

電漿輔助化學氣相沉積法 於矽薄膜太陽能電池的應用

Applications of Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) in Making Thin Film Silicon Solar Cells

郭建均、郭明村

Gene Kuo, Ming-Tsun Kuo

挾帶著低成本及既有已量產經驗的優勢，矽薄膜太陽能電池正在太陽能產業中受到相當多的關注。其關鍵技術為藉由電漿的輔助，使得矽薄膜可以在低溫下大面積的沉積。本文針對電漿輔助化學氣相沉積在太陽能產業上的應用作一概略性的介紹。首先，對電漿物理、PECVD 設備及製程原理加以闡述。第二部分簡介不同的電漿源及不使用電漿的熱燈絲化學氣相沉積對矽薄膜成長的影響。最後，量產矽薄膜的 PECVD 設備因為考量不同而有不同設計，本文列舉了三種系統，包括單一腔體、多腔體及捲對捲系統。

Due to the advantages of low cost and proven mass production experience, thin film silicon solar cells have attracted considerable attention in the solar industry. The key technique lies in that, with the assistance of plasma, deposition of large-area thin film silicon can be done at low temperatures. This paper gives an overview of plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) used in the solar industry. First of all, plasma physics, PECVD equipment and its process principles are explained. The second part briefly introduces the impacts of different plasma sources and hot wire CVD (HWCVD), in which no plasma involved, on the thin film silicon growth. Finally, if different considerations are taken into account, the design of commercial PECVD systems for thin film silicon solar cells can vary. Here single chamber, multi-chamber and roll-to-roll systems are described.

一、簡介

工業化的過程及人類的日常生活處處都離不開石油、煤及天然氣，這些來自「地獄的能源」，因為人類的過度使用，不但造成環境日益惡化且資源快速消耗。從各國的戰略角度來思考，如何能擁有

能源的自主性而不受制於人，絕對是國家長期發展的關鍵。以環境角度而論，如何降低對環境的破壞，以確保人類的永續生存，更是一個刻不容緩的議題。目前各國無不積極投入「乾淨能源」的發展，希望在綠色世代中搶先擁有一席之地。其中太陽能光電技術利用源源不絕的太陽光能，被喻為是

最有潛力的乾淨能源。

在眾多的太陽能光電技術中，非晶矽 (amorphous silicon) 材料的研究歷史悠久，而其最早的大量產非晶矽太陽能商品，在 90 年代以結合計算機的形式出現。當時 Sanyo 在 1985 年以 3.5 MW 的非晶矽薄膜太陽能電池產量，占了當時整體太陽能電池市場的 19%⁽¹⁾。然而因為量產設備未臻成熟且投資成本高昂，因此遲遲無法有長足進展。但非晶矽薄膜太陽能電池，因為矽原料來源豐富、材料成本較低、容易大面積及較短的能源回收期 (energy payback time) 等優點，隨著越來越多研究能量的投入，有機會在不久的將來成為太陽能光電市場中的主力產品。

矽薄膜可以用許多方法來製備，包括物理氣相沉積 (physical vapor deposition, PVD) 的蒸鍍 (evaporation) 和濺鍍 (sputtering) 及化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 的低壓化學氣相沉積 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 和電漿輔助化學氣相沉積 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)，以及熱化學氣相沉積 (thermal CVD) 等，但目前最常使用在矽薄膜太陽能電池的方法就是電漿輔助化學氣相沉積法。

自從 Sterling 等人和 Veprek 等人分別於 1965 及 1968 年第一次在電漿的環境下成長出非晶矽及微晶矽 (microcrystalline silicon) 薄膜後^(2,3)，電漿輔助化學氣相沉積法至今，一直就是製備矽薄膜的主流方法。其他方法製備出來的矽薄膜因缺陷過多 ($> 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)，導致光電性質不佳，而無法用來做太陽能電池的吸光層 (absorber)。反觀在電漿環境下成長的非晶矽薄膜，氫原子能修補非晶結構所導致的未飽和鍵 (unsaturated bond)，大大地降低了其中的缺陷密度 ($10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)⁽⁴⁾。

縱使非晶矽薄膜太陽能電池因挾帶著低成本的優勢，進而能與結晶矽太陽能電池一較高下，但其缺陷的結構，不但使元件效率過低，會隨著時間而衰退的特性，更是嚴重地影響其實用性與市場的接受度。瑞士研究單位 IMT 在 1994 年提出了利用非晶矽與微晶矽兩種不同吸光層材料製作太陽能電池，並使元件上下堆疊組合，這個概念普遍被認為是最能延伸非晶矽薄膜太陽能電池的作法⁽³⁾。微晶

矽材料為非直接能帶 (indirect bandgap)，其光吸收係數小於非晶矽材料，而為了達成上下層電流匹配，下層微晶矽材料通常是上層非晶矽材料的 10 倍厚，而此卻造成微晶矽材料在生產上的限制，因此利用各種技術來提高微晶矽材料的鍍膜速率刻不容緩。

二、PECVD 製程與設備

1. 電漿簡介

普遍存在於地球上的物質有三態：固態、液態及氣態。然而在我們相對陌生的宇宙之中，絕大部分的物質卻是以第四種形態，即電漿態 (plasma state) 而存在，包括太陽、太陽風和星際物質等。據估計宇宙中 99.999% 由電漿所構成。

電漿是一群已經被離子化 (ionization) 的氣體，其組成包含正離子、負離子、電子、不帶電的和處於激發態的中性粒子。巨觀來看，電漿呈現電中性 (neutrality)，然而因為其中含有帶電的粒子，電漿仍為一個可導電的氣體。與其他三態不同的是，組成電漿的帶電粒子自己本身就是一個電場的來源，運動時會產生磁場，也會受到電磁場影響。另外，電漿會為了保持自身的電中性，而對外力產生屏蔽 (screening) 作用。

只要施予足夠的能量，物質就可以從固態轉變為液態，進而氣態，最後進入電漿態。微觀而言，從氣體變成電漿的關鍵在於是否能使氣體離子化 (ionization)。能量的提供有很多種型式，例如熱能、電能、電磁能、動能，甚至是光能，因此只要是在氣體上給與能量使其產生離子化的技術，皆稱為電漿技術，而在工業上最廣為使用的，就是利用外加電場的方式來傳遞能量。因為宇宙射線 (cosmic rays) 或放射性輻射 (radioactive radiation) 的照射，任何氣體中都會有少量的自由電子存在，這些電子受到電場而加速，最後撞擊到氣體分子或容器壁，而產生更多的自由電子及正離子。在這樣的連鎖反應下，產生了大量的電子與離子化的氣體，此時中性的氣體行為逐漸由帶電粒子的運動所支配。帶電粒子與氣體撞擊會產生額外的帶電粒子，電子與正離子間也會互相撞擊，而形成中性粒子。

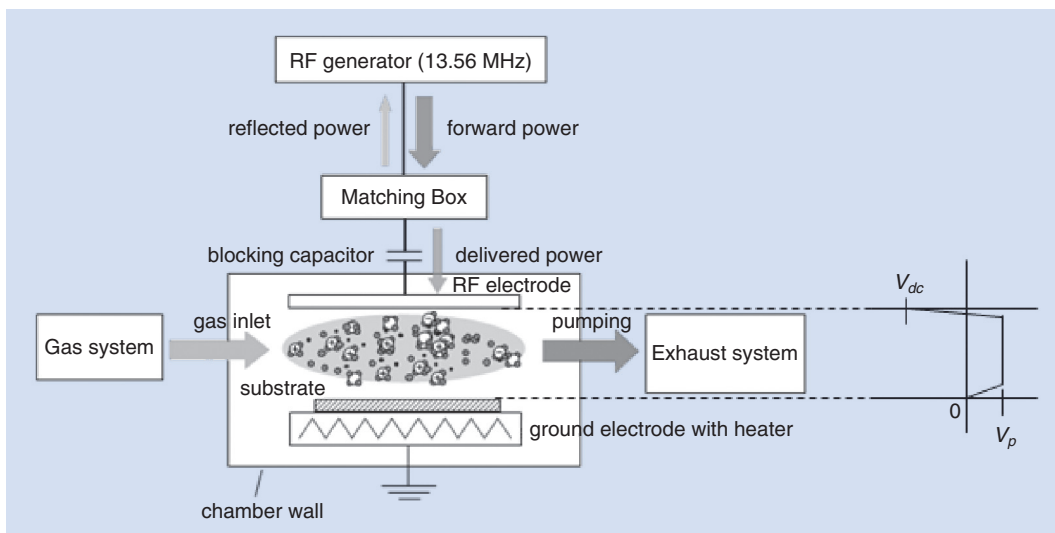
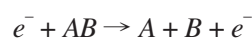


圖 1. RF PECVD 的設備裝置及電漿電位示意圖。

當生成與損失之間達到一種動態 (dynamic) 的平衡後，穩態 (steady state) 的電漿就能維持下去。換句話說，只要能量的給與是能夠使碰撞不斷發生，電漿就會持續的存在。

粒子在碰撞的過程中，動量 (momentum) 與能量 (energy) 必須守恆。而在電漿中，粒子間碰撞的情況有兩種：

- (1) 彈性碰撞 (elastic collision)：碰撞後動量會改變，但是碰撞前後能量不變，
- (2) 非彈性碰撞 (inelastic collision)：碰撞後不但動量會改變，而且有部分的動能以內能的形態傳遞給被碰撞的粒子，即碰撞後粒子的原子結構產生了改變，如離子化、激發或複合 (recombination)。高活性的自由基 (free radical) 也是經由非彈性碰撞的分解 (dissociation) 而產生，代表示如下：



AB 為氣體分子， A 和 B 為因分解而產生的自由基。自由基因含有未成對的電子，會非常傾向去搶奪電子，以形成穩定的狀態，因此在化學性質十分活潑。電漿輔助化學氣相沉積的關鍵，就是藉由電漿的輔助產生高能電子，以撞擊氣體分子，而製造高反應性的自由基，隨後經由一般化學路徑進行反應，讓原本在熱力學上需相對高溫或不易進行的

反應發生；簡而言之，電漿輔助化學氣相沉積法是讓化學反應可以在低溫環境下卻進行高溫反應。

2. PECVD 設備

能量以特定震盪頻率之電磁波形式傳遞，施加於兩個平行電極板之間，以形成震盪電場，此為電容耦合式電漿 (capacitively coupled plasma, CCP) 的 PECVD 設計概念。因為其設計簡單與容易大面積化，因此除了 TFT-LCD 面板業，也是矽薄膜太陽能電池業界中最為常見的 PECVD 架構。為避免儀器設備受電磁波干擾，國際電信法規對於使用電磁波頻率有所約束，而一般常見 PECVD 則使用在工業上所配給之射頻 (radio frequency, RF) 頻率 13.56 MHz 來當作交流電場來源。如圖 1 所示，一個 RF-PECVD 的系統約略可分為下列幾個主要的次系統：

- (1) 射頻電磁波產生器、匹配箱 (matching box) 及傳輸電磁波至腔體的同軸 (coaxial) 電纜。根據最大功率傳輸定理，電磁波在傳輸時，從產生器經同軸電纜至負載 (load，此時為電漿) 時，若其阻抗皆相同，此時負載所能獲得的功率為最大。一般標準同軸電纜的阻抗為 50 歐姆，因此利用匹配箱在傳輸過程中自動調整阻抗，使三方阻抗達到匹配 (matching)。相反的，若彼此阻抗不匹配，不但會有反射波產生而降低傳輸效率，射頻電磁波產生器也會因反射波而有

所損傷。

- (2) 射頻電磁波引入電極 (RF electrode)、接地電極、加熱器及腔體。
- (3) 進氣系統，包括質量流量計 (mass flow controller, MFC)、氣體管路及閥門。
- (4) 排氣系統，包括真空幫浦系統及廢氣處理系統。

當射頻電磁波投射於引入電極，其兩個平行板電極間會形成一所施加電磁波頻率變化的電壓差，一個處於之間交流電場也相繼產生。根據

$$a = \frac{F}{m} = \frac{qE}{m}$$

F 為帶電粒子所感受到的作用力， m 為質量， q 為電荷， E 為所施加的電場，可以是因為直流、射頻或微波所產生。由上式可知，雖然電子及離子因為身處同一交流電場而感受相同的作用力，但電子質量遠小於離子質量，結果在交流電場中產生的加速度就會大相逕庭，電子遠遠快過離子。以工業用的 13.56 MHz 而言，只有電子能跟得上如此快速的交流電場，造成電子會隨著交流電場的變化而變化，因此電子會吸收大部分能量而進行碰撞反應。相反的，離子太重感受不到如此快速的電場變化，始終保持靜止，電場的能量也就無法傳遞到離子身上。

因為離子質量遠大於電子質量，當電漿點燃後，只有電子能跟著交流電場做變化，所以包括電極和腔壁都會累積負電荷。換句話說，電漿中的電子有部分損失於電極和腔壁上，使電漿本身的電中性被破壞。但電漿本身會有要保持電中性的特性，因此在電極和腔壁附近產生正電荷以恢復其電中性。這個正電荷多於負電荷的區域稱為鞘層 (sheath)，且因電子數量少所以激發或複合反應相對減少，也就不像電漿主體那樣會產生光子，故也稱為暗區。

如圖 1 所示，因為鞘層的產生，電漿主體的電位會永遠高於電極和腔壁；也就是說，電漿主體與電極和腔壁產生了一個電場，電場方向由電漿主體朝向電極和腔壁。如此的電場方向會使游移在鞘層旁的正離子獲得能量而撞擊電極和腔壁，造成離子轟擊 (ion bombardment)。反之，帶負電的電子或負

離子會被侷限在電漿主體 (plasma bulk) 內。能量與通量 (flux) 是離子轟擊的兩個關鍵參數，離子轟擊的能量對矽薄膜沉積是把兩面刃。小能量的離子轟擊可使其產生較緻密的膜質，促進反應前驅物的表面擴散，而有助於矽薄膜的生長，但太大的能量反而會破壞膜質，故會影響離子轟擊能量的鞘層電位是矽薄膜沉積的重要參數之一。如圖 1 所示，引入電極與匹配箱中間的阻塞電容 (blocking capacitor) 可用來儲存累積的電子，使引入電極的電位低於接地電極電位。另外，PECVD 的腔壁連同支撐基板的電極都會接地，而在較小面積的引入電極上必須有更多的電子，才能維持交流電場在電漿中電流的連續性 (current continuity)，因此引入電極會產生負的自我直流偏壓 (DC self bias, V_{dc})，結果接地電極與腔壁受到更高能量的離子轟擊。

3. PECVD 製程

矽薄膜太陽能電池主要製程氣體為 SiH_4 與 H_2 。如圖 2 所示，電漿點燃瞬間，電漿內開始進行一系列非常複雜的化學反應^(5,6,7,8)，包括

- (1) 一級反應 (primary reaction)： SiH_4 與 H_2 在電漿中與電子產生碰撞，其中具有較高能量的電子因非彈性碰撞，而分解 SiH_4 與 H_2 。這一系列與電子的反應，包括了激發、分解與解離，反應物包含自由基、正負離子及電子，
- (2) 二級反應 (secondary reaction)： SiH_4 和 H_2 與一級反應中的反應生成物產生碰撞，進而產生了更多更複雜的物種。

至此電漿因一級與二級反應會產生如中性的自由基、正離子和負離子。能在電漿中倖存而接近鞘層的自由基及正離子分別經由擴散 (diffusion) 及飄移 (drift) 到達基板表面。負離子因為本身帶有負電，在接近基板時產生斥力而彈回電漿主體內。雖然負離子會被侷限在電漿內，而對矽薄膜沉積沒有直接貢獻，但在高壓時會因劇烈的碰撞反應而在電漿主體內產生粉末，進而改變電漿性質。

SiH_3 被視為是矽薄膜成長中最重要的物種， SiH_3 自由基在電漿中存活時間久，對矽薄膜表面的黏滯係數 (sticking coefficient) 較差；也就是說， SiH_3 可在矽薄膜表面上自由擴散，直到它找到最

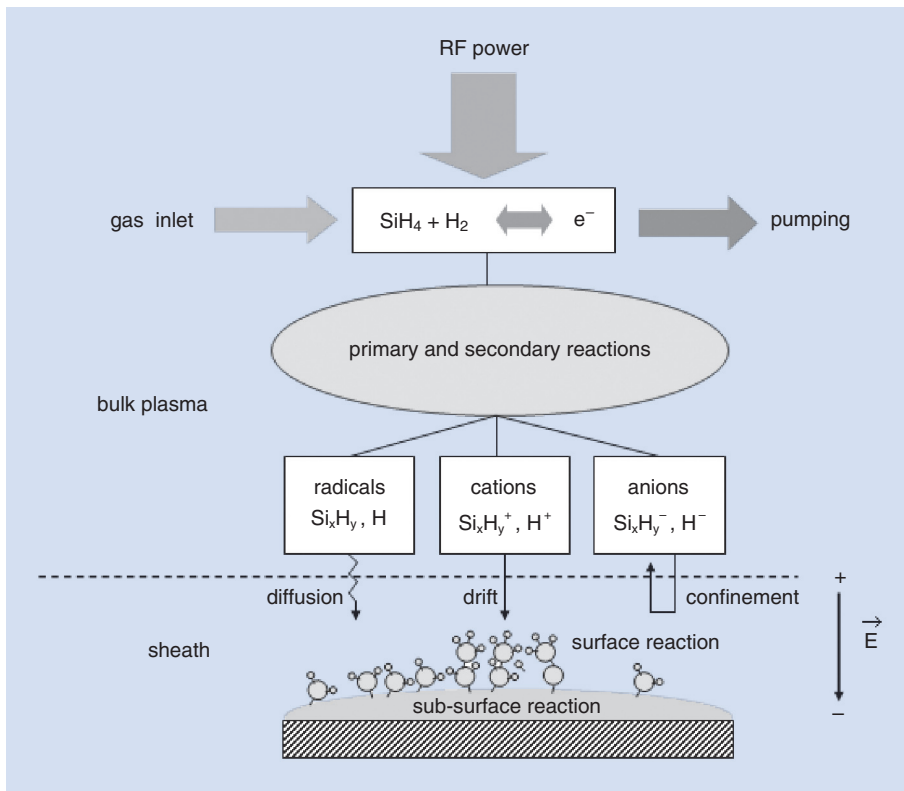


圖 2. 電漿內，簡易的氣相化學與表面沉積反應。

佳的成長位置，這對非晶矽成長來說是有益的。而 SiH_2 的性質與 SiH_3 相反，在電漿中容易與其他物種繼續反應而生成矽甲烷聚合物 (silane polymer)，對矽薄膜表面的黏滯係數較高，一旦擴散至表面後就嵌在其降落處。此舉不但阻礙了 SiH_3 的表面擴散，也會造成矽薄膜結構過於鬆散。如圖 3 所示，薄膜中 SiH_2 的含量與矽薄膜太陽能電池元件效能衰退有關，越多的 SiH_2 會導致越嚴重的光致衰退 (light induced degradation) 現象。因此如何利用製程參數，甚至於改變硬體設備來減少電漿中 SiH_2 的比例，而提高 SiH_3 含量是矽薄膜品質良窳的關鍵之一⁽⁵⁾。

(3) 表面反應 (surface reaction)：Ganguly 和 Matsuda 在 1993 年提出表面擴散 (surface diffusion) 模型來解釋非晶矽薄膜的成長機制^(5, 6, 9)。如圖 4 所示，此模型假設在非晶矽表面上的懸鍵幾乎都會被氫鍵所鍵結，只有極少數因為奪氫 (hydrogen abstraction) 反應，使得表面上出現懸鍵 (dangling bond)。當 SiH_3 從電漿主體經鞘層擴散至表面後， SiH_3 與 H 形成微弱的物理吸

附，因此 SiH_3 可以自由在含有 H 的非晶矽表面上擴散。 SiH_3 經表面擴散後可能會與表面上的氫原子進行奪氫反應，形成 SiH_4 擴散回氣體中，並留下一個懸鍵。 SiH_3 也可能會與懸鍵產生化學鍵結，而形成非晶矽薄膜，因此該懸鍵也被稱為是薄膜的成長位置。雖然不是百分之百正確，但此模型能有效的說明非晶矽成長的機制，被公認為是非晶矽薄膜成長的標準模型。

(4) 表面下反應 (sub-surface reaction)：只要電漿不熄滅，薄膜成長就會不斷進行，因此此刻的表面在下一瞬間就成了薄膜的主體。為達到最終的 8-12% 整體含氫量，薄膜本身的 H 原子會不間斷的被釋放，並使結構弛豫^(6, 7)。

雖然非晶矽薄膜太陽能電池理論轉換效率為 26%⁽¹⁰⁾，但實驗室最高效率僅 10.09%⁽¹¹⁾，量產大面積非晶矽薄膜太陽能電池卻只剩 4-8%。欲增加矽薄膜太陽能電池的實用性及接受度，效率的提升刻不容緩。單一接面 (single junction) 的太陽能電池因只使用單一材料作為吸收層，浪費了太陽光譜

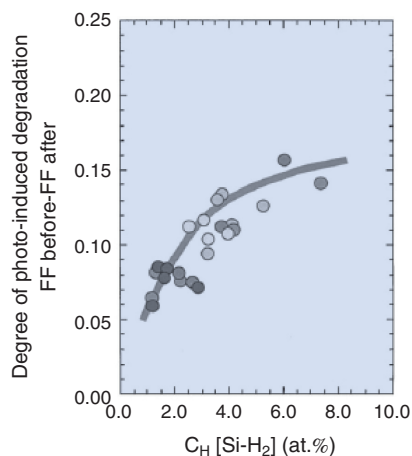


圖 3. SiH₂ 含量與元件效能衰退關係圖⁽⁵⁾。

中大部分的光能。堆疊式 (tandem) 太陽能電池則是多個元件堆疊串聯之結構設計，利用不同材料作為個別元件的吸收層，以吸收不同的光譜波段，使電池整體效率提升，而微晶矽薄膜就是一個用來與非晶矽薄膜配合作為堆疊式高效率太陽能電池非常理想的材料。

理論上，一般用來沉積微晶矽的 200 °C 並不足以成核，更別說是要晶粒成長。然而，越來越多的文獻指出⁽¹²⁾，非晶矽薄膜能在低於多晶矽 (polycrystalline silicon) 的結晶溫度 (> 500 °C) 下結晶，其關鍵在於氫原子與非晶矽薄膜之間的交互作用。大量的氫氣在電漿中解離成氫原子，當氫原子經由擴散運動至成長中的矽薄膜時，它可以繼續在矽薄膜中移動。氫原子藉著與受到應變 (strained) 的矽矽鍵產生 Si-H-Si 的組態後，會迅速地移往其臨近的應變矽矽鍵。而斷裂的矽矽鍵結就能有機會進行重組，致使區域性的非晶結構恢復成有序的結晶矽結構。不必經由提供大量的能量而來進行斷裂、重組，利用氫原子來誘導結晶 (hydrogen-

induced crystallization) 這一系列類似退火 (annealing) 反應的發生，不但可使結構從無序變成有序，生成微晶矽所需提供能量大幅下降，更符合低耗能製程的趨勢。

上述氫原子會在非晶矽原子間擴散及產生斷鍵的反應，只是眾多氫原子與非晶矽薄膜之間交互作用的兩種可能。藉由電腦模擬，氫原子與矽的反應相當複雜，包括氫原子與矽表面的吸附、脫附、奪氫和蝕刻等⁽¹³⁾。目前大致有表面擴散、選擇性蝕刻 (selective etching) 及化學退火 (chemical annealing) 等模型來描述微晶矽薄膜的沉積機制⁽⁹⁾。雖然尚未有一個公認的正確解釋，氫原子在這三種模型中皆扮演著關鍵的角色，因此想要沉積微晶矽薄膜，必須使用大量的氫氣，而這種方法稱為氫稀釋法 (hydrogen dilution)。

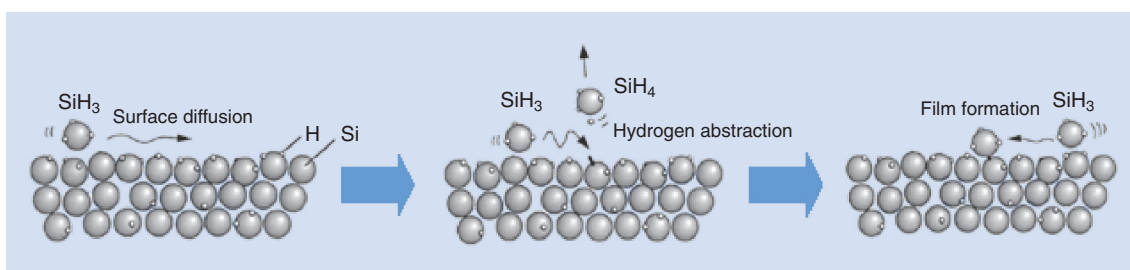
三、PECVD 設備的改良

目前微晶矽的成長使用的是氫稀釋法，利用大量的氫原子去誘發無序的矽原子排列成有序結構，然而根據下列化學式：



在電漿中若矽甲烷 (SiH₄) 的流量遠小於氫氣 (H₂) 的流量，結果就是用來形成矽膜的 SiH₃ 相對地大量減少，導致鍍率大幅下降⁽¹⁴⁾。微晶矽在遠紅外線波段的光吸收係數低，而為了與非晶矽薄膜在堆疊時達到電流匹配 (current matching)，微晶矽薄膜必須大約比非晶矽薄膜還厚一個級數。如此厚的微晶矽薄膜與使用氫稀釋法所導致的緩慢鍍率，勢必會嚴重影響產能，導致生產成本提高。

圖 4. 表面擴散模型示意圖⁽⁵⁾。



1. 超高頻化學氣相沉積 (VHF-PECVD)

為了提高微晶矽薄膜材料的鍍膜速率，利用頻率介於 30 MHz 至 300 MHz 的超高頻 (very high frequency, VHF) 電漿輔助化學氣相沉積是最為普遍的作法，例如歐瑞康 (Oerlikon) 的量產型 PECVD 機台—KAI 1200，就是使用 40.68 MHz 來沉積非晶矽與微晶矽薄膜。增加電漿源頻率最直接的好處就是鍍膜速率明顯地增加，機台產能自然相對提高。從電漿物理的角度而言，超高頻電漿源的使用可提高電漿中電子密度與降低電漿主體電位。更頻繁的交流電場震盪使得能量的傳遞更有效率，如此能製造更多且更高能量的電子，使得產生自由基與離子的非彈性碰撞更為密集，鍍率因此提高。此外，頻率與電漿主體電位的關係可用彈簧的週期性震盪運動來加以理解。如圖 5 所示，當頻率增加，則表示電漿主體的恢復力越大，鞘層寬度因而隨之減少⁽¹⁶⁾。鞘層裡的正電荷數量遠大於電子，鞘層變薄代表所容納正電荷的數量就減少，因此電漿主體電位也跟著下降。電漿主體電位的降低，可使離子轟擊能量減少，不但有助於膜質的緻密性，離子轟擊所產生的傷害也能避免。總體來說，頻率的提高可增加更多低能量的離子轟擊，減少有害的高能離子及提高鍍膜速率。

然而當電極面積逐漸增加時，超高頻的使用卻會導致鍍膜不均的問題越來越嚴重，13.56 MHz 在真空中的波長大約是 22 公尺，40.68 MHz 時降為 7.37 公尺。當電漿源波長與 RF 電極 (亦即為一電磁波發射之天線) 尺寸相近時，駐波效應 (standing wave effect) 就會開始影響鍍膜的均勻性^(17, 18)。駐波效應會導致電極中心的離子數量到達最大，越往四周離子數量略趨減少，而且這個效應會隨著頻率的增加

而更為明顯⁽¹⁹⁾。如果沒有解決或抑制超高頻所導致大面積鍍膜不均的問題，超高頻的電漿源就沒有商業價值，故此為矽薄膜太陽能電池產業發展的重要方向。例如三菱重工 (Mitsubishi Heavy Industries) 利用梯型 (ladder-shaped) 管狀電極，在 60 MHz 的電漿源下，再搭配相位調制方法 (phase modulation method)，使相位疊加來消除駐波問題⁽²⁰⁾。

2. 微波化學氣相沉積

雖然傳統的電容耦合式 PECVD 用在矽薄膜太陽能電池已經有很久的歷史，但其低密度電漿和無法分別控制離子流量與通量的問題仍無法令人滿意。在電容耦合式 PECVD 中，為了增快鍍膜速率，雖然可藉由提高功率來增加離子通量，但離子轟擊的能量無可避免地也會提高。

微波電漿輔助化學氣相沉積 (microwave PECVD, MW-PECVD) 是另一個受到關注的選項，在靜態磁場下，以 2.45 GHz 的微波頻率在另一個區域產生高密度電漿，包括氣體分子之離子化及加速過程皆在這個區域中完成。利用更高頻率的交流振盪以增加電子動能，及使用磁場使電子做螺旋運動增加與氣體碰撞頻率來產生高密度的電漿，使鍍膜速率大幅提高^(22, 23)。而在距電漿稍遠處通以矽甲烷產生矽薄膜，如此基板不直接與電漿放電的區域接觸，可避免離子直接轟擊。因電漿產生區與製程區不在一起，為一典型的遠距型電漿 (remote plasma) 設計架構。但大面積的微波電漿輔助化學氣相沉積設備常利用點狀微波電漿源做成矩陣式排列，至於線形電漿源配合移動式鍍膜則有吸收微波能量之薄膜沉積於導管問題，故其使用的普遍性受到限制。

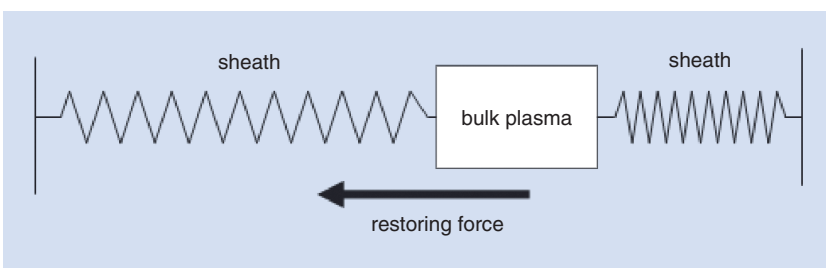


圖 5. 簡易的電漿類比模型示意圖。

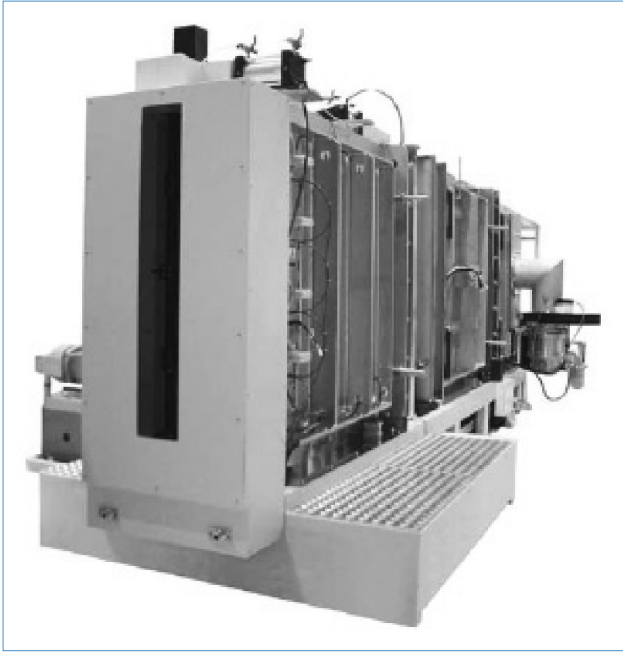


圖 6. 優貝克的量產 HWCVD 機台 (Cat1500)。

3. 熱燈絲化學氣相沉積

熱燈絲化學氣相沉積 (hot wire CVD, HWCVD) 不用電漿輔助就能快速沉積高品質的矽薄膜，而其大面積鍍膜技術因幾年前在 TFT-LCD 產業帶動下，受到學術與工業界相當大的矚目^(22, 23)。目前市面上已有優貝克 (Ulvac) 推出的 1500 mm × 850 mm 熱燈絲化學氣相沉積機台 (Cat1500)，如圖 6 所示，可供大面積矽薄膜鍍膜^(24, 25)。熱燈絲化學氣相沉積是由熱化學氣相沉積 (thermal CVD) 技術所衍生出來，矽甲烷在加熱至 ~1700 °C 的鎢 (tungsten) 或鉭 (tantalum) 熱燈絲表面產生熱分解。除了提供熱能分解的場所之外，高熔點的熱燈絲也扮演著類似催化劑 (catalyst) 的角色，因此又稱為觸媒化學氣相沉積法 (catalytic CVD, Cat-CVD)。

熱燈絲化學氣相沉積的沉積原理與 PECVD 相當不同。如圖 7 所示，以鎢的熱燈絲為例，腔體的溫度分布以熱燈絲為最高，越靠近基板溫度逐漸下降，所以各區域中會產生的化學反應就有所分別⁽²⁶⁾。當熱燈絲加熱到相當高溫時，鎢表面會熱分解矽甲烷與氫氣，使其成為矽原子與氫原子吸附在鎢的表面。當能量不足以讓脫附反應發生，矽化鎢 (tungsten silicide) 就會生成而減損熱燈絲的使用壽

命，因此熱燈絲的加熱溫度必須高到能使鎢表面的脫附反應比矽化反應來得快。脫附後的矽原子與氫原子，會在熱燈絲與基板中和矽甲烷與氫氣反應，產生 Si_2H_2 和 SiH_3 。最後這些自由基經擴散運動至基板形成矽薄膜。值得一提的是，若利用熱燈絲化學氣相來沉積微晶矽薄膜，很容易得到結晶度很高的微晶矽，因為熱燈絲比電漿更能有效率地分解氫氣，以形成氫原子，自然也就使氫原子誘導結晶效應更為明顯。

與 PECVD 相比，熱燈絲化學氣相沉積有許多不同之處。第一，熱燈絲化學氣相沉積完全不藉助電漿，沒有離子轟擊造成薄膜損傷的問題，也不需要電極和匹配箱等電漿相關設備。第二，熱燈絲化學氣相沉積的鍍膜速率至少是 PECVD 的 5 至 10 倍。相對於 PECVD，利用高能電子在電漿中撞擊氣體分子產生沉積前驅物 SiH_3 ，熱燈絲以氣體分子與燈絲金屬表面產生碰撞而分解氣體。不難理解，PECVD 屬於三維空間中的點對點碰撞，而熱燈絲化學氣相沉積則是點與面的二維碰撞，因此碰撞機率大幅提升，氣體分解率及氣體利用率 (gas utilization) 就相對提高。第三，用熱燈絲化學氣相沉積法成長出來的非晶矽薄膜含氫量 (< 1%) 少於 PECVD 的非晶矽薄膜含氫量 (8–12%)。被熱燈絲「大量」分解的氫原子會與非晶矽表面上的氫反應，形成氫氣回到氣相環境中，而降低薄膜中的含氫量⁽²²⁾。含氫的數量減少對光致衰退效應有正面

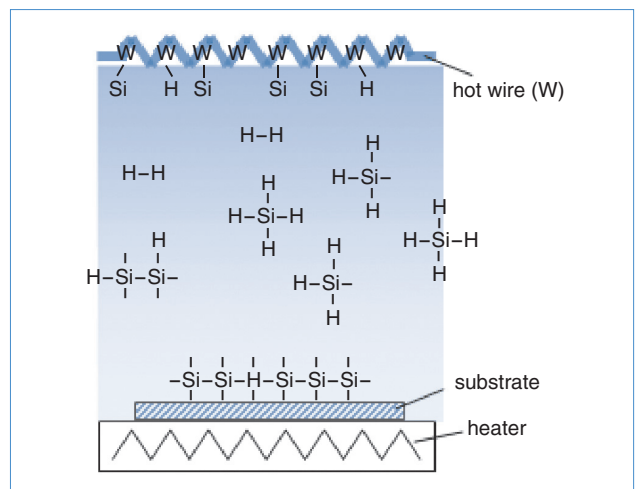


圖 7. HWCVD 製程原理示意圖。

的效果，因為含氫量高的矽薄膜，結構會較鬆散，致使材料在照光後有嚴重的光致衰退效應。

熱燈絲化學氣相沉積除了能免除離子轟擊與鍍膜快等優點外，只要適當地排列熱燈絲就能達到大面積鍍膜，例如優貝克將原本設計給 TFT-LCD 應用之 Cat-CVD 轉戰至矽薄膜太陽電池產業。如圖 8 所示，其利用直立式的設計，使熱燈絲的兩旁都能放置基板，一次執行兩片鍍膜，加速了機台的產能⁽²⁵⁾。

雖然熱燈絲化學氣相沉積能同時達到增加鍍膜速率、降低製程和設備成本的優點，但其薄膜品質、燈絲本身污染性、燈絲使用參雜 (doping) 氣體污染性、熱燈絲逐漸老化、熱燈絲熱輻射、鍍膜均勻性、基板的高製程溫度和設備使用串接式架構 (in line configuration) 所面對的交叉汙染等問題仍有待解決，故優貝克於 2006 年決定中止 Cat-CVD 開發而改走 PECVD 路線。

四、矽薄膜太陽電池 PECVD 量產設備

目前效率最高的非晶矽太陽電池為 10.09%，但因其面積只有 1.047 cm²，並沒有太大的實際應用價值，況且小面積的太陽能電池因為僅僅只是一顆電池，並沒有經過雷射切割、串聯或封裝等製程。另外，實驗室為了追求效率的極限，往往不惜血本採用過於複雜的結構或概念，因此真正商業化的產品往往會比小面積的效率減少大約 20—30%。

要把一個 PECVD 的設備從小面積放大到能商業化的大尺寸，絕非僅僅只是設備尺寸的增加和製程參數的等量調整，幾乎所有的參數及規格都必須重新考量。薄膜的品質及均勻性是大尺寸的 PECVD 兩個重要參考指標。例如實驗室機台用的真空裝置就無法直接放大套用到大尺寸設備，必須依照腔體形狀、尺寸、氣體管路等重新設計。再者，大尺寸的電漿源或腔體氣體流場也與小尺寸設備考量不同。因此小尺寸的設備要放大到能商業量產的 PECVD，除了藉由電腦模擬外，無數次的實驗驗證也是必備條件之一。

一台有競爭力的 PECVD 量產設備，須就鍍膜品質、鍍膜均勻性、產能、設備投資和維修成本等綜合考量⁽²²⁾。舉例來說，縱使鍍膜品質不是最

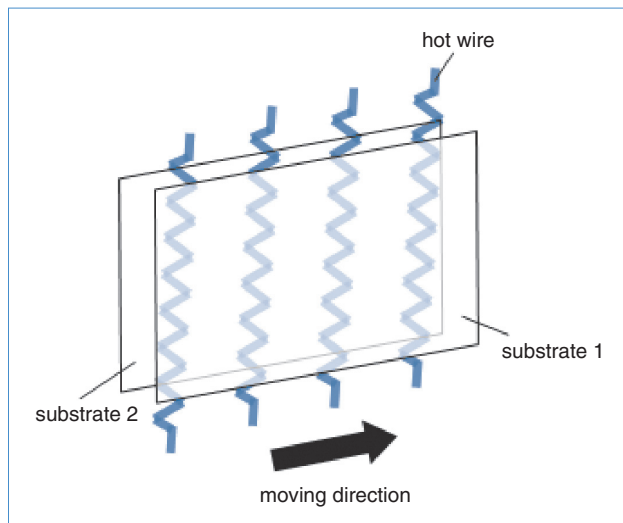


圖 8. 雙面鍍膜的 HWCVD 裝置示意圖。

好，但因此提昇產能、降低設備折舊及維修次數，使單位瓦數的製造成本 (\$/W) 降低，電池的競爭力就會提高。因此量產的 PECVD 會有不同的考量而有不同的設計，以達到不同的商業優勢，故以下就針對三種不同量產機台的系統作概略介紹。

1. 單一腔體系統

矽薄膜太陽電池元件中所有的矽薄膜製程皆在同一腔體中完成，元件結構可以輕易地改變而無需更動硬體設施。一般設計在薄膜沉積時，基板並不移動，屬於靜態模式 (static mode)。其缺點就是每一個批次的結束與開始都必須配合洩真空與抽真空，大大地降低了產能。量產的單一腔體 (single-chamber) 機台通常藉由批次 (batch type) 處理，一次進行一片或多片基板沉積來解決這個問題，但機台尺寸因為要能容納更多基板而相對增加。再者，若沒有經過特殊處理，所有製程都在同一腔體中完成，如此會有交叉汙染問題，不但電池效率會有所傷害，電池效能衰退情況也會相對較為嚴重。

由歐瑞康 (Oerlikon) 提供的整廠輸出設備 (turnkey solution) 中，其 PECVD 機台—KAI 1200 便是單一腔體系統利用批次處理的例子⁽²⁷⁾。該機台搭載有 2 個真空腔體，每個真空腔體各有 10 組 CCP 型式反應腔，因此一次可處理 20 片玻璃基板，以增加產能。另外，所有的反應腔體皆由同一

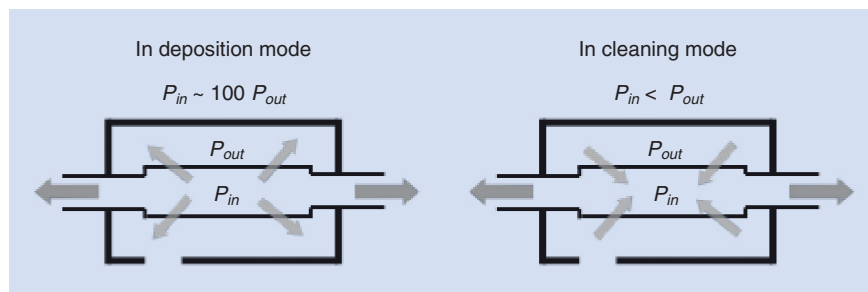


圖 9. 在鍍膜與清潔的不同工作模式下，反應腔與真空腔體壓力示意圖。

組真空、進氣及排氣系統所控制，可增加整體鍍膜一致性。值得一提的是，如圖 9 所示，KAI 的反應腔被另一真空腔體所包覆，在不同操作模式下，內外腔體有不同的壓力值，以確保薄膜品質。鍍膜時反應腔體的製程壓力大於真空腔體約 100 倍，可使反應腔體外的汙染物在製程中不會擴散至反應腔體內。相反的，腔體清潔時，真空腔體會通入大量的氮氣，使其壓力大於反應腔體，如此可確保具有腐蝕性的清潔氣體或反應後副產物外洩的安全問題。

2. 多腔體系統

在多腔體系統 (multi-chamber system) 中，矽薄膜太陽電池元件中每一層薄膜的沉積都分屬於相對應之製程腔體。不難理解，這樣的設計使每層都能依其特性而單獨處理，同時交叉污染的問題也可以輕易地避免，但腔體數量的增加會增加佔地面積外，設備投資也會因而提高。此外，因個別膜層厚度不一，故各腔鍍膜時間不一而造成腔體最佳使用率匹配的困難性。再者，電池的堆疊結構因為腔體的數量及沉積順序而固定，缺乏了製作元件的彈性。

多腔體系統架構設計可依其基板傳輸模式分為枚葉式 (cluster configuration) 及串接式 (in line configuration)。

(1) 枚葉式

如圖 10 所示，枚葉式的機台形狀類似向日葵，中間的部分有機械把手負責各腔體間的傳輸，外圍搭配有數個負責沉積的反應腔體，基板穿梭在各腔體中完成各層的沉積，腔體進行維修時仍可維持生產，降低機台檢修時間。

(2) 串接式

PECVD 為各腔體串接而成，基板傳輸往一固定方向移動，其可以是靜態鍍膜，即基板在前面一個電漿區鍍膜完成後移動到下一個電漿區繼續鍍膜，亦可以是數個串聯腔體鍍同一材質薄膜而累積厚度或是不同腔體鍍不同材質薄膜，以完成不同膜層的堆疊。其次，串接式 PECVD 也可以搭配使用線性電漿源，而成為移動式鍍膜 PECVD，亦即當電漿在點燃進行沉積時，同時基板也緩緩移動前進，如圖 11 所示。使用線性電漿源之串接式架構大面積鍍膜設備最成熟的是濺鍍機，廣泛應用於 TFT-LCD 產業，而引用串接式架構之 PECVD 可以使用遠距式 (remote type) 或直接式 (direct type) 線性電漿源加以配合。這樣的串接式設計優點是，若基板移動速率固定一致，就只要考慮與其垂直邊的電漿均勻度即可。換句話說，電漿的均勻度變成只是一維的問題，而非一般靜態電漿源必須考量一整個鍍膜面二維的均勻度⁽²⁷⁾。

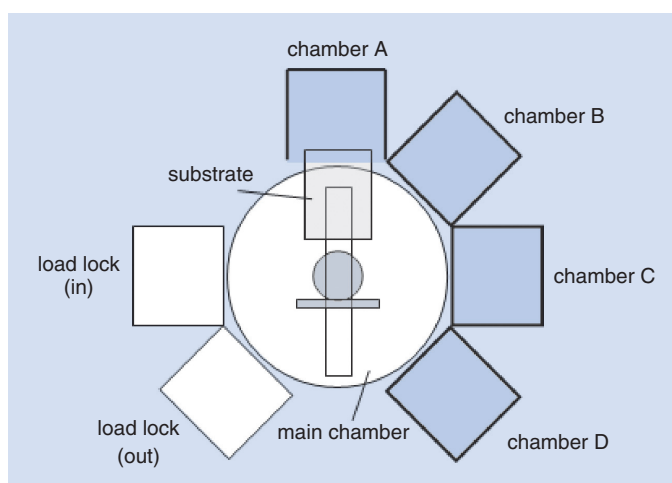


圖 10. 枚葉式 PECVD 機台示意圖。

另一個好處是，若為了提高微晶矽薄膜沉積的速率，可進而使用較高頻率的電漿激發源，例如 MW-PECVD 高密度電漿源。線性電漿源的特點有⁽²⁹⁾：串接式 PECVD 的鍍膜可以是由並排的線性電漿源沉積而成，排列的方式可彈性變化，並可配合靜態式或移動式鍍膜。再者，只要均勻性仍保持水準，理論上線性電漿源長度可持續放大，有利於大面積生產。但串接式把每個腔體都連結起來的優點也是其缺點所在，除了元件製作缺乏彈性外，只要基板移動行程有任何問題，就會像雪山隧道出事後塞車道理一樣，進而影響整個設備產能或薄膜品質，例如其中只要有一個電漿源需要維修，整條串接式的系統也必須跟著停線。

3. 捲對捲系統

捲對捲系統 (roll to roll system) 概念為一種串接式架構設計。當矽薄膜在沉積時基板不停移動，故為一種動態鍍膜，但不同點在於，此基板為可撓性 (flexible) 的軟性基板，而此概念已有成熟的工業應用，例如在膠膜上的濺鍍製程可用來製作鍍鋁的食品包裝膜或隔熱紙，以及近來熱門的觸控面板透明導電膜。有別於上述物理性濺鍍製程，應用在矽薄膜太陽電池的捲對捲系統屬於化學性的 PECVD 製程，具有相當複雜的化學反應，但因使

用軟性基板可增加電池的使用多樣性，一直受到相當大的關注。

由於一般的軟性基板為不透光的金屬箔 (metal foil)，而為了要使 p 層為入光面，一般捲對捲系統的沉積順序為 $n-i-p$ ，稱為基板層類型 (substrate type)，此有別於沉積順序為 $p-i-n$ 的上覆蓋層類型 (superstrate type)。類似於串接式系統，線性電漿源的使用，使得均勻度提高，但不同於在剛性基板上鍍膜的串接式設備，捲對捲的軟性基板除了使其傳輸系統更為複雜外，同一捲軸移動速度代表此一捲軟性基板通過的所有鍍膜區速度皆一致，因此捲對捲系統動態鍍膜之鍍膜腔體設計需與製程做非常緊密的搭配，故也限制了其製程調整彈性。再者，在軟性基板上進行模組串併聯製程也具有相當高的難度，諸多因素導致與剛性基板的電池模組相比，軟性基板電池效率大幅降低。但值得一提的是，捲對捲系統的優點是當沉積完一整捲基板後，PECVD 機台才需洩真空，不但增加機台的產能，機台其他輔助系統如供氣或加熱器等均長期處於穩定的作業狀態，可降低設備耗損機率。

捲對捲系統應用在太陽能電池上其實由來已久，例如由 Energy Conversion Device (ECD) 轉投資的 United Solar 在 1982 年就能量產由捲對捲系統所生產出的非晶矽太陽能電池，而當時全世界太陽

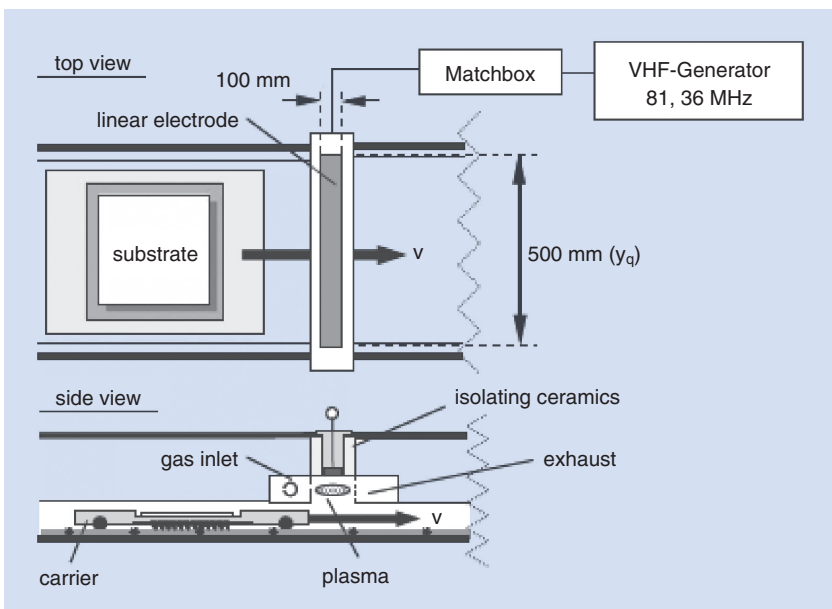


圖 11. 串接式 PECVD 設備裝置示意圖⁽²⁸⁾。

能電池總產量不過數個 MW⁽³⁰⁾。15 年後 United Solar 的捲對捲系統可用來生產可撓式的三接合 (triple junction) 薄膜太陽能電池，其上、中、下層結構為非晶矽、非晶矽 +10% 鍺 (germanium) 及非晶矽 +40% 鍺，一年產能為 5 MW。截至 2008 年為止，United Solar 一年總產能為 240 MW，而這種多接合 (multi junction) 可撓式的電池模組效率為 5.7–6.7%。

由歐盟所贊助的 Flexcellence 計畫，集合了歐洲的斯洛維尼亞、西班牙、瑞士、德國及荷蘭五國的產、學界力量，共同合作開發可撓式矽薄膜太陽能電池，目標在使每瓦製造成本低於 0.5 歐元。現階段量產的主流矽薄膜產品為採用玻璃基板的非晶矽太陽能電池，玻璃基板不但增加成本，其重且脆的特性更限制了矽薄膜產品的市場。Flexcellence 計畫著眼於矽薄膜有別於結晶矽材料的絕對優勢，利用捲對捲系統來製造可撓式矽薄膜產品，包括非晶矽、微晶矽及非晶矽與微晶矽堆疊的太陽能電池。同時為了解決微晶矽材料鍍膜速率的問題，該計畫同時採用並比較超高頻電漿輔助化學氣相沉積、微波電漿輔助化學氣相沉積及熱燈絲化學氣相沉積三種技術，期望達到具有成本競爭力且元件級的微晶矽薄膜。

五、結論

國際歷史油價每桶曾高達 147 美元，雖然經濟衰退後現在落在 70 美元左右，但只要油價每桶上看 80 美元，使用替代能源的誘因會再出現。憑著其低成本的優勢以及既有量產技術經驗，矽薄膜太陽能電池是眾多替代能源中相當具有潛力的明星產品，而電漿輔助化學氣相沉積是攸關矽薄膜太陽能電池品質最關鍵的技術。在電漿環境中電子強烈地碰撞，使矽甲烷和氫氣分解，而致使非晶矽薄膜成長。根據表面擴散模型，SiH₃ 是成長的前驅物，而 SiH₂ 的高黏滯係數會使薄膜品質鬆散。另外，不需額外改變電漿輔助化學氣相沉積的設備，利用通入大量的氫氣來誘導結晶的發生，可成長微晶矽材料。藉由上下層搭配，非晶矽與微晶矽的堆疊型電池能更有效的利用太陽光能，進一步提高電池效

率及競爭力。採用超高頻率的電漿源可明顯提升微晶矽材料的鍍膜速率，同時能降低離子轟擊的能量，但必須消除因超高頻所伴隨而來鍍膜不均的問題。更高頻的微波電漿輔助化學氣相沉積雖然鍍膜速率快，但複雜的設備使得必須花費昂貴的成本使其大面積化。熱燈絲化學氣相沉積不使用電漿，卻能比其有更快的鍍膜速率，曾受到相當高的關注。量產的 PECVD 設備，除了鍍膜品質外，任何能影響產能的原因都會加以考量，如設備投資和維修成本等，不同思考邏輯下選用的設備也就有所區別。單一腔體系統利用批次處理，增加整體產能，多腔體系統使每層都有其專屬鍍膜空間，降低交叉汙染機率。有別於結晶矽材料，矽薄膜太陽能電池可利用捲對捲製程製成可撓式太陽能電池，除了低成本優勢外，產品應用性更為廣泛。

參考文獻

1. D. E. Carlson, *Practical Handbook of Photovoltaics*, 306 (2003).
2. M. Zeman, *Thin Film Solar Cells Fabrication Characterization and Applications*, 173 (2006).
3. A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **12**, 113 (2004).
4. R. H. Bube, *Photovoltaic Materials*, 68 (1998).
5. A. Matsuda, M. Takai, T. Nishimoto, and M. Kondo, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **78**, 3 (2003).
6. V. L. Dalal, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 455 (2002).
7. R. W. Collins and A. S. Ferlauto, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **6**, 425 (2002).
8. A. Matsuda, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16** (1), 365 (1998).
9. A. Matsuda, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **338-340**, 1 (2004).
10. C.-H. Wu and R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **54**, 11 (1983).
11. S. Benagli, D. Borrelo, E. Vallat-Sauvain, J. Meier, U. Kroll, J. Hoetzel, J. Bailat, J. Steinhauser, M. Marmelo, G. Monteduro and L. Castens, *Preprint of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conferences & Exhibition* (2009).
12. S. Sriraman, S. Agarwal, E. S. Aydil, and D. Maroudas, *Nature*, **418**, 62 (2002).
13. S. Sriramana, M. S. Valipa, E. S. Aydil, and D. Maroudas, *J. Appl. Phys.*, **100**, 053514 (2006).
14. M. Kondo, M. Fukawa, L. Guo, and A. Matsuda, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **266-269**, 84 (2000).
15. A. A. Howling, J.-L. Dorier, Ch. Hollenstein, U. Kroll, and F. Finger, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10** (4), 1080 (1991).

16. 張志振, 機械工業雜誌, **314**, 88 (2009).

17. H. Takatsuka, M. Noda, and Y. Yonekura, *Solar Energy*, **77**, 951 (2004).

18. M. A. Lieberman, J. P. Booth, P. Chabert, J. M. Rax, and M. M. Turner, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **11**, 283 (2002).

19. A. Perret, P. Chabert, J.-P. Booth, J. Jolly, J. Guillon, and Ph. Auvray, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2, (2003).

20. H. Mashima, H. Yamakoshi, K. Kawamura, Y. Takeuchi, M. Noda, Y. Yonekura, H. Takatsuka, S. Uchino, and Y. Kawai, *Thin Solid Films*, **506-507**, 512 (2006).

21. P. Chabert, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, R63 (2007).

22. E. Ruud, I. Schropp, and M. Zeman, *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cell: Modelling, Materials and Device Technology*, 22-29 (1998).

23. G. Cicala, G. Bruno, and E. Capezzuto, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, **1**, 519 (2001).

24. H. Matsumura and K. Ohdaira, *Thin Solid Films*, **516**, 537 (2008).

25. S. Osono, M. Kitazoe, H. Tsuboi, S. Asari, and K. Saito, *Thin Solid Films*, **501**, 61 (2006).

26. Q. Wang, *Thin Solid Films*, **517**, 3570 (2009).

27. J. Perrin, J. Schmitt, C. Hollenstein, A. Howling, and L. Sansonnens, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **42**, B353 (2000).

28. C. Strobel, T. Zimmermann, M. Albert, J. W. Bartha, and J. Kuske, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, 1598 (2009).

29. J. Rudigera, H. Brechtel, A. Kottwitz, J. Kuske, and U. Stephan, *Thin Solid Films*, **427**, 16 (2003).

30. M. Izu and T. Ellison, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **78**, 613 (2003).



郭建均先生為美國史丹佛大學材料科學與工程碩士，現任富陽光電股份有限公司工程師。

Gene Kuo received his M.S. in materials science and engineering from Stanford University, USA. He is currently an engineer of Sun Well Solar Corporation.



郭明村先生為英國布里斯托大學化學博士，現任富陽光電股份有限公司協理。

Ming-Tsun Kuo received his Ph.D. in chemistry from Bristol University, UK. He is currently the director of Sun Well Solar Corporation.