



光電工程系
專題論文

利用矽薄膜表面奈米孔洞提升矽
薄膜太陽能電池效率

專題生: 蔡震曜

指導教授: 何文章

中華民國 103 年 6 月

摘要

論文名稱：利用矽薄膜表面奈米孔洞提升矽薄膜太陽能電池效率

校所別：國立台北科技大學 光電工程系

畢業時間：一百零三學年度 第二學期

學位：學士

專題生：蔡震曜

指導教授：何文章

關鍵詞：金屬輔助蝕刻法、表面奈米孔洞、反射率、矽薄膜太陽能電池

利用銀粒子以金屬輔助蝕刻法對矽薄膜太陽能電池表面蝕刻奈米孔洞，降低電池表面反射率以提高光捕捉量，而達到提升電池效率的目的。本實驗先分別在 N 型基板(厚度 $625\ \mu\text{m}$)上製備薄膜(N-層： $5\ \mu\text{m}$ ；P+層： $0.87\ \mu\text{m}$)電池樣本，在尚未蒸鍍上電極前，個別以不同蝕刻時間(1s/5s/10s/15s/30s)對電池表面進行蝕刻奈米孔洞，之後再量測其反射率頻譜圖。蒸鍍電極後，再個別量測其暗電流、光電流等性質。

藉由觀察實驗結果發現，反射率大致上隨著蝕刻時間增加而降低，除了蝕刻 10 s 的樣本其反射率在某段頻譜範圍內高於蝕刻 5 s 的樣本。藉由觀察頻譜圖上其他蝕刻時間的數值波動，推估是測量時的雜訊影響，其他蝕刻時間的樣本

在某些波長區間也有數據明顯的小幅度波動的情形。

量測其暗電流時，其二極體性質在蝕刻 15 s 後開始趨向不良。反向漏電流值從 Bare(0 s)到蝕刻 10 s 的降低趨勢，從 15 s 開始再度提高。而在量測其光電流時， η (Energy Transfer Efficiency)值雖然隨著蝕刻時間增加而提升，轉換效率最多提升 40.14%左右，但是同樣約從蝕刻 15 s 之後開始降低。經過 SEM 觀察其表面狀況及觀察暗電流(二極體性質)的數值，推測可能是因為奈米孔洞對電池內部結構產生破壞性影響，導致載子效率不佳，進而影響 ETA 值。

另外透過觀察反射率頻譜，發現導致上述狀況的原因還有另外一種可能-光衰退。在電池對可轉電之光波長表面反射率下降的同時，對紅外光的反射率同時也下降，導致電池紅外光捕捉率增加，吸熱量增加，導致光衰退進程相對變快，對電池造成二度傷害。

致謝

主要感謝何教授及蔡學長對我完成此專題而給予的指導，另外也感謝其他在實驗室協助的學長與學姊。

目錄

摘要.....	2
致謝.....	4
目錄.....	5
圖目錄.....	6
表目錄.....	7
第一章 論文簡介.....	8
第二章 實驗方法.....	9
第三章 實驗流程.....	10
第四章 實驗結果與討論.....	12
第五章 結論.....	15
第六章 參考文獻.....	16

圖目錄

(圖一) 實驗流程圖.....	9
(圖二) 反應式.....	11
(圖三) 示意圖.....	11
(圖四) 樣品電池(未上電極)的反射率變化.....	12
(圖五) 奈米孔洞 SEM 圖.....	12
(圖六) 電池暗電流(Dark I-V)取 ln 值圖.....	13
(圖七) 電池光電流(Photo I-V)圖.....	14

表目錄

(表一) 二極體特性參數.....13

(表二) 樣本與對照組(Bare)在 AM 1.5G 照射下的太陽能電池特性參數.....14

第一章 論文簡介

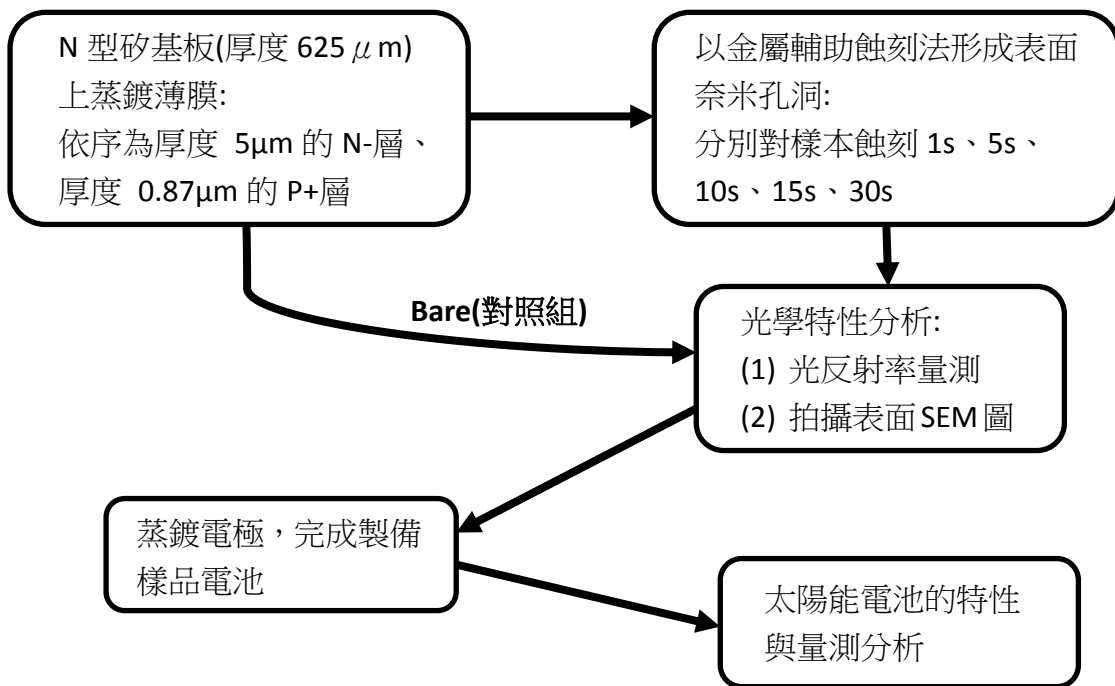
近年來隨著對太陽能電池的效率要求逐漸上升，發展逐漸朝新材料、薄膜化的趨勢發展。然而，新材料電池仍尚未如傳統矽電池普及，最經濟的考量便是將傳統矽電池薄膜化。薄膜化的優勢在於少數載子擴散距離降低(提升效率)、可降低成本、利於大面積生產[1]。

此時若能在電池表面增加一抗反射的機制，便可使光吸收量增加，同時提升電池發電量。一般是採取在表面上塗佈一抗反射材料層[1]，然而會有一些化學反應的疑慮，抗反射材料必須能長時間作用，不易受溫度、環境因素(ex: Air)或電池材料的化學性質影響。另一種方法便是增加電池表面受光面積，像是傳統計算機用的太陽能電池上的凸金字塔顆粒的結構[1]。此處用來增加表面受光面積的方式，是透過金屬輔助蝕刻法，在電池受光面蝕刻奈米孔洞結構[2]，增加光吸收的表面積。

奈米孔洞的深度取決於蝕刻時間，本實驗以未蝕刻的裸矽電池為對照組，探討奈米孔洞的蝕刻深度對矽薄膜太陽能電池效率提升的關係與可行性。

第二章 實驗方法

利用入射光入射一材料會發生反射與透(折)射的現象，延伸到電池表面上有奈米孔洞結構時，光的反射率降低，表面對光吸收量相對增加；再由反射率對波長位置關係圖、暗電流(Dark I-V)及光電流(Photo I-V)互相交叉分析，探討奈米孔洞深度與矽薄膜太陽能電池效率的關係。



(圖一)實驗流程圖

第三章 實驗流程

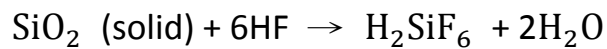
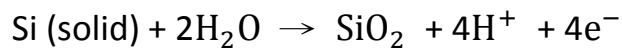
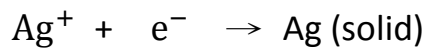
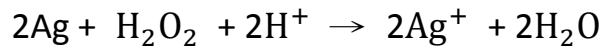
奈米孔洞蝕刻流程：

- (1) 對電池樣本表面利用 E-gun 蒸鍍一約 20 nm 的銀原子(顆粒大小約 200~300 nm)薄膜
- (2) 然後將電池樣本在攝氏 300°C 的環境下進行退火(升溫 2 分鐘，自然降溫 2 分鐘)
- (3) 以氫氟酸、雙氧水及去離子水($\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 2 : 10$)混合溶液分別對不同樣本進行表面蝕刻 1s、5s、10s、15s、30s，以形成表面奈米孔洞
- (4) 待蝕刻一段時間後，以稀釋至 5%-10%的硝酸溶液對蝕刻表面進行清洗，以清除奈米孔洞中的銀原子

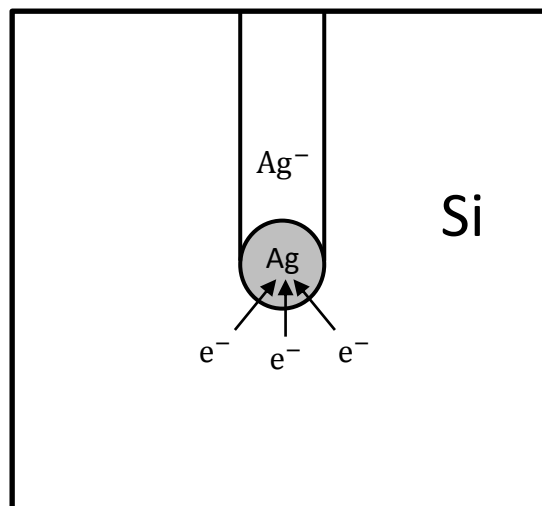
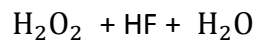
※金屬輔助蝕刻法[3]:

簡介:酸蝕刻的一種，主要利用金屬離子在矽晶片表面進行氧化還原反應，接著溶液內的氫氟酸則溶解表面的矽氧化物而達到蝕刻效果。本實驗所使用的金屬離子為銀離子。

反應式:



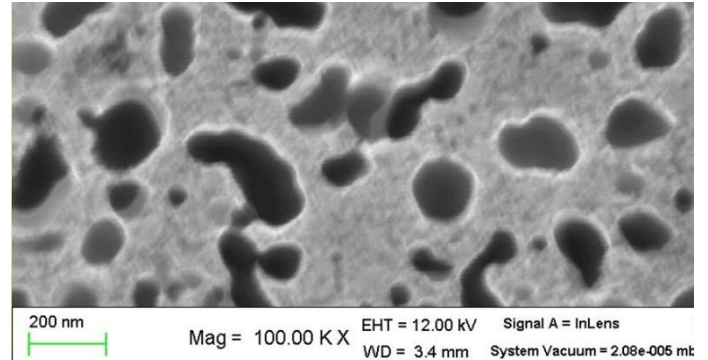
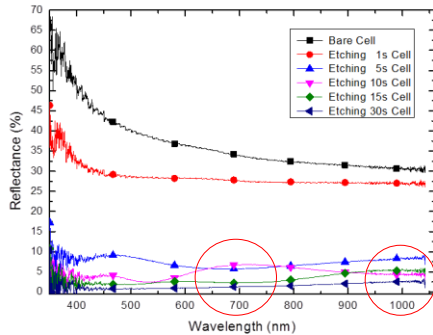
(圖二)反應式



(圖三)示意圖

第四章 實驗結果與討論

1. 反射率：



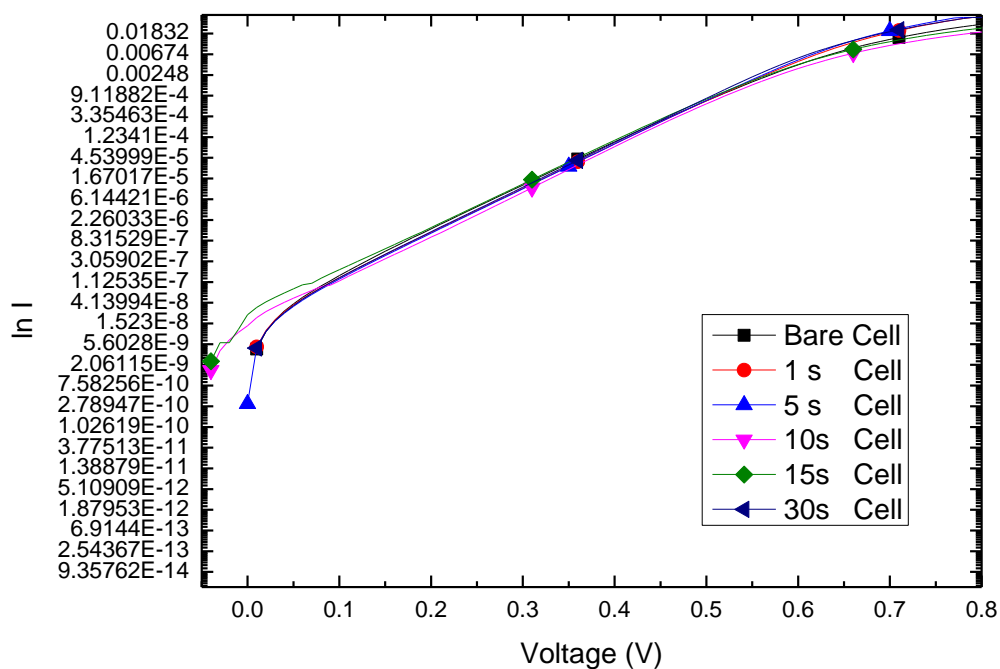
(圖四)樣品電池(未上電極)的反射率變化

(圖五)奈米孔洞 SEM 圖

本實驗將五個樣本的 P+ 薄膜表面分別蝕刻 1s、5s、10s、15s、30s，並量測反射率並與 Bare 反射率製成(圖四)。從(圖四)可以觀察到反射率大致上隨著蝕刻時間增加有降低的趨勢，但在波長 700 nm 左右，蝕刻 10s 的樣品反射率竟高於 5s 的樣品；而大約在波長 1000 nm 處，蝕刻 15s 的樣品也有高於蝕刻 10s 的類似現象。其實早在蝕刻 5s 樣品就有類似的波動，但並未超過蝕刻 1s 的反射率，而且此種波動現象有隨著蝕刻時間增加朝長波長延伸的趨勢。如果頻譜波長範圍若能更寬，類似波動也能在蝕刻 1s 的數值曲線觀察到。推測此種波動來自量測時雜訊的影響，其曲線平順程度、所在波長隨著蝕刻時間增加。

在觀察電池表面奈米孔洞的 SEM 圖時，大致上除了深度不同，孔洞直徑(約 200 nm)、分布情形都差不多，不過孔洞形狀非完全的圓形，可能在垂直方向向下蝕刻的同時也對水平方向發生蝕刻現象，或者薄膜本身在製備過程，表面附近並非完全無瑕平面所致。

2. 太陽能電池之二極體特性參數:



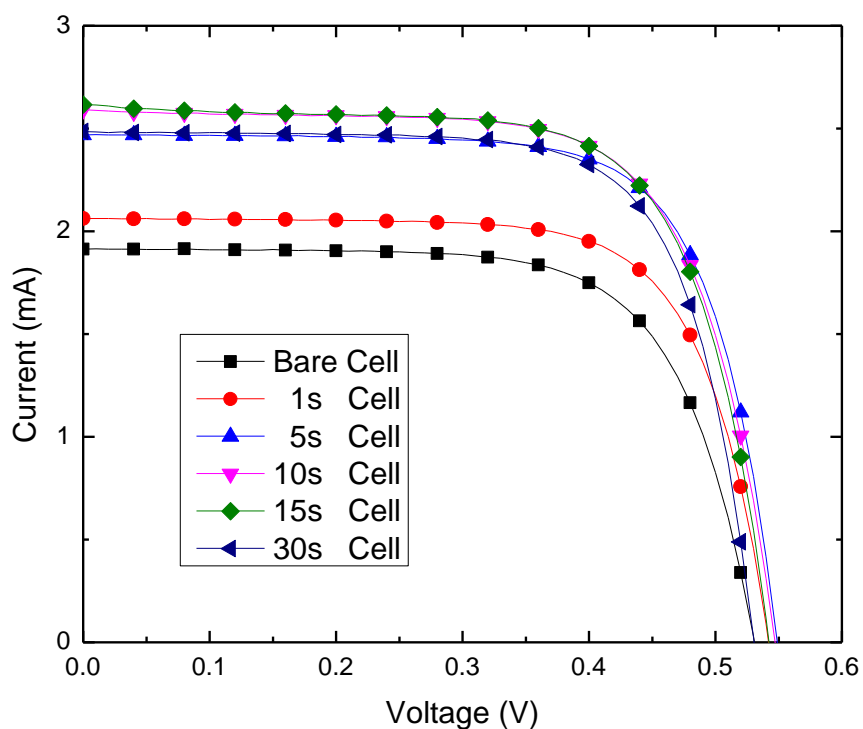
(圖六)電池暗電流(Dark I-V)取 ln 值圖

	Bare	1s	5s	10s	15s	30s
漏電流(mA)	2.57E-05	1.76E-05	1.63E-05	1.31E-05	2.58E-05	1.71E-05
理想因子	1.8779	1.8142	1.7998	1.7832	1.8627	1.7913

(表一)二極體特性參數

本實驗製備了 6 顆樣品電池，其中一顆表面完全沒做蝕刻處理(Bare)。以反向漏電流[4]的角度來說，在蝕刻 1s 到 10s 之間有獲得改善，但在 15s 時數值又回復；理想因子[4]數值也有類似的情形。可能是奈米孔洞結構影響電池內部載子的運作範圍所致，需要再觀察光電流的數值才能驗證。

3. 太陽能電池的特性參數:



(圖七)電池光電流(Photo I-V)圖

	Isc (mA)	Voc(V)	FF	η (%)	
Bare	1.91362	0.53074	0.6926	5.73	-
1s	2.06252	0.542	0.71519	6.51	13.61%
5s	2.46812	0.54883	0.71851	7.93	38.4%
10s	2.59118	0.54709	0.69468	8.03	40.14%
15s	2.61661	0.54233	0.69331	8.02	39.97%
30s	2.48496	0.53041	0.71573	7.69	34.21%

(表二)樣本與對照組(Bare)在 AM 1.5G 照射下的太陽能電池特性參數

轉換效率(η 值)在蝕刻 1s 到 10s 之間有所提升，但提升幅度隨著蝕刻時間增加趨緩，甚至從蝕刻 15s 開始有下降趨勢，但仍比對照組高。整體而言，電池效率能提升三到四成左右。

第五章 結論

以量測到的結果而言，藉由對電池表面蝕刻奈米孔洞，對電池效率的提升是有助益的。可能是因為本實驗所用的是矽薄膜電池的緣故，薄膜厚度極薄，使電池的載子在其擴散長度縮短的同時，較容易受到蝕刻的破壞，而且奈米孔洞也會壓迫載子的運作空間，反而難以發揮能量運送、轉換成電的功能

另一種可能是光衰退。光捕捉量增加的同時，紅外光的吸收量也隨之增加，使電池溫度容易升高，光衰退(Stebler-Wronski 效應)[1]對電池影響也變快。

第六章 參考文獻

- [1] 太陽電池技術入門(第三版) - 林明獻 - 全華圖書
2012/7/31.
- [2] Bohr-Ran Huang 、 Ying-Kan Yang 、 Tzu-Ching Lin 、 Wen-Luh Yang “A simple and low-cost technique for silicon nanowire arrays based solar cells” , Solar Energy Materials & Solar Cells 98 (2012) 357 - 362.
- [3] 張家瑋 “金屬輔助蝕刻製作矽奈米線之研究” 元智大學
碩士論文 - 2010 年.
- [4] 半導體工程精選 - 蔡淑慧 - 五南 2007/10/23.