



矽晶太陽電池之選擇性射極技術介紹

林峻平/ 工研院綠能所太陽光電技術組, 研究員

林郁斌/ 工研院綠能所太陽光電技術組, 研究員

在淨零碳排的政策推動下，近年來國內再生能源產業隨著蓬勃發展，矽晶太陽電池更是產業中的主流，如何製備高效率、低成本的矽晶太陽電池技術成為現今的研發重點。選擇性射極技術是矽晶太陽電池提高效率的方法之一，本文說明選擇性射極之結構與原理，並針對不同的選擇性射極技術，包含回蝕法、阻障層開口法、雷射選擇性摻雜與網印膠料法進行結構與製程流程的介紹。

一、前言

現今全球太陽電池市場仍以矽晶太陽電池為主流，其市占率超過九成，預估數年內也將持續佔據主導地位。在市場需求刺激下，帶動各種提高太陽電池效率的新技術與新材料開發，然而是否具有量產可行性與價格競爭力，是這些技術主要的評價指標，所以在提高太陽電池光電轉換效率時，有效降低成本是太陽光電技術發展的重點方向。提高太陽電池光電轉換效率，包括如何減少光學損失、光激發電子電洞對復合和電流輸出過程損失等三個方向，因此太陽電池結構設計的主要原則有四個：增加太陽電池收集的光能和光能轉變為載子的數量、提高 p-n 接面(junction)吸收光能激發出載子的收集能力、減少正向偏壓下的暗電流、降低電流流出太陽電池時的電阻損失。選擇性射極結構可以減少光激發電子電洞的復合及電流流出太陽電池時的電阻損失，所以是一個提升太陽電池效率的好方法之一，本文針對選擇性射極技術做詳細的介紹。

二、太陽電池發電原理

太陽電池的發電原理如圖 1 所示，是經由吸收光能來產生電流。光能被太陽電池裡的 p-n 接面吸收後會激發出電子和電洞，並在內建電場的影響下將電子和電洞分離。內建電場推動帶有負電的電子往 n-type 流動，帶有正電的電洞往 p-type 移動，從而使得 p-type 電位升高，而 n-type 電位降低，p-type 和 n-type 之間則會產生一個可測的電壓，這時外接負載電路就可以得到電流。所以 p-n 接面在太陽電池裡的地位猶如心臟般重要，如何做出良好的 p-n 接面是製作太陽電池過程裡最重要的關鍵。

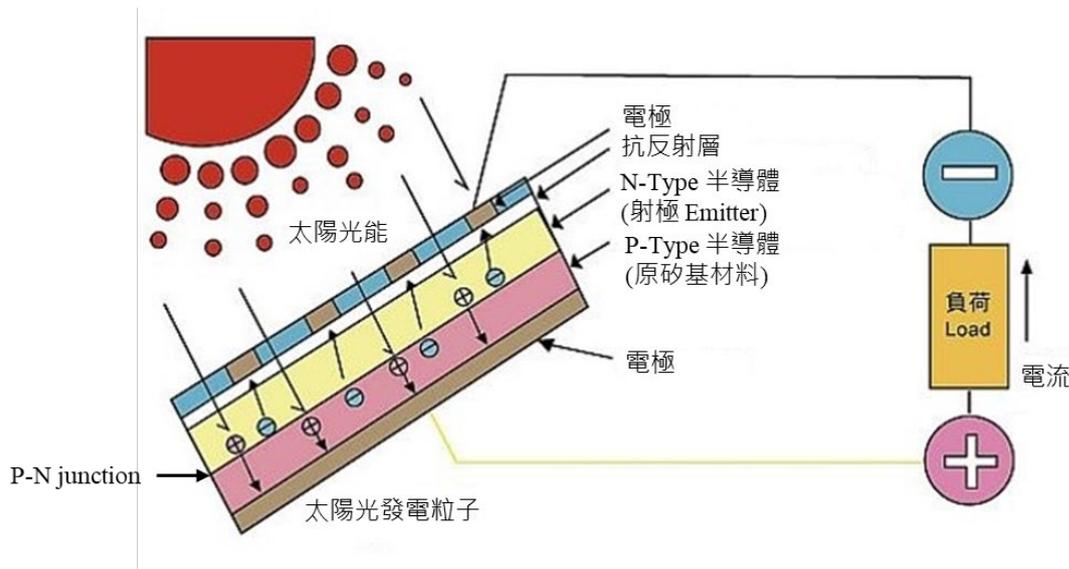


圖 1、p-type 矽晶太陽電池結構與發電原理示意圖

(資料來源：經濟部能源局太陽光電資訊網)

三、太陽電池射極製作

p-n 接面是 p-type 和 n-type 半導體兩者連接接觸面間的一個過渡層，如果兩者材料是同一類型的，稱之為同質接面太陽電池，反之則稱為異質接面太陽電池。本文討論的矽晶太陽電池都是屬於同質接面太陽電池，一般使用高溫管式擴散方法摻雜形成 p-n 接面。在同一個矽基半導體表面經過高濃度摻雜後，使其表面轉變成另一個型態的半導體，表面這一層半導體即稱之為射極(emitter)。

根據所選擇的矽晶太陽電池類型，形成射極的摻雜物又分為磷(P)摻雜和硼(B)摻雜。以擴散方式來說(化學反應式如圖 2 所示)，磷擴散用於 p-type 矽晶片，一般用 POCl_3 與氧氣(O_2)反應產生的 P_2O_5 澱積在矽基材表面， P_2O_5 與 Si 反應生成 SiO_2 和 P，並在矽基材表面形成一層磷矽玻璃，然後 P 在高溫的環境下向矽基材中進行擴散。硼擴散用於 n-type 矽晶片，一般常用 BBr_3 或 BCl_3 與氧氣反應產生 B_2O_3 澱積在矽基材表面， B_2O_3 與 Si 反應生成 SiO_2 和 B，並在矽基材表面形成一層硼矽玻璃，然後 B 在高溫的環境下向矽基材中進行擴散。相比於磷擴散，硼擴散的難度更大，原因在於 B 在矽基材中的固溶度較低，導致硼擴散的溫度更高，約 $900\text{-}1,100^\circ\text{C}$ 。且矽基材表面摻雜量較多時容易在表面形成硼堆積，即富硼層(boron rich layer, BRL)，對後續做酸洗去除造成困難。對於硼擴散來說，目前有 BBr_3 和 BCl_3 兩種路線。 BBr_3 常溫下為液體，安全性相對較好。但生成的 B_2O_3 呈黏狀，需要特別方式清洗，維護成本高。 BCl_3 常溫下為氣體，安全性相對較差，但生成的 B_2O_3 呈顆粒狀，容易清理。缺點是 B-Cl 鍵能更大，不易分解，造成擴散溫度下利用率不高。

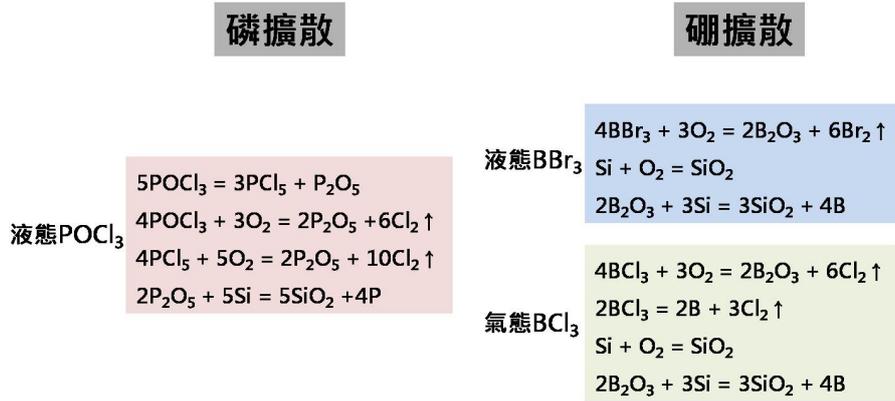


圖 2、磷擴散與硼擴散原理

四、選擇性射極原理

一般矽晶太陽電池的正面電極都是選擇使用銀，目前量產上使用網版印刷方式將銀膠印到太陽電池表面，經過隧道式紅外線高溫燒結爐後，燒結的正面銀膠會將正面抗反射層蝕刻開孔，直接與射極做接觸。由於這些金屬與半導體的接觸必須要有良好的歐姆接觸才能有好的電子傳導，根據金屬/半導體接面的接觸電阻係數(ρ_c)公式[1]：

$$\rho_c \propto \exp\left[\frac{2\sqrt{\epsilon_{Si}m^*}}{h}\left(\frac{\phi_b}{\sqrt{N_D}}\right)\right]$$

顯示半導體的摻雜濃度(N_D)越高，接觸電阻值越低。但對於矽晶太陽電池正面來說，射極摻雜的濃度越高，越容易造成電子電洞對在射極復合。因此常用的方式為在金屬柵線(電極)與矽基材表面接觸的區域進行高濃度摻雜(重摻雜)與深層擴散，而在電極以外的區域進行低濃度摻雜(輕摻雜)且淺層擴散，這種如圖 3 所示的結構稱之為選擇性射極(selective emitter, SE)。

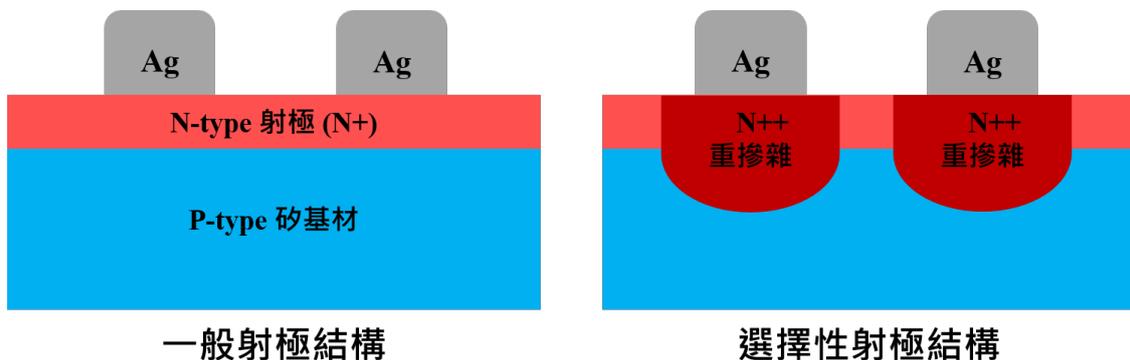


圖 3、以 p-type 矽基材做選擇性射極結構示意圖

選擇性射極結構的優勢有下列四點：(1)電極下的重摻雜使得接觸電阻較常規電池下降，從而提高填充因子；(2)電極間的輕摻雜可有效降低載子在射極層橫向流動時的復合機率，提高載子收集效率；(3)短波段太陽光能量大部分在矽基材表面被吸收，淺擴散可以提高短波段太陽光

的激發電子電洞效率，從而提高短路電流；(4)形成一個橫向 $n^{++}-n^+$ 或是 $p^{++}-p^+$ 高低濃度差的電場效應，可以降低電極下方的少數載子復合，提高開路電壓。

五、選擇性射極技術種類

選擇性射極結構主要是讓電極下方半導體層具有較高的摻雜濃度，是目前最多廠商用來提升效率的電池結構。因各廠商實際製程參數不同而有不同轉換效率，但普遍可增加 0.2~0.5% 以上的效率。選擇性射極結構早在 1997 年就被提出，重摻雜的射極可以降低與電極之間的接觸電阻。但過高濃度的摻雜會增加載子再結合機率，因此選擇性只在電極下方形成 n^+ 或 p^+ 層，同時改善淺接合造成串聯電阻增加的問題。選擇性射極結構可獲得較佳的開路電壓及提升短波段量子效率，使短路電流變大，因而獲得較高的轉換效率。依製作方式大致可分為回蝕(etch back)法、阻障層(dielectric barrier)開口法、雷射選擇性摻雜(laser doping selective emitter)、網印膠料法製作選擇性射極等四種，將分別詳細介紹。

1. 回蝕法

回蝕法製作流程與結構如圖 4(a)與(b)所示[2]。圖 4(a)之深藍色箭號為一般太陽電池製作流程，紅色箭號為回蝕法選擇性射極之太陽電池製程流程，差異在於擴散完成加入選擇性射極製作步驟。結構製作如圖 4(b)所示，結構表面紅色區域①為擴散後形成的重摻雜射極層，在預定電極之綠色區域②上保護層，再將未覆蓋保護層之重摻雜射極層以蝕刻去除後，形成低摻雜濃度的射極層(如圖 4(b)的黃色區域③)，再去除表面的保護層，即可製作出高低濃度差異之正面射極。後續的流程與一般的太陽電池流程一樣，但必須注意後面網印電極的部分，必須做好對位動作，以確保金屬電極可以準確網印在高摻雜濃度的射極層。

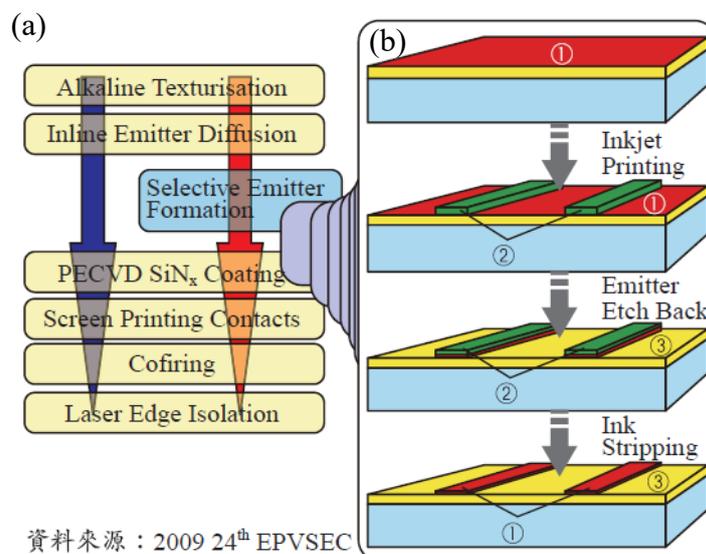


圖 4、回蝕法選擇性射極之(a)流程與(b)結構製作示意圖

(資料來源：2009 24th EPVSEC)

2008 年 Dastgheib-Shirazi 等人[3]以網印及噴印保護膠後進行回蝕法製作選擇性射極矽晶太陽電池，其平均效率可增加 0.3%，其中光電流和開路電壓均有明顯的提升。量子效率是指當光入射至太陽電池，產生電子電洞對的機率，而內部的量子效率是指入射光的總量扣除反射光的分量(為實際吸收的量)，圖 5 為在不同的回蝕程度下的內部量子效率分析。圖 5(a)結果顯示，當回蝕的程度越大，在短波長吸收光後的量子效率也愈多。因回蝕後使表面摻雜濃度下降(回蝕前後的表面摻雜濃度變化如圖 5(b)所示)，低摻雜所誘導的缺陷也隨著減少。因缺陷中心會增加電子和電洞重新再結合，使得表面再結合速率也隨之減少。一般而言，光電流的產出正比於量子效率，因此在部分回蝕製作出選擇性射極能有效的提升整體的效率。

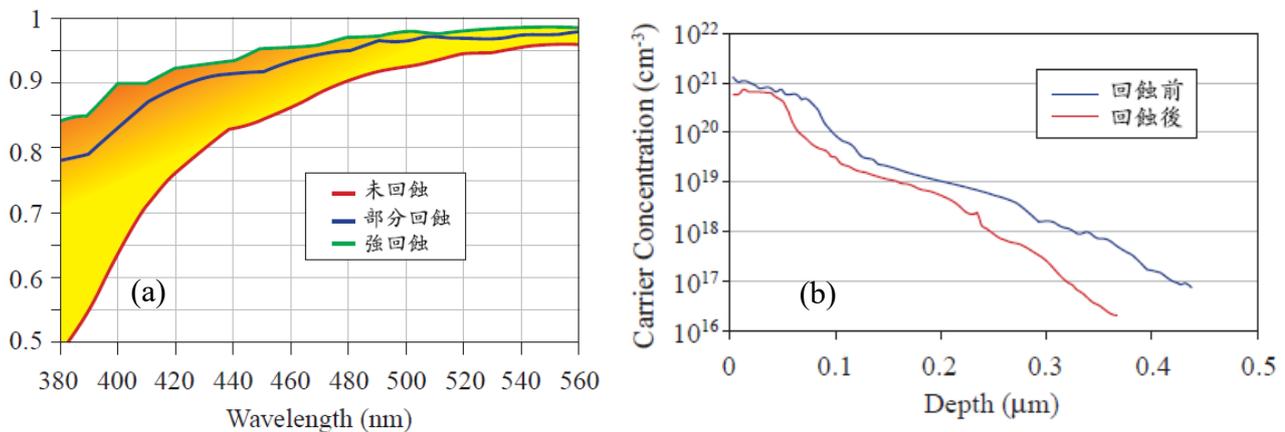


圖 5、回蝕法選擇性射極太陽電池之(a)內部量子效率與(b)表面摻雜濃度分析

(資料來源：2008 23rd EU PVSEC)

2. 阻障層開口法

阻障層開口法選擇性射極是在晶片表面鍍一層介電層，採用雷射或蝕刻膠進行開口後再進行擴散製作成選擇性射極。2008 年 Book 等人[4]首先提出利用雷射與蝕刻膠做開口，以兩階段擴散方式形成選擇性射極，其製作流程如圖 6 所示。首先在矽晶片表面擴散低摻雜濃度的射極層(表面片電阻為 100 Ω/□)，再鍍上 SiN_x 做為擴散阻障層(亦可作為抗反射層)，接著以雷射或蝕刻膠在預定的電極區域開口，再進行摻雜高濃度的射極層擴散(表面片電阻為 40 Ω/□)，最後進行電極網印與共燒結，完成選擇性射極太陽電池製作。在電池效率表現上，蝕刻膠開口所得到的選擇性射極較雷射開口的效率高 0.4%。文獻指出，如圖 7 所示以蝕刻膠開口的選擇性射極在短波長範圍有更高的內部量子效率，推測是雷射開口導致晶片損傷，使得效率變差。

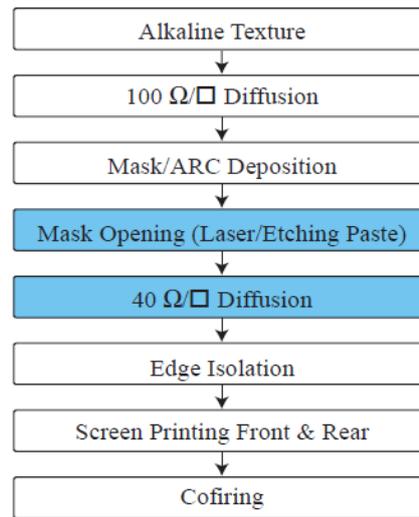


圖 6、阻障層開口法選擇性射極太陽電池製作流程圖
(資料來源：2008 年 23rd EU PVSEC)

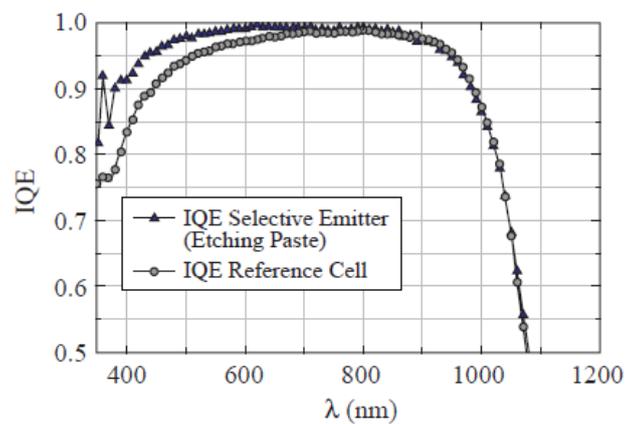


圖 7、阻障層開口法選擇性射極太陽電池之內部量子效率
(資料來源：2008 年 23rd EU PVSEC)

Ferrada 等人以 SiO_x 作為擴散阻障層，利用蝕刻膠開口進行擴散，形成高低摻雜濃度差異，完成選擇性射極。高摻雜濃度區之表面片電阻值約 $50 \Omega/\square$ ，低摻雜濃度區之表面片電阻值約 $100 \Omega/\square$ ，以此方式製作對比標準電池其效率可增加 0.6%。Gauthier 等人[5]比較阻障層開口與回蝕法製作選擇性射極對於太陽電池效率增進的差異(如表 1 所示)，以蝕刻膠開口其電池效率平均可增加 0.6%，以雷射開口可增加 0.5%，以回蝕法可增加平均效率約 0.3%。結果可發現，由於回蝕法容易因蝕刻導致正面射極較薄且表面處理較容易不均勻，而影響太陽電池的串聯電阻與填充因子，導致整體效率變差。

表 1、阻障層開口與回蝕法製作選擇性射極太陽電池之效率比較
(資料來源：2009 年 24th EU PVSEC)

		Voc (mV)	Jcc (mA/cm ²)	FF (%)	E _f (%)
Homogenous Emitter	40 Ω/□	602	31.7	78.1	14.9
	60 Ω/□	604	33.3	75.5	15.2
Selective Emitter	Etch Paste	609	34.0	76.2	15.8
	Laser	607	33.8	76.2	15.7
	Etch Back	607	33.5	75.9	15.5

3. 雷射選擇性摻雜法

雷射摻雜製程是在矽晶片上，以 POCl₃、BBR₃ 或 BCl₃ 爐管擴散時產生的硼(磷)矽玻璃層作為摻雜源，同時在下方擴散一層 n-type 或 p-type 射極層，如圖 7 所示利用脈衝雷射在預定的電極上面進行雷射掃描(如同加熱)，使硼(磷)原子可再擴散到射極區，形成重摻雜射極。Köhler 等人[6]以雷射摻雜方式製作選擇性射極太陽電池，與對照組比較的平均效率可提升 0.5%。雷射摻雜雖然增加了些許的設備成本，但控制精準度高、摻雜均勻性佳，且製程簡單與快速，極具量產的優勢。

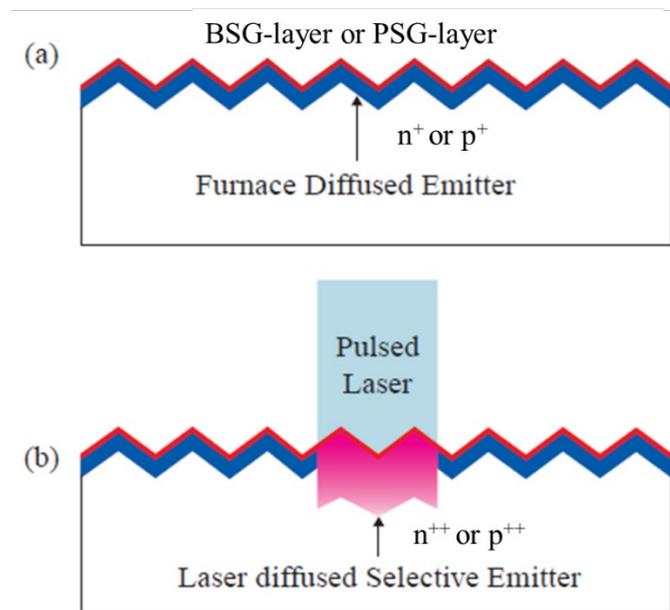


圖 7、雷射選擇性射極製作示意圖(a)擴散 BSG 或 PSG 硼(磷)玻璃與(b)以脈衝雷射進行選擇性重摻雜。(資料來源：2009 年 24th EU PVSEC)

4. 網印膠料法

網印膠料之選擇性射極製作流程是在電極區上以網印或噴墨方式將膠料塗佈在晶片上，待膠料乾燥後以高溫爐將表面摻雜源擴散入晶片。Su 等人[7]採用網印以磷膠摻雜源製作選擇性



射極，其擴散後的重摻雜區與輕摻雜區之片電阻值分別為 $40 \Omega/\square$ 與 $90-100 \Omega/\square$ ，而所製備之選擇性射極太陽電池效率較對照組提升 0.13%。此方法對效率提升的效果不如前述幾種，因此較少人使用。

六、結論

選擇性射極的製程主要有回蝕法、阻障層開口法、網印膠料法、和雷射選擇性摻雜等。其中回蝕法與阻障開口法因為增加了網印遮罩、介電層鍍膜與化學蝕刻等步驟，會增加整個製程的複雜度，而網印膠料法則有漿料來源取得不易的問題。以上三種方法均會增加製程成本，使得因為採用選擇性射極的製程提升電池效率的優勢大打折扣。而雷射選擇性摻雜由於製程簡單，且近幾年隨著雷射與精準印刷等技術的日益成熟，從設備觀點上來說，製作選擇性射極結構只需增加一台摻雜用雷射設備，與常規產線的製程及設備兼容性很高，是目前太陽光電產業研究的重點之一。

七、參考資料

- [1] S. M. Sze, Semiconductor Devices Physics and Technology, Wiley, New York (1985).
- [2] T. Lauermann, A. Dastgheib-Shirazi, F. Book, B. Raabe, G Hahn, H Haverkamp, D. Habermann, C. Demberger, C. Schmid, Proc. 24th EU PVSEC (2009).
- [3] A. Dastgheib-Shirazi, H. Haverkamp, B. Raabe, F. Book., G. Hahn, Proc. 23rd EU PVSEC (2008).
- [4] F. Book, B. Raabe, G. Hahn, Proc. 23rd EU PVSEC(2008).
- [5] M. Gauthier, M. Grau, O. Nichiporuk, F. Madon, Mong-The Yen, N. Le Quang, A. Zerga, A. Slaoui, D Blane-Pélissier³, A. Kaminski, M. Lemiti, Proc. 24th EU PVSEC (2009).
- [6] J. R. Köhler, P. Grabitz, S. J. Eisele, T. C. Röder, J. H. Werner, Proc. 24th EU PVSEC (2009).
- [7] Shao-Peng Su, Allen Jiun-Hua Gue, Huai-Tsung Chen, Po-Sheng Huang, Albert Wei-Chih Lu, Zhe Ding, Wenya Fan, Hong Ming Huang, Roger Leung, Proc. 24th EU PVSEC (2009).