

## 热原子层沉积氧化铝对硅的钝化性能及热稳定性\*

何悦<sup>1)†</sup> 窦亚楠<sup>1)2)‡</sup> 马晓光<sup>1)</sup> 陈绍斌<sup>1)</sup> 褚君浩<sup>2)</sup>

1) (尚德太阳能电力有限公司, 上海 201114)

2) (中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(2012年2月16日收到; 2012年6月27日收到修改稿)

原子层沉积氧化铝已经成为应用于钝化发射极和背面点接触 (PERC) 型晶硅太阳能电池优异的钝化材料. 对于基于丝网印刷技术的太阳能电池, 钝化材料的钝化效果及其热稳定性是非常重要的. 本文在太阳能级硅片上用热原子层沉积设备制备了 20 nm 和 30 nm 的氧化铝, 少子寿命测试结果显示初始沉积的氧化铝薄膜具有一定的钝化效果, 在退火后可达到 100  $\mu\text{s}$  以上, 相当于硅表面复合速度小于 100 cm/s. 经过制备传统晶硅太阳能电池的烧结炉后, 少子寿命能够保持在烧结前的一半以上, 可应用于工业 PERC 型电池的制备. 通过电子显微镜观察到了较厚的氧化铝薄膜有气泡, 解释了 30 nm 氧化铝比 20 nm 氧化铝钝化性能和稳定性更差的异常表现.

**关键词:** 表面钝化, 热原子层沉积, 氧化铝, 晶硅太阳能电池

**PACS:** 81.40.Tv, 88.40.jj

## 1 引言

表面钝化对于改善晶硅太阳能电池性能是很重要的一个方面, 尤其是在降低硅材料成本的驱动下, 硅片越来越薄, 表面钝化越发重要. 传统 p 型丝网印刷电池, 前表面氮化硅 ( $\text{SiN}_x$ ) 的优异钝化性能较大的提高了电池效率. 为了进一步提升电池性能, 背表面也应该采用介质层钝化, 代替整个背表面的硅铝合金背电场, 即钝化发射极和背面点接触 (PERC) 型电池. 当前晶体电池主要应用的钝化材料有热生长二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ), 化学气相沉积氮化硅 ( $\text{SiN}_x$ ) 和非晶硅薄膜 (a-Si). 然而这三种材料由于工艺、钝化质量及热稳定性等原因都难于应用到传统丝网印刷电池中.

等离子体原子层沉积 (ALD) 技术制备的氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 薄膜对 p 型和 n 型硅都提供了近乎完美的钝化性能. 等离子体原子层沉积氧化

铝的钝化性能主要来源于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  界面的高达  $Q_{\text{fix}} = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  的负电荷引起的强有效的场效应钝化<sup>[1-4]</sup>. 采用原子层沉积氧化铝钝化的实验室电池效率可达 21.5% (p 型电池) 和 23.3% (n 型电池)<sup>[5,6]</sup>. 作为有潜在应用的钝化层材料, 氧化铝得到了越来越广泛的研究. 然而等离子体原子层沉积很难实现大规模的应用, 而热原子层沉积方法已经实现了从研发设备到工业化生产设备的转换<sup>[7]</sup>. 目前一些厂家, 如芬兰的 BENEQ, 韩国 NCD, 荷兰的 SoLayTec 等公司, 已经实现了每小时 2400 片以上的产能, 完全能满足工业生产的需求. ALD 制备的薄膜致密, 可实现原子级的控制精度, 薄膜均匀性好. ALD 技术相比于传统 CVD 技术, 制备的薄膜含杂质少, 均匀性好, 尤其是可实现低温 (200 °C) 沉积减少对硅片的损伤, 而且气体耗用量低. ALD 还可以用来制备 CIGS 薄膜太阳能电池中 Zn(O,S) 的缓冲层. 所以 ALD 设备在工业太阳能电池制备过程中有广阔的应用前景. 本文采用

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60821092, U1037604), 上海市启明星计划 (批准号: 11QB1406800) 和上海技术物理研究所创新项目 (批准号: Q-ZY-51) 资助的课题.

† E-mail: yue.he@suntech-power.com

‡ E-mail: yndou@mail.sitp.ac.cn

工业化热原子层沉积设备在太阳能级硅片上制备了氧化铝薄膜, 并对其钝化性能和热稳定性进行了研究.

## 2 实验

采用 NCD 公司 Lucida™ GS ALD 设备制备氧化铝薄膜. 衬底温度为 200 °C, 采用的前驱体为三甲基铝 (TMA) 和水. 在工业太阳能级硅片两面同时制备了不同厚度 (20 nm 和 30 nm) 的氧化铝薄膜. 硅片的尺寸是 125 mm × 125 mm, 电阻率为 1—5 Ω·cm, 厚度是 200 μm, 在氢氧化钠和异丙醇混合液中制绒. 采用的硅片和 ALD 沉积设备都旨在产业化的应用. 在沉积氧化铝之前, 采用 1% 的氢氟酸 (HF) 清洗硅片 10 min. 沉积氧化铝以后, 为保证后续退火工艺处理的硅片沉积条件相同, 我们把 125 mm × 125 mm 的硅片切割成 30 mm × 30 mm 的小硅片. 退火在高纯氩气中进行 20 min, 温度为 375 °C 到 550 °C. 选择了两个钝化效果较好的硅片通过最高温度达 830 °C 工业烧结炉进行热稳定性实验. 钝化效果全部采用少子寿命表征, 用 WCT-120 在准稳态模式下测量 [8]. 即在十几个毫秒的时间内给样品施加一个缓慢衰减的光脉冲, 光脉冲强度从几个太阳光照变化到百分之几个太阳光照强度. 测量光脉冲强度然后将其转换为随时间变化的过剩载流子产生速率  $G$ . 同时通过无接触方式测量样品方块电阻变化, 并通过计算转化为随时间变化的少子注入浓度  $\Delta n$ . 由此得出不同浓度下的少子寿命  $\tau = \Delta n/G$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 钝化性能

热原子层沉积的氧化铝经过退火处理前后的少子寿命变化如图 1 所示. 即使沉积条件相同 (同一张硅片), 各个小硅片的少子寿命仍然有一定的变化, 在注入浓度为  $\Delta n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  时, 从 40 μs 变化到 70 μs, 为保证图的清晰, 我们在图 1 中只列出一片退火前的硅片少子寿命. 少子寿命的波动可能是由于太阳能级硅片的质量均匀性差异导致的. 当注入浓度增加时, 有效少子寿命先增加而后减小, 即对注入浓度有一定的依赖性. 最大的少子

寿命出现在注入浓度为  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  时. 经过在氩气中 375 °C 到 475 °C 20 min 的退火处理, 有效少子寿命显著增强, 超过 100 μs, 最高可达 214 μs. 即使采用最大表面复合速率  $S_{\text{eff}} \leq W/(2 \cdot \tau_{\text{eff}})$  (假设体少子寿命无限大) 来计算的话, 表面复合速率也低于 100 cm/s. 而太阳能级硅片的体少子寿命为百微秒量级, 所以实际的表面复合速度会更低. 基于 PC1D 软件的计算结果显示, 相对于背表面表面复合为 1000 cm/s 的丝网印刷电池, 背表面复合速率为 100 cm/s 的太阳能晶硅电池绝对效率将提高约 1%.

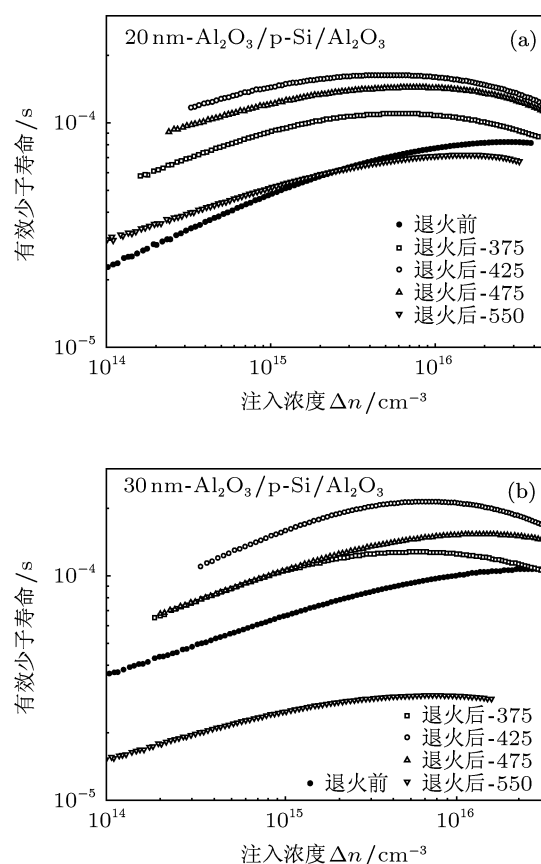


图 1 (a) 20 nm 和 (b) 30 nm 热原子层沉积氧化铝退火前后有效少子寿命的变化曲线

低温退火可增强有效少子寿命, 而较高温度, 如 550 °C 的退火却又有负面影响. 表现为有效少子寿命减少, 如图 1 所示. 对此的解释为, 高温退火改变了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  的界面结构, 导致更多的缺陷态密度加剧了表面复合. 从图中还可以看出, 退火对于低注入浓度的少子寿命相对于高的注入浓度更明显. 这是因为高注入浓度下, 俄歇复合更严重占主导地位. 表现最明显的就是 20 nm 的氧

化铝在 550 °C 退火下的变化. 退火后, 在注入浓度  $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下, 少子寿命增加, 而在注入浓度  $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以上则相反. 随着注入浓度增加, 俄歇复合逐渐占据复合的主导地位, 也就是说体复合逐渐起作用. 作为一个结果, 有效少子寿命的峰值从退火前的  $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  减小到退火后的  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

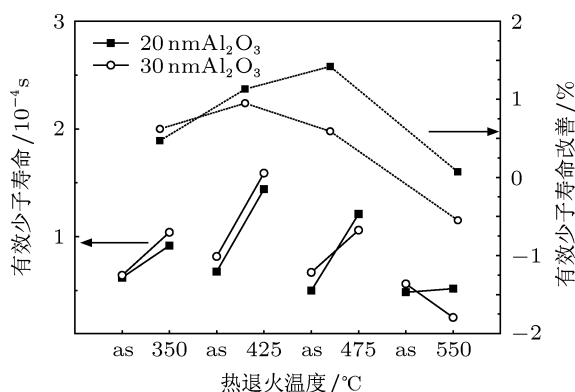


图 2 20 nm 和 30 nm 氧化铝薄膜退火前后在注入浓度  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  下的少子寿命变化及改善百分比

图 2 总结了样品退火前后在注入浓度  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  下有效少子寿命变化情况. 文献报道对于 FZ 硅片, 当等离子体原子层沉积制备的氧化铝薄膜大于 5 nm, 热原子层沉积制备的薄膜厚度大于 10 nm 时, 钝化效果并不随薄膜厚度有所改变. 而从图中可以看出, 钝化效果对薄膜厚度有一定依赖性, 而且是 20 nm 氧化铝比 30 nm 氧化铝钝化性能更好. 优化的退火温度高于文献中报道的 375 °C. 结果显示对于 30 nm 厚膜的退火温度 425 °C 更好, 而对于 20 nm 的薄膜退火温度稍高在 475 °C 附近. 这些异常表现将在 3.3 节给出解释.

通过退火实验分析, 我们得到了一个较宽的从 425 °C 到 475 °C 的工艺窗口, 可以使得有效少子寿命增加一倍以上. 在实际应用中, 可将退火工艺集成在体硅太阳能电池制备过程的 PECVD 阶段, 先退火而后沉积前表面/被表面氮化硅薄膜.

### 3.2 热稳定性

由于丝网印刷的银浆和铝浆要经过 800 °C 左

右的高温烧结才能和硅形成良好的欧姆接触, 在传统丝网印刷基础上制备 PERC 型太阳能电池, 需要解决的问题就是钝化介质层的热稳定性问题. 我们选择了两片钝化效果较好的硅片进行了高温烧结的稳定性测试. 如图 3 所示, 未烧结前, 有效少子寿命可达 100  $\mu\text{s}$ , 烧结后, 有效少子寿命有很明显的下降, 对于 30 nm 的厚薄膜尤其严重. 所以高温烧结对氧化铝薄膜有严重的负面作用. 但是尽管有效少子寿命减少了很多, 仍然能保持在初始少子寿命的一半以上, 仍能起到较好的表面钝化作用.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  叠层或许能更好地改善热稳定性 [9].

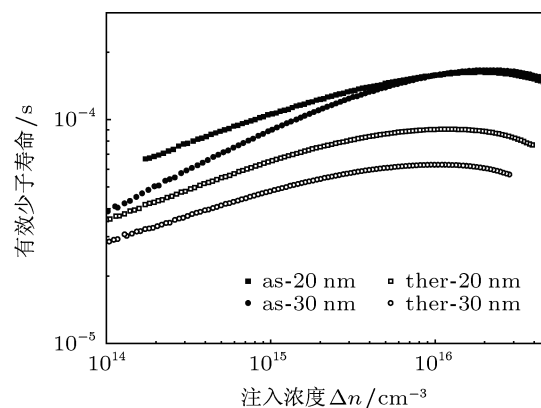


图 3 覆盖 20 nm 和 30 nm 氧化铝的工业硅片经过烧结炉前后有效少子寿命的变化

### 3.3 气泡效应

为了解释 30 nm 氧化铝比 20 nm 氧化铝的在钝化性能或热稳定性方面更差, 我们采用小型原子层沉积设备在双抛 FZ 硅片上制备了 20 nm 和 30 nm 的氧化铝, 并在 600 °C 下退火 15 min. 图 4 为表面的电子显微镜 (SEM) 图像. 20 nm 氧化铝表面和未退火的样品表面一样很光滑, 而在 30 nm 的氧化铝表面却有一些 5  $\mu\text{m}$  大小的点, 这些可能是由“气泡效应”导致的. 也就是, 在薄膜沉积阶段, 有小气泡附着, 被后续沉积的氧化铝所覆盖, 在一定的退火温度下导致薄膜起泡, 与硅分离, 减弱钝化作用 [10]. 氧化铝薄膜越厚, 气泡效应也越明显, 所以对于硅钝化沉积氧化铝薄膜的厚度一般不超过 20 nm.

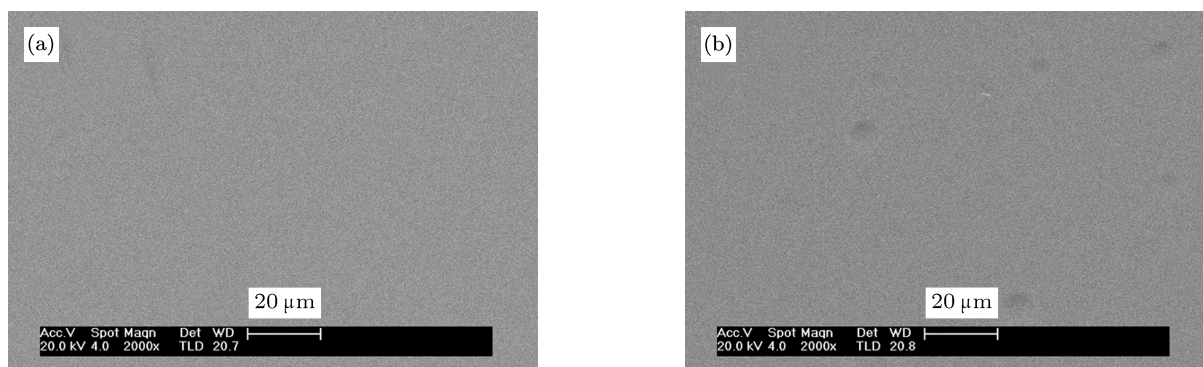


图4 双抛 FZ 硅片上生长 20 nm(a) 和 30 nm(b) 氧化铝后在 600 °C 氩气氛围中退火 15 min 的 SEM 图

## 4 结论

利用热原子层沉积设备在太阳能级硅片上制备了 20 nm 和 30 nm 的氧化铝薄膜, 并研究了其钝化性能, 发现在一个较大的工艺窗口内退火可有效改善钝化性能使其有效少数子寿命达到 100  $\mu$ s 以上,

将表面复合速率降低到 100 cm/s 以下. 热稳定性实验显示, 经过高温烧结炉, 有效少数子寿命可保持在一半左右, 仍能起到较好的钝化效果. 气泡效应解释了较厚的氧化铝薄膜比较薄的氧化铝薄膜钝化性能和热稳定性差的原因.

- 
- [1] Hoex B, Heil S B S, Langereis E, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 042112
- [2] Hoex B, Schmidt J, Bock R, Altermatt P P, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 112107
- [3] Hoex B, Schmidt J, Pohl P, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *J. of Appl. Phys.* **104** 044903
- [4] Dingemans G, Seguin R, Engelhart P, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2010 *Phys. Status Solidi (RRL)* **4** 10
- [5] Saint Cast P, Benick J, Kania D, Weiss L, Hofmann M, Rentsch J, Preu R, Glunz W G 2010 *Ieee Electron Device Lett.* **31** 695
- [6] Benick J, Hoex B, van de Sande M C M, Kessels W M M, Schultz O, Glunz S W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 253504
- [7] Poodt P, Lankhorst A, Roozeboom F, Spee K, Maas D, Vermeer A 2010 *Adv. Mater.* **22** 3564
- [8] Sinton consulting, Inc, WCT-120 photoconductance lifetime tester, user manual
- [9] Dingemans G, Van de Sanden M C M, Kessels W M M 2011 *Phys. Status Solidi (RRL)* **5** 22
- [10] Vermang B, Goverde H, Lorenz A, Uruena A, Vereecke G, Meersschant J, Cornagliotti E, Rothschild A, John J, Poortmans J, Mertens R 2011 *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, June 19–24, 2011

# Passivation and stability of thermal atomic layer deposited $\text{Al}_2\text{O}_3$ on CZ-Si\*

He Yue<sup>1)†</sup> Dou Ya-Nan<sup>1)2)‡</sup> Ma Xiao-Guang<sup>1)</sup> Chen Shao-Bin<sup>1)</sup> Chu Jun-Hao<sup>2)</sup>

1) (Suntech Power Co., Ltd., Shanghai 200114, China)

2) (National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(Received 16 February 2012; revised manuscript received 27 June 2012)

## Abstract

Atomic layer deposited (ALD) aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) has been known as an almost-perfect candidate of passivation dielectric layer for PERC-type c-Si solar cell. Its passivation performance and thermal stability are key issues for industrial PERC c-Si solar cell based on screen-printed technology. In this paper, 20 nm and 30nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films are synthesized on the solar grade CZ-Si by thermal atomic layer deposition. The results show that the effective lifetime can reach 100  $\mu\text{s}$  for CZ-Si after annealing and is kept a half after the sintering process in the industrial beltline furnace, and the materials can be used in PERC-type solar cell. The SEM image demonstrates that the blisters occur in a thicker  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film, which explains why the passivation and thermal stability of 30 nm film are inferior to those of 20 nm film.

**Keywords:** surface passivation, thermal atomic layer deposition,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c-Si solar cell

**PACS:** 81.40.Tv, 88.40.jj

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60821092, U1037604), the Shanghai Rising-Star Program (Grants No. 11QB1406800), and the Innovation Project of Shanghai Institute of Technical Physics (No. Q-ZY-51).

† E-mail: yue.he@suntech-power.com

‡ E-mail: yndou@mail.sitp.ac.cn