

2022 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 100022

參展科別 工程學

作品名稱 使用電漿輔助化學氣相沉積及雷射退火於玻璃
基板上成長結晶鍺薄膜

得獎獎項

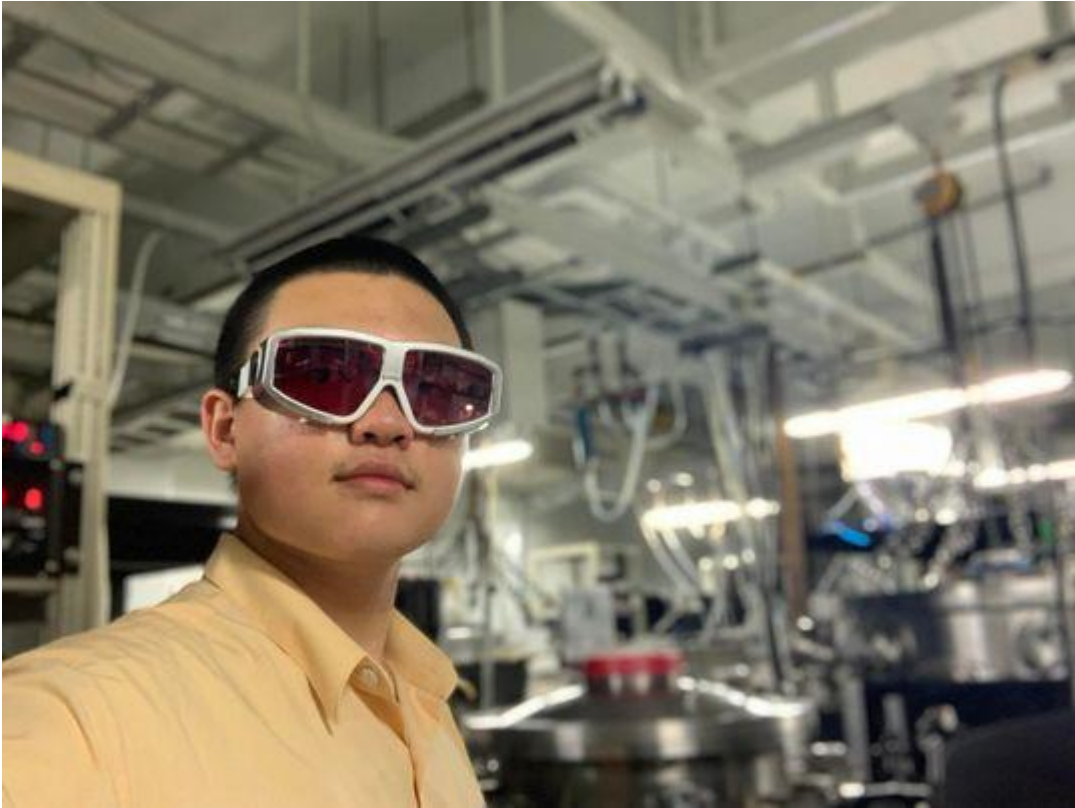
就讀學校 臺北市私立再興高級中學

指導教師 陳賜原、張旭東

作者姓名 楊承勳

關鍵詞 電漿輔助化學氣象沉積、連續光雷射退火、
鍺薄膜

作者簡介



我是來自再興高中高二的楊承勳。我從小就對物理方面的研究感興趣，也積極地參與很多活動和學習各方面的知識，有幸於九年級時參與一場中研院的演講認識了陳賜原教授，那時候問了他很多關於做學問這條路的經歷，我依然記得他當初告訴我所有進實驗室的人就是一張白紙，很幸運的我能於高一時在實驗室進行專題研究，在這一年半的時間從一開始的報告，到最後建造實驗站，到後徐不斷的實驗從失敗中學習改進，使我成長很多，也學習很多，感謝教授的教導和學校以及父母的支持。

摘要

單晶矽被認為是製造太陽能電池的最佳材料，因為它在地球上儲量豐富且具有優異的光電性能，但其大量的應用受限於其成本和轉換效率。

單晶矽太陽能電池通常通過將單晶矽晶柱切割成 350 到 450 微米的切片來製造。現有的技術方法無法將其縮小到更小的規模，因此其發展面臨著開發複雜製造工藝和高單晶矽片生產成本的障礙。近來，在便宜玻璃基板上製備的薄膜太陽能電池成為重要的發展方向，可以減少矽層厚度來降低成本和材料消耗，同時可以有效減少載流子的複合，進一步能夠提高轉換效率。

本研究成功通過電漿輔助化學氣相沉積在玻璃基板上生長出非晶鍺薄膜，並利用雷射退火將非晶鍺薄膜轉化為多晶鍺薄膜，接著將進一步發展控制退火過程溫度的時間空間演化，以進一步做出高品質單晶鍺與矽薄膜，並應用在超薄膜太陽能電池上

關鍵字：電漿輔助化學氣相沉積、連續光雷射退火、鍺薄膜

Abstract

Fossil fuels have been the major energy source in modern history; however, due to the limited reserves, scientists have begun to commit to developing substitute energy sources to prevent energy shortage in the future. In addition, fossil fuels inevitably produce by-products such as carbon dioxide, nitride, and sulfide, causing detrimental environment changes such as the greenhouse effect caused by carbon dioxide. Alternative energy sources are required to avoid our planet becoming less inhabitable. The employment of solar energy, wind power, hydraulic power, and other renewable energies can eliminate these pollutions. Today, solar power is considered the most promising energy resource that could completely replace fossil fuels. Monocrystalline silicon has been the most commonly used material for making solar cells because of its abundance on Earth and its suitable optical and electrical properties. However, its global deployment is hindered by its cost and conversion efficiency.

Monocrystalline silicon solar cells are usually manufactured by cutting monocrystalline silicon column into slices of thickness. The existing techniques cannot reduce the thickness further, so the development faces obstacles of developing complex manufacturing processes and high cost of monocrystalline silicon wafers. Recently, thin-film solar cells prepared on cheap glass substrates have become an important research direction, for it can greatly reduce the thickness of the silicon layer to substantially lower the cost and material consumption while effectively reducing carrier recombination to raise conversion efficiency.

In this work, we have achieved depositing an amorphous germanium film on a glass substrate by plasma-enhanced chemical vapor deposition and applying laser annealing to convert the amorphous germanium film into a polycrystalline germanium film. We are currently working on development of controlling the spatiotemporal evolution of temperature in the annealing process to produce low-defect-density monocrystalline germanium/silicon films and applying it to making ultrathin-film solar cells.

Keywords: PECVD, CWLA, germanium thin film

一 前言

能源短缺和地球暖化已成為現代社會影響重大的問題，全球平均的能量需求約為20 TW，根據美國能源資訊管理局的預測[1]，人類在2050 年所需平均能量為30 TW，而發展再生能源不只是將其轉換成電，長遠的目標是能夠發展其用來取代石油燃料，地球每秒平均接收約 1.2×10^5 TJ 來自太陽的能量，因此太陽能的可持續性以及能量的含量遠比其他再生能源如風力地熱等來的更具優勢，根據文獻的計算[8]，如果太陽能要能夠對能源結構做出重大的改變，包括考慮到填充因子至少要提供100 TW 的能量，矽作為地球含量最豐富的元素，以矽為主的太陽能電池是唯一有能力達到此目標的發展方向。

以矽為主的太陽能電池來說，主要分為單晶，多晶及非晶三種，目前市面上單晶矽太陽能電池通常是單晶矽晶圓切割成約 $400 \mu\text{m}$ 的薄片來製作，單晶矽晶圓製作工藝繁雜，成本較高同時因為切割技術的限制而無法有效降低其厚度，法國科學家 Stephan Collin 指出對於晶體矽，其趨勢是減小太陽能電池的厚度，期望矽太陽能電池在幾年內變薄到大約 $50 \mu\text{m}$ [7]，一旦克服了技術問題，不但能夠大幅地降低製作太陽能電池的成本以及能源，降低其熱預算，有助於未來太陽能電池的普及。

第二代太陽能電池包括多晶矽薄膜和非晶矽薄膜太陽能電池，與晶體矽相比非晶矽薄膜具有簡易的製程，以及高吸光率的優點，但其較低的轉換效率以及受到光致衰退效應的影響而在發展上遇到困境。多晶矽薄膜可以通過化學氣象沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)等方式製作，就轉換效率以及穩定性來說都高過於非晶矽薄膜，但在吸收率和載子複合率上，品質仍不及單晶矽薄膜，以上單晶矽薄膜因為其優異的物理特性而更適合用於製作太陽能電池，但製作單晶的複雜製程使其價格於市場上居高不下。

在此工作中我們構思了一種特殊的雷射掃描方式發展液相結晶法(Liquid

Phase Crystallization, LPC)，預期使用連續光雷射加熱薄膜使其達到熔點然後在重新固化的過程中結晶，目標是要建造出能夠做此處理的工作站，發展出不需要使用晶種就能將非晶薄膜或多晶薄膜轉變成單晶薄膜的製程，本研究受限於沒有適合矽吸收波段的連續光雷射，因此以鍺作為研究的材料用於驗證對於新製程的想法，本研究使用電漿輔助化學氣象沉積(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 製作鍺薄膜，並優化出含有較少氫殘留的非晶或多晶鍺薄膜，後續再通過雷射處理將其轉化為單晶鍺薄膜。

鍺薄膜的能隙在於0.72 eV而具有高載流子遷移率以及更低操作電壓的特性，適合用於製作互補式金氧半導體(Complementary MetalOxideSemiconductor, CMOS) 同時因為其吸收光譜也適合用於發展1550 nm 的光通訊偵測器的應用，或著用於多結太陽能電池的後級負責吸收紅外波段的太陽光。

二 研究方法或過程

2.1 研究計畫

本研究第一個目標是能夠使用PECVD 於玻璃基板上先沉積出品質好的鍺薄膜，品質好代表要具有低的缺陷密度、以及低的表面粗糙度和無雜質殘留，通過掃描電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM) 判斷表面品質和確認薄膜厚度，再通過拉曼光譜(Raman spectroscopy, RS) 確認鍺薄膜的結晶性，下一目標是通過徑向連續光雷射掃描(Radial Scanning Continuous Wave Laser Annealing, RSCWLA) 將鍺薄膜轉變成單晶，先通過RS 確認是否有成功結晶，再通過X 射線衍射儀(XRay

Diffraction, XRD) 和確認其是否單晶結構，並且未來封裝和測試

其性能，發展低成本的單晶矽超薄膜太陽能電池。研究計畫分成以下幾點：

1. 通過調整PECVD 的參數，探討各項參數對於沉積出來薄膜品質的影響，目標於玻璃基板上沉積品質良好的非晶鍺薄膜。
2. 建立一個創新的雷射掃描處理工作站，使其能夠實現設計的掃描路徑，以及預想的溫度和溫度時間空間演化曲線，目標用於使得非晶鍺薄膜轉變為單 晶。
3. 未來發展製作成超薄膜太陽能電池。

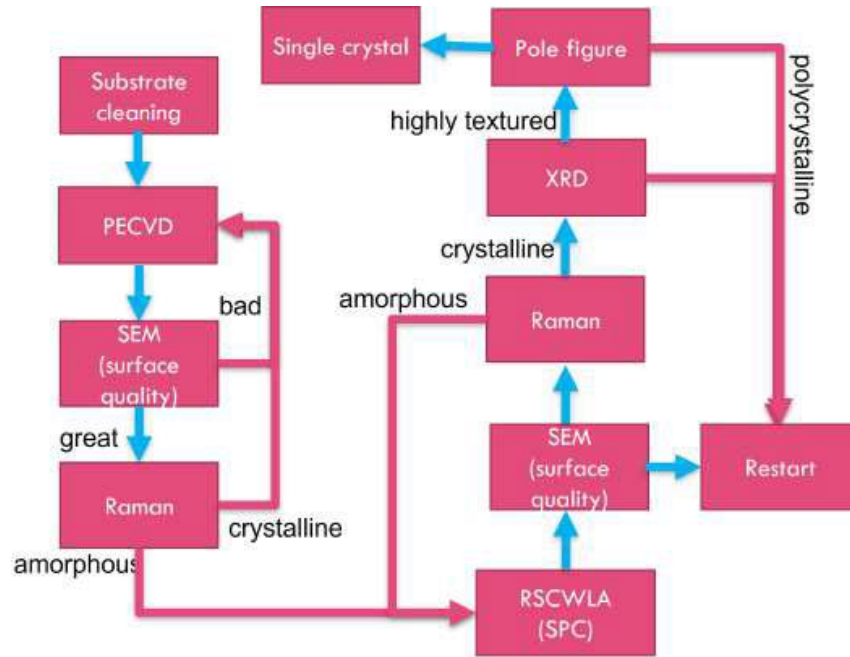


Figure 2.1: 研究流程圖

2.1.1 PECVD

2.1.1.1 為何要做非晶以及非晶的條件

對於發展液向沉積法來說，非晶並不是必要的條件，但是通過物體特性的校正推測雷射加熱溫度不足以達到鍺的熔點，而多晶晶界間會有能障阻礙原子重新排列的過程，如果無法達到足夠的溫度提供鍺原子重新排列，則其將無法形成單晶，因此計畫先通過PECVD 製作非晶的鍺薄膜，再運用於下一步雷射掃描退火製成單晶薄膜。

2.1.2 RCWLA

本研究設計一種創新的雷射掃描方式，相較於傳統來回掃描[4][6] 的方式，本研究設計出能夠實現如圖同心圓向外的加熱掃描，目標是能夠通過程式控制雷射能量延徑向方向掃描同時變化，達成由內到外均勻加熱，造成由內到外的降溫，導致由內到外的指向性的結晶趨勢，而形成單晶。

如圖2.2所示雷射在一開始位於樣品的中心並向外掃描通過控制雷射能量給予樣品穩定的功率密度用以加熱，同時基板的載台以的高轉速運轉，預測這樣的過

程能造成由內向外的加熱曲線，接著是由內向外的冷卻曲線，經由如圖2.3這樣的溫度變化，先冷卻的中心點能夠先結晶並作為晶種，向外沿徑向方向進行指向性的結晶過程，以期在不需要晶種的作法下實現整片單晶的鍍薄膜 []。

Figure2.2: 加熱設計

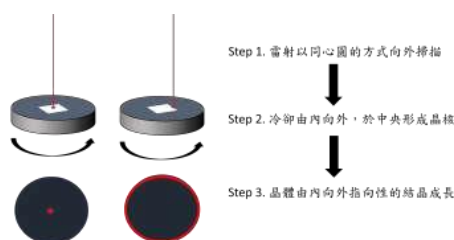
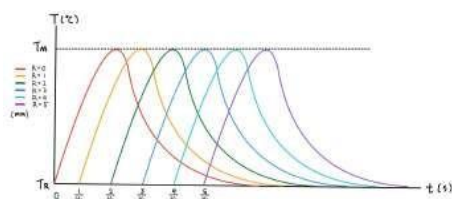


Figure2.3: 預測的溫度曲線



2.1.2.1 電子系統的設計

電子系統的設計如圖主要分三個部分，分別是硬碟馬達，雷射，和平移馬達的自動化控制。硬碟馬達的自動化控制要達成的功能，包括轉速的量測，因為去訂好轉速之後基本不會再去改變，因此轉速的控制僅由直流馬達控制器上的可變電阻決定，轉速量測的實現由紅外光遮斷模組配合於硬碟馬達外加上的遮罩，上有四個孔洞，當遮罩經過模組時會回傳 1，而當孔洞經過模組會回傳 0，經由此方法可以統計 0 和 1 的數量來達到計算轉速的目的，例如 1 秒內接收到有 8 個 0，則

轉速計算如下

$$\frac{n(0)}{4 \times t} = RPS = 2$$

另外一個功能是要能夠用程式控制硬碟馬達的旋轉，控制其於開始時旋轉，於結束時停下。

雷射的自動化控制和平移馬達的自動化控制式相關的，在平移馬達帶動雷射移動的同時，需要同時改變雷射的功率，因為當雷射向外掃描其單位時間內掃描的面積會更高，因此功率需要隨移動距離改變以維持固定的功率密度，功率密度對應到的是溫度，因此得以使每個點達到的最高溫度相同。

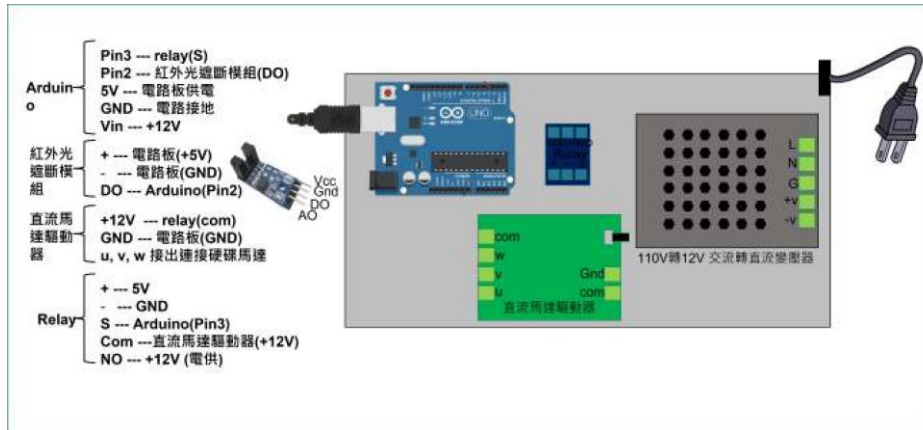


Figure 2.4: 電路的設計

2.1.2.2 光路的設計

光路包括了反射鏡組用於改變光路的方向以及透鏡組用於縮小光束大小，因為我們使用的雷射是紅外光雷射且功率較大，需要使用 IR card 才能看到，因此不易對光且較危險，所以本研究設計使用綠色雷射筆，通過雙色分光鏡，使得兩光束能夠重合，幫助後續光路的架設。

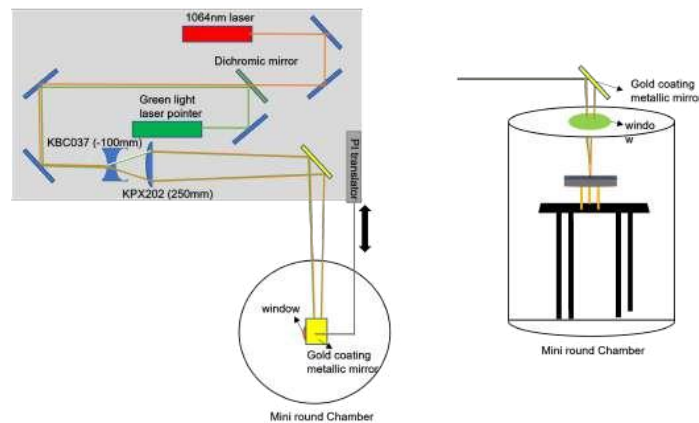


Figure 2.5: 光路架設的設計

2.1.2.3 真空腔體的設計

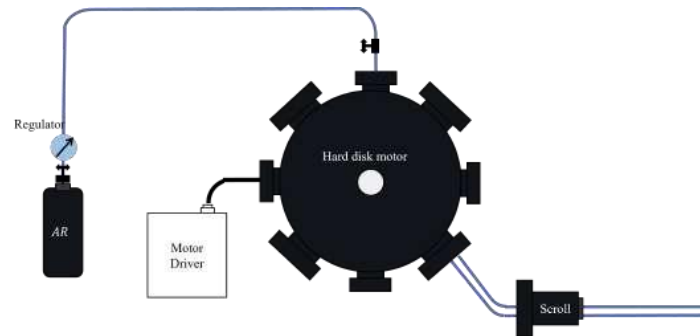


Figure2.6: 真空腔體的設計

2.2 實驗流程與檢測方法

2.2.1 基板清洗流程

1. 牙刷沾取 NP-10 配置的飽和水溶液，輕輕刷洗基板。
2. 用塑膠洗瓶裝純淨水（DI water）沖掉刷洗基板產生的泡泡。
3. 用氮氣槍吹乾基板上殘留的水漬。
4. 用日光燈照射玻璃基板，分別用反射和透射的方式以肉眼觀察是否含有微小顆粒。
5. 若有無法通過重複洗潔去除的微小顆粒則用棉花棒沾取丙酮抹去。
6. 將玻璃基板放入鐵氟龍載台，泡於裝純淨水的燒杯中，用超音波震洗機洗淨殘留的清潔劑，換水重複此步驟三次。
7. 再次將基板用氮氣槍吹乾，和用日光燈觀察是否有殘留清潔劑。
8. 將基板放於平鋪潔靜止的玻璃皿中放入烘箱，清除殘餘水分
9. 最後放入氮氣相備用

2.2.2 雷射輔助化學氣相沉積

1. 破真空後放入基板。
2. 打開v1 使用渦卷幫浦初抽腔體以及氣體管線到 10^{-1} torr，同時打開v2 及v3 抽管線的殘氣。
3. 然後再關閉 v1 打開 v4 使用渦輪幫浦抽氣到 3×10^{-5} torr。
4. 關閉 v4 及 v3 打開 v5 及 v1 全開通入氫氣，質量流量控制器 (Mass Flow Controller, MFC) 設到最大用氫氣進行驅氣三分鐘。
5. 將起泡器 (bubbler) 前的四向閥打開用氫氣進行驅氣三分鐘同時打開鹵素燈預熱。
6. 關閉四向閥調整 MFC 設定實驗所需的流量比例，等到氣壓平衡打開射頻電漿產生器，產生感應耦合式電漿。
7. 打開四向閥開始鍍膜。
8. 設定時間後關閉 v1 後通入氫氣破真空取出樣品。
9. 再依前述步驟使用渦卷幫浦初抽腔體，用渦輪分子幫浦抽氣到高真空，並將所有閥門關閉。
10. 完成實驗。

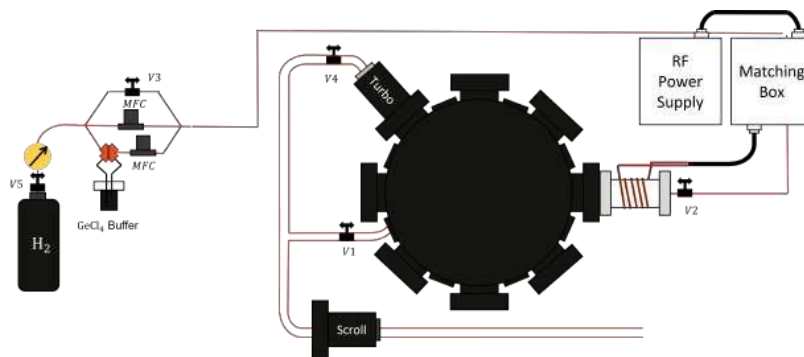


Figure2.7:PECVD設計圖

2.2.3 掃描式電子顯微鏡

1. 將樣品用石墨膠帶黏在載台上，並放置於基座上。
2. 用氮氣槍清理避免有灰塵或微小顆粒破壞掃描式電子顯微鏡 (ScanningElectronMicroscope，簡稱 SEM)。
3. 將基座放入 SEM 先用光學顯微鏡確定要量測的位置，在切換成電子顯微鏡。
4. 電壓調整為 15KV，後用調節鈕對焦
5. 切換到 EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy，簡稱 EDX) 模式，用於確認薄膜的元素組成。
6. 退出樣品，完成量測。

若要量測剖則先用鎢鋼刀進行破片，並選用直角的載台，其餘步驟相同。

2.2.4 拉曼光譜儀

1. 打開 633nm 波長的雷射預熱 10 分鐘。
2. 用標準樣品校正，單晶矽晶圓的拉曼位移在 520.7cm^{-1} 。
3. 量測樣品，為了有更好的解析度設定暴露時間為 30 秒。
4. 退出樣品，重新用標準樣品校正，完成量測。

2.2.5 徑向雷射掃描

1. 將樣品放入硬碟馬達上的玻璃載台。
2. 執行 Labview 程式，確認轉速和樣品不會被甩出去。

3. 開啟渦卷幫浦抽氣到 $4 \times 10^{-2} \text{ torr}$ 。
4. 繼續執行 Labview 程式控制雷射掃描
5. 完成後破真空，取出樣品，完成實驗。

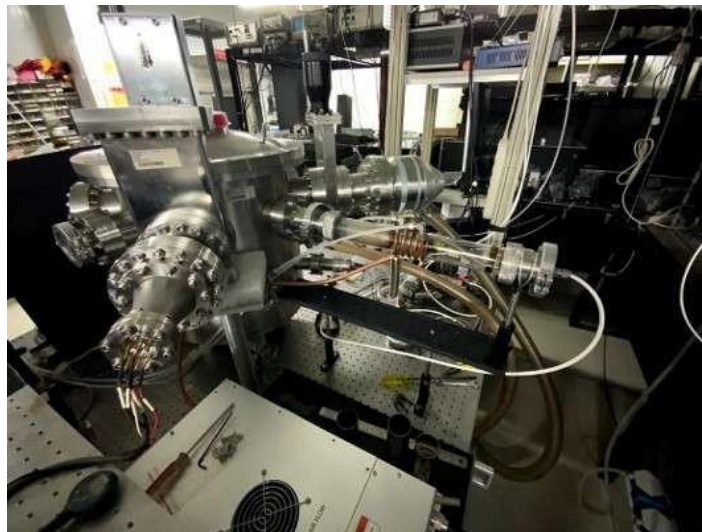
三 實驗結果

實驗結果分成兩個部分，分別是電漿輔助氣相沉積的結果，另一個部分是雷射掃描系統的建造。

3.1 電漿輔助氣相沉積

電漿輔助氣相沉積 (plasma enhanced chemical vapor deposition, 簡稱 PECVD) 屬於化學氣象沉積的一種，將基板暴露在前驅物氣體的環境下使其產生化學反應進而沉積於基板上，電漿能夠幫助反應物克服活化能，不需要先沉積一層種子層，再通過加熱器提供熱能做 CVD 的兩階段式的磊晶，電漿提供的能量可以在基板上直接進行鍍膜，其架設如圖3.1所示。

Figure3.1:PECVD架設

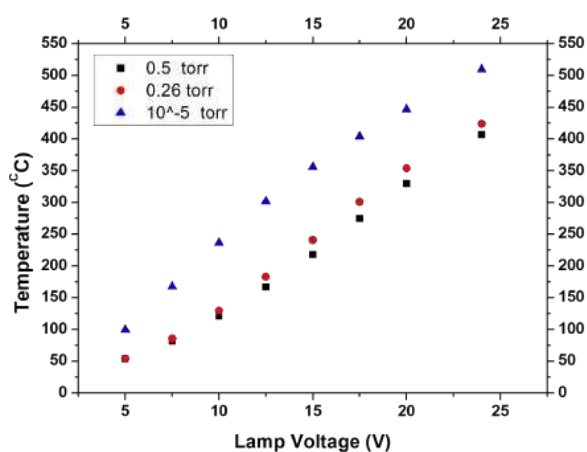


3.1.1 鹵素燈

PECVD製作的薄膜是否結晶的參數由射頻 (RadioFrequency,RF) 功率和鹵素燈外加溫度決定，由於實驗設定電漿功率較低因此基板結晶主要由鹵素燈加熱決定，通過實驗發現當鹵素燈提供基板溫度到大250 °C時會有結晶的現象，因此實驗設計外加溫度為220 °C，能夠長出非晶態的薄膜，因為鹵素燈有使用壽命效率會隨時間遞減，因此本研究會在一定時間重新校正加熱溫度用以維持每次製作的 樣品相同，操作方式是將在石英玻璃基板上鍍有 100nm 銻的標準樣品，在不開啟電漿的情況下維持與鍍膜條件的相同氣壓，運用熱電耦量測提供鹵素燈不同下平衡溫度並記錄，如圖3.2溫度與電壓呈線性關係，為了維持每次鍍膜溫度相同因此會通過計算回推至能對應相同溫度的電壓。

Figure3.2: 鹵素燈溫度校正

3.1.2 參數的影響



PECVD會受到多種參數的影響，影響主要包括鍍率，雜質殘留和結晶性，本研究主要工作是希望能夠發展創新的雷射掃描方式，因此不追求最佳化鍍膜參數，只要能夠達到合理的鍍率，沒有雜質和控制結晶性質就可以了。

3.1.2.1. 鍍率

鍍率主要受到電漿強度，溫度和流量比影響，推測電漿強度越高，除了氫離子的濃度會變高，碰撞頻率提高，而且總體的能量也會提升，增加有效碰撞頻率，因此鍍率會升高，如圖3.3所示分別實驗了在 RF 功率 (影響電漿強度) 在控制溫度為室溫，時間為 30 分鐘，流量比 ($H_2:GeCl_4$) 為 15:40 的條件下，10W、30W 和 50 W 的條件下的結果，可以發現電漿強度越高，鍍率越高，符合我們的預測。而溫度越高，也會影響到鍍率，溫度的升高會提升反應速率，因此預測鍍率會提升，如圖3.4所示分別是於室溫下做 30 分鐘和約 220 °C 下做 15 分鐘所做的實驗，可以發現在約 220 °C 下實驗的樣品鍍率 7.6 nm/min 較室溫下所做的樣品鍍率 2.7 nm/min 高，同樣符合預測，而 $GeCl_4$ 的流量增加，將提升反應物濃度，因此鍍率也會變高。

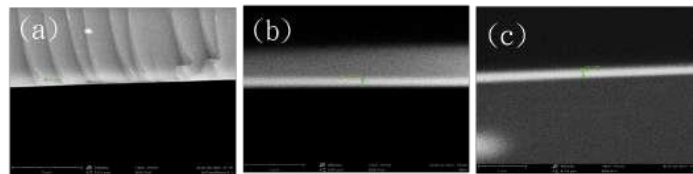


Figure 3.3: (a)(b)(c) 為 30 分鐘相同流量比於室溫下改變 RF 功率後的由 SEM 拍攝的厚度，功率分別為 15W、30W、50W，鍍率分別為 2.7nm/min、6.5nm/min 和 8.8nm/min

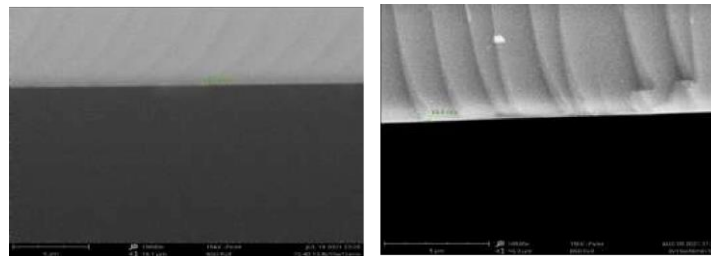


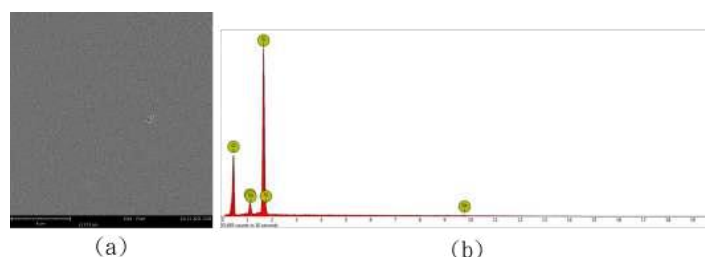
Figure 3.4: (a)(b) 為相同流量比固定 RF 功率為 15W 製作的樣品，分別為於室溫下 30 分鐘，和於鹵素燈外加約 220 °C 下 15 分鐘，鍍率分別為 2.7nm/min 和 6.7nm/min。

3.1.2.1 雜質

雜質殘留主要受反應速率影響，因為 PECVD 的原理是通過化學反應沉積薄膜，當反應不完全時，將會有雜質如 Cl 殘留於薄膜中，根據實驗室先前研究 [12]

於矽上鍍鍺薄膜，本研究沿用其關於氣體比例的參數不去改變，將 $GeCl_4$ 濃度降低，以盡量避免雜質的產生，根據 EDX 檢測也看不到有 Cl 原子的殘留，而氫殘留的部分留到下一章節討論，如圖3.5為於220°C下15W15分鐘製備的樣品於SEM所拍攝的圖，矽和氧為基板二氧化矽，鍺為沉積的薄膜，EDX量測沒有氯的殘留。

Figure3.5: (a)為薄膜的俯視圖，(b)為 (a)圖所標十字點的 EDX資訊，FOV:27.4 μm , Mode: 15kV-Point, Detector: BSDFull



3.1.2.3 結晶性

PECVD 製作的薄膜是否結晶的參數由 RF 功率和鹵素燈外加溫度決定，由於電漿功率較低因此基板結晶主要由鹵素燈加熱決定，通過實驗發現當鹵素燈提供基板溫度到大約250 °C時會有結晶的現象，因此實驗設計外加溫度為220 °C，能夠長出非晶態的薄膜，因為鹵素燈有使用壽命效率會隨時間遞減，因此本研究會在一定時間重新校正加熱溫度用以維持每次製作的樣品相同，操作方式是將在石英玻璃基板上鍍有 100nm 鍺的標準樣品，在不開啟電漿的情況下維持與鍍膜條件的相同氣壓，運用熱電耦量測提供鹵素燈不同下平衡溫度並記錄，如圖3.2溫度與電壓呈現性關係，為了維持每次鍍膜溫度相同因此會通過計算回推至能對應相同溫度的電壓。

研究發現在鹵素燈維持相同功率的情況下鍍膜的時間也會造成結晶性的差異，如圖3.6所示，我們推測原因是因為石英玻璃不吸收鹵素燈的波段，因此溫度的上升主要是受鍺薄膜厚度的影響，而厚度會隨著時間增加，厚度越厚平衡溫度越高，因此造成了在提供一定功率的照明下鍍膜時間會影響表面溫度進而影響到結晶的結果，如圖3.7為多晶。

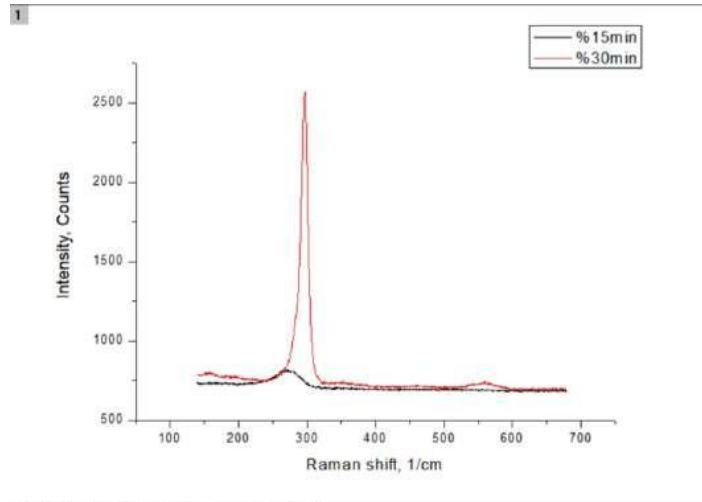


Figure3.6: 時間對結晶性的關係

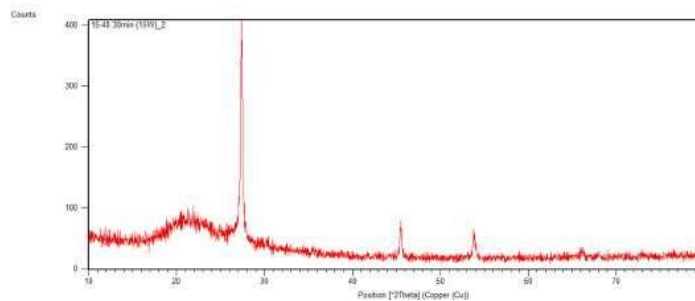


Figure3.7: 結晶參數的 XRD圖

3.1.3 表面起泡和氫氣殘留

研究中發現在某些參數下鍍膜後會有起泡的情形，如圖??，經過比較，鍍率較高的參數下表面才會有觀察到起泡發生，推測是在鍍率較高時，釋放氫氣的速率小於鍍率，造成氫氣仍殘留在鍍薄膜內，在釋放時造成了表層的破裂，導致了氣泡破裂的情形，而藉由降低鍍膜時的溫度降低鍍率，可以找到合適的一工作點於度完膜後表面是沒有破裂的，如圖所示在更高溫度（鍍率隨之提高）下製作的樣品鍍膜的結果都是會起泡的，經過多次實驗找到的工作點表面是沒有破裂的，如圖3.8，其流量比為 $GeCl_4 : H_2 = 15 : 40$ ，鹵素燈外加220°C，RF 功率為15W，平衡壓力為 250 mtorr，鍍膜時間 15 分鐘，通過 RS 確認為非晶，厚度約 80nm 平均鍍率為5.3nm/ min。

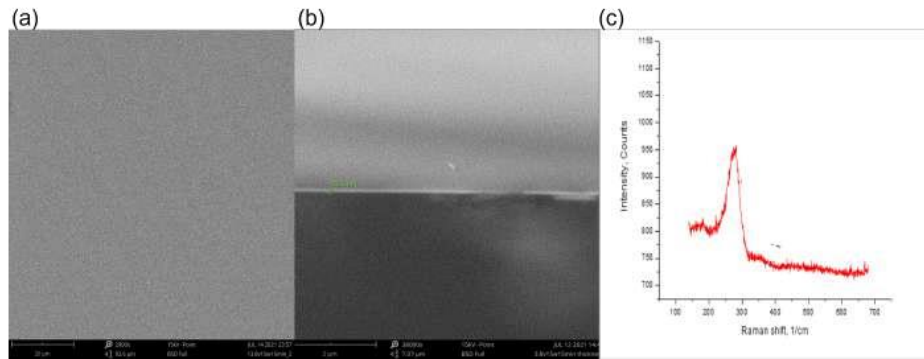


Figure 3.8: (a) 為上述工作點的表面型態；(b) 為其剖面；(c) 為其 RS

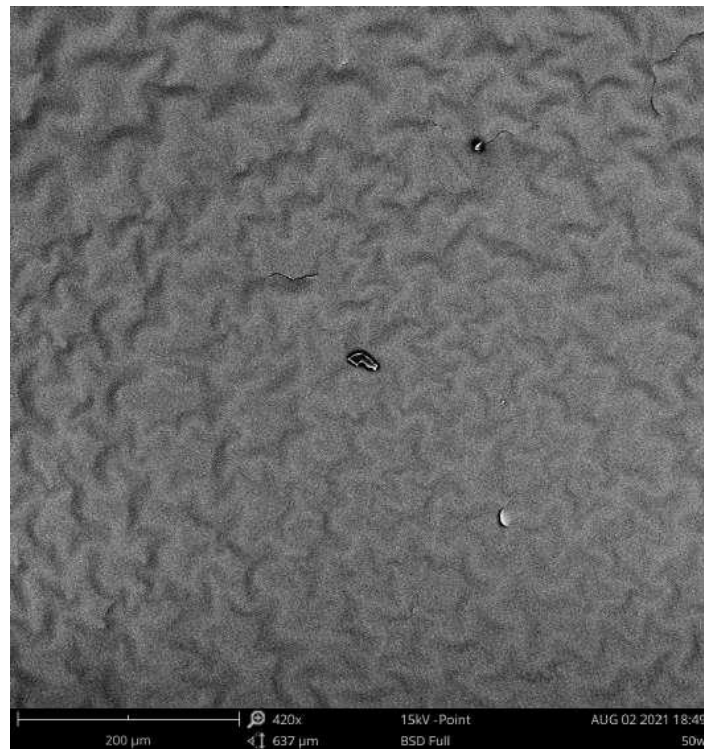


Figure 3.9: 在高鍍率下觀察到的表面嚴重起泡

文獻 [9] 指出在 250 °C 以上的溫度處理薄膜後沒有觀察到 Ge-H 的信號，代表提升溫度有助於使氫擴散脫離，可以發現這個溫度和產生氣泡的臨界溫度接近，因此懷疑實驗在較低溫下製作的非晶薄膜儘管表面沒有破裂內部仍然是有殘留氫的，因此通過設計在真空中以高溫處理薄膜的實驗，如果殘留氫氣漿會在高溫下快速擴散，而預期會觀察到表面有嚴重起泡情形，並且由起泡情形來判斷是否有殘留氫，如圖 3.10 所示可以判斷在這個工作點下做出的樣品雖然鍍膜後無法觀察到起泡，但在以鹵素燈 250W (約 400 °C) 處理後表面如產生氣泡，因此推測低溫製備的樣品其中仍是殘留氫的。

Degassing heating test

- Halogen lamp: 24V (°C)
- Heating time: 15min
- Blister: Yes

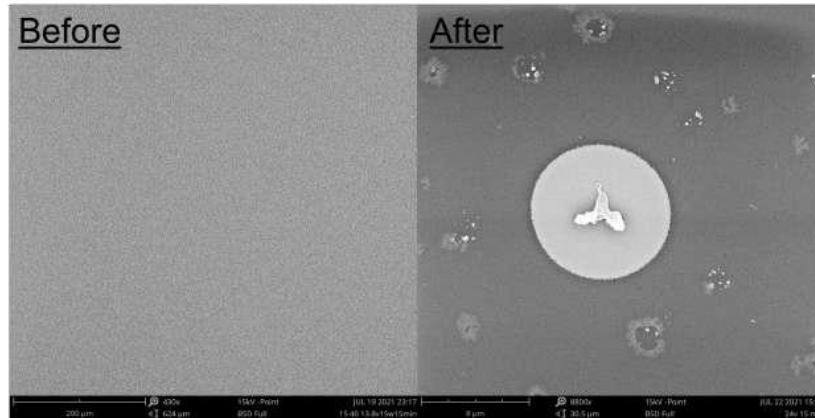


Figure3.10: 高溫測試是否含氫

而氫殘留於薄膜中會造成結晶時的障礙而無法順利製作單晶，根據文獻[3]研究了氫釋放造成矽薄膜上的破裂，因為鍍和矽為同族元素具有相似的性質，而觀察到的表面結果也與本研究類似，因此本研究參考它們的結果。通過加熱矽薄膜至高溫的實驗他們提出了造成破裂的模型是由於氫在基板和薄膜中擴散的速率不同，而氫在薄膜中擴散速率快，故沒有辦法累積足夠的能量造成薄膜的變形，變形的原因是氫氣對於基板的擴散速率慢而在介面處形成累積，導致足夠的能量造成薄膜表面的破裂變形，研究也提出了兩種可能的方式用於解決這個問題，其一是除氣(degassing)的處理，在鍍膜完成後，通過在適當的溫度下進行一段時間除氣使得氫氣可以慢慢的擴散在表面沒有破裂的前提下用以消除低溫鍍膜下薄膜中含有的氫氣，第二種是在通過表面處理使提升薄膜表面的強度而增加造成薄膜破壞所需的能量閾值，以此避免表面的破裂，由此本研究採用第一種方式，計畫通過鍍膜後的高溫處理清除氫的殘留。

3.1.4 工作點下薄膜品質的不穩定

多次實驗發現薄膜品質在上述工作點下樣品品質不穩定，分別是在表面起泡還有鍍率上會有的差異，因為所採取的工作點在於一臨界的狀態，溫度更高氫的擴散就會有起泡的問題，溫度的變化也會影響鍍率，所以需要精準地控制溫度，

然而加熱用的鹵素燈本身具有壽命的問題強度會隨時間衰減，控制同一電壓下操作所提供的溫度會因為時間而有差異不同，因此造成了樣品品質不穩定的問題，從上所述鹵素燈的加入也無法解決殘留氫氣的問題，所以本研究放棄鹵素燈的使用改用鍍膜後的長時間熱處理除氣，而鍍膜過程中不另外添加熱源增加變數。

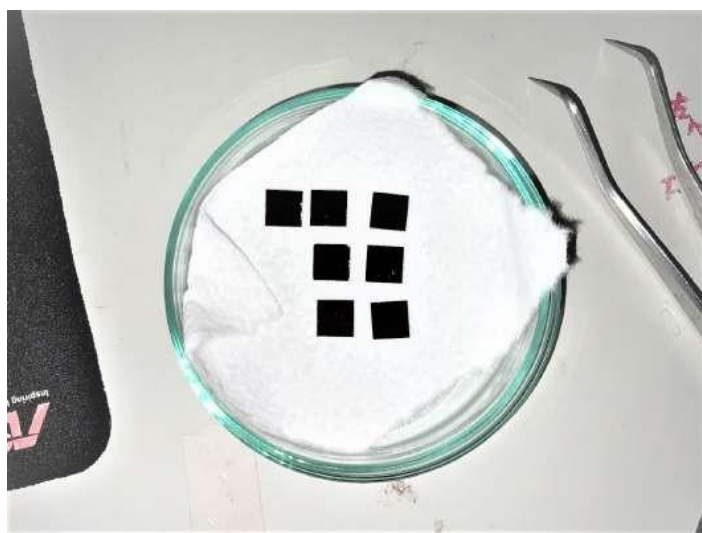


Figure3.11: 同一工作點下品質不穩定

3.1.5 沒有鹵素燈加熱的參數優化

沒有鹵素燈加熱的PECVD參數優化，外部參數有流量比、RF功率和總壓，總壓由流量比決定不做單獨的控制，實驗控制流量比為 $GeCl_4:H_2 = 15:40(sccm)$ 以及鍍膜時間 30 分鐘，通過改變 RF 功率影響電漿強度，電漿強度決定了氫電漿密度和基板的溫度，氫電漿密度和鍍率有正相關，高的鍍率同時需要足夠快的氫擴散速率以避免表面起泡，氫氣擴散速率主要由基板溫度決定，而在沒有鹵素燈加熱樣品的情況下，鍍率太快會造成嚴重的表面起泡現象，因此鹵素燈加熱的參數優化目標是能找到一合適的鍍率下表面不會起泡的參數能夠用來做後續的除氫處理和雷射掃描處理。

實驗嘗試了 15W，30W，和 50W的功率，在 SEM下觀察，發現在 30W和 50W 都有嚴重的表面起泡現象，符合先前鍍率和起泡關係的預測，而在 15W 下做出的樣品則具有良好的表面平整度。

從鍍率上來看，電漿功率越高，鍍率也越高，以 15W 的參數來說鍍率為 2.7 nm/min，相較之下很低，但要求的厚度只需要約 100nm 因此這個鍍率是可以接受的，增加 $GeCl_4$ 流量比雖然能夠增加鍍率但推測會造成薄膜中殘留氣，而造成者薄膜的缺陷，進而影響後續的結晶工作。

如圖3.12觀察不同功率下樣品，可以發現在 15W 和 50W 沒有結晶，30W 有結晶，對於這樣的結果我們的解釋是因為沒有使用鹵素燈用於加熱，因此溫度源於電漿的貢獻，電漿會帶來一定的動能來加熱表面，要有表面溫度來克服如差排(kink)和邊界 (edge) 造成的位能障礙發生熱擴散移動到規律排列的位置才會結晶，RF 功率提高，能夠增加薄膜的表面溫度進而讓熱擴散遷移率 (thermal diffusion mobility) 增加，從而規律的排列，RF 功率的提高同時也會使電漿中氫原子的密度提升，氫原子作為反應物決定了反應的速率，使得鍍率較快，結晶的結果可以是為這兩種現象的競爭，雖然有足夠的能量使其開始熱擴散，但鍍率太快會導致在未規律排列前形成原子簇 (cluster) 而不易移動形成非晶，從表面品質和結晶性最後決定工作點用其流量比為 $GeCl_4 : H_2 = 15 : 40$ ，RF 功率為 15W，平衡壓力為 250 mtorr，鍍膜時間 30 分鐘，通過 RS 確認為非晶，如圖3.13用 SEM 確認表面平整和厚度約 80nm 平均鍍率為 2.7nm/min。

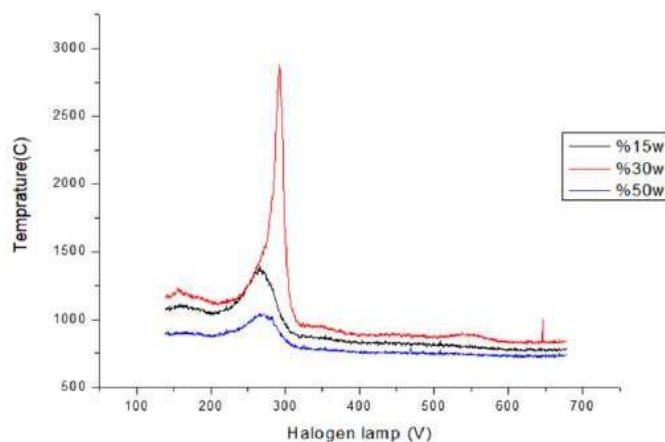


Figure3.12: (a) 為上述工作點的表面型態；(b) 為其剖面

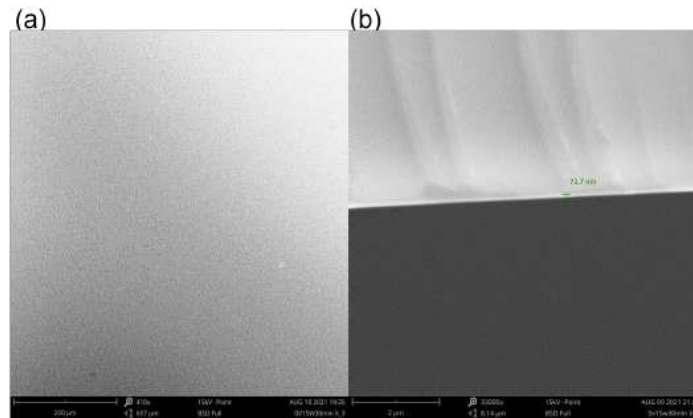


Figure 3.13: (a) 為上述工作點的表面型態；(b) 為其剖面

3.1.6 除氫處理

除氫目的為避免薄膜造成的缺陷影響到後續結晶實驗的結果，加熱有助於加快氫在薄膜中之擴散速率，因此本研究通過鹵素燈長時間加熱鍍薄膜，使其中氫含量下降，藉由控制溫度避免氫在除氫處理過程中擴散速率太快而造成薄膜表面破裂，

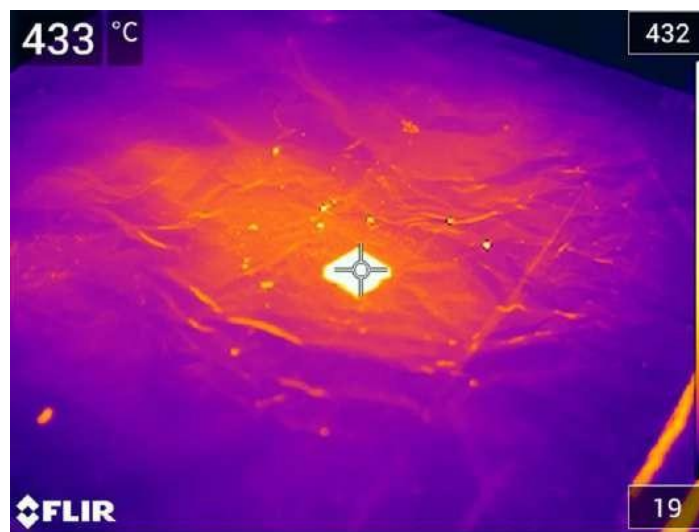


Figure 3.14: 加熱版於樣品上溫度校正

為了確定除氫是否能夠有效造成氫氣含量減少，本研究用加熱版如圖 3.15 加熱樣品以達到更高溫的環境，溫度設定為 54 °C，實際溫度如圖約 430 °C，在高溫下氫擴散速率將會增加，根據先前的實驗，高溫下速率增加將會造成薄膜表面有明顯的破裂，所有測試結果如圖所示，若超過 250 °C 則較容易破裂，與前述文獻

的結果相同。附圖3.16樣品皆於室溫下，RF 強度15W30 分鐘製備的樣品，左側為未經過處理的樣品，右側為經過240°C加熱處理 90 分鐘的樣品，在經過前述的高溫測試的結果，可以發現處理後的樣品起泡的現象大幅改善，因為後期的實驗沒有 SEM 輔助觀察，因此本研究改用光學顯微鏡以透射以及反射的方式觀察破裂和起泡的情形，如圖3.17。

電壓(V)	平均溫度位置(攝氏度)thermal couple	時間(分)	Degassing後表面	540度加熱後表面
11	200	30min	表面光滑	細小氣泡浮現、無破裂
14	240	30min	表面光滑	有少量細小氣泡
14	248	30min	部分破裂	有少量細小氣泡
14.3	平均250以上	60min	多處破裂	幾乎無變化
14		60min	1顆大、4顆小破裂	
13.5	240	90min	有1處小破裂(在靠近基板邊緣)	幾乎無變化
13.5	240	90min	1、2處小破裂	幾乎無變化

Figure3.15: 不同參數的除氫實驗

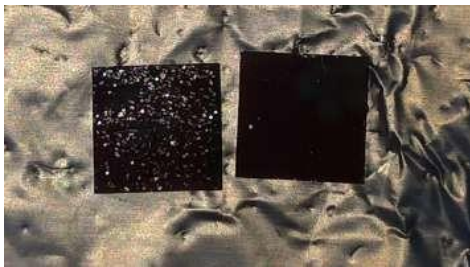


Figure3.16: 除氫處理比較

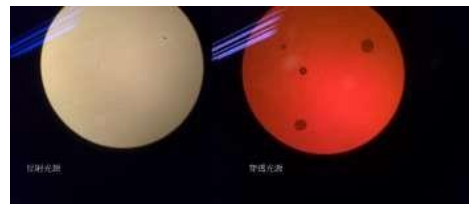


Figure 3.17: 透射及反射式觀測薄膜表面

3.2 徑向連續光雷射掃描處理

3.2.1 真空腔體的架設

原先設計的真空腔體架設如圖

後為了加上鹵素燈的照射，因此加裝了一真空用電引入 (Electronic feedthrough)，連接腔體外的 250W 電源，如圖

3.2.1 電子系統的架設

電子系統的架設如圖，原先使用麵包版和膠固定電線，但因為後續實驗因為電線沒固定好，短路導致驅動器燒掉，因此後續請原分所電子工廠的師傅幫我們製作成一個電路盒。

3.2.2 光路的架設

本研究依據鍺的不同波段下的吸收係數決定使用 $1064nm$ 波段的雷射，雷射型號為 IPG-Photonics YLR-50-1064-LP，最大功率為 $54W$ ，可以通過遠端操控調整能量，雷射經過聚焦成一點，光斑如圖3.18

Figure3.18: 光斑品質

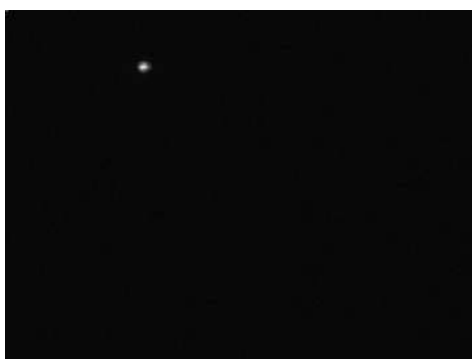
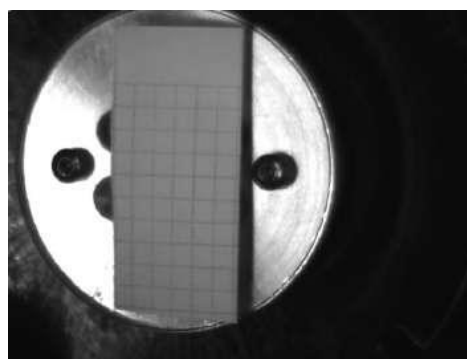


Figure3.19: 校正感光耦合元件 (CCD)



雷射的聚焦方式首先為通過大小為 $3mm$ 的格子紙校正感光耦合元件

(Charge-coupled Device, CCD) 的像素換算實際長度，如圖3.19

$$139(px) = 15mm, 1mm = 11.3px \quad (3.1)$$

再通過調整凸透鏡找到雷射最小的位置固定凸透鏡，並分析光斑的大小，雷射品質近似於高斯光束，為了避免過曝而得不到正確的資訊因此要在 CCD 前安裝濾片，將擷取到的資料先將象素單位換算，通過 Origin 進行高斯擬合(3.2)，如圖3.20，得到高斯光束的大小，經過如下計算得到半高全寬 (Full width at half

maximum, FWHM) ,

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi}} \exp\left[-2\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2\right] \quad (3.2)$$

已知 w 是兩個函數值等於達到峰值 e^{-2} 的點之間的半距離， r 為任意兩個相同強

度之間的距離，有以下關係

$$I(r) \propto e^{-\frac{2r^2}{w}} \quad (3.3)$$

FWHM定義是兩個函數值等於峰值一半 ($I(r) = I/2$)的點之間的距離因此有以下

關係，

$$\frac{FWHM}{2w} = \frac{\ln 2}{2} \quad (3.4)$$

如擬合結果所示 $w = 0.83382$ ，代入(3.4)得到雷射長寬的半高全寬皆為約 $1mm$ ，得到其光斑大小半高全寬 (FWHM) $FWHM_x \times FWHM_y = 1mm \times 1mm$ 。

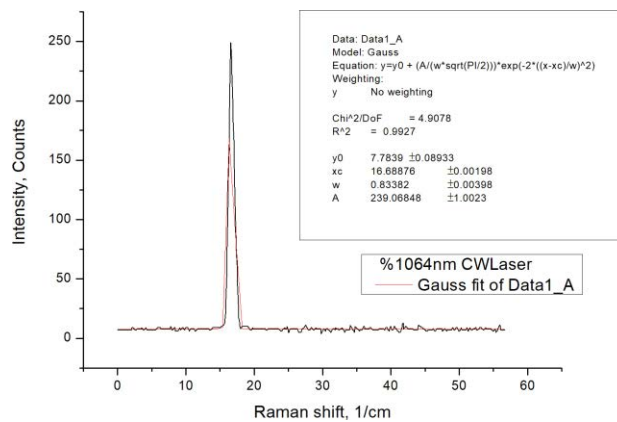


Figure3.20: 雷射高斯分布計算半高全寬 (FWHM)

本研究最後搭建的光路如下，1064 nm 雷射從光纖出來後先通過兩面金屬反射鏡 (JML-309) 轉折光路，再通過一面雙色分光鏡 (dichroic mirror)，用來重合作為導引光的綠色雷射筆，再通過一組金屬反射鏡，進入聚焦組，原本的設計是要用 calimate 來實現雷射的聚焦，但因為我們選用的雷射本身光束品質的問題，因此聚焦效果不好，後來改用直接聚焦到樣品上，以期有更好的功率密度，聚焦組由一面凹透鏡和凸透鏡組成，固定凹透鏡後前後調整凸透鏡使其聚焦於樣品的

平面上，這樣的設計簡單來說是因為波的干涉作用，相較於雙狹縫，多狹縫的干涉條紋更細，先將光束擴束後就相當於有更多惠更斯波源在作用，因此可以藉由這樣的透鏡組能夠將光束聚的更小 [5]，最後再通過一面金屬反射鏡和一面金鏡，將光線導引到觀測窗上方後由一平移馬達 (pico-motor) 控制的金鏡將其入射



至腔體內，藉由平移實現雷射的掃描。

Figure 3.21: 光路架設 (側視)



Figure 3.22: 光路架設 (俯視)

3.2.4 基板的選擇

因為發展一個製程，都希望未來要商業化而有成本的考量，因此原先選用的是便宜常見的鈉鈣玻璃，但用鈉鈣玻璃所製出的樣品再經過雷射掃描時，鈉鈣玻璃本身強度低，在受到雷射瞬間加熱鍍薄膜造成高溫後與周遭溫度差異造成應力而破裂，這部分可以通過應力工程和雷射的選擇性加熱來解決，但這並不是本研究重點需要解決的問題，因此後續的製程改用強度更高的石英玻璃基板來實驗，避免基板的破裂。

3.2.5 溫度時間空間演化

本研究使用紅外線熱像測溫儀 (FLIR T540) 來量測溫度的變化，確認其溫度時間空間演化是否合乎預期，因為鍍薄膜的放射率在熱像儀的波段下(接近於 0)，因此我們無法使用熱像儀去得到鍍薄膜正確的溫度，但是仍可以得到其溫度的變化傾向。

一般實驗是在真空下進行，但為了量測溫度，熱像儀無法通過真空腔體的觀測窗量測，因此溫度變化的量測實驗是暴露在空氣中進行，從下圖3.23可看出雷射自圓心延徑向方向向外掃出，並且如預測由內向外加熱，但是卻是由外向內冷卻，推測是因為外圈面積較大散熱速率較快因此較中間先冷卻因此將雷射路徑改成在流程的最後維持功率停在外圈一段時間，溫度變化如圖所示，但在冷卻的過程依然是由外向內冷卻，推測是因為內部的溫度無法先冷卻是因為外部溫度朝內匯聚，但實際實驗在真空下進行，不一定會有如空氣中量測到的溫度變化，因此實驗上仍進行下一步做處理來看結果是否合乎預期。

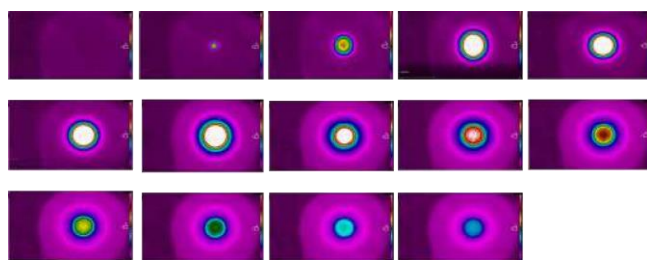


Figure3.23: 溫度時間空間演化

3.2.6 加熱溫度不足增加鹵素燈的架設

因為熱像儀本身的限制無法通過其直接確認薄膜的溫度，對於高速旋轉中的樣品也無法用熱電藕量測溫度，因此本研究設計通過觀察薄膜的物理變化來確認溫度範圍，鎳的熔點為973 °C，鎳之結晶溫度約為500 °C，雷射處理後可以通過結晶情形以及薄膜表面是否有觀察到因為融化固化後縮成球狀顆粒3.24來判斷的雷射掃描能夠加熱到哪個溫度區間。

如圖3.25為鎳薄膜經雷射掃描前和掃描後(雷射強度為1000W/cm²)的拉曼光譜，成功使得從非晶結晶，但是卻無法重現，推測無法重現的原因是雷射所提供的溫度應該介於一接近結晶的溫度，但每次實驗卻因為氫含量和少量厚度的變化而變因此在不同樣品下無法有效提供足夠溫度用於結晶，而且於165W/cm²下無法結晶，掃描的有效面積太小，如圖本研究也去嘗試降低雷射掃描的速度，如圖3.26所示但也無法成功使薄膜有足夠溫度結晶，因此本研究增加鹵素燈的架設

來提供背景溫度。

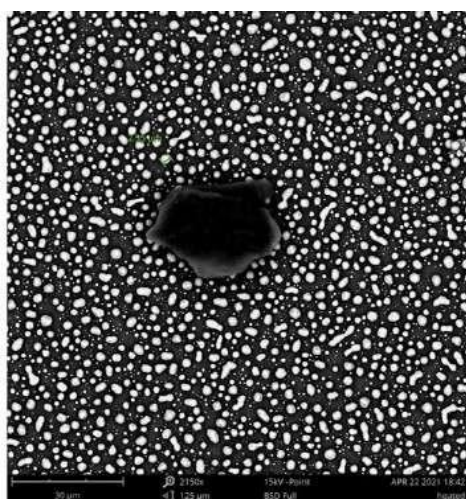


Figure3.24: 於 RTA 加熱至熔點鍍薄膜
聚縮

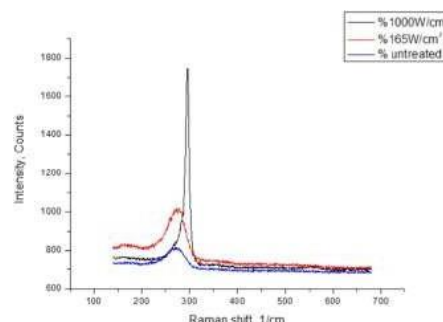


Figure3.25: 雷射掃描前後比較

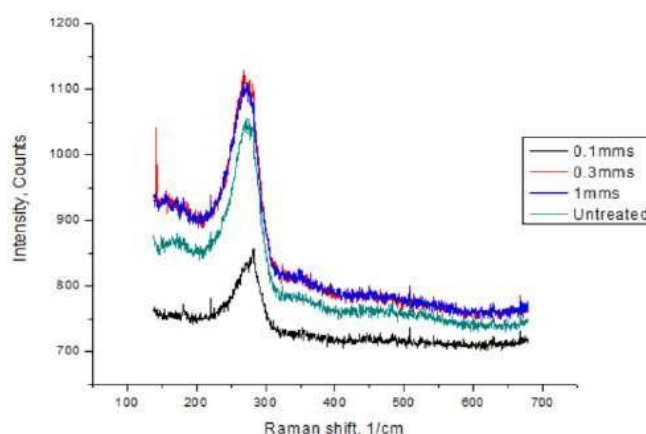


Figure 3.26: 改變雷射掃速

對於薄膜品質不一導致實驗結果無法重現，本研究重新調整 PECVD 的流程通過移除鹵素燈用於穩定薄膜品質，並且加入了除氫的步驟。

通過結晶實驗結果判斷雷射處理所提供臨界溫度判斷雷射處理提供給基板的溫度小於結晶溫度，因此通過新增架設鹵素燈，如圖3.27和3.28用於提供背景溫度，其距離樣品45mm入射角為60度，通過熱像儀確認鹵素燈能夠均勻加熱樣品有效提升相比於只用雷射的加熱的溫度，提升雷射處理的最高溫度。



Figure3.27: 加入鹵素燈的架設 (俯視) Figure3.28: 加入鹵素燈的架設 (側視)

3.2.7 雷射退火的成果總結

在雷射退火系統加入鹵素燈後的結果如圖??所示，樣品成功從非晶經過雷射退火成多晶，由 XRD 如圖3.31確認結晶取向，因為薄膜厚度較薄因此訊號不強，但可以判斷其具有 (111) 和 (220) 兩個取向，晶胞大小根據謝樂公式計算約為24.2nm。

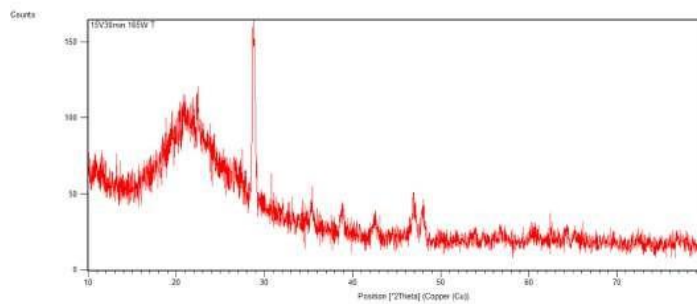


Figure3.29: XRD 結果

在雷射處理後表面如圖所示，可以發現有大面積的剝落，這是因為殘氫在高溫下快速釋放而造成的剝落，左圖於抽真空(0.02torr)下進行雷射處理，右圖為抽真空後加入氫氣至400torr下進行雷射處理，可以發現真空下剝落情況更嚴重，主要原因應該是氣體的加入影響樣品的平衡溫度下降而造成剝落的情形不同，兩片樣品都是在雷射全功率下執行的，也就是只有在中央0.8cm下功率密度才是圖片所標示的1000W/cm²，之後隨著半徑功率下降，測量剝落區域的半徑，回推在有加鹵素燈的情況下，在功率密度約420W/cm²時才會造成剝落，這對於未來的工作是個重要的參數。

- 1000W/cm², 0.02 torr
- 1000W/cm², 400torr (Ar)



Figure3.30: 如圖為雷射於1000W/cm²下做掃描 (有外加鹵素燈)後的結果

另外如圖所示為有剝落部位上於顯微鏡下觀察到的紋路，可以看到雷射掃描留下的痕跡，以此可以判斷本研究成功實現原本計畫放射性逕向向外的掃描圖像。

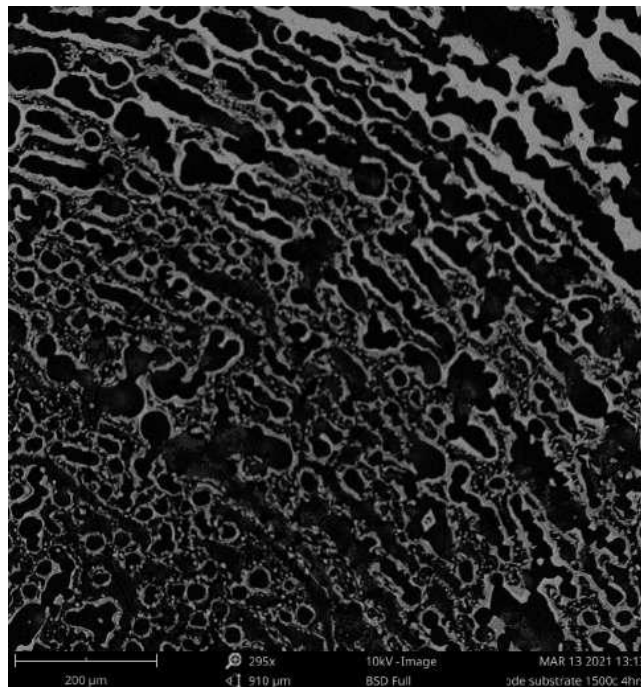


Figure 3.31: 雷射掃描痕跡 (註記: 此圖為示意所用和上圖不同，因為後續實驗時 SEM 故障無法使用，故拿先前幾乎同樣的狀況示意掃描曲線)

四 結論與應用

目前為止的結果本研究成功建造出了計畫的實驗站，也解決了於玻璃基板上沉積鍺薄膜的問題，並累積了關於PECVD的經驗，了解到目前遇到的問題，未能成功製造出單晶薄膜主要有幾個問題，分別是氫殘留的影響以及雷射處理的溫度時間空間演化曲線不如預期。

4.1 氫殘留的影響

根據前述的研究結果，本研究計畫通過後續加熱的方式試圖解決鍺薄膜中殘留氫的問題，但是經過多次的測試，仍然無法取得一個良好的參數完整的將鍺薄膜中的氫氣去除而不破壞表面，因此本研究暫停試圖通過第二種方式，也就是通過表面的處理增加薄膜的強度，這個方式我們同時配合本研究的目標也就是製造超薄膜太陽能電池去做規劃，這種太陽能電池因為厚度較薄而沒有辦法完整的吸收太陽光用於發電，但是通過光捕捉(Light Trapping)的技術，於表面製造出奈米結構使太陽光發生 Lambertian 散射，由此可以有效地增加光於元件中的路徑長以提升效率，參考 [2]，由此本研究停下來設計後續太陽能電池的架構，以期望未來的實驗能夠同時達成光捕捉的目的以及避免氫氣殘留的問題，成功地做出單晶的超薄膜太陽能電池。

4.2 溫度變化不如預期

本研究雖然成功實現了原先設計的雷射掃描曲線，但卻無法達到預想的溫度時間空間演化曲線，雖然此實驗是於空氣中執行，需要考慮到空氣和真空中不同的溫度傳導，無法確定真空中溫度時間空間演化曲線是否相同，但是理論上來說真空中的熱傳導效率應該會低於空氣中，因此溫度向內傳導的情況可能會更嚴重，可能的解決方法可能是通過增加一層 SiO_2 的保護層使其可以於空氣中實驗，同時可以進一步提升溫度，然後在設計合適的流場使其能夠實現本研究所計畫的溫度時間空間演化曲線。

參考文獻

- [1] U.S. Energy Information Administration. International energy outlook 2019. 2019.
- [2] Corsin Battaglia, Ching-Mei Hsu, Karin Söderström, Jordi Escarré, Franz-Josef Haug, Mathieu Charrière, Mathieu Boccard, Matthieu Despeisse, Duncan TL Alexander, Marco Cantoni, et al. Light trapping in solar cells: can periodic beatrandom? ACSnano,6(3):2790–2797,2012.
- [3] Sungjin Choi, Ohmin Kwon, Kwan Hong Min, Myeong Sang Jeong, Kyung TaekJeong, Min Gu Kang, Sungeun Park, Kuen Kee Hong, Hee-eun Song, and Ka-Hyun Kim. Formation and suppression of hydrogen blisters in tunnelling oxide passivating contact for crystalline silicon solar cells. Scientific Reports,10(1):1–14,2020.
- [4] Jonathon Dore, Rhett Evans, Ute Schubert, Bonne D Eggleston, Daniel Ong, Kyung Kim, Jialiang Huang, Oliver Kunz, Mark Keevers, Renate Egan, et al. Thin-film polycrystalline silicon solar cells formed by diode laser crystallisation. Progress in Photovoltaics: Research and Applications,21(6):1377–1383,2013.
- [5] P Hauer, J Grand, A Djorovic, GR Willmott, and EC Le Ru. Spot size engineering in microscope-based laser spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry C,120(37):21104–21113,2016.
- [6] Kuninori Kitahara, Kenta Hirose, Junki Suzuki, Kenji Kondo, and Akito Hara. Growth of quasi-single-crystal silicon–germanium thin films on glass substrates by

- continuous wave laser lateral crystallization. Japanese Journal of Applied Physics, 50(11R):115501,2011.
- [7] Inès Massiot, Andrea Cattoni, and Stéphane Collin. Progress and prospects for ul-trathin solar cells. NatureEnergy,5(12):959–972,2020.
- [8] Meng Tao, Hiroki Hamada, Thad Druffel, Jae-Joon Lee, and Krishnan Rajeshwar. Research needs for photovoltaics in the 21st century. ECS Journal of Solid State Science and Technology,9(12):125010,2020.
- [9] J Weber, M Hiller, and E V Lavrov. Hydrogen in germanium. Materials science in semiconductor processing,9(4-5):564–570,2006.
- [10] 張辰璋. 將雷射誘發沉積應用在 mapbi_3 鈣鈦礦太陽能電池薄膜. Master's thesis, 國立中正大學, Jan2017.
- [11] 陳亮宇. 以脈衝雷射沉積和連續光雷射退火封裝高品質的鍺薄膜製作紅外光偵檢器. Master's thesis, 國立清華大學, Jan2020.
- [12] 黃煒哲. 發展電漿誘發化學氣相沉積法沉積適合光電元件的鍺薄膜以及鍺錫薄膜. Master's thesis, 國立清華大學, Jan2021.

【評語】 100022

該研究提出以電漿輔助化學氣相沉積及雷射退火於玻璃基板上沈積鍺薄膜有以下幾件意見提供參考：

1. 若無第二段製程以雷射退火將非晶鍺薄膜退火結晶，是否在 PECVD 製程之基板溫度之提升可有機會產生結晶鍺薄膜？
2. RF 功率的提高會使電漿內之氫物種密度提升，是否有其證明？且若有此現象，可考慮降低氫氣濃度，同時亦可能減少除氫後之起泡現象。
3. 摘要內容之敘述較無法完全體現研究之成果，需加以思量撰寫內容。
4. 雷射退火造成薄膜之雷射掃描痕跡於鍺薄膜表面上是否有利應用於薄膜型太陽能電池領域？