

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 01. 026

优质高稳定性微晶硅薄膜的制备

祝祖送, 张 杰, 易明芳, 尹训昌, 闻 军

(安庆师范学院物理与电气工程学院, 安庆 246011)

摘 要: 对以 SiCl_4 和 H_2 为源气体、采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术在低温快速沉积优质高稳定性的微晶硅薄膜进行了研究. 在低于 250°C 下, 成功制备出了沉积速率高达 0.28nm/s 、晶化度达 80% 以上的微晶硅薄膜. 通过光照实验, 表明该微晶硅薄膜光致电导率基本保持恒定; 通过对气流分布进行调节, 微晶硅薄膜的均匀性得到明显改善, 均匀度高达 95% .

关键词: 微晶硅薄膜, 光照稳定性, 均匀性, PECVD

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)01-0157-06

Preparation of the high-quality and stable microcrystalline silicon films

ZHU Zu-Song, ZHANG Jie, YI Ming-Fang, YIN Xun-Chang, WEN Jun

(School of Physics & Electron Engineering, Anqing Teachers College, Anqing 246011, China)

Abstract: High-quality microcrystalline silicon films with improved stability were prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition technique from SiCl_4/H_2 under 250°C , at a higher rate over 0.28nm/s , with a crystalline fraction of 80% . The photoconductivity of the microcrystalline silicon films keeps a constance after 540min long light soaking. The thickness uniformity of films was markedly improved (more than 95%) by altering the distribution of pore.

Key words: Microcrystalline silicon film; Stability of light soaking; Uniformity; PECVD

1 引 言

微晶硅薄膜综合了单晶硅和非晶硅氢合金薄膜的优点, 在长波段具有高光敏性, 能有效吸收可见光, 并具有与晶体硅一样的光照稳定性^[1], 所以公认为是高效、低耗的最理想的光伏器件材料. 另外, 由于微晶硅薄膜具有高迁移率的特点, 且可与非晶硅氢合金薄膜生产工艺兼容, 易于实现大面积自动化生产, 已被广泛应用于光伏器件、场效应薄膜晶体管、传感器等光电领域^[2-4]并具有广阔的应用前景.

等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术是

低温等离子体加工方法中重要技术之一, 具有沉积大面积薄膜、反应温度低等特点, 已作为半导体工业生产的标准工艺之一被广泛地采用^[5-7]. 利用 PECVD 技术, 采用 SiH_4/H_2 为气源在低温 (300°C) 下很难直接在衬底上生长微晶硅薄膜, 改用新气源 SiCl_4/H_2 则可直接在低温衬底上沉积微晶硅薄膜^[8,9]. 但由于 PECVD 等离子体中的实际化学反应过程十分复杂, 沉积薄膜的性质与沉积条件密切相关, 许多参量如工作频率、功率、压强、基板温度、反应器的几何形状、电极空间和抽速等都将影响薄膜的质量, 且许多因素相互影响, 沉积高晶化度、高稳定性的优质微晶硅薄膜一直是研究的

收稿日期: 2015-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(11447197); 安徽省教育厅基金(AQKJ2014B019); 安徽省自然科学基金(1608085MA21)

作者简介: 祝祖送(1980-), 男, 安徽安庆人, 硕士, 讲师, 主要从事光电薄膜材料的制备及机理研究. E-mail: zszhu@aqtc.edu.cn

热点^[10,11].

利用 PECVD 技术在低温下快速沉积优质高稳定性的微晶硅薄膜一直是我们的努力方向^[1,12]. 本文采用 SiCl_4 和 H_2 为源气体,用 PECVD 技术在低温(低于 250°C)下成功制备出了沉积速率高达 0.28nm/s 、晶化度达 80% 以上且具有高稳定性、高均匀性(均匀度达 95%)的优质微晶硅薄膜.

2 实验部分

以 SiCl_4 和 H_2 为源气体,采用中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司生产的射频(13.56MHz)辉光放电 PECVD 技术制备微晶硅薄膜,其实验装置图如图 1 所示. 实验中,我们选取衬底温度为 250°C ,气体压强为 100Pa ,射频功率为 60W ,氢稀释度 $R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/([\text{H}_2] + [\text{SiCl}_4])$ 分别为 35% 、 50% 、 62.5% 、 75% 和 90% ,且沉积过程中 H_2/SiCl_4 总流量保持 $40\text{sccm}(\text{cm}^3/\text{min})$ 不变,衬底分别为硅片和 $5 \times 6\text{cm}^2$ 的玻璃片. 文中后面测得的微晶硅薄膜的透射谱均是在玻璃片上沉积的样品.

拉曼测试采用的是 Labram I 型共焦显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司),光源是波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光器. 样品的表面形貌采用的是 LEO-1530 型场发射高分辨扫描电镜(德国 LEO 公司). 薄膜厚度和沉积速率根据 UV-8500 型紫外-可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)透射谱计算.

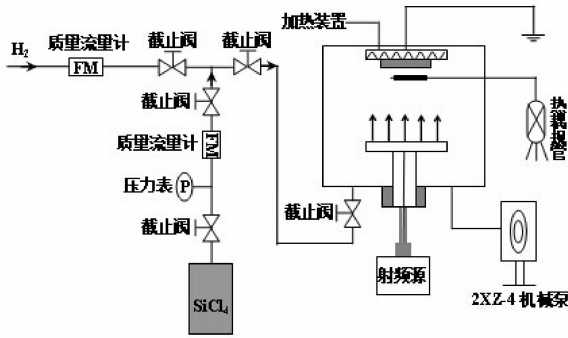


图 1 实验装置图

Fig. 1 A schematic diagram of the experimental apparatus

3 结果与讨论

3.1 样品的拉曼谱和 SEM

图 2 给出的是在不同氢稀释度下沉积的微晶硅薄膜的拉曼谱图. 将拉曼谱经 Lorentzian 分解后会在 480cm^{-1} 、 510cm^{-1} 和 520cm^{-1} 处出现特征峰,这三个特征峰分别对应于非晶相、晶粒尺寸为几纳米的微晶相和已成核的微晶相. 微晶硅薄膜

的晶化率可由下式给出^[13]:

$$X_c = \frac{(I_{510} + I_{520})}{(I_{480} + I_{510} + I_{520})} \quad (1)$$

其中, I_{480} 、 I_{510} 、 I_{520} 分别对应于三个特征峰的相对积分强度.

由图 2 可以看出,非晶硅薄膜的拉曼谱的峰位中心在 480cm^{-1} 附近,而微晶硅薄膜的拉曼谱的峰位中心在 517cm^{-1} 附近,说明不同的氢稀释度均可使薄膜得到不同程度的晶化,氢稀释度在 $35\% \sim 90\%$ 之间,薄膜的晶化度变化不大. 由(1)式可估算出样品的晶化率均在 80% 以上.

图 3 给出的是沉积速率随氢稀释度的变化关系曲线. 由图可以看出,随着氢稀释度的增大,薄膜的沉积速率呈逐渐减小的趋势. 氢稀释度为 50% 时,沉积速率达到 0.28nm/s .

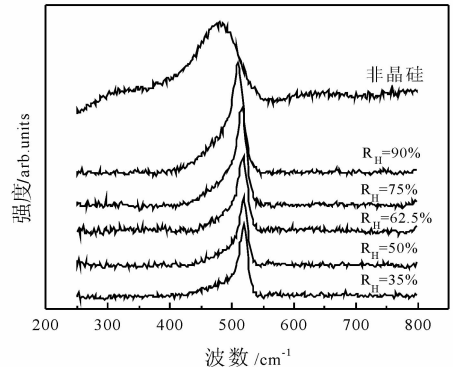


图 2 不同氢稀释度下样品的 Raman 谱

Fig. 2 Raman spectrum of the samples deposited at various hydrogen dilution ratios

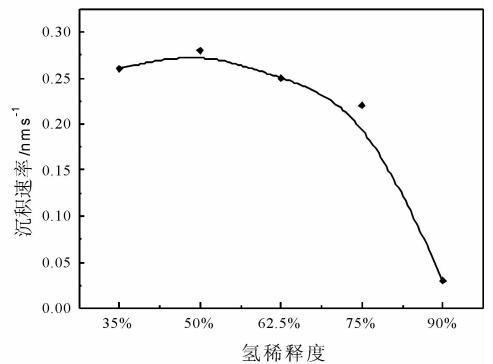


图 3 沉积速率随氢稀释度的变化关系

Fig. 3 Deposition rate versus hydrogen dilution ratios

图 4 给出的是氢稀释度为 35% 的条件下,沉积在硅片衬底的样品的 SEM 表面形貌图. 从图中可以看出,晶粒分布较均匀,大小平均为 60nm 左右.

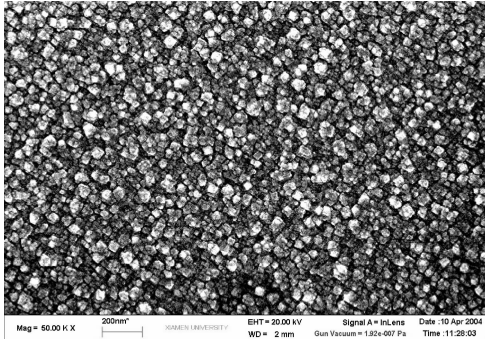
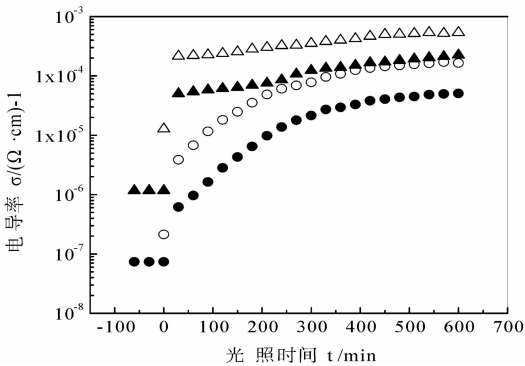


图 4 硅片衬底上样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM image of the sample deposited on the silicon wafer substrate

3.2 微晶硅薄膜光照稳定性研究

图 5 为微晶硅样品光电导和暗电导的光致变化曲线. 采取的是周期性停止光照的方法, 每 30min 测一次样品的光电导和暗电导. 结果表明, 光电导和暗电导的变化规律相似, 两者均随光照时间的增加而增大, 且开始时增长较快, 540min 后趋于饱和, 光电灵敏度几乎保持一个恒定值 (≈ 10). 说明微晶硅薄膜具有稳定的结构, 并没有出现非晶硅薄膜中的光致衰减现象^[14]. 原因可能是以 SiCl_4 为气源制备的微晶硅薄膜, SiCl_4 中的 Cl 能够腐蚀弱 Si-Si 键, 从而阻止了非晶网络的形成, 促进了薄膜的晶化, 降低了隙态密度, 进而降低了载流子发生迁移过程中在晶界被俘获的几率.



△ 代表 $R_H=75\%$ 时的微晶硅样品的光电导率
 ▲ 代表 $R_H=75\%$ 时的微晶硅样品的暗电导率
 ○ 代表 $R_H=62.5\%$ 时的微晶硅样品的光电导率
 ● 代表 $R_H=62.5\%$ 时的微晶硅样品的暗电导率

图 5 微晶硅光电导和暗电导随光照时间的变化关系
 Fig. 5 Photo- and dark-conductivities versus illumination time

从图 5 中还可看出, 样品光致电导率的增长快慢与氢稀释度 R_H 的大小有关. $R_H=62.5\%$ 时光致电导率增长较快, 而 $R_H=75\%$ 时光致电导率几乎保持恒定. 这可能与薄膜中的 Cl 含量有关, 氢稀释起着抑制 Cl 进入薄膜中参与成膜的作用^[15,16], R_H 的增大使得薄膜中的 Cl 含量会不断

减少. 实验结果表明, 只有 R_H 适中、薄膜中 Cl 含量适当时, 微晶硅薄膜的稳定性才能够得到最大程度的增强.

氢稀释下以 SiCl_4 为气源沉积的微晶硅薄膜中含有 Cl 元素. 图 6 是样品的 EDS 图, 从中可以看出, 即使是 H 稀释度很大 ($R_H=90\%$) 的情况下, 薄膜中仍有少量的 Cl 存在.

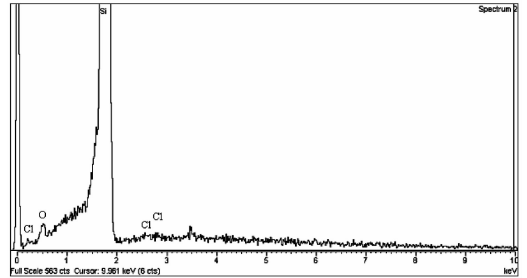
图 6 $R_H=90\%$ 时样品的 EDS 图

Fig. 6 EDS of the sample deposited at the hydrogen dilution ratio of 90%

3.3 微晶硅薄膜的膜厚均匀性研究

利用 PECVD 系统中要沉积膜厚均匀的薄膜需要具备均匀的电场分布、均匀的气流分布及均匀的温度场. 由于我们采用的平行圆板形电极是相互平行的, 因此两电极间的电场具有较均匀分布. 另加热方式采用的是室内上电极辐射加热, 可近似认为产生温度场也具有较均匀分布. 在平行圆板形反应室中, 虽然电场分布和温度场分布均较均匀, 但由于气体径向流动的流速不同, 中心处出现极大值, 这就使得中心处气体滞留时间最短. 这导致径向等离子体密度均匀性变差, 使得在不同的径向上沉积速率存在差异, 从而导致沉积的薄膜厚度不均匀.

利用紫外可见分光光度计测得薄膜的透射谱, 根据干涉原理可得到薄膜厚度 $d(\text{nm})$ 的计算公式^[17]:

$$d = \frac{\lambda_2 \lambda_1}{4n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (2)$$

其中, n 为沉积的微晶硅薄膜折射率, 取为 3.1; λ_1 和 λ_2 分别为干涉条纹相邻峰值和谷值对应的波长.

在衬底温度为 300°C , 气体压强为 80Pa, 射频功率为 20W, 氢稀释度为 83.3% 时制得的微晶硅薄膜上由外而内选取 5 个点, 测得对应的透射谱 (实线和虚线) 依次为图 7 中的曲线 1、2、3、4、5. 通过公式 (2), 可计算出与此相对应的薄膜厚度, 进而可得到薄膜厚度沿径向的分布规律, 如图 8 所示.

从图 8 可以看出,由外而内薄膜厚度呈逐渐减小的趋势,中间最薄,为 233nm,边缘最厚,最大厚度为 307nm. 设薄膜的最大厚度为 d_{\max} ,最小厚度为 d_{\min} ,平均厚度为 d_{ave} ,由不均匀度的定义式

$$f = \frac{d_{\max} - d_{\min}}{d_{\text{ave}}} \times 100\% \quad (3)$$

可算得薄膜的不均匀度高为 37%.

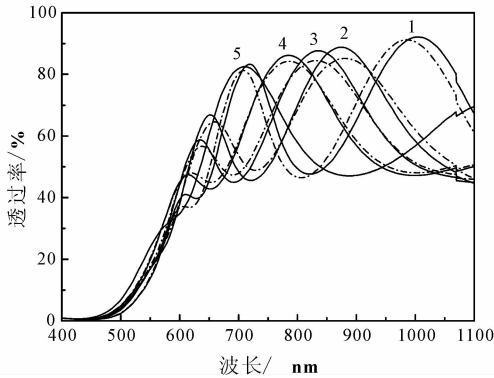


图 7 射频功率 20W 时薄膜的透射谱

Fig. 7 Transmission spectrum of the film deposited at the RF power of 40W

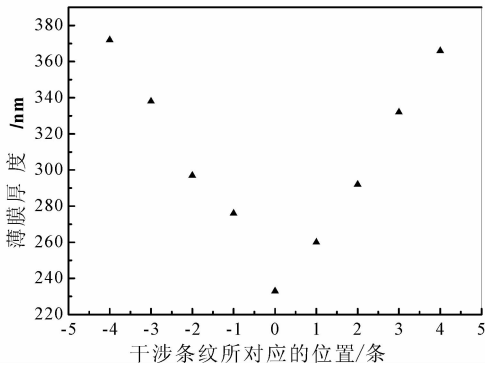


图 8 射频功率 20W 时膜厚分布图

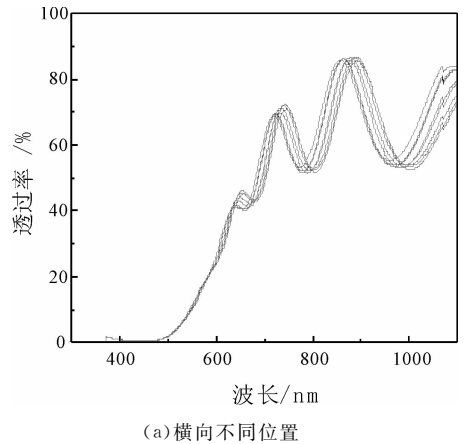
Fig. 8 Thickness distribution of the film deposited at the RF power of 40W

薄膜厚度均匀性是衡量薄膜质量和镀膜装置性能的一个重要指标. 薄膜的不均匀度较大将严重影响薄膜的性质及其在工业上的应用,因此,为了获得均匀性良好的薄膜,就有必要对影响薄膜均匀性的因素进行分析和讨论. 众所周知,为了制备高均匀性的薄膜,首先必须要获得均匀分布的等离子体源,前期工作中,我们根据双极性扩散理论,对我们所用的 PECVD 系统中产生的等离子体中电子浓度的径向分布规律进行理论分析,并建立了理论模型^[18].

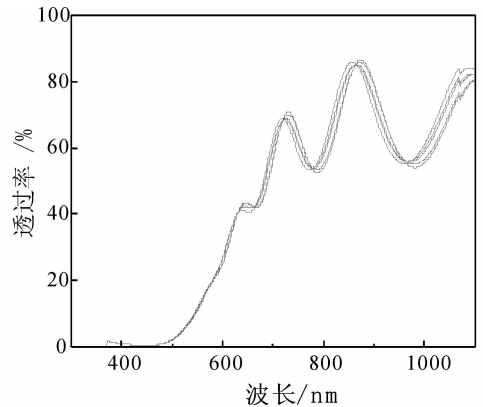
由于薄膜的厚度呈现中间薄、边缘厚的特点,考虑到极板出气孔的分布及大小,我们认为薄膜厚

度的不均匀性主要是由于极板中间的气孔分布及大小的影响——由于进气口在极板中央,当极板中央的出气孔过多或过大时,从这些孔流出的气流较大,造成径向等离子体密度和等离子体平均能量的不均匀分布,从而使得径向上沉积速率大小不一而导致薄膜厚度有所差异. 为了获得均匀分布的等离子体源,用一块薄的不锈钢片将极板中间部分的一些气孔堵住以求得到均匀的气流分布.

衬底温度为 300℃,气体压强为 80Pa,射频功率为 40W,氢稀释度为 83.3%条件下制得的薄膜的透射谱如图 9 所示. 由公式(2),可计算出衬底温度为 300℃,气体压强为 80Pa,射频功率为 40W,氢稀释度为 83.3%条件下的薄膜厚度,从而得出薄膜厚度的径向分布规律,见图 10. 从图 10 中可看出,由边缘向里薄膜厚度逐渐减小,但差异不大,最小厚度为 635nm. 最大厚度为 647nm,由不均匀度的定义式(3)可算出样品的不均匀度为 5%,样品的均匀性将得到极大的改善.



(a) 横向不同位置



(b) 纵向不同位置

图 9 射频功率 40W 时样品的透射谱射

(a) Different positions in horizontal direction

(b) Different positions in longitudinal direction

Fig. 9 Transmission spectrum of the film deposited at the RF power of 40W

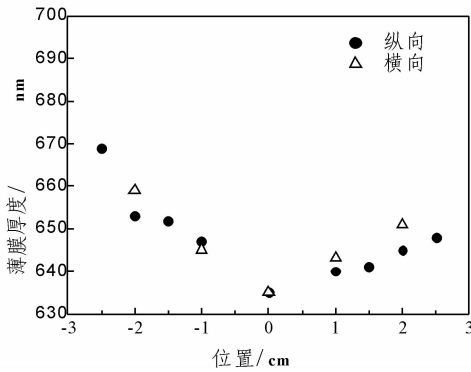


图 10 射频功率 40W 时样品横向与纵向上的厚度分布
Fig. 10 Thickness distribution in horizontal and longitudinal direction of the film deposited at the RF power of 40W

通过以上实验结果和定性分析,可以得知,薄膜的均匀性与气流分布等因素有关,影响气流分布的主要因素是极板气孔的大小及分布,通过调整气孔的分布,可以获得较为分布均匀的气流场,从而获得均匀分布的等离子体源。制得的薄膜均匀性得到明显改善,在 $5 \times 6 \text{cm}^2$ 内不均匀性从 37% 下降到 5%。

4 结 论

本文对 PECVD 系统中,以 SiCl_4 和 H_2 为源气体、在低温(低于 250°C)下快速沉积高晶化度、高光照稳定性及高均匀性的优质微晶硅薄膜进行了研究。实验结果表明,薄膜的沉积速率随氢稀释度呈减小趋势,氢稀释度能有效地促使薄膜晶化,氢稀释度的大小对晶化度的影响不太明显。薄膜光照稳定性与氢稀释度有关,适当的氢稀释度可有效增强光照稳定性。通过调节电极极板上气孔的分布可获得均匀分布的等离子体源,制备的微晶硅薄膜均匀度高达 95%。

参考文献:

[1] 祝祖送,林璇英,余云鹏,等. 用 SiCl_4/H_2 气源沉积多晶硅薄膜光照稳定性的研究[J]. 物理学报, 2005, 54(8): 3805.
[2] Yang G, van Swaaij R A, Tan H, *et al.* Modulated surface textured glass as substrate for high efficiency microcrystalline silicon solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 133: 156.
[3] Janfaoui S, Simon C, Coulon N, *et al.* Behavior of the parameters of microcrystalline silicon TFTs under mechanical strain [J]. Solid-State Electronics, 2014, 93: 1.

[4] Kumar S S, Pant B D. Design principles and considerations for the 'ideal' silicon piezoresistive pressure sensor; a focused review [J]. Microsystem technologies, 2014, 20(7): 1213.
[5] Peter S, Bernütz S, Berg S, *et al.* FTIR analysis of a-SiCN: H films deposited by PECVD[J]. Vacuum, 2013, 98: 81.
[6] Moreno M, Torres A, Ambrosio R, *et al.* Deposition and characterization of polymorphous germanium films prepared by low frequency PECVD[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358(17): 2099.
[7] Gu T, Yu M, Kwong D L, *et al.* Molecular-absorption-induced thermal bistability in PECVD silicon nitride microring resonators [J]. Optics Express, 2014, 22(15): 18412.
[8] Gresback R, Nozaki T, Okazaki K. Synthesis and oxidation of luminescent silicon nanocrystals from silicon tetrachloride by very high frequency nonthermal plasma [J]. Nanotechnology, 2011, 22(30): 305605.
[9] Youn W K, Kim C S, Lee J Y, *et al.* Generation of charged nanoparticles and their deposition behavior under alternating electric bias during chemical vapor deposition of silicon [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(47): 25157.
[10] Bugnon G, Parascandolo G, Skderström T, *et al.* A new view of microcrystalline silicon: the role of plasma processing in achieving a dense and stable absorber material for photovoltaic applications [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(17): 3665.
[11] Jovanov V, Planchoke U, Magnus P, *et al.* Influence of back contact morphology on light trapping and plasmonic effects in microcrystalline silicon single junction and micromorph tandem solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 110: 49.
[12] Huang R, Lin X Y, Huang W Y, *et al.* Effect of hydrogen on the low-temperature growth of polycrystalline silicon film deposited by SiCl_4/H_2 [J]. Thin Solid Films, 2006, 513: 380.
[13] 郜小勇, 李瑞, 陈永生, 等. 微晶硅薄膜的结构及光学性质的研究[J]. 物理学报, 2006, 55(1): 98.
[14] Staebler D L, Wronski C R. Reversible conductivity changes in discharge - produced amorphous Si [J]. Appl Phys Lett, 1977, 31(4): 292.
[15] Dairiki K, Yamada A, Konagai M. Improvement of

- stabilized efficiency of amorphous silicon solar cell by SiH_2Cl_2 addition [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38 (7): 4007.
- [16] Krylyuk S, Davydov A V, Levin I. Tapering control of Si nanowires grown from SiCl_4 at reduced pressure [J]. *ACS Nano*, 2010, 5(1): 656.
- [17] 祝祖送, 张杰, 江贵生, 等. PECVD 系统中等离子体参数径向分布的研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2014, 51 (3): 527.
- [18] 张进城, 郝跃, 李培咸, 等. 基于透射谱的 GaN 薄膜厚度测量[J]. *物理学报*, 2004, 53(4): 1243.