



## รายงานการวิจัย

การสร้างผิวซิลิคอนขรุขระรูปทรงพีระมิดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ด้วย  
การใช้หน้ากากกริดในสารละลายเคมีที่ไม่ใช่ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์

Fabrication of Pyramidal Texturisation on Mono-Crystalline Silicon  
Wafer by Wet-Chemical Etchant without IPA through Grid Masks

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



## รายงานการวิจัย

การสร้างผิวซิลิคอนขรุขระรูปทรงพีระมิดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ด้วย  
การใช้หน้ากากกริดในสารละลายเคมีที่ไม่ใช่ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์

Fabrication of Pyramidal Texturisation on Mono-Crystalline Silicon  
Wafer by Wet-Chemical Etchant without IPA through Grid Masks

ผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผศ.ดร. ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์

สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2555

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กันยายน 2558

## กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประจำปี  
งบประมาณ 2555 ผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผศ.ดร.ศิริรัตน์ ทับสูงเนิน รัตน์จันทร์ และดร.อรรถพล มณีแดง สำหรับ  
คำแนะนำที่เป็นประโยชน์กับการสังเคราะห์สาร

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ทิพย์วรรณ พิงสุวรรณรักษ์

2558



## บทคัดย่อ

การสร้างผิวขรุขระให้กับเซลล์แสงอาทิตย์นั้นทำให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานนั้นเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากลดแสงสะท้อนกลับที่ผิวเซลล์ วิธีการสกัดผิวด้วยสารเคมีแบบ Anisotropic นั้นทั่วไปใช้สารละลายประกอบของ KOH และ IPA เพื่อให้เกิดการสกัดผิวโครงสร้างพีระมิด อย่างไรก็ตาม IPA เป็นสารระเหยจุดเดือดต่ำ เป็นสารระคายเคือง และมีราคาแพงถ้าต้องเติมในกระบวนการอย่างสม่ำเสมอ ทำให้สาร IPA เป็นตัวแปรหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับต้นทุนในกระบวนการสกัดผิว และกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอวิธีใหม่ใช้หน้ากากกริดจากวัสดุ PTFE มาใช้ในกระบวนการสกัดผิวของผลึกเดี่ยวซิลิคอนระนาบ (100) ด้วยใช้สารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) การออกแบบช่องเปิดของกริดและระยะห่างของช่องเปิดที่เหมาะสมนั้นสามารถดักฟองไฮโดรเจนและทำให้แตกออกจากผิวได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งจะนำไปสู่การก่อตัวของการสกัดผิวรูปพีระมิดในขนาดต่าง ๆ ที่ผิวซิลิคอน เงื่อนไขที่เหมาะสมขนาดหน้ากากกริดใช้ในกระบวนการสกัดแบบ Anisotropic ด้วยสารละลาย KOH ที่ปราศจากการใช้ IPA นั้นได้ให้ค่าสะท้อนแสงกลับที่ผิวมีค่าเท่ากับ 11.82%WR กรณีที่ยังไม่เคลือบสารป้องกันการสะท้อนแสง



## Abstract

Silicon surface texturization is required for high efficiency solar cells to reduce light reflectance. Anisotropic chemical etching utilizes a mixture of alkaline solutions and isopropyl alcohol (IPA) in typical pyramidal texture process. However, the volatile pollutant and the cost of IPA are important factors of overall texturization cost and environment reduction approach. In this paper, we investigate an alternative texture process by using a polytetrafluoro-ethylene (PTFE) grids-based texturization approach of monocrystalline silicon wafers with potassium hydroxide (KOH) is proposed. The suitable openings and separation between the close contact of the PTFE grids and silicon surface are used to capture hydrogen bubbles and breach them from the surface, which leads to form random pyramid structures in the silicon surface. Using an optimized conditions this etching process with free IPA provided a low weighted reflectance of 11.82% without any anti-reflectance coating.



## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ .....	ก
บทคัดย่อ .....	ข
Abstract .....	ค
สารบัญ .....	ง
สารบัญตาราง .....	ฉ
สารบัญภาพ .....	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย .....	4
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย .....	4
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย .....	4
บทที่ 2 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน	
2.1 บทนำ .....	6
2.2 ปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิกที่รอยต่อ p-n ของสารกึ่งตัวนำ .....	6
2.2.1 การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของวัสดุซิลิคอน .....	7
2.2.2 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ p-n .....	7
2.3 ข้อจำกัดค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน และการสูญเสียในเซลล์แสงอาทิตย์	15
2.3.1 การใช้ชั้นป้องกันการสะท้อนแสง .....	15
2.3.2 การสร้างผิวขรุขระให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ .....	17
2.3.3 คุณสมบัติของแสงแบบ Lambertian .....	19
2.4 ผิวขรุขระทรงเรขาคณิตเพื่อการกักแสง .....	21
2.4.1 ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายใน .....	24
บทที่ 3 กระบวนการทางเคมีเพื่อสกัดผิวทรงพีระมิดของผลึกเดี่ยวซิลิคอน	
3.1 บทนำ .....	26
3.2 รูปแบบการสกัดผิวซิลิคอนด้วยสารละลาย .....	26

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1 ผลกระทบของการสกัดในลักษณะ Anisotropic .....	27
3.2.2 ส่วนผสมอัลคาไลน์ (Alkaline solutions) .....	28
3.3 Anisotropic Etching ด้วยสารละลาย KOH .....	29
3.3.1 กลไกการกัดผิวแบบ Anisotropic .....	31
3.4 ขั้นตอนและวิธีการกัดผิวพีระมิตบนแผ่น Si (100) ด้วยสารละลาย KOH และ IPA	32
<b>บทที่ 4</b> หน้ากากกริดในกระบวนการกัดผิวทรงพีระมิตของผลึกเดี่ยวซิลิคอน	
4.1 บทนำ .....	41
4.2 การใช้สารละลาย KOH ที่ไม่มี IPA .....	41
4.3 การออกแบบหน้ากากกริดและชนิดของวัสดุที่ใช้งาน .....	43
4.3.1 วัสดุของหน้ากากกริด .....	43
4.3.2 การใช้หน้ากาก PTFE ในกระบวนการกัดผิว Si (100) .....	46
4.4 ผลการทดลองกัดผิวด้วยหน้ากากกริดในสารละลาย KOH .....	48
<b>บทที่ 5</b> สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ .....	
5.1 บทนำ .....	52
5.2 สรุปผลการวิจัย .....	52
5.3 ข้อเสนอแนะ .....	53
<b>บรรณานุกรม</b> .....	54
<b>ภาคผนวก</b>	
ก Air Mass 1.5 Global Spectrum .....	56

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 ผลการสะท้อนแสงภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิในกระบวนการผลิต ที่เวลา การสกัด 40 นาที .....	36
ตารางที่ 3.2 ผลการสะท้อนแสงภายใต้เงื่อนไขของเวลาการสกัดในกระบวนการผลิต ที่อุณหภูมิ 80°C .....	38
ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขของการผลิตหน้ากากกริดด้วยวัสดุ PTFE .....	47
ตารางที่ 4.2 ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวในเงื่อนไขการใช้หน้ากากกริด PTFE ในขนาด ต่าง ๆ ในกระบวนการสกัดทางเคมี .....	49





## สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
รูปที่ 1.1	บริเวณที่เกิดการสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ .....	2
รูปที่ 2.1	กลไกการเปลี่ยนแปลงสถานะแบบไม่ตรง (Indirect band gap) ของอิลีคตรอน	7
รูปที่ 2.2	การผลิตพาหะและโฟโตโวลเทจ ( $V_{oc}$ ) ของรอยต่อ p-n .....	8
รูปที่ 2.3	การกระจายตัวของปริมาณพาหะในสภาวะมีพลังงานแสงมากระตุ้น .....	8
รูปที่ 2.4	(ก) คุณลักษณะ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ p-n ภายใต้สภาวะมืดและ สภาวะแสงโฟตอนตกกระทบบ (ข) วงจรสมมูลทางไฟฟ้าอุดมคติของเซลล์แสง อาทิตย์เมื่อมีแสงตกกระทบบ .....	10
รูปที่ 2.5	วงจรสมมูลทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกอบด้วยความต้านทานไฟฟ้าแฝง	11
รูปที่ 2.6	ผลของ $R_s$ ที่มีต่อคุณลักษณะ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ .....	12
รูปที่ 2.7	ผลของ $R_{sh}$ ที่มีต่อคุณลักษณะ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์ .....	12
รูปที่ 2.8	ลักษณะของกำลังไฟฟ้าที่มีผลต่อค่าฟิลแฟคเตอร์ .....	13
รูปที่ 2.9	โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ p-n ในสภาวะมืด .....	14
รูปที่ 2.10	โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ p-n ในสภาวะสว่าง .....	14
รูปที่ 2.11	บริเวณที่เกิดการสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ .....	16
รูปที่ 2.12	การใช้ชั้นไดอิเล็กทริกสำหรับลดผลของการสะท้อนกลับของแสงที่ผิว .....	16
รูปที่ 2.13	ความสัมพันธ์ของตัวกลางบนซิลิคอนกับค่าการสะท้อนแสงกลับของซิลิคอนใน ช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ .....	17
รูปที่ 2.14	(ก) รูปทรงพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมที่ก่อตัวบนผิวซิลิคอน (ข) ถ่ายภาพด้วยกล้อง กำลังขยายสูงด้วยวิธีการสแกนจากลำอิลีคตรอนของผิวซิลิคอนขรุขระ .....	18
รูปที่ 2.15	ทิศทางการสะท้อนแสงเมื่อแสงตกกระทบบผิวเรียบกับผิวขรุขระ .....	18
รูปที่ 2.16	(ก) การสะท้อนแสงจากผิวด้านหลังของเซลล์ (ข) การสะท้อนของแสงแบบ ทิศทางไม่แน่นอน .....	19
รูปที่ 2.17	รูปแบบของการตกแสงภายในเซลล์ (ก) แสงเดินทางภายในแบบไม่มีทิศทางที่ แน่นอนอน (ข) รูปแบบของแสงที่เดินทางตกกระทบบผิวด้านหลังโครงสร้างเรขาคณิต	19
รูปที่ 2.18	ลักษณะของทางเดินแสงที่เกิดขึ้นในเซลล์ (ก) กรณีที่ไม่เกิดการตกแสง ( $Z = 1$ ) (ข) กรณีที่มีตัวสะท้อนกลับที่ผิวด้านหลัง ( $Z = 2$ ) (ค) กรณีที่มีตัวสะท้อนกลับที่ ผิวด้านหลัง และที่ด้านบนของผิวมีลักษณะขรุขระ ( $Z = 3 - 6$ ) (ง) กรณีที่ผิวตัว สะท้อนกลับที่ด้านหลังมีลักษณะขรุขระ ( $Z = 10 - 25$ ) .....	20

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
รูปที่ 2.19	รูปแบบต่าง ๆ ของผิวขรุขระของเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อการดักแสง .....	22
รูปที่ 2.20	ความสัมพันธ์ของค่าเปอร์เซ็นต์ของแสงในส่วนที่ถูกดักในเซลล์และจำนวนครั้งที่ผ่านเข้าเซลล์ โดยพิจารณาเซลล์ที่ผิวด้านบนที่มีรูปทรงต่าง ๆ กัน .....	22
รูปที่ 2.21	รูปทรงที่ผิวในแบบของ Tiler .....	23
รูปที่ 2.22	ความสัมพันธ์ของค่ากระแสลัดวงจรและความหนาของเซลล์ .....	23
รูปที่ 3.1	ลักษณะของรูปแบบการสกัดผิวซิลิคอน .....	27
รูปที่ 3.2	เส้นรอบนอกของการสกัดสำหรับซิลิคอนระนาบ (001) .....	28
รูปที่ 3.3	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสกัดและความเข้มข้น (molarity, M) ของสารละลาย KOH สำหรับแผ่นฐาน Si (100) ภายใต้อุณหภูมิการสกัด 23 °C .....	29
รูปที่ 3.4	อัตราการสกัดของระนาบต่าง ๆ ของผลึกเดี่ยว Si ด้วยในสารละลาย KOH ผสมด้วย IPA ที่อุณหภูมิ 80 °C .....	30
รูปที่ 3.5	ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอนด้วยวิธี Radio Corporation of America (RCA) .....	33
รูปที่ 3.6	ขั้นตอน และกระบวนการสกัดด้วยสารละลาย KOH ที่เติม IPA .....	34
รูปที่ 3.7	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย X1000 ของลักษณะผิวทรงพีระมิดด้านบน เวลาสำหรับกระบวนการสกัด 40 นาที (ก) K-01 90 °C (ข) K-02 80 °C (ค) K-03 70 °C (ง) K-04 60 °C .....	35
รูปที่ 3.8	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงที่วัดได้ และความยาวคลื่นแสงของ Si ที่มีกระบวนการสกัดภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิ โดยใช้เวลาคงที่ 40 นาที .....	36
รูปที่ 3.9	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย X1000 ของลักษณะผิวทรงพีระมิดด้านบน อุณหภูมิในกระบวนการสกัด 80 °C (ก) A-01 20 นาที (ข) A-02 30 นาที (ค) A-03 50 นาที (ง) A-04 60 นาที .....	37
รูปที่ 3.10	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิว Si และความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบภายใต้เงื่อนไขของเวลาการสกัด ที่อุณหภูมิ 80 °C .....	38
รูปที่ 3.11	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสะท้อนแสงที่ผิว Si ในช่วงความยาวคลื่น 300 – 1100 nm ภายใต้เงื่อนไขการผลิตที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ .....	39

## สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
รูปที่ 3.12	กราฟเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวผลึกเดี่ยวซิลิคอนที่ใช้สารละลายอะคาร์โบลีน KOH, TMEH และ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ที่ผสม IPA .....	40
รูปที่ 4.1	ภาพถ่าย SEM ของผิวผลึกเดี่ยว Si (100) ที่ผ่านการสกัดแบบ Anisotropic ด้วยสารละลาย KOH ที่ไม่เติม IPA ที่อุณหภูมิของสารละลาย 80 °C 40 นาทีที่ใช้สารละลาย KOH ที่ไม่เติม IPA .....	41
รูปที่ 4.2	กราฟเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวผลึกเดี่ยวซิลิคอนที่ไม่ผ่านการสกัดผิว และซิลิคอนที่ผ่านการสกัดด้วยสารละลาย KOH ที่มี IPA และปราศจากการเติม IPA .....	42
รูปที่ 4.3	ลักษณะการใช้งานของแผ่นหน้ากากกริดในการลดการเกาะของฟอง H <sub>2</sub> ที่ผิวซิลิคอน .....	43
รูปที่ 4.4	หน้ากากกริดที่ผลิตด้วยวัสดุ (ก) ซิลิโคน (ข) PDMS และ (ค) PTFE .....	44
รูปที่ 4.5	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 3000 เท่า ของผิวซิลิคอนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุซิลิโคน .....	45
รูปที่ 4.6	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 1000 เท่า ของผิวซิลิคอนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุ PDMS .....	45
รูปที่ 4.7	ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 1000 เท่า ของผิวซิลิคอนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุ PTFE .....	46
รูปที่ 4.8	ผาหน้ากากกริด PTFE ในเงื่อนไขช่องเปิดและระยะห่างช่องเปิดต่าง ๆ .....	47
รูปที่ 4.9	ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิว Si (100) หลังการสกัดผิวที่ใช้หน้ากากกริดและสารละลาย KOH .....	48
รูปที่ 4.10	ภาพถ่าย SEM ของแผ่น Si (100) ที่ผ่านการสกัดผิวในสารละลาย KOH กับการใช้ (ก) ไม่ใช้หน้ากากกริด PTFE และใช้หน้ากากกริดที่มี (ข) S = 2 mm , O = 2 mm (ค) S = 1 mm, O = 0.5 mm (ง) S = 0.5 mm, O = 1 mm .....	50
รูปที่ 4.11	การเปรียบเทียบการประมาณค่าใช้จ่ายของการสกัดผิวขรุขระ Si (100) ระหว่างกระบวนการสกัดผิวในอุตสาหกรรมทั่วไปที่ใช้สารละลาย 3%KOH และ IPA กับการใช้หน้ากากกริด PTFE .....	51

# บทที่ 1

## บทนำ

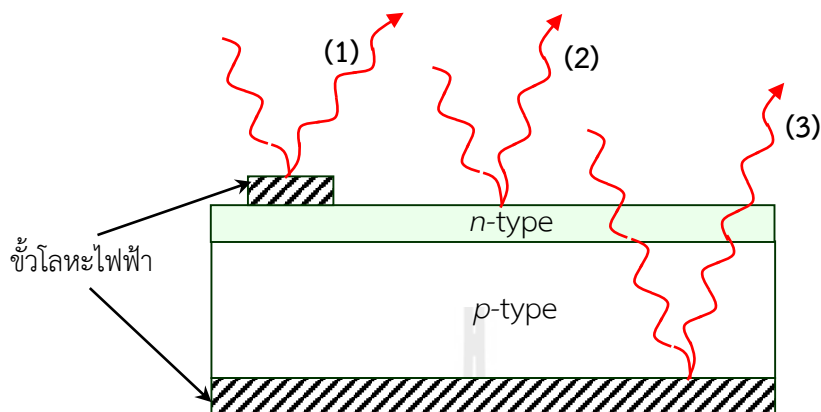
### 1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา

เซลล์แสงอาทิตย์เป็นสิ่งประดิษฐ์อิเล็กทรอนิกส์รอยต่อ p-n ชนิดหนึ่งที่สามารถแปลงพลังงานโฟตอนในแสงแดดให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยอาศัยกลไกการพาหะอิเล็กตรอนและโฮลที่ผลิตได้จากพลังงานโฟตอนนั้นจนเกิดเป็นกระแสไฟฟ้าไหลไปยังขั้วไฟฟ้าลบและบวก ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันผลของการเกิดพาหะอิสระทำให้เกิดประจุไฟฟ้าบวกและลบขึ้น และไปสะสมที่รอยต่อ p-n ดังนั้นเมื่อต่อโหลดทางไฟฟ้า เซลล์แสงอาทิตย์จะจ่ายกำลังไฟฟ้าไปยังโหลดนั้นได้ วัสดุที่ใช้ผลิตเซลล์แสงอาทิตย์นั้น ส่วนใหญ่ผลิตจากวัสดุสารกึ่งตัวนำซิลิคอน เนื่องจากความได้เปรียบในด้านคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่มีเสถียรภาพสูง และมีปริมาณมากบนผิวโลก มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อมีการนำไปใช้งาน วัสดุซิลิคอนนี้ยังสามารถได้ไปด้วยสารเจือชนิดพี หรือเอ็นได้ง่ายด้วยวิธีการแพร่ด้วยความร้อน อีกทั้งราคาต้นทุนการผลิตในอนาคตมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการผลิตจะอยู่บนพื้นฐานหลักของเทคโนโลยีฟิล์มบาง ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการศึกษาค้นคว้าวิจัยอย่างต่อเนื่องเพื่อให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์สูงขึ้นให้มีค่าเข้าใกล้กับทางทฤษฎีที่มีค่ากว่า 30% อย่างไรก็ตามในการผลิตระดับอุตสาหกรรม ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกซิลิคอนมีค่าอยู่ประมาณ 17% ซึ่งยังขึ้นอยู่กับปัจจัยด้านคุณภาพของวัสดุซิลิคอนเป็นสำคัญ ด้วยเหตุผลนี้ปัจจัยเหล่านี้จึงเป็นส่วนสำคัญสำหรับต้นทุนของวัสดุ ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์ยังมีราคาสูง

นอกจากการพิจารณาปัจจัยของต้นทุนของซิลิคอนที่เป็นวัสดุตั้งต้น และการปรับปรุงค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์แล้ว การศึกษาอย่างเข้าใจถึงข้อจำกัดประสิทธิภาพการแปลงพลังงานนั้นย่อมมีความจำเป็นอย่างยิ่งต่อการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ อาทิเช่น เซลล์จากวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่ง ๆ จะมีค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรได้ไม่เกินค่าสูงสุดค่าหนึ่งของมันซึ่งเกี่ยวข้องกับพลังงานช่องว่างของวัสดุนั้น อีกทั้งโฟตอนพลิก หรือพลังงานโฟตอนจากแสงแดดที่ตกลงมายังผิวเซลล์แสงอาทิตย์นั้นก็ยังมีค่าจำกัดในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ อีกทั้งยังรวมถึงข้อจำกัดพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์อีกค่าหนึ่งคือ  $V_{oc}$  ซึ่งเกี่ยวข้องกับคุณภาพของรอยต่อ p-n โดยที่  $V_{oc}$  นั้นมีความสัมพันธ์โดยตรงกับกระแสอิ่มตัว  $I_0$  ซึ่งกระแสอิ่มตัวนี้ควรต้องมีค่าน้อย ๆ ส่วนปัจจัยของอุณหภูมิที่สูงขึ้นยังทำให้ค่า  $V_{oc}$  มีค่าลดลงเล็กน้อย ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือการสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์ ทำให้อัตราการเกิดพาหะอิเล็กตรอน-โฮลลดลงส่งผลต่อค่า  $I_{sc}$  ให้มีค่าลดลง และนำไปสู่การลดลงของประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ในที่สุด

กระบวนการต่าง ๆ ที่เกิดการสูญเสียทางแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ แสดงในรูปที่ 1.1 ประกอบด้วย 1) การบังแสงจากส่วนของขั้วไฟฟ้าโลหะที่อยู่ด้านหน้า 2) การสะท้อนแสงออกจากผิวเซลล์ด้านบน 3) การสะท้อนกลับของแสงที่ผิวโลหะด้านหลังและสะท้อนกลับออกไป อย่างไรก็ตามก็ยังมีหลายทางที่สามารถลดการสูญเสียทางแสงเหล่านี้ได้เช่น

1. สร้างลายโลหะด้านหน้าให้มีพื้นที่ลดลง แต่ผลนี้ทำให้เกิดความต้านทานอนุกรมแฝงเพิ่มค่าขึ้น
2. การเคลือบชั้นป้องกันการสะท้อนแสง (Antireflection coating: ARC) ที่ผิวหน้าเซลล์ซึ่งเป็นวัสดุฟิล์มบางไดอิเล็กทริก โดยมีความหนาที่สอดคล้องกับค่าหนึ่งในสี่ของความยาวคลื่นที่เรียกว่า a quarter wavelength ARC



รูปที่ 1.1 บริเวณที่เกิดการสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

3. สร้างชั้นสะท้อนแสงที่ผิวด้านหลัง เพื่อป้องกันแสงที่ผ่านเข้าเซลล์แล้วหักเหออกไป และยอมให้แสงสะท้อนกลับเข้าเนื้อเซลล์ ให้เซลล์ดูดกลืนแสงอีกครั้ง
4. สร้างผิวหน้าซิลิคอนให้มีโครงสร้างขรุขระ (texturing surface) เพื่อลดการสะท้อนกลับของแสงที่ผิว อีกทั้งยังสามารถเพิ่มโอกาสให้เกิดทางเดินของแสงมากขึ้น (multiple pathlength)

ในปัจจุบันการเพิ่มประสิทธิภาพการดักแสง (light-trapping) ให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธีการสร้างผิวขรุขระแก่แผ่นซิลิคอนเป็นสิ่งที่จำเป็นมากเพื่อให้เซลล์แสงอาทิตย์สามารถดูดกลืนแสงได้มากขึ้น ดังนั้นแสงต้องมีโอกาสเดินทางภายในเซลล์ให้มากที่สุดหมายถึงมีทางเดินของแสงเพิ่มมากขึ้น (pathlength enhancement) หรืออาจเรียกว่าการกักดักแสง

ผู้วิจัยได้นำเสนอผลการวิจัยปี 2552 ต่อการประชุมวิชาการประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 6 ปี 2553 ในหัวข้อการสะท้อนแสงกลับของผิวซิลิคอนทรงพีระมิด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสูตรของสารละลายทางเคมีภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิ และเวลามีผลอย่างมากต่อค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง และประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายในของเซลล์แสงอาทิตย์ ผลของการสร้างทางเดินของแสงเพิ่มขึ้นจากการสกัดผิวซิลิคอนในแบบผิวทรงพีระมิดขนาดต่าง ๆ กันเปรียบเทียบกับผิวเรียบนั้นพบว่าเซลล์ที่ทำการสกัดผิวทรงพีระมิดนั้นให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานสูงกว่าถึง 4.66% ด้วยวิธีการหาแบบจำลอง PC1D ภายใต้ความเข้มแสง AM 1.5g แม้กระนั้นผู้วิจัยได้พบว่า การสกัดผิวด้วยกระบวนการทางเคมีด้วยสารละลายอัลคาไลน์เพื่อให้ได้ผิวซิลิคอนมีความกระจายตัวของรูปทรงพีระมิดที่ดี สม่ำเสมอกันทั่วแผ่น ไม่เกิดคราบสีขาวตกค้าง เราไม่เพียงแต่ใช้ส่วนผสมของสารอะคาไลต์ในสูตรที่เหมาะสมเท่านั้น แต่การเติมสาร IPA (isopropanol alcohol) เราพบว่า มีผลต่อคุณภาพการสกัดผิวมากที่สุด เนื่องจาก

อัตราส่วนของสารละลายนี้ใช้สาร IPA เป็นปริมาณที่มากกว่าเพื่อเป็นสาร surfactant ให้แก่ผิวซิลิคอน และสาร IPA เป็นสารระเหยง่ายมีจุดเดือดที่อุณหภูมิประมาณ  $80^{\circ}\text{C}$  ทำให้อัตราส่วนเกิดความผิดพลาดอยู่ตลอดเวลา และจำเป็นต้องเติมทดแทนเสมอซึ่งเป็นปริมาณที่ไม่รู้แน่นอนส่วนผลทำให้อัตราการสกัดเปลี่ยนแปลงได้ง่าย สาร IPA นั้นมีความสำคัญต่อการสกัดผิวให้เกิดเป็นฟิระมิตสมำเสมอทั่วแผ่นเพราะทำหน้าที่ควบคุมการเกิดฟองไฮโดรเจนเล็ก ๆ ที่เกิดขึ้นในกลไกการสกัดด้วยสารเคมีให้หลุดออกจากผิวซิลิคอน โดยฟองนี้ถ้าปกคลุมที่ผิวซิลิคอนแล้วจะเสมือนหน้ากากป้องกันการสกัดของสารละลาย ทำให้กลไกการสกัดแบบ anisotropic เป็นไปอย่างไม่ต่อเนื่อง จากปัญหาดังกล่าวได้มีงานวิจัยล่าสุดในช่วง 1 ปีนี้ได้พยายามหาส่วนผสมของสารละลายใหม่ที่ไม่จำเป็นต้องใช้สาร IPA แต่ส่วนผสมยังใช้สารละลายที่มีราคาแพง

ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะสร้างชุดหน้ากากแบบช่องกริดมาเป็นอุปกรณ์ร่วมในกระบวนการสกัดผิวเพื่อกำจัดหรือควบคุมฟองไฮโดรเจนที่ปกคลุมผิวซิลิคอน ขณะเกิดปฏิกิริยาสกัดซิลิคอน ทำให้ฟองหลุดหรือแตกออกไปได้เร็ว ภายใต้การใช้สารละลายอัลคาไลน์พื้นฐานทั่วไปที่ใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรมการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ สำหรับอุปกรณ์นี้ผู้วิจัยมุ่งเน้นเลือกวัสดุที่มีคุณสมบัติไม่ให้น้ำเกาะผิว หรือเรียกว่า hydrophobic surface มีโครงสร้างแบบช่องกริดเล็ก ๆ ให้สัมพันธ์กับขนาดฟองไฮโดรเจนประมาณ 1-3 mm วางบนแผ่นซิลิคอน โดยมีระยะห่างระหว่างช่องกริดกับแผ่นซิลิคอนประมาณ 1 mm ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาในระดับเบื้องต้นโดยเลือกวัสดุที่มี surface energies ต่ำมา 2 ชนิดคือ 1) PDMS (Polydimethylsiloxane) 2) PTFE (Polytetrafluoro-ethylene) ผลการวิจัยเบื้องต้นพบว่าหน้ากากช่องกริดที่สร้างจากวัสดุ PTFE ให้ผลที่ดีที่สุดคือโครงสร้างที่ผิวซิลิคอนหลังจากการสกัดพบผิวฟิระมิตใหญ่สมำเสมอทั่วแผ่นซิลิคอนขนาด  $4\text{ cm}^2$  ซึ่งผลนี้ได้จากการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) [T. Fangsuwannarak, 2010]

สำหรับโครงการวิจัยนี้จะมุ่งเน้นถึงการศึกษาหาเงื่อนไขของขนาดช่องกริด และค่าระยะห่างระหว่างหน้ากากกริด และแผ่นซิลิคอนที่เหมาะสม โดยการออกแบบและสร้างช่องกริดจะใช้วัสดุ PTFE เพื่อเป็นหน้ากากสำหรับควบคุมการเกิดฟองไฮโดรเจนซึ่งเป็นบทบาทที่สำคัญในกลไกการสกัดด้วยสารละลายอัลคาไลน์ หน้ากาก PTFE ที่สร้างขึ้นมีความคงทนต่อกระบวนการทางเคมีโดยมีเป้าหมายสำคัญคือต้องการลดหรือไม่เติมสาร IPA ในกระบวนการสกัดเพื่อได้ผิวซิลิคอนที่มีคุณสมบัติการกักแสงที่ดีที่สุดสำหรับการปรับปรุงประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 วิจัยและพัฒนาปรับปรุงเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนด้วยเทคนิคที่มีต้นทุนการผลิตต่ำ เพื่อเพิ่มความเข้มแข็งด้านการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนในประเทศ

1.2.2 ลดต้นทุนการเตรียมผิวเซลล์แสงอาทิตย์โดยวิธีการสกัดทางเคมีด้วยสารละลายอัลคาไลน์ โดยไม่เติมสาร IPA

### 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 ศึกษากลไกการสกัดแบบ anisotropic ที่ผิวของผลึกเดี่ยวซิลิคอนที่มีการควบคุมฟองไฮโดรเจนด้วยการใช้หน้ากากช่องกริดด้วยวัสดุเทปลอน

1.3.2 ศึกษาการสกัดผิวโครงสร้างพีระมิดของผิวซิลิคอนภายใต้เงื่อนไขการใช้หน้ากากช่องกริดที่มีขนาด และ ระยะห่างต่าง ๆ กันเพื่อให้คุณสมบัติทางแสงเหมาะสมที่สุดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์

1.3.3 ทดสอบสมบัติทางแสง และโครงสร้างของผิวซิลิคอนที่ผ่านการสกัดในเงื่อนไขต่าง ๆ

### 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

#### 1.4.1 การค้นคว้าและศึกษา

- ศึกษาความรู้ที่เกี่ยวข้องและเป็นประโยชน์ต่อการดำเนินโครงการจากหนังสือ วารสารวิชาการ สิทธิบัตร และเอกสารต่างๆที่เกี่ยวข้อง (Literature Survey)
- ศึกษาแบบแผนกลไกทางเคมีของการเกิดฟองไฮโดรเจนในระหว่างกระบวนการสกัด
- ศึกษาการออกแบบและการผลิตกล่องหน้ากากช่องกริดด้วย PTFE ให้เหมาะสมกับอ่างสารละลายที่ทำจาก PTFE และให้เหมาะสมกับการบรรจุแผ่นซิลิคอน

#### 1.4.2 สร้าง และทำการทดลอง

- นำกระบอก PTFE และนำมากลึง และเจาะตามแบบที่ออกแบบไว้ให้มีขนาดเปิดเล็ก ขนาดต่าง ๆ กันเพื่อเป็นกล่อง PTFE สำหรับบรรจุแผ่นซิลิคอน
- ทำการทดสอบสกัดผิวซิลิคอนที่ใส่ในกล่อง PTFE ที่สร้างขึ้นโดยใช้กระบวนการสกัดทางเคมีด้วยสารละลาย 2 สูตรคือ KOH และ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ที่ไม่เติม IPA
- ตรวจสอบความสม่ำเสมอทั่วแผ่นของผิวด้านซิลิคอนที่เกิดขึ้นด้วยตาเปล่า

#### 1.4.3 วัดผล และวิเคราะห์

- ตรวจสอบทางโครงสร้างผิวในระดับไมครอนด้วยกล้องกำลังขยายสูง SEM
- วัดคุณสมบัติการสะท้อนแสงที่ผิวในโหมด Hemisphere ในย่านแสง Visible

#### 1.4.4 สรุปผลการทดลอง

- สรุปและรวบรวมเขียนรายงาน

### 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1.5.1 ได้องค์ความรู้ในการผลิตผิวพีระมิดเพื่อกักแสงให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ด้วยวิธีใหม่จากการใช้วัสดุ PTFE เป็นหน้ากากแบบ hydrophobic ทำให้เกิดกลไกการสกัดผิวหน้าให้มีประสิทธิภาพ แทนการใช้สารละลาย IPA

1.5.2 ได้อนุสิทธิบัตรการประดิษฐ์

ทิพย์วรรณ ฟังสุวรรณรักษ์ และคณะ อนุสิทธิบัตรการประดิษฐ์ “การใช้วัสดุเทฟลอนสำหรับ เซลล์แสงอาทิตย์โดยไม่ใช้สารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์” เลขที่อนุสิทธิบัตร 6976 ปี พ.ศ. 2555





## บทที่ 2

### เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดผลึกเดี่ยวซิลิคอน

#### 2.1 บทนำ

ในบทนี้ได้กล่าวถึงคุณลักษณะทางไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้างรอยต่อ  $p-n$  ของสารกึ่งตัวนำ ที่สถานะมีแสงตกกระทบบนนั้นมีกลไกการฉีดของพาหะอิเล็กตรอนและโฮล ในขณะที่เกิดการสะสมประจุไฟฟ้าที่บริเวณรอยต่อ ทำให้เกิดการผลิตกระแสไฟฟ้าและมีแรงดันไฟฟ้าคงที่ที่รอยต่อ ซึ่งเป็นปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก ในตอนท้ายจะกล่าวถึงหลักการเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน ด้วยวิธีการดักจับแสงที่ผิวเซลล์ ด้วยโครงสร้างผิวขรุขระแบบไร้รูปแบบและแบบทรงเรขาคณิตเพื่อเพิ่มพื้นที่การรับแสงหรือดักแสงมากขึ้น

#### 2.2 ปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิกที่รอยต่อ $p-n$ ของสารกึ่งตัวนำ

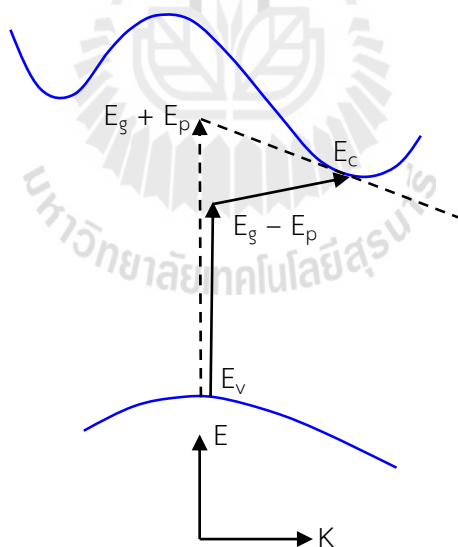
วัสดุสารกึ่งตัวนำมีสมบัติทางไฟฟ้าที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในแบบ Negative temperature coefficient โดยที่ค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่วนสมบัติทางแสงซึ่งโฟตอนจัดเป็นพลังงานเชิงควอนตัมอย่างหนึ่งที่เป็นพลังงานกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำที่มีการเกาะเกี่ยวพันธะแบบโควาเลนต์ จากระดับพลังงานต่ำที่แถบวาเลนซ์ไปสู่พลังงานคอนดักชันเกิดการดูดกลืนโฟตอน (Energy absorption) ในวัสดุสารกึ่งตัวนำและเรียกกระบวนการนี้ว่าการผลิตพาหะ (Generation process) เมื่อเกิดความไม่สมดุลเชิงความร้อน อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นนั้นจะกลับสู่สถานะพลังงานต่ำเกิดการคายพลังงาน (Energy emission) เรียกว่ากระบวนการรวมตัวใหม่ของพาหะ (Recombination process)

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสารกึ่งตัวนำมีโครงสร้างเป็นรอยต่อ  $p-n$  ที่ระยะสั้นไม่เกิน 1 ไมโครเมตรจากผิวเซลล์เนื่องจากพาหะที่ผลิตได้นั้นอยู่ในขอบเขตของระยะการแพร่ (Diffusion length) ของรอยต่อ  $p-n$  เมื่อมีแสงตกกระทบบนผิวเซลล์จะเกิดกระบวนการผลิตพาหะเป็นหลัก และผลิตเป็นพาหะส่วนเกิน (Excess of free carriers) ขึ้น และรวบรวมไปที่ขั้วไฟฟ้า โดยที่พาหะอิเล็กตรอนและโฮลเคลื่อนที่ไปยังอิเล็กโทรดขั้วไฟฟ้าลบและบวก ตามลำดับ ก่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลเมื่อมีโหลดต่อกับเซลล์แสงอาทิตย์ ขณะเดียวกันประจุไฟฟ้าบวกและลบ (Space charge) ที่มีค่าจำกัดค่าหนึ่งควบคุมได้ตามปริมาณสารเจือที่เติมในสารกึ่งตัวนำชนิด  $n$  และ  $p$  ซึ่งสนามไฟฟ้าภายในที่เกิดขึ้นนี้มีผลต่อความต่างศักย์เปิดวงจร ( $V_{oc}$ ) ที่รอยต่อปรากฏการณ์ที่แสงตกกระทบบนเซลล์แสงอาทิตย์เรียกว่าโฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic effect)

### 2.2.1 การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของวัสดุซิลิคอน

สมบัติทางแสงของสารกึ่งตัวนำนั้นมีความเกี่ยวข้องกับค่าช่องว่างพลังงานทางแสง (Optical energy band gap,  $E_g$ ) คือค่าผลต่างของระดับสูงสุดในแถบพลังงานวาเลนซ์ ( $E_v$ ) กับระดับต่ำสุดของแถบพลังงานคอนดักชัน ( $E_c$ ) ซึ่ง  $E_g$  เป็นค่าจำเพาะของวัสดุสารกึ่งตัวนำนั้น จากหลักการที่แสงมีพลังงานโฟตอนมากกว่าค่า  $E_g$  ของสารกึ่งตัวนำทำให้วัสดุนี้สามารถดูดกลืนแสงและเกิดการผลิตเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล ซึ่งจะเคลื่อนที่ในเนื้อวัสดุ ในกรณีวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดซิลิคอนซึ่งเป็นมีสมบัติทางแสงแบบไม่ตรง (Indirect band gap) กลไกการดูดกลืนหรือคายพลังงานจึงเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงทั้งพลังงานและโมเมนตัม แต่เนื่องจากโฟตอนไม่สามารถเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมได้ จึงจำเป็นต้องอาศัยพลังงานโฟตอน (Phonon energy,  $E_p$ ) เพื่อช่วยในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนระหว่างแถบพลังงานวาเลนซ์และคอนดักชันของซิลิคอน แสดงกลไกดังกล่าวในรูปที่ 2.1  $E_p$  เป็นพลังงานควอนตัมชนิดหนึ่งอยู่ในรูปของการสั่นของโครงผลึกมีลักษณะ 2 แบบคือการสั่นในแนวยาว (Longitudinal-acoustic phonon) และแนวขวาง (Transverse-acoustic photon) สมการที่ (2.1) แสดงพลังงานที่ปล่อยและดูดกลืนแสง

$$\begin{aligned} h\nu_{emit} &= E_c - E_v + E_p \\ h\nu_{absorb} &= E_c - E_v - E_p \end{aligned} \quad (2.1)$$

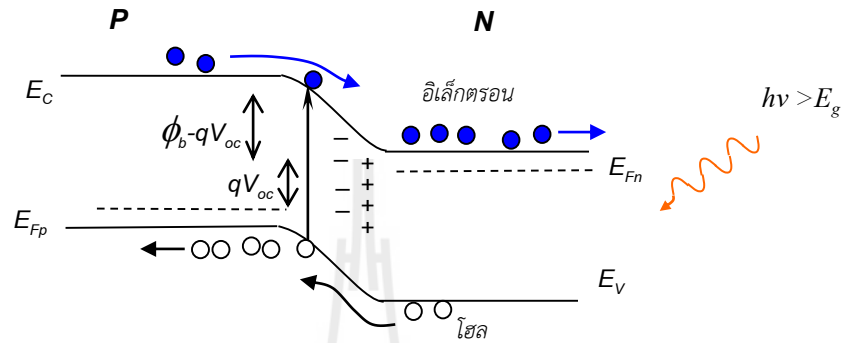


รูปที่ 2.1 กลไกการเปลี่ยนแปลงสถานะแบบไม่ตรง (Indirect band gap) ของอิเล็กตรอน

### 2.2.2 คุณสมบัติทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ $p-n$

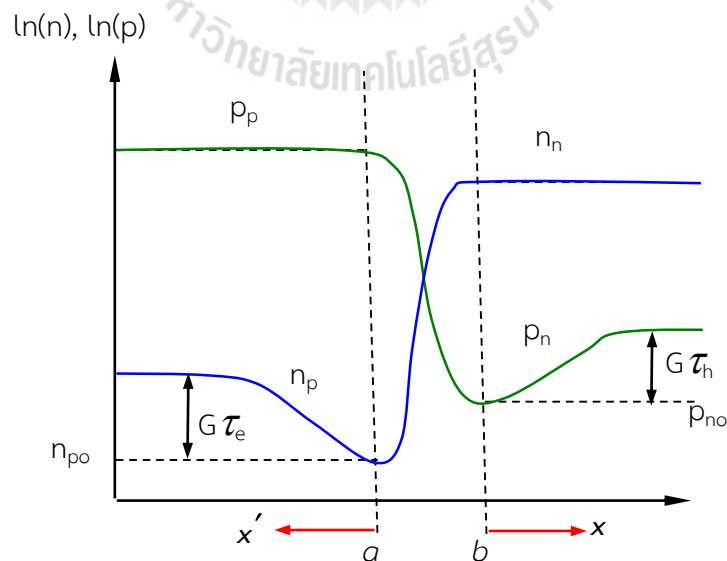
เมื่อแสงตกกระทบสารกึ่งตัวนำรอยต่อ  $p-n$  ซึ่งมีค่าพลังงานโฟตอนมากกว่า  $E_g$  ของวัสดุแล้ว การดูดกลืนของโฟตอนในวัสดุชนิด  $n$  และ  $p$  ทำให้เกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล สนามศักย์ไฟฟ้าภายใน (Built-in

field) จะผลักให้พาหะเคลื่อนที่ไปยังฝั่งตรงข้าม โดยอิเล็กตรอนทั้งหมดจะเดินทางไปยังด้าน n ส่วนโฮลเดินทางไปยังด้าน p แสดงแถบพลังงานในรูปที่ 2.2 สนามไฟฟ้าภายในที่เกิดขึ้นที่รอยต่อเกิดขึ้นจากพาหะที่ผลิตด้วยแสงสามารถข้ามกำแพงศักย์  $\phi_b - qV_{oc}$  และพาหะชนิดไปยังด้านตรงข้ามได้ การแยกประจุไฟฟ้าที่รอยต่อเกิดเป็นศักย์ไฟฟ้าหรือแรงดันไฟฟ้าที่รอยต่อเหมือนแบตเตอรี่ที่สามารถจ่ายไฟให้กับโหลด หรือเรียกว่าแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจร ( $V_{oc}$ )



รูปที่ 2.2 การผลิตพาหะและโฟโตโวลเทจ ( $V_{oc}$ ) ของรอยต่อ p-n

รูปที่ 2.3 แสดงกระจายตัวของพาหะเมื่อฉีดเข้าฝั่งตรงข้ามเกิดปริมาณพาหะเพิ่มขึ้นจากค่าอัตราการการผลิตพาหะ ( $G$ ) เมื่อแสงตกกระทบ ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ไหลที่ด้าน n เนื่องจากพาหะโฮลและด้าน p เนื่องจากพาหะอิเล็กตรอน



รูปที่ 2.3 การกระจายตัวของปริมาณพาหะในสภาวะมีพลังงานแสงมากระตุ้น

สมการที่ (2.2) และ (2.3) แสดงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าจากพาหะโฮล,  $J_h(x)$  และอิเล็กตรอน,  $J_e(x')$  ตามลำดับ

$$J_h(x) = \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} (e^{qV/kT} - 1) \cdot e^{-x/L_h} - qGL_h e^{-x/L_h} \quad (2.2)$$

$$J_e(x') = \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} (e^{qV/kT} - 1) \cdot e^{-x'/L_e} - qGL_e e^{-x'/L_e} \quad (2.3)$$

โดยที่  $L_e, L_h$  คือระยะการแพร่ของพาหะอิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ (Diffusion length of excited carriers)

$D_e, D_h$  คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของพาหะอิเล็กตรอนโฮล ตามลำดับ (Diffusion coefficient of excited carriers)

ผลรวมของกระแสไฟฟ้าจากพาหะโฮลและอิเล็กตรอนแสดงเป็นสมการที่ (2.4)

$$\begin{aligned} J_{total} &= J_e|_{x'=0} + J_h|_{x=0} \\ &= \left( \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} + \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} \right) (e^{qV/kT} - 1) - qG\tau_h e^{-x/L_h} - qG\tau_e e^{-x'/L_e} \end{aligned} \quad (2.4)$$

กรณีไม่พิจารณาผลของการรวมตัวใหม่ในบริเวณปลอดพาหะที่รอยต่อ  $p-n$  หรือ บริเวณ space charge แล้วพิจารณาแต่เพียงผลของการผลิตพาหะที่ทำให้การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าที่ไหลข้ามบริเวณปลอดพาหะนี้แสดงดังสมการที่ (2.5) โดยที่ความกว้างของบริเวณปลอดพาหะจาก  $x+x' = W$  คงที่แล้วผลของกระแสไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลงเนื่องจากผลของอัตราการผลิตพาหะ (G)

$$|\Delta J_e| = |\Delta J_h| = qGW \quad (2.5)$$

ดังนั้นกระแสไฟฟ้าสุทธิที่ผลิตจากเซลล์แสงอาทิตย์ในสมการที่ (2.4) แสดงใหม่เป็นสมการที่ (2.6) ที่ประกอบด้วยกระแสไฟฟ้า 2 ส่วนที่มีทิศทางตรงข้ามกันคือกระแสไฟฟ้าไดโอด ( $I_d$ ) แบบไปหน้าที่ผ่านมา รอยต่อ  $p-n$  และกระแสไฟฟ้าในปริมาณที่มากกว่าซึ่งผลิตได้จากแสงโฟตอน แสดงได้ดังนี้

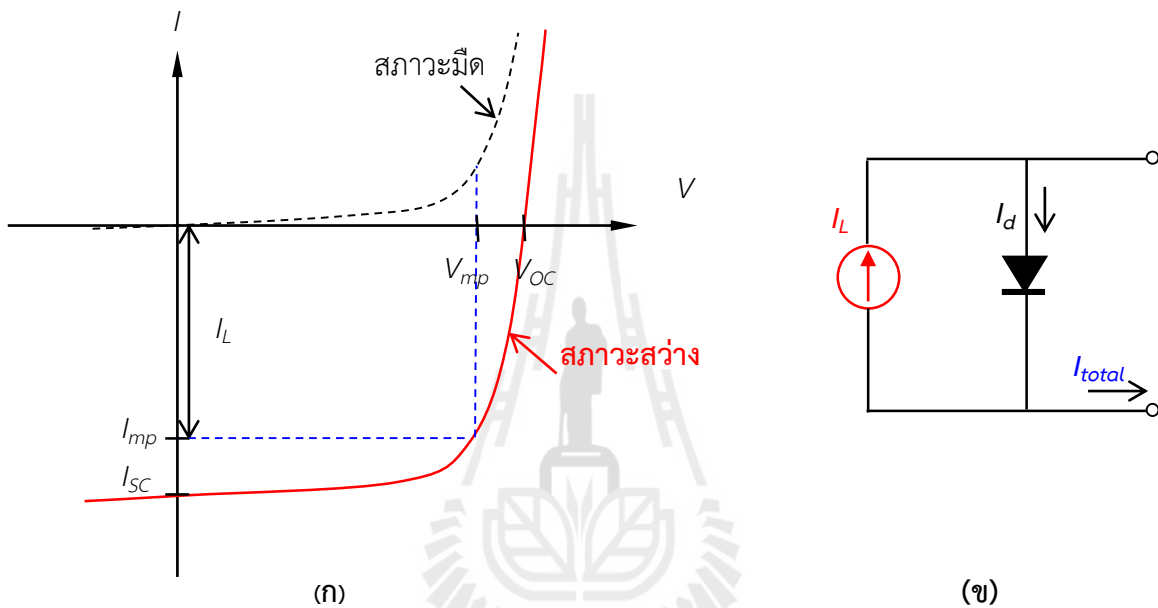
$$\begin{aligned} J_{total} &= \left( \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} + \frac{qD_e n_{p0}}{L_e} \right) (e^{qV/kT} - 1) - qG(L_e + L_h + W) \\ J_{total} &= J_d - J_L \\ I_{total} &= I_d - I_L = I_o (e^{qV/kT} - 1) - I_L \end{aligned} \quad (2.6)$$

โดยที่  $I_L$  คือกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากแสงโฟตอนตกกระทบบเซลล์

$I_o$  คือกระแสอิ่มตัวย้อนกลับ (Saturation current) หรือกระแสรั่วของไดโอด

สมการที่ (2.6) แสดงผลพฤติกรรมทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ และพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ I-V ในควอดแดนต์ที่ 4 เนื่องจากเซลล์เป็นแหล่งผลิตกำลังไฟฟ้า (Power generation) ดังรูปที่ 2.4 (ก) และแสดงเป็นวงจรสมมูลทางไฟฟ้าอุดมคติในรูปที่ 2.4 (ข) พื้นที่ของกราฟ I-V คือปริมาณกำลังไฟฟ้าสูงสุดที่เซลล์สามารถจ่ายให้กับโหลดแสดงตามสมการที่ (2.7) โดยที่ตำแหน่ง  $V_m$  และ  $I_m$  คือค่าแรงดันไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่ให้กำลังไฟฟ้าสูงสุด ตามลำดับ

$$P_m = V_m I_m \quad (2.7)$$



รูปที่ 2.4 (ก) คุณลักษณะ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ  $p-n$  ภายใต้สภาวะมืดและสภาวะแสงโฟตอนตกกระทบ (ข) วงจรสมมูลทางไฟฟ้าอุดมคติของเซลล์แสงอาทิตย์เมื่อมีแสงตกกระทบ

การหาค่าแรงดันไฟฟ้าสูงสุดจากแรงดันขณะเปิดวงจร (Open circuit voltage,  $V_{oc}$ ) เมื่อพิจารณาสมการที่ (2.6) เมื่อ  $I_{total} = 0$  พิจารณาสมการที่ (2.6) จะได้ว่า

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{I_L}{I_o} + 1 \right) \quad (2.8)$$

การหาค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดจากกระแสขณะลัดวงจร (Short circuit current,  $I_{sc}$ ) โดยที่  $V = 0$  พิจารณาสมการที่ (2.6) จะได้ว่ากระแสลัดวงจรเท่ากับกระแสไฟฟ้าโฟตอนที่ขึ้นอยู่กับความเข้มแสง

$$I_{sc} = I_L \quad (2.9)$$

กระแสโฟตอนนั้นมีค่าคงที่สำหรับเซลล์หนึ่ง ๆ ที่ค่าโฟตอนฟลักซ์ (Photon flux) ค่าหนึ่ง ความสัมพันธ์ระหว่าง  $I_L$  เท่ากับ  $I_{SC}$  แสดงในสมการที่ (2.30)

$$\text{Short circuit current } (I_{sc}) = \text{Luminated current } (I_L) = \int_0^\infty Q(E)N(E)dE \quad (2.10)$$

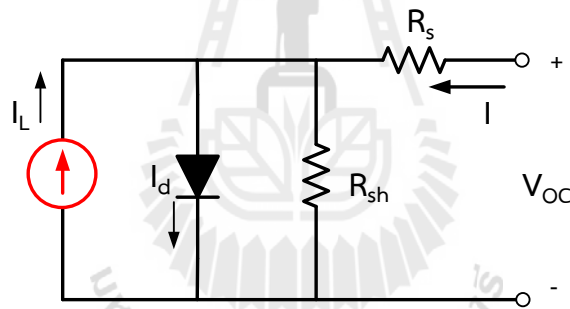
โดยที่  $Q(E)$  คือ ค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมของที่ระดับพลังงานโฟตอนค่าใด ๆ

$N(E)$  คือ ค่าจำนวนโฟตอนฟลักซ์ที่ระดับพลังงานโฟตอนค่าใด ๆ

แต่ในทางปฏิบัติเซลล์แสงอาทิตย์มีวงจรสมมูลทางไฟฟ้าดังรูปที่ 2.5 ซึ่งประกอบไปด้วยความต้านทานแฝง (Parasitic resistance) ในส่วนต่าง ๆ ประกอบด้วย

- ค่าความต้านทานอนุกรม ( $R_s$ ) เกิดจากความต้านทานไฟฟ้าในเนื้อวัสดุ และความต้านทานไฟฟ้าที่รอยสัมผัส ( $R_c$ ) ระหว่างวัสดุสารกึ่งตัวนำกับขั้วโลหะไฟฟ้า ทั้งที่เกิดด้านบนและด้านล่าง ในทางอุดมคติค่า  $R_s$  มีค่าเท่ากับ 0 ส่วนในทางปฏิบัติควรให้มีค่าน้อย ๆ

- ค่าความต้านทานขนาน ( $R_{sh}$ ) เกิดจากความต้านทานไฟฟ้าบริเวณสารกึ่งตัวนำรอยต่อ  $p-n$  ของเซลล์แสงอาทิตย์ ในทางอุดมคติค่า  $R_{sh}$  มีค่าเป็นอนันต์ ส่วนในทางปฏิบัติควรให้มีค่ามาก ๆ



รูปที่ 2.5 วงจรสมมูลทางไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ประกอบด้วยความต้านทานไฟฟ้าแฝง

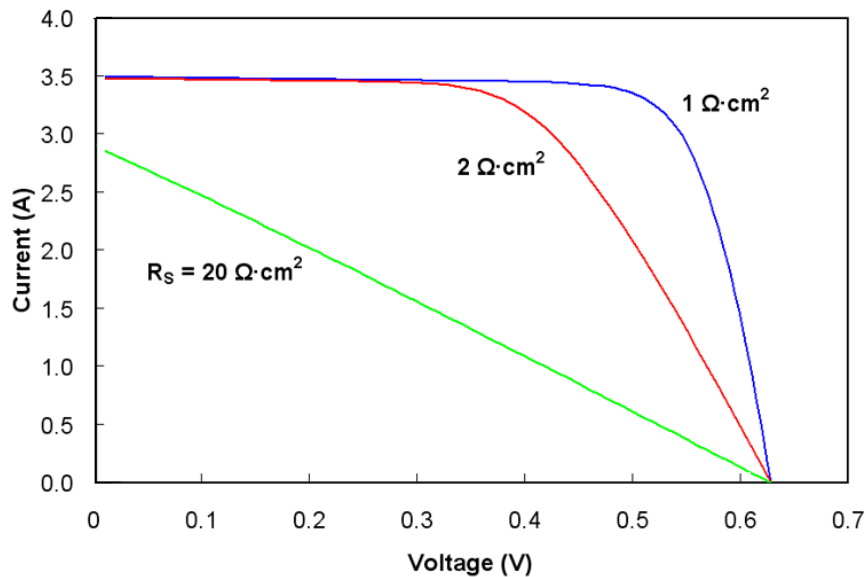
ค่าความต้านทานไฟฟ้าแฝงเหล่านี้ของเซลล์แสงอาทิตย์สามารถนำมาแสดงความสัมพันธ์กับกระแสไฟฟ้าทั้งหมด ( $I_{total}$ ) ให้เป็นกระแสที่เซลล์ผลิตได้ ( $I$ ) เมื่อต้องการกราฟ  $I-V$  แสดงในควอดแดนต์ที่ 1 ทิศกระแสจะพิจารณาไหลสวนทาง สมการกระแสจึงแสดงในสมการที่ (2.11) ผลของ  $R_s$  และ  $R_{sh}$  แสดงได้ในกราฟ  $I-V$  ในรูปที่ 2.6 และ 2.7 ตามลำดับ

$$I = I_L - \exp\left[\frac{q(V + IR_s)}{kT}\right] + \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad \text{ควอดแดนต์ที่ 1} \quad (2.11)$$

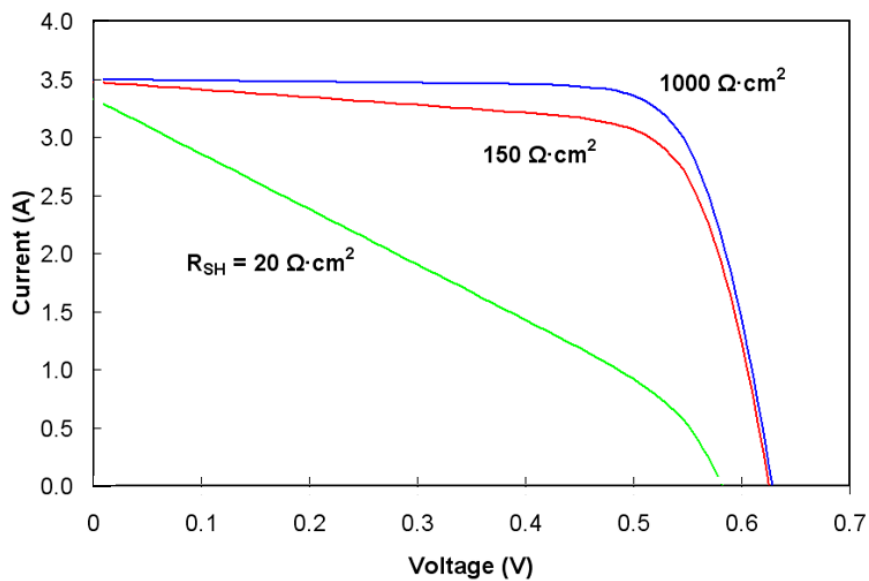
ค่าความต้านทานแฝงที่เกิดขึ้นในเซลล์แสงอาทิตย์นั้นมีผลโดยตรงกับกำลังไฟฟ้าของเซลล์ เพื่อพิจารณาทางเทคนิคให้ง่ายขึ้น จึงมีการกำหนดค่า  $FF$  เรียกว่าฟิลแฟคเตอร์ (Fill factor) เป็นอัตราส่วนของพื้นที่  $A/B$  ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งค่าอุดมคติ  $FF = 1$  หมายถึงค่า  $I_{mp} = I_{sc}$  และ  $V_{mp} = V_{oc}$  จะได้ว่า

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.12)$$

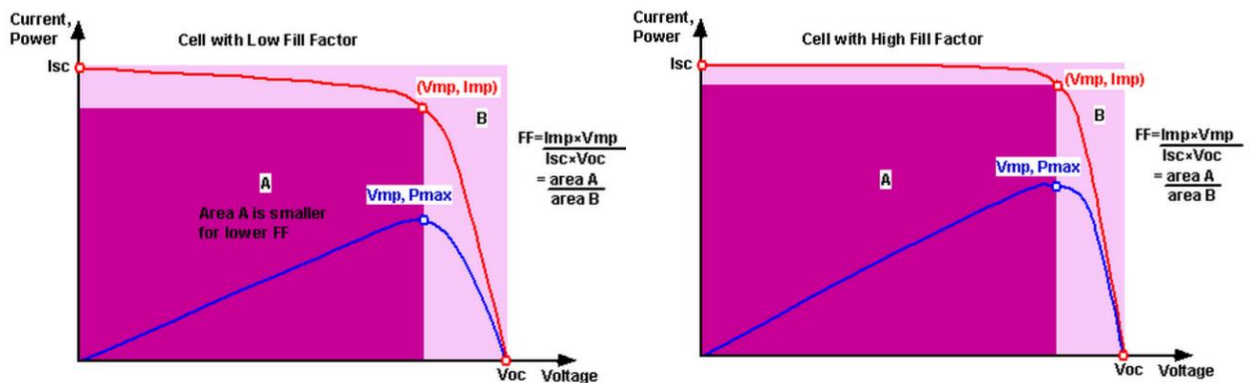
ค่าฟิลแฟคเตอร์บ่งบอกถึงคุณภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ซึ่งสัมพันธ์กับประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ ( $\eta$ ) แสดงดังสมการที่ (2.13)



รูปที่ 2.6 ผลของ  $R_s$  ที่มีต่อคุณลักษณะ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์



รูปที่ 2.7 ผลของ  $R_{sh}$  ที่มีต่อคุณลักษณะ I-V ของเซลล์แสงอาทิตย์



รูปที่ 2.8 ลักษณะของกำลังไฟฟ้าที่มีผลต่อค่าฟิลแฟคเตอร์

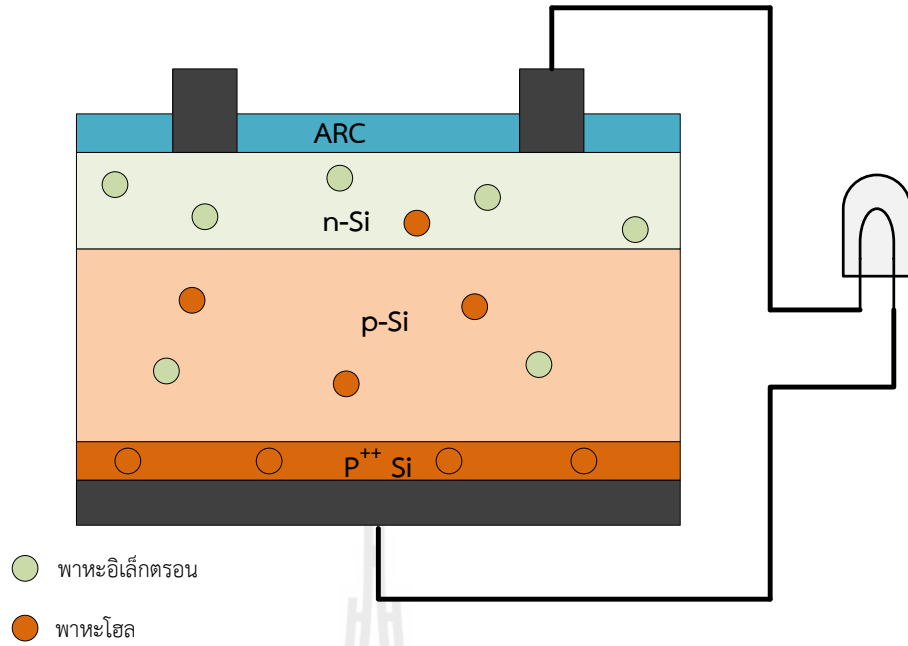
$$\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2.13)$$

โดยที่  $P_{in}$  คือกำลังไฟฟ้าทั้งหมดของแสงที่ตกกระทบบนเซลล์ ภายใต้การกำหนดมาตรฐานของแสงแบบ AM1.5 นั้นมีค่าเท่ากับ  $100 \text{ mW/cm}^2$  หรือ  $1 \text{ kW/m}^2$

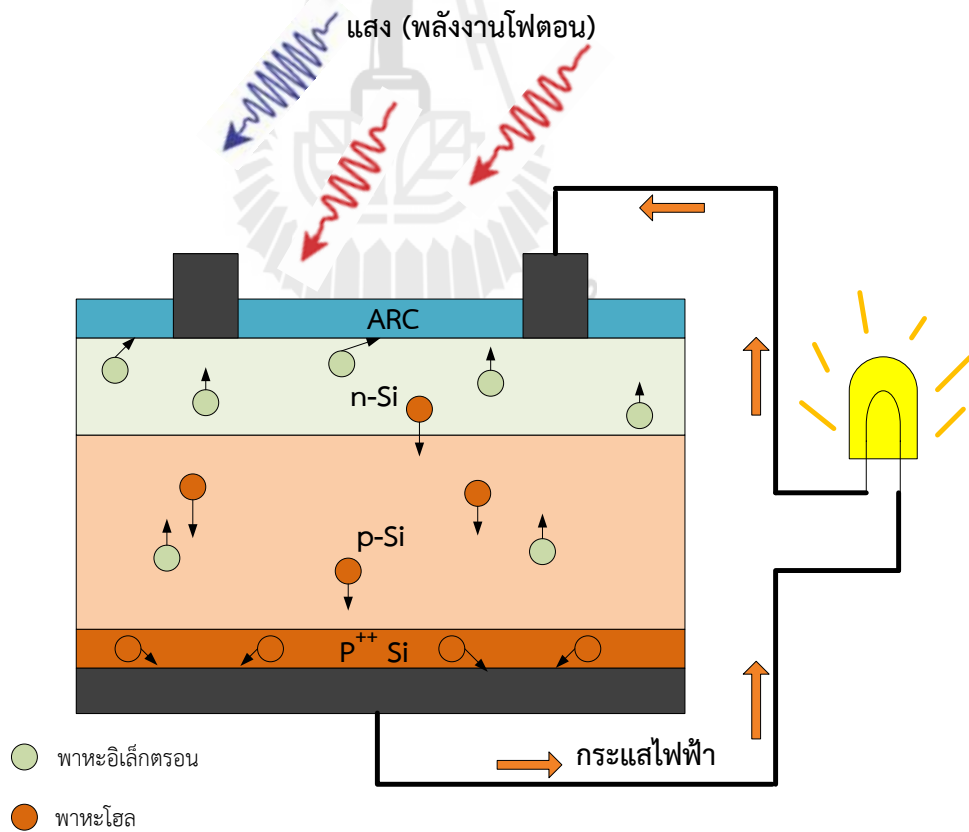
ภาพโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ  $p-n$  เมื่อไม่มีแสงตกกระทบบนเซลล์ แสดงในรูปที่ 2.9 พาหะอิเล็กตรอน-โฮลที่ขึ้นในสภาวะอุณหภูมิต้องไม่สามารถฉีดข้ามสนามกำแพงศักย์ไปยังฝั่งตรงข้ามให้ครบรอบได้ทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านโหลดไฟฟ้ามีค่าเท่ากับศูนย์ แต่ถ้าเซลล์ได้รับแสงจะมีพลังงานโฟตอนผลิตพาหะเพิ่มขึ้นเป็นประเภทพาหะข้างน้อย (โฮลในชั้น  $n$  และอิเล็กตรอนในชั้น  $p$ ) เคลื่อนที่แบบพัดพา (Drift) ข้ามรอยต่อและแพร่ต่อไปยังเนื้อสารแต่ละด้าน ทำให้เกิดการไหลครบวงจร

ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จากพลังงานแสง ( $I_L$ ) นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 ส่วนหลักคือปริมาณพาหะที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยแสงที่บริเวณรอยต่อ และขึ้นอยู่กับค่าระยการแพร่ของพาหะข้างน้อยที่เดินทางแต่ละด้าน โดยทั้งสองปัจจัยนี้ถือได้ว่าเป็นการรวบรวมอย่างแอคทีฟ (“active” collection region) ของเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ  $p-n$  พาหะโฮลเดินทางและรวบรวมไปยังขั้วไฟฟ้าด้านหลังเซลล์ ส่วนพาหะอิเล็กตรอนเดินทางไปยังขั้วไฟฟ้ากริดด้านรับแสงของเซลล์ เมื่อทำการต่อโหลดทางไฟฟ้าจะเกิดการไหลของกระแสตามทิศทางการเคลื่อนที่ของโฮล แสดงโครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์ในรูปที่ 2.10





รูปที่ 2.9 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ  $p-n$  ในสภาวะมืด



รูปที่ 2.10 โครงสร้างเซลล์แสงอาทิตย์รอยต่อ  $p-n$  ในสภาวะสว่าง

## 2.3 ข้อจำกัดค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงาน และการสูญเสียในเซลล์แสงอาทิตย์

ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์แสงอาทิตย์ในทางทฤษฎีมีค่าไม่เกิน 30% ตามข้อจำกัดทางควอนตัม ซึ่งการผลิตเซลล์ชนิดผลึกซิลิคอนในระดับอุตสาหกรรมทั่วไบนั้นมีค่าประสิทธิภาพไม่เกิน 19% เนื่องจากมีหลายเหตุผลที่เกี่ยวข้องเช่น ที่ผ่านมานั้นได้มุ่งเน้นการพัฒนาเซลล์ที่มีกระบวนการซับซ้อน เช่นการแพร่ในบริเวณด้วยเทคนิคโพโตลิโทกราฟี ซึ่งมีต้นทุนสูง แต่ไม่สอดคล้องหรือเหมาะสมในกระบวนการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์เชิงอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามในปัจจุบันได้มีงานวิจัยที่เริ่มมุ่งเน้นการใช้เทคโนโลยีที่ไม่ซับซ้อน เช่นการพิมพ์ลาย การฉีคลวดลาย เป็นต้น ทำให้ได้ประสิทธิภาพสูงขึ้น แต่ต้นทุนต่ำกว่า ปัจจุบันเหล่านี้จะทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีราคาถูกลง

นอกจากการพิจารณาปัจจัยของต้นทุนการผลิตแล้วการปรับปรุงค่าประสิทธิภาพโดยศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่เป็นส่วนจำกัดค่าประสิทธิภาพนั้นมีความจำเป็นอย่างยิ่งต่อการพัฒนาและปรับปรุงเซลล์แสงอาทิตย์ต่อไป อาทิเช่น เซลล์จากวัสดุสารกึ่งตัวนำหนึ่งจะมีค่ากระแสไฟฟ้าลัดวงจรที่ไม่เกินค่าสูงสุดค่าหนึ่งที่เกี่ยวข้องโดยตรงกับพลังงานช่องว่างทางแสงของวัสดุนั้น อีกทั้งโฟตอนพลักของแสงแดดที่ตกลงมายังผิวโลกยังมีค่าความเข้มแสงที่ต่างกันในแต่ละความยาวคลื่นต่าง ๆ

ข้อจำกัดพื้นฐานของเซลล์แสงอาทิตย์อีกค่าหนึ่งคือ  $V_{oc}$  เกี่ยวข้องกับคุณภาพที่ดีของรอยต่อ  $p-n$  ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับกระแสอิ่มตัว  $I_0$  ที่ต้องมีค่าน้อย ๆ รวมถึงผลของอุณหภูมิที่สูงขึ้นยังทำให้ค่า  $V_{oc}$  มีค่าลดลง อย่างไรก็ตามในส่วนนี้จะกล่าวถึงเพียงปัจจัยในทางสูญเสียทางแสง และการลดลงของคู่พาหะอิเล็กตรอน-โฮล ที่ส่งผลต่อการลดลงของค่า  $I_{sc}$  ซึ่งทำให้ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ต่ำลง

### 2.3.1 การใช้ชั้นป้องกันการสะท้อนแสง

เซลล์แสงอาทิตย์ต้องการให้แสงตกกระทบและดูดกลืนภายในชั้นรอยต่อ  $p-n$  ให้มากที่สุดเพื่อนำไปผลิตกระแสไฟฟ้า กลไกต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการสูญเสียทางแสงในเซลล์แสงอาทิตย์แสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งประกอบไปด้วย (1) การบังแสงจากส่วนหัวโลหะกริดที่อยู่ด้านหน้า (2) การสะท้อนแสงกลับที่ผิวเซลล์ด้านบน และ (3) การสะท้อนกลับของแสงที่ผิวโลหะด้านหลัง

อย่างไรก็ตามก็ยังมีหลายทางที่สามารถลดการสูญเสียทางแสงเหล่านี้ได้เช่น

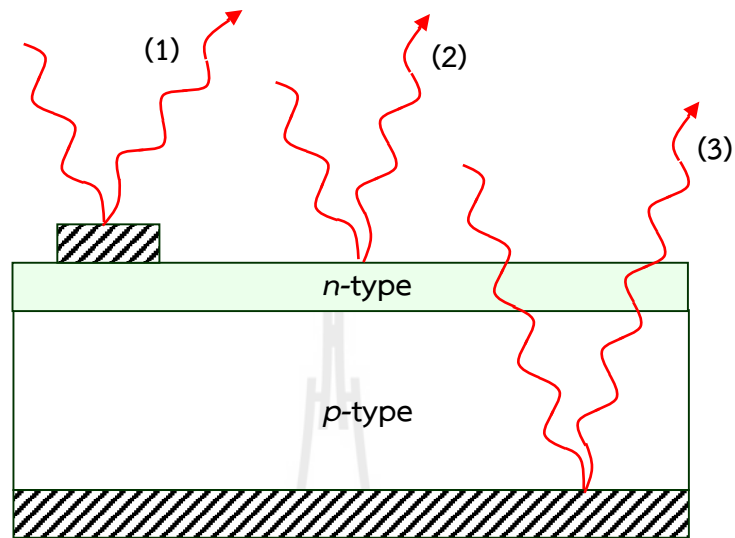
1. สร้างลายโลหะด้านบนให้มีพื้นที่ลดลง แต่ผลนี้ทำให้เกิดความต้านทานอนุกรมเพิ่มขึ้น
2. เคลือบฟิล์มบางไดอิเล็กทริกที่ผิวด้านบน สำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกลับที่ผิว (antireflection coating: ARC)

3. สร้างผิวหน้าซิลิคอนให้มีโครงสร้างขรุขระ (surface texturing) สามารถเพิ่มพื้นที่รับแสง และยังสามารถเพิ่มโอกาสให้แสงที่ผ่านเข้าแผ่นเซลล์สะท้อนกลับจากด้านหลังขึ้นมาที่ผิวได้อีก

ฟิล์มบางไดอิเล็กทริกนี้ต้องมีความหนา ( $d_1$ ) ที่สอดคล้องกับความยาวคลื่น ( $\lambda_0$ ) ทหารสี ที่เรียกว่า *A quarter wavelength ARC* ซึ่งมีค่าเท่ากับสมการที่ (2.14)

$$d_1 = \frac{\lambda_o}{4n_1} \tag{2.14}$$

โดยที่  $n_1$  คือค่าดัชนีหักเหแสงของวัสดุไดอิเล็กทริกสำหรับชั้น ARC



รูปที่ 2.11 บริเวณที่เกิดการสูญเสียทางแสงของเซลล์แสงอาทิตย์

ถ้าผลของการแทรกสอดของแสงที่ผิวสัมผัสของฟิล์ม ARC ที่เกิดเฟสตรงข้ามกัน  $180^\circ$  นั้นไม่นำพิจารณา เราสามารถแสดงไดอะแกรมของการใช้ *A quarter wavelength ARC* เพื่อลดผลการสะท้อนแสงที่ผิวได้ดังรูปที่ 2.12

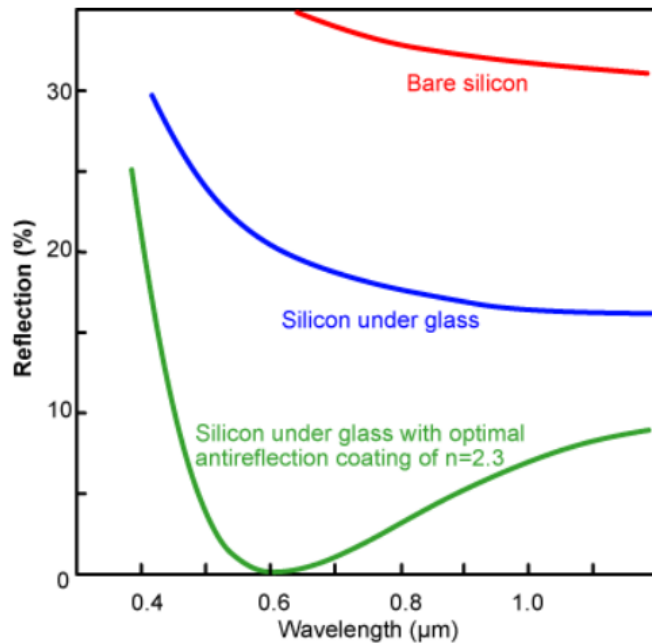


รูปที่ 2.12 การใช้ชั้นไดอิเล็กทริกสำหรับลดผลของการสะท้อนกลับของแสงที่ผิว

ผลของการสะท้อนกลับของแสงที่ผิวจะมีค่าต่ำสุด ถ้าดัชนีหักเหแสงของฟิล์ม ARC ( $n_1$ ) มีค่าเท่ากับผลของรากที่สองของผลคูณ  $n_0n_2$  ดังสมการที่ (2.15)

$$n_1 = \sqrt{n_0n_2} \tag{2.15}$$

ในกรณีที่เซลล์แสงอาทิตย์ผลิตจากวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด Si ซึ่งมีค่าดัชนีหักเหแสง  $n_2 = 3.8$  (พิจารณาความยาวคลื่นแสงที่ 680 nm) ผิวเซลล์มีชั้น ARC ซึ่งสัมผัสกับอากาศ ( $n_0 = 1$ ) และในกรณีที่สัมผัสกับแผ่นกระจกแล้ว  $n_0 = 1.5$  จากความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นแสงกับค่าการสะท้อนกลับของแสงที่ผิว Si นั้น พบว่าการสะท้อนแสงที่ผิวสามารถให้ค่าลดลงจนเป็นศูนย์ที่ความยาวคลื่นแสงเท่ากับ 0.6  $\mu\text{m}$  ซึ่งแสดงดังกราฟรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ของตัวกลางบนซิลิคอนกับค่าการสะท้อนแสงกลับของซิลิคอนในช่วงความยาวคลื่นต่าง ๆ

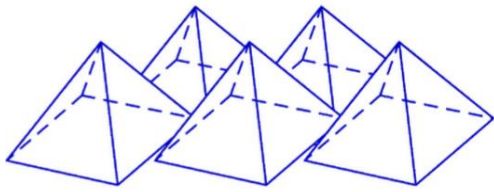
### 2.3.2 การสร้างผิวขรุขระให้กับเซลล์แสงอาทิตย์

ผิวของผลึกเดี่ยวซิลิคอนสามารถนำมาสร้างให้ผิวขรุขระให้มีโครงสร้างรูปร่างเดียวกันด้วยวิธีการสกัดผิวตามแนวระนาบของผลึก เช่นที่ระนาบของผลึก (100) ผิวที่สกัดด้วยสารเคมีมีอัตราการสกัดในแต่ละด้านต่างกัน ทำให้ได้รูปแบบเป็นทรงพีระมิดเล็ก ๆ ฐานสี่เหลี่ยมเช่นรูปที่ 2.14 (ก) ถ้ามีการวางในแนวเดียวกันกับอะตอมต่าง ๆ อย่างเหมาะสม เมื่อนำไปถ่ายภาพด้วยกล้องกำลังขยายสูงด้วยวิธีการสแกนจากลำอิเล็คตรอน รูปผิวหน้าเซลล์มีรูปดังภาพ 2.14 (ข)

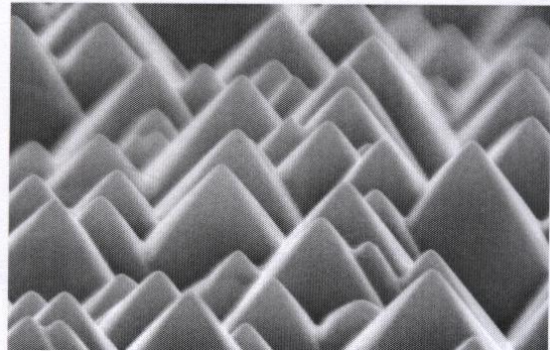
กรณีที่แสงตกกระทบตั้งฉากบนผิวเรียบจะเกิดการสะท้อนแสงดังรูปที่ 2.15 เมื่อเทียบกับผิวรูปทรงตัววี จะได้แสงที่สะท้อนไปยังอีกด้านหนึ่ง แสงสามารถหักเหเข้าสู่แผ่นเซลล์มากขึ้นหรืออาจเรียกว่าการกักแสง (light trapping) ด้วยหลักการของกฎสเนล (Snell's law) ที่ว่า

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.16)$$

- โดยที่  $n_1$  คือ ค่าดัชนีหักเหแสงของตัวกลางหนึ่งที่แสงเดินทางผ่าน  
 $n_2$  คือ ค่าดัชนีหักเหแสงของตัวกลางหนึ่งที่แสงตกกระทบและหักเหเข้าไป  
 $\theta_1$  คือ มุมของแสงที่ตกกระทบบนผิวตัวกลางเทียบกับระนาบเส้นปกติ  
 $\theta_2$  คือ มุมของแสงที่หักเหออกจากผิวสัมผัสที่เทียบกับระนาบเส้นปกติ

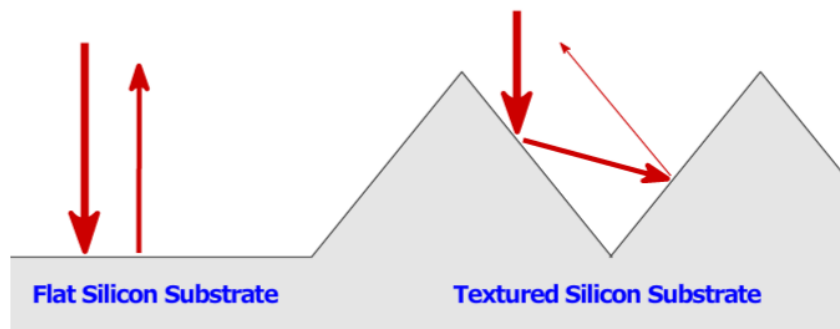


(ก)



(ข)

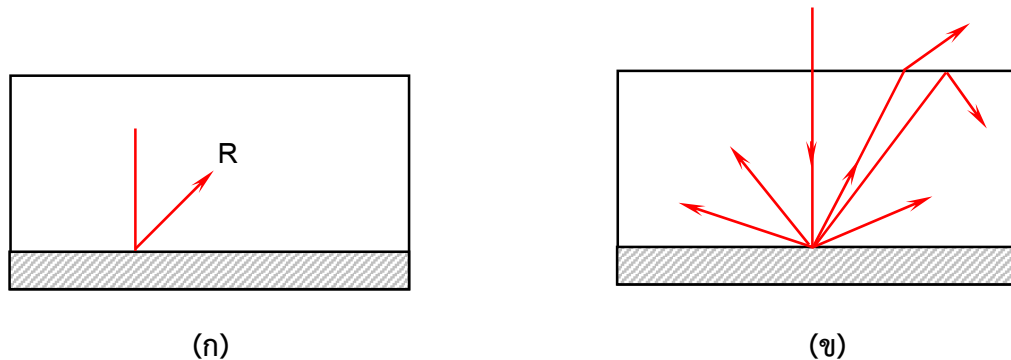
รูปที่ 2.14 (ก) รูปทรงพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมที่ก่อตัวบนผิวซิลิคอน (ข) ถ่ายภาพด้วยกล้องกำลังขยายสูงด้วยวิธีการสแกนจากลำอิเล็กตรอนของผิวซิลิคอนขรุขระ



รูปที่ 2.15 ทิศทางการสะท้อนแสงเมื่อแสงตกกระทบผิวเรียบกับผิวขรุขระ

ที่ผิวด้านหลังของเซลล์ที่มีชั้นขั้วไฟฟ้าทึบแสงนั้นยังสามารถให้แสงที่ผ่านเข้าเซลล์นั้นหักเหกลับขึ้นไปยังรอยต่อ  $p-n$  ได้อีกครั้ง เซลล์ดูดกลืนแสงอีกครั้ง ถ้าแสงที่สะท้อนด้านหลังเป็นแบบกำหนดทิศทางไม่ได้แล้วแสงนี้จะสามารถถูกดักได้ทั้งหมดภายในเซลล์ เรียกว่า การสะท้อนกลับภายในทั้งหมด (*total internal reflection*) โอกาสของเซลล์ที่จะดูดกลืนแสงได้อีกครั้งมีมากขึ้น และแสงที่ตกกระทบมีทางเดินแสงเพิ่มขึ้นถึง  $4n^2$  ( $\sim 50$ ) ซึ่ง  $n$  คือค่าดัชนีหักเหแสงของวัสดุ รูปที่ 2.16 แสดงการสะท้อนแสงด้านหลังเซลล์เป็นแสงที่

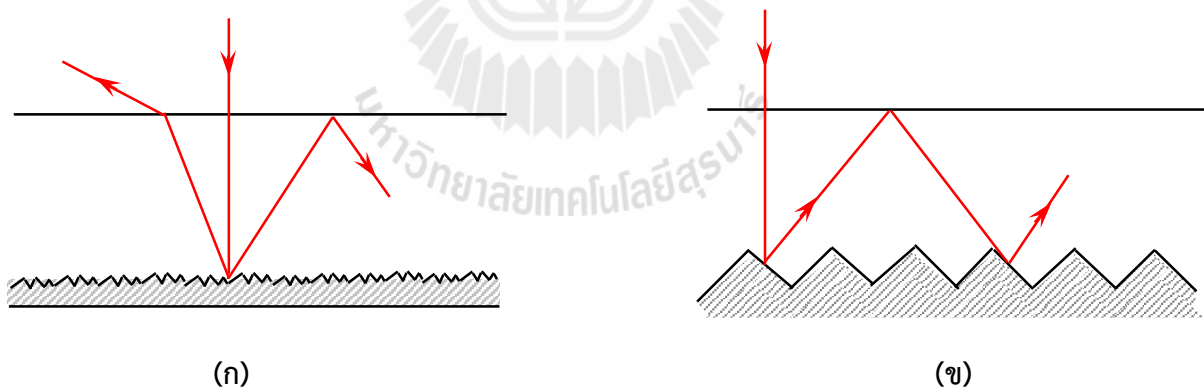
มีทิศทางไม่แน่นอน ทำให้ทางเดินแสง (pathlength) เพิ่มขึ้นและเพิ่มโอกาสให้เซลล์สามารถผลิตพาหะได้มากขึ้น และมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของ  $I_{sc}$



รูปที่ 2.16 (ก) การสะท้อนแสงจากผิวด้านหลังของเซลล์ (ข) การสะท้อนของแสงแบบทิศทางไม่แน่นอน

### 2.3.3 คุณสมบัติของแสงแบบ Lambertian

เซลล์แสงอาทิตย์มีศักยภาพการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้า (photovoltaic) ที่สูง เซลล์จำเป็นต้องมีการดูดกลืนแสงได้มากด้วย ดังนั้นแสงต้องมีโอกาสเดินทางภายในเนื้อเซลล์ให้มากที่สุด หมายถึงมีทางเดินของแสงเพิ่มมากขึ้น หรือดักแสงได้มากขึ้น ซึ่งมีการสะท้อนกลับไปทีผิวหลายครั้งในเซลล์ที่มีผิวขรุขระ และแสงที่เดินทางภายในเซลล์มีทิศทางที่ไม่แน่นอน ในลักษณะนี้เราเรียกว่า คุณสมบัติ Lambertian



รูปที่ 2.17 รูปแบบของการดักแสงภายในเซลล์ (ก) แสงเดินทางภายในแบบไม่มีทิศทางที่แน่นอน (ข) รูปแบบของแสงที่เดินทางตกกระทบผิวด้านหลังโครงสร้างเรขาคณิต

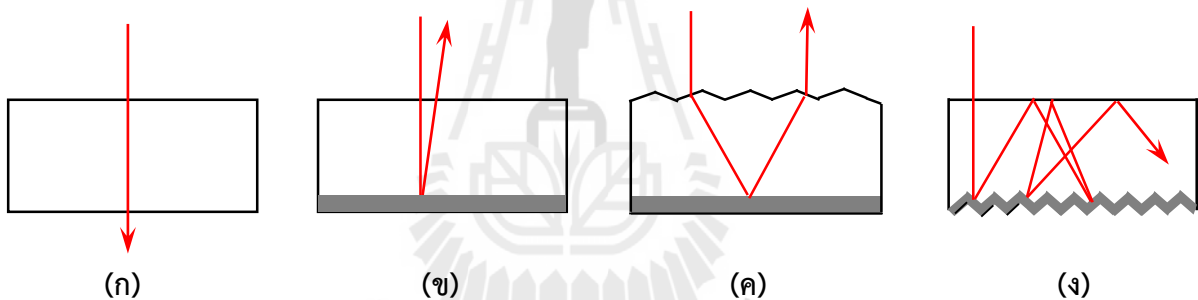
รูปแบบของการดักแสงแบ่งได้เป็น 2 แบบตามรูปที่ 2.17 คือ แบบที่ใช้ผิวด้านหลังแบบขรุขระไร้รูปแบบที่แน่นอน แสงสะท้อนกลับจึงไม่สามารถกำหนดทิศทางได้ และแบบที่ใช้ผิวด้านหลังที่มีโครงสร้างทรงเรขาคณิต กรณีภาพ (ก) แสงที่ตกกระทบผิวแบบขรุขระเล็ก ๆ จะเกิดการสะท้อนที่ไร้ทิศทางที่แน่นอน ส่วนหนึ่งเกิดการสะท้อนกลับและเดินทางไปในเนื้อสาร อีกส่วนหนึ่งเดินทางกลับไปยังผิวน้ำเซลล์และหัก

เหแสงออกนอกเนื้อวัสดุ โดยที่ลำแสงที่ตกกระทบผิวซิลิคอนมีมุมค่าหนึ่งเทียบกับเส้นปกติแล้วเท่ากับ  $\sin^{-1}(1/n)$  โดยที่  $n$  คือค่าดัชนีหักเหแสงของซิลิคอน ซึ่งมุมนี้มีค่าเท่ากับ 16 – 17 องศา

กรณีรูป (ข) ที่ใช้ผิวด้านหลังมีโครงสร้างทรงเรขาคณิต ซึ่งมีรูปทรงเล็ก ๆ เหมือนกันตลอด ถ้าสมมุติให้แสงทะลุผ่านเนื้อวัสดุได้ทั้งหมดแล้ว การเดินทางของแสง  $Z = 1$  แสดงในรูป 2.18 (ก) สำหรับในกรณี (ข) ที่ผิวด้านหลังมีตัวสะท้อนกลับหมดที่เรียกว่า rear-surface reflector แล้ว ทางเดินของแสง  $Z = 2$  ซึ่งแสงส่วนที่สะท้อนจากด้านหลังนี้สามารถเดินทางเข้าสู่เนื้อเซลล์ในทิศทางที่เข้าใกล้เส้นปกติของผิวด้านบนเซลล์ ในกรณี (ค) ที่ด้านบนของผิวมีลักษณะขรุขระที่เรียกว่า front surface texturing ทางเดินของแสง  $Z = 3$  ถึง 6 ในกรณี (ง) ที่ด้านหลังของผิวด้านหลังมีลักษณะขรุขระ ทางเดินของแสง  $Z = 10$  ถึง 25

ทางเดินของแสงในเซลล์ ( $Z$ ) มีความสัมพันธ์กับระยะทางที่แสงสะท้อนกลับไปมาภายใน ( $W_{opt}$ ) และความหนาของเซลล์ ( $W$ ) แสดงสมการได้ดังนี้

$$Z = \frac{W_{opt}}{W} \quad (2.17)$$



**รูปที่ 2.18** ลักษณะของทางเดินแสงที่เกิดขึ้นในเซลล์ (ก) กรณีที่ไม่เกิดการดักแสง ( $Z = 1$ ) (ข) กรณีที่มีตัวสะท้อนกลับที่ผิวด้านหลัง ( $Z = 2$ ) (ค) กรณีที่มีตัวสะท้อนกลับที่ผิวด้านหลัง และที่ด้านบนของผิวมีลักษณะขรุขระ ( $Z = 3 - 6$ ) (ง) กรณีที่มีตัวสะท้อนกลับที่ด้านหลังมีลักษณะขรุขระ ( $Z = 10 - 25$ )

แฟกเตอร์การเพิ่มขึ้นของทางเดินแสง (pathlength enhancement) แทนด้วย  $B$  มีนิยามดังนี้

$$\text{การเพิ่มขึ้นของทางเดินแสง (B)} = \frac{\text{ค่าเฉลี่ยของทางเดินแสง}}{\text{ทางเดินแสงที่สั้นที่สุด (ความหนาของเซลล์, W)}} \quad (2.18)$$

กรณีที่ผิวด้านหน้าขรุขระไร้รูปแบบ และด้านหลังมีชั้นสะท้อนกลับแล้ว ค่าเฉลี่ยของทางเดินแสงสามารถแสดงสมการในรูปของอนุกรมกำลังได้ดังนี้

$$\bar{Z} = \frac{2W}{n^2} + \frac{6W(n^2-1)}{n^4} + \frac{10W(n^2-1)^2}{n^6} + \dots \quad (2.19)$$

ใช้การขยายอนุกรมกำลัง (power series expansion) ที่ว่า

$$\frac{1}{(1-x)} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots \quad (2.20)$$

ดังนั้นค่าแฟคเตอร์การเพิ่มขึ้นของทางเดินแสง B จะอยู่ในเทอมของ  $n$  แสดงได้ดังนี้

$$B = 4n^2 - 2 \approx 4n^2 \quad (2.21)$$

ในกรณีค่า  $n$  (Si) = 3.8 ค่า B จะทำให้เกิดทางเดินแสงเพิ่มขึ้นกว่า 57 เท่า ดังนั้นข้อมูลการเพิ่มขึ้นของทางเดินแสงนั้นจึงเป็นหลักฐานที่สำคัญที่ทำให้เซลล์แสงอาทิตย์จำเป็นต้องมีผิวขรุขระด้านหน้า และด้านหลังให้สามารถกักแสงได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## 2.4 ผิวขรุขระทรงเรขาคณิตเพื่อการกักแสง

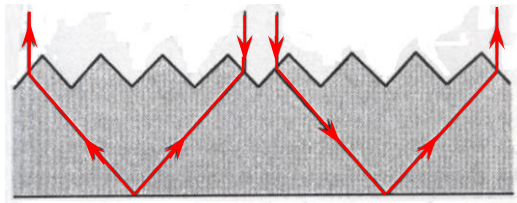
ระดับคุณภาพของการกักแสงซึ่งได้ให้นิยามไว้ในคุณสมบัติของ Lambertian ที่กล่าวไว้ข้างต้นนั้น มีข้อจำกัดสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ ข้อจำกัดนี้คือการตอบสนองในแบบเดียว (Isotropic response) ที่ไม่ขึ้นกับมุมของแสงตกกระทบ อย่างไรก็ตามทิศทางของแสงที่ตกกระทบส่วนใหญ่สามารถนำมาทำนายได้ แต่ลักษณะของการตอบสนองในแบบเดียวนี้ไม่สามารถให้ค่าเหมาะสมได้ ดังนั้นการออกแบบเซลล์แสงอาทิตย์ ควรพิจารณาการตอบสนองของแสงที่ตกกระทบบนผิวเซลล์ ซึ่งถ้าผิวมีมุมเอียงเล็กน้อยก็จะดีกว่าแสงที่ตกกระทบเกือบตั้งฉากกัน รูปทรงของผิวขรุขระจึงมีผลต่อการหักเหแสงเข้าสู่เซลล์ด้วย ในหัวข้อนี้ได้แบ่งลักษณะของรูปทรงผิวแบบเรขาคณิตได้เป็น 3 แบบใหญ่ ๆ แสดงดังรูปที่ 2.19 ซึ่งประกอบไปด้วย

1. ผิวทรงพีระมิดแบบสมมาตร (Symmetrical pyramid textures)
2. ผิวทรงพีระมิดแบบเอียง (Tilted pyramid textures)
3. ผิวร่องตัววีมุมตั้งฉากแบบเอียง (Skewed perpendicular grooves)

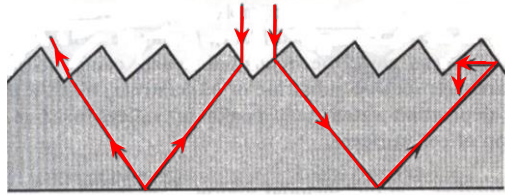
รูปที่ 2.20 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของค่าเปอร์เซ็นต์ของแสงในส่วนที่ถูกดักในเซลล์ กับจำนวนครั้งที่ผ่านเข้าเซลล์ ผิวที่มีลักษณะแบบ Lambertian หรือขรุขระที่ไม่เป็นรูปทรงเรขาคณิตให้ผลการกักแสงที่ดีกว่าทั้งหมด แต่ควบคุมการก่อตัวยากกว่า ในทางปฏิบัติรูปทรงพีระมิดที่ไร้ขนาด (Random pyramids) ทำได้ง่ายกว่ารูปทรงพีระมิดขนาดเท่ากัน (Regular pyramid) ส่วนผิวรูปทรงพีระมิดแบบกลับหัว (Inverted pyramids) ให้ผลที่ดีกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับรูปทรงพีระมิดแนวยอดตั้งที่เหมือนกัน เพราะมีโอกาสที่แสงที่ออกไปหักเหกลับเข้ามาอีกครั้งสูงกว่า ในรูปแบบของ brickwork หรือเรียกว่ารูปแบบของ



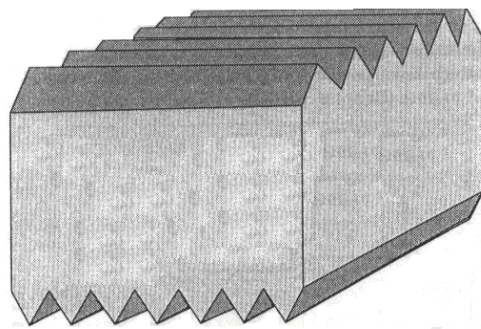
Tiler แสดงด้านบนดังรูปที่ 2.21 รูปดังกล่าวเป็นรูปทรงพีระมิดแต่เลื่อนตำแหน่งเล็กน้อยอย่างเหมาะสม เพื่อให้เกิดผลของการหักเหแสงที่ดีขึ้น



(ก) ผิวทรงพีระมิดแบบสมมาตร

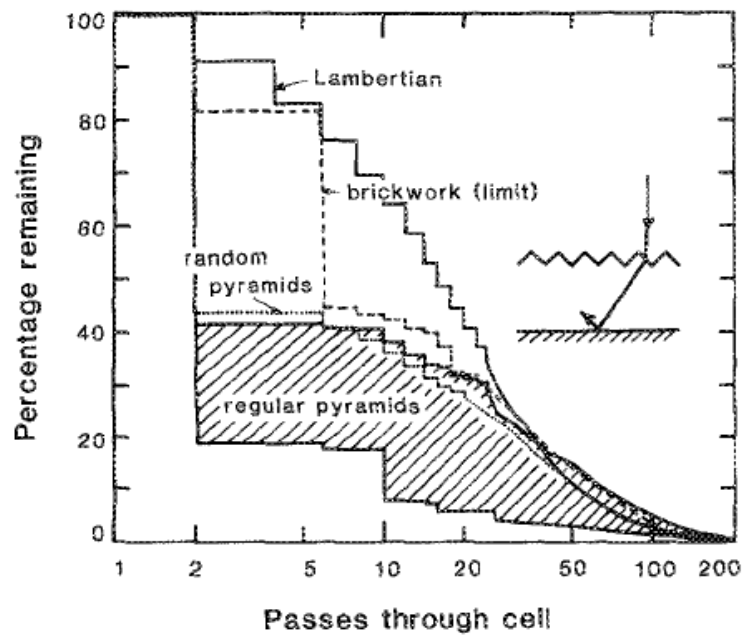


(ข) ผิวทรงพีระมิดแบบเอียง

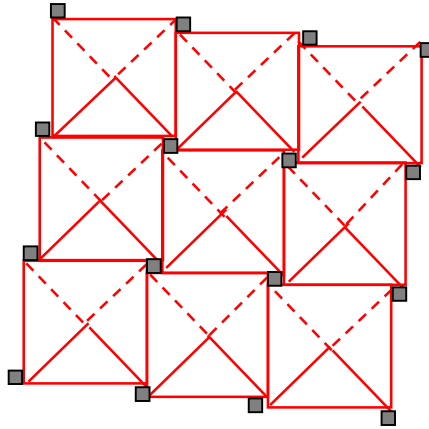


(ค) ผิวร่องตัววิมูตั้งฉากแบบเอียง หรือเรียกว่า Perpendicular slats

รูปที่ 2.19 รูปแบบต่าง ๆ ของผิวขรุขระของเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อการดักแสง



รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ของค่าเปอร์เซ็นต์ของแสงในส่วนที่ถูกดักในเซลล์และจำนวนครั้งที่ผ่านเข้าเซลล์ โดยพิจารณาเซลล์ที่มีผิวด้านบนที่มีรูปทรงต่าง ๆ กัน

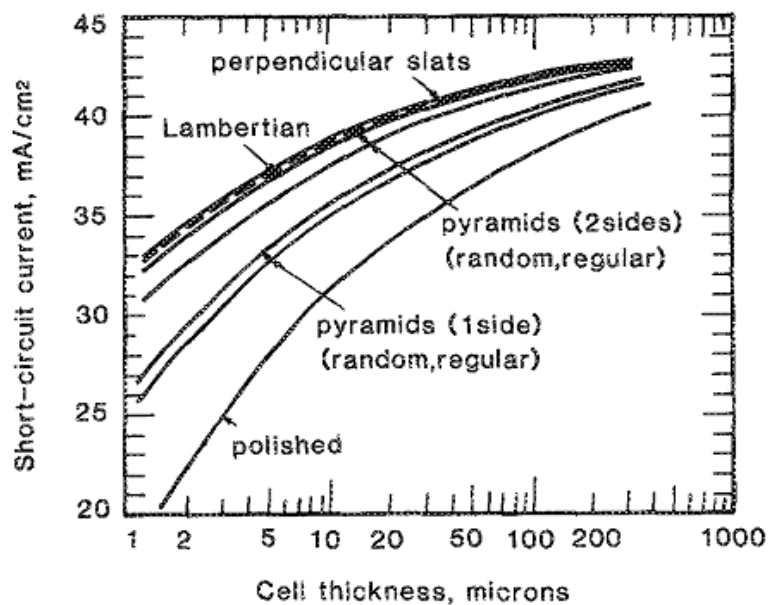


รูปที่ 2.21 รูปทรงที่ผิวในแบบของ Tiler

การเพิ่มศักยภาพของการกักแสงของโครงสร้างที่ผิวแบบรูปทรงพีระมิดมีหลักการอยู่ 3 แบบคือ

1. มีโครงสร้างพีระมิดที่ผิวด้านหลังของเซลล์
2. ออกแบบลายพีระมิดให้อยู่ในตำแหน่งที่ต้องการ
3. โครงสร้างผิวรูปทรงพีระมิดเอียงเล็กน้อย

คุณสมบัติของการดักแสงที่ดีย่อมนำไปสู่ผลของกระแสลัดวงจรที่สูงขึ้น รูปที่ 2.22 แสดงความสัมพันธ์ของการคำนวณค่ากระแสลัดวงจรและความหนาของเซลล์ ซึ่งกราฟแสดงให้เห็นว่าเซลล์ที่มีผิวโครงสร้างต่าง ๆ กันต่างก็ให้  $I_{sc}$  ที่สูงขึ้นเมื่อเซลล์มีความหนามากขึ้น แต่หลังจากค่าความหนาเกินกว่า 200 – 300 ไมครอนแล้วค่า  $I_{sc}$  จะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังนั้นความหนาของแผ่นเซลล์จึงเป็นแพคเตอร์ที่สำคัญต่อค่า  $I_{sc}$  เป็นอย่างมาก



รูปที่ 2.22 ความสัมพันธ์ของค่ากระแสลัดวงจรและความหนาของเซลล์

จากกราฟแสดงให้เห็นว่าผิวของแผ่นเซลล์ที่มีลักษณะขรุขระในรูปแบบต่าง ๆ กันนั้นให้ค่า  $I_{sc}$  สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นเซลล์ที่มีผิวเรียบ เมื่อพิจารณาผิวขรุขระของแผ่นเซลล์ที่มีโครงสร้างแบบร่องตัววีมุมตั้งฉาก (Perpendicular slats) เราพบว่าเซลล์ให้ค่า  $I_{sc}$  ที่สูงใกล้เคียงกับแบบ Lambertian และรูปทรงพีระมิต 2 ด้าน (ด้านหน้า และด้านหลัง) แบบ random ส่วนรูปทรงพีระมิต 2 ด้านแบบ regular ให้ค่า  $I_{sc}$  น้อยกว่าเช่นเดียวกันกับรูปทรงพีระมิตด้านเดียว

#### 2.4.1 ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายใน

จากหัวข้อที่กล่าวมานั้นการดักแสงในเซลล์ด้วยโครงสร้างผิวขรุขระส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงที่ผิวมีค่าต่ำที่สุด ทำให้ได้ค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัม (Quantum Efficiency, QE) ของเซลล์มีค่าสูงขึ้น

ค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมคือจำนวนของคู่อิเล็กตรอน-โฮลที่เกิดขึ้นมาเมื่อแสงโฟตอนตกกระทบผิวเซลล์ สามารถพิจารณาได้เป็น 2 ประเภทคือ

1. ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายนอก (External quantum efficiency, EQE)
2. ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายใน (internal quantum efficiency, IQE)

ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายนอก (EQE) คือ ประสิทธิภาพของการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล ที่พิจารณาผลของการสะท้อนแสงกลับที่ผิวด้านบน แสดงดังสมการที่ (2.22)

$$EQE = \frac{hc}{q\lambda} SR \quad (2.22)$$

โดยที่  $SR$  คือสเปกตรัมการตอบสนอง

$hc/q$  เท่ากับ 1.24 เมื่อพิจารณาให้ความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) มีหน่วยเป็น  $\mu m$

ประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายใน (Internal quantum efficiency, IQE) คือ ประสิทธิภาพการเกิดคู่อิเล็กตรอน-โฮล เมื่อไม่พิจารณาผลของการสะท้อนแสงกลับออกที่ผิวด้านบนซึ่งมีความสัมพันธ์กับ EQE ดังสมการที่ (2.23)

$$IQE = \frac{EQE}{(1-R)} \quad (2.23)$$

โดยที่  $R$  คือสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีค่าน้อยกว่า 1

จากความสัมพันธ์ของ EQE และ IQE นั้นมีความเกี่ยวข้องกับค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง ดังนั้นถ้าสามารถลดค่าของแสงสะท้อนกลับได้ ค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมจะมีค่าสูงขึ้น

ในทางปฏิบัติการคำนวณค่าประสิทธิภาพเชิงควอนตัมภายใน (internal quantum efficiency, IQE) ของเซลล์ทำได้จากการวัดค่าตอบสนองสเปกตรัม (spectral response)  $SR(\lambda)$  หน่วย A/watt ใน

แต่ละค่าความยาวคลื่น และค่าการสะท้อนแสงรวมในครึ่งวงกลม (Hemispherical reflectance)  $R(\lambda)$  ซึ่ง IQE แสดงในเทอมของ SR ได้ดังนี้

$$IQE = SR \cdot \frac{hc}{q\lambda(1-R)} \quad (2.24)$$

ค่า IQE ยังสามารถนำไปสู่การหาค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่สำคัญสำหรับการวิเคราะห์หาประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ ประกอบด้วย

1. ที่ช่วงความยาวคลื่นยาว ๆ ค่า IQE สามารถนำไปสู่การหาค่าความเร็วในการรวมตัวที่ผิว
2. คุณสมบัติของการดักแสง
3. ที่บริเวณความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด ค่า IQE สามารถนำไปคำนวณหาค่าความยาวในการแพร่ของพาหะข้างน้อยได้ (Minority carrier diffusion length)



## บทที่ 3

# กระบวนการทางเคมีเพื่อสกัดผิวทรงพีระมิตของผลึกเดี่ยวซิลิคอน

### 3.1 บทนำ

ในบทนี้ได้กล่าวถึงรูปแบบของการสกัดผิวผลึกเดี่ยวซิลิคอนด้วยสารละลาย และกลไกการสกัดผิวแบบ Anisotropic ที่ให้อัตราการสกัดในระนาบผลึกต่างกัน ซึ่งใช้สารละลายอัลคาไลน์เป็นหลักและมีส่วนผสมของสารที่ระเหยง่ายประเภทแอลกอฮอล์เป็นสารลดแรงตึงผิว ปัจจุบันได้มีการศึกษาหาส่วนผสมของสารละลายประเภทอื่นที่ลดการฟุ้งหาส่วนผสมของสารระเหย เพื่อควบคุมคุณภาพของผิวสกัด และลดต้นทุนการใช้สารเคมี สารระเหยประเภทไอโซโพรเพนอลมีสมบัติที่ดีที่ช่วยลดการเกาะของฟองไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในการระเหยเกิดปฏิกิริยาในทางเคมี เร่งการสกัดผิวพีระมิต แต่ในกระบวนการผลิตที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของสารเล็กน้อย จึงทำให้สารไอโซโพรเพนอลระเหยได้ง่ายเกิดความลื่นเปื้อน ในเนื้อหาบทที่ 3 นี้จะกล่าวถึงพื้นฐานและกลไกการผลิตผิวขรุขระทรงพีระมิตที่ผิวผลึกเดี่ยวซิลิคอน ผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาการสกัดผิวในกระบวนการทางเคมีแบบ Anisotropic และเงื่อนไขการผลิตที่เหมาะสมในกรณีที่ใช้สารลดแรงตึงผิว

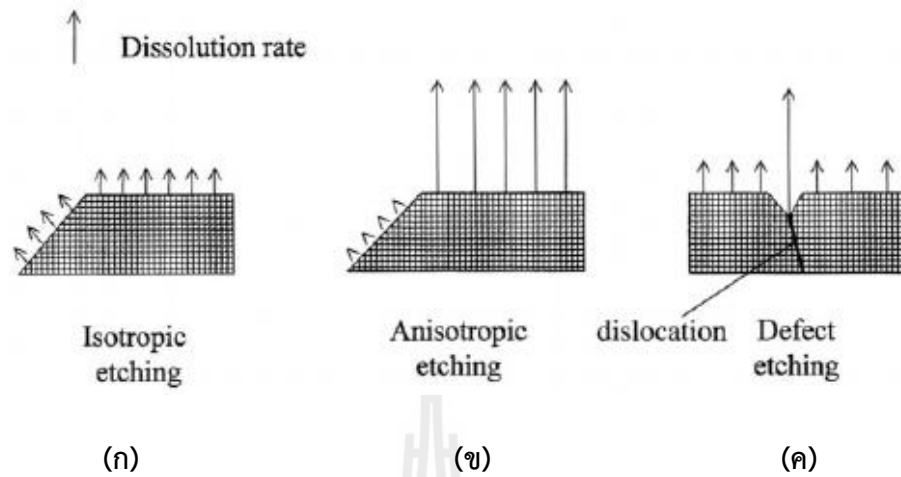
### 3.2 รูปแบบการสกัดผิวซิลิคอนด้วยสารละลาย

การสกัดผิว Si ด้วยการใช้สารละลายเคมีนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ สารละลายไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric, HF) และสารละลายในกลุ่มอัลคาไลน์ (Alkaline) เนื่องจากซิลิคอนไม่มีส่วนประกอบของน้ำ ผิวซิลิคอนที่เกิดออกไซด์จึงไม่ละลายในสารทำละลายที่ประกอบด้วยน้ำได้ ยกเว้นสารละลาย HF และ Alkaline อย่างไรก็ตามได้มีการนำสารเคมีชนิดที่สามารถควบคุมอัตราการสกัด การตอบสนองการสกัด ความเสถียรภาพของการสกัด และคุณภาพของผิวหลังจากการสกัด สารละลายพื้นฐานทั้ง 2 ชนิดนี้มีความแตกต่างที่สำคัญคือ สารละลาย HF ให้อัตราการสกัดที่เกือบจะเท่ากันทุกทิศทาง ซึ่งลักษณะเช่นนี้เราเรียกว่า Isotropic etching ต่างจากสารละลาย Alkaline ที่มีารสกัดผิวขึ้นอยู่กับทิศทางทางการหันของระนาบผิวผลึก (Crystalline orientation) ในลักษณะนี้เรียกว่า Anisotropic etching

เมื่อพิจารณาถึงการสกัดผิวที่เกิดทั่วทั้งแผ่นผิวที่ดีแล้ว รูปแบบการสกัดผิวซิลิคอนที่มีลักษณะความแตกต่างกันของผลึกสามารถจำแนกได้เป็น 3 ลักษณะดังนี้

1. การสกัดผิวในแบบ isotropic ด้วยสารละลาย HF-HNO<sub>3</sub> มีลักษณะดังรูปที่ 3.1 (ก)
2. การสกัดผิวในแบบ anisotropic ด้วยสารละลายในกลุ่ม alkaline มีลักษณะดังรูปที่ 3.1 (ข)
3. ผิวเกิดจุดบกพร่องจากสารละลายในกลุ่ม HF-CrO<sub>3</sub> มีลักษณะดังรูปที่ 3.1 (ค)

กระบวนการสกัดผิวของรูปแบบทั้ง 3 ที่แตกต่างกันข้างต้นนั้นยังอาจขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของปัจจัยอื่นเช่น การควบคุมการแพร่ การควบคุมการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวภายใต้เงื่อนไขของส่วนประกอบในสารละลายนั้น อัตราการละลาย (dissolution rate) และเงื่อนไขการกระตุ้นจากภายนอกขณะกำลังทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.1 ลักษณะของรูปแบบการสกัดผิวซิลิคอน

ในกรณีของผลึกซิลิคอนในระนาบหลักที่ประกอบด้วยระนาบ (100) (110) และ (111) ค่าความหนาแน่นของอะตอมมีอัตราส่วนเท่ากับ 1:1.414:1.155 โดยที่ระนาบ (100) มีความหนาแน่นอะตอมน้อยที่สุด และมีพื้นที่เสียหายมากกว่าระนาบอื่น โดยความหนาแน่นของพื้นที่เสียหายนี้ในระนาบทั้ง 3 มีอัตราส่วนเป็น 1:0.707:0.577 ตามลำดับ ตำแหน่งระนาบของผลึกที่เกิดการละลายเรียกว่า Crystal dissolution ซึ่งสัมพันธ์กับความหนาแน่นของพื้นที่เสียหาย

### 3.2.1 ผลกระทบของการสกัดในลักษณะ Anisotropic

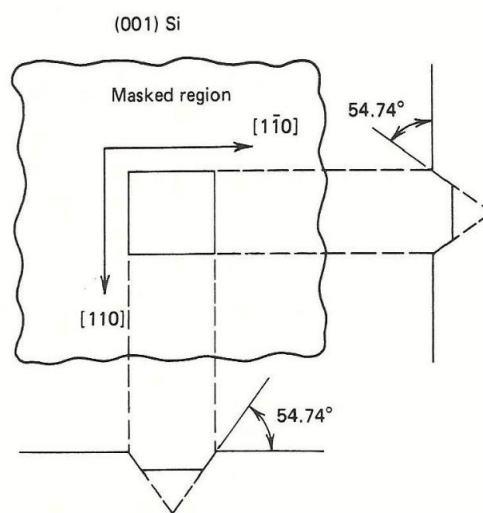
โดยทั่วไปแล้วการสกัดแบบ Anisotropic จะมุ่งเน้นสำหรับการตัดส่วนเล็ก ๆ ของชิ้นแวนผลึกหรือทำผิวขรุขระ (Texturing surface) ให้แก่เซลล์แสงอาทิตย์ การสกัดสามารถก่อให้เกิดรูปร่างตัววี และร่องแนวตั้ง (vertical grooves) รวมถึงเป็นเทคนิคที่สำคัญในเทคโนโลยีวงจรรวมในขนาดไมโครเมตร

การสกัดผิววัสดุสารกึ่งตัวนำเกิดขึ้นในบริเวณที่มีการละลายได้ กระบวนการละลายของชิ้นผิวจะเกิดขึ้นที่ระนาบ (111) เนื่องจากระนาบนี้มีความหนาแน่นของพื้นที่เสียหายน้อยที่สุด และให้อัตราการละลายมีค่าจำกัด การสกัดที่ถูกจำกัดจากการแพร่ซึมของสารละลาย การแพร่นี้จะเกิดขึ้นเมื่อให้อุณหภูมิสารละลายสูงขึ้นและนำไปสู่การสกัดผิวที่มีรูปแบบเดียวกันในทุกๆ ทิศทาง

ที่ระนาบ (111) ของ Si ที่เกิดออกซิไดซ์เร็วกว่าระนาบอื่น ๆ นั้นแสดงว่ามีระดับของ Anisotropy สูง ผลกระทบนี้จะมีมากเมื่ออุณหภูมิต่ำลง และมักจะพบในกระบวนการสกัดที่อุณหภูมิ 0-100°C ด้วยสารละลายเคมี ดังนั้นที่ผิวของ Si (111) จึงเกิดออกไซด์ปกคลุมที่ผิวเร็วมาก และไปสกัดกั้นการละลายใน

เวลาต่อมา การสนับสนุนของหลักการข้างต้นนี้พบว่าที่ผิว Si (111) กับการทำละลาย SiO<sub>2</sub> ที่ปกคลุมบนผิวหน้ามีอัตราการกัดประมาณ 85 Å/min ที่อุณหภูมิ 85 °C

ผลกระทบของการกัดในแบบ Anisotropic ที่ระนาบ (100) ของซิลิคอนแสดงในรูปที่ 3.2 โดยที่ทิศทางการหันของระนาบของช่องเปิดด้วยหน้าฉากแสดงในรูป เมื่อให้อัตราการกัดของทุกๆ ระนาบเป็นค่าเฉพาะที่มีค่าน้อยมาก ทำให้อัตราการส่วนการกัดของระนาบ (100) : (111) มีค่ามากกว่า 100 เท่า ในเหตุการณ์นี้เส้นรอบนอกของการกัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมด้านไม่เท่าหลังจากช่วงเวลาที่กำหนด อย่างไรก็ตามในที่สุด การกัดก็จะจำแนกได้เป็นรูปร่างตัววี (V-groove) แสดงในรูปของรอยเส้นประ ในทางปฏิบัติอัตราการกัดที่ระนาบ (111) นั้นเกิดน้อยมากมีค่าจำกัดค่าหนึ่ง ดังนั้นอาจจะเกิดร่องรอยการตัดข้างได้เกิดขึ้นได้



รูปที่ 3.2 เส้นรอบนอกของการกัดสำหรับซิลิคอนระนาบ (001)

### 3.2.2 ส่วนผสมอัลคาไลน์ (Alkaline solutions)

ส่วนผสมของกลุ่มสารละลายอัลคาไลน์ได้มีการนำมาใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการกัดผิวซิลิคอน สารละลายอัลคาไลน์พื้นฐานที่ใช้กันมากที่สุดคือโปแตสเซียม ไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide, KOH) และ EPD หรืออาจเรียก EPW ซึ่งเป็นส่วนผสมของเอทิลีนไดอะมีน (Ethylenediamine) และไพโรแคเทคอล (Pyrocatechol) และน้ำ แต่ก็มีสารละลายอัลคาไลน์อื่น ๆ ที่ใช้กัน อาทิเช่น NH<sub>4</sub>OH, Hydrazine, Ethanolamine และ Tetramethyl Ammonia Hydroxide (TMAH) การนำส่วนผสมชนิดต่าง ๆ มาใช้งานต้องคำนึงถึงปัจจัยที่สำคัญเช่น อัตราการกัด การเลือกกัดแบบ Anisotropic การกัดกร่อนชั้นฟิล์มหน้าฉากพอลิเมอร์ คุณภาพของผิว กระบวนการที่สามารถควบคุมได้ ความปลอดภัย ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และต้นทุนของสารละลาย

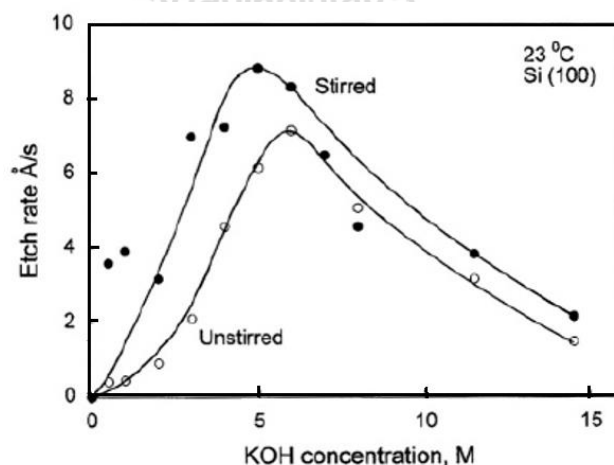
สำหรับข้อดีของการใช้ส่วนผสมของ KOH เข้มข้น 44 wt.% ในน้ำก็คือการให้สัดส่วนการกัดที่สูงระหว่างระนาบ (100):(111) มีราคาถูกลงกว่าสารละลายอื่น ๆ อย่าง TMAH เป็นต้น ไม่เป็นพิษ อีกทั้งยังได้ผลการกัดที่ดีที่อุณหภูมิประมาณ 80 °C ให้ค่าสัดส่วนการกัดแบบ Anisotropic เท่ากับ 300:600:1 สำหรับ

ซิลิคอนระนาบ (100):(110):(111) ด้วยอัตราการกัดเท่ากับ  $1.20 \mu\text{m}/\text{min}$  บนระนาบ (110) การเจือจางความเข้มข้นของส่วนผสมทำให้ลดค่าสัดส่วนการกัดลง แต่ผลที่ได้สามารถควบคุมอัตราการกัดได้ดีขึ้น การเติมไอโซโพรเพนอล (Isopropanol Alcohol, IPA) ลงในสารละลายยังสามารถลดผลการกัดที่บริเวณหน้ากากชนิดออกไซด์ได้ อย่างไรก็ตามการเติม IPA จะส่งผลถึงพฤติกรรมการกัดที่เปลี่ยนไปโดยระนาบ (100) จะกัดออกไปอย่างรวดเร็วกว่าที่ระนาบ (110) แต่การควบคุมความหนาแน่นของสารประเภทระเหยที่อุณหภูมิต่ำนั้นเป็นสิ่งที่ทำได้ยาก มันสามารถระเหยไปในระหว่างกระบวนการกัดที่ใช้เวลานาน

สารละลาย EPD อยู่ในกลุ่มอัลคาไลน์ซึ่งมีคุณสมบัติ 3 แบบที่ดีสำหรับการกัดผิวในขนาดไมโครเมตรคือ เป็นการกัดแบบ Anisotropic และมีการกัดแบบเลือกบริเวณพื้นที่ได้ดี อีกทั้งยังเข้ากันได้กับหน้ากากป้องกันหลายชนิดเช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Cr และ Au แต่ในกรณีนี้ Si มีพันธะอะตอมสารเจือปนอินทรีย์สูง สารละลาย EPD ยังแสดงผลอัตราการกัดที่ต่ำมากเกือบเป็นศูนย์ด้วย อย่างไรก็ตามสารละลาย EPD นั้นมีอัตราการกัดแบบ Anisotropic ที่ต่ำกว่าการใช้สารละลาย KOH อยู่มาก ดังนั้นการใช้สารละลาย KOH เพื่อใช้ในกระบวนการกัดแบบ Anisotropic สำหรับ Si จึงใช้แพร่หลายกว่า

### 3.3. Anisotropic Etching ด้วยสารละลาย KOH

อัตราการกัดผิวซิลิคอนในสารละลาย KOH นั้นมีค่าอยู่ในช่วงต่ำตั้งแต่  $1 \text{ \AA}/\text{s}$  ที่อุณหภูมิห้องเมื่อทำการเจือจาง KOH ที่  $0.5 \text{ M}$  และจะได้อัตรากัดจะสูงขึ้นถึง  $2000 \text{ \AA}/\text{s}$  เมื่อใช้สารละลายเข้มข้นถึง 40% ที่อุณหภูมิสูงขึ้น รูปที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการกัดผิว Si (100) ที่สูงขึ้นที่อุณหภูมิห้องในสารละลาย KOH ที่มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น และจะเริ่มลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นหลัง 5 M อย่างไรก็ตามปัจจัยภายนอกอย่างการกวนสารละลายก็เป็นปัจจัยที่สำคัญที่ทำให้อัตราการกัดมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากผลของการส่งถ่ายมวลที่เกิดขึ้นในกระบวนการ อีกทั้งระยะเวลาของการกัดที่ยาวนานขึ้นก็เป็นผลให้อัตราการกัดลดลงด้วยเช่นกัน



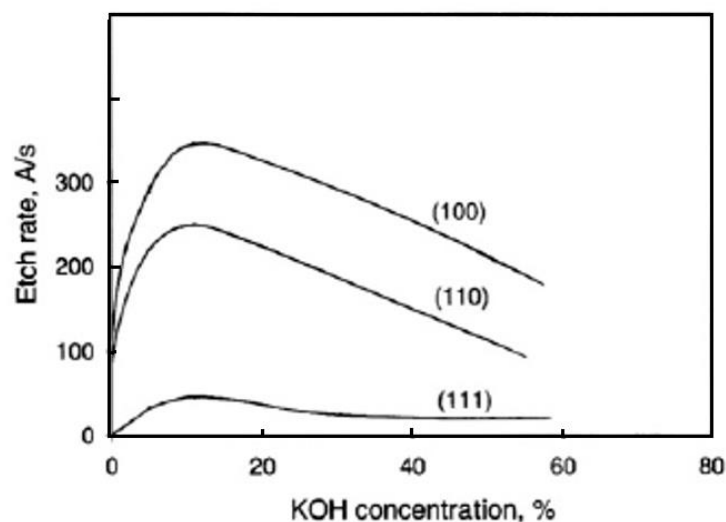
รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการกัดและความเข้มข้น (molarity, M) ของสารละลาย KOH สำหรับแผ่นฐาน Si (100) ภายใต้อุณหภูมิการกัด  $23^\circ\text{C}$



ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์หรือ IPA,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  จัดเป็นสารลดแรงตึง (Surfactant) ที่เติมในสารละลายอัลคาไลน์เพื่อปรับปรุงแรงตึงผิวและการแพร่กระจายแบบไดนามิกของสารละลาย มีผลต่อสกัดผิวผลึกแผ่นซิลิคอนระนาบ (100) ให้เกิดเป็นโครงสร้างไม่เรียบทรงพีระมิด เนื่องจากมีอัตราการสกัดในระนาบ (100) มีมากกว่าระนาบอื่น ซึ่งความหนาแน่นของพีระมิดนั้นส่งผลต่อการลดลงของค่าสะท้อนแสงกลับที่ผิวของซิลิคอนสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ เกิดทางเดินของแสงยาวขึ้น และดักแสงที่ผิวได้มากขึ้น

อัตราการสกัดภายใต้การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้น KOH-IPA นั้นยังขึ้นอยู่กับระนาบของผลึก Si ซึ่งแสดงในกราฟรูปที่ 3.4 อย่างไรก็ตามระนาบต่าง ๆ กันที่มีผลกระทบต่ออัตราการสกัดนี้จะเกิดผลไม่ชัดเจนที่มีกระบวนการภายใต้อุณหภูมิต่ำ ๆ ระดับพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ของกระบวนการสกัดอยู่ระหว่าง 0.56-62 eV สำหรับ KOH ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการสกัดถูกควบคุมด้วยกระบวนการที่ผิว (Surface process) สารละลาย KOH จะถูกลดความเป็นต่างด้วยการเติมสารละลาย IPA ทำให้อัตราการสกัดลดลง

คุณลักษณะเด่นของการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH จัดว่ามีการสกัดแบบ Anisotropic ได้โดยธรรมชาติ และมีอัตราการสกัดเปลี่ยนแปลงตามระนาบของแผ่นผลึก Si ดังนั้นอัตราการสกัดของแผ่นผลึก Si สำหรับระนาบหลัก ๆ คือ  $(110) > (100) > (111)$  ให้ความแตกต่างอย่างชัดเจนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย อุณหภูมิ และขั้นตอนการวัด ยกตัวอย่างเช่น ในสารละลาย KOH เข้มข้น 20% มีกระบวนการภายใต้อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  มีอัตราการสกัดสำหรับ  $(110):(100):(111)$  เท่ากับ 930:560:19 Å/s หรือแสดงความสัมพันธ์ในอัตราส่วนได้เป็น 50:30:1 ค่าอัตราส่วนของอัตราการสกัดนี้จะยิ่งสูง และแตกต่างกันมากขึ้นที่กระบวนการภายใต้อุณหภูมิห้อง ซึ่งจะมีอัตราส่วนเป็น 160:100:1 ในสารละลาย 20% KOH



รูปที่ 3.4 อัตราการสกัดของระนาบต่าง ๆ ของผลึกเดี่ยว Si ด้วยในสารละลาย KOH ผสมด้วย IPA ที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$

อัตราส่วนของ IPA ต่อ KOH ยังเป็นปัจจัยสำหรับ Anisotropic etching ที่ทำให้อัตราการกัดผลึกผิว Si ทั้งสามระนาบนั้นลดลง และเป็นผลให้อัตราการกัดที่ระนาบ (110) และ (100) เปลี่ยนไปตามความสัมพันธ์ในรูปที่ 3.4 โดยที่ระนาบ (100) กลับมีอัตราการกัดสูงกว่าระนาบอื่น

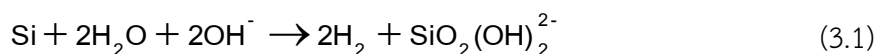
แผ่นผลึกซิลิคอนที่มีการเติมอะตอมสารเจืออย่างเข้มข้นจะไม่มีผลต่ออัตราการกัดในระนาบต่าง ๆ แต่ในกรณีที่ความหนาแน่นของสารเจือเกิน  $10^{19}/\text{cm}^3$  จะทำให้อัตราการกัดลดลงอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารเจือชนิดโบรอน

ในระหว่างการกัด Si ในสารละลาย KOH นั้นอาจเกิดคราบสีขาวซึ่งมีแนวโน้มมากขึ้นเมื่อ KOH ความเข้มข้นมากขึ้นไม่เกิน 15% ค่าอัตราการกัดที่สูงยังก่อให้เกิดการสะสมและจับตัวกันของ  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ขึ้นที่ผิวและนำไปสู่การก่อตัวของชั้น  $\text{SiO}_2$  ในกรณีที่ KOH มีความเข้มข้นต่ำกว่า 30% จะพบแนวโน้มการก่อตัวของรูปทรงพีระมิดที่ผิวของแผ่น Si ระนาบ (100) ซึ่งความหนาแน่นของภูเขาพีระมิดนี้แปรผันตามอุณหภูมิ ความเข้มข้นของ KOH

### 3.3.1 กลไกการกัดผิวแบบ Anisotropic

การกัดผิวซิลิคอนด้วยสารละลาย KOH เป็นกระบวนการที่ค่อย ๆ เกิดขึ้นในบริเวณที่สามารถละลายได้ และในกระบวนการทางเคมีจะขึ้นฟองไฮโดรเจนที่มีขนาดประมาณ 1-3 มิลลิเมตร โดยที่ไฮโดรเจน 2 โมเลกุลนั้นก่อเกิดจากอะตอม Si แต่ละอะตอมละลายแตกออกจากโครงผลึกไปในระหว่างกระบวนการกัด กลไกหลัก ๆ ของการกัดคือการได้สารประกอบ  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^-$  ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่มีอนุภาคมาก ๆ (Polymerized) ผลของการวัด Raman spectra พบว่า  $\text{OH}^-$  ยังเป็น species ชนิดหนึ่งสำหรับ Activate etching อีกด้วย ซึ่งความหนาแน่นของ  $\text{OH}^-$  จะลดลงในระหว่างการกัด อีกทั้งน้ำก็ยังเป็น Activate species ชนิดหนึ่งเพราะ Si จะยังไม่ถูกกัดด้วยสารละลาย Alcohol (ไม่มีส่วนของน้ำ) ใน KOH ส่วน  $\text{K}^+$  เป็นประจุบวกในสารละลายนั้นจะไม่เกี่ยวข้องโดยตรงกับปฏิกิริยาการกัด อย่างไรก็ตาม  $\text{K}^+$  อาจกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าซึ่งเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการในกระบวนการผลิตวงจรรวม และไม่โครอิเล็กทรอนิกส์ ถึงแม้ว่าการใช้สารละลาย TMAH ซึ่งแพร่หลายในกระบวนการผลิต IC<sub>s</sub> และ MEM<sub>s</sub> แต่ก็ยังไม่แพร่หลายในอุตสาหกรรมการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์มากนักเนื่องจากยังมีต้นทุนที่สูงกว่าที่ทำให้ค่าอัตราการกัดเดียวกัน

ลักษณะการกัดผิว Si จะเกิดขึ้นในส่วนผสมสารละลาย KOH และ IPA ต่างกัน ในกรณีที่เติม IPA-buffered สารละลาย IPA นี้จะไม่เปลี่ยนส่วนประกอบของสารละลายหลักหรือไม่มีความเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการกัด (Etching reaction) ผลรวมของปฏิกิริยาการกัด Si ในสารละลาย KOH แสดงในสมการที่ (3.1) จากปฏิกิริยาพบว่า  $\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{OH}^-$  (Hydroxide) แสดงคุณสมบัติเป็นตัวตั้งต้น (Reactants) ส่วน  $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O})_2^-$  แสดงผลผลิตของปฏิกิริยา (Reaction products)



กรณีที่พิจารณาผลของจลศาสตร์การกัด (Etching kinetic) แล้ว ความสัมพันธ์ของอัตราการกัด (R) ต่อความเข้มข้นของ KOH ในช่วง 10% - 60% นั้นสามารถนำมาแสดงเป็นโมเดลได้ด้วยสมการที่ (3.2)

$$R = k[\text{H}_2\text{O}]^4 [\text{OH}^-]^{1/4} \quad (3.2)$$

โมเดลนี้แสดงถึงผลของ  $\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{OH}^-$  ต่อปฏิกิริยาการกัด เมื่อพิจารณาน้ำในสารละลายแล้วในไอออนของ  $\text{H}_2\text{O}_{\text{free}}$  และ  $\text{OH}^-_{\text{free}}$  มีผลต่อปฏิกิริยาการกัดด้วย ดังนั้นความสัมพันธ์ของอัตราการกัดแสดงได้ดังนี้

$$R = C[\text{H}_2\text{O}_{\text{free}}]^f [\text{OH}^-_{\text{free}}]^g \quad (3.3)$$

สมการที่ (3.3) แสดงรูปแบบคล้ายกับสมการที่ (3.2) เมื่อความเข้มข้นของ Hydroxide ต่ำ นั่นคือ  $[\text{OH}^-_{\text{free}}]$  มีค่าน้อยเป็นผลให้อัตราการกัดมีค่าต่ำ แต่ถ้ามีความเข้มข้นสูงขึ้น ทำให้  $\text{H}_2\text{O}_{\text{free}}$  มีค่าต่ำลงแล้ว อัตราการกัดที่เกิดขึ้นก็จะมีค่าลดลงด้วยเช่นกัน ดังนั้นแล้วในกรณีส่วนผสมมีความเข้มข้นปานกลาง นั่นคือทั้ง  $\text{OH}^-_{\text{free}}$  และ  $\text{H}_2\text{O}_{\text{free}}$  ต่างก็มีค่าสูงเป็นผลให้อัตราการกัดมีค่าสูงสุดค่าหนึ่งดังกราฟรูปที่ 3.3 อัตราการกัดผิวจึงขึ้นอยู่กับความแตกต่างส่วนผสมสารละลาย Alkaline เนื่องจากมีตัวเลข Hydration ที่ต่างกันในส่วนผสมนั้น

### 3.4 ขั้นตอนและวิธีการกัดผิวพีระมิตบนแผ่น Si (100) ด้วยสารละลาย KOH และ IPA

การกัดแผ่นซิลิคอนแบบ Anisotropic ด้วยสารประกอบ KOH (Potassium hydroxide) และ IPA (Isopropyl alcohol) เจือปนซึ่งทำให้เกิดกลไกการกัด สามารถจำแนกได้ดังนี้

- สารละลาย KOH ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี มีทำหน้าที่สกัดแผ่นฐานซิลิคอนโดยในแต่ละระนาบมีอัตราการกัดที่แตกต่างกัน ที่เรียกว่า anisotropic etching ทำให้เกิดผิวหน้าขรุขระและก่อตัวเป็นโครงสร้างรูปร่างแบบพีระมิตเมื่อเวลาผ่านไป

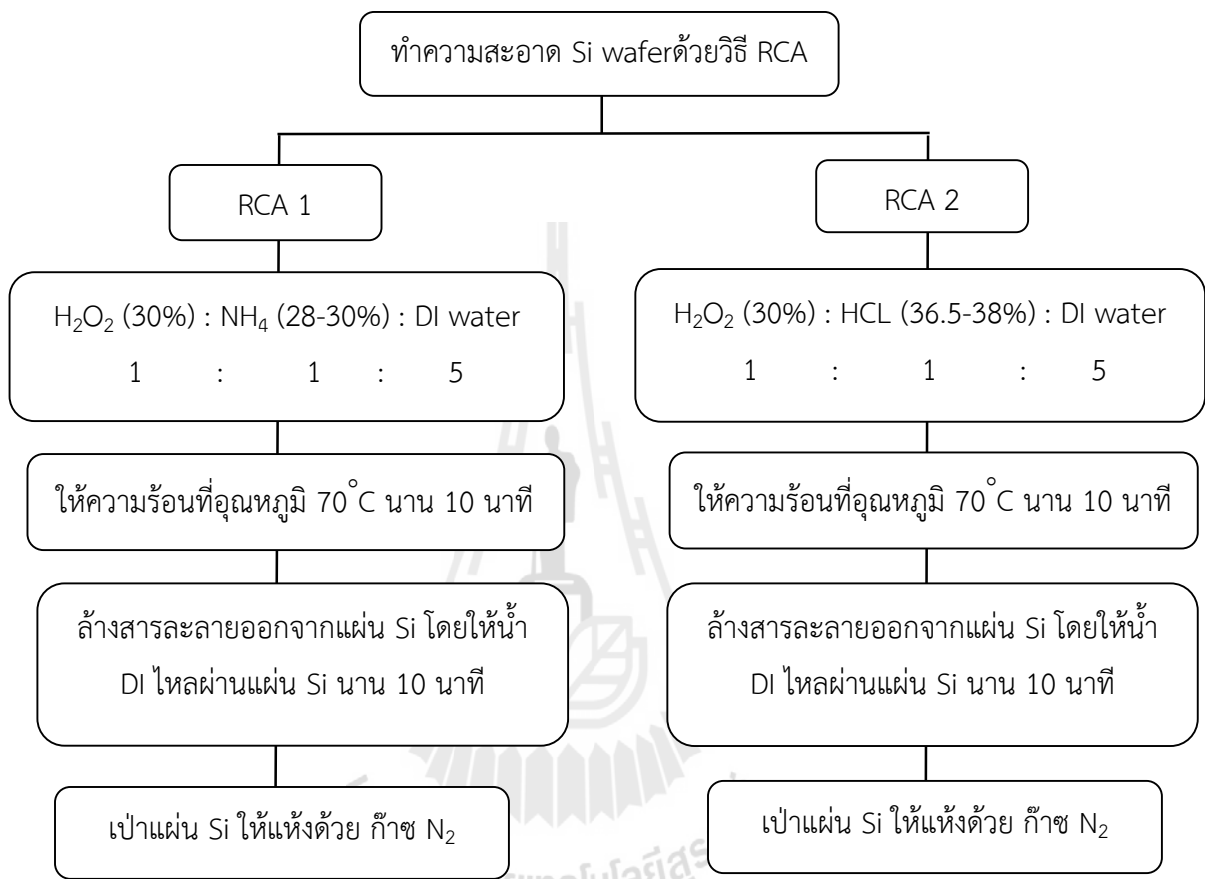
- IPA ที่เติมลงไปเพื่อลดความเป็นต่าง และอัตราการกัดให้ลดลง และยังทำหน้าที่ยับยั้งการเกิดฟองไฮโดรเจนไม่ให้มีมากเกินไป หรือกำจัดฟองไฮโดรเจนให้ออกจากผิว Si และช่วยให้เกิดการกระจายตัวของพีระมิตเป็นแบบสม่ำเสมอ (uniformity) และขนาดของพีระมิตมีความใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังช่วยให้พีระมิตมีความแหลมคมมากขึ้นอีกด้วย ในงานนี้ใช้ปริมาณ IPA 10% ของสารละลายทั้งหมด

- อุณหภูมิที่ควบคุมในระหว่างกระบวนการทางเคมีนั้นจะเป็นตัวกำหนด และควบคุมขนาดและปริมาณของฟองไฮโดรเจน ซึ่งเป็นตัวแปรที่สำคัญที่สามารถกำหนดขนาดของพีระมิตที่เกิดขึ้นได้

- การกวนสารละลายในระหว่างการกัดผิวเพื่อช่วยเร่งให้กระบวนการทางเคมีเกิดเร็วขึ้นนั้น

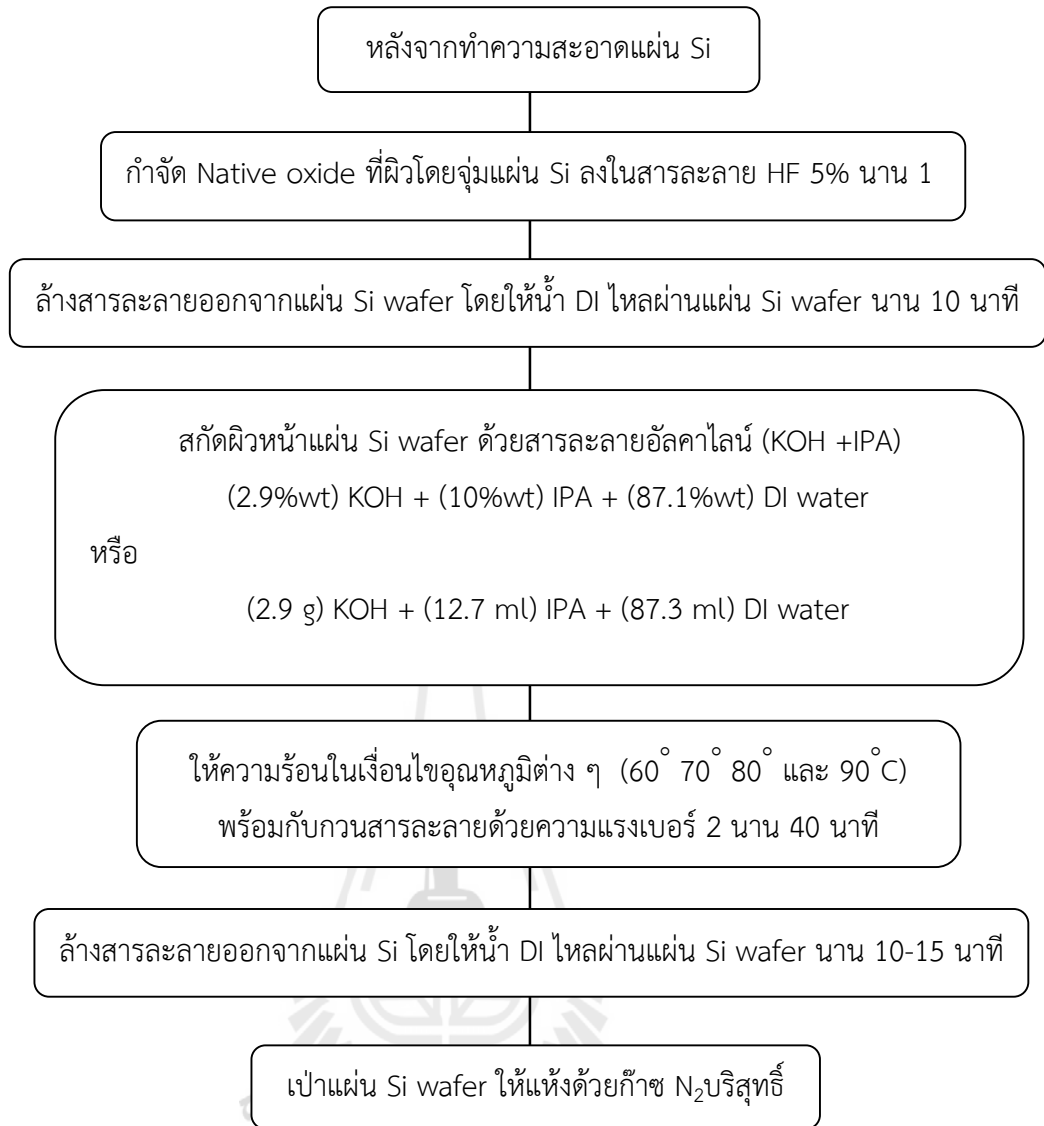
ในการศึกษานี้ได้ใช้แผ่นฐานผลึกเดี่ยวซิลิคอน CZ p-type ความต้านทานไฟฟ้า 2.4 ohm-cm, ขนาด 2 นิ้ว และหนา 270  $\mu\text{m}$ . ผิวขัดมัน 1 ด้าน ขั้นตอนการกัดแผ่นซิลิคอนแบบ anisotropic ด้วยสารละลายประกอบ KOH และ IPA สามารถแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

1) การทำความสะอาดแผ่นซิลิคอนด้วยกระบวนการ RCA (Radio Corporation of America) ประกอบด้วยขั้นตอน RCA 1 เพื่อกำจัดอนุภาคอินทรีย์สารออกจากผิวซิลิคอน ต่อมาผ่านขั้นตอนกำจัดอะตอมโลหะออกจากผิวซิลิคอนด้วยกระบวนการ RCA 2 ขั้นตอนของกระบวนการทำความสะอาดแผ่นซิลิคอนดังแผนภาพในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการทำความสะอาดแผ่นฐานซิลิคอนด้วยวิธี Radio Corporation of America (RCA)

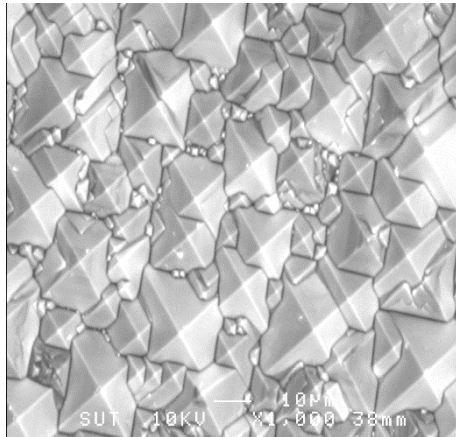
2) การกำจัดชั้น native oxide ด้วย การจุ่มแผ่น Si ลงกรด Hydrofluoric (HF) ประมาณ 1 นาที  
 3) การสกัดแผ่น Si แบบ Anisotropic ด้วยสารละลายประกอบของ KOH และ IPA เพื่อให้เกิดการก่อตัวของพีระมิดที่ผิวหนาแน่นที่สุด นั้นมีปัจจัยของอุณหภูมิและเวลาในการสกัด  
 ขั้นตอนของกระบวนการสกัดผิว Si (100) แบบ Anisotropic ด้วยสารละลาย KOH ที่เติม IPA แสดงในรูปที่ 3.6



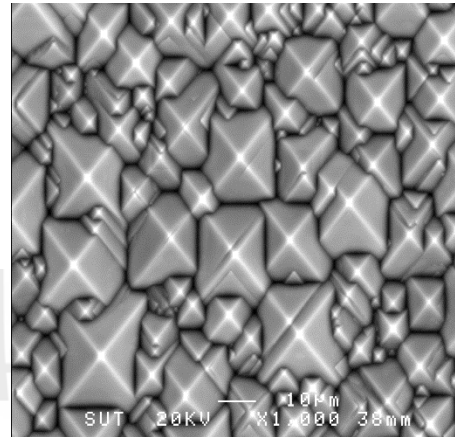
รูปที่ 3.6 ขั้นตอน และกระบวนการสกัดด้วยสารละลาย KOH ที่เติม IPA

รูปที่ 3.7 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดด้วยลำอิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ที่ผิวซิลิคอนหลังสกัดด้วยสารละลายประกอบของ KOH และ IPA ใช้เวลา 40 นาที ที่อุณหภูมิการสกัดตั้งแต่ 60 – 80 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อขนาดของพริสมิต ที่อุณหภูมิ 70 °C และ 60 °C ลักษณะผิวรูปทรงพริสมิตมีขนาดเล็กกว่าที่อุณหภูมิ 80 °C และ 90 °C เนื่องจากอุณหภูมิสูงทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาเคมี ทำให้เกิดฟองไฮโดรเจนเร็วกว่า และแตกตัวเร็วกว่า ซึ่งมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 1-3 mm และจะหลุดออกจากผิว Si ได้ง่ายขึ้นอีกจากสารละลาย IPA ทำให้ผิว Si มีลักษณะไม่เกาะน้ำหรือ Hydrophobic surface และการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กทำให้กระบวนการสกัดผิวเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง เป็นผลให้กระบวนการสกัดดำเนินอย่างต่อเนื่องในบริเวณนั้น ดังนั้นพริสมิตที่เกิดขึ้น

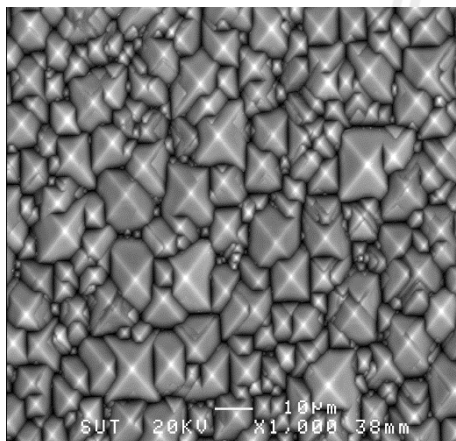
จึงมีขนาดใหญ่ และการกระจายตัวที่ดี ฟองไฮโดรเจนเล็ก ๆ ที่เกิดในปฏิกิริยานี้จะเกาะติดผิว Si ได้ง่าย เสมือนเป็นหน้ากากเล็ก ๆ ป้องกันผิวจากสารละลายที่จะสกัดอะตอมซิลิคอน ดังนั้นในกรณีนี้ปริมาณการกระจายและขนาดของฟองไฮโดรเจนจึงเป็นสิ่งที่สำคัญที่ต้องควบคุมเพื่อให้ผิวเกิดพีระมิดอย่างสม่ำเสมอทั่วแผ่น เพื่อให้เกิดการสูญเสียทางแสงต่ำ



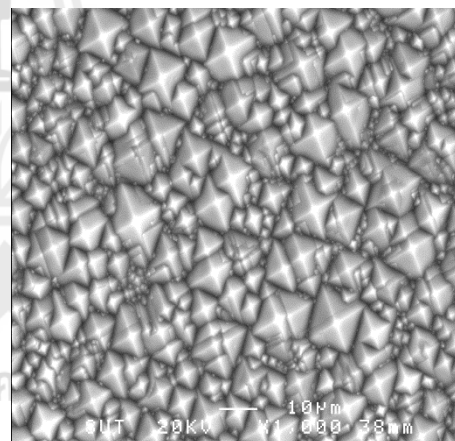
(ก)



(ข)



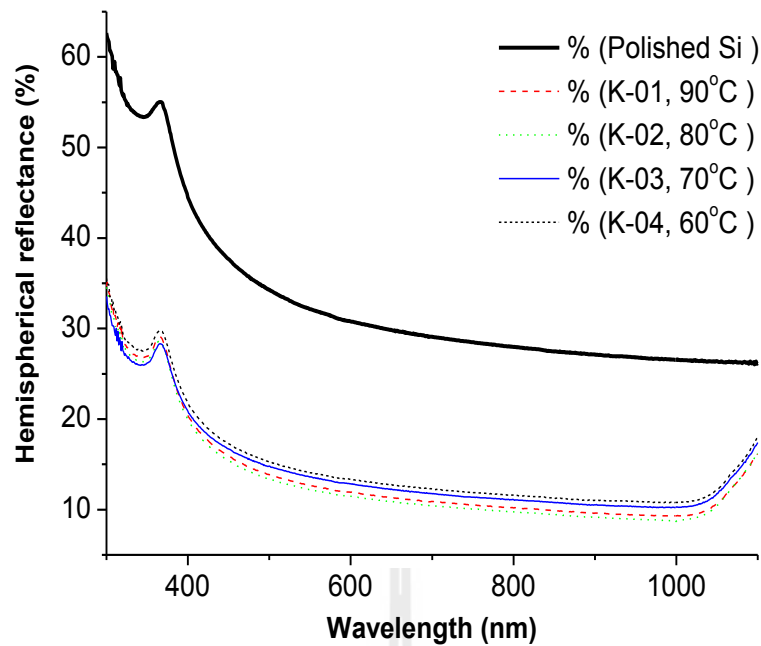
(ค)



(ง)

**รูปที่ 3.7** ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย  $\times 1000$  ของลักษณะผิวทรงพีระมิดด้านบน เวลาสำหรับกระบวนการสกัด 40 นาที (ก) K-01  $90^{\circ}\text{C}$  (ข) K-02  $80^{\circ}\text{C}$  (ค) K-03  $70^{\circ}\text{C}$  (ง) K-04  $60^{\circ}\text{C}$

รูปที่ 3.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิว โดยที่แสงตกกระทบมีความยาวคลื่นตั้งแต่ 350-1100 nm และทำการ normalize กับการเทียบสเปกตรัมที่ AM 1.5D เพื่อคำนวณหา Weighted reflectance (%WR) แสดงข้อมูลในตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงที่วัดได้ และความยาวคลื่นแสงของ Si ที่มีกระบวนการสกัดภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิ โดยใช้เวลาคงที่ 40 นาที

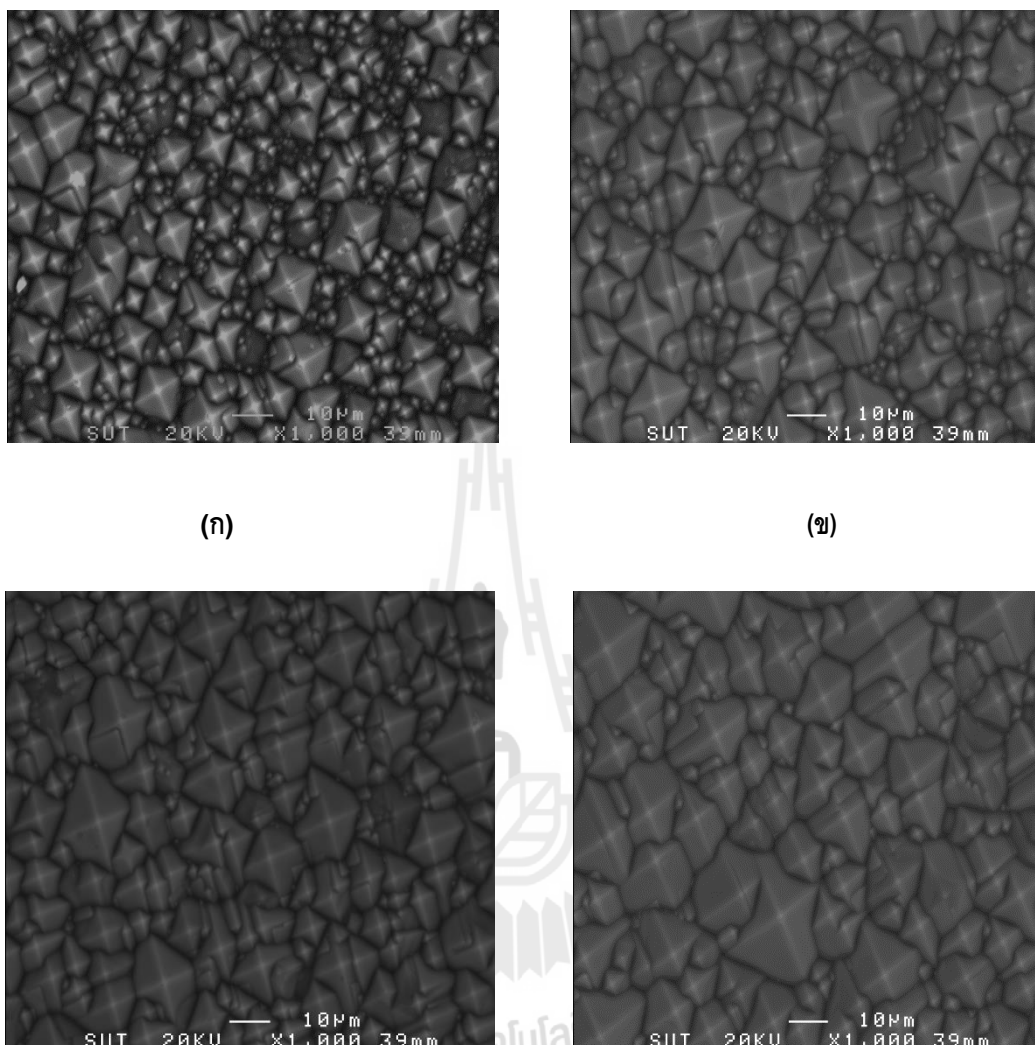
ตารางที่ 3.1 ผลการสะท้อนแสงภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิในกระบวนการผลิต ที่เวลาการสกัด 40 นาที

ชื่อตัวอย่าง (แผ่นซิลิคอน)	อุณหภูมิการ สกัด (°C)	เวลาที่ใช้ในการ สกัด	พื้นที่ฐาน พีระมิด ( $\mu\text{m}^2$ )	Weighted Reflectance (%WR)
Si เรียบขัดมัน	-	40 นาที พร้อมกวนด้วย แท่งแม่เหล็ก	-	40.7
K-01	90		146.42	15.9
K-02	80		111.69	14.8
K-03	70		44.37	17.1
K-04	60		26.65	17.9

กระบวนการสกัดแผ่นฐาน Si (100) ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 40 นาที ให้ค่าการสะท้อนแสงต่ำสุดมีค่า 14.8 %WR นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดพื้นที่ฐานพีระมิดในที่ได้จากเงื่อนไขอุณหภูมิที่ต่างกันนั้นมีผลต่อค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิว โดยพีระมิดที่มีขนาดใหญ่จะทำให้ค่าการสะท้อนแสงมีค่าต่ำกว่าพีระมิดที่มีขนาดเล็ก ซึ่งค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวมีค่าต่ำก็ส่งผลให้ได้ค่ากระแสลัดวงจรของเซลล์แสงอาทิตย์สูงขึ้นด้วย

รูปที่ 3.9 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิว Si ในเงื่อนไขเปลี่ยนแปลงเวลาการสกัดตั้งแต่ 20-60 นาที ที่อุณหภูมิ 80°C จากผลของภาพถ่าย SEM พบว่าเวลาที่ใช้ใน

การสกัดเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญมากเช่นกัน เมื่อใช้เวลาเพียง 20 นาที การก่อตัวของผิวทรงพีระมิดมีความหนาแน่นน้อยกว่า และขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ใช้เวลาการสกัดมากขึ้น



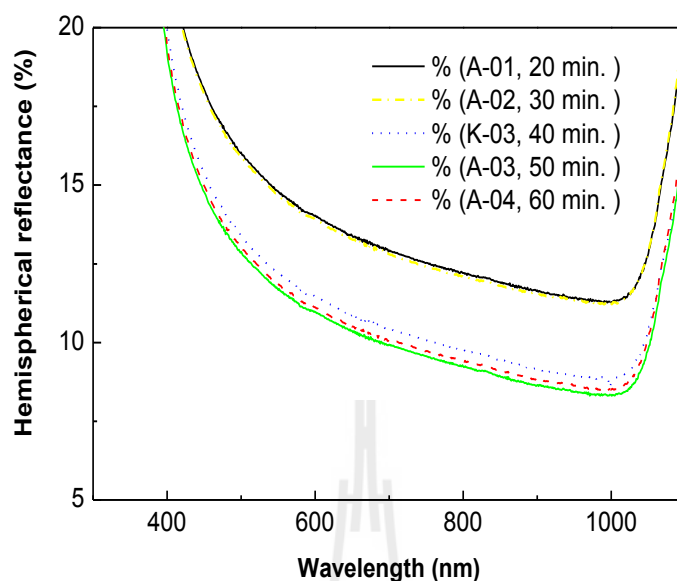
**รูปที่ 3.9** ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย  $\times 1000$  ของลักษณะผิวทรงพีระมิดด้านบน อุณหภูมิในกระบวนการสกัด  $80^{\circ}\text{C}$  (ก) A-01 20 นาที (ข) A-02 30 นาที (ค) A-03 50 นาที (ง) A-04 60 นาที

หลังจากตรวจพบลักษณะโครงสร้างพีระมิดเกิดขึ้นที่ผิวอย่างสม่ำเสมอทั่วแผ่นแล้ว ได้ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสง (%Reflectance) ที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 350-1100 nm ในโหมด Integrating sphere แบบ Specular excluded mode ผลของการวัดค่า % R แสดงความสัมพันธ์ในฟังก์ชันของความยาวคลื่นในรูปที่ 3.10 และแสดงข้อมูล %R ในตารางที่ 3.2

จากผลการวัดพบว่าเวลาการสกัดที่ใช้มากกว่า 30 นาทีส่งผลให้ได้ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวนั้นต่ำลงมากเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่ผ่านการสกัดที่เวลาน้อยกว่า เนื่องจากเวลาการสกัดทางเคมีที่นานขึ้นส่งผลให้เกิดพีระมิดก่อตัวหนาแน่นขึ้น และมีขนาดใหญ่ขึ้น ค่า %WR ลดลงเป็น 14.4% - 14.6% โดยปกติแล้ว



ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิว Si มีค่าสูงในช่วงความยาวคลื่นแสงสั้น 300 - 400 nm และจะลดลงในช่วง 400 - 1000 nm และจะมีค่าสูงขึ้นอีกครั้งในช่วงแสง far IR

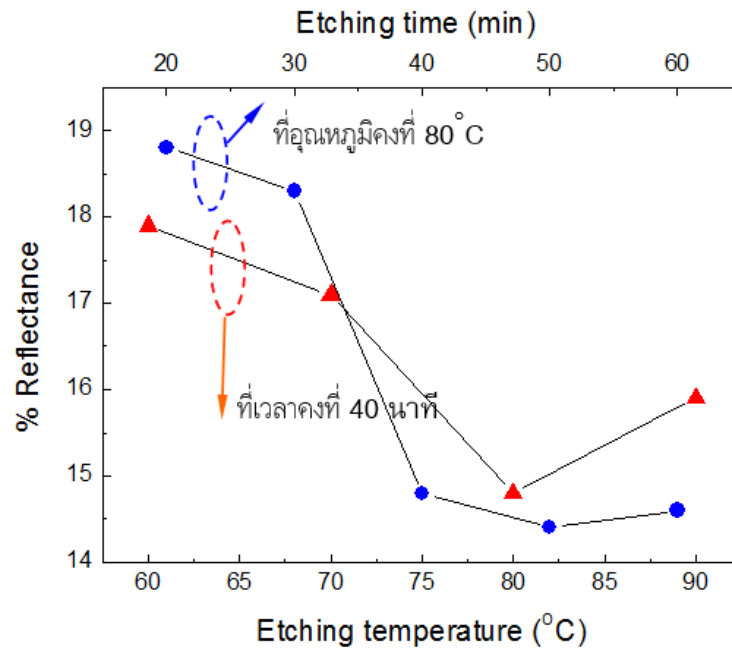


รูปที่ 3.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิว Si และความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบภายใต้เงื่อนไขของเวลาการสักัด ที่อุณหภูมิ 80 °C

จากผลสามารถสรุปค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวกับเงื่อนไขของอุณหภูมิและเวลาการสักัดได้ตามรูปกราฟที่ 3.11 สำหรับการวิจัยนี้พบเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับผลิตผิว Si ชรุขระรูปทรงพีระมิดเพื่อให้เกิดการสะท้อนแสงกลับที่ผิวได้ค่าต่ำสุดเท่ากับ 14.4%WR เมื่อใช้สารละลายที่มีส่วนผสมของ 10%IPA และ 2.9%KOH ในน้ำ DI ภายใต้เวลาการสักัด 50 นาที ที่อุณหภูมิ 80 °C สามารถลดการสะท้อนแสงได้จาก 40.7% เป็น 14.4%

ตารางที่ 3.2 ผลการสะท้อนแสงภายใต้เงื่อนไขของเวลาการสักัดในกระบวนการผลิต ที่อุณหภูมิ 80 °C

ชื่อตัวอย่าง	เวลาที่ใช้ในกระบวนการสักัด (นาที)	อุณหภูมิ	Weighted Reflectance (%WR)
A-01	20	80 °C พร้อมกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก	18.8
A-02	30		18.3
A-03	50		14.4
A-04	60		14.6

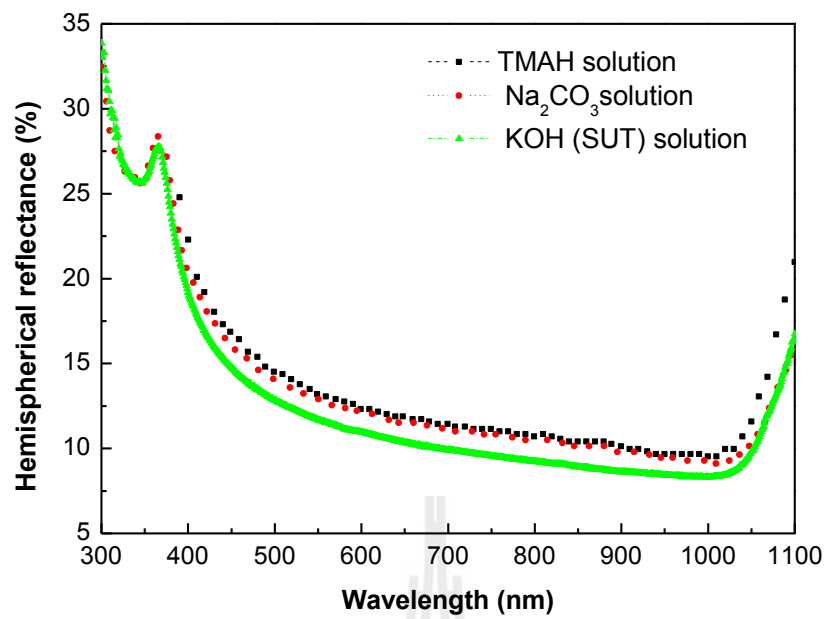


รูปที่ 3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสะท้อนแสงที่ผิว Si ในช่วงความยาวคลื่น 300 – 1100 nm ภายใต้เงื่อนไขการผลิตที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ

รูปที่ 3.12 แสดงผลการเปรียบเทียบของค่าการสะท้อนแสงที่ผิว Si ในเงื่อนไขของสูตรสารละลายอะคาร์ไนด์ที่มีส่วนประกอบของ IPA 3 ประเภทคือ

1. KOH solution จากผลของการศึกษา
2. TMEH solution จากผลของ Papet, et.al., (2006)
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution จากผลของ Vallejo, et.al., (2007)

จากการเปรียบเทียบพบว่าประเภทของสารอะคาร์ไนด์ที่มีส่วนผสมของ IPA นั้นสารละลาย KOH ให้ประสิทธิภาพการกัดผิวที่ระมัดระวังที่สุดและให้ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวผลึกเดี่ยว Si ที่ต่ำกว่าการใช้สารละลายชนิดอื่น ๆ และเมื่อนำไปใช้งานร่วมกับชั้นป้องกันการสะท้อนแสง  $\text{Si}_x\text{N}_y$  ที่สร้างบนผิวซิลิคอนที่ผ่านการกัด จะสามารถได้ค่า %R ที่ลดลงเกือบเท่ากับ 2% ที่ความยาวคลื่น 600 nm



รูปที่ 3.12 กราฟเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวผลึกเดี่ยวซิลิคอนที่ใช้สารละลายอัลคาไลน์ KOH, TMEH และ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ที่ผสม IPA

## บทที่ 4

### หน้ากากกริดในกระบวนการสกัดผิวทรงพีระมิดของผลึกเดี่ยวซิลิคอน

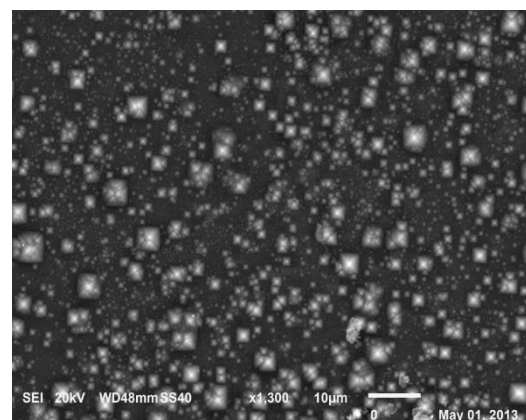
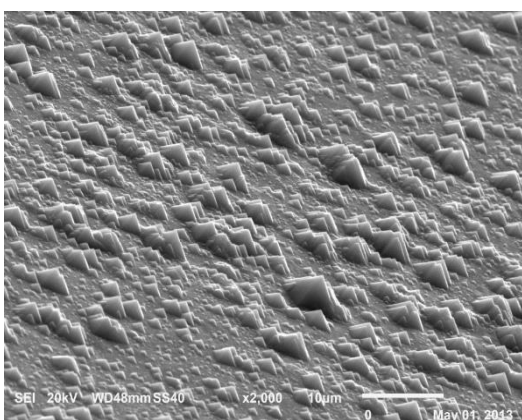
#### 4.1 บทนำ

สารแอลกอฮอล์หรือ IPA ในสารละลายอัลคาไลน์นั้นมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากกลไกการสกัดผิวแบบ Anisotropic เกิดก๊าซไฮโดรเจนเกาะที่ผิวซิลิคอน สาร IPA จัดเป็นสารลดแรงตึงผิวช่วยกำจัด การเกาะติดของฟองไฮโดรเจนเหล่านี้ ทำให้การสกัดผิวเป็นไปอย่างต่อเนื่อง แต่ข้อเสียของ IPA คือเป็นสาร ระเหยง่าย ทำให้ควบคุมปริมาณเป็นไปได้ยาก ในบทนี้จะได้กล่าวถึงวิธีการลดและกำจัดฟองไฮโดรเจน ออกจากผิวด้วยวิธีการใช้หน้ากากกริด เพื่อให้ฟองแตกหลุดไปได้เร็วขึ้น ซึ่งวัสดุที่จะนำมาใช้นั้นมีผลต่อ ประสิทธิภาพการสกัด ดังนั้นจึงมีการศึกษาหาวัสดุที่เหมาะสมกับกระบวนการผลิตเพื่อให้ค่า %R มีค่าต่ำลง

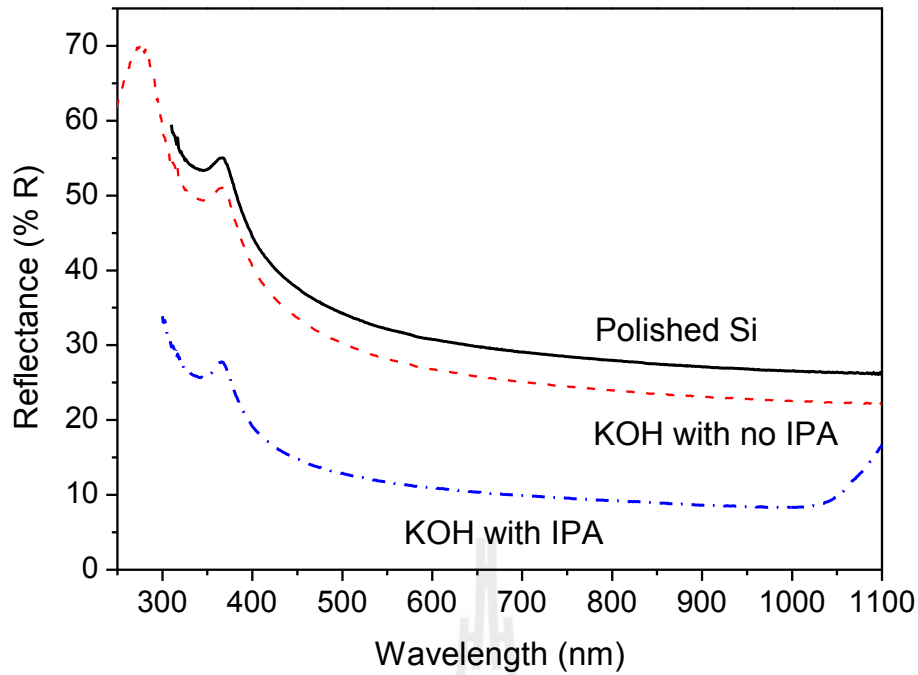
#### 4.2 การใช้สารละลาย KOH ที่ไม่มี IPA

ในบทที่ 3 ได้ศึกษาหาเงื่อนไขการสกัดผิวผลึกเดี่ยว Si แบบ Anisotropic ด้วยสารละลาย KOH และ IPA ที่ให้ผิวพีระมิดเกิดการก่อตัวที่หนาแน่นและให้ผลการสะท้อนแสงกลับที่ผิวต่ำที่สุด ซึ่งในส่วนนี้จะ ได้นำเงื่อนไขเดิมมาใช้แต่ไม่ใช้สารละลาย IPA ซึ่งสารละลายนั้นประกอบด้วย (3%wt) KOH ในน้ำ DI มี เงื่อนไขการสกัดผิวซิลิคอนที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 50 นาที ขณะแผ่นซิลิคอนอยู่ในกระบวนการสกัดนั้น ได้พบฟองไฮโดรเจนเกิดขึ้นและเกาะกลุ่มอยู่บนผิวซิลิคอน

จากรูปที่ 4.1 แสดงผลการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดด้วยลำอิเล็กตรอน (Scanning Electron Microscope, SEM) ที่ผิวซิลิคอน พบว่าผิวพีระมิดไม่เกิดขึ้นทั่วแผ่น เมื่อนำไปวัดค่า สัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิว ได้ค่า %WR เท่ากับ 21.55%



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM ของผิวผลึกเดี่ยว Si (100) ที่ผ่านการสกัดแบบ Anisotropic ด้วยสารละลาย KOH ที่ไม่เติม IPA ที่อุณหภูมิของสารละลาย 80 °C 40 นาที ที่ใช้สารละลาย KOH ที่ไม่เติม IPA



รูปที่ 4.2 กราฟเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวผลึกเดี่ยวซิลิคอนที่ไม่ผ่านการสกัดผิว และซิลิคอนที่ผ่านการสกัดด้วยสารละลาย KOH ที่มี IPA และปราศจากการเติม IPA

จากผลพบว่า IPA ในสารละลาย KOH มีผลต่อค่า %R เมื่อไม่มี IPA แล้ว %R นั้นสูงเพิ่มขึ้นเกือบ 15% ซึ่งค่าที่เพิ่มขึ้นของสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวนั้นมีผลต่อการลดลงของกระแสไฟฟ้าลัดวงจรของเซลล์แสงอาทิตย์ แสดงได้ดังสมการที่ (4.1) ดังนั้นการสร้างผิวขรุขระให้กับแผ่นฐานซิลิคอนจึงมีอิทธิพลต่อพารามิเตอร์ของเซลล์แสงอาทิตย์โดยตรง ถ้าค่า %R มีค่าลดลงแล้วค่าของกระแสลัดวงจรจะมีค่าเพิ่มขึ้น

$$\frac{\Delta J_{sc}}{J_{sc}} = \frac{(1 - R_T) - (1 - R_o)}{1 - R_o} = \frac{1 - R_T}{1 - R_o} - 1 \quad (4.1)$$

โดยที่  $R_T$  คือ ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวขรุขระ มีค่าน้อยกว่า 1

$R_o$  คือ ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวเรียบ มีค่าน้อยกว่า 1

ในทางตรงข้ามค่า %R ที่ลดลงจะทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสไดโอด หรือกระแสมืด  $J_d$  (Dark current) เพิ่มขึ้นแสดงความสัมพันธ์ดังนี้

$$\frac{\Delta J_d}{J_d} = \frac{A_T - A_o}{A_o} \quad (4.2)$$

โดยที่  $A_T$  คือ พื้นที่ผิวซิลิคอนที่ขรุขระ

$A_o$  คือ พื้นที่ผิวซิลิคอนบริเวณเรียบ

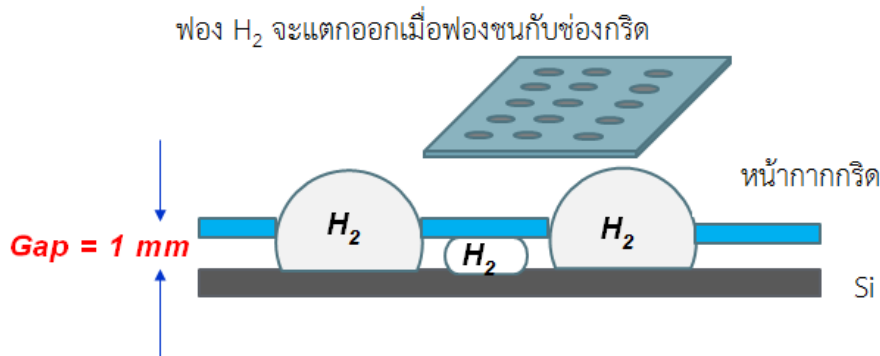
ขณะเดียวกันค่า %R ที่ลดลงทำให้กระแสไดโอดหรือกระแสมืดเพิ่มขึ้นก็ยังมีผลต่อการลดลงแรงดันไฟฟ้าเปิดวงจรของเซลล์แสงอาทิตย์ แสดงความสัมพันธ์ดังนี้

$$V_{oc} \approx \frac{kT}{q} \left[ \ln \left( \frac{J_{sc} + \Delta J_{sc}}{J_d + \Delta J_d} \right) - \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_o} \right) \right] = \frac{kT}{q} \left[ \ln \left( \frac{(1-R_T)/(1-R_o)}{A_T/A_o} \right) \right] \quad (4.3)$$

อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของ  $I_{sc}$  ก็ยังมีผลมากกว่าการลดลงของค่า  $V_{oc}$  ดังนั้นการสร้างผิวขรุขระเพื่อให้มีการสะท้อนแสงกลับที่ผิวมีค่าน้อยนั้นก็ยังเป็นสิ่งจำเป็นมากต่อการเพิ่มประสิทธิภาพของการแปลงพลังงานให้กับเซลล์แสงอาทิตย์ ขณะเดียวกันการลดต้นทุนในกระบวนการผลิตนั้นเป็นสิ่งจำเป็น ในหัวข้อต่อไปจะกล่าวถึงวิธีการใช้หน้ากากกริดร่วมกับกระบวนการสกัดทางเคมีแบบ Anisotropic ด้วยสารละลายพื้นฐานของ KOH ซึ่งเป็นวิธีใหม่ที่ทำให้หลักการการลดฟองไฮโดรเจนได้ เพื่อต้องการให้เกิดผิวขรุขระที่ระมัดระวังเกิดขึ้นทั่วแผ่นโดยไม่พึ่งพาการใช้ IPA และสารเคมีชนิดใหม่

#### 4.3 การออกแบบหน้ากากกริดและชนิดของวัสดุที่ใช้งาน

การทดลองนี้ได้ศึกษาการผลิตหน้ากากกริดเพื่อใช้ในกระบวนการสกัดทางเคมีในสารละลายชนิดอัลคาไลน์ที่ปราศจากการใช้สาร IPA ซึ่งจะสามารถช่วยลดต้นทุนในกระบวนการผลิตและเป็นประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมต่อไป รูปที่ 4.3 แสดงหลักการกำจัดฟองไฮโดรเจนในกระบวนการสกัดแบบ Anisotropic ด้วยการใช้หน้ากากกริดที่มีช่องเปิดเหมาะสมกับขนาดของฟองไฮโดรเจน



รูปที่ 4.3 ลักษณะการใช้งานของแผ่นหน้ากากกริดในการลดการเกาะของฟอง  $H_2$  ที่ผิวซิลิคอน

##### 4.3.1 วัสดุของหน้ากากกริด

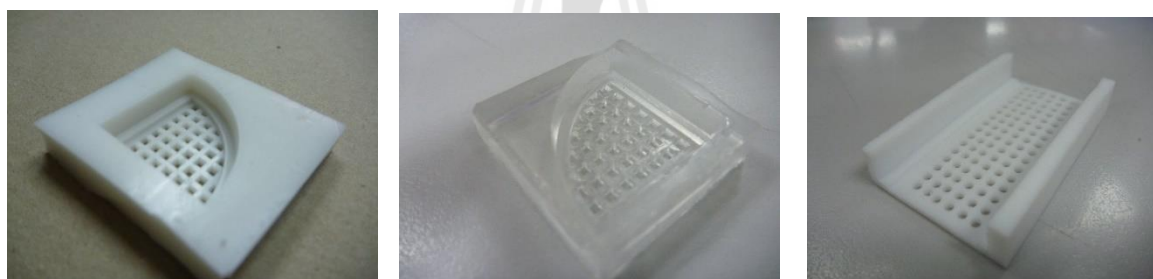
การเลือกวัสดุได้พิจารณาจากคุณสมบัติที่สามารถขึ้นรูปหรือสร้างให้เกิดช่องเปิดของหน้ากากกริดได้ง่ายที่ขนาด 1-3 mm มีสมบัติ Hydrophobic ที่สูง และสามารถทนการกัดกร่อนของสารละลาย KOH ได้ โดยทดสอบผลิตหน้ากากกริดจากวัสดุที่แตกต่างกัน 3 ประเภทคือ

1) ซิลิโคน ซึ่งมีคุณสมบัติเหมือนยางสังเคราะห์ที่มีส่วนประกอบของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ มีโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่หลักประกอบด้วย ซิลิกอน (Si) กับออกซิเจน (O) และมีหมู่ข้างเคียงเป็นสารพวกไฮโดรคาร์บอน ซึ่งต่างจากพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ทำให้ยางซิลิโคน ทนทานต่อความร้อนได้สูงประมาณ  $300^{\circ}\text{C}$  ยางซิลิโคนมีช่องว่างระหว่างโมเลกุลที่สูงและมีความทนทานต่อแรงดึงต่ำ เนื่องจากมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลต่ำมาก ในการศึกษาจึงใช้ซิลิโคนชนิด silicone RTV

2) โพลีไดเมทิลซิลอกซาน (Polydimethylsiloxane, PDMS) จัดเป็นซิลิโคนชนิดหนึ่ง ซึ่งมีคุณสมบัติที่เหมือนกับยางซิลิโคนทุกประการ แต่มีจุดเด่นที่สำคัญเช่น ทนการกัดกร่อนของสารเคมีได้สูง ทนอุณหภูมิได้สูง และมีลักษณะใส

3) โพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE) หรือเรียกว่าเทฟลอน (Teflon) มีคุณสมบัติที่ดีคือสามารถทนการกัดกร่อนของกรด และด่างสูงได้ดีเหมาะกับสารละลายอัลคาไลน์ KOH ทนความร้อน ได้ในระดับอุณหภูมิ  $260-280^{\circ}\text{C}$

รูปที่ 4.4 แสดงหน้ากากกริดที่ผลิตด้วยวัสดุซิลิโคน PDMS และ PTFE ที่มีช่องเปิดกว้างประมาณ 2 mm และเมื่อวางแผ่นซิลิโคนลงไปแล้วระยะห่างระหว่างผิว Si กับกริดให้เท่ากับ 1 mm



(ก)

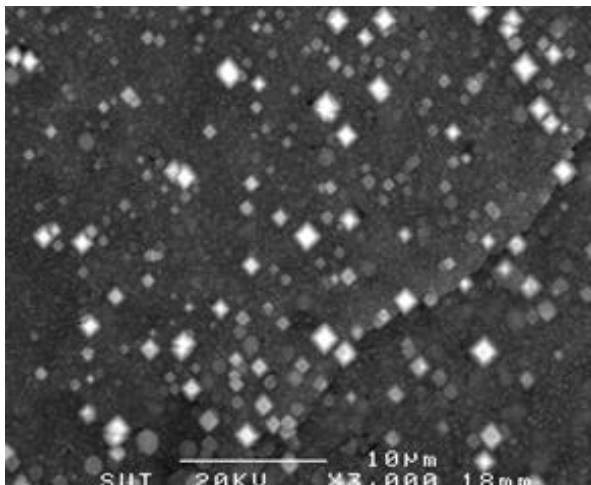
(ข)

(ค)

รูปที่ 4.4 หน้ากากกริดที่ผลิตด้วยวัสดุ (ก) ซิลิโคน (ข) PDMS และ (ค) PTFE

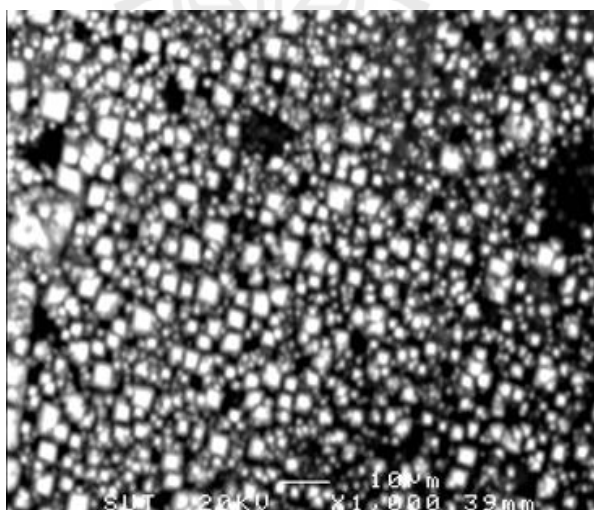
เมื่อสร้างหน้ากากกริดที่มีความกว้างและระยะห่างช่องเปิดเท่ากันที่ 1 mm และได้ออกแบบให้มีระยะห่างระหว่างแผ่น Si กับด้านหน้ากริดเท่ากับ 1 mm เช่นกันแล้วเมื่อบรรจุแผ่น Si ลงในชุดหน้ากากและนำไปแช่ในสารละลาย KOH เข้มข้น 2.9%wt. ในน้ำ 100ml ที่อุณหภูมิ  $80^{\circ}\text{C}$  นาน 50 นาที

รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 3000 เท่าของผิวซิลิโคนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุซิลิโคน จากภาพถ่ายพบว่าผิวซิลิโคนไม่มีส่วนของผิวทรงพีระมิดเกิดขึ้น เนื่องจากยางซิลิโคนมีความยืดหยุ่นทำให้ฟอง  $\text{H}_2$  ยังปกคลุมผิวซิลิโคน ทำให้มีอัตราการสกัดผิวต่ำ



รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 3000 เท่า ของผิวซิลิคอนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุซิลิโคน

รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 1000 เท่าของผิวซิลิคอนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุ PDMS จากภาพถ่ายพบว่าไม่พบโครงสร้างผิวขรุขระทรงพีระมิดได้อย่างชัดเจน เนื่องจากหน้ากากกริด PDMS ยังไม่สามารถกำจัดฟอง  $H_2$  ที่ปกคลุมผิวได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพราะ PDMS มีความยืดหยุ่นสูงคล้ายกับซิลิโคน

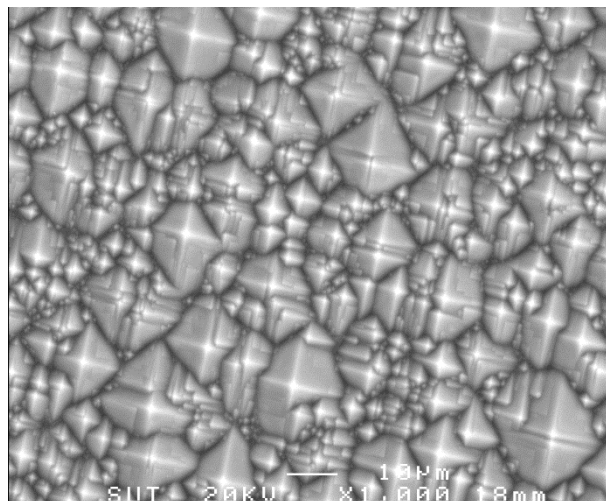


รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 1000 เท่า ของผิวซิลิคอนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุ PDMS

รูปที่ 4.7 แสดงภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 1000 เท่าของผิวซิลิคอนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุ PTFE จากภาพถ่ายพบว่าโครงสร้างผิวขรุขระทรงพีระมิด



ก่อตัวบนผิว Si (100) อย่างหนาแน่นและมีขนาดต่าง ๆ กัน แสดงให้เห็นว่าหน้ากากกริด PTFE สามารถกักจัดฟอง  $H_2$  ที่ปกคลุมผิวได้อย่างมีประสิทธิภาพ เพราะ PTFE มีลักษณะที่แข็งยืดหยุ่นต่ำกว่าซิลิโคนและ PDMS



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 1000 เท่า ของผิวซิลิโคนที่ผ่านการสกัดผิวด้วยสารละลาย KOH ที่ใช้หน้ากากกริดผลิตด้วยวัสดุ PTFE

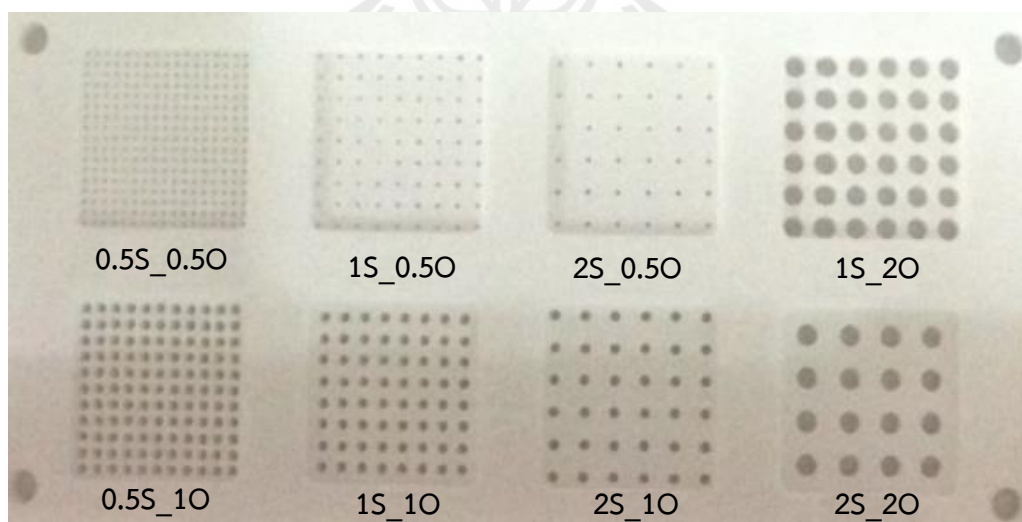
#### 4.3.2 การใช้หน้ากาก PTFE ในกระบวนการสกัดผิว Si (100)

จากการศึกษาในหัวข้อที่ 4.3.1 เพื่อหาวัสดุผลิตหน้ากากกริดให้ได้ผลของการสกัดผิว Si แบบ Anisotropic ด้วยสารละลาย KHO ที่ไม่ใช้สาร IPA พบว่าวัสดุ PTFE สามารถให้ผิวพริมาตรขนาดต่าง ๆ กันบนผิว Si (100) และให้ความหนาแน่นของพริมาตรที่ดี ในหัวข้อนี้จึงได้ศึกษาหาปัจจัยที่จะเกี่ยวข้องต่อการกักจัดฟอง  $H_2$  ที่เกิดขึ้นในกระบวนการสกัดผิวด้วยสารละลายเคมี ซึ่งประกอบด้วยระยะห่างของช่องเปิด (S) และขนาดของช่องเปิด (O) โดยกำหนดให้แผ่นซิลิโคนมีระยะห่างกับแผ่น PTFE กริดเท่ากับ 1 mm รายละเอียดเงื่อนไขต่างๆ ของตัวอย่างแสดงในตารางที่ 4.1

ฝาหน้ากากกริดได้สร้างในเงื่อนไขช่องเปิดและระยะห่างช่องเปิดต่าง ๆ ผลิตจากแผ่น PTFE ที่มีความหนาประมาณ 0.2 cm เพื่อทดสอบแผ่น Si (100) ขนาด 2 cm x 2 cm ระยะลึกจากผิวสกัดด้วยเครื่อง CNC และเจาะด้วยดอกสว่านขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 mm 1 mm และ 2 mm ด้วยโปรแกรม CAD และประกบกับ PTFE อีกแผ่นหนึ่งซึ่งเป็นแผ่นรอง Si มีระยะห่างของฝากริดกับแผ่นซิลิโคนอยู่ประมาณ 1 mm รูปที่ 4.8 แสดงภาพของฝาหน้ากากกริด PTFE ในเงื่อนไขช่องเปิดและระยะห่างช่องเปิดต่าง ๆ

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขของการผลิตหน้ากากกริดด้วยวัสดุ PTFE

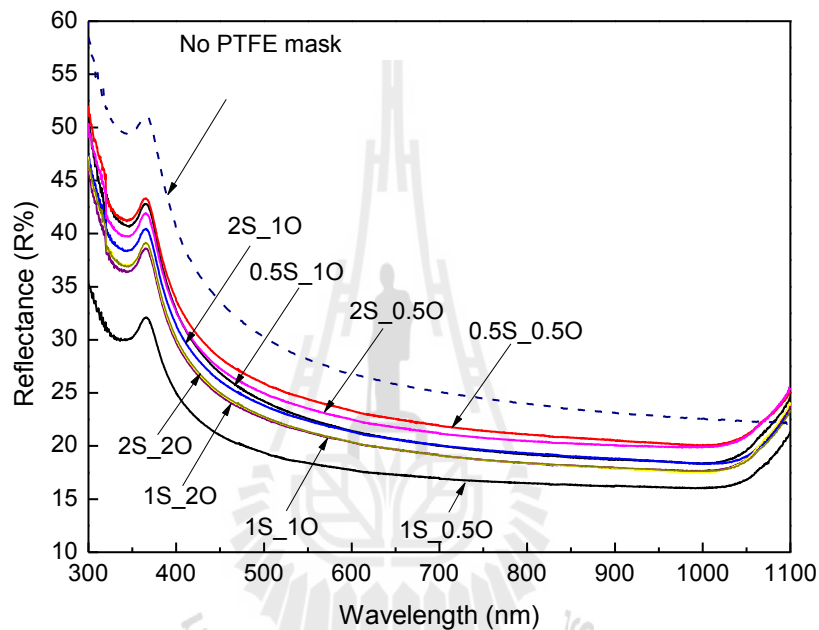
ชื่อตัวอย่าง	ระยะห่างของช่องเปิดกริด, S (mm)	ขนาดของช่องเปิดกริด, O (mm)	เงื่อนไขการสกัด
0.5S_0.5O	0.5	0.5	80 °C 50 นาที
0.5S_1O	0.5	1	
1S_1O	1	1	
1S_0.5O	1	0.5	
2S_1O	2	1	
2S_0.5O	2	0.5	
2S_2O	2	2	
1S_2O	1	2	
KOH_IPA	-	-	
Polish Si	-	-	



รูปที่ 4.8 ฝาหน้ากากกริด PTFE ในเงื่อนไขช่องเปิดและระยะห่างช่องเปิดต่าง ๆ

#### 4.4 ผลการทดลองสกัดผิวหน้ากากกริดในสารละลาย KOH

การสกัดผิว Si (100) ด้วยการใช้น้ำกากกริด PTFE กับสารละลาย KOH ที่ไม่ใช้สาร IPA มีขั้นตอนเช่นเดียวกันกับขั้นตอนการสกัดผิวแบบ Anisotropic ในตอนที่ 3.4 กรณีเลือกเงื่อนไขอุณหภูมิการสกัดที่เหมาะสมที่สุดในเงื่อนไข 80 °C นาน 50 นาที และได้ทำการวัดค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวด้วยเครื่องวัด Photo Spectrometer ในโหมด Hemisphere แสดงในรูปที่ 4.9 และศึกษาลักษณะทางโครงสร้างที่ผิวซิลิคอนหลังการสกัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดด้วยลำอิเล็กตรอน หรือ SEM แสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.9 ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิว Si (100) หลังการสกัดผิวที่ใช้หน้ากากกริดและสารละลาย KOH

จากการศึกษาผลของขนาดช่องเปิดกริด และระยะห่างช่องเปิดที่มีต่อค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวซิลิคอนหลังผ่านการสกัด พบว่าค่า Si (100) ที่ผ่านการสกัดด้วย KOH และไม่มีหน้ากากกริดนั้นให้การสะท้อนแสงกลับเฉลี่ยสูงประมาณ 27.55%WR ในช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบระหว่าง 300 nm ถึง 1100 nm รายละเอียดการเปรียบเทียบค่า %R แสดงในตารางที่ 4.2 ส่วนในเงื่อนไขการสกัดที่ใช้หน้ากากกริด PTFE ในกระบวนการสกัดด้วยสารละลาย KOH ปราศจากการใช้ IPA นั้นพบว่าค่าการสะท้อนแสงนั้นลดลงในทุก ๆ เงื่อนไขของขนาดช่องเปิดและระยะห่างช่องเปิด จากการเปรียบเทียบยังพบว่าเมื่อระยะห่างลดลงจาก 2 mm เป็น 1 mm %R นั้นมีค่าลดลง และเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อระยะห่างของช่องเปิดแคบเป็น 0.5 mm ดังนั้นหน้ากากกริด PTFE ที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาครั้งนี้คือตัวอย่าง 1S\_0.50 ที่มีระยะห่างของช่องเปิดเท่ากับ 1 mm ขนาดช่องเปิด 0.5 mm ให้ค่า %R ลดลงเท่ากับ 11.82%WR

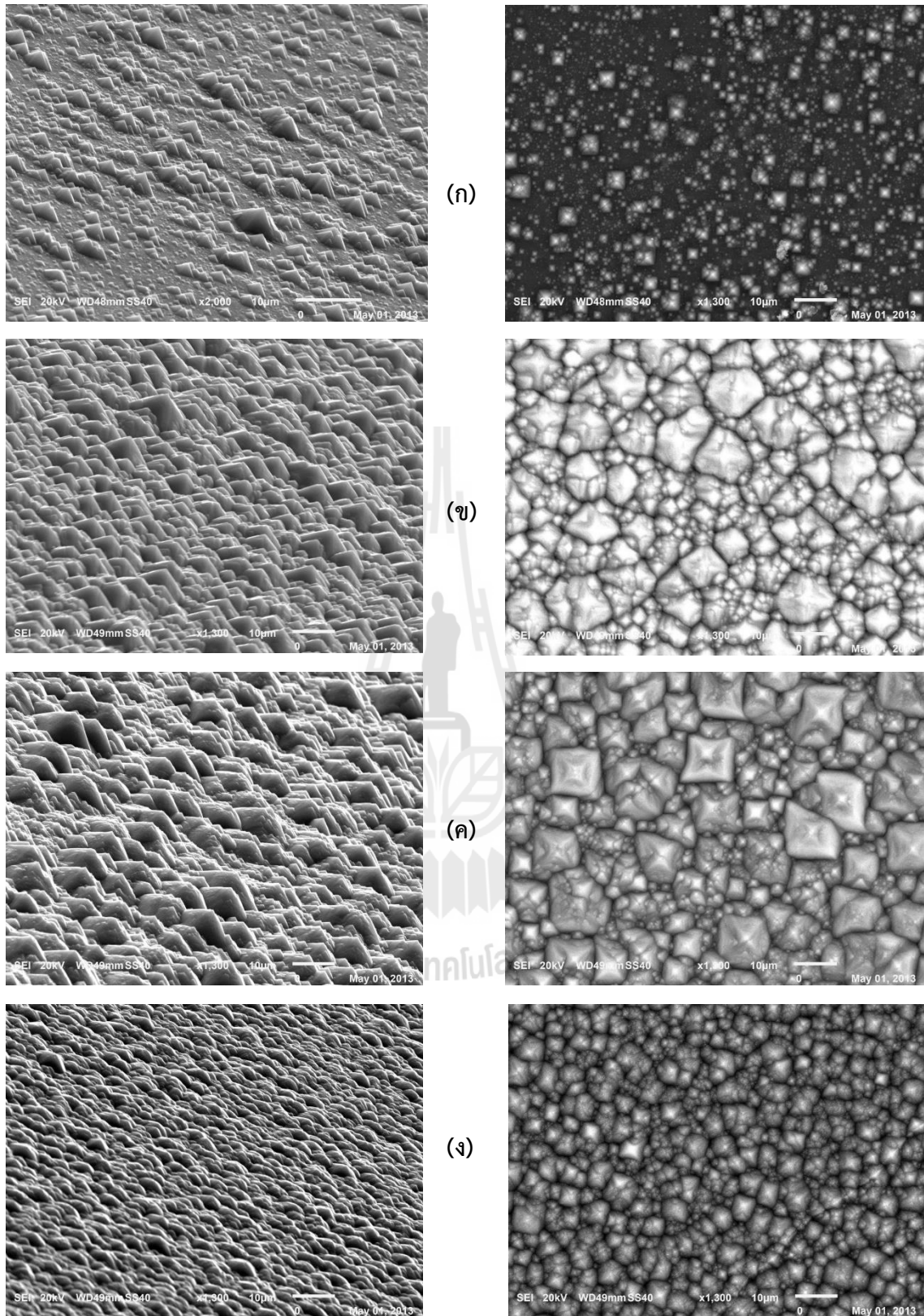
ตารางที่ 4.2 ค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวในเงื่อนไขการใช้หน้ากากกริด PTFE ในขนาดต่าง ๆ ในกระบวนการสกัดทางเคมี

ระยะห่างของช่องเปิด S (mm)	ขนาดของช่องเปิด O (mm)		
	2	1	0.5
2	13.74%WR	14.40% WR	15.10% WR
1	13.76% WR	13.69% WR	11.82% WR
0.5	-	14.59% WR	15.67% WR
No PTFE grids	21.55% WR		

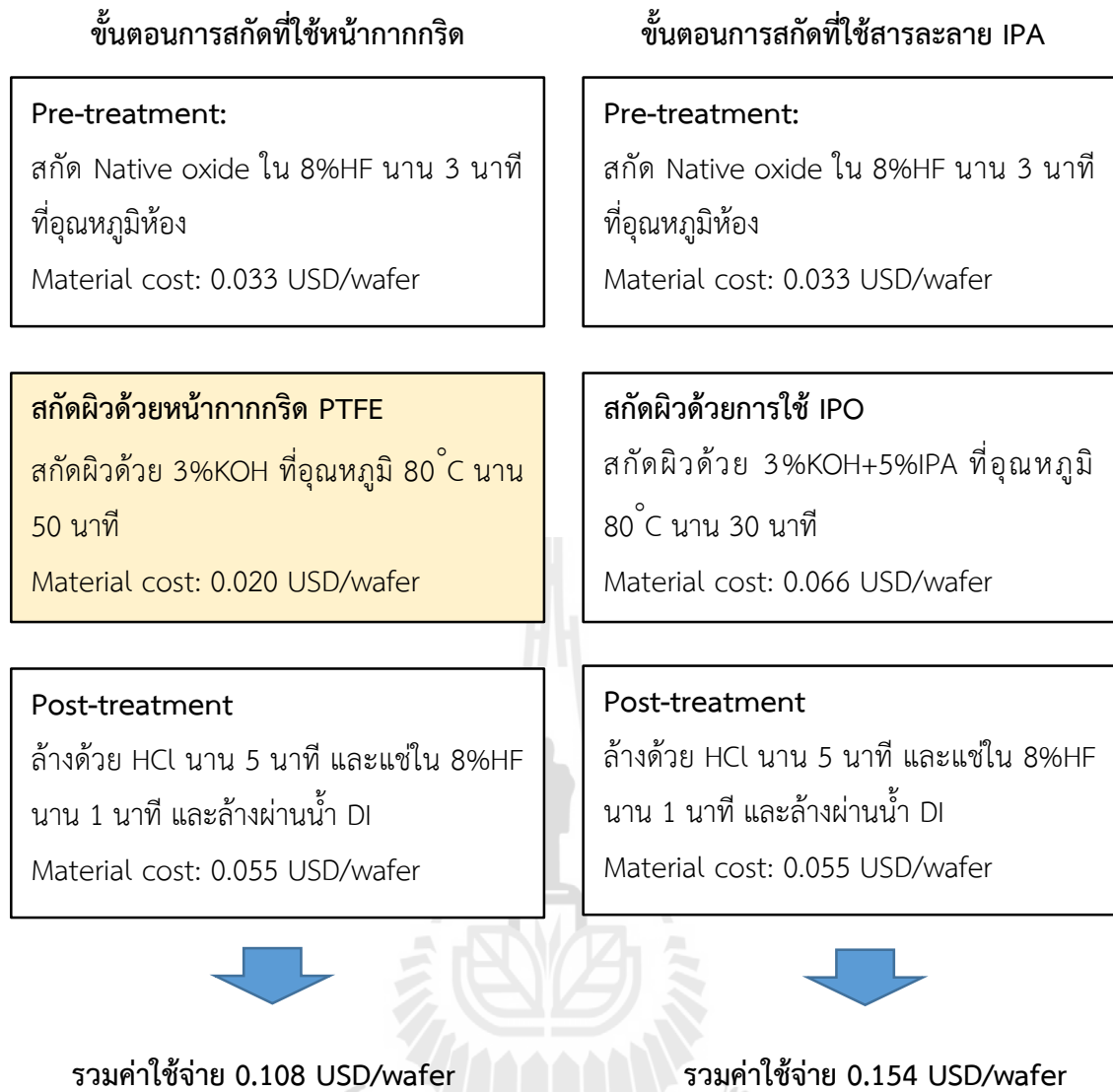
รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่าย SEM กำลังขยาย 1300 เท่า ของผิว Si (100) ที่ผ่านการสกัดทางเคมีด้วย KOH และใช้หน้ากากกริดขนาดต่าง ๆ กัน จากภาพแสดงให้เห็นว่ารูปที่ 4.10 (ก) เป็นกรณีที่ไม่ใช้หน้ากากกริดร่วมในกระบวนการสกัดทางเคมีด้วยสาร KOH นั้น การก่อตัวของพีระมิดมีน้อย ส่วนภาพที่ 4.9 (ข)-(ง) แสดงผิวทรงพีระมิดขนาดต่าง ๆ กันที่ผิวซิลิคอนปรากฏอย่างหนาแน่นอย่างชัดเจน จากภาพถ่ายสังเกตเห็นว่าระยะห่างของช่องเปิดที่  $S = 2$  mm และ  $1$  mm ให้ขนาดของพีระมิดขนาดใหญ่กว่าที่  $S = 0.5$  mm และเงื่อนไข  $S = 1$  mm และ  $O = 0.5$  mm ( $1S\_0.5O$ ) ให้ขนาดพีระมิดใหญ่กว่า  $2S\_2S$  เล็กน้อย

รูปที่ 4.11 แสดงขั้นตอนการผลิตผิวขรุขระ Si (100) และการเปรียบเทียบประมาณราคาต่อหน่วยระหว่างกระบวนการสกัดผิวในอุตสาหกรรมทั่วไปที่ใช้สารละลาย 3%KOH และ IPA กับการใช้หน้ากากกริด PTFE ซึ่งข้อมูลค่าใช้จ่ายในกระบวนการสกัดผิวด้วยสารเคมีนำมาจากงานคณะวิจัยของ G. Kuchler จากเยอรมัน และคณะวิจัยของ A. K. Chu จากไต้หวัน พิจารณาแผ่น Si ขนาด 3 นิ้วบรรจุในกล่องได้ 4 แผ่น จากผลพบว่าเมื่อไม่ใช้สาร IPA ในกระบวนการแล้วค่าใช้จ่ายสามารถลดลงจาก 0.157 USD/wafer เป็น 0.055 USD/wafer หรือมีต้นทุนในกระบวนการสกัดผิวลดลงประมาณ 29%

การศึกษานี้ประสบความสำเร็จในการนำหน้ากากกริด PTFE มาใช้ร่วมกับกระบวนการทางเคมีที่สามารถช่วยให้กลไกการสกัดด้วยสารเกิดการก่อตัวของผิวทรงพีระมิดได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่พึ่งพาการใช้สารระเหยประเภทแอลกอฮอล์ ซึ่งจะลดต้นทุนการใช้สารเคมี IPA ได้ทำให้เกิดเสถียรภาพของกลไกการสกัดผิวที่ดีขึ้นด้วย



รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของแผ่น Si (100) ที่ผ่านการกัดผิวในสารละลาย KOH กับการใช้ (ก) ไม่ใช้ หน้ากากกริด PTFE และใช้หน้ากากกริดที่มี (ข)  $S = 2 \text{ mm}$ ,  $O = 2 \text{ mm}$  (ค)  $S = 1 \text{ mm}$ ,  $O = 0.5 \text{ mm}$  (ง)  $S = 0.5 \text{ mm}$ ,  $O = 1 \text{ mm}$



รูปที่ 4.11 การเปรียบเทียบการประมาณค่าใช้จ่ายของการสกัดผิวขรุขระ Si (100) ระหว่างกระบวนการสกัดผิวในอุตสาหกรรมทั่วไปที่ใช้สารละลาย 3%KOH และ IPA กับการใช้หน้ากากกริด PTFE

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 บทนำ

การเพิ่มโอกาสให้แสงตกกระทบผิวเซลล์แสงอาทิตย์เป็นวิธีหนึ่งที่สามารถลดการสูญเสียทางแสงได้ วิธีที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมการผลิตคือขั้นตอนการสกัดผิวซิลิคอนด้วยสารเคมี โดยเฉพาะการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้ผลึกเดี่ยวซิลิคอนระนาบ (100) นิยมใช้สารเคมีชนิดอัลคาไลน์จาก KOH เนื่องจากเป็นสารเคมีที่มีราคาถูกกว่าชนิดอื่น อย่างไรก็ตามในกระบวนการผลิตนั้นต้องประสบกับการเติม IPA อยู่เสมอเกิดความสิ้นเปลือง ดังนั้นงานวิจัยนี้ได้หาวิธีไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวอย่าง IPA ที่มีหน้าที่กำจัดฟอง H<sub>2</sub> ในกระบวนการทางเคมี โดยหาวิธีลดหรือกำจัดฟอง H<sub>2</sub> ด้วยการใช้น้ำอากาศกริดเพื่อให้เกิดฟอง H<sub>2</sub> ปะทะกับผิวหน้าอากาศกริดและแตกออกไป ซึ่งการออกแบบให้มีขนาดและระยะของช่องเปิดกริดที่เหมาะสมนั้นมีส่วนสำคัญเพื่อให้เกิดกลไกการสกัดสมบูรณ์ ในบทที่ 5 จึงได้กล่าวถึงผลสรุปและข้อเสนอแนะของงานวิจัยที่ได้ศึกษากระบวนการสกัดผิวซิลิคอน (100) ด้วย KOH ที่ปราศจากการใช้ IPA เพื่อหาเงื่อนไขของวัสดุและขนาดของหน้าอากาศกริดที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การสะท้อนแสงกลับที่ผิวมีค่าน้อยที่สุด

#### 5.2 สรุปผลการวิจัย

1. ประสบความสำเร็จในการเลือกวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการผลิตหน้าอากาศกริดด้วยวัสดุ PTFE ที่ใช้ร่วมกับกระบวนการสกัดด้วยสารละลาย (3% wt.) KOH ในน้ำ DI ซึ่งวัสดุ PTFE นั้นทนต่อสภาพต่างอย่างสารละลายอัลคาไลน์ได้ดีมาก
2. ได้เงื่อนไขกระบวนการสกัดที่เหมาะสมที่อุณหภูมิ 80 °C เวลา 50 นาที นั้นพบว่ารูปทรงพีระมิดเล็ก ๆ ที่ผิว Si มีขนาดเฉลี่ย 8-9  $\mu\text{m}$  เนื่องจากอุณหภูมิสูงเหมาะสมจะก่อให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาเคมีทำให้เกิดฟอง H<sub>2</sub> มาก และเมื่อใช้น้ำอากาศกริด PTFE ที่มีสมบัติไม่เกาะน้ำหรือ Hydrophobic surface และการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กทำให้ฟอง H<sub>2</sub> หลุดจากผิว Si เร็วขึ้นอย่างต่อเนื่อง พีระมิดที่เกิดขึ้นจึงมีขนาดใหญ่ และการกระจายตัวที่ดี
3. ลดค่าการสะท้อนแสงกลับที่ผิวให้มีค่าต่ำประมาณ 11.82%WR โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว IPA ด้วย ซึ่งเป็นค่าในระดับมาตรฐานส่วนใหญ่ที่ผลิตได้ในอุตสาหกรรม
4. การใช้น้ำอากาศกริด PTFE ในกระบวนการสกัดทางเคมีแบบ Anisotropic สำหรับการศึกษาในงานวิจัยนี้เป็นการประดิษฐ์แบบใหม่ได้อนุสิทธิบัตรในปี 2555 Patent (2012) “การใช้วัสดุเทฟลอนสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์โดยไม่ใช้สารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์” เลขที่อนุสิทธิบัตร 6976

### 5.3 ข้อเสนอแนะ

การสกัดผิว Si ด้วยวิธีต่าง ๆ นั้นต่างก็ส่งผลต่อคุณภาพโครงสร้างผลึกที่ชั้นผิวด้วยทำให้เกิดจุดบกพร่องที่ผิวอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ เกิดสถานะพลังงาน Allowed states ขึ้นภายในแถบพลังงานต้องห้าม ค่าความเร็วของการรวมตัวที่ผิวด้านบน (Front surface recombination velocity,  $S_f$ ) จะมีค่าสูงและส่งผลให้ค่าประสิทธิภาพการแปลงพลังงานลดลง ดังนั้นนอกจากการสร้างผิวให้สามารถดักแสงมากที่สุดแล้วคุณภาพของชั้นผิวที่เกิดจุดบกพร่องควรอยู่ในระดับที่ยอมรับได้ เพื่อส่งผลต่อการลดลงของประสิทธิภาพของเซลล์ให้น้อยที่สุด ซึ่งการสร้างชั้นพาสซีเวชันบนผิว Si ด้านบนและล่างเพื่อให้เกิดการเกาะเกี่ยวพันธะแขนขาดจึงมีความจำเป็นในการพัฒนาและปรับปรุงเซลล์แสงอาทิตย์ ชั้นพาสซีเวชันด้านบนสามารถมีสมบัติทางแสงช่วยให้ออกันการสะท้อนแสงกลับที่ผิว จะสามารถทำให้ค่า %R มีค่าประมาณ 11-12% นั้นลดลงเหลือ 2-5% ทำให้เพิ่มกระแสลัดวงจรให้กับเซลล์แสงอาทิตย์





## บรรณานุกรม

- [1] P. Verlinden, O. Evrard, E. Mazy, A. Crahay, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 26, pp. 71-78 (1992)
- [2] E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 57 (2), pp. 179-188 (1999)
- [3] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel, Journal of the Electrochemical Society 137 (11), pp. 3612-3626 (1990)
- [4] I. Zubel, M. Kramkowska, Sensor Actuator A 93, pp. 138-147 (2001)
- [5] K. Han, M. Thamilselvan, K. Kim, M. Ju, Y. KukKim, I. Moon, K. Lee, D. Kyung, T. Kwon, J. Yi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93, pp. 1042-1046 (2009)
- [6] A.K. Chu, J.S. Wang, Z.Y. Tsai, C.K. Lee, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93, pp. 1276-1280 (2009)
- [7] Y. Nishimoto, K. Namba, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 61, pp. 393-402 (2000)
- [8] H. Li, W. Liu, A. Liu, F. Qiao, Z. Hu, Y. Liu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94, pp. 942-945 (2010)
- [9] A. Hübner, et al., Proceeding of 25<sup>th</sup> IEEE International Photovoltaic Specialist Conference, Washington DC, pp. 489, (1996)
- [10] R. Chaui, et al., Proceeding of 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona pp. 812 (1997)
- [11] Y. Nisitschka, and K. Namba, Solar Energy Materials and Solar Cells 61, pp. 393 (2000)
- [12] U. Gangopadhyay, et al., Solar Energy Materials and Solar Cells 90, pp. 3557 (2006)
- [13] W. Kern, Handbook of Semiconductor Cleaning Technology, Noyrs Publishing : Park Ridge, NJ, (1993).
- [14] C. Honsberg, and S. Bowden, Photovoltaics: Devices, Systems and Applications (CD).
- [15] M. A. Martin, Solar Cells (Operating Principles, Technology and System Applications), The University of New South Wales, (1992)
- [16] X. G. Zhang, Electrochemistry of Silicon and Its Oxide, Chapter 7, Springer US (2001)
- [17] W. Kern, Handbook of Semiconductor Cleaning Technology, Noyrs Publishing : Park Ridge, NJ, (1993).
- [18] W. Kern and J. Vossen, Thin film processes, Academic Press : New York, (1978).

- [19] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt and R. Corkish, *Applied Photovoltaics*, 2<sup>nd</sup> edition, Earthscan, (2007).
- [20] H. Robert, *Properties of crystalline silicon*, Institution of Engineering and Technology, (1999)
- [21] P. Campbell and M. A. Green, *J. Appl. Phys.* 62, pp. 243-249 (1987).
- [22] D. L. King, M. E. Buck, *Proceedings of the 22th IEEE PVSC*, Las Vegas, NV, USA, pp. 303-308 (1991).
- [23] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J. F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave and M. Lemiti, *Solar energy materials & Solar cell* 90, pp. 2319-2328 (2006).
- [24] B. Vallejo, M. Gonzalez-Manas, J. Martinez-Lopez and M. A. Cabllero, *Solar energy* 81, pp. 565-569 (2007).
- [25] E. D. Palik, et al., *J. Appl. Phys.* 70, pp. 3291-3300 (1991).
- [26] J. S. You, et al., *Solar energy materials & Solar cell* 66, pp. 37-44 (2001).
- [27] N. Marrero, et al., *Solar energy materials & Solar cell* 91, pp. 1943-1947 (2007).
- [28] A. K. Chu, et al., *Solar energy materials & Solar cell* 93, pp. 1276-1280 (2009).
- [29] R. J. Roedel, P.M. Holm, *Solar Cells* 11, pp. 221 (1984)
- [30] G. Kuchler, G. Müller, R. Brendel, 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, October 22–26, Munich, Germany, VA1.11, pp. 136–139 (2001)

ภาคผนวก ก.

**Air Mass 1.5 Global Spectrum**

Column A: (mm) wavelength

Column B: ( $\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ) Spectral irradiance (Centered at wavelength A and calculated using absorption data with a resolution of  $20 \text{ cm}^{-1}$ )

Column C: ( $\text{W m}^{-2}$ ) Integrated irradiance in the wavelength range  $0 \mu\text{m}$  to  $A \mu\text{m}$

Column D: Fraction of the total irradiance (integrated over the entire spectrum) that is in the wavelength range  $0 \mu\text{m}$  to  $A \mu\text{m}$

Column E,F,G: as defined above but for the spectrum normalised to  $1000 \text{ W m}^{-2}$

A	B	C	D	E	F	G
0.3050	9.2	0.05	0.0000	9.50	0.05	0.0000
0.3100	40.8	0.25	0.0003	42.3	0.26	0.0003
0.3150	103.9	0.77	0.0008	107.8	0.80	0.0008
0.3200	174.4	1.64	0.0017	181.0	1.70	0.0017
0.3250	237.9	2.83	0.0029	246.9	2.94	0.0029
0.3300	381.0	4.74	0.0049	395.4	4.92	0.0049
0.3350	376.0	6.62	0.0069	390.2	6.87	0.0069
0.3400	419.5	8.71	0.0090	435.4	9.04	0.0090
0.3450	423.0	10.83	0.0112	439.0	11.24	0.0112
0.3500	466.2	14.33	0.0149	483.8	14.87	0.0149
0.3600	501.4	19.34	0.0201	520.4	20.07	0.0201
0.3700	642.1	25.76	0.0267	666.4	26.73	0.0267
0.3800	686.7	32.63	0.0339	712.7	33.86	0.0339
0.3900	694.6	39.57	0.0411	720.9	41.07	0.0411
0.4000	976.4	49.34	0.0512	1013.3	51.20	0.0512
0.4100	1116.2	60.50	0.0628	1158.4	62.79	0.0628
0.4200	1141.1	71.91	0.0746	1184.3	74.63	0.0746

A	B	C	D	E	F	G
0.4300	1033.0	82.24	0.0854	1072.1	85.35	0.0854
0.4400	1254.8	94.79	0.0984	1302.3	98.37	0.0984
0.4500	1470.7	109.50	0.1136	1526.3	113.64	0.1136
0.4600	1541.6	124.91	0.1296	1599.9	129.63	0.1296
0.4700	1523.7	140.15	0.1454	1581.3	145.45	0.1454
0.4800	1569.3	155.84	0.1617	1628.6	161.73	0.1617
0.4900	1483.4	170.68	0.1771	1539.5	177.13	0.1771
0.5000	1492.6	185.60	0.1926	1549.0	192.62	0.1926
0.5100	1529.0	200.89	0.2085	1586.8	208.49	0.2085
0.5200	1431.1	215.20	0.2233	1485.2	223.34	0.2233
0.5300	1515.4	230.36	0.2391	1572.7	239.07	0.2391
0.5400	1494.5	245.30	0.2546	1551.0	254.58	0.2546
0.5500	1504.9	267.87	0.2780	1561.8	278.00	0.2780
0.5700	1447.1	296.82	0.3080	1501.8	308.04	0.3080
0.5900	1344.9	323.71	0.3360	1395.8	335.96	0.3360
0.6100	1431.5	352.34	0.3657	1485.6	365.67	0.3657
0.6300	1382.1	379.99	0.3944	1434.4	394.36	0.3944
0.6500	1368.4	407.35	0.4228	1420.1	422.76	0.4228
0.6700	1341.8	434.19	0.4506	1392.5	450.61	0.4506
0.6900	1089.0	455.97	0.4732	1130.2	473.21	0.4732
0.7100	1269.0	473.74	0.4917	1317.0	491.65	0.4917
0.7180	973.7	480.75	0.4989	1010.5	498.93	0.4989
0.7244	1005.4	491.81	0.5104	1043.4	510.41	0.5104
0.7400	1167.3	508.21	0.5274	1211.4	527.43	0.5274
0.7525	1150.6	518.27	0.5379	1194.1	537.87	0.5379
0.7575	1132.9	523.94	0.5438	1175.7	543.75	0.5438
0.7625	619.8	527.04	0.5470	643.2	546.97	0.5470
0.7675	993.3	535.73	0.5560	1030.9	555.99	0.5560
0.7800	1090.1	553.44	0.5744	1131.3	574.37	0.5744
0.8000	1042.4	572.21	0.5938	1081.8	593.85	0.5938
0.8160	818.4	581.91	0.6039	849.4	603.91	0.6039
0.8237	756.5	587.77	0.6100	785.1	610.00	0.6100

A	B	C	D	E	F	G
0.8315	883.2	594.97	0.6176	916.6	617.47	0.6175
0.8400	925.1	608.16	0.6311	960.1	631.15	0.6311
0.8600	943.4	627.02	0.6507	979.1	650.73	0.6507
0.8800	899.4	647.25	0.6717	933.4	671.73	0.6717
0.9050	721.4	659.88	0.6848	748.7	684.83	0.6848
0.9150	643.3	666.31	0.6915	667.6	691.51	0.6915
0.9250	665.3	671.30	0.6967	690.5	696.69	0.6967
0.9300	389.0	673.63	0.6991	403.7	699.11	0.6991
0.9370	248.9	675.87	0.7014	258.3	701.43	0.7014
0.9480	302.2	680.11	0.7058	313.6	705.83	0.7058
0.9650	507.7	688.23	0.7143	526.9	714.26	0.7143
0.9800	623.0	697.11	0.7235	646.6	723.47	0.7235
0.9935	719.7	718.70	0.7459	746.9	745.88	0.7459
1.0400	665.5	744.15	0.7723	690.7	772.29	0.7723
1.0700	614.4	762.58	0.7914	637.6	791.42	0.7914
1.1000	397.6	772.52	0.8017	412.6	801.74	0.8017
1.1200	105.0	774.10	0.8034	109.0	803.37	0.8034
1.1300	182.2	775.65	0.8050	189.1	804.98	0.8050
1.1370	127.4	777.62	0.8070	132.2	807.03	0.8070
1.1610	326.7	784.65	0.8143	339.1	814.32	0.8143
1.1800	443.3	793.29	0.8233	460.1	823.29	0.8233
1.2000	408.2	804.52	0.8349	423.6	834.94	0.8349
1.2350	463.1	825.36	0.8566	480.6	856.57	0.8566
1.2900	398.1	842.28	0.8741	413.2	874.13	0.8741
1.3200	241.1	849.51	0.8816	250.2	881.64	0.8816
1.3500	31.3	850.68	0.8829	32.5	882.85	0.8829
1.3950	1.5	850.75	0.8829	1.6	882.93	0.8829
1.4425	58.7	852.56	0.8848	55.7	884.81	0.8848
1.4625	101.3	854.31	0.8866	105.1	886.62	0.8866
1.4770	101.7	856.07	0.8884	105.5	888.44	0.8884
1.4970	175.5	859.84	0.8924	182.1	892.36	0.8924
1.5200	253.1	865.15	0.8979	262.7	897.87	0.8979

A	B	C	D	E	F	G
1.5390	264.3	870.18	0.9031	274.3	903.08	0.9031
1.5580	265.0	875.34	0.9084	275.0	908.45	0.9084
1.5780	235.7	879.35	0.9126	244.6	912.61	0.912
1.5920	238.4	883.16	0.9166	247.4	916.56	0.9166
1.6100	220.4	887.35	0.9209	228.7	920.91	0.9209
1.6300	235.6	891.59	0.9253	244.5	925.31	0.9253
1.6460	226.3	897.02	0.9309	234.9	930.95	0.9309
1.6780	212.5	907.01	0.9413	220.5	941.31	0.9413
1.7400	165.3	917.10	0.9518	171.6	951.78	0.9518
1.8000	29.6	918.87	0.9536	30.7	953.62	0.9536
1.8600	1.9	918.99	0.9537	2.0	953.74	0.9537
1.9200	1.2	919.05	0.9538	1.2	953.80	0.9538
1.9600	20.4	919.71	0.9545	21.2	954.49	0.9545
1.9850	87.8	921.68	0.9565	91.1	956.54	0.9565
2.0050	25.8	922.33	0.9572	26.8	957.21	0.9572
2.0350	95.9	925.21	0.9602	99.5	960.20	0.9602
2.0650	58.2	927.10	0.9622	60.4	962.16	0.9622
2.1000	85.9	930.66	0.9659	89.1	965.86	0.9659
2.1480	79.2	934.54	0.9699	82.2	969.89	0.9699
2.1980	68.9	938.75	0.9742	71.5	974.25	0.9742
2.2700	67.7	944.23	0.9799	70.3	979.94	0.9799
2.3600	59.8	949.61	0.9855	62.1	985.52	0.9855
2.4500	20.4	950.98	0.9869	21.2	986.94	0.9869
2.4940	17.8	951.75	0.9877	18.5	987.75	0.987
2.5370	3.1	952.45	0.9885	3.2	988.46	0.9885
2.9410	4.2	953.36	0.9894	4.4	989.42	0.9894
2.9730	7.3	953.59	0.9897	7.6	989.66	0.9897
3.0050	6.3	953.86	0.9899	6.5	989.93	0.9899
3.0560	3.1	954.05	0.9901	3.2	990.13	0.9901
3.1320	5.2	954.31	0.9904	5.4	990.40	0.9904
3.1560	18.7	954.99	0.9911	19.4	991.10	0.9911
3.2040	1.3	955.04	0.9912	1.3	991.16	0.9912

A	B	C	D	E	F	G
3.2450	3.1	955.22	0.9913	3.2	991.34	0.9913
3.3170	12.6	955.84	0.9920	13.1	991.99	0.9920
3.3440	3.1	956.05	0.9922	3.2	992.20	0.9922
3.4500	12.8	957.51	0.9937	13.3	993.73	0.9937
3.5730	11.5	959.33	0.9956	11.9	995.61	0.9956
3.7650	9.4	961.54	0.9979	9.8	997.91	0.9979
4.0450	7.2	963.56	1.0000	7.5	1000.00	1.0000

