

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

電漿薄膜製程技術應用於綠色節能材料特性提昇之研究

**Thin Film Solar Cell Technology by Plasma-assisted
Deposition for Green Power-saving Applications**

計畫編號：1002001INER038

受委託機關(構)：國立交通大學光電工程系/顯示科技研究所

計畫主持人：劉柏村 教授

聯絡電話：(03) 5712121 ext. 52994

E-mail address：ptliu@mail.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：王敏全 博士

報告日期：100 年 12 月 06 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、CIGS 之製程研究.....	7
二、無毒硒化製程製程研究.....	8
三、無鎘 (CD-FREE) 緩衝層技術開發.....	9
四、透明導電氧化物 (TCO) 薄膜.....	11
貳、研究方法與過程.....	12
一、吸收層研究方法與過程.....	12
(一) 硒化銅銦鎵薄膜之研究與優化.....	12
二、緩衝層研究方法與過程.....	14
(一) 緩衝層化學沉積過程.....	14
三、高導電性氧化鋁鋅研究方法與過程.....	15
(一) 氧化鋁鋅材料的研究.....	15
參、主要發現與結論.....	16
一、銅銦鎵硒 (CIGS) 吸收層.....	16
二、ZNS 緩衝層.....	18
三、AZO 窗口層.....	18
肆、參考文獻.....	23

中文摘要

硒化銅銦鎵材料由於它為直接能隙(1.68eV)，且能帶寬涵蓋大部分太陽光譜，又具有高的光吸收係數(10^5cm^{-1})，因此成為應用於光伏薄膜太陽能元件是最具發展潛力的半導體材料之一。

為了進一步最佳化硒化銅銦太陽能電池元件特性，我們已成長出品質優異的 MO/CuInGaSe₂/ZnS/n-ZnO/Al 多層膜結構。CIGS 吸收層是以銦硒與銅銦鎵硒合金靶共濺鍍方式製備，並在爐管下進行後段退火完成而不需要後續硒化處理。緩衝層則以硫酸鋅、硫脲及氨水作為化學水溶液沉積配方，於不同條件下已成功長出奈米級硫化鋅薄膜。在室溫下，我們使用直流磁控濺鍍 2 wt% Al₂O₃ 高純度靶材來製備氧化鋁鋅薄膜。

在本計劃中，我們將薄膜進行微結構、成分的定量定性分析與物性量測，並利用場發射掃描式電子顯微鏡，探討薄膜表面形貌與薄膜厚度。另外，能量散佈光儀、紫外線/可見光譜儀、霍爾、拉曼散射、X 光繞射儀，為探討薄膜穿透度、結晶晶粒概況、晶體結構相位、晶粒大小、薄膜組成成分與物理特性。太陽光源模擬器量測太陽能電池的 I-V 特性曲線，。

關鍵詞：銅銦鎵硒合金、硒化、硫化鋅

Abstract

Chalcopyrite CIGS is one of the most promising absorber materials for thin film photovoltaic devices due to its direct bandgap of 1.68eV, which matches well the solar spectrum and its high absorption coefficient of approximately 10^5cm^{-1} .

In order to examine the quality of optimized thin films for the application of CIGS-based solar cell. Glass/MO/CuInGaSe₂/ZnS/n-ZnO/Al solar cells were fabricated. The CIGS absorber layers were prepared by co-sputtering of In-Se alloy and CIGS targets on MO/glass and annealing in a furnace, without the need for postdeposition selenization. Approximately nanometer thickness ZnS buffer layer was deposited by chemical bath deposition using ZnSO₄, NH₃, SC(NH₂)₂ aqueous solution at various deposition conditions. The AZO films were deposited by the RF magnetron sputtering of a ceramic ZnO:Al (2 wt% Al₂O₃) target with a purity of 99.99% under argon or argon/oxygen plasma in the room temperature (RT).

In the project, all films were investigated surface morphology by SEM. Besides, EDS, UV-VIS, Hall, Raman scattering and XRD measurements were used to determine crystalline phases, transmittance, physics properties and chemical compositions. The electrical characteristic was measured by the I-V measurement solar simulator system.

Keywords: CuInGaSe₂ 、 selenization 、 ZnS

壹、計畫緣起與目的

能源一直以來都是人類在生活中所不可或缺的要素，從人類起源之初的鑽木取火到現今依賴核能、風力、水力等所產生的電力，如何有效的管理與獲取能源一直是人類所需面對的最大問題。到1973年能源危機爆發後，石化能源的日愈枯竭與環保減碳之訴求使替代能源之開發成為全球之重要題目，於是各國政府與企業都開始投入替代性能源的研發。其中太陽能擁有近乎無限的能量，除了無需顧慮能源耗盡的問題以外，也不用擔心會被壟斷，因此各國都積極研發太陽能的應用技術，此時太陽能電池才開始蓬勃發展。而在當今諸多替代能源方案中，能符合大規模能源供給之需求者即為太陽能，其係利用一特定之物理效應將太陽光能轉變為電能（即所謂之光伏效應，Photovoltaic Effect），陽光照遍地球每一角落，故是一隨處可取之能源，太陽光能轉換元件（即俗稱之太陽能電池，Solar Cells）可製成各種尺寸大小之模組，具備可隨機移動之優勢，故只要結合適當電能儲存裝置，甚至在偏遠落後的地區亦可立即供給電力；但目前太陽光能轉換元件之發電之單價上尚無法與傳統電力比擬，然為解決能源短缺之問題，世界各國莫不投入相當的財力與人力研究之。

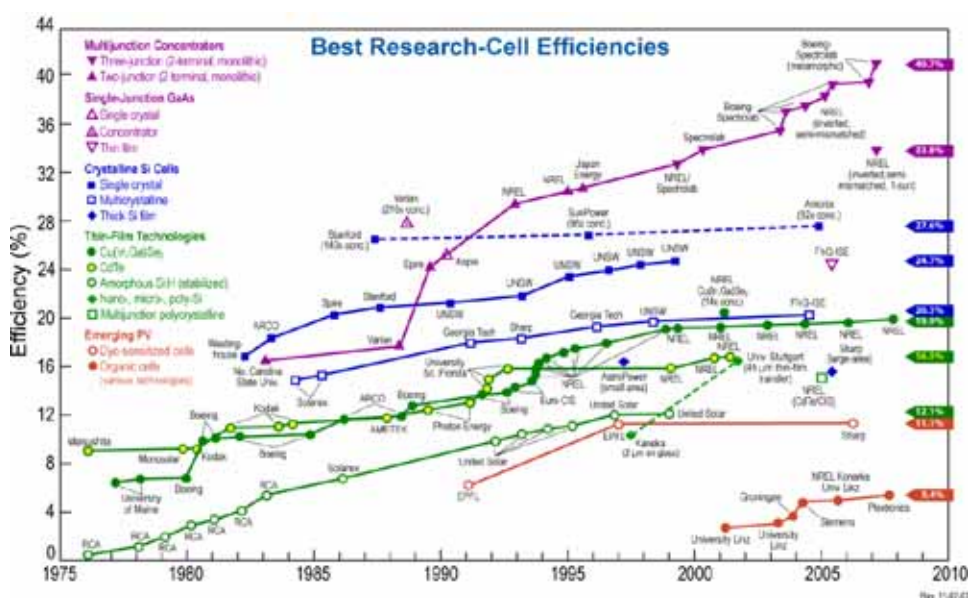
基本的太陽能電池結構是由 p 型半導體和 n 型半導體構成的二極體結構所組成的，其發電原理為：入射到半導體內的光子能量如果大於半導體的能隙寬(band gap energy)，則會將原先在價帶(valance band)的電子躍升到導帶(conduction band)，成為可傳導的自由載子(電子)，並往能量較低的對向電極(electrodes)傳遞(其中的行為包括漂移以及擴散行為)，到達外電路推動負載。而極性相反的電洞(holes)

機制則跟電子運動相反。由於二極體內之電場作用流向不同的電極後即可產生光電流；由上述原理可知電池內光吸收層材料的 E_g 值是太陽能電池最關鍵的物理性質。

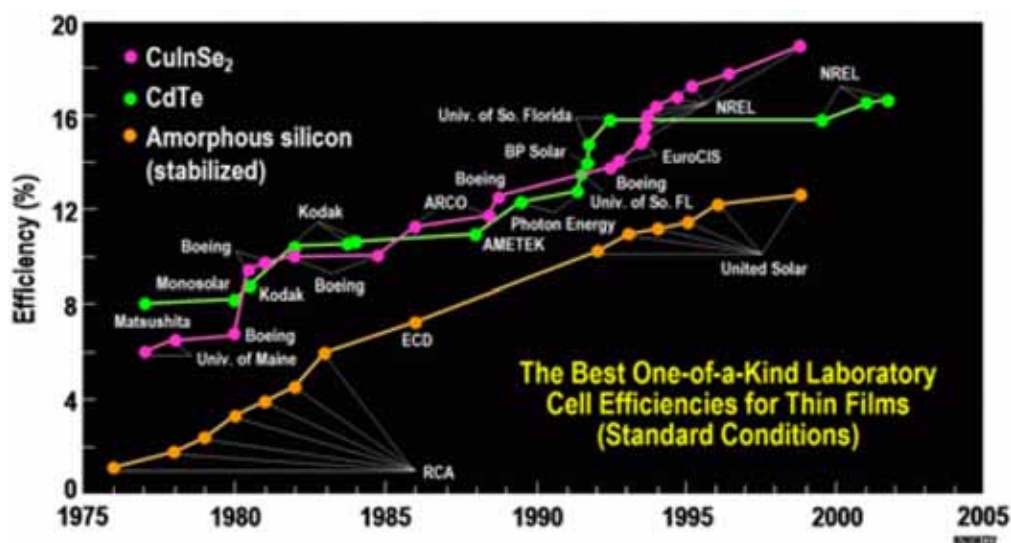
目前最普遍的商用太陽能電池係以矽晶原料製成，雖然矽之非直接能隙特性不利於光伏元件之製作，但矽在地球之蘊藏豐富，多年來之研究使矽晶太陽能電池成為被了解最多的光伏元件，文獻報導之轉換效率（Conversion Efficiency）高達 25%[1]。除矽晶材料之外，其它具備是直接能隙以及高吸收係數特性的材料如 III-V 族化合物半導體（GaAs）、II-VI 族化合物（CdTe、CuInS、CuInSe₂、Cu(In,Ga)Se₂ 等）等亦被應用到太陽能電池之製備，III-V 族化合物半導體太陽能電池雖具備極高的轉換效率（>40%），但其有原料與製程價格高昂之缺點，以硫族化合物製成之太陽能電池即俗稱之薄膜太陽能電池（Thin-film Solar Cells），其具備直接能隙、材料耗用少、高穩定元件操作特性、製程多樣化、可應用於軟式太陽能電池、低材料成本等優點，故是極具開發潛力之太陽能電池，此為本計劃擬定研究之動機。目前以 Cu(In,Ga)Se₂（CIGS）製成之薄膜太陽能電池最高轉換效率可達 19.2%[2]。圖一為 CIGS 太陽能電池之基本結構，圖二為各種太陽能電池之轉換效率演進與最佳轉換效率之比較，圖三為主要的薄膜太陽能電池與非晶矽薄膜太陽能電池之轉換效率比較。

Ni/Al	MgF ₂ 抗反射層	Ni/Al
AZO 透明導電電極 (350 nm ; <i>n</i> -型)		
無摻雜 ZnO 層 (50 nm ; <i>n</i> -型)		
CdS 緩衝層 (30 nm ; <i>n</i> -型)		
CIGS 吸收層 (1 至 3 μm ; <i>p</i> -型)		
Mo 底電極 (約 1 μm)		
玻璃/不銹鋼/高分子軟板基材		

圖一、CIGS 太陽能電池之基本結構[3]。

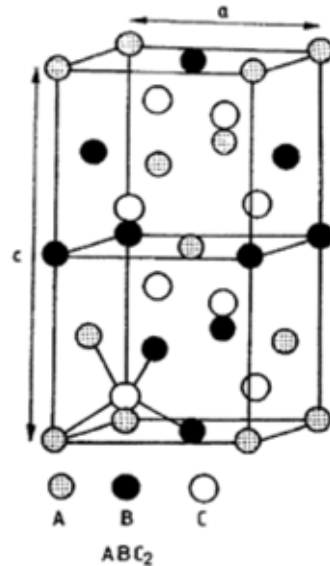


圖二、各種太陽能電池之轉換效率演進與最佳轉換效率之比較。



圖三、薄膜太陽能電池與非晶矽薄膜太陽能電池之轉換效率比較。

三元之銅硫族化合物 (Cu-chalcogenides) 化學組成通式可表為 ABC_2 ，一般形成如圖四所示正方晶系 (Tetragonal) 的黃銅礦 (Chalcopyrite) 結晶結構[3,4]。如圖四所示；亦有具備立方晶系的閃鋅礦 (Cubic Sphalerite) 結構[5]與 CuAu 或 CuPt 的有序結構 (Order Structure) [6]者。CuInSe₂ 的能隙(E_g)約為 1.04 eV，其可藉鎵 (Ga) 取代部份的銦 (In) 或硫 (S) 取代部份的硒 (Se) 調整 E_g 值使符合太陽能電池之應用，事實上，銅硫族化合物的 E_g 可藉組成的調整而改變，例如，CuInS₂ 的 E_g 為 1.53 V，CuGaSe₂(CGS) 的 E_g 為 1.7 eV，CuGaS₂ 的 E_g 為 2.5 eV [7]。



圖四、Cu-chalcogenides 的 ABC_2 Chalcopyrite 結晶結構[4]。

圖一顯示 CIGS 太陽能電池由複雜的多層薄膜組成，薄膜材料結構與組成影響其物理性質，進而影響電池轉換效率。本計劃擬開發新型無毒性 CIGS 太陽能電池製程技術，故須各製程階段所完成的膜層結構、組成與物性有所了解。以下簡述 CIGS 太陽能電池製程的關鍵研究項目。

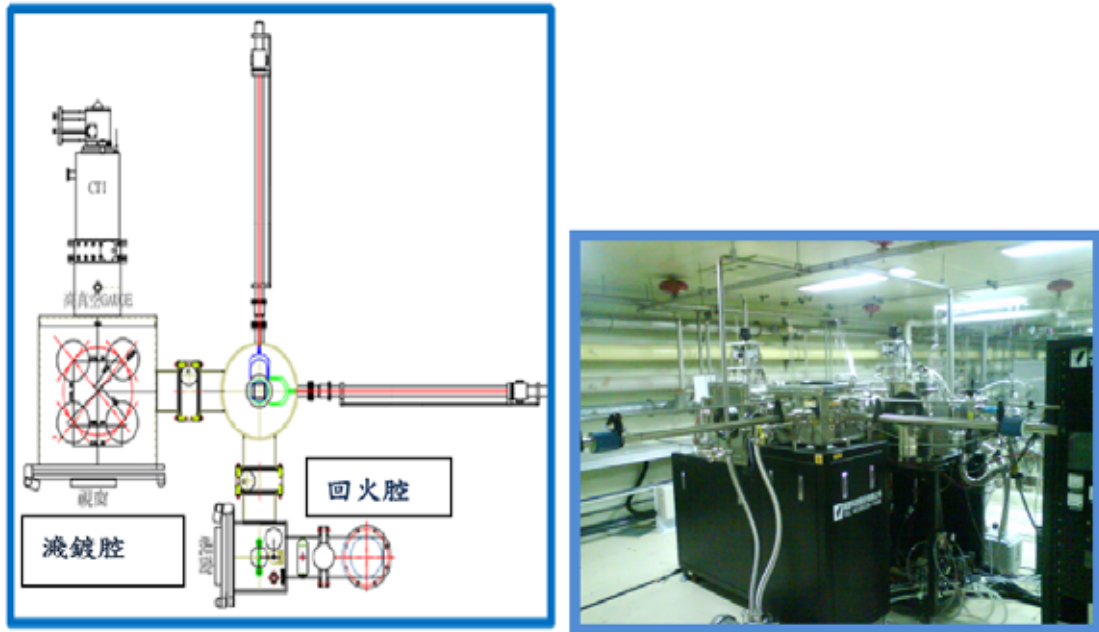
一、CIGS 之製程研究

高轉換效率的 CIGS 膜層一般以 Cu、In、Ga、Se 元素共蒸鍍 (Co-evaporation) 而形成或對鍍成的元素態或化合物膜層在硒化氫 (H_2Se) 或 Se 蒸氣氣氛中進行反應式退火製成[10]。平整的表面、緻密的大尺寸晶粒與 Chalcopyrite 結晶結構是基本要求，同時應避免 Cu_{2-x}Se 銅硒化物的形成以避免 CIGS 性質劣化。形成符合需求的 CIGS 薄膜的鍍膜溫度或後續退火溫度通常都在 400°C 以上；添加 Ga 時，所需的製程溫度與時間甚至更高[10,14-17]。小面積、高轉換效率的 CIGS 膜層製備技術是以美國 National Renewable Energy Laboratory (NREL) 所開發的三段式共蒸鍍法[18]最為普遍，後續研究所報導者常是此一方法的改進或修正[19-21]，這些方法中的共同點是，除了基板溫度的調變，鍍源蒸鍍速率的控制是獲得理想品質與結晶結構 CIGS 膜層的關鍵。早期高轉換效率的 CIGS 膜層通常具備(112)晶面結構，近年來(220/204)晶面結構亦廣見於高轉換效率 CIGS 膜層的報導。目前也已知 Mo 底電極層的品質與晶向將影響到 CIGS 形成的晶向，Mo 品質愈佳且鈉含量低時，CIGS 愈傾向形成(220/204)結構[22]，高 Na 含量則會使 CIGS 的(112)結構增強[13,23]。(220/204)結構的 CIGS 電阻值高於(112)結構的 CIGS， E_g 值則以(220/204)結構的 CIGS 較低，(220/204)結構的 CIGS 吸收層主要藉提高 Filler Factor (FF) 與降低片電阻 (Sheet Resistance) 來改善電池元件的轉換效率，對開路電壓 (Open Circuit Voltage, VOC) 與短路電流 (Short Circuit Current, JSC) 只有一定程度的改善[24]；亦有報導指出 CdS 中的鎘離子 (Cd^{2+}) 在(220/204)結構的 CIGS 中較易擴散是元件串聯電阻降低使轉換效率獲得改善的原因

[25]。在本計劃的研究中，CIGS 結晶結構的控制為重要製程研究項目，亦將以 XRD、TEM 等結構分析設備搭配四點探針系統等電性量測設備配合其研究製成理想品質的 CIGS 膜層。

二、無毒硒化製程製程研究

傳統 CIGS 太陽能電池製程的最大缺點就是在 400°C 以上的環境中使用劇毒 H₂Se 氣體對元素態薄膜進行硒化反應形成 CIGS 薄膜，但這也是製備高轉換效率 CIGS 膜層最有效的方法。以氬氣(Ar)為載氣導入硒元素或在真空環境中導入硒蒸氣以與薄膜反應是另外兩種低毒性的硒化方法，但其效果遠不如使用 H₂Se 氣體的方法，產生不良的銅硒化合物與 Cu-In 介金屬相則是這兩種低毒性硒化方法的另一缺點[26]。為避免毒性的疑慮，本計畫將以濺鍍技術搭配硒化法，並配合多階段溫度熱處理技術進行 CIGS 吸收層的製備與退火結晶處理。交大研究團隊已設計製作完成如圖五所示的多腔體鍍膜製程設備；回火腔主要是熱蒸鍍 Se，基板亦能做室溫至 600°C 的調變以供吸收層進行高溫退火處理。此與以往研究後熱處理 (Post-deposition Annealing) 進行硒化反應的方法不同，在不破真空的條件下可避免膜層氧化，以使接面電阻降低。亦可藉著元件串聯電阻的降低並開發更優越電性的透明導電氧化物電極，來提升轉換效率。

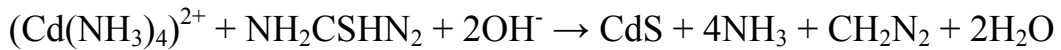


圖五、複合式鍍膜及硒化設備結構示意圖與實體照片。

三、無鎘（Cd-free）緩衝層技術開發

傳統 CIGS 太陽能電池製程的最大缺點就是在 400°C 以上的環境中使用劇毒 H_2Se 氣體對元素態薄膜進行硒化反應形成 CIGS 薄。在 CIGS 太陽能電池中，若無緩衝層存在時，CIGS 會與 ZnO 反應生成鋅介金屬化合物而破壞 CIGS 原有的電性質[8]；加入 CdS 緩衝層後，在不產生 Cu_2S 相的前提下， CdS 與 CIGS 層間適度的擴散反應有助於電池效能提升。實驗研究顯示，加入 CdS 緩衝層形成的 $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}$ 異質界面（Heterojunction）[27]可調整元件的電性，其並提供 CIGS 層保護以免受化學或機械因素的危害；事實上， CdS 提供能隙匹配[9,28]、形成足夠厚度的空乏區（Depletion Layer）可抑制載子穿隧（Tunneling）效應、建立一高接觸電壓以獲得高 V_{oc} 性質等功能，故 CdS 的電性質對 CIGS 太陽能電池的性能實扮演一關鍵角色。 CdS 的製備通常採用化學浴法（Chemical Bath Deposition, CBD）[10,11]，以硫脲（Thiourea, NH_2CSHN_2 ）為前

驅物，以下列反應在 55 至 90°C 的環境中完成 CdS 鍍膜：



CBD-CdS 的優點是可以很薄的厚度（約 10 nm）在 CIGS 上完成順型鍍膜（Conformal Coating）[29]，然而 CBD 法有再現性不佳、產率低、溼式 CBD 製程與乾式線上式（In-line）真空鍍膜製程不相容等缺點，最大的缺點是無可避免地產生不符合環保需求的含 Cd 離子的廢液，故有必要開發無鎘的緩衝層製備方法。含鋅（Zn）或 In 的化合物是目前最常見的無鎘緩衝層材料，轉換效率可達 18.1% 的含 CBD-ZnS 之 CIGS 太陽能電池已見諸報導，最佳厚度約 150 nm [12]；效能提升的原因歸諸於 Zn 擴散進入 CIGS，並在其表面形成埋入式 p-n 同質界面（Homojunction），此解釋說明即使 CIGS 與 ZnS 的導帶間無重大偏移（Offset），但仍能獲得明顯轉換效率改善 [12,30]。Zn 亦可蒸鍍在加熱的 CIGS 上再使擴散進入 CIGS 中，但分析顯示 p-n 界面其係在 CIGS 內部形成，並非位於 CIGS 的表面，故此一元件僅有 11.5% 的轉換效率 [31]。Zn(O,OH)_x [32]、Zn(S,OH) [33] 與 Zn(Se,OH) [33] 是其它無鎘緩衝層的選擇，使用 Zn(Se,OH) 的 CIGS 太陽能電池有 14.2% 的轉換效率 [33]。含 In 的緩衝層材料被報導者有 CBD-In_x(OH,S)_y，其元件效率可達 15.7% [34]。此一緩衝層之透明度佳，能減少空間電荷區的寬度，故能有效地改善 CIGS 的電性。本計劃規劃擬採用 ZnS 薄膜做為緩衝層，未來將延續此材料與製程技術進行相關的光、電、結構與組成分析以完成此一研究。

四、透明導電氧化物 (TCO) 薄膜

TCO 是太陽能電池 (Solar Cells) 與平面顯示器 (Flat Panel Display, FPD) 產品的基本組成之一。然而, ITO 的穿透率在藍光以及近紫外光波段急遽下降, 同時其材料成本昂貴, 這些致命的缺點都限制了 ITO 電極的使用。相較於目前一般業界使用的 ITO, 我們交大研究團隊目前致力開發氧化鋅 (ZnO) 系列的透明電極。ZnO 系列的透明電極具有良好的載子移動速度、化學蝕刻選擇性高、穩定性高以及無污染等優點, 都顯示出 ZnO 系列的透明電極極具發展潛力, 可望成為業界下一世代的透明電極。目前 TCO 材料以 n-型半導體居多, p-型半導體有 CuAlO_2 、 Ca/CuInO_2 、 Cu_2SrO_2 等, 但 p-型 TCO 電傳導性質普遍不佳, 故仍有許多研究開發的空間。應用於太陽能電池的 TCO 薄膜須具備可見光波長範圍具有高穿透率, 近紅外光 (Near Infrared, NIR) 波長範圍的穿透率須低, 以防止吸收陽光熱能而造成元件劣化。摻雜的 ZnO, 如 AZO[35]、GZO[36] 及多元的 IGZO 均具備此一特性 [37]。故本計畫將使用電漿式原子層沉積系統成長氧化鋅 (ZnO)、氧化鋁鋅 (AZO) 與氧化銻鋅 (IZO) 薄膜並求其參數最佳化以利於製作技術開發符合太陽能電池應用的 TCO 材料, 製成高轉換效率的太陽能電池元件。

貳、研究方法與過程

隨著 3C 產業的蓬勃發展，人們愈來愈依賴電子產品，而其中顯示器產業在全世界已佔有重要之地位，因此如何降低其成本已成為重要議題；而能源危機，讓人們積極開發替代能源，其中太陽能電池的開發也更受到重視。

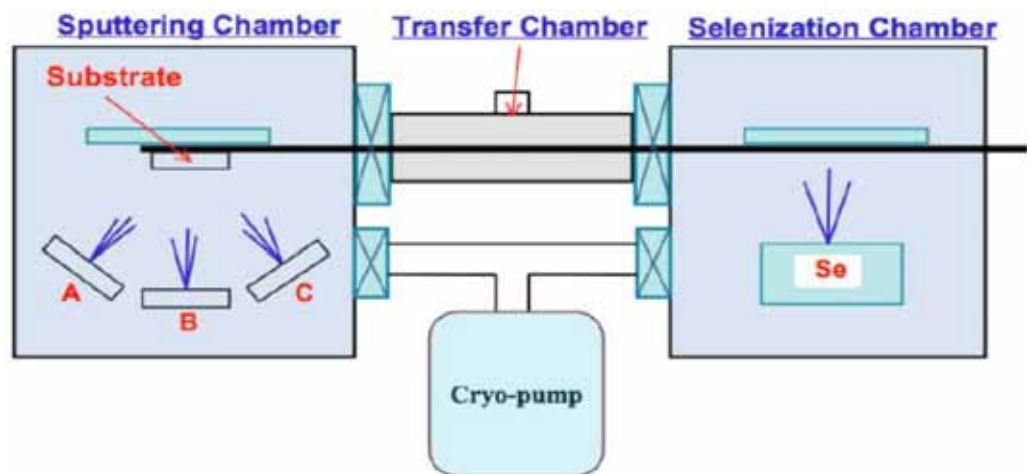
為了開發出可實際應用於量產化製程技術之平台，達到成功將無毒性銅銦鎵硒太陽能電池商業量產化之目標。本論文已設計完成多腔體鍍膜製程設備，以濺鍍技術與硒化步驟進行太陽能電池元件製程技術開發。此技術除了可解決大面積生產均勻性的問題外，並具有製程簡單、可大量生產及組成容易控制等優勢。因此本計畫主要分為以下三個方向為主軸：(一) 硒化銅銦鎵薄膜之研究與優化；(二) 化學水浴沉積硫化鋅薄膜；(三) 開發透明導電氧化物 TCO 材料。

一、吸收層研究方法與過程

(一) 硒化銅銦鎵薄膜之研究與優化

由於文獻製備硒化銅銦鎵薄膜中，大多數研究團隊皆以共蒸鍍為主，除了有不均勻性的問題，且不適用於大尺寸商業模組化生產、量產不易。因此，本研究將採以共濺鍍以及堆疊方式完成吸收層，並搭配蒸鍍固態源硒快速加熱系統，以改善傳統製成中通常使用的有毒硒化氫 (H_2Se)。由於此真空濺鍍方法製程簡單，不僅保護環境，並能於低溫及短時間內製造出高品質的材料。下圖六為我們自行設計的 CIGS 薄膜沉積設備。

目前各研究單位常見的 CIGS 薄膜沉積技術主要有二種：(1)同步蒸鍍法、(2)硒化法(或稱為 Hybrid-sputtering process)。其中 Coevaporation 為各研究單位主要使用的 CIGS 薄膜沉積技術，利用銅、銻、鎳、硒四個元素的蒸鍍源，同時沉積在一加熱的基板上，反應形成高品質的 CIGS 薄膜，在小型實驗元件可以達到最高的轉換效率，但此方法卻限制了 CIGS 太陽能電池在大尺寸商業化的應用。硒化法是先將銅-鎳、銻元素濺鍍在基板上形成所謂的 precursor 薄膜，再使之與硒元素於高溫條件之下反應生成 CIGS 薄膜。濺鍍技術為一普遍使用於大面積化之量產技術，使用此濺鍍法配合後段硒化步驟成長 CIGS 薄膜有以下優點：(1)適合大尺寸商業化，(2)高溫與硒元素反應可縮短反應時間，提升量產速度，(3)生產成本較低。因此本計畫將使用硒化法配合特殊設計之 CIGS 薄膜沉積設備來進行 CIGS 薄膜及元件之製程技術開發



圖六、CIGS 薄膜沉積設備

二、緩衝層研究方法與過程

(一) 緩衝層化學沉積過程

目前已知的製備硫化鎘薄膜的方法有：化學水浴沈積法 (chemical bath deposition)，微波加熱化學水浴沈積法 (microwave-assisted chemical bath deposition)，真空蒸鍍法 (vacuum evaporation)，濺鍍法 (sputtering)，化學氣相沈積法 (chemical vapor deposition)，噴霧熱解法 (spray pyrolysis) 等方法。

半導體硫化鋅 (ZnS) 薄膜在此計劃我們是利用化學浴沉積法 (CBD) 製備合成 ZnS 奈米級薄膜，並藉由調控不同 CBD 製程參數與針對 ZnS 薄膜厚度與光學穿透率等相關特性進行研究探討，以期獲得具備高穿透與低厚度之奈米薄膜。

由於化學水浴沈積法成長硫化鎘薄膜所需成本低，低溫下即可操作，製程簡單，可生成大面積均勻的薄膜，因此有機會大規模量產，且有文獻指出當硫化鋅薄膜應用於太陽電池時，化學水浴沈積法所製備得到的硫化鋅薄膜性能優於其他成長方法，會有較高的轉換效率。此外化學水浴沈積法成長硫化鋅薄膜，有許多相關參數可以改變，藉由改變成長條件，可以得到不同晶相結構或性質的硫化鎘薄膜，因此引起了我們興趣去研究它。

我們使用切割清潔好的玻璃基板，接著調配反應溶液，分別量取各反應前驅物，包括鋅離子前驅物，硫脲 ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$)，氫水 (NH_4OH)。將鋅離子前驅物倒入氫水之中，接著添加硫脲。於設定好之反應溫度下，將基板材料置於反應溶液中，ZnS 薄膜合成沉積時間為 10 ~ 40 min。CBD 薄膜沉積製程結束後，將試片取出，並以去離子水再次沖洗試片以去除表面雜質及附著性不良之顆粒。

三、高導電性氧化鋁鋅研究方法與過程

(一) 氧化鋁鋅材料的研究

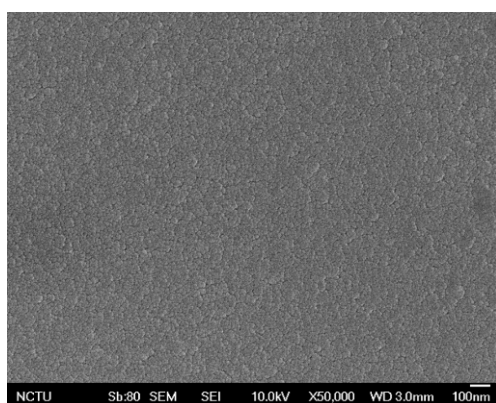
目前透明導電膜主要以 ITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)為應用材料，但由於需求量大且銦為稀有金屬而價格昂貴，因此積極開發其他可與 ITO 之電性與光學性質相比擬之材料以取代 ITO。其中以 ZnO 最受關注，由於氧化鋅為自然界中所富有的，價格便宜，無毒性，且在氫電漿中具穩定性(由於 ITO 在氫電漿中易受還原成金屬而降低透光度)，因此，大部分研究主要以在 ZnO 摻雜 Al、Ga 等元素，摻雜後之氧化鋅不但可提高導電度且增加高溫穩定性。因此本計劃以製作 Al-doped ZnO (AZO)薄膜為研究主題，奈米高摻雜的氧化鋅 ZnO:Al(AZO)透明導電薄膜是一種半導體氧化物薄膜材料，通常經由摻雜鋁使得此層具有高導電性，具有較高的載子濃度和較大的光學能隙寬度，因而具有優異的光電性能。由於真空製程有較好的再現性，故此層我們使用直流磁控濺鍍 2 wt% Al_2O_3 靶材來製備薄膜，探討在不同壓力及不同功率下製作的透明導電膜是否有達銅銦鎳碲太陽能電池之低電阻率與高穿透度的前電極層要求。

參、主要發現與結論

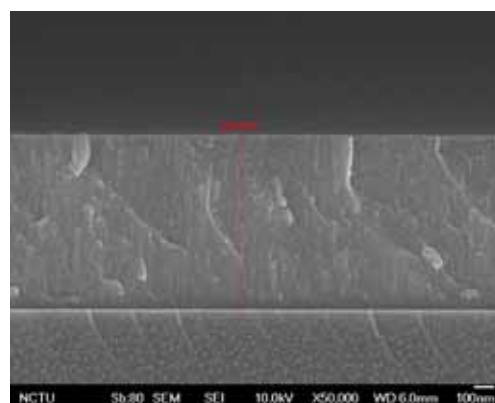
本計畫使用複合式磁控濺鍍系統在玻璃基板上製備硒化銅銦鎵太陽能電池元件，並利用電學、光學、結構、形貌與成分之分析儀器進行探討，觀察製程參數對薄膜特性之影響，針對各項研究成效節錄於下：

一、銅銦鎵硒（CIGS）吸收層

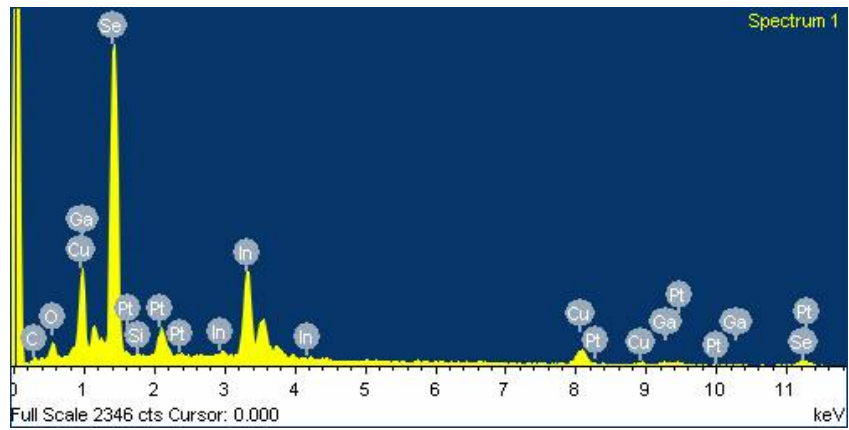
在高溫下完成銅銦鎵硒先驅層，在搭配熱蒸鍍 Se 高溫退火處理完成結晶，經由場發射掃描式電子顯微鏡發現表面有白色顆粒，藉由能量散佈光儀證實為銅析出，顯示出為銅貧(copper poor)的表面。文獻指出此亦為高效率元件的特徵之一。因此我們在室溫下使用共濺鍍方式，將銅銦鎵硒吸收層薄膜參數進行最佳化後，得到最佳成份[Cu]:[In]:[Ga]:[Se]=23.39:20.11:5.94:50.65，其中銅元素成分組成落在 $Cu/(In+Ga)=0.8\sim0.9$ ，鎵元素成分組成落在 $Ga/(In+Ga)=0.2\sim0.3$ 之間，薄膜有緻密的表面形貌，側面觀察，晶體柱狀明顯，如下圖七(a)~(d)所示。並由 XRD 晶相圖得知，峰值屬 CIGS 所坐落的角度，並且有強烈的(112)面峰值。



圖七、(a) SEM 上視圖

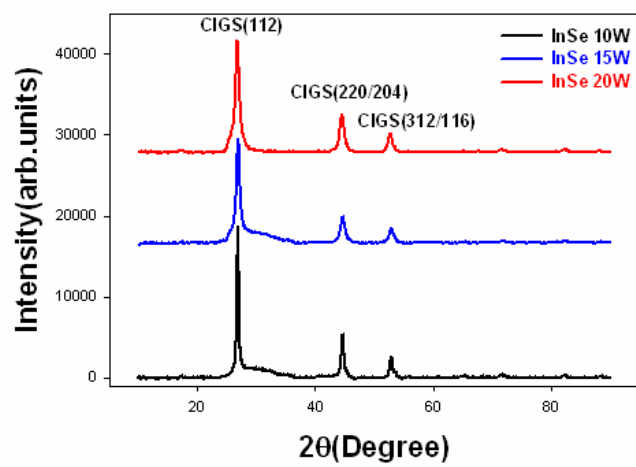


圖七、(b) SEM 剖面圖



Element	Atomic%
Cu	23.39
In	20.11
Ga	5.94
Se	50.65
Totals	100

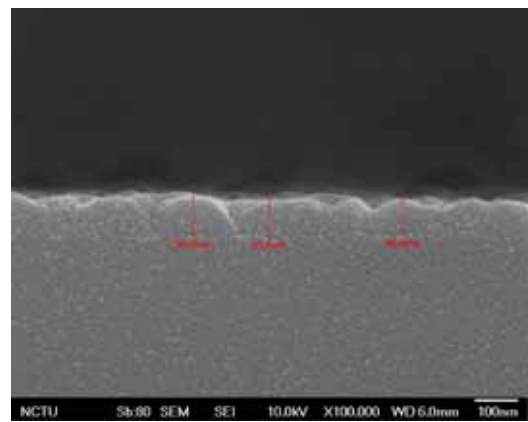
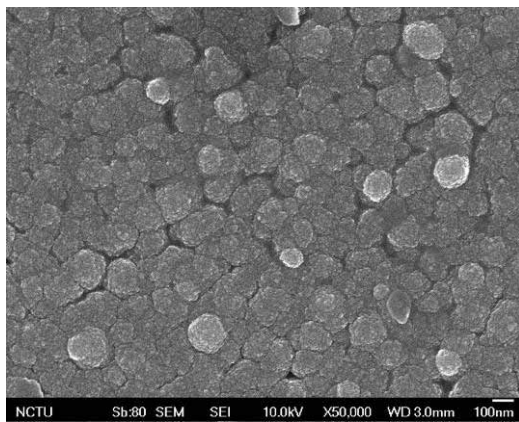
圖七、(c) CIGS EDX 分析結果



圖七、(d) CIGS 薄膜 X 光繞射分析

二、ZnS 緩衝層

本研究成功使用以硫酸鋅、硫脲及氨水作為化學水浴沉積法生長硫化鋅薄膜的配方，沉積時間 10 ~ 40 分鐘，可以沉積出均勻、結構緊密且膜厚適中的硫化鋅薄膜，如下圖八(a)、(b)所示。晶體結構呈現 Hexagonal 結構，光穿透率達 75% 以上。經過退火之後，光穿透率有明顯的提升，尤其在 200 °C 退火之後穿透率提升最為明顯，此外晶體結構似乎沒有因退火而有改善。



圖八、(a) ZnS 薄膜 SEM 上視圖

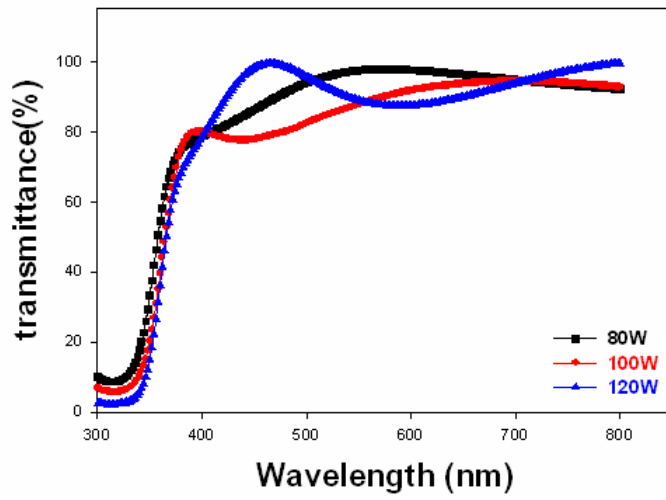
圖八、(b) ZnS 薄膜 SEM 剖圖

三、AZO 窗口層

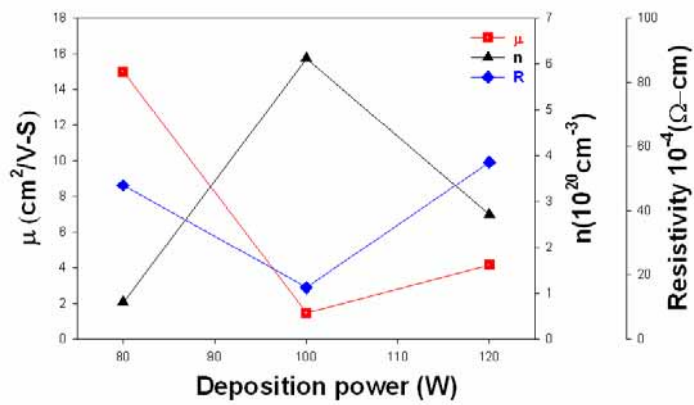
本實驗利用自製的鋅鋁合金靶(Zn-2wt% Al alloy target)以 DC 反應式磁控濺鍍法在室溫下於玻璃基板上沉積透明導電膜 AZO(ZnO:Al)。探討不同製程參數對 AZO 的影響。摻雜鋁的氧化鋅分別為不同壓力及不同瓦數下所製備的穿透光圖譜，圖九顯示所有試樣之光穿透度均可達 80% 以上，濺鍍條件變化之影響亦不大，此顯示 AZO 薄膜為良好的光穿透薄膜。而不同壓力下所製備 AZO 薄膜之霍爾特性量測結果如圖十所示，可發現於 3 mTorr 時具有較低的電阻率約 $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ，未來實驗將改變不同退火條件，以達成預期之 $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 電阻率目標。薄膜內電荷載子主要由氧缺陷及鋁置

換鋅(摻雜)所得之電子提供，霍爾效應測試儀可知遷移率與載子濃度及結晶尺寸有相當密切之關係，一般而言隨載結晶尺寸的增會降低電阻率。各沉積條件所製備薄膜的載子遷移率與載子濃度和結晶尺寸關係可藉由由雜質離子散射(ionized impurity scattering)與晶界散射 (grain boundary scattering)的機制來解釋。而 AZO 薄膜結構的影響是由 X 光繞射分析儀量測，圖十一結果指出在 $2\theta=34^\circ$ 附近均具氧化鋅之(002)從優取向。隨濺射功率的增加，其電流密度增加，則鋅與氧之反應較完全，且粒子轟擊具較高能量。吸附原子具有愈高的動能在基板表面可遷移至能量較低的地方，而使沿 c 軸成長之晶界缺陷隨之減少，因此結晶尺寸隨濺鍍功率增加而提高，繞射峰強度也愈高。

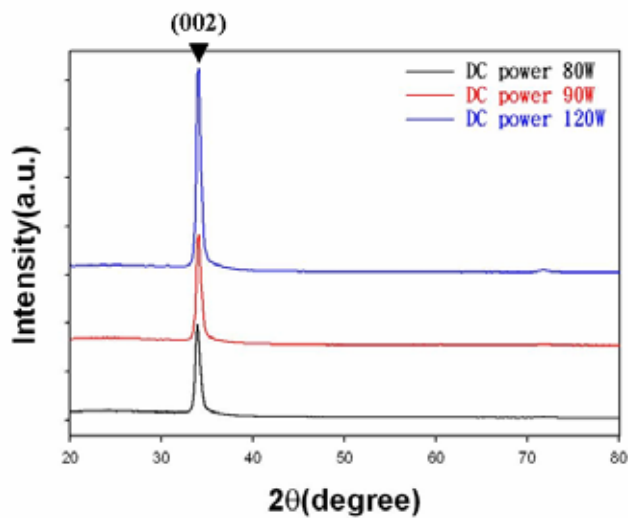
圖十二為不同直流功率下所製得 AZO 薄膜以 FE-SEM 所觀察之表面型態，當提高濺射功率，可觀察到表面顆粒尺寸隨之提高，且相較下直流功率高者其表面較不平坦。由於薄膜厚度隨射頻功率提高而增加，使得表面粗糙度亦增加。隨晶粒尺寸愈大，薄膜表面型態愈粗糙之結果，可應用於在光電元件中增加光捕捉(light trapping)能力。



圖九、AZO 薄膜紫外線可見光光譜分析



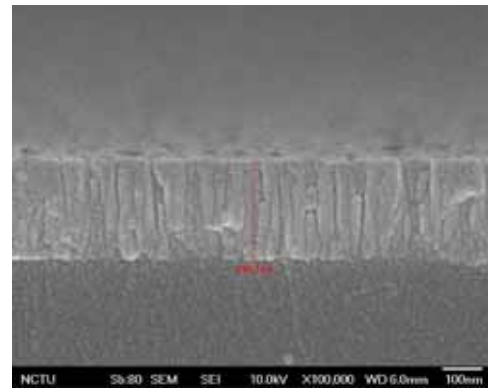
圖十、AZO 薄膜霍爾效應測試分析



圖十一、AZO 薄膜 X 光繞射分析



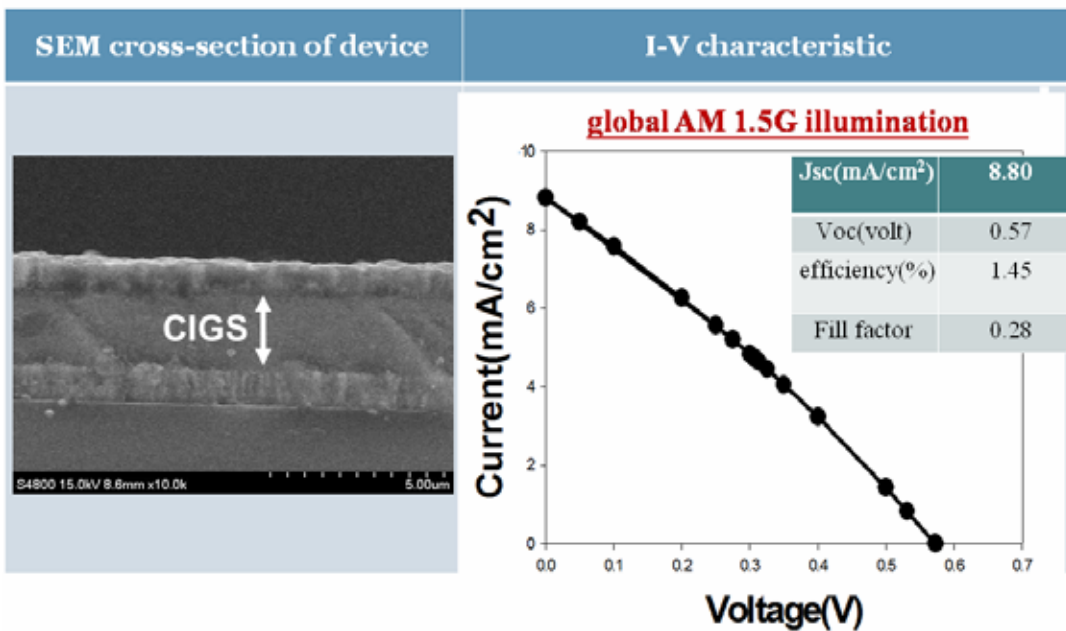
圖十二、(a) 直流功率 100W 之 ZnS 薄膜 SEM 圖



圖十二、(b) 直流功率 120W 之 ZnS 薄膜 SEM 圖

圖十三為本研究初步完成之新穎無硒化製程之 CIGS 薄膜太陽能電池元件光電特性圖及 SEM 橫切面圖，元件已具初步太陽能電池特性，雖然目前效率仍須改善及優化，但此無硒化製程技術為本研究首創，與現有製程技術相較具區別性，為一新穎製程技術。

I-V characteristic of CBD ZnS(O,OH)/CIGS



圖十三、新穎無硒化製程之 CIGS 薄膜太陽能電池元件光電特性圖及 SEM 橫切面圖

本計畫主要在建立 CIGS 薄膜太陽能電池的製程技術，開發相關量產技術與設備，以提升我國能源科技之水平。CIGS 薄膜太陽能電池能具備直接能隙、材料耗用少、高穩定元件操作特性、製程多樣化、可應用於軟式太陽能電池、價格低廉等優點，極具開發之潛力。

未來我們將在半導體能隙工程以及相關材料特性分析上進行優化以建立高效率之 CIGS 薄膜太陽能電池，引入一個簡單的摻雜方法來改善吸收層晶粒結構和元件的性能，並搭配可量產化之薄膜製程技術平台。另一方面可開發具奈米結構的抗反射層，用以進一步提高薄膜太陽能電池的光電轉換效率。

肆、参考文献

1. M.A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari and W. Warta, Prog. Photovolt:Res. Appl., 11(2003), p.347.
2. K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D.Young, M. Romero,W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, and A. Duda, Prog. Photovolt:Res. Appl., 11(2003), p.225.
3. Powder Diffraction Files, Card 40-1487 . International Centre for Diffraction Data , Newtown Square,Pennsylvania, PA.
4. J.M. Merino, J.L. Martín de Vidales, S. Mahanty, R. Díaz, F. Rueda, and M. León, J. Appl. Phys.,80(1996), p.5610.
5. Powder Diffraction Files, Card 23-0207. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square,Pennsylvania, PA.
6. B.J. Stanbery, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 27(2002), p.73.
7. R.W. Birkmire, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 65(2001), p.17.
8. T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki and T. Negami, Thin Solid Films, 387(2001), p.118.
9. D. Schmid, M. Ruckh and H.W. Schock, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 41/42(1996), p.281.
10. R.W. Birkmire and E. Eser, Annu. Rev. Mater. Sci., 27(1997), p.625.
11. H.W. Schock and R. Noufi, Prog. Photovolt.: Res. Appl., 8(2000), p.151.
12. T. Nakada and M. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys., 41(2002), p. L165.
13. D. Rudmann, G. Bilger, M. Kaelin, F.-J. Haug, H. Zogg and A.N. Tiwari, Thin Solid Films 431-432(2003), p.37.
14. R. Caballero and C. Guillón, Thin Solid Films, 403-404(2002), p.107.
15. M. Marudachalam, H. Hichri, RKlenk, R. WBirkmire, W.

- NShafarman, and J. MSchultz, Appl. Phys.Lett., 67(1995), p.3978.
16. M. Klenk, O. Schenker, V. Alberts and E. Bucher, Semicond. Sci. Technol., 17(2002), p.435.
 17. W.E. Devaney, WS. Chen, J.M. Stewart and R.A. Mickelsen, IEEE Trans. Electron Dev., 37(1990),p.428.
 18. M.A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, JKeane, L. Wang,J. Scofield and R. Noufi, Proc. 1st World Conf. Photovolt. Energy Conv. 68(1994), IEEE , Piscataway,NJ.
 19. J. Kessler, C. Chityuttakan, J. Lu, J. Schöldström, and LStolt, Prog. Photovolt: Res. Appl., 11(2003),p.319.
 20. O. Lundberg, M. Bodegård, and L. Stolt, Thin Solid Films, 431-432(2003), p.26.
 21. O. Lundberg, M. Bodegård, J. Malmström and L. Stolt, Prog. Photovolt: Res. Appl., 11(2003), p.77.
 22. M.A. Contreras, B. Egaas, D. King, A. Schwartzlander and T. Dullweber, Thin Solid Films,361-362(2000), p.167.
 23. G. Hanna, J. Mattheis, V. Laptev, Y. Yamamoto, U. Rau, and H.W. Schock, Thin Solid Films 431-432(2003), p.31.
 24. M.A. Contreras, K.M. Jones, L. Gedvilas and R. Matson, Proc. 16th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf., (2001), p.732. James & James , London.
 25. S. Chaisitsak, A. Yamada and M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys., 41(2002), p.507.
 26. J. Bekker, V. Alberts and M. J. Witcomb, Thin Solid Films, 387(2001), p.40.
 27. U. Rau, and M. Schmidt, Thin Solid Films, 387(2001), p.141.
 28. M.A. Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward and K. Ramanathan, Thin Solid Films, 403-404(2002), p.204.

29. T.M. Friedlmeier, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, H. N. Wanka and H.W. Schock, Conf. Rec.25th IEEE Photovolt. Spec. Conf., (1996), p.845, IEEE, Piscataway, N.J.
- 30 F. H. Karg, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 66(2001), p.645.
31. T. Sugiyama, S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai, Y. Kudriavtsev, A. Godines, A. Villegas and R.Asomoza, Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000), p.4816.
32. K. Kushiya, T. Nii, I. Sugiyama, Y. Sato, Y. Inamori and H. Takeshita, Jpn. J. Appl. Phys., 35(1996),p.4383.
33. A. Ennaoui, S. Siebentritt, M. Ch Lux-Steiner, W. Riedl and F. Karg, Sol. Energy Mater. Sol. Cells,67(2001), p.31.
34. D. Hariskos, M. Ruckh, U. Röhle, T. Walter, H.W. Schock, J. Hedström and L. Stolt, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 41/42(1996), p.345.
35. W. Beyer et al., Thin Solid Films, 516(2007) 147.
36. E. Fortunato et al. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 92(2008) 1605.
37. A. Suresh et al. Thin Solid Films, 516(2008) 1326.