率最高且發展成熟的太陽能電池。[2]

太陽能電池種類	最高效率	成本
III-V(Wafer-based)	41%	極高
Si(Wafer-based)	25%	中
a-Si:H(Thin film)	13%	低
CIGS(Thin film)	19%	低
CdTe(Thin film)	16%	低
Organic	5%	低
Dye	10%	低

表 1-1. 目前各種類太陽能電池比較，目前最高效率的仍以 III-V 族太陽能電池為首。

1-2-1 III-V 太陽能電池的優點

III-V 族太陽能電池對聚光發電系統主要有以下優點，III-V 族半導體擁有優良的抗輻射能力，相對於矽只能操作在 200 倍到 300 倍，砷化鎵太陽能電池可以操作在高達 1000 倍；另外，三五族由於材料種類眾多，我們可以選擇不同材料或是不同成分去盡可能符合太陽能的光譜，並且搭配合適的磊晶技術可以生產出高品質低缺陷的串接式電池，如圖 1-6，磷化鎵鎵/砷化鎵鎵/鍺三接面太陽能電池便比矽基太陽能電池多出了紅外光的可利用範圍。

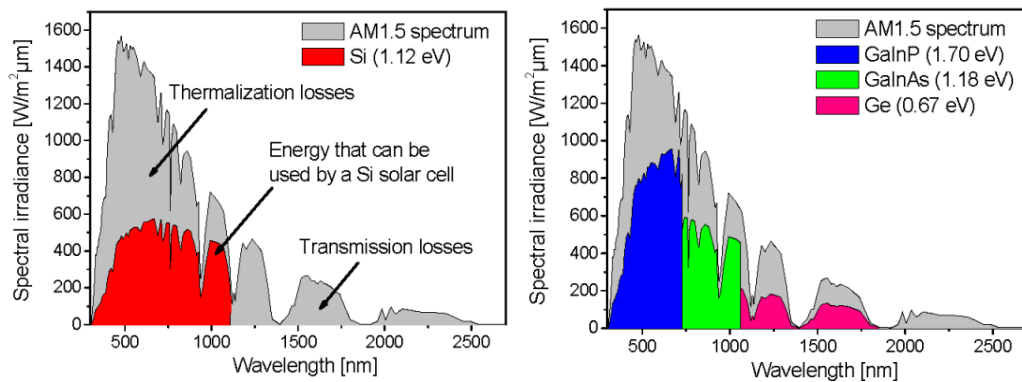


圖 1-6. 矽材與三五族多接面太陽能電池對 AM1.5 太陽能光譜的吸收能力比較。

由於矽為間接能隙半導體，光吸收係數(absorption coefficient, α)小，其吸收係數愈小時，光子在塊材愈深處，才能完全吸收，也就是在入射後要相當長的距離才被吸收，電子電洞對產生率與吸收係數關係式如下：

$$G(x) = (1-s) \int_{\lambda} (1-r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x} d\lambda \quad (1-1)$$

其中 s 為金屬遮蔽率， $r(\lambda)$ 為反射率， $f(\lambda)$ 為入射光子通量，並假設光從 $x=0$ 時入射。就矽基板而言需要 $100 \mu\text{m}$ 之厚度才足夠充分地吸收入射光。而 III-V 族半導體多為直接能隙半導體，光吸收係數大，故僅需數 μm 即可充分吸收入射光子，相當適合太陽電池之薄膜化，不但減輕電池的重量更可以降低資源的消耗速度。圖 1-7 為常見的半導體材料對光之吸收係數[3]。

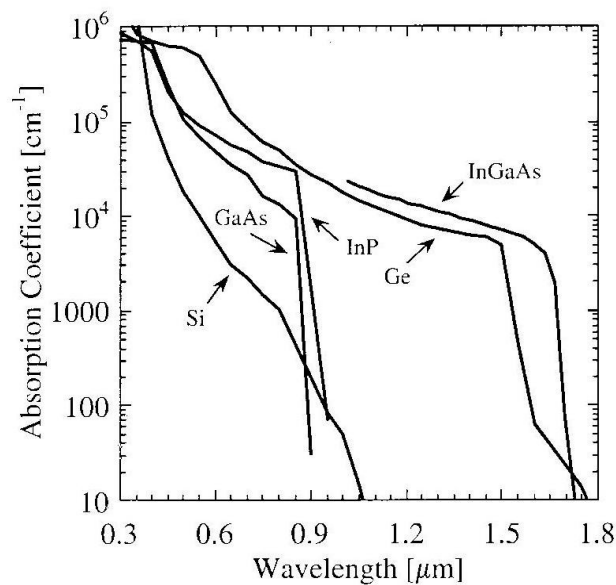


圖 1-7. 常見半導體材料對波長的吸收頻譜圖，矽為間接能隙的半導體材料，而砷化鎵、磷化銦、鍺、砷化鎵銦等三五族材料皆為直接能隙，其吸收係數除了較高之外，在能隙邊緣相較於矽有陡峭的截止情形，高吸收係數有助於薄膜型太陽能電池的發展。

被用來製造太陽能電池的 III-V 族材料繁多，其中包含二元材料的砷化鎵 GaAs、磷化銦 InP，以及三元材料的砷化鋁鎵 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 、磷化銦鎵 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ 等，下圖 1-8 為經由熱力學理論(Detailed Balance)在只考慮半導體與環境的熱能交

換下，計算半導體能隙與理想最高效率的關係圖，在沒有聚光的條件下，能隙約為 1.3eV 左右的半導體材料擁有較高的光電轉換效率，就這樣的理論計算看起來，砷化鎵($E_g=1.42\text{eV}$)、磷化銻($E_g=1.35\text{eV}$)都是能夠具有高效率的電池材料，截至 2009 年，單接面的砷化鎵與磷化銻電池最高的效率分別高達 26.1% 與 22.1% [4]，然而 III-V 族材料的成長需要使用昂貴的磊晶技術，如分子束磊晶法 (Molecular-beam epitaxy, MBE) 或是有機金屬化學氣相沉積法 (Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)，成本因此比單晶矽太陽能電池高了五到十倍，因此必須有更好的理由才會使用 III-V 族太陽能電池，主要是應用於太空任務或聚光型太陽能系統。

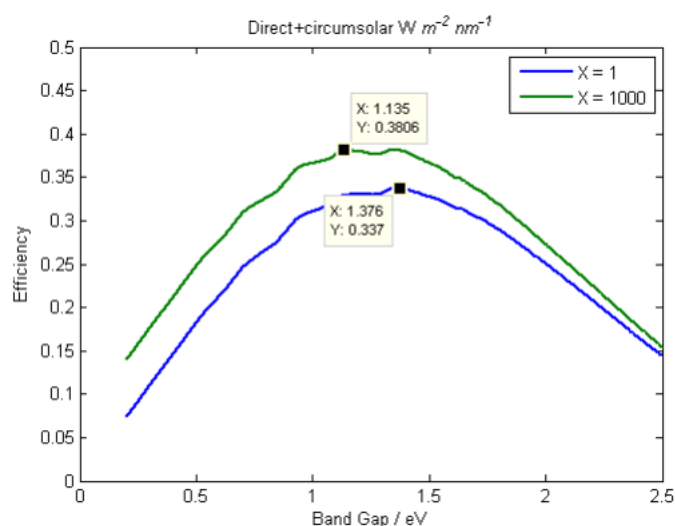


圖 1-8. 材料能隙與轉換效率關係圖，利用 detail balance 的能量守恆的理論，可分析得出單接面的太陽能電池具有最高轉換效率的能隙為 1.3eV~1.4eV 之間。

介紹完 III-V 族的發展現況以及其優點後，接著針對單接面及多接面的 III-V 族化合物半導體太陽能電池做更詳細的探討。

1-2-2 單一接面的砷化鎵太陽能電池

由於高吸收係數的關係，GaAs 電池的厚度僅需數 μm ，但 GaAs 這種材料本身

的表面復合速率(surface recombination rate, S)高達 10^7 cm/s，進而影響短波長的外部量子轉換效率，然而砷化鎵這種材料本身無法在半導體表面形成穩定的氧化物，必須藉著成長合適的磊晶結構來改善表面復合速率過高的問題，解決方法如下：

(一) 成長具有較高濃度的正面表面電場層(front surface field, FSF)，其原理與矽太陽能電池的背面表面電場(back surface field, BSF)相似。

(二) 具有較大能隙的窗口層(window layer)，可以反射少數載子遠離表面，並且可以讓大部分的光通過不影響下方電池對光的吸收量，常見的窗口層材料有 AlGaAs、AlInP，都能與 GaAs 及 InGaP 產生晶格匹配。

於是在 1972 年，IBM 利用液相磊晶法成功地長出異質接面的砷化鎵太陽能電池，隨後有研究團隊用 MOCVD 精準的控制摻雜濃度製作出更高效率的電池[5]，結構如圖 2-6，包含 n 型的 GaAs 或 Ge 基板、減少差排缺陷的 GaAs 緩衝層、濃度約為 10^{17} cm⁻³ 的 n 型基極、摻雜濃度偏高約 10^{18} cm⁻³ 的射極、p 型 Al_{0.8}Ga_{0.2}As 窗口層以及抗反射層，在 AM1.5G 的量測條件下效率已高達 24.8%。

Cr/Au	
p+GaAs	A.R. Coating
p Al _{0.8} Ga _{0.2} As	0.03 μm
p GaAs 4x10 ¹⁸ cm ⁻³	0.5 μm
n GaAs 2x10 ¹⁷ cm ⁻³	3.00 μm
n+ BSF	
n+ GaAs Buffer 1x10 ¹⁸ cm ⁻³	
n+ GaAs Substrate	
Au.Ge/Au Back Contact	

圖 1-9. P-on-n GaAs 太陽能電池結構示意圖

1-2-3 雙端點三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池

串聯的雙端點(two-terminal)多接面太陽能電池，擁有下列特點：(1)需串聯製作相同方向電場的子電池；(2)最大的電流輸出受限於擁有最小短路電流密度的子電池；(3)各個子電池中以極薄的穿隧二極體作連接；儘管有這些限制，

一旦達成最困難的部分—磊晶製程的穩定度，如嚴格控制成分、厚度均勻性、摻雜濃度，其它的後段製程如電極製作、模組等，便可完全套用單界面太陽能電池已經擁有的技術。

磷化銦鎵(GaInP)/砷化鎵(GaAs)/鍺(Germanium)三界面太陽能電池由三層 n/p 子電池組成[6]，結構如下圖 1-10，這三種材料之間的晶格差異極小，較不會因為差排缺陷降低少數載子的生命週期與擴散長度造成過多的復合；整個結構包含(1)最上層高摻雜濃度的 n⁺GaAs，用以降低金屬與半導體間的接觸電阻，(2)GaInP 上電池，(3)電流穿隧層，(4)GaAs 中電池，(5)緩衝層，(6)Ge 基板作為下電池，以及上下的金屬電極。

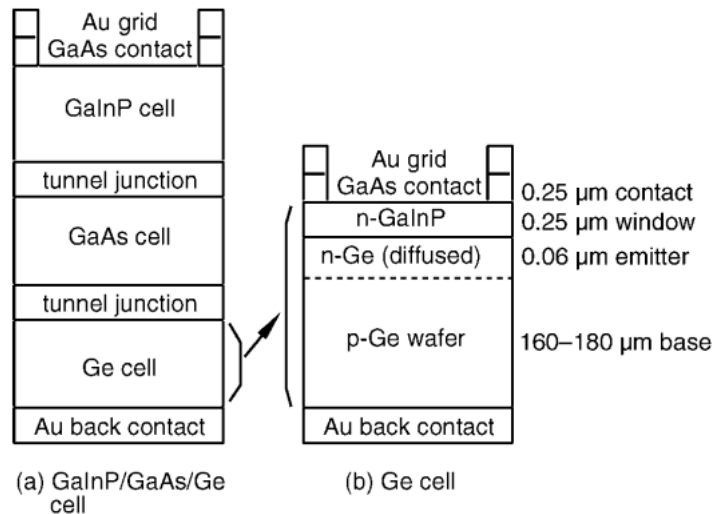


圖 1-10. 太陽能電池側視示意圖(a)三界面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺電池；(b)下電池鍺的放大圖(此圖未依實際厚度比例)。[\[6\]](#)

GaInP 的能隙大小會隨著磊晶條件有些微變化，約為 1.85~1.90 eV，GaAs 的能隙約為 1.42eV，下電池 Ge 的能隙最小約為 0.67v，會吸收更寬頻譜的太陽光，若三個厚度無限大的電池疊合在一起並假設外部量子轉換效率為 100%的條件下，最底層的 Ge 可以產生最高的光電流高達 27.5mA/cm²(0.67eV~1.42eV)，因此在這樣串聯的情況下，GaInP 以及 GaAs 個別可以提供的光電流較小者會決定整個串聯電池的最大短路電流密度，GaAs 子電池在此通常是限制電流的主因，因此

GaInP 上電池的厚度必須最佳化盡可能的達到電流匹配。接下來對三個子電池以及連接彼此的穿隧二極體作進一步的介紹：

1. 磷化銦鎵($\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$, GaInP_2)上電池

磷化銦鎵的能隙大小由磊晶結構的排列整齊度所決定，如果在 $\{111\}$ 方向由 GaP 平面與 InP 平面完美地交替組成會得到最低的能隙 1.8eV，要得到高能隙可藉由磊晶時的晶面方向、溫度、三五族原料比例等去控制。在窗口層的部分通常使用很薄的 $\text{Al}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P}$ ，原因是它的晶格常數跟 GaAs 匹配，且具有較高的間接能隙約為 2.35eV 遠大於 GaInP 仍可以讓 GaInP 的吸收波段通過，並且與 GaInP 之間價電帶差值(valance band offset)約為 0.24eV 夠大到可以阻止少數載子電洞在這裡擴散[7]，並且 $\text{Al}_{0.53}\text{In}_{0.47}\text{P}$ 的摻雜濃度很容易可以高達 10^{18}cm^{-3} 。在基極之下好的背面障礙層也是相當重要的，用以阻擋基極的電子往穿隧二極體擴散，避免長波長的量子效率受到影響，通常使用能隙較大的 GaInP 或是 AlInP。



2. 砷化鎵(GaAs)中電池

在 Ge 之上想要長出晶格匹配的 GaAs 避免 antiphase domain 的產生，通常會在摻雜時加入少許的銦(In)約 1%，不會影響能隙。在 GaAs 子電池中一樣需要窗口層以及背面障礙層降低少數載子復合速率，使用 GaInP 可以在 GaInP/GaAs 的界面得到極低的復合速率。

3. 鍺(Germanium, Ge)下電池

由於前面所述的電流匹配問題，Ge 在三接面太陽能電池當中主要是負責增加 0.23V 左右的電壓，不會是限制輸出電流的接面電池。在成長 n/p 接面的擴散製程時，需要保持低溫避免三五族元素擴散進入 Ge，但擴散的容易性還是會在 Ge 基板的背面產生反向的電場[8]，在後續的製程需要特別注意這個部分，利用溼式蝕刻或機械研磨移除反向電場，否則會影響三接面太陽能電池應有的開路電壓。

4. 穿隧二極體

在雙端點多接面的太陽能電池中，穿隧二極體主要的目的是連接 GaInP 與 GaAs 上下兩個子電池，並且避免吸收太多太陽光影響 GaAs 的吸收，因此穿隧二極體需具有低串聯電阻(高摻雜)、厚度極薄等特性，一個簡單的穿隧二極體就是兩個高濃度的 p^{++} 、 n^{++} 相接使能階達到簡併態(degenerate)如圖 1-11，載子在此處的穿隧可能來自於兩種機制，分別為同位穿隧(local tunneling)與非同位穿隧(non local tunneling)，而最高的穿隧電流密度稱為峰電流密度(peak current, J_p)與能隙及摻雜濃度的關係式如下，

$$J_p \propto \exp\left(-\frac{E_g^{3/2}}{\sqrt{N^*}}\right) \quad (1-2)$$

E_g 是能隙， $N^* = N_a N_d / (N_a + N_d)$ 為等效摻雜濃度，峰電流密度必須比太陽能電池產生的光電流大，否則會嚴重影響電池的轉換效率 [9]。目前兩種常見的穿隧二極體為 GaAs 以及更為透明的 $p^{++}AlGaAs/n^{++}GaInP$ 異質穿隧接面，分別可以達到 $300A/cm^2$ 與 $70A/cm^2$ 的峰電流密度。

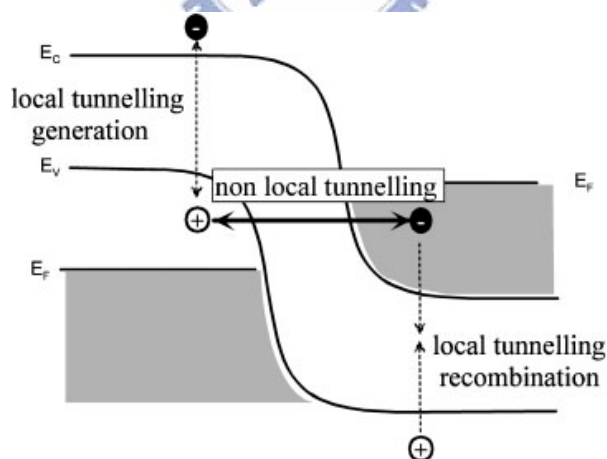


圖 1-11. 非同位穿隧與同位穿隧示意圖。 [9]

使用 GaInP/GaAs/Ge 三接面太陽能電池，在高聚光條件下，尤其是開路電壓根據光電流的提升，從 1sun 的 2.6 V 上升到 1000sun 的 3.1 V，大幅上升 21% 明顯地影響了光電轉換效率；另外，短路電流與聚光倍數成正比關係，

$J_{sc}(Xb_s) \approx XJ_{sc}(b_s)$ ，填充因子在良好的金屬接觸情況下不會因為聚光情形而有大幅改變，光電轉換效率與聚光倍數有線性的關係如下圖 1-12，發電成本有機會降到 0.07 美元/千瓦小時 [3]。

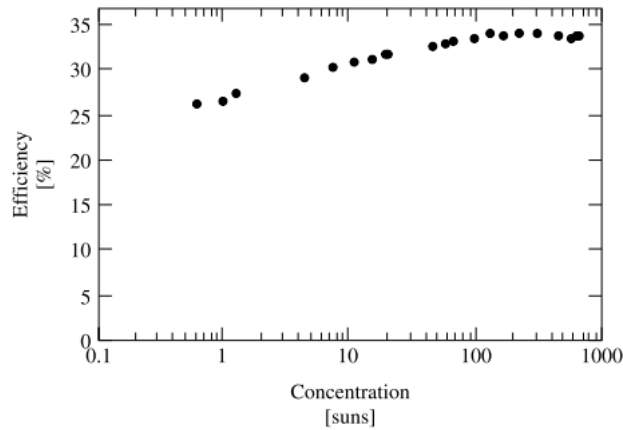


圖 1-12. GaInP/GaAs/Ge 太陽能電池效率對聚光倍率的對數關係呈線性變化。[3]

聚光模組包含的物件除了太陽能電池本身，上方還有聚點式或聚線式的 Fresnel 聚光透鏡對大角度的太陽光作聚光動作，在電池的周圍有的還會加上其他介質製成的二次光學元件(secondary optical element, SOE)增加光的聚焦強度或是增加光源投射在電池上的均勻性，在電池下方考慮到聚光溫度急速升高的關係，會加上主動的冷卻系統或是被動的金屬來分散熱能，如下圖 1-13 為聚光型電池與被動式散熱金屬板的實照。除了電池本身材料的昂貴，聚光模組以及太陽光追蹤裝置更增加了聚光太陽能系統的成本。

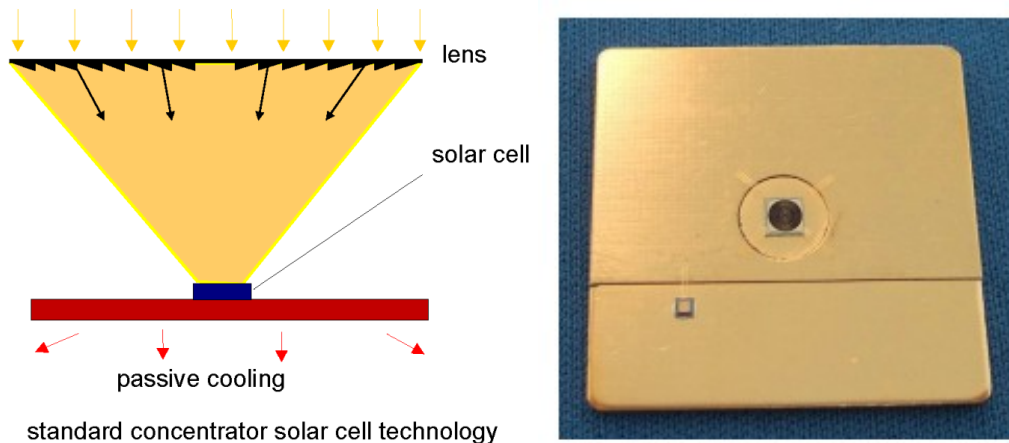


圖 1-13. 左為被動式散熱型聚光型太陽能電池示意圖，上方為 Fresnel lens，右圖中間為具有圓形柵狀電極的聚光型太陽能電池(直徑 2~3 mm)與消極式散熱金屬板(3x3 cm²)，左下為 by-pass diode。

1-3 研究動機

為符合第三代太陽能電池「薄膜、高效率、低成本」的訴求，加上三五族化合物半導體材料製作成多接面太陽能電池磊晶製程的成本昂貴，我們期望能在這樣的高效率電池上進一步增加它的價值，現行的方法最普遍的以聚光型太陽能電池為主，利用面鏡或透鏡對太陽光作加強性的收集，在提供相同的能量條件下，需要的電池面積因聚光裝置而大幅降低，然而除了聚光裝置之外，還需加裝太陽光追蹤機械裝置全天候隨日光的入射角而改變，額外的成本使得聚光型太陽能電池尚未達到市場普及化，為加速聚光型太陽能電池符合第三代太陽能電池低成本的訴求，我們盡可能地再去提升單位效率，在本篇論文中我們從抗反射層著手，利用奈微米球顯影術(nanosphere lithography)製作仿生蛾眼(biomimetic moth-eye)這種次波長結構(subwavelength structure)，將長久以來認知的次波長結構其具有的寬頻譜抗反射能力的優點應用在磷化銦鎵/砷化鎵/鎘三接面太陽能電池上，預期寬頻譜的抗反射能力能夠對三個不同能隙大小的光吸收材料都能達到最好的吸收。然而，多接面太陽能電池的串接電流匹配問題更是與抗反射層選擇的波段範圍息息相關，在此論文中會利用外部量子效率的量測去作各接面

電池的頻率響應分析；另外，次波長結構對大角度的入射光相較於傳統的單層抗反射層更具有低的反射率，這項特性對重視入射角度的聚光型太陽能電池來說更是一大優勢，此論文將以太陽能電池元件在不同入射角度的表現來證明抗反射層的影響。



第二章 太陽能電池工作原理及量測分析

太陽能光電轉換是利用太陽能光伏材料組成太陽能電池，將太陽光的光能轉化為電能。太陽能電池吸收了太陽光譜中可利用的光譜能量，轉換成光電壓及光電流，而這輸出的電壓及電流會因外部負載的大小而改變，與一般電化學電池可以提供固定大小的電壓不同。太陽能電池的使用材料分兩大類：無機和有機半導體，無機半導體又分為元素半導體(矽)及化合物半導體(II-VI, III-V 族)。半導體材料又依其摻雜需求不同而分為導電載子為電洞的 p 型半導體以及導電載子為電子的 n 型半導體。半導體材料具有一定寬度的禁止能隙，其載子的分布符合費米分布。在光照等外加能量的作用下，價帶中的電子能夠吸收能量，躍遷到導帶，形成了導帶上的自由電子及價帶上的自由電洞，產生擴散(diffusion)或漂移(drift)。如果將 n 型半導體和 p 型半導體相連，將組成二極體的 p-n 接面(p-n junction)，具有整流特性。在太陽光的作用下，p-n 接面可以產生電子和電洞，給外加電路提供光電流，形成太陽能電池。

本章節主要自基本太陽能電池的元件結構開始說明，並逐步介紹光電轉換的運作原理及太陽能電池的光電轉換效率以及外部量子效率的量測，以及因應此論文中為量測次波長抗反射結構在1 sun下的變角度量測分析。

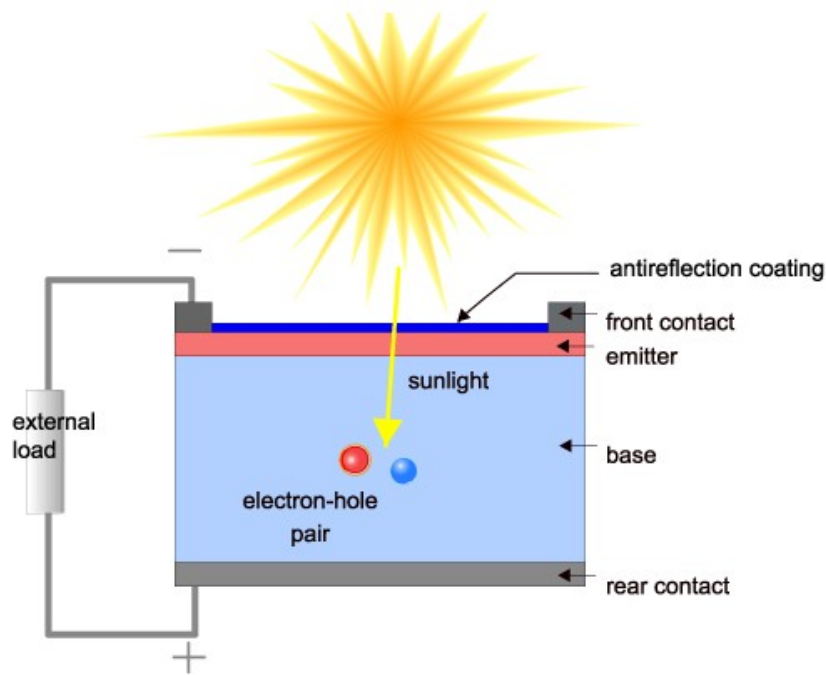


圖 2-1. 太陽能電池的基本元件結構，最上面為抗反射層(antireflection coating)，外接電路的上電極層(front contact)及下電極層(rear contact)，以及負責產生電子電洞對進行光電轉換的射極(emitter)及基極(base)，當光照射在太陽能電池的表面，載子可藉由外部的負載將電流導出。

2-1 太陽能電池的基本架構

一個完整的太陽能電池的結構設計如圖2-1所示[10, 11]，外部有玻璃保護層(Cover glass)、透明接著層(Transparent adhesive)，作用在於固定內部的太陽能電池及保護元件不受到外在環境的水氣及其他物質的破壞。內部的元件結構則可依其功能分為三種，第一種是抗反射層(Antireflection coating)，目的在於提高光能的收集，是藉由光學結構的設計來達到減少光因反射而造成的損失；第二種是p-n接面的半導體接觸層，由p型半導體(p-type semiconductor)及n型半導體(n-type semiconductor)組成，其中間為p-n界面(p-n junction)的電場，可將擴散到電場作用範圍的電子電洞對分離。第三種則為上下層的電極，上電極(front contact)由於為了讓光能通過，會根據不同電池的需要設計成不同間距及金屬遮蔽率的指狀圖案，下電極(rear contact)為全平面的層狀結構，目

的在於將穿透而沒被完全吸收的光反射回去，以增加光電轉換的效率。當太陽光入射時，半導體接面的產生光電流透過外加的負載迴路，可以轉換為功率輸出。為了有效提升太陽能的光電轉換效率，不僅要考慮輸出的負載迴路，電池本身也是主要的考量，關於有效提升太陽能電池的轉換效率，主要有三個關鍵可以進行改善。

(一) 增加光子收集率(Photon collection)，實行的方法可以在抗反射層結構進行改善，一個能有效應用在太陽能電池上的抗反射層結構應具有寬頻譜響應(broadband response) 及大收光角度(omnidirectional) 等特性，增加太陽能電池單位面積的收光量。

(二) 增加光電子的內部量子效率(Internal quantum efficiency, IQE)，實行的方法可以在光電轉換的半導體材料本身進行改善，在製程的過程中減少材料本身的缺陷，使得光電子在收集的過程中不易被缺陷復合，發展高品質的光電轉換材料結構；或者可藉由磊晶製程方法，來製作出最適合太陽光電轉換結構的磊晶結構，提高光子在太陽能電池中的能量轉換比率並具有更寬廣的吸收頻譜。

(三) 增加電子萃取率(Carrier collection)，實行的方法為發展高品質的電極，透過表面電極圖形的設計找出最佳化的電極遮蔽比率，達到最大收光效益，減少光電流在導出時被復合的可能性，以及形成歐姆接觸降低因半導體與金屬間的串聯電阻造成的電荷損失。

2-2 太陽能電池光電轉換原理

在 p 型半導體內多數載子為電洞，在 n 型半導體內多數載子為電子，當 n 型與 p 型接觸後，則會形成 p-n 接面(p-n junction)，如圖 2-2 所示。接面會因載子濃度梯度不同而產生擴散，p 型半導體的電洞擴散到 n 型區時，與 n 型區的電子復合並在 n 型區留下帶正電的施體離子(N_D^+)，而 p 型區接面附近會有受體離子復合後產生帶負電的受體離子(N_A^-)，這些無法移動的電荷在此形成了一個由

n 型區指向 p 型區的電場，並稱這些無法移動的電荷所在位置為空乏區 (depletion region)，又稱為空間電荷區(space charge region)，在空乏區內的電場可以使得 p 型半導體中的少數載子電子漂移到 n 型端，同時也驅使 n 型半導體內的電洞漂移到 p 型端。

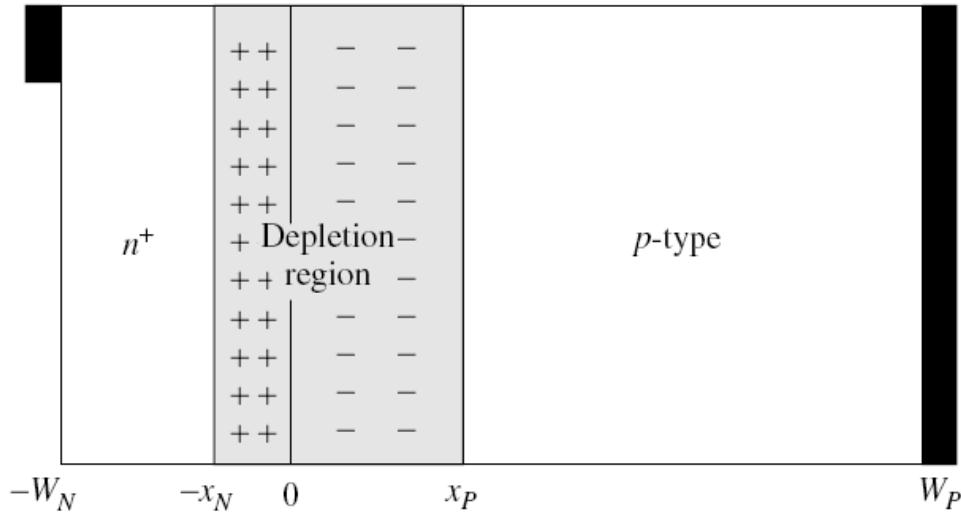


圖 2-2. 二極體電場示意圖，也是半導體太陽能電池的基本元件結構。當 n 型半導體與 p 型半導體接觸時，n 型半導體中的電子會向 p 型半導體的方向擴散，留下來的帶正電的離子，反之，p 型半導體在接面的附近則留下帶負電的離子。由於離子的作用，造成了內建電場，在內建電場的這個區間中，不存在自由載子，又稱做空乏區(Depletion region)。

如圖 2-3 所示，當一能量高於半導體能隙(energy gap)的光子入射到半導體內，再由光子將價帶(valence Band)上的電子激發躍遷至導帶(conduction band)上，形成了自由的電子-電洞對(electron-hole pair)，電子和電洞則因內建電場作用而分離，電子與電洞往相反的方向各自傳輸至二端電極來輸出。

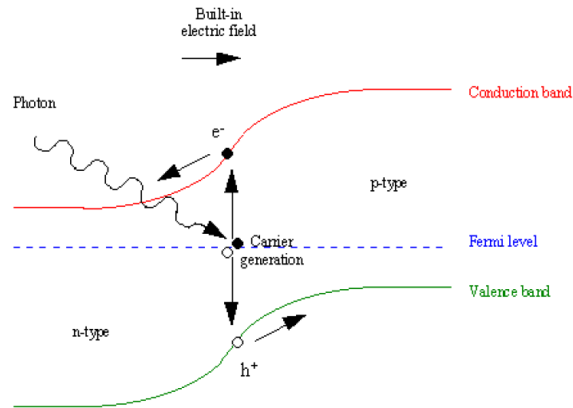


圖2-3. p-n接面之光電轉換示意圖。在p型半導體與n型半導體接觸面會由於內部載子的擴散，形成內建電場區域，由於電場的作用，當入射光子激發半導體材料產生電子電洞對，電子會向n型區移動，電洞會向p型區移動，形成光電流。

光伏特效應中，p-n 接面區空間電荷區的內建電場功用就是使入射光子被吸收產生電子-電洞對在復合 (recombination) 前被分開，而產生光電流。光電流再經由 p-n 二極體金屬接觸傳至負載，這便是太陽電池的基本工作原理。如果將照光的 p-n 二極體二端的金屬接觸用導線連接，就是所謂的短路 (short circuit)，金屬線的短路電流 (short-circuit current) 就是等於光電流。若照光的 p-n 二極體兩端不相連，就是所謂的開路 (open circuit)，則光電流會在 p 型區累積額外的電洞，n 型區會累積額外的電子，造成 p 端金屬接觸較 n 端金屬接觸有一較高的電位勢，也就是開路電壓 (open-circuit voltage)，這開路電壓也被稱是光電壓 (photovoltage)，所以太陽電池又被稱為光伏特電池 (photovoltaics)。

入射光不只在空間電荷區內才被吸收成為光電流。光子在 p-n 二極體的其他區域也會被吸收，就是所謂的準電中性 (quasi-neutral) 區域，也能貢獻光電流。只是準電中性區的光電流是擴散電流，而不是漂移電流，擴散電流由少數載子所決定的，多數載子不參與。也就是說，n 型準電中性區域的少數載子-電洞，其在接近空間電荷區的地方往 p 型區的方向濃度會逐漸降低，因此 n 型準

電中性區域的內電洞會形成往 p 型區擴散電流，同理 p 型區的電子也是。

p-n 二極體的光伏特效應中光電流，其主要來自於三個物理機制：

1. 空間電荷區內電子與電洞的漂移電流
2. n-型準電中性區域少數載子電洞的擴散電流
3. p 型準電中性區域的少數載子電子的擴散電流。

2-3 太陽能電池元件常用參數定義

在實際的太陽能電池中，輸出功率會因為接觸電阻或是系統中有漏電流等因而消耗，圖 2-4 為太陽能電池的等效電路模型，包含兩個寄生電阻：串聯電阻 (series resistance) 與並聯電阻 (shunt resistance)，串聯電阻通常是金屬接觸有問題所造成的，在高電流密度的情況下 (例如聚光情形) 更為嚴重；而並聯電阻主要來自於元件的側向漏電路徑，例如正反兩極有不小心的傳導路徑。

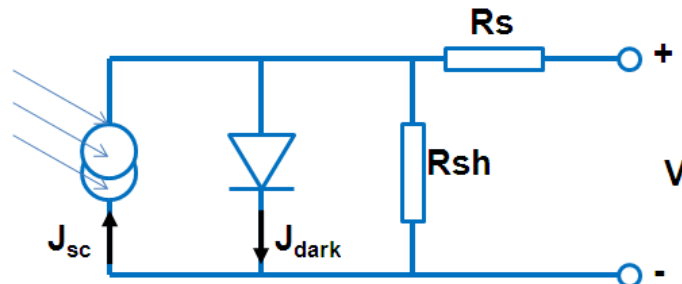


圖 2-4. 理想的太陽能電池等效電路模型，主要包太陽光電流 J_{sc} 、p-n 二極體本身的逆向飽和電流 J_{dark} 、串聯電阻及並聯電阻等特性，可用於分析元件內部的接面阻抗的大小及二極體本身漏電流 (leaky current) 的情形。

根據柯西荷夫電壓定律 (Kirchoff's voltage laws) 可以得到等效電路中輸出電流密度 J 與輸出電壓 V 的關係式為

$$J = J_{sc} - J_0 \left(e^{\frac{q(V+JAR_s)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}} \quad (2-1)$$

J_{sc} 即為太陽電池照光後所產生的光電流密度減掉元件兩電極端點的表面復合

效應； J_0 為二極體的反向飽和電流密度，與中性區及空乏區的復合電流有關，並隨順向偏壓的指數增加而增加，在逆向偏壓時會達到飽和值； A 則為太陽能電池的受光面積， T 為絕對溫度(K)； n 為半導體理想因子(ideal factor)，當擴散電流主導時， n 會趨向 1，反之當復合電流主導時， n 會趨向 2； k 為波茲曼常數(Boltzmann constant)， J 與 V 則分別為太陽能電池的輸出電流密度、輸出電壓。為了簡化分析，考量一個理想的太陽電池，其串聯電阻非常小($R_s=0$)，幾乎可以忽略，而並聯電阻則非常大($R_{sh}\rightarrow\infty$)，近乎斷路狀態，因此(2-1)式可以簡化成

$$J = J_{sc} - J_0(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1) \quad (2-2)$$

在模擬一個太陽光強度的照光條件下，進行電流-電壓(current-voltage, I-V)特性量測，圖2-5為一個面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池量測結果，圖中有幾個相當重要的參數將在以下詳細介紹，如短路電流密度 J_{sc} (short-circuit current density)、開路電壓 V_{oc} (open-circuit voltage)、填充因子FF(fill factor)、光電轉換效率 η (conversion efficiency)、最大功率輸出電壓 V_{MP} (maximum power voltage)、最大功率輸出電流 I_{MP} (maximum power current)。

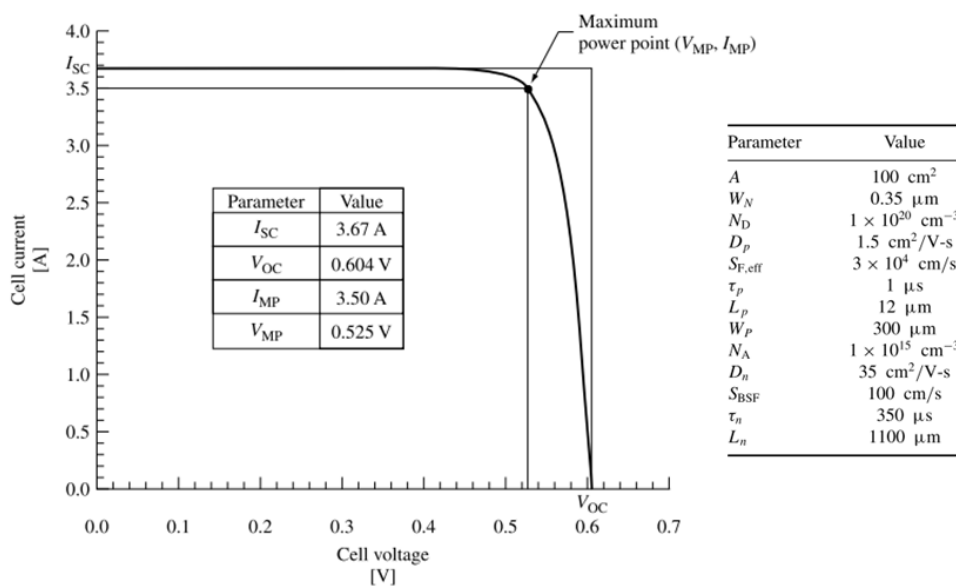


圖2-5. 面積為 100cm^2 的單晶矽太陽能電池的電流電壓特性量測結果，右方表格為此電池適用的模擬參數。

從圖2-5可看出當電壓不大時，基本上電流維持定值，且此定值跟電壓為零時的電流相等，由式(2-1)知道此電流即為短路電流；當電壓持續增加，代表二極體所承受的順向偏壓升高，則流過二極體的電流將迅速增大(實際情形為順向偏壓會降低空乏區的內建電位，產生少數載子注入效應，也就是p型區的電洞擴散到n型，n型區的電子擴散到p型，與空乏區產生的光電流相抵銷)，太陽電池的輸出電流因此迅速遞減，當輸出電流趨近於零時，相當於兩電極端點沒有連接，也就是開路，稱這個時候的電壓為開路電壓。以下對幾個特別常用的量測參數作討論：

a. 短路電流密度 J_{sc} (short-circuit current density)

短路電流(I_{sc})是太陽電池在負載為零的狀態下，也就是外部電路短路時的輸出電流。此時的輸出電壓 $V = 0$ ，對於理想的太陽電池，也就是串聯電阻 R_s 趨近於 0，並聯電阻 R_{sh} 趨近於無限大時，從(2-2)式可以得到

$$I(V) = I_{sc} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nk_B T}} - 1 \right) \approx I_{sc} \quad (2-3)$$

即短路電流 I_{sc} 等於太陽電池照光後產生的光電流。如圖 2-5 中，I-V 關係圖曲線與 Y 軸($V=0$)的交點，其電流值就是 I_{sc} ，除以面積便得短路電流密度 J_{sc} 。

b. 開路電壓 V_{oc} (Open circuit voltage)

開路電壓是太陽電池負載無限大的狀態下，也就是外部電路斷路時的輸出電壓，此時輸出電流 $I = 0$ ，對於理想($n=1$)的太陽電池，從(2-4)式可以得到

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left[1 + \frac{I_L}{I_0} \right] \quad (2-4)$$

由上式中可以得知， V_{oc} 隨著照光電流的增加而升高，同時也隨著二極體的反向飽和電流 I_0 增高而降低，由於 I_0 與元件設計(如摻雜濃度)、材料特性(能隙寬度)有密切的關係，所以 V_{oc} 也受這些因素影響。圖 2-5 中，I-V 關係曲線與 X 軸($I = 0$)的交點，其電流值就是 V_{oc} ，當偏壓介於 0 V 與 V_{oc} 之間時，太陽能電

池產生功率；另外，在 $V < 0$ 時元件就如同光偵測器的原理一樣，根據外部光源強度產生與之對應的光電流，與偏壓無關。

c. 填充因子 FF(fill factor)

填充因子的定義為太陽電池在最大功率輸出時，輸出功率值 P_{MP} ，與 V_{oc} 和 I_{sc} 乘積百分比。如果太陽電池之最大功率輸出點對應其 $I-V$ ，關係曲線之 I_{MP} 、 V_{MP} ，則 $P_{MP} = I_{MP} \times V_{MP}$ ，而填充因子 FF 可以表示為

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% = \frac{V_{MP} \times I_{MP}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (2-5)$$

在圖 2-5 中，太陽電池 $I-V$ 曲線上 (V_{MP}, I_{MP}) 點與原點為頂點構成方形的面積，即是太陽電池最大輸出功率 P_{MP} 。串聯電阻與並聯電阻的影響則是直接反應在填充因子 FF 的大小，我們希望元件中的串聯電阻低同時擁有相當高的並聯電阻斷絕漏電流可能發生的機會，高的 R_s 會明顯影響 $I-V$ 曲線中靠近 V_{oc} 的電阻率，低的 R_{sh} 則會明顯影響靠近 $V=0$ 處的電阻率。

d. 轉換效率 η (Conversion efficiency)

能量轉換效率定義為太陽電池最大輸出功率 P_{MP} 與入射光 P_{in} 的比例，能量轉換效率 η 可表示

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m \times I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2-6)$$

因此我們只要知道太陽電池的 I_{sc} 、 V_{oc} 、FF 以及入射光的功率 P_{in} 就可以換算出太陽電池的能量轉換效率 η 。

e. 量子效率

半導體太陽能電池另一個重要的參數為量子效率，作為衡量光子轉換為電子的效率，可分為外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)及內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE)，所謂外部量子效率是指在給一特定

波長下，元件收集並輸出光電流的最大電子數目與入射光子數目的比值，它不但是波長的函數更對應到光子的損耗及載子復合損失的效應，外部量子效率與短路電流密度的關係式如下

$$J_{SC} = q \int b_s(E) QE(E) dE \quad (2-7)$$

其中 $b_s(E)$ 為特定能量入射光的光通量 (photon flux, $s^{-1}m^{-2}eV^{-1}$)。而內部量子效率 (IQE) 是指在一給定的特定波長光線照射下，元件內部所能輸出光電流最大的電子數目與所吸收光子數目的比值，單純反應載子復合損失的效應，與 EQE 的關係為

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (2-8)$$

2-4 太陽能電池分析量測技術

在對元件效能參數作了瞭解之後，以下對太陽能電池元件所需要的分析技術如太陽光下元件的光電轉換效率及元件外部量子效率分析的量測系統設計及原理作說明。



2-4-1 光電轉換效率量測技術

本實驗室在太陽能電池元件特性的量測與分析透過自行架設完整的量測機台整合架構，我們使用美國 Newport 公司所製造 1000W Class A (經美國 NREL 再生能源實驗室校正後與國際上所制訂的標準太陽能光譜的各波段皆只有 2% 以內的誤差) 的 AM1.5G 標準太陽能光量測機台，在實際量測之前以 Newport 校正過的標準太陽能電池去校正光源強度在 1 sun 的條件下，並用冰水機控制電池放置的載台溫度維持在 25°C，再搭配 Keithley 2400 數位電源電表進行電性的 I-V 量測，透過 Labview 電腦程控系統進行控制，下圖 2-6 是我們量測機台的架構：

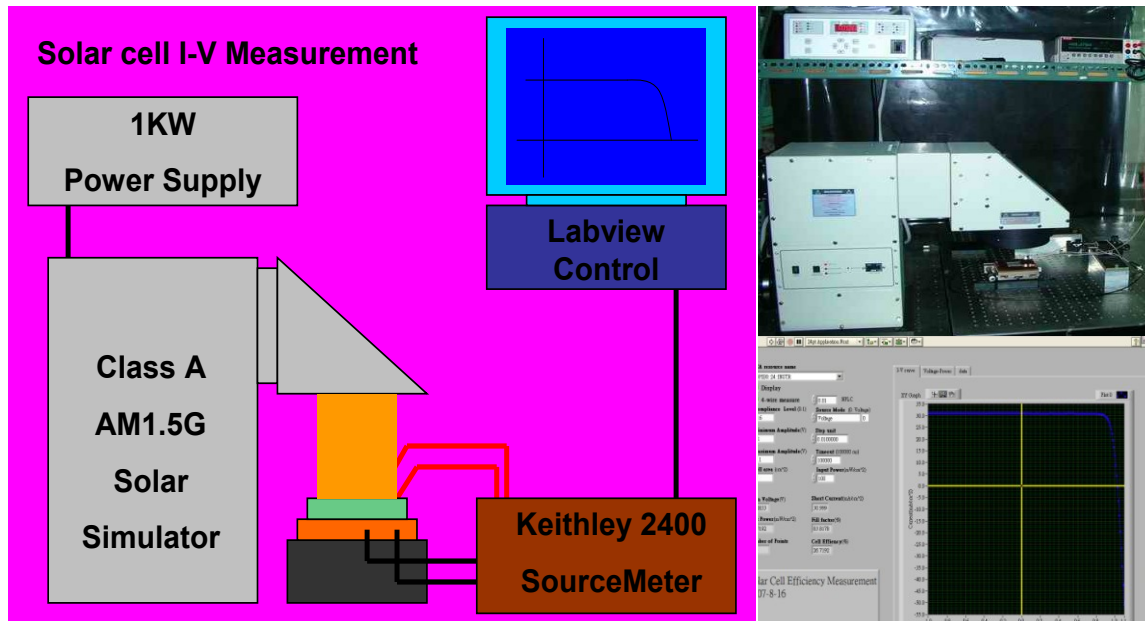


圖 2-6. 太陽能量測機台的架構圖，主要包含有太陽能模擬光源系統，Keithley 2400 數位電表進行照光下元件電特性的量測，數據處理的部分，透過電腦 labview 程式紀錄。

2-4-2 電阻量測

當電流由半導體流向金屬時，經過了半導體本身的電阻及半導體與金屬之間的接觸電阻，如下圖 2-7(a)，TLM(transmission line model)被用於量測半導體的頁電阻(sheet resistance)以及接觸電阻，其中由 Schokley [12]發展的 transfer length method (同樣縮寫為 TLM)，常在元件的製程中同時地作出量測樣本以利檢測，其結構如下圖 2-7 (b)，利用四點量測法量測金屬接觸(如圖 2-7(c))1~5 間的總電阻值 R_t ，並繪圖成圖 2-7 (d)並且從外插可以得到三個重要參數：(1)斜率為頁電阻 R_{sh} 與金屬接觸寬度 Z 的比值；(2)接觸電阻(R_c)可由 $d=0$ 時的 R_t 求得；(3)與 d 軸交點得到的 L_T 可進一步得到特徵接觸電阻率(ρ_c)。

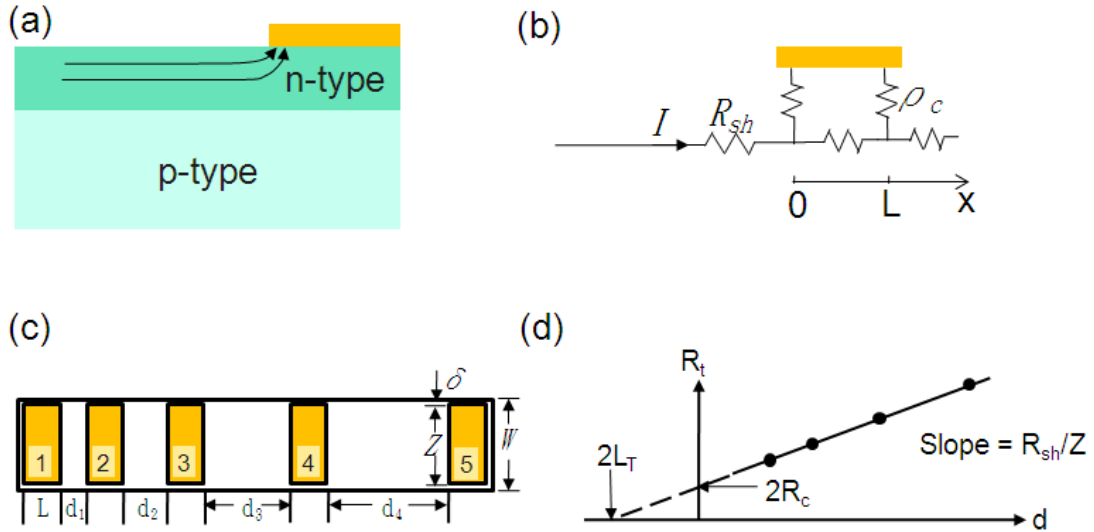


圖 2-7. (a)電流由半導體流至金屬的示意圖，(b)為(a)的等效電阻圖，L 為金屬長度；(c)transfer length method 的設計，設計數個不同間距的金屬接觸， $W-Z < 5\mu\text{m}$ (δ 越小越好)，並用四點量測量金屬接觸間的總電阻得到圖(d)。

2-4-3 外部量子效率量測

量測外部量子效率 (quantum efficiency, $QE(\lambda)$)，或稱頻率響應 (spectral response, $SR(\lambda)$) 對於瞭解光伏元件載子產生、復合現象，以及擴散機制相當重要。頻率響應的單位為每單位瓦數產生的電流安培數 (A/W)，可以下式轉換成量子效率，每個入射光子產生電子電洞對的機率。

$$QE(\lambda) = \frac{qSR(\lambda)}{\lambda hc} \quad (2-9)$$

由於在短路與電池最大功率操作點相同的假設下，頻率響應的量測通常是在短路條件下量測其短路電流。太陽能電池研究至今發展出多套外部量子效率量測系統，例如有 interference filter，光柵分光單光儀 (grating-based monochromator) 等。對單界面太陽能電池而言，透過 lock-in 放大器量測在電池上週期性地照射 (chopped) 單頻光產生光電流轉換成 AC 電壓訊號。本實驗室使用光柵分光單光儀系統，其架設如下圖 2-8 [13]，適用寬頻譜的量測 (400-3200 nm) 並可獲得高的頻譜解析度。寬頻譜的氬燈通過光柵來出射不同波長的單頻光，通過分光儀從狹縫出來聚焦在

2-4-4 變角度效率量測

我們可以藉由太陽能電池元件的測量觀察次波長抗反射結構在光以大角度入射的情況下的效果，在量測之前我們必需知道太陽能電池在變角度量測時的一些特徵。首先，電池在其法線與入射光夾角為 θ 時與正向入射接收到的能量具有以下關係，

$$E(\theta) = E_0 \cos(\theta) \quad (2-10)$$

其中 E_0 為正向入射時所能接收的能量，而在太陽能電池元件效率的量測當中，短路電流(密度)由於與入射能量成正比的原因便也符合這個餘弦的關係式，

$$I_{sc}(\theta) = I_0 \cos(\theta) \quad (2-11)$$

$$V_{oc}(\theta) = V_0 + \frac{mkT}{e} \ln(\cos(\theta)) \quad (2-12)$$

我們可以藉由變角度時的量測結果與理論值相比較來確認量測的準確程度，如圖 2-9 所示。

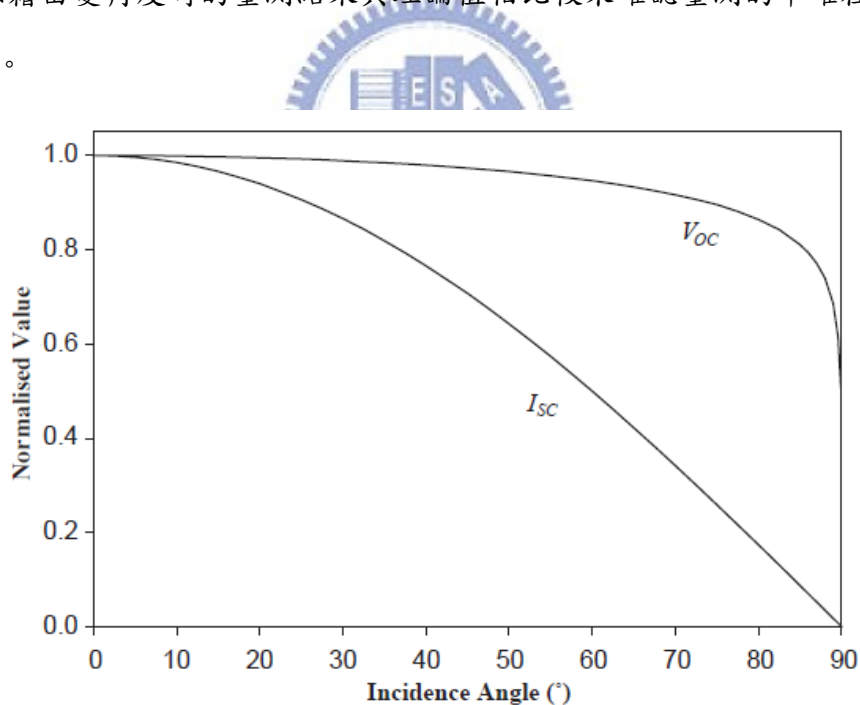


圖 2-9. 歸一化過後的開路電壓與短路電流擁有相當完美的餘弦關係。[15]

第三章 仿生次波長抗反射層應用於串接式太陽能電池

半導體太陽能電池將入射光子轉變為電子的過程中，在一開始便因為光在表面的反射而損失了約 30% 的入光量，因此傳統上會使用電漿輔助化學氣相沉積法 (PECVD) 成長介電質薄膜，如氮化矽 (SiN_x)、二氧化矽 (SiO_2) 等材料作為抗反射層 (antireflective coating, ARC)，根據不同材料不同的折射係數決定其厚度為入射波波長的 $1/4\lambda$ 的奇數倍 [16-19] 產生破壞性干涉，達到最好的抗反射效果，但這種方法雖然簡單，卻只能針對某個特定的波長作設計 (例如氮化矽只能在 600 奈米左右降低反射率，但在其他波長反射率都在 10% 之上)。因此，找尋更有效率並且可以達成寬頻譜地降低反射率的抗反射層或結構成為重要的研究目標。

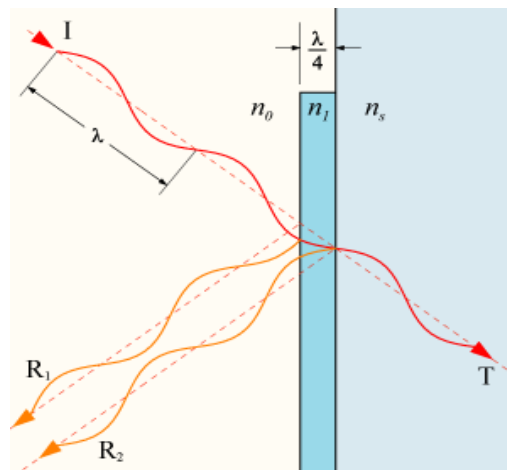


圖 3-1. $1/4$ 波長厚度抗反射技術的原理，利用 n_0 及 n_1 的界面反射波形與 n_1 及 n_s 的反射波形的相位剛好相差 180 度產生破壞性干涉，使得 n_0 的介質中的反射能量無法存在，即達到使能量完全穿透的效果，但是不同的波長必須有不同的厚度，因此無法達成全波段抗反射的效果。

1983 年 W. H. Southwell [17] 提出漸變性折射係數 (Graded Refractive Index) 的抗反射層具有寬頻譜且具大角度入射的效果。推論假使其介電質的折射率能夠以連續且漸進變化的方式改變，將可使光學上的反射率大幅下降，可利用連續的多層材料來逼近這種效果。而後在 2002 年之後 J. A. Dobrowolski [18, 19] 等人又

透過模擬更進一步的優化其折射係數的分布圖，反射率在近紅外光等區間依然可以低於 1%，並且證明此種漸變性折射係數的分布的材料在 85 度的入射角度下，反射率仍然極低。

近年來，由於奈米技術的突飛猛進，利用結構性上的漸變結構，達到光學的折射率漸變效果，此種結構的尺度都小於一個波長，因此稱為次波長結構 (subwavelength structure, SWS)[20, 21]，如圖 3-2 所示。這種結構由於小於一個波長，對入射光而言，不會產生干涉及繞射的效果，會因為空間中介質的疏密比例造成折射率的改變，而由於其折射率漸變的效果，就可以降低入射光因為折射率差異而造成的反射。在奈米尺度下製作次波長的奈米結構，將可以得到全波段抗反射效果，且在大角度入射下，依然有很低的反射率，此種藉由結構上的改變而可改變折射率的機制，可從微觀的角度來理解，我們可以假想為一群無限多層漸變性薄膜的疊加，在每層薄膜間其折射率的差異值極為接近，利用光學上材料介面的穿透率公式(3-1)，可以得知其穿透率接近 1。

$$T = \frac{4n_1n_2}{(n_1+n_2)^2} \cong 1, (n_1 \cong n_2) \quad (3-1)$$

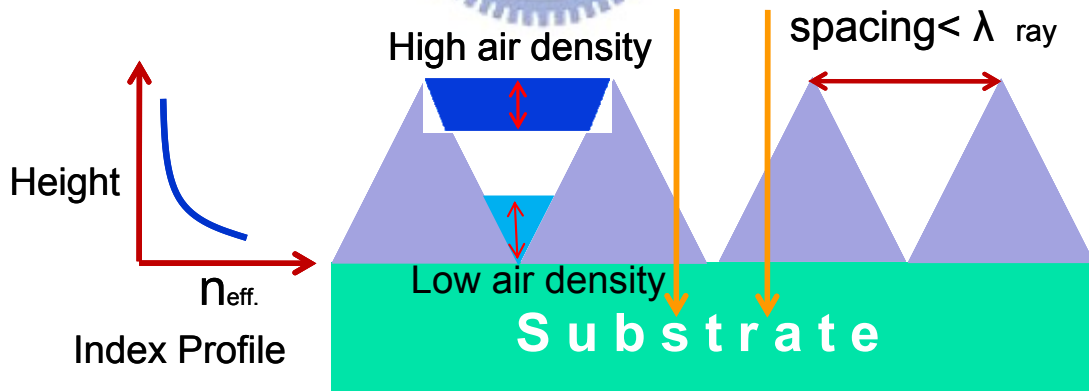


圖 3-2. 次波長結構抗反射層原理示意圖，當基板表面的奈米結構小於入射光的波長時，這種奈米結構的抗反射層就可利用空間性的漸變結構來達到折射率漸變的效果，接近空氣的那一端有很大的空氣比，具有極低的折射係數，接近基板的那一端有較低的空氣比，折射係數接近基板。

1962 年，Bernhard 和 Miller[22, 23]發現在蛾的複眼表面有規則的蛾眼陣

列(如圖 3-3)，或叫角膜陣列(corneal nipples array)，此種陣列因其在空間上的漸變折射率而具有抗反射的功能，可以大大的降低光在蛾的複眼上反射率，穿透率因此而提升，這也是科學家對於夜行蛾類對光敏感性高推測的原因。已有許多研究嘗試以人工方法將這種大自然發現的生物特性應用於抗反射層上，期望能夠達到廣角度、寬頻譜的抗反射功能。

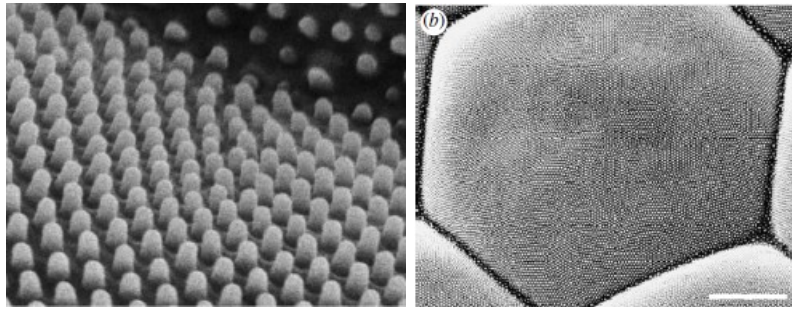


圖3-3. (左)角膜上其中一個面陣列(標尺為 $5\mu\text{m}$)，內插圖為整個角膜(標尺為 $500\mu\text{m}$)；(右)一種叫作Polygonia c-aureum蛺蝶角膜上的陣列[23]。

近年來，仿生結構應用於太陽能電池抗反射層已成為主要趨勢，希望可以利用此次波長的結構在空間中體積比率的變化產生的漸變折射率來降低反射率，增加太陽能電池的入光量。以下將介紹可以製作上述結構的三項代表性奈米技術，分別是電子束顯影、奈米壓印，以及奈米球顯影術，並列舉國內外利用這些技術製作抗反射層的研究成果。

3-1 仿生次波長結構製作方法文獻回顧

3-1-1 電子束顯影(E-beam lithography)

隨著電子元件對微型化與效能的要求，傳統的黃光微影製程受限於繞射問題再也無法因應線寬日益縮小的需要，因此陸續地發展了其它許多替代曝光光源來解決這項問題，例如 Xray、極紫外光(extreme UV)、電子束微影及離子束微影，其中電子束微影術的高解析度以及高聚焦能力更讓它成為相當有效的選擇。

1999年，日本東北大學 Y. Kanamori[24]等人便以此技術，製作了二維的次

波長結構(或稱次微米結構)，此實驗使用電子束微影系統在矽基板上製作 1.44 mm² 大小的規則陣列需要花費 10.8 個小時，在顯影過後再以 SF₆ 蝕刻矽基板，其製程與側面圖如圖 3-4 所示，並在氙燈與氬燈照射下量測反射率結果如圖 3-5，在 200nm 到 1000nm 這個包含可見光波段的區域反射率皆小於 3%，在 400nm 時反射率與拋光的矽基板相比更從 54.7% 下降到 0.5%，是一個有效地利用電子束顯影束製作奈米結構應用於抗反射層上的先例。然而，電子束微影的缺點就是需要耗費太多時間，而製造出來的面積又相當地小，在工業上的應用因成本而受限。

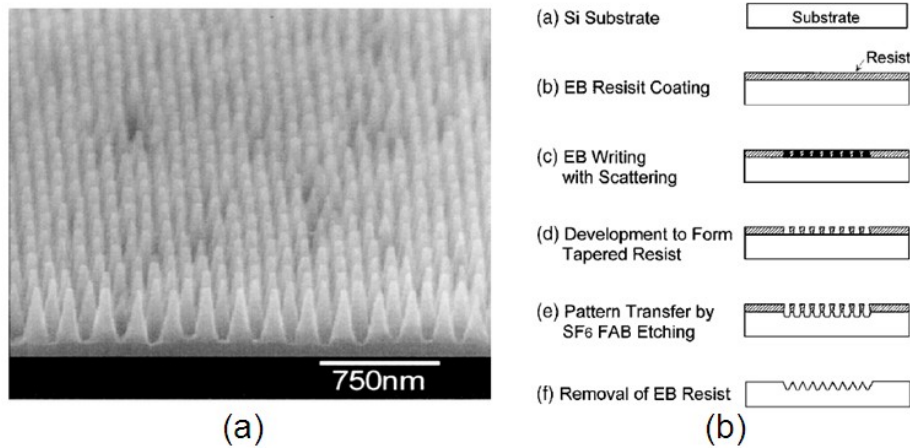


圖 3-4. (a) 次波長結構的掃描式電子顯微鏡圖，週期約 150nm，金字塔型的蝕刻深度約為 350nm，(b) 電子束顯影術的製程。[24]

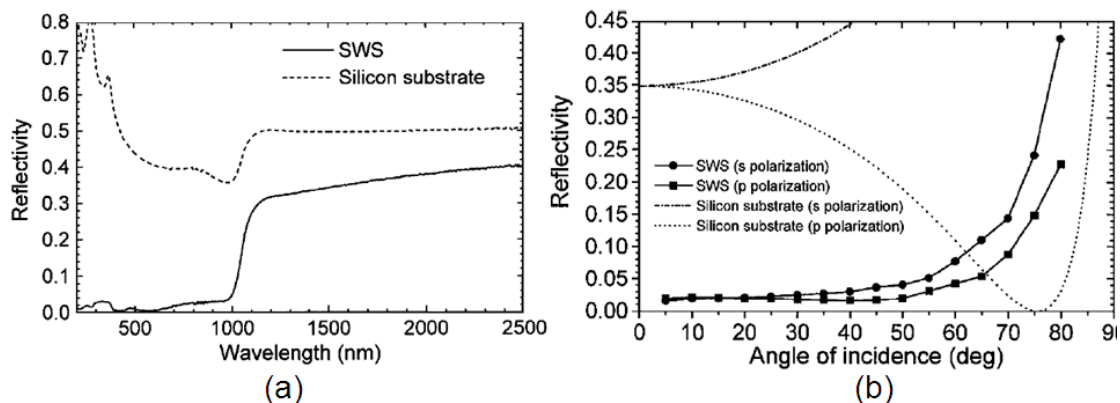


圖 3-5. (a) 次波長結構有效降低矽的反射率的量測結果；(b) 變角度的量測結果與拋光矽基板的計算結果相比較，不管是 S 或 P 都比拋光基板來得低[24]。

3-1-2 奈米壓印(Nanoimprint lithography)

奈米結構的顯影術在傳統方法下最大的障礙在於如何達到低成本高產量的目標，特別是在小於 $0.1\ \mu\text{m}$ 尺度下傳統方法已無法再適用，相較於電子束顯影術而言，奈米壓印這項新技術不僅可以壓縮製程時間減少成本，更可以達到量產的要求，除此之外，使用奈米壓印技術更可以使線寬提升到 10nm 左右的解析度，1995 年 S. Y. Chou 等人使用此技術作出了 25nm 線寬的結構[25]，並陸續發表了他們在這方面的發展。簡而言之，奈米壓印主要可以分成四個步驟：(一)製作想要得到的奈米結構模型；(二)壓模於塗滿光阻的晶圓上；(三)剝除模型；(四)將得到模型的晶圓進行非等向性蝕刻[25]，如下圖 3-6 所示。在壓模的過程中，只要確定光阻的厚度足夠使得模具不會碰到基板，便能保護模具確保此技術對重複進行實驗的容忍力，就現今而言，奈米壓印的模具壽命受限於在製程中不斷改變的溫度與壓力的情況，一般可以使用 50 次。

不同於傳統黃光製程，奈米壓印的過程中不需要用到任何能量束(光束或電子束)，因此在光阻或是背基板所產生的繞射、散射及干涉的光不會再對解析度造成影響。除此之外，奈米壓印可以選擇使用的光阻涵蓋很多種高分子材料，近年來更可以將尺度作小到 5nm [26]，深寬比可高達 20[27]。

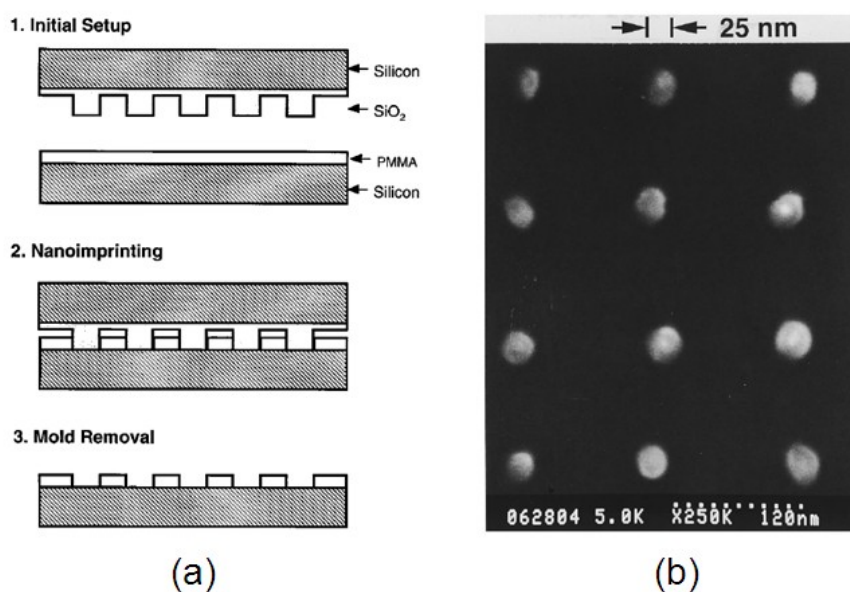


圖 3-6. (a)奈米壓印技術的流程；(b)製作週期性鈦/金量子點，尺度為 25nm 。

因此使用奈米壓印技術於抗反射層的奈米結構也成為眾多研究人員投入的

方向，於[28]中便是如此，量測結果如同使用 RCWA 的模擬結果，此在空間上具有漸變折射率的結構比起 PMMA 薄膜有更高的穿透率(圖 3-7)。

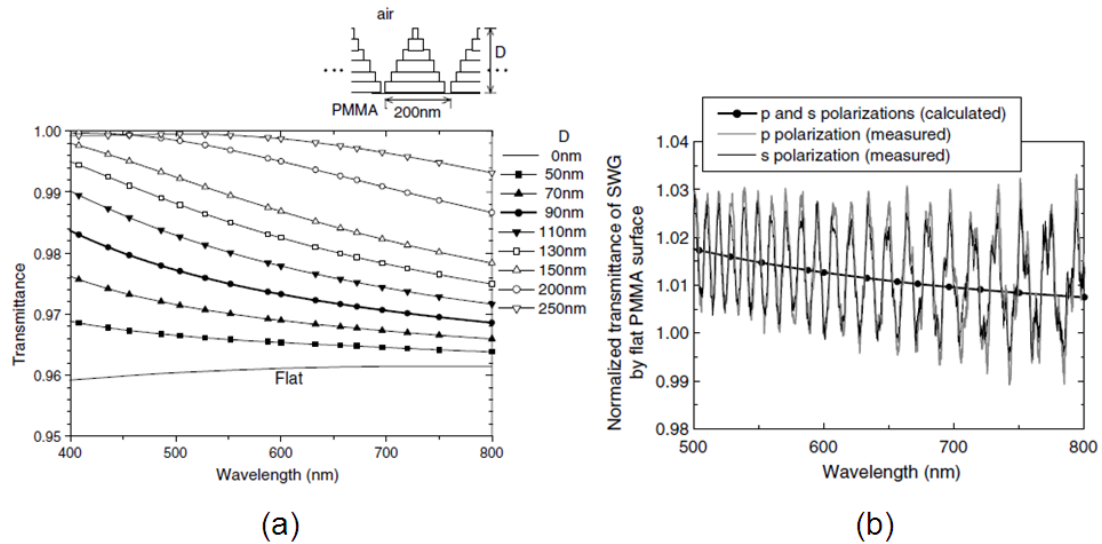


圖 3-7. (a)利用 RCWA 模擬在同週期 200nm 不同深度金字塔結構的穿透率；(b)量測壓印後得到的奈米結構對平坦的 PMMA 歸一化後的穿透率結果。[28]

3-1-3 奈米球微影術(Nanosphere Lithography)

此技術又有另一常見的名字，膠體微影(Colloidal Lithography)，是一項相對低成本又高產能地可以達到大面積定義奈米結構圖型(patterning)的技術。奈米球微影術最大的優點在於製備周期性結構的過程中無須使用昂貴的機台及製程，便能利用奈米球的自組裝機制達到大面積又排列整齊的圖型以利後續蝕刻製程，此項技術可以簡單地分成兩大部分，一是如何製造大面積的球體排列，另一是利用反應式離子蝕刻(reactive ionic etching, RIE)來對基板作非等向性蝕刻，其蝕刻參數可對次波長結構進行形狀的控制。

對於如何大面積製造週周期性結構，有幾項常見的方法介紹如下：

(一)液氣界面自組裝(self-assemble via liquid-air interface)[9]

於文獻[29]中使用不同尺寸的親水性奈米等級聚苯乙烯球(Polystyrene)，球體的大小從 120nm 到 950nm 都可以使用此方法進行排列。這些聚苯乙烯球由於高分

子的末端經處理後是羧基(carboxyl)所以具有一端的親水性，這些球因為不同尺寸大小而在球表面積上有不同的羧基比例，在此研究中對奈米球的排列有很大的影響。購買來的懸浮液與酒精(作為分散劑之用)以等體積的比例混合後，使用微量吸管將溶液滴到鐵氟龍槽的純水中，鐵氟龍槽可以設計成如下圖 3-8 利用一些壓縮滾棒及慢速排水裝置控制單層球的位置將單晶排列區域下降到事先置入的基板上，隨後，我們可以觀察到均勻顏色的出現來判斷自組裝的完成度。利用此技術自組裝球體已經可以在玻璃、聚合物或是金屬等基板上排列，規律排列面積的大小高達 1cm^2 。針對此方法還有些更進一步的研究，例如 [30] 利用液氣界面形成的單層小球，將經 ODT(octadecanethiol)處理過的基板事先置於培養皿內，已經緊密排列的 ODT 可以幫助粒徑大小為 1390nm 的微米球排列，加上環境控制及些微地傾斜培養皿放置角度排列的規律面積可高達 25cm^2 。有許多化學藥品可以成功的應用在這項技術上，例如還有 SDS(sodium dodecyl sulfate)[31]，因此只要掌控環境因素及了解溶液、分散劑及球的化學性質便可獲得大面積的奈微米球陣列。

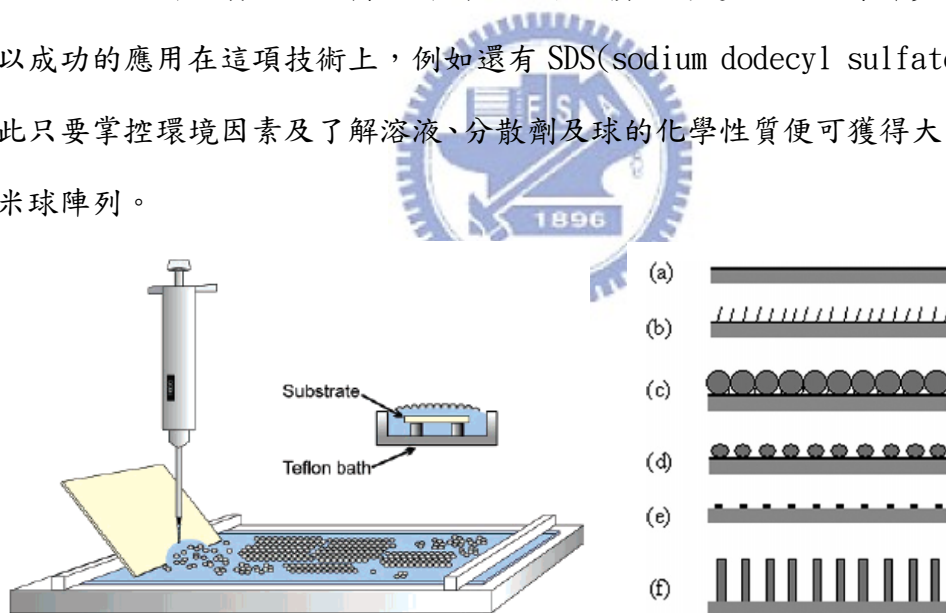


圖 3-8. (左)在液氣界面進行自組裝的裝置[29]；(右)利用 ODT 輔助奈微米球的自組裝過程[30]

(二)旋塗法(spin coating)[32]

使用旋塗法意圖製造大面積的規則性排列在再現性上一直有相當大的障礙，Peng Jiang 自 2004 年後便發表了許多文獻使用旋塗法 [33]，其主要採用階段

式旋塗搭配高分子聚合物如 ETPTA 作為溶劑的使用達到二氧化矽(Silica)奈米小球大面積單層且為非緊密堆積的結果，一開始使用 200rpm 的低轉速將分布在晶圓上的 silica-ETPTA 懸浮液均勻地旋轉開來，接著以 2000rpm/sec 的加速度提升到想要的轉速，達到對膜厚(層數)的控制，接著以氧電漿可以移除 ETPTA 此聚合物，便得到非緊密堆積的奈微米球陣列如下圖 3-9。Peng Jiang 等人於[34]中利用上述的旋塗法對矽晶圓進行乾蝕刻， SF_6 對二氧化矽及矽之間的高選擇蝕刻比可以造成形似角膜錐柱狀的結構，且此結構的反射率與使用 RCWA 得到的計算值相當吻合，相較於傳統的單層氮化矽膜只能在 700nm 左右的波段達到最小的反射率，此結構可以在 350nm 到 850nm 都達到更高的抗反射功能(圖 3-10)。

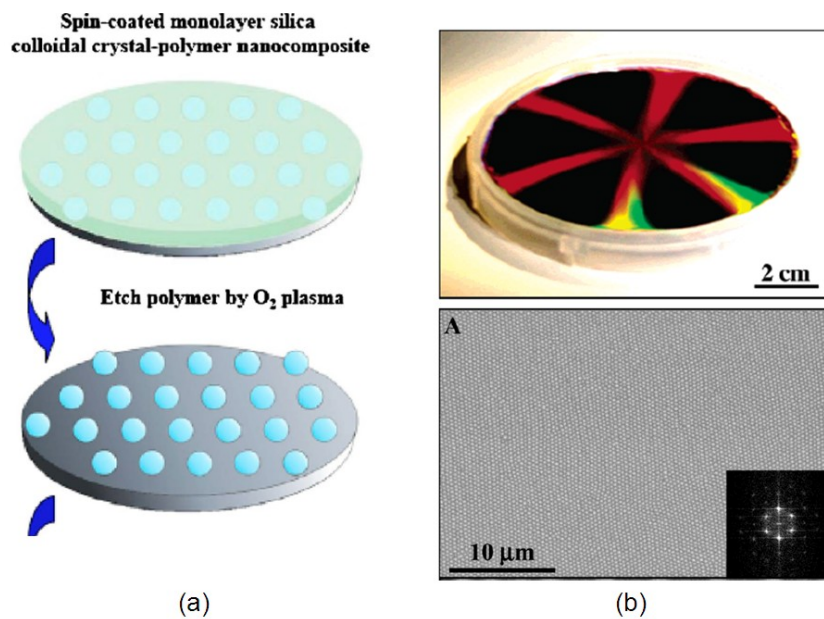


圖 3-9. (a)旋塗法形成非緊密堆積陣列及氧電漿移除聚合物的示意圖[34]；(b)上為旋塗四吋晶片後以白光照射觀察到的繞射圖，下為 SEM 圖及 $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ 範圍內傅立葉轉換後的圖形[33]。

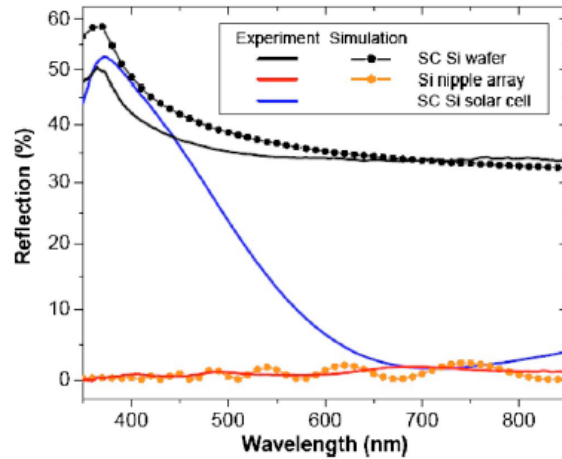


圖 3-10. 利用此方法製作的 Si nipple array 與只有晶圓及有氮化矽抗反射層的反射率比較[34]。

(三)Langmuir-Blodgett 法

前面所提到的旋塗法，或是利用電場作用力排列小球[35]等方法，在自組裝過程中，奈微米球在基板上的排列是隨機並且同時地決定各自的附著位置，難免會造成些許缺陷產生，因此 Langmuir-Blodgett 法，或稱 dip coating 法，這個以時間在單一方向控制成膜速度的方法便相對地理想了許多[36]。使用此方法有很多控制變因讓我們去改善我們的單層球薄膜，舉凡步進馬達的速度、方向，溶液的蒸發速度，或甚至是懸浮液與整個系統的化學性質，利用 LB 法製備單層球膜已經可以達到四吋晶圓大小的規格如圖 3-11[37, 38]。特別值得一提的是，使用此方法相對的有更高的經濟價值，因為沒有附著到基板上的奈微米球仍可以被回收再利用。

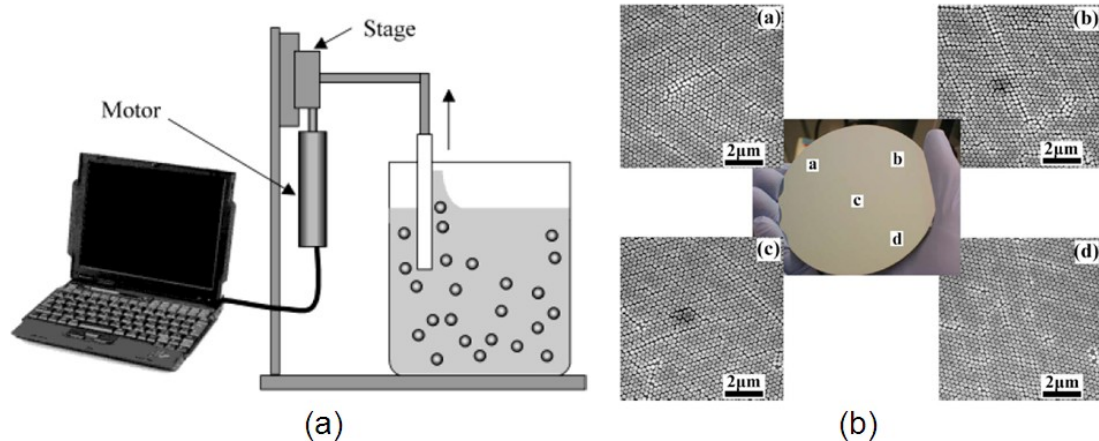


圖 3-11. (a)步進馬達 LB 法裝置圖 [36]；(b)可以達到晶圓大小規格的整齊排列 [37]。

3-1-4 其他方法

除了選用蝕刻製作仿生奈米結構，仍有其他奈米結構可以達到抗反射的效果，從大方向來看，無需顯影蝕刻技術的 bottom-up 技術，例如利用電子槍蒸鍍法可以斜向成長合適的抗反射奈米柱 [39, 40]，一樣可以達到漸變折射率的效果，本實驗室即利用電子槍氣相沉積技術發展氧化銻錫奈米柱應用於氮化鎵二極體以提升出光效率，或是在單接面的砷化鎵太陽能電池上作為漸變折射率的抗反射層，如圖 3-12。或是同樣是使用奈微米球，無須經過非等向性的反應式離子蝕刻，直接將奈微米球沉積在太陽能電池上(圖 3-13)[41, 42]藉由球體形狀依然可以達到漸變折射率的功用或是增加光在表面的散射進而增長光的傳播路徑。

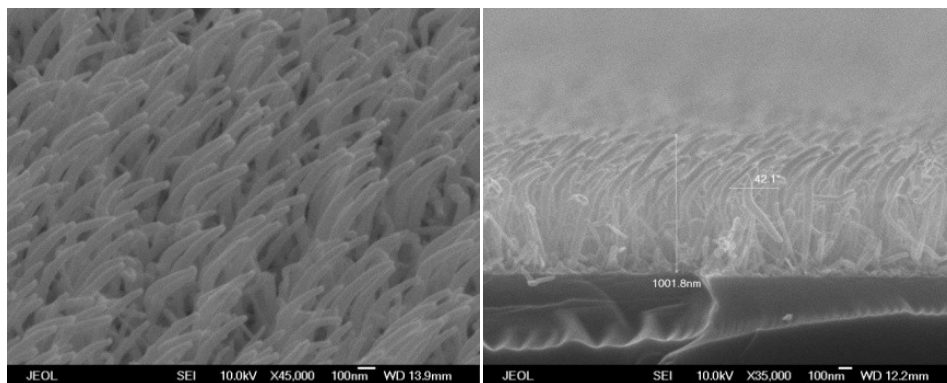


圖 3-12. ITO 奈米結構於通入氮氣的斜向電子槍沈積法的結果，具有明顯的奈米結構。

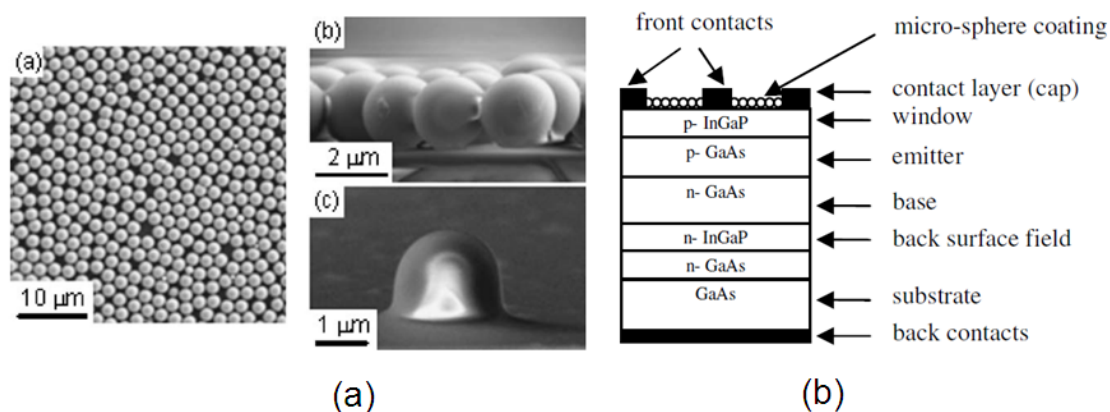


圖 3-13. (a)使用 $2\ \mu\text{m}$ 的二氧化矽小球於矽基板上的顯微俯視及側視圖，並旋塗上 SOG(spin-on-glass) 包覆原本的二氧化矽球[41]；於砷化鎵太陽能電池上旋塗上直徑為 $1\ \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯球作為抗反射/散射層[42]。

3-2 次波長結構成長

然而，高效率的 III-V 族電池本身因吸收係數大的關係，並不適合作為這種非等向性蝕刻的材料本體，蝕刻過後表面留下的懸浮鍵及表面能態會產生過高的復合效應，因此在 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ 的電池上方我們選擇沉積氮化矽薄膜作為奈微米球微影術蝕刻的本體，原因為氮化矽本身折射係數大於 1.7，比折射係數約為 1.4 的二氧化矽高，我們希望選擇抗反射材料與窗口層的折射係數差距較小又能夠蝕刻的介電質。於本論文中使用的是電漿輔助化學氣相沉積系統，其反應參數如表 3-1，以及以 nk analyzer 1200 所計算出來的折射係數與消光係數 (extinction coefficient, k)，在寬頻譜的波段氮化矽擁有接近 1.8 的折射係數，如圖 3-15。

於此論文中採用旋塗法，10wt% 的聚苯乙烯次微米球與水的懸浮液以 1:1 的比例與酒精混合，在震盪均勻後以微量滴管吸取適量混合溶液滴到以氧電漿處理過的親水性氮化矽薄膜上，施以 5 秒 500rpm 以及 20 秒 2000 兩段式的轉速，目前最大可以將接近緊密堆積的小球旋塗至接近六吋大小的晶片上，於 III-V 族多接面電池常見的四吋大小已相當適用。

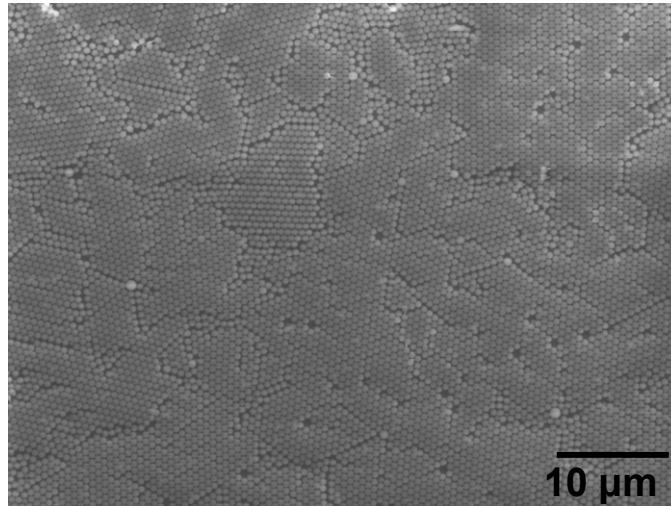


圖 3-14. 接近緊密堆積的單層聚苯乙烯球排列圖。

PECVD parameters for silicon nitride deposition	
SiH ₄ /Ar (8% silane)	20 sccm
NH ₃	10 sccm
N ₂	490 sccm
RF power	35 W
Temperature	300 °C
Pressure	100 Pa
Growth rate	10 nm/min

表 3-1. PECVD 氮化矽膜沉積參數

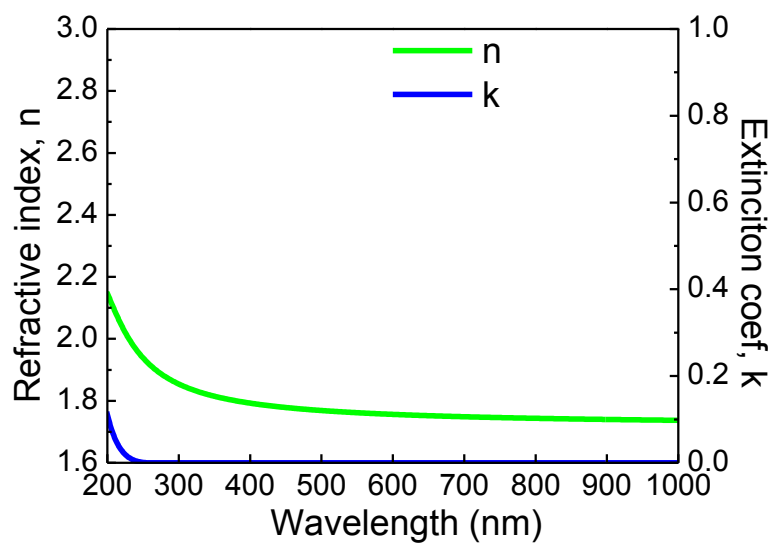


圖 3-15. 在表 3-1 的參數下沉積出氮化矽薄膜的 nk 值。

接下來以感應式耦合電漿系統對聚苯乙烯次微米球及氮化矽薄膜作反應式離子蝕刻，利用反應氣體中 CHF_3 及 O_2 對氮化矽及聚苯乙烯兩種不同的材料具有不同的蝕刻比率來作選擇性蝕刻，藉此控制氮化矽薄膜蝕刻成次波長結構，以下為利用多種不同的蝕刻參數達到不一樣的表面形貌(profile control)。

(一) 氧氣與三氟甲烷流量比例

於反應式離子蝕刻當中，氧氣流量若佔大多數主要是蝕刻聚苯乙烯小球，而三氟甲烷則是與氮化矽產生化學蝕刻，於是設計三組不同氣體流量比參數，在相同的壓力、功率、反應時間下進行蝕刻，參數如下表 3-2，對將近 $1 \mu\text{m}$ 的氮化矽薄膜與平鋪其上直徑約為 600nm 的聚苯乙烯小球作選擇性蝕刻，結果如圖 3-16 所示。

	$\text{O}_2:\text{CHF}_3$ (sccm)	RF power (W)	Pressure(mTorr)	Time (min)
(a, b)	5:50	150	55	1
(c)	10:50	150	55	1
(d)	10:30	150	55	1

表 3-2. 氧氣與三氟甲烷流量比例與 ICP-RIE 其它參數的設定。

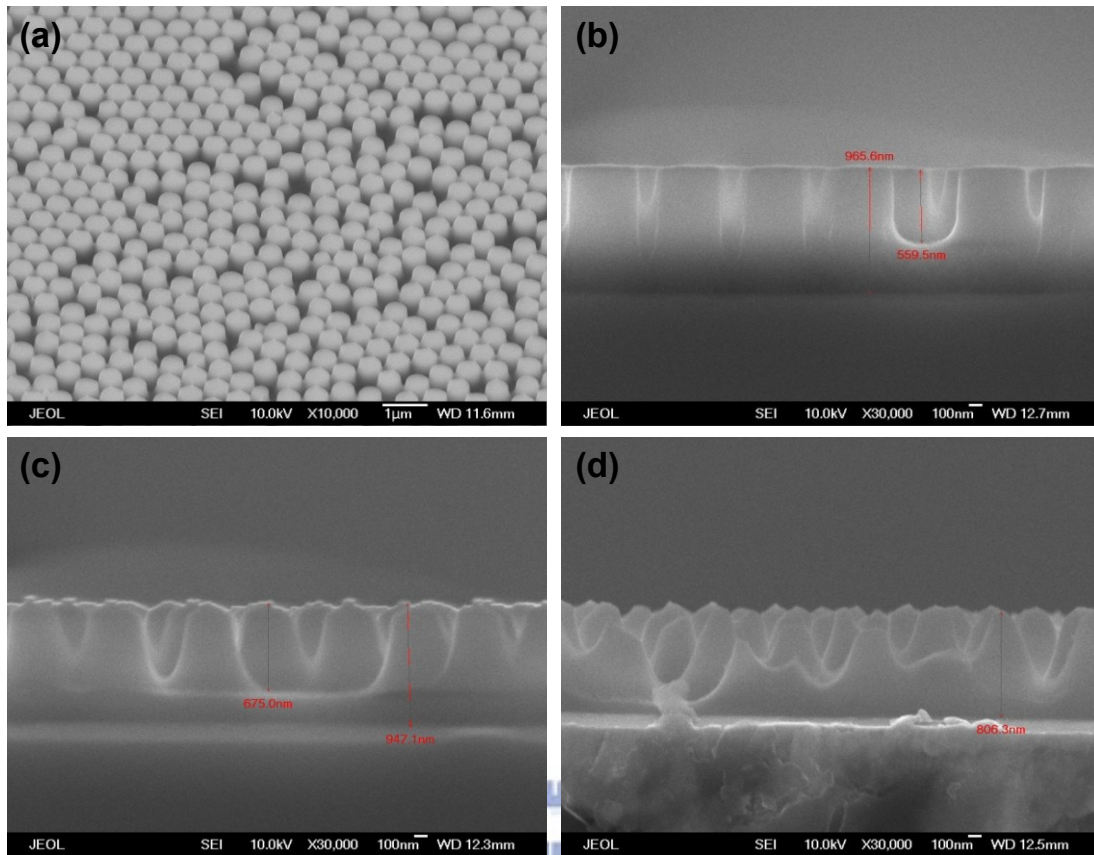


圖 3-16. 利用表 3-2 參數所蝕刻的次波長結構：(a)45 度的接近緊密堆積次波長結構 SEM 圖；(b)針對氮化矽薄膜蝕刻形成的柱狀結構；(c)增加氧氣比例使聚苯乙烯小球縮小而形成漸變結構；(d)進一步增加氧氣比例可以看見漸變結構的側壁有更明顯的變化。

(二)腔體壓力

在同樣的條件下，去比較腔體壓力對 600nm 的氮化矽蝕刻深度的影響，發現當腔體壓力從 11.5 mTorr(圖 3-16(b))些微增高至 12.5 mTorr 原有殘餘將近 100nm 的氮化矽便蝕刻完畢如圖 3-16(c)，將壓力再增至 15 mTorr 並對成長 100 分鐘的氮化矽(預估厚度為 1 μ m)作蝕刻，從 SEM 發現整體高度只剩餘 700nm，小球在這樣的條件下已蝕刻完畢，下面的氮化矽暴露出來所以結構高度就更矮了，且形狀也變得與蛾眼結構差距甚大。

	O ₂ :CHF ₃ (sccm)	RF power (W)	Pressure (mTorr)	Time (sec)	SiN _x depos. Time (min)
(a, b)	5:5	150	11.5	8	60
(c)	5:5	150	12.5	8	60
(d)	5:5	150	15	8	100

表 3-3. 觀察 ICP-RIE 腔體壓力對蝕刻深度及形貌的影響

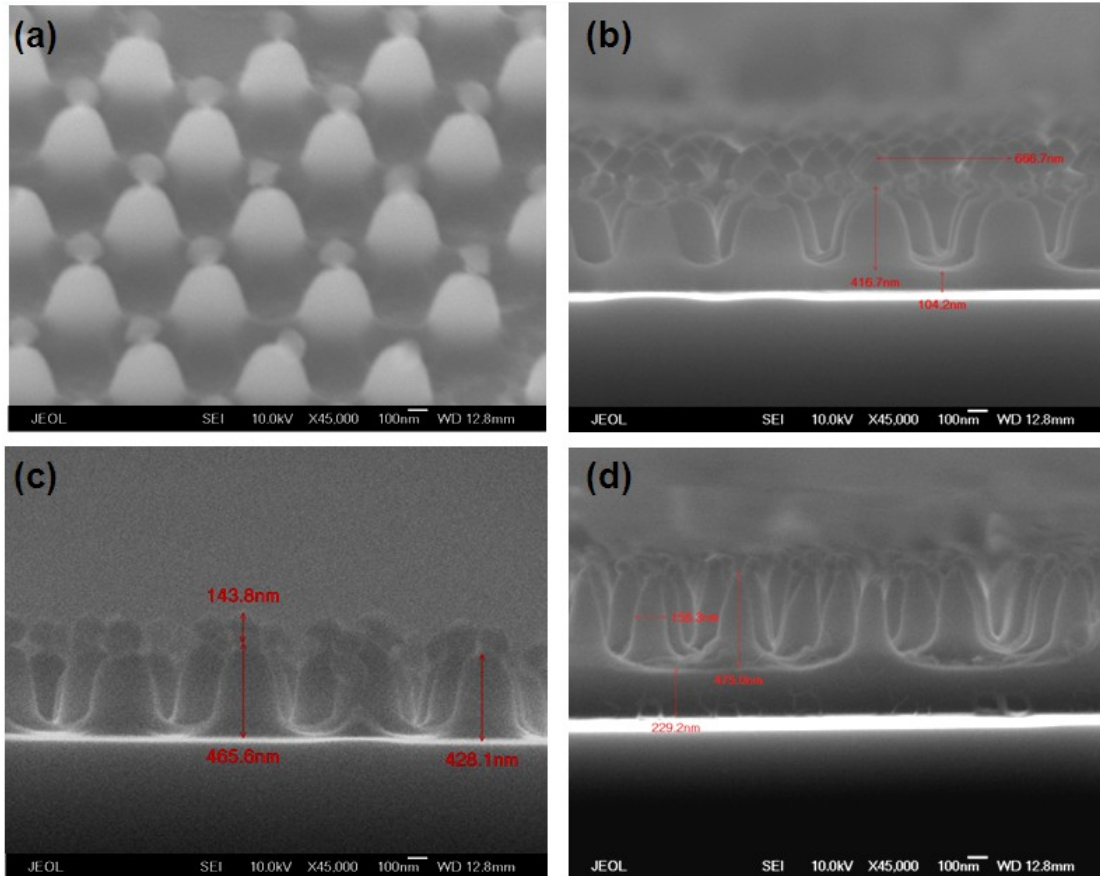


圖 3-17. 腔體壓力大小對蝕刻的影響：(a, b)壓力為 11.5 mTorr 的 45 度俯視圖與側視圖，(c)壓力 12.5mTorr 的側視圖(d)在將近 1 μ m 的氮化矽上將壓力增高到 15mTorr 的蝕刻側視圖，小球蝕刻終了，沒有小球覆蓋的氮化矽厚度也降低。

(三)蝕刻反應時間

不同於類組(二)使用 5:5 的氣體比例，在這個比較組中使用 10:20 的比例並對時間作改變，在條件(1)與(2)間只增加 10 秒結構便有明顯的變化，從類似拋物線結構變成圓錐狀結構，如圖 3-18(b)(c)所示，在這樣的條件下，600nm 的聚苯乙烯球並無巨幅縮小，但 55mTorr 的壓力仍足夠使反應氣體蝕刻底下的氮化矽，將時間加長至 7 分 15 秒對將近 1000nm 厚的氮化矽作蝕刻，可形成尖銳的錐狀並留下將近 80nm 的氮化矽可作為鈍化保護層。

	O ₂ :CHF ₃ (sccm)	RF power (W)	Pressure (mTorr)	Time (sec)	SiN _x depos. time (min)
(a, b)	10:20	100	55	4'10"	60
(c)	10:20	100	55	4'20"	60
(d)	10:20	100	55	7'15"	100

表 3-4. 觀察氣體流量比為 10:20 之下，蝕刻反應時間對形貌的變化

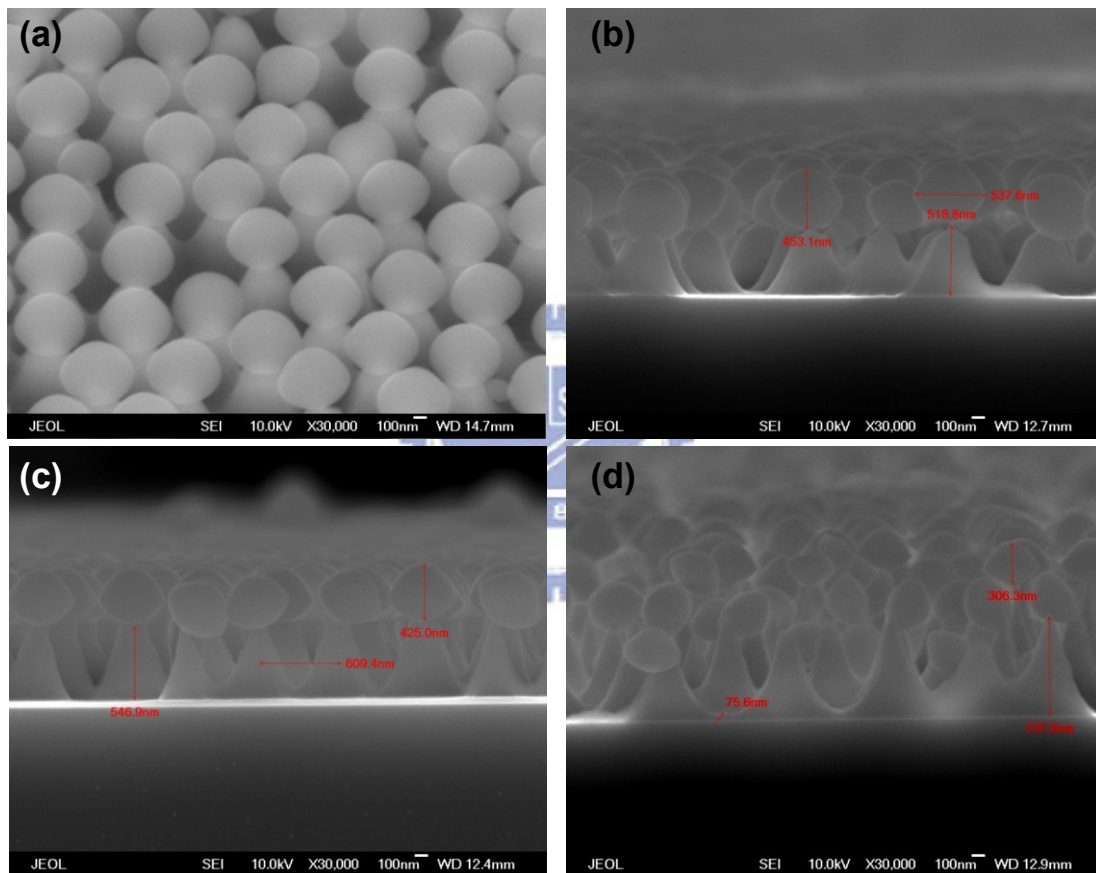


圖 3-18. 觀察蝕刻時間在 10:20 的氣體流量比之下的影響：(a)在時間為 4'10" 時的 45 度 SEM 圖，(b)為 4'10" 的側視圖；(c)時間加長 10 秒，形狀從類似蛾眼結構變成尖銳的金字塔狀；(d)增加氮化矽的厚度至接近 1000nm，蝕刻時間加至 7'15"，頂端的小球因長時間電漿反應及結構的尖端失去支撐力開始歪倒，最終結構高度將近 740nm，且因此有更高的高度差異。

(四)球徑

在表 3-5 中對直徑分別為 450nm 及 600nm 的聚苯乙烯小球作同樣條件的蝕刻，球徑不同進而影響底下的氮化矽被蝕刻的狀況，450nm 的小球因直徑較小，縮小較快反應氣體較容易蝕刻氮化矽，所以蝕刻時間較短，結果如圖 3-19 所示。

Dia. (nm)	O ₂ :CHF ₃ (sccm)	RF power (W)	Pressure (mTorr)	Time (sec)	SiN _x depos. time (min)
450	10:30	100	30	7'	100
600	10:30	100	30	8'30"	100

表 3-5. 觀察球徑在相同蝕刻參數下對形貌的影響

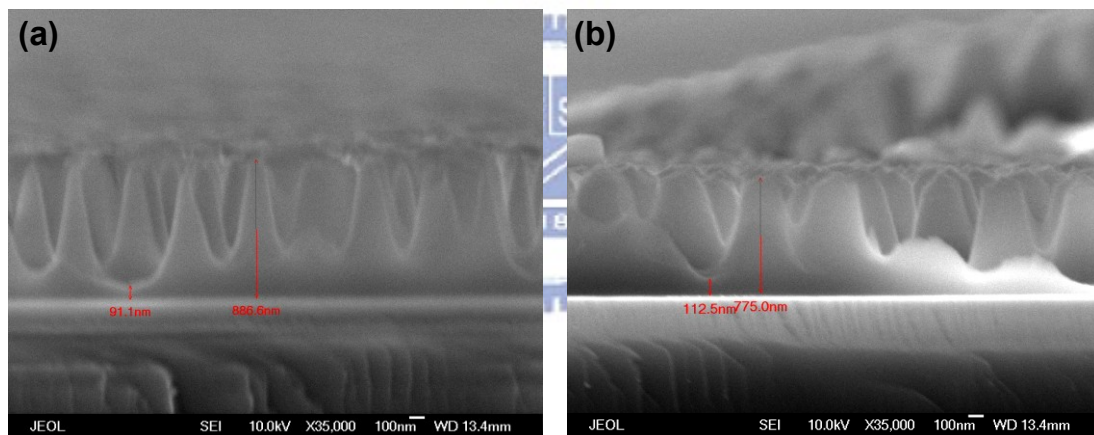


圖 3-19. 使用 450nm 及 600nm 的聚苯乙烯小球在相同蝕刻條件下看球徑的影響得到不同的形狀，蝕刻時間有作微調。

除了以上的參數調整之外，還可以不同階段的蝕刻進一步修正次波長結構的形狀，如圖 3-20(a)為兩階段的蝕刻，可以明顯看出在側壁的斜率有明顯的不連續，(b)則為一階段蝕刻，是本論文中後續採用作為仿生蛾眼結構的主要樣貌。

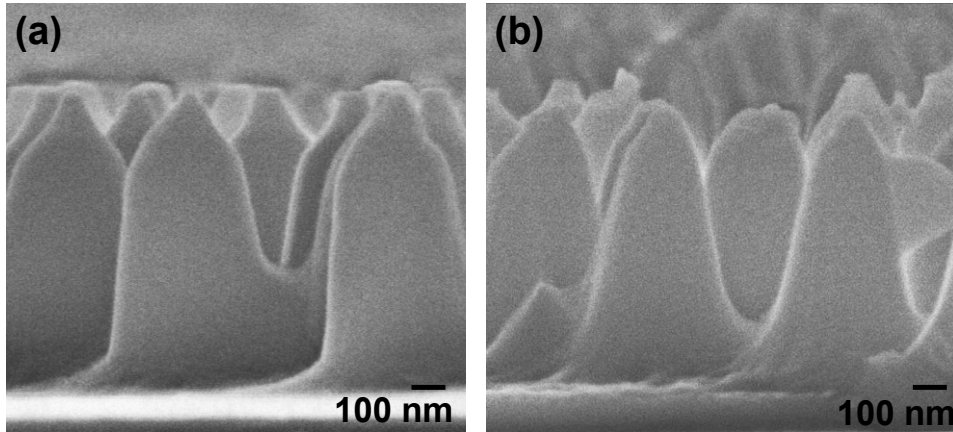


圖 3-20. (a)兩階段蝕刻(b)側壁較平滑的一階段蝕刻。

3-3 次波長結構的反射率量測結果

為求得抗反射層對電池效率的增益效果，單層氮化矽(90nm)及圖 3-20(b)的仿生蛾眼結構均成長於三接面電池晶片上，並使用內建有積分球的紫外-可見光-紅外光光譜儀(Hitachi U4100)量測所有反射方向(散射)的能量得到反射率，如圖 3-21 所示，次波長結構(以 SWS 代表)在 300nm ~450nm 紫外光波段約只有 10%，遠小於單層氮化矽(以 SLARC 代表)高達 30%以上的反射率；然而，SWS 在 450nm~700nm 的反射率雖維持 4%~7%的反射率卻無法像針對特定波長設計的傳統單層抗反射層(以 SLARC 表示)在此波段擁有的高抗反射能力，只具有 0%~1%的反射率；當波長大於 700nm 之後，直到三接面太陽能電池最底部鍍電池的吸收截止波長 1800nm，SWS 都比 SLARC 擁有較低的反射率。

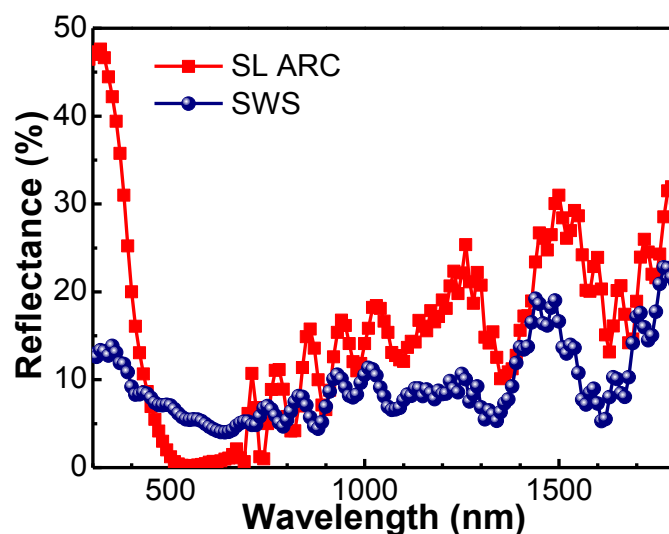


圖 3-21. 在 470 nm~700 nm，SWS 無法像 SL ARC 一樣有破壞性干涉的效果，但在寬頻譜而言，不論是紫外光或是紅外光，都有比 SLARC 較低的反射率。

將圖 3-21 中兩種抗反射結構的反射率對 AM1.5G 的光譜計算權重反射率 (weighted reflectance)，SWS 反射率為 7.15%，SL ARC 為 9.64%，證明了 SWS 在太陽能電池的應用具有發展性。然而將 SWS 應用在多接面太陽能電池中，反射率影響的進光量除了進而影響各個接面可以提供的短路電流，還會因多接面太陽能電池的電流匹配而產生更複雜的結果，所以在多接面太陽能電池上，我們希望能選用寬頻譜(broadband)的抗反射次波長結構，同時提升各子電池的入光量達到最高的增益效果。

為印證次波長結構在廣角度入射有比傳統膜狀抗反射層具有更優異的抗反射能力，使用變角度載台搭配積分球量測全角度的反射率，結果如下圖 3-22，次波長結構作為抗反射在 800nm~1000nm 不管在什麼角度都不會像單層抗反射一樣有明顯的震盪現象，並且當角度高達 80 度反射率仍遠小於傳統抗反射的反射率，預期這樣的結果可以讓砷化鎵中電池在 SWS 的幫助之下能夠比 SL ARC 輸出更高的光電流，並且在大角度射光電轉換效率也會因抗反射的作用而有所提升。

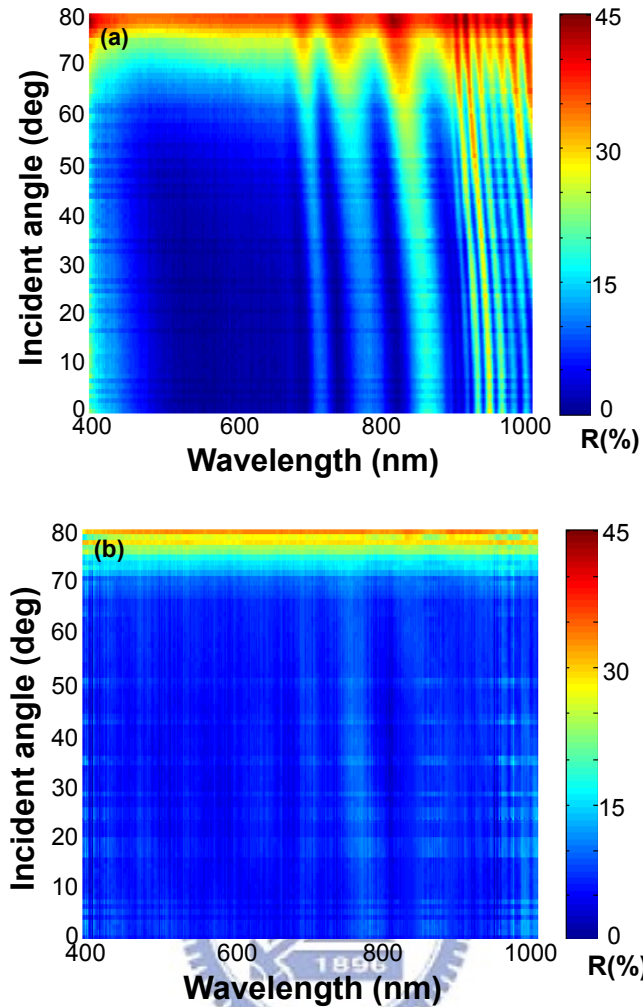


圖 3-22. 變角度量測 400nm-1000nm 可見光下 SL ARC 與 SWS 的反射率。

3-4 嚴格耦合波分析的模擬驗證及最佳化

利用聚苯乙烯次微米球及氮化矽之間的選擇性蝕刻比率，我們成功製作出如圖 3-20 仿生的次波長蛾眼結構，為了進一步去作結構上的光性分析與最佳化，我們利用嚴格耦合波分析(rigorous coupled wave analysis, RCWA)來研究奈微米結構的光性，方法為利用平面波向量的展開法在滿足邊界條件的情況下去進行計算各個繞射級數的繞射效率、穿透率等性質，目前市面已有許多軟體利用這個技術完成光學特性的分析，本實驗室利用的軟體為 R-Soft 中的 Diffraction Mode 去進行分析。在使用模擬軟體之前，我們使用 n&k analyzer 1200，去量測成長氮化矽膜的折射係數(n)與消光係數(k)進一步代入後續的模擬，而三五族

太陽能電池材料如磷化銦鎵、磷化銦鋁等則使用 SOPRA 公司資料庫所提供的 nk 值，其提供的波長範圍僅限於 220nm~1000nm，因此於本研究中並無模擬波長範圍>1000nm 的光性表現。

第一步先定義次波長結構的基本模型，詳細參數如表 3-6 所示，以拋物線方程式($w = \sqrt{z}$)描繪 7x7 的六角緊密堆積陣列中每個氮化矽單位結構的樣貌，緊接著為未蝕刻完畢的氮化矽鈍化層(passivation layer)、太陽能電池的磷化銦鋁窗口層以及磷化銦鎵塊材作為基板。將模擬結果與內建積分球的紫外-可見光-紅外光光譜儀量測所有階次得到的總反射率相比較，結果如下圖 3-23 所示，模擬值在 300nm~450nm 比量測值有較大的反射率，猜測是因為我們直接代入 SOPRA 提供的三五族材料的光性參數與實際磊晶參數不吻合，但當波長大於 500nm 之後便與實驗量測值相當吻合，所幸太陽光譜在 300 nm~400 nm 佔有的比例較低，因此利用這樣的模擬模型與方法適用於進一步地分析與最佳化，我們可以針對不同頻率響應的多界面電池去作抗反射波段設計的選擇，得到最高的輸出電流。



Structural parameters of SiNx SWS	
Hexagonal array size	7x7
Base diameter	600 nm
Filling factor	90.69%
SWS height	900 nm
SiNx passivation layer thickness	50 nm
Window layer (AlInP) thickness	50 nm
Bulk material	GaInP top cell 1 μ m
Experimental fluctuation	\pm 10% length variance

表 3-6. RCWA 模擬反射率的基本參數設定

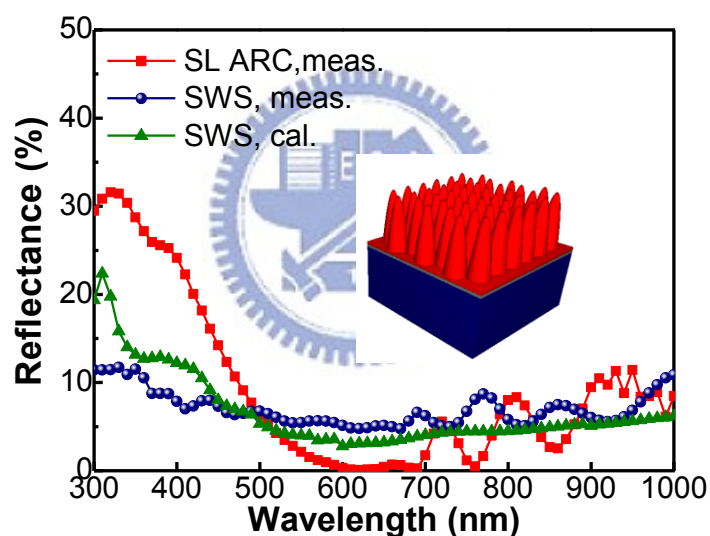


圖 3-23. 以表 3-6 建立的模型模擬得到的反射率與經積分球量測得到的反射率比較圖，450nm 之前模擬值略高於量測值，但在 450nm-1000nm 有很高的吻合程度，內插圖為模擬模型的示意圖。

為了知道次微米球直徑對抗反射功能的影響，將次波長結構高度定在 900 nm，用同樣的模擬模型與方法，改變小球直徑（亦即 base diameter）結果如下圖 3-24，可以發現從各階繞射級數總合起來的反射率看來，直徑不會對波段及反射率大小造成明顯的影響。

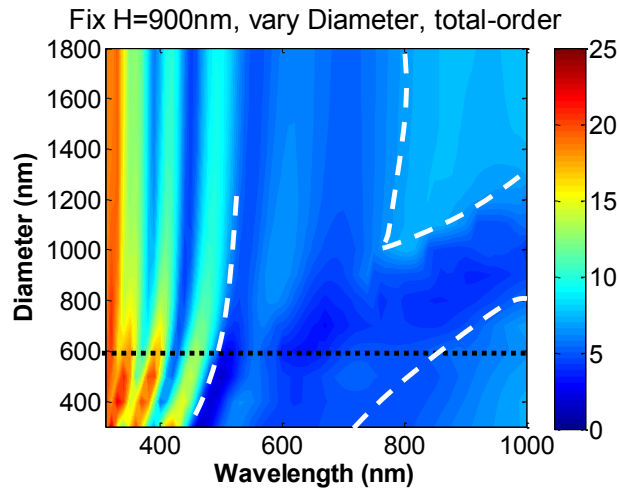


圖 3-24. 在固定結構高度為 900nm 的條件下，變小球直徑(周期)觀察對抗反射波段的選擇，發現小球直徑改變時，低反射率的波段會隨直徑大小有正比的關係。

接著，固定小球直徑在 600nm(亦即本論文所使用的直徑)，改變蛾眼結構的高度從 50nm~900nm，結果如下圖 3-25，當高度上升超過 700nm 時，在短波長會開始出現反射率的震盪，當高度小於 100nm 時，反射率的行為會跟單層抗反射的行為相當地接近。

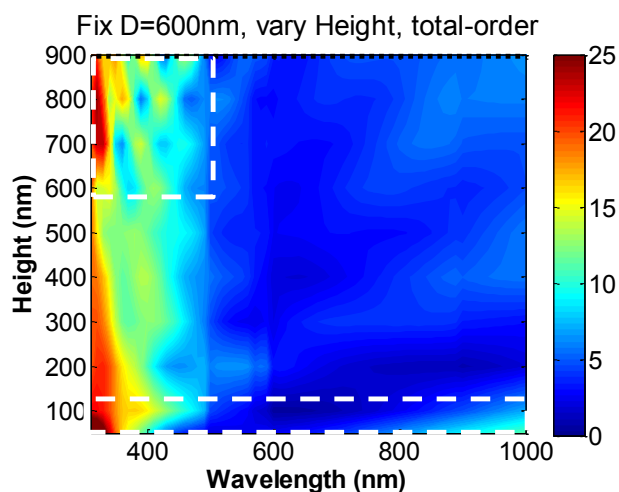


圖 3-25. 固定小球直徑為 600nm，改變蛾眼結構的高度去看高度對反射率的影響。

同時利用以上兩種結果，將得到的反射率去對 AM1.5G 光譜作光電流的計算，並且假設吸收光子完全可以萃取出電子(亦即 IQE=100%)，並計算成增益值：

$$EF(\%) = \left(\frac{J_{SC,ij}}{J_{SC,min}} - 1 \right) \times 100\% \quad (3-2)$$

$J_{SC,ij}$ 為各直徑各高度對應的光電流，可以得到下圖 3-26，我們可以利用這樣的方法在不同的結構條件之下，對已知的電池(未作任何抗反射層)作預測，對提升光電轉換效率將有很大的幫助。

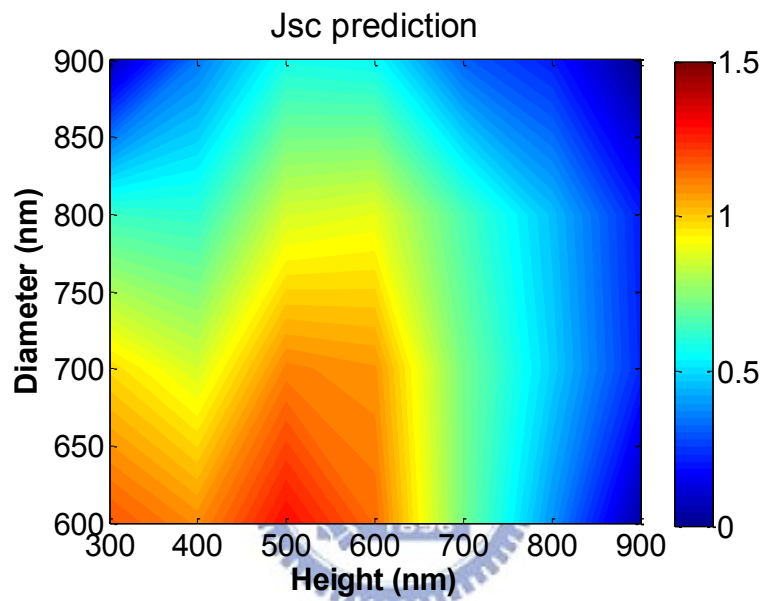


圖 3-26. 同時就各直徑與高度得到的反射率對 AM1.5G 太陽光頻譜作光電流的預測等高圖。

第四章 仿生次波長抗反射結構應用於多接面太陽能電池

本章節敘述關於將氮化矽次波長結構應用於三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池元件上，用以提升太陽能電池的入光量及轉換效率，一般的製程中，是利用 SiO_2 或是 SiN_x 作為厚度設計在四分之一波長結構的單層膜抗反射層，一般而言的厚度介於 80nm 到 110nm，其中心波段在 600nm 左右，由於是針對特定波長設計，其反射率最小可以到達 0%，有效抗反射層區間為 500nm~700nm 之間。根據第三章氮化矽基仿生蛾眼結構的光性分析的結果，這樣的次波長結構針對太陽光譜 AM1.5G 計算可以得到約 7.15% 的反射率，其反射率在 500nm~700nm 約為 4% 雖大於單層膜的值，但運用在多接面太陽能電池上，寬頻譜的抗反射還是亟於需求，另外次波長結構在大角度吸收光方面也有理想的表現，因此預期仿生次波長結構抗反射能夠提升短路電流密度、光電轉換效率，以及入射光角度為大角度射也能夠比單層抗反射層有更高的光電轉換效率。

4-1 應用於多接面 III-V 族太陽能電池之製程

三接面 III-V 族太陽能電池磊晶的材料結構主要為磷化銦鎵、砷化鎵成長於鍺基板之上，詳細結構如表 4-1 所示，上面包含有一層重摻雜 N 型砷化鎵的歐姆接觸層 (N^+ -ohmic contact layer)，不管是上電池磷化銦鎵或是中電池砷化鎵都具有能隙較大的材料如磷化銦鋁 (AlInP)、磷化銦鎵 (GaInP) 的窗口層 (Window layer) 和背向重摻雜電場 (back surface field) 減少少數載子的復合；中間為二極體接面 (P-N junction) 的吸收反應層包含射極 (emitter) 及基極 (base)，射極與基極的摻雜濃度約差一個級數，且射極厚度只有數十奈米，受限於半導體的擴散長度；各子電池間以厚度極薄濃度極高 (大於 10^{19}cm^{-3}) 的穿隧二極體串聯；加上鍺基板後總厚度約為 200 微米。

Layer name	Material	Type	Doping concentration (cm ⁻³)	Thickness (nm)
Cap	GaAs	N	1~5e18	300-500
Top window	In _{0.5} Al _{0.5} P	N	>5e18	30
Top emitter	In _{0.5} Ga _{0.5} P	N	>5e18	40-70
Top base	In _{0.5} Ga _{0.5} As	P	>1e17	700-800
Top bsf	In _{0.5} Al _{0.5} P	P	>1e18	70-100
TD1	GaAs	P	>1e19	30-50
TD1	In _{0.5} Ga _{0.5} P	N	>1e19	30-50
Middle window	In _{0.5} Ga _{0.5} P	N	>1e18	30-50
Middle emitter	(In)GaAs	N	1~5e18	100
Middle base	(In)GaAs	P	1~5e17	3000-4000
Middle bsf	In _{0.5} Ga _{0.5} P	P	1~5e17	200-300
TD2	GaAs	P	>1e19	30-50
TD2	GaAs	N	>1e18	30-50
Buffer	GaAs	N	>1e18	500-1000
Nucleation	In _{0.5} Ga _{0.5} P	N	>1e18	50
Bottom emitter	Ge	N	>5e18	300
Bottom sub.	Ge	P	>5e17	>150 μm

表 4-1. 於此實驗中使用的三接面磷化銦鎵/砷化鎵/鍺太陽能電池的詳細材料結構、厚度、濃度。

在電池製作之前，必須先設計光罩，這個金屬光罩主要有兩個目的：(1)定義單位元件的收光面積，本實驗所設計的元件收光面積為 0.3025cm²；(2)定義太陽能電池表面的電極圖形。我們在設計光罩的圖形，主要於太陽能電池表面的收光區域中設計金屬線的分布，如圖 4-1 所示，一般分為 bus bar 跟 finger，bus bar 的截面積較大可以提供較好導電性，但由於其遮光的面積較多，分布的數目很少，即圖 4-1(b)兩旁較寬的封閉矩形，間隔(grid pitch)約為 160 μm，寬度為 10 μm 的 finger 則均勻分布在受光面積中，主要用於收集太陽能電池表面的光電流，再將電流導到 bus bar 上。再設計一個太陽能電池時，必然會存在一個 trade-off 問題，表面的金屬電極會在元件表面形成一個遮蔽區域，減少收光的

面積，但為了提升金屬電極的載子收集速度，必須增加金屬電極的面積時，會使得收光面積下降，一般的設計最將遮蔽區域的面積設計在 10% 以下，本論文金屬遮光比率約為 8%，是集光型太陽能電池常用的光罩類型。

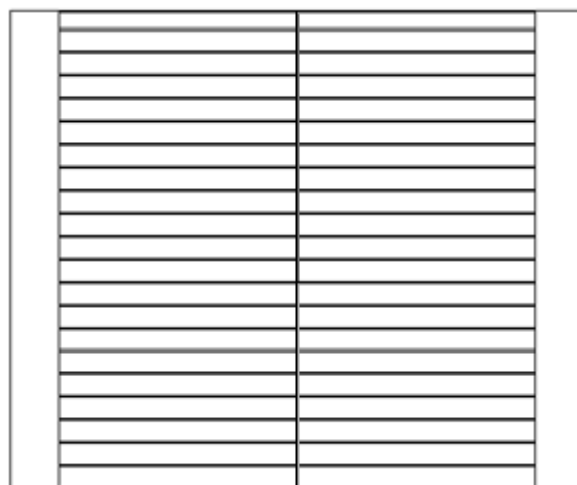


圖 4-1. 本論文中使用的光罩圖型，兩旁的封閉矩形為 bus bar，其金屬遮蔽率約為 8%。



設計光罩完畢後，利用光罩在晶片上進行正曝，利用光阻作遮擋層將晶片浸泡於氨水溶液($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:100$)蝕刻掉最上層高濃度的砷化鎵歐姆接觸層，化學濕蝕刻完畢之後確認晶片的清潔後，盡快利用電漿輔助化學沉積系統(PECVD)進行氮化矽($1\ \mu\text{m}$)的沉積；完成沉積之後旋塗上直徑為 600nm 的聚苯乙烯小球，穩定風乾 15 分鐘進入電漿耦合反應離子蝕刻系統(ICP-RIE)將氮化矽蝕刻出如圖 3-20 的仿生蛾眼結構，移除還沒蝕刻完畢的聚苯乙烯小球後進行第二道黃光微影製程將砷化鎵歐姆接觸層上的氮化矽以 BOE 蝕刻掉，隨後用電子槍沉積系統將鎳、鋅、金以 300\AA 、 $500\ \text{\AA}$ 、 $3000\ \text{\AA}$ 的厚度依序沉積上去，泡入丙酮 lift-off 後鍍背面 p 型金屬鈦 $300\ \text{\AA}$ 、金 $2500\ \text{\AA}$ [43]，最後進行高溫快速熱退火(持溫溫度及時間約為 $380\sim 420^\circ\text{C}$ ，30 秒)最後以鑽石切割機沿光罩定義 0.3025cm^2 的電池外圍切割，製程示意圖於圖 4-2。

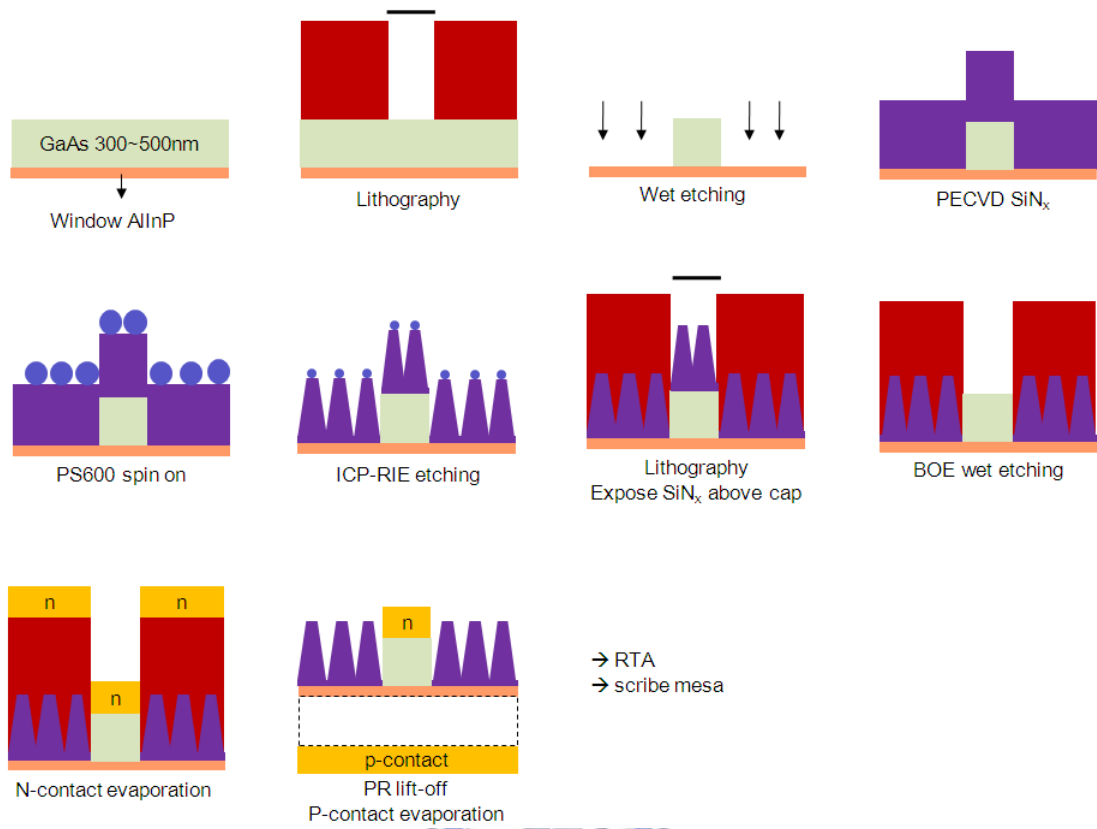


圖 4-2. 氮化矽次波長結構樣用於三接面太陽能電池的流程示意圖。

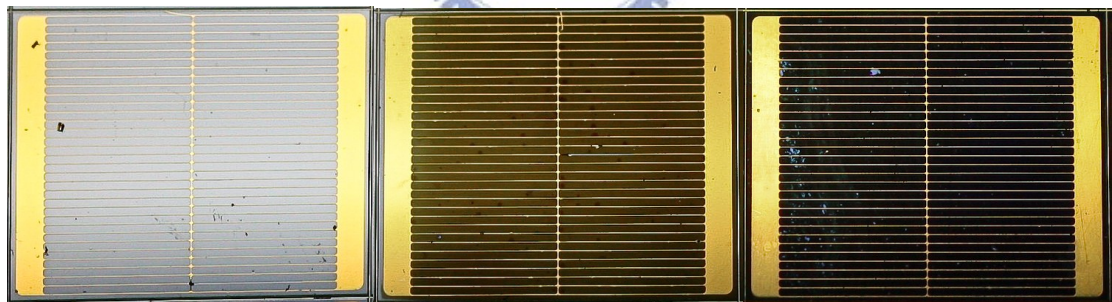


圖 4-3. 三種抗反射條件於實際三接面電池晶片實照圖，左與中分別為未作任何抗反射層的電池及傳統單層抗反射的電池，右為使用氮化矽次波長結構的電池。

4-2 光電轉換效率量測及外部量子效率量測

4-2-1 光電轉換效率量測

這部分為氮化矽基仿生次波長結構應用於三界面 III-V 族太陽能電池的分析結果，表面反射率的分析來驗證元件表面的反射率變化的情形已詳細地在 3-3 節描述，並在太陽光模擬器下模擬 1 sun 條件時量測電流電壓曲線圖，進行太陽能電池的光電轉換效率的分析來觀察元件的整體特性，另外利用外部量子效應的分析來探討在各波長照射下的光電轉換效率，並且透過積分處理，我們可以得知在各個界面電池產生光電流的情形，最後以變換入射角度的電流電壓量測驗證次波長結構作為抗反射層對於大角度的入射光比單層抗反射膜擁有更高的吸收效果。

在本實驗室架設的 AM1.5G 太陽光模擬器在 one-sun 的照射條件下，去量測使用金屬遮蔽率約為 8% 的 0.3025cm^2 ($0.55 \times 0.55\text{cm}^2$) 的太陽能電池，電流電壓特性曲線如下圖 4-4，各項元件特徵參數詳細列在表 4-2，從短路電流密度看來，次波長結構作為抗反射層比傳統的單層抗反射層高出了 2.20% 的提升，比完全沒有作任何抗反射層處理的電池多出了 24.15% 的光吸收；開路電壓都維持在 2.5 V 左右，填充因子均為 86% 左右，沒有作任何抗反射處理的電池其填充因子稍低，歸因於最後一步的切割製程沒有讓三組對照組有統一性，但此論文探討次波長抗反射結構與傳統抗反射的功能仍可以短路電流密度的高低作為依據。多界面電池有串聯上電流匹配問題，因此為了進一步研究抗反射結構對電池的影響，必須藉由外部量子效率量測得知是哪個界面電池限制了輸出電流。

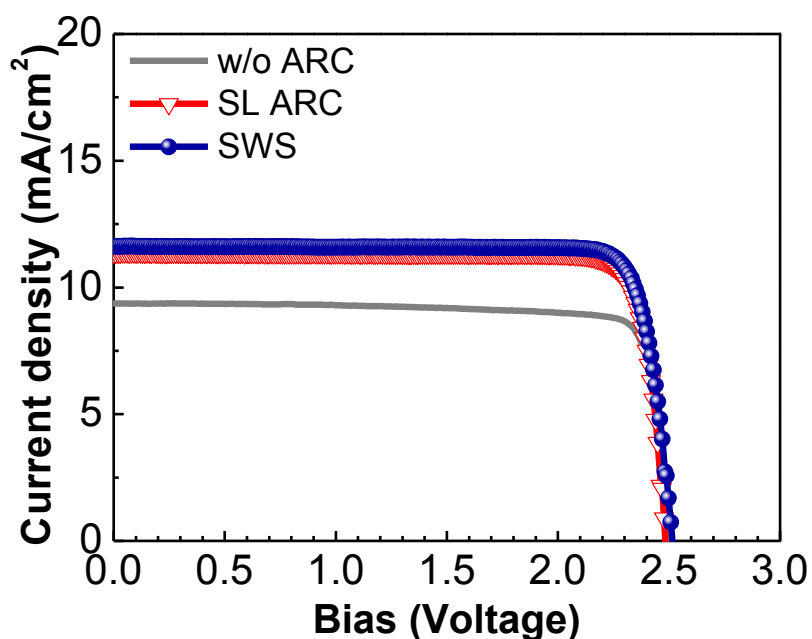


圖 4-4. 太陽能電池於 AM1.5G 標準光源的量測 I-V 曲線圖，由 I-V 曲線我們可以看出製作次波長結構的太陽能電池，具有較高的光電流， 11.62 mA/cm^2 ，相較於單層抗反射的 SL ARC 電池的短路電流密度 11.37 mA/cm^2 與未作任何抗反射層的 w/o ARC 太陽能電池 9.36 mA/cm^2 分別高出了 2.20% 及 24.15% 的光吸收。

AR condition	no ARC	SLARC	SWS
Voc (V)	2.51	2.48	2.52
Jsc (mA/cm^2)	9.36	11.37	11.62
FF (%)	84.98	86.42	86.42
IPCE (%)	19.93	24.41	25.26

表 4-2. 在三種抗反射條件下，三接面太陽能電池的元件特性參數

4-2-2 外部量子效率量測

利用本實驗室架設的外部量子效率量測系統並且根據 2-4-3 節提到的反覆的調整程序，量測三接面太陽能電池中每個子電池在每個波長下入射光子能轉換成輸出電子的機率，因鍺電池低能隙高光電流的特性，不會成為限制電流的子電池，於是我們可以單就 300nm~1000nm 的反射率頻譜(圖 4-5)與外部量子效率(圖

4-6)去交叉分析上電池 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 與中電池 GaAs 彼此電流匹配的結果。

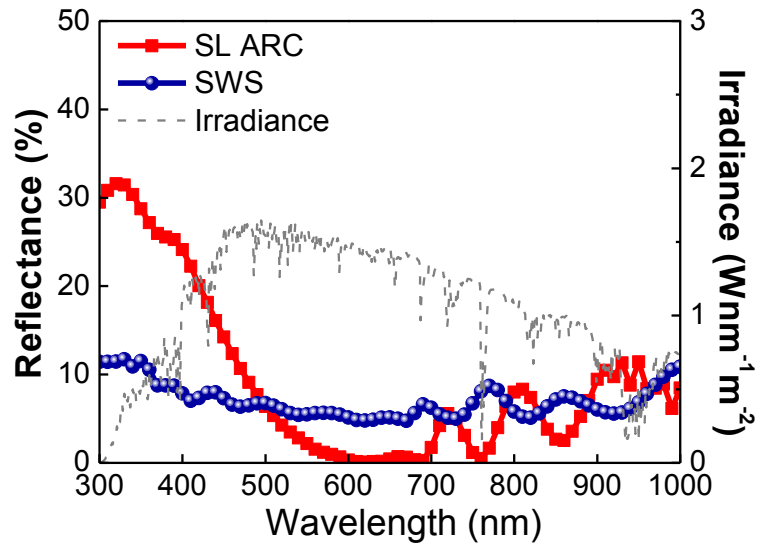


圖 4-5. 於實際電池晶片上製作面積為 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 的量測用片從內建積分球的光譜儀量測到的反射率結果，灰線為 AM1.5G 的太陽能光譜。

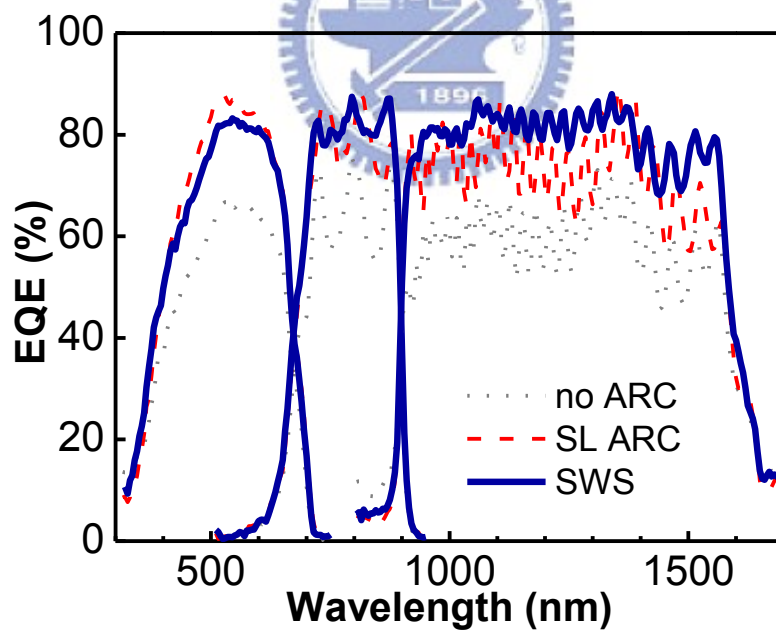


圖 4-6. 三接面太陽能電池各接面的外部量子效應分析量測結果。

我們可以從圖 4-6 發現，尚未做過任何抗反射處理時上電池與中電池的外部量子效率的值之間相差不多，為了得到各個接面電池能貢獻的電流，必須對

AM1.5G 的光譜作積分，針對上中下各個電池我們分別利用以下各式對不同界面電池的吸收波段作積分，得到如表 4-3 的結果。

$$J_{sc, top} = q \int_{320}^{750} QE(\lambda) b_s(\lambda) d\lambda \quad (4-1)$$

$$J_{sc, mid} = q \int_{510}^{950} QE(\lambda) b_s(\lambda) d\lambda \quad (4-2)$$

$$J_{sc, bot} = q \int_{800}^{1700} QE(\lambda) b_s(\lambda) d\lambda \quad (4-3)$$

AR condition	No ARC	SL ARC	SWS
Top	10.84	14.22	13.64
Middle	10.06	12.32	12.73
Bottom	14.41	17.14	18.83
Enhancement	-	22.47%	26.55%

表 4-3. 以圖 4-6 得到的外部量子效率對 AM1.5G 光譜在不同波段積分得到的短路電流密度，限制電流的皆為中電池砷化鎵。(單位：mA/cm²)

這片多界面電池晶片在沒有做過任何抗反射處理製成的電池，以 EQE 推算其限制電流來自於砷化鎵中電池供應的 10.06 mA/cm²，而傳統的單層抗反射層(SL ARC)在 500 nm~700 nm 具高優勢的抗反射能力使得其磷化銦鎵上電池可以貢獻高達 14.22 mA/cm² 的電流，卻因為在 700nm 之後有較高的反射率使得中電池成為了限制界面電池；而次波長結構(SWS)作為抗反射層對 AM1.5G 的光譜作完積分後發現限制輸出電流的界面電池仍為中間的砷化鎵電池，但由於其在 700nm~900nm 中電池的吸收波段有相對低又平坦的反射率，提供的電流 12.73 mA/cm² 略高於 SL ARC 的限制電流 12.32 mA/cm²，因此多出了 4.07% 的電流增益，與電流電壓量測的增益值相呼應。

4-3 元件量測驗證次波長結構廣角度的抗反射

在驗證次波長結構的寬頻譜抗反射功能對此多接面電池的電流匹配影響之後，為了以元件量測結果驗證次波長結構在大角度入射光的條件下仍能有比傳統抗反射層有更好的表現，我們將電池置於訂製的變角度載台上，在經過 1 sun 光強度的校正之後，以五度為一單位去量測電池的電流電壓曲線，並根據 2-4-4 節的介紹從短路電流密度來看抗反射層的影響，下圖 4-7 為訂製的變角度載台，圖 4-8 為 SLARC 與 SWS 在 0~80 度時所對應的短路電流密度，右軸為增益因子 (enhancement factor)，其計算方式如下式：

$$\left(\frac{J_{sc, SWS}}{J_{sc, SLARC}} - 1 \right) \times 100\% \quad (4-4)$$

從圖 4-8 可以看出，以次波長結構作為抗反射層的電池提供的電流密度在 0 度到 80 度都有比 SLARC 電池更高的短路電流密度，且由上式計算增益因子，發現在 20 度之後到 80 度都有越來越高的趨勢，我們用元件的效率量測證明了次波長結構對廣角度的入射光均有比傳統單層抗反射更優異的效果。

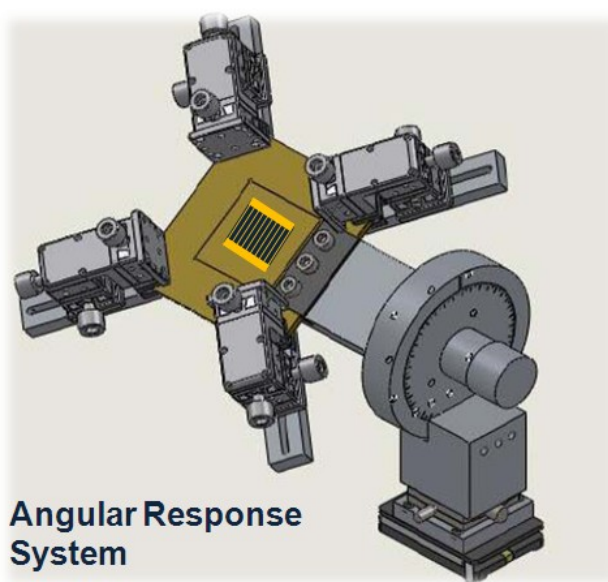


圖 4-7. 本實驗室之變角度量測載台。

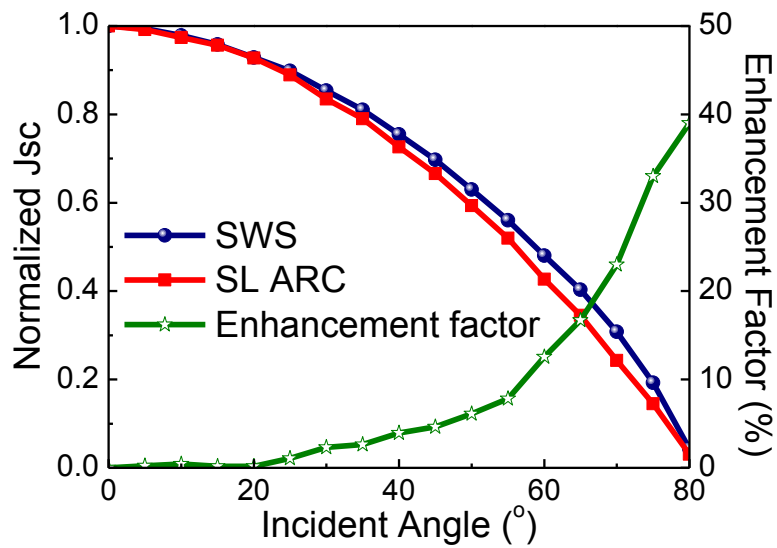


圖 4-8. 將變角度電流電壓量測所得的短路電流密度作歸一化，及計算的增益因子，SWS 抗反射層在大於 20 度後有比 SLARC 優異的表現。

4-4 反射率理論極限

於此論文當中，使用的氮化矽其折射係數(n)在 300 nm~1000 nm 之間的值都接近 1.8，消光係數(k)都極低接近 0，是一種理想的不吸光材料，適合在太陽能電池之上作為抗反射層。我們以原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)對次波長結構作表面形貌掃描，並以程式計算每個高度上氮化矽的體積比例(或稱空氣比率)，依下式計算等效折射係數(effective refractive index, n_{eff})：

$$n_{eff} = V\%_{air} \times n_{,air} + V\%_{,SiNx} \times n_{,SiNx} \quad (4-5)$$

下圖 4-9 為一次波長結構的 SEM 圖與對應的原子力顯微鏡掃描所得的形貌圖，將 AFM 得到的矩陣代入程式求得每個高度(蝕刻深度)上的氮化矽體積比例可以經式(4-5)得到下圖 4-10，可以發現作成次波長結構後，不管波長是在 400nm、600nm 或是 800nm 下都有漸變折射率的特性，折射率從空氣 $n=1$ 一直漸變到 $n=1.8$ ，根據 Fresnel 的反射率公式可以有效減少光從空氣到氮化矽時的反射。

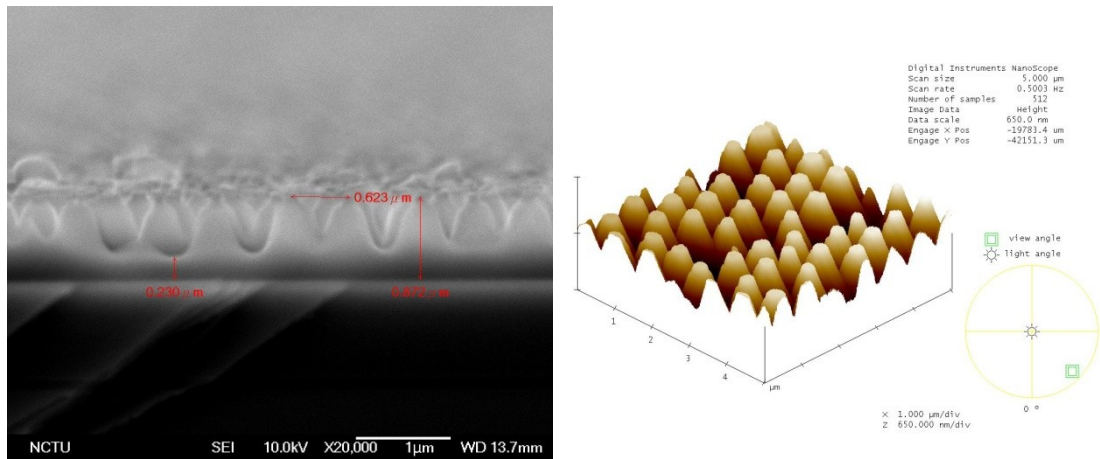


圖 4-9. 於實際太陽能電池上製作出蛾眼結構，蝕刻的深度與剩下的厚度分別約為 700nm 與 200nm，右邊為原子力顯微鏡掃描出來的形貌圖。

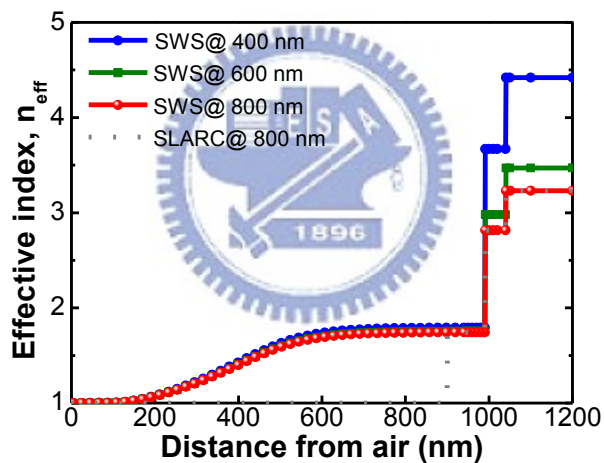


圖 4-10. 將 AFM 掃描得到的矩陣代入程式求得每一高度的空氣體積比率 (air-volume ratio) 代入式(4-5)求得等效折射係數，在 400nm、600nm 及 800nm 三種波長下與 SLARC(厚度 90nm)在 800nm 時相比較。離空氣約 1000nm 之後分別是窗口層材料磷化銻鋁及上電池磷化銻鎵。

這樣的漸變折射率關係仍然不是最完美的，在此我們假設一完美的線性漸變，如下圖 4-11(a)中的虛線，使得光從空氣入射到氮化矽時經過的是一層完美的漸變折射率介質，我們將這樣的關係代入 Rsoft 的 Diffraction mode 去計算在這樣的

材料下，最理想的抗反射結果如下圖 4-11(b)，在 300 nm~500 nm 量測值仍無法與理想的漸變折射率膜相吻合，猜測其原因與第三章討論反射率模擬值與實際值間在短波長實的差距甚大一樣，為磷化銦鎵($\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$)與磷化銦鋁($\text{Al}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$)在短波長模擬代入的 nk 值與實際值不匹配，但在 500nm~1000nm 與量測到的反射率不相上下，因此可以推測目前利用氮化矽作到的次波長結構在抗反射的功能上已經做到了極值。

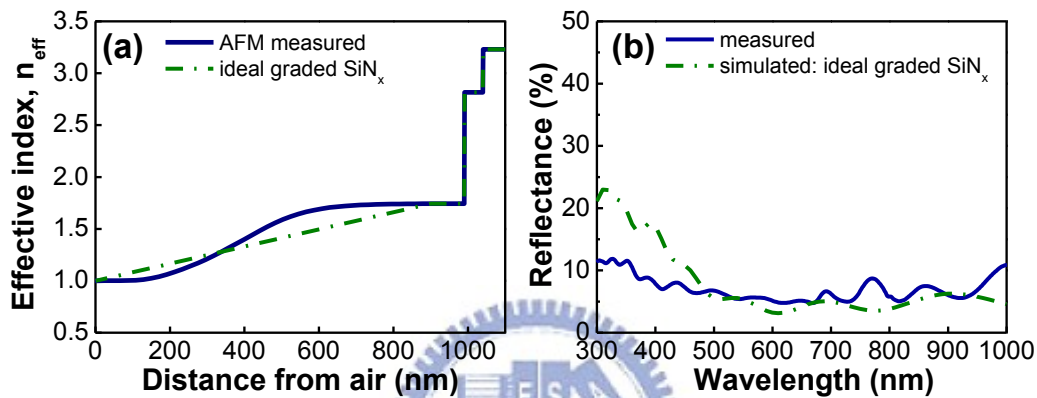


圖 4-11. (a)利用 AFM 的量測計算出來的等效折射係數與最理想的線性漸變折射率相比較。(b)將(a)的理想值代入 diffraction mode 得到的反射率與量測值相比較，在波長大於 500nm 之後兩者反射率的大小相當。

然而，從氮化矽($n = 1.8$)到磷化銦鋁窗口層仍有一很大的折射率差距，就波長在 400nm 而言就有 1.8 的差距，這正是氮化矽次波長結構無法有效減少反射率的理論極值，因此選用折射率高的材料作為製作次波長結構的材料是一改善方向，我們先想到利用富矽氮化矽(Si-rich nitride)，並使用高密度物理氣相沉積系統(HDP-CVD)沉積出來折射係數較高的富矽氮化矽，結果其消光係數隨矽含量增高而有比原本的氮化矽更高的值，如下圖 4-12(b)，隨著矽含量變多氮化矽的能隙便下降進而影響吸收係數[44]，在進行製作次波長結構的製程之前，我們先將量測到的 nk 代入 Rsoft 的 Diffraction mode 去預測這樣的吸光係數會造成多少的光穿透到電池。

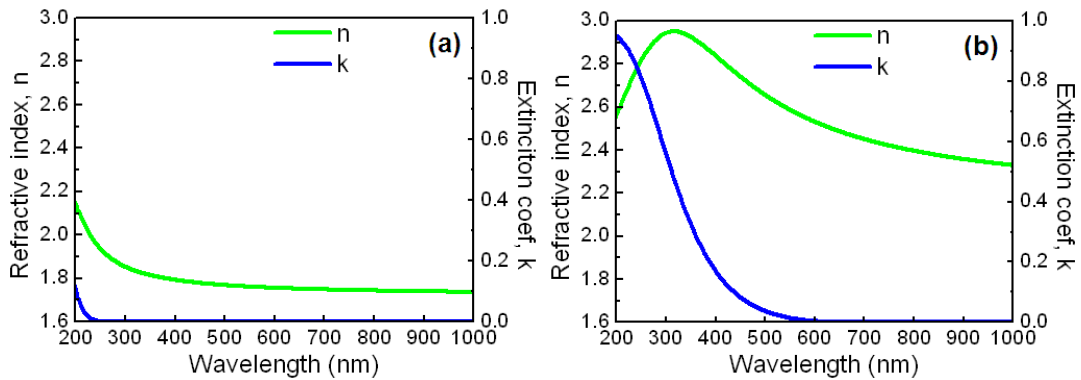


圖 4-12. (a)此論文中使用的氮化矽的nk；(b)擁有較高折射係數與消光係數的富矽氮化矽。

因本論文最初成長 1 μ m 厚的氮化矽作後續的奈微米球微影非等向性蝕刻，於是將圖 4-12 兩種氮化矽的光學參數代入模擬軟體便是用 1 μ m 厚的氮化矽在磷化銦鎳塊材上，觀察其反射率、吸收率與穿透率，結果如圖 4-13(a)與(b)，我們可以發現富矽氮化矽在 600nm 之前是吸光量相當高的材料，在 300nm~400nm 甚至吸收了高達 70%的入射光，這樣的特性會影響後續於太陽能電池的應用。

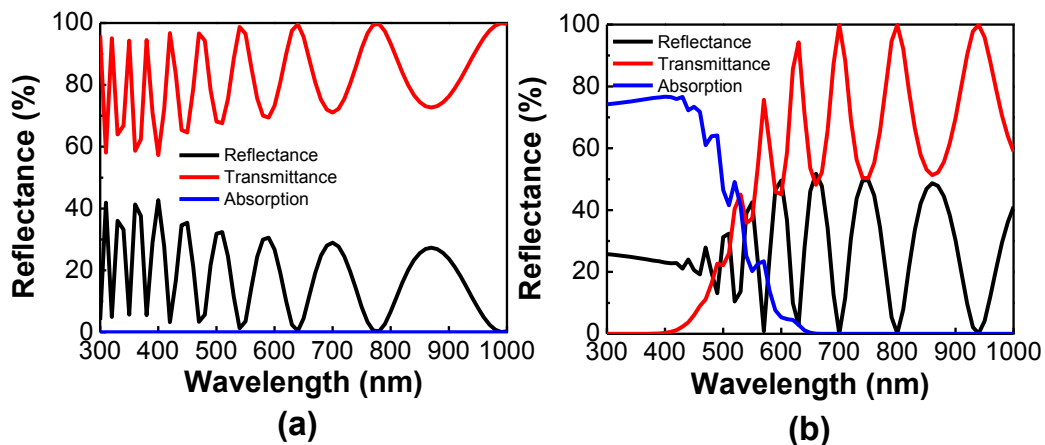


圖 4-13. 以 diffraction mode 模擬 1 μ m 厚的兩種氮化矽於磷化銦鎳塊材上的反射、穿透與吸收光譜：(a)光學參數為圖 4-12(a)的氮化矽，(b)光學參數套用圖 4-12(b)的富矽氮化矽。

第五章 總結與未來工作

放眼 2008 年前，太陽能電池的產業快速興起，這背後的推動力主要來自於石油能源價格的高漲，然而在 2008 年下，剛好發生了世界性的金融風暴，造成經濟上的不景氣，使得太陽能源的發展，有一點延緩，然而儘管如此，世界各國還是傾全力投入相關技術的研究與開發過程。第三代高效率及低成本的太陽能電池發展趨勢不可抵擋，發展有效地提升效率的技術並成功應用於元件上，這絕對未來人類發展不可逃避的問題。

本篇論文研究最主要的目的在利用仿生次波長結構其優良的抗反射特性，諸如寬頻譜、大角度等優點，以及其優於多層抗反射薄膜對於環境溫度變化的機械穩定性，將這樣的次波長運用於寬吸收頻譜的三五族多接面太陽能電池，意圖提升電池的單位面積光電轉換效率並使聚光型太陽能電池更加地符合第三代太陽能電池『高效率、低成本』的訴求。

本研究論文中所發展的氮化矽基次波長抗反射結構，由於其空間上介質與空氣佔有比例變化的關係進而造成漸變折射率，因此具有寬頻譜抗反射的特性，有效地提升了磷化銦鎵/砷化鎵/鎘三接面太陽能電池的轉換效率，並於大角度(>20 度)後都比傳統抗反射有更優異的表現，但其實還是有些問題仍須詳細探討與改善。

旋塗法雖已可高度重覆地塗布在四吋大小的晶片上，但仍沒達到相當規則性的緊密堆積，因此聚苯乙烯球的排列方法需進一步改善；另外文中選用氮化矽製作抗反射結構，成長條件限制了氮化矽的折射係數，與上電池磷化銦鎵的折射係數有段無法以漸變結構彌補的差距，因此，尋找一個折射係數夠高、不吸光且可以利用非等向性蝕刻控制形貌的材料是使這樣的實驗設計更趨於完美的辦法。另外，將次波長結構運用於多接面電池時，一開始其實要面對的是磊晶完成的晶片其各子電池最高的電流輸出量早受限於各層的厚度，因此善用模擬軟體針對特定需要增益的波段作抗反射的設計，也是進一步可以提升整體效率的方法。

參考文獻

1. M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Electricity Generation*, Springer-Verlag, Berlin, 1-3, (2003).
2. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, “solar cell efficiency table v.33”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **17**, 85–94 (2009).
3. J. M. Olson, D. J. Friedman and S. Kurtz, “High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells,” in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Antonio Luque, Steven Hegedus, ed. (Academic, Orlando, Fla., 2003).
4. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa. W. Warta, “Solar cell efficiency tables (version 35),” *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **18**, 144-150, (2010).
5. Stephen P. Tobin, S. M. Vernon, C. Bajgar, Steven J. Wojtczuk, Michael R. Melloch, A. Keshavarzi, T. B. Stellwag, S. Venkatensan, Mark S. Lundstrom, Keith A. Emery, “Assesment of MOCVD- and MBE-Grown GaAs for High-Efficiency Solar Cell Applications,” *IEEE Transactions On Electron Devices*, **37**, 469-477, (1990).
6. D. J. Friedman, J. M. Olson, “Analysis of Ge junctions for GaInP/GaAs/Ge three-junction solar cells,” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **9**, 179-189, (2001).
7. I. Vurgaftman, J. R. Meyer, L. R. Ram-Mohan, “Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys,” *Journal of Applied Physics*, **89**, 5815-5875, (2001).
8. D.J. Friedman, J.M. Olson, S. Ward, T. Moriarty, K. Emery, Sarah Kurtz, A. Duda, “Ge concentrator cells for III-V multijunction devices,” in *Proc. 28 th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (Academic, Anchorage, Alaska, 2000), pp. 965-967.
9. W. Guter, A. W. Bett, “IV-Characterization of devices consisting of solar cells and tunnel diodes,” *IEEE transactions on electron devices*, **53**, 2216-2222,

- (2006).
10. Jeffery L. Gray, "The Physics of the Solar Cell," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 61-111, (2003).
 11. Sze S, *Physics of semiconductor Devices, 3rd Edition*, John Wiley & Sons, New York, 719-741, (2007).
 12. W. Shockley in A. Goetzberger and R. M. Scarlett, "Research and Investigation of Inverse Epitaxial UHF Power Transistors," Rep. No. AFAL-TDR-64-207, Air Force Avionics Lab., Wright-Patterson Air Force Base, OH, Sept. 1964.
 13. Keith Emery, "Measurement and Characterization of Solar Cells and Modules," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 701-752, (2003).
 14. M. Meusel, C. Baur¹, G. Le'tay, A.W. Bett, W. Warta and E. Fernandez, "Spectral Response Measurements of Monolithic GaInP/Ga(In)As/Ge Triple-Junction Solar Cells: Measurement Artifacts and their Explanation," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **11**, 499-514, (2003).
 15. J. L. Balenzategui, F. Chenlo, "Measurement and analysis of angular response of bare and encapsulated silicon solar cells," *Sol. Energy Mat. & Sol. Cells*, **86**, 53-83, (2005)
 16. D. J. Aiken, "High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **64**, 393, (2000).
 17. W. H. Southwell, "Gradient-index antireflection coatings", *Opt. Lett.* **8**, 584-586, (1983).
 18. J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil, M. Acree, "Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation", *Appl. Opt.* **41**, 3075-3083. (2002).
 19. D. Poitras, J. A. Dobrowolski, "Toward perfect antireflection coatings. 2.

- Theory, "Appl. Opt. **43**, 1286, (2004).
20. P. Lalanne, G. M. Morris, "Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light", *Nanotechnology*, **8**, 53, (1997).
 21. D. S. Hobbs, R. D. Macleod, J. R. Riccobono, "Update on the development of surface relief micro-structures", *Proc. of SPIE*, **6545**, 65450Y, (2007).
 22. Bernhard, C. G. & Miller, W. H., "A corneal nipple pattern in insect compound eyes," *Acta Physiol. Scand.* **56**, 385–386, (1962).
 23. D. G. Stavenga, S. Foletti¹, G. Palasantzas and K. Arikawa, "Light on the moth-eye corneal nipple array of the butterflies," *Proceedings of the Royal Society B*, **273**, 661-667, (2006).
 24. Y. Kanamori, M. Sasaki, and K. Hane, "Broadband antireflection gratings fabricated upon silicon substrates," *Opt. Lett.*, **24**, 1422-1424 (1999).
 25. S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114-3116, (1995).
 26. M. D. Austin, H. Ge, W. Wu, M. Li, Z. Yu, D. Wasserman, S. A. Lyon, Stephen Y. Chou, "Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography," *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5299-5301, (2004).
 27. K. Ansari, J. A. van Kan, A. A. Bettiol, and F. Watt , "Fabrication of high aspect ratio 100 nm metallic stamps for nanoimprint lithography using proton beam writing," *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 476-478, (2004).
 28. Y. Kanamori, E. Roy, Y. Chen, "Antireflection sub-wavelength gratings fabricated by spin-coating replication," *Microelectron. Eng.* **78**, 287-293, (2005).
 29. Shemaiah M. Weekes, Feodor Y. Ogrin, William A. Murray, and Paul S. Keatley, "Macroscopic arrays of magnetic nanostructures from self-assembled nanosphere templates," *Langmuir*, **23**, 1057-1060, (2007).
 30. D. F. Liu, Y. J. Xiang, X. C. Wu, Z. X. Zhang, L. F. Liu, L. Song, X. W. Zhao, S.

- D. Luo, W. J. Ma, J. Shen, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang, and S. S. Xie, "Periodic ZnO nanorod arrays defined by Polystyrene microsphere self-assembled monolayers," *Nano. Lett.* **6**, 2375-2378, (2006).
31. Y. J. Zhang, "Application of two-dimensional polystyrene arrays in the fabrication of the ordered silicon pillars," *Journal of Alloys and Compounds*, **450**, 512-516 (2008).
32. P. Jiang, T. Prasad, M. J. McFarland, and V. L. Colvin, "Two-dimensional nonclose-packed colloidal crystals formed by spincoating," *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 011908, (2006).
33. P. Jiang, M. J. McFarland, "Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13778, (2004).
34. C.H. Sun, P. Jiang, B. Jiang, "Broadband moth-eye antireflection coating on silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 061112, (2008).
35. Bailey R C, Stevenson K J and Hupp J T, "Assembly of Micropatterned Colloidal Gold Thin Films via Microtransfer Molding and Electrophoretic Deposition," *Adv. Mater.*, **12**, 1930, (2000).
36. Z.Z. Gu, Akira Fujishima and Osamu Sato, "Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness," *Chem. Mat.*, **14**, 760-765, (2002).
37. C.-M. Hsu, S. T. Connor, M. X. Tang, and Yi Cui, "Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir–Blodgett assembly and etching," *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 133109, (2008).
38. J. Zhu, Z. Yu, G. F. Burkhard, C.-M. Hsu, S. T. Connor, Y. Xu, Qi Wang, M. McGehee, S. Fan, Yi Cui, "Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays," *Nano Lett.*, in published, (2010).
39. J. Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S. Y. Lin, W. Liu,

- and J. A. Smart, "Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection," *Nat. Photonics* **1**, 176, (2007).
40. C. H. Chang, Peichen Yu, and C. S. Yang, "Broadband and omnidirectional antireflection from conductive indium-tin-oxide nanocolumns prepared by glancing-angle deposition with nitrogen," *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 051114, (2009).
41. Meng Tao, Weidong Zhou, Hongjun Yang, and Li Chen, "Surface texturing by solution deposition for omnidirectional antireflection," *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 081118, (2007).
42. T. H. Chang, P.H. Wu, S.H. Chen, C.H. Chan, C. C. Lee, C. C. Chen and Y. K. Su, "Efficiency enhancement in GaAs solar cells using self-assembled microspheres," *Opt. Exp.*, **17**, 6519-6524, (2009).
43. S. S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*, Plenum Press, New York, 1993.
44. Wei Yu, Yanbin Yang, Huijing Du, Wenge Ding, Li Han, Guangsheng Fu, "Optical absorption spectra analysis of silicon-rich hydrogenated amorphous silicon nitride thin films," *Proceedings of SPIE Vol. 5635* (SPIE, Bellingham, WA, 2005)