

比較高、低脈衝重複率之 Q 開關雷射在刻劃太陽能電池鉬導電薄膜之效能

李鍾嵐¹ 許勝宏² 李大青³ 鄭凱文¹ 蒲念文^{4*} 劉益銘⁴ 葛明德⁴

¹國防大學理工學院國防科學研究所

²國防大學理工學院應用物理所

³中山科學研究院材料暨光電研究所

⁴國防大學理工學院應化及材料系

摘 要

本實驗使用二種性質迥異的 Q 開關脈衝雷射進行薄膜太陽能電池中鉬(Mo)導電層的刻劃：一是高脈衝重複率、低脈衝能量的 Nd:YVO₄ 雷射；另一為低脈衝重複率、高脈衝能量的 Nd:YAG 雷射。實驗所控制的參數有雷射的能量密度、平台移動速度以及離焦距離，同時針對分別鍍在矽及玻璃基板上之鉬薄膜刻劃結果進行比較。我們也使用了光學顯微鏡及電子顯微鏡來研究刻劃出之形貌，並且定量上分析試片刻劃後的電阻值以及隆起高度，同時針對二種雷射的整體刻劃表現加以評估比較。

關鍵詞：雷射刻劃，太陽能電池，薄膜

Performance Comparison of High and Low Repetition-Rate Q-Switched Lasers for Scribing Mo Contact Films in Solar Cells

C.L. Li¹, S.H. Hsu², T.C. Li³, K.W. Cheng¹, N.W. Pu^{4*}, Y.M. Liu⁴, and M.D. Ger⁴

¹ Graduate School of National Defense Science, Chung-Cheng Institute of Technology, Nat'l Defense University

² Dept. of Applied Physics, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

³ Materials and Electro-Optics Research Division, Chung Shan Institute of Science and Technology

⁴ Dept. of Applied Chemistry & Materials Engineering, Chung Cheng Inst. of Tech., Nat'l Defense University

ABSTRACT

This study used two distinct types of Q-switched pulsed laser systems for scribing Mo back contact layer in thin film solar cells: a high-repetition-rate, low-pulse-energy Nd:YVO₄ laser, and a low-repetition-rate, high-pulse-energy Nd:YAG laser. The controlling parameters in this research are laser energy density, velocity of motion stage, and defocusing distance. In addition, two kinds of substrates were used: silicon and glass, and the scribing results were compared. The patterns of scribes were studied using optical microscopes and scanning electron microscopes, and the electrical resistance and ridge height were quantitatively studied after scribing. Finally, the overall scribing performances of the two lasers were evaluated and compared.

Keywords: laser scribing, solar cells, thin films

文稿收件日期 96.10.24; 文稿修正後接受日期 99.2.2; *通訊作者

Manuscript received October 24, 2007; revised February 2, 2010; * Corresponding author

一、前言

由於溫室氣體對於全球氣候變遷的影響日益嚴重，聯合國氣候變化綱要公約 (United Nations Framework Convention on Climate Change, FCCC) 在 1992 年提出：必須將溫室氣體濃度控制在一定程度，以避免對氣候系統的危害，而為了達成這個目的，無碳能源 (Carbon-Free Primary Power) 在 2050 年預計需要達到 10-30 terawatt (TW)[1]。目前世界各國都在努力研發提高無碳能源的產量，其中太陽能則是目前炙手可熱的項目之一。

太陽能發電的主要機制是來自於光伏特效應 (Photovoltaic Effect)，將光能轉換為電能，光伏特效應主要作用部份是在太陽能電池的吸收層。吸收層本身為一個 p-n 二極體的結構。光伏特效應一般而言是指光子入射到 p-n 二極體，p-n 二極體的二端產生可輸出功率的電壓伏特值，也就是光電壓。其過程為光子入射到二極體內產生電子-電洞對，電子和電洞因二極體的 p-n 接面 (p-n Junction) 形成的內建電場作用而分離，電子和電洞往相反的方向各自傳輸至二端電極輸出[2]。

太陽能電池在製作的時候，會在各層之間刻劃出溝槽，目的在形成串聯的結構來提高產生的電壓。以 CIGS (銅銦鎵硒) 太陽能電池為例，其串聯結構如圖 1。

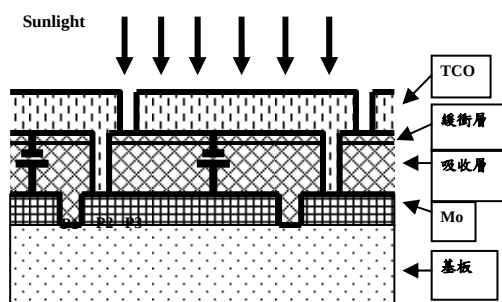


圖 1. 薄膜太陽能電池板串聯結構示意圖 (P1、P2、P3 代表三道雷射刻劃)。

太陽能電池板最理想的刻劃方式為雷射刻劃[3,4]。但雷射切割仍可能出現一些缺點，雷射所刻劃過的地方，薄膜會由於熱效應產生碎裂及隆起，見圖 2 所示，刻劃後出現了牆壁般的突起，這現象若出現在最下面的導電層，則有可能會穿過中間的吸收層導

致上下導電層相接而形成短路，且也會使得在沉積更上一層材料的時候，層與層之間無法緊密相接，且在刻劃之後，餘留了許多碎屑在刻劃過後的位置，這有可能會使得刻劃後的兩端導電，使得絕緣的目的失敗。

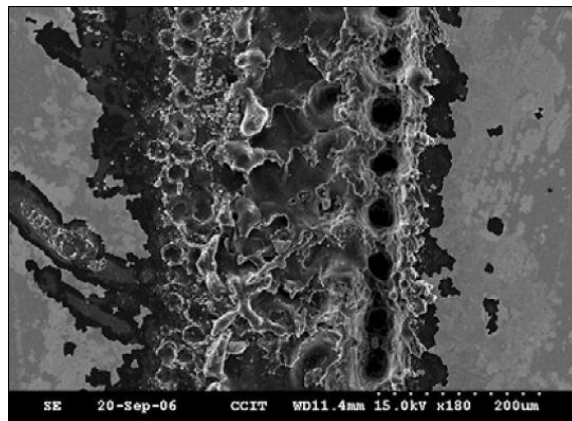


圖 2. 不理想的雷射刻劃薄膜結果 (電子顯微鏡)。

本實驗使用 Q 開關脈衝雷射，利用其瞬間功率強的特性，刻劃薄膜太陽能電池板中的 Mo 導電層，並探討其操作參數對刻劃 Mo 導電層的影響，目的在增加對雷射刻劃 Mo 層所造成各種現象的了解，並尋找一個可行且能夠再現的刻劃方法，對未來再繼續雷射刻劃太陽能電池板其他各層的研究上能夠有所幫助。

二、文獻探討

1954 年，由於 p-n junction 的 Si 太陽能電池的發明，photovoltaic (PV) 科學及技術有重大革命性的發展[5]，而太陽能電池的製作方式也一直在研究中，許多不同的技術被嘗試用來改良太陽能電池的內部結構。在雷射刻劃太陽能電池的研究方面，Arya, R. R. 等人的論文中指出[6]，雷射直接刻劃在矽基板上鍍的鉬薄膜時，會在刻劃的邊緣上產生大規模的破裂、剝落以及燒焦，而導致較差的結果。

L. Quercia 等人的論文內提到，目前雷射刻劃主要的議題有兩項[7]：

1. 太陽能電池是由不同的材料堆疊而成的多層結構，如何利用雷射刻劃正確的深度而不傷害到其他層的材料。

2.電池的各層很薄(1-2 μm)，因此，切割的品質必須非常的高來避免薄膜表面的膨脹現象以及殘渣，對模組的特性產生不利的影響。

在該篇論文中並提到影響雷射刻劃好壞的條件，包含四項：

- 1.離焦距離(Defocus Distance)
- 2.雷射平均功率(Average Laser Power)
- 3.樣本的移動速度(Specimen Speed)
- 4.脈衝重複率(Pulse Repetition Rate)

此外，A. D. Compaan 等人也做了許多實驗，並研究許多雷射波長和脈衝持續時間在刻劃薄膜上的表現，發現在他所嘗試的雷射中，最有效的雷射是二極體雷射激發的 Nd:YAG 雷射 (Diode-Pumped Nd:YAG Laser)[8]。

其論文內也提到，有效的移除薄膜不是選擇刻劃雷射的單一標準，其他的因素如光束的品質、光束的傳送、每個脈衝所能獲得的能量、脈衝重複率以及多層膜對入射光的選擇性吸收都非常重要。

在文獻中所使用的 Q 開關雷射多為高脈衝能量、低脈衝重複率的雷射，這種雷射的缺點是：如果刻劃速度太高，會出現刻劃點無法連續的問題。而文獻中尚未有人嘗試使用低脈衝能量、高脈衝重複率的雷射。因此，在本研究中，我們將使用這兩種類型的雷射並加以比較。

三、研究方法與步驟

本實驗研究的步驟，首先建立一套雷射刻劃系統，掌握雷射可供調節的參數；其次進行薄膜試片的製備，所使用的薄膜材料是鉬；最後利用雷射對薄膜試片進行刻劃。刻劃控制的參數分為三種：(1)能量密度、(2)平台移動速度、以及(3)試片的離焦距離。做完上述三種刻劃之後，利用光學顯微鏡、電子顯微鏡以及電阻量測，對結果做分析跟比較。此外，本實驗也分別針對以矽或玻璃為基板的 Mo 薄膜刻劃結果做比較。

本實驗使用的兩種雷射分別為：(一)自製的被動 Q 開關 Nd:YVO₄ 雷射，以 GaAs 晶體當作飽和吸收體，脈衝持續時間(Pulse Duration Time)130 ns、脈衝重複率(Repetition Rate)1 MHz、脈衝最大能量為 2.1 μJ ；(二)Quantel 公司製造的主動 Q 開關 Nd:YAG 雷

射，脈衝持續時間 4 ns、脈衝重複率 20 Hz、脈衝最大能量為 360 mJ，二者之波長皆為 1064 nm。這二具雷射分別代表了兩類截然不同的 Q 開關雷射：(一)高脈衝重複率、低脈衝能量；(二)低脈衝重複率、高脈衝能量。我們希望透過此研究來比較這兩類型雷射在薄膜刻劃上之表現。此外，Nd:YVO₄ 雷射具有體積小（腔長可小至數個 mm）、轉換效率高、構造簡單等諸多優點，因此我們想研究其在太陽能電池刻劃應用上之可行性。

實驗裝置如圖 3 所示，雷射通過光圈 (Aperture) 之後，經由透鏡聚焦照射試片，而試片則擺置在 X-Y 移動平台上。在透鏡之前放置光圈的原因，是由於實驗所使用的 Nd:YAG 雷射模態不佳，一般雷射出光多呈現 TEM_{0,0} 模態，而本實驗所使用的 Nd:YAG 雷射則是類似 TEM_{1,1}，但是雷射光強度並非均勻的分布在四個點，而是其中一點的光強度最強（詳見 4.2.2 節中圖 8 所示）。因此本實驗使用了一個光圈將其他三點遮住，僅留下強度最強的光點，作為雷射刻劃的光源（修正後之雷射光點可參看圖 8(f)及圖 11）。

由於兩種雷射的脈衝能量相差了 5 個數量級，為了能在相同的條件下作比較，必須先將二者聚焦點的能量密度調整到同一數量級。因此，Nd:YAG 雷射的輸出光需經過適當的衰減，同時也必須使用不同的聚焦透鏡：Nd:YVO₄ 雷射及 Nd:YAG 雷射分別使用焦距 $f=3.3\text{ mm}$ 及 50 mm 之透鏡。

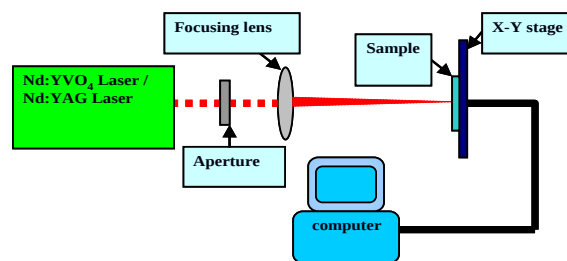


圖 3. 實驗裝置圖。

3.1 參數 1—能量密度

為了能夠了解雷射能量密度對試片刻劃結果的影響，在此實驗中固定平台的移動速度在 $\sim 1\text{ mm/s}$ ，同時試片固定在焦點位置，僅改變雷射的能量密度來刻劃試片。這樣除了可以得到不同能量密度的刻劃結果之外，

也能夠求得試片的破壞閾值 (Damage Threshold)。

所謂的破壞閾值，是指能夠破壞薄膜所需要的最低能量密度，求得破壞閾值對於雷射刻劃的實驗非常重要，因為要先知道閾值是多少，才能夠往上調整雷射的輸出功率到可以刻劃的程度。通常理想的刻劃能量密度約為破壞閾值的二至五倍。

3.2 參數 2—平台移動速度

平台移動速度對於雷射刻劃試片的影響在於單點上所累積的能量多寡，這個現象對於使用脈衝雷射刻劃更為重要，因為脈衝雷射有脈衝重複率這項因素，脈衝重複率是指雷射在一秒之內能打出幾發脈衝，而每個雷射點都有其直徑大小，因此若是平台移動速度過快，則可能雷射脈衝點之間會無法連接而使刻劃線條中斷；反之，若平台移動速度太慢，則脈衝點在同一位置重複過多，則很有可能不但破壞了所要刻劃的薄膜，也破壞薄膜下的基板，因此除了選擇適當的刻劃能量之外，移動平台的速度也要考慮進去。本實驗所使用的 Nd:YVO₄ 雷射是一種低功率、高脈衝重複率的雷射，與其他論文所使用的雷射在特性上有所不同，在平台移動速度上所考慮的是在同一位置上，重複幾發雷射脈衝較為恰當，也因此需要考慮熱的累積與傳播效應對於刻劃結果的影響。

3.3 參數 3—離焦距離

根據 A.D. Compaan 等人在論文中提到 [8]，當試片些微離焦時，發現刻劃傷口兩邊的隆起高度較試片在焦點上為低，為了確認這個現象，本實驗也設計了此一實驗。在 Nd:YVO₄ 雷射方面，由於雷射功率較弱，所以要先確定雷射離焦後的能量密度能破壞試片，經過計算的結果，試片平台離焦最多 0.14 mm 仍可達到破壞閾值 ($f = 3.3$ mm)。因此實驗上分為兩條刻劃，一條為試片在焦點上，用 $1.6 \mu\text{J}$ 的能量刻劃；另一條離焦 0.1 mm，雷射能量用 $2.1 \mu\text{J}$ 刻劃（二者能量密度皆為 0.3 J/cm^2 ）。除此之外，移動平台的速度固定於 0.938 mm/s 。

在 Nd:YAG 雷射方面，分為離焦 1 mm、

1.5 mm、2 mm 以及 2.5 mm ($f = 50 \text{ mm}$)，雷射能量密度控制在 5 J/cm^2 。

四、實驗結果與討論

4.1 電阻量測

本實驗對所使用的試片做電阻的量測，來觀察雷射是否有成功刻劃試片。首先製作一個標準試片：在鍍 Mo 時刻意留下一條空隙，此標準片代表完全切斷之理想絕緣電阻。探針平台所量得之片電阻值如圖 4 所示，每類長條分別為實驗所得該種類的最小跟最大值，從圖中可知實驗所得到的刻劃結果皆大於標準試片的片電阻值。表示我們的雷射刻劃皆成功地切斷 Mo 導電層。

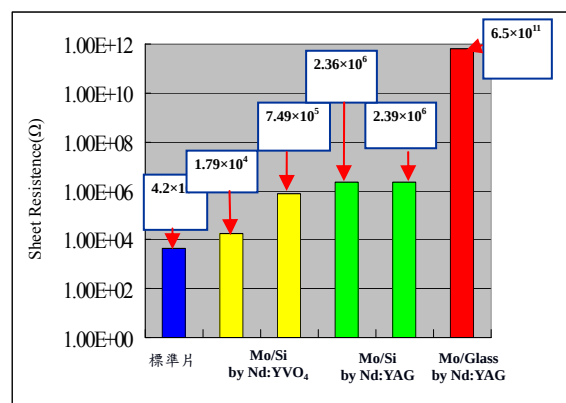


圖 4. 片電阻比較圖。

4.2 不同能量密度

4.2.1 Nd:YVO₄ 雷射刻劃

不同能量密度的雷射刻劃試片，其結果差異在於試片吸收雷射能量的多寡，但要吸收多少能量才適當，這就是問題所在，若是吸收過多的能量，則有可能不光是傷害到所要刻劃的鉬金屬薄膜，也會傷害到底下的矽基板；若是吸收的不夠，則雷射無法切斷薄膜造成絕緣，本實驗在實驗過程中也發生了上述的狀況。在不同能量密度下的刻劃結果，可以用圖 5 來比較。

圖 5 左邊是 Nd:YVO₄ 雷射於不同能量密度下刻劃試片的光學顯微鏡圖，右邊是電子顯微鏡圖，(a) 是雷射在能量密度 0.45 J/cm^2 下所刻劃；(b) 是雷射在能量密度 0.30 J/cm^2

所刻劃;(c)是雷射在能量密度 0.26 J/cm^2 所刻劃的結果,試片厚度是 $0.35 \mu\text{m}$ 。從影像上可以看出本實驗所使用的雷射與一般用 Nd:YAG 雷射所刻劃線條在輪廓上的差異,本實驗所使用的 Nd:YVO₄ 雷射是屬於低能量、高重複率的雷射,同一位置上所重疊的脈衝以此實驗的平台移動速度 $938 \mu\text{m/s}$ 為例,大約 30000 個脈衝重疊在同一點上,所以雖然雷射能量不高,但仍可以對試片表面產生破壞,而且由於脈衝重複率高,在平台移動上並不需要擔心雷射點未重疊而導致刻劃線條中斷的問題,所刻劃出的線條較 Nd:YAG 雷射刻劃的線條在邊緣上來的平直。但從光學影像中也可看出試片在刻劃過後,試片表面有刻劃後的噴濺物,這些對於刻劃線條的絕緣性會有不利的影響,若是噴濺物殘留在刻線內,則有可能導致刻劃失敗。但是根據 4.1 節之電阻量測結果,並未有任何噴濺物造成短路的情形。

圖 5 的右邊是對應的三張電子顯微鏡影像,比較圖 5 的(a)、(b)兩圖,可以明顯看見(b)圖中央的部份在電子顯微鏡的影像上較(a)圖來的潔淨且平整,(a)圖可看出雷射已傷害到鉬薄膜底下的矽基板,而導致中央部份凹凸不平。(c)圖中之雷射能量密度看似稍嫌不足,但電阻量測則顯示絕緣性良好。

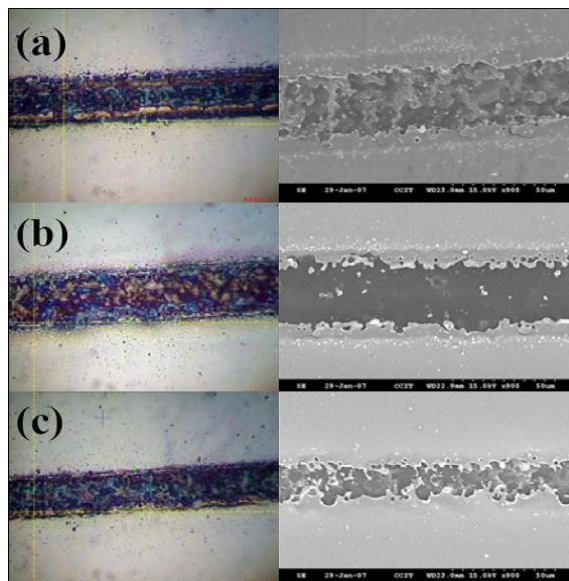


圖 5.Nd:YVO₄ 雷射不同能量密度刻劃結果比較圖 (左:光學顯微鏡,右:電子顯微鏡),能量密度:(a) 0.45 J/cm^2 , (b) 0.30 J/cm^2 , (c) 0.26 J/cm^2 。

在此實驗所得到的電子顯微鏡影像中,表面刻劃的平整度較佳的為 0.30 J/cm^2 ,如圖 5 (b)。而在不同能量密度刻劃後,各線條的電阻值發現有刻劃能量密度越高,其電阻值越大的趨勢,如圖 6 所示。然而電阻若高於標準片太多,代表下面的矽基板已受到雷射破壞,反而並非理想的結果。綜合光學顯微鏡影像、電子顯微鏡影像以及電阻值量測的結果,本階段實驗所得較佳之雷射刻劃能量密度在 0.3 J/cm^2 左右。

在使用 Nd:YVO₄ 雷射刻劃的實驗中,我們也另針對以玻璃為基板的鉬薄膜做刻劃,其刻劃的結果如圖 7 所示。

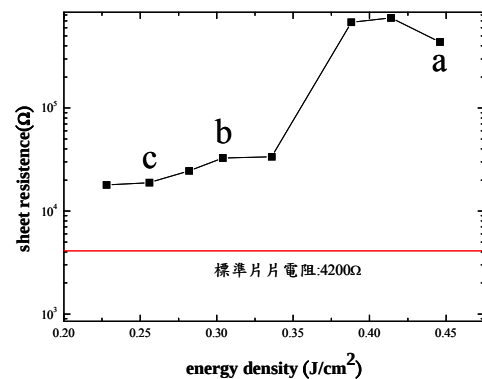


圖 6.雷射能量密度對刻線片電阻值關係圖(圖中 a、b、c 對應到圖 5 的(a)(b)(c))。

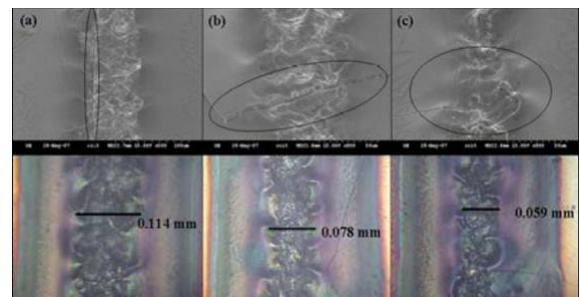


圖 7.Nd:YVO₄ 雷射不同能量密度刻劃 Mo/glass 結果比較圖(上:電子顯微鏡,下:光學顯微鏡),能量密度:(a) 0.35 J/cm^2 , (b) 0.31 J/cm^2 , (c) 0.25 J/cm^2 , 圈線處為玻璃裂痕。

圖 7 為 Nd:YVO₄ 雷射刻劃以玻璃為基板的鉬薄膜的結果圖,從電子顯微鏡圖上可以明顯的觀察到玻璃基板有破裂的現象,而光學影像上則能辨識出在刻痕邊緣以外熱效應影響的範圍大約 $50 \mu\text{m}$,同時刻劃邊緣的凸翹相當明顯,會造成這種現象的原因是由於

Nd:YVO₄ 雷射是屬於低脈衝能量，高脈衝重複率的雷射，當雷射脈衝照射在薄膜表面的時候，並不一定能夠完全汽化掉薄膜，但由於玻璃的導熱性不佳，能量會累積在薄膜與玻璃的接面處，使得累積的能量能夠破壞鉬薄膜，也因此可以看到薄膜刻劃後的結果像是熔化而非汽化，且熱效應的效果相當明顯。此外，量測到之 Mo 薄膜破壞閾值較矽基底之試片為低（詳見表 2），也是因為玻璃導熱性較差。此外我們也發現玻璃表面有明顯的熔毀，玻璃基底較矽基底容易被破壞的原因是玻璃熔點遠低於矽，當 Mo 開始熔化時，底下的玻璃也因熱傳導而早已超過熔點。因此對這種低脈衝能量、高脈衝重複率的雷射而言，並不適合用於玻璃、塑膠等不耐熱基板的太陽能電池刻劃。

4.2.2 Nd:YAG 雷射刻劃

圖 8 為 Nd:YAG 雷射在不同能量密度下刻劃鍍在矽基板上的鉬薄膜的結果，左邊為光學顯微鏡的影像，右邊為對照左圖的電子顯微鏡影像，實驗所使用的能量密度由(a)到(c)圖分別為 7.8 J/cm²、5.2 J/cm² 以及 3.1 J/cm²，從光學影像可以看見由於所使用的 Nd:YAG 雷射模態不佳，聚焦後有多個光點，且各個光點的強度不同，其中有一點的強度遠大於其他點，從圖中可觀察到光強度分布以上方的強度較強，當雷射能量密度越弱時，這個現象便越容易觀察到，當雷射能量密度為 3.1 J/cm² 時，幾乎只剩下最強的光點（位於圖 8(c)上方）可以破壞鉬薄膜。

由電子顯微鏡影像可以看出：能量密度 7.8 及 5.2 J/cm² 的雷射已嚴重傷害到底下的矽基板，但在能量密度為 3.1 J/cm² 時（圖 8(c)），雷射的能量並未破壞矽基板，且在雷射光強度較強的位置仍能夠破壞鉬薄膜，因此我們用一個光圈將較弱的幾個光點遮住，只留下最強的光點，以解決 Nd:YAG 雷射模態不佳的問題（圖 8(f)）。

此外，本實驗也以同樣的參數對鍍在玻璃基板上的鉬薄膜作刻劃，其結果如圖 9 所示。從圖上可以觀察到雷射以同樣參數刻劃在矽基板的鉬薄膜上造成嚴重隆起與破裂的現象在玻璃基板上較少出現。與矽基板（圖 8）相比較，Nd:YAG 雷射較不易對玻璃基板產生

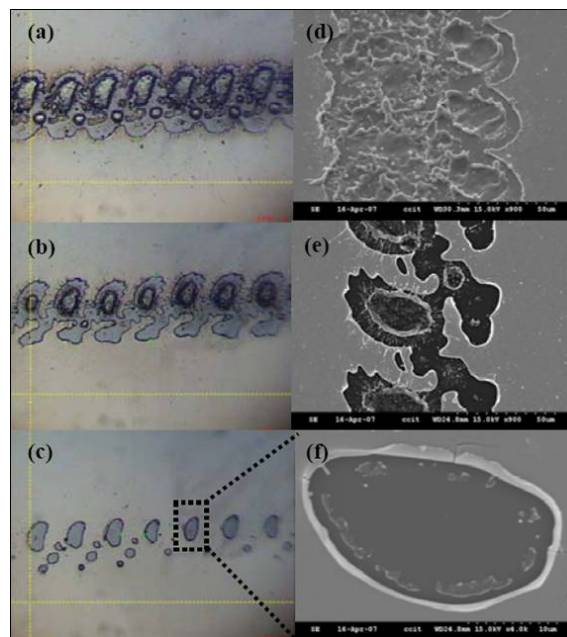


圖 8. Nd:YAG 雷射不同能量密度刻劃結果比較圖（左邊為光學影像，右邊為電子顯微鏡影像，能量密度：(a) 7.8 J/cm²，(b) 5.2 J/cm²，(c) 3.1 J/cm²，未使用光圈修正 beam profile）。

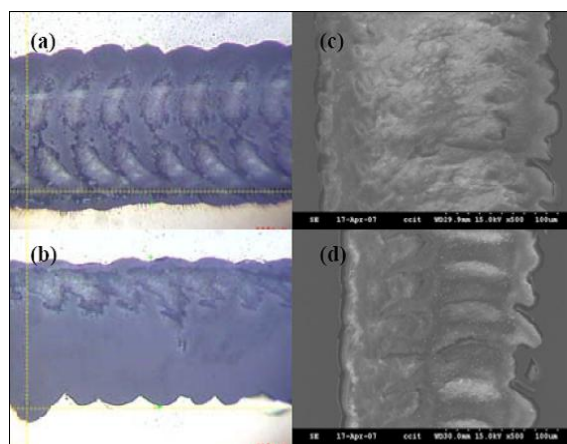


圖 9. Nd:YAG 雷射不同能量密度刻劃鉬薄膜結果比較圖（玻璃基板，左邊為光學影像，右邊為電子顯微鏡影像，能量密度：(a) 7.8 J/cm²，(b) 3.1 J/cm²）。

破壞，且刻痕底部平整度皆較矽基板為佳，即使 Nd:YAG 雷射能量密度高達 7.8 J/cm²，玻璃基板也並未出現明顯的熔毀，這與圖 8 中的矽基板明顯不同。這部份的結果剛好與 Nd:YVO₄ 雷射的結果相反（比較圖 5 及圖 7）。這是因為：(1) Nd:YVO₄ 雷射是以累積數目龐大的脈衝能量之方式逐漸熔化 Mo，因此有足夠的時間透過熱傳導加熱玻璃；Nd:YAG 雷射則是單發脈衝即可汽化 Mo，因此沒有時

間將熱傳導至下面的玻璃。(2)玻璃本身對 1064 nm 之雷射光吸收很低，因此當 Mo 層被 Nd:YAG 雷射瞬間移除之後，不會因吸收光而導致破壞，但矽則具有較大之吸收係數，反而較易被雷射破壞。

和以矽為基板的鉬薄膜刻劃結果相較，在每一個刻劃條件下，玻璃基板的刻劃結果在底部平整度與隆起高度上皆較矽基板為佳，而在刻劃線寬上，使用同樣的能量密度刻劃，玻璃基板的鉬薄膜線寬要比矽基板寬，其原因是因為玻璃基板導熱較矽基板來的慢，矽的導熱係數為 148 W/m-K；玻璃的導熱係數為 0.6 ~ 1.3 W/m-K，所以能量較容易達到鉬薄膜的破壞閾值，所以在矽基板某些雷射能量無法造成破壞的部份，在玻璃基板上卻可以對鉬薄膜造成破壞。

本階段實驗除了可以得到不同能量密度的刻劃結果之外，也能夠求得試片的破壞閾值(Damage Threshold)。本實驗與其他實驗較為不同的是，實驗所使用的雷射其中之一為自製的 Nd:YVO₄ 雷射[9]，內裝有一個砷化鎵(GaAs)的晶片，兼具輸出耦合鏡與被動 Q-switch 的作用，由於此雷射為一個被動 Q-switched 脈衝雷射且具有 1 MHz 之高重複率，所以並無法輸出單一脈衝，因此對於使用 Nd:YVO₄ 時，我們所定的破壞閾值，是以在固定平台移動速度下，該能量密度能否刻劃出光學顯微鏡底下可見的線條，為破壞閾值的依據，與一般脈衝雷射的單發破壞閾值不同。表 1 是以 Nd:YVO₄ 雷射刻劃鍍於矽基板之 Mo 薄膜的破壞閾值實驗結果，Mo 薄膜厚度為 0.35 μm，表 1 中 ■ 符號代表可見刻劃痕跡；◆ 代表的是刻劃痕跡模糊；而 □ 則代表無痕跡。

由於在開始實驗過程中發現，若是試片本身在破片過程中產生形變彎曲或是在放置試片時偏離焦點，會導致雷射在可以刻劃試片的功率下無法成功破壞試片表面，所以本實驗在同樣的能量密度下，在不同位置刻劃兩條，以確認能否發生破壞，因此表中代表刻劃結果的符號有兩個；由上表的結果可得知在本實驗裡，厚度 0.35 μm 的 Mo 試片，其破壞閾值約為 0.19 J/cm² (per pulse，但約有 30000 個脈衝重複在同一點)。同樣的試片以 Nd:YAG 雷射刻劃之破壞閾值則為 1.0 J/cm²。

表 1. Nd:YVO₄ 雷射破壞閾值實驗結果(Mo 厚度= 350 nm；基板為矽)

Fluence(J/cm ²)	肉眼	顯微鏡
0.446	■ ■	■ ■
0.414	■ ■	■ ■
0.388	■ ■	■ ■
0.360	■ ■	■ ■
0.336	■ ■	■ ■
0.304	■ ■	■ ■
0.282	■ ■	■ ■
0.256	■ ■	■ ■
0.228	■ ■	■ ■
0.213	■ ■	■ ■
0.192	◆ ◆	■ ■
0.172	□ □	□ □

此外，鉬薄膜鍍在不同的基板，其破壞閾值也不相同，表 2 為鉬鍍在玻璃與矽兩種基板上的兩種雷射破壞閾值表，實驗所使用的試片 Mo 鍍膜厚度均為 350 nm。

不同的基板之差異主要是由於基板散熱速率的不同，矽的導熱係數為 148 W/m-K，玻璃的導熱係數為 0.6~1.3 W/m-K，因此熱在玻璃基板上較容易累積，所以使用的雷射功率較低就能達到鉬薄膜的破壞閾值。

表 2. 鉬鍍在不同基板的破壞閾值比較表 (Nd:YAG 及 Nd:YVO₄ 雷射)

雷射種類	基板種類	破壞閾值 (J/cm ²)
Nd:YAG	Si	1.0 J/cm ²
	Glass	0.78 J/cm ²
Nd:YVO ₄	Si	0.19 J/cm ²
	Glass	0.17 J/cm ²

4.3 不同平台移動速度

4.3.1 Nd:YVO₄ 雷射

圖 10 為雷射在不同移動平台速度下刻劃試片所得到的結果圖，圖中為光學顯微鏡的影像，本實驗所使用的雷射能量密度固定為 0.34 J/cm²，(a)圖的平台移動速度為 0.313 mm/s，(b)圖的移動平台速度為 1.563 mm/s，(c)圖的移動平台速度為 3.125 mm/s，由光學影像中顯示並無明顯差異，本實驗所使用的

Nd:YVO₄ 雷射為一高脈衝重複率的雷射，因此隨著平台移動速度的不同，脈衝在同一位置上重複照射的次數也不同，所以移動速度會決定單位面積總共吸收多少能量，一個適當的速度可以控制薄膜吸收足夠的能量而不至於破壞薄膜下的基板。



圖 10. 不同移動平台速度刻劃試片結果圖（光學影像），刻劃速度：(a)0.313 mm/s；(b)1.563 mm/s；(c)3.125 mm/s。

4.3.2 Nd:YAG 雷射

本階段實驗在 Nd:YAG 雷射方面，著眼點在脈衝的重疊程度，目的在找出一個可以不讓刻劃中斷且不會傷害到底下基板的平台移動速度，圖 11 為鉬薄膜鍍在矽基板上以不同平台移動速度刻劃的結果，雷射能量密度控制在 3.1 J/cm^2 ，在考慮脈衝點的寬度下，平台移動速度設定為 $500 \text{ } \mu\text{m/s}$ （重疊五分之一）以及 $375 \text{ } \mu\text{m/s}$ （重疊約四分之一），上排為光學影像，下排為電子顯微鏡影像。從(a)、(b)兩圖的光學影像裡可以觀察到脈衝點部分重疊的多寡，由於 Nd:YAG 雷射脈衝重複率太低，即使在如此低的掃描速度下刻線邊緣仍明顯呈現鋸齒狀，其中以 $375 \text{ } \mu\text{m/s}$ 較慢的移動速度結果較佳，刻線邊緣鋸齒狀稍有改善。

4.4 不同離焦距離

4.4.1 Nd:YVO₄ 雷射

圖 12 為將試片放置在距物鏡不同距離刻劃的光學顯微影像（(a)、(b)）圖，(a)圖為將試片置於焦點上（焦距 = 3.3 mm ），(b)圖為將試片離焦 0.1 mm 的結果，兩條雷射刻劃的能量密度控制在 0.3 J/cm^2 ，由於實驗上雷射的能量不足，未能取更多的離焦距離作比較，但從光學顯微影像結果比較這兩條刻線邊緣隆起噴濺現象，顯示並無明顯差異。

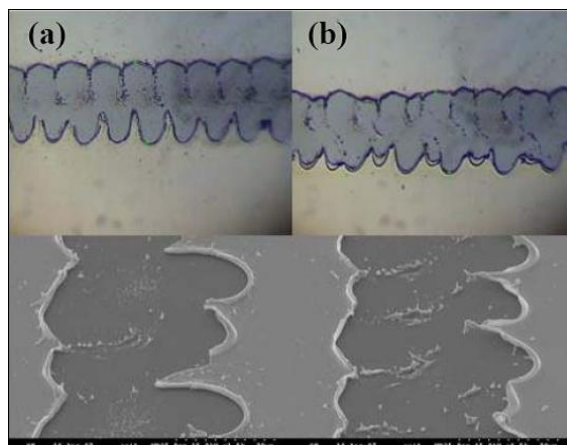


圖 11. Nd:YAG 雷射於不同平台移動速度下刻劃鉬薄膜結果圖（矽基板，上排為光學影像，下排為電子顯微鏡影像，平台移動速度：(a) $500 \text{ } \mu\text{m/s}$ ；(b) $375 \text{ } \mu\text{m/s}$ 。已使用光圈修正 beam profile）。

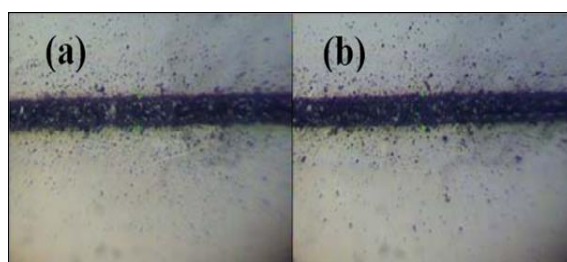


圖 12. Nd:YVO₄ 雷射離焦刻劃結果：光學顯微鏡影像(a)為焦點上刻劃的結果，(b)為離焦 0.1 mm 的結果。

4.4.2 Nd:YAG 雷射

圖 13 為 Nd:YAG 雷射在離焦下刻劃後的結果，上排為光學影像，下排為電子顯微鏡影像，(a)圖的部份為離焦 1 mm ，(b)圖為離焦 2.5 mm ，雷射刻劃能量控制在 5 J/cm^2 ，使用透鏡焦距 $f = 5 \text{ cm}$ 。從電子顯微鏡影像中觀察到，當離焦 1 mm 時，利用 AFM 量測可以觀察到在離焦刻劃的線上，邊緣隆起的高度遠小於未離焦（圖 11(a)）及離焦 2.5 mm （如圖 13(b)）的結果，因此適度的離焦對於降低隆起高度的確有幫助。

本實驗所得到最佳的刻劃條件為：使用 Nd:YAG 雷射，能量密度控制在 $2.5 \sim 3.5 \text{ J/cm}^2$ ，離焦 1 mm ($f = 50 \text{ mm}$)，刻劃在玻璃基板的鉬薄膜上，其隆起高度以及底部平整度均佳，刻劃狀況如圖 14 所示。

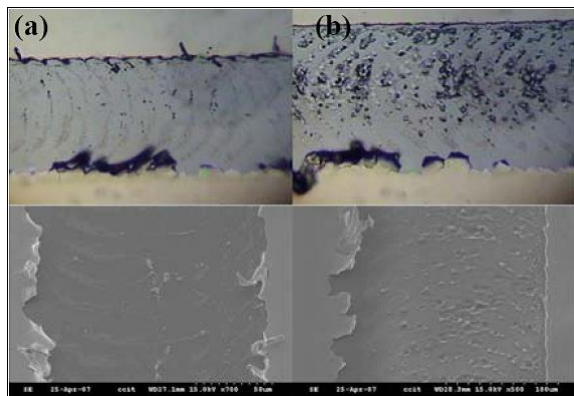


圖 13.Nd:YAG 雷射離焦刻劃鉬薄膜結果圖（矽基板，上排為光學影像，下排為電子顯微鏡影像，離焦距離：(a) 1 mm；(b) 2.5 mm）。

本實驗也比較了 Nd:YAG 雷射與 Nd:YVO₄ 雷射在刻劃上的表現，兩種雷射的特性比較如表 3 所示。在表 3 中我們也針對矽及玻璃兩種不同基板對刻劃表現的影響加以比較並提出建議，二者的差異主要在於其

導熱係數及熔點的不同：玻璃的導熱係數遠小於矽，因此能量在玻璃基板上散失的速度較慢，使得 Mo 薄膜刻劃之閾值降低；另一方面，玻璃的熔點遠低於矽，因此若有熱累積效應則易發生基底熔毀。

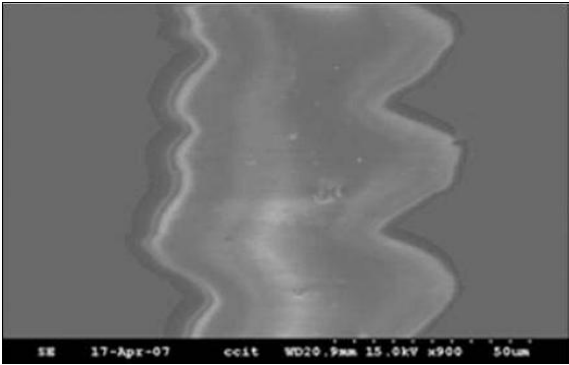


圖 14.實驗刻劃最佳結果圖(電子顯微鏡影像)，使用的試片為玻璃基板的鉬薄膜，使用 Nd:YAG 雷射，刻劃能量密度為 3.14 J/cm²，離焦 1 mm 刻劃。

表 3.Nd:YVO₄ 雷射與 Nd:YAG 雷射刻劃特性比較表

雷射種類	優點	缺點	建議
Nd:YVO ₄ 雷射 1 MHz 2.1 μJ/pulse	● Beam profile 佳 ● 可聚焦的線寬較細 ● 脈衝重複率高，刻劃速度較快 ● 刻劃邊緣平直	● 單發脈衝功率低 ● 刻劃後試片底部多殘渣 ● 熱累積效應大 ● 易破壞玻璃基板	● 不適合用於玻璃、塑膠等不耐熱基板的太陽能電池刻劃。 ● 適用於矽或Quartz等耐熱基板。 ● 可有效減少刻劃造成之面積損耗
Nd:YAG 雷射 20 Hz 360 mJ/pulse	● 單發功率高 ● 刻劃後試片底部較乾淨 ● 熱累積效應小 ● 不易破壞玻璃基板	● Beam profile 差 ● 可聚焦的線寬較寬 ● 脈衝重複率低，刻劃速度較低 ● 刻劃邊緣有鋸齒狀	● 極適合用於玻璃、塑膠等透明不耐熱基板。並且也適用於矽或Quartz等耐熱基板。 ● 建議搭配圓柱透鏡以改善刻劃速度慢的問題 ● 很難降低刻劃造成之面積損耗

玻璃基板如果搭配高脈衝能量的雷射，則 Mo 薄膜在瞬間汽化不會有熱累積效應，同時可以降低因為能量散失而使刻劃邊緣的薄膜未完全汽化而翹起的現象。反之，如果脈衝能量太低，則玻璃基板容易因為熱效應累積而熔化。

五、結論

本實驗使用了兩台性質不同的雷射作比較，除了使用高脈衝能量、低脈衝重複率的 Nd:YAG 雷射作為雷射刻劃光源外，並架構了一組低脈衝能量、高脈衝重複率的 Nd:YVO₄ 雷射刻劃系統。在特性上來說，Nd:YVO₄ 雷射系統可以不用去考慮雷射脈衝點之間的連接問題，以及單一脈衝的能量是否過高，可刻劃出線條寬度較為平均的直線，但需要考慮單一面積所接收的能量是否能夠對薄膜產

生足夠的破壞。在實驗上兩種系統皆分成三個階段做研究。

實驗第一階段，將雷射在不同能量密度下對鉬薄膜刻劃，並對刻劃結果做定性與定量上的評估。首先，所有樣本的電阻值量測皆顯示刻劃已完全將鉬切斷。其次，觀察到 Nd:YVO₄ 雷射在能量密度 0.304 J/cm² per pulse 所刻劃的結果較佳，邊緣較平整且不會破壞矽基板，而 Nd:YAG 雷射在能量密度為 3.14 J/cm² 下刻劃的結果能夠兼顧對薄膜產生破壞、邊緣平整且不會傷害到矽基板。

第二階段實驗不同平台移動速度對刻劃結果的影響，在這裡由光學影像、電子顯微鏡影像量測的結果，得到在同樣的能量密度，不同的平台移動速度對於刻劃深度有影響，其理由是由於薄膜所吸收能量上的差異，實驗上由於不同的雷射系統，所以平台移動速度下刻劃的結果有差異，但仍可說明適當的移動速度可以使雷射對薄膜產生破壞卻不傷害到下一層且有較佳的底部平整度。

實驗第三階段為離焦刻劃，從 Nd:YVO₄ 雷射以及 Nd:YAG 雷射刻劃的結果中，雖然未能如預期的得到離焦距離與刻劃邊緣隆起高度的關係，但仍可以證明離焦距離會影響刻劃邊緣隆起高度。

致謝

本實驗感謝中山科學研究院「新世代能源關鍵材料技術研究計畫」提供部份儀器設備、操作指導以及研究計畫 98-EC-17-A-09-02-0769 經費補助，感謝國科會研究計畫 NSC95-2221-E-606-020、NSC98-2622-E-606-004-CC3 及尚富煜科技股份有限公司提供經費補助。

參考文獻

[1] Hoffert, M. I., Caldeira, K., Jain, A. K., Haites, E. F., Danny Harvey, L. D., Potter, S. D., Schlesinger, M. E., Schneider, S. H., Watts, R. G., Wigley, T. M. L., and Wuebbles, D. J., "Energy Implications of Future Stabilization of Atmospheric CO₂ Content," *Nature*, Vol.395, pp.881-884, (1998).

[2] 蔡進譯，「超高效率太陽能電池—從愛因斯坦的光電效應談起」，物理雙月刊，第二十七卷，第五期，頁 705-718，(2005)。

[3] Mitchell, K., Eberspacher, C., Ermer, J., and Pier, D., "Single and Tandem Junction CuInSe₂ Cell and Module Technology," *Conference Record of the 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Las Vegas, pp.1384-1389, (1988).

[4] Ermer, J., Fredric, C., Hummel, J., Jensen, C., Pier, D., Tarrant, D., and Mitchell, K., "Advances In Large Area CuInSe₂ Thin Film Modules," *Conference Record of the 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Kissimmee, pp.595-599, (1990).

[5] Chopra, K. L., Paulson, P. D., and Dutta, V., "Thin-Film Solar Cell: An Overview," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol.12, Issue 2-3, pp.69-92, (2004).

[6] Arya, R. R., Lommasson, T. C., Wiedeman S., Russell, L., Skibo, S., and Fogleboch, J., "Solar Cell and Submodules on CIS Prepared by EDCF Method," *Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Louisville, pp.516-520, (1993).

[7] Quercia, L., Avagliano, S., Parretta, A., Salza, E., and Menna, P., "Laser Patterning of CuInSe₂/Mo/SLS Structures for The Fabrication of CuInSe₂ Submodules," *Materials Science Forum*, Vol.173-174, pp.53-58, (1995).

[8] Compaan, A. D., Matulionis, I., Nakade, S., "Laser Scribing of Polycrystalline Thin Films," *Optics and Lasers in Engineering*, Vol.34, pp.15-45, (2000).

[9] 林耀群，以 GaAs 為被動 Q-開關及輸出耦合鏡之全固態 Nd:YVO₄ 雷射，國防大學理工學院應用物理所碩士論文(2005)。