

製作氮化矽次波長結構應用於太陽電池之 抗反射層

研究生：邱于凡

指導教授：吳樸偉 博士

張 翼 博士

國立交通大學材料科學與工程學系

摘要

在太陽能電池的應用上，氮化矽薄膜為一常用的抗反射層及鈍化層材料，但其只在特定頻寬內有較佳抗反射效果。因此我們發展一種簡單的製程，在氮化矽上製作次波長結構，期望能達到寬頻抗反射的效果，以增加太陽能電池對光的吸收。首先我們利用旋轉塗佈法，藉由改變轉速、時間及溶液濃度，在氮化矽上製備一單層且整齊排列之二氧化矽及聚苯乙烯奈米球，並以此為遮罩進行乾式及濕式蝕刻。在乾式蝕刻方面，我們利用 CF_4/O_2 電漿對氮化矽進行蝕刻，以二氧化矽奈米球為遮罩所得到的結構為一拋物面圓柱，利用聚苯乙烯奈米球為蝕刻遮罩則可得到尖錐狀結構。其中最佳的次波長抗反射結構為利用二氧化矽奈米球為遮罩進行蝕刻，其結構高度為 165 nm、底部 SiN_x 厚度為 90 nm，並使得波長 300~1000 nm 的入射光之有效反射率下降到 5.45%，達到寬頻抗反射的效果。另外，在濕式蝕刻部分，由於蝕刻遮罩與基材之間的附著力仍然有待克服，因此蝕刻效果不佳。

Fabrication of Silicon Nitride Subwavelength Structures for Antireflection Coating of Solar Cells

Student: Yu-Fan Chiu

Advisor: Dr. Pu-Wei Wu

Dr. Edward Yi Chang

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Silicon nitride (SiN_x) is a well-known single-layered antireflective and passive material for solar cells. Unfortunately, the single-layered antireflective coating (SLARC) generally works well within a limited spectral bandwidth. In this research, we develop a simple and low-cost method to fabricate subwavelength structure (SWS) on the SiN_x to achieve a broadband antireflection with the objective of increasing the absorption of incident light for solar cells.

First, a spin-coating process is carried out with adjustable spin rates, spin time, and concentrations of the dispersion containing SiO_2 or PS particles. Subsequently, a single-layer microspherical array on the SiN_x is formed. Next, the single-layer microspherical array is employed as the mask for following dry etching and wet etching. For dry etching, we use reactive ion etching (RIE) to etch SiN_x and the reactive gas is a mixture of CF_4 and O_2 . Depending on the mask material, a structure of pillar with parabolic surface is fabricated with the SiO_2 nanosphere array; a cone structure is observed with the PS nanosphere array. The SiN_x SWS with the height of 165 nm and the unetched SiN_x thickness

of 90 nm reveals excellent antireflective performance with the effective reflectance of 5.45% throughout the spectral range from 300 to 1000 nm. However, for wet etching, due to an unexpected poor adhesion between the substrate and mask, the desirable structure feature is not formed successfully.



誌謝

在短短的研究所兩年裡，不論是在實驗上或是生活上，要感謝的人真的很多很多。首先感謝吳老師及張老師在研究上的指導，讓我受益良多。還有家人們永遠都支持我給我依靠，特別是人在海外的姊姊，你的關心對我來說真的很重要。在實驗室部份，首先感謝很多學長姐對我的照顧，林勝結、謝逸凡、張雲閔、謝育淇、張玉塵、黃苡歡、陳境妤、賴俊翰，常常叮嚀我要吃飯，關心我的生活起居。還有乖巧的學弟妹們，廖晨宏、陳琪、陳婉瑩、黃曉琳、黃冠傑、陸意德以及我的直屬學弟黃柏翰任勞任怨任學姐指使。另外，特別感謝在實驗上幫助我很多的帕克跟小白，沒有你們我的實驗無法順利進行。還有很多關心我的同學跟朋友，感謝你們帶給我的歡樂跟精神上的支持。最後，也是最最最重要的，感謝我碩班的好夥伴們：王儷曄、陳儷尹，謝謝你們兩年的陪伴，總是沒有怨言的包容我的任性，認識你們是我這兩年最大的收穫，畢業後我們的團體單飛不散！張立忠感謝你總是很細心、很有耐心的在英文上幫大家校稿。感謝張詠策在邀約各種活動上的付出，一起吃飯、出遊的日子很開心。陳致源認識你也是我這碩班兩年很重要的收穫，吵吵鬧鬧雖然很多但是還是會好好珍惜的。

目錄

摘要	I
Abstract	II
誌謝	IV
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	IX
第一章 序論	1
第二章 文獻回顧	5
2.1 次波長結構之原理與技術發展	5
2.1.1. 次波長光柵	6
2.1.2. 目前的製作方式	10
2.2 SiN _x 次波長結構之模擬	22
第三章 實驗步驟	27
3.1 實驗流程	27
3.2 試片前處理與奈米球的製備	28
3.3 旋轉塗佈法	31
3.4 乾式蝕刻	32
3.4.1. 反應離子蝕刻 (Reactive Ion Etching; RIE)	33
3.4.2. 去除奈米球	34
3.5 濕式蝕刻	34
3.6 分析方法與量測儀器	35
3.6.1. 掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F)	35
3.6.2. 薄膜測厚儀 (n&k Analyzer 1280)	35
第四章 實驗結果與討論	36
4.1 奈米球的合成	36
4.1.1. 二氧化矽奈米球	36
4.1.1. 聚苯乙烯奈米球	38
4.2 單層奈米球遮罩	41
4.2.1. 二氧化矽奈米球	42
4.2.2. 聚苯乙烯奈米球	44
4.3 乾式蝕刻	46
4.3.1. RIE參數選擇	47

4.3.2. 改變蝕刻時間	49
4.3.3. 改變SiN _x 厚度	53
4.3.4. 不同蝕刻製程	57
4.4 濕式蝕刻	59
4.4.1. 以奈米球做為蝕刻遮罩	59
4.4.2. 以光阻做為蝕刻遮罩	61
第五章 結論	62
第六章 參考文獻	63



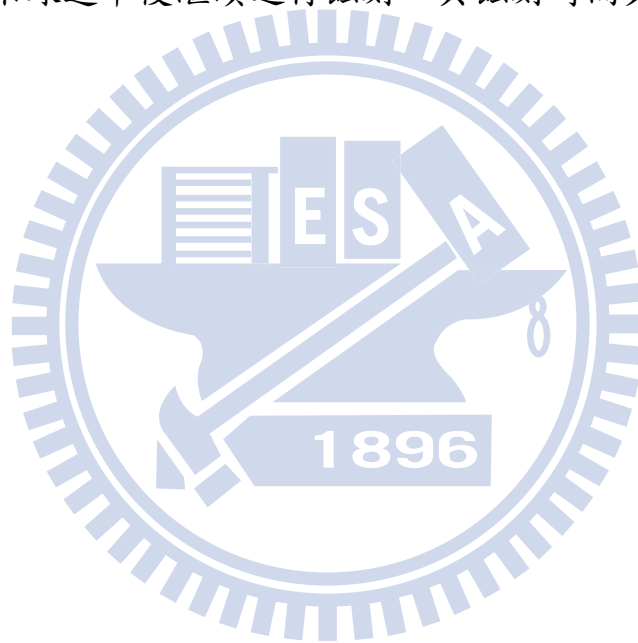
圖目錄

圖 1-1 太陽能電池分類表。	1
圖 1-2 單層抗反射鍍膜之設計概念。	3
圖 2-1 蛾眼結構。	5
圖 2-2 (a)當光柵週期大於入射光波長時，產生高階繞射光 (b)當光柵週期小於入射光波長時，僅有零階反射與透射光[14]。	7
圖 2-3 (a)一維次波長光柵 (b)二維次波長光柵[15]。	8
圖 2-4 二階光柵結構可等效於一固定折射率之均質薄膜。	9
圖 2-5 連續性光柵結構可等效於折射率漸變之薄膜。	9
圖 2-6 連續性結構深度與波長之比例與反射率關係圖[16]。	10
圖 2-7 雙光束微影進行光罩製作的流程示意圖[17]。	11
圖 2-8 週期為 90 nm 的一維週期性結構[17]。	11
圖 2-9 週期為 90 nm 的二維週期性結構，(a)(b)為製作在矽基材上的點與洞矩陣 (c)是製作在玻璃基材上的洞矩陣 (d)是在矽基材上的三角型錐狀結構[17]。	12
圖 2-10 利用 SiH_4 、 CH_4 、 H_2 、Ar 電漿產生 SiC 奈米遮罩並同時蝕刻基板[18]。	13
圖 2-11 於不同基板上以 SMDE 製作奈米針陣列(a)單晶矽 (b)多晶矽 (c)氮化鎵 (d)磷化鎵 (e)sapphire (f)鋁[18]。	14
圖 2-12 反射光譜：實線為平面矽；三角形為高度 1.6 μm 、菱形為 5.5 μm 、正方形為 16 μm 之矽奈米針陣列(a)波長 0.2 ~ 2.5 μm (b)波長 2.5 ~ 20 μm (c)波長 20 ~ 200 μm (d)波長 200 ~ 1000 μm [19]。	15
圖 2-13 利用多孔性陽極氧化鋁為遮罩蝕刻矽基板的實驗示意圖[20]。 ...	16
圖 2-14 經過 FAB 蝕刻後的結構(a)蝕刻時間 30 分鐘 (b-1)蝕刻時間 50 分鐘之俯視圖 (b-2)蝕刻時間 50 分鐘之斜視圖[20]。	17
圖 2-15 反射光譜[20]。	17
圖 2-16 不同頂端直徑的奈米柱(a)60 (b)125 (c)300 (d)600 nm[21]。	18
圖 2-17 奈米錐的形成示意圖以及結構 SEM 圖[21]。	19
圖 2-18 a-Si:H 的奈米錐與奈米柱[22]。	20
圖 2-19 不同結構的 a-Si:H 之吸收光譜[22]。	21
圖 2-20 SiN_x 次波長抗反射結構結構。金字塔結構部分的 SiN_x 高 h，未蝕刻的 SiN_x 厚 s，最底下為矽基板[25]。	23
圖 2-21 Si 次波長結構和最佳的 SiN_x 次波長結構的反射光譜[25]。	23
圖 2-22 Si 次波長結構高度在 0~400 nm 時的有效反射率[25]。	24
圖 2-23 各種 h、s 組合的 SiN_x 次波長結構的有效折射率。當總厚度固定在 220 nm 時，最低的反射率結構為 h=170 nm，s=50 nm[25]。	25

圖 2-24 最佳化的SiN _x 次波長結構的反射光譜[25]。	26
圖 3-1 實驗流程圖。	27
圖 3-2 合成二氧化矽奈米球之實驗裝置示意圖。	29
圖 3-3 合成二氧化矽奈米球之實驗流程圖。	29
圖 3-4 合成PS奈米球之實驗裝置示意圖。	30
圖 3-5 合成PS奈米球之實驗流程圖。	30
圖 3-6 本實驗所使用之旋轉塗佈機。	32
圖 3-7 RIE系統示意圖。	33
圖 3-8 PS奈米球進行濕式蝕刻前之熱處理示意圖	35
圖 4-1 利用Sol-Gel法合成之單一粒徑分布SiO ₂ 奈米球。	37
圖 4-2 大倍率下觀察SiO ₂ 奈米球。	37
圖 4-3 以無乳化聚合方式合成PS奈米級微球。	40
圖 4-4 大倍率下觀測奈米球之粒徑。	40
圖 4-5 旋轉塗佈法各階段之示意圖。	42
圖 4-6 改變旋轉塗佈參數之二氧化矽奈米球排列情形。	43
圖 4-7 改變旋轉塗佈參數之PS奈米球排列情形。	45
圖 4-8 太陽輻射光譜圖。	46
圖 4-9 以PS球遮罩，用set 1蝕刻參數改變不同時間的蝕刻情形。	48
圖 4-10 以PS球遮罩，用set 2蝕刻參數改變不同時間的蝕刻情形。	48
圖 4-11 以SiO ₂ 奈米球為遮罩，(a)(c)(e)分別為蝕刻時間 120 s、180 s、240 s 之側視圖，(b)(d)(f)分別為其俯視圖。	50
圖 4-12 以PS球為遮罩，(a)(c)(e)分別為蝕刻時間 120 s、180 s、240 s之側視 圖，(b)(d)(f)分別為其斜視圖或俯視圖。	51
圖 4-13 以SiO ₂ 奈米球為遮罩，SiN _x 總厚度為 178 nm，蝕刻時間為 (a)120 s (b)180 s (c)240 s之側視圖。	54
圖 4-14 以SiO ₂ 奈米球為遮罩，SiN _x 總厚度為 255 nm，蝕刻時間為 (a)120 s (b)180 s (c)240 s之側視圖。	55
圖 4-15 SiN _x 總厚度為 255 nm下，不同蝕刻時間之反射光譜。	56
圖 4-16 (a)熱處理後PS球遮罩的俯視圖 (b)熱處理後PS球遮罩的截面圖 (c) 大倍率下的截面圖 (d)進行濕式蝕刻後之截面圖。	60
圖 4-17 以特殊光罩曝光後，具週期性結構之光阻(a)小倍率俯視圖 (b) 大倍率俯視圖 (c)截面圖。	61

表目錄

表 2-1 次波長抗反射結構。.....	21
表 3-1 旋轉塗佈之參數表。.....	31
表 4-1 SiO ₂ 奈米球合成參數。.....	37
表 4-2 PS球合成參數。.....	39
表 4-3 RIE參數。.....	48
表 4-4 有效反射率隨蝕刻時間之變化。.....	52
表 4-5 固定SiN _x 總厚度為 178 nm之有效反射率。.....	56
表 4-6 固定SiN _x 總厚度為 255 nm之有效反射率。.....	56
表 4-7 兩階段蝕刻(CF ₄ /O ₂ → Ar)參數與對應之結構形貌。.....	57
表 4-8 移除奈米球遮罩後繼續進行蝕刻，其蝕刻時間與對應之形貌。	58



第一章 序論

由於石油價格飆漲、環保意識抬頭，替代能源的開發是工業上很重要的發展趨勢，世界各國對太陽能的補助政策使太陽能電池的開發更是受到重視。而太陽能會如此重要主要是因為它是一種非常潔淨的再生能源，我們都知道日光是取之不盡用之不竭的，除了可以免費取得之外使用後也無副產物、零污染，不會導致地球溫室效應，且在太陽能電池模組化之後，使用週期通常可以長達 20~40 年，設備的維修上也較簡單無需龐大的維護費用。

太陽能電池的種類大致上可以分為三大類：矽基太陽能電池、化合物太陽能電池以及有機太陽能電池。而由於材料的不同，每個種類底下都可再細分，如圖 1-1 所示。

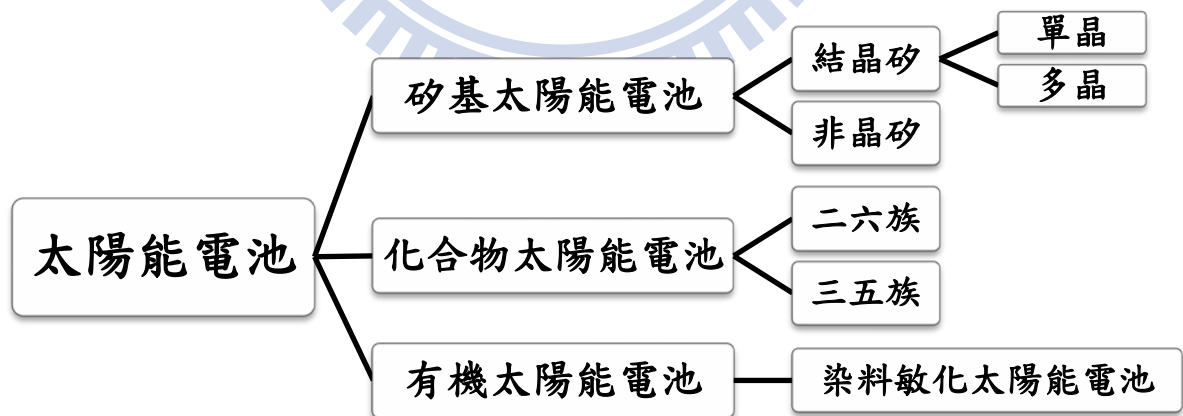


圖 1-1 太陽能電池分類表。

太陽能電池是將太陽能轉換為電能的一種裝置，不需要透過電解質來傳遞導電離子，而是利用P-type與N-type半導體接合的介面空乏區來產生電位。自1954年太陽能電池開發出來以來當時效率約6% [1]，現今在實驗室矽基太陽能電池效率已達24% [2]，模組化可達22.3% [3]，除了發展矽基材的太陽能電池外，有許多其他材料被開發出來如效率更高的III-V族太陽能電池、薄膜太陽能電池、有機太陽能電池等 [4]，但是因為生產成本、大面積量產技術與轉光電換效率等問題使得現在市場主流仍以矽基板為主要產品。提高電池效率以及節省製作成本一直都是工業上主要的發展目標，對於增進改善太陽能電池效率的方式，一般可以從以下幾個大方向著手：

1. 減少光線自半導體表面的反射
2. 減少串聯電阻
3. 增加入射光的面積
4. 減少表面電子電洞的再結合

目前高效率太陽能電池使用的材料主要以單晶矽為主，其他還有III-V族以及鍺，這些半導體材料普遍都有高折射率的特徵，由Fresnel的公式 [5]可知高折射率的特性會反應在高反射率上，使得光線在界面被反射回去，可吸收利用的光能也就變少了，為了提高太陽能電池的效率，我們必須降低因反射而浪費掉的光能。因此，光學抗反射元件不論是在顯示器以及太陽能產業近年來都受到相當的關注。一般來說，傳統的抗反射層是以鍍膜

方式製作，最常見的就是厚度為四分之一波長的單層抗反射層，透過控制厚度以及抗反射鍍膜材料的選擇可將特定波長的反射光強度降到近似零，下圖 1-2 為單層抗反射層條件的設計，以干涉的角度來看，當兩個介面的反射光強度相等，且相位相差 180° 時，會產生破壞性干涉間接降低了反射率，然而其缺點是材料上選擇性少且只降低特定波長的反射率(因為折射率 n 本身是波長的函數)。在高效率的太陽能電池應用上，我們需要更寬頻且全角度的抗反射效果，多層抗反射鍍膜以及次波長結構被設計用來達到這些效果。多層抗反射鍍膜有更多參數可以調整，透過適當的膜厚設計以及選擇各層材料到基板的折射率連續變化，即可達到寬頻以及全角度抗反射的特性，但是缺點是鍍膜製程麻煩且在自然界中並沒有這麼多材料可以提供選擇，特別是折射率低於 1.4 以下的材料少之又少[6]。

Destructive interference: $nd = \lambda / 4$
Equality of amplitude: $n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$

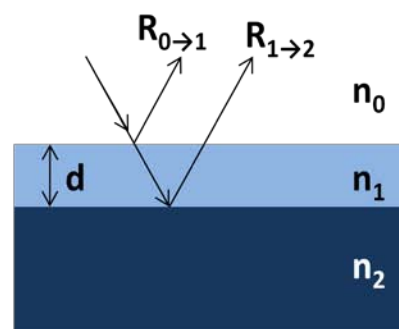


圖 1-2 單層抗反射鍍膜之設計概念。

近期被廣泛研究的次波長結構技術，由等效介質理論(Effective Medium Theory)的概念[7]可知其有折射率漸變的特性，也因此有抗反射效果且適用

頻寬大於傳統多層抗反射鍍膜。除此之外，次波長結構可以克服材料上選擇的限制，由於只使用單一種材料，並不會有多層抗反射層鍍膜常見的問題，如不同層之間的附著性、擴散問題、熱膨脹係數差異等，因此，一般都認為次波長結構在抗反射層的應用上比多層抗反射鍍膜更加穩定耐用。

目前已知有許多團隊為了降低太陽能電池的反射、提高其轉換效率，利用各種方式製作次波長結構抗反射層。而在使用的材料上，大多都是選擇製作在矽或 III-V 族半導體材料上[8-11]，少有研究製作次波長結構於抗反射膜表面[12]。本實驗使用常見太陽能電池的單層抗反射材料—氮化矽，製作次波長抗反射層，氮化矽除了具有抗反射效果外，也是一個非常好的鈍化層材料，可以鈍化電池的表面缺陷減少載子於表面再結合，並且保護元件不受水氣等環境因素腐蝕。

第二章 文獻回顧

2.1 次波長結構之原理與技術發展

早在 1967 年, Bernhard[13] 發現了夜行性的飛蛾之複眼表面細微的突起結構在可見光下具有抗反射的效果, 可幫助飛蛾躲避天敵的掠食。由於次波長結構抗反射層與蛾眼結構有非常類似的效果, 因此也有人稱這種仿生物體奈米結構為蛾眼結構(Moth-eye), 如圖 2-1。

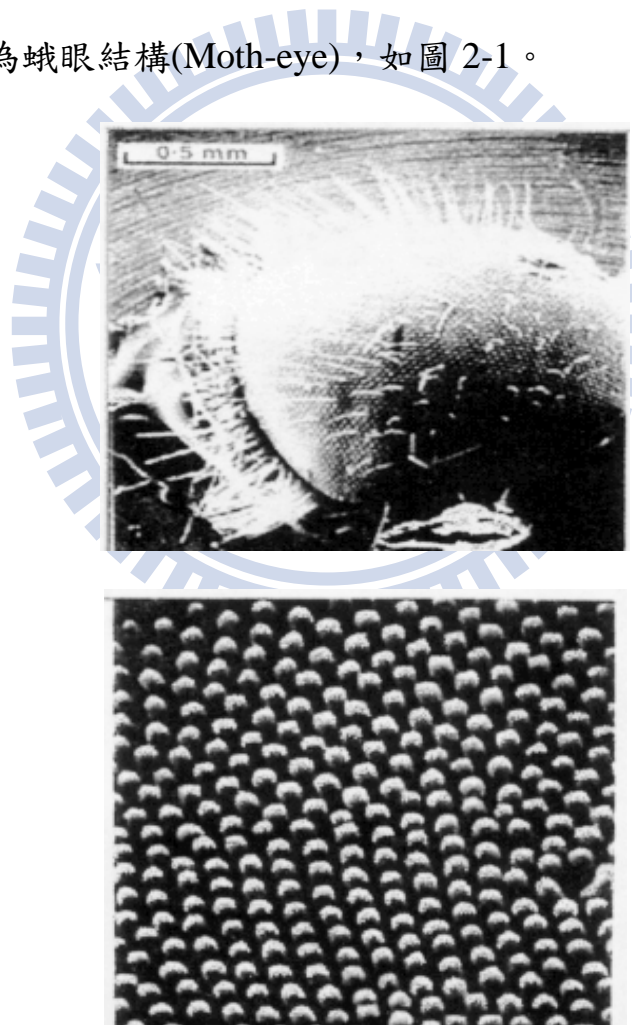


圖 2-1 蛾眼結構。

次波長結構抗反射層的外觀像是重複的週期性凹凸陣列，對次波長結構的研究要從簡單的次波長光柵開始，當結構週期尺寸遠小於入射光之波長，在光學上只會產生零階反射光，不會有高階繞射光，且其光學性質因等效介質理論可視為一均質薄膜，透過改變次波長光柵的週期大小以及填充因子可改變其等效折射率，進而可以得到任何元件設計上所需的折射率。本節主要探討次波長結構抗反射之原理，以及簡介目前用來製作次波長結構的方法與其抗反射效果。

2.1.1. 次波長光柵

當表面結構形狀與入射平面光之波長相當時，會產生繞射效應，根據光柵繞射公式：

$$n_t \sin \theta_m = n_i \sin \theta_i + \frac{m\lambda}{\Lambda}$$

其中 n_i 與 n_t 分別是入射面與透射面介質的折射率， θ_i 與 θ_m 分別為入射角與 m 階繞射角， λ 是入射光波長， Λ 則為光柵週期。

當光柵的週期長度遠小於入射光波長，其他角度的高階繞射光都消失，只剩下一個反射光以及一個穿透光，如圖 2-2 所示，而這樣的光柵稱為零階繞射光柵(Zeroth-diffracted-order grating)。次波長光柵的設計即利用此特性，避免考慮較複雜的高階繞射條件，只專注於消除零階反射即可。

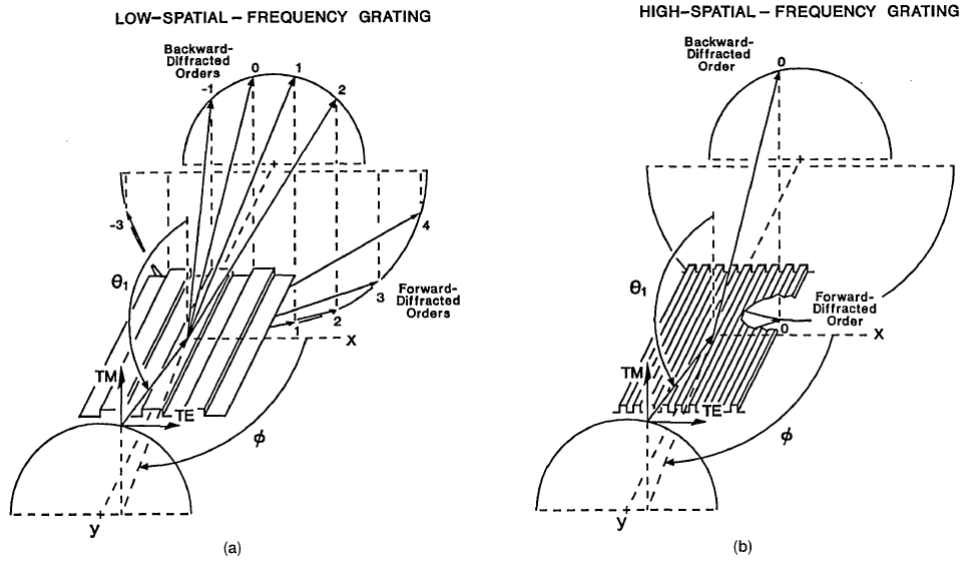


圖 2-2 (a)當光柵週期大於入射光波長時，產生高階繞射光 (b)當光柵週期小於入射光波長時，僅有零階反射與透射光[14]。

光線穿過次波長光柵的方式，大致上和穿過均質材料的方式相同，因此等效介質理論將這層光柵視為一種等效均質的介質。在一個材料的表面製作二元次波長光柵，可以利用對稱或不對稱的光柵結構製作出具有單軸或雙軸特性的等效薄膜。而且可以透過控制光柵的填充因子(Fill Factor)來改變光柵的等效折射率。填充因子 f 定義如下式：

$$f = L / \Lambda$$

其中， Λ 為光柵的週期長度， L 為光柵凸起部分的長度，如圖 2-3。

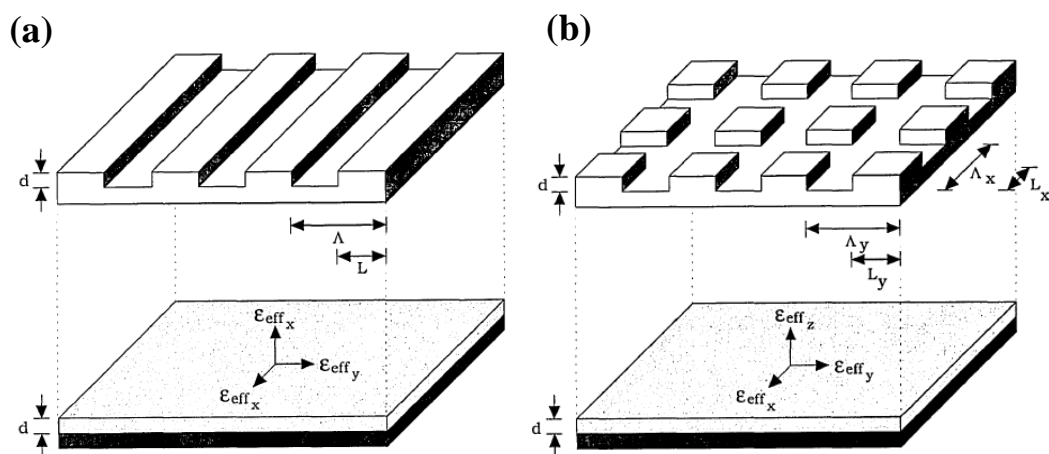


圖 2-3 (a)一維次波長光柵 (b)二維次波長光柵[15]。

對稱的次波長光柵因為在兩個方向的結構相同，因此等效折射率也相同，在抗反射的應用上，二維光柵可有效降低非極化光的反射率，一維光柵則因在兩個方向的折射率不同，無法有效降低非極化光的反射率。由上述理論，一般認為次波長光柵的特性就像是均質薄膜一樣，因此在材料表面製作次波長光柵，就像是鍍上單層抗反射膜一樣可以降低反射率，如圖 2-4 所示，如果想要進一步達到寬頻抗反射，也可以利用不同填充因子的次波長光柵堆疊在一起，模擬成折射率漸變的連續性光柵。

連續性光柵形狀的結構如圖 2-5 所示，由於其幾何形狀是從下到上逐漸變化，當我們將此連續性結構一層一層細切，可以發現每層的等效折射率均不相同，如果以入射介質為疏介質，也就是折射率較低，而透射介質為密介質，有較高的折射率，則靠近結構上方疏介質占的比例較多，因此等效折射率較低，下方則是密介質占大部分，等效折射率也相對較高。因為從上而下的等效折射率是逐漸連續式的變化，如此一來可有效克服因折射

率差異過大所產生的高反射率。而當結構做得越深，斜率越大，則等效折射率的漸變程度越緩，圖 2-6 為理論計算之結構光學厚度與波長之比例對反射率的示意圖。由圖可知，當結構深度大於波長，反射率可以被有效的降低。此特性也與傳統抗反射鍍膜不同，一般 ARC 厚度遵循四分之一波長的原則，而對於次波長結構來說，結構高度需要大於波長一定程度，可達極佳抗反射效果。

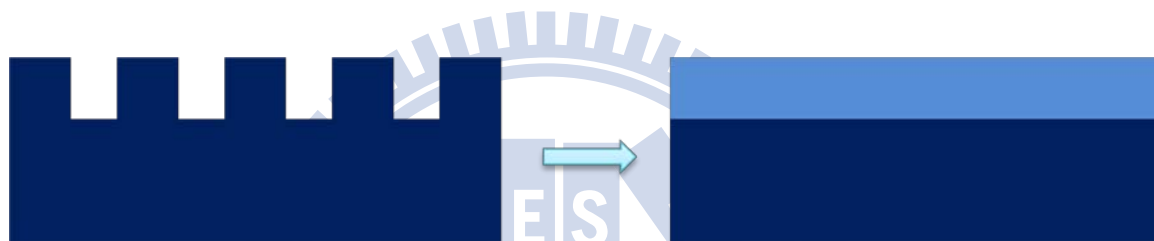


圖 2-4 二階光柵結構可等效於一固定折射率之均質薄膜。

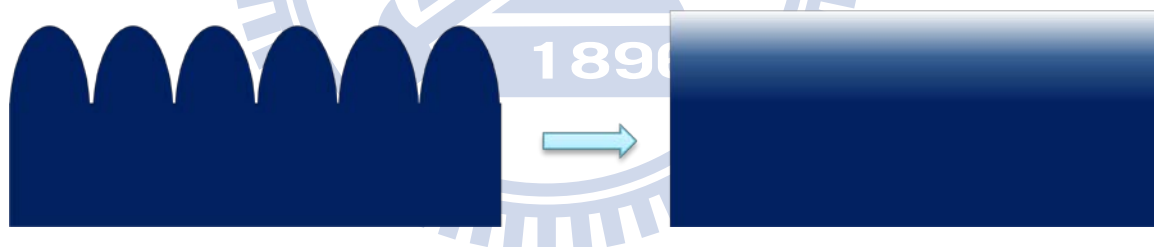


圖 2-5 連續性光柵結構可等效於折射率漸變之薄膜。

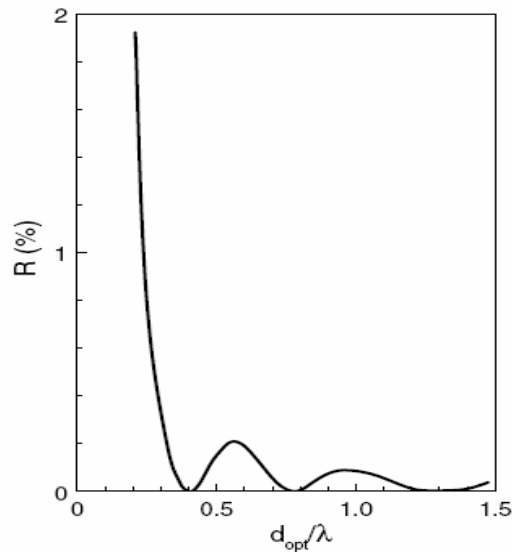


圖 2-6 連續性結構深度與波長之比例與反射率關係圖[16]。

2.1.2. 目前的製作方式

已知有很多團隊都利用不同方法進行次波長結構製作的研究，本節簡單介紹幾個團隊近年來製作次波長結構的方法。

首先介紹光學干涉微影技術(Interference Lithography)，其原理為利用兩束或多道光束線等不同組合，交會在基板上，曝光於基板上的光阻層，產生週期性的干涉條紋圖案，其製程如圖 2-7。此方法不需要光罩、昂貴的光學成像系統，使用短波長光源以及適當選擇光阻，即可得到線寬小的特定週期性圖案。在 2003 年，Cheng et al. [17]成功利用此方法製作出週期為 90 nm 的一維及二維週期性結構，如圖 2-8、圖 2-9 所示。

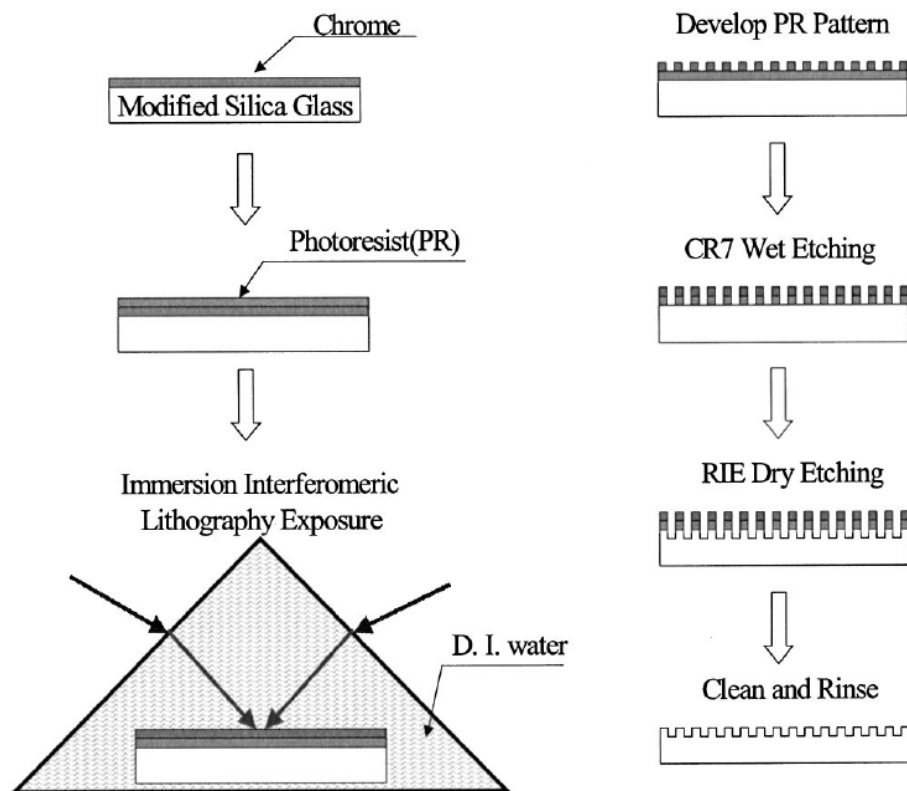


圖 2-7 雙光束微影進行光罩製作的流程示意圖[17]。

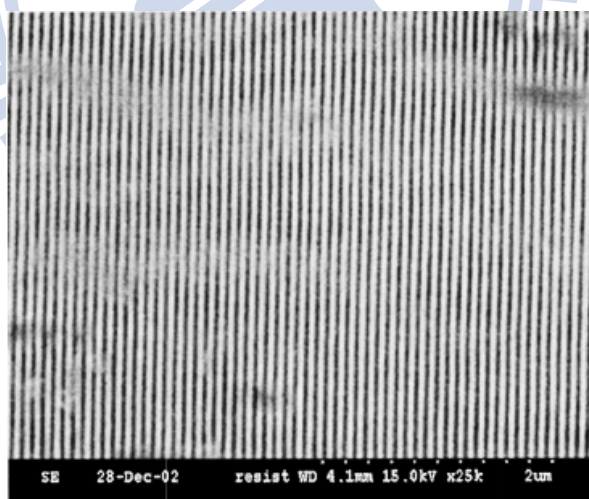


圖 2-8 週期為 90 nm 的一維週期性結構[17]。

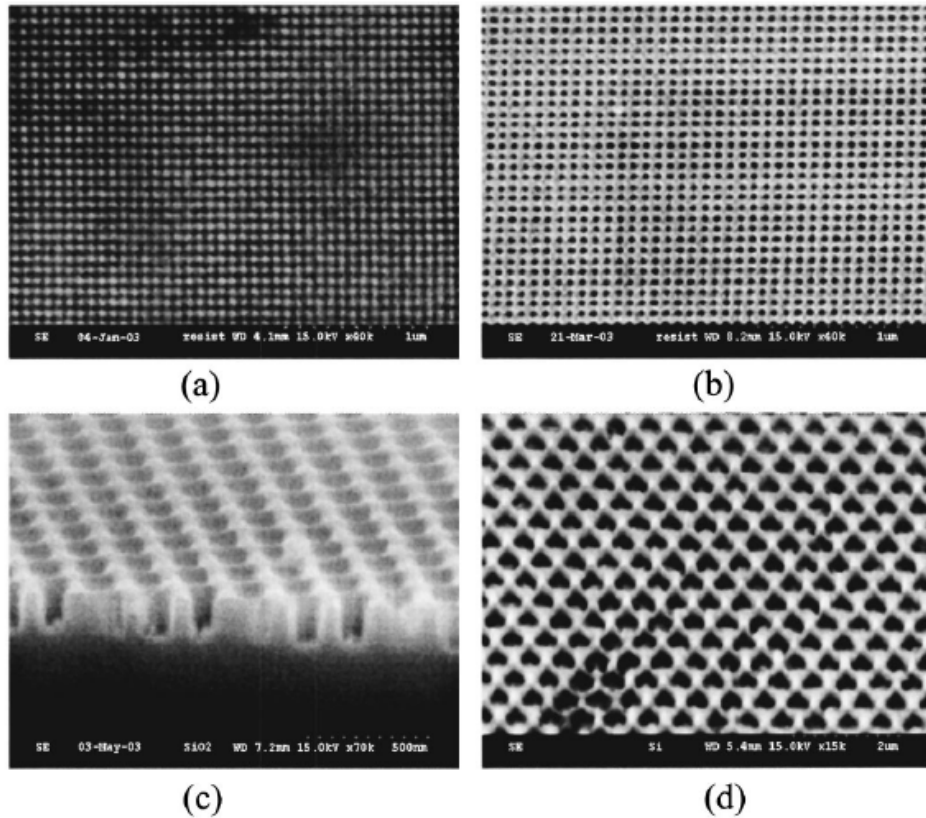


圖 2-9 週期為 90 nm 的二維週期性結構，(a)(b)為製作在矽基材上的點與洞矩陣(c)是製作在玻璃基材上的洞矩陣(d)是在矽基材上的三角型錐狀結構[17]。

在 2004 年，Hsu et al. 利用一種具有自組遮蔽的電漿蝕刻技術 (Self-Masked Dry Etching ; SMDE) 製作奈米針陣列[18]，其針尖頂端直徑約為 1 nm，而此陣列結構也具有高深寬比(~50)的特性。奈米針陣列的製備是利用電子迴旋共振(Electron Cyclotron Resonance; ECR)電漿製程，使用的蝕刻氣體為 SiH_4 、 CH_4 、 H_2 、Ar。圖 2-10 為 ECR 製程簡單流程圖。在 ECR 電漿製程中， SiH_4 和 CH_4 會互相反應而沈積 SiC ，而 Ar 和 H_2 會往下蝕刻，因此沒有 SiC 遮蔽的區域就會被快速蝕刻而形成奈米針陣列，其在矽基板上製作的

奈米針陣列數量密度約為 $1.5 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ ，另外，由TEM和Auger電子能譜儀分析發現奈米針尖的頂端都有SiC。這個製程的特色在於能夠以單一製程，低溫而且大面積的將奈米針陣列製作在各種材料上，如下圖2-11是在不同基板上製作的奈米針陣列，包含矽、多晶矽、氮化鎵、磷化鎵、sapphire及鋁。

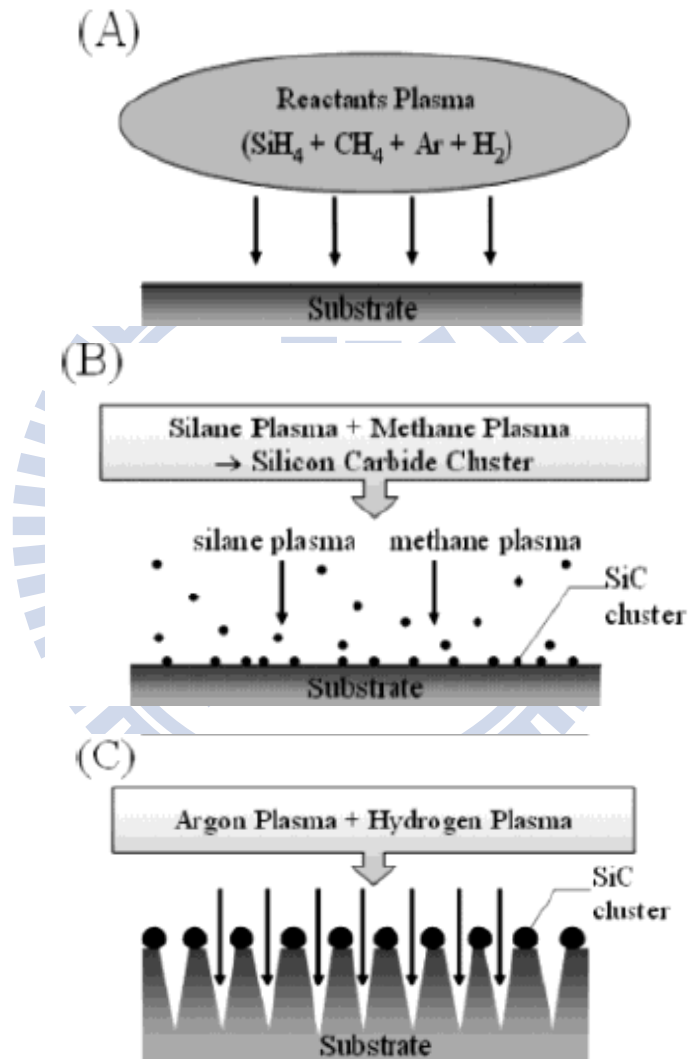


圖 2-10 利用 SiH_4 、 CH_4 、 H_2 、 Ar 電漿產生 SiC 奈米遮罩並同時蝕刻基板 [18]。

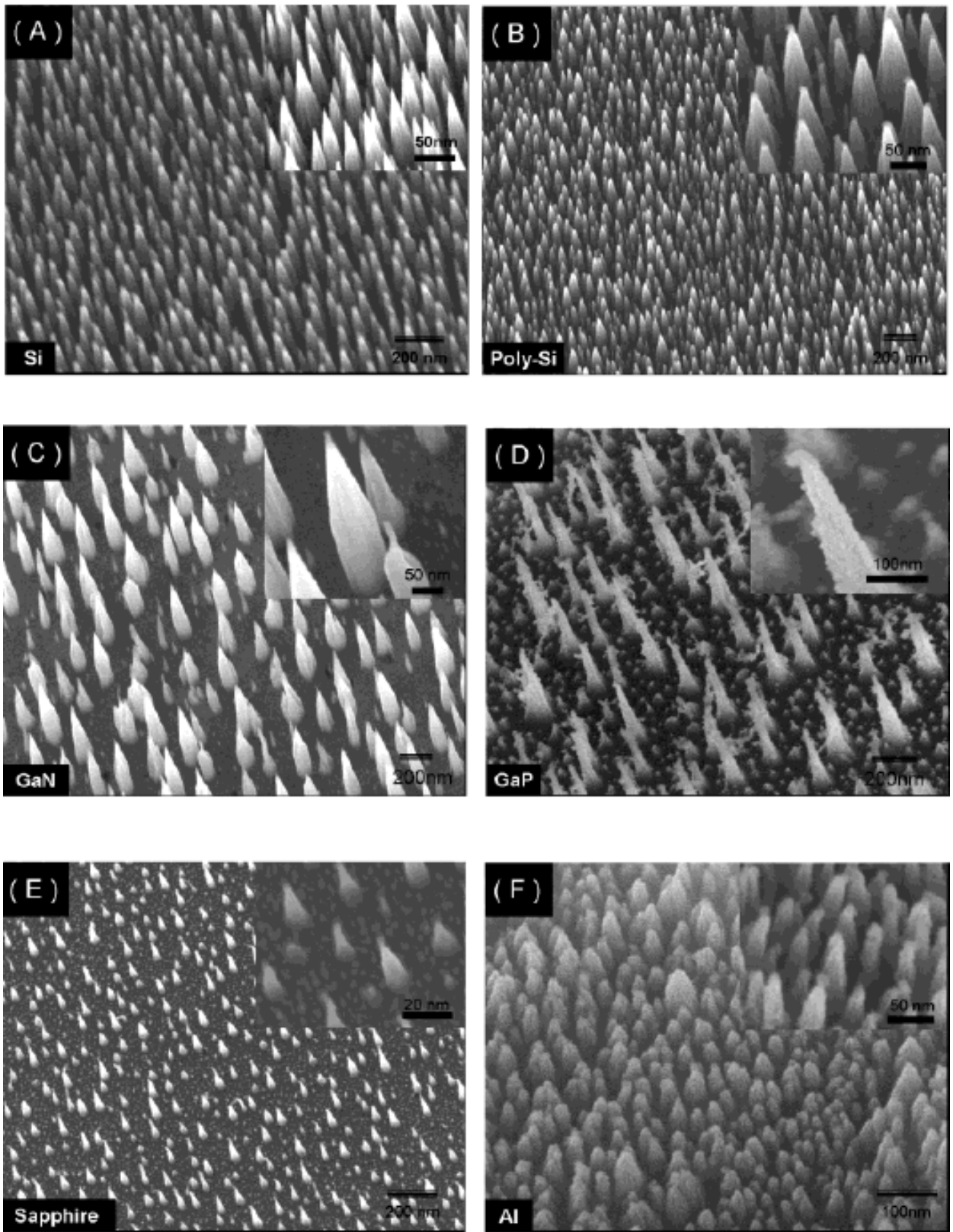


圖 2-11 於不同基板上以 SMDE 製作奈米針陣列(a)單晶矽 (b)多晶矽
(c) 氮化鎵 (d)磷化鎵 (e)sapphire (f)鋁[18]。

他們所製作的大面積、高深寬比的矽奈米針陣列因為有非常小的週期間距及非常高的結構高度，從紫外光、可見光、紅外光到兆赫波等頻率範圍，都能達到非常好的寬頻抗反射效果[19]，下圖2-12為矽奈米針陣列在各個波段的反射率，由圖可知高度大於5.5 μm 的矽奈米針陣列在波長0.2~2.5 μm 的範圍，反射率都小於1%，另外，高度16 μm 的矽奈米針在各個波長範圍都有降低反射率的效果。被量測的矽奈米針陣列的密度約為 $6 \times 10^9 / \text{cm}^2$ ，高度為 1000~16000 nm，奈米針底部直徑為200 nm，頂端直徑寬3~5 nm。

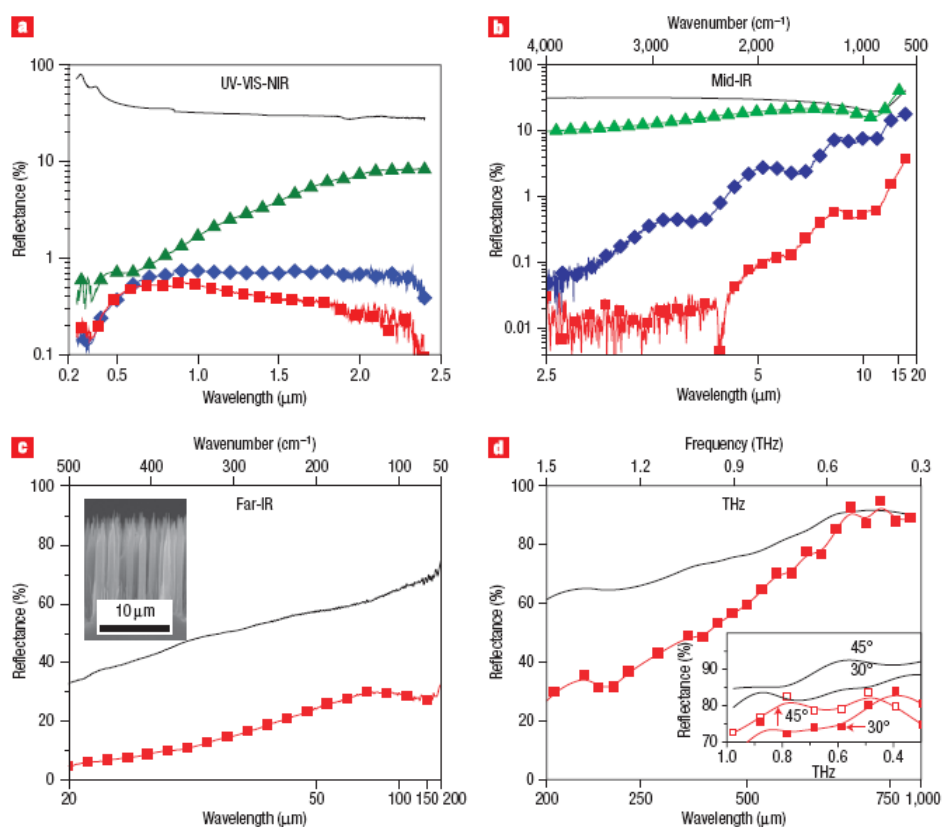


圖 2-12 反射光譜：實線為平面矽；三角形為高度 1.6 μm 、菱形為 5.5 μm 、正方形為 16 μm 之矽奈米針陣列(a)波長 0.2 ~2.5 μm (b)波長 2.5 ~20 μm (c)波長 20 ~200 μm (d)波長 200 ~1000 μm [19]。

在 2006 年，Sai et al. 團隊[20]在矽基板上直接成長多孔性的陽極氧化鋁為遮罩，對單晶矽及多晶矽進行蝕刻，其次波長結構週期為 100 nm、高度 300~400 nm，在波長 300~1000 nm 的區間內反射率皆小於 1%。圖 2-13 為其製作流程，首先他們在矽晶片上成長薄薄的一層 SiO_2 ，接著蒸鍍一層厚度約 500 nm 的鋁，然後以定電壓 40 V 進行陽極氧化處理，文獻中提到要製作有序的陽極氧化鋁標準製程應該為兩階段的陽極氧化處理，作者認為，雖然其孔洞分布較不均勻，但考慮製程簡便性仍選擇利用一階段的陽極氧化處理，結果亦可以得到具有多孔性的氧化鋁。隨後以 5% 硫酸水溶液對多孔性陽極氧化鋁結構進行擴孔，得到所需的奈米遮罩。最後藉由調整 Fast Atom Beam (FAB)蝕刻的時間得到所需之次波長結構。

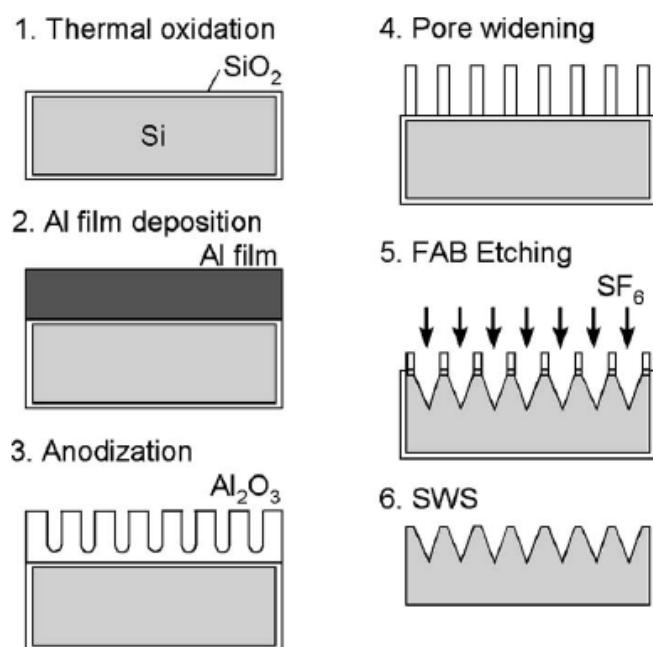


圖 2-13 利用多孔性陽極氧化鋁為遮罩蝕刻矽基板的實驗示意圖[20]。

圖 2-14 為不同蝕刻時間所得到的結果，當蝕刻時間來到 50 分鐘，可以得到密集的針狀結構，且其在波長 300~1000 nm 的反射率也有效降至 1% 以下，如圖 2-15。

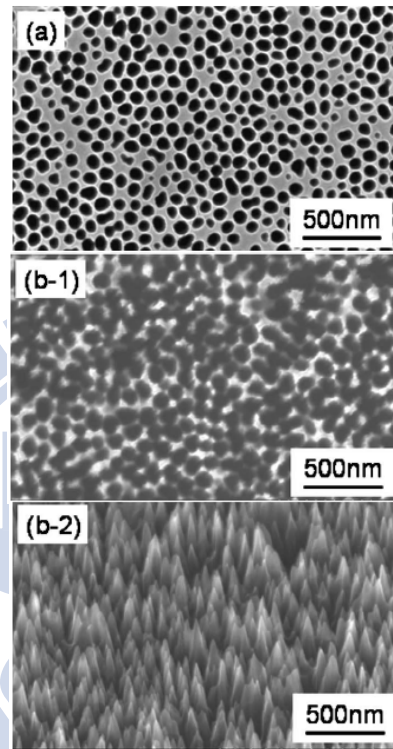


圖 2-14 經過 FAB 蝕刻後的結構(a)蝕刻時間 30 分鐘 (b-1)蝕刻時間 50 分鐘之俯視圖 (b-2)蝕刻時間 50 分鐘之斜視圖[20]。

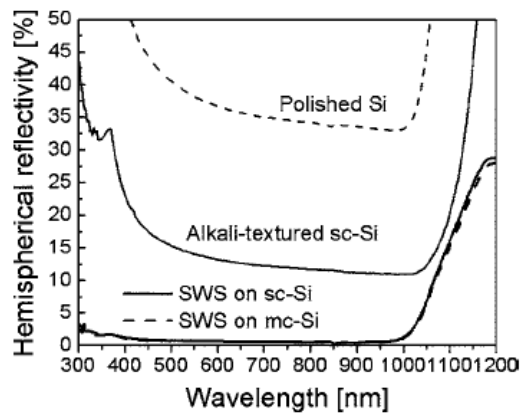


圖 2-15 反射光譜[20]。

在2008年，Hsu et al. 則利用 SiO_2 奈米顆粒自組裝和反應性離子蝕刻在四吋晶圓上製作奈米柱陣列，調整反應性離子的蝕刻條件，可以改變奈米柱的形狀，並形成奈米錐 [21]。

首先，他們利用 Langmuir-Blodgett 法將一層整齊排列的 SiO_2 奈米顆粒旋轉塗佈在矽晶片的表面，並以這層 SiO_2 奈米顆粒作為遮罩。塗佈上去的 SiO_2 奈米顆粒大致上呈六方最密堆積。而奈米顆粒的直徑則可以利用他們的合成方式，控制在 50~800 nm。

在完成 SiO_2 奈米遮罩之後，也可以透過 O_2/CHF_3 電漿選擇性等向蝕刻 SiO_2 調整遮罩的直徑和間距。調整遮罩條件之後，則利用 Cl_2 電漿異向性蝕刻 Si。最後形成的奈米柱直徑，高度及間距則以遮罩大小及間距，還有上述的電漿蝕刻時間來控制。形成各種大小的奈米柱如下圖 2-16：

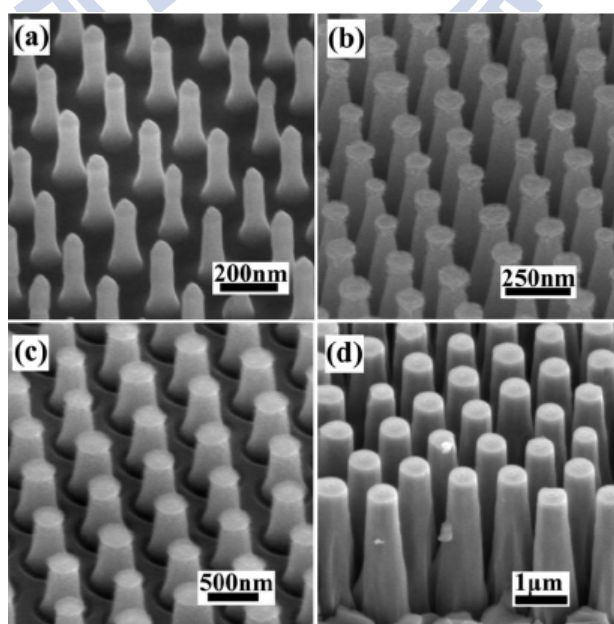


圖 2-16 不同頂端直徑的奈米柱(a)60 (b)125 (c)300 (d)600 nm[21]。

上圖這些奈米柱普遍都有頂端直徑比較細的現象，他們認為這是因為：

1. Cl 的自由基從每一角度接觸到矽的表面並造成蝕刻，因此造成些微的等向蝕刻和底切。

2. 在他們的 Cl 電漿蝕刻條件中，Si 對 SiO_2 的蝕刻選擇比為 26，因此遮罩邊緣先被腐蝕掉之後，就會有側向的蝕刻。

3. 蝕刻產物沈積在奈米柱的側壁上會產生一層薄薄的保護層保護 Si 不受蝕刻，而且由於沈積的速率是從上到下逐漸增加，造成頂端比較細的形狀。

從上述的推論，他們利用底切的蝕刻特性製作奈米錐。首先以 Cl 電漿異向性蝕刻矽，接著改用 $\text{C}_2\text{ClF}_5 / \text{SF}_6$ 電漿對矽奈米柱進行等向性蝕刻，這樣的蝕刻條件會造成底切並使得奈米柱越來越尖，如下圖 2-17。在奈米柱越來越尖的同時，我們可以看到頂端的 SiO_2 遮罩也逐漸縮小。

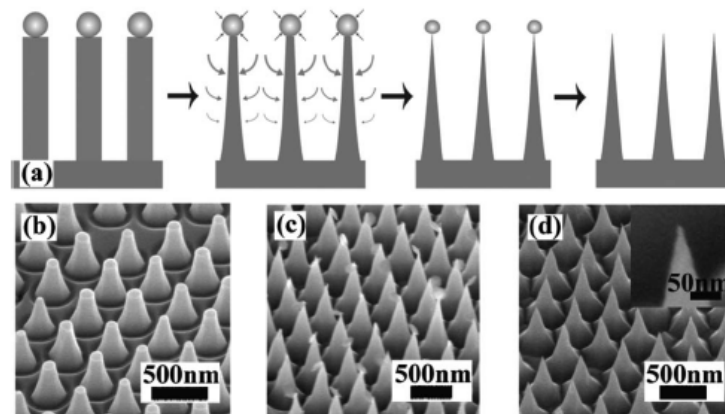


圖 2-17 奈米錐的形成示意圖以及結構 SEM 圖[21]。

後來這組團隊利用相同的製程在非晶矽氫(Hydrogenated amorphous silicon)上製作奈米柱和奈米錐[22]，微結構和外觀則如圖 2-18。奈米柱高度約 600 nm，直徑約 300 nm，而奈米錐高度約 600 nm，頂端直徑約 20 nm，底部的直徑約 300 nm。由於奈米錐有折射率漸變的光學特性可以大幅降低反射率，使得更多的光線被非晶矽氫吸收，因此有更高的吸收率，如圖 2-19。

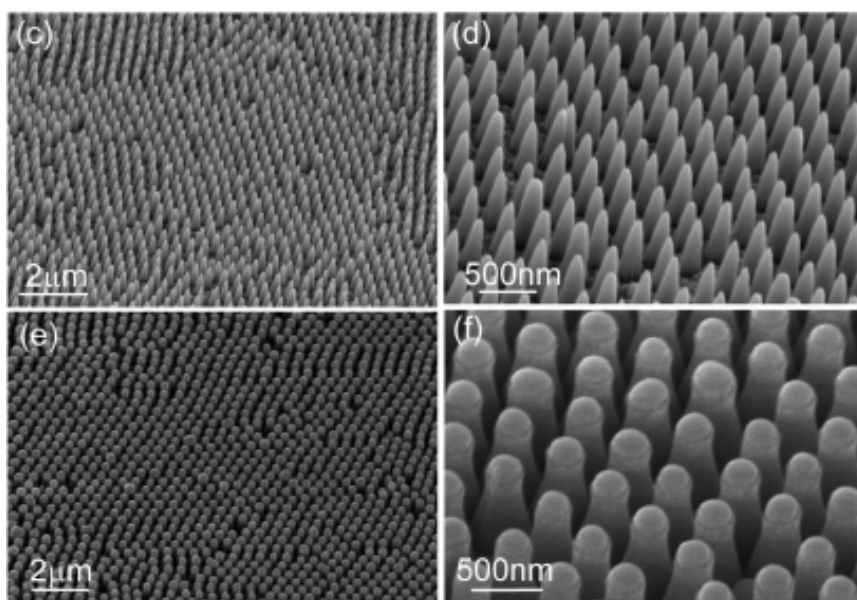


圖 2-18 a-Si:H 的奈米錐與奈米柱[22]。

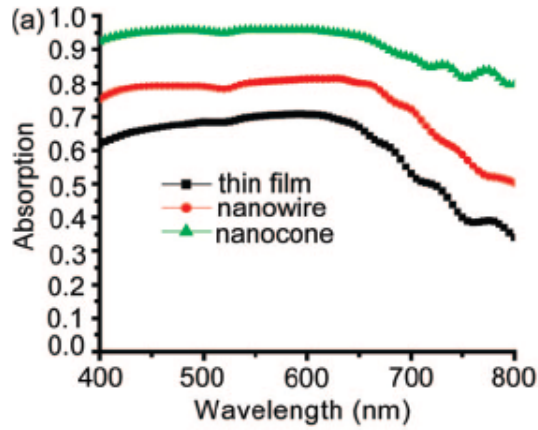


圖 2-19 不同結構的 a-Si:H 之吸收光譜[22]。

由於到目前為止已經有各式各樣的製作方式在矽，GaAs 等等材料上製作出各種大小的次波長抗反射結構，僅以下表 2-1 大致描述各種次波長抗反射結構的微結構形狀：

表 2-1 次波長抗反射結構

	Zhu et al. (2009) [22]	Huang et al. (2007) [19]	Chen et al. (2007) [23]	Sai et al. (2006) [20]	Hadob'as et al. (2000) [24]
材料	a-Si:H	Si	Si	Si	Si
高度 (nm)	600	16000	480	300~400	190
週期 (nm)	300	200	200	100	300
頂端直徑 (nm)	20	3	3	5	120
底部直徑 (nm)	300	200	200	100	240
波長 (nm)	400~800	200~2500	350~850	300~1000	200~600
平均反射率 (或平均吸收率)	約 88% (吸收率)	低於 1%	低於 2%	約 0.8%	低於 5%
結構的排列方式	六方對稱	不規則	六方對稱	不規則	不規則

2.2 SiN_x 次波長結構之模擬

回顧過去的文獻可以發現，大多數的研究都是在半導體材料上製作次波長結構，比較少人在抗反射鍍膜上製作次波長結構。在電漿製程中，由於離子轟擊可能會破壞半導體材料的晶格結構並產生缺陷，使得載子的復合速率增加，降低太陽電池的效率。因此，在介電材料 SiN_x 抗反射鍍膜上製作次波長結構可能是一種解決辦法。

在 Sahoo et al. 的模擬中[25]，金字塔形狀的 SiN_x 次波長抗反射結構可以將有效反射率 (Effective reflectivity) 降低到 1.77% ，和 SiN_x 單層抗反射鍍膜互相比較可以發現，次波長抗反射結構在波長 400~600 nm 有更低的反射率。

在 Sahoo et al.的模擬中，首先比較金字塔形狀的 Si 次波長結構和 SiN_x 次波長結構。發現 88 nm 高的 Si 次波長結構的反射率比 88 nm 高的 SiN_x 次波長結構低，不過如果 SiN_x 次波長結構改成 68 nm 高的次波長結構加上下層 20 nm 未蝕刻的 SiN_x 薄膜，就會得到一個最低的反射率，如圖 2-20，而且他的反射率和 Si 次波長結構相似，如圖 2-21：

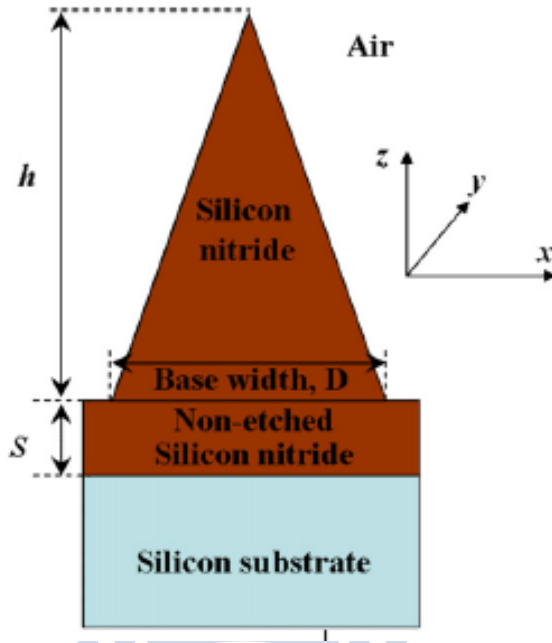


圖 2-20 SiN_x 次波長抗反射結構結構。金字塔結構部分的 SiN_x 高 h ，未蝕刻的 SiN_x 厚 s ，最底下為矽基板[25]。

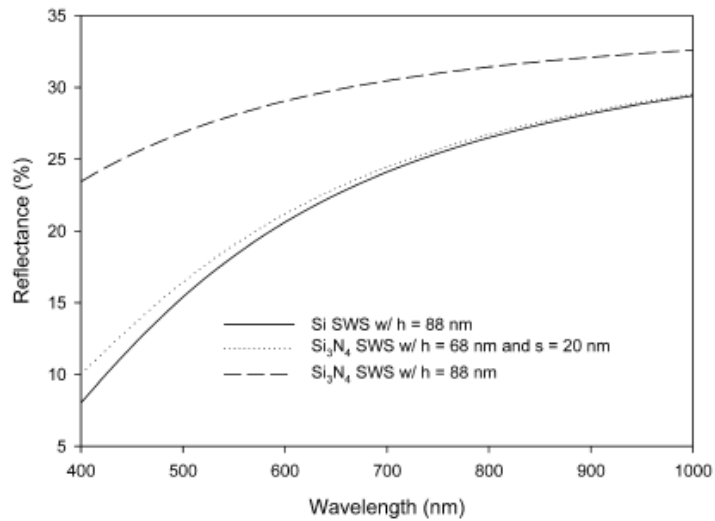


圖 2-21 Si 次波長結構和最佳的 SiN_x 次波長結構的反射光譜[25]。

因為矽太陽能電池可以吸收能量大於能隙的光子，因此以有效反射率 (Effective reflectance) 描述 SiN_x 次波長結構對所有波長的反射率，如下式：

$$R_{\text{eff}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_u} \frac{R(\lambda) \text{SI}(\lambda)}{E(\lambda)} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_u} \frac{\text{SI}(\lambda)}{E(\lambda)} d\lambda}$$

其中 λ_u 為最大波長， λ_1 最小波長， $R(\lambda)$ 為各波長的反射率， $\text{SI}(\lambda)$ 為 AM 1.5G 的太陽光譜， $E(\lambda)$ 為各波長的光子能量。

從 Sahoo et al. 模擬中可以知道，隨著 Si 次波長結構高度從 0 nm 增加到 400 nm，有效反射率逐漸下降到一個最小值 3.89%，但是在高度超過 220 nm 之後，有效反射率有逐漸增加的趨勢，如下圖 2-22。

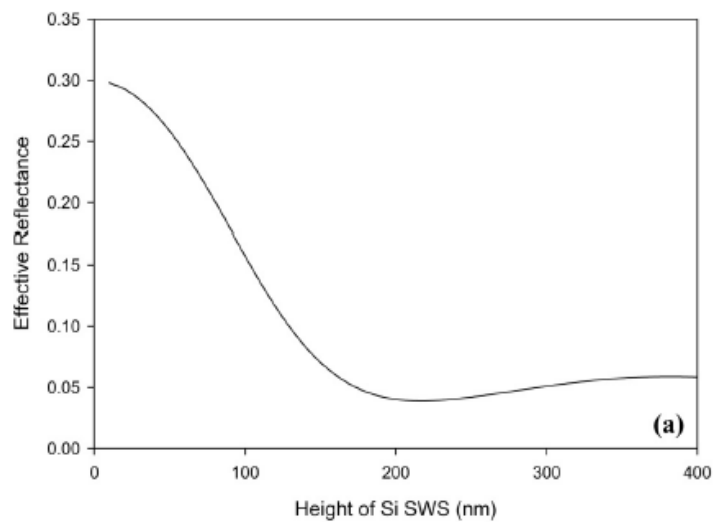


圖 2-22 Si 次波長結構高度在 0~400 nm 時的有效反射率[25]。

因此，以類似先前的方式，在總高度 220 nm 的範圍中，Sahoo et al. 調整 SiN_x 次波長結構中的蝕刻高度 h 和未蝕刻高度 s ，以模擬計算的方式找出最低的有效反射率 1.77%，結構為 $h = 170 \text{ nm}$ ， $s = 50 \text{ nm}$ ，如下圖 2-23。

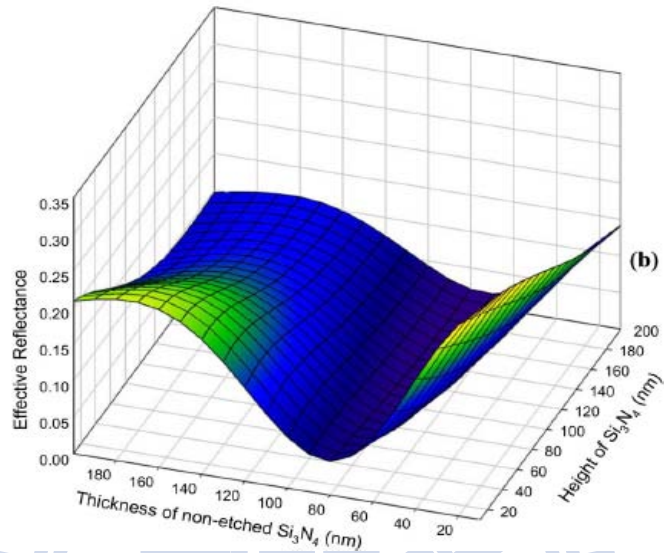


圖 2-23 各種 h 、 s 組合的 SiN_x 次波長結構的有效反射率。當總厚度固定在 220 nm 時，最低的反射率結構為 $h=170 \text{ nm}$ ， $s=50 \text{ nm}$ [25]。

而這個最佳的 SiN_x 次波長結構的反射光譜如下圖 2-24，和其他最佳的單層抗反射膜，雙層抗反射膜還有 Si 次波長結構互相比較，可以發現 SiN_x 次波長結構有最佳的寬頻抗反射效果。

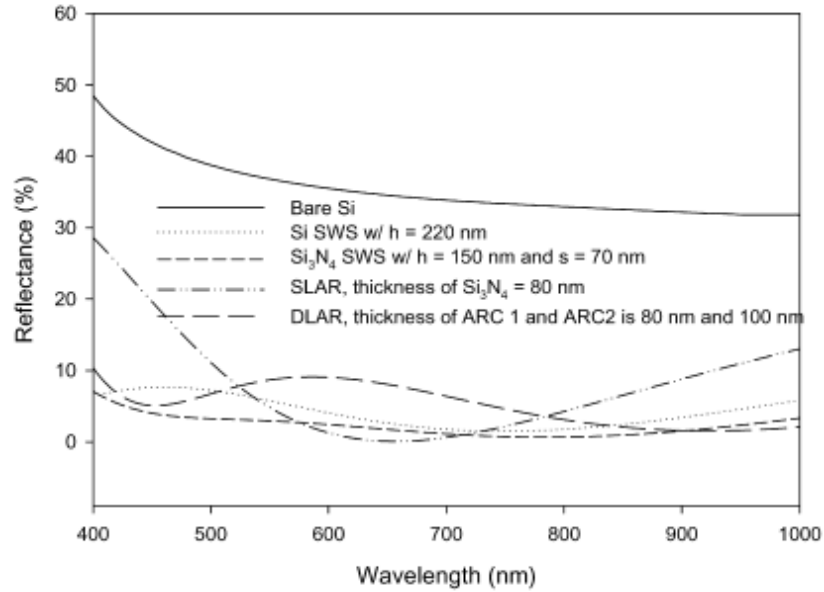


圖 2-24 最佳化的 SiN_x 次波長結構的反射光譜[25]。

Sahoo et al.[25] 利用鎳薄膜退火後形成的奈米顆粒為遮罩，進行 ICP 的蝕刻，而本研究中改良奈米遮罩的製程，利用簡易的旋轉塗佈法製作整齊排列的奈米球遮罩，除了降低成本之外，亦大幅降低製程溫度，進行乾式及濕式蝕刻，期望得到具寬頻抗反射效果之 SiN_x 次波長結構。

第三章 實驗步驟

3.1 實驗流程

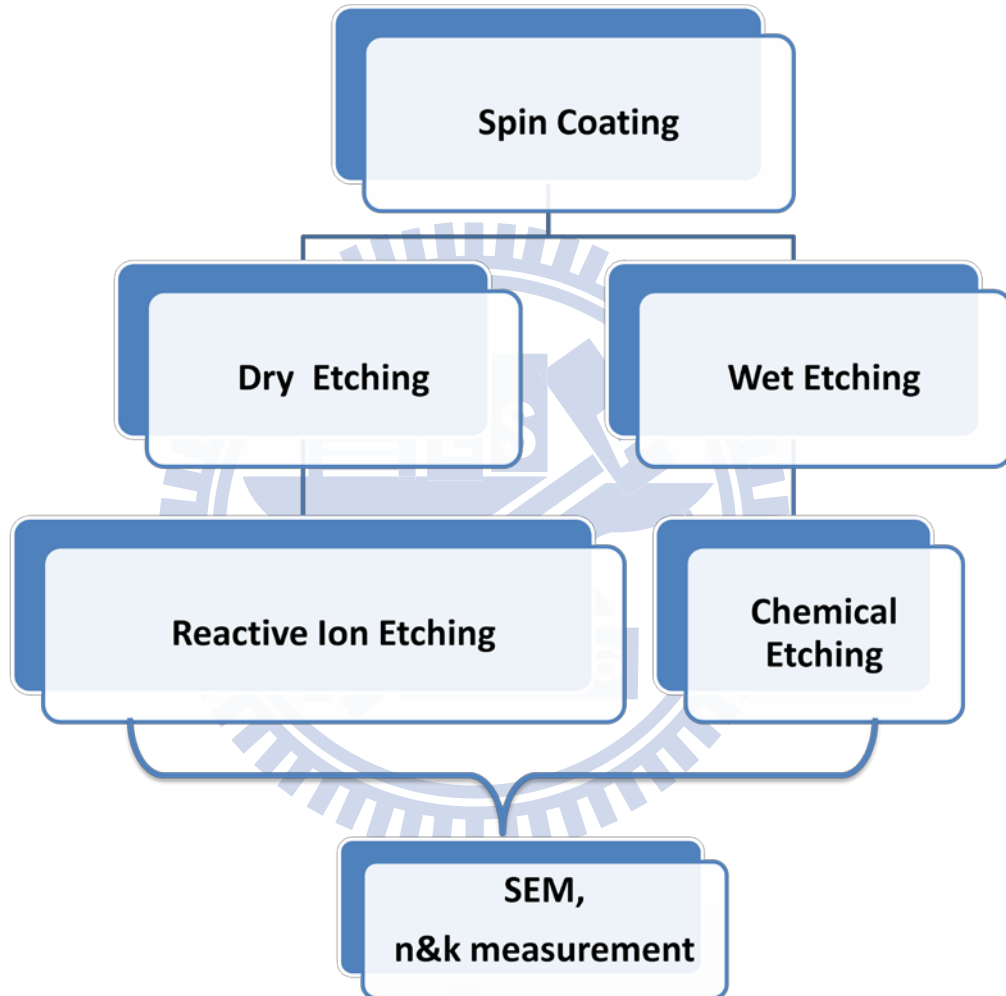


圖 3-1 實驗流程圖。

3.2 試片前處理與奈米球的製備

本實驗使用的試片是 p type (111)面的 Si wafer，以電漿輔助化學氣相沈積(Plasma-enhanced chemical vapor deposition；PECVD)系統沉積氮化矽(SiN_x)薄膜，其厚度約 200~250 nm，為非結晶相。鍍完 SiN_x 之試片在使用之前先後以酒精及丙酮搭配超音波震盪清洗，接著利用氮氣槍吹乾，隨後浸泡在 Piranha solution 中，即濃硫酸與雙氧水以 3:1 比例混合，對試片進行酸洗，目的是為了去除表面污染物，並經化試片，使試片具有親水性以進行接下來的實驗。

本實驗所使用的二氧化矽(SiO_2)及聚苯乙烯(Polystyrene; PS)次微米球，皆為實驗室自己合成，非商用產品，因此能控制其理想尺寸及形狀。下面是合成 SiO_2 及 PS 球之實驗裝置圖以及流程圖。本實驗採用溶膠凝膠法(Sol-Gel)合成 SiO_2 球以及利用無乳化法製備 PS 奈米球。首先 SiO_2 球的製備，於室溫下以純度為 99.5 wt%的乙醇作為溶劑，且加入純度 98 wt%的 TEOS 為合成 SiO_2 球之起始原料與純度 28 wt%的 NH_4OH 為催化劑，進行 SiO_2 球之合成作業。藉由 TEOS 與 NH_4OH 的使用劑量及反應溫度的調控可輕易的改變 SiO_2 球粒徑尺寸。另一方面，PS 球的製備則是以無乳化聚合方式(Emulsifier-Free Emulsion Polymerization)合成之。其步驟簡述如下：反應槽中的去離子水透過氮氣與反應溫度(65°C)的嚴格控制，並加入所需劑量

的碳酸氫鈉和乙烯基苯磺酸鈉(4-Vinylbenzene Sulfonic Acid Sodium Salt Hydrate)至反應槽中。經過適當的攪拌時間後，接著加入適切劑量的苯乙烯單體(Styrene)，透過起始劑過硫酸鉀(Potassium Persulfate; KPS)的加入，其無乳化聚合加成反應將開始進行，經過 18 小時穩定攪拌便可得均勻粒徑的 PS 膠體粒子。實驗過程中可藉由加入不同劑量的乙烯基苯磺酸鈉，進而控制 PS 奈米球的粒徑大小。

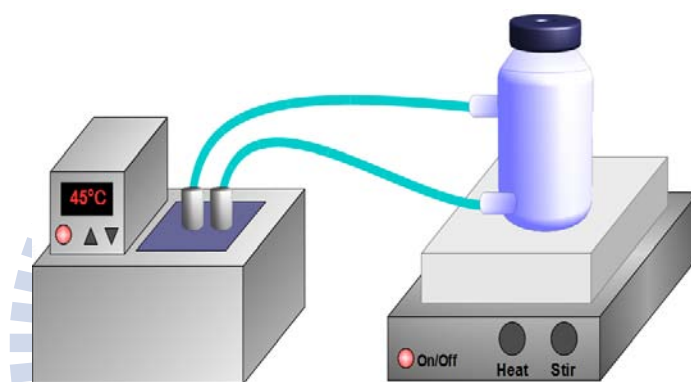


圖 3-2 合成二氧化矽奈米球之實驗裝置示意圖。



圖 3-3 合成二氧化矽奈米球之實驗流程圖。

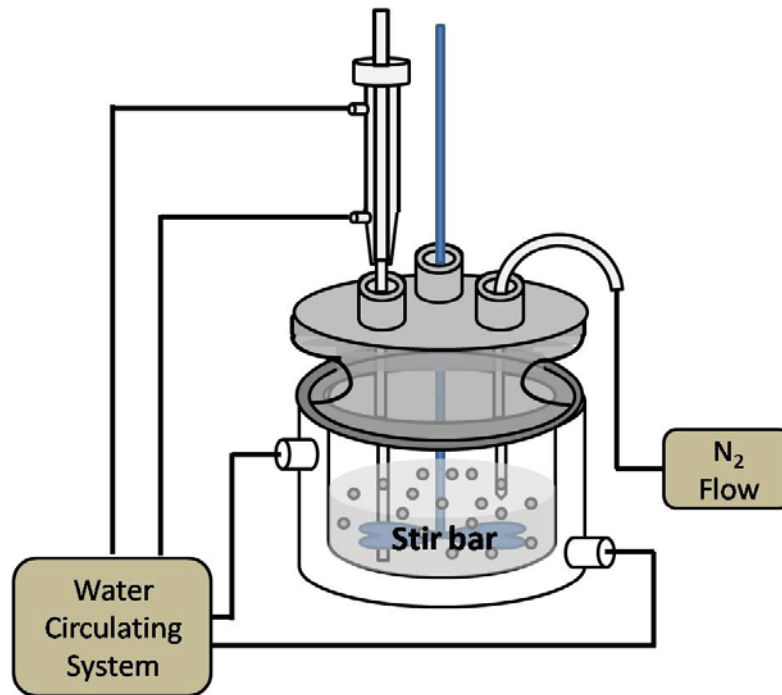


圖 3-4 合成 PS 奈米球之實驗裝置示意圖。

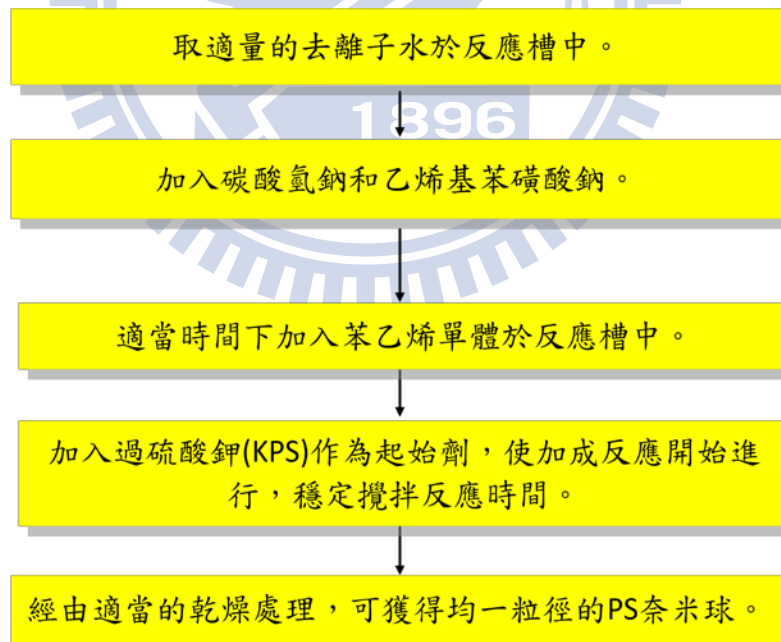


圖 3-5 合成 PS 奈米球之實驗流程圖。

3.3 旋轉塗佈法

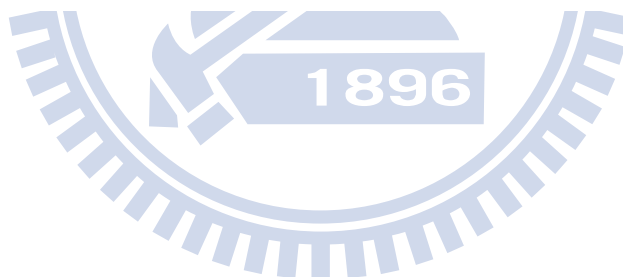
圖 3-6 為旋轉塗佈機，我們藉由兩階段的旋轉塗佈法，改變轉速、時間以及溶液的濃度，可在氮化矽上製作單層排列之奈米球。旋轉塗佈時，將試片置於載台中心，開啟馬達抽氣吸住試片，確認試片固定後，分別調整兩個階段的轉速以及時間參數。將事先調配好的懸浮液取適量滴在試片上，需要注意的是，懸浮液在使用前須進行 30 分鐘的超音波震盪，以分散均勻。接著開始進行旋轉塗佈，第一階段為慢轉，利用離心力使懸浮液平均分散在試片上；第二階段為快轉，主要目的是將懸浮液中的液體旋出，留下單層排列的奈米球。表 3-1 為轉速及時間的參數一覽表。

表 3-1 旋轉塗佈之參數表

		SiO ₂	Polystyrene
Amount		10 μL	10 μL
Slow spin	Rate	500~1500 rpm	1000~2500 rpm
	Time	10~30 s	10~30 s
Fast spin	Rate	2000~4000 rpm	3000~4000 rpm
	Time	10~60 s	10~60 s



圖 3-6 本實驗所使用之旋轉塗佈機。



3.4 乾式蝕刻

乾式蝕刻為一種非等向性蝕刻，其蝕刻出來的解析度佳，蝕刻面幾乎為垂直的，側向蝕刻極為不明顯，且蝕刻範圍可幾乎與光罩圖案一至，在元件的製作上是廣為使用的一項蝕刻技術。而本實驗採用反應離子蝕刻技術(Reactive Ion Etching; RIE)，除了垂直的非等向性蝕刻，由於電漿中的活性離子也具有蝕刻能力，因此可以同時進行側向的蝕刻，得到我們想要的結構形貌。

3.4.1. 反應離子蝕刻 (Reactive Ion Etching; RIE)

完成單層奈米球的製備之後，我們以反應離子蝕刻機(Reactive Ion Etcher; RIE)對試片進行蝕刻。將欲蝕刻試片置於放置腔體(load lock)內的載台，關閉腔體後待抽真空壓力小於 5×10^{-2} torr 時將試片送入反應腔體，再通入用來蝕刻的反應氣體並穩定 60 秒，之後點燃電漿開始進行蝕刻。結束之後，關閉氣體，將試片從反應腔體送至放置腔體，以氮氣破真空之後即可取出。

我們選擇用來蝕刻 SiN_x 薄膜的氣體為 CF_4 和 O_2 ，並藉由以及調整時間來控制結構的形貌及高度。為了得到不同的結構形貌，我們也改變蝕刻製程，先利用 CF_4 和 O_2 進行蝕刻一段時間後，再將奈米球遮罩移除，隨後再以 CF_4 和 O_2 進行蝕刻，控制第二次蝕刻時間，得到不同的形貌。

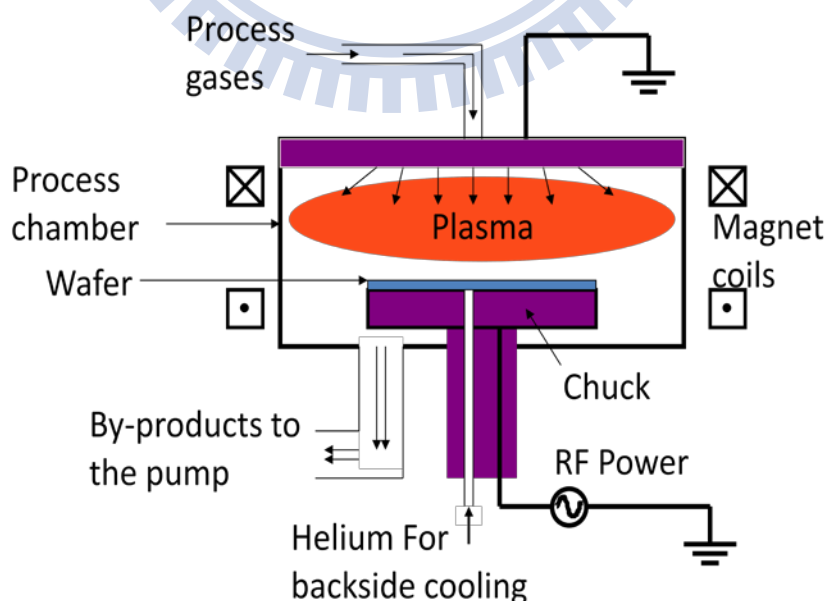


圖 3-7 RIE 系統示意圖

3.4.2. 去除奈米球

進行完乾式蝕刻之後，為了得到準確的量測結果、避免奈米遮罩影響光學性質，因此我們必需移除未蝕刻完的奈米球遮罩，才可以進行下一步的光學量測。在本實驗中，二氧化矽奈米球的移除主要是利用鹼性的 NaOH 溶液，濃度為 5 M，搭配超音波震盪來移除；PS 奈米球的移除則是先浸泡乙酸乙酯 1 小時，再以高於 PS 熔點的高溫 250 °C 進行 2 小時的處理。

3.5 濕式蝕刻

濕式蝕刻具有製程方便且成本低的優點，由於其為等向性蝕刻，對於非結晶性的材料，欲蝕刻出結構必須使用光罩，而濕式蝕刻較容易產生側向蝕刻，對於需要定義精確圖案的製程來說較不利。

由於我們欲在氮化矽上蝕刻出奈米結構，已知氟離子對於蝕刻氮化矽有很好的效果，因此蝕刻液的選擇我們使用含氟離子的 BOE (Buffered Oxide Etchant) 以及 DHF (dilute HF) 來進行濕式的化學蝕刻。而在遮罩的部分，除了利用 PS 奈米球，我們也利用光阻當作我們的蝕刻遮罩。另外，在進行濕式蝕刻前我們將奈米球進行燒結，希望奈米球底部與基材能有較好的附著力，如圖 3-8 所示。

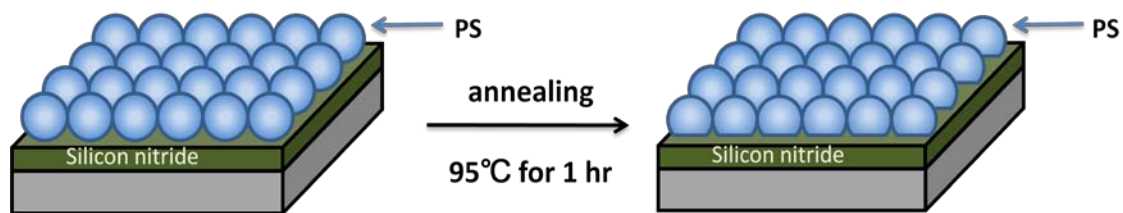


圖 3-8 PS 奈米球進行濕式蝕刻前之熱處理示意圖

3.6 分析方法與量測儀器

3.6.1. 掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM, JSM-6500F)

在表面形貌分析上，掃描式電子顯微鏡是一項被大家廣為使用的儀器，在我們實驗的分析上也是利用掃描式電子顯微鏡來觀察次波長結構的表面以及側面形貌。由於我們使用的材料不甚導電，因此在進行 SEM 觀測之前需鍍上一層厚約數奈米 Pt 以增加其導電性，且減少電荷聚集所導致的解析度降低。

3.6.2. 薄膜測厚儀 (n&k Analyzer 1280)

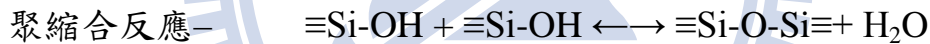
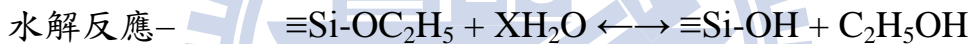
在量測次波長結構的反射光譜方面，我們使用的儀器是薄膜測厚儀，量測波長範圍從 190~1000 nm，包含紫外光、可見光及紅外光，使用的光束為非極化光，光束尺寸約為 1 mm，其光源有兩種：一為氘燈，主要提供 UV 光源；另一種為鎢絲燈，提供可見光源。

第四章 實驗結果與討論

4.1 奈米球的合成

4.1.1. 二氧化矽奈米球

本實驗採用溶膠凝膠法(Sol-Gel)合成 SiO₂ 奈米球。其合成過程可分為(a)水解反應(Hydrolysis)以及(b)聚縮合反應(Poly Condensation)，其反應式如下：



藉由 TEOS 與 NH₄OH 的使用劑量及反應溫度的調控可輕易的改變 SiO₂ 奈米微球粒徑尺寸，其中當作為前驅物的 TEOS 或催化劑 NH₄OH 的使用量越多時，所合成的 SiO₂ 奈米球粒徑越大，而隨著合成反應溫度的增加，SiO₂ 奈米微球的平均粒徑有顯著的縮小趨勢。由以上可歸納，欲獲得小粒徑之 SiO₂ 奈米球，則可選擇較高的合成反應溫度或降低 TOES 與 NH₄OH 的使用劑量。表 4-1 為本實驗所使用之 SiO₂ 奈米球合成參數，所得之奈米球直徑為 200 nm，以此大小之奈米球做為蝕刻遮罩，符合次波長結構之週期性。圖 4-1 及圖 4-2 為不同倍率之 SiO₂ 奈米球 SEM 觀測圖。

表 4-1 SiO₂ 奈米球合成參數。

EtOH (mL)	溫度 (°C)	NH ₄ OH (mL)	TEOS (mL)	尺寸 (nm)
150	45	20	20	200

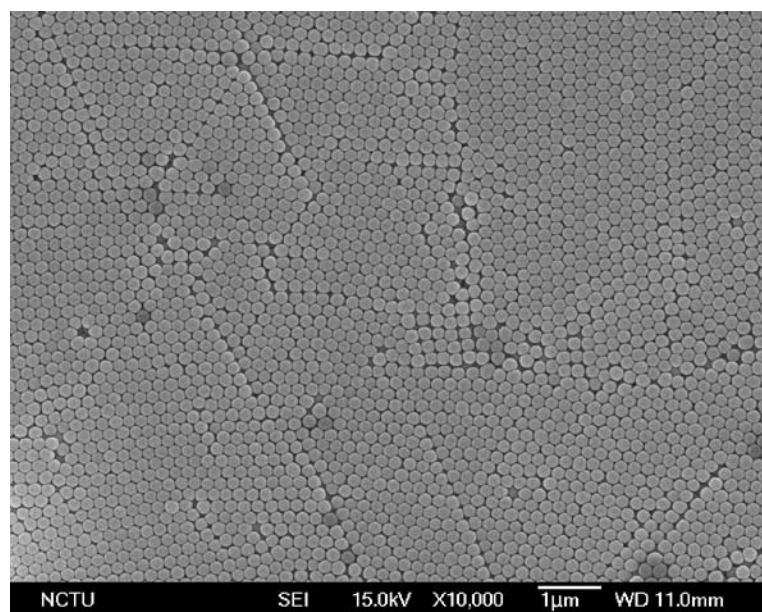


圖 4-1 利用 Sol-Gel 法合成之單一粒徑分布 SiO₂ 奈米球。

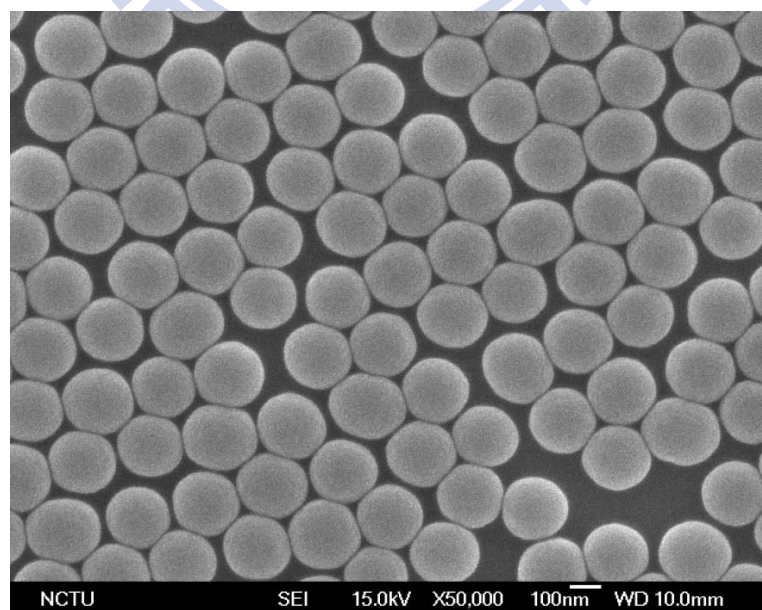


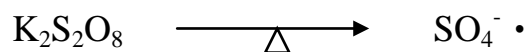
圖 4-2 大倍率下觀察 SiO₂ 奈米球。

4.1.1. 聚苯乙烯奈米球

本研究以無乳化聚合方式合成PS(Polystyrene)奈米級微球，傳統的乳化聚合系統是以苯乙烯(Styrene)為單體，過硫酸鉀(Potassium Persulfate; KPS)為起始劑，十二烷基硫酸鈉(Sodium Lauryl Sulfate)為乳化劑，並在水中加熱攪拌進行反應。傳統型乳化聚合反應的特點是合成反應很快但粒子大小不均一。而典型的無乳化聚合系統同樣以苯乙烯為單體，過硫酸鉀為起始劑，不同處在於不加乳化劑，並在水中加熱攪拌進行反應。由於無乳化聚合系統缺乏乳化劑的保護，所以其合成溶液系統的穩定性會比傳統型乳化聚合差。因此一般都會加入少量的親水性共單體，藉由引進適當的官能基至粒子表面以增加粒子的穩定性。又無乳化聚合系統的優點為粒子的粒徑分佈範圍較傳統的乳化聚合系統集中。

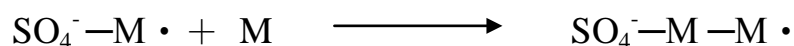
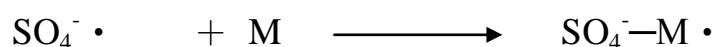
PS 粒子的無乳化聚合法的反應機制如下：

起始反應(Initiation):



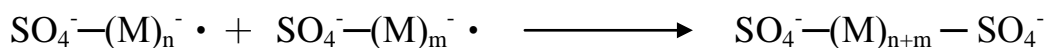
過硫酸鉀(KPS)遇熱便會造成 O—O 鍵的斷裂分解成硫酸根自由基。

連鎖反應(Propagation):



硫酸根自由基和單體苯乙烯反應，形成硫酸鹽化自由基並進行一系列的連鎖反應(Chain Propagation)。

終止反應(Termination):



若硫酸鹽化自由基碰撞到苯乙烯單體會進行 propagation 反應，但若硫酸鹽化自由基和苯乙烯鍊或硫酸根自由基碰撞則為終止反應。無乳化系統中藉由加入親水性共單體，可引進適當的官能基至粒子表面並增加乳液粒子的穩定性。此時的乙烯基苯磺酸鈉共單體提供了更多的硫酸根基團，在更多的負電荷狀況下將增加溶液中粒子的分散性並使溶液更穩定。且添加乙烯基苯磺酸鈉作為共單體可增加成核點(Nucleation Site)，在苯乙烯單體用量固定的狀態下會使 PS 奈米球的粒徑變小。為本實驗使用之 PS 球合成參數，可得直徑為 250 nm 之奈米球，其尺寸亦符合次波長結構所定義之週期。由圖 4-3 及圖 4-4 為不同倍率下 PS 奈米球的 SEM 觀測圖。

表 4-2 PS 球合成參數。

DI water (mL)	溫度 (°C)	NaHCO ₃ (g)	KPS (g)	乙烯基苯磺酸鈉 (mL)	Styrene (mL)	尺寸 (nm)
300	65	0.3	0.3	1.3	40	250

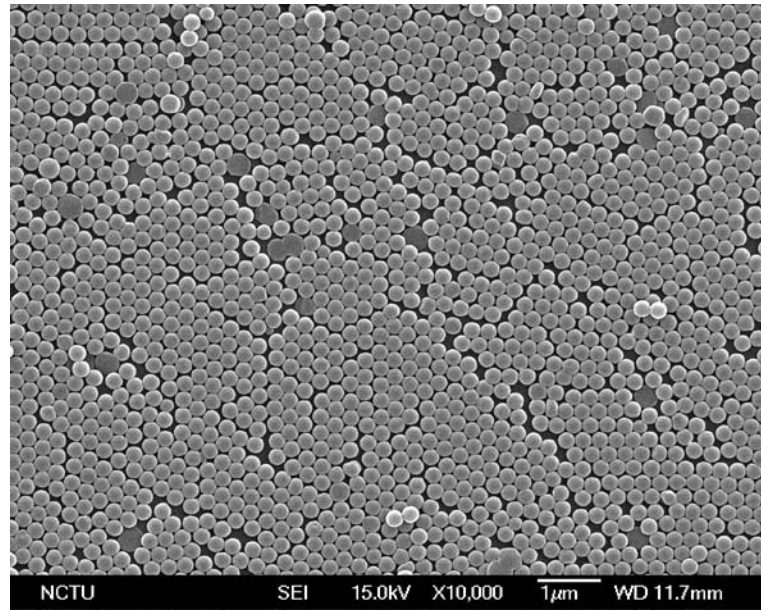


圖 4-3 以無乳化聚合方式合成 PS 奈米級微球。

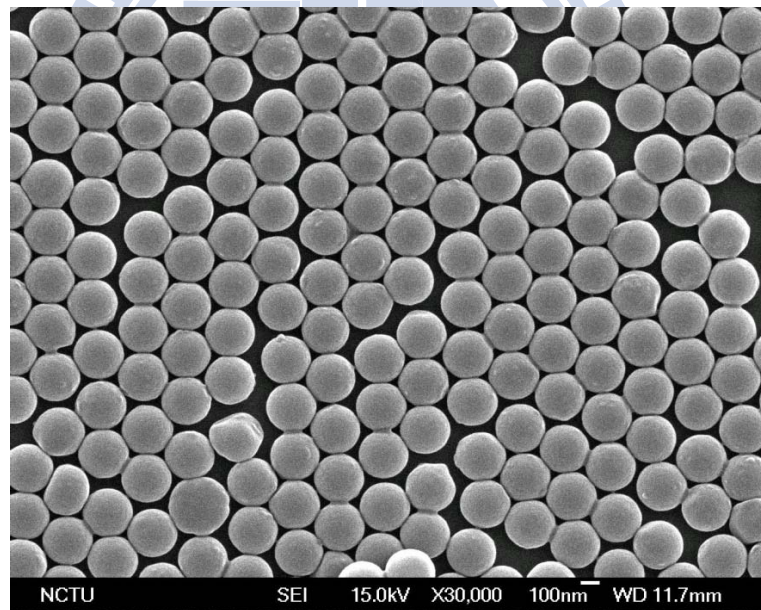


圖 4-4 大倍率下觀測奈米球之粒徑。

4.2 單層奈米球遮罩

本實驗利用旋轉塗佈法(spin coating)製備單層奈米球，以當作接下來蝕刻製程之遮罩。相較於透過微影製程製作光阻為蝕刻遮罩的繁複步驟，本實驗方法製程簡單、不用黃光製程且不需昂貴的儀器，僅需利用一台旋轉塗佈機。

傳統旋轉塗佈法是用來均勻分散光阻或是製備高分子薄膜，近年來也被廣泛應用在製作單層或多層奈米球的自組裝。其製程可分為三個階段，第一階段是將欲塗佈之溶液滴在基板上，如圖 4-5(a)，須注意滴的量要足夠佈滿整個基板，另外，溶液除了須分散均勻外，其與基板的潤濕能力要夠好，以確保薄膜的品質。第二階段是加速基板至所設定的轉速，如圖 4-5(b)，此階段一開始溶液因慣性作用力被基材帶著旋轉，當溶液形成一定厚度的薄膜之後，就不是因為慣性作用力，而是整體一起跟著基板旋轉，此時薄膜厚度已均勻。第三階段則是控制薄膜厚度的關鍵，如圖 4-5(c)，可利用溶液黏度、轉速的設計來達到我們想要的厚度，而此階段的最後伴隨著溶劑的揮發，如圖 4-5(d)，薄膜將越來越黏稠直到固化，揮發掉的溶劑會使薄膜稍微變薄但整體厚度影響不大。

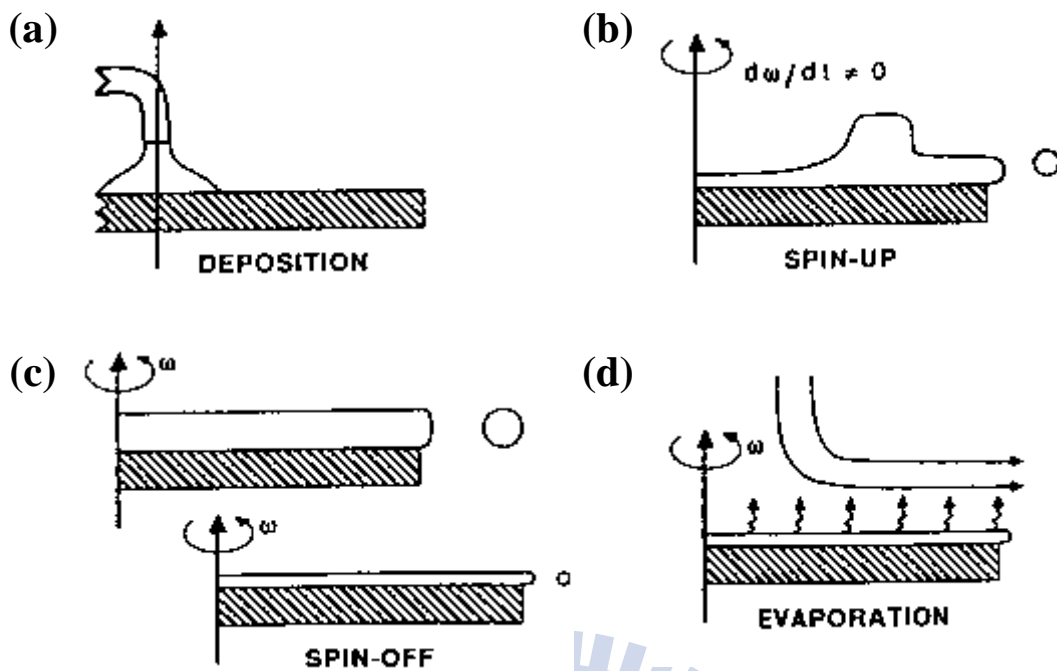


圖 4-5 旋轉塗佈法各階段之示意圖。

4.2.1. 二氧化矽奈米球

本節將介紹如何控制旋轉塗佈法的參數以製備整齊排列之單層二氧化矽奈米球。我們可以看到圖 4-6(a) 中，奈米球的分布雖為單層，但覆蓋率偏低，圖 4-6(b) 為將濃度提高後之後的分布情形，覆蓋率明顯增加，但仍然有些空隙，因此我們進一步降低兩階段的轉速，然而在降低轉速後，二氧化矽奈米球形成雙層的排列，如圖 4-6(c)，研判是轉速調幅過大，於是我們將第二階段轉速增加，希望可以使奈米球更加分散，我們也得到如圖 4-6(d) 之單層排列的二氧化矽奈米球，持續進一步微調轉速及濃度後，可得到整齊排列之單層二氧化矽奈米球，如圖 4-6(e) 所示，圖 4-6(f) 為其大倍率及截面圖，可進一步確認為單層排列之奈米球。

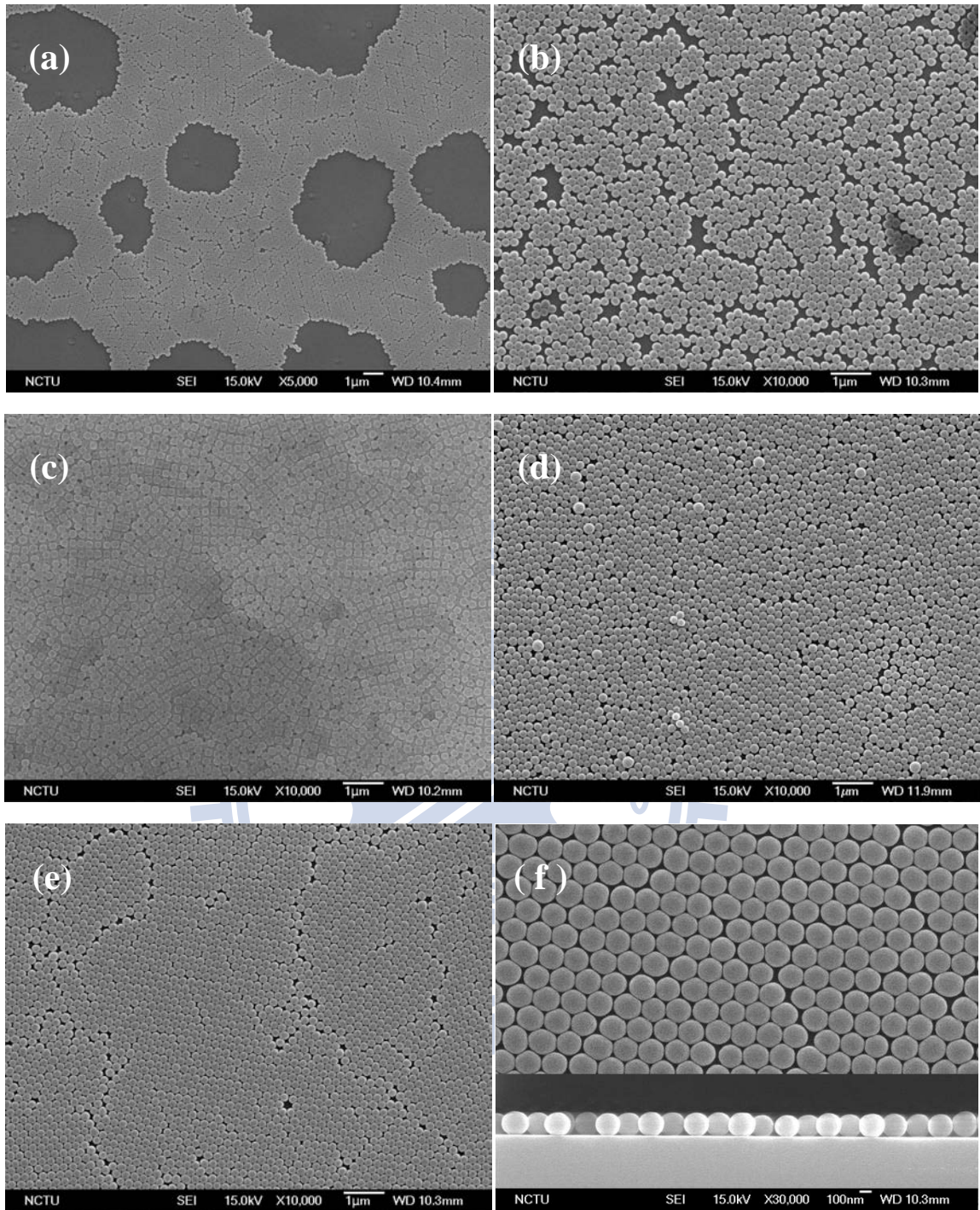


圖 4-6 改變旋轉塗佈參數之二氧化矽奈米球排列情形。

4.2.2. 聚苯乙烯奈米球

本節介紹製備整齊排列之單層 PS 球的旋轉塗佈參數控制，其整體概念與前一小節的二氧化矽奈米球大致類似，唯一的不同點在於 PS 球是分散在乙醇中，因此揮發性較好，在調整參數上第一階段轉速與時間的調控極為重要，轉速過低會使 PS 球難以分散造成兩層以上的現象，而時間過長則會因乙醇的揮發使得第二階段參數的控制失去作用。

圖 4-7(a)中的 PS 球呈現散亂且不滿一層的分布，因此我們降低第一階段的轉速及時間，希望提高覆蓋率，但從圖 4-7(b)可發現 PS 球的分布仍然鬆散，因此我們再次降低第一階段的轉速，得到如圖 4-7(c)兩層以上的排列，於是我們降低濃度，結果如圖 4-7(d)，大部分為單層排列，僅小區域有雙層堆積，接著只要微調轉速即可得到如圖 4-7(e)整齊排列之單層 PS 球分佈，圖 4-7(f)為其大倍率及截面 SEM 圖。

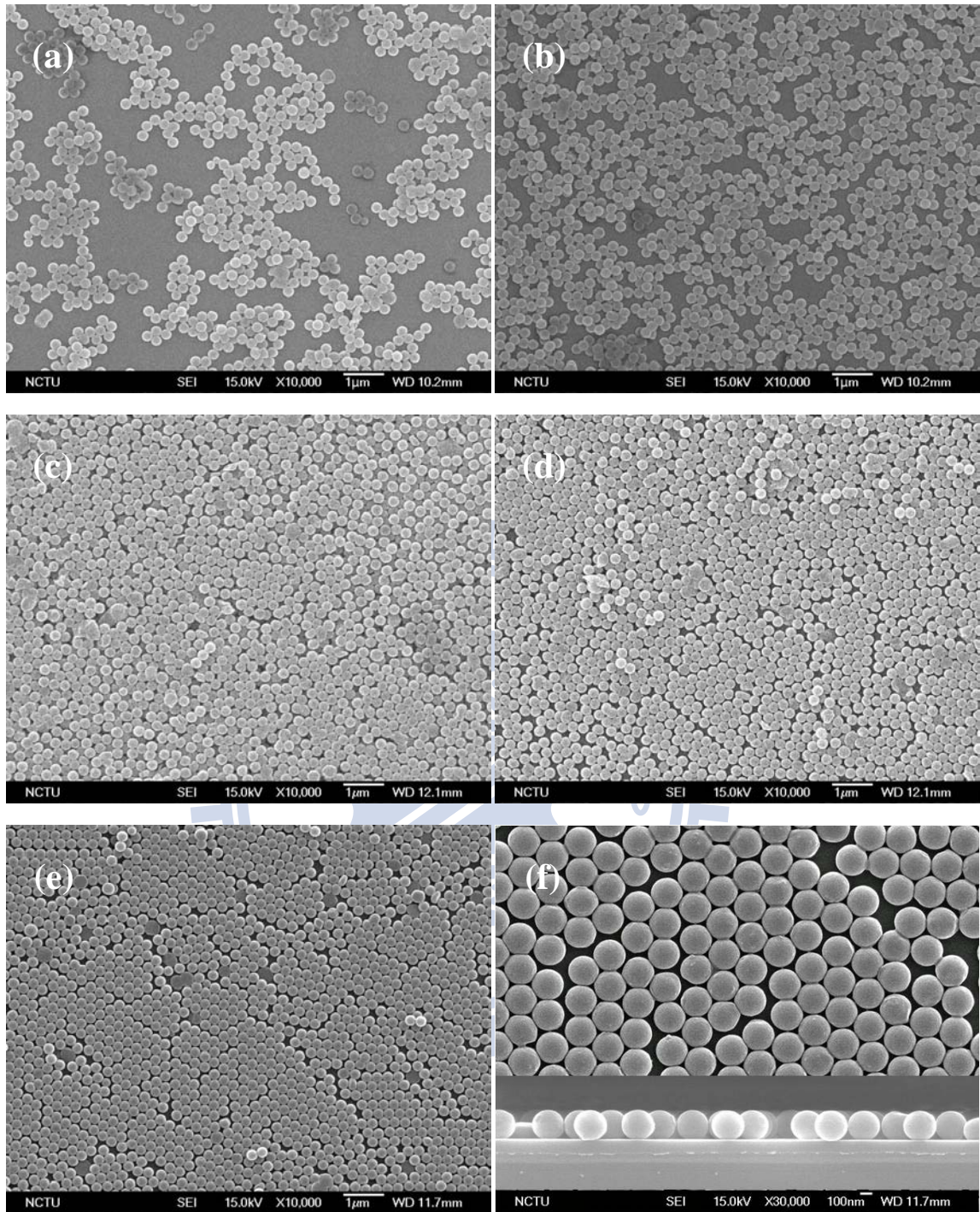


圖 4-7 改變旋轉塗佈參數之 PS 奈米球排列情形。

4.3 乾式蝕刻

得到單層的奈米球遮罩之後，即可進行下一步的乾式蝕刻，本實驗利用反應離子蝕刻機進行蝕刻。本節首先探討參數的影響，其次是改變蝕刻時間造成結構及反射率的變化，還有改變底層未被蝕刻之 SiN_x 厚度探討反射率的變化，最後改變不同製程得到不同結構。

在反射率的討論上，我們計算有效反射率來比較，相較於平均反射率只單純取平均值計算，有效反射率考慮太陽能光譜，如圖 4-8，更能反應出該波段光線實際上被吸收利用的情形，在太陽能電池的應用上更具參考價值。

平均反射率：

$$R_{av} = \frac{1}{\lambda_u - \lambda_l} \int_{\lambda_l}^{\lambda_u} R(\lambda) d\lambda$$

有效反射率：

$$R_{eff} = \frac{\int_{\lambda_l}^{\lambda_u} \frac{R(\lambda)SI(\lambda)}{E(\lambda)} d\lambda}{\int_{\lambda_l}^{\lambda_u} \frac{SI(\lambda)}{E(\lambda)} d\lambda}$$

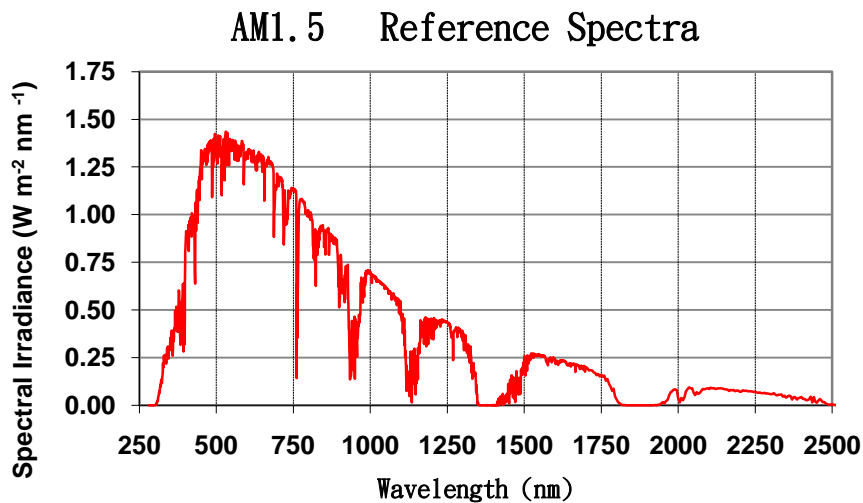


圖 4-8 太陽輻射光譜圖。

4.3.1. RIE 參數選擇

RIE 的蝕刻機制大致上可分為兩種：物理性離子轟擊及化學性腐蝕反應，離子受到偏壓作用而加速，離子轟擊的方向平行外加偏壓方向，轟擊的能量強弱和離子的質量、外加偏壓的大小成正比，單純的物理蝕刻通常有低選擇比和異向性蝕刻的特徵。選用較重的蝕刻氣體或是加大 Bias power 都會有增加物理蝕刻的效果。而化學性的腐蝕反應主要來自電漿中的多種高能量態的蝕刻氣體自由基。當蝕刻氣體在電漿中被分解成自由基或離子，離子會受電場作用而加速，而電中性的自由基不受電場作用，並且在腔體中任意碰撞擴散，然後當這些高活性的自由基擴散到試片表面就會和試片反應，並形成揮發性的氣體而離開試片表面。因此化學性的腐蝕反應通常是沿著所有的表面蝕刻，造成等向性的蝕刻，而化學性的蝕刻速率則和反應物的種類有關，並且和自由基的濃度與活性成正比。因此，為了達成有效的化學性蝕刻，我們必須使用適當的蝕刻氣體，才能形成揮發性的蝕刻產物。實驗中我們使用 CF_4 來蝕刻 SiN_x ，蝕刻時的壓力維持在 30 mtorr，並加入少量的 O_2 來和 CF_4 中的碳反應，有助於 F 自由基的產生並提高 F 自由基濃度。圖 4-9 為使用表 4-3 中 set 1 的參數進行不同時間的蝕刻，可以發現蝕刻時間 60~150 秒皆無明顯蝕刻情形。因此在表 4-3 的 set 2 中我們提高功率及增加 CF_4 之比例，圖 4-10 為 set 2 不同時間的蝕刻結果，可以看出蝕刻效果非常明顯，因此我們後續的製程皆採用 set 2 的參數。

表 4-3 RIE 參數。

set	Pressure (mTorr)	RF power (W)	CF ₄ (sccm)	O ₂ (sccm)	Time (sec)
1	30	75	20	10	60~150
2	30	100	50	10	60~240

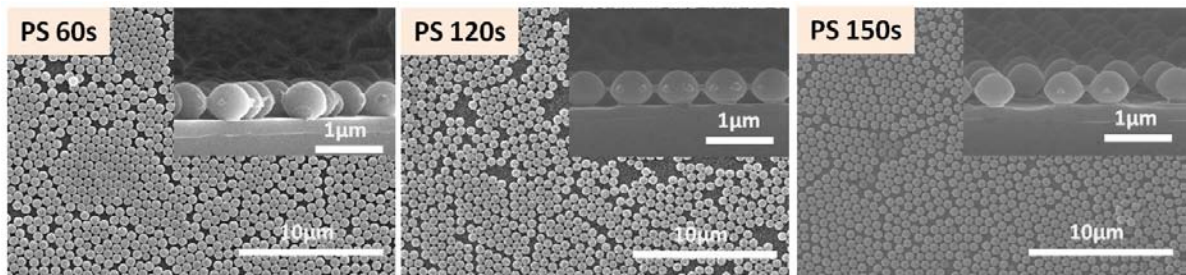


圖 4-9 以 PS 球遮罩，用 set 1 蝕刻參數改變不同時間的蝕刻情形。

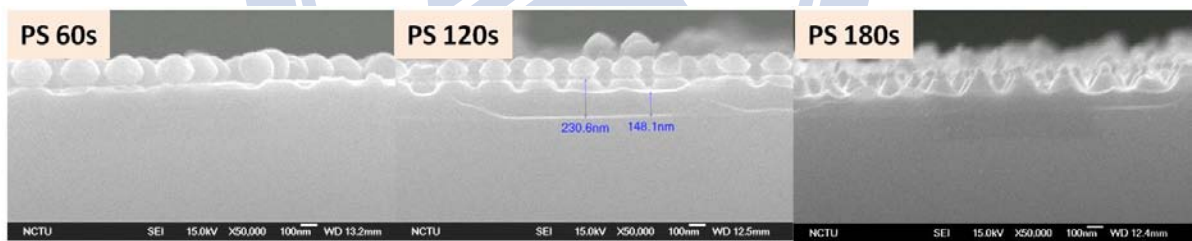


圖 4-10 以 PS 球遮罩，用 set 2 蝕刻參數改變不同時間的蝕刻情形。

4.3.2. 改變蝕刻時間

選定蝕刻參數之後，我們對厚度約 215 nm 的 SiN_x 進行蝕刻，首先改變蝕刻時間從 120 秒到 240 秒，欲得到不同結構深度。圖 4-11 是用 SiO_2 奈米球為遮罩所蝕刻出來的結果形貌圖，(a)、(b)蝕刻時間為 120 秒，所蝕刻出來的結構高度約為 60 nm；(c)、(d)蝕刻時間為 180 秒，結構高度約為 125 nm；(e)、(f)蝕刻時間為 240 秒，結構高度約為 165 nm。我們可以發現蝕刻速率的變化於 0~120 秒時約 0.5 nm/s、120~180 秒之間約 1 nm/s、180~240 秒時蝕刻速率約為 0.66 nm，其原因為一開始奈米遮罩的球與球緊密排列，因此活性離子與試片反應後產生的氣體不易排出，因此主要是以物理性的蝕刻為主，而隨著奈米球遮罩因為被蝕刻尺寸縮小，如圖 4-11 (b)(d)(f)，使反應氣體的流通變好，此時物理及化學蝕刻同時達到最佳效果，因此蝕刻速率變快，隨後由於結構深度增加，使得反應後氣體的排出又變困難，造成蝕刻速率下降。

圖 4-12 則為利用 PS 球為遮罩所蝕刻出來的結果，我們可以發現形貌跟圖 4-11 以 SiO_2 奈米球為遮罩的差異非常大，隨著蝕刻時間的增加，可以得到尖錐狀的結構，這是由於 PS 球遮罩隨著蝕刻時間拉長而快速減小，我們知道 PS 球為高分子材料，相較於陶瓷材料的 SiO_2 ，其硬度較低，不耐於物理蝕刻的離子轟擊，因此對於 RIE 的蝕刻選擇比較 SiO_2 還高。

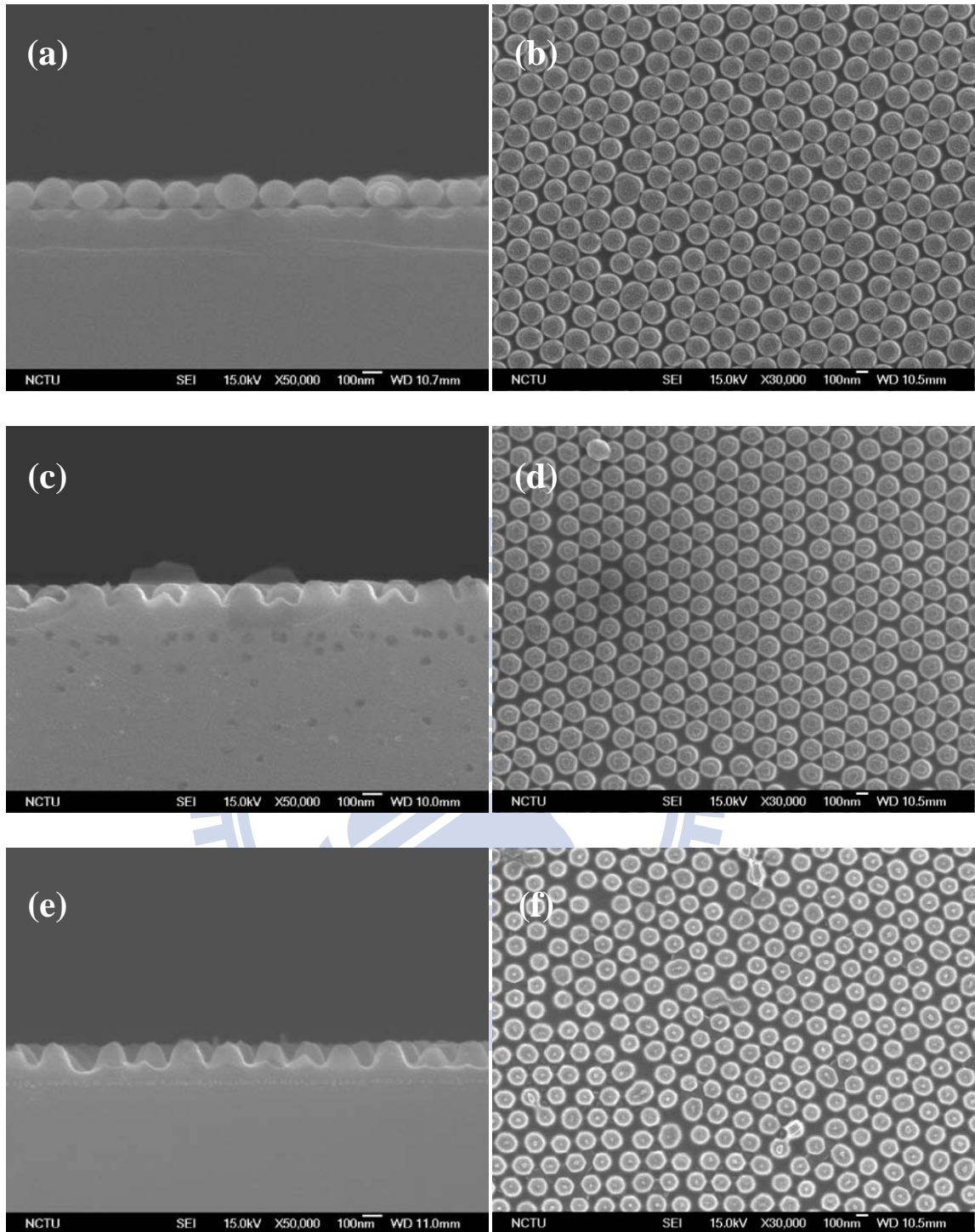


圖 4-11 以 SiO₂ 奈米球為遮罩，(a)(c)(e)分別為蝕刻時間 120 s、180 s、240 s 之側視圖，(b)(d)(f)分別為其俯視圖。

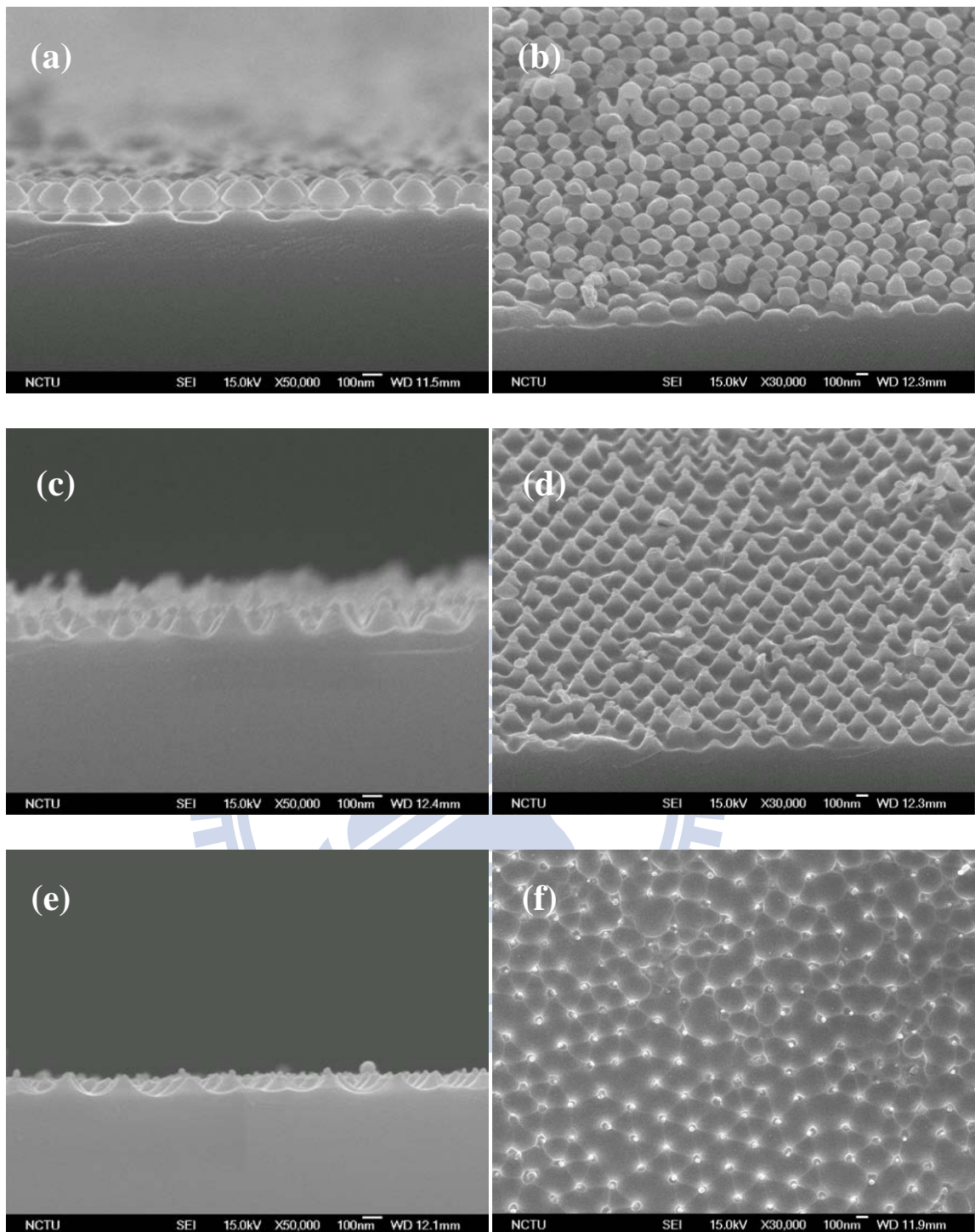


圖 4-12 以 PS 球為遮罩，(a)(c)(e)分別為蝕刻時間 120 s、180 s、240 s 之側視圖，(b)(d)(f)分別為其斜視圖或俯視圖。

我們也把圖 4-11 及圖 4-12 的結構進行反射率光譜的量測，其有效反射率計算結果如表 4-4 所示，大致上來說隨著蝕刻時間、結構高度的增加，反射率也明顯降低，而以 PS 球維遮罩所得到的尖錐狀的結構抗反射效果也優於利用為 SiO₂ 遮罩所得到的拋物面結構。然而當蝕刻時間到達 240 秒後，由於 PS 球遮罩已經被離子轟擊而幾乎消失，因此對結構無保護效果，使得結構高度開始下降，且底部趨於平坦，再加長蝕刻時間對反射率的影響已不大。

表 4-4 有效反射率隨蝕刻時間之變化。

mask	120 s	150 s	180 s	200 s	240 s
SiO ₂	20.31%	18.87%	15.74%	8.09%	6.08%
PS	19.47%	18.16%	10.40%	7.42%	7.26%

4.3.3. 改變 SiN_x 厚度

在前一節我們固定 SiN_x 的厚度，改變蝕刻的時間，來探討反射率變化。而本節則是進一步改變 SiN_x 的厚度，探討底部未蝕刻完的 SiN_x 厚度對反射率的影響。而由於 PS 球奈米遮罩不利於長時間蝕刻，因此本小節主要探討以 SiO₂ 奈米球為遮罩所蝕刻出來的結構。我們選擇 SiN_x 的厚度為 178 nm、215 nm 及 255 nm，215 nm 的形貌及有效反射率可參考前一節的圖 4-11 及表 4-4。

圖 4-13 及圖 4-14 分別為 SiN_x 總厚度 178 nm 及 255 nm 其不同蝕刻時間的結構 SEM 圖。由於蝕刻時間與奈米球遮罩皆相同，因此在相同蝕刻時間下結構高度也相同。對於厚度 178 nm 的 SiN_x 來說，當蝕刻時間到達 240 秒時，結構深度約在 165 nm，由圖 4-13(c) 可發現部分結構產生底切的現象，使得底部 Si 基材外露，這也是造成反射率大幅上升的原因(見表 4-5)。而當增加 SiN_x 總厚度到 255 nm，所得到的有效反射率較原先總厚度為 215 nm 的低，如表 4-6，在蝕刻時間 240 秒時，有最低有效反射率 5.45%。圖 4-15 為 SiN_x 總厚度為 255 nm 時，不同蝕刻時間之反射光譜，可以發現隨著蝕刻時間增加，可以有效降低波長 300~1000 nm 之反射率，尤其在蝕刻時間為 240 秒，可降低全波段之反射率，且在太陽輻射最強的範圍(400~600 nm)，都有很好的抗反射效果。

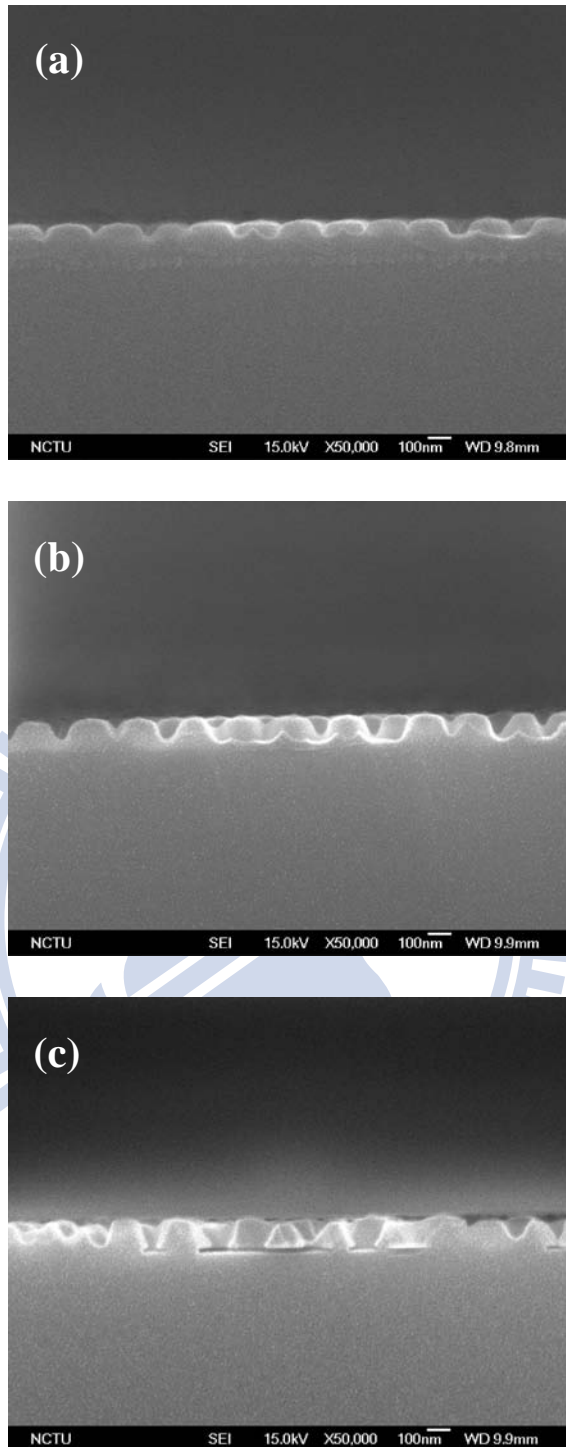


圖 4-13 以 SiO_2 奈米球為遮罩， SiN_x 總厚度為 178 nm，蝕刻時間為 (a)120 s (b)180 s (c)240 s 之側視圖。

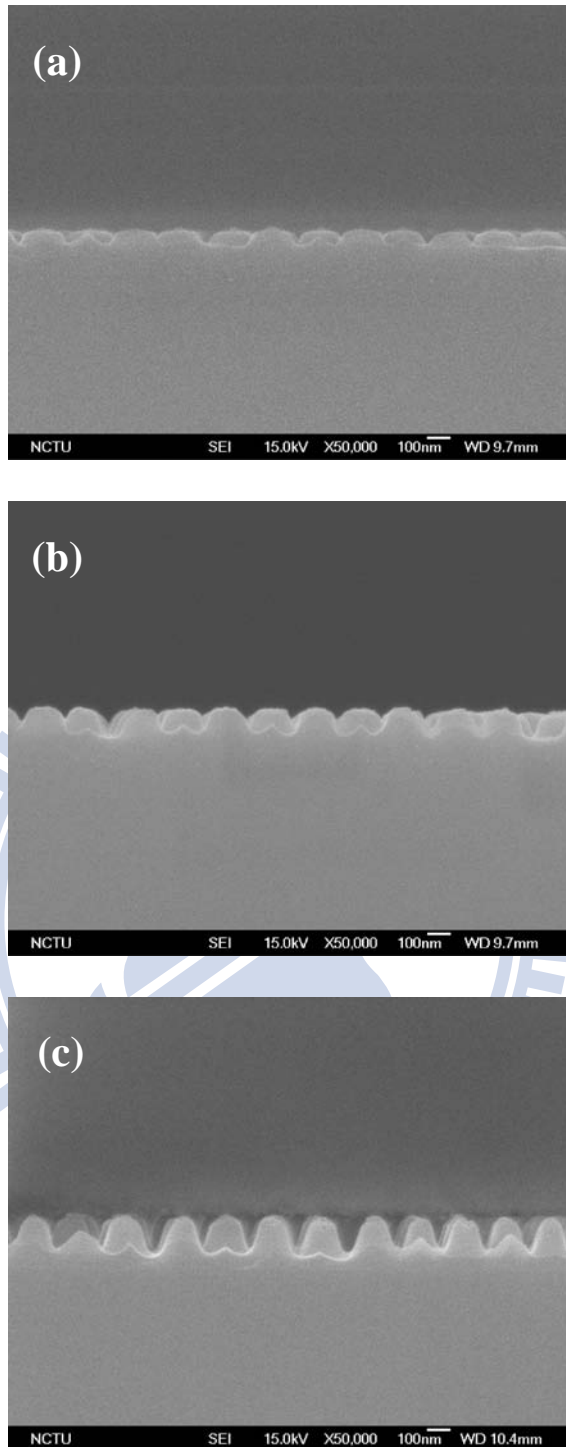


圖 4-14 以 SiO₂ 奈米球為遮罩，SiN_x 總厚度為 255 nm，蝕刻時間為 (a)120 s (b)180 s (c)240 s 之側視圖。

表 4-5 固定 SiN_x 總厚度為 178 nm 之有效反射率。

蝕刻時間 (s)	結構高度 (nm)	下層 SiN _x 厚度 (nm)	有效反射率 (%)
120	65	113	18.18
180	125	53	7.42
240	165	13	12.58

表 4-6 固定 SiN_x 總厚度為 255 nm 之有效反射率。

蝕刻時間 (s)	結構高度 (nm)	下層 SiN _x 厚度 (nm)	有效反射率 (%)
120	65	190	19.26
180	125	130	14.90
240	165	90	5.45

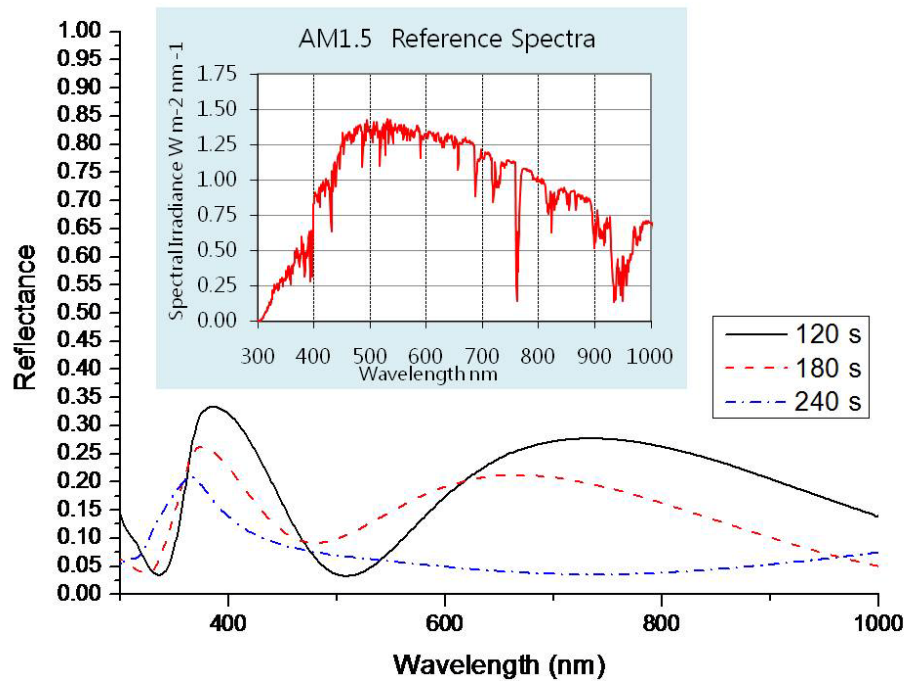
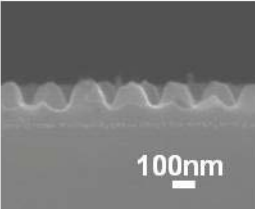
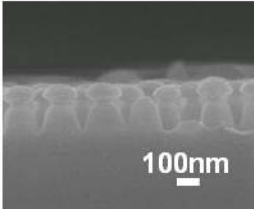
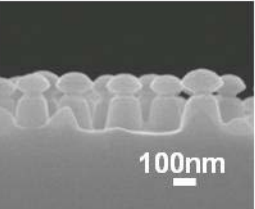
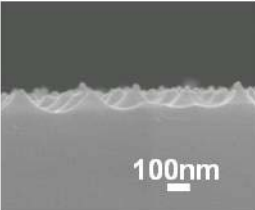
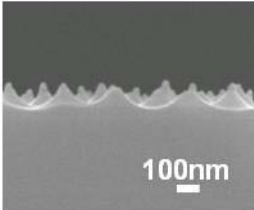
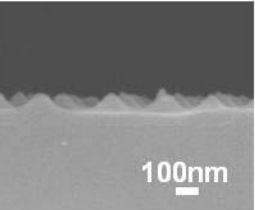


圖 4-15 SiN_x 總厚度為 255 nm 下，不同蝕刻時間之反射光譜。

4.3.4. 不同蝕刻製程

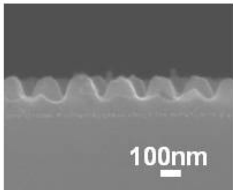
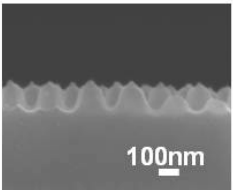
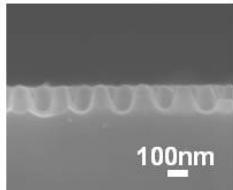
除了單純使用 CF_4/O_2 進行蝕刻，我們也參考文獻 Hsu et al.，使用兩階段蝕刻以製備不同的結構形貌。首先我們在以 CF_4/O_2 蝕刻 240 秒後，改由 Ar 進行蝕刻，即利用較強的物理蝕刻對試片進行轟擊，表 4-7 為蝕刻參數與相對應之結構形貌，我們可以發現以 SiO_2 奈米球為遮罩的在經過 120 秒的 Ar 蝕刻後，結構高度增加，且偏向柱狀，而非原來的拋物面。然而對以 PS 球為遮罩的蝕刻，不但沒有增加結構高度，反而蝕刻越久表面越平坦，研判是因為 PS 球已被蝕刻完全，無法保護底下結構所造成。

表 4-7 兩階段蝕刻($\text{CF}_4/\text{O}_2 \rightarrow \text{Ar}$)參數與對應之結構形貌。

Time (s)	240	240+60	240+120
SiO_2 _SWS			
PS_SWS			

另外，我們也嘗試在以 SiO_2 奈米球為遮罩的蝕刻，製作錐狀結構。參考 PS 球遮罩的結果，當遮罩被蝕刻而無法保護底下材料，結構對於抵抗蝕刻的能力變弱，因此在頂端及底端會有蝕刻速率的差異。於是我們先以 CF_4/O_2 進行初步蝕刻之後，將具有保護功能的奈米球移除，再次進行 CF_4/O_2 的蝕刻，從表 4-8 可以看到在經過移除遮罩後繼續蝕刻 30 秒的結構，頂端出現尖錐狀，但加長第二次蝕刻時間至 60 秒後，尖錐狀消失，且頂部及底部結構皆趨近圓滑，研判是由於遮罩消失後，失去異向性蝕刻的作用，而偏向以等向性的蝕刻為主。

表 4-8 移除奈米球遮罩後繼續進行蝕刻，其蝕刻時間與對應之形貌。

Time (s)	240	240 + re + 30	240 + re + 60
SiO_2 _SWS			

4.4 濕式蝕刻

除乾式蝕刻之外，我們也嘗試使用濕式蝕刻欲得到週期性奈米結構，由於我們使用的材料為非結晶性 SiN_x ，因此在進行溼式蝕刻時，為等向性蝕刻，為了克服這個問題，我們在 SiN_x 上製作蝕刻遮罩，期望能蝕刻出特定的結構，以下嘗試利用奈米球做為蝕刻遮罩之外，我們也嘗試利用黃光製程在 SiN_x 上以特殊光罩曝光顯影，得到週期性結構的光阻以當作濕式蝕刻之遮罩。在一般製程上，氟離子常被用來蝕刻 SiN_x ，因此我們在蝕刻液上選擇含氟離子的 BOE (Buffered Oxide Etchant) 以及 DHF (dilute HF)。

4.4.1. 以奈米球做為蝕刻遮罩

由於氟離子也會對 SiO_2 進行腐蝕，因此我們選用 PS 球來當作濕式蝕刻的遮罩。為了增進奈米球與基材之間的附著力，我們對 PS 球進行燒結處理，燒結溫度為 PS 的玻璃轉換溫度 95°C ，燒結時間為一小時。從圖 4-16(a) 可看到球與球之間有黏著，而圖 4-16(b) 為熱處理過後的截面圖，圖 4-16(c) 則為放大倍率的截面圖，可看出 PS 球與基板也有一定程度的黏著。

然而，在進行濕式蝕刻時，由於表面張力以及蝕刻作用，PS 球一接觸 BOE 溶液即與基板分離，無法做為遮罩提供基材保護，圖 4-16(d) 為進行濕式蝕刻後的截面圖，其表面相當平坦。

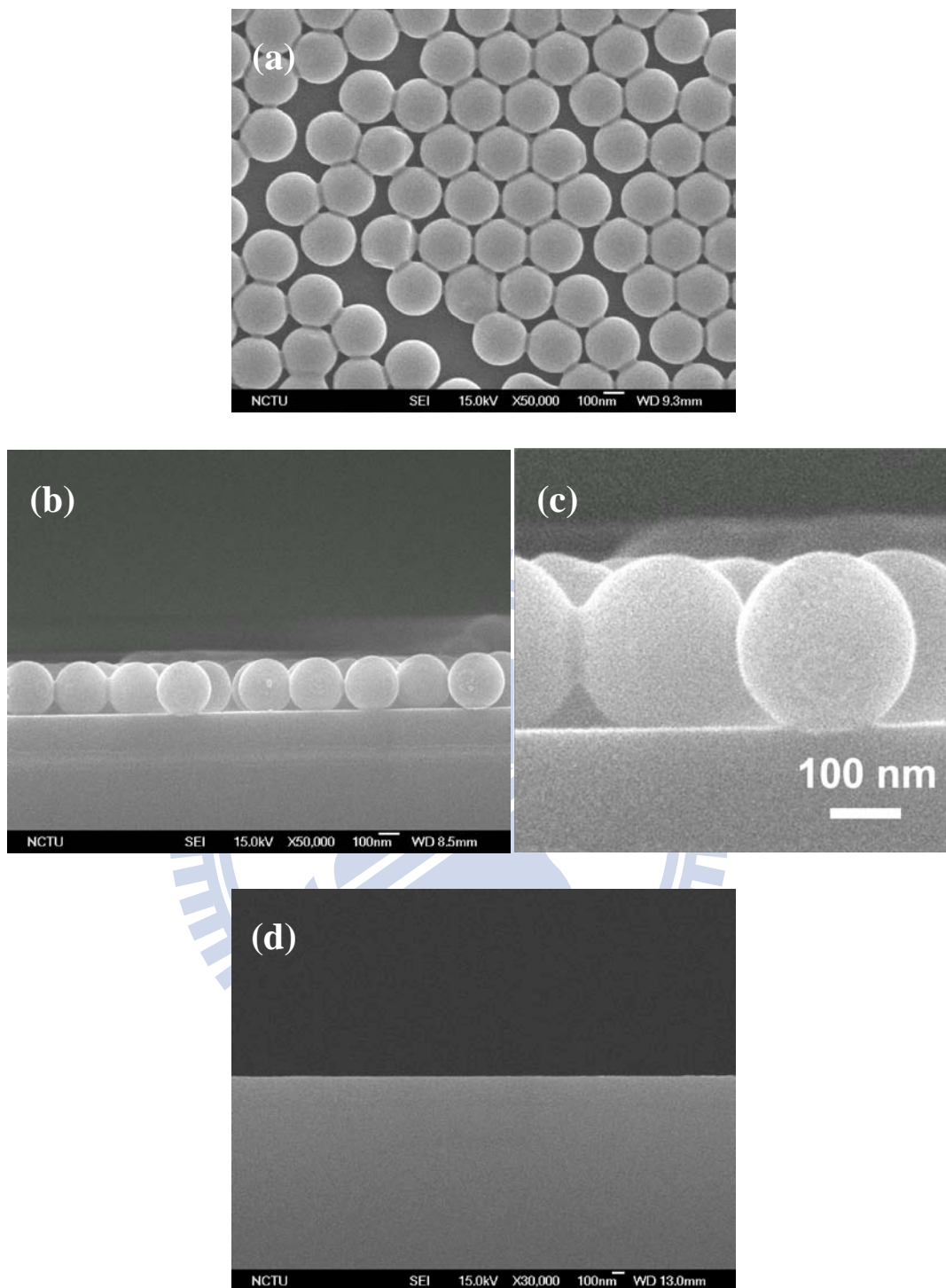


圖 4-16 (a)熱處理後 PS 球遮罩的俯視圖 (b)熱處理後 PS 球遮罩的截面圖
(c)大倍率下的截面圖 (d)進行濕式蝕刻後之截面圖。

4.4.2. 以光阻做為蝕刻遮罩

除了利用 PS 球做為蝕刻的遮罩外，我們也使用特殊光罩在 SiN_x 上曝光顯影，得到具週期性的光阻結構，如圖 4-17，其開口直徑約為 $1.5\mu\text{m}$ 。然而進行濕式蝕刻時，由於光阻的疏水性，因此當浸泡在 BOE 水溶液中，表面張力的影響下，使得光阻整層剝落，不利於濕式蝕刻的進行。

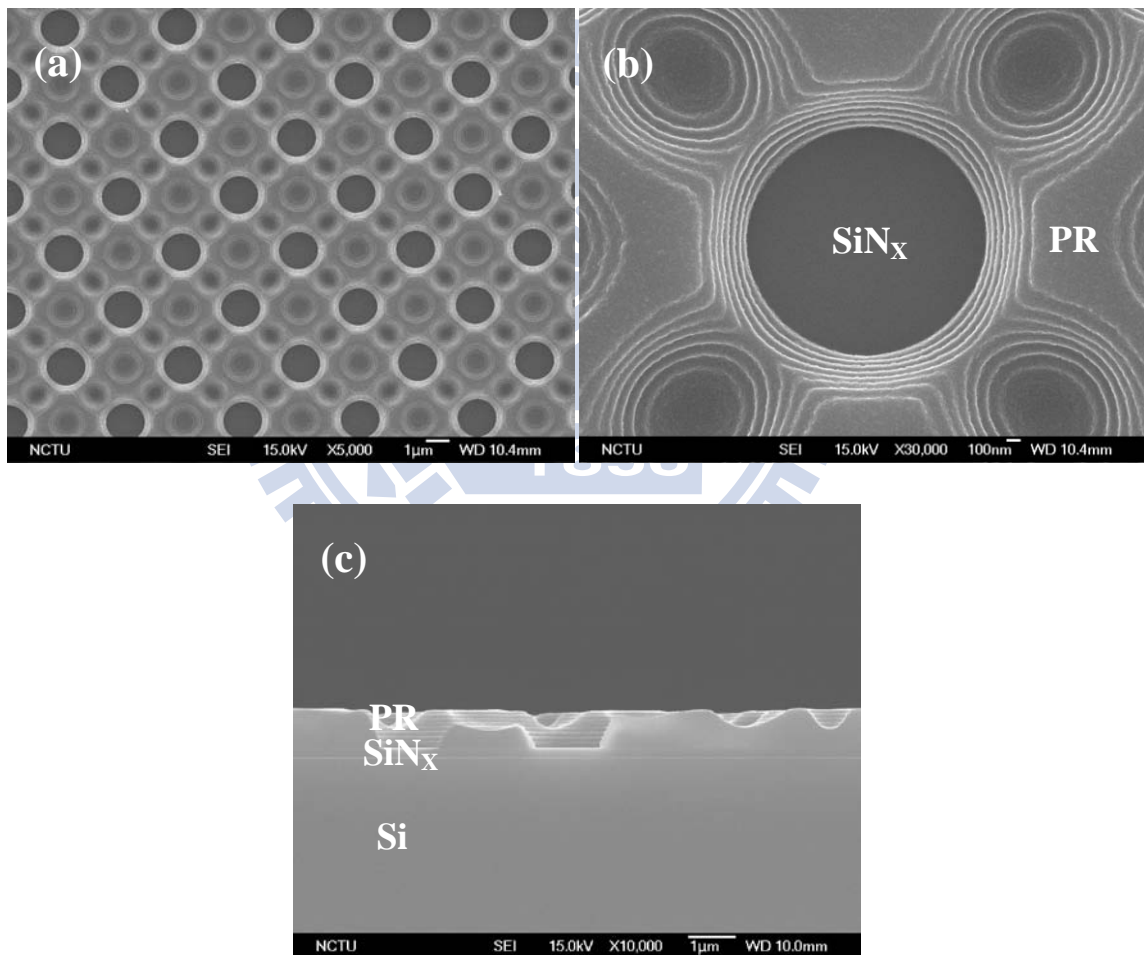


圖 4-17 以特殊光罩曝光後，具週期性結構之光阻(a)小倍率俯視圖
(b)大倍率俯視圖 (c)截面圖。

第五章 結論

在本研究中，我們利用旋轉塗佈法，製作出整齊排列單層自組裝之 SiO_2 及 PS 奈米球於 SiN_x 表面，並以此為遮罩進行乾式及濕式蝕刻。藉由調整旋轉塗佈時快轉與慢轉的轉速與時間及溶液的濃度，可得到緊密堆積的單層自組裝奈米球，以進行後續蝕刻製程。在乾式蝕刻方面，我們選用活性離子蝕刻技術，搭配奈米球遮罩，可以得到次波長結構。實驗中我們除了改變蝕刻時間外，也改變不同厚度 SiN_x 並探討其與反射率之影響，其中最佳的次波長抗反射結構為利用 SiO_2 奈米球為遮罩進行蝕刻，其結構高度 165 nm、底部 SiN_x 厚度 90 nm，並使得波長 300~1000 nm 的有效反射率下降到 5.45%，達到寬頻抗反射的效果，較一般 Si_3N_4 單層抗反射鍍膜及 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MgF}_2$ 雙層抗反射鍍膜佳。在濕式蝕刻方面，由於奈米球與 SiN_x 表面附著力不佳，因此在蝕刻時受表面張力等因素影響，易與試片分離，造成蝕刻效果不彰。

第六章 參考文獻

- [1] Chapin DM, Fuller CS, Pearson GL. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*. 1954; 25(5):676-7.
- [2] Zhao J, Wang A, Green MA. High-efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001; 65(1-4):429-35.
- [3] Zhao JH, Wang AH, AbbaspourSani E, Yun F, Green MA, King DL, et al. 22.3% efficient silicon solar cell module. *Conference Record of the Twenty Fifth Ieee Photovoltaic Specialists Conference* 1996:1203-6.
- [4] Miles RW. Photovoltaic solar cells: Choice of materials and production methods. *Vacuum*. 2006; 80(10):1090-7.
- [5] Hecht E. *Optics*. 4th ed. San Francisco: Addison Wesley 2002.
- [6] Xi JQ, Schubert MF, Kim JK, Schubert EF, Chen MF, Lin SY, et al. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nature Photonics*. 2007; 1(3):176-9.
- [7] Kikuta H, Yoshida H, Iwata K. Ability and limitation of effective-medium-theory for subwavelength gratings. *Opt Rev*. 1995; 2(2):92-9.
- [8] Chhajed S, Schubert MF, Kim JK, Schubert EF. Nanostructured multilayer graded-index antireflection coating for Si solar cells with broadband and omnidirectional characteristics. *Applied Physics Letters*. 2008; 93(25):251108-3.
- [9] Song YM, Bae SY, Yu JS, Lee YT. Closely packed and aspect-ratio-controlled antireflection subwavelength gratings on GaAs using a lenslike shape transfer. *Opt Lett*. 2009; 34(11):1702-4.
- [10] Lalanne P, Morris GM. Antireflection behavior of silicon subwavelength periodic structures for visible light. *Nanotechnology*. 1997; 8(2):53-6.
- [11] Yu ZN, Gao H, Wu W, Ge HX, Chou SY. Fabrication of large area subwavelength antireflection structures on Si using trilayer resist nanoimprint lithography and liftoff. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2003; 21(6):2874-7

- [12] Sahoo KC, Lin MK, Chang EY, Lu YY, Chen CC, Huang JH, et al. Fabrication of Antireflective Sub-Wavelength Structures on Silicon Nitride Using Nano Cluster Mask for Solar Cell Application. *Nanoscale Research Letters*. 2009; 4(7):680-3.
- [13] Bernhard CG et al. Structural and functional adaptation in a visual system. *Endeavour* 1967; (25) 79-84.
- [14] Brundrett DL, Glytsis EN, Gaylord TK. Homogeneous layer models for high-spatial-frequency dielectric surface-relief gratings- conical diffraction and antireflection designs. *Applied Optics*. 1994; 33(13):2695-706.
- [15] Grann EB, Moharam MG, Pommet DA. Artificial uniaxial and biaxial dielectrics with use of two-dimensional subwavelength binary gratings. *J Opt Soc Am A*. 1994; 11(10):2695-703.
- [16] Wilson SJ, Hutley MC. The optical-properties of moth eye antireflection surfaces. *Optica Acta*. 1982; 29(7):993-1009.
- [17] Cheng WC, Wang LA. Phase masks working in 157 nm wavelength fabricated by immersion interference photolithography. *Journal of Vacuum Science Technology B*. 2003; 21(6):3078-81.
- [18] Hsu CH, Lo HC, Chen CF, Wu CT, Hwang JS, Das D, et al. Generally applicable self-masked dry etching technique for nanotip array fabrication. *Nano Letters*. 2004; 4(3):471-5.
- [19] Huang YF, Chattopadhyay S, Jen YJ, Peng CY, Liu TA, Hsu YK, et al. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures. *Nature Nanotechnology*. 2007; 2(12):770-4.
- [20] Sai H, Fujii H, Arafune K, Ohshita Y, Yamaguchi M, Kanamori Y, et al. Antireflective subwavelength structures on crystalline Si fabricated using directly formed anodic porous alumina masks. *Applied Physics Letters*. 2006; 88(20).
- [21] Hsu CM, Connor ST, Tang MX, Cui Y. Wafer-scale silicon nanopillars and nanocones by Langmuir-Blodgett assembly and etching. *Applied Physics Letters*. 2008; 93(13).
- [22] Zhu J, Yu ZF, Burkhard GF, Hsu CM, Connor ST, Xu YQ, et al. Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays. *Nano Letters*. 2009; 9(1):279-82.

- [23] Chen HL, Chuang SY, Lin CH, Lin YH. Using colloidal lithography to fabricate and optimize sub-wavelength pyramidal and honeycomb structures in solar cells. *Optics Express*. 2007; 15(22):14793-803.
- [24] Hadobas K, Kirsch S, Carl A, Acet M, Wassermann EF. Reflection properties of nanostructure-arrayed silicon surfaces. *Nanotechnology*. 2000; 11(3):161-4.
- [25] Sahoo KC, Li YM, Chang EY. Numerical calculation of the reflectance of sub-wavelength structures on silicon nitride for solar cell application. *Computer Physics Communications*. 2009; 180(10):1721-9.

