

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96138846

※申請日期：

96.10.17

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 31/04 (2006.01)

結晶矽太陽能電池的快速氫鈍化之方法 / METHOD
OF FAST HYDROGEN PASSIVATION TO SOLAR
CELLS MADE OF CRYSTALLINE SILICON

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 財團法人工業技術研究院 / INDUSTRIAL TECHNOLOGY
RESEARCH INSTITUTE

2. 國立清華大學 / NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY

代表人：(中文/英文) 1. 林信義 / HSIN-I LIN

2. 陳文村 / WEN-TSUEN CHEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 新竹縣竹東鎮中興路四段 195 號 / NO. 195, SECTION 4, CHUNG
HSING ROAD, CHUTUNG, HSINCHU, TAIWAN, R. O. C.

2. 新竹市光復路二段 101 號 / NO. 101, KUANG-FU RD. SEC. 2,
HSINCHU, TAIWAN, R. O. C.

國籍：(中文/英文) 1-2 中華民國 / TW

三、發明人：(共 7 人)

姓名：(中文/英文)

1. 孫文榮 / SUN, WEN-CHING

2. 陳建勳 / CHEN, CHIEN-HSUN

3. 甘炯耀 / GAN, JON-YIEW

4. 黃振昌 / HWANG, JENN-CHANG

5. 寇崇善 / KOU, CHWUNG-SHAN
6. 王志偉 / WANG, CHIH-WEI
7. 林建佑 / LIN, JUAN-YOU

國 籍：(中文/英文) 1-7 中華民國/TW

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

5. 寇崇善 / KOU, CHWUNG-SHAN
6. 王志偉 / WANG, CHIH-WEI
7. 林建佑 / LIN, JUAN-YOU

國 籍：(中文/英文) 1-7 中華民國/TW

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是一種矽基底的氫化(hydrogenation)方法。特別是一種快速氫化製程用以鈍化結晶矽(crystalline silicon, c-Si)太陽能電池中之矽結晶缺陷。前述結晶矽包含單晶(monocrystalline, m-Si)、多晶矽(multicrystalline, mc-Si)及多晶矽薄膜(polycrystalline thin film, poly-Si thin film)。

【先前技術】

太陽能電池是一種非常有前景的乾淨能源，其可直接從陽光產生電能。不過目前必須要有效地降低太陽能電池的生產成本，才能被廣泛接受而成為主要電力來源。研究指出矽晶圓已佔結晶矽太陽能電池模組總成本的三分之一強。因此為了降低成本，利用多晶矽(mc-Si)或多晶矽薄膜(poly-Si thin film)製作太陽能電池，已成為重要發展方向。但是，mc-Si 和 poly-Si 在晶體內都含有缺陷，包括晶界(grain boundary)、晶體間差排(intragrain dislocation)。這些缺點會降低太陽能電池的轉換效率(conversion efficiency)。此外，即使在單晶太陽能電池的情況下，電荷載子在晶格表面的再結合(recombination)一樣會不利於太陽能電池的轉換效率。

現有技術已知藉由將氫原子加入矽晶圓中，可使晶體缺陷的影響降低，稱為“氫鈍化”製程。如此結晶矽太陽能電池的效率將被大幅改善。一般觀點，這些效率的改善與氫原子在晶格缺陷上形成鍵結因而降低電荷載子在晶格

缺陷上的再結合損失非常相關。目前在太陽能電池製程技術上，利用氫鈍化以減輕晶格缺陷之有害效應的方法包含：

(1) 在氫氣氛中做加熱處理：

P. Sana, A. Rohatgi, J. P. Kalejs, and R. O. Bell, Appl. Phys. Lett. 64, 97 (1994)。

美國專利 US 5,169,791。

(2) 以氫氣電漿進行擴散處理：

W. Schmidt, K.D. Rasch, and K. Roy, 16 IEEE Photovoltaic Specialist Conference, San Diego, 1982, pages 537-542。

美國專利 U. S. 4,835,006 與 U. S. 4,343,830。

(3) 藉由電漿化學氣相沉積(plasma enhanced chemical vapor deposition，縮寫為 PECVD)沉積之富含氫的 SiN_x : H 薄膜層：

R. Hezel and R. Schroner, J. Appl. Phys., 52(4), 3076 (1981)。

(4) 離子化氫原子(ionized hydrogen atom)的植入：

美國專利 U. S. 5,304, 509。

J. E. Johnson, J. I. Hano Ka, and J. A. Gregory, 18 IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas 1985, pages 1112-1115。

在氫鈍化的製程中，必須提供足夠的氫原子以達成在多數的晶格缺陷上形成鍵結。然而因為氫原子通過晶圓表面的擴散速率很慢，在(1)至(3)方法中的氫鈍化製程往往需

要數小時之久。雖然在(4)方法中，使用傳統的考夫曼(Kaufman)寬離子束源將氫離子植入晶圓，製程時間會降低。但在實際工業應用時，太陽能電池的大量生產需要數組大面積的離子束源才能達到。如此規格之離子束源設備是昂貴且複雜的系統。此外，在製程中 Kaufman 離子束源內的加速電極會被離子轟擊。而被濺射出來的金屬顆粒會變成污染源可能導致太陽能電池之效能變差。

在太陽能電池結構中含氫的非晶氮化矽 ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) 薄膜已成為一個重要的應用。這種薄膜是用電漿化學氣相沉積的方式成長於矽晶圓上。 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜之應用第一是作為抗反射層(antireflection coating)。再者，它可以提供表面鈍化作用(surface passivation effect)，以降低太陽能電池中電荷載子在矽晶圓表面上再結合。此外， $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中的氫原子可擴散至矽晶圓中並鈍化晶格的缺陷。為達上述目的，需要熱處理(thermal process)來提升太陽能電池的溫度，以增加氫原子的擴散達到理想的鈍化。操作溫度是在 350°C 左右，製程需費時 1 到 2 小時。

然而在一些太陽能電池生產中，電極製作是在抗反射層完成後進行。因為電極製作往往需進行高溫加熱烘烤的步驟，但氫與矽的鍵結在 400°C 以上將分解致使氫原子脫離晶圓，故前段所述之氫鈍化效果將被破壞。

綜合以上所述，結晶矽太陽能電池的生產需要一種快速的氫鈍化製程，以大幅降低製程時間。特別是這種製程可在結晶矽太陽能電池製造完成之後實行。換言之，是在

已完成沉積抗反射層及製作電極之後依然可以實行的快速氫鈍化製程。而且，和用 Kaufman 寬束離子源的傳統離子植入法相較下，這種方法的設裝備必須簡單且適合太陽能電池的大量生產製程。

【發明內容】

本發明提供一種結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法，以改善結晶矽太陽能電池之效能。這種方法可以實現快速氫鈍化(hydrogen passivation)製程，以減輕矽晶體中因為缺陷導致的有害效應。而且，這種方法必須不會造成抗反射層之損害(如 a-SiN_x:H)。此外，本發明所提出的結晶矽太陽能電池的氫鈍化方法可改善已經完全製作好的太陽能電池之效能。

本發明提出一種結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法，包括以下步驟：

(a)將一個結晶矽太陽能電池置入一個真空腔體中，其中結晶矽太陽能電池之表面具有電極及一層抗反射層。

(b)供應氫氣流到真空腔體至一預定壓力。

(c)傳送射頻或微波功率到真空腔體內產生氫氣電漿。

(d)藉由一個脈衝產生器提供一預定的電壓大小、脈衝頻率與脈衝時間寬度的負脈衝偏壓到結晶矽太陽能電池晶圓，並於一預定期間植入足量的氫離子到結晶矽太陽能電池晶圓內，其中前述負脈衝電壓被控制在一設定範圍內，以免破壞抗反射層。

本發明提出結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法是先將

結晶矽太陽能電池晶圓置入一個真空腔體中，太陽能電池已具有抗反射層及電極。隨後，再供應氫氣流到真空腔體至一預定壓力。接著，藉由傳送射頻或微波功率源到真空腔體內來產生氫氣電漿。隨後，提供一負偏壓脈衝至太陽能電池晶圓，以使氫離子被吸引植入其中。

在此方法中，高密度電漿可提供一個高的氫離子劑量率(dose rate)。因此與現行技術相較，製程時間將可被大幅縮減。另一方面，相較於傳統離子束方法，本方法中使用的設備較為簡單及經濟故適用於大量生產。同時，負偏壓脈衝結束期間，電漿中的電子會被吸引至太陽能電池晶圓以中和原先植入的累積正電荷。所以，藉由控制脈衝寬度可以消除電荷累積所導致的損壞問題。而且，利用選擇一個適當的脈衝電壓可避免離子的轟擊而造成抗反射塗層之可能的劣化。

【實施方式】

圖 1 是一種典型的太陽能電池 10，其中包括一個結晶矽晶圓 100，且已形成 pn 接合(pn junction) 104。結晶矽晶圓 100 表面具有隨機角錐結構(random pyramid texture)102，並利用熱製程成長的 SiO_2 薄層用來作為表面鈍化層(surface passivation layer)106。然後，利用 PECVD 方法沉積一層 a-SiNx:H 薄膜之抗反射層膜 108。而在結晶矽晶圓 100 的前面 100a 和背面 100b 上分別製作電極 112 和 114。此外，電極 114 通常是形成在沉積於結晶矽晶圓 100 的背面 100b 的一層介電層 116 中。

圖 2 則是顯示結晶矽太陽能電池晶圓 200 施行氫鈍化之示意圖。首先將結晶矽太陽能電池晶圓 200 置入在真空腔體 202 中的晶圓托盤(holder)204 上，並且降低真空腔體 202 之氣壓至大概 10^{-6} Torr。然後，氣體供應裝置 206 供應氫氣流到真空腔體 202 至一預定壓力，約 1-10 mTorr。接著，藉由一個微波或射頻功率產生器 208 提供之微波或射頻功率傳送到真空腔體 202 內產生氫氣電漿。一般而言，電漿密度應該大於 10^{-10} cm^{-3} ，以達成有效率的製程。

當激發氫氣電漿後，由一個脈衝產生器(pulse generator) 212 提供一預定的電壓大小、脈衝頻率與脈衝時間寬度的負脈衝電壓至晶圓托盤 204，以施加偏壓至結晶矽太陽能電池晶圓 200。前述負脈衝電壓之脈衝頻率範圍為 100Hz 到 20kHz，電壓範圍是從 -500V 到 -5kV，以便確保結晶矽太陽能電池晶圓 200 中的抗反射層(如圖 1 之 108)在氫鈍化期間不被破壞。而供應負脈衝電壓的時間(pulse duration)是從 1 μ sec 至 20 μ sec。然後，電漿源 210 中的氫離子會被負電壓加速並且植入結晶矽太陽能電池晶圓 200 中。而製程的處理時間為 1~10 分鐘之間。此外，在上述氫離子植入期間，可加熱結晶矽太陽能電池晶圓 200 至大約 300°C~350°C 的溫度。

以下實例將描述本發明所提出之氫鈍化製程的效果。

實例一

在這個例子中，真空腔體的底壓為 10^{-6} Torr，而後輸入氫氣作為工作氣體並昇壓力至 2 mTorr。電漿通過一個電

感耦合天線以射頻功率(13.56 MHz)激發。功率為 200 W。電漿密度是約 10^{11}cm^{-3} 。並且使用 -4 kV 的脈衝電壓來加偏壓至太陽能電池。而脈衝寬度是 10 μsec 以及脈衝頻率是 200 Hz。本實驗並不提供電源加熱太陽能電池，但因為電漿離子植入時會使樣本的溫度提高至 100°C 左右。全部製程時間是 10 分鐘。

太陽能電池是用 p 型、滲雜硼至 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 的多晶矽晶圓(mc-Si wafer)製作的。他們的平均晶粒大小(mean grain size)是大概 5 mm。在晶圓的表面上已經製作一個角椎構造。 N^+P 接合則是在 850°C 使用 POCl_3 之擴散 20 分鐘製作的。接著，用熱氧化製程形成一層 20nm 的 SiO_2 層。然後，在溫度為 350°C 時以電容耦合式射頻電漿反應器沉積一層大約 90 nm 的 a- $\text{SiN}_x:\text{H}$ 薄膜用來抗反射，其中使用 SiH_4 和 NH_3 作為前驅物(precursor)。至於金屬電極則使用金屬印刷法並加 750°C 的燒結製作的。

圖 3 則顯示太陽能電池在氫鈍化製程前後的電流-電壓特性的比較。結果清楚顯示串聯電阻大幅降低，填充因子(filling factor)從 76.99 % 增加至 81.25 %。而且短路(short-circuit)電流增加。這些改良將使轉換效率從 12.33 % 增加至 13.39 %。

實例二

在這個例子中，製作一個單晶矽太陽能電池。製作的結構與製程與實例一相同。此外，電漿條件與處理條件也

都一樣。圖 4 為太陽能電池在氫鈍化製程前後的電流-電壓特性的比較，結果顯示填充因數結果從 75.00 % 增加至 80.77 %。同時，短路電流從 0.23 A 增加至 0.25 A，且開路電壓也從 0.59 V 增加至 0.6 V。這些改良使得轉換效率從 14.25% 增加至 17.06%。

綜合以上所述，本發明與現有技術相比能大幅降低氫鈍化製程的時間與成本，有效提升結晶矽太陽能電池效率。而且使用的設備較為簡單經濟適用於大量生產。本發明可應用在不同類型的結晶矽太陽能電池上。尤其是針對生產中效率未能達要求的太陽能電池進行氫鈍化，使其效率提高，增加生產良率。除此之外，本發明無須改變太陽能電池現有其他生產方法，為獨立製程，整合性高。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一種典型太陽能電池之正視剖面圖。

圖 2 是圖說本發明之結晶矽太陽能電池的氫鈍化製程的示意圖。

圖 3 是圖 1 所示之一種多晶矽(multicrystalline silicon)太陽能電池於氫鈍化製程前後在模擬 AM1.5 照度(illumination)下的電性(I-V)曲線圖。

圖 4 是圖 1 所示之一種單晶矽(monocrystalline silicon)太陽能電池於氫鈍化製程前後在模擬 AM1.5 照度下的電性(I-V)曲線圖。

【主要元件符號說明】

- 10：太陽能電池
- 100：結晶矽晶圓
- 102：隨機角錐構造
- 104：pn 接合
- 106：表面鈍化層
- 108：抗反射層
- 112、114：電極
- 116：介電層
- 200：太陽能電池晶圓
- 202：真空腔體
- 204：晶圓托盤
- 206：氣體供應裝置
- 208：微波或射頻功率產生器
- 210：電漿源
- 212：脈衝產生器

五、中文發明摘要：

一種改善太陽能電池效率的方法，應用於包含單晶矽、多晶矽與多晶矽薄膜之結晶矽太陽能電池。本方法將太陽能電池置於氫氣電漿中，提供一預定電壓、預定頻率與預定時間寬度之負偏壓脈衝至太陽能電池。如此電漿中的氫離子將被吸引而快速植入太陽能電池內部，故可於短時間內實現鈍化太陽能電池中的矽結晶缺陷。同時在適當的操作參數下，太陽能電池的抗反射層特性也不會被破壞。實驗結果顯示，本方法能增加短路電流與開路電壓且大幅降低太陽能電池之串聯電阻以增加填充因子(filling factor)。整體效率得以提高。

六、英文發明摘要：

A method to quickly improve the performance of solar cells made of crystalline silicon, including monocrystalline, multicrystalline and polycrystalline silicons. The method comprises of steps applying a negative pulse to solar cells at a predetermined voltage, a predetermined frequency, and a predetermined pulse width while immersing the solar cells in a hydrogen plasma. Hydrogen ions are attracted and quickly implanted into solar cells. Thus, the passivation of the crystal defects in solar cells can be realized in a short period. Meanwhile, the properties of the antireflection layer can not be damaged as the proper operating conditions are used. Consequently, both the short-circuit and the open-circuit voltage can be increased.

Meanwhile, the serious resistance can be significantly reduced and the filling factor increases as a result. The efficiency can be improved.

七、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 2

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

200：太陽能電池晶圓

202：真空腔體

204：晶圓托盤

206：氣體供應裝置

208：微波或射頻功率產生器

210：電漿源

212：脈衝產生器

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

十、申請專利範圍：

1. 一種結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法，包括：
 - (a) 將一結晶矽太陽能電池晶圓置入一真空腔體中，該結晶矽太陽能電池晶圓之表面具有電極及一抗反射層；
 - (b) 供應一氫氣流到該真空腔體至一預定壓力；
 - (c) 傳送射頻或微波功率到該真空腔體內產生氫氣電漿；以及
 - (d) 藉由一個脈衝產生器提供一預定的電壓大小、脈衝頻率與脈衝時間寬度的一負脈衝電壓到該結晶矽太陽能電池晶圓，並於一處理時間植入足量的氫離子到該結晶矽太陽能電池晶圓內，其中該負脈衝電壓被控制在一設定範圍內，以免破壞該抗反射層。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法，其中該負脈衝電壓是在 -500 V 和 -5 kV 之間。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法，其中供應該負脈衝電壓的時間是在 1 μsec 與 20 μsec 之間。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法，其中該脈衝頻率是在 100 Hz 與 20 kHz 之間。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法，其中該處理時間是在 1 分鐘與 10 分鐘之間。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之結晶矽太陽能電池的氫鈍化之方法，其中在步驟 d 期間，包括加熱該結晶矽太陽能電池晶圓至 300°C ~ 350°C 的溫度。

十一、圖式：

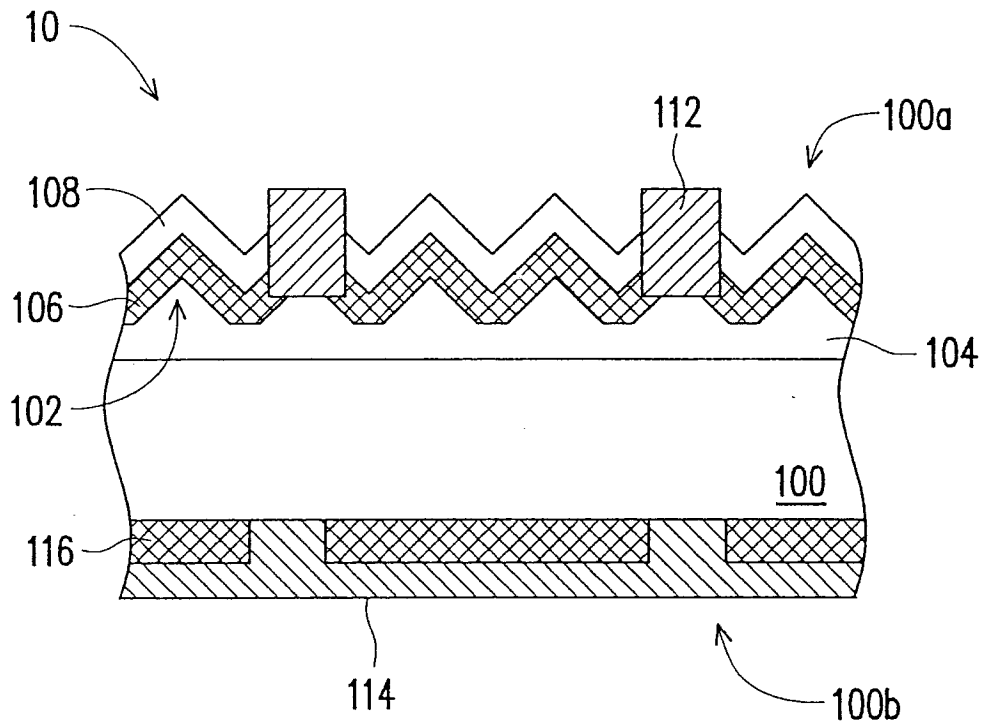


圖 1

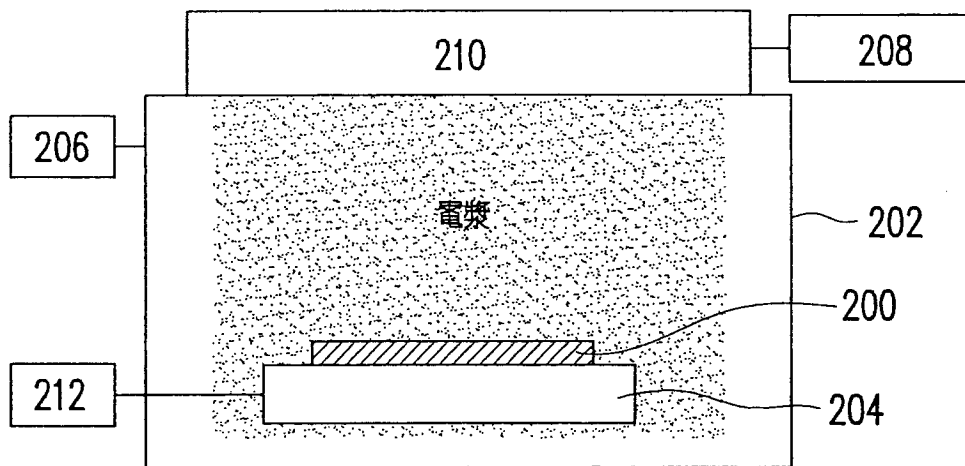


圖 2

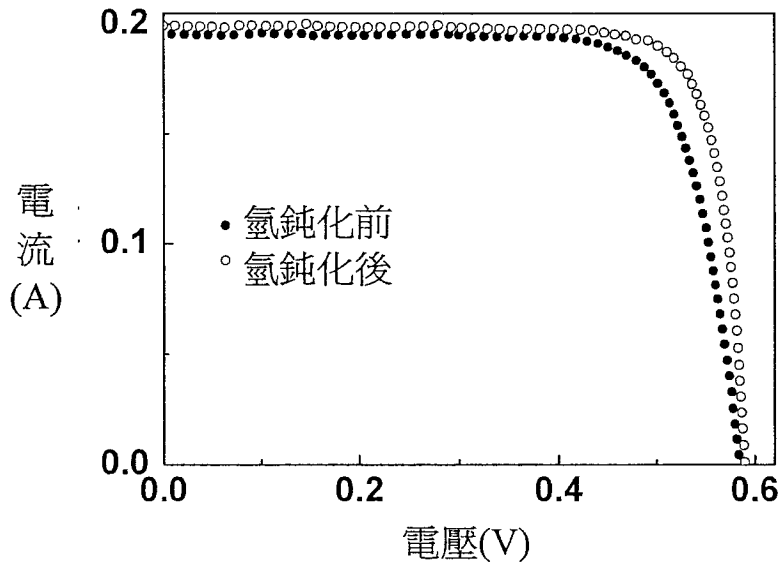


圖 3

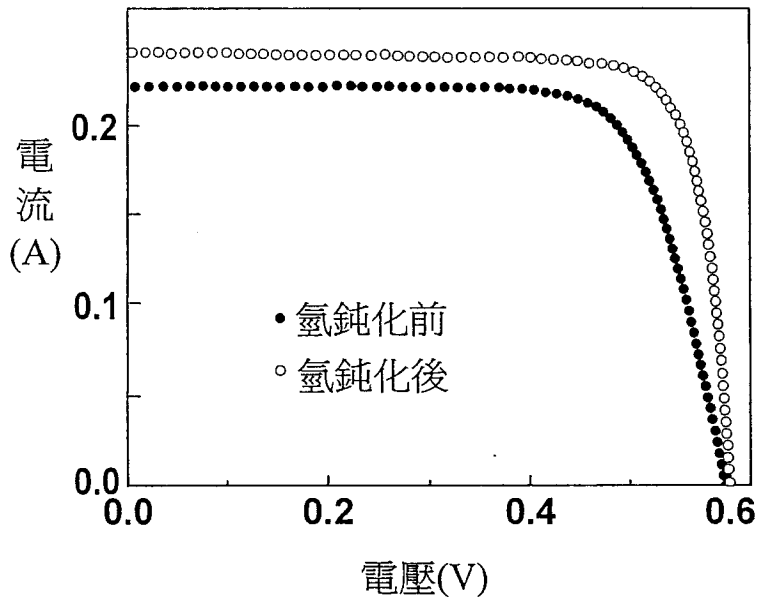


圖 4

Meanwhile, the serious resistance can be significantly reduced and the filling factor increases as a result. The efficiency can be improved.

七、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 2

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

200：太陽能電池晶圓

202：真空腔體

204：晶圓托盤

206：氣體供應裝置

208：微波或射頻功率產生器

210：電漿源

212：脈衝產生器

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。