

## 常壓電漿噴束於矽晶圓織構化之研究

# Study of Atmospheric Pressure Plasma Jet Applied on the Texturization of Si Wafer

吳珮瑩, 林士傑, 郭俞麟  
Pei-Ying Wu, Shih-Jie Lin, Yu-Lin Kuo

國立台灣科技大學機械工程系  
Department of Mechanical Engineering,  
National Taiwan University of Science and Technology  
E-mail : b9903201@mail.ntust.edu.tw  
E-mail : b9903220@mail.ntust.edu.tw  
E-mail : ylkuo@mail.ntust.edu.tw

### 摘要

本研究使用常壓電漿噴束預先處理矽晶圓表面，再利用氫氧化鈉(NaOH)水溶液做為蝕刻液，透過控制溫度與時間參數，改善矽晶圓織構化(Texturization)製程，利用 OM 及 SEM 觀察分析實驗結果，顯示經過常壓電漿噴束處理的矽晶片表面已粗糙化，矽晶片上出現蝕刻點，搭配濕式蝕刻製程，可縮短蝕刻時間，並可減少化學蝕刻液的使用，提供一個環保、低成本且省時的製程技術。

**關鍵字詞：**常壓電漿噴束、矽晶圓、織構化、蝕刻點

### Abstract

This research aims to improve the texturization process of silicon wafers. Prior to each texturing process, atmospheric pressure plasma jet is applied to silicon wafers. Using an aqueous solution of sodium hydroxide for wet chemical approach, along with controlling of temperature and time parameters, the texturization process is improved. Based on OM and SEM analysis, silicon wafer surfaces undergone APPJ appear rough with etch points. With this new texturization process, less etchant is required, thus yielding a cheaper, less time-consuming, and more environmentally friendly process.

Keywords: APPJ, silicon wafer, texturization, etch point

## 1. 前言

隨著文明的發展，能源的消耗量也與日俱增，過度地使用化石能源，不僅傳統化石燃料的儲藏量亮起紅燈，溫室效應也日趨嚴重，為了讓物質文明及工業能繼續發展，尋找替代能源的呼聲不斷。在發展中的替代性能源，風力及水力發電皆受到地理環境之影響，無法有效地普及應用；而生質能的部分，雖然被認為是最有效及最有可能取代石油之替代性能源，卻由於世界各國的糧食危機使其發展性受到拘束，因此，太陽能是目前最具發展潛力的再生能源。

所有的電磁輻射，包括太陽光都是由光子組成，皆帶有特定的能量，其中只有具有足夠能量(大於半導體材料能隙)的光子能產生電子-電洞對，對於電能的產生才有幫助，太陽能電池是個具有 p 型及 n 型半導體相結合的 p-n 二極體，當太陽光照射太陽能電池時，太陽光能透過 p-n 二極體產生電流<sup>[1]</sup>。

影響太陽能電池之效率的主要因素<sup>[2]</sup>有兩個，除了半導體材料的影響外，另一因素是太陽能電池之結構設計所影響，其中光反射之能量損失為本研究主要研究問題。

為改善太陽能電池之能量轉換效率，表面織構化(Texturization)有助於增進入射光的吸收效率，過去文獻指出金字塔結構之反射率遠低於其他各種結構<sup>[3][4]</sup>，一般利用氫氧化鉀(KOH)或氫氧化鈉(NaOH)溶液做為蝕刻液<sup>[5]</sup>，由於矽在 NaOH 溶液中，(111)晶格面的蝕刻速率最慢，表示 NaOH 會對(100)矽晶片產生非等向性的蝕刻反應<sup>[6]</sup>，在相同 NaOH 溶液濃度蝕刻下，隨著蝕刻時間增長，矽晶圓的金字塔結構會愈趨於規則且均勻地分布<sup>[7]</sup>，但直接放入蝕刻液中隨機蝕刻的方法雖然簡單、快速，但生成的結構密度和均勻度不易達到理想狀態<sup>[8]</sup>但單一使用濕式蝕刻方式所產生的廢液及蝕刻液的使用量在後續處理及成本的考量上，皆有改善空間，而其他文獻指出，基材在低溫常壓電漿處理後，可使材料表面改質<sup>[9]</sup>，因此，本研究利用常壓電漿噴束預先處理矽晶

圓，再施以傳統化學濕式蝕刻，希望減少化學溶液的使用量，進而改善織構化之製程。

## 2. 實驗方法

### 2.1 矽晶片之製備

將矽晶圓切割至邊長約 1 公分之正方形大小，放置於燒杯中加入酒精，接著放入超音波震盪器中，震盪 15 分鐘，倒出酒精後再加入去離子水，再以超音波震盪 15 分鐘後，將矽晶片取出放至培養皿中，放入烘箱進行乾燥。

### 2.2 鹼性化學蝕刻液之製備

本研究使用 First Chemical 之 NaOH 粉末配製蝕刻液，先以電子天平秤量 1 公克的氫氧化鈉粉末，將其加入 100 毫升的去離子水中，並加入 0.3 毫升的異丙醇，放入適當大小的磁石並加以封膜後，將燒杯放上磁石攪拌機攪拌，使其均勻混合溶解。

表 1 化學蝕刻參數

溫度(°C)	50	60	70
時間(分)	3	5	10

### 2.3 常壓電漿系統<sup>[10]</sup>

本研究所使用的電漿源為 13.56MHz 射頻(Radio Frequency)電漿，配合常壓噴射電漿噴頭，構成系統包含：(1)電漿電源供應器(2)氣體提供裝置(3)可動式平台(4)電漿噴頭等，裝置如圖 1 所示。

#### 2.3.1 電漿電源供應器

輸出功率為 0W 至 300W，輸出頻率為 13.56MHz 射頻。

#### 2.3.2 氣體提供裝置

本實驗中使用氬氣(Ar)作為工作氣體，因崩潰電壓低解離程度高，配合控制器工作氣體的質量流量控制器(MFC)，由浮子流量計裝置控制 Ar 由上方導入噴頭通以一偏壓產生解離。

### 2.3.3 可動式平台

本研究主要使用一台具有兩個自由度 X、Y 的兩軸平行運動平台的機構，利用電腦依據各致動軸的可移動距離清楚定義出機台的工作空間，配合可上下移動式噴頭調整基材掃描區間及噴口至基材的距離以求得最佳參數，本次使用掃描模式(scanning mode)。

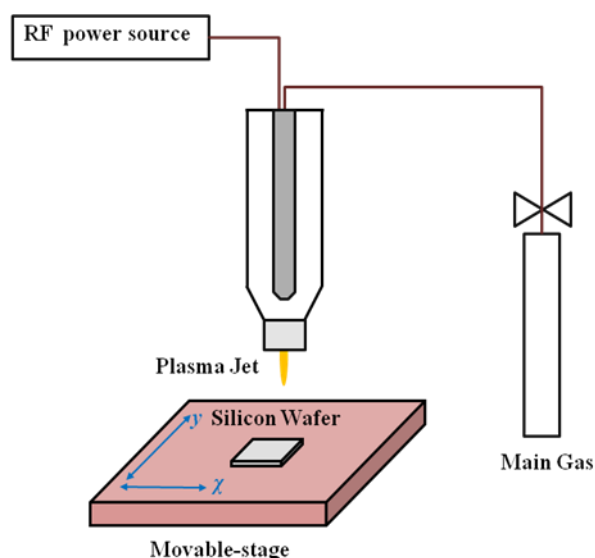


圖 1 常壓電漿機台示意圖

表 2 電漿蝕刻參數

氣體	Ar	
功率	200W	
次數	10 次	
流量(slm)	10	
速度	X20	Y50
距離(mm)	3	

## 3. 結果與討論

### 3.1 鹼性化學蝕刻結果之分析

由 OM 圖(下圖 2)中，觀察到經過三分鐘蝕刻時，NaOH 水溶液蝕刻後的矽晶片出現孔洞狀結構及深色的枝狀蝕刻紋路，隨著溶液溫度的提高，孔洞粗糙度大增且更加均勻，枝狀紋路逐漸消失，到 10 分鐘時，開始出現明顯的三角型孔洞，實驗過程及結果皆顯現在相同的反應濃度

下，若反應時間越長，蝕刻效果越明顯。

從 SEM 圖(下圖 3)中，觀察到經過三分鐘蝕刻後，出現絲狀及多角狀不規則型結構，絲狀結構可看出方向性，隨著蝕刻時間的增加，在表面層出現裂塊狀，裂塊上可發現絲狀結構，其下層呈較細密的不規則表面，至 10 分鐘時，出現似金字塔結構，顯示當反應時間越長，對於多晶矽晶片的蝕刻效果越趨近於金字塔狀結構。

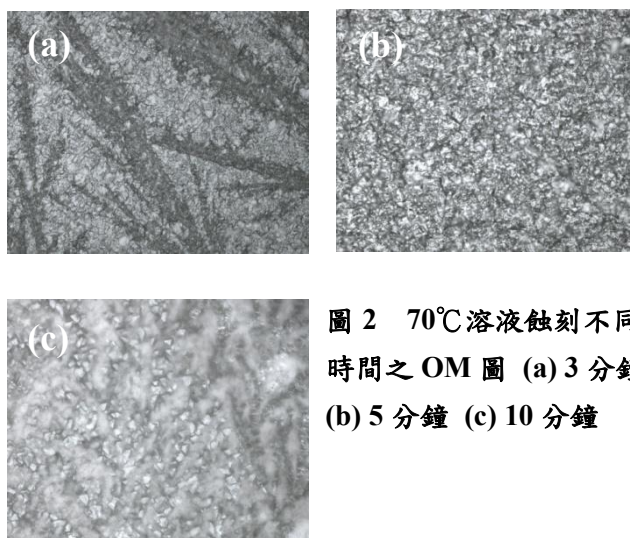


圖 2 70°C 溶液蝕刻不同時間之 OM 圖 (a) 3 分鐘 (b) 5 分鐘 (c) 10 分鐘

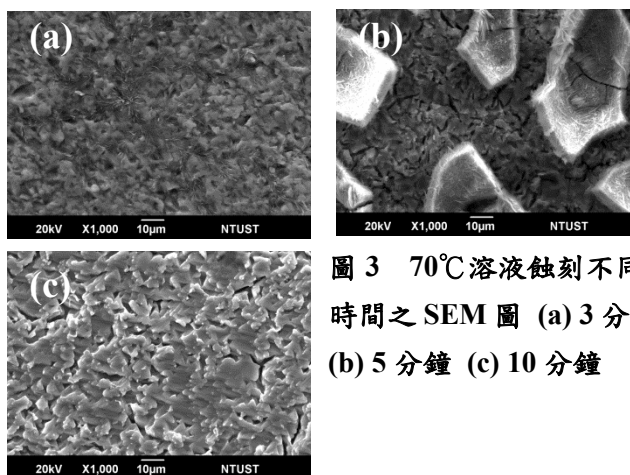


圖 3 70°C 溶液蝕刻不同時間之 SEM 圖 (a) 3 分鐘 (b) 5 分鐘 (c) 10 分鐘

### 3.2 電漿預蝕後經化學蝕刻結果之分析

從 OM 圖(下圖 4)中，觀察到經常壓電漿處理後再經化學蝕刻的矽晶片，反應速率快於未經電漿處理之矽晶片，更快出現密集且均勻的孔洞狀結構，隨著蝕刻時間增長，孔洞狀結構密集度更加提高，孔洞愈趨明顯。

從 SEM 圖(下圖 5)中,觀察到電漿預先處理後再經三分鐘蝕刻的矽晶片,出現粗枝狀及部分不規則鱗片狀結構,粗枝狀結構呈多方向性擴張,可發現由絲狀及枝狀結構聚集而成的密集叢狀結構,隨著蝕刻時間的增加,塊狀結構增加,絲狀結構細小化,至 10 分鐘時,塊狀結構逐漸演變為顆粒狀,密集度提升,顯示常壓電漿噴束打出的蝕刻點於進行化學蝕刻時,蝕刻點使接觸面積增加,隨著反應時間越長,對於多晶矽晶片的蝕刻效果越趨近於金字塔狀。

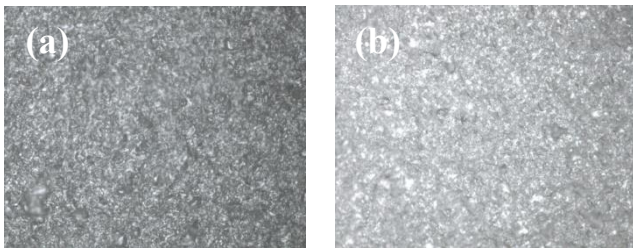


圖 4 電漿預蝕後經 70°C 溶液蝕刻不同時間之 OM 圖 (a) 3 分鐘 (b) 5 分鐘 (c) 10 分鐘

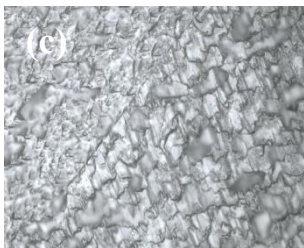


圖 5 電漿預蝕後經 70°C 溶液蝕刻不同時間之 SEM 圖 (a) 3 分鐘 (b) 5 分鐘 (c) 10 分鐘

### 3.3 蝕刻機制討論

多晶矽晶片經過常壓電漿噴束之離子轟擊後,在表面打出蝕刻點,再經由鹼性化學蝕刻液(NaOH)進行非等向性蝕刻後,產生金字塔狀結構。

蝕刻點在實驗過程中,促使反應速率加快,並能夠減少蝕刻液的用量,且常壓電漿處理時間快速,比起單一傳統化學濕式蝕刻之製程,欲達到相同效果之所需時間較短。

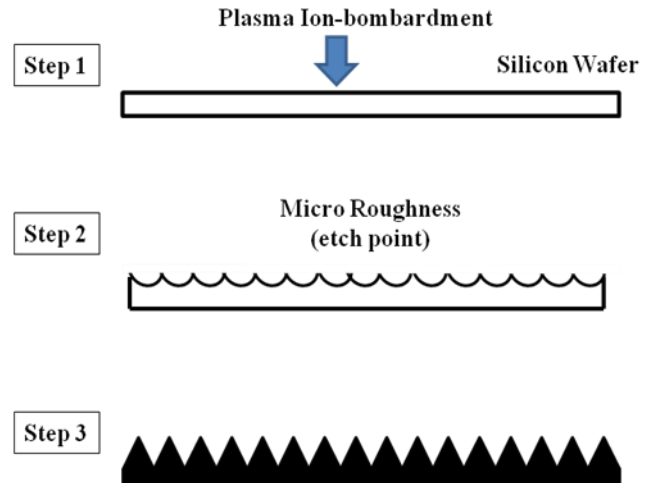


圖 6 蝕刻機制步驟圖

## 4. 結論

本研究成功利用常壓電漿噴束使製程時間縮短且減少化學蝕刻液用量,且製程中僅 NaOH 蝕刻液為耗材,其他工具皆可重複使用。

於實驗過程中,皆使用相同濃度及電漿參數,而時間及溫度的影響如下:

### 4.1 溫度

在相同的反應濃度下,當溫度提高有利於加快蝕刻反應的速率,當溫度越高,對於多晶矽晶片的蝕刻效果越明顯。

### 4.2 時間

當反應時間增加,蝕刻液充分的與表面各處反應,時間越長,對於多晶矽晶片的蝕刻效果越趨近於金字塔狀結構,也愈趨均勻。

### 4.3 電漿處理

經過電漿處理過再蝕刻的矽晶片,蝕刻速率較未經過電漿處理的矽晶片快,蝕刻效果也越趨近於金字塔狀,顯示常壓電漿噴束所造成的蝕刻點可加快化學蝕刻反應並減少蝕刻液用量。

## 5. 參考文獻

1. 翁敏航，太陽能電池，東華，2008。
2. 戴寶通、鄭晃忠，太陽能電池技術手冊，台灣電子材料與元件協會，2008。
3. U. Gangopadlyay, K. Kim, S.K.Dhungel, P.K. Basu, J. Yi, “ Low-cost texturization of large-area crystalline silicon solar cells using hydrazine mono-hydrate for industrial use”, *Renewable Energy*, Vol. 31, pp.1906-1915, 2006.
4. A. Parretta, A. Sarno, P. Tortora, H. Yakubu, P. Maddalena and J. Zhao, A. Wang, “ Angle-dependent reflectance measurements on photovoltaic materials and solar cells”, *optics communications*, Vol. 172, pp.139-151, 1999.
5. 林明獻，矽晶圓半導體材料技術，全華圖書，2007。
6. P. Allongue, V. Costa-Kieling and H. Gerischer, ”Etching of Silicon in NaOH Solutions: II. Electrochemical Studies of n-Si(111) and (100) and Mechanism of the Dissolution”, *J. Electrochem, Soc.* Vol.140, 1993.
7. P. K. Singh, R. Kumar, M. Lal, S. N. Singh, B. K. Das, ”Effectiveness of anisotropic etching of silicon in aqueous alkaline solutions ”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 70, pp.103-113, 2001.
8. J. Zhao, A. Wang, M.A. Green and S.R. Wenham, “Improvements in silicon solar cell performance”, *IEEE*, Vol. 90, pp.399-401, 1991.
9. Yu-Lin Kuo, Kuang-Hui Chang, Tusi-Shan Hung, Ko-Shao Chen and Norihiro Inagaki, “Atmospheric-pressure plasma treatment on polystyrene for the photo-induced grafting polymerization of N-isopropylacrylamide” , *Thin Solid Films* 518, pp.7568-7573, 2010.
10. 陳濡言，『以低溫常壓電將表面改質軟性基板及接枝聚合溫度敏感型高分子』，台灣科技大學機械工程系碩士論文，2012。