

第一章、緒論

1.1 前言

自工業革命以來，人類所依賴的石油和燃煤日益減少，隨著科技文明的迅速發展，使得天然能源需求用量急劇增加蘊存量相對急遽減少(圖 1-1)。傳統的燃油、燃煤造成的 CO_2 會嚴重破壞大氣中的臭氧層，形成溫室效應造成地球嚴重暖化。然而核能發電所產生的核廢料安全保存儲藏以及核電廠的安全問題也是一大隱憂。2011 年 3 月 11 日本福島強震引發海嘯，導致福島核電廠輻射外洩就是一案例。

所以對於全世界各國而言，尋找新的替代能源與開發乾淨、安全和無污染性的替代能源已是當務之急，同時在 1997 年京都議定書中明文規定三十八個工業化國家在 2008 到 2012 年間每年平均的氣體排放量，必須比 1990 年的排放量減少 5.2 %。因此在以後的 20-30 年內，符合環保的替代能源勢必會在全世界形成一股趨勢。

目前主要應用與研究發展中的太陽能電池片有矽基材太陽能電池，多元化合物太陽能電池，有機物太陽能電池和聚光太陽能電池。矽太陽能電池主要有晶體矽太陽能電池和非晶矽太陽能電池，晶體矽太陽能電池根據矽基材料的生長方式不同可分為單晶矽太陽能電池和多晶矽太陽能電池，矽晶體電池憑藉其在地球上的豐富資源以及光電轉換效率較高，製造技術

容易掌握等優點成為目前太陽能電池的主要產品類型。

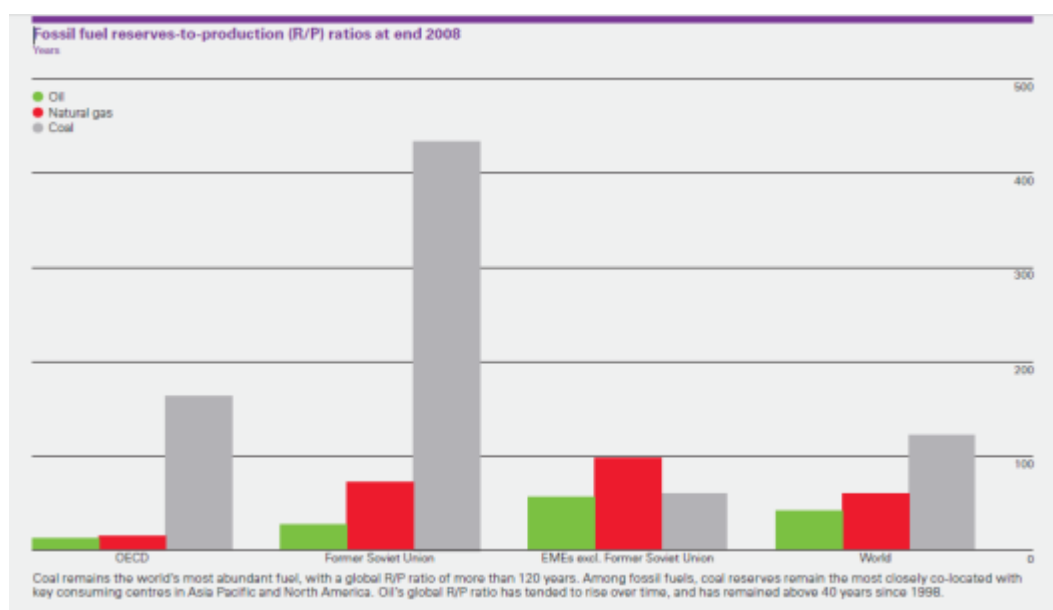


圖 1-1 全球化石燃料可開採年限(截至在 2008 年底) [1]

資料來源：BP Statistical Review of World Energy 2009

雖然太陽能發電效率極低，但近年來太陽能市場卻在快速成長當中，主要由於環保意識日趨抬頭，以及前些日子發生的 2011 福島核能電廠因地震輻射外洩憾事發生，以及各國相繼推行新能源政策，實施補助獎勵辦法積極發展與推廣，每年的太陽能電池市場成長都達一至兩成。不過近日因產業過度膨脹導致市場前景動盪不被看好斐言不斷。相信這段產業整合期後，同時間讓太陽能產品技術更精進、轉換效率再進一步的提升，達成生產成本再降低，讓市場消費者接受度大增，相信潔淨能源勢必會更加普及。在以後的 20－30 年內，符合環保的替代能源勢必會在全世界形成一股趨

勢。

目前太陽能電池市場上結晶矽太陽能電池已佔 80% 以上(圖 1-2)，結晶矽太陽能電池生產技術自 1954 發展至今已相對成熟、Lab. 目前水準 20~27 % 光電轉換效率高(圖 1-3)，但由於矽晶片在切割過程還得額外消耗 40 % 以上之原料(目前使用矽晶片厚度 200 μm ~180 μm)，因此成本還是偏高。非晶矽薄膜太陽能因材料成本極低還是具有發展潛力，但首先要克服的是非晶矽材料有日光照射衰減的問題與進一步提升光電轉換效率，未來才能在全力發展太陽能發電時，避免因使用大量矽材料時而造成原物料短缺導致成本上揚等問題，避免物料成本淪為發展太陽能發電的絆腳石。

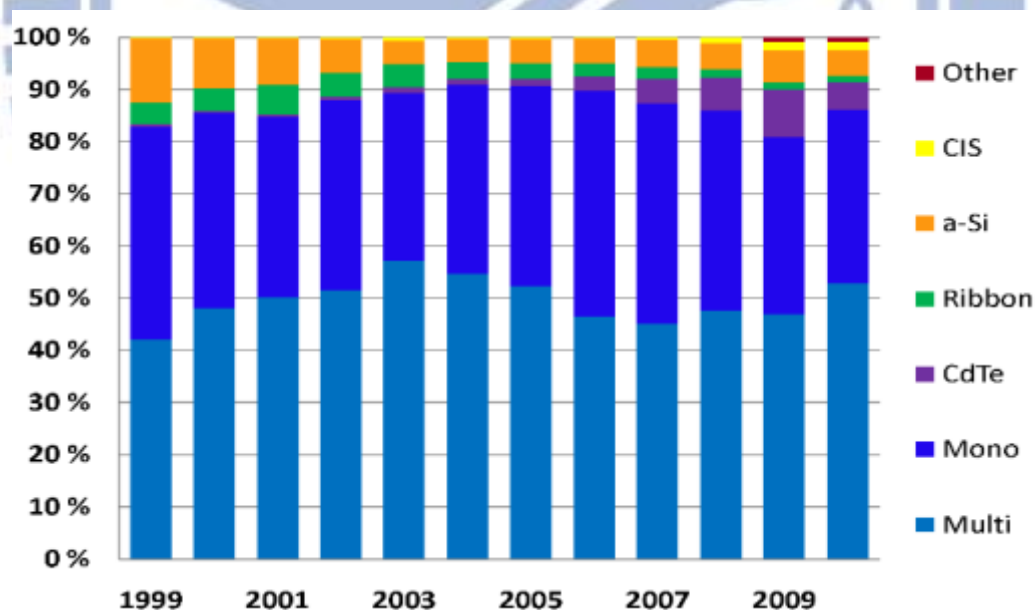


圖 1-2 不同的太陽能電池片技術在 1999~2010 年的市場佔有率變化。[2]

資料來源:引用自網頁 <http://solarinfra.in/FAQ.htm>

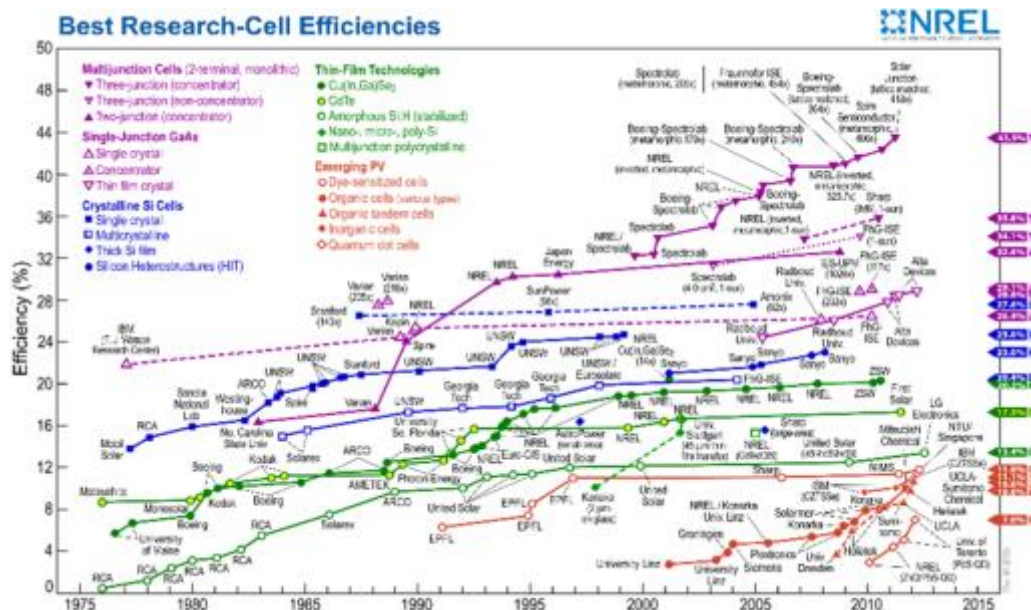


圖 1-3 NREL 太陽能電池片效率演進 [3]

參考來源: NREL

1.2 研究動機與目的

常見的單晶矽或多晶矽太陽能電池產品，尺寸上多為 5"與 6"的電池片組成，在電池片正面外觀看來並沒有過多花俏差異變化出現，主因是考量正面的金屬佈線攸關整體的光電轉換效益表現優劣，但卻明顯在外觀顏色表現上就顯得非常凌亂。因此太陽能模組在外觀顏色上便顯得非常雜亂，這也是最為人詬病的一環。在多晶矽太陽能電池片製造流程中，蝕刻粗糙化(Texture etching)過程，最主要目的在於增加太陽光線反射機會與增加矽晶片表面面積，提升整體太陽光線吸收量。因此會在絨緻蝕刻不同程度下，矽晶片外觀上有著明暗效果呈現的存在。[4]接下來在矽晶片正面沉積一層的抗反射層鍍膜(Anti-reflection coating)功能，主要為光線在不同波長條件

下，皆有不同程度的損耗影響與不同程度的折射反射現象存在，因此需利用透明的氮化矽($\text{SiN}_x\text{:H}$)薄膜介質，在矽晶片表面形成薄薄一層薄膜沉積，利用介質的折射率達到改善光學損耗減少光線反射的機率。因此，選用合適反射係數(R.I)材料，再搭配恰當適宜的薄膜厚度來提供最佳的抗反射效果，進一步提升電池片光轉換效益。此外，氮化矽抗反射薄膜會伴隨薄膜厚度增減改變而呈現顏色上的變化。[5]另一方面，由於矽結晶材料本身存在許多雜質與晶格缺陷，在在增加少數載子再次結合的機會，因此可以藉由 PECVD 生成的氮化矽抗反射層所含的氫原子來與不飽和鍵或懸掛鍵進行鍵結反應，大幅降低內部電性反應，大幅降低內部電性上的活性，這樣的鈍化機制稱之為 Bulk passivation。[4]

因此，本研究將針對太陽能電池片製造流程中的 PECVD 的反應條件，進一步探討一套有效且具有可行性的方法，來控制與降低抗反射薄膜的顏色差異程度及改善薄膜厚度不均勻性現象，同時兼顧避免對光電子的吸收影響與後續太陽能電池片製造流程中金屬燒結接觸成效合金化完成性、多晶矽內部缺陷氫原子的鈍化效益所造成電性上的影響。

第二章、基本理論介紹

2.1 太陽能電池發展型態

眾多太陽光電池能源中，目前產業界運用最普遍而且較實用的分別為單晶矽(Mono-crystalline)、多晶矽(Poly-crystalline)與非晶矽(Amorphous)太陽能電池等三種。以非常高純度的矽生產單晶矽太陽能晶片是具有相對高的轉換效率。而多晶矽太陽能電池因其矽晶格邊界存在著缺陷而形成較低效率的太陽能晶片。另一種以沉積矽薄膜於玻璃或基板物質上的做法，則是稱作非晶矽或薄膜太陽能電池。(圖 2-1)

太陽能電池依材料可分為可以有非晶矽、多晶矽、 CdTe 、 $\text{CuIn}_{\text{x}}\text{Ga}_{(1-\text{x})}\text{Se}_2$ 等半導體、或三五族、二六族的元素鏈結的材料，而依材料形式又可區分為晶片型與薄膜型。雖然以化合物為主的太陽能電池都能具備極高的發電效率，但製造過程需要花費相當高額的製造成本，且材料具有高度毒性，所以目前使用狀況並不普及，僅應用於特殊用途。然而由於矽材料本身沒有毒性，且當今半導體工業的廣泛應用發展下，對於矽的應用技術皆已有十分深厚的基礎與應用經驗，而且矽元素仍是地殼上蘊含量第二豐富的元素，所以使用矽元素作為太陽電池的材料將可避免面臨如化合物材料將來大量生產而導致材料短缺的問題，因此目前太陽能電池仍舊以矽作為主要

材料與研究重心。

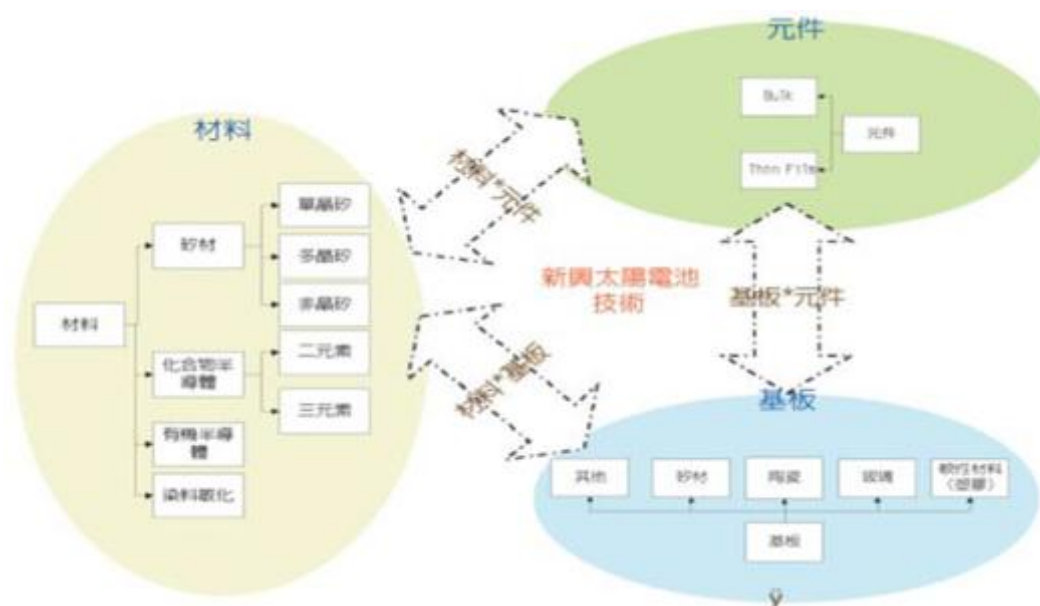


圖 2-1 太陽電池種類的形成 [6]

資料來源：劉佳怡，太陽光電產業製程與技術發展趨勢，工研院 IEK

2.2 光子能量、太陽光譜

2.2.1 光子能量

由於波動與粒子雙重性原理，故將光波是為粒子，或稱為光子。其光子的能量為 $E = h\nu$ ，其中 E 為光子能量單位是 eV ， h 為普朗克常數， ν 為頻率。而光速 $C = 3 \times 10^8 \text{ (m/s)} = \nu \times \lambda$ ，其中 λ 為光波長將光的波長與光子能量導入可得到

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E} = \frac{6.62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{(E^2 - E^1) h \nu \times 1.6 \times 10^{-19} (eV)}$$

$$= \frac{1240}{E_g (eV)} \times 10^{-19} = \frac{1240}{E_g (eV)} (nm) \quad (2.1)$$

當半導體受到光線照射時，光子有可能會穿透材料或被材料吸收，其發生現象取決於光子能量及半導體材料能隙 E_g (eV)，當入射的光子能量小於半導體能隙 $E = h\nu < E_g$ ，此時光子並無法被吸收，接著光子便會因傳導而穿透半導體(圖 2-2)。反之，當入射的光子能量 $E = h\nu > E_g$ 時，光子即可與價電子交互作用，因而於傳導帶產生一個電子並在價帶處產生一個電洞，即所謂的電子電動洞。簡單說就是當電子從外界獲得能量時將會跳到較高的能階，但如獲得能量不足時，會因電子處在較高的能階時的並不穩定，很快又會把所獲得的能量釋放出來而回到原來的能階。不過，如果電子獲得的能量足夠脫離原子核的束縛，就能而成為自由電子，由自由電子所空出來的位置則稱為電洞。自由電子也有可能會因為摩擦或碰撞等因素損失能量，最後又受電洞的吸引而復合。不論入射光子能量多高，最終所能獲得的電能只有 E_g 左右，其餘的能量都在傳遞過程損失。但是材料能隙 E_g 過高，則因無法吸收太陽光譜中低能量的光子，整體光電效率也會下降。這一點可是攸關太陽能晶片好壞。

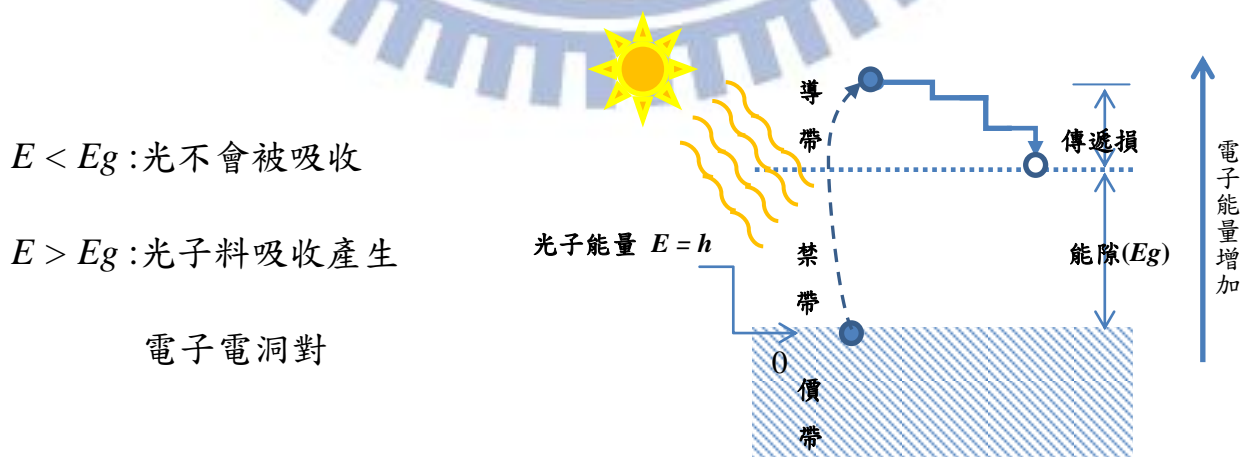


圖 2-2 半導體材料『光導效應』現象

舉例來說，矽的最外層電子要成為自由電子需要吸收 1.12eV 的能量，當最外層子吸收到的光能量超過 1.12eV 時將會產生自由電子及電洞，稱之為光生電子電洞對(Light-generated electron-hole pairs)。而電子電洞對的數目越多導電的效果也越好意即導電率增加，此現象稱之為光導效應(Photoconductive effect)與這程度能量最容易相互作用之載子，為矽或砷化鎵等半導體之自由電子或電洞。所以選取太陽光電池材料首要考量就是良好的吸光效果，如此才能直接地提高輸出功率。再則考量重點是光導效果，也就是了解太陽光的組成及其能量分布狀況，進而選取適當的太陽光電池材料。

2.2.2 太陽光譜

太陽能電池的功能就是將太陽光能量轉換成電能，所以太陽光譜對於太陽能的效益有很大的影響。因此這我們在這章節將對太陽光譜稍作介紹。太陽輻射(Solar radiation)指太陽從核融合所產生的能量，經由電磁波傳遞到各地的輻射能(Radiant energy)。太陽輻射的光學頻譜接近溫度 6000K 的黑體輻射。大約有一半的頻譜是電磁波譜中的可見光，而另一半不可見光部分有紅外線與紫外線等頻譜。太陽光幅射光譜最高強度落在波長 500nm ；而地球上的光譜與大氣外的光譜，因為大部分的電磁輻射會被太陽表面的氫原子層所吸收，所以太陽表面溫度會比內部溫度低許多，大約 6000K 左右。其中包含著 6000K 之黑體輻射光譜，以及 AM0、AM1、AM 等太陽光譜(圖 2-3)。[3]AM(Air Mass)空氣質量之意義，當太陽光入射到地球表面

時，會先遭受到空氣氣體分子以及塵埃的散射，還包含被氣體分子的吸收(圖 2-4)，所以太陽光會隨著在大氣層中不同路徑長短而有不同程度的衰退，因此學術上便以空氣質量 AM 來定義太陽光的衰減程度。在大氣層外的太陽輻射，由於不受空氣影響，定義為 AM0。AM0 之太陽光譜相較之下，可以看出入射光會在某些波段被吸收，這是由於進入大氣層後太陽輻射會經由臭氧、水蒸氣等等給吸收。波長低於 400 nm 之區域因為臭氧會吸收紫外光，而波長 900、1100、1400 nm 部分的吸收則是由水蒸氣所造成。

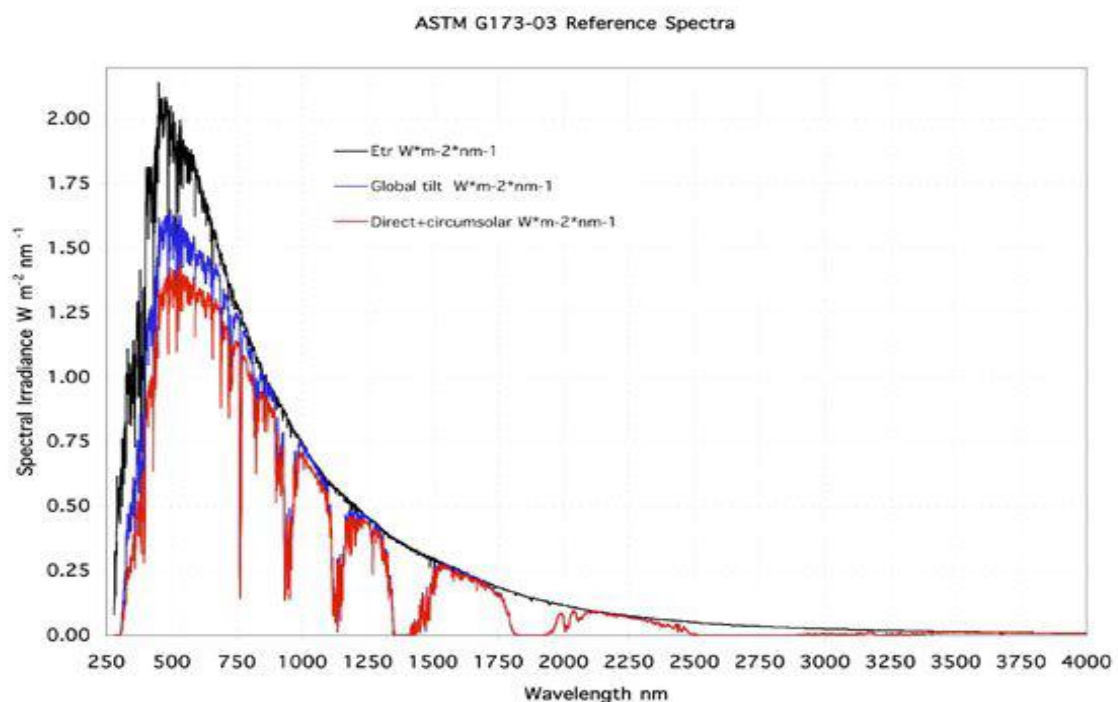


圖 2-3 太陽光輻射頻譜 [3]

資料來源：引用自網頁 <http://www.nrel.gov/ncpv/>

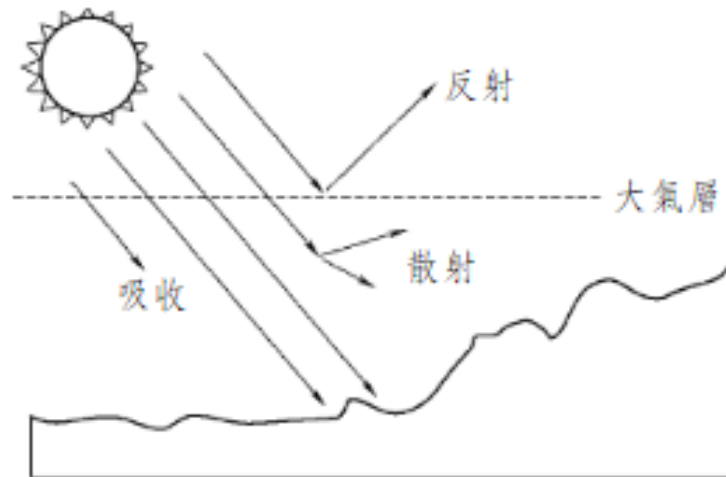


圖 2-4 太陽光進入地球示意圖

而當太陽直射(垂直入射)地球到達海平面時，太陽光經過一個大氣層厚度，所以定義為 AM1。空氣質量 AM 定義為 $\text{Air Mass} = 1/\cos\theta$ 其中 θ 為太陽光與垂直入射的角度，所以當入射光與垂直入射光角度的夾角 θ 為 60° 時，此時的輻射定義為 AM2 (圖 2-5)。簡單的 Air Mass 定義為：太陽光入射至海平面在大氣層經過的距離，與垂直入射海平面所經過大氣層距離之比值。下方表 2-1 陳列出美國太空總署(NASA)所訂出的空氣質量與單位面積入射功率的標準。

The Air Mass is defined as :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)}$$

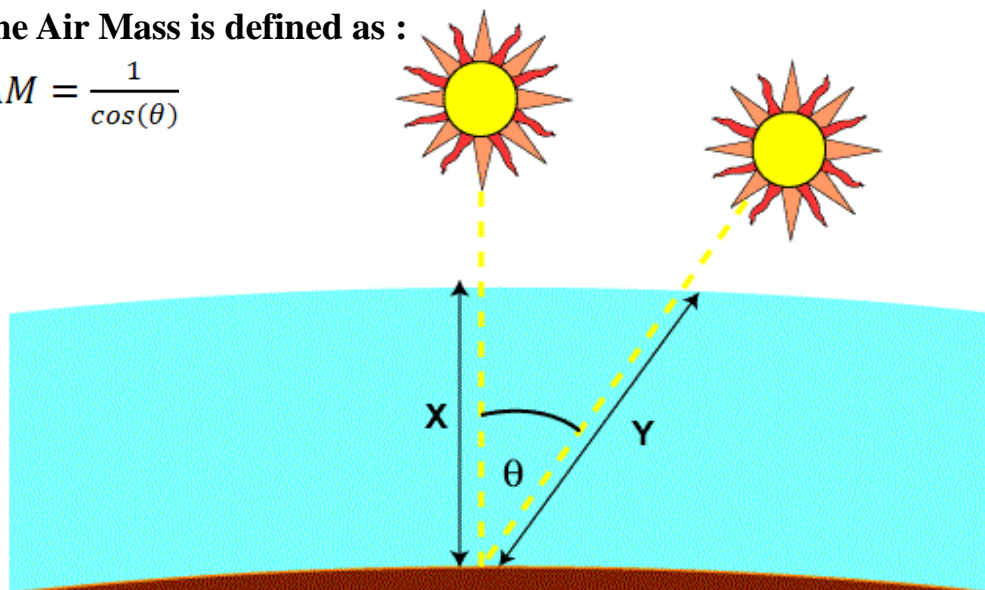


圖 2-5 空氣質量定義示意圖。[8]

資料來源:引用自網頁 <http://www.pveducation.org/>

空氣質量條件	單位面積入射功率(mW/cm ²)
AM0	135
AM1	100
AM1.5	83.2
AM1.5G	100
AM2	69.1

表 2-1 太陽光輻射之空氣質量定義，為其單位面積之入射功率

資料來源: 美國太空總署(NASA)

2.3 太陽光電池的轉換原理

在 1930 年代裡發現了光生電流的現象，電解質電池照光時電流將會增加，直至 1954 年結晶矽基材太陽電池終於被製造出來，當時的效率只有 6%

。單晶矽結構太陽電池。原子序為 14 的矽(Si)，其電子組態為 $1p^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 。其中內層的 10 個電子($1p^2 2s^2 2p^6$)被原子核緊密的束縛著，而外層的 4 個電子($3s^2 3p^2$)受到的束縛較低。電子脫離原子核的束縛而成為自由電子，導電性性能伴隨著自由電子與電洞的多寡，輸出電流多寡也是如此，因此陽光越強時生成的自由電子與電洞越多(圖 2-6)，則輸出電流也越大。但只是單純的增加自由電子與電洞，過程中會因為摩擦及碰撞等因素失去能量，最後再次復合而無法利用。為更有效的利用自由電子與電洞來產生電流與避免複合，因此必須提供電場使自由電子與電洞分離產生電流。產生電場的方式很多如 PN 接面、金屬半導體接面等。簡單的說，太陽光電的發電原理，是利用太陽電池吸收 $0.4\ \mu\text{m} \sim 1.1\ \mu\text{m}$ 波長(針對矽材)的太陽光，將光能直接轉變成電能輸出的一種發電方式。

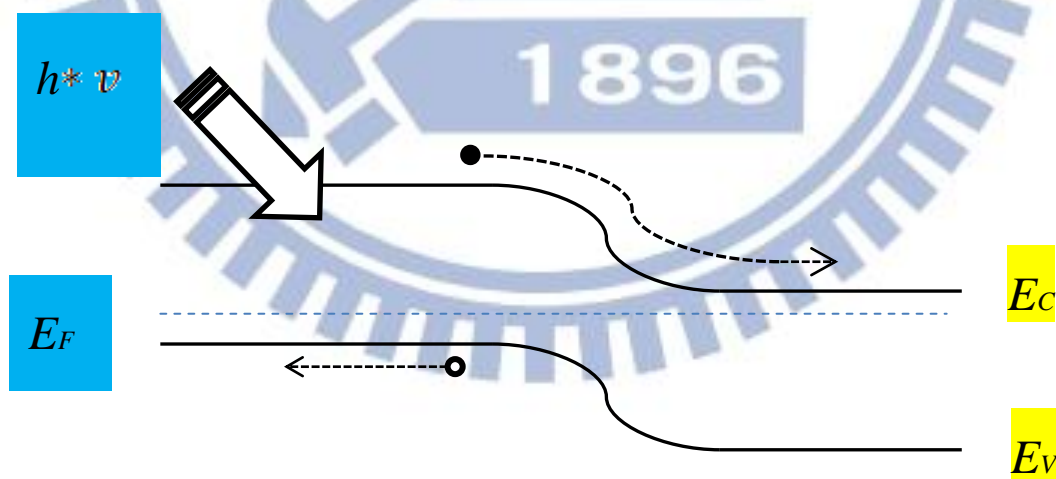


圖 2-6 光電轉換基本原理示意圖。

照光後產生電子-電洞對，因為電位差的存在關係，導致分別向 N 和 P 移動，而形成光電流。

2.3.1 P/N Junction 型式

常用的 PN 接面作法是在矽基材中加入少量的五價磷(P)或砷(As)原子，其提供的電子與矽鍵結後剩下一個價電子。或同樣在矽中加入少量的三價硼原子可以提高電洞濃度。在矽中加入五價原子後稱之為 N 型半導體，加入三價原子後稱之為 P 型半導體。當 N 型半導體及 P 型半導體內雜質濃度均勻分佈，且內部沒有電場存在，則仍舊保持電中性。但若分別將 N 型 P 型半導體接和在一起，會因為相對自由電子與電洞的濃度不同產生擴散。N 型半導體中自由電子濃度較高，因此自由電子由 N 型半體向 P 型半導體擴散，擴散的結果是失去電子得到電洞而帶正電。同樣的電洞會由 P 型半導體向 N 型半導體擴散。擴散的結果使失去電洞得到電子而帶負電。而因為電荷密度不均因此在接面附近產生電場，如果有自由電子或電洞在電場內產生，則會因為受到電場作用而移動，自由電子向 N 型半導體移動，而電洞向 P 型半導體移動，因此接面觸會缺乏自由電子或電洞。此區域稱之為空乏區(Depletion region)。[7]

當空乏區受到光照射時，會激發矽原子的電子產生光生電子-電洞對(Electron-hole pair)，電子與電洞對會因為電場作用而使空乏區內的電荷往兩端集中(圖 2-7)，此時如果我們用導線將此太陽電池與外接負載(Load)連接起來，形成一個迴路(Loop)，就會有電流流過負載，但是太陽電池光電流的收集卻是個大問題，因為吸收光所產生的電子-電洞對在被電極收集前，

尚會有許多機制造成損失。這即是所謂的光電效應，也是太陽能電池的基本原理(圖 2-8)。[8]

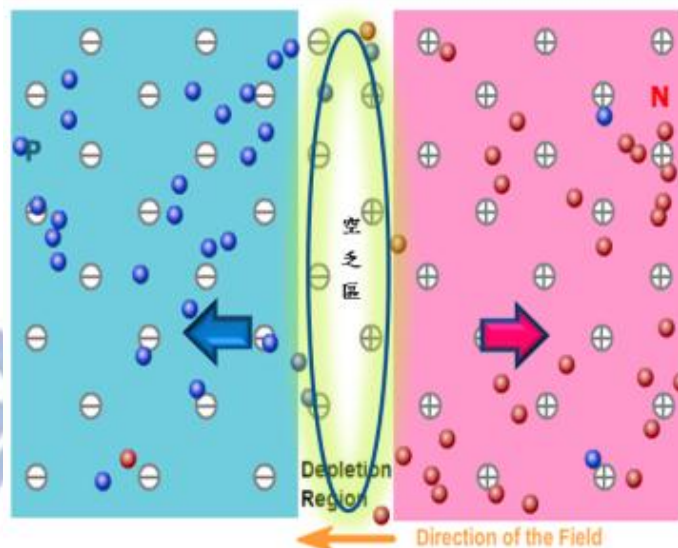


圖 2-7 P-N junction 機制 [8]

參考來源:引用自網頁 <http://www.pveducation.org/>

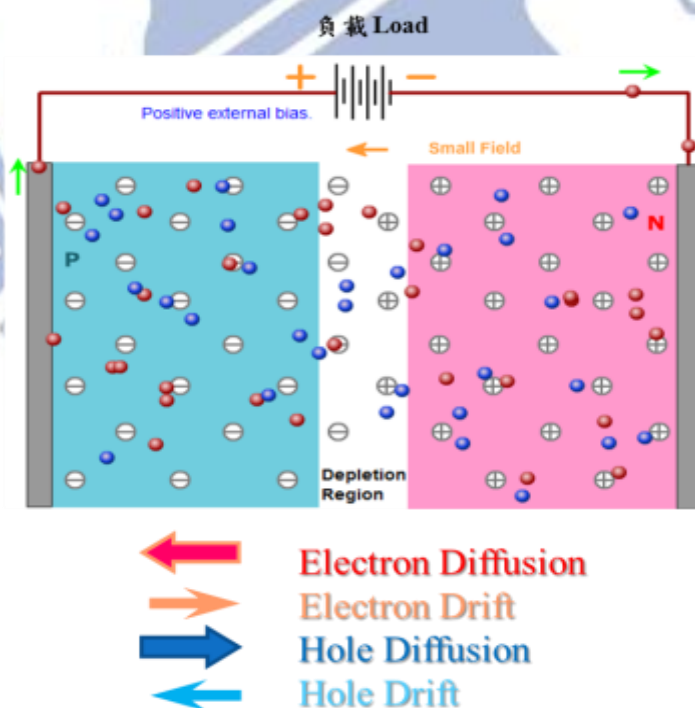


圖 2-8 平衡狀態下的載子移動 [8]

參考來源: 引用自網頁 <http://www.pveducation.org/>

2.3.2 太陽能電池之等效電壓

簡易等效電路圖(圖 2-9)包含著一個理想 PN 接面二極體，電流 I_L ，電阻分別為串聯電阻 R_S 以及並聯電阻 R_{SH} ，其 R_L 為負載端。根據柯西赫夫電壓定律，可得出電路中的輸出電流 I 與電壓 V 的關係式為

$$I \cdot \left[1 + \frac{R_S}{R_{SH}} \right] = I_L - \frac{V}{R_{SH}} - I_0 \cdot \left[\exp \left(\frac{qV + q \cdot I \cdot R_S}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

I_L 為太陽能電池照光後產出的光電流，而二極體的反向飽和電流為 I_0 ，溫度為 T ，波茲曼常數(Boltzmann constant)為 K ；太陽能電池的輸出電流與電壓分別為 I 與 V 。理想的太陽能電池片，其所存在的串聯電阻 R_S 非常小，因此在此予於忽略，但並聯電阻 R_{SH} 非常大，接近斷路狀態，因此上述輸出電流 I 與電壓 V 式子可以簡化成

$$I = I_0 \cdot \left[e^{\frac{qV}{kT}} + 1 \right] - I_L \quad (2.3)$$

藉由前一公式(2.2)可獲知，當光電流極大時並聯電阻 R_{SH} 的影響很小，同樣忽略不計，此時則以串聯電阻的影響為主，此時電壓-電流公式可以表示成：

$$V = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L - I}{I_0} + 1 \right) - I_L R_S \quad (2.4)$$

反之，當光電流極小時，並聯電阻的效應影響程度就相當大，而串聯電阻所產生的功率消耗便可以忽略不列入計算，此時電壓-電流公式則表示成

$$I = I_L - \frac{V}{R_{SH}} - I_0 [\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1] \quad (2.5)$$

對於太陽能電池來說，所有的參數中短路電流 I_{sc} (Short circuit current)、開路電壓 V_{oc} (Open circuit voltage)、填充因子 FF (Fill factor)、轉換效率 η (Conversion efficiency) 是我們更有興趣的部分，將於稍後分別說明。

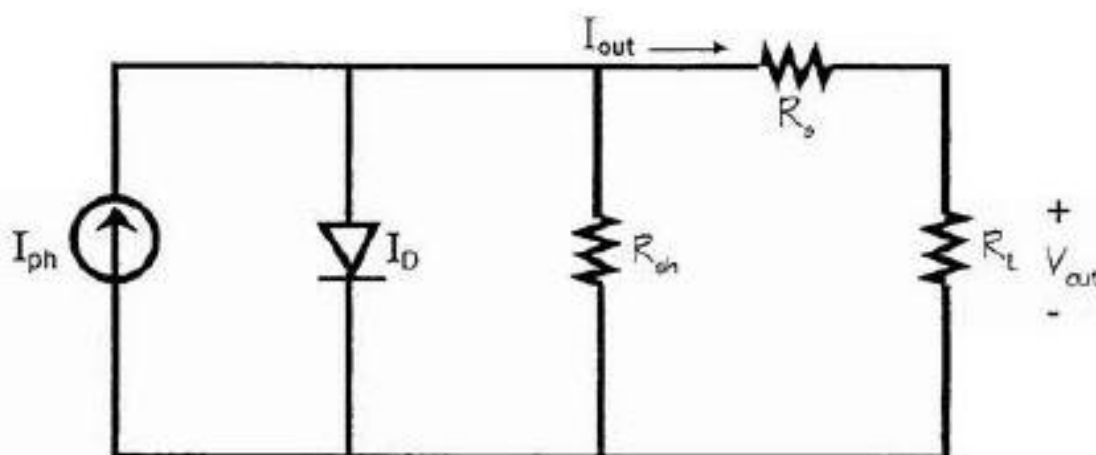


圖 2-9 等效電路圖 [9]

資料來源: J. A. Mazer, SOLARDELLS: An Introduction to Crystalline Photovoltaic Technology, Kluwer Academic Publishers, 1997

2.4 太陽能電池基本參數

太陽能電池特性的重要基本參數為短路電流 I_{sc} 、開路電壓 V_{oc} 、填充

因子 FF 和光電轉換效率 η ，如下分述。

2.4.1 短路電流 I_{sc} (Short circuit current)

短路電流是指當太陽能電池單元的負載為零的狀態，意味外部電路短路時的輸出電流，兩端的電壓是零(即當太陽能電池短路)時的電流。通常寫為 I_{sc} ，短路電流顯示在下面的 IV 曲線(圖 2-10)。對於理想的太陽能電池而言，串聯電阻 R_s 極小趨近於 0，並聯電阻 R_{sh} 趨近無限大，共可由前述(2.3)式得到 $I = I_L$ ，及短路電流 I_{sc} 。短路電流是由於收集照光生成的載子(Carriers)。在最適度電阻損耗機制上理想的太陽能電池，短路電流和照光生成載子的光生電流是相同的。因此，可以得知該短路電流等同於太陽能電池的最大電流。

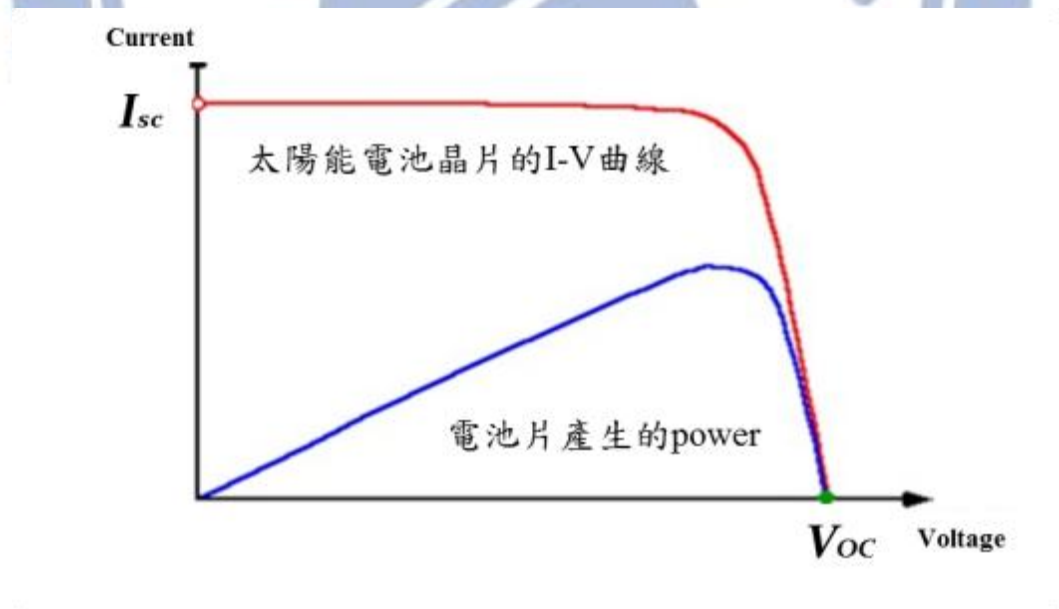


圖 2-10 太陽能電池片 I-V 曲線圖 [8]

參考來源:引用自網頁 <http://www.pveducation.org/>

2.4.2 開路電壓 V_{oc} (Open circuit voltage)

開路電壓就是太陽能電池的最大可用電壓，在無限大負載($R = \infty$)的狀況下，也就是外部電路斷路時所量到的電壓。此時輸出電流為 0 ($I = 0$)，可由(3.3)公式當輸出電流 $I = 0$ ，可根據上式獲知開路電壓為

$$V_{oc} = \frac{nKT}{q} \ln \left[1 + \frac{I_L}{I_0} \right] \quad (2.6)$$

上圖為太陽能電池的電壓-電流(I-V)特性曲線，當電壓為 0 時，所獲得的電流值即為短路電流 I_{sc} (Short circuit current)。同理，當電流值為 0 時，所獲得的電壓值即為開路電壓 V_{oc} (Open circuit voltage)。

2.4.3 充填因子 FF (Fill factor)

短路電流與開路電壓分別是太陽能電池的最大電流與電壓。不過，在此當下的電池功率卻是零 "0"。搭配 V_{oc} 與 I_{sc} 的條件來決定電池最大輸出功率。在照光環境下的電流-電壓(I-V)特性曲線中(圖 2-11)，輸出功率等於該點所對應的電壓和電流的乘積，其中有一工作點(V_{max} 、 I_{max})的輸出功率 P_{max} 最大。下列圖形，充填因子 FF 是計算"矩形"的太陽能電池單元，也是最大的矩形的面積($V_{max} \times I_{max}$)為一個參數。我們定義最大輸出功率 $P_{max} = V_{max} \times I_{max}$ 與 V_{oc} 、 I_{sc} 的乘積比。

表示方法如下：

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% = \frac{I_{max} \times V_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (2.7)$$

對於一個好的太陽能電池而言，除了要有高的開路電壓與高的短路電流外，還需要有趨近於 1 的填充因子。因為填充因子表示出最大輸出功率與 V_{oc} 、 I_{sc} 乘積接近的程度。

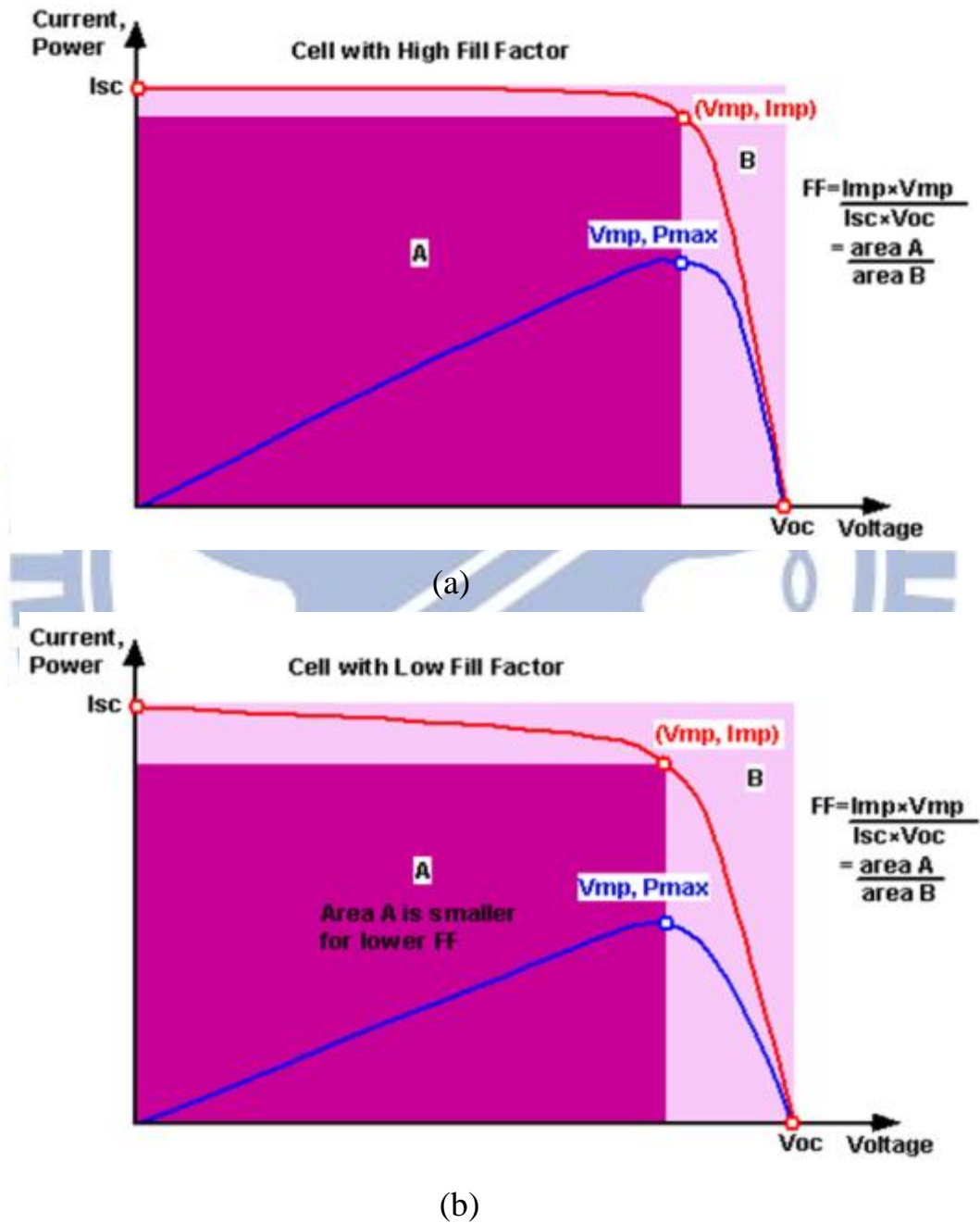


圖 2-11 I-V 特色曲線圖 $FF_{(a)} > FF_{(b)}$ [8]

參考來源:引用自網頁 <http://www.pveducation.org/>

2.4.4 光電轉換效率 η (Conversion efficiency)

最普遍用來判定比較太陽能電池指數的好壞程度，就是光電能量轉換效率 η (Efficiency)，轉換效率的定義就是太陽能電池自太陽光接收的能量到輸出能量的比例。同時效率也與入射的光線頻譜、強度與太陽能晶片的溫度有關係。[7]可以表示為

$$P_{max} = V_{oc} \times I_{sc} \times FF = V_{max} \times I_{max} \quad (P_{max} \text{ 為輸出的最大功率}) \quad (2.8)$$

$$\eta = \frac{V_{max} \times I_{max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2.9)$$

其中 V_{oc} 為開放電流， I_{sc} 為短路電流及 FF 視為填充因子而 P_{in} 為入射光的總功率。因此只要知道太陽能電池片的這上述幾項參數，即可換算出電池片的光電能轉換效率 η 。

2.5 太陽能電池片結構簡述

太陽能電池是一種能直接將太陽光轉化為電能的電子元件。藉由收集照射在太陽能電池片表面上的光，產生的電流和電壓，以產生電力。此過程首先需要根據太陽光能量的分佈，找出光導效應最好的物質，同時能隙介於 1.1 eV 到 1.7 eV 之間。在此選擇 $E_g = 1.12 \text{ eV}$ 的半導體矽(Si)當材料。當矽晶片吸收光引發一個電子到一個更高的能量狀態，激發產生電子與電洞對。其次，電子與電洞對會因為電場作用而使空乏區內的電荷往兩端集

中，而形成從太陽能電池到外部電路的電子的移動。然後，該電子因在外部電路中的負載耗散能量，並返回到的太陽能電池單元(圖 2-12)。各種材料可藉由後續的製作過程儘可能滿足光伏能量轉換的要求。但應用方式中，幾乎所有的光電能量轉換皆使用 PN 接面型式的半導體材料。[8]

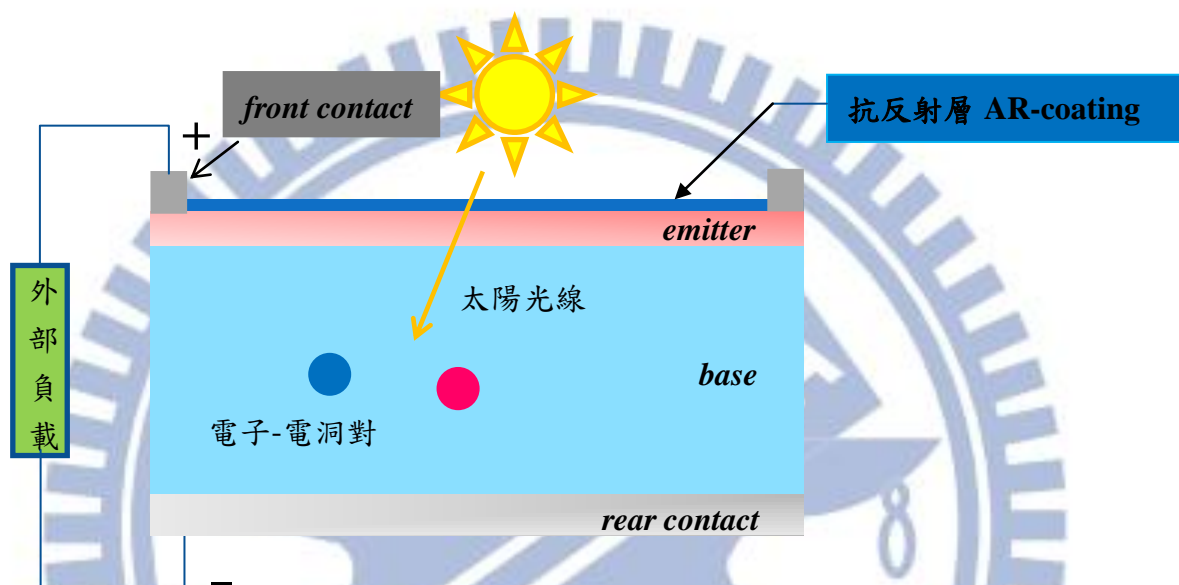


圖 2-12 太陽能電池片結構示意圖

2.6 太陽能電池光學性質與光學損耗

既然是一種吸收太陽光並將其轉換成電能的元件，太陽電池的光學性質對轉換效率的影響必然是相當大的。當光線入射到太陽電池表面的表現(圖 2-13)，首先會有部分光線被反射，其餘的光線入射到太陽電池，而且能量大於半導體能隙 E_g 的光線就會被吸收，在價帶的電子吸收這些能量之後會躍遷到傳導帶，而形成電子電洞對，而後電子-電洞對分別因為電場作用而往兩端集中收集形成光電流。

光學的損耗主要來自於太陽能電池的短路電流，在電池內所產生的電子電洞對的光源是主要的光學損耗來源，但不包含電池表面所發生反射部分或電池內部不被吸收的部分光源。對於常見的半導體太陽能電池而言，吸收可見光光譜部分才具備足夠的能量產生電子電洞對，因此，理想情況下是太陽能電池可以完全吸收可見光部分。因此減少光學損耗能進一步提升光電轉換效益，有幾個方法可以提供參考。一、最小化的電池正面的金屬化面積。二、電池正面塗佈抗反射層塗層減少光源的反射。三、電池表面緻絨粗糙化增加吸收面積同時減少光學反射。四、太陽能電池片基材厚度增加達到光源的吸收。[10]

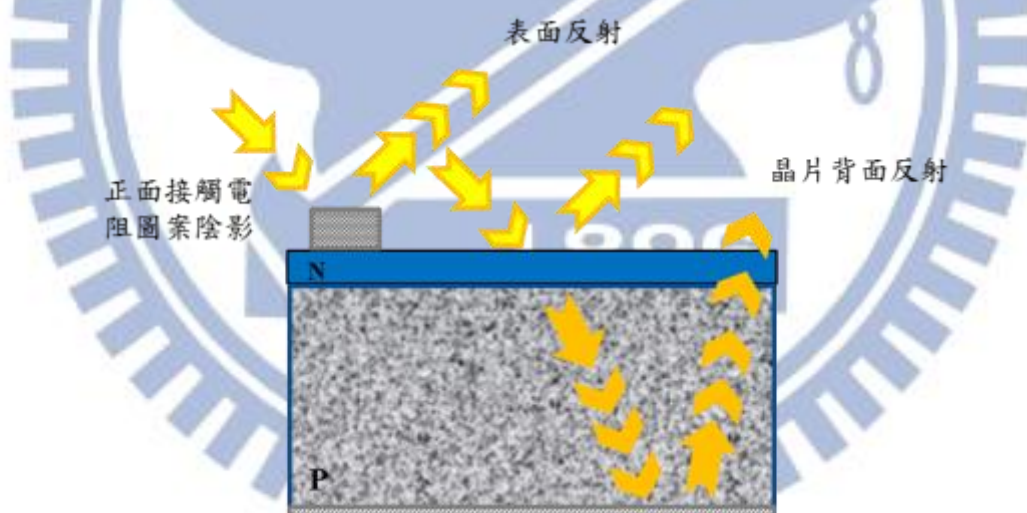


圖 2-13 太陽能電池片光學損耗成因

2.7 PECVD 薄膜成長過程概述

薄膜的成長是一連串複雜的過程所構成的，且直接影響到薄膜結構與性能表現。圖 2-14 為薄膜成長機制的說明圖。在最初薄膜形成階段，氣態

分子或原子開始凝聚到基材表面，開始所謂的第一步驟吸附成核 (Nucleation)，圖中首先到達基材的原子必須釋放垂直動量後將縱向動量發散，原子才能『吸附』 (Adsorption) 在基材上。這些原子會在基材表面發生形成薄膜所須要的化學反應。所形成的薄膜構成原子顆粒會在基材表面遷移作擴散運動，這個現象稱為吸附原子的『表面遷徙』 (Surface migration)。接下來步驟原子彼此間相互碰撞時會發生結合而形成原子團過程，這是所謂的『成核』 (Nucleation)。

原子團必須達到一定的大小之後，才能持續不斷穩定成長。為了減少能耗，因此小原子團會傾向彼此聚合以形成一較大的原子團。原子團的不斷成長會形成島狀『核島』 (Island)，此階段稱之核成長。核島之間的縫隙須要藉由填補原子動作，才能使核島彼此接合由小島狀成長至大島狀進而形成整個連續的薄膜，這過程步驟即所謂的『島狀結合_成膜』。而填縫後殘留多餘無法與基板鍵結的原子則會由基板表面脫離，離開襯底而成為自由原子基，這個步驟稱為原子的『吸解脫離』 (Desorption)。[11]

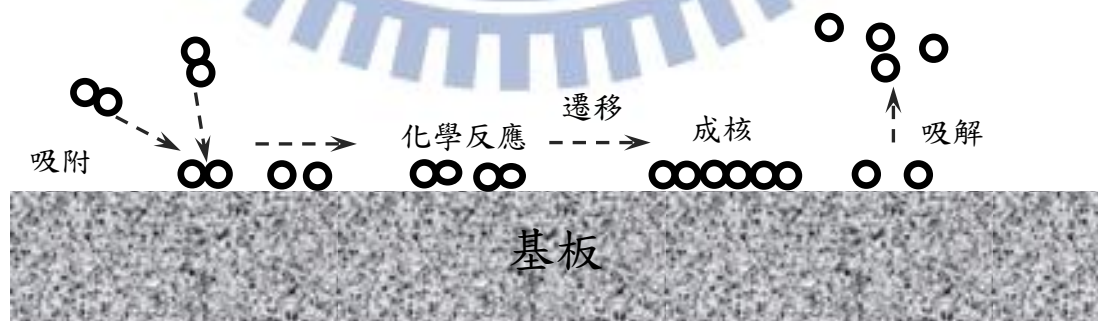


圖 2-14 PECVD 沉積機制說明圖 [11]

資料來源: 莊達人，VLSI 製造技術

接著談論到化學汽相沉積(Cheical vapor deposition CVD)是在複雜且連續不間斷過程中的薄膜沉積方法，概念相當簡單，CVD 反應的環境，包括：溫度、壓力、氣體的供給方式、流量、氣體混合比及反應器裝置等等。基本上氣體傳輸、熱能傳遞及反應進行三方面，亦即反應氣體被導入反應器中，藉由擴散方式經過邊界層(Boundary layer)到達晶片基材表面，進一步由基材表面提供反應過程所需的能量，通常此能量是藉由加熱、或感應的高週波(RF)、輻射能、電漿(Plasma)或紫外光(UV)。反應氣體就會在基材表面產生化學變化，生成固體生成物沈積在晶片表面。CVD 可以分為下列五個主要步驟：[12]

(a).『主氣流』(Mainstream)首先在沈積室中導入反應氣體，以及稀釋用的惰性氣體所構成的混合氣體、(b).主氣流中的反應氣體原子或分子往內擴散移動通過停滯的『邊界層』(Boundary layer)而到達基板表面、(c).反應氣體原子被『吸附』(Adsorbed)在基板上、(d).吸附原子(Adatoms)在基板表面遷徙，並且產生薄膜成長所須要的表面化學反應、(e).表面化學反應所產生的氣底生成物被『吸解』(Desorbed)，並且往外擴散通過邊界層而進入主氣流中，並由沈積室中被排除。如圖 2-15 所示

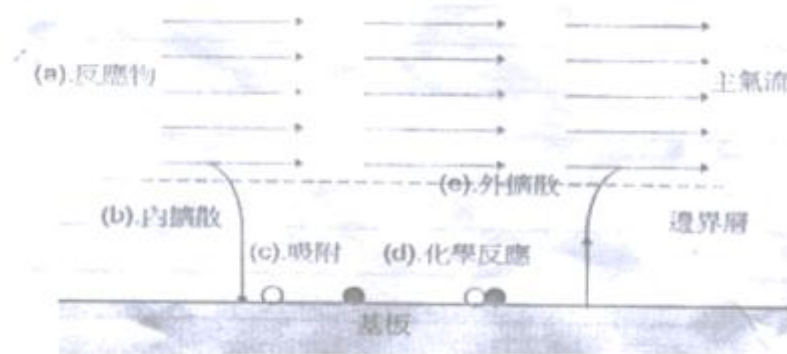


圖 2-15 化學氣相沉積機制 [12]

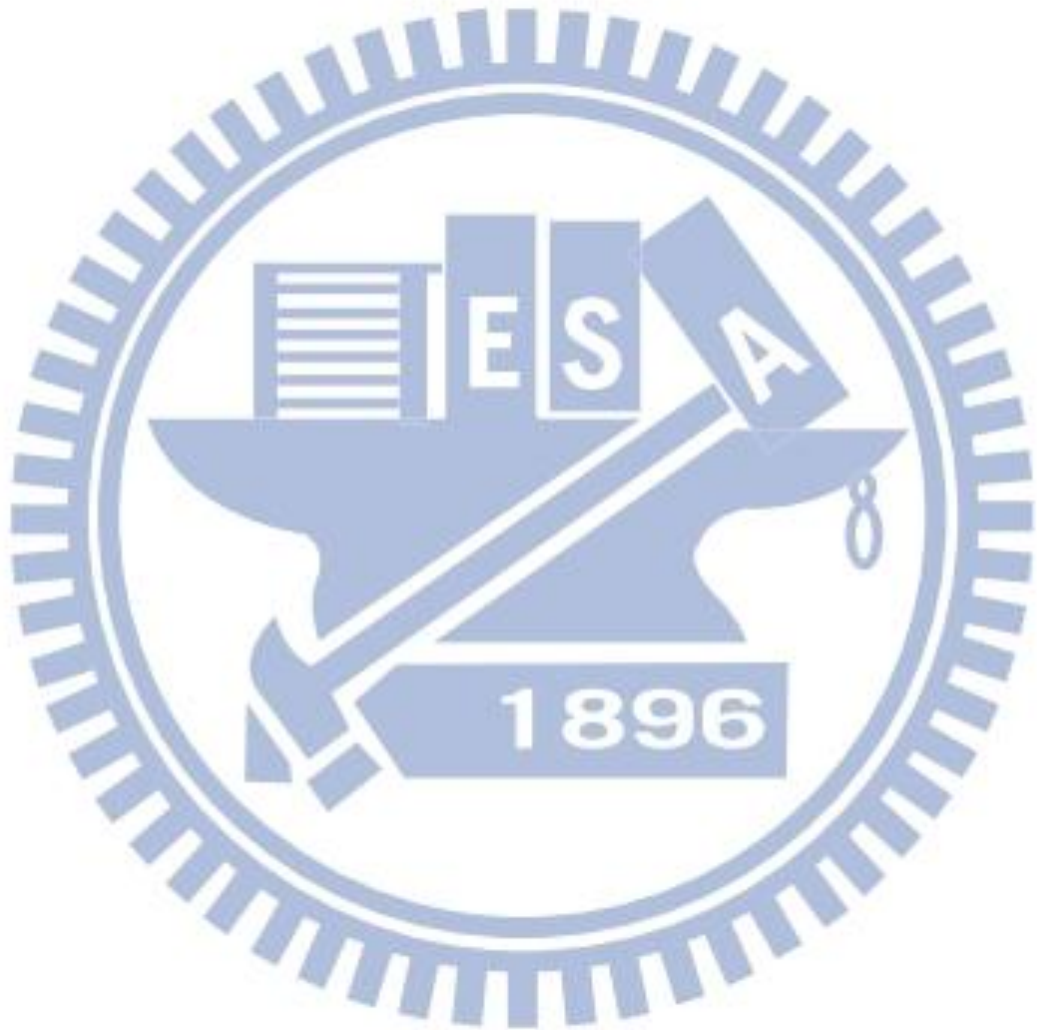
參考資料: 張俊彥、鄭晃中著作,『積體電路製程及設備技術手冊』

2.8 影響 PECVD 沉積因子

離子增強化學氣相沉積(Plasma Enhance CVD ,PECVD)法主要與其他類型 CVD 化學汽相沉積最大的不同特色在於,PECVD 無須高溫的沉積反應溫度,由於反應本身利用電漿產生器導入等離子進入腔體內增強化學沉積反應,通過這種方式它可以有效降低反應中的溫度。電漿是部分離子化的氣體,在電漿裡被離子化的氣體分子本身具高能量的電子,這些帶有高能量的離子化氣體將與其伴隨部分蝕刻反應而生成我們所需要的薄膜。

因為氣體分子被離子化,所以這種薄膜的化學計量是不像其他化學汽相沉積需要高溫過熱反應。PECVD 沉積薄膜裡都含有氫,尤其此次的 SiN_x 沉積過程。[8]影響 PECVD 沉積薄膜因素有很多,比方來說壓力、MW 功率、總氣體流量、氣體流速,氣體比例,和基板溫度。這些因素不僅影響 PECVD SiN_x 沉積速率,也會對 SiN_x 的沉積薄膜 N:Si 比例與含氫的數量等

等有所有所影響。所以，對於 SiN_x 的折射係數(Reflective index)與反射率(Reflectance)有所改變。[13,14,15]



第三章、文獻回顧分析(SiN_x 氮化矽沉積薄膜特性)

為了提高太陽能電池片的光電轉換效率，因此需要致力於減少電池片正面的反射機率，進行抗反射設計。雖然使用表面絨織化可以降低部分的反射，但效果仍然有限，尤其是對於多晶矽材料，如果過於強調蝕刻絨織處理，反而造成漏電流發生。因此可以考慮在多晶矽基材與空氣間沉積生成適當折射率的透光介質，以降低表面的反射。比方說單層的抗反射薄膜材料 Si_3N_4 ($n=2.0$)， SiO_2 ($n=1.8 \sim 1.9$)， Al_2O_3 ($n=1.86$) [16]。目前 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜是最常應用來做為矽材料表面的抗反射薄膜， SiN_x 薄膜的折射率(R.I)介於 1.9 至 3.3 之間，[17,18]是最合適應用於可見光進行在 1.0 的空氣與 3.8 的矽材料介質中的良好抗反射設計。

除此之外，還需要特別針對多晶矽本身富含不飽和鍵或懸空鍵，導致發生少數載子發生再次結合作用，尤其是空乏區的載子，因而存在降低電流的缺點。提供矽材料氫原子或分子飽和這些不飽和鍵與懸空鍵進行表面鈍化作用。[4,19]同樣地 SiO_2 也能提供抗反射和表面鈍化的作用，但是由於二氧化矽的表面鈍化處理是在 800°C 高溫處理下進行，卻相反的會造成半導體材料缺陷增加，少數載子壽命下降。這現象對於多晶矽太陽能電池材料尤其顯著。除此之外，以太陽能電池片所要求的抗反射率能力相比二氧化矽的折射率偏低。[20]近年的研究說明用低溫 $250\sim 450^\circ\text{C}$ PECVD 法沉積 SiN_x

生長多晶矽太陽能電池的光學抗反射薄膜是更能夠提高多晶矽太陽能電池片光電轉換效率的關鍵。[21]

因此 SiN_x 沉積薄膜在目前成熟的太陽能電池片製造技術中，嚴然已成為一個重要且直接影響太陽能電池片效能優劣的一環。

3.1 Anti-reflection coating layer 抗反射層之理論

矽(Si silicon)在光線波長介於 400 ~ 1100 um 波段區間的反射損耗分別有將近 34 % ~ 60 % 左右。換句話說，矽材料在短波長區間有高達 54 % 的入射光線被反射回環境中。而長波段部分的反射程度，也有將近 34 % 的比例下被矽材料反射而損耗。[22]因此，我們除了能利用太陽能電池片的前段清洗與表面粗糙化製程，來增加吸光面積及減低矽材料的反射損耗之外，還能藉由透明的介電材料在太陽能電池晶片表面形成一成抗反射塗層 (Anti-reflection coating layer) 的沉積，能更進一步改善光學損耗問題。

如圖 3-1(a)所示，當光線垂直入射到基材表面時，如前文所言一部分的入射光被反射，一部分則入射到基材中，入射到基材中激發電子-電洞對產生光生電流。所以，可以利用光束垂直入射透明介質表面時的反射公式來計算矽晶片表面的反射率 R:[23]

$$R = \left(\frac{n_{\text{Si}} - n_0}{n_{\text{Si}} + n_0} \right)^2 \quad (3.1)$$

其中 n_0 視為外界介質的折射率，在大氣中等於 1； n_{si} 為矽的折射率。

為了減低反射損失，所以需要在太陽能電池片表面製作一層抗反射薄膜介質。如圖 3-1 (b)所示。由於這個介質薄膜兩側介面上的反射光互相干涉下，更能有效率地降低反射率。此時的反射率表示為：

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \theta}{1 + r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos \theta} \quad (3.2)$$

式中， r_1 與 r_2 分別表示為大氣-介質薄膜和介質薄膜-矽材上的 Fresnel's Formula 反射係數， θ 為介質薄膜厚度引起的相位角。分別表示為

$$r_1 = \frac{n_0 - n}{n_0 + n} \quad (3.3)$$

$$r_2 = \frac{n - n_{si}}{n + n_{si}} \quad (3.4)$$

$$\theta = \frac{4\pi}{\lambda_0} nd \quad (4.5)$$

式子中的 n_0 、 n 、 n_{si} 分別為外界空氣介質、生成薄膜介質與矽材的折射率， λ_0 是入射光的波長，而 d 則是介質生成薄膜厚度。

當光線入射， r_1 與 r_2 發生破壞干涉時最佳薄膜厚度 d_{\min} 為 $\lambda_0 / 4n$ 時[23]，

則可由式 3.1 得到：

$$R_{\lambda_0} = \left(\frac{n^2 - n_0 n_{si}}{n^2 + n_0 n_{si}} \right)^2 \quad (3.6)$$

為了將反射損失減至最小，所以 $R_{\lambda_0} = 0$ ，[23]所以可獲得：

$$N = \sqrt{n_0 n_{si}} \quad (3.7)$$

因此，我們可以在進行 SiN_x 抗反射薄膜沉積前，先行藉由計算方法來波長下，折射率最好的結果是介於 2.0~2.1 左右。[5]

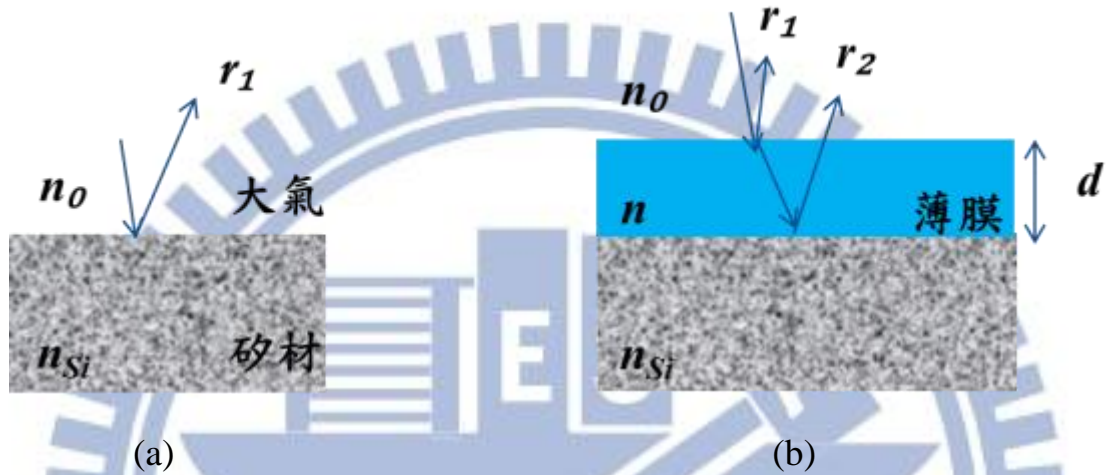


圖 3-1 太陽光入射基材光學干涉現象

(a) 大氣-基材 (b) 大氣-抗反射薄膜-基材

3.2 鈍化作用 Bulk & Surface Passivation

在最近 20 幾年，在矽內含氫的行為透過理論和實驗研究。已認同 $\text{SiN}_x\text{:H}$ (PECVD) 生長法，可減少在 Si 表面的電荷載體的重組能力。[24,25] 在此期間已取得了巨大的進展，工業上藉此應用可以使電池片的品質和效率獲取良好的效果，並了解背後表面鈍化現象的物理機制，[26] 目前使用熱氧化處理可以用來製作具有良好的表面鈍化特性的氮化矽 SiN_x 抗反射薄膜。氧化處理可以用來製作具有良好的表面鈍化特性的氮化矽 SiN_x 抗反射薄膜。[27]

,28,29]這樣的材料已廣泛的被應用在製造高效能太陽能電池晶片。

利用 PECVD 法來生長氮化矽最大的優勢即是低溫(250 ~ 400°C)的熱氧化處理與配合短暫性的熱處理時間(通常只需要短暫數分鐘)。因為熱處理的高溫與處理時間會導致本質電荷載體壽命(The bulk lifetime of charge carriers)大大降低。氫原子可以與多晶矽內部雜質或缺陷發生反應。[18,22] 它可以捕捉不飽和的共價鍵，在矽晶界或有缺陷處時，少量矽原子鍵被打破形成活性非常高的不飽和鍵或懸空鍵(Dangling bond)，此時氫原子進入多晶矽容易與懸空鍵再結合產生 Si-H 鍵而達成降低多晶矽內部電性活性，所以也降低少數載子再結合的機會。因此，由光誘導的電子就不易被本身缺陷瑕疵所捕獲。因此可以提高輸出電流進而達到提昇太陽能電池效率這樣的鈍化機制稱為 Bulk passivation。[18](圖 3-2) 不過，隨著時間增加紫外線破壞下懸浮鍵還是會增加，導致光電效能降低。

所以，由 PECVD 獲得的氮化矽沉積，不僅是一個具備有防反射塗層的工程，能夠有效減少入射光的反射，而且可以保護太陽能電池表面，具有防刮傷及隔離水氣濕氣等功能。同時，也充分利用氫原子鈍化矽基材，達到修補改善缺陷的主要工程。[18]

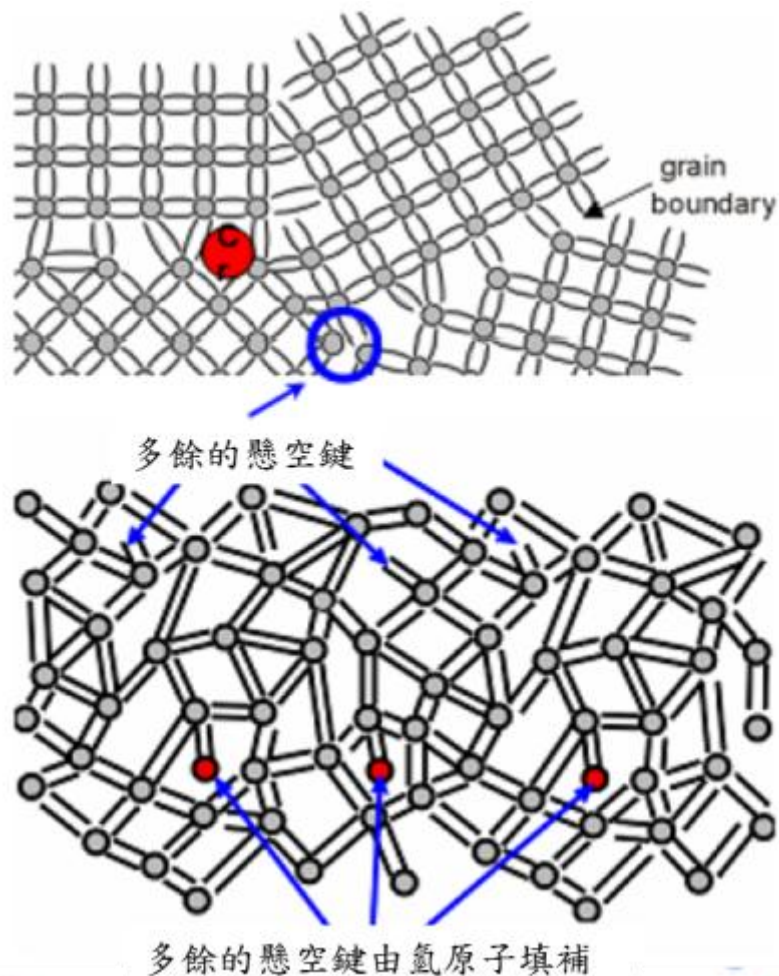


圖 3-2 多晶矽晶界氫原子修補懸浮鍵 [5]

資料來源: Roth & Rau AG. "SINA Process Training"

3.3 SiN_x 薄膜相對應光學效能特性

現行應用在太陽能電池片進行成長抗反射薄膜技術中，無論是以 Remote-plasma 或 Direct-plasma 方法，往往都會面臨到氮化矽薄膜顏色不均勻的現象，根據文獻[5,24]可獲證實，出現這色差現象的主因在於氮化矽薄膜厚度上的厚薄程度不一(圖 4-3)。因此，接下來先針對相關文獻進行探討。

關於氮化矽薄膜厚度對於太陽能電池片光電效能特性上的影響，在

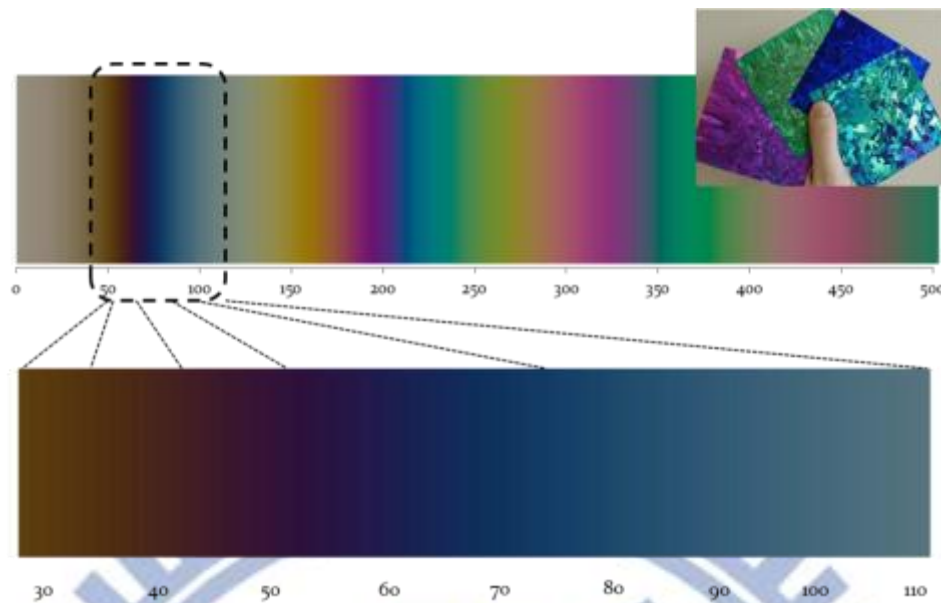


圖 3-3 SiN_x 塗佈膜厚(nm)與外觀顏色相對關係。[5]

參考來源: Roth & Rau AG. "SINA Process Training"

2011 年 M. H. Kang 等人"Optimization of SiN AR coating for Si solar cells and modules through quantitative assessment of optical and efficiency loss mechanism."的研究文獻[31]上有進一步的證實，矽電池片無論有無經過製絨的前處理，其相同的抗反射係數下在不同程度的抗反射膜厚下，皆會對於整體的光損耗(反射率+吸收率)有所增減變化。當抗反射薄膜厚度越高，光損耗越高，相對地在光電效率上就會受到影響而下降。尤其是未經製絨處理的情況下更為甚之，如圖 4-4 所示[31]。而製絨後的電池片，同樣也存在光損耗疑慮，但因為受光面積增加因素有利於吸收部分增加，光損失總額部分的貢獻是要比製絨處理所增吸收部分少，所以不如平片程度嚴重，如圖 4-5 所示[31]。但是，製絨後電池片在較低的抗反射率薄膜下，此薄膜厚度影響是相對嚴重。

緊接著是關於接觸電阻 R_s (contact resistances) 文獻討論，藉由網印方式完成電極金屬佈線，形成良好的接觸電阻，是太陽能電池片技術中重要的一環。雖然在網印技術下填充因子(fill factors)能夠達到 78 %，但因為接觸電阻成形過程太靈敏，所以實際金屬燒結應用上仍有 5~10 % 偏低的填充係數 FF 發生。在矽晶片完成抗反射薄膜程序後，接續的電極網印(front / rear contacts print)上膠到完成燒結金屬化(co-firing) 過程中，電極網印品質優劣、燒結爐的溫度均勻性及穩定性以及先前抗反射薄膜的均勻性與薄膜厚度皆是影響金屬燒結形成接觸電阻主要因素[32,33]。藉由 Corescan 量測後，呈現在 2D 圖上的接觸電阻差異變化，如圖 3-6 所示[32]。在關於接觸電阻方面形成溫度與薄膜厚度的影響，也透過 A.S.H. van der Heide 等人的“CONTACT RESISTANCES MEASURED USING THE CORESCAN: RELATIONS WITH CELL PROCESSING”研究文獻中得到證實。[32]

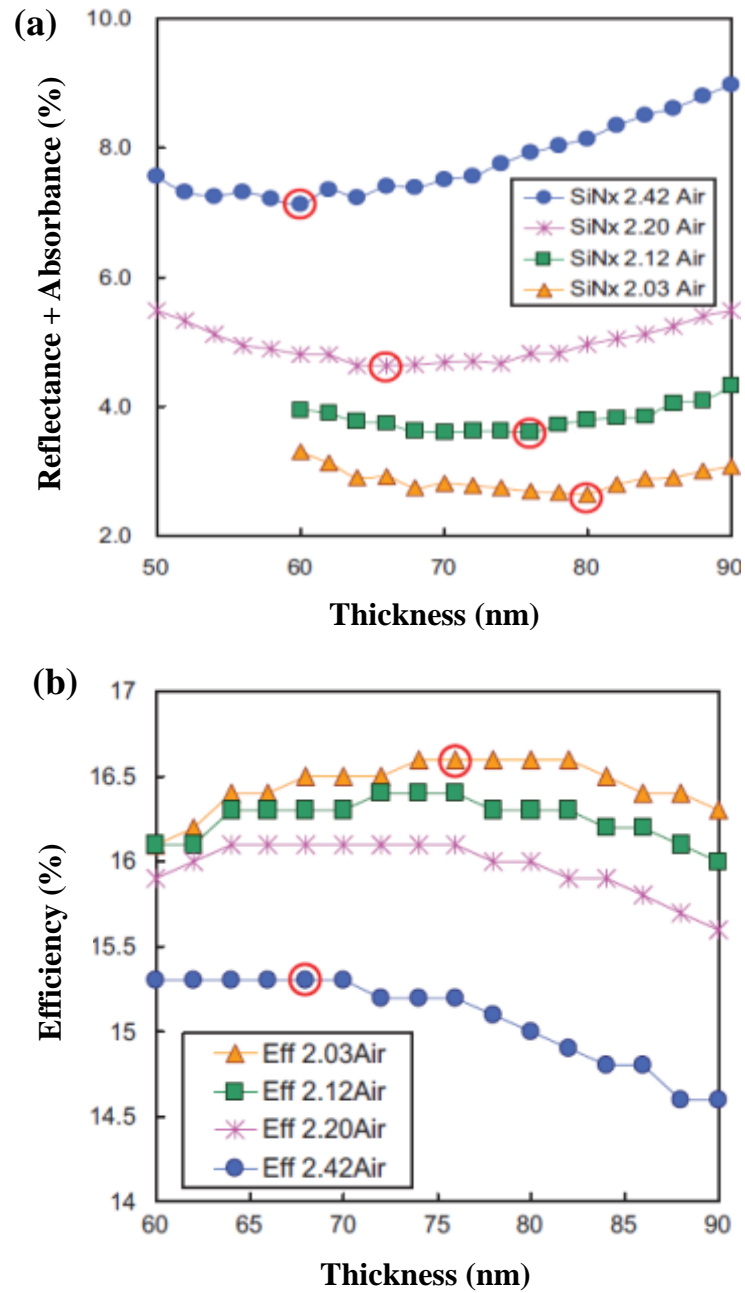


圖 3-4 (a) R.I 介於 2.03~2.42 的抗反射薄膜厚度在平坦晶片表面上的光損耗 (反射+吸收)表現 (b)藉由 PCID 量測出對應的太陽能電池效益。小圓圈表示出光損耗最小的膜厚。[31]

參考來源:M. H. Kang, et al., “Optimization of SiN AR coating for Si solar cells and modules through quantitative assessment of optical and efficiency loss mechanism “.

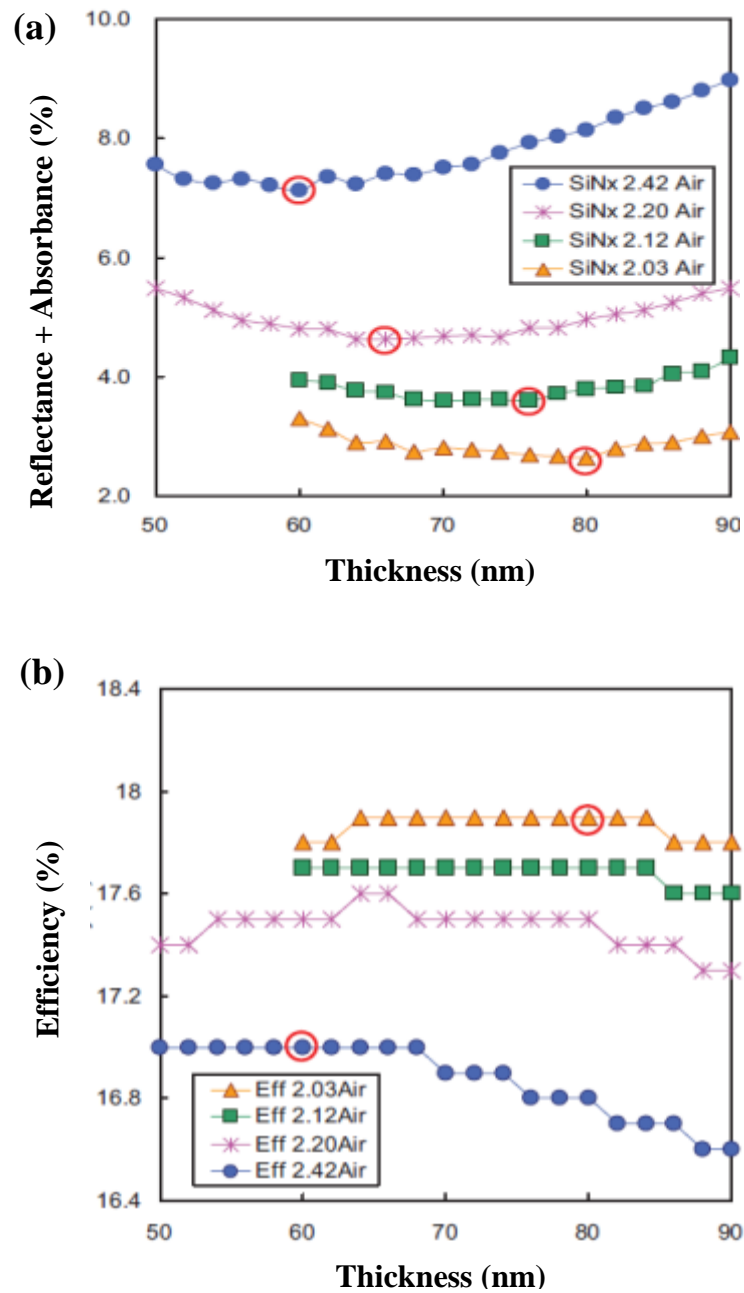


圖 3-5 (a) R.I 介於 2.03~2.42 的抗反射薄膜厚度在晶片表面經粗糙處理上的光損耗(反射+吸收)表現 (b)藉由 PCID 量測出對應的太陽能電池效益。圖中小圓圈表示出光損耗最小的膜厚。[31]

參考來源:M. H. Kang, et al., “Optimization of SiN AR coating for Si solar cells and modules through quantitative assessment of optical and efficiency loss mechanism “.

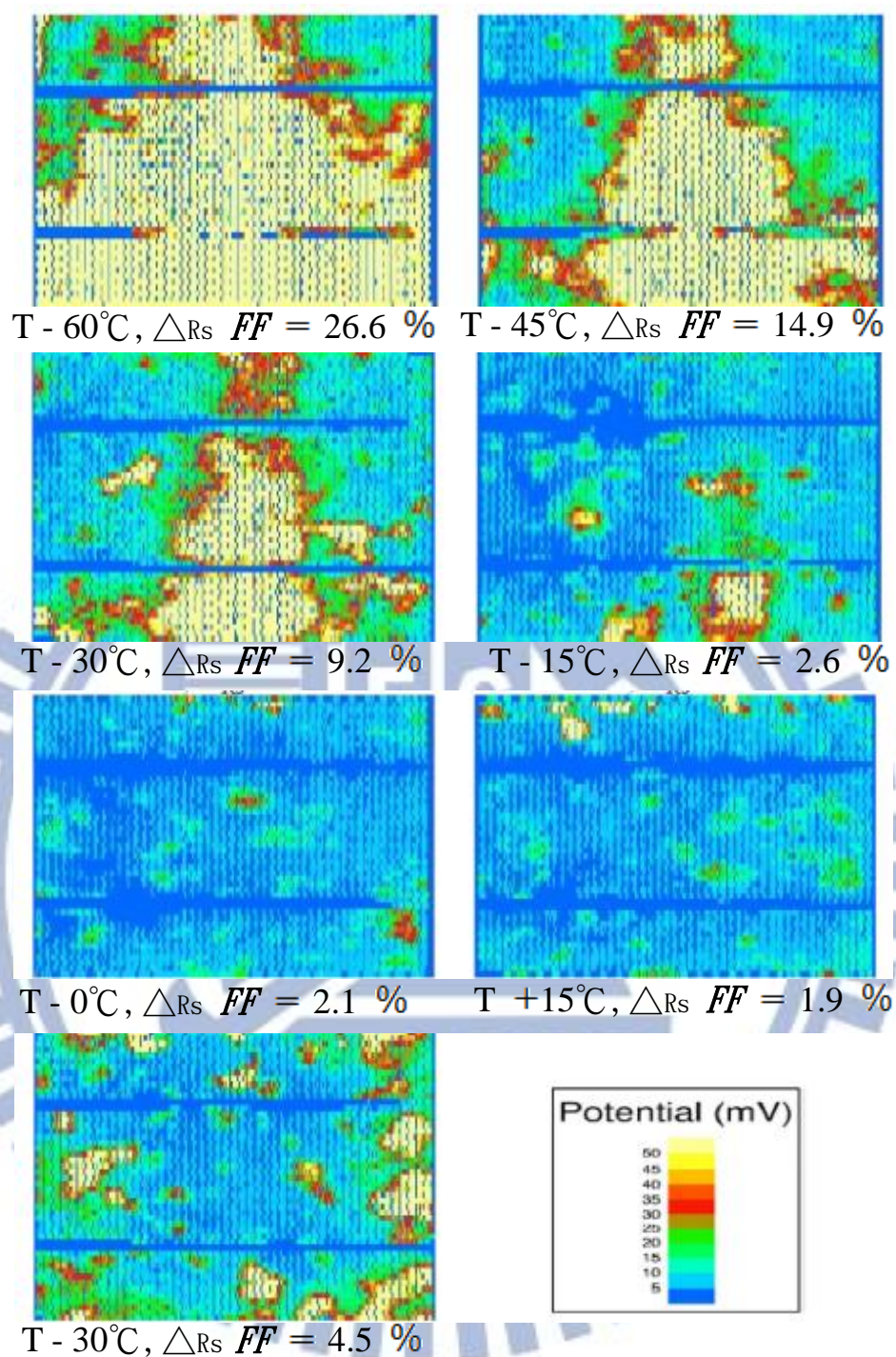


圖 3-6 CoreScans 在已上膠的晶片量測應用上，會有無法區分黑白顏色分布部分。然而在針對接觸電阻表現最糟糕的區域，是藉由灰色區塊來表示。[32]

參考來源：A.S.H. van der Heide, et al., “CONTACT RESISTANCES MEASURED USING THE CORESCAN: RELATIONS WITH CELL PROCESSING”.

在太陽能電池片上的抗反射層氮化矽薄膜，最主要的目的就是降低入射光的反射機率，並提高入射光線的吸收。如此才能真正提升入射光線捕捉能力，以獲取入射光譜最大的光電流。典型的太陽能電池抗反射層薄膜的氮化矽薄膜厚度 750 nm，其折射率介於 2.0 到 2.4 的介電膜組成。但目前應用上太陽能電池上的均勻度仍然不是非常完美，所以厚度控制上會有 ± 100 nm 的變化，不同薄膜厚度在光譜各波段下呈現的反射光譜會有所差異，如在 Bhushan Sopori, et al., "Detailed Characterization of AR Coatings on Si Solar Cells: A New Application of GT-FabScan 6000" 研究資料中獲得佐證，當薄膜厚度減少情況下會伴隨其反射率會增加如圖 3-7(a)與(b)所示。電性表現上會有 1 A/cm^2 左右的光電流密度的損失差距。[34]除此之外，抗反射層在後續的燒結金屬化中提供緩衝與氫鈍化的功能存在，在燒結過程裡，晶片各部位溫度能量吸收又同時與厚度與反射率相關。在燒結爐內較高溫區與中，金屬可以貫穿內部的交界處，達成分流產生。但如果相對在較低溫區，是有可能會有合金化不完整導致更高的串聯電阻發生。[33,35] 所以在此更證明氮化矽抗反射薄膜厚度控制上的重要性。

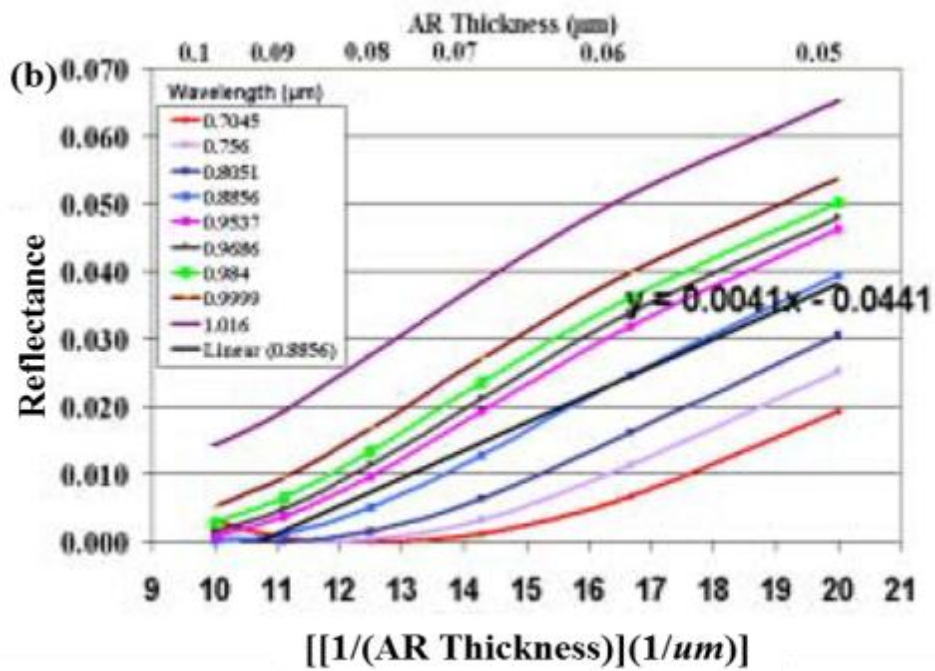
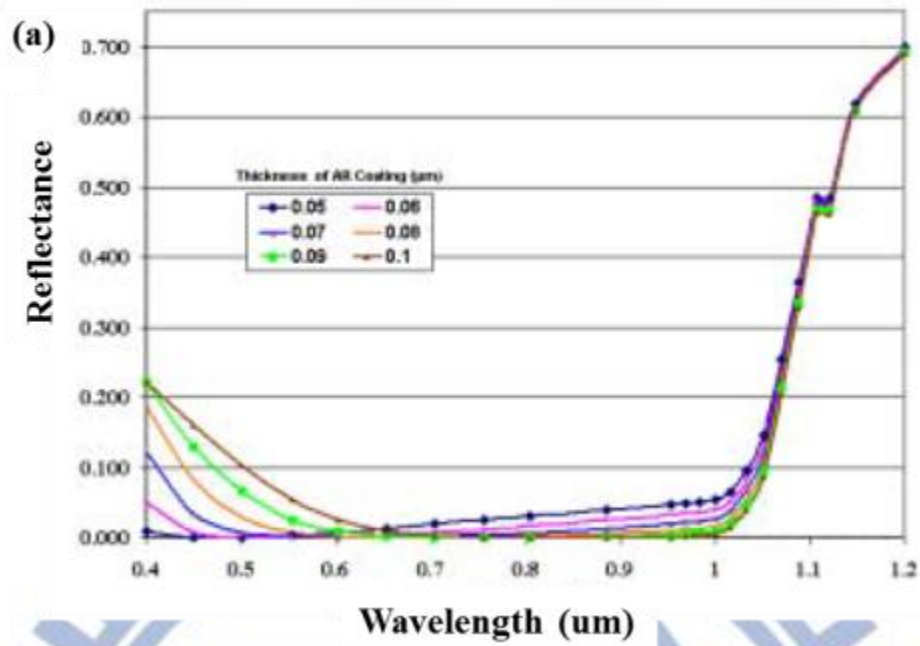


圖 3-7 (a) 粗糙化晶片上各抗反射層薄膜厚度的反射光譜表現. (b) 在不同波長下反射率與 AR 塗層的晶片厚度 ($1/thickness$) 的關係。 [34]

參考來源：Bhushan Sopori, et al., "Detailed Characterization of AR Coatings on Si Solar Cells: A New Application of GT-FabScan 6000".

第四章、太陽能電池製作流程與實驗設計

4.1 概述太陽能電池製作流程

太陽能電池片製造程序不如半導體 IC 製程般複雜且困難。但以工廠生產出發點來看，同樣地都須考慮到產能、良率、生產成本與攸關售價部分的光電轉換效益等等。太陽能電池廠的生產規模通常以每年總產品的總發電量來計算，除了材料能階因素會影響到光電轉換效益高低外，其電池片結構上的優化設計也會有所影響，良好的製程技術可以降低電池中的漏電流與缺陷(Defect)，設計完善的電極製程規劃，也能夠夠好好利用。

設計完善的電極製程與規劃設計，可以提供最優化的太陽能吸收面積。也能同時降低串聯電阻，能更進一步提高太陽能電池的轉換效率。無可厚非，太陽能電池片製造流程會因不同設備廠商所採用的技術種類而有所差異。下一步將概略為大家說明這次使用的太陽能電池片製造生成，與製造流程。(圖 4-1)



圖 4-1 太陽能電池片 Solar cell 製造流程示意圖

(1) 蝕刻粗糙化 Saw damage removal etching / Wet texturing

因為使用的太陽能電池片原料來自矽晶錠切片而成，所以在矽晶片表面上有所多切削鑽石線所殘存遺留異物與受損傷破壞的矽晶格。(圖 4-2)倘若沒有先行對這先前部分的缺陷進行移除，在後面製程裡的會有不好的影響。經過 KOH, HCL 與 HF 來進行表面清潔與缺陷移除處理。同時利用 HF 與 HNO_3 進行表面粗糙化工程呈現出矽晶片的反射現象，可以明顯看到對於長波段部分，有超過 30 % 的反射率，而短波段部分會有超過 80 % 的現象(圖 4-3)。[36]除增加表面積、減少反射現象(圖 4-4)與進一步的雜質除去。蝕刻粗糙化的深度嚴重影響太陽能電池效率。[37]如果蝕刻深度太淺，晶體缺陷仍然存在，而開路電壓(V_{oc})以及短路電流(I_{sc})會降低。反之蝕刻深度超

過，表面粗糙度增加反而增加表面重組，減少開路電壓和短路電流。此過程最佳化的粗糙結構深度或蝕刻深度深 4~5 μm [4,38, 39, 40]之間。製程反應溫度、溫度以及化學藥液混和比例，皆對蝕刻效果息息相關。藉由此流程改善入射光線的反射率，大為降低至 10 %。

Texturing 化學反應式分別為

矽材氧化



氧化矽(Silicon oxide)蝕刻

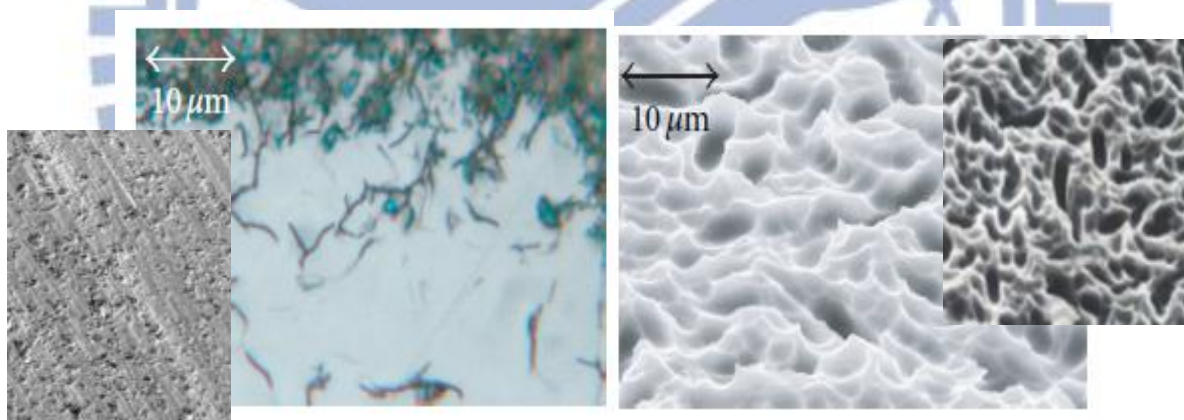


圖 4-2 Cross section image of a Si (a)線鋸切割的晶圓片後的橫截面圖像

(b)多晶矽晶片蝕刻粗糙化的 SEM 下的表面 [4]

資料來源: D.-H. Neuhaus, A. Münzer, “Industrial Silicon Wafer Solar Cells”

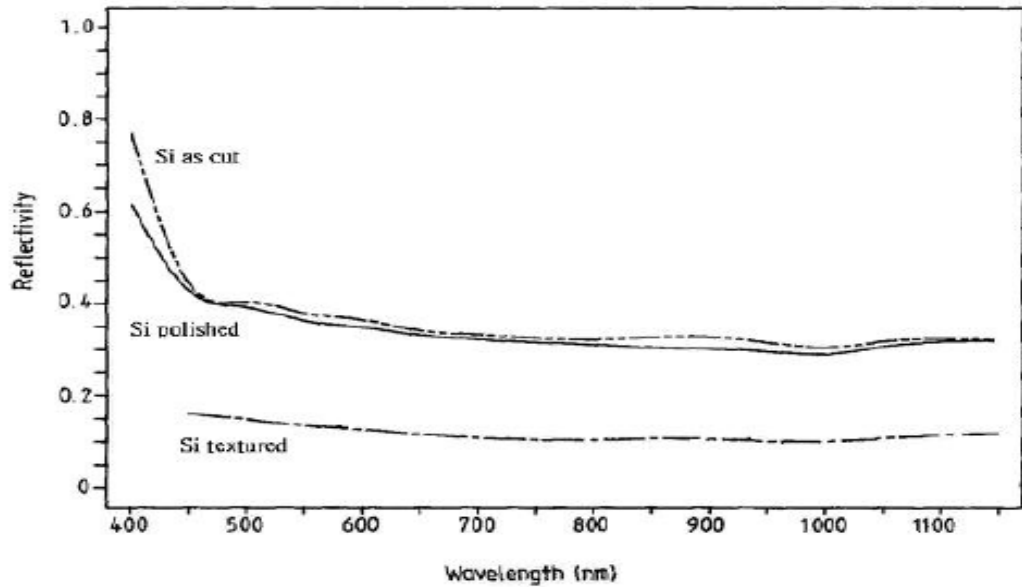


圖 4-3 Si 濕蝕刻後反射率表現 [36]

資料來源: C. J. J. Tool, et al., “17% mc-Si solar cell efficiency using full in-line processing with improved texturing and screen-printed contacts on high-ohmic emitters”

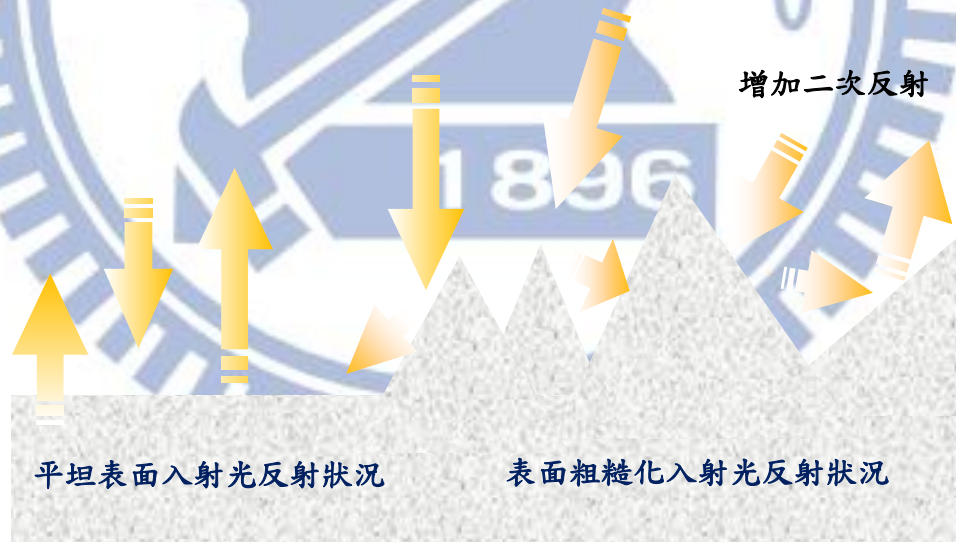


圖 4-4 表面粗糙狀況所呈現的反射情況

(2) 磷擴散製程 p-n junction (Phosphorus diffusion)

電子電洞必須仰賴空間電場來分離，如果沒有分離的機制，電子電

洞很容易再結合(Recombination),因此在矽晶片上形成 p-n 二極體提供空間電場。因為使用 p-型矽晶片,所以要做 n 型磷擴散。在完成上述階段的表面粗糙化結構後,接下來是利用高溫擴散製成來形成 p-n 二極體。一般常用的太陽能電池是 P 型矽基板,所以必須靠磷擴散來形成 p-n 二極體,而由於擴散是高溫下進行的工程,所以在進行高溫擴散工程前,須特別留意晶片表面的潔淨度。尤其是金屬雜質的控制。

本次研究是以水平式爐管(圖 4-5)加熱至 800~900°C 添加磷酸 POCl_3 phosphorus oxychloride,透過 N_2 氣泡當媒介來帶出 POCl_3 在與氧氣混合進入水平式爐管內。接著利用高溫度 900~950°C 的石英管環境發生高溫擴散作用,使磷原子能夠擴散到矽晶格中形成的 p-n junction,同時間也利用 POCl_3 內的被釋放的氯氣,來去除矽晶片裡的金屬雜質。磷的濃度(由媒介氣體-氯氣的流量決定)、氧氣和氮氣的流量,和其引入、作用、與擴散環境爐管的溫度隨時間的控制(圖 4-6),這些因素會決定最終的擴散結果。而擴散結果,就造就高濃度的矽材表面、擴散接面的深度、擴散面的表層電阻(Sheet resistance)、和摻雜情況 Dopant profile (圖 4-7)。其 Emitter sheet resistance 最常被採用落於 40~60 Ω/Sq 區間。[4]

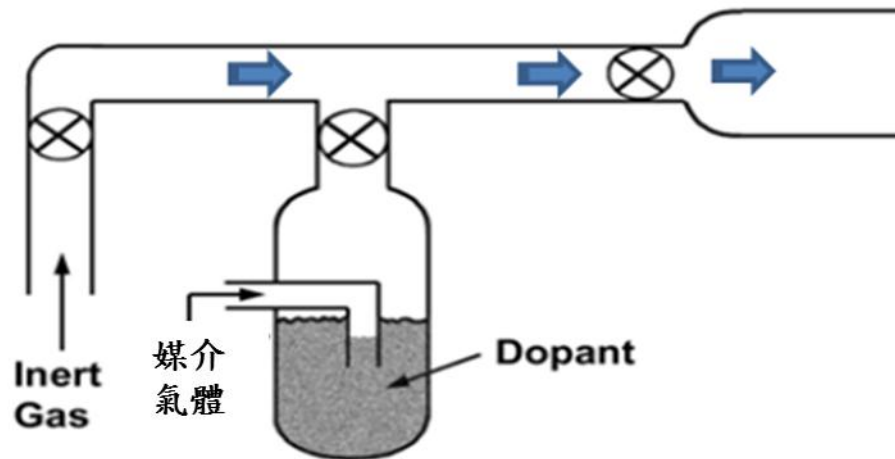


圖 4-5 水平式磷擴散爐管製程機器示意圖

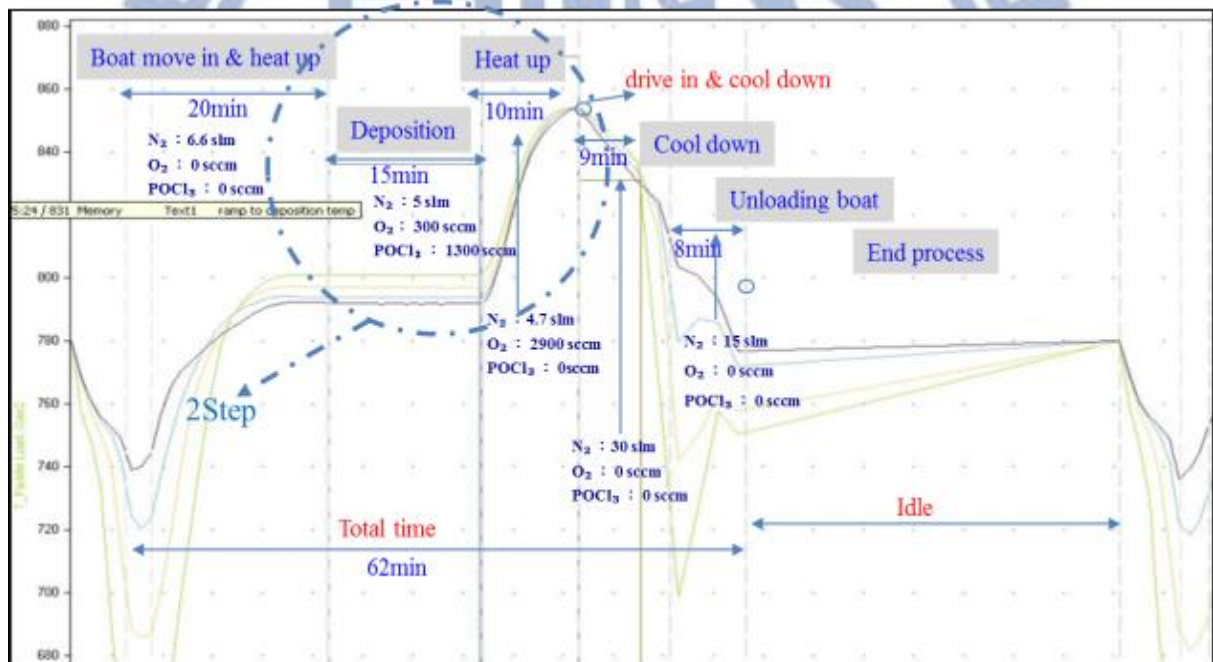


圖 4-6 水平式爐管製程溫度趨勢圖

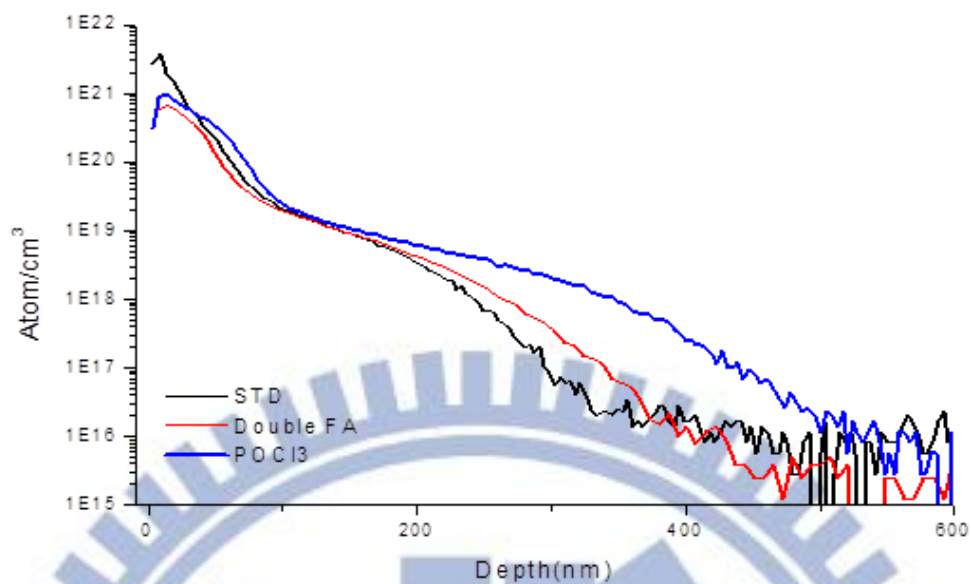


圖 4-7 不同擴散方式摻雜分布趨勢圖(Dopant profile)

(3) 磷玻璃去除 Junction isolation / PSG and Dead layer Etching

經過擴散後，整個 p 型晶片便會被磷玻璃或稱為 n 型 doping 層包裹著。這部分含有高濃度磷的厚度約 20~50 nm 會阻礙太陽光線進入太陽能電池(Blue response)，而且沒有發電功能。所以需藉由此道工程去除磷玻璃。後續的邊緣蝕刻(Edge etching)的處理，將 n 型邊緣除去，才能彰顯出 p-n 二極體的結構。此外也得確保晶片表面進入下一製程的清潔度。在此使用 HF 在晶片表面與四周進行腐蝕移除之目的。如果邊緣蝕刻處理不完全，則太陽電池的 Shunt resistance 便會增大，FF 填充係數減低，導致影響太陽電池的效率。[41]

目前業界普遍的使用為濕式機台，可以在晶片上執行單面與晶片四周

側面隔離蝕刻以移除去磷玻璃發射極。[42] 運用太陽能電池片在蝕刻槽的
 表面上的輸送過程，只在晶片的背面側邊潤濕。主要的化學品為 HF, HNO₃,
 H₂SO₄ (圖 4-8)。[42, 43]除利用濕蝕刻方式外還可利用電漿蝕刻或雷射切割
 方式達到去除磷玻璃與完成邊緣蝕刻效果。[4]

PSG Etching 化學反應式為

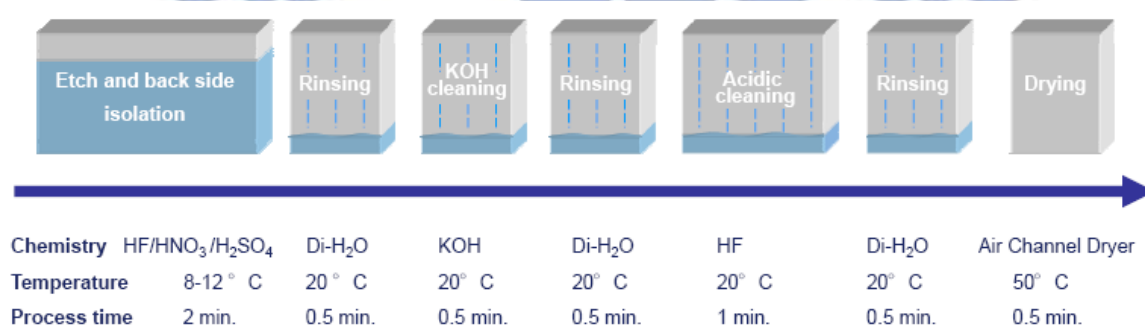


圖 4-8 PSG Remove 流程示意圖[44]

資料來源: <http://www.rena.com/>

(4) 抗反射薄膜沉積 Anti-reflection coating deposition

太陽電池的製程中，普遍以化學汽相沉積(CVD)方法，進行抗反射薄膜
 沉積 Anti-reflection coating (ARC)。在此是使用 Remote plasma 方法，反應
 氣體為矽烷 Silane (SiH₄)和 Ammonia (NH₃)，供給到 350 ~ 450°C 壓 0.1 ~ 0.5
 mbar 腔室內與 M/W 微波系統引起的矽烷與氨反應，矽晶圓則置於 CFC 載
 具上以水平方式通過反應區域進行薄膜沉積。(圖 4-9)

SiN_x:H 抗反射薄膜沉積完整的反應式：



其中 SiN:H 是指以 PECVD 生成的氮化矽薄膜實際上是一富含氫的非晶系結構，具有高達 40 % 的含氫原子的薄膜。同時也是一個具有良好的表面鈍化能力，得以減少表面重組損失。[45]除此之外，氮化矽薄膜在後段退火處理中，會釋放氫出來以減少本體複合多晶矽。[46,47] PECVD 的製程中，RF 的頻率與功率、RF 輸入腔體的電極之排列與間距，還有反應作用的時間、作用時的溫度與總氣壓、作用氣體的流量及其成份比例，等等這些因素都會決定抗反射層鍍膜的組成、矽/氮比例、氫含量、折射係數、密度、介電常數、電阻、介電強度、能隙、和應力結果如圖 4-10 所示意。

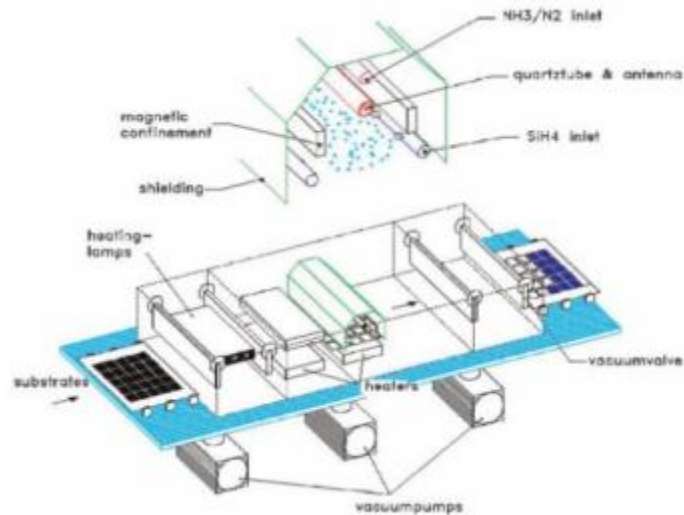


圖 4-9 微波間接法。微波源離子化 NH_3 ，再轟擊 SiH_4 ，產生 SiN_x 沈積。[5]

資料來源: Roth & Rau AG“SINA Process Training”.

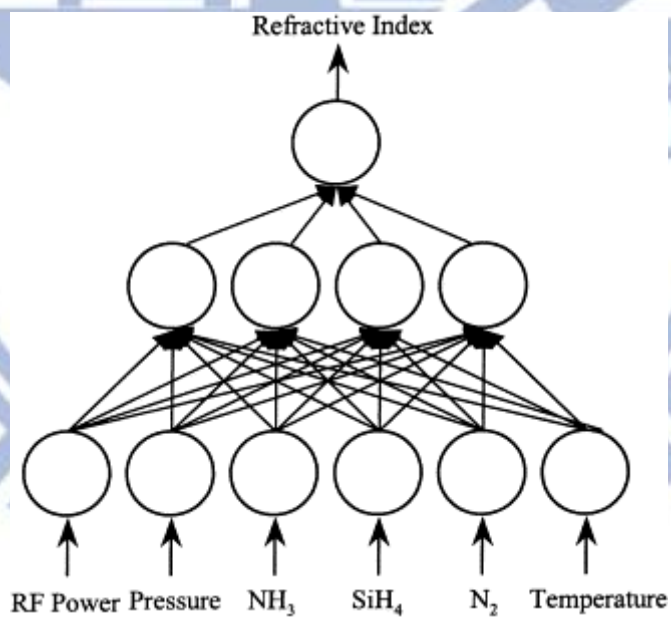


圖 4-10 影響反射係數因素示意圖. [13]

資料來源 : B. Kim, D. W. Kim, S. S. Han, “Refraction properties of PECVD of silicon nitride film”

(5) Front / rear contacts printing

太陽電池的正面電極製程要求，在於低的接觸電阻、金屬線寬度窄(圖 4-11)，避免影響受光面積、再者與矽的燒結後黏著力要求高、即可焊接性高等。此外可以大量生產及製造成本也是主要考量之一。因此，利用網印(Screen printing)技術，是目前太陽能電池製造業界最為普遍的技術。網印技術中，最重要的因素是網印版(Screen)與金屬膏(Paste)網印版上網布的就網目數、線徑、開口寬度及網布厚度等參數來區分(圖 4-12)，而每種等級的選擇可依使用者需求而進行不同組合。網版乳劑塗佈的厚度也是影響電極厚度的重要參數，適當的乳劑厚度可使電極印刷結果較良好。對於太陽能電池製程中，電極線條必須是朝著細而厚度要高為目標，如此可獲較佳的光電轉換效率。影響細線塗佈的因素有：網布規格、網版乳劑的邊緣品質、張網角度、刮印速度、刮印角度、刮膠的軟硬度、漿料的黏稠度及被印物表面的粗糙度等。[48]

電極塗佈所使用的金屬膏漿料是由金屬微粒、玻璃粉、特殊添加劑、有機樹脂與溶劑混合而成，這些成分對於金屬電極的形成有重要的影響。以正面電極 (Front contact)而言，其主要成分一般使用 Ag (70~80 %), Ni, Al, Cu, Pd 等金屬粉末搭配，而對於矽有蝕刻反應且能夠影響銀粉與矽表面的結合的玻璃粉，其添加量約為 5~10 %。為了避免正面電極遮蔭遮住入射的太陽光(Shading losses)，其在形狀的排列與設計上就相當重要。同時間還得兼顧傳導電流，所以電極就必須夠厚，所以要求是細且厚高。目前塗佈

漿料皆需要有足夠的內聚力，使電極塗佈後不會向外擴散，但此種漿料會因網印過程不順暢，而藉由外力攪動金屬膠，改善內聚力的影響。但隨攪拌時間越長反而大大降低內聚力。因此，除了攪拌時間的掌握外，於印刷時刮印速度與間隔時間也都必須小心控制，以獲取到最佳化的電極塗佈品質。這次實驗的電池片金屬電極設計為主幹(Bus-bar) × 2 與支線(Finger) × 63。(圖 4-13)

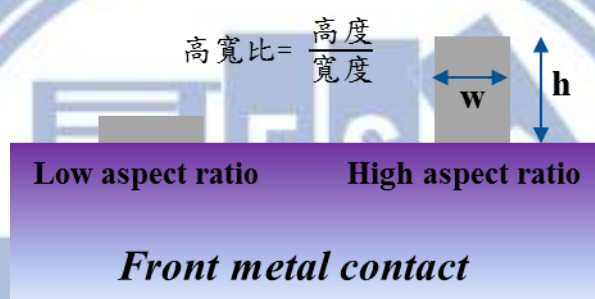


圖 4-11 金屬接觸高寬比例示意圖

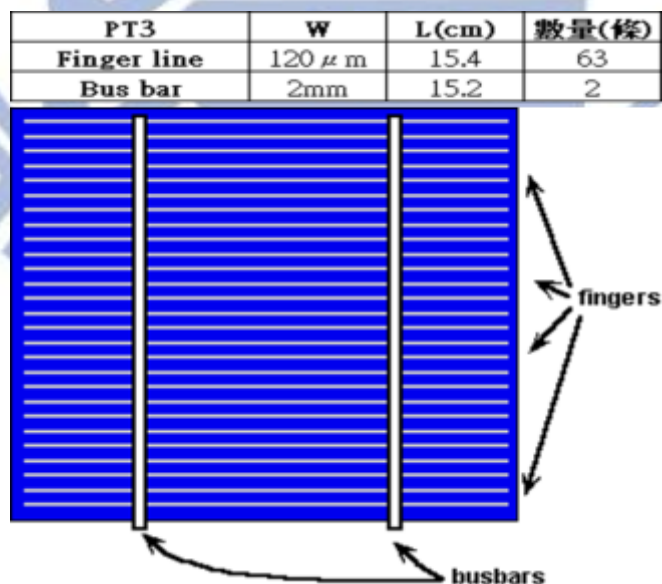


圖 4-12 網印規格(此次實驗研究使用)

柵欄式正面接觸(Grid-type front contact)

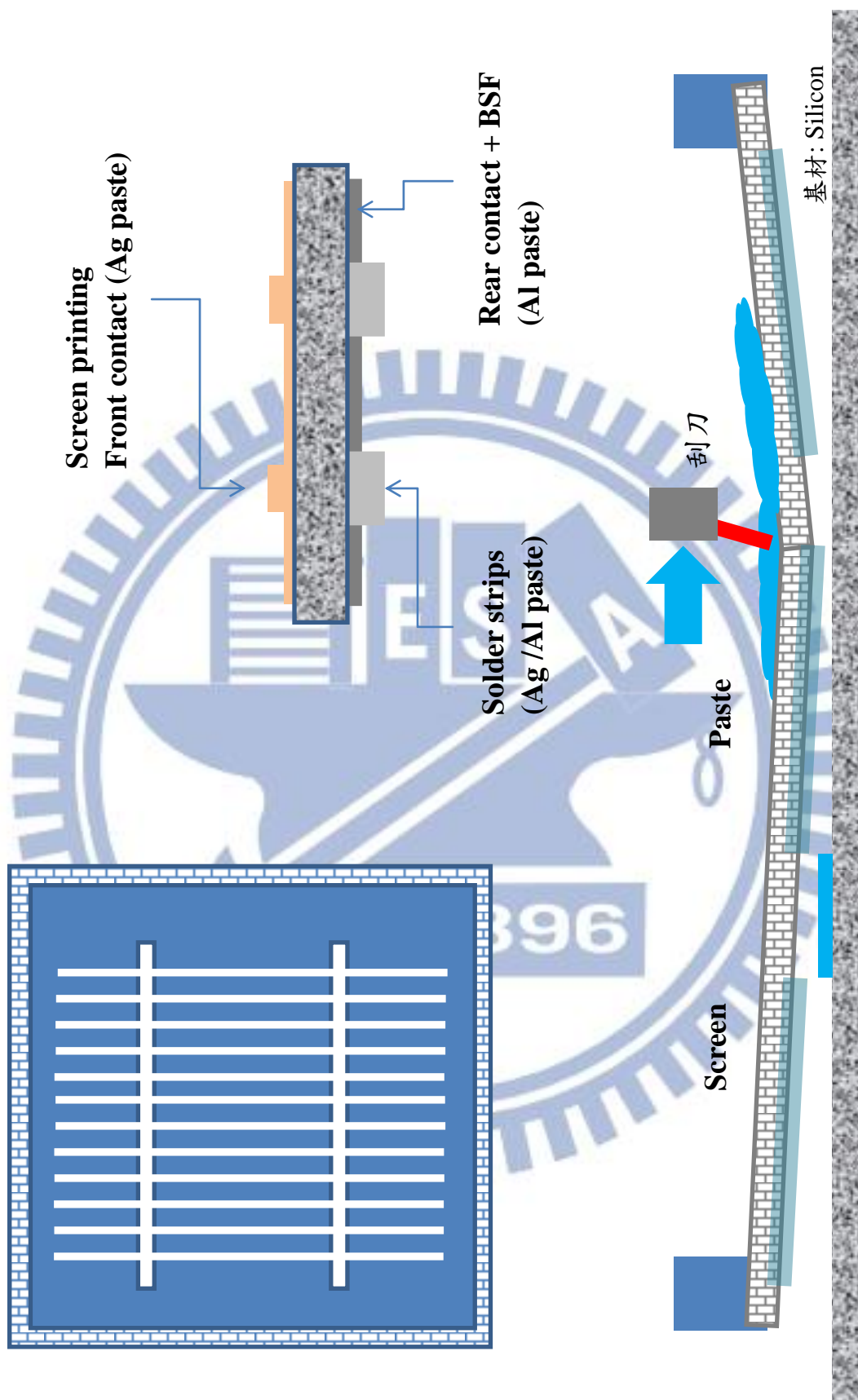


圖 4-13 Screen printing 示意圖

(6) 金屬燒結 Metallization / firing

完成金屬網印後的矽晶片，置入溫度可高達 800 ~ 900°C In-line 高溫爐內進行燒結過程，這目的在於燒掉網印金屬膏內的有機化合物，並使得金屬顆粒能確實燒結再一起。形成良好的導體，同時，也要藉著高溫爐內高溫來與晶片表面形成良好的接合。(圖 4-14)

在此實驗中使用 TPS Firing furnace 首先進到製程溫 150~190°C 乾燥區 (Dry section)，目的蒸發金屬膏內的溶劑，如果此時溫度過導致金屬膏的外表乾燥過於太快，而導致內部由溶劑所產生的氣泡無法滲透出來，最後會導致金屬化部份發生爆裂疑慮。接下來進入 350~450°C 燒出區燒出有機黏著劑，伴隨著適量 O₂ 氧氣可以燒毀有機黏著劑。最後進入溫度高達 700~900 °C 燒結區，讓玻璃粉末融化幫助銀粉與矽表面的結合，使金屬銀可以穿透 ARC 層形成歐姆接觸，形成共晶層如圖 4-15 所示。[4,31,32,35]

所以燒結時間的掌握與溫度控制是重點，過度的火烤會導致銀原子穿透 n+發射層而近到 p-型基板。反之，不完整或不足的燒結能力，則會使得電池片金屬塗佈接觸電阻過高。

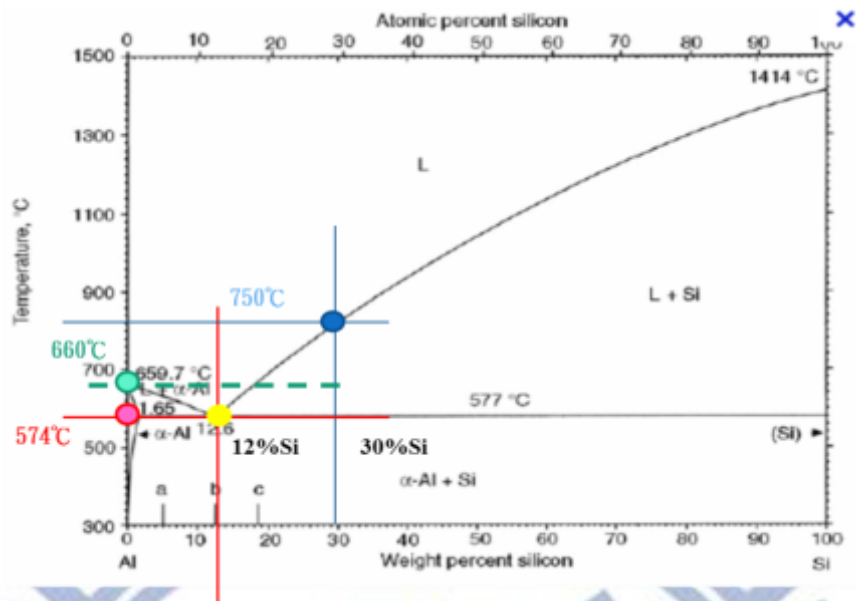


圖 4-15 Al- Si 合金相圖 [49]

資料來源: National Institute for Materials Science;
<http://nims.go.jp/>

4.2 實驗設計與量測方法

在工業生產現場觀察發現，負責生長沉積氮化矽抗反射層薄膜的 Roth & Rou SINA L PECVD 機台生產太陽能電池晶片長期下來皆有色差的產品存在，(圖 4-16)外觀顏色差異輕則允與下放繼續下一階段的製程直至成品。顏色差異嚴重則藉由現場負責檢驗人員目檢判斷挑出或外觀檢驗自動化機器判別分類，額外加工拔除氮化矽薄膜後，再次重工進行抗反射層薄膜沉積製作。在此的取樣方法，分別取清潔乾淨 5 片已拋光處理晶片樣本，以對角線方式擺放於 5 × 5 共 25 電池片的載盤上，其餘部分以產品擺放一起進入 PEVCD 內沉積生成抗反射薄膜。(圖 4-17)樣本薄膜生長完成後，接著以橢圓偏光儀分別量測樣本上的左: Left、中: Center、右: Right 位置，獲取

相對位置上拋光晶片上氮化矽薄膜厚度 d (Thickness)與折射係數 n 值 (Refractive index)等薄膜光學特性表現。

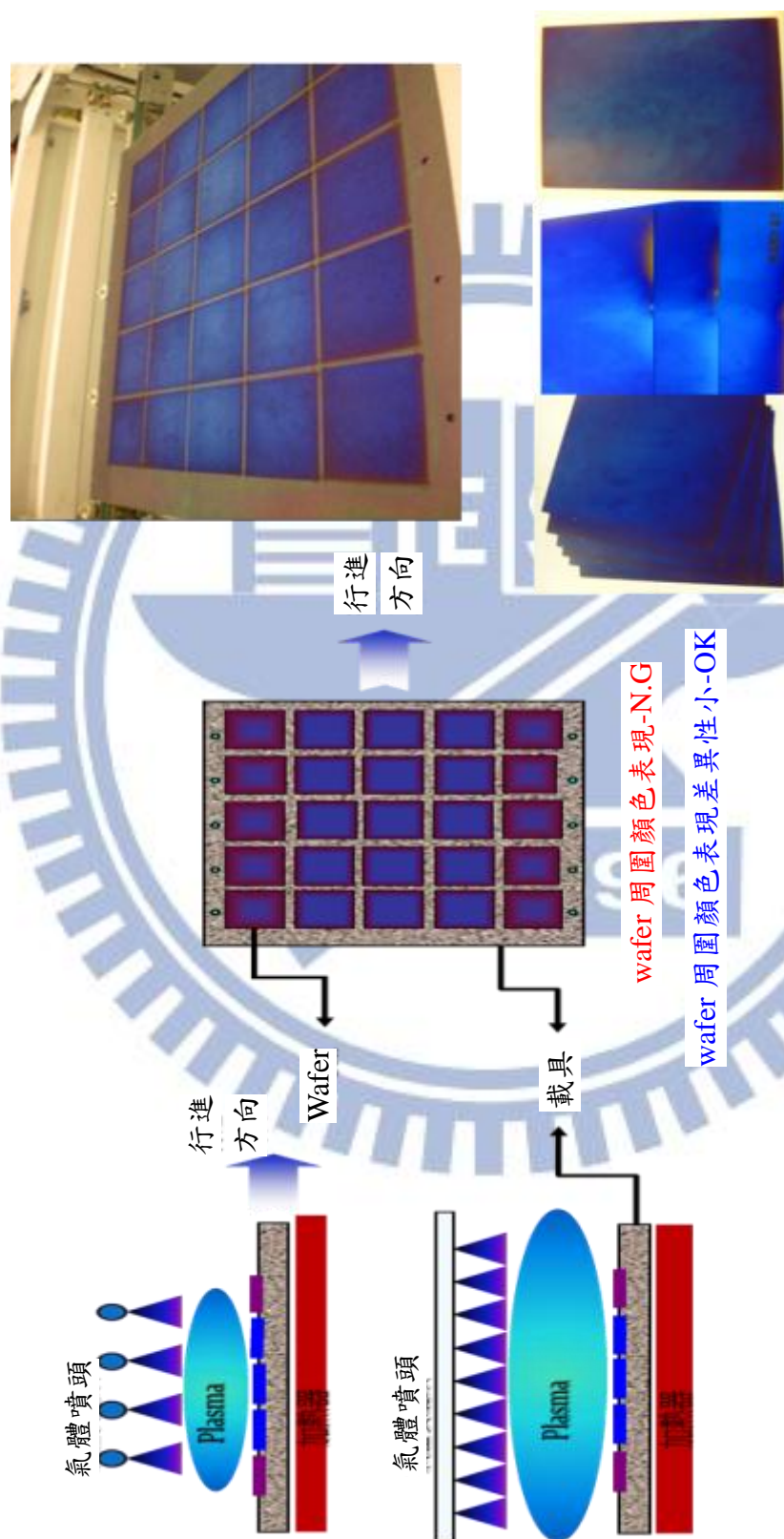
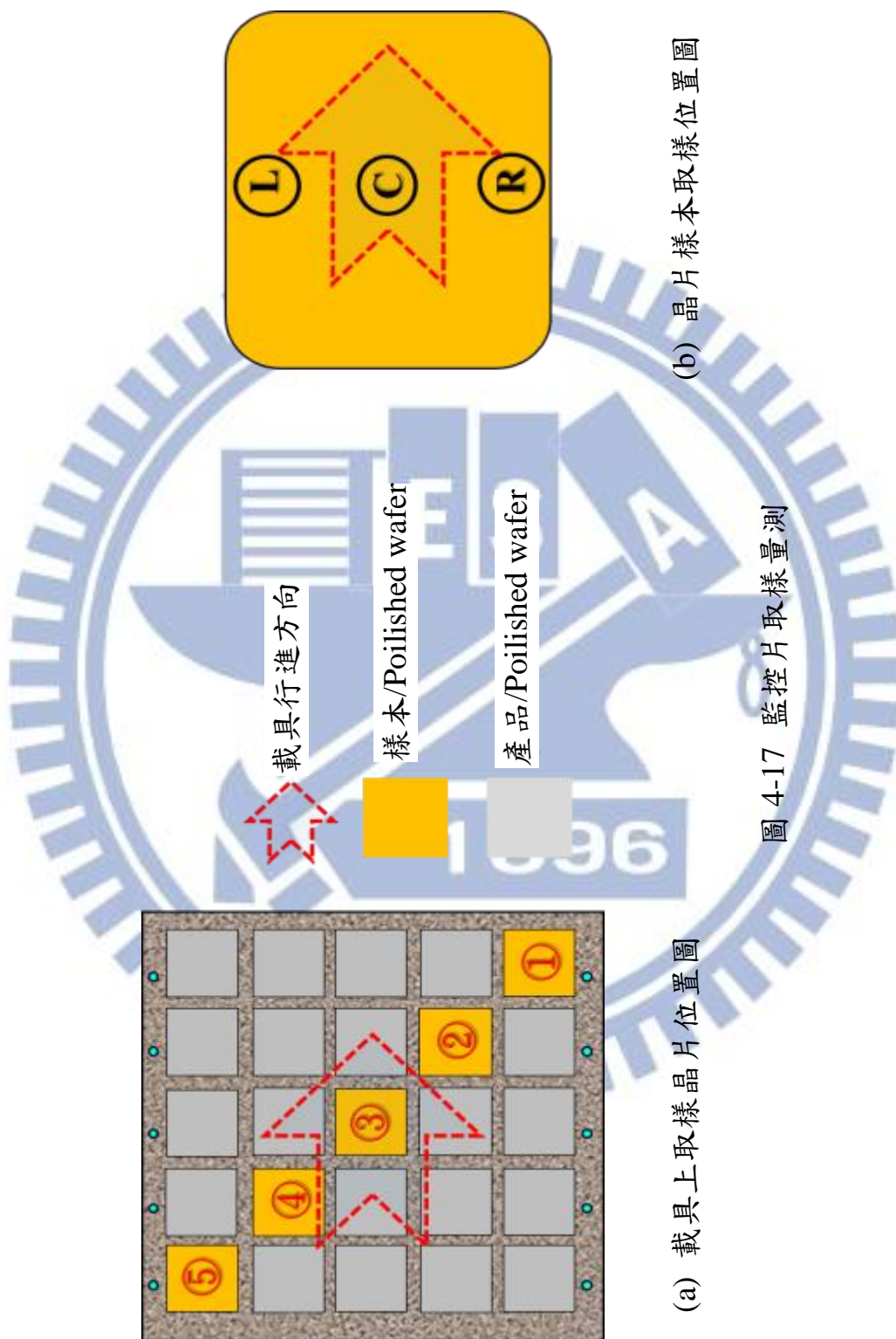


圖 4-16 載盤電池片顏色差異現況



4.2.1 樣本準備動作

為了避免多晶矽材料結構或其他因素干擾，達到 SiN_x 薄膜質量和特性的精確分析，我們選擇了以 6 "單晶矽晶圓(需加工裁切成 5 "的太陽能尺寸。如圖 4-18，始能置放於 PECVD 的 CFC 載具上。)的已拋光處理片來做為薄膜沉積基板。經拋光處理與研磨處理可提供更精確的沉積平面。反之，如果單純地在非拋光的矽基板晶片上進行薄膜沉積動作，因應用來測量氮化矽 SiN_x 薄膜的紅外光譜。可能會因此導致錯誤的測量判別，嚴重影響實驗的分析與可靠性。

本實驗採用 P-type 矽(100)晶片，規格如表 4-1，將晶片切割後，再以下列步驟進行基板清洗

- (1) 切割 6 "晶圓片成 5 " 125×125 mm，符合 PECVD 載盤設計。(圖 4-19)
- (2) 將 5 "的(100)切割後晶片置入丙酮(Acetone)內，配合超音波震盪清洗 10 分鐘。

此目的為去除晶片表面的雜質

- (3) 接著將溶液置換成甲醇，同樣配合超音波震盪清洗 10 分鐘。

此目的為去除晶片表面的殘留丙酮。

- (4) 下一步，置於去離子水中，以超音波振洗 10 min。

此目的為去除殘留之有機溶劑

- (5) 置入 20 %之稀釋 HF 溶液中 5 min。

此目的去除矽晶片表面的氧化物。避免 SiO_2 薄膜影響後續的分析

- (6) 置於去離子水中 5 min 以去除殘留之 HF
- (7) 以氮氣槍吹乾晶片，去除水氣
- (8) 置入真空腔體中改變各個參數以沉積光學抗反射薄膜。
- (9) 最後再測量薄膜之厚度、 n & k 、反射率。

Silicon Wafer Specification	
Orientation	(100)
Type	P
Diameter	6 inch
Thickness	400um
Resistivity	10~20 Ω .cm
Verify dimension	125 *125 mm

表 4-1 監控片規格表

除此之外對於樣品也請務必小心保管，確保樣品在 SiN_x 沉積前後的表面不受外因素干擾造成損傷，儘可能降低不必要得干擾，避免影響實驗結果分析準確性。

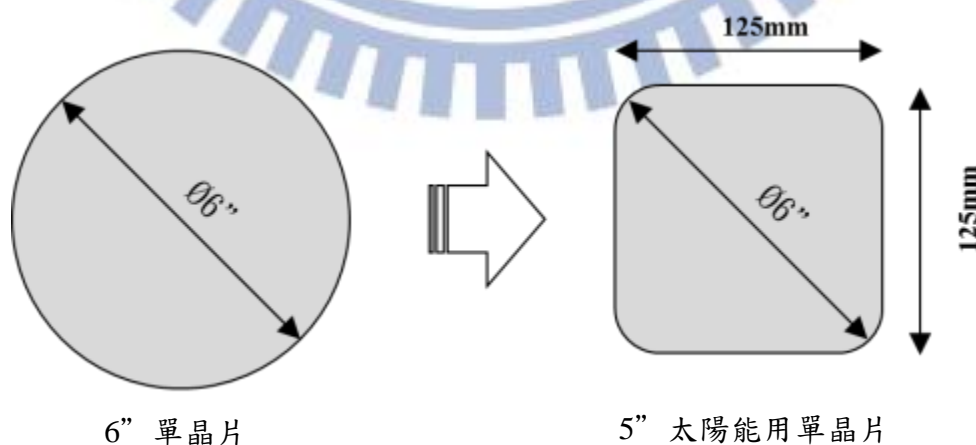


圖 4-18 5"電池矽晶片尺寸

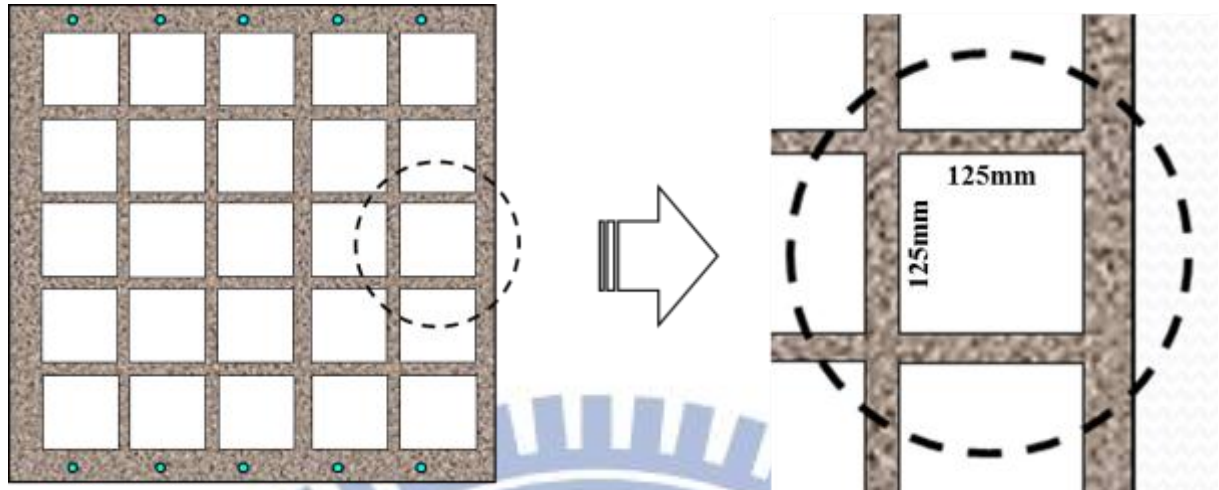


圖 4-19 內炭式載具外觀

4.2.2 氮化矽薄膜沉積實驗設計方向

本實驗以 Roth & Rou SINA L In-Line 式 PECVD 來做為沉積生成 SiN_x 薄膜機台，此機台為模組化機台，藉由三個腔體所組成分別為製程腔體、載入腔體與卸載腔體，其腔體間分別藉由閘閥(Gate valve)分隔開。如圖 4-20 所示，其製程腔體功能可細分為三部分，其中加熱升溫區域主要是提供矽晶片與載具能預先達到製程溫度，避免因為載具與矽晶片溫度影響干擾製程沉積溫度。再來是沉積區域，主要是提供 4 組頻率為 2.45GHz 的線性電漿源(In-line plasma)，用來激發 SiH_4 與 NH_3 的反應氣體，薄膜沉積就在此區域生成。最後就是冷卻區，其功能就是要來讓即將離開製程腔體的載具與矽晶片能夠在保證的相對低溫狀態。至於載具的傳輸方式是透過與帶有冷卻迴路的滾軸接觸磨擦帶動下，來確保載具傳送的確實性。

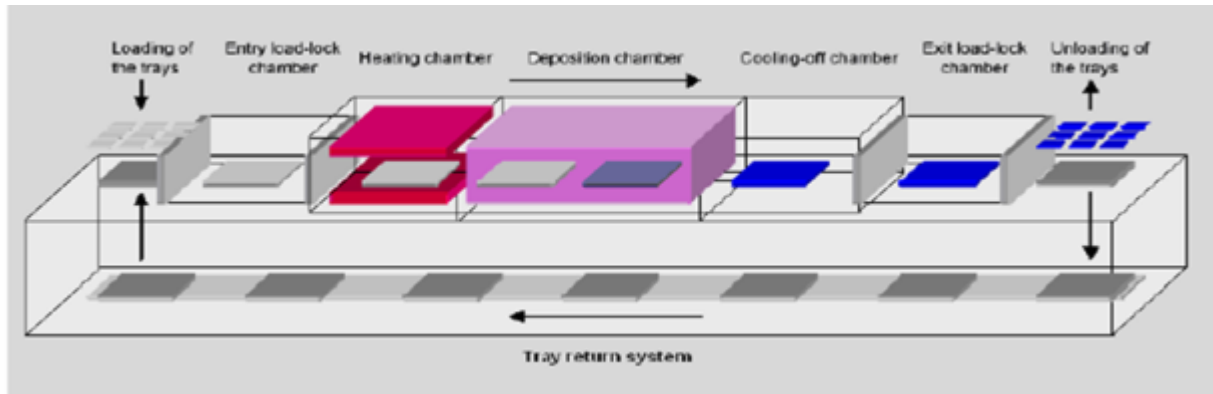


圖 4-20 典型太陽能電池片 In-line 式 PECVD 機台[5]

資料來源: Roth & Rou AG “SINA Process Training”

此機型是利用 Edwards EH4200/GV600 作為主要控制提供各腔室的堆疊式高壓抽氣泵，同時藉由氣體流量與抽氣泵速度的控制過程來達到理想中的壓力控制。在這個系統中的沉積速率(Deposition rate)取決於各參數控制變化，大概範圍為 80~100 um 之間變化。

PECVD 主要利用電漿來提高增強沉積時所需的能量，提高整體反應能量，所以在沉積時所需的熱能或溫度相較其他方法低，低溫的沉積可減低結晶時的損傷並降低熱預算(Thermal budget)。將矽晶片置於控制在 0.2~0.3 mbar 低壓腔體環境內，伴隨通入適量的反應氣體 SiH_4 和 NH_3 ，沉積反應溫度則維持在 350~420°C 範圍內。緊接著利用頻率 2.45 GHz 的線性 MW (Microwave) 當作為電漿源，藉由以石英外套管與內部的銅導管，同時應用一組永久磁鐵限制電漿電子範圍。間接將電漿源引導入反應室內(圖 4-21)。經過一連串化學反應和等離子體反應後，最終在矽基材樣品表面形成固態

SiN_x:H 薄膜。[50]

其主要過程反應式如下：



其 SiN_x:H 薄膜是作為一個良好的表面鈍化($S_{\text{eff}} < 30 \text{ cm/s}$)減少重組損失的發射器。此外，含富氫的 SiN_x:H 薄膜沉積後的退火處理改善多晶矽本體鈍化(Bulk passivation)效果。[19,47] PECVD 製程中的，RF 的頻率與功率、電極之排列與間距，作用的時間、作用時的溫度與總氣壓、作用氣體的流量及其成份比例，等等因素都會決定抗反射層鍍膜的結果。而這結果就決定鍍膜的組成、氮/矽比例、氫含量、折射係數、密度、介電常數、電阻、介電強度、能隙和應力。基於以工廠生產變數影響最輕微前提下，除本試驗 PECVD 以外的製程參數條件皆維持不變，僅就 PECVD 抗反射薄膜沉積機制分別選擇以不同反應壓力、沉積溫度、反應氣體流量，SiH₄ 流量下以及射頻功率條件下，分別找出對 SiN_x:H 薄膜厚度 d 均勻度最佳化同時有能對折射率 n 有最小的影響。

同時也針對色差特色與載具框架狀相符，所以實驗中也會特別變更載具設計來觀察是否能夠達到改善電池片顏色。接著再藉著投以工廠大量的產品數量來觀察對於後續的太陽能電池相關電性的影響。在此實驗研究之前，我們會先行針對沉積薄膜顏色與光學特性進行討論，之後再進一步透過進行 PECVD 沉積機制實驗(表 4-2)來研究與討論抗反射薄膜顏色對於光

電轉換效率的影響。

表 4-2 氮化矽抗反射薄膜沉積條件

反應壓力(mbar)	氣體流量(sccm)	功率(W)	流量比 (NH ₃ /SiH ₄)	溫度(°C)
0.19	1800	2400/2400	2.50	360
0.22	2000	2600/2600	3.00	380
<u>0.25</u>	2200	<u>2800/2800</u>	<u>3.50</u>	<u>400</u>
0.28	<u>2400</u>	3000/3000	4.00	420
0.31	2600	3200/3200	4.50	440

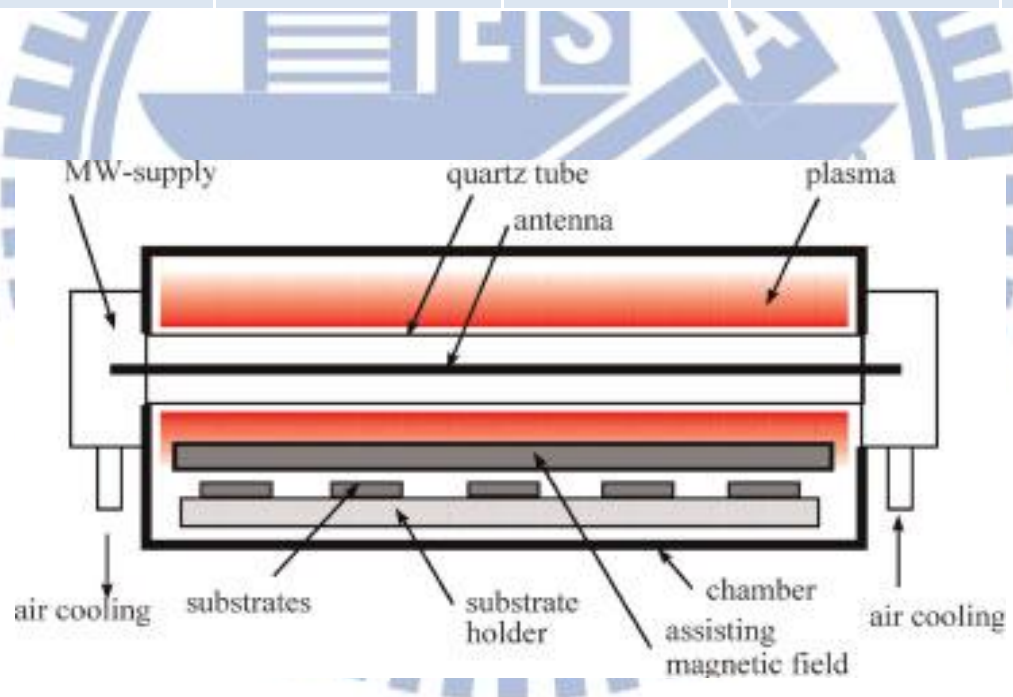


圖 4-21 典型太陽能電池片 PECVD 腔體示意圖[5]

資料來源: Roth & Rou AG SINA Process Training”

4.3 光學量測設備 Optical measurement

4.3.1 橢圓儀(Ellipsometer) / SE400 量測[51,52]

1890 年代德國物理學家 Drude 利用兩道偏振方向互相垂直的光來量測薄膜的厚度，此為橢圓偏光儀量測最早的基本概念，橢圓偏光術是一種非接觸式、非破壞性、以光學技術量測薄膜表面特性的方法。其原理運用光在兩層薄膜界面間或薄膜中發生的現象及其特性的一種光學方法，(圖 4-22) 利用偏振光束在反射或穿透時出現的偏振轉換，得到兩獨立的數據 Ψ 與 Δ ，稱之為橢圓參數，再經由物理模型，計算求得折射係數 n 、吸收係數 k 值及膜厚 t 。

橢圓偏光儀並非直接測量樣品的物理參數，必須藉由一模型來描述樣品的物理性質，分別利用數值分析求得實際上樣品的物理參數。因此，數值分析方法也亦決定橢圓偏光儀量測的準確性及應用。主要量測不同偏振態下改變量的比例，而不直接利用量測光的絕對強度，因此增加了量測的精確度。對於單純的結構，尚可以等比級數的公式加以計算，當考慮多層膜結構交互作用時，就必須利用電腦程式計算穿透係數及反射係數。

本實驗利用一種非接觸式、非破壞性、以光學技術量測薄膜表面特性的里華 SE400 型號全光譜橢圓儀(Spectroscopic ellipsometer) 儀量測薄膜的折射率和消光係數。(圖 4-23)

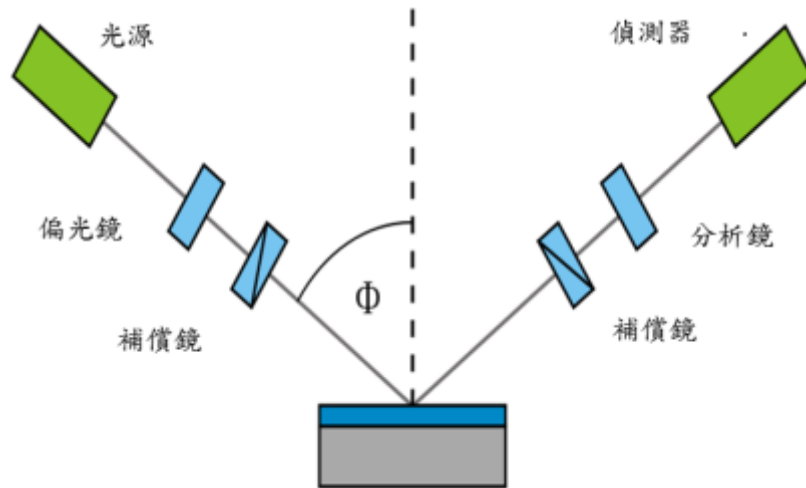


圖 4-22 橢圓偏振實驗之裝置原理示意圖[51]

資料來源: <http://www.itrc.narl.org.tw/>



圖 4-23 里華全光譜橢圓儀 (Spectroscopic Ellipsometer)

4.3.2 Spectrometer system [53]

在此採用 UV/VIS 光譜儀系統 Lambda 45 UV WinLab 測量 SiN_x 薄膜的

反射係數和透射的。此儀器的光源路徑的示意在圖 4-24。使用的燈源分別為氘氣燈 (Deuterium)與鹵素燈(Halogen)，分別適用於短波長頻段與長波長頻段部分。

將兩種頻段光源經過混合後，混合光束路徑會通過濾光輪和入射狹縫。最後透過光柵（單色器）將具有不同波長的光譜分開使用。儀器使用上當進行穿透射率量測時是利用透明玻璃校正片來進行儀器校準，(以此作為 100%的穿透率的量測基準)。當使用反射量測時則是利用全反射鏡片來作為校正。

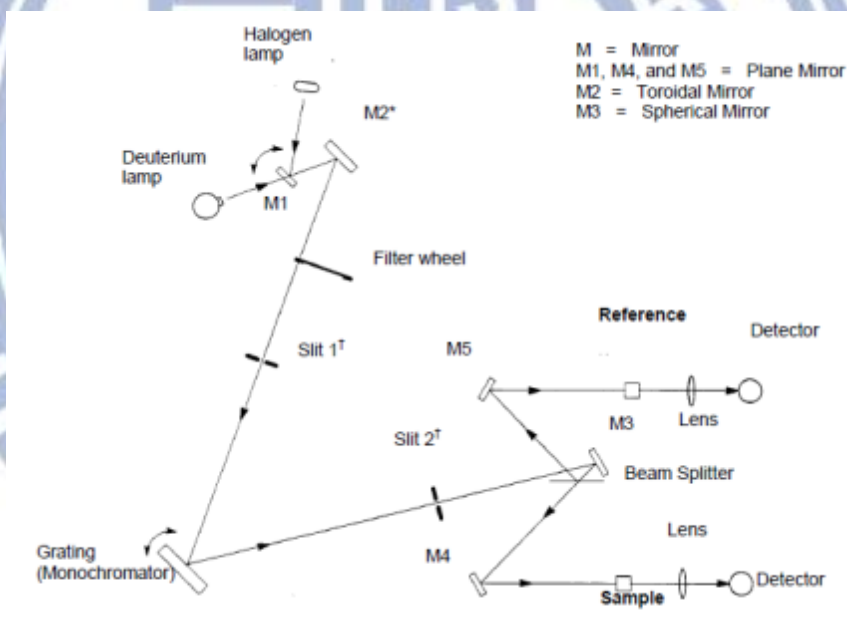


圖 4-24 Lambda 25, 35, 45 光學路徑 [53]

資料來源: <http://www2.fisica.unlp.edu.ar/>

4.3.3 ICOS Photovoltaic Inspection [54]

光學量測儀器 ICOS PV1-6 Inspection (Blue eye : Color measurement)是目前業界最普遍的量測器材(圖 4-25)。量化 PECVD 完成後的 SiN_x 抗反射

層薄膜顏色及薄膜厚度，同時利用顏色灰階值來量化 SiN_x 薄膜塗層的顏色，並提供計算比對抗反射薄膜層的厚度的變化。

光學量測儀器利用 RGB 紅光、綠光和藍光來提供光學室內的照明，經由 14 Mega 像素的鏡頭取，觀察到抗反射氮化矽薄膜的厚度變化(顏色變化)和表面缺陷。當然計算部分的灰階值和 SiN_x 層的塗佈厚度之間的相關性，必需先知道校正片的塗膜層厚度。這也是本儀器所用來校正的方法。



(a) ICOS PVI-6 光學檢驗設備儀器 (b) 4 Side RGB LED 照明光學室

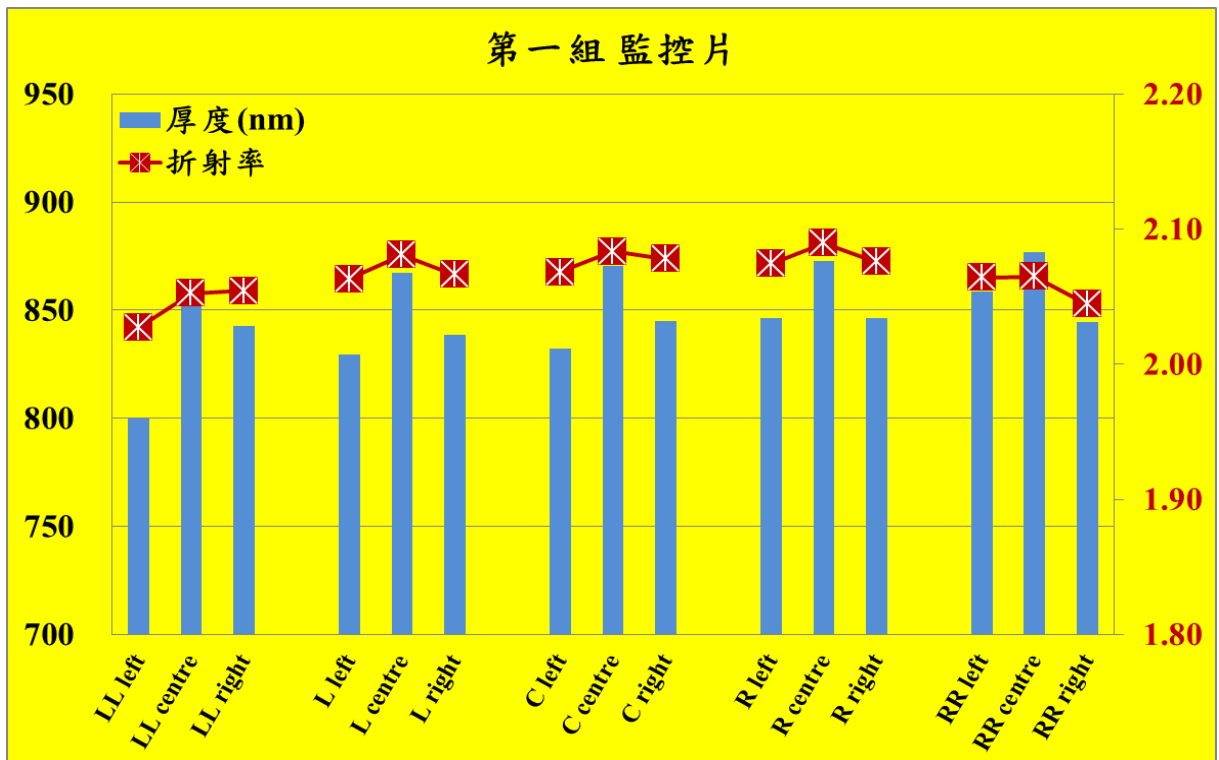
圖 4-25 ICOS 系統架構[54]

資料來源: ICOS Photovoltaic Inspection- Operator Manual

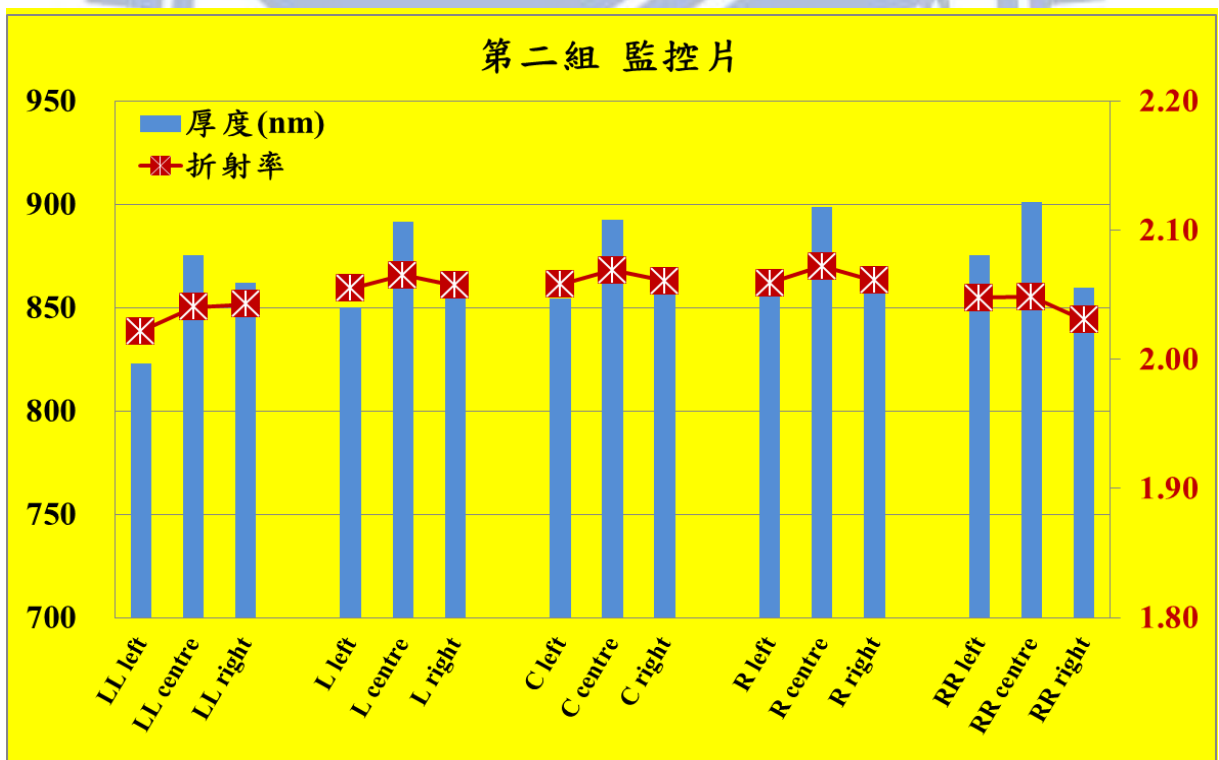
第五章、實驗結果與分析

5.1 實際沉積薄膜顏色與光學特性分析

以 4 組樣本數量共 20 片拋光矽晶片，進行氮化矽顏色異常薄膜特性分析與異常重現性確認。分析結果由圖 5-1 可個別看出每組樣本中個別載具位置其監控晶片中心位置膜厚相對高，周圍顏色異常部分則呈現為偏薄趨勢。這現象則無關載盤上晶片排列擺放位置。(圖 4-16)而折射率部分相對也呈現中高外緣偏低現象趨勢但並沒有特別明顯變化，差異性還不至於太大。上述兩點說明了，晶片外觀上的顏色差異主要是由於晶片上所沉積薄膜本身存在著不同厚度所展現。這一點與第 3-3 章節文獻資料不謀而合。(圖 3-3)同時間，在圖 5-2 上亦可觀察到，4 組樣本各別平均下的薄膜特性相差不遠，間接證明異常現象是經常性存在且沉積薄膜性質也同樣具有穩定性。

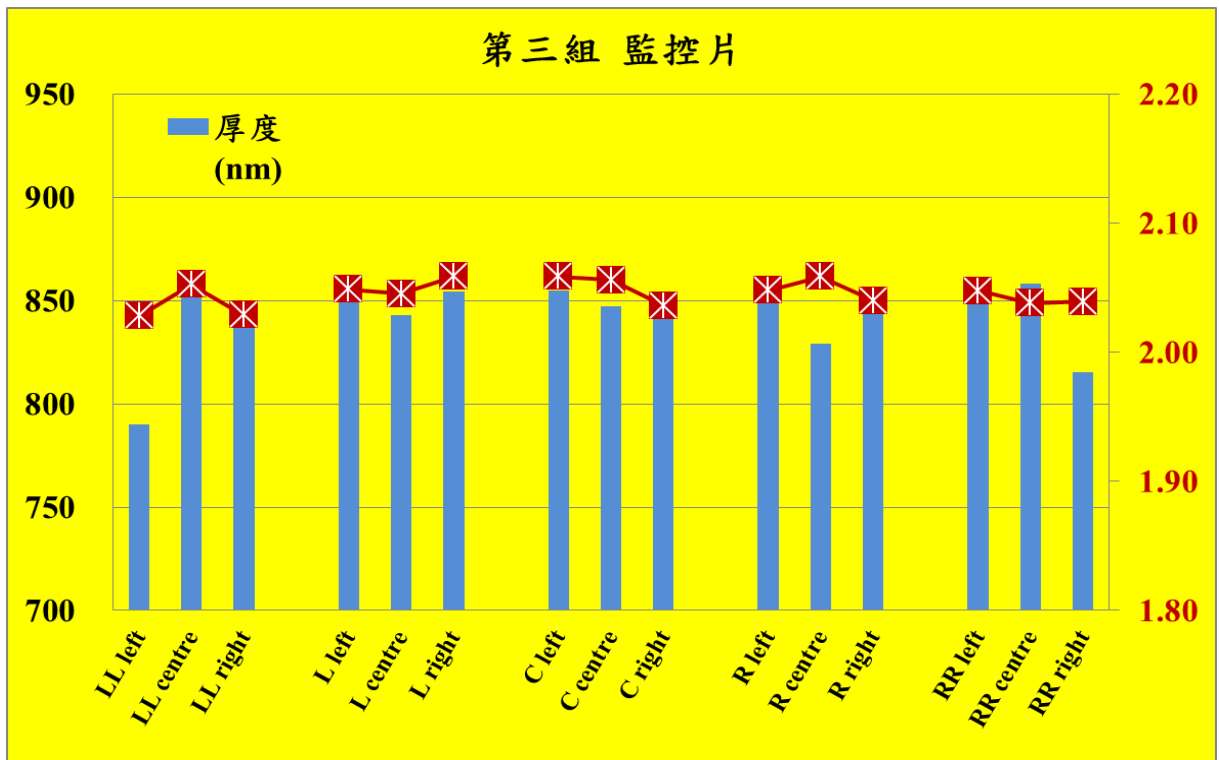


(a)

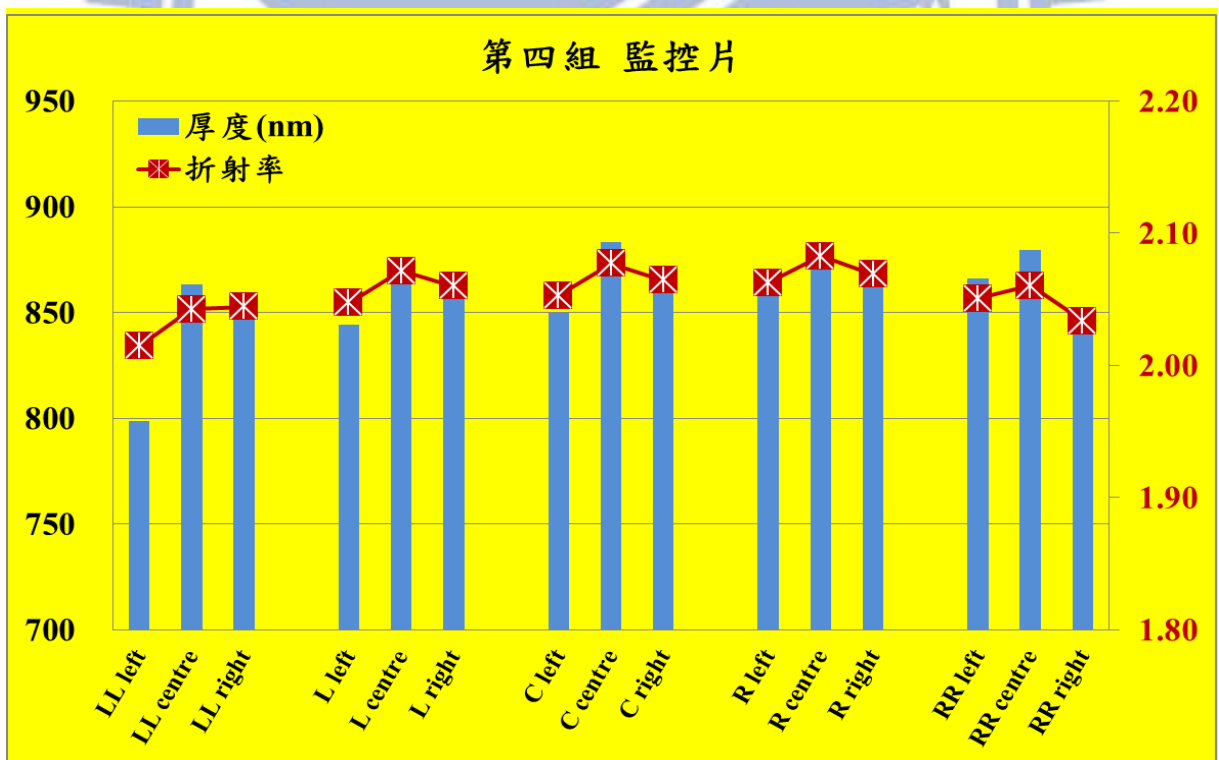


(b)

圖 5-1 各組監控片薄膜光學性質表現分析 (a) & (b)



(c)



(d)

圖 5-1 各組監控片薄膜光學性質表現分析 (c) & (d)

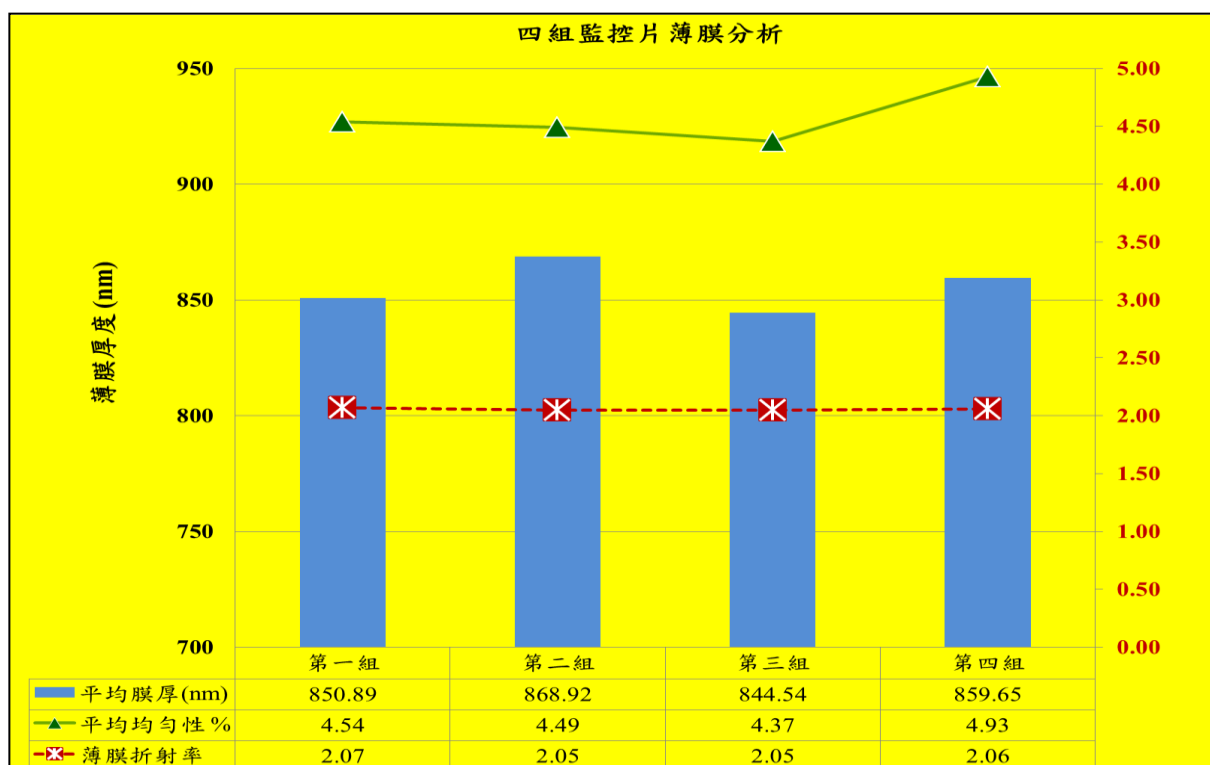


圖 5-2 監控片光學性質分析重現性

接下來針對不同抗反射薄膜厚度以不同 IV 量測參數基準(不同薄膜厚度的 Reference cell 校正)下的光電轉換效益表現。光學薄膜厚度對於光電轉換效益量測結果，可藉由圖 5-3 明顯觀察到，當被測電池片上的抗反射薄膜厚度與 IV 量測參數基準_薄膜厚度越遠時，其光電轉換效益會有失真的現象發存在。以 $d = 750 \text{ nm}$ 條件下，各別以 IV_A800 (使用校正片的膜厚為 800 nm ;其他 IV 量測參數同理之)、IV_A900 與 IV_A1075 進行量測，結果下來，可觀察到當校正片膜厚高於被測物膜厚情況下，其光電轉換效益會比實際效益低。反之，其光電效益則被高估，如 $d = 950 \text{ nm}$ 條件下獲悉 IV_A800 現象。(圖 5-3)實際的個別薄膜厚度下分析光電轉換量測效益結果可參考表 5-1 中的補償符號方向。根據此分析結果，更能證明精確地控

制抗反射層薄膜厚度的重要性，同時間也能解釋說明實際工廠在有色差存在的電池片操作上，常有測量誤差的發生。這一點更證明了，在更精準的薄膜厚度控制下，是避免光電轉換效益量測誤差與提高整體光電轉換效益使用上的精確性。

表 5-1 不同 IV 量測參數基準下光電轉換效益結果。

注：↑ 符號為補償趨勢

IV 量測參數	薄膜厚度 d (nm)				
	d = 750	d = 850	d = 950	d = 1050	d = 1150
IV_A800	15.13%	15.21%	15.51% ↓	15.64% ↓	15.66% ↓
IV_A900	15.03% ↑	15.12% ↑	15.38%	15.52% ↓	15.55% ↓
IV_A1075	14.56% ↑	14.62% ↑	14.56% ↑	15.04%	15.06%

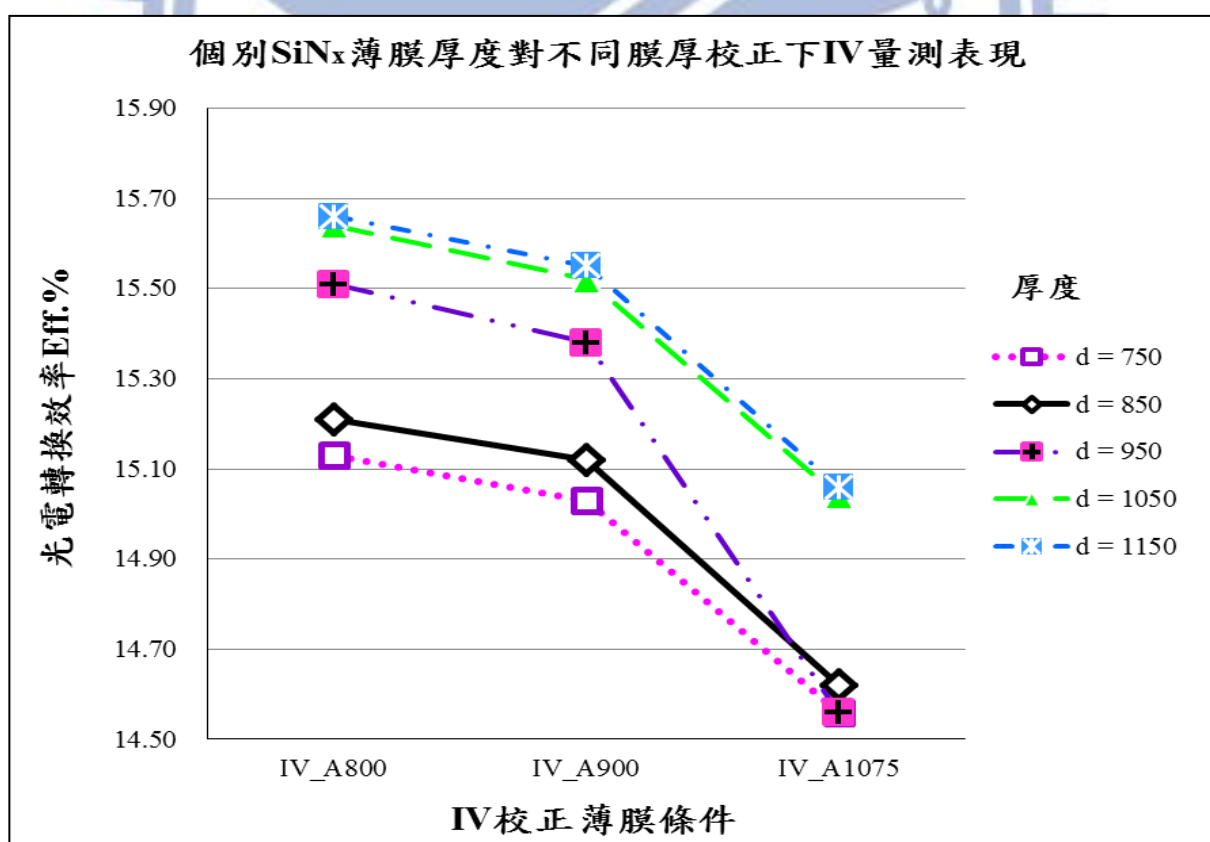


圖 5-3 抗反射層薄膜厚度對光電效率量測之影響

5.2 In-line PECVD 沉積機制實驗影響

PECVD 沉積 SiN_x 薄膜條件分別有控制壓力、整體氣體流量，氣體比例，以及腔體加熱器的溫度。因此以 In-line PECVD 進行成長 SiN_x 薄膜前，這一點是必須要知道的。如此才能使實驗更加流暢。沉積薄膜實驗結果先以橢圓儀與光譜儀進行量測。待執行大量排入產線驗證時，可再進一步利用 PVI-6 來作為 on-line 的結果量測。此次實驗標準 PECVD 氮化矽薄膜沉積製程參數如下：(表 5-2)

表 5-2 標準 PECVD 氮化矽薄膜沉積製成參數

氣體 總流量	氣體流量比 (NH_3/SiH_4)	NH_3 流量	SiH_4 流量	反應 壓力	M/W 功率	反應 溫度
2400 sccm	3.5	1867 sccm	533 sccm	0.25 mbar	2800 W/2800 W	400°C

5.2.1 反應壓力

PECVD 反應腔室內的反應壓力強度攸關電漿的電漿放電穩定性，這一點關乎著沉積薄膜的均勻性。氣體反應壓力實驗裡，其它 PECVD 製程部分參數分別為：M/W 功率 2800 W；反應氣體總流量 2400 sccm；反應氣體比率 3.5(即 NH_3 流量 1867 sccm， SiH_4 流量為 533 sccm)；溫度方面則是 400 °C。其實驗結果如圖 5-4 所示。根據圖示反應腔體壓力對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響可看出來，壓力變化對其 SiN_x 薄膜厚度沉積速率影響呈現為遞減現象，[55]伴隨壓力由 0.19 mbar 增加至 0.31 mbar，沉積厚度則由

978.9 nm 減少為 820.2 nm。也就是說，沉積速率由 10.88 nm/sec 下降至 9.11 nm/sec。這是因為當反應氣體濃度多到一定程度時會增提高各種異相反應機會與提高氣相反應機率，導致沉積速率降低。[56]

但對於沉積的均勻性方面，則因為反應壓力增大，氣體分子間的平均自由徑減少情況下，所以並沒有明顯的改善成效如圖 5-4。至於對於薄膜的折射率來說，如圖 5-5 反應腔體壓力對抗反射層薄膜厚度與光學特性反射率之影響所示，反射率同樣地會隨著反應壓力增加的變化微幅上升，整體變化 $n = 2.0234 \sim 2.092$ 。

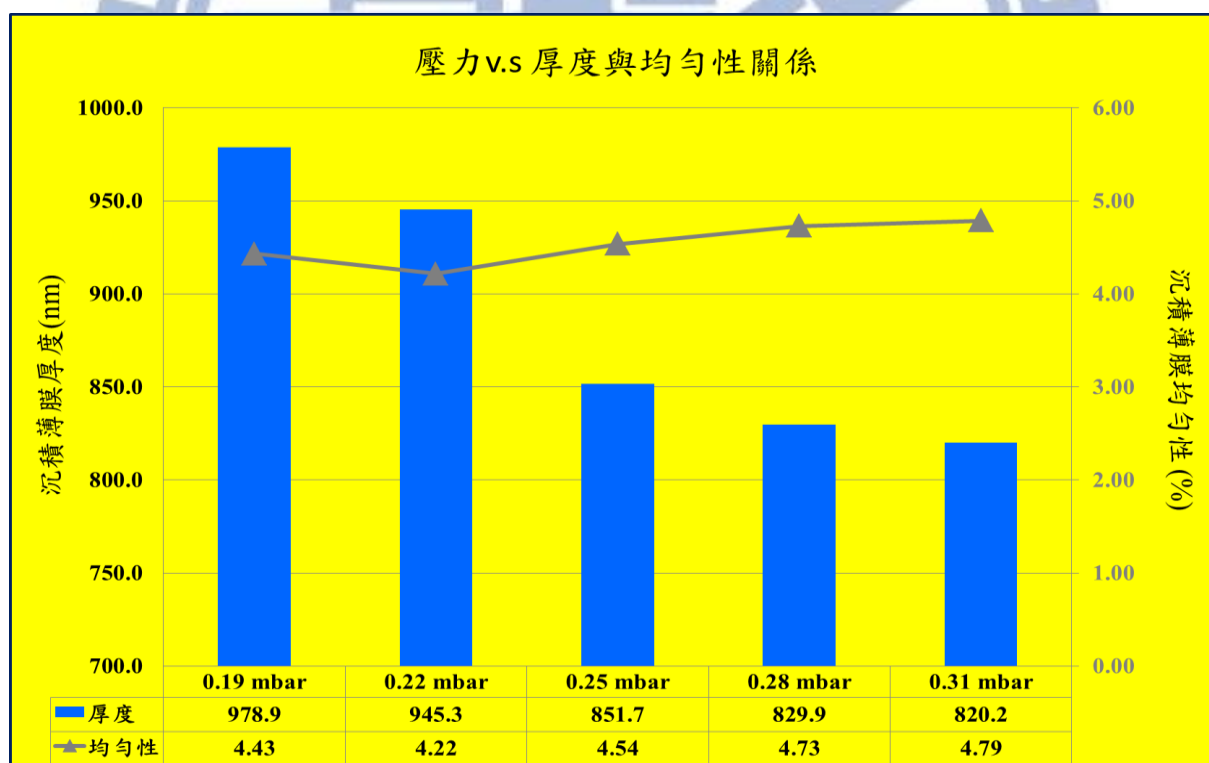


圖 5-4 反應腔體壓力對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響

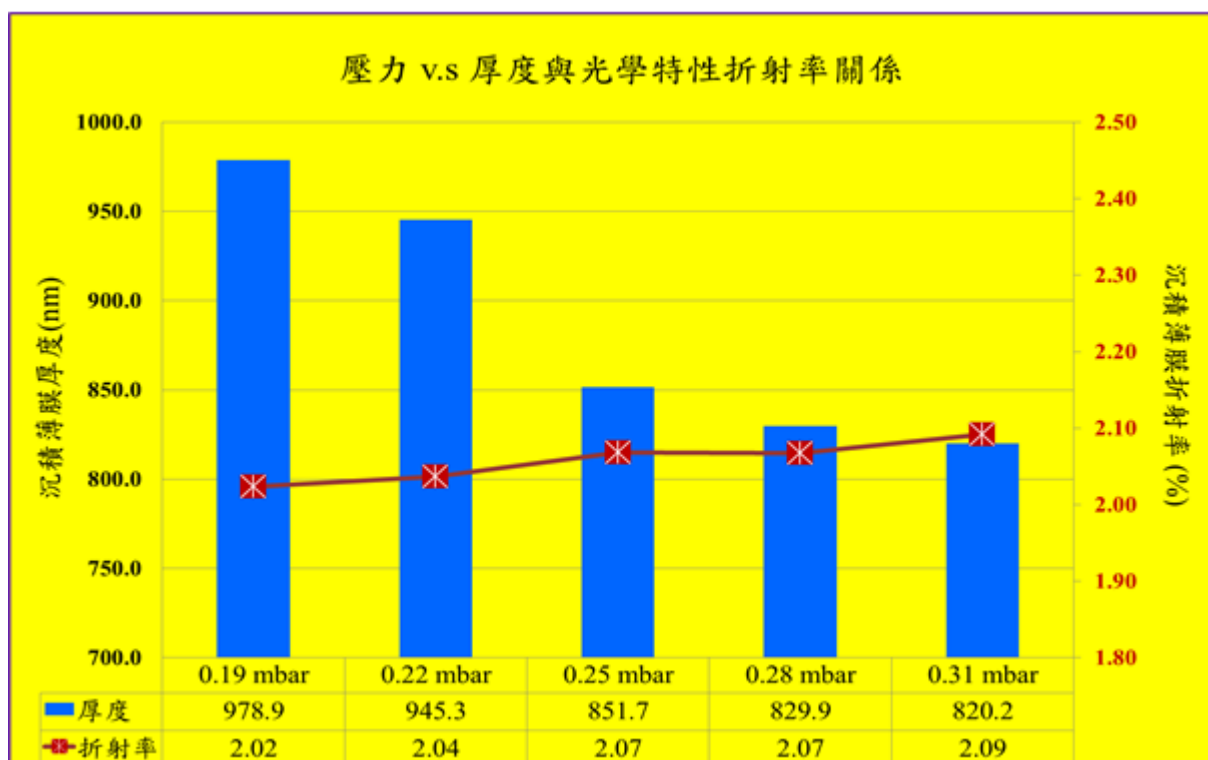


圖 5-5 反應腔體壓力對抗反射層薄膜厚度與光學特性反射率之影響

5.2.2 反應氣體總體流量

反應氣體總流量測試方面，需確保避免因反應過程中的氣體反應消耗而導致反應後段的沉積速率降低，因此通常會建議採取較大的反應氣體總流量。反應氣體總流量分別為 1800、2000、2200、2400、2500 sccm。其它反應參數如表 5-2。

實驗結果如圖 5-6 反應氣體總流量對抗反射層薄膜厚度與均勻性所示。總氣體流量增加時，會同時提升反應物濃度情況下，讓更大量的離子化氣體參與沉積反應，增加沉積速率。所以薄膜厚度會呈現上升趨勢。同

樣地，因為總氣體流量增加也增加氣體擾流的機會，反而造成沉積薄膜均勻性更差。[11]

另外在實驗中的 NH_4 : SiH_4 比率 3.5 固定下，總氣體流量增加時，讓 SiH_4 的含量增加了，使得更多 Si 的自由基參與沉積反應，而增加了沉積膜中的 Si 比例。如此一來，反而提高薄膜的折射率。因此提高整體的反應氣體流量條件下，並沒有達成沉積薄膜均勻性的改善但提升了折射率甚至於高達 2.139。這樣的反射率變動顯然已太大超出建議值[5,19]。

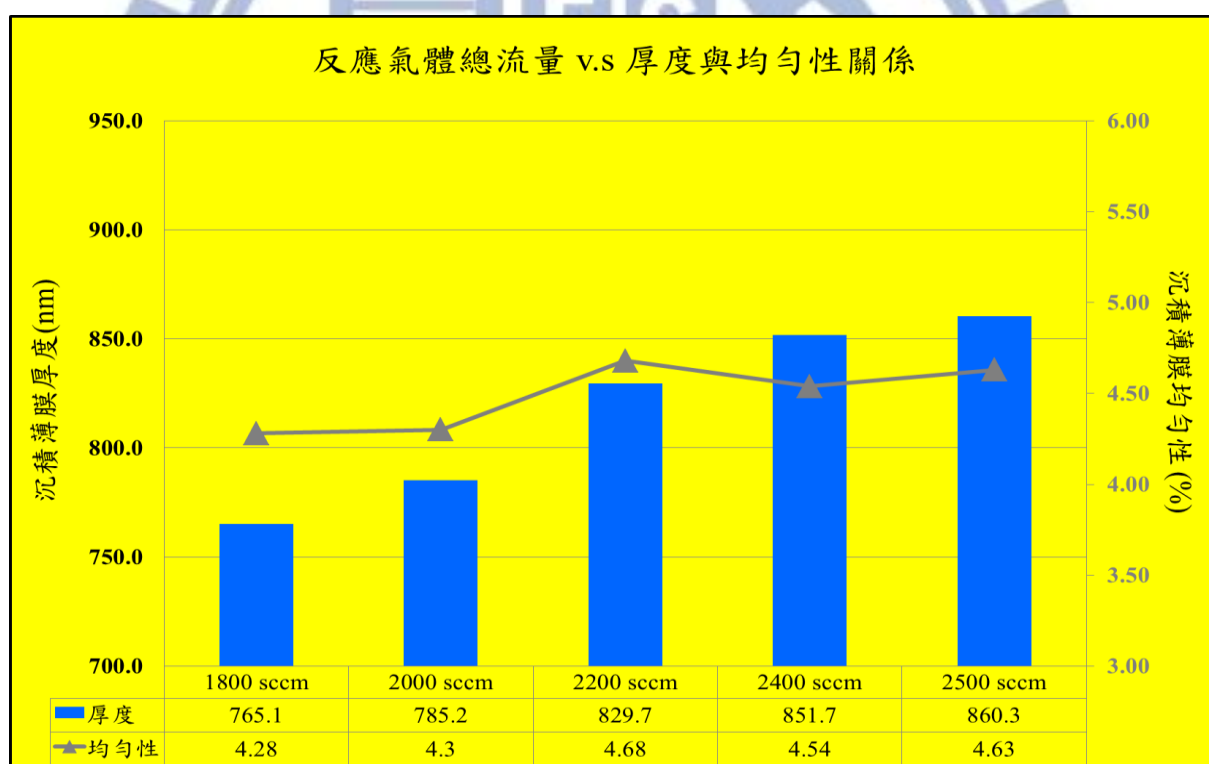


圖 5-6 反應氣體總流量對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響

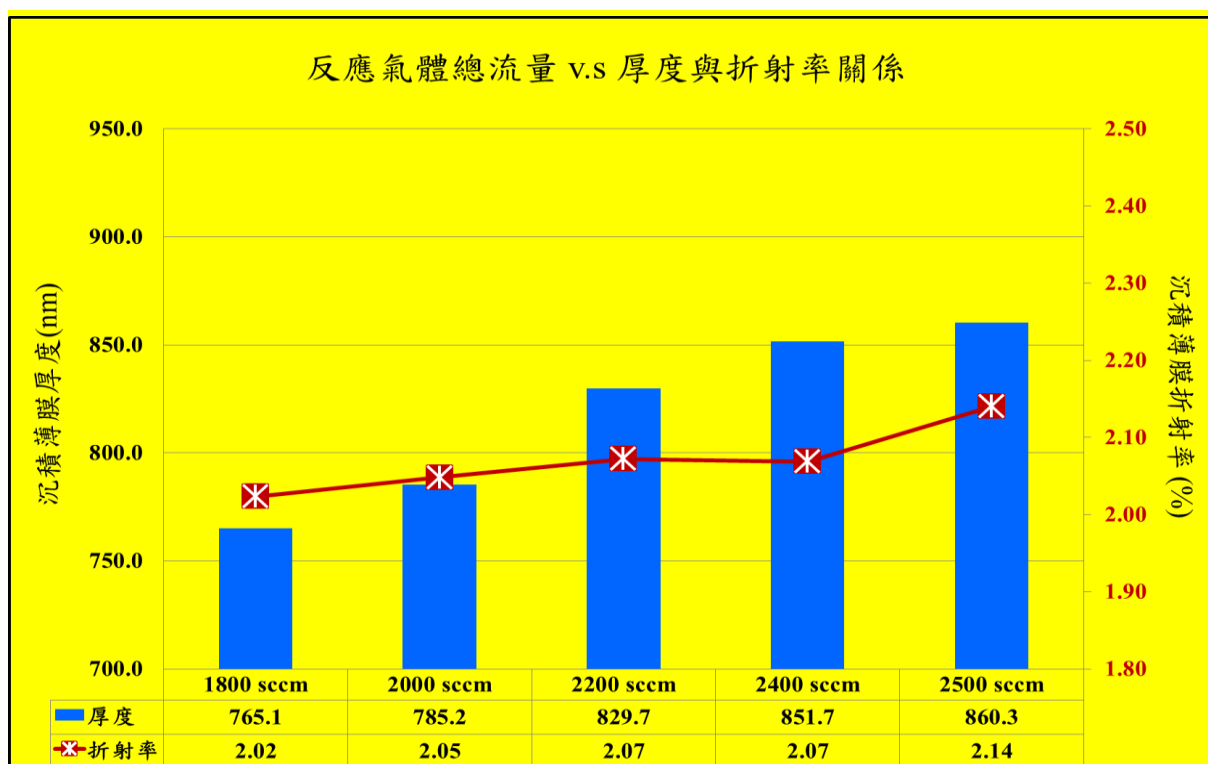


圖 5-7 反應氣體總流量對抗反射層薄膜厚度與光學特性反射率之影響

5.2.3 反應射頻功率

為確保工業量產的重現性與穩定性，很少會針對使用中的反應功率來做變化。此實驗反應功率分別為 2400 / 2600 / 2800 / 3000 / 3200 W，其它反應參數如表 5-2。

圖 5-8 反應功率對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響中可以明顯看出沉積薄膜的厚度與功率的關係，當射頻功率越高時同樣增加沉積薄膜厚度，換句話說，加速提升了薄膜沉積速率。當功率偏低時，由於反應製程氣體電漿離子化不足，造成薄膜的生長速度緩慢且形成的抗反射薄膜較稀疏、抗腐蝕性低。但隨著功率的提升增強下，增加了氣體離子化與自由基

的數量，會讓薄膜生成速率變快。但當功率持續升高至 3000 W 因為在 SiH_4 含量有限情況下，被消耗殆盡而導致此時的沉積薄膜厚度並沒有明顯增加，此外功率太高下，離子轟擊作用能力也會跟著提升，反而讓薄膜結構更為鬆散，抗腐蝕性能力也變差。如果功率過大，也會影響到氮化矽薄膜層的鈍化效果、降低鈍化性能，最後會致使開路電壓 V_{oc} 與光電轉換效率 η 下降。[19] 因此對功率進行變動並非明智之舉。

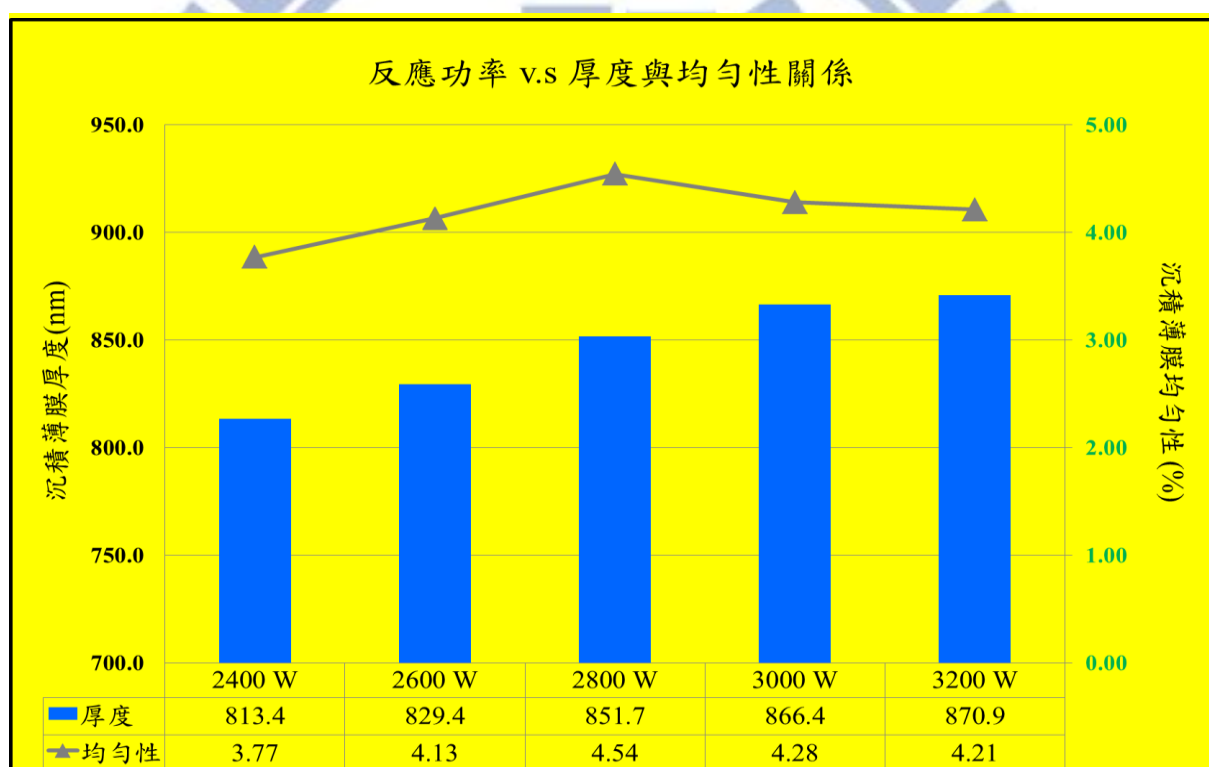


圖 5-8 反應功率對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響

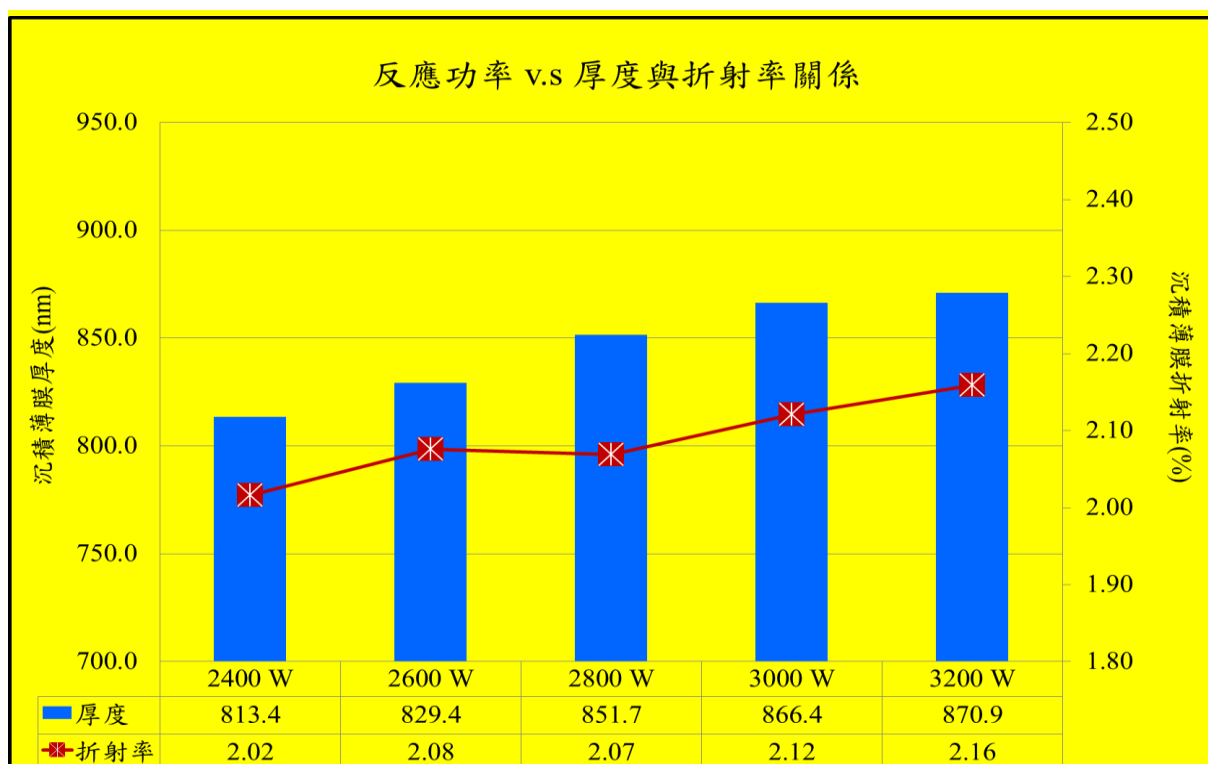


圖 5-9 反應功率對抗反射層薄膜厚度與光學特性反射率之影響

5.2.4 反應氣體流量比例

氣體流量比對於沉積速率與薄膜組成及性質均有重大的影響。其反應氣體總量比例分別為 2.5、3.0、3.5、4.0 與 4.5 其餘的製程參數如表 5-2。

由圖 5-10 反應氣體流量比例對沉積薄膜厚度與均勻性 中可以明顯看出，沉積薄膜厚度隨著氣體比例($\text{NH}_3:\text{SiH}_4$)增加時，其薄膜厚度越薄達 771.4 nm，這現象也再次說明了沉積速率反應受 SiH_4 的限制；逐漸增加氣體比例 ($\text{NH}_3:\text{SiH}_4$)情況下，反應氣體的 SiH_4 濃度則伴隨下降，基材表面上的 SiH_4 分子就降低，導致沉積速率的下滑。至於氣體比例在沉積薄膜的均勻性方面並沒有觀察到明顯的趨勢存在。同樣，對於折射率的影響而言，因為增

加氣體比例($\text{NH}_3 : \text{SiH}_4$)情況使得生成的 SiN_x 薄膜中的 Si / N 降低了，造成薄膜折射率也跟著降低。這一點可以說明圖 5-11 中的氣體比例與折射率關係。[5]除此外 Gas ratio 的變化同時，因為也會對於 V_{oc} 和 I_{sc} 有影響。[19]故為兼顧太陽能電池效能表現時，並不建議對 Gas ratio 這一參數做變動。

另外一個特別的現象，稍早在 6.2.2 章節中提到關於在固定的氣體比例 3.5 情況下，增加氣體總量的作法，同樣是藉由增加 SiH_4 含量，使得更多 Si 自由基參與沉積反應，而對折射率的產生上升的變化。當總氣體流量由 1800 sccm 增加至 2500 sccm 情況下，其折射率會由 2.02 攀升至 2.15。由此可見 Si / N 比例對於折射率的影響力。

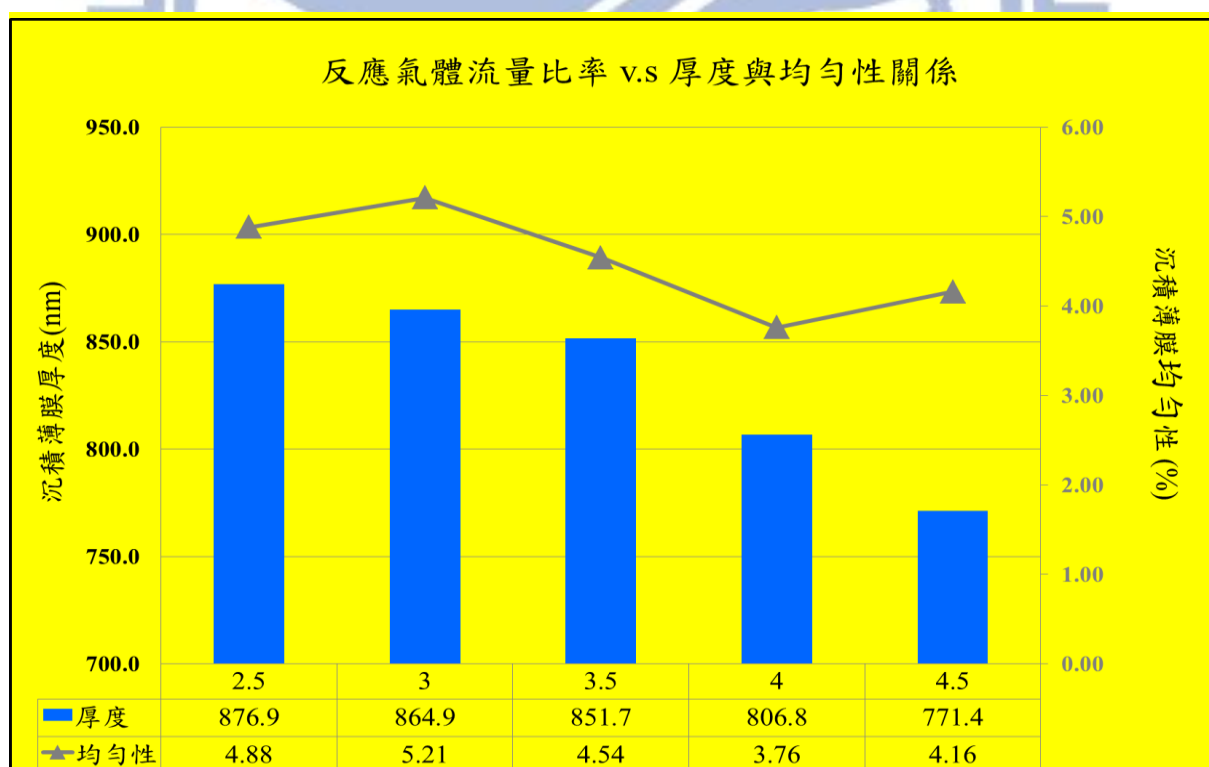


圖 5-10 反應氣體流量比率對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響

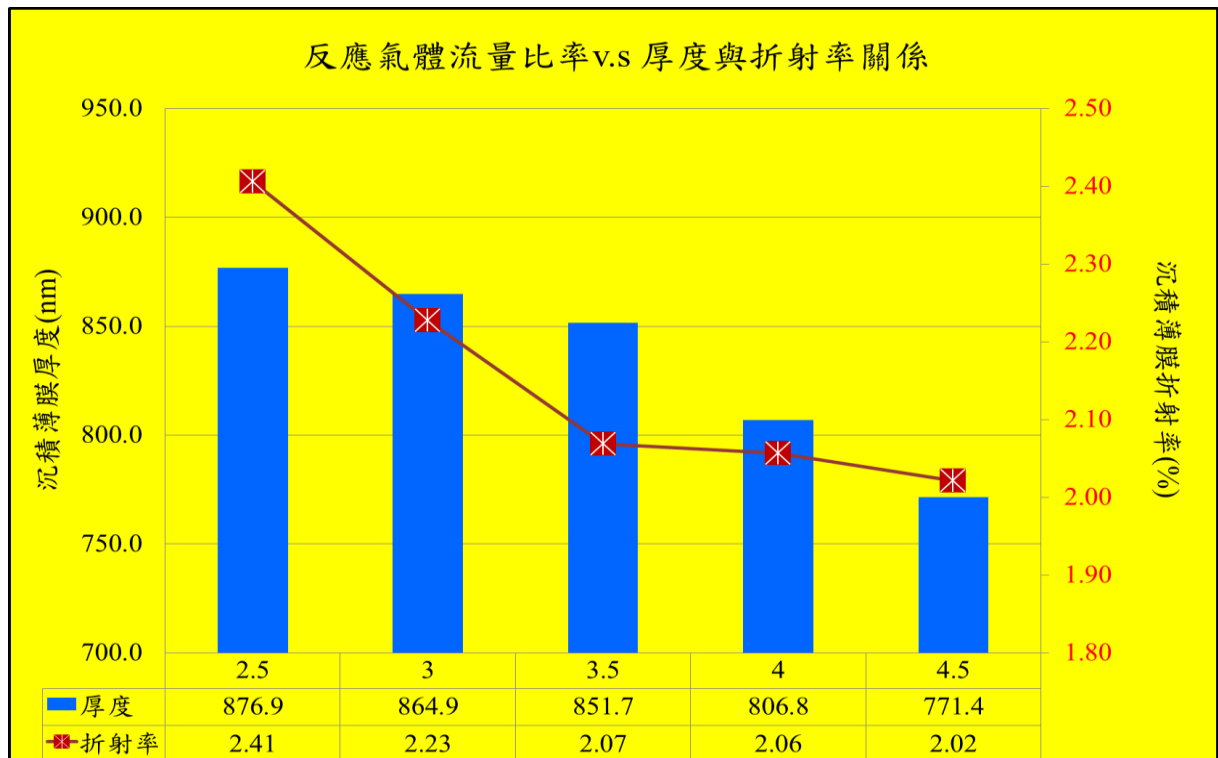


圖 5-11 反應氣體流量比率反射層薄膜厚度與光學特性反射率之影響

5.2.5 反應溫度

為了使薄膜反應生成物在到達基材表面後仍具有一定的表面遷移能力，最後在位能最低時可以生成聚集在基材上，所以對基材進行加溫提供反應能量。從圖 5-12 反應溫度對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響中可以明顯看出隨著反應溫度的增加，確實能夠增加氮化矽薄膜厚度，但溫度超過 420°C 後，薄膜厚度便有反轉變化趨勢。而且折射率方面變化不大介於 $n = 2.06$ 至 $n = 2.08$ 之間。這一點可從圖 5-13 中看出。

主要的原因是由於以 PECVD 法生長時，主要反應來自於受離子化的反應氣體，而氣體離子化程度主要是受射頻功率影響，沉積環境溫度對於氣

體離子化程度影響則相當有限。此次實驗溫度上升能夠提高表面原子的活性與原子的遷移率，增強載具表面反應，降低 Si / N 比例與薄膜氫含量，提升了薄膜的緻密性[57]，進一步使得薄膜厚度的減少，折射率增加。[58]至於均勻性上並沒有發現明顯的關聯性。

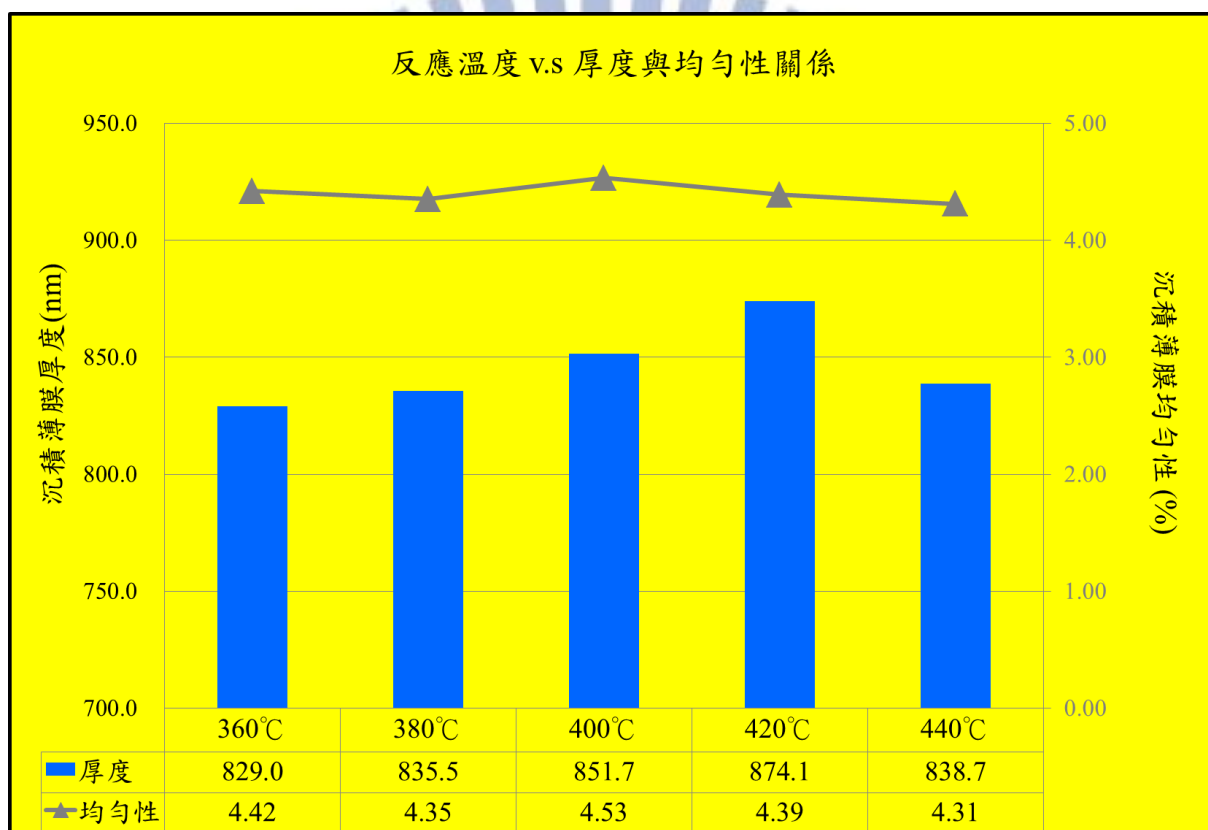


圖 5-12 反應溫度對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響

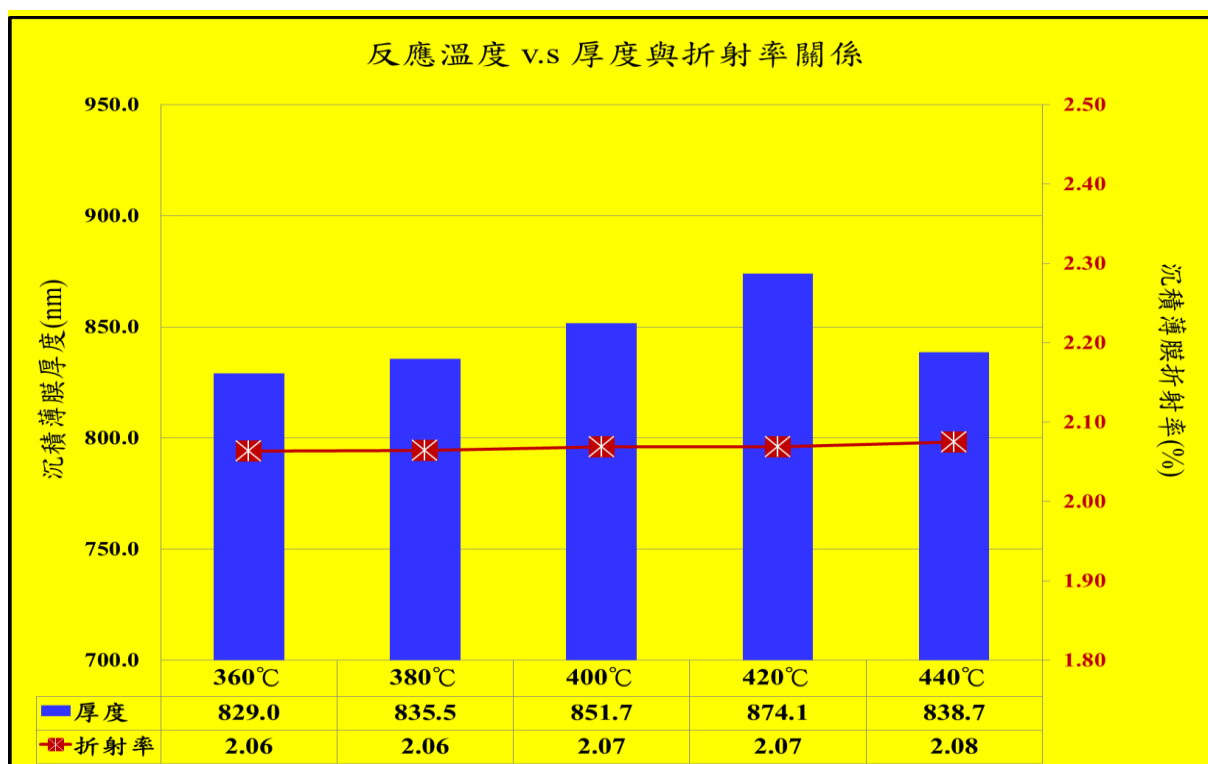


圖 5-13 反應溫度對抗反射層薄膜厚度與光學特性反射率之影響

5.2.6 載具方式對沉積薄膜厚度、均勻度與反射率變化

經過前述幾項實驗結果與文獻參考資料獲知，皆會對沉積膜厚特性及電池片電性產生影響變化。所以基於以上實驗結果與實際的電池片邊緣顏色分布現象，在此特別針對，唯一與電池片有直接接觸的載具來討論與進行實驗。因為傳動軸承部分在此高達 400°C 反應環境溫度，所以機台使用設計上需要有額外降溫功能來提供降溫保護機制，避免高溫環境下真空軸承受損，影響傳送機構功能。而載具則是直接與滾軸接觸利用磨擦力的作用下來達成傳送目的。也就是說，載具會因此而存在著所謂的熱損失的可能性。再者，配合自動化機構，載具採挖空設計，利用電池片四邊直接

置於載具上，下方呈裸空與載具沒有接觸(見圖 5-14)。因此我們懷疑載具與帶有冷卻保護系統滾軸的接觸方式，會造成反應溫度與載具溫度上些微差異。此現象亦或許形成電池片四邊緣溫度相對有差異存在，與實際的電池片邊緣發生呈現有顏色差異與沉積後度偏低相符合。

所以，接下來實驗先以支架架空電池片避免與載具接觸減少溫度差異的可能性(如圖 5-15)，其實驗進行製程參數皆同為 Standard (表 5-2)，實驗對照組分別為架空 Bin 1 與架空 Bin 2。藉此實驗觀察對於整體的電池片薄膜厚度、均勻度與反射率的影響。



圖 5-14 原載具設計示意

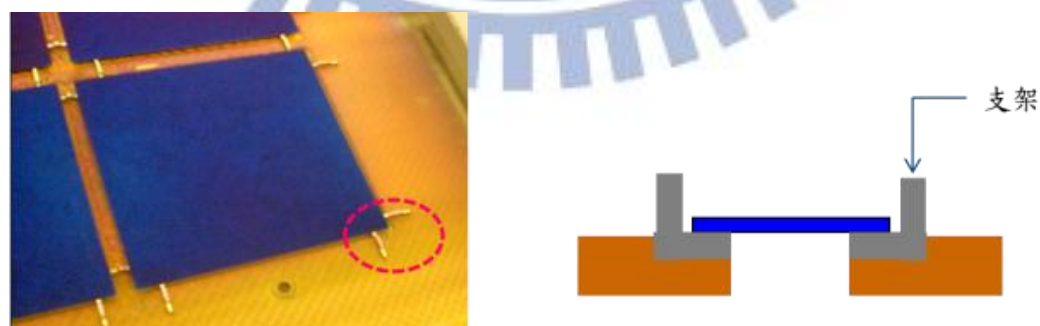


圖 5-15 實驗組:架空電池片載具示意

從圖 5-16 與圖 5-17 實驗結果中可看出載具方式薄膜厚度與沉積薄膜光學特性的反射率並沒有明顯變化，不過在薄膜均勻性方面卻從 4.57 % 大大降低至 2.75 %。主要原因在這次實驗過程中，薄膜沉積條件並沒有改變，僅就載具與矽基材接觸方式給予架空處理變化。

基於前面的實驗條件結果經驗下，我們可以確信同樣的工業生產 PECVD 反應條件下，生成的薄膜特性如沉積薄膜緻密性、抗腐蝕性、薄膜表面的鈍化效果與鈍化能力以及薄膜光學特性折射率不至於有太大的變化。至於改善沉積薄膜均勻性原因最大的成效，在於電池片邊緣膜厚與電池片中心膜厚差異縮小，相信在圖 5-18 載具方式對應各位置(如圖 4-17)薄膜沉積厚度變化與均勻性之表現中會有更清楚更完善的說明。

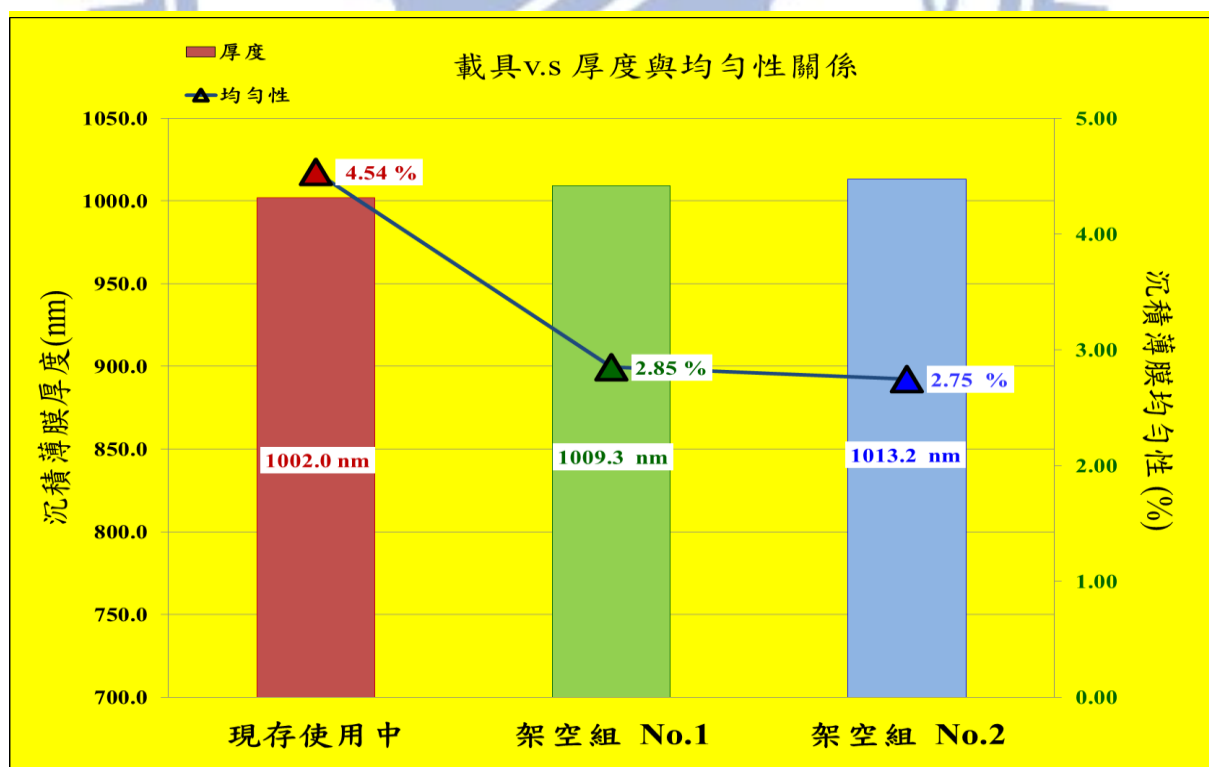


圖 5-16 載具方式對抗反射層薄膜厚度與均勻性之影響

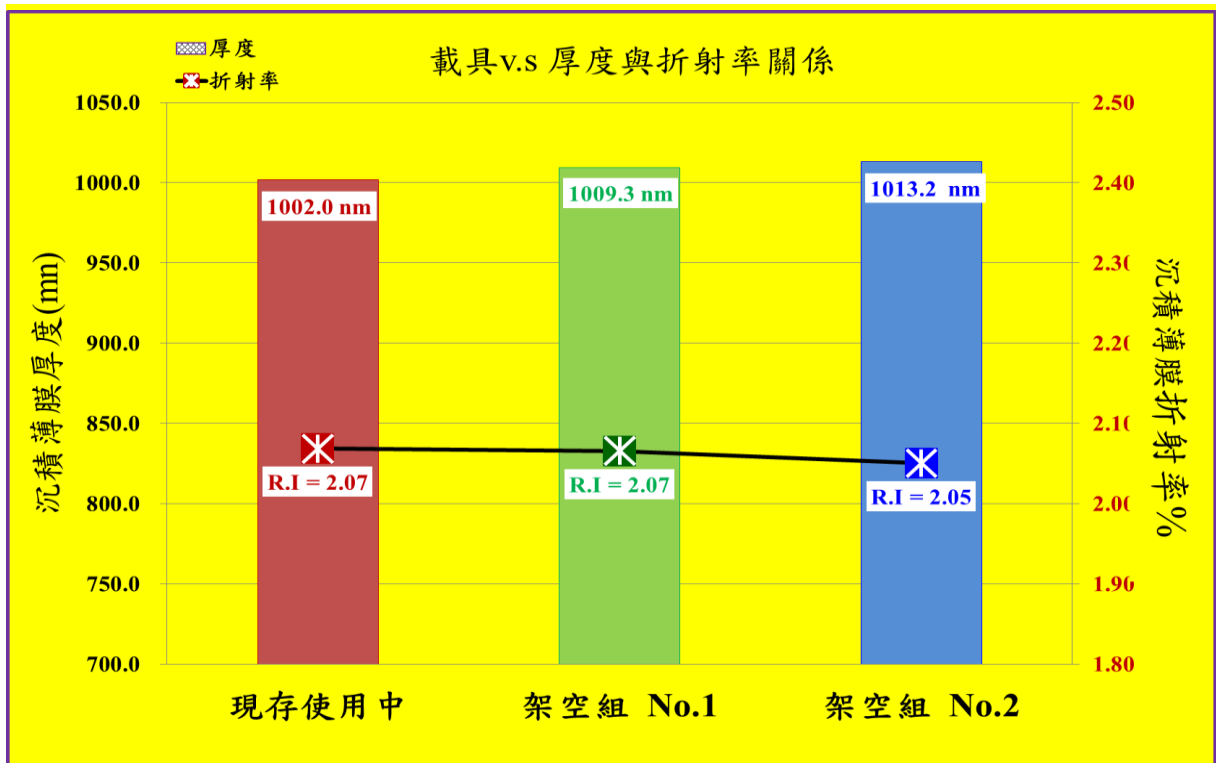


圖 5-17 載具方式對反射層薄膜厚度與光學特性反射率之影響

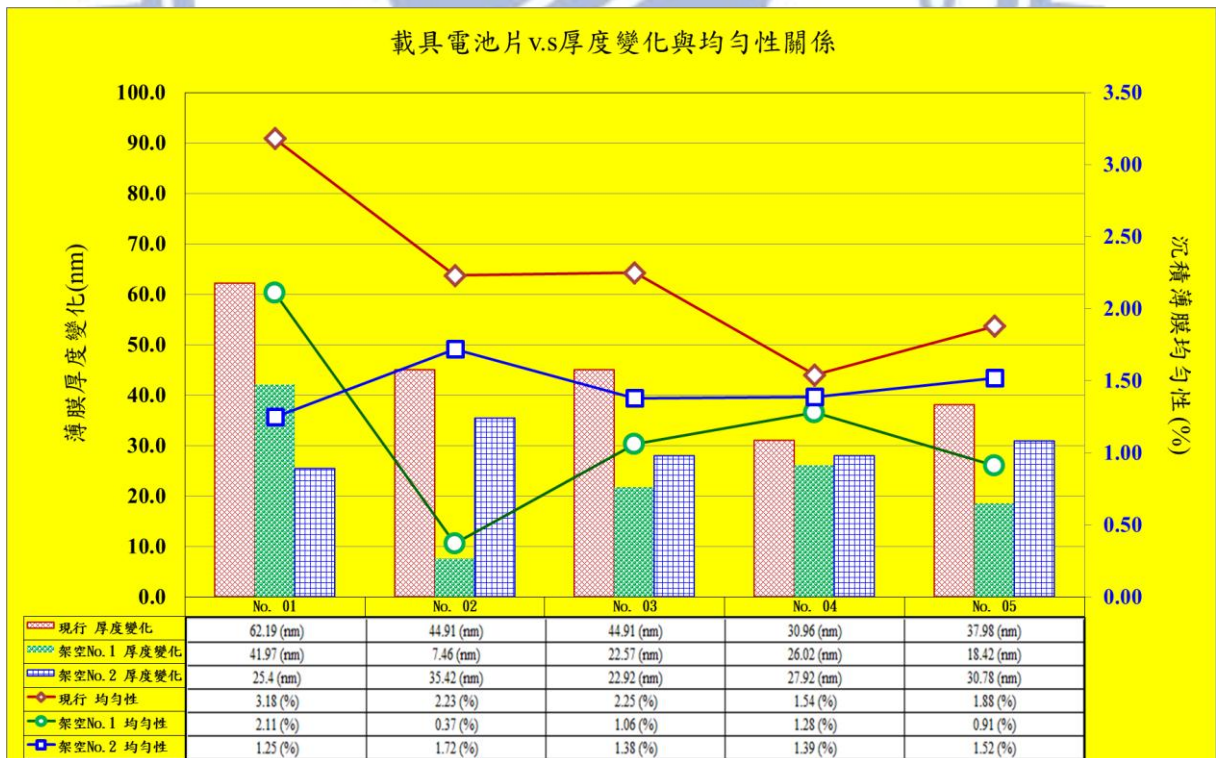


圖 5-18 載具方式對應各位置薄膜沉積厚度變化與均勻性之表現

5.3 效益測試結果

基於上述實驗 5.2.5 載具變更設計，減緩反應過程中的電池片溫度差異變化，其實驗結果對於整體薄膜均勻性是具正面性。同時，也因其反應製程相關參數皆沒有變動情況下(表 5-2)，可以確定對於原有的生產線並不會有太大的影響變化，故在此將直接利用少量電池片進行線上的驗證。除此之外，為避免電池片材料來源的差異性，故此實驗採取人工花色挑選，避免增加額外變數影響實驗數據分析。也同時能直接利用 ICOS PVI-6 沉積膜厚檢驗量測儀器進行比對。以灰階值來判定沉積膜厚的整體分布情況。在進行 ICOS color measurement 比對動作時，同樣先以拋光晶片來進行厚度檢控動作，再配合橢圓儀膜厚度量測行為與 PECVD 的速度參數進行薄膜厚度調整。

電池晶片抗反射薄膜完成後再經由 ICOS 來進行各膜厚顏色灰階校正。基本上顏色越暗沉 SiN_x 厚度越薄，顏色量測灰階值越低；顏色越明亮、薄膜厚度越厚，顏色量測灰階值愈趨偏高。(圖 3-3、表 5-3)

表 5-3 ICOS 抗反射薄膜厚度灰階校正表

校準片 SiN_x 膜厚	700 nm	800 nm	900 nm	1000 nm
ICOS 灰階值	75	83	91	98

藉由 ICOS PVI-6 比對灰階值分布表中，可明顯看出現行的載具設計在電池片上其氮化矽沉積薄膜的顏色灰階值分布介於 75~88。灰階平均值出現

在 Mean=81.14。而對照組架空電池片以避免與載具直接接觸設計實驗結果，其氮化矽薄膜顏色表現在灰階值分布介於 77~88。同時，注意到對照組的灰階分布圖左右處，可以明顯發現在灰階值的 86~88 與 80 以下部分的電池片出現頻率已下降縮減，而且 Mean 值也同時由 81.14 上升到 82.52，如圖 5-19 所示。藉由灰階分布愈趨集中與 Mean 值提高這兩點結果可以證明架空電池片方法的確能夠達到改善電池片的顏色差異，減少灰階分布圖兩端的極高與極低灰階值區域電池片出現頻率，降低兩旁極端顏色分布數量。此外，也可藉由 ICOS 顏色灰階值分布範圍縮小現象，證明電池片薄膜顏色的集中現象，藉此證明解釋提供避免電池片與載具直接接觸做法，可以確實達到抗反射薄膜沉積均勻性方面的改善。

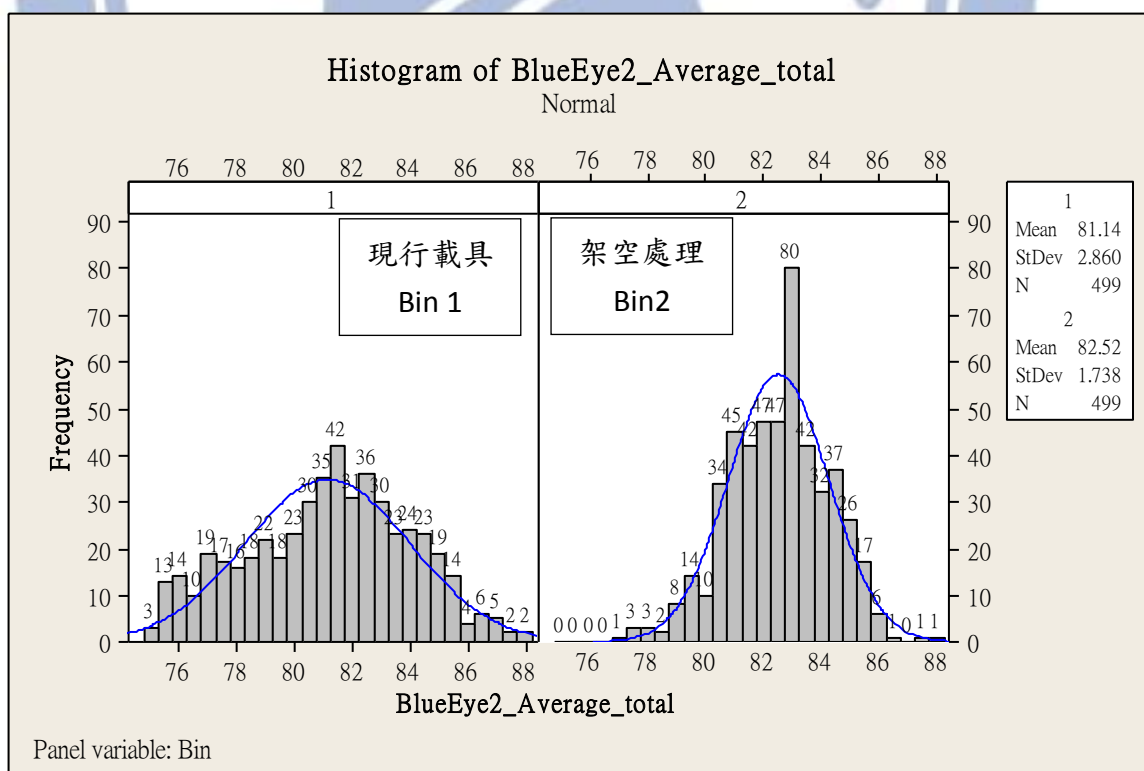


圖 5-19 ICOS PVI-6 抗反射薄膜顏色灰階分布圖

緊接著來看太陽能電池片的效率量測各參數資料，因為實驗事前電池片原料已特別經過挑選，同時間除了抗反射薄膜塗佈沉積步驟中的溫度有改變外，其他個步驟的條件參數皆與廠內生產條件相同，所以在電性表現方面看來，變化其實不大。不過，仔細端詳光電轉換效率 η_{eff} 上仍可看出些微差異，圖 5-20 中可看出使用現有載具方式進行氮化矽抗反射層薄膜沉積的 Bin 1 光電轉換效率為 16.0139 %，而在架空電池片處理方式下 Bin 2 的光電轉換效率為 16.2314 %，已微幅提升，且分布更加集中(圖 5-21) 太陽能電池片整體光電轉換效率增加約 0.2314 %，這樣結果證實與章節 5-1 異常量測分析中提到的抗反射薄膜厚度與量測校正薄膜厚度上的差異變化符合，當量測校正厚度高於實際被測物厚度時，太陽能電池片光電轉換效率會被低估。

另一方面，經架空處理進行電池片上抗反射薄膜沉積後，在電性並聯電阻 R_{sh} 表現上可以觀察到由 74.4489Ω 上升至 75.1084Ω ，這樣的現象是因為氮化矽薄膜厚度性改善下，可以避免因厚度不均勻部分偏薄情況下金屬燒結接觸達 p-type 層，形成並聯電阻值降低。除此之外，因為並聯電阻的改善提升下，在填充係數 FF 與開路電壓 V_{oc} 方面也因此有提升的現象，進而達到光電轉換效益的增加。換句話說，經由架空電池片處理後的抗反射層薄膜厚度，確實因為這道工法改善電池片邊緣薄膜厚度偏低與顏色差異，且整體厚度更加均勻，所以光電轉換效率也因此獲得提升。

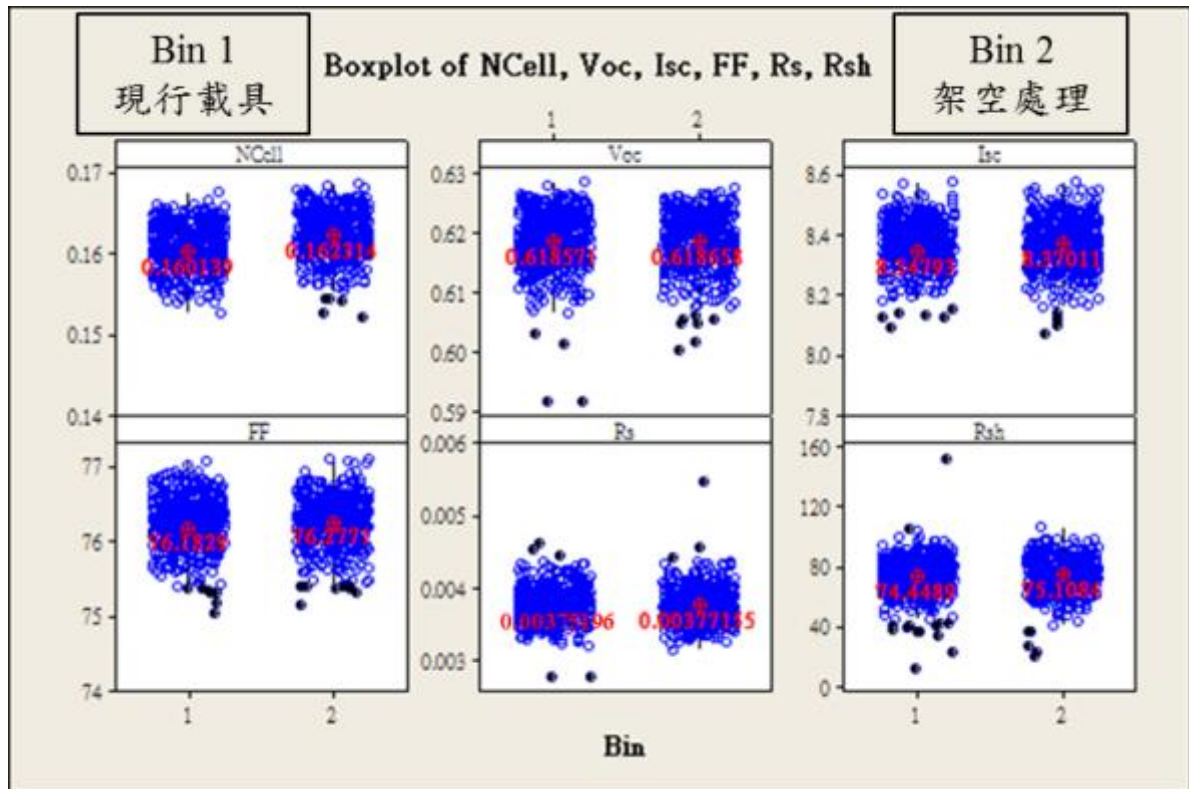


圖 5-20 光電轉換電性參數表

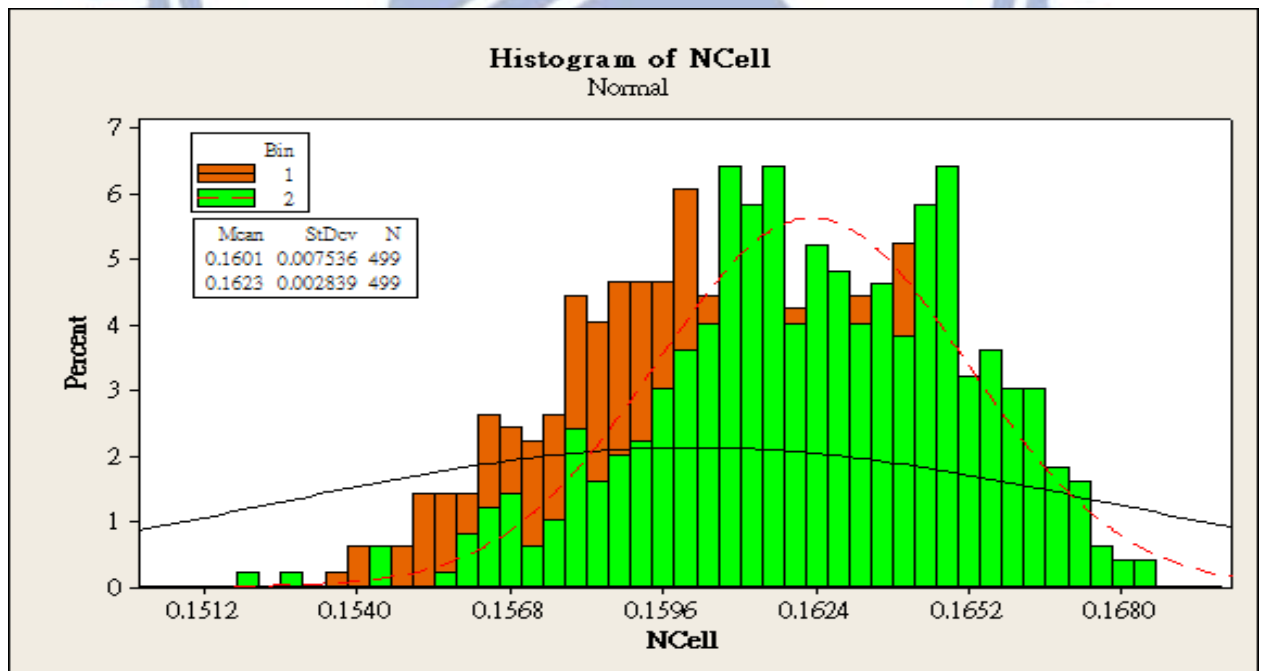


圖 5-21 光電轉換效率分布表

第六章、結論與展望

6-1 結論

經過一系列的實驗下來，我們初步獲知各種沉積條件變化下對 SiN_x 氮化矽沉積薄膜特性的影響。反應壓力、射頻功率、反應總氣體流量和反應溫度的增加上升大都會引起 SiN_x 薄膜折射率的增加趨勢，而 NH_3/SiH_4 流量比率變化增加卻是讓 SiN_x 薄膜折射率下降。至於薄膜生長厚度的影響，則因反應總氣體流量、射頻功率和反應溫度的增加上升而增加沉積速率；但沉積速率卻因反應壓力與 NH_3/SiH_4 流量比率增加而遞減。不過在薄膜生長均勻性方面卻沒有直接的關係影響，雖然各沉積條件都對於沉積速率有直接關係，但都無法針對實際工業生產所面臨局部特殊性異常薄膜偏薄現象，提供有效改善效果。

在最後的實驗中，針對電池片表面抗反射氮化矽沉積異常特殊現象進行變更載具與電池片接觸方式，提供一組架空電池片方式的載具，得到實驗結果比較可以看出，同時因為所有的 PECVD 製程參數條件並沒有變動情況下，所以在沉積生長的氮化矽薄膜特性上並沒有太明顯差異變化與影響。不過，此次的沉積薄膜均勻性卻因為電池片周邊的膜厚增加而獲的改善。我們認為架空電池片方式提供了可免除與載具直接接觸可能性，避免電池片直接受載具的溫度變化影響，避免直接造成基材電池片的溫度變

化，影響基材表面原子的活性與原子的表面遷移能力，而造成沉積薄膜速率的干擾。提供一個有效的改善沉積薄膜均勻性方法。

另一個可能性，來自於因為現有載具內炭直接接觸方式的乘載電池片方式，會因為載具內炭區域邊緣的高度高於置入電池片的最高處，可能存在著反應區電漿密度隨著反應氣體流動因基材表面高低落差形成擾流現象發生，造成電池片邊緣附近區域受氣體擾流干擾反應生成物沉積效率。

6-2 討論及展望

這次的實驗研究中除了探討的薄膜生成均勻性與光學特性外，實驗中仍有存在許多問題需要更進一步地研究釐清與確認，這些問題的釐清解決有助於更進一步的提升氮化矽抗反射薄膜特性，能夠與其他太陽能電池片製造參數有更適宜的搭配，提高矽晶材料太陽電池片光電性能表現。

1. 對於在改善電池片上的氮化矽抗反射薄膜均勻性實驗中，並沒有仔細地解釋與具體實驗，對於光電性能變化現象推測進一步的驗證。
2. 對於在薄膜均勻性改善下，氫原子對於表面鈍化與體材料鈍化的效能影響。
3. 在實驗中薄膜均勻性對於薄膜生長緻密性與接觸金屬燒穿工程溫度上的影響表現。由文獻資料獲悉，燒穿溫度條件會對於電池片的表現上有很大的影響。

最後，希望在此能藉由載具上的變更設計，供業界改善太陽能電池片顏色參考方向。希望能藉由最簡單且花費最低費用方式，達到減輕各廠的再製重工費用，降低生產成本也同時減少光電效率量測的誤差。最後提供圖 6-1 a & b 為這次實驗的載具設計圖給大家參考。

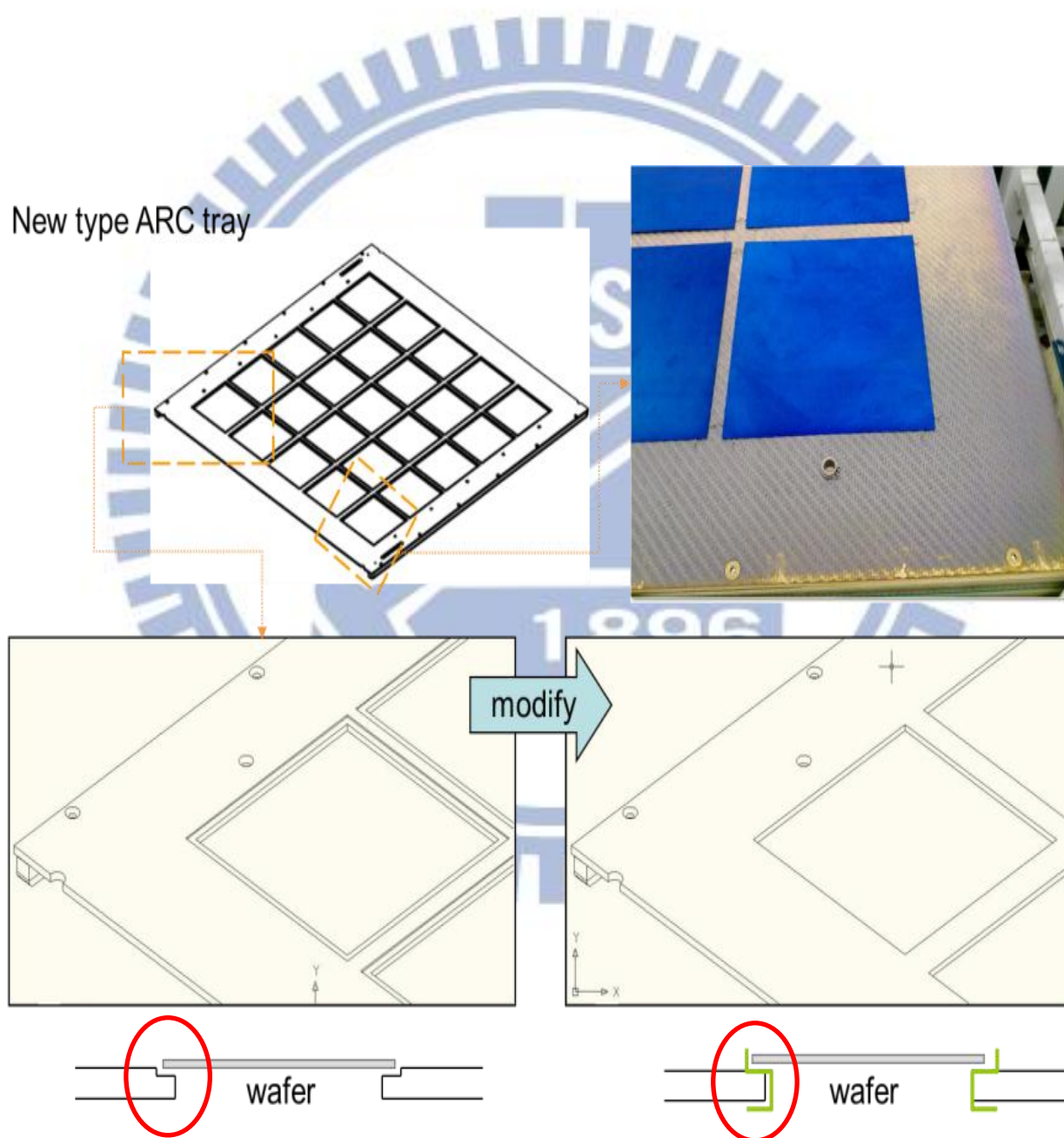
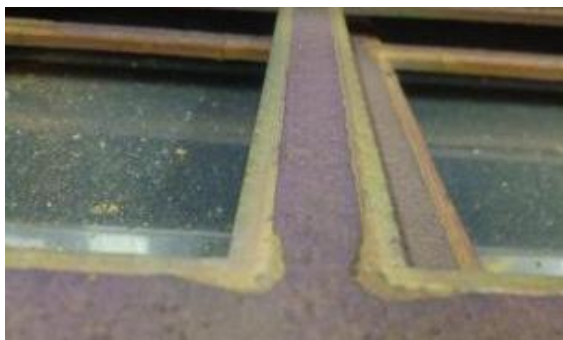


圖 6-1 a. 載具設計變更圖示

現行使用載具



架空載具處理

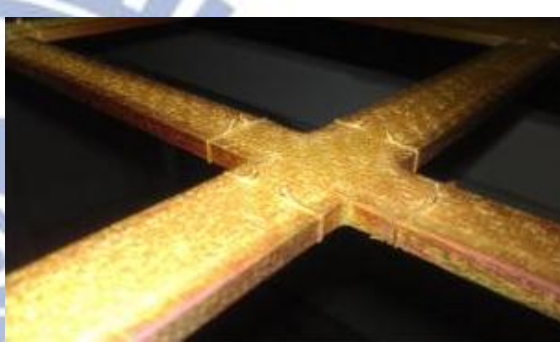
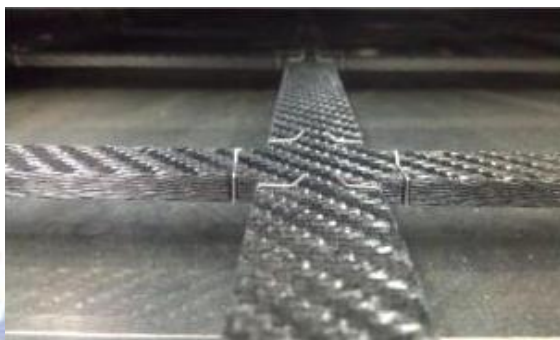


圖 6-1 b.載具設計變更實例照片圖

參考文獻

- [1] BP Statistical Review of World Energy June 2009,
- [2] 引用自網頁 <http://solarinfra.in/FAQ.htm>
- [3] 引用自網頁 <http://www.nrel.gov/>
- [4] D.-H. Neuhaus, A. Münzer, “Industrial Silicon Wafer Solar Cells,” Advances in OptoElectronics, 2007, Article ID 24521
- [5] SINA Process Training, Roth & Rau AG, 2009, P13
- [6] 劉佳怡，太陽光電產業製程與技術發展趨勢，工研院 IEK
- [7] P. V. Zant, “Microchip fabrication: a practical guide to semiconductor processing”, 4th ed. ISBN 957-493-427-6.
- [8] 引用自網頁 <http://www.pveducation.org/>
- [9] J. A. Mazer, SOLARDELLS: An Introduction to Crystalline Photovoltaic Technology, Kluwer Academic Publishers, 1997
- [10] W. Wettling, “High efficiency silicon solar cells: State of the art and trends”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 38, pp.487-500, 1995
- [11] 莊達人，VLSI 製造技術，六版，高立，2011
- [12] 張俊彥，鄭晃中，積體電路製程及設備技術手冊，中華民國產業技術發展協會，台北，1997.07
- [13] B. Kim, D. W. Kim, S. S. Han, “Refraction properties of PECVD of silicon nitride film”, Vacuum, 72, pp.358-592, 2004
- [14] K. Coates, et al., Deposition of Silicon Nitride to Improve the Conversion Efficiency, 1st, 2000
- [15] S.-S. Han, L. Cai, A. Rohatgi, Modeling the Growth of PECVD Silicon Nitride Films for Solar Cell Applications Using Neural Networks, IEEE transactions on semiconductor manufacturing, 9, 3, 1996
- [16] Z. Chen, et al., “Plasma enhanced chemical vapor deposited oxide for low surface recombination velocity and high effective lifetime in silicon”, J. Appl. Phys., 74(4), 15, 1993
- [17] 李琼，陈永兴，『PECVD 氮化硅薄膜的制备和研究』，上海师范大学学

报, 1980, 13, pp. 34-40

- [18] S. Narasimha, A. Rohatgi, "Effective passivation of the low resistivity silicon surface by a repaired thermal oxide/plasma silicon nitride stack", *Applied Physics Letters*, 72, 15, 1998
- [19] W. J. Soppe, et al., "Bulk and surface passivation by silicon nitride grown by remote microwave PECVD", *EPVSEC*, 17, pp. No VC 1.38, 2001
- [20] 杨宏等, 多晶硅太阳电池的氮化硅钝化半导体情报, 第 38 卷, 第 6 期, pp.39-41, 2001
- [21] D. S. Ruby, et al., "A statistical analysis of the effect of PECVD deposition parameters on surface and bulk recombination in silicon solar cells", *IEEE 1st WCPEC*, pp.1335-1338, 1994
- [22] 莊嘉琛, 太陽能工程-太陽能電池篇, 全華圖書。1997
- [23] D. Buiea, et al., "Full day simulations of anti-reflection coatings for at plate silicon photovoltaics", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81, pp.13 -25, 2004
- [24] 林明憲, 太陽能電池技術入門, 全華圖書, 2008.03
- [25] R. Hezel, R. Schner, "Plasma silicon nitride-a promising dielectric to achieve high-quality silicon MIS/IL solar cells", *Applied Physics*, 52, 3076, *Journal of* 1981
- [26] C. Leguijt, "Surface Passivation for Silicon Solar Cells", *Utrecht University*, 1995
- [27] J. Schmidt, A. G. Aberle, "Carrier recombination at silicon-silicon nitride interfaces fabricated by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Applied Physics*, 85, pp.3626-3633, *Journal of* 1999
- [28] B. Lenkeit, R. Hezel, "Improved understanding of the surface - passivation properties of RPECVD silicon nitride on p-type crystalline silicon", *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp.343-346, Munich, Germany, October of 2001
- [29] A. Cuevas, M. Kerr, J. Schmidt, "Passivation of crystalline silicon using silicon nitride", *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp.913-918, Osaka, Japan, 11-18 May 2003
- [30] L. Mittelstädt, et al., "Front and rear silicon-nitride-passivated multi-crystalline silicon solar cells with an efficiency of 18.1%", *Progress in*

Photovoltaics: Research and Applications, 10, pp.35–39, 2002

- [31] M. H. Kang, et al., “Optimization of SiN AR coating for Si solar cells and modules through quantitative assessment of optical and efficiency loss mechanism “, Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:983–990
- [32] A.S.H. van der Heide, et al., “CONTACT RESISTANCES MEASURED USING THE CORESCAN: RELATIONS WITH CELL PROCESSING”
- [33] A. R. Burgers, “How to Design Optimal Metallization Patterns for Solar Cells” Netherlands Energy Research Foundation ECN, B.O.Box 1, 1755 ZG Petten, The Netherlands Copyright # 1999 John Wiley & Sons, Ltd
- [34] B. Sopori, B. Butterfield, J. Amieva, “Detailed Characterization of AR Coatings on Si Solar Cells: A New Application of GT-FabScan 6000”, the 14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules Winter Park, Colorado, August 8–11, 2004
- [35] E. S. Marstein, et al., “ACIDIC TEXTURING OF MULTICRYSTALLINE SILICON WAFERS”, Institute for Energy Technology, P.O. Box 40, NO-2027 Kjeller, NORWAY
- [36] C. J. J. Tool, et al., “17% mc-Si solar cell efficiency using full in-line processing with improved texturing and screen-printed contacts on high-ohmic emitters”, EU PVSEC '05, pp. 578–583, Barcelona, Spain, June 2005,
- [37] S. W. Park, J. Kim, S. H. Lee, Application of Acid Texturing to Multi-Crystalline Silicon Wafers in Journal of the Korean Physical Society, Vol. 43, No. 3, September 2003, pp. 423–426
- [38] A. Hauser, et al., “A simplified process for isotropic texturing of mc-Si”, WCPEC'03, vol. 2, pp. 1447–1450, Osaka, Japan, May 2003.
- [39] A. Luque, et al., Solar Cells and Optics for Photovoltaic, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1989
- [40] A. Hauser, et al., “Acidic texturisation of mc-Si using a high throughput in-line prototype system with no organic chemistry”, EU PVSEC '04, pp. 1094–1097, Paris, France, June 2004.
- [41] G. Emanuel, et al., “High throughput isolation of crystalline silicon solar cells”, EU PVSEC '01, pp. 1578-1581, Munich, Germany, October 2001.
- [42] I. Melnyk, et al., “Acidic texturisation of mc-Si using a high throughput in-line prototype system with no organic chemistry”, EU PVSEC '04, p. 416, Paris, France, June 2004
- [43] A. Hauser, et al., “Comparison of different techniques for edge isolation”, EU PVSEC'01, pp. 1739–1742, Munich, Germany, October 2001
- [44] 引用自網頁 <http://www.rena.com/>

- [45] A. G. Aberle, R. Hezel, “Progress in low - temperature surface passivation of silicon solar cells using remote-plasma silicon nitride”, Progress in Photovoltaics, vol. 5, no. 1, pp. 29–50, 1997.
- [46] A. G. Aberle, “Surface passivation of crystalline silicon solar cells: a review”, Progress in Photovoltaics, vol. 8, no. 5, pp. 473–487, 2000
- [47] W. Soppe, H. Rieffe, A. Weeber, “Bulk and Surface Passivation of Silicon Solar Cells accomplished by silicon nitride deposited on industrial scale by microwave”, Prog. Photovolt, pp. 551-569, 2005
- [48] A. R. Burgers, “How to Design Optimal Metallization Patterns for Solar Cells” Netherlands Energy Research Foundation ECN, B.O. Box 1, 1755 ZG Petten, The Netherlands Copyright # 1999 John Wiley & Sons, Ltd
- [49] 引用自網頁: <http://nims.go.jp/>
- [50] Z. Chen, et al., “Pasma-enhanced chemical – vapor-deposited oxide for low surface recombination velocity and high effective lifetime in silicon”, J. Appl. Phys., 74(4), 15, 1993
- [51] 引用自網頁: <http://www.itrc.narl.org.tw/>
- [52] P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, “Physical Methods for Materials Characterization”, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1994
- [53] 引用自網頁: <http://www2.fisica.unlp.edu.ar/>
- [54] ICOS Photovoltaic Inspection-Operator Manual PVI-6, KLA-TENCOR, Oct-2009
- [55] L. I. Liqin, “Process Research on PECVD SiN_x : H Film for Crystalline Silicon Solar Cells“, Department of Mechanical and Elect rical Engineering, Suqian College, Suqian 223800, China
- [56] I. Pereyra, M. I. Alayo, “High quality low temperature DPECVD silicon dioxide”, Journal of Non-Crystalline Solids, 212, 1997, pp. 225-231
- [57] 陈东. 用 PECVD 法沉积的氮化硅减反射膜对太阳电池的影响[D]:[硕士学位论文].上海:上海交通大学,2003
- [58] D. N. Wright, “Anti-reflection coatings for silicon solar cells “Department for Solar Energy Institute for Energy Technology