



TOPCon 太陽電池鈍化技術簡介

張瀚丞 / 工研院 綠能所 太陽光電技術組，研究員

陳松裕 / 工研院 綠能所 太陽光電技術組，資深研究員

龔柏誠 / 工研院 綠能所 太陽光電技術組，工程師

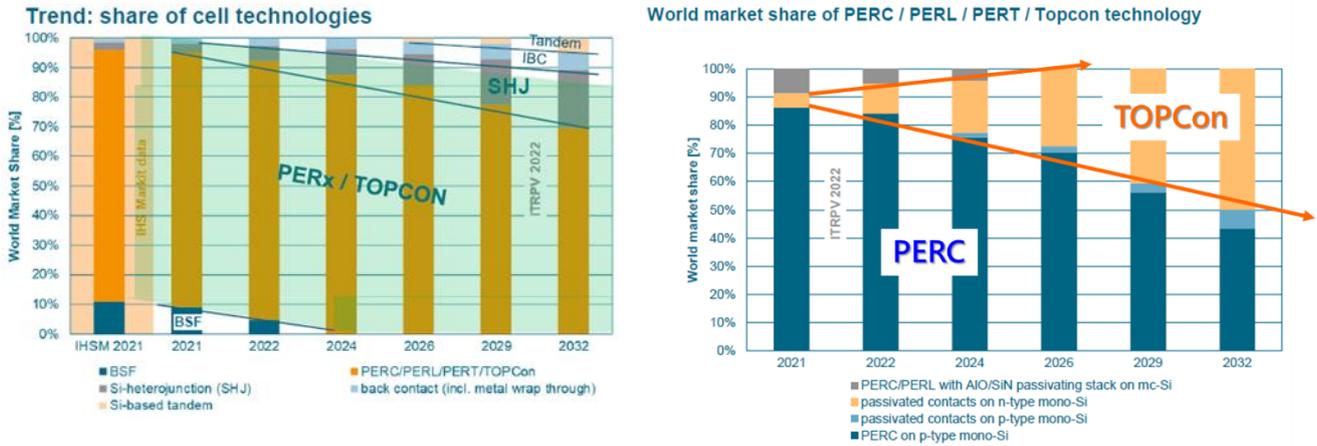
2022年ITRPV市調結果顯示背面具鈍化效果之太陽電池已成為矽晶太陽電池技術主流，市占率超過8成。並預期未來10年內，仍持續占據領導地位。其中由穿隧氧化層和摻雜多晶矽層堆疊組成的穿隧氧化鈍化接觸 (Tunnel Oxide Passivated Contact, TOPCon) 太陽電池市占率逐年提升，預計在2032年將超過5成。本文將介紹TOPCon太陽電池結構中用來增加鈍化效果的實施方法以及技術原理，包含了TOPCon堆疊層中的氧化矽、摻雜多晶矽，以及氮化矽和氧化鋁的鈍化技術。

一、前言

和BSF太陽電池相比，背面鈍化之太陽電池具有較低的電流復合密度和接觸電阻，具有更高的電池效率，溫度穩定性等優勢，是當今主流的太陽電池技術，其主要代表的有鈍化射極與背面電池 (Passivated Emitter and Rear Cells, PERC) 以及由穿隧氧化層和摻雜多晶矽層堆疊組成的TOPCon太陽電池。根據德國機械設備製造業聯合會 (VDMA) 發行的2022年版《國際太陽能技術藍圖》 (International Technology Roadmap for Photovoltaic, ITRPV) 預測，背面鈍化太陽電池 (PERx/TOPCon) 已成為矽晶太陽電池技術主流，市占率超過8成，並預期未來10年內，PERx/TOPCon仍持續占據領導地位 (圖一左) [1]。

目前太陽電池製造商量產的PERC太陽電池效率約為22.5%，已趨近其理論極限值24.5%，且典型p型矽材料內部硼氧鍵引致的光致衰減 (light induced degradation, LID) 現象會導致p型電池在可靠度及性能都遠不如n型電池，因此產業勢必需要升級。TOPCon因其優異的高效率及兼容性，越來越受市場的關注，成為n型高效電池產業化的切入點，根據ITRPV預測，在PERx/TOPCon中，TOPCon預計在2032年將占比超過5成，可望取代PERC，如圖一右所示 [1]。目前TOPCon太陽電池之最高效率是由大陸晶科能源 (Jinko Solar) 在2022年於M10尺寸 (182 mm x 182 mm) 上所創，效率高達26.1% (實驗室型)。臺灣則有茂迪與工研院綠能所合作，並在經濟部能源局支持下進行TOPCon技術開發，以不到兩年的時間將TOPCon電池與模組導入量產，於2021年正式進入市場，並於2022年擴產至200 MW。其為獲得經濟部標準檢驗局國產下世代技術太陽光電模組自願性產品驗證 (Voluntary

Product Certification, VPC) 認證首例，所量產的電池效率達23.5%，模組功率達400 W，並已於工研院台南六甲及新竹中興院區進行戶外驗證。粗估200 MW量產電池及模組的每年產值上看台幣30億元，為台灣太陽光電產業的國際競爭力指標。

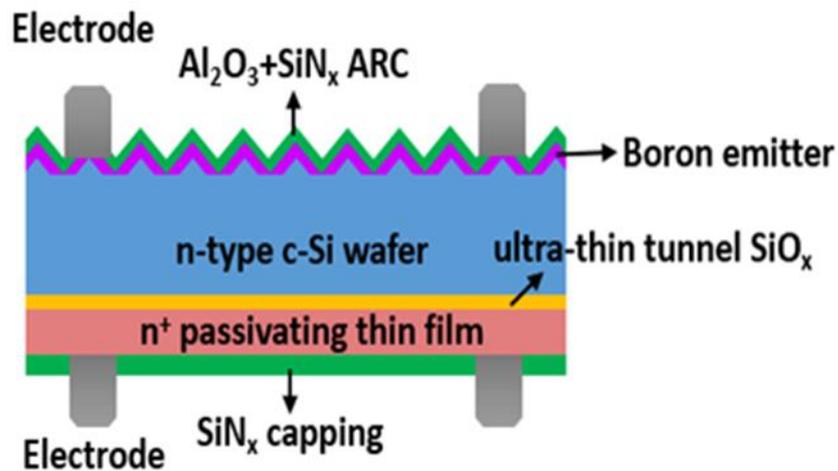


圖一、全球太陽電池技術市佔率預測 (左) 與PERC/TOPCon電池市占率預測 (右) [1]。

在本文中，我們針對TOPCon太陽電池結構中常用來增加鈍化效果的實施方法以及技術原理做一系列之說明，包含了氮化矽鈍化技術、氧化鋁鈍化技術以及TOPCon結構中穿隧氧化層和摻雜多晶矽層的鈍化接觸技術。

二、鈍化接觸

矽晶片具有兩個重要缺陷特點：(1) 由矽晶體內延伸到表面的晶格結構在表面中斷，排列到邊際矽原子的電子不能組成共價鍵，表面原子出現懸鍵 (dangling bond)，故容易造成電子-電洞對復合。(2) 矽晶片在切片過程中表面留下的切割損傷造成缺陷和晶格畸變，導致更多復合。矽晶太陽電池的表面鈍化一直是電池設計和優化上的重點，從早期的背電場鈍化，發展到正面氮化矽鈍化，再到背面引入諸如氧化矽、氧化鋁、氮化矽等介質層的背表面鈍化及採用局部之金屬電極接觸的PERC/PERL 設計。雖然這一結構降低了電池表面的復合，達成良好的鈍化效果，但是電極形成接觸處的電子-電洞復合依然存在，並且使製程複雜化。因此如何實現電池表面整面的鈍化並降低接觸區的復合，已成為最近幾年太陽電池技術研究的重點。在2013年，德國 Fraunhofer ISE 提出一種基於選擇性載子原理的技術，以 n 型晶片為基板的 TOPCon 太陽電池有效降低表面復合和金屬接觸復合，圖二即為 n 型 TOPCon 太陽電池的結構示意圖。接下來將介紹 TOPCon 電池的基本鈍化接觸結構和原理，以及其他用來增加 TOPCon 太陽電池鈍化效果的實施方法。



圖二、TOPCon 電池結構示意圖。

(1) TOPCon 鈍化接觸技術

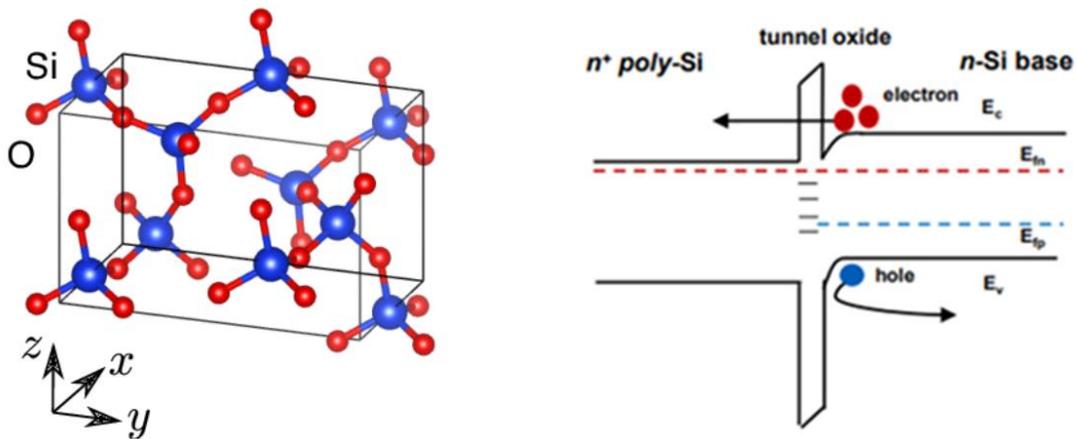
TOPCon 是一種基於選擇性載子原理的技術，在電池背面製備一層超薄氧化矽，然後再沉積一層摻雜磷的多晶矽薄膜，二者共同形成了鈍化接觸結構，能有效降低表面復合和金屬接觸復合。以下將分別針對氧化矽層以及摻雜多晶矽層之鈍化接觸作介紹：

(a) 氧化矽 (SiO_x) 層

完美氧化矽晶體其基本結構單元是四面體，每個矽周圍結合四個氧，矽在中心，氧在四個頂角，剛好滿足矽原子的化合價。許多這樣的四面體又通過頂角的氧相連接，每個氧為兩個四面體所共有，即每個氧與兩個矽相結合，如圖三左所示 [2]。現階段超薄氧化矽層的製備方法，主要分為濕式氧化以及乾式氧化（熱氧化法）。濕式氧化是浸泡硝酸溶液來氧化矽晶片表面，相較於乾式氧化法，雖然薄膜沉積速度較快，但生成的氧化矽薄膜結構鬆散有較多缺陷，對雜質的掩蔽能力較差，介面缺陷態密度 (D_{it}) 值座落於 $10^{12} \text{ cm}^{-2}/\text{eV} \sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}/\text{eV}$ 間，且需要使用到大量的硝酸溶液。相反地，乾式氧化法是使用高溫氧化爐管進行熱氧化 (thermal oxidation) 的方式製作。在熱氧化的反應過程中，大量的氧原子與矽表面未飽和的矽原子結合形成氧化矽薄膜，該薄膜可降低表面懸鍵的密度，能夠很好的控制界面陷阱電荷 (interface trapped charge)。雖然沉積速度較慢，但所沉積的薄膜緻密、均勻性和重現性較好，可把 D_{it} 值降低至 $10^{10} \text{ cm}^{-2}/\text{eV}$ ，矽跟氧化矽界面的載子復合速率可以降到 100 cm/s 以下，達到了表面鈍化作用，適合高質量鈍化薄膜的製備 [3]。

除了透過本身化學鈍化降低矽基材與多晶矽之間的界面缺陷態密度，減少所導致的載子復合之外，氧化矽在TOPCon結構中扮演的另一關鍵角色即是場鈍化的超薄穿隧層。穿隧氧化層厚度僅 $1 \sim 2 \text{ nm}$ ，其與矽晶功函數的差異造成能帶彎曲不會阻礙多

數載子的傳輸但會阻礙少數載子達到界面，進而降低載子間的復合，如圖三右所示 [4]。但德國Institute for Solar Energy Research Hameln (ISFH) 研究單位發現 [5]，因為氧化矽層非常薄，在製備過程中非常容易生成孔洞，載子通過氧化矽層傳導是量子穿隧效應，但其也可以通過孔洞直接穿過。孔洞的密度、大小、氧化矽層厚度對最終的電池轉換效率都有直接影響。載子通過孔洞傳導時， R_s 下降、FF升高，電池轉換效率隨著孔洞密度的變化可達到一個最高值。但在高密度孔洞區域，所有的電池電性參數 (V_{oc} ， J_{sc} ，FF) 會開始下降，導致效率降低，這是由於在純穿隧的情況下，光電特性會顯現出較高的電阻，因此會導致FF的降低。當有孔洞時，載子也可以直接穿過氧化矽，因此 R_s 會降低進而提高FF和效率。然而孔洞密度過多也會降低鈍化性能以及提高表面復合問題，進而降低電池性能，因此氧化矽層厚度和孔洞密度之搭配是一個技術難點。

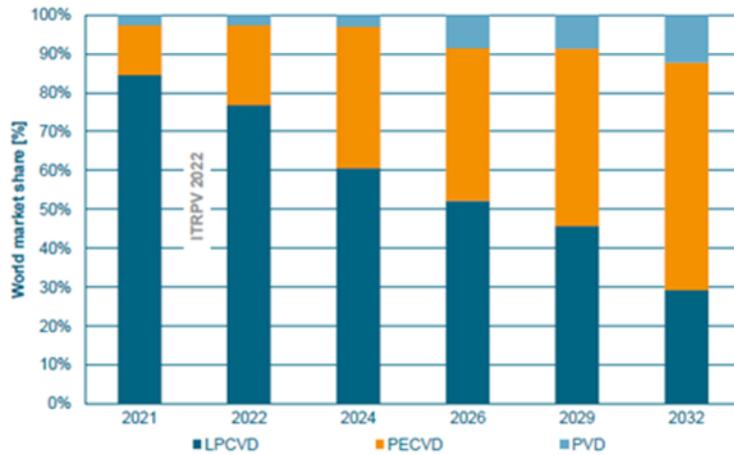


圖三、氧化矽四面體結構示意圖 (左) 與穿隧氧化層能帶結構示意圖 (右)。

(b) 摻雜多晶矽 (doped polycrystalline silicon) 層

TOPCon電池另一核心技術結構為摻雜多晶層，其對電池的鈍化性能至關重要。首先多晶矽層對超薄氧化層起了保護作用，避免其遭到破壞。其次對多晶矽層進行重摻雜能夠有效降低載子在電池背面的復合速率，進一步提高太陽電池轉換效率。此外摻雜多晶矽製程的參數對鈍化性能十分關鍵，過高的擴散溫度或者退火再結晶溫度以及多晶矽層膜厚的降低都會導致磷原子內擴散到晶體矽中，使得 iV_{oc} 降低。摻雜濃度對鈍化性能有著非常大的影響，雜質濃度較低範圍內，鈍化性能會隨著摻雜濃度升高而改善，但到峰值後即開始隨著摻雜濃度升高鈍化性能急速下降。當摻雜濃度過高時，大量磷原子向晶體矽基材內擴散，擴散濃度高於固溶度則會造成死區 (dead zone)，這說明了為何濃度高於一定值時， iV_{oc} 會隨著摻雜濃度的提高而下降。如

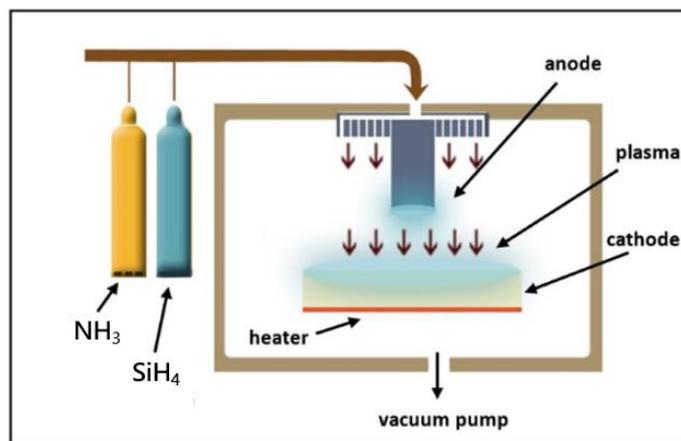
圖四所示，目前主流的摻雜多晶矽製程方法主要分為低壓化學氣相沉積 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 以及電漿輔助化學氣相沉積 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 兩種，占了95%以上之市占率。



圖四、多晶矽摻雜層沉積技術之趨勢預測 [1]。

(2) 氮化矽 (SiN_x) 薄膜鈍化技術

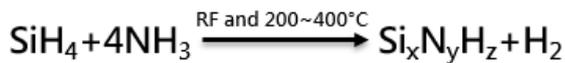
氮化矽薄膜的製備方法有多種，目前應用於太陽電池生產的製備方法主要是使用 PECVD 法，其中業界採用的主流技術是電容耦合電漿 (capacitively coupled plasma, CCP)。CCP-PECVD 主要原理為藉由兩個電極之間的射頻或直流放電將二電極之間的氣體解離而產生輝光效應，所形成的電漿可視為電容的介電質，解離出的電子在二電極之間所形成的電場中撞擊氣體分子而打斷其化學鍵，不須靠熱能裂解氣體分子，故能使氮化矽薄膜在較低的反應溫度下沉積並且增加沉積速率，如圖五所示。



圖五、CCP-PECVD 系統示意圖 [8]。

PECVD 沉積氮化矽的反應氣體主要為矽甲烷 (SiH_4) 和氨氣 (NH_3)，薄膜的氮含量可由製程參數調整而產生極大的變化 (7~30 at.%) [6]。因此其化學式常被

表示為 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ ，泛指含氫的非晶氮化矽結構 [7]，反應方程式如下：



PECVD 法沉積 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜時，會在薄膜中形成大量固定正電荷和游離的氫原子。大量的固定正電荷在電池表面處形成一個內建電場，減少正面 n 型矽中的少數載子（於此為電洞）濃度，降低載子在表面相遇和復合的機率，從而降低表面復合速率。同時 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 中包含的氫可以在燒結的過程擴散到矽晶片中，大量的游離氫原子擴散到矽與氮化矽之界面處，與界面處的矽懸鍵結合，對射極和矽晶片內部晶體缺陷進行鈍化，達到減少復合的效果。

氮化矽薄膜除了具有良好的鈍化效果外，還具有良好的抗反射特性。隨著反應氣體矽甲烷和氨氣的流量比例不同，氮化矽薄膜的折射率可在 1.8 ~ 2.7 的範圍內變化 [9]，因此優化膜厚和折射率的搭配，將反射率降至最低後，相當適合做為太陽電池正面的抗反射層，增加太陽電池對光的吸收。

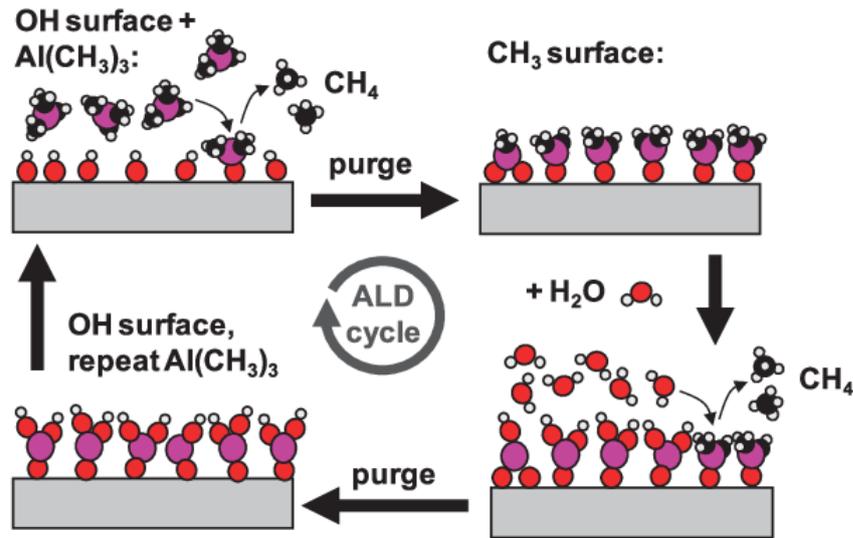
優良的鈍化和光學性質使氮化矽薄膜成為矽晶太陽電池生產中最常用的鈍化抗反射層，但是由於氮化矽薄膜帶有固定的正電荷，因此僅對 n 型材料表面具有良好的場鈍化效果，應用於重摻雜的 p 型材料時，沒有表現出有效的場鈍化。

(3) 氧化鋁 (Al_2O_3) 薄膜鈍化技術

沉積氧化鋁薄膜，目前量產可行的方法主要有電漿輔助化學氣相沉積 (PECVD) 法和原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD) 法。PECVD 法與沉積氮化矽薄膜的原理一致，主要反應氣體為三甲基鋁 (Trimethyl Aluminum, TMA)。ALD 法則是將兩種不同的化學前驅物 (precursor)，分別在不同時間交互通入反應腔體，藉由表面的化學吸附 (chemisorption)，令所有化學反應皆於基板表面上進行，形成兩個半循環 (half cycle)，兩個半循環反應再構成一個 ALD 循環 (ALD cycle)，進而形成薄膜的過程。

如圖六所示，ALD 法沉積氧化鋁的過程中，首先第一種前驅物-三甲基鋁的甲基與矽晶片表面之氫氧基反應吸附並產生甲烷分子直至飽和，以幫浦抽離殘留的三甲基鋁以及甲烷分子後，第二種前驅物-水即通入反應腔與基板表面上之甲基反應生成氧化鋁以及甲烷分子，飽和後再將未反應的水與甲烷分子抽離反應腔體，接著回到第一步驟。這一系列反應構成一個 ALD 循環，沉積一層原子層的氧化鋁薄膜，藉由控制循環次數即可得到所需薄膜厚度 [10]。以 ALD 法沉積氧化鋁的反應方程式如下：





圖六、ALD 法沉積氧化鋁薄膜製程示意圖 [10]。

相對於 PECVD 法，ALD 法可以精確控制鈍化薄膜的厚度和均勻性，並且在製程過程中藉由氫擴散，可以和氮化矽一樣鈍化表面缺陷。另外氧化鋁薄膜中有固定負電荷存在，密度約為 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ，可以提供很強的場鈍化效果。負電荷的形成，是結構中鋁之缺陷，氧的間隙缺陷和氫原子共同作用的結果 [11-12]。另外也有研究指出，固定負電荷的形成與非晶氧化鋁中鋁原子的配位結構有很大的關係 [13]。

從化學鈍化的角度來看，氧化鋁薄膜對於 n 型和 p 型矽表面都有相當不錯的鈍化效果，都是透過在界面處配位形成鍵結減少缺陷，藉由氫擴散鈍化表面懸鍵來降低介面缺陷態密度。此外矽晶表面復合速率與少數載子濃度成正比，以氧化鋁鈍化 p 型矽，固定負電荷對 p 型矽表面的少數載子（於此為電子）形成屏蔽作用，降低了表面電子濃度，進而減少表面復合，因此固定負電荷對各種摻雜濃度的 p 型矽都能起到良好的場鈍化效果。

由於氧化鋁薄膜對 p 型矽表面有良好的場鈍化效果，因此目前氧化鋁主要應用於 p 型電池的背面鈍化，在常規 p 型電池的基礎上增加氧化鋁背鈍化，升級為 PERC 電池，轉換效率有顯著提升。氧化鋁是寬能隙材料，折射率約為 1.65，在可見光區域沒有明顯的光吸收，以 ALD 法沉積的氧化鋁薄膜在非常薄的情況下即可達到良好的鈍化效果，對電池正面的光學性質影響較小，因此氧化鋁薄膜越來越多的用於 n 型電池（例如是 TOPCon 太陽電池）正面硼擴散射極（p⁺ emitter）的鈍化。



三、結論

本文總結了適用於矽晶TOPCon太陽電池鈍化的氮化矽薄膜、氧化鋁薄膜以及TOPCon鈍化接觸結構中穿隧氧化矽層跟摻雜多晶矽層的製程方式、鈍化原理以及應用情況。其中氮化矽和氧化鋁在薄膜沉積的同時會有大量的氫產生，可以形成良好的化學鈍化。氮化矽薄膜由於帶有大量的固定正電荷，對n型矽表面可形成良好的場鈍化。而帶有大量固定負電荷的氧化鋁薄膜則靠著對p型矽表面的少數載子形成屏蔽作用，降低了表面電子濃度，進而減少表面復合。再加上其光學性質，相當適合用於TOPCon太陽電池正面硼射極的鈍化。TOPCon鈍化接觸結構中之氧化矽薄膜除了對矽晶片表面有良好的化學鈍化效果之外，亦扮演了穿隧層的關鍵角色，做為元素由摻雜多晶矽擴散到矽晶片的障礙/保護層，但仍能使電荷從單晶矽漂移 (drift) 到多晶矽層，實現所需的載子的選擇性。摻雜多晶矽層則對超薄氧化層起到了保護作用，避免其遭到破壞。而且重摻雜能夠有效降低載子在電池背面的復合，進一步提高太陽電池轉換效率。

四、參考資料

- [1] International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) , 13th edition, VDMA, 2022.
- [2] 維基百科 (<https://zh.wikipedia.org/zh-tw>)
- [3] https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/oe/ee/si-pv/arbeitsgebiete/heteroemittersolarzellen/oberflaechen/oberflaechen_en.html
- [4] Y. Tao, V. Upadhyaya, K. Jones and A. Rohatgi, "Tunnel oxide passivated rear contact for large area n-type front junction silicon solar cells providing excellent carrier selectivity" , AIMS Materials Science 3, pp. 180, 2016.
- [5] F. Haase, C. Hollemann , S. Schäfer , A.Merkle , M. Rienäcker , J. Krügener, R. Brendel and R. Peibst, "Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells" , Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 186, pp. 184, 2018.
- [6] 莊達人, "VLSI 製造技術, 高立圖書股份有限公司", 2006.
- [7] K. Maeda and I. Umezu, "Atomic microstructure and electronic properties of a-SiN_x:H deposited by radio frequency glow discharge", Journal of Applied Physics, vol. 70, pp. 2745, 1991.



- [8] N. Hegedüs, K. Balázs and C. Balázs, "Silicon nitride and hydrogenated silicon nitride thin films" , A review of fabrication methods and applications, vol. 14, pp. 5658, 2021.
- [9] Y. M. Wan, K. R. McIntosh, A. F. Thomson, "Characterisation and optimisation of PECVD SiN_x as an antireflection coating and passivation layer for silicon solar cells" , AIP Advances, 3, 032113, 2013.
- [10] G. N. Parsons, S. M. George and M. Knez, "Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry" , MRS BULLETIN, vol. 36, pp. 865, 2011.
- [11] K. Kimoto, Y. Matsui, T. Nabatame, T. Yasuda and T. Mizoguchi, "Coordination and interface analysis of atomic-layer-deposition Al₂O₃ on Si (001) using energy-loss near-edge structures" , Appl. Phys. Lett., vol. 83, pp. 4306, 2003.
- [12] P. W. Peacock, J. Robertson, "Behavior of hydrogen in high dielectric constant oxide gate insulators" , Appl. Phys. Lett., vol. 83, pp. 2025, 2003.
- [13] R. S. Johnson, G. Lucovsky and I. Baumvol, "Physical and electrical properties of noncrystalline Al₂O₃ prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition" , J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 19, pp. 1353, 2001.