

密级: _____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

硕士学位论文

原子层沉积氧化铝钝化及应用研究

作者姓名: _____ 张 祥 _____

指导教师: _____ 夏 洋 研究员 _____

_____ 中国科学院微电子研究所 _____

学位类别: _____ 硕士学位 _____

学科专业: _____ 微电子学与固体电子学 _____

培养单位: _____ 中国科学院微电子研究所 _____

2013 年 5 月

**Investigation of Atomic Layer Deposition Al₂O₃ Passivation and
Application**

**By
Xiang Zhang**

**A Dissertation Submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Master of Engineering**

Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences

May, 2013

摘 要

发展太阳能具有非常深远的意义，但当前光伏产业亟需新的技术突破来改变高成本、低效率的发展现状。为了实现晶硅电池的高效率，就必须为电池的前、背表面提供有效的钝化技术。近年来，原子层沉积技术生长的氧化铝薄膜被证明是一种非常有效的钝化材料。相对于氧化硅、氮化硅、非晶硅等常用钝化材料，氧化铝薄膜内的固定负电荷浓度可达 10^{12} - 10^{13} 数量级，可以提供非常好的场效应钝化作用。

本文利用热型原子层沉积技术制备氧化铝薄膜，并通过椭偏仪、原子力显微镜、扫描电镜、透射电镜、X射线光电子能谱等测试技术对薄膜的材料特性进行了表征，研究了沉积温度、生长周期及沉积模式对生长工艺的影响；研究了非均匀性、O/Al比值等材料特性，并与国外同行进行了比较；研究了退火工艺对薄膜厚度、表面粗糙度及界面结构的影响。结果表明，薄膜厚度与生长周期呈良好的线性关系，生长速率随沉积温度和生长周期增加而下降，退火后薄膜厚度减少，但表面粗糙度会得到一定的改善。

利用少子寿命测试和 Corona Charging 技术研究了氧化铝薄膜的钝化性能，首先研究了退火工艺，确定了 450℃、10min 是比较合适的退火条件，并发现退火后存在表面起泡和性能衰减现象；分别研究了 n 型和 p 型衬底下沉积温度和生长周期对钝化性能的影响，150-250℃和 10nm 是比较合适的温度和厚度；研究了场效应和化学钝化机理，电荷浓度的升高和 H 钝化起着主要作用；利用 X 射线光电子能谱技术对钝化性能做了进一步的研究。

通过两次电池实验，对氧化铝钝化在晶硅电池中的应用进行了研究，探索了与氧化铝钝化相匹配的激光点槽和线槽工艺，以及叠层钝化工艺，线槽工艺和 70nm 以上的氮化硅层有比较好的实验结果。电致发光光谱的测试结果表明边缘电池性能较差，可能与氧化铝沉积过程中的正面绕镀现象有关。

关键词：太阳能，钝化，原子层沉积，氧化铝，材料特性，钝化性能，电池应用

Abstract

It is of far-reaching significance to develop solar energy. In the current Photovoltaic industry, the novel technological breakthrough is highly needed to change the developing situation of high production cost and low conversion efficiency. In order to raise the efficiency of crystalline silicon solar cells, it is necessary to provide an effective passivation technique for the front and rear sides of solar cells. Recently, Al₂O₃ films prepared by Atomic Layer Deposition(ALD) have been proved a very effective passivation material. Compared to the conventional passivation materials such as SiO₂, SiN_x and amorphous silicon, the density of fixed negative charge in Al₂O₃ films can reach up to the order of 10¹²-10¹³, resulting in an outstanding field-effect passivation effect.

In this study, we used thermal ALD technique to prepare Al₂O₃ films, and the material properties were characterized by Spectroscopic Ellipsometer, Atomic Force Microscope, Scanning Electron Microscope, Transmission Electron Microscope and X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS). The influence of deposition temperature, growth cycle and deposition mode on the growth process were investigated as well as the non-uniformity and O/Al ratio, and we compared our results with those of foreign peers; the influence of annealing process on the film thickness, surface roughness, and interface structure were also investigated. The film thickness scales with the growth cycle well, and the growth per cycle decreases with the increase of deposition temperature and growth cycle. After annealing, the film thickness is reduced, and the surface roughness could be improved to a certain degree.

The passivation performance of Al₂O₃ film was studied by the lifetime test and Corona Charging technique. Firstly, we took 450°C and 10min as the optimum annealing condition through the experiment investigation, and the surface blister and the decline of passivation performance emerge after annealing; the influence of deposition temperature and growth cycle on the passivation performance regarding n-type and p-type silicon substrates were investigated, and 150-250°C and 10nm were evaluated experimentally as the proper temperature and thickness; the mechanisms of field-effect and chemical passivation were studied, and the increase of charge density and H passivation play important roles; additionally, the passivation performance was further investigated using XPS technique.

Through the two cell experiments, the application of Al₂O₃ passivation in crystalline solar cells was investigated, and the point and line channel processes as

well as stack passivation were experimented. There were good results with line channel and $>70\text{nm}$ SiN_x layer on Al_2O_3 layer. The Electron Luminescence indicates that the performance of cells edge is weak, which can be attributed to the deposition on the front side during ALD Al_2O_3 process.

KEY WORDS: solar cells, passivation, atomic layer deposition, Al_2O_3 , material properties, passivation performance, application

目 录

摘 要.....	I
Abstract	III
目 录.....	V
1 绪论.....	1
1.1 发展太阳能的意义.....	1
1.2 光伏产业发展现状.....	2
1.3 原子层沉积技术及其光伏应用.....	3
1.3.1 ALD 的原理及特点.....	3
1.3.2 ALD 在太阳能电池中的应用.....	5
1.3.3 ALD 的发展前景.....	11
1.4 晶硅表面钝化.....	12
1.4.1 复合机制.....	12
1.4.2 钝化机理.....	13
1.4.3 常用钝化材料.....	13
1.5 本论文的研究目标及内容.....	15
1.5.1 研究目标.....	15
1.5.2 研究内容.....	15
2 氧化铝的制备工艺与表征方法.....	17
2.1 氧化铝薄膜制备方法.....	17
2.1.1 磁控反应溅射.....	17
2.1.2 溶胶-凝胶.....	17
2.1.3 化学气相沉积.....	18
2.1.4 原子层沉积.....	18
2.2 实验所用 ALD 系统介绍.....	19
2.3 薄膜的材料性能表征.....	20
2.3.1 椭偏仪 (SE)	20
2.3.2 原子力显微镜 (AFM)	20
2.3.3 场发射扫描电子显微镜 (FESEM)	20
2.3.4 高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM)	20

2.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS)	20
3 ALD 氧化铝的材料特性研究	23
3.1 引言	23
3.2 薄膜的生长工艺研究	24
3.2.1 ALD 生长氧化铝	24
3.2.2 沉积温度和生长周期	27
3.2.3 连续模式和脉冲模式	28
3.3 薄膜的材料特性研究	30
3.3.1 非均匀性	30
3.3.2 O/Al 比值	31
3.3.3 与国外同行的比较	32
3.4 退火对薄膜材料特性的影响	34
3.4.1 薄膜厚度	34
3.4.2 表面粗糙度	35
3.4.3 氧化铝/硅界面结构	35
3.5 本章小结	36
4 ALD 氧化铝的钝化性能研究	37
4.1 引言	39
4.2 薄膜的钝化性能表征	39
4.2.1 少子寿命测试	39
4.2.2 Corona Charging	41
4.3 薄膜的退火工艺研究	42
4.3.1 退火温度和时间	42
4.3.2 起泡现象	43
4.3.3 衰减现象	43
4.4 薄膜的钝化性能研究	44
4.4.1 沉积温度和生长周期	45
4.4.2 钝化机理	47
4.4.3 XPS 分析	51
4.5 本章小结	54
5 ALD 氧化铝的电池应用研究	55
5.1 引言	55
5.2 电池的制备工艺	55
5.3 电池的实验结果	56
5.3.1 初步探索实验	56

5.3.2 第二批电池实验.....	57
5.4 本章小结.....	58
6 总结与展望.....	59
参考文献.....	61
攻读硕士学位期间发表的论文.....	67
致 谢.....	69

1 绪论

1.1 发展太阳能的意义

据美国石油业协会估计，地球上尚未开采的原油储藏量已不足两万亿桶，可供人类开采时间不超过 95 年。在 2050 年到来之前，世界经济的发展将越来越多地依赖煤炭。其后在 2250 到 2500 年之间，煤炭也将消耗殆尽，矿物燃料供应枯竭¹。图 1-1 是主要常规能源储量预测²。随着常规能源的不断减少，太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的新能源，其优势得到不断的体现，也必将在未来的能源体系中扮演极其重要的角色。

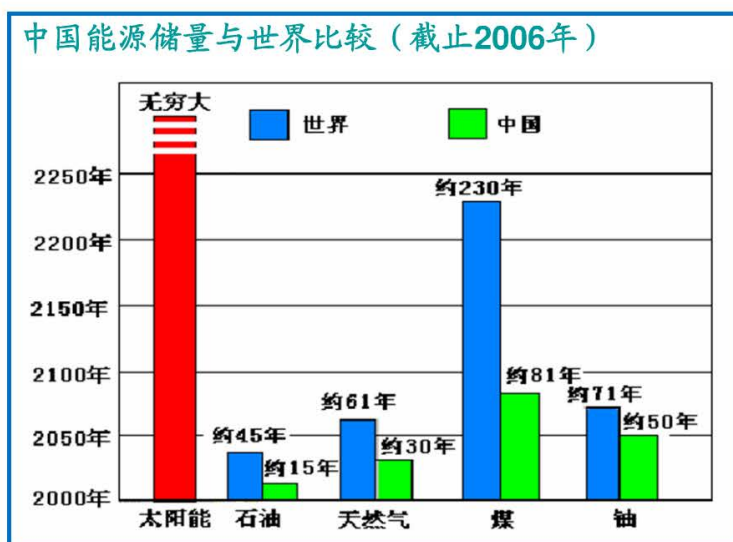


图 1-1 世界和中国主要常规能源储量预测

同时，燃烧化石燃料释放出的大量 CO_2 、 SO_2 气体和烟尘，是造成大气污染的主要来源，其引发的温室效应所带来的全球变暖趋势，更是给全人类敲响了警钟，唤醒了人们保护环境的安全意识。要真正解决环境问题，关键是要从根本上解决化石燃料带来的危害，找到可持续发展的绿色再生能源。

能源和环境是当今社会发展中人们普遍关注的焦点，而改变现有能源结构、寻找可持续发展的绿色清洁能源更已成为当前世界各国学者极为关注的研究课题³。太阳能是取之不尽、用之不竭，最清洁、环保的可再生能源，充分的发展利用太阳能，将会为全人类解决能源危机和环境污染问题带来希望。

1.2 光伏产业发展现状

最近几年，我国光伏产业发展迅猛。然而，2012 年左右，受欧债危机、政府削减补贴、海外市场萎靡等因素的影响，整个光伏产业持续陷入低迷。2013 年 3 月 20 日，光伏巨头尚德的破产，是国内光伏产业大萧条的一个缩影。总结经验教训，除了过于依赖国外市场和政府不合理的支持，我国光伏企业没有注重提高自身的核心竞争力，即技术和科技创新能力，而大多集中在生产制造环节，处于整个光伏产业链的中游，极易受到市场环境的影响。光伏产业重组是必然的，但在全球大力发展非常规能源的背景下，光伏产业作为新兴的朝阳产业，其前景仍然是光明的。我们有理由相信，只要政府和企业共同努力，推动以市场竞争为导向的行业整合，具有核心竞争优势和强大科技创新能力的企业将会在新光伏时代引领行业发展。

在目前的光伏产业中，晶体硅太阳能电池占据着主导地位。以硅片为载体的光伏电池制造技术，其理论极限效率为 29%。近年来由于一系列新技术的突破，硅太阳能电池转换效率产业化水平单晶 17%~18%、多晶 16%~17%。按目前的电池效率路线图与电池技术，如图 1-2 所示，提升效率的难度已经非常大。围绕提高光电转换效率和降低生产成本两大目标的各种新型电池技术的研究工作，一直在世界各国中积极的进行。提升太阳能电池的效率、降低系统发电成本，实现光伏发电从补充能源向主流能源的跃进，必将需要一些突破性的技术来颠覆传统。

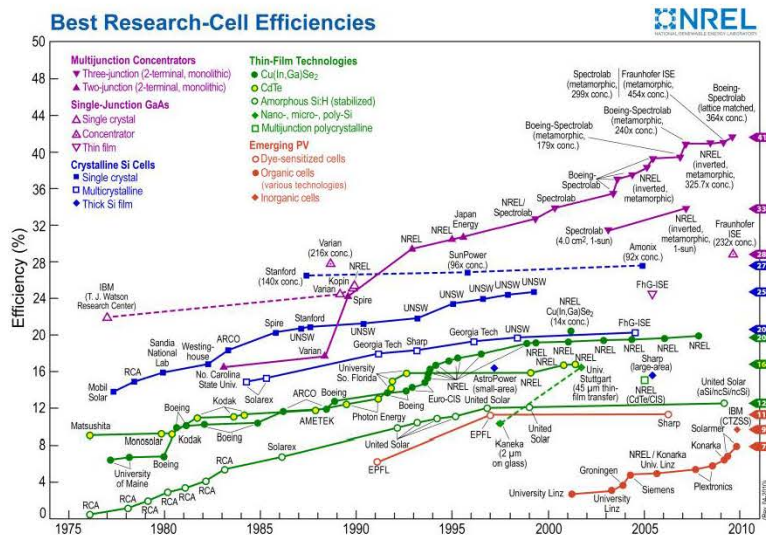


图 1-2 电池效率路线图

1.3 原子层沉积技术及其光伏应用

原子层沉积 (Atomic Layer Deposition, ALD), 是化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 的一种变体, 最初称为原子层外延 (Atomic Layer Epitaxy, ALE), 也称为原子层化学气相沉积 (Atomic Layer Chemical Vapor Deposition, ALCVD), 是为了改善电致发光器件中 ZnS 薄膜的质量, 最初于 1974 年由芬兰科学家 Suntola 和 Antson 提出的一项技术⁴。

1.3.1 ALD 的原理及特点

ALD 是一种有序的气相薄膜生长技术, 其反应原理如图 1-3 所示⁵。反应过程主要可以分为以下几步: (1) Dose——金属有机源前驱体以脉冲形式进入反应通路, 由载气 (氮气或惰性气体) 携带进入反应腔并吸附在衬底表面至饱和; (2) Purge——通入载气将未吸附的多余金属前驱体和副产物吹扫出反应腔室; (3) Dose——氧源前驱体 (或其他反应物) 同样以脉冲形式进入通路并由载气携带入反应腔室, 与已饱和吸附的前驱体发生化学反应形成沉积膜; (4) Purge, 同 (2)。以上为一个循环周期, 理想情况下会生成单原子层的薄膜。因此, ALD 可以在原子层级精确的控制薄膜生长, 厚度仅与反应循环的次数有关系。

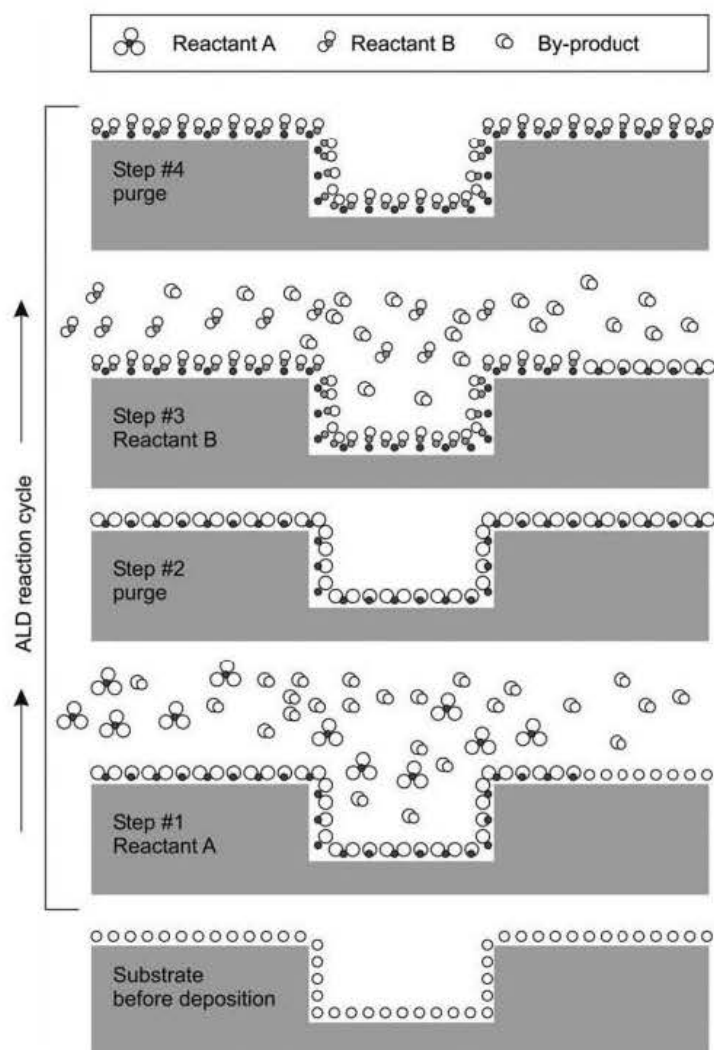


图 1-3 ALD 中单循环原理图

ALD 基于连续的气体与固态表面的反应。在反应中，吸附在衬底表面的原子最终成为薄膜的一部分，而其他未吸附的原子则作为反应副产物被移除。根据吸附分子和固体表面之间反应强度不同，吸附过程可以简单地分为物理吸附和化学吸附。物理吸附源于比较弱的相互反应，吸附分子的结构会发生比较细微的变化，而且反应不只存在于分子对之间，多层吸附同样会出现。化学吸附包括化学键的打断和形成，后者发生在吸附分子与表面之间，表面反应只接受单层分子，即所吸附反应物的一个单分子层⁶。

自限制饱和吸附是 ALD 反应中的一个典型特性，通常认为有两个因素会影响表面的饱和，如图 1-4 所示，即配位体的空间位阻效应和表面反应态的数量。分子较大的前驱体的空间位阻效应会限制吸附在衬底表面的分子数目，而表面结合态的数量同样会限制吸附分子的数目，这样的表面认为是“饱和”⁶。

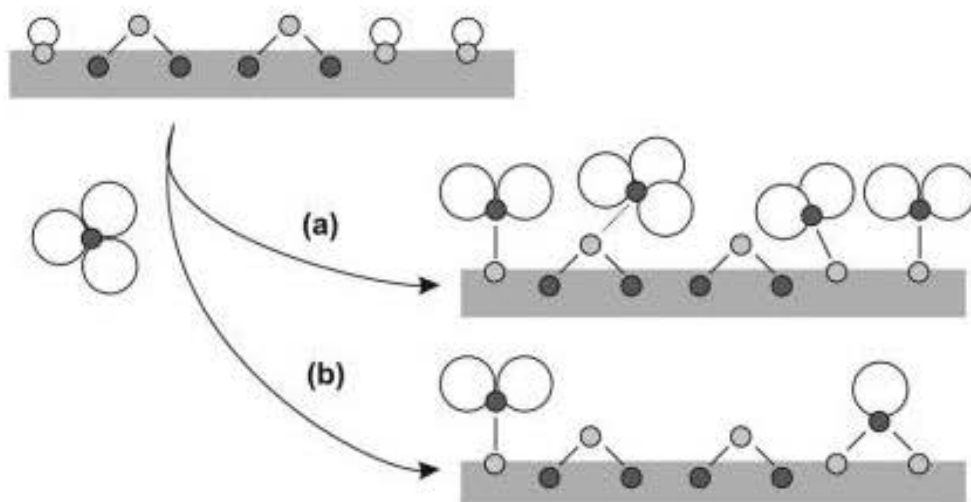


图 1-4 影响表面饱和的两个因素：(a) 配位体的空间位阻效应和 (b) 表面反应态的数量

微电子和深亚微米芯片技术的发展，使得器件尺寸不断降低，高宽比不断增加，所使用材料的厚度也逐渐降低至纳米数量级。因此，从应用的角度来讲，与传统的薄膜生长工艺相比，ALD 有几个很重要的优势⁷：

- (i) 保形性好，适于在深沟槽和多孔状结构表面沉积；
- (ii) 无针孔和颗粒沉积，薄膜致密性好；
- (iii) 可以大面积生长并得到均匀薄膜；
- (iv) 杂质浓度非常低，薄膜质量高。

1.3.2 ALD 在太阳能电池中的应用

在许多不同的应用领域，ALD 现已发展成为一种用于沉积薄膜的重要技术。半导体工艺领域是 ALD 技术发展的主要推动力之一，ALD 被用来制备 MOSFET 中的 high-k 栅介质材料和互连技术中的铜扩散阻挡层⁸。在动态随机存储器 (DRAM) 中，ALD 被用来沉积高质量的电介质材料以制备沟道电容器⁹。在纳米技术领域，ALD 的应用包括中空纳米管、纳米孔道尺寸的控制、高的高宽比纳米图形、纳米颗粒和纳米管的涂层、量子点涂层和光子晶体等¹⁰。

过去的几十年中，随着能源危机和环境污染的加剧，旨在充分利用太阳能资源的光伏研究蓬勃发展，光伏技术的研究领域也在不断的扩展。在此背景下，ALD 技术在光伏领域的应用和发展得到广泛的关注。ALD 作为一种在可控速率下通过一系列自限制表面饱和反应形成薄保形膜的沉积技术，在晶体硅电池、薄膜电池、有机电池、染料敏化电池以及下一代太阳能电池中都得到了深入的研究和应用。ALD 技术被应用在二维和纳米结构衬底、无机和有机器件上沉积薄膜，

薄膜厚度从几个埃到 100 纳米以上。这些应用包括制备吸收层材料、缓冲层、钝化膜、抗复合壳层和电极调节器等¹¹，ALD 沉积透明导电薄膜（TCO）更是在几乎每一种太阳能电池中都得到研究和应用。

（1）第一代太阳能电池：晶硅电池

单晶硅太阳能电池因为最接近微电子工艺，所以是目前最有效和研究最深入的单结器件。钝化发射极及背面局部扩散电池（PERL）保持着世界最高的 25% 的电池效率，如图 1-5 b) 所示¹²，而钝化发射极及背表面电池（PERC），如图 1-5 a) ¹³，尽管效率相对较低，但因其更简单的设计和工艺要求，是晶硅太阳能电池商业化的一种重要结构。

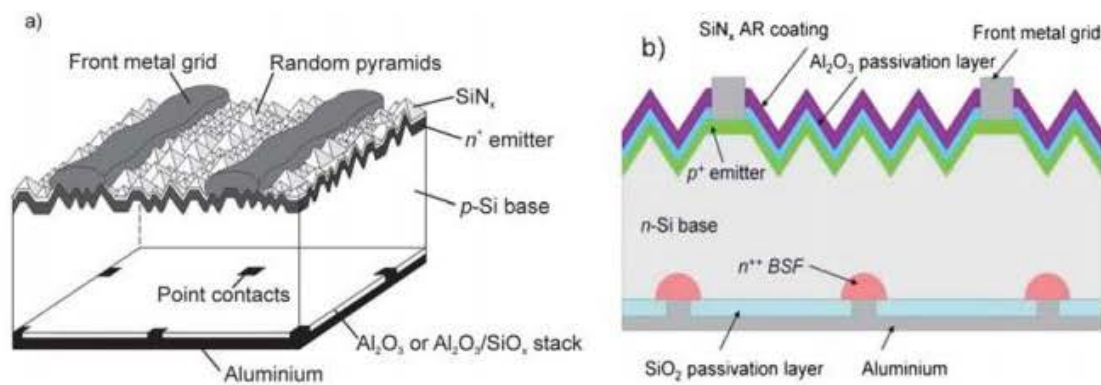


图 1-5 晶硅太阳能电池结构：a) PERC 与 b) PERL

晶体硅材料中存在大量的杂质、缺陷和表面态，它们会在禁带间隙中引入多余的能级，成为少数载流子的复合中心。晶圆表面的复合损失会极大地影响太阳能电池的效率，主要会导致开路电压的降低。高效率的电池通常采用热氧化物来做钝化层，但是其它的氧化物和制备方法也引起了人们的关注，因为它们可以降低退火温度和工艺的复杂性。所以，ALD 生长的氧化铝作为钝化层得到了初步的研究，除了较低的生长温度（ $<300^{\circ}\text{C}$ ），它还具备其它氧化物所没有的特性——在单晶硅界面处形成固定负电荷区域，而且即使随着时间推移和温度的增加，这一电荷特性仍保持相对稳定。

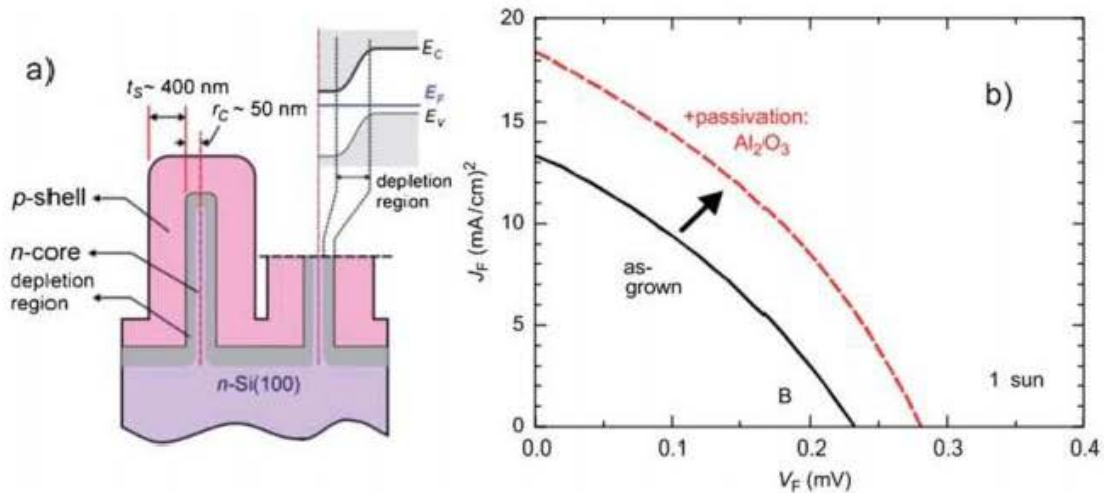


图 1-6 a) Core-shell 放射状 pn 结硅纳米线器件结构与 b) 氧化铝钝化前后的电池 J-V 曲线

纳米结构能够为太阳能电池尤其是 ALD 技术在太阳能器件中的应用提供独一无二的机遇，因此出现了多种基于纳米线的电池结构。Gunawan 等人制备出了一种 core-shell 放射状 pn 结硅纳米线¹⁴，如图 1-6 a) 所示，这种结构可以优化电荷的收集和增强陷光作用。在制备和表征过程中，研究人员发现高的表面积结构导致了表面复合的增加，因此他们采用 ALD 技术在 300℃ 下沉积的 10nm 氧化铝来钝化表面，效率提升了将近 2 倍，如图 1-6 b) 所示。

(2) 第二代太阳能电池：薄膜电池

由于单晶硅电池较高的材料成本和较复杂的工艺，近十年里许多科学家和企业对薄膜太阳能电池产生了浓厚的兴趣，将其作为单晶硅电池的替代品。薄膜电池的吸收层包括非晶硅 (a-Si)、碲化镉 (CdTe)、铜铟镓硒 (CIGS) 和 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4(\text{CZTS})$ 。薄膜电池的一个显著优点是只需要少量的原材料，由此带来原料成本的大幅减少。由于其直接带隙特性，薄膜电池的吸收层只需要 1-3 μm ，相对应地，单晶硅电池需要大于 100 μm 的吸收层厚度，源于其间接带隙特性。三种不同类型的薄膜电池 (a-Si, CdTe 和 CIGS) 的器件结构如图 1-7 所示¹⁵。对化合物半导体吸收层电池来说，两种不同材料间的 pn 结是典型的异质结，而不像单晶硅和非晶硅是同质结器件。

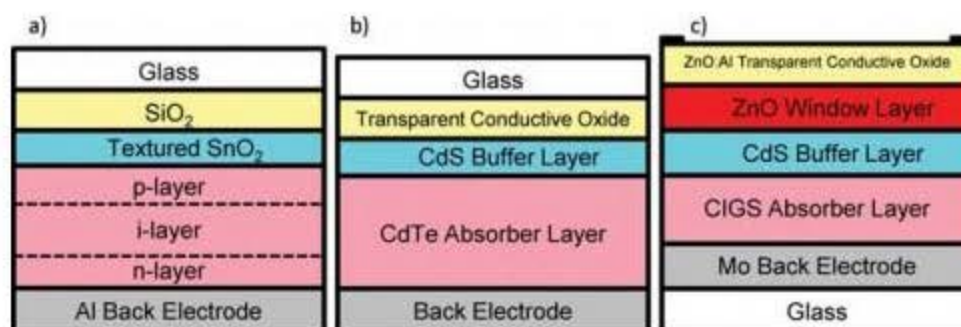


图 1-7 典型薄膜电池的结构图：a) a-Si b) CdTe 和 c) CIGS

ALD 在不同薄膜电池技术中的应用因为各自独特的材料特性和运行机理而有所不同。例如，a-Si 中的应用主要是由 ALD 完成 ZnO 前接触的沉积。CdTe 电池中，ALD 主要进行 CdS 缓冲层和 TCO (Cd_2SnO_4 和 Zn_2SnO_4) 的沉积，尤其在纳米结构 CdTe 的研究中。在基于 CIGS 的器件中 ALD 技术得到更广泛的应用，因为缓冲层和吸收层的材料和组成可以有更大的变化，而且都可以制成有效的器件。纳米结构 CIS 吸收层的沉积可以由 ALD 完成，体现了 ALD 制备复杂材料和覆盖粗糙衬底的能力；然而，ALD 沉积吸收层的尝试受到了限制，因为平面衬底上要求的大于 1 μm 的厚度很难通过 ALD 完成。2005 年 Kayes 等人¹⁶ 提出的模型显示出纳米结构太阳电池潜力，并且促进了人们对于这种器件的研究。随着该领域的发展，更多研究 ALD 制备 CIGS、CZTS、 Cu_xS 、 FeS_2 、SnS 等直接带隙薄膜在纳米结构器件上应用的研究也会得到进一步的扩展。目前，ALD 在薄膜电池中的主要应用是二维 CIGS 电池上缓冲层 (CdS、ZnO、ZnSe 等) 的沉积，这些薄膜的厚度要求 (<100nm 或者更薄) 通过 ALD 技术很容易达到。

(3) 染料敏化电池 (DSSCs)

DSSCs 是一个非常有前景的研究和应用领域，因为它们的原材料丰富，价格低廉，而且不像其他光伏技术，DSSCs 对杂质的抵抗力更强，很大程度上可以降低工艺成本。如图 1-8 所示¹¹，在最原始的 DSSCs 结构中，经过烧结的 TiO_2 纳米颗粒构成多孔的光阳极，在其上覆盖了一层化学吸附的有机或有机金属染料分子。染料分子吸收光子后由基态跃迁至激发态，处于激发态的染料分子将电子注入到半导体的导带中，电子扩散至导电基底，然后流入外电路中，处于氧化态的染料被还原态的电解质还原再生，氧化态的电解质在对电极接受电子后被还原，从而完成一个循环。

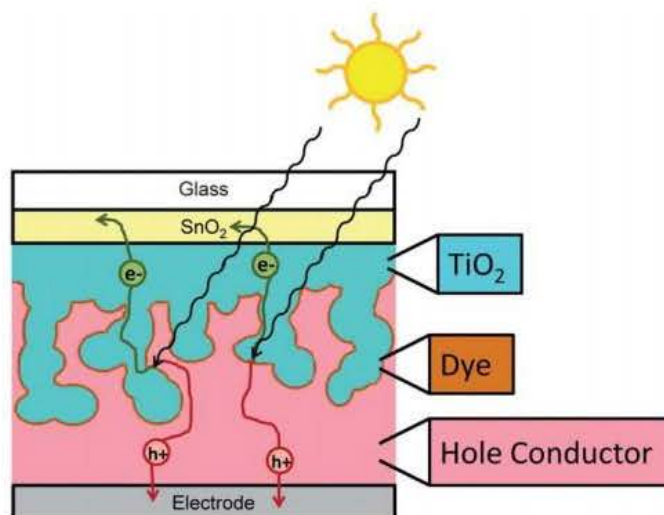


图 1-8 纳米多孔 TiO_2 衬底的 DSSC 结构图

ALD 在 DSSCs 中最普遍的应用是在光电阳极上沉积覆盖膜以减小复合，这可以通过多种方法实现，在 TiO_2 (核) 上覆盖 SiO_2 、氧化铝、 Nb_2O_5 等保形膜 (壳) 和在 SnO_2 上覆盖 MgO 、 ZnO 和氧化铝等。与未覆盖的液体 DSSCs 相比，这些覆盖膜都提高了电池的效率。除了能够提高效率，ALD 技术可以在原子层级控制薄膜的生长，有很明显的优势，而且 ALD 前驱体能够很容易的渗入 DSSCs 中弯曲的纳米孔，改善覆盖层的均匀性。另外，ALD 技术也可以用来制备 DSSC 中的光电阳极。

(4) 有机太阳能电池 (OPV)

大体上，OPV 的工作机理与无机电池相似，但也有一些很重要的不同。OPV 的典型结构是如图 1-9 a) 所示的双层电池。激发部分是有机施主 (donor, 类似于 p 型半导体) 和有机受主 (acceptor, 类似于 n 型半导体)，这些分子可以是聚合物，也可是一些小的分子团。缓冲层可以是有机或无机，都是一些可以减小复合和修饰电极从而增强电子/空穴收集和运输的导电化合物。施主材料吸收光产生电子-空穴对我们称之为激发。但不同于无机电池，在有机器件内光的吸收不会产生自由载流子，激发必须通过施主体到达施主-受主界面处才会被分离为自由载流子。OPV 所面临的一个挑战是，激子在 20nm 以内通常会出现衰退，这极大地限制了可以产生电流的激发区域。为了克服这一困难，研究人员设计出 OPV 的一种衍生结构，即体异质结 (BHJ) 结构，如图 1-9 b) 所示，这种结构将两种有机组分混合，从而可以在衰退距离范围之内为激子提供传输通道。

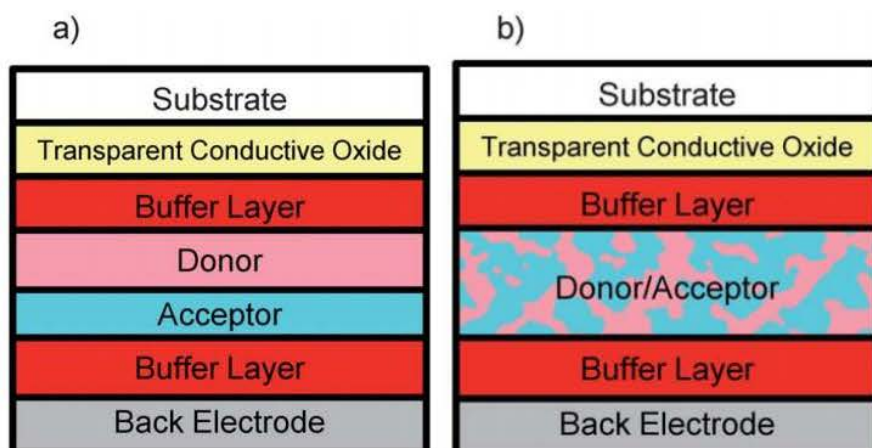


图 1-9 标准 a) 双层 b) 体异质结 OPV 电池结构

目前, ALD 技术在 OPV 中主要用于修饰电极功能, 标准结构和倒置器件中都可以, 从而提供最优的能带结构, 还可以沉积抗氧化和水的阻挡层提高器件的寿命。标准双层结构中, 在铝掺氧化锌 (AZO) 和激发层之间沉积 130nm 的 $i\text{-ZnO}$ 可以增强器件的性能¹⁷, AZO ALD/P3HT/PTCDI/Alq3/Au 的电池结构也显示出优异的性能¹⁸。Schmidt 等人在倒置 P3HT/PCBM BHJ 器件中, 研究利用 25nm 的 ALD- TiO_2 薄膜作为电子选择层, 达到修饰电极的目的¹⁹。

(5) 下一代太阳能电池

普通太阳能电池在光电转换时, 相对于 1 个被吸收的光子只能产生 1 个电子空穴对 (激子)。从 1 个激子可获得的最大电量取决于半导体材料的带隙。因此, 能量小于带隙的光子对光电转换起不到作用, 而能量远远大于带隙的光子即使被半导体吸收, 也只能获得与带隙相应的电量, 其他能量则变成热量而丧失。这称为 “Shockley-Queisser 极限”, 是太阳能电池转换效率难以提高的原因之一。而多重激子产生 (MEG) 是指当能量为带隙 2 倍以上的 1 个光子被材料吸收时, 会产生两个以上激子的现象。如果能够应用于太阳能电池, 则能够实现突破原来极限的高转换效率。

半导体的带隙宽度是可控的, 一般通过限制材料的维度之一使得尺寸量子效应能够起作用。在过去几年里, 量子点 (Quantum Dots, QDs) 中的 MEG 在光伏中的应用引起人们巨大的兴趣, 有希望超过 Shockley-Queisser 极限。ALD 是一种非常有前途的能够达到这种限制的技术, 源于其可控的薄膜生长速率。Dasgupta 等人^{20,21} 证实量子限制可以由 ALD 制备的多晶 PbS 薄膜得到, 在 10nm 以下, 薄膜显示出限制效应, 并且带隙宽度可以从 0.4eV 变化到 2.7eV, 如图 1-10 所示。最近 Brennan 等人²² 通过 ALD 制备 6nm 以下的 CdS QDs, 在带隙宽度 2.4eV 到 3eV 范围内显示出限制效应。

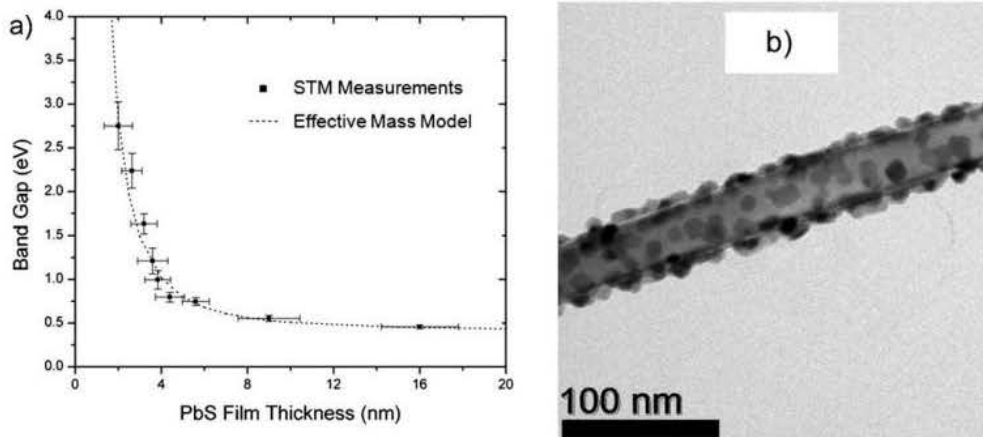


图 1-10 ALD 制备的 PbS 薄膜量子点

1.3.3 ALD 的发展前景

在传统的 ALD 工艺中，较低的生长速度是其最需要解决的问题，两种反应物交替通入反应腔室中，虽然反应时间只有几毫秒，但是两个半反应之后都需要通入惰性气体清洗然后再抽取残留工艺气体和反应产物，这需要耗费几秒的时间，因此将生长速率限制在约 2nm/min 以下¹²。当前国际上主流的解决方案之一是改善设备，提高沉积速率。早在 20 世纪 70 年代，Suntola 和 Antson²³ 在一篇美国专利中已经提到了空间分离 ALD 的概念。在这种结构的反应腔室中，两个半反应在空间上被惰性气体隔离开，避免了不必要的反应发生，就不再需要中间抽吸的步骤，从而减小了 ALD 循环的周期，提高了沉积速率，更适合于工业大规模生产。其结构如图 1-11 所示²⁴。2010 年，Poodt 等人²⁵ 采用这种结构，沉积速率达到 70nm/min。同样地，2011 年，Werner 等人²⁴ 采用一种在线空间 ALD 系统，沉积速率为 30nm/min。这种新型系统使得将氧化铝钝化工艺应用于大规模工业生产成为可能。

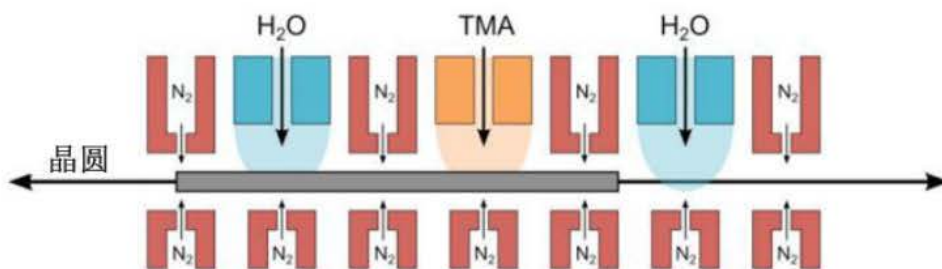


图 1-11 空间 ALD 概念简图

1.4 晶硅表面钝化

半导体受外界因素（光照、载流子注入等）影响，破坏了热平衡状态，比平衡状态下多出来的载流子即为非平衡载流子。在光激发下，一开始载流子产生率 G 大于复合率 R ，导致载流子增加，到稳态时 $G=R$ ，此时载流子浓度趋于稳定。当光激发撤销时，一开始产生率小于复合速率，导致非平衡载流子浓度不断衰减，最后当恢复到平衡状态时非平衡载流子浓度为 0，且 $G=R$ 。在这一过程中，净的复合率 $U=R-G$ ，此过程即成为非平衡载流子的复合过程。复合过程中，非平衡载流子浓度减小到原值的 $1/e$ 所经历的时间即为少子寿命。

1.4.1 复合机制

复合是电子-空穴对产生的逆过程，会释放出多余的能量，有三种方式²⁶：（1）发射光子。伴随着复合，将有发光现象，常称为发光复合或辐射复合；（2）发射声子。载流子将多余的能量传给晶格，加强晶格的振动；（3）将能量给予其他载流子，增加它们的动能，称为俄歇复合。根据复合过程发生的位置，可以分为体内复合和表面复合。体内复合从微观机构讲又可以分为两种：（1）直接复合-电子在导带和价带之间的直接跃迁，引起电子和空穴的直接复合；（2）间接复合-电子和空穴通过禁带的能级（复合中心）进行复合。

晶体的表面结构比体内要复杂的多，而少数载流子寿命值在很大程度上受半导体样品的形状和表面状态的影响。表面复合是指在半导体表面发生的复合过程，表面处的杂质和表面特有的缺陷会在禁带形成复合中心能级。缺陷态的来源主要有 3 个：

（1）晶格结构在表面中断，出现悬挂键，表面态中靠近禁带中心的能级是有效的表面复合中心；

（2）硅片的切割损伤，造成很多缺陷和晶格畸变，这将增加更多的复合中心；

（3）表面几乎总是吸附着一些带正、负电荷的外来杂质，也会成为复合中心。

表面复合会在很大程度上影响少数载流子的寿命，实际测得的少子寿命应该是体内复合与表面复合的综合结果。用 τ_b 表示体少子寿命，用 τ_s 表示表面少子寿命， τ_{eff} 表示有效少子寿命，总的复合几率为：

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad (1-1)$$

1.4.2 钝化机理

在太阳能电池的表面,过高的表面复合速率会使更多的光生载流子在表面复合消失,影响载流子的收集,从而降低太阳能电池的性能。当前,太阳能电池正朝着更薄、更高效的方向发展,在硅片厚度不断减薄的趋势下,为了实现高效率,就必须为电池的前、背表面提供有效的钝化技术,从而减少表面复合。钝化是太阳能电池制造中的一个重要工艺,主要通过化学钝化和场效应钝化两种方式来减小复合速率,提高少数载流子寿命。

(1) 化学钝化

化学钝化,即饱和表面的悬挂键及各种缺陷态,降低界面缺陷浓度,减少禁带内的复合中心。氢化氮化硅就是这种钝化作用,氢可以以多种渠道进入硅晶体内部,钝化硅中的缺陷和杂质的电活性;也可以和杂质和缺陷作用,形成电中性的复合体;可以和金属杂质结合,去除和改变相应的深能级,钝化晶体的表面或界面;可以和位错上的悬挂键结合,达到去除位错电活性的目的;可以和空位作用,形成一种 VH_n 复合体;还可以钝化由氧化而引入的点缺陷,改善器件性能。

(2) 场效应钝化

场效应钝化,即通过电荷积累,在界面处形成静电场作用,减少表面的少数载流子浓度。硅表面的复合速率与表面少数浓度成正比。薄膜内存在固定的负电荷(正电荷),会形成一个静电电场,对硅片表面的电子(空穴)少数产生屏蔽作用,降低表面电子(空穴)浓度。如图 1-12 所示,这种变化引起表面的能带出现弯曲,当能带弯曲方向与结区方向一致时形成少数势垒,排斥流向表面的光生少数,从而减少了表面复合,有利于光生载流子的收集,从而提高电池效率。

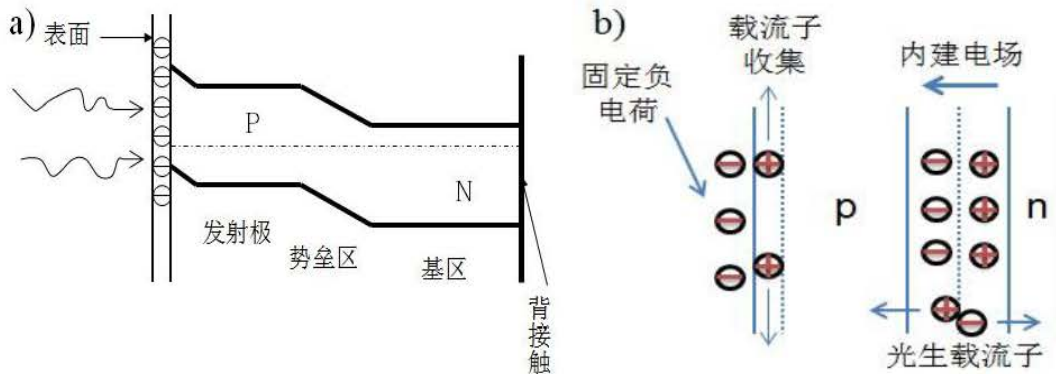


图 1-12 场效应钝化作用原理图

1.4.3 常用钝化材料

(1) 氧化硅

热生长氧化硅和硅之间有着高质量的界面,这是硅在微电子工业中占据主导

地位的主要原因之一²⁷，而且这种良好的特性也促进了高效太阳能电池的诞生^{28,29}。退火后，热氧化硅能够将表面复合速率降低到 10cm/s 以下，因为这一过程中引入的氢会钝化硅中的电活性缺陷如悬挂键。热氧化硅中电荷浓度较低，在 $10^{10}\text{-}10^{11}\text{cm}^{-2}$ 数量级，场效应钝化在氧化硅钝化中并不起主导作用。因此，热氧化硅的一个很重要的优势在于，可以为各种掺杂浓度的n型和p型硅提供高质量的化学钝化。

除了不能提供有效的场效应钝化，氧化硅对高温热处理工艺也非常的敏感，这些都限制了其在现行电池工艺线中的大规模应用。

(2) 氮化硅

当前太阳能电池工艺线中广泛应用PECVD制备的氮化硅作为钝化膜。氮化硅薄膜的光学特性（折射率）可以在较大的范围内变化，因此在太阳能电池中是一种标准的减反膜。氮含量相对较高的氮化硅薄膜的折射率趋近2，当应用在电池的前表面时可以提供理想的减反特性。薄膜内同时也含有较多的氢，所占质量百分比约10-15 at.%。烧结过程中释放出的氢在多晶硅的体钝化中扮演着很重要的角色³⁰。氮化硅的钝化质量跟薄膜的组成有很大的关系，理想的表面钝化一般需要硅含量相对较高的薄膜。然而，富氮薄膜显示出更优异的热和化学稳定性，并且可以用作氧化铝的覆盖层。氮化硅的钝化作用机理与氮含量有很大的关系。当氮含量较低时，高质量的钝化主要由化学钝化主导。而当氮含量高时，薄膜中含有 10^{12}cm^{-2} 的固定电荷浓度，可以提供很强的场效应钝化。

氮化硅钝化p型硅表面时，由于大量的固定正电荷作用，在界面处形成反型层，反型会提高平行于界面的传输特性。氮化硅薄膜应用在p型电池的背表面时，因为一种所谓的寄生或反型层分流效应的存在，会极大削弱电池的性能³¹。因此往往通过氧化硅/氮化硅的叠层来抵消这种不利的作用³²。

(3) 非晶硅

氢化非晶硅是一种半导体，而不是之前所讨论的电解质。非晶硅可以带来优秀的钝化特性，表面复合速率低达 2cm/s ³³。PECVD生长非晶硅在薄膜太阳能电池中的应用已经得到了深入的研究³⁴，这些同样适用于非晶硅钝化在晶硅技术中的优化和理解。最近，异质结电池引起了人们极大的关注³⁵。在这种电池中，高温掺杂扩散工艺被低温下沉积掺杂的氢化非晶硅薄膜所替代。表面钝化和优异的接触特性可以大大提高开路电压（ $>700\text{mV}$ ），而且利用工业化工艺已经得到了23.7%的电池效率³⁶。

非晶硅钝化膜应用的限制在于其寄生吸收效应和在高温工艺（烧结）缺乏热稳定性，而后者也是其在标准丝网印刷工艺中应用的主要障碍。

(4) 氧化铝

氧化铝是宽禁带介质材料，折射率约为 1.65，在可见光区域没有明显的光吸收，固定负电荷密度高达 10^{12} - 10^{13} cm^{-2} 。³⁷ 吴利华等人³⁸ 通过实验证明，氧化铝层的引入降低了界面能级数目，增加了界面势垒高度，从而减少了光生载流子在界面复合的概率，有利于光电流和光电压的产生。

实验研究表明，氧化铝在 n 型和 p 型硅表面都得到很好的钝化质量^{39,40}。如图 1-13 所示，氧化铝钝化可以获得更低的发射极饱和电流密度，从而表明获得更好的钝化表面⁴¹。因此，氧化铝钝化工艺在高效太阳能电池中有着更广阔的应用前景。2008 年，Benick 等人¹³ 在 n 型硅衬底的 p 型发射极表面沉积氧化铝薄膜制得了效率达 23.2% 的电池。2010 年，Schmidt 等人¹² 在 p 型硅衬底的背表面沉积氧化铝薄膜得到了最高达 21.4% 的电池效率。

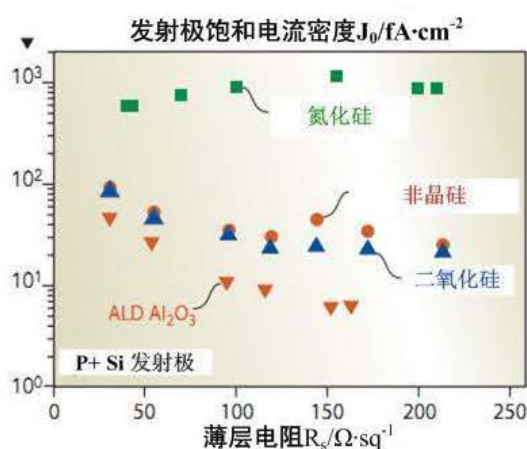


图 1-13 在硼扩散 p 型发射极上测得饱和电流密度

1.5 本论文的研究目标及内容

1.5.1 研究目标

利用自主研发的原子层沉积设备，在晶硅衬底上生长氧化铝薄膜，并应用于太阳能电池。掌握 ALD 氧化铝薄膜的生长工艺，分析 ALD 氧化铝的材料特性，表征 ALD 氧化铝的表面钝化性能，探索薄膜材料特性与钝化性能之间的关系，研究 ALD 氧化铝的钝化机理，并将其作为钝化材料制备晶体硅太阳能电池。

1.5.2 研究内容

1. ALD 氧化铝材料特性研究

采用热型 ALD，分别在 n 型和 p 型单晶硅衬底上制备氧化铝薄膜。

- (1) 研究薄膜厚度与生长周期的关系，观测薄膜表面形貌和组分结构；
- (2) 研究沉积温度、生长周期及沉积模式等工艺参数对薄膜生长的影响，

确定 ALD 氧化铝的沉积温度窗口及合适的厚度；

(3) 从生长速率、非均匀性和组分结构等角度分析薄膜材料特性；

(4) 研究退火工艺对薄膜材料特性的影响。

2. ALD 氧化铝钝化性能研究

利用少子寿命和 Corona Charging 技术研究 ALD 氧化铝的钝化性能。

(1) 研究退火工艺，对比退火前后钝化性能的变化，并确定比较理想的退火工艺条件；观察退火后薄膜的表面形貌，分析退火对氧化铝薄膜材料组成和结构的影响；

(2) 研究沉积温度、生长周期等工艺参数对钝化性能的影响；确定理想的沉积温度和生长周期；

(3) 研究场效应钝化和化学钝化的不同作用机理；研究不同的沉积温度和生长周期对场效应钝化和化学钝化的影响；

(4) 利用 XPS 分析技术研究氧化铝的钝化作用机理，建立材料组分、结构变化与钝化性能之间的关系。

3. ALD 氧化铝电池应用研究

制备 ALD 氧化铝背场钝化的晶硅太阳能电池，研究氧化铝背场钝化对电池性能的影响；研究 ALD 氧化铝的激光开槽工艺，研究叠层钝化工艺。

2 氧化铝的制备工艺与表征方法

2.1 氧化铝薄膜制备方法

薄膜制备是一种迅速发展的综合性材料技术，其结合了物理、化学、材料科学以及各种高技术手段。通常来说，薄膜制备方法主要分为物理沉积方法（Physical Vapor Deposition, PVD）和化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition, CVD）方法两大类。物理沉积方法包括真空蒸发、磁控溅射、脉冲激光沉积、分子束外延等；化学方法包括化学气相沉积、喷涂热分解、溶胶-凝胶法和原子层沉积等⁴²。

几乎所有的薄膜制备方法都可以用来制备氧化铝薄膜，目前研究和应用较多的主要有磁控反应溅射⁴³、溶胶-凝胶⁴⁴、化学气相沉积⁴⁵和原子层沉积³⁷等。几种技术各有其优势和局限性，以下将对各种薄膜制备技术做简单介绍。

2.1.1 磁控反应溅射

溅射镀膜基本原理是在充氩气的真空条件下，使氩气进行辉光放电，这时氩原子电离成氩离子，氩离子在电场力的作用下，加速轰击以镀料制作的阴极靶材，靶材会被溅射出来而沉积到衬底表面。磁控辉光放电引起的称磁控溅射。磁控溅射属高速低温溅射技术，结合力好，过程容易控制，能够方便地控制各个组分的成分比例，并且易于大面积沉积。所沉积的薄膜附着性好、致密均匀、质量较高，且工艺重复性好，适于工业化生产⁴⁶。但其缺陷在于不能精确的控制薄膜厚度。

氧化铝采用射频磁控溅射工艺，阴极靶材为铝靶，氩气氛围中充有 9% 的氧气。铝靶与氧气在 3mTorr 的压力下反应溅射，射频功率为 300W，本征偏压约为 120V。衬底样品在室温下沉积，退火在石英管炉中进行，温度为 400℃ 或 500℃，氛围为氮气或者充有 5% 氢气的混合气⁴³。

2.1.2 溶胶-凝胶

溶胶-凝胶法，就是采用含高化学活性组分的化合物作前驱体，在液相下将这些原料均匀混合，并进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶体系，溶胶经陈化胶粒间缓慢聚合，形成三维空间网络结构的凝胶，凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂，形成凝胶，凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米亚结构的材料⁴⁷。溶胶-凝胶法无需真空，工艺简单，适于大面积且形状复

杂的衬底，不足之处在于有机原料成本较高，制备周期较长。

溶胶凝胶氧化铝采用 Masalski 提出的配方，这可以追溯到经典的 Yoldas 工艺。氧化铝通过旋转涂层在 3500rpm 的速度下沉积 20s，沉积完成后紧接着进行两步热处理，第一步是薄膜在室温下干燥 30min，第二步是在空气中进行 550℃、1.5h 的高温退火处理⁴⁴。

2.1.3 化学气相沉积

化学气相沉积是利用气态的先驱反应物通过原子分子间进行的化学反应生成固态薄膜的工艺方法。在一定的温度条件下，混合气体与基片表面相互作用，使混合气体中某些成分分解，并在基片表面沉积形成金属、非金属及其化合物的固态膜。化学气相沉积设备工艺简单，薄膜致密均匀，但一般化学气相沉积都要在 600℃左右的高温下进行，即使利用等离子体辅助可适当降低生长温度，但对于一些器件的低温制程及柔性衬底的应用仍不适用⁴²。

氧化铝制备采用等离子增强化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 技术，等离子体由 2.45GHz 的微波脉冲产生，通过线性天线引入反应腔室。反应腔室的压力接近 0.15mbar，沉积温度为 300℃，N₂O、三甲基铝 (TMA) 和氩气作为反应气体⁴⁵。

2.1.4 原子层沉积

与 PVD 和 CVD 相比，ALD 可以在纳米级精确地控制薄膜的生长，薄膜质量高，均匀性好，并且能够提供更好的钝化质量，如图 2-1 所示⁴⁸。2005 年，IMEC⁴⁹ 和荷兰埃因霍温工业大学³⁷ 的研究人员指出，ALD 制备的氧化铝薄膜可以为 n 型和 p 型单晶硅提供优秀的表面钝化。之后，ALD 氧化铝的钝化应用研究迅速发展，ALD 被证实还可以有效地钝化 p+型表面⁵⁰。此外，分别应用氧化铝钝化背面和前表面的 p 型⁵¹ 和 n 型¹³ 电池结果也相继被报道，ALD 氧化铝在太阳能电池技术中的应用得到迅速推广。

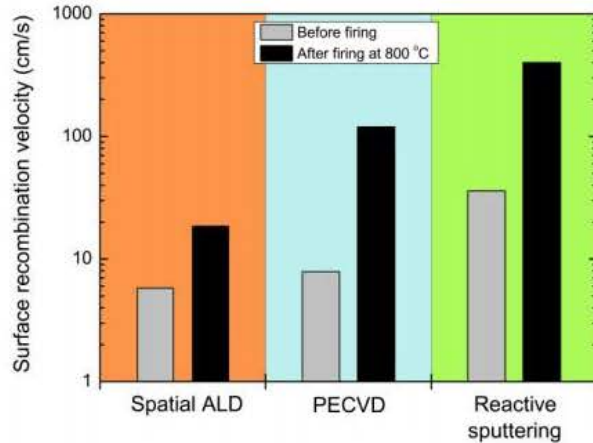


图 2-1 不同方法制备氧化铝的钝化性能对比

2.2 实验所用 ALD 系统介绍

我们采用嘉兴科民电子设备技术有限公司生产的 TALD-200A 原子层沉积系统，如图 2-2 所示，该系统具有加热温度均匀、控制精度高、适用范围广等优点。设备样品台尺寸为 8 寸晶圆；采用 Swagelok 快速耐高温 ALD 专用阀，响应时间 5ms；PLC+触摸屏的自动控制一体化设计，界面友好，结构紧凑；4 路前驱体源，能够满足多种薄膜沉积的需要；衬底温度最高可达 400 °C，前驱体管路温度 200 °C，源瓶加热温度 200 °C，控制精度 ± 0.1 °C。



图 2-2 TALD-200A 系统图

利用此设备对 ALD 氧化铝的沉积工艺参数进行了研究，所用前驱体源为三甲基铝（TMA）和水，载气为高纯氮气。TALD-200A 有两种沉积模式可供选择，连续模式和脉冲模式。连续模式中，每个循环周期由 dose/purge/dose/purge 构成，

而在脉冲模式中，每个循环周期的构成为 dose/reaction/purge/dose/reaction/purge，在实验部分将分别就两种不同的沉积模式进行研究。

2.3 薄膜的材料性能表征

2.3.1 椭偏仪 (SE)

椭偏仪 (Spectroscopy Ellipsometer, SE) 采用非接触测量方式，对样品没有破坏，而且不需要真空条件，因此是一种非常常用的测量薄膜厚度、光学常数以及材料微结构的光学测量设备。我们利用 Horiba 的 UVSEL 椭偏仪测量薄膜厚度和折射率。

2.3.2 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 可以表征薄膜的表面形貌，是一种很常见的表面测试手段。根据针尖与样品表面相互作用力的变化，AFM 主要有 3 种不同模式：接触模式、非接触模式和轻敲模式。我们利用 Veeco 的 AutoProbe CP-II 型原子力显微镜，在室温条件下采用轻敲模式对氧化铝薄膜表面进行表征，从而获得样品表面的三维轮廓图、表面粗糙度等信息。

2.3.3 场发射扫描电子显微镜 (FESEM)

场发射扫描电子显微镜 (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) 是一种利用电子束扫描样品表面从而获得样品信息的电子显微镜，可以直观地观察样品的表面形貌和结构组成，在许多研发和生产领域得到广泛的应用。我们利用 JEOL JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜观察氧化铝薄膜的表面形貌。

2.3.4 高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM)

高分辨率透射电子显微镜 (High-resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上，电子与样品中的原子碰撞改变方向，产生与样品密度和厚度密切相关的立体角散射，从而形成明暗不同的影像，影像在放大、聚焦后显示在成像器件上。我们利用 TECNAI G2 S-TWIN F20 型透射电子显微镜，主要用来表征薄膜的截面，观测截面结构。

2.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS)

X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 是一种用于测定材料中成分构成以及元素化学态和电子态的能谱技术。当 X 射线与样品相互

作用后，激发出某个能级上的电子，测量这一电子的动能，就可以得到样品中有关的电子结构信息。

我们利用 Thermo Scientific 公司的 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪，激发源为单色化 Al K α X 射线，能量为 1486.6eV，功率为 150W。窄扫描所用通透能为 30eV。分析时的基础真空约为 6.5×10^{-10} mbar。结合能用来自氧化铝的 Al2p 峰（74.7eV）校正。

3 ALD 氧化铝的材料特性研究

3.1 引言

通常氧化铝薄膜的制备方法主要包括：磁控反应溅射、脉冲等离子淀积、分子束外延、溶胶-凝胶、离子束淀积和化学气相淀积等。ALD 以其优秀的保形性和均匀性、高的台阶覆盖率，在当前国际上普遍应用于制备氧化铝薄膜。在氧化铝的制备中，常用的 ALD 技术有两种：热 ALD 和等离子体 ALD。前者采用三甲基铝（TMA, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ）和去离子水（ H_2O ）作为前驱体，后者采用 TMA 和 O_2 ，反应原理如图 3-1 所示¹²。

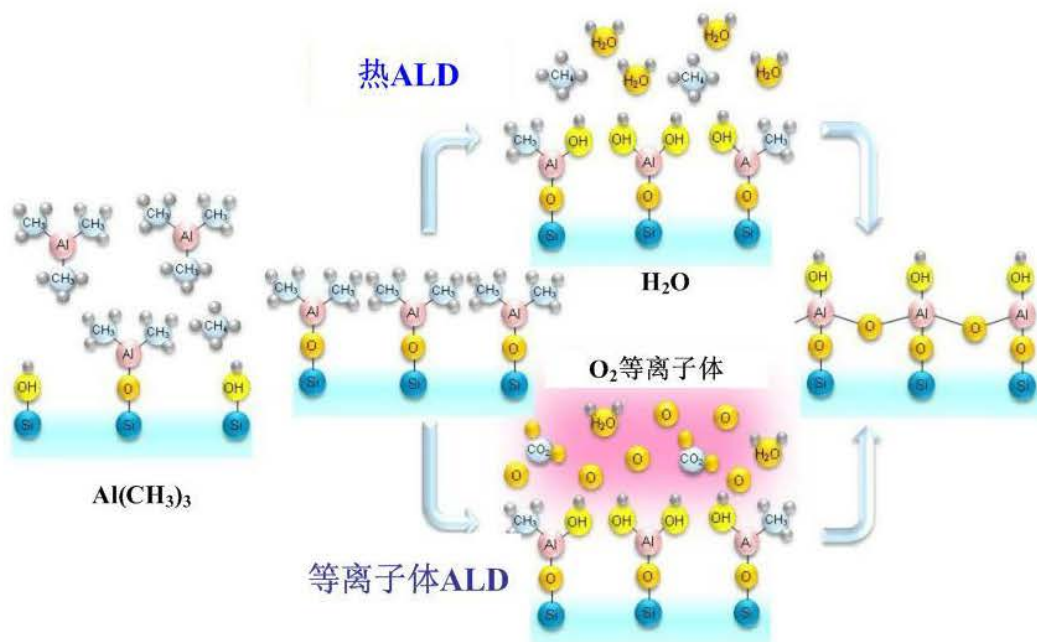
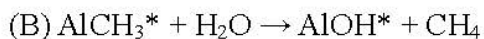
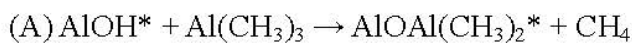
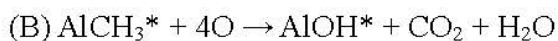
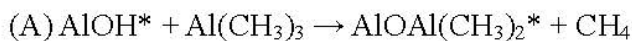


图 3-1 热 ALD 和等离子体 ALD 工艺的单循环原理图

热 ALD 中两个半反应⁵²：



等离子体 ALD 中两个半反应⁵³：



等离子体 ALD 相比热 ALD 有很大的优势, 通常前者的生长速率要高于后者, 尤其是在低温下, 因为等离子体作为反应物, 相比纯粹依靠热动力的热 ALD, 可以产生更多的活性自由基团, 同时也拓宽了材料特性范围、衬底温度和前驱体的选择等, 从而提供了更广的工艺条件选择空间。当然这一技术也面临巨大的挑战, 等离子体的轰击会对材料表面造成损伤, 降低材料表面的均匀性和保形性⁵⁴。

3.2 薄膜的生长工艺研究

本论文中所有实验均采用我们自行设计生产的热型原子层沉积系统, 实验硅片为 n 型和 p 型 Cz-Si, (100) 晶向, 电阻率为 $1-10\Omega\cdot\text{cm}$, 厚度 $520\mu\text{m}$ 。氧化铝的金属有机铝源前驱体采用南京大学 MO 源中心合成的 TMA, 氧源前驱体为 H_2O 。沉积温度范围选取在 $100-300^\circ\text{C}$, 气路温度 $70-100^\circ\text{C}$, 生长周期选取 20-200, TMA 的 dose 时间 0.01-0.05s, purge 时间 20-60s, H_2O 的 dose 时间 0.03-0.1s, purge 时间 20-60s, 本底真空 0.01-0.5torr, 载气为氮气, 流量选取 0-40sccm。

3.2.1 ALD 生长氧化铝

ALD 作为一种有序的气相薄膜生长技术, 新原子层与之前的一层发生化学反应, 这种方式使得每次反应只沉积一层原子, 可以认为将物质以单原子层的形式一层一层的沉积在衬底的表面, 因此理想状态下每个周期生长一个原子层, 薄膜的厚度与生长周期呈理想的线性关系。图 3-2 是薄膜厚度与生长周期的关系, 两者呈良好的线性关系, 可以证明氧化铝薄膜已经达到了原子层级的生长, 而且经过多次实验的工艺优化, 沉积过程中没有粉末产生, 避免了化学气相沉积的干扰, 因此已经满足了 ALD 的工艺要求。图 3-3 是 AFM 测得的 ALD 氧化铝薄膜表面形貌图, 可以看到没有明显的台阶和起伏, 说明薄膜均匀的沉积在硅衬底表面。

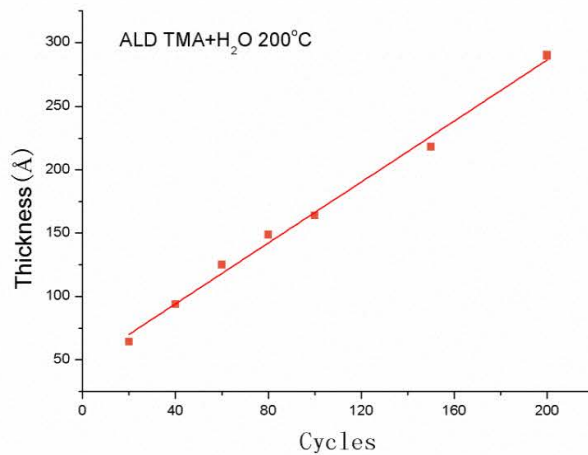


图 3-2 薄膜厚度与生长周期的关系

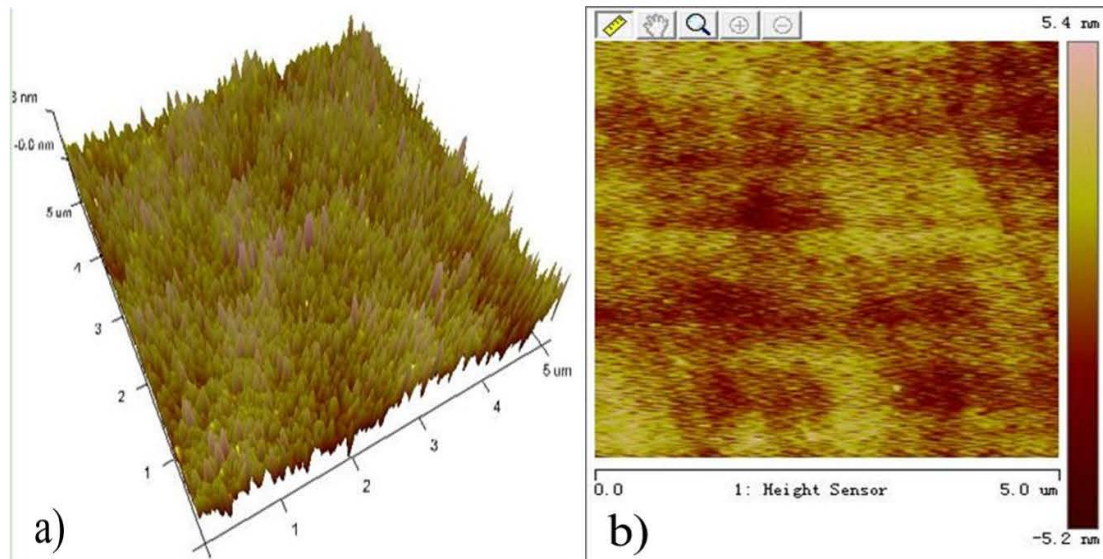


图 3-3 氧化铝薄膜表面 AFM 图：a) 三维图；b) 二维图

图 3-4 和表 3-1 分别显示了 ALD 氧化铝薄膜（约 10nm）的 XPS 扫描全谱分布图和各元素的组分信息，可以明显看到有 Al、Si 和 O 元素的存在，分别位于 74.41eV、98.19eV 和 531.82eV 结合能处。Al2p 峰的对称性非常好，如图 3-5a) 所示，说明是单一的化学结构，因此结合能用来自氧化铝的 Al2p 峰校正。C 的含量较高，可能因为在 XPS 测试前，薄膜在空气中暴露时间过长。Si 的信号非常微弱，相对质量百分比只有 0.68 at.%，说明 ALD 技术生长的氧化铝薄膜比较致密，XPS 技术不能很容易的检测到衬底硅。Al2p 峰和 O1s 峰分别位于 74.41eV 和 531.82eV 结合能处，如图 3-5 所示，两者的结合能之差为 457.4eV，接近蓝宝石（纯氧化铝）的 456.6eV，表明薄膜主要由 Al-O 键组成⁵⁵。

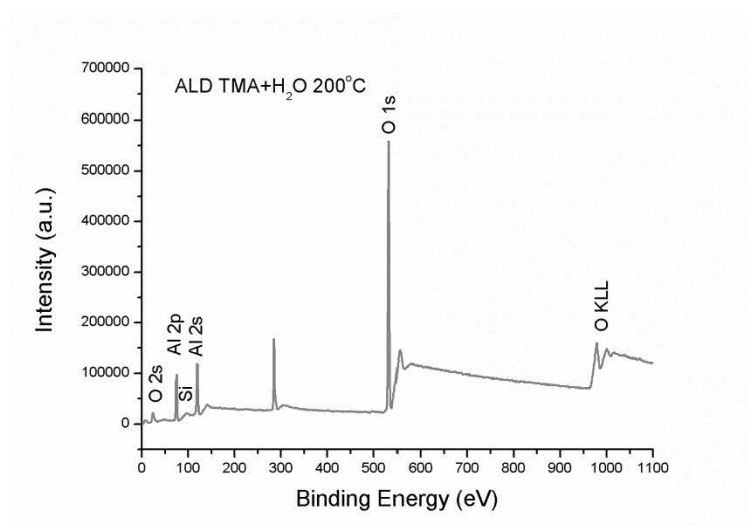
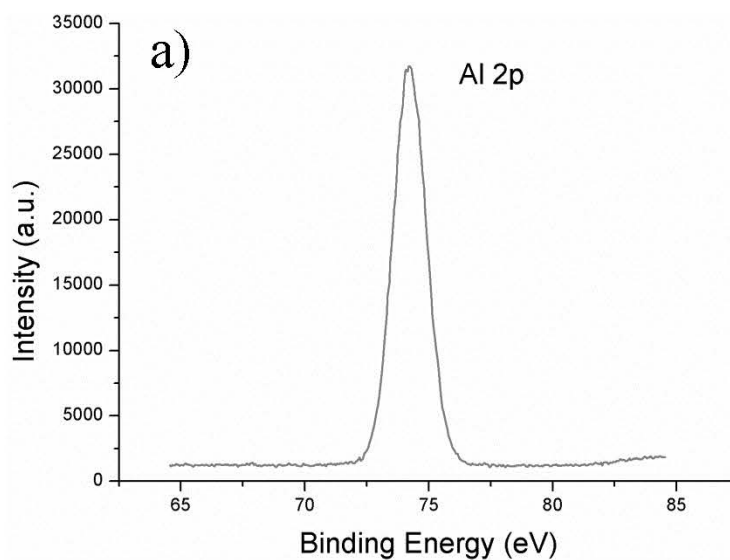


图 3-4 XPS 扫描全谱

表 3-1 XPS 测得 ALD 氧化铝薄膜中各元素的组分信息

Name	Peak BE	Height Counts	FWHM eV	Area (P) CPS.eV	Area (N)	At. %
C1s	284.79	47081.55	1.23	77078.6	0.98	29.64
O1s	531.82	119211.6	2.53	317689.5	1.45	43.72
Al2p	74.41	21926.11	1.58	37247.18	0.86	25.96
Si2p	98.19	834.26	1.14	1476.4	0.02	0.68



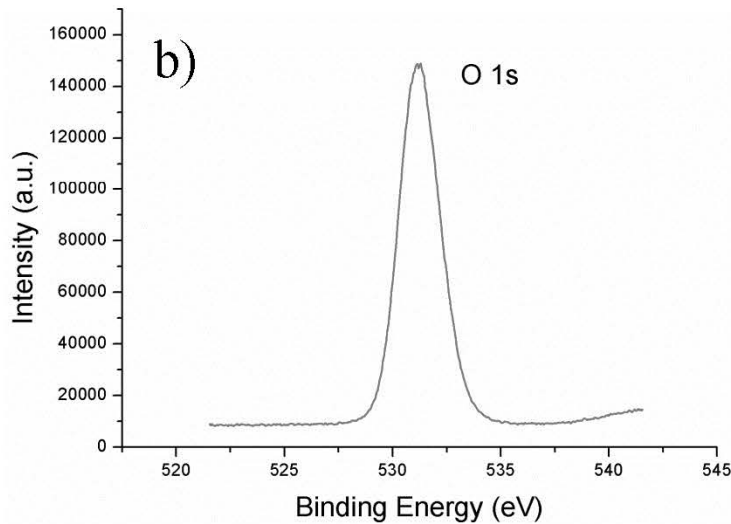


图 3-5 ALD 氧化铝薄膜 Al2p 和 O1s 图谱

3.2.2 沉积温度和生长周期

等离子体 ALD 工艺中，沉积温度并不是十分关键的工艺参数，很多薄膜材料的沉积和生长在室温下就能完成，这是因为等离子激发所产生的活性分子可以增强薄膜生长所需的动力，从而削弱对温度的依赖性。然而对于热型 ALD 来说，沉积温度作为唯一的动力来源，为薄膜的生长提供主要作用，因此研究热型 ALD 工艺中沉积温度对薄膜生长的影响有着很重要的意义。在 ALD 工艺中，薄膜厚度与生长周期呈正比，然而在沉积不同周期的薄膜时，生长速率（Growth Per Cycle, $\text{\AA}/\text{cycle}$ ）会有不同的变化，对此我们也设计了沉积周期的系列实验来研究生长速率（GPC）与周期的关系。

图 3-6 显示了 GPC 与沉积温度的关系曲线。可以看到，随着沉积温度的升高，GPC 有逐渐下降的趋势，主要由以下原因造成：一方面，沉积温度越高，薄膜会更加致密，相同周期下薄膜厚度会越小，表现为生长速率的降低；另一方面，随着温度升高，化学吸附中的解吸附作用增强，表面的 OH 团会因此减少，从而导致生长速率降低。GPC 与沉积周期的关系如图 3-7 所示，可以发现，随着沉积周期的增大，GPC 逐渐下降，并在 100 周期后趋于稳定，原因也可能有以下两点：一，与热型 ALD 设备的升温模块有关系，因为在沉积中加热盘的电阻丝一直处于加热状态，沉积周期越高，时间越长，加热丝的加热时间也越长，加热盘更趋近于所需温度，根据图 3-6 的规律，GPC 会有下降的趋势；二，ALD 生长薄膜在开始的周期内并不是理想的原子层级覆盖生长，初期可能以形核生长为主，因此 GPC 并不是十分稳定，而在一定的生长周期以后，薄膜已经趋向于理想的原子层级生长，此时 GPC 也趋于稳定。

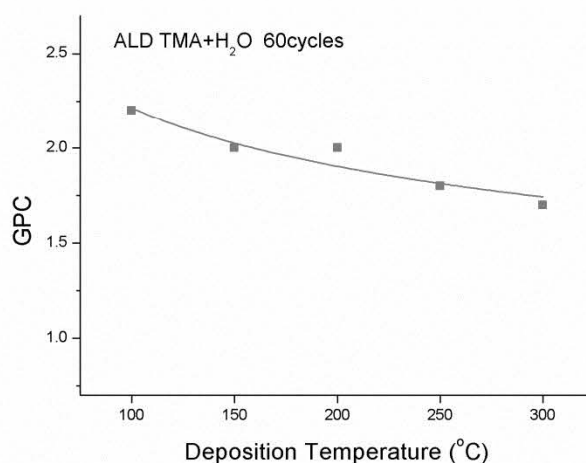


图 3-6 生长速率与沉积温度的关系

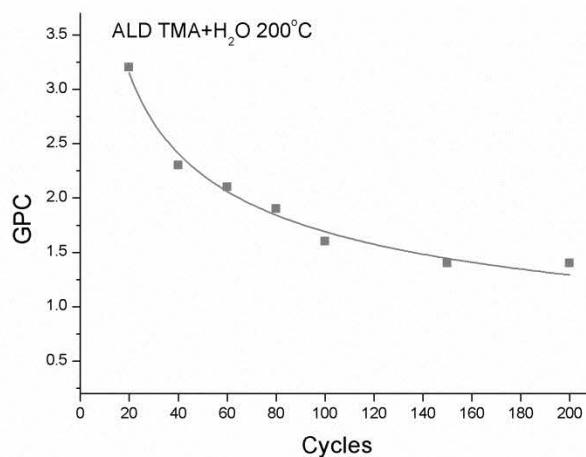


图 3-7 生长速率与沉积周期的关系

3.2.3 连续模式和脉冲模式

我们采用的热型 ALD 系统有两种沉积模式，连续模式即每个半反应过程有 dose/purge 构成，而脉冲模式每个半反应过程包括 dose/reaction/purge，即在 dose 和 purge 之间增加了 5-30s 的 reaction 环节，以增加前驱体气体在反应腔室内的扩散和反应时间。图 3-8 显示了两种不同沉积模式下薄膜厚度与沉积周期的关系，可以看到，两者均呈理想的线性关系，而且我们给出了两条曲线的线性拟合结果。图 3-8a) 中连续模式的生长速率在 $1.0\text{\AA}/\text{cycle}$ 左右，而图 3-8b) 中脉冲模式的生长速率接近 $2.0\text{\AA}/\text{cycle}$ ，脉冲模式下的 GPC 要高于连续模式。分析其原因，脉冲模式下 reaction 的环节会给气体足够的扩散时间，相同的 dose 时间下需要更长的 purge 时间来保证腔室中不存在过量的前驱体气体，从而给后续的 purge 环节

增加了难度，因此脉冲模式下会有一定程度的寄生 CVD 反应的存在，从而使得 GPC 要更高。

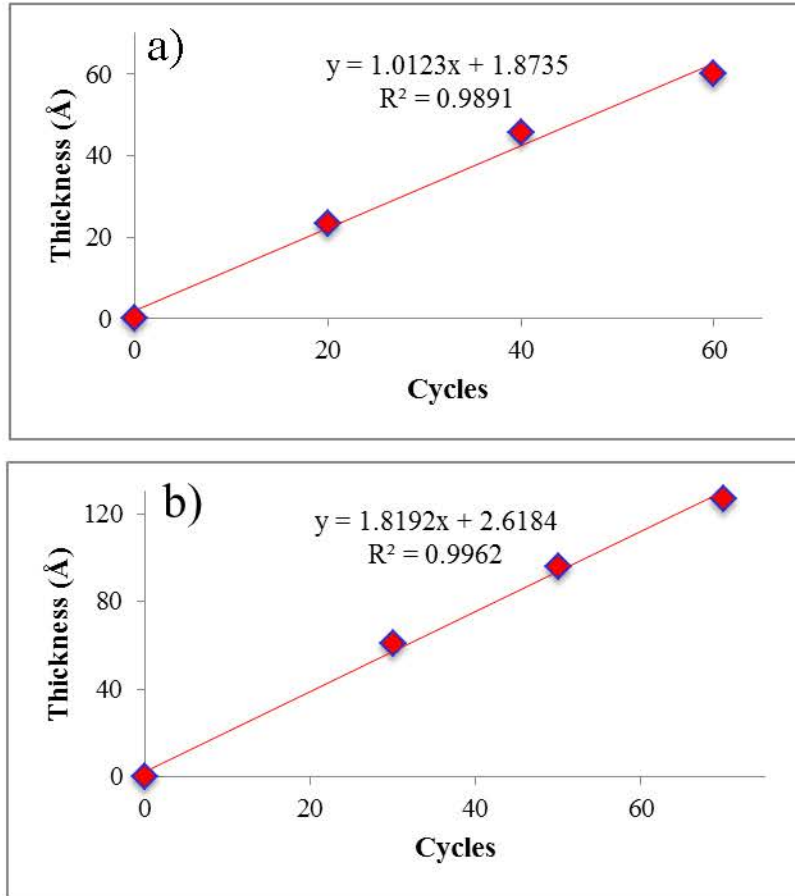


图 3-8 厚度与周期的关系：a) 连续模式；b) 脉冲模式

载气对薄膜的生长特性也有一定的影响，脉冲模式下我们在 100-300°C 温度范围内沉积氧化铝薄膜，沉积周期为 80，两组实验分别通和不通载气，椭圆仪测得薄膜厚度后计算出 GPC，如图 3-9 所示。很明显看到，不通载气情况下 GPC 要高于通载气情况下约 0.2-0.3Å/cycle，这同样可以用寄生 CVD 的存在来解释。通载气情况下可以更容易的吹扫净腔室内的残留气体和反应副产物，会很大程度上减少寄生 CVD，而不通载气时，只靠压强差抽吸并不能有效的排除多余的气体，从而会带来多余的气相反应，即寄生 CVD，使得 GPC 要高于通载气情况。

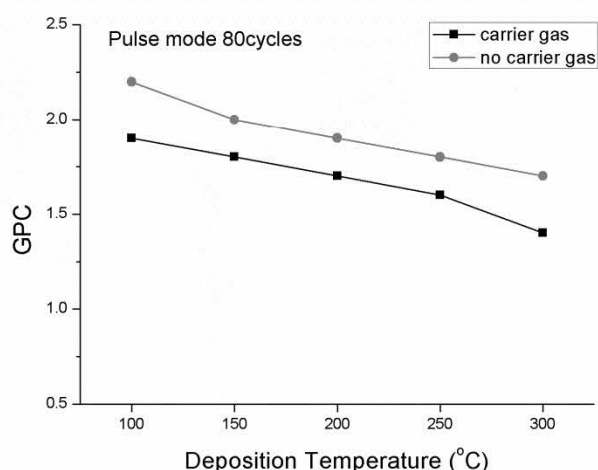


图 3-9 载气对生长速率的影响

3.3 薄膜的材料特性研究

3.3.1 非均匀性

我们设计了实验对 ALD 氧化铝薄膜的非均匀性予以研究，非均匀性的计算公式为厚度最大值减去最小值，然后除以二倍的均值，即非均匀性 = $\frac{T_{\max} - T_{\min}}{2T}$ 。

首先在连续模式下实验，根据椭偏仪的测试数据，薄膜的均匀性不是很好，分析可能是由于 dose 后直接进行 purge，没有给 TMA 和 H₂O 足够的扩散、吸附和反应时间，硅片表面没有达到自限制饱和，从而导致沉积速率过慢和均匀性差。为此我们考虑在脉冲模式下实验，因为在 dose 和 purge 之间有 reaction 的环节，可以给气体与固体表面足够的反应时间。沉积温度 150°C，气路温度 100°C，TMA 的 dose 时间为 10ms，reaction 时间为 30s，考虑到 reaction 时间较长，purge 时间设为 90s，H₂O 的 dose 时间为 20ms，reaction 时间 30s，purge 时间 90s，本底真空为 0.015torr，沉积周期为 40。薄膜沉积完成后，用椭偏仪测试薄膜厚度，取 13 个测试点，点分布如图 3-10 所示，表 3-2 中是测试结果。

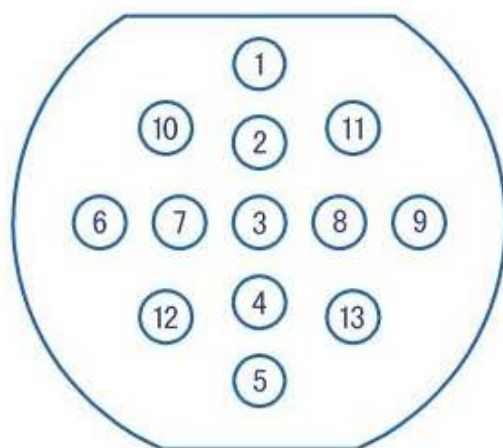


图 3-10 椭偏仪 13 测试点分布图

表 3-2 氧化铝薄膜厚度 (13 测试点)

编号	1	2	3	4	5	6	7
厚度(Å)	35.114	36.999	35.905	35.763	34.267	35.654	35.229
编号	8	9	10	11	12	13	
厚度(Å)	35.913	35.220	35.886	35.922	35.611	36.955	

经计算可以得到,薄膜的平均厚度为 35.7260Å , 生长速率为 0.8932 Å/cycle , 非均匀性为 3.82% 。采用脉冲模式后,薄膜的均匀性有很大改善,但 2 点和 13 点都偏高,5 点偏低,有可能是测量误差,如若除去最高值和最低值,非均匀性可以达到 1.13% 。另外 5 点为进气口,之前的实验中也发现该点偏低的情况,可能在进气方式上还需要改进。另外薄膜的生长速率也偏低,可能是由于沉积的温度太低,反应不够充分。

3.3.2 O/Al 比值

我们设计了沉积温度的系列实验,对薄膜成分中 O/Al 的比值与沉积工艺的关系进行了研究。温度选取 $100\text{-}300^\circ\text{C}$, dose 和 purge 针对不同的沉积温度有所优化,薄膜生长完成后利用 XPS 测试氧化铝薄膜的组分,数据如表 3-3 所示, O/Al 比值与沉积温度的关系如图 3-11 所示。

表 3-3 XPS 测得不同沉积温度下的氧化铝薄膜元素信息

温度	O1s(BE/at.%)	Al2p	C1s	O/Al
100	531.7/52.25	74.39/30.24	284.79/16.99	1.73
150	531.49/43.49	74.33/28.98	284.81/27.12	1.5
200	531.17/45.97	74.45/33.7	284.82/20.34	1.36
250	531.93/38.3	74.72/28.76	285.45/32.94	1.33
300	531.6/41.96	74.7/32.31	285.27/25.15	1.3

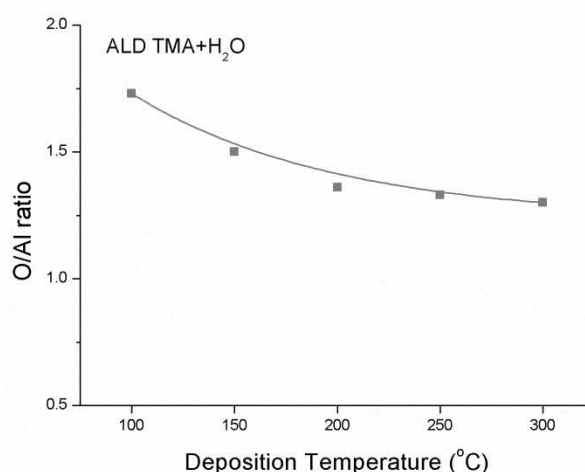


图 3-11 O/Al 比值随沉积温度的变化

可以看到，随着沉积温度的升高，O/Al 比值下降，从 100℃时的 1.73 下降到 300℃时的 1.3，并且逐渐趋于稳定。分析其原因，低温下薄膜中有很多 Al-OH 的存在，使得 O 的含量比较高，而随着温度升高，OH 之间会发生脱水反应，使得薄膜中 O 和 Al 元素主要以 Al-O 键的形式存在。在沉积温度 150℃，气路温度 100℃，TMA 的 dose 时间 10ms，purge 时间 40s，H₂O 的 dose 时间 30ms，purge 时间 20s，本底真空为 0.05torr 时，O/Al 比值最接近氧化铝的化学计量比 1.5。

3.3.3 与国外同行的比较

荷兰埃因霍温工业大学 (TU/e) 的 Professor W.M.M. Kessels 课题组是当前国际上研究 ALD 氧化铝钝化比较领先的团队，他们早在 2005 年就提出 ALD 制备的氧化铝薄膜可以为 n 型和 p 型单晶硅提供优秀的表面钝化，并对氧化铝钝化的表征、机理和晶硅电池中的应用开展了广泛和深入的研究。以下将我们的成果从材料特性的角度与其做对比，突出我们的优势，并指出存在的不足。

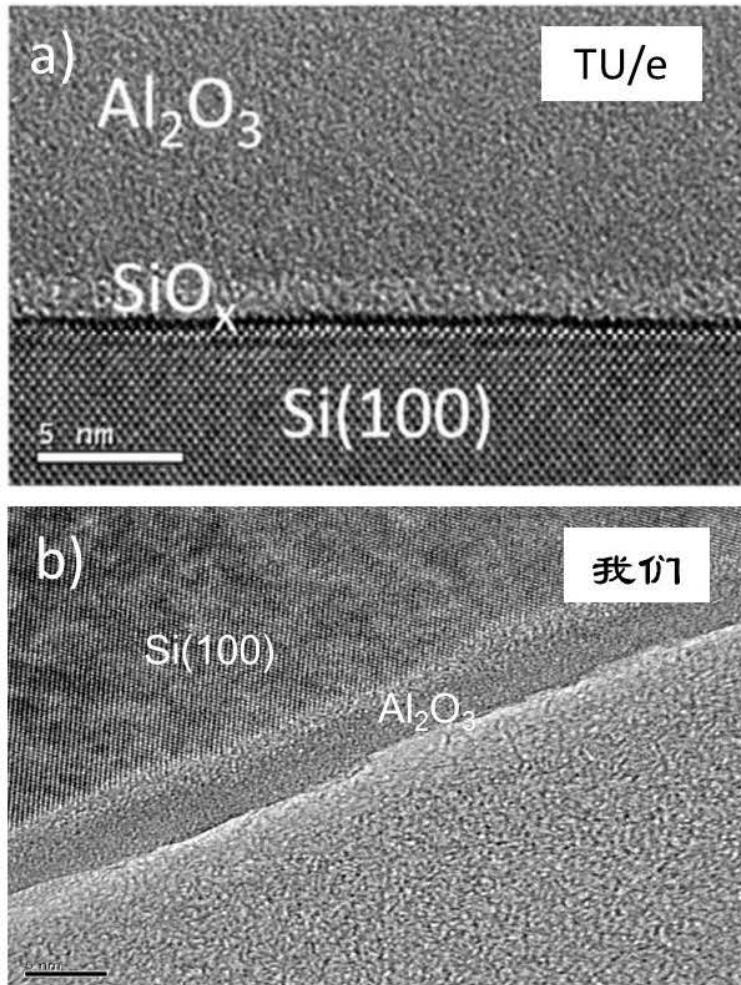


图 3-12 硅上氧化铝薄膜 TEM 图: a) TU/e; b) 我们课题组

表 3-4 我们实验中制得的薄膜特性及组分结构与国外同行的比较

	TU/e	我们的结果
生长速率	0.9-1.5Å/cyc	0.8-2.5Å/cyc
折射率	1.64	1.6-1.7
消光系数	0	0
H 含量	2-4 at. %	2.5-4.5 at. %(-OH)
表面粗糙度	≤0.2nm	0.9-1.2nm

图 3-12 的氧化铝/硅界面 TEM 中, 氧化铝均以非晶态存在, 而且与硅之间都存在 SiO_x 界面层, 相比较而言, 我们结果中的氧化铝/硅界面不是很平整, 这与我们的清洗工艺有较大的关系, 影响了初始阶段薄膜的生长。表 3-4 对比了材料的各项特性参数, 折射率和消光系数两者没有明显的差别。但我们的生长速率要高于 TU/e, 这可能是因为我们的工艺中有一定寄生 CVD 的存在, 在钝化性能相当的情况下如果能够提升生长速率将是非常大的提高, 这会大大增加 ALD 氧

化铝工艺进入工业化生产的可能性。OH 的含量由 O1s 的 XPS 谱图分峰计算所得，表面粗糙度由 AFM 测得，我们结果中的 OH 含量与 TU/e 的 H 含量相当，因此 H 含量势必要低于 TU/e，可能会影响退火后对于薄膜钝化性能的提升，同时表面粗糙度较高，这些都需要我们进一步优化设备和工艺。

3.4 退火对薄膜材料特性的影响

退火是半导体工业中的常见工艺，一般用来恢复晶体的结构和消除缺陷，快速热退火 (RTA) 处理可以使得间隙式位置的杂质原子进入替换式位置，在离子注入工艺中比较常用。ALD 氧化铝对退火工艺没有那么严格的要求，对于表面钝化来说，需要的是非晶态氧化铝薄膜，因此不需要改变其晶相。我们对退火前后薄膜的材料特性进行了研究，包括物理和化学特性，退火工艺为 450℃, 10min, 氮气保护氛围。本章主要讨论其物理性质的改变，在第 4 章中将就其化学性质及与钝化作用的关系予以详细讨论。

3.4.1 薄膜厚度

脉冲模式下，分别在 200、250 和 300℃ 温度下沉积薄膜，TMA 的 dose 时间为 10ms, reaction 时间为 5s, purge 时间为 30s, H₂O 的 dose 时间为 30ms, reaction 时间为 5s, purge 时间为 40s, 本底周期 0.38torr, 周期 60, 薄膜沉积完成后椭偏仪测试厚度，退火后再测其厚度，结果如图 3-13 所示。退火前 200、250 和 300℃ 沉积温度下氧化铝薄膜厚度分别为 121.413、123.42 和 131.258Å，退火后变为 116.849、114.674 和 114.828Å，分别减小了 3.76%、7.09% 和 12.52%。退火后薄膜的厚度都会减小，因为高温工艺会使薄膜的晶格结构重组，致密性会增加，同时薄膜中一些反应不完全的有机基团会发生分解，也会影响薄膜的厚度。随着沉积温度的升高，我们发现退火后薄膜厚度变化的幅度也升高，可能因为在高的沉积温度下，由于脱水反应和 TMA 的分解，薄膜内吸附一定量的气体，高温退火后这些气体逸出使得薄膜厚度有较大变化。

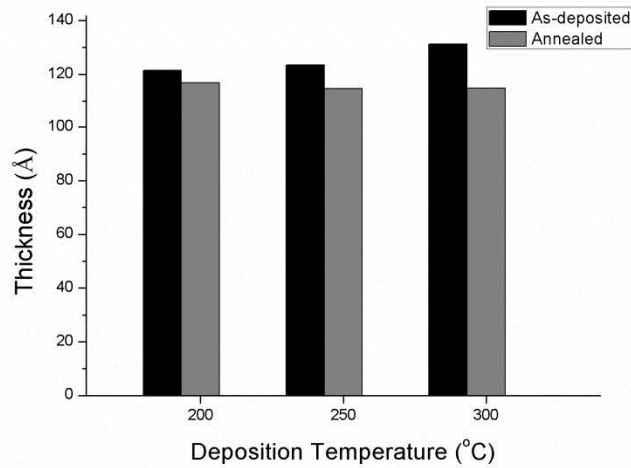


图 3-13 退火对薄膜厚度的影响

3.4.2 表面粗糙度

氧化铝薄膜的表面粗糙度通过 AFM 测得，采用轻敲模式，扫描面积为 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ ，退火前后的表面粗糙度结果如图 3-14 所示。退火后薄膜表面的均匀性得到一定的改善，150-300°C 范围内表面粗糙度较沉积态都有所降低，而 100°C 点的异常可能源于测量误差，也可能由于沉积温度太低，反应不完全，退火后薄膜内吸附的水和有机物会以气体的形式逸出，导致薄膜表面粗糙度增加。退火后氧化铝薄膜的表面粗糙度随沉积温度升高呈下降的趋势，在 200°C 以上基本趋于稳定，低温下粗糙度较高可能还是由于反应不完全，退火后有气体逸出。

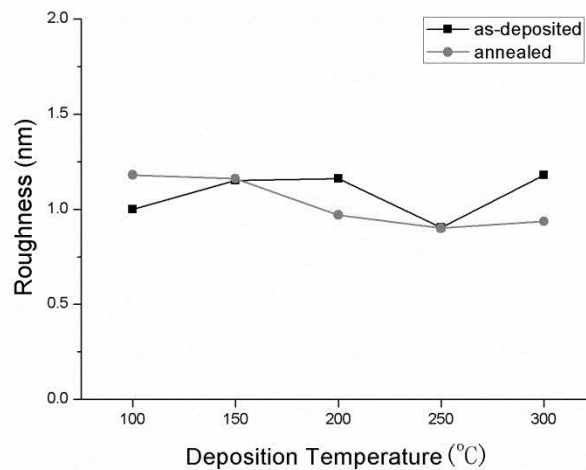


图 3-14 退火前后薄膜表面粗糙度与沉积温度的关系

3.4.3 氧化铝/硅界面结构

有多篇文献中提到，在 ALD 氧化铝的钝化作用机制中，化学钝化和场效应

钝化都与氧化铝/硅界面处 SiO_x 层的形成有非常密切的关系， SiO_x 层的存在既有利于减少界面缺陷浓度，又对表面固定负电荷的形成有很重要的作用。而且退火后钝化作用的增强也主要源于氧化铝/硅界面的极大改善，一方面是因为 H 钝化表面悬挂键，还有可能是由于 SiO_x 层的形成改变了界面处的配位状态。硅/介质界面的缺陷密度跟介质的平均配位数有关， SiO_x/Si 的界面缺陷密度要低于氧化铝/硅界面，因此氧化铝和硅之间 SiO_x 层的形成更有助于降低界面缺陷密度⁵⁶。为此，我们通过 TEM 研究氧化铝/硅的界面结构，并对比退火前后的结构变化，如图 3-15 所示。

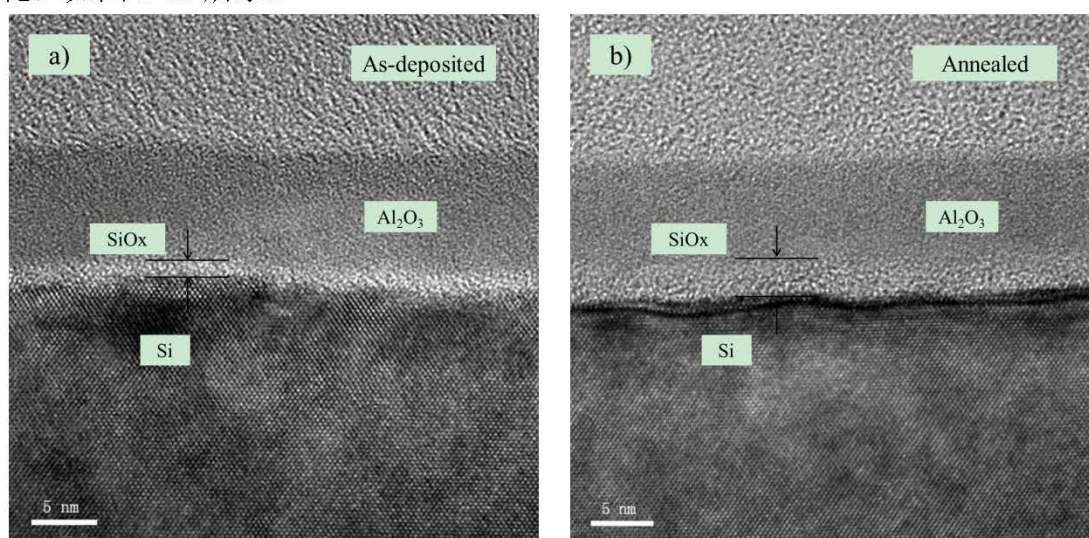


图 3-15 退火前后氧化铝/硅界面 TEM 图

实验中我们采用的是热型 ALD，因此在图 3-15a) 中沉积态的氧化铝/硅界面就可以看到 SiO_x 层的存在，而且退火后界面层的厚度也有很明显的增加。而据文献中报道，在等离子体 ALD 制备氧化铝薄膜中，沉积态并没有很明显的 SiO_x 存在，退火后经过界面的晶格重组，界面层才会出现。这也可以解释沉积态时热型 ALD 生长的氧化铝薄膜已经表现出一定的钝化特性，而等离子体 ALD 则需要一定条件的退火才可以激发起钝化作用。

3.5 本章小结

本章采用热型 ALD 方法，沉积温度 $100\text{-}300^\circ\text{C}$ ，生长周期 $20\text{-}200$ 条件下，在单晶硅衬底上制备氧化铝薄膜。采用多种测试手段对 ALD 氧化铝薄膜的材料特性进行表征和分析，并对生长工艺、材料的物理性质及退火对材料特性的影响进行了研究，得到了以下主要结论：

- (1) 薄膜厚度与生长周期呈良好的线性关系，证明氧化铝薄膜已经达到了

原子层级的生长。薄膜表面没有明显的台阶和起伏,说明薄膜均匀的沉积在硅衬底表面。XPS 光谱中, Al2p 峰和 O1s 峰分别位于 74.41eV 和 531.82eV 结合能处,两者的结合能之差为 457.4eV,表明薄膜主要由 Al-O 键组成。

(2) GPC 随着沉积温度的升高而下降,可能由于温度越高,薄膜更加致密和化学吸附中的解吸附作用越强。GPC 随着沉积周期的增大而逐渐下降,并在 100 周期后趋于稳定,可能与设备的升温模块和生长模式有关系,初期可能以形核生长为主,一定的生长周期以后,才趋向于理想的原子层级生长。

(3) 脉冲模式下的 GPC 要高于连续模式,因为前者 reaction 的环节会给气体足够的扩散时间,给后续的 purge 环节增加了难度,因此会有一定程度的寄生 CVD 反应的存在,从而使得 GPC 更高。脉冲模式,不通载气情况下 GPC 要高于通载气情况下约 0.2-0.3Å/cycle,因为通载气情况下可以更容易的吹扫净腔室内的残留气体和反应副产物,减少寄生 CVD。

(4) 脉冲模式下薄膜的均匀性要比连续模式更好,分析可能是由于在 dose 和 purge 之间添加了 reaction 的环节,给 TMA 和 H₂O 提供了足够的扩散、吸附和反应时间,硅片表面充分达到自限制饱和,使得薄膜的沉积更加均匀。O/Al 比值随着沉积温度的升高而下降,因为低温下薄膜中有很多 Al-OH 的存在,使得 O 的含量比较高,而随着温度升高 OH 之间会发生脱水反应,使得 O 含量降低。

(5) 与 TU/e 相比,我们的生长速率要高于 TU/e,在钝化性能相当的情况下能够提升生长速率将是非常大的提高,这会大大增加 ALD 氧化铝工艺进入工业化生产的可能性。但 H 含量较低,表面粗糙度也较高,这些需要我们进一步优化设备和工艺。

(6) 退火后薄膜的厚度会减小,因为高温工艺会使薄膜的晶格结构重组,致密性会增加,同时薄膜中一些反应不完全的有机基团发生分解,会影响薄膜的厚度。退火后薄膜表面的均匀性得到一定的改善。退火后氧化铝/硅界面晶格重组, SiO_x 界面层的厚度增加,有利于钝化性能的提升。

4 ALD 氧化铝的钝化性能研究

4.1 引言

钝化是高效晶体硅太阳能电池工艺中一个非常重要的步骤，在一定程度上，钝化质量是衡量高效电池优劣的重要标志。相对于半导体级单晶硅相比，太阳能电池用的单晶硅和多晶硅材料中存在大量的杂质和缺陷，这些杂质和缺陷在硅材料的禁带中引入深能级，形成了载流子复合中心，从而增加了光生载流子的复合，降低了少子寿命和太阳能电池的性能。太阳能电池钝化就是要饱和这些杂质和缺陷引起的复合中心及悬挂键，或排斥光生载流子使之远离复合中心，从而减少光生载流子复合，最终达到提高电池效率的目的。通常认为，钝化主要通过以下两种方式来减小复合速率，提高少数载流子寿命：（1）化学钝化，即饱和界面的各种缺陷态，降低界面缺陷浓度，减少禁带内的复合中心；（2）场效应钝化，即通过电荷积累，在界面处形成静电场作用，减少表面的少数载流子浓度。

本章主要从场效应钝化和化学钝化的角度，通过少子寿命测试和 Corona Charging 方法研究 ALD 氧化铝对单晶硅的钝化性能。

4.2 薄膜的钝化性能表征

少子寿命测试在中国科学院电工研究所完成，所采用的少子寿命测试仪为 Semilab 公司研发的 WT2000-PV 系统，并用其进行 Corona Charging 测试研究。WT2000-PV 系统作为硅材料质量监控的可集成测试平台，能够应用于光伏和半导体行业的硅原料检测、硅晶片加工和晶圆制造等各生产环节，而且可以将各项测试功能集成到一个探头上，根据需要来选择不同的测试功能。该系统的一大特点是可以自动寻找边缘，用于不同形状、尺寸的硅片测试。

4.2.1 少子寿命测试

少子寿命测量方法包括非平衡载流子的注入和检测两个基本方面。最常用的注入方法是光注入和电注入，而检测非平衡载流子的方法很多，如探测电导率的变化，探测微波反射或透射信号的变化等，这样组合就形成了许多少子寿命测试方法，如：直流光电导衰减法；高频光电导衰减法；表面光电压法；微波光电导

衰减法等。WT-2000PV 采用微波光电导衰减法测试少子寿命。

微波光电导衰减法 (Microwave photoconductivity decay) 测试少子寿命, 主要包括激光注入产生电子-空穴对和微波探测信号这两个过程。904nm 的激光注入 (对于硅, 注入深度大约为 30um) 产生电子-空穴对, 导致样品电导率的增加, 当撤去外界光注入时, 电导率随时间指数衰减, 这一趋势间接反映少数载流子的衰减趋势, 从而通过微波探测电导率随时间变化的趋势就可以得到少数载流子的寿命。

u-PCD 测试得到的是少子有效寿命, 它会受到两个因素影响: 体寿命和表面寿命。测得的少子寿命可由下式表示:

$$\frac{1}{\tau_{meas}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{diff} + \tau_{surf}} \quad (4-1)$$

$$\text{式中: } \tau_{diff} = \frac{d^2}{\pi^2 D_{n,p}}, \tau_{surf} = \frac{d}{2S}$$

τ_{diff} 为少子从样品体内扩散到表面所需时间; τ_{surf} 为由于样品表面复合产生的表面寿命; τ_{meas} 为样品的测试寿命; d 为样品厚度; D_n , D_p 分别为电子和空穴的扩散系数; S 为表面复合速度。

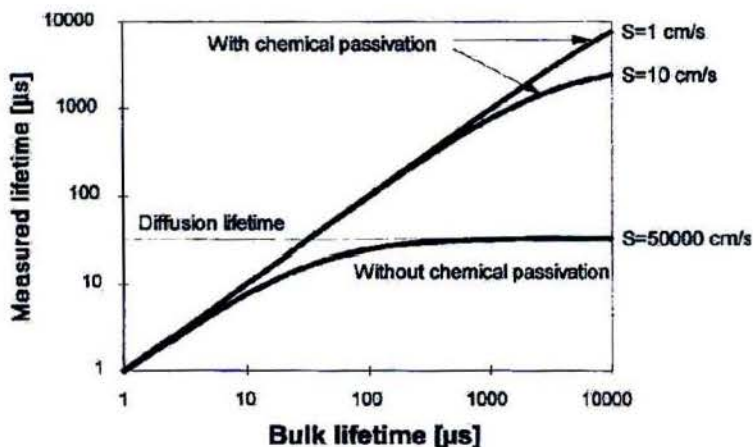


图 4-1 不同的表面复合速率下, 体寿命和测试寿命的关系

由式 (4-1) 可知, 表面寿命对测试寿命有很大影响, 使其偏离体寿命, 图 4-1 是体寿命与测试寿命的关系。

在样品厚度一定的情况下, 即扩散寿命一定, 如果表面复合速率很大, 则在测试高体寿命样品时, 测试寿命值与体寿命值就会偏差很大; 而对于低体寿命的样品, 不会使少子寿命降低很多。因此我们需对样品表面进行钝化, 降低样品的表面复合速率。从图 4-1 我们可以看到, 对于表面复合速率 S 为 1cm/s 或 10cm/s

的样品，即使在 1000us 数量级的体寿命，测试寿命还是与体寿命偏差很小。即当样品的表面复合速率为 10cm/s 或更小的情况下，对于 1000us 数量级高体寿命的样品，测试寿命也能用来表示体寿命。

4.2.2 Corona Charging

作为一种无接触测试技术，Corona Charging 是一种研究场效应钝化非常有用的工具。材料中的固定电荷被施加在样品表面的电晕电荷抵消，反应钝化特性的少子寿命的变化可以由此被检测出来。对于存在固定负电荷的界面，比如氧化铝/硅界面，电子被界面所排斥，表面复合减少，所以少子寿命就升高。通过在样品表面施加正的电晕电荷，固定负电荷的作用就被抵消，单晶硅中的电子被界面排斥的作用就减弱。结果表面复合就会增加，少子寿命因此下降。当场效应钝化被完全抵消时，表面复合最高，少子寿命达到最低值，此时主要是化学钝化在起作用。继续在样品表面施加电晕电荷，少子寿命又会升高，因为多余的正电荷又会在界面感应出相反的电荷。施加在样品表面的电晕电荷的数量可以由 Kelvin 探针测得，这与薄膜中的电荷数量相同。Corona Charging 测试装置和 Kelvin 探针的原理如图 4-2 (a) 和 (b) 所示。

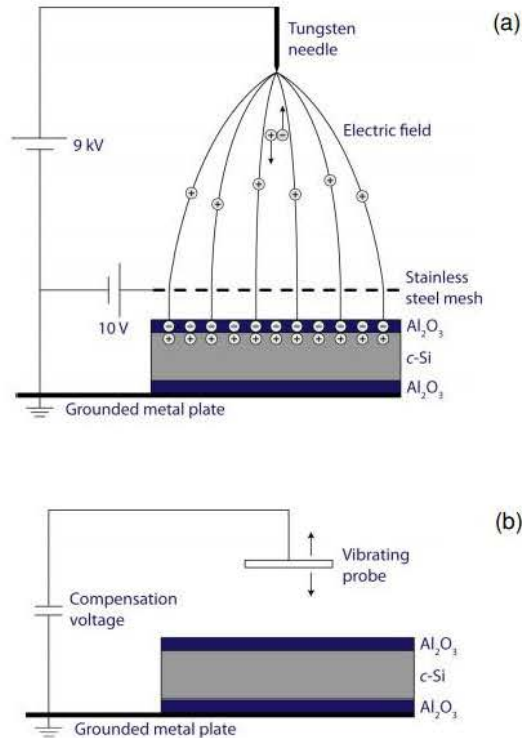


图 4-2 Corona Charging 测试装置 (a) 和 Kelvin 探针 (b) 原理图

4.3 薄膜的退火工艺研究

沉积氧化铝后的退火处理，被证明可以充分激发薄膜的钝化性能，但针对不同的生长工艺，所需要的退火条件也有所不同。本节通过实验研究了 ALD 氧化铝合适的退火工艺，并发现退火后的薄膜钝化性能有衰减，而且在薄膜表面存在起泡现象。

4.3.1 退火温度和时间

ALD 氧化铝薄膜在适当条件下进行退火处理，与沉积态相比，会大大改善钝化性能。本实验分别对退火温度和退火时间进行了研究，均采用高纯氮气保护氛围。ALD 氧化铝工艺沉积温度为 250℃，生长周期为 100。图 4-3a) 给出了退火温度对少子寿命的影响，退火温度选取 350、400、450、500 和 600℃，退火时间为 10min。退火后少子寿命较沉积态有明显的改善，随着退火温度增加少子寿命提高，450℃时少子寿命达到最高值，之后少子寿命随退火温度增加而降低，说明 450℃是理想的退火温度。高温退火时少子寿命的下降可能是由于高温下 Si-H 键被打断。图 4-3b) 给出了退火时间对少子寿命的影响，退火时间选取 10、20、30 和 60min，退火温度为 450℃。可以看到，随着退火时间的延长，少子寿命有明显降低的趋势，30min 以后基本趋于稳定。10min 以下的退火或许能有更好的结果，需要进行更为细致的研究。

实验可以基本确定，比较理想的退火条件为 450℃、10min 的高纯氮气氛围退火。在常规的晶硅电池工艺中，等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 氮化硅的工艺温度也在 450℃左右，说明原子层沉积氧化铝的工业化应用并不需要增加额外的退火步骤，与现行工艺线可以很好的兼容。

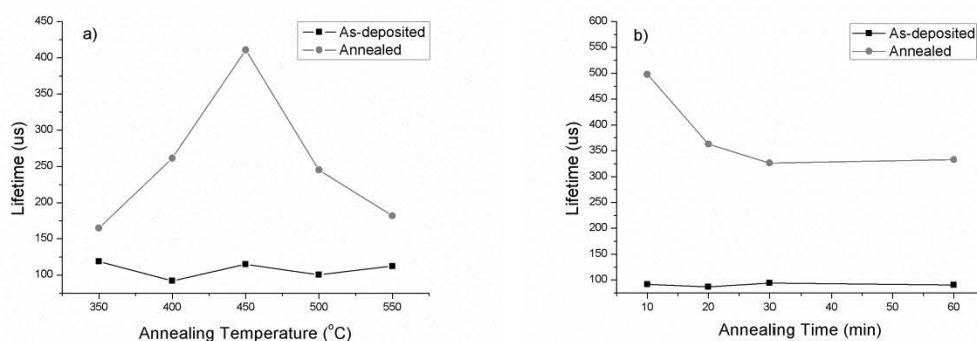


图 4-3 退火温度 a) 和退火时间 b) 对少子寿命的影响

4.3.2 起泡现象

图 4-4 为退火后薄膜表面的 SEM 照片，可以看到，薄膜表面有很明显的起泡现象。起泡的原因可能有两个，一是薄膜在沉积过程中吸附了一定的水分，退火中水分会以气态形式逸出，二是薄膜内含有一些未反应完全的有机基团，退火时有机基团发生分解，释放出气体。图 4-4(a)显示气泡比较均匀的分布在薄膜表面，并且大小不一，图 4-4(c)、图 4-4(d)显示气泡的高度和直径尺寸都在 μm 级。当退火温度过高或释放气体过多导致气泡内压力过大时，气泡就会破裂，裸露出衬底硅表面，如图 4-4(b)所示。

实验结果表明，起泡现象对钝化性能并没有明显的影响，可能是由于起泡部分只占很小的面积。氧化铝做背场钝化材料时，需要激光开槽使衬底硅裸露，然后进行铝浆印刷及共烧以形成局部欧姆接触。图 4-4(b)显示在一定的条件下，退火后气泡破裂会使衬底硅裸露，我们恰可以利用这一现象，从而避免常规电池工艺中后续的激光开槽步骤，既缩短了工艺流程，又节约了成本。

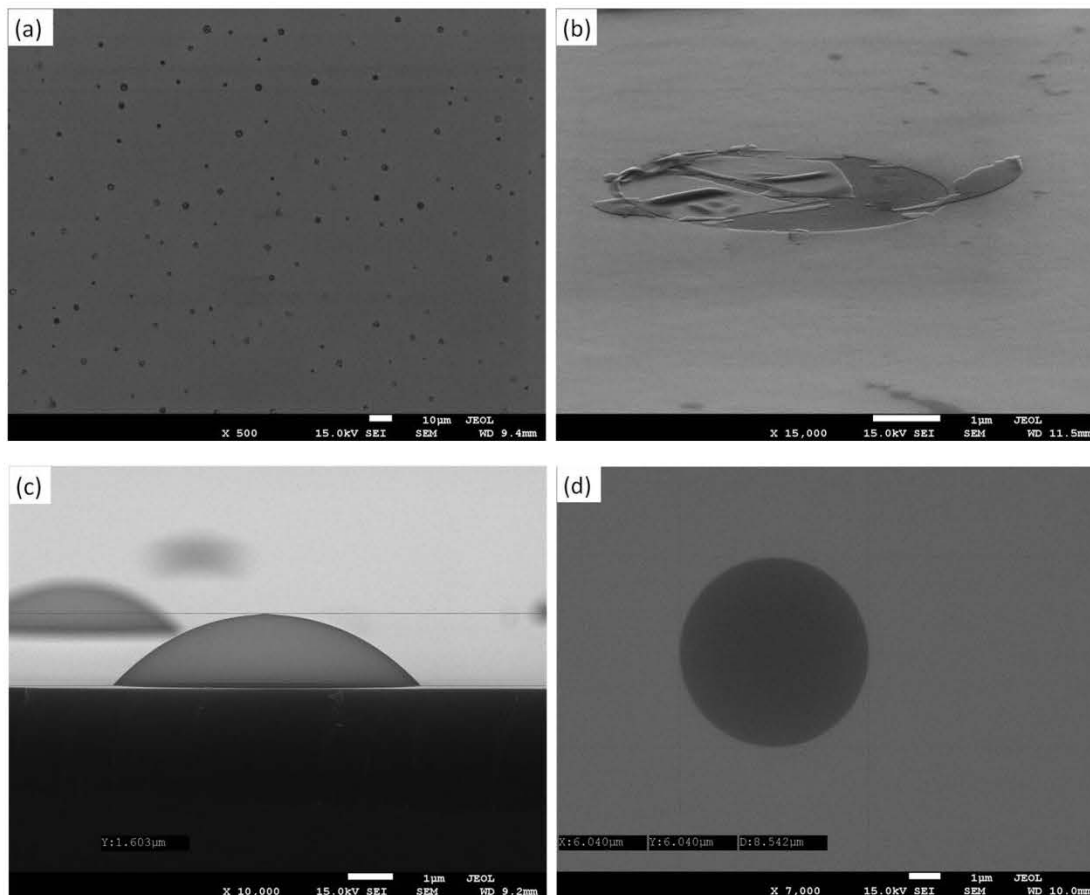


图 4-4 退火后薄膜表面的 SEM 图

4.3.3 衰减现象

我们分别针对沉积温度和生长周期进行了系列实验，经过退火处理并放置 7

天后，发现少子寿命有很明显的衰减现象，如图 4-5a) 和 b) 所示。在不同沉积温度和生长周期下都观察到了少子寿命的衰减，说明这一现象与 ALD 工艺条件没有显著的关系，是一种普遍存在的情况。图 4-5a) 中，不同沉积温度下氧化铝薄膜的厚度差在 1nm 以内，厚度对少子寿命的影响我们不予考虑，可以看到少子寿命几乎呈线性关系的衰减，图 4-5b) 中，在 100 周期以上，少子寿命衰减幅度有减弱的趋势，说明随着氧化铝厚度的增加，会对少子寿命的衰减有一定的抑制作用。我们推断，因为 ALD 氧化铝都是纳米级的超薄膜，退火会使薄膜晶格结构趋于规则化，而且不太稳定，极易受到外界污染，影响薄膜成分和氧化铝/硅界面结构，从而降低钝化性能。通过在氧化铝薄膜上覆盖一层氮化硅，或许能够有效的抑制这一现象，氮化硅主要起到保护作用，可以抵挡外界杂质离子的入侵，同时还可以起到叠层钝化的效果。

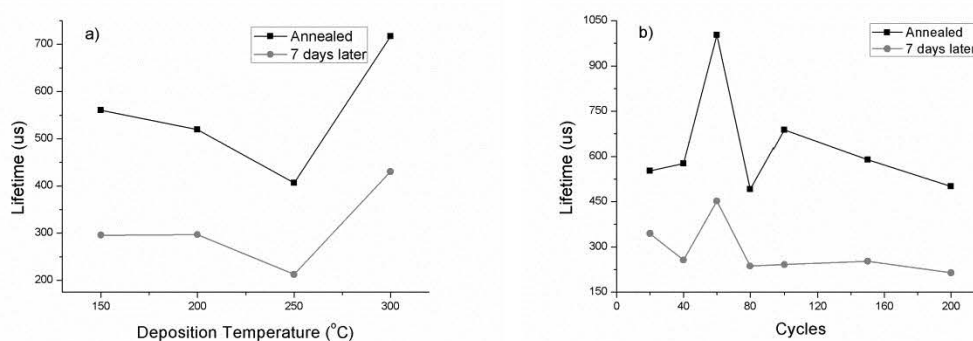


图 4-5 不同沉积温度 a) 和生长周期 b) 下，退火后的少子寿命与放置 7 天后少子寿命的对比

4.4 薄膜的钝化性能研究

氧化铝薄膜对 n 型和 p 型硅表面都有比较好的钝化效果，从化学钝化的角度来讲，这两者没有明显的区别，都是通过配位成键减少缺陷态和 H 扩散钝化表面悬挂键来降低界面缺陷密度，从而减少表面复合。对于场效应钝化，界面处固定负电荷的积累，会对硅表面的少数载流子形成屏蔽。n 型和 p 型硅的少子分别为空穴和电子，因此两者的场效应钝化机理有所不同。

硅表面复合速率与表面少子浓度成正比。氧化铝钝化 p 型硅，固定负电荷对硅表面的电子少子形成屏蔽作用，降低了表面电子浓度，从而减少了表面复合，固定负电荷对任意掺杂浓度的 p 型硅都有比较好的场效应钝化作用。对于 n 型硅，少子为空穴，如果固定负电荷浓度较低，在表面处的少子仍然为空穴，负电荷会将空穴静电吸引到表面，使少子浓度升高，增加了表面复合速率。当固定负电荷

浓度很高时，表面聚集了大量的空穴，使得薄层内空穴浓度远高于电子浓度，即形成 p 型反型层，由于固定负电荷的屏蔽作用，表面的电子少数浓度降低，复合速率下降。

4.4.1 沉积温度和生长周期

因为钝化作用的机理有所不同，我们分别针对 n 型和 p 型片，研究了沉积温度和生长周期对少数寿命的影响。

(1) n 型片

图 4-6a) 显示了退火前后少数寿命与沉积温度的关系。沉积态薄膜中，开始时少数寿命随沉积温度增加而升高，而 300°C 时少数寿命突然下降，因为 300°C 以上 TMA 开始发生分解，同时由于脱水反应表面的 OH 浓度会降低，使得氧化铝的生长受到影响，薄膜质量下降。退火后，薄膜的钝化性能得到明显的增强，可以看到在 150-250°C 温度范围内钝化质量较高。图 4-6b) 是沉积态氧化铝薄膜中，少数寿命与生长周期的关系，50 周期以下钝化效果较差，50 周期（约 10nm）以上少数寿命有明显的提高。

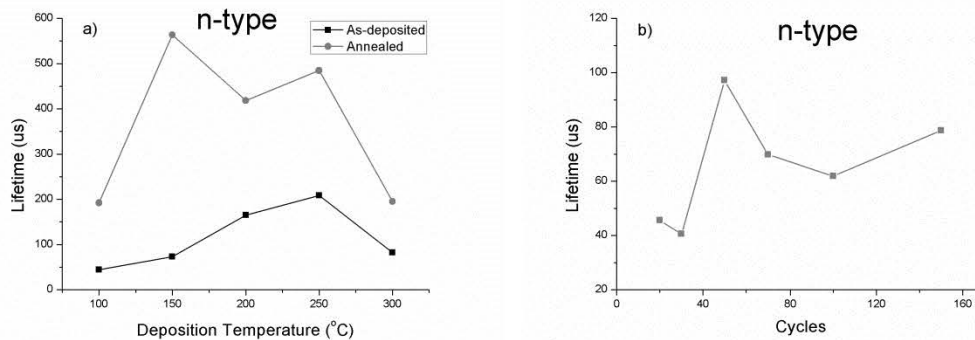


图 4-6 n 型片沉积温度 a) 和生长周期 b) 对少数寿命的影响

(2) p 型片

在 p 型片实验中，设备更换了加热盘，因此在温度校准时发现，实际的加热盘表面温度要略低于设置的温度（10%左右）。图 4-7a) 中，100°C 时并没有体现出钝化效果，退火后也没有改变，因为实际的沉积温度并未达到 100°C，不能发生完整的反应，表面并没有薄膜沉积。而在 150-250°C 温度范围内钝化作用十分明显，退火后少数寿命有很大的提高。300°C 时的少数寿命突然升高，因为此时的沉积温度实际不到 300°C，低于 TMA 的分解温度，并没有影响薄膜的沉积，但由于沉积温度依然较高，会存在一定的原位退火作用，使得少数寿命要高于 250°C 的薄膜。图 4-7b) 中，沉积态薄膜中，60 周期（约 10nm）以上，少数寿命趋向于稳定。退火后，少数寿命有很大的改善，60 周期薄膜甚至达到 1ms，

但钝化质量并没有像沉积态时规律那么明显，可能是由于在多片退火时，退火炉中不同区域的温度有所差异。

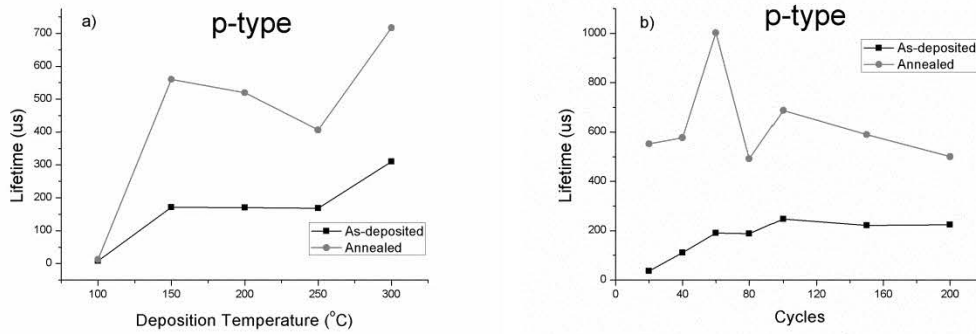


图 4-7 p 型片沉积温度 a) 和生长周期 b) 对少子寿命的影响

n 型和 p 型片的实验结果表明，从钝化晶硅表面、降低表面复合的角度，150-250°C 是比较理想的沉积温度窗口，10nm 以上是比较合适的厚度。

(3) 最好结果

WT2000 测试的少子寿命是硅片的有效少子寿命，衡量的是体少子复合和表面少子复合速度的综合值。为了提取出表面少子复合信息，可以通过如下公式进行计算：

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{2S_{eff}}{W} \quad (4-2)$$

其中 τ_{eff} 代表有效少子寿命， τ_{bulk} 代表体少子寿命， S_{eff} 是表面少子复合速率，W 是硅片厚度。为了更直接反映氧化铝的表面钝化效果，我们将通过此公式把有效少子寿命换算成表面复合速率进行表征。假设体少子寿命无穷大，公式 4-2 可以转换为：

$$S_{eff} \leq \frac{W}{2\tau_{eff}} \quad (4-3)$$

n 型裸硅片的少子寿命为 26.35us，钝化后沉积态时少子寿命可达 140.89us，退火后达到 986.44us，如图 4-8a) 和 b) 所示。p 型裸硅片的少子寿命为 16.49us，钝化后沉积态时少子寿命可达 190.24us，退火后达到 1002.4us，如图 4-8c) 和 d) 所示。硅片的厚度为 520um，根据公式 4-3 计算出表面复合速率的变化，n 型硅片从 986.57cm/s 降低至 26.36cm/s，p 型硅片从 1577.19cm/s 降低至 25.94cm/s，均降低了 2 个数量级。

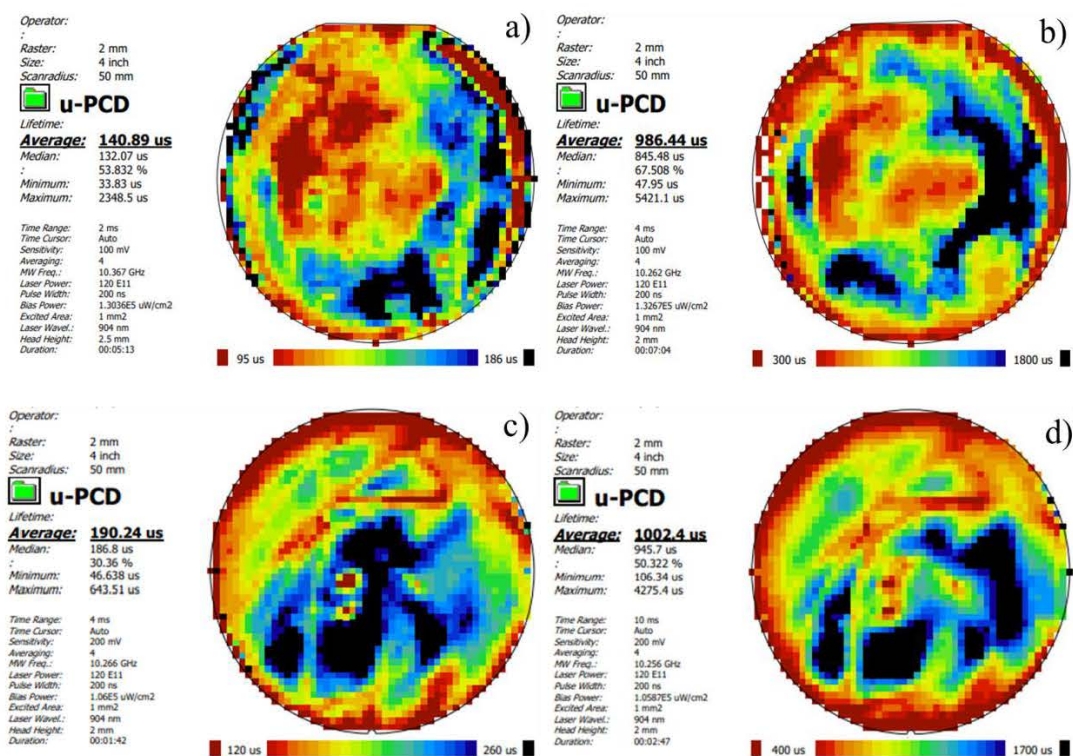


图 4-8 少子寿命 mapping 图: a) n 型沉积态; b) n 型退火后; c) p 型沉积态; d) p 型退火后

4.4.2 钝化机理

氧化铝的钝化作用机理通过场效应钝化和化学钝化来体现。场效应钝化跟薄膜中的固定负电荷有密切的关系，因为具有较高的电荷浓度，所以氧化铝的场效应钝化作用要优于二氧化硅、非晶硅和氮化硅。而化学钝化则主要由氧化铝/硅界面结构的改变和氢钝化决定。

1. 场效应钝化

氧化铝薄膜固定负电荷的形成，是结构中的本征 Al 缺陷、间隙 O 和非本征 H 共同作用的结果⁵⁷⁻⁵⁹，另外也有研究表明，固定负电荷的形成与非晶氧化铝中 Al 原子的配位结构有很大的关系⁶⁰。沉积态氧化铝薄膜的表面电荷浓度为 $-4.69 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ ，分别在 350、450、500 和 600℃ 下退火，退火时间为 10min，并利用 Corona Charging 方法测试表面电荷浓度，同时也可得到化学钝化的作用。图 4-9 所示为 Corona Charging 的测试曲线，每条曲线的最低点处即对应薄膜中电荷被完全抵消的点，此时所施加的电荷浓度即为表面电荷浓度，这时的最低少子寿命可以认为是化学钝化的作用。表 4-1 中，退火前固定负电荷浓度在 10^{11} 数量级。退火温度对电荷浓度有一定的影响，450℃ 以上，电荷浓度都上升到 10^{12} 数量级并保持稳定。退火后电荷浓度上升，场效应钝化作用加强，450℃ 对场效

应钝化的激发是比较理想的温度。

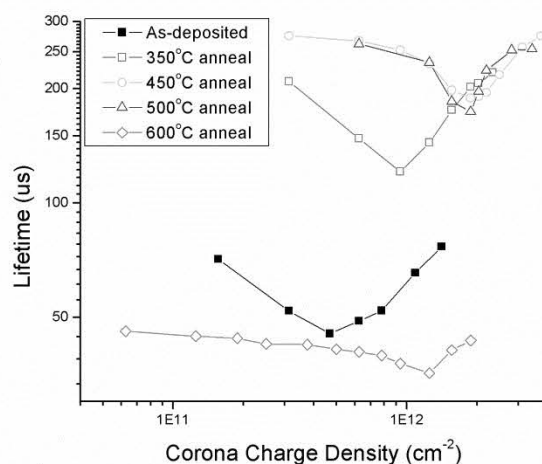


图 4-9 Corona Charging 测试

表 4-1 退火前后氧化铝薄膜的固定电荷浓度

电荷浓度/cm ⁻²	350	450	500	600
退火前	-4.69E+11	-4.69E+11	-4.69E+11	-4.69E+11
退火后	-9.38E+11	-1.88E+12	-1.88E+12	-1.25E+12

图 4-10 为沉积态和退火后的氧化铝薄膜的 Si2p XPS 谱图，沉积态的 Si2p 只检测到 98eV 结合能处一个峰位，对应 Si-Si 键形式存在的单质硅。退火后，在 103eV 结合能处有新峰位的出现，对应界面 SiO_x 层。在图 3-15 氧化铝/硅界面的 TEM 图已经证明，在退火前 SiO_x 层就已形成，退火后其厚度有所增加。Si2p XPS 谱图中，退火后才检测到 SiO_x 层，可以说明退火工艺使得薄膜晶格重组，趋于规则化，能够比较容易的检测到界面部分。表 4-2 是退火前后 ALD 氧化铝薄膜组分的变化，退火前 Si2p (98eV 处) 含量为 0.43at.%，退火后降低至 0.24at.%，而且检测到 Si2p (103eV 处) 含量为 0.16at.%。退火后的晶格重组使得一部分单质硅经过扩散进入界面层，形成新的 Si-O 键，而界面晶格结构变化对电荷浓度的增加也有重要的影响。退火后 C 元素的含量从 25.15at.%降低至 18.35at.%，可以证明在高温退火工艺中，薄膜未反应完全的有机基团发生分解。

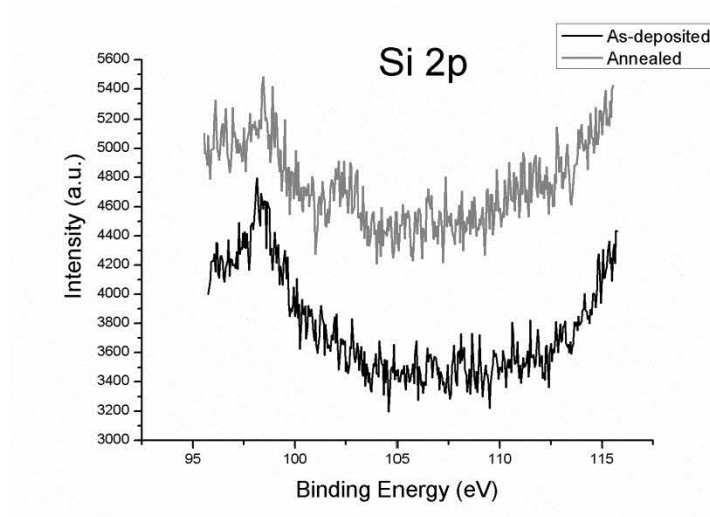


图 4-10 沉积态和退火后的氧化铝薄膜的 Si2p XPS 谱图

表 4-2 退火前后 ALD 氧化铝薄膜组分的变化

	C1s		O1s		Al2p		Si2p		Si2p	
	B.E.	At.%	B.E.	At.%	B.E.	At.%	B.E.	At.%	B.E.	At.%
退火前	285.3	25.15	531.60	41.96	74.70	32.31	98.14	0.43		
退火后	285.1	18.35	531.62	42.73	74.71	32.31	98.46	0.24	102.69	0.16

2. 化学钝化

图 4-11 中化学钝化的作用由 Corona Charging 测试所得，随着退火温度的升高，化学钝化的作用也升高，500℃相比 450℃有略微的下降，而 600℃时化学钝化有非常明显的降低，可能是因为温度过高，Si-H 被打断，导致悬挂键增加，少子寿命降低。结合之前退火温度对电荷浓度的影响，从场效应钝化和化学钝化的角度来讲，450℃是比较理想的退火温度。

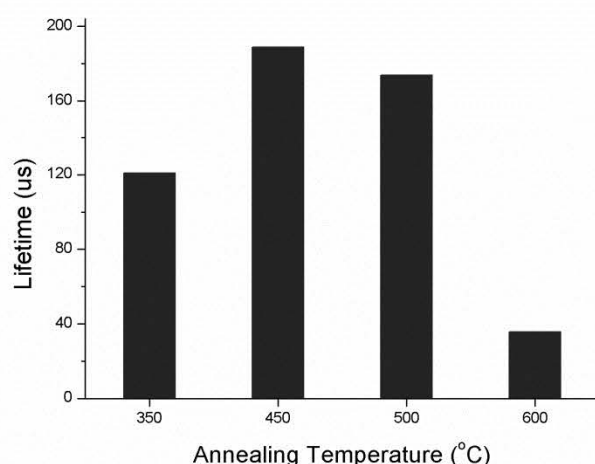


图 4-11 退火温度对化学钝化作用的影响

图 4-12 可以明显看到退火前后 O1s XPS 谱图的变化, O1s 通过分峰拟合为 531.2-531.4eV 和 532.5-532.8eV 两个峰位, 分别对应 Al-O 和 Al-O-H。退火后, Al-O-H 的含量有很大的减少, 而 Al-O 的含量有所增加。表 4-3 定量的说明了这一点, Al-O 的含量从 33.25at.% 上升到 40.31at.%, Al-O-H 的含量从 4.35at.% 降低至 1.33at.%。在此过程中, O-H 被打断, 逸出的 H 会饱和界面处的悬挂键, 从而减少了表面复合, 提高了少子寿命, 即化学钝化的作用机理。

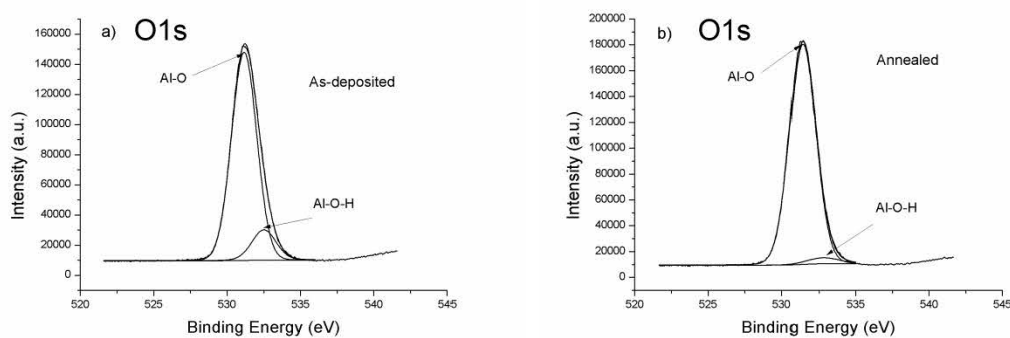


图 4-12 沉积态 a) 和退火后 b) 氧化铝薄膜的 O1s XPS 谱图

表 4-3 退火前后 ALD 氧化铝薄膜中 O 元素组分结构的变化

	Al-O		Al-O-H	
	B.E.	At.%	B.E.	At.%
退火前	531.16	33.25	532.53	4.35
退火后	531.41	40.31	532.8	1.33

3. 退火前后钝化机理的比较

我们对比了沉积态和退火后薄膜中，整体钝化作用和化学钝化作用随沉积温度的变化，如图 4-13 所示。在图 4-13a) 的沉积态薄膜中，200°C 以下，整体钝化作用 (Overall passivation) 和化学钝化作用 (Chemical passivation) 基本重合，预示着在此温度范围内，沉积态氧化铝薄膜中化学钝化起主要作用，而场效应钝化 (Field effect passivation) 并没有体现出来。然而，200°C 以上整体钝化和化学钝化有很明显的不同，并且温度越高，差异越明显。这种现象表明更高的沉积温度有利于场效应钝化作用的激发，可以由原位退火作用来解释。图 4-13b) 中，退火后的钝化特性得到明显的改善。在较低的沉积温度下，整体钝化作用和化学钝化作用有很大的差值，表明在低温下场效应钝化特性得到极大的改善，然而在高温下，差值的变小预示着场效应钝化在退火中的激发比较微弱。通过以上分析，可以得到两个结论：(1) 退火后，场效应钝化得到完全地激发，尤其在低温沉积时更加明显；(2) 高温沉积时存在一种原位退火作用，可以在一定程度上激发场效应钝化。

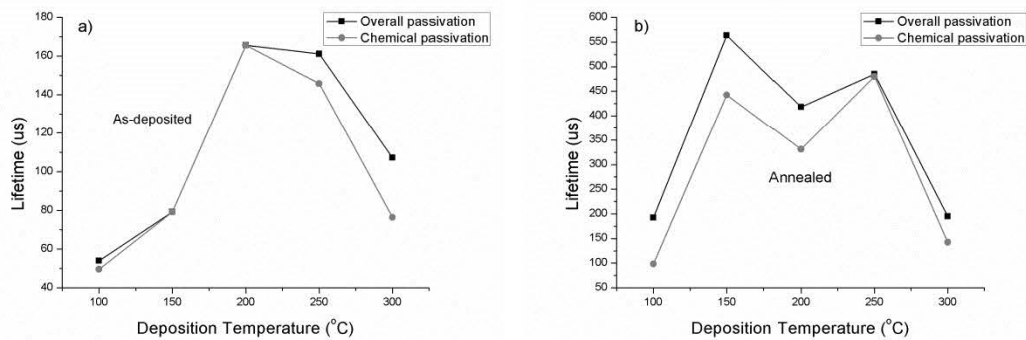


图 4-13 沉积态 a) 和退火后 b) 氧化铝在不同沉积温度下的钝化特性

4.4.3 XPS 分析

利用 XPS 分析技术，我们对 ALD 氧化铝薄膜的材料特性、钝化作用及机理做了进一步的研究。图 4-14 是不同沉积温度下氧化铝薄膜的 XPS 扫描全谱图，表 4-4 是各元素的浓度。薄膜中的主要元素有 O、Al、Si 和 C。Si 元素的浓度随着沉积温度的升高而有一定的增加，这可能与温度的变化导致薄膜的厚度和质量密度改变有关。C 元素浓度随着沉积温度增加而降低，是由于 C 元素相关的副产物在高温下的分解导致。

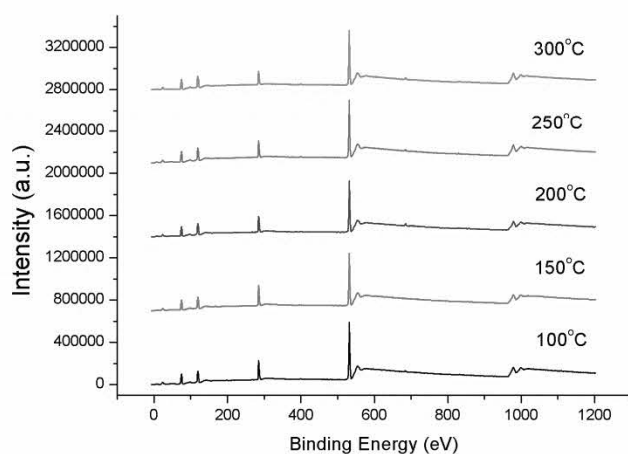


图 4-14 不同沉积温度下, 氧化铝沉积态薄膜的 XPS 扫描全谱图

表 4-4 XPS 测得的不同沉积温度下氧化铝薄膜中的元素组分及含量

Sample	O (at. %)	Al (at. %)	Si (at. %)	C (at. %)
100°C	39.87	28.97	0.66	29.28
150°C	37.6	29.85	0.99	30.49
200°C	38.89	30.82	1.01	27.06
250°C	40.44	31.8	1.69	24.3
300°C	41.05	31.46	3	22.54

图 4-15 是 100-300°C 沉积温度下 Si2p 的 XPS 谱图, 100-250°C 时, 我们只能在 98eV 观测到一个峰位, 对应单质硅中的 Si-Si 键, 而 300°C 时在 103eV 处观测到有新峰位的出现, 对应 Si-O 键结构。虽然高温沉积下薄膜厚度要小于低温下相同周期的沉积, 但此实验中所有薄膜厚度均在 10nm 以上, 而且相互之间厚度误差在 2nm 以上, 所以厚度对测试的影响可以忽略。我们认为这是高温沉积时的原位退火作用, 使得薄膜的晶格结构相对于低温要更加的规则, 更容易检测到界面处的 SiO_x 层。

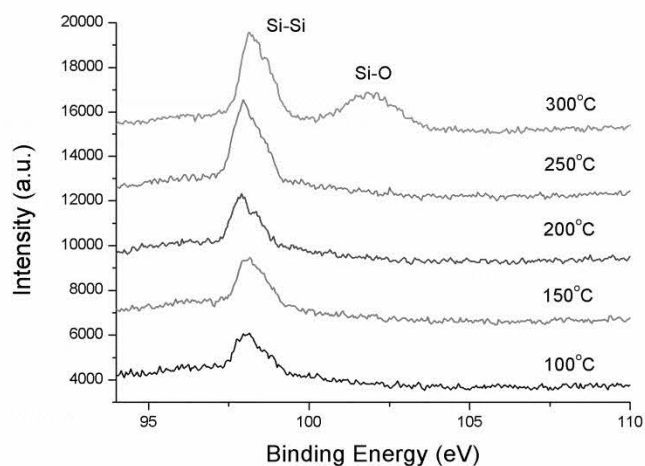


图 4-15 不同沉积温度下，氧化铝沉积态薄膜 Si2p XPS 谱图

通过公式 (4-3) 计算出表面复合速率。在 100°C 和 300°C 时，较高的 O/Al 比值对应较高的表面复合速率 (Surface Recombination Velocity, SRV)。在 150-250°C 范围内，O/Al 比值基本相同，但表面复合速率却有很大的不同。虽然 O/Al 比值在一定程度上可以反映氧化铝薄膜的材料特性，但钝化特性与 O/Al 比值之间并没有特别密切的关系。

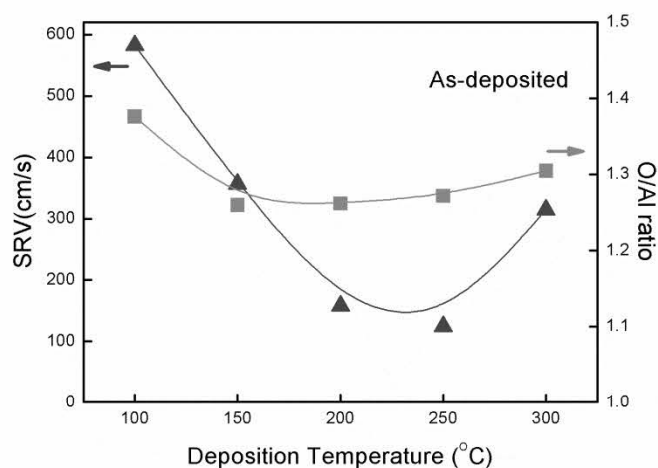


图 4-16 沉积态氧化铝薄膜表面复合速率和 O/Al 比值与沉积温度的关系

退火后的少子寿命和沉积态薄膜中的 Al-OH 浓度与沉积温度的关系如图 4-17 所示。我们发现，少子寿命与 Al-OH 浓度随沉积温度的变化趋势非常的相似。在图 4-12 所示，退火后，Al-OH 浓度会明显的降低，伴随着 O-H 的打断，而释放的 H 会饱和界面处的悬挂键，减少表面复合。我们可以推断，Al-OH 在退火后钝化性能的改善中有非常重要的作用。

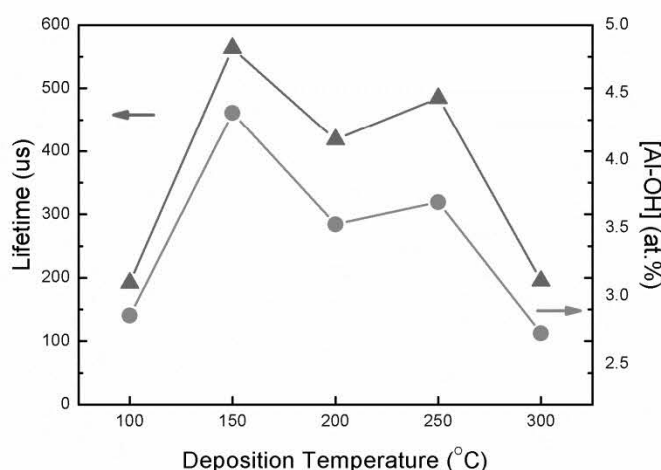


图 4-17 退火后的少子寿命和沉积态薄膜中的 Al-OH 浓度与沉积温度的关系

4.5 本章小结

本章主要通过少子寿命测试和 Corona Charging 测试方法,对 ALD 氧化铝薄膜的退火工艺、钝化特性及作用机理进行了研究,得到了以下主要结论:

(1) 450°C、10min、氮气氛围保护是比较理想的退火工艺,并可以与现行晶硅电池工艺中 PECVD 氮化硅的工艺温度比较好的兼容;退火后表面有起泡现象,但对钝化性能并没有明显的影响,可以利用来代替激光开槽工艺;退火薄膜放置一段时间后钝化性能会衰减,叠层钝化可以抑制这一现象;

(2) 从钝化晶硅表面、降低表面复合的角度,150-250°C是比较理想的沉积温度窗口,10nm 以上是比较合适的厚度;n 型硅片的表面复合速率从 986.57cm/s 降低至 26.36cm/s, p 型硅片从 1577.19cm/s 降低至 25.94cm/s,均降低了 2 个数量级;

(3) 退火后固定负电荷浓度从 10^{11} 提高至 10^{12} 数量级,场效应钝化作用增强;SiO_x 界面层对电荷浓度有很大的影响;退火后,Al-OH 大量减少,O-H 被打断而释放的 H 会饱和界面处的悬挂键,减少表面复合;

(4) 退火后,场效应钝化得到完全地激发,低温沉积时更加明显;高温沉积时的原位退火作用会在一定程度上激发场效应钝化;

(5) Si 元素浓度随沉积温度的升高而增加,与薄膜厚度和质量密度的改变有关;C 元素浓度随沉积温度增加而降低,是由于 C 元素相关副产物的高温分解;

(6) 钝化特性与 O/Al 比值之间并没有特别密切的关系;少子寿命与 Al-OH 浓度随沉积温度的变化趋势非常的相似,推断 Al-OH 在退火后钝化性能的改善中有非常重要的作用。

5 ALD 氧化铝的电池应用研究

5.1 引言

在晶硅电池工艺中，ALD 氧化铝既可以做为 p 型电池的背场钝化层，也可以在 n 型电池的发射极做钝化层。我们在实验中主要将其做为 p 型电池的背场钝化材料，配合合适的激光开槽和丝网印刷工艺，制备太阳能电池。同时，考虑到之前实验中出现的退火后电池钝化性能衰减的问题，我们也进行了背面氮化硅+氧化铝叠层钝化的电池实验。

5.2 电池的制备工艺

电池制备采用现行生产线的常用工艺，如图 5-1 所示。单晶硅的表面织构是在碱溶液中通过各向异性腐蚀形成随机正金字塔形状绒面，多晶硅由于表面晶向各异，一般各向异性腐蚀的方法不能形成良好的减反绒面，因此采用酸溶液各向同性腐蚀的方法对多晶硅进行表面织构。磷扩散、清洗、去除磷硅玻璃、刻蚀去边均按工业上的常规工艺进行。初步探索实验中为多晶硅片，前表面酸法制绒，背表面沉积约 10nm 氧化铝层，然后是激光开槽（点槽）和发射极 PECVD 沉积氮化硅层，之后是丝网印刷和共烧工艺。第二批电池实验中采用单晶硅片，表面采用碱法制绒，背表面沉积 10nm 氧化铝层，激光开槽（线槽）后再分别沉积 60、70、80nm 的氮化硅层做叠层钝化，后续工艺与探索实验相同，对比片背表面不进行任何钝化，直接进行铝背场工艺。

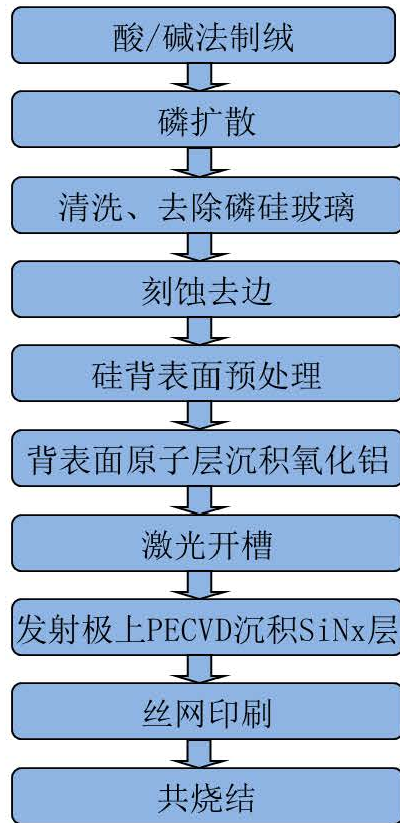


图 5-1 电池制备流程图

5.3 电池的实验结果

5.3.1 初步探索实验

初步探索实验电池数据如表 5-1 所示。本次实验主要作为氧化铝背场钝化的探索实验，并尝试匹配的激光开槽和铝浆印刷工艺。可以看到，电池的开路电压和填充因子都比较低，导致电池的平均效率只有 14.45%。我们推测原因主要有几个方面：（1）硅片在氧化铝沉积后并没有及时的进行后续工艺，导致电池表面的污染比较严重，可能会带来钝化性能的衰减，而且在运输过程中对电池也会造成一定的污染；（2）由于是初次实验，激光开槽和铝浆印刷工艺都不太成熟，此次实验采用点槽工艺，后续的研究表面线槽可能会取得更好的效果，而且铝浆的成分比对电池性能也有很重要的影响。

表 5-1 初步探索实验电池数据

序号	Uoc/V	Isc/A	Rs/ Ω	Rsh/ Ω	FF/%	NCell/%
1	0.593704	7.978193	0.00413	25.23564	74.46279	0.144944
2	0.586182	7.873647	0.004811	73.90723	74.45879	0.141225
3	0.587649	7.941244	0.003147	78.1836	76.60905	0.146917
4	0.585123	7.865488	0.003071	16.74189	76.67472	0.145014
平均	0.588164	7.914643	0.003789	48.51709	75.55134	0.144525

5.3.2 第二批电池实验

与前次实验不同的是，此次激光开槽采用线槽工艺，线宽 35 μm ，线间距 1000 μm 。本次实验采用背面氮化硅+氧化铝的叠层钝化，氮化硅厚度分别为 60、70、80nm。第二批单晶电池实验的数据结果如表 5-2 所示。可以看到，与对比片相比，实验电池的数据较低。图 5-2 中，叠层钝化的电池与图 5-3 所示无背场叠层钝化电池相比，电池性能不均匀，且边缘较差。性能不均匀推测原因：一，薄膜的沉积质量不太均匀，导致钝化性能各处差异较大；二，镀氮化硅后，与氧化铝的叠层钝化效果不好。边缘性能差的原因则很可能由于氧化铝薄膜的绕镀现象，即在前表面的边缘也沉积了一层氧化铝膜，这会影响正面银浆与硅的欧姆接触，导致串阻的增大，而且也会对开路电压和填充因子产生影响。从电池效率值与氮化硅厚度的关系来看，70 和 80nm 氮化硅的电池结果要好于 60nm，说明 70nm 以上的氮化硅厚度对氧化铝叠层钝化来说比较有利。

表 5-2 第二批电池实验数据

氮化硅厚度	Uoc/V	Isc/A	Rs/ Ω	Rsh/ Ω	FF/%	NCell/%
60nm	0.594918	8.212669	0.002451	206.3831	77.53760	15.85509
70nm	0.600387	8.292673	0.002239	194.5573	77.24293	16.09487
80nm	0.599673	8.273484	0.002263	201.2381	77.33351	16.05780
BL	0.638088	8.935949	0.001945	1912.704	79.54300	18.98181



图 5-2 背面 80nm 氮化硅+10nm 氧化铝叠层钝化电池 EL 图

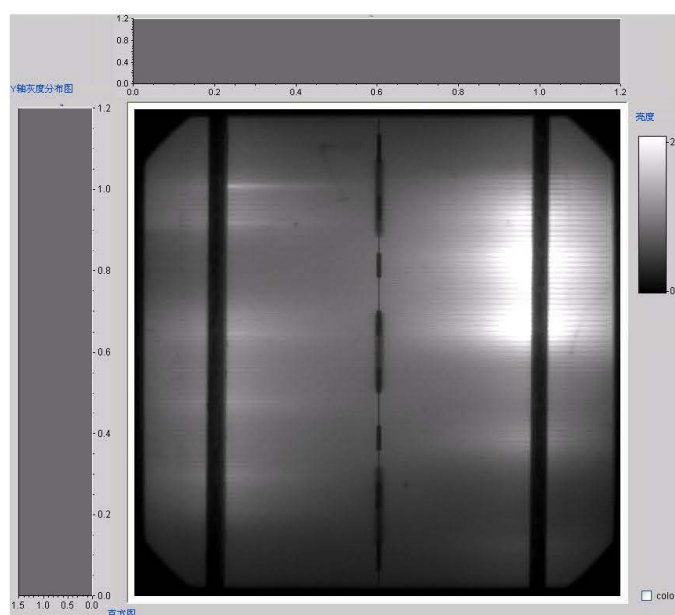


图 5-3 无背面叠层钝化电池

5.4 本章小结

本章对 ALD 氧化铝在电池中的应用进行了研究。我们对与氧化铝背场钝化相匹配的激光开槽工艺都进行了实验。结果表明线槽工艺会比较有利。由于绕镀现象，影响了正面银浆与硅的欧姆接触，串联电阻增加，边缘电池性能较差。叠层钝化实验中，70nm 以上的氮化硅层结果较好。由于时间所限，电池实验并没有得到很好的结果和有利的结论，我们课题组后续还会进行深入的研究。

6 总结与展望

本文采用热型原子层沉积技术在单晶硅衬底上制备氧化铝薄膜，并通过多种表征和分析方法对氧化铝的材料特性、钝化性能和电池应用进行了研究，得到了以下主要结论：

(1) 材料特性：薄膜达到原子层级的生长，表面均匀性较好；沉积温度升高，GPC 下降，与解吸附作用和有机基团的分解有关；GPC 随生长周期增加而降低，与薄膜生长模式有关；连续模式和脉冲模式下的 GPC 分别在 $1.0\text{\AA}/\text{cycle}$ 和 $2.0\text{\AA}/\text{cycle}$ 左右；非均匀性小于 4%，O/Al 比值在 150°C 时最接近 1.5；退火后， 200°C 、 250°C 、 300°C 下的沉积薄膜厚度分别减小了 3.76%、7.09%、12.52%，表面粗糙度稳定在 1.0nm 以下，界面 SiO_x 层的厚度会有明显的增加。

(2) 钝化性能： 450°C 和 10min 是比较理想的退火条件，并且与现行工艺线较好的兼容；退火后，薄膜表面会有 μm 级的起泡现象，但不会影响钝化性能；放置一段时间后钝化性能会出现衰减；n 型和 p 型衬底实验， $150\text{-}250^\circ\text{C}$ 是理想的沉积温度窗口，10nm 以上是比较合适的厚度，表面复合速率分别从 986.57cm/s 和 1577.19cm/s 降低至 26.36cm/s 和 25.94cm/s ；退火后，薄膜中的固定电荷浓度从 10^{11} 上升到 10^{12} 数量级，场效应钝化加强，这与界面晶格重组有关； 450°C 和 500°C 下退火时化学钝化较强，与 Al-OH 浓度降低释放的 H 钝化悬挂键有关；XPS 分析表明，退火过程中晶格结构重组，趋向于规则，O/Al 比值与表面复合速率没有明显的关系，退火后的少子寿命和沉积态薄膜中的 Al-OH 浓度有密切的关系。

(3) 电池应用：实验中尝试了点槽和线槽工艺，也对叠层钝化进行了研究，线槽工艺会有较好的结果，70nm 以上的氮化硅叠层效果会更好，但因为薄膜沉积中绕镀现象的存在，影响了正面银浆与硅的欧姆接触，使得串联电阻增加，电池边缘性能较差。

根据实验中得出的结论和发现的现象，我们的下一步研究工作将主要从以下几个方面开展：

(1) 界面 SiO_x 层的研究。界面 SiO_x 层对场效应和化学钝化都有重要的影响，基于这一结论，可以在沉积氧化铝薄膜之前，在衬底硅表面覆盖一层很薄的 SiO_x 层，以达到控制和促进钝化作用的目的。 SiO_x 薄层的制备工艺和厚度控制是影响钝化质量的关键。

(2) 叠层钝化。叠层钝化目前在氧化铝钝化工艺中得到广泛的应用，氧化铝/氧化硅和氧化铝/氮化硅是两种主要形式。叠层中氧化铝薄膜需要怎样的厚度才能达到最优钝化效果，两种叠层组合对氧化铝钝化的增强作用机理有何不同，以及哪一种组合更有效、更适合大规模工业应用，都值得进一步的研究。另外，常规的 SiO_2 和 SiN_x 制备技术是否可以考虑新技术替代，例如 ALD 工艺生长复合薄膜，也值得深入探索。

(3) 后续工艺匹配。研究表明，氧化铝背场钝化后的激光开槽和铝浆工艺对电池性能有很重要的影响，点槽、线槽工艺，槽的尺寸和间距，铝浆的成分和配比等一系列后续工艺都需要进一步的研究。

(4) ALD 设备改善。空间 ALD 系统的提出使得 ALD 工艺的控制维度从时间转到空间，虽然可以大幅提升生长速率，但空间维度的复杂性必然对设备提出更高的要求，同时也带来了设备成本的大幅增加。因此如何在生长速率和设备成本之间做更好的平衡，势必影响空间 ALD 设备在大规模工业生产中的应用。

总之，随着研究的不断深入和发展，我们相信 ALD 氧化铝钝化工艺必会取得更大的进步，并最终实现从实验室到产业化的跨越，在太阳能电池工业中得到大规模的应用。

参考文献

- [1] <http://www.hssyxx.com/zhsj/kexue-2/co6-2/6-21/205.htm>.
- [2] www.himin.com/gongcheng/e/zongeee/z01-1.htm.
- [3] 熊绍珍 & 朱美芳. 太阳能电池基础与应用. 第一版, 北京, 科学出版社, 2009.
- [4] Suntola, Tuomo. Atomic Layer Epitaxy. *Thin Solid Films*, 1992 (216), 84-89.
- [5] Marichy, Catherine, Bechelany, Mikhael & Pinna, Nicola. Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials for Energy and Environmental Applications. *Advanced Materials*, 2012 (24), 1017-1032.
- [6] Puurunen, Riikka L. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 2005 (97), 121301.
- [7] Schmidt, J., Merkle, A., Hoex, B., van de Sanden, M. C. M., Kessels, W. M. M. & Brendell, R. Atomic-Layer-Deposited Aluminum Oxide for the Surface Passivation of High-Efficiency Silicon Solar Cells. *Pvsc: 2008 33rd Ieee Photovoltaic Specialists Conference, Vols 1-4*, 2008, 1158-1162.
- [8] International Technology Roadmap for Semiconductors. 2007Edition, <http://www.itrs.net/>.
- [9] Sneh, Ofer, Clark-Phelps, Robert B., Londergan, Ana R., Winkler, Jereld & Seidel, Thomas E. Thin film atomic layer deposition equipment for semiconductor processing. *Thin Solid Films*, 2002 (402), 248-261.
- [10] 付盈盈. 高介电薄膜材料的原子层沉积技术制备、表征及其在微电子领域的应用研究. 南京大学硕士论文, 2012.
- [11] Bakke, Jonathan R., Pickrahn, Katie L., Brennan, Thomas P. & Bent, Stacey F. Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition. *Nanoscale*, 2011 (3), 3482-3508.
- [12] Schmidt, J., Werner, F., Veith, B., Zielke, D., Bock, R., Tiba, V., Poodt, P., Roozeboom, F., Li, T.A., Cuevas, A. & Brendel, R. Industrially Relevant Al₂O₃ Deposition Techniques for the Surface Passivation of Si Solar Cells. *25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 6-10 September 2010, Valencia, Spain, 2010* (2AO.1.6), 1130-1133.

- [13] Benick, Jan, Hoex, Bram, Sanden, M. C. M. van de, Kessels, W. M. M., Schultz, Oliver & Glunz, Stefan W. High efficiency n-type Si solar cells on Al₂O₃-passivated boron emitters. *Applied Physics Letters*, 2008 (92), 253504.
- [14] Gunawan, Oki & Guha, Supratik. Characteristics of vapor–liquid–solid grown silicon nanowire solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009 (93), 1388-1393.
- [15] Miles, Robert W., Zoppi, Guillaume & Forbes, Ian. Inorganic photovoltaic cells. *Materials Today*, 2007 (10), 20-27.
- [16] Kayes, Brendan M., Atwater, Harry A. & Lewis, Nathan S. Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2005 (97), 114302.
- [17] Park, Sungeun, Tark, Sung Ju, Lee, Joon Sung, Lim, Heejin & Kim, Donghwan. Effects of intrinsic ZnO buffer layer based on P3HT/PCBM organic solar cells with Al-doped ZnO electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009 (93), 1020-1023.
- [18] Saarenpää, Hanna, Niemi, Tapio, Tukiainen, Antti, Lemmetyinen, Helge & Tkachenko, Nikolai. Aluminum doped zinc oxide films grown by atomic layer deposition for organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010 (94), 1379-1383.
- [19] Schmidt, H., Flugge, H., Winkler, T., Bulow, T., Riedl, T. & Kowalsky, W. Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indium tin oxide top electrode. *Applied Physics Letters*, 2009 (94), 243302.
- [20] Dasgupta, Neil P., Lee, Wonyoung & Prinz, Fritz B. Atomic Layer Deposition of Lead Sulfide Thin Films for Quantum Confinement. *Chemistry of Materials*, 2009 (21), 3973-3978.
- [21] Dasgupta, Neil P., Wonyoung, Lee, Holme, T. P. & Prinz, Fritz B. in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE*. 000356-000360.
- [22] Brennan, Thomas P., Ardalan, Pendar, Lee, Han-Bo-Ram, Bakke, Jonathan R., Ding, I. Kang, McGehee, Michael D. & Bent, Stacey F. Atomic Layer Deposition of CdS Quantum Dots for Solid-State Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 2011 (1), 1169-1175.
- [23] Tuomo Suntola, Riihikallio Espoo & Jorma Antson, Urheilutie Vantaa. Method for producing compound thin films. US patent US 4058430 (1977).
- [24] Werner, F., Stals, W., Gortzen, R., Veith, B., Brendel, R. & Schmidt, J. High-rate

- atomic layer deposition of Al₂O₃ for the surface passivation of Si solar cells. *Proceedings of the Siliconpv 2011 Conference (1st International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics)*, 2011 (8), 301-306.
- [25] Poodt, Paul, Lankhorst, Adriaan, Roozeboom, Fred, Spee, Karel, Maas, Diederik & Vermeer, Ad. High-Speed Spatial Atomic-Layer Deposition of Aluminum Oxide Layers for Solar Cell Passivation. *Advanced Materials*, 2010 (22), 3564-3567.
- [26] 刘恩科, 朱秉升 & 罗晋生. 半导体物理学. 第6版, 北京, 电子工业出版社, 2003.
- [27] Green, M. L., Gusev, E. P., Degraeve, R. & Garfunkel, E. L. Ultrathin (< 4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *Journal of Applied Physics*, 2001 (90), 2057-2121.
- [28] Schultz, Oliver, Mette, Ansgar, Hermle, Martin & Glunz, Stefan W. Thermal oxidation for crystalline silicon solar cells exceeding 19% efficiency applying industrially feasible process technology. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2008 (16), 317-324.
- [29] Benick, J., Zimmermann, K., Spiegelman, J., Hermle, M. & Glunz, S. W. Rear side passivation of PERC-type solar cells by wet oxides grown from purified steam. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011 (19), 361-365.
- [30] Bertoni, M. I., Hudelson, S., Newman, B. K., Fenning, D. P., Dekkers, H. F. W., Cornagliotti, E., Zuschlag, A., Micard, G., Hahn, G., Coletti, G., Lai, B. & Buonassisi, T. Influence of defect type on hydrogen passivation efficacy in multicrystalline silicon solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011 (19), 187-191.
- [31] Dauwe, Stefan, Mittelstädt, Lutz, Metz, Axel & Hezel, Rudolf. Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2002 (10), 271-278.
- [32] Dingemans, G., Mandoc, M. M., Bordihn, S., van de Sanden, M. C. M. & Kessels, W. M. M. Effective passivation of Si surfaces by plasma deposited SiO_x/a-SiN_x:H stacks. *Applied Physics Letters*, 2011 (98).
- [33] Leendertz, C., Mingirulli, N., Schulze, T. F., Kleider, J. P., Rech, B. & Korte, L. Discerning passivation mechanisms at a-Si:H/c-Si interfaces by means of photoconductance measurements. *Applied Physics Letters*, 2011 (98), 202108.
- [34] Dingemans, G., Donker, M. N. van den, Hrunski, D., Gordijn, A., Kessels, W. M. M. & Sanden, M. C. M. van de. The atomic hydrogen flux to silicon growth flux ratio

- during microcrystalline silicon solar cell deposition. *Applied Physics Letters*, 2008 (93), 111914.
- [35]Mingirulli, Nicola, Haschke, Jan, Gogolin, Ralf, Ferré, Rafel, Schulze, Tim F., Düsterhöft, J., Harder, Nils-Peter, Korte, Lars, Brendel, Rolf & Rech, Bernd. Efficient interdigitated back-contacted silicon heterojunction solar cells. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2011 (5), 159-161.
- [36]Green, Martin A., Emery, Keith, Hishikawa, Yoshihiro, Warta, Wilhelm & Dunlop, Ewan D. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2012 (20), 12-20.
- [37]Hoex, B., Heil, S. B. S., Langereis, E., Sanden, M. C. M. van de & Kessels, W. M. M. Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃. *Applied Physics Letters*, 2006 (89), 042112.
- [38]吴利华, 章晓中, 于奕, 万蔡华, 谭新玉. a-C: Fe/AlO_x/Si 基异质结的光伏效应. *物理学报*, 2011 (60), 37807-037807.
- [39]Werner, F., Veith, B., Tiba, V., Poodt, P., Roozeboom, F., Brendel, R. & Schmidt, J. Very low surface recombination velocities on p- and n-type c-Si by ultrafast spatial atomic layer deposition of aluminum oxide. *Applied Physics Letters*, 2010 (97).
- [40]Schmidt, J., Merkle, A., Brendel, R., Hoex, B., van de Sanden, M. C. M. & Kessels, W. M. M. Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al₂O₃. *Progress in Photovoltaics*, 2008 (16), 461-466.
- [41]Hodson, Chris & Kessels, Erwin. Using ALD for improved efficiency crystalline silicon solar cells. *Photovoltaics World*, 2009, 17-21.
- [42]宋佳. 原子层沉积制备 Al 掺杂 ZnO 薄膜的结构与性能研究. *上海交通大学硕士学位论文*, 2012.
- [43]Li, Tsu-Tsung & Cuevas, Andres. Effective surface passivation of crystalline silicon by rf sputtered aluminum oxide. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2009 (3), 160-162.
- [44]Hai-Qing, Xiao, Chun-Lan, Zhou, Xiao-Ning, Cao, Wen-Jing, Wang, Lei, Zhao, Hai-Ling, Li & Hong-Wei, Diao. Excellent Passivation of p-Type Si Surface by Sol-Gel Al₂O₃ Films *Chinese Physics Letters*, 2009 (26), 088102.
- [45]Saint-Cast, Pierre, Kania, Daniel, Hofmann, Marc, Benick, Jan, Rentsch, Jochen & Preu, Ralf. Very low surface recombination velocity on p-type c-Si by high-rate plasma-deposited aluminum oxide. *Applied Physics Letters*, 2009 (95), 151502.
- [46]Zinc oxide-based transparent conductive oxide films prepared by pulsed

- magnetron sputtering from powder targets: Process features and film properties. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films*, 2006 (24), 1782.
- [47]曹文喆. 溶胶凝胶 Al₂O₃ 薄膜钝化 p 型硅特性研究. 北京交通大学硕士学位论文, 2010.
- [48]Kessels, W.M.M., Delft, J.A. van, Dingemans, G. & Mandoc, M.M. Review on the prospects for the use of Al₂O₃ for high-efficiency solar cells *Dept. of Applied Physics, Eindhoven University of Technology (TU/e)*.
- [49]Agostinelli, G., Delabie, A., Vitanov, P., Alexieva, Z., Dekkers, H. F. W., De Wolf, S. & Beaucarne, G. Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006 (90), 3438-3443.
- [50]Hoex, B., Schmidt, J., Bock, R., Altermatt, P. P., van de Sanden, M. C. M. & Kessels, W. M. M. Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al₂O₃. *Applied Physics Letters*, 2007 (91).
- [51]Schmidt, J., Merkle, A., Brendel, R., Hoex, B., de Sanden, M. C. M. van & Kessels, W. M. M. Surface passivation of high-efficiency silicon solar cells by atomic-layer-deposited Al₂O₃. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2008 (16), 461-466.
- [52]George, Steven M. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, 2009 (110), 111-131.
- [53]Langereis, E., Keijmel, J., Sanden, M. C. M. van de & Kessels, W. M. M. Surface chemistry of plasma-assisted atomic layer deposition of Al₂O₃ studied by infrared spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 2008 (92), 231904.
- [54]Profijt, H. B., Potts, S. E., Sanden, M. C. M. van de & Kessels, W. M. M. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2011 (29), 050801.
- [55]卢红亮, 徐敏, 丁士进, 任杰 & 张卫. 原子层淀积 Al₂O₃ 薄膜的热稳定性研究. *无机材料学报*, 2006 (21), 1217-1222.
- [56]Lucovsky, G., Wu, Y., Niimi, H., Misra, V. & Phillips, J. C. Bonding constraints and defect formation at interfaces between crystalline silicon and advanced single layer and composite gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, 1999 (74), 2005-2007.
- [57]Kimoto, K., Matsui, Y., Nabatame, T., Yasuda, T., Mizoguchi, T., Tanaka, I. &

Toriumi, A. Coordination and interface analysis of atomic-layer-deposition Al₂O₃ on Si(001) using energy-loss near-edge structures. *Applied Physics Letters*, 2003 (83), 4306-4308.

[58]Matsunaga, Katsuyuki, Tanaka, Tomohito, Yamamoto, Takahisa & Ikuhara, Yuichi. First-principles calculations of intrinsic defects in Al₂O₃. *Physical Review B*, 2003 (68), 085110.

[59]Peacock, P. W. & Robertson, J. Behavior of hydrogen in high dielectric constant oxide gate insulators. *Applied Physics Letters*, 2003 (83), 2025-2027.

[60]Johnson, Robert S., Lucovsky, Gerald & Baumvol, Isreal. Physical and electrical properties of noncrystalline prepared by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2001 (19), 1353-1360.

攻读硕士学位期间发表的论文

- [1] 张祥, 刘邦武, 夏洋, 李超波, 刘杰, 沈泽南. Al_2O_3 钝化及其在晶硅太阳能电池中的应用. 物理学报, 2012, 61(18): 187303.
- [2] **Xiang Zhang**, Bang-Wu Liu, Yan Zhao, Chao-Bo Li, Yang Xia. Influence of annealing temperature on passivation performance of atomic layer deposition Al_2O_3 films, Chinese Physics B, 2013. (CPB130998, under review)
- [3] 张阳, **张祥**, 卢维尔, 李超波, 夏洋. 原子层沉积制备氧化锌薄膜研究进展. 半导体技术, 2013. (已接收)
- [4] Yan Zhao, Chun-Lan Zhou, **Xiang Zhang**, et al. Passivation mechanism of thermal atomic layer-deposited Al_2O_3 films on silicon at different annealing temperatures, Nanoscale Research Letters, 2013,8(1):114.

致 谢

本论文在我的导师夏洋研究员的指导下完成。夏老师渊博的学识、严谨的治学态度和活跃的科学思维展现了他独特的个人魅力，尤其其他那种做事专注执着的精神对我三年的学习生涯有深刻的影响，也必将使我受益终身。

同时，非常感谢刘邦武老师对我的指导和帮助。硕士三年里，刘老师亦师亦友，在学习上引导我走向科研之路，生活上教我做人做事的道理，给予我很多的鼓励和支持。还要感谢课题组的刘杰师兄、刘金虎工程师、沈泽南师兄、钟思华、何静、宁婕妤师妹等同事，是他们在我刚入组及之后的学习研究中提供了很重要的引导和帮助。感谢电工所的赵彦同学在退火和少子寿命测试中提供的帮助。另外还要感谢嘉兴工程中心的陈波老师、万军师兄、饶志鹏师兄、黄成强师兄、肖光辉博士、冯嘉恒师弟，在嘉兴的四个月里，是他们的学习和生活提供了诸多的帮助和支持。

特别感谢我的父母和 A107 的所有兄弟姐妹，你们的鼓励和支持是我顺利完成硕士论文的有利保障。

最后，感谢中科院微电子所给我提供了一个这么好的平台和求学环境，感谢本论文评审和答辩的各位专家和学者。

张祥

2013 年 5 月