

Nano Texturization by Plasma for Optoelectronic Device Applications

劉彥泓、武東星；韓斌

E-mail: 9121530@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

太陽能是一種非常潔淨的能源，不會引起污染及耗盡自然資源或導致全球溫室效應。因此，科技進步國家一直希望發展出一成熟以及低成本的太陽電池製造技術，以部分取代目前的電力來源。本論文是使用多種方式對於太陽電池晶片進行表面粗化特性的研究以及相關製程未來導入量產可能性的探討。實驗中所使用的方法，如以自然微影製程的方式將研磨拋光液或聚苯乙烯等溶液塗佈至晶片表面，利用溶液內的細微顆粒當作乾蝕刻所需的圖罩，或是傳統的也是最普遍的濕蝕刻方式，亦或是先進的奈米級電漿蝕刻技術等。藉由這些表面粗化製程達到增加表面積與減少入射光反射的目的。經由本論文實驗結果發現，在面積為 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 的晶片，波長為600 nm時，原始晶片的反射率為1.81%，而以濕蝕刻配合乾蝕刻的兩道蝕刻方法，其表面粗化效果最好其同波長所量測反射率為1.36%，相較於原始值下降了24.8%。藉由TLM接觸電阻的量測方式且經過700 °C、10分鐘的熱處理後，其表面金屬電極間的電流電壓特性曲線呈現歐姆接觸趨勢。

Keywords : 太陽電池；表面粗化

Table of Contents

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----|----------------|----|---------------------|----|-----------------------|----|--------------------------------|-----|-------------------------------|----|------------------------------|----|--------------------------------|----|------------------------|----|---------------------------|----|-----------------------|----|------------------------|----|---------------------------------|----|------------------------------|----|-------------------------------|----|----------------------------------|----|----------------------------------|----|----------------------------------|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|----|---------------------------|----|------------------------|----|----------------------------------|----|--------------------------------|----|
| 目錄 封面內頁 簽名頁 授權書..... | iii | 中文摘要..... | iv | 英文摘要..... | v | 誌謝..... | vi | 目錄..... | vii | 圖目錄..... | x | 表目錄..... | ix | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 第一章 概論..... | 1 | 1.1 奈米科技..... | 1 | 1.1.1 奈米科技的定義..... | 4 | 1.1.2 特殊光學性質..... | 5 | 1.2 全球能源消耗形勢..... | 5 | 1.3 太陽光電能..... | 6 | 1.4 近年太陽電池主要進展..... | 7 | 1.4.1 Low-Cost基板..... | 7 | 1.4.2 薄膜太陽電池..... | 9 | 1.5 高效率化基本考量..... | 10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 第二章 太陽電池的原理..... | 12 | 2.1 太陽能譜..... | 12 | 2.2 太陽電池光電轉換原理..... | 13 | 2.2.1 太陽電池光學性質..... | 13 | 2.2.2 太陽電池光導效果..... | 14 | 2.2.3 PN界面產生電場的原理..... | 15 | 2.2.4 太陽電池的基本參數..... | 17 | 2.2.5 量子效應..... | 20 | 2.2.6 歐姆界面特性..... | 21 | 2.2.7 背面表面場的作用..... | 21 | 2.3 單晶矽太陽電池製作..... | 22 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 第三章 太陽電池晶片表面粗化製程結果與討論..... | 24 | 3.1 電漿的定義..... | 24 | 3.1.1 電漿形成的原理..... | 24 | 3.1.2 電漿中主要的碰撞過程..... | 25 | 3.1.3 電漿蝕刻機制..... | 26 | 3.2 以不同的高分子聚合物當作圖罩..... | 28 | 3.2.1 Silica為圖罩..... | 28 | 3.2.2 SF1為圖罩..... | 30 | 3.2.3 聚苯乙烯為圖罩..... | 31 | 3.3 濕蝕刻與乾蝕刻進行表面粗化..... | 32 | 3.3.1 以NaOH進行濕蝕刻..... | 33 | 3.3.2 以PECVD進行乾蝕刻..... | 35 | 3.3.3 乾蝕刻機制..... | 36 | 3.3.4 最佳粗化結果..... | 37 | 3.4 接觸電阻量測..... | 39 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 第四章 結論與未來展望..... | 41 | 4.1 結論..... | 41 | 4.2 未來展望..... | 41 | 參考文獻..... | 44 | 圖目錄 圖2.1 直接能隙與間接能隙吸收光線機制圖..... | 49 | 圖2.2 太陽光經過大氣厚度時其能量分佈的情況圖..... | 50 | 圖2.3 PN界面載子擴散情形與太陽電池示意圖..... | 51 | 圖2.4 太陽電池等效電路圖與電流-電壓特性曲線圖..... | 52 | 圖2.5 背面表面場結構圖與能帶圖..... | 53 | 圖2.6 表面粗化後之太陽電池結構示意圖..... | 54 | 圖3.1 PECVD機台示意圖..... | 55 | 圖3.2 電漿蝕刻機制圖..... | 56 | 圖3.3 Silica塗佈至晶片及蝕刻其表面SEM圖..... | 57 | 圖3.4 SF1塗佈至晶片及蝕刻其表面SEM圖..... | 58 | 圖3.5 聚苯乙烯塗佈至晶片及蝕刻其表面SEM圖..... | 59 | 圖3.6 晶片在不同NaOH溶液濃度所蝕刻表面SEM圖..... | 60 | 圖3.7 晶片在不同NaOH溶液溫度所蝕刻表面SEM圖..... | 61 | 圖3.8 晶片在不同NaOH溶液時間所蝕刻表面SEM圖..... | 62 | 圖3.9 矽晶片在經不同蝕刻製程後表面SEM圖..... | 63 | 圖3.10 不同粗化製程，在不同波長的反射率..... | 64 | 圖3.11 乾蝕刻機制圖..... | 65 | 圖3.12 光侷限示意圖..... | 66 | 圖3.13 濕蝕刻後再經乾蝕刻之蝕刻機制圖..... | 67 | 圖3.14 金屬與n型半導體接觸平衡後能帶圖..... | 68 | 圖3.15 TLM金屬圖罩圖設計圖..... | 69 | 圖3.16 金屬電極間之I-V特性曲線圖..... | 70 | 圖4.1 LED粗化後之結構示意圖..... | 71 | 表目錄 表2.1 太陽輻射空氣質量與入射單位面積功率表..... | 72 | 表3.1 不同金屬的功函數值與所對應半導體之位障表..... | 72 |

REFERENCES

[1] 黃德歡, “改變世界的納米技術,” 瀛舟出版社, 2002.

- [2] 張立德, 牟季美著, “ 納米材料和納米結構, ” 科學出版社, 2001.
- [3] 張志焜, 崔作琳著, “ 納米技術與納米材料, ” 國防工業出版社, 2001.
- [4] 黃崇傑, “ 太陽電池研究發展近況, ” 工業材料, vol. 146, 92 (1999).
- [5] 黃崇傑, “ 薄膜型太陽電池研究發展狀況, ” 工業材料, vol. 182, 146 (2002).
- [6] 林宗新, “ 二十一世紀太陽電池之探討, ” 能源季刊, vol. 28, 106 (1998).
- [7] R. H. Bossert et al., “ Thin-film solar cells-technology evaluation and perspectives, ” Novem, Netherlands, report no. DV1.1.170, 2000.
- [8] K.Yamamoto, Yoshimi, Y. Tawada, Y. Okamoto, A. Nakajima, and Igari, “ Thin-film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature, ” Applied Physics A, 66 (1999).
- [9] 吳誌雄, “ 簡介砷化鎵太陽電池, ” 工業材料, vol. 87, 125 (1994).
- [10] 李奇霖, “ 高效率砷化鎵GaAs太陽電池之製作與理論模擬分析, ” 交通大學電子物理所碩士論文, 1996.
- [11] K. Fukui, Y. Inomata, and K. Shirasawa, “ Surface texturing using reactive ion etching for multicrystalline silicon solar cells, ” Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE, 47 (1997).
- [12] S. H. Zaidi, D. S. Ruby, and J. M. Gee, “ Characterization of random reactive ion etched-textured silicon solar cells, ” IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 48, 1200 (2001).
- [13] Y. Inomata, K. Fukui, and K. Shirasawa, “ Surface texturing of large area multicrystalline silicon solar cells using reactive ion etching method, ” Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 48, 237 (1997).
- [14] P. Campbell, and M. A. Green, “ High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells, ” Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 65, 369 (2001).
- [15] M. P. Thekackara, “ The solar constant and the solar spectrum measurement from a research aircraft, ” NASA Technical Report No. R-351, 1970.
- [16] 莊嘉琛, “ 太陽能工程-太陽電池篇, ” 全華科技圖書, 1997.
- [17] H. J. Moller, “ Semiconductor for solar cells, ” Artech House Inc., 1993.
- [18] S. M. SZE, “ Semiconductor devices physics and technology, ” Murray Hill, 1985.
- [19] P. Bhattacharya, “ Semiconductor optoelectronic devices, ” Prentice Hall Inc., 1997.
- [20] 吳孟奇, 洪勝富, 連振忻, 龔正譯, “ 半導體元件, ” 東華書局, 2001.
- [21] 吳財福, 張健軒, 陳裕愷著, “ 太陽能供電與照明系統綜論, ” 全華科技圖書, 2000.
- [22] 李世鴻, “ 半導體工程原理, ” 全威圖書, 1997.
- [23] 楊玉惠, “ 化合物半導體太陽電池之研究, ” 交通大學電子物理所碩士論文, 1997.
- [24] S. Narasimha, A. Rohatgi, and A. W. Weeber, “ An optimized rapid aluminum back surface field technique for silicon solar cells, ” Transactions on Electron Devices IEEE, vol. 46, 1363 (1999).
- [25] 工研院工業材料所, “ 太陽光電能技術計畫, ” 經濟部能委會, 1998.
- [26] F. Shuich, F. Yuko, T. Hiroaki, I. Yosuke, O. Kenichi, and F. Kenji, “ Production technology of large-area multicrystalline silicon solar cells, ” Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 65, 269 (2001).
- [27] M. A. Lieberman, and A. J. Lichtenberg, “ Principles of plasma discharges and materials processing, ” John Wiley & Sons Inc., 1994.
- [28] H. Xiao, “ Introduction to semiconductor manufacturing technology, ” Prentice Hall Inc., 2001.
- [29] C. Y. Chang, “ ULSI Technology, ” Mcgraw Hill Inc., 1996.
- [30] A. Grill, “ Cold plasma in materials fabrication : From fundamentals to applications, ” IEEE Press Marketing , 1994.
- [31] H. W. Deckman, and J. H. Dunsmiir, “ Natural lithography, ” Appl. Phys. Lett., vol. 41, 377 (1982).
- [32] R. Windisch, B. Dutta, M. Kuijk, A. Knobloch, S. Meinschmidt, S. Schoberth, P. Kiesel, G. Borghs, G. H. Dohler, and P. Heremans, “ 40% Efficient thin-film surface-textured light-emitting diodes by optimization of natural lithography, ” IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 47, 1492 (2000).
- [33] M. J. Madou, “ Fundamentals of microfabrication, ” CRC, 1997.
- [34] Y. Nishimoto, and K. Namba, “ Investigation of texturization for crystalline silicon solar cells with sodium carbonate solutions, ” Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 61, 393 (2000).
- [35] I. Zubel, and M. Kramkowska, “ The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH solutions, ” Sensors and Actuators A, vol. 93, 138 (2001).
- [36] E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, and J. Szlufcik, “ Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells, ” Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 57, 179 (1999).
- [37] M. Tucci, R. De Rosa, and F. Roca, “ CF₄/O₂ etching of textured crystalline silicon surface in a-Si:H/c-Si heterojunction for photovoltaic applications, ” Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 69, 175 (2001).
- [38] D. S. Dunn, J. L. Grant, and D. J. McClure, “ Texturing of polyimide films during O₂/CF₄ sputter etching, ” J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 7, 1712 (1989).
- [39] E. Kay, and A. Dilks, “ Metal-containing plasma polymerized fluorocarbon films —their synthesis, structure, and polymerization mechanism,

" J. Vac. Sci. Technol., vol. 16, 428 (1978).

[40] H. Jansen, M. De Boer, B. Otter, and M. Elwenspoek, " The black silicon method. IV: The fabrication of three-dimensional structures in silicon with high aspect ratios for scanning probe microscopy and other applications, " Micro Electro Mechanical Systems IEEE, 88 (1995).

[41] 李正中, " 薄膜光學與鍍膜技術, " 藝軒圖書, 1999.

[42] I. Schnitzer, E. Yablonovitch, C. Caneau, T. J. Gmitter, and A. Scherer, " 30% external quantum efficiency from surface textured, thin- film light-emitting diodes, " Appl. Phys. Lett., vol. 63, 2174 (1993).