

鋁/矽膜厚比對誘發多晶矽之成長機制與結晶性之影響

管鴻¹, 楊茹媛², 翁敏航³, 吳春森³, *徐政傑¹, 孫嘉鴻³

¹南台科技大學光電工程系

²屏東科技大學材料工程系

³金屬工業研究發展中心

(NSC 97-2221-E-218-009)

本研究探討以不同鋁/矽薄膜厚度比值對鋁誘發(Aluminum Induced Crystallization, AIC)多晶矽的枝狀物成長機制與結晶性之影響。本實驗以電漿輔助式化學氣相沉積系統(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)沉積 80nm 的非晶矽薄膜,接著以蒸鍍(Evaporator)系統沉積不同厚度的蒸鍍鋁(20、40、80、160nm)薄膜。再以退火溫度 350°C 及持溫時間 15min 進行退火處理,並於退火處理後,將表面殘存的鋁薄膜進行蝕刻,然後進行光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)、原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)與拉曼(Raman)進行枝狀物成長機制,結晶性與表面形貌分析。

關鍵字: 鋁誘發、非晶矽、多晶矽

1. 前言

早期,太陽能發電係採用結晶矽基板(單晶矽與多晶矽混合)作為發電來源,其佔太陽能發電市場約百分之八十的佔有率,其生產技術成熟,光電轉換效率可高達 17~22%[1]。然而,由於矽晶片厚度需 200~350 μm ,在生產過程中,消耗了 40%以上的原料,造成總體成本的提升[2]。因此,各國開始致力於研發薄膜型矽太陽能電池,其厚度只需數個 μm ,且其可應用於異質基板上,如玻璃、塑膠等等[3]。

然而,非晶矽薄膜雖具有光吸收係數高的優良特性,卻具有嚴重的光衰退效應[4]。各國研究單位致力於發展多晶矽薄膜技術以取代現有非晶矽薄膜。其原因為多晶矽薄膜晶粒具有較低缺陷密度,及較高的薄膜載子移動率約為 10~300 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [5],相較於載子移動率小於 1 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 之非晶矽薄膜,其可大幅提昇整體薄膜光電特性,並擴大其應用領域。現今已有許多製作多晶矽的方法,可以分為化學沉積法與再結晶法,而欲製作於玻璃基板或可撓式軟板上,則受限於基板耐熱溫度的限制。因此,於低溫成長多晶矽薄膜受到廣泛的研究。

在過去研究中,可利用準分子雷射再結晶法(ELC)與固相結晶法(SPC)得到多晶矽薄膜。而其中使用固相結晶法,製程高於 600°C,並須長時間的退火處理[6]。雖然使用準分子雷射再結晶,可於較低的退火時間,但其均勻性不佳。然而,如何於低溫下沉積大面積,並有較大晶粒的多晶矽,受到世界各地熱烈研究。

目前金屬誘發結晶法最初由 Wagner 和 Ellis [7],於 1964 年發現部份的特定金屬,可以幫助非晶矽薄膜再結晶。原因在於金屬層結晶形成前即先被包覆,且金屬層具有降低結晶活性能之用,因此可降低非晶矽薄膜結晶溫度。1998 年由 O. Nast 等人[8]提出鋁誘發多晶矽之製作方式,隨後受到熱烈的研究,主要是因為鋁誘發多晶矽之製程溫度可低於玻璃像變點之溫度。隨後 2005 年由 G.J. Qi 等人[9]的研究結果指出,退火溫如低於 350°C 時,其整體誘發成果會明顯下降。同時,2005 年 M. Zou[10]等人利用鋁膜厚度為 30 nm 低於非晶矽厚度 100nm 之奈米鋁來誘發多晶矽,與傳統鋁誘發鋁膜厚度為 200 nm 來作比較。在退火溫度 350°C 下,以 OM 觀測出其奈米鋁誘發之晶粒大小為 36 μm ,傳統鋁誘發則無發現大晶粒約 1 μm 左右。

因此本研究以退火溫度 350°C,並以不同鋁/矽膜厚比(1:4, 1:2, 1:1 與 2:1)探討鋁誘發多晶矽之枝狀物成長機制,結晶性與表面形貌特性。

2. 實驗方法

本實驗流程如圖一所示,本實驗以玻璃作為基材(Corning Eagle 2000),首先利用鑽石刀,將玻璃切割為面積 1x1 cm 的小面積試片(Sample)。接著將試片依序浸泡於異丙醇(2-Propanol)、去離子水(De-Ionized water)、丙酮(Acetone)、去離子水(De-Ionized water),皆以石英震盪器震洗表面各 10 分鐘,最後利用氮氣槍將表面吹乾,即完成清階段的步驟。接著使用電漿輔助式化學氣相沉積系統(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)沉積非晶矽(a-Si:H)薄膜,厚度固定為 80nm。於 300°C 下沉積 a-Si:H 薄膜,腔體內部功率為 100W、腔體壓力為 1Torr、基板溫度 300°C、製程氣體流量為高純度的矽烷(SiH_4 -25sccm)與氮氣(N_2 -600sccm),沉積速率為 650 $\text{\AA}/\text{min}$ 。再以電子束蒸鍍(E-beam evaporator)系統沉積不同厚度(20、40、80、160nm)的鋁薄膜,其製程功率為 35W、製程壓力為 3×10^{-6} torr,沉積速率為 2 $\text{\AA}/\text{sec}$ 。將完成堆疊的試片送至水平爐管進行退火製程,其退火溫度為 350°C,升溫與降溫時間各為 15 分鐘,而持溫時間為 15 分鐘,退火過程中全程通入 5 slm 的 N_2 ,最後將完成的試片以鋁蝕刻液進行蝕刻,其蝕刻液的組成為磷酸(80%) + 硝酸(5%) + 醋酸(5%) + 純水(10%),升高溫度為 50°C,進行蝕刻 3 秒鐘,將完成蝕刻的試片以 OM、AFM 與 Raman 進行分析。

3. 結果與討論

首先將製備完畢的試片以 OM 進行初步觀測。圖二分別為退火溫度 350°C 與持溫時間 15 分鐘條件下,不同蒸鍍鋁矽比之 OM-200 倍的表面俯視圖。由圖二觀察得知,在退火溫度 350°C 與持溫時間 15 min 條件下,可看出當鋁/矽比為 1:2、及 1:1 時,存在許多微孔洞及縫隙於晶粒之間。根據先前鋁誘發機制所提及,當非晶矽薄膜經熱處理時,隨著溫度的提升,非晶矽薄膜中的矽會開始產生分解的動作,接著非晶矽膜會逐漸固溶擴散至鋁薄膜中,當鋁薄膜中的矽濃度漸漸驅於飽和之後,單晶矽便在鋁薄膜中析出成核,而在晶粒邊界便存在著 a-Si、Al 和 c-Si 三種不同的結晶體存在。於持溫的過程中,這些結晶的成核點以枝狀物聚集模式向外延展,研判這些微孔洞與縫隙即為枝狀物在鋁層中成長時未被佔據的位置,意味著微孔洞與縫隙在被蝕刻前皆為純鋁所佔據,一旦經由蝕刻過後,薄膜便會呈現許多凹陷的微孔洞與縫隙。在蒸鍍鋁矽比 1:1 與 2:1 時,可發現表面出現

黑色破裂的裂痕，導致薄膜的連續性較不佳。而此片狀物之結構，與 Pihan 等人[11]所研究結果之現象極為相似，該學者提出此片狀物為高密度的矽結晶所形成的。在鋁/矽比為 1:4 與 1:2 時，晶粒開始沿著成核點長出枝狀物，但研判由於蒸鍍鋁膜厚度太薄之緣故，使得成核點較少，晶粒成長範圍較無受限，晶粒大小約為 30-40 μm 左右。

圖三分別為退火溫度 350 $^{\circ}\text{C}$ 與持溫時間 15 min 條件下，鋁/矽比為(a)1:4, (b)1:2, (c)1:1, (d)2:1 之 AFM 分析圖。係藉由原子力顯微鏡輔助多晶矽薄膜結晶尺寸之判斷。圖中分別呈現 3-D 表面形貌圖(掃描範圍 5 μm X 5 μm)及表面粗糙度。其粗糙度約為 1.438 ~ 11.01 nm。由圖四觀察得知，多晶矽薄膜表面粗糙度隨著鋁膜厚度的增加，並且隨著鋁薄膜的增加，使得表面結晶顆粒亦隨之增加。

由圖五為 Raman 分析結果，當峰值位於 480 cm^{-1} 、500 cm^{-1} 與 521 cm^{-1} 時分別為非晶、多晶與單晶之波數位置，當退火持溫時間 15 min 與退火溫度 350 $^{\circ}\text{C}$ 時，鋁/矽比 1:4 之多晶矽結晶峰值中心位置落於 509 cm^{-1} ，皆證實成功誘發出多晶矽，並以 Raman 分析數據經由下式計算其結晶率(X_c)，來計算整體結晶比例

$$X_c = (I_m + I_c) / (I_m + I_c + I_a)$$

I_a 、 I_m 與 I_c 分別代表 480 cm^{-1} 、500 cm^{-1} 以及 521 cm^{-1} 之三個位置之峰值強度。隨著鋁/矽比增為 1:2 與 1:1 時，峰值位置逐漸往右偏移，結晶率更從 68.1% 分別提升至 70.6% 與 85.1%。然而，當鋁/矽比增為 2:1 時，縱使峰值位置往右偏移至 518 cm^{-1} ，但其訊號強度及結晶率相較於鋁/矽比 1:1 已明顯下降。由上述結果顯示，當鋁/矽比為 1:1 時，多晶矽薄膜具有較佳的結晶性。

4. 結論

本實驗研究結果，可得知當鋁薄膜厚度分別為(20、40、80、160nm)與 a-Si:H 厚度(80nm)，於退火時間 15min 及退火溫度 350 $^{\circ}\text{C}$ 條件下，於鋁 20nm 薄膜厚度條件下，皆可有誘發多矽薄膜。其中，鋁/矽比於 1:1 條件下，其具有最佳的結晶性，且隨著鋁薄膜厚度的增加，而使得結晶有漸漸減弱的趨勢。

5. 致謝

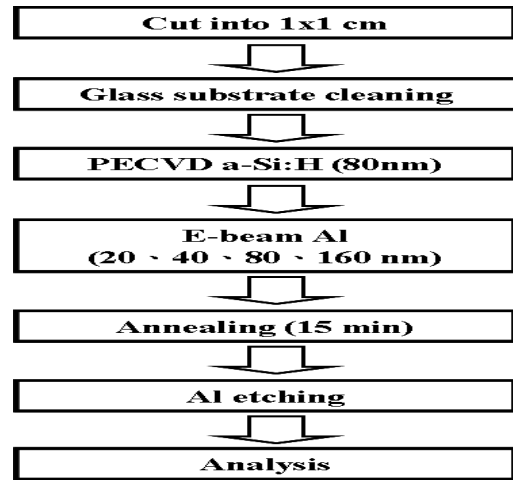
本研究感謝國科會計畫(NSC 97-2221-E-020 -029 -與 NSC 97-2221-E-218-009)經費之協助，同時感謝國家奈米研究實驗室南部分中心設備之支持(No. P-96-3B-013 與 NDL97-C05M3C-037)。

參考文獻

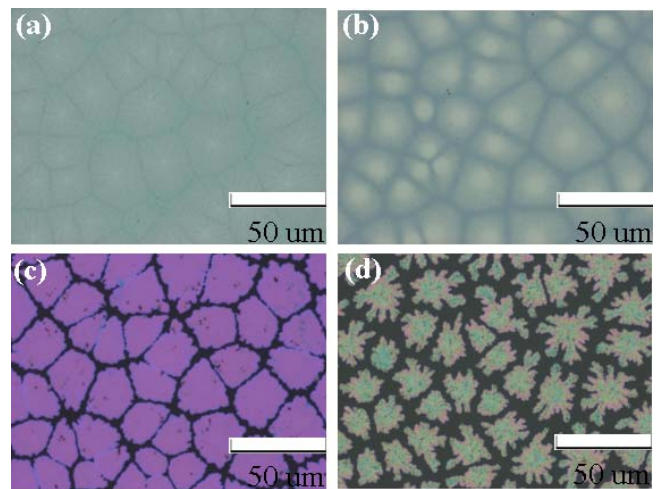
- [1] 王正和, 工業材料雜誌, 第 119 期, 第 159-161 頁。
- [2] 斐文, 工業材料雜誌, 第 240 期, 第 141-145 頁。
- [3] 溫志中, 工業材料雜誌, 第 207 期, 第 119-122 頁。
- [4] 戴寶通等, 台灣電子材料與元件協會(2008)。
- [5] Z. Shengdong, Z. Chunxiang, J. K. O. Sin, J. N. Li and P. K. T. Mok, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 47, 2000, pp. 569-575.
- [6] S. I. Jun, P. D. Rack, T. E. Mcknight, A. V. Melechko and M. L. Simpson, Appl. Phys. Lett. Vol. 89, 2006, pp. 22104.
- [7] R. S. Wanger and W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett., Vol. 4, 1964, pp. 89-90.
- [8] O. Nast, T. Puzzer, L. M. Koschier, A. B. Sproul and S. R. Wenham, Appl. Phys. Lett. Vol. 73, 1998, pp. 3214.
- [9] G.J. Qi, S. Zhang, T.T. Tang, J.F. Li, X.W. Sun, X.T. Zeng,

Surface & Coatings Technology 198, 2005, pp. 300.

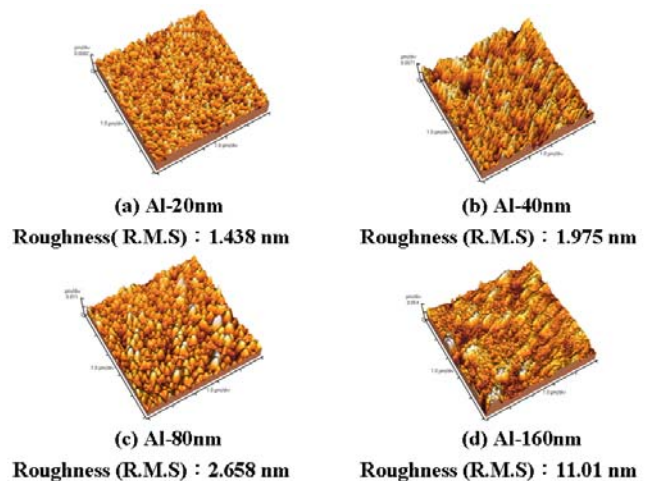
- [10] L. Cai, H. Wang, W. Brown and M. Zou, Electrochemical and Solid-State Lett., Vol. 8, 2005, p. G179.
- [11] E. Pihana, A. Slaouia, P. R. Cabarrocasb, A. Focsaa, Thin Solid Films, Vol. 451 -452, 2004, pp.328-333.



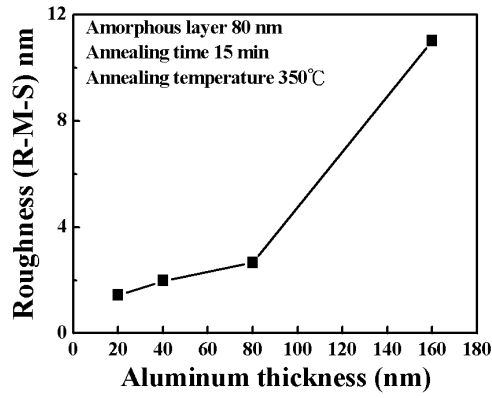
圖一. 實驗步驟流程圖



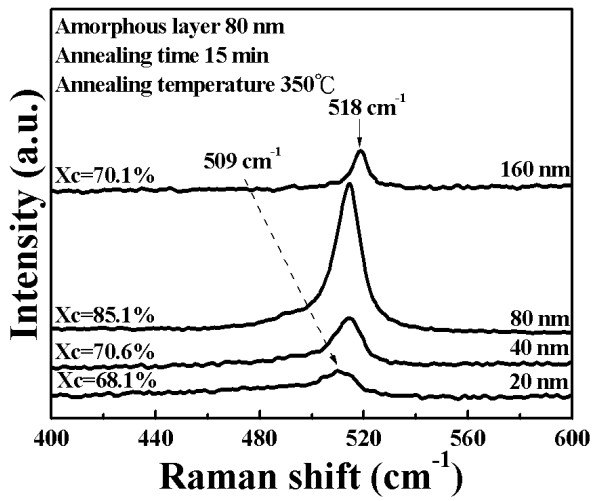
圖二. 退火溫度 350 $^{\circ}\text{C}$ 與持溫時間 15 分鐘條件下，鋁/矽比為 (a)1:4, (b)1:2, (c)1:1, (d)2:1 之 OM-200 倍之表面俯視圖。



圖三. 分別為退火溫度 350°C 與持溫時間 15 min 條件下，鋁/矽比為(a)1:4,(b)1:2, (c)1:1, (d)2:1 之 AFM 分析圖。



圖四. 分別為退火溫度 350°C 與持溫時間 15 min 條件下，鋁/矽比為(a)1:4,(b)1:2, (c)1:1, (d)2:1 之表面粗糙度圖。



圖五. 退火溫度 350°C 與持溫時間 15 分鐘條件下，蒸鍍鋁矽比為 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 之 Raman 分析圖。