

腔室长时间使用造成的工艺漂移对微晶硅薄膜性质的影响

张 鹤,戴志华,张晓丹,魏长春,孙 建,耿新华,赵 颖

南开大学光电子薄膜器件与技术研究所,天津 300071

摘要 考查了等离子体增强化学气相沉积(PECVD)高压制备微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜过程中,系统长时间使用造成的微晶硅薄膜特性的漂移情况。实验中,控制沉积条件,使薄膜的沉积速率达到约 0.5 nm/s;保证硅薄膜具有一定的晶化程度(40%~80%),由不同探测波长的 Raman 散射谱估算纵向结构变化。以腔室使用时间作为基准,考查不同硅烷浓度下制备的样品,发现在相同沉积条件下,材料的晶化率和光暗电导随腔室使用时间的增加而不断增大,沉积速率随之大幅提高。观察发现,在电极板和腔室壁上积累了大量硅反应残留物(硅粉末和硅薄膜),分析认为,薄膜特性漂移是这些硅残留物不断参与等离子体及成膜反应的结果。研究表明,提高硅烷浓度可有效校正微晶硅薄膜电学及结构特性的漂移,同时保持高速沉积。

关键词 微晶硅薄膜;等离子体增强化学气相沉积;工艺漂移;硅粉末

中图分类号 O484

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)20-0019-03

Effects of Drift Due to Chamber's Long-time Usage on Microcrystalline Silicon Properties

ZHANG He, DAI Zhihua, ZHANG Xiaodan,
WEI Changchun, SUN Jian, GENG Xinhua,
ZHAO Ying

*Institute of Photo-electronics, Nankai University, Tianjin
300071, China*

Abstract This paper investigates the drift of microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) thin film properties due to the chamber's long-time usage in plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The condition parameters were controlled to reach about 0.5 nm/s deposition rate for the samples to have a certain crystalline degree, 40%~80%, as detected and estimated by two different wavelength lasers in Raman scattering measurement. The samples under different silane concentrations (i.e. the flow rate ratio, $[\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4]+[\text{H}_2])$) were compared carefully, and it is found that both their deposition rate and crystalline degree increase with the chamber usage time, which was used as an independent variable in this experiment. This phenomenon may be explained by the accumulated

silicon remains such as powders and films, observed on the electrode plate and/or on the chamber wall in this experiment. These silicon remains probably take part in the reactions related to the film formation in plasma. It is found that this drift of $\mu\text{c-Si:H}$ structural and electronic properties can be adjusted by increasing the silane concentration, and with the deposition rate being kept at a high level.

Keywords microcrystalline silicon thin film; plasma enhanced chemical vapor deposition; process drift; silicon powder

0 引言

从制备工艺和材料特性等方面看,等离子体增强化学气相沉积(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)制备氢化微晶硅,是极具潜力的光伏材料开发方向^[1-3]。但微晶硅材料特性对制备工艺非常敏感,工艺参数改变会产生显著变化,反应腔室环境变化也对其有影响^[4-5]。在使用一定时间后,在腔室的阴极平板、腔室壁上会生长硅薄膜和积累大量硅粉末,很可能引起实际沉积参数的改变。例如,如果阴极板上的硅粉较厚,实际上会改变电极间距;同时,由于硅粉的导电特性与金属不同,沉积系统的电学特性很可能会发生改变,导致实际耦合在等离子体上的功率发生变化。此外,附着在腔室内的薄膜和粉末,很可能会参加等离子体中的复杂反应,对生长的微晶硅材料造成影响。

在非晶硅及低速(约 0.1 nm/s)微晶硅材料制备中,粉末

收稿日期:2009-09-10

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2006CB202602,2006CB202603);国家自然科学基金项目(60506003);国家科技计划配套项目(07QTPJTJC29500)

作者简介:张鹤,博士研究生,研究方向为光电子薄膜与器件,电子信箱:henrychang@mail.nankai.edu.cn;赵颖(通信作者,中国科协所属全国学会个人会员登记号:E390200023S),教授,研究方向为光电子薄膜与器件,电子信箱:zhaoygds@nankai.edu.cn

的形成尚不明显,但在采用高压高功率制备高速(>0.5 nm/s)微晶硅的工艺条件下,就必须加以考虑^[4]。本研究针对这一生长机制,以腔室使用时间为标准,考查腔室长时间使用情况下,微晶硅系列材料将产生的工艺漂移。

1 实验

采用平行板(15 cm×15 cm)电容结构的 PECVD 沉积系统,激发频率为 60 MHz,衬底温度约为 180℃,保持压强为 1.8×133.32 Pa,电极间距为 12 mm;反应源气体为硅烷(SiH₄)和氢气(H₂),用硅烷流量浓度($S_c=[SiH_4]/([SiH_4]+[H_2])$)衡量氢掺杂量。微晶硅薄膜样品的衬底采用经过 HF 溶液腐蚀的 eagle 2000 玻璃。在恒定 30 W 的辉光下,调节 S_c 以期得到不同的微晶硅结构;通过控制沉积时间,将薄膜厚度限制在 400~500 nm,便于对比其结构变化。

薄膜厚度由台阶仪确定,光暗电导率采用共面蒸发铝电极测量。为研究结构特性,用 LabRAM HR 800 型 Raman 光谱仪,对各个样品分别用 488、633 nm 两种探测激光进行测量,前者得到薄膜表面(50~100 nm)的微结构信息,后者的深度探测(>500 nm)将揭示薄膜整体的结构信息^[6]。通过对 Raman 谱的高斯三峰拟合,可以得到体积晶化率 X_c ,即

$$X_c = (A_{520} + A_{510}) / (A_{520} + A_{510} + A_{480})$$

其中, A_i 为各个峰位的高斯峰面积。拟合时,固定 480 峰位不变。

2 结果与讨论

在本实验沉积条件下,沉积过程中形成相当量的粉末。为考查其影响,以清洗干净的腔室作为时间原点,记录腔室辉光状态下所使用的时间,假设其与硅粉末积累量成正比。图 1 给出硅烷浓度(硅烷流量与硅烷氢气总流量百分比)系列沉积速率 R_d 变化,小插图中提示该硅烷条件下样品制备前腔室已使用的时间,虚线暗示理想状态下的趋势。

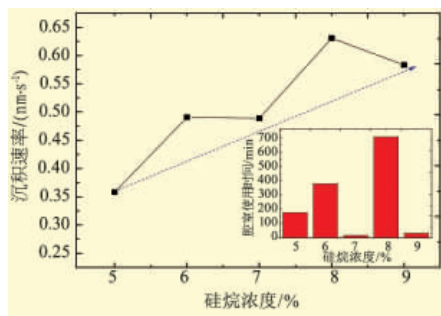


图 1 不同腔室使用时间制备的硅烷浓度系列样品的沉积速率
Fig. 1 After different chamber usage times, the deposition rate under variable silane concentration

已有研究发现,相同辉光功率下,沉积速率随沉积参数 S_c 增长^[5,7]。如果以腔室使用时间很短的 $S_c=7\%$ 和 9% 的两个材料作为标准,可发现长时间使用腔室后,会使硅薄膜沉积速率增加,例如 $S_c=8\%$ 的情况。当然,增加沉积参数 S_c 所导致 R_d 的增加未必是线性关系,但 $S_c=8\%$ 的沉积速率甚至超过 $S_c=9\%$ 的,暗示这种提高可能是腔室环境改变所致。

实验证明,非晶硅的生长速率一般高于微晶硅薄膜,因为往往认为后者沉积过程中将发生刻蚀与生长的平衡,这被当作晶化生长的主要原因^[7]。本实验的 Raman 测试中,从薄膜面入射的不同探测波长 633 和 488 nm 分别对应样品不同深度的信息,由图 2 发现, $S_c=8\%$ 的样品没有非晶化,而且晶化率比 $S_c=9\%$ 的样品高很多,且几乎与 $S_c=7\%$ 相当。微晶硅薄膜具有纵向结构演变,即晶化程度随厚度逐渐增大到饱和^[6,8]。为排除此影响,将每个样品的台阶厚度列入图 2 中,薄膜厚度间的差距在 10% 以内,可断定 8% 样品的晶化率增大不是其厚度过大所致。

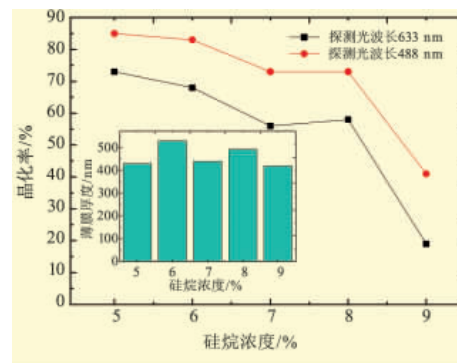


图 2 Raman 晶化率随硅烷浓度的变化趋势
Fig. 2 Raman crystallinity vs silane concentration

$S_c=6\%$ 样品的结果与 $S_c=8\%$ 的类似。结果表明,随着腔室使用时间的增加,即腔室中硅沉积物的增多,样品趋向于晶化程度提高且生长加快。需指出的是,在本实验中这种漂移影响弱于沉积参数的影响。

Matsuda^[9]总结了 3 种微晶硅生长模型,指出阴极板上生长的硅薄膜对晶化的重要性;对非晶硅仅进行氢等离子体处理,如果屏蔽掉已长了硅薄膜的阴极和腔壁,几乎无法晶化。因此,把这种 X_c 和 R_d 同时增大的现象归结于腔室中残余硅物质(硅粉末和硅薄膜等)的影响是比较合理的解释。而且可断定,这些残余物必然参加了等离子体反应。

图 3 给出了伴随上述结构变化的光电特性变化,即光电导 σ_{photo} 和暗电导 σ_{dark} 及二者之比的光敏性(photosensitivity)随 S_c 变化的趋势。一般地,暗电导应随 S_c 增大而减小^[5-8],但这里明显看到 $S_c=8\%$ 对此规律的偏移——暗电导比 $S_c=7\%$ 样品明显增大。值得指出的是,对比 $S_c=8\%$ 与 $S_c=7\%$ 样品,其近表面晶化率(图 2)和体晶化率都非常类似,但电学特性却有如此大的差异。由此可以推测,腔室长时间使用(或者说硅残留物的增多)对薄膜结构的影响不是增加其晶化率这么简单,内部结构的改变已经使微晶硅的电子态发生变化,继而导致输运特性的不同。从器件角度说,材料晶化率虽几乎不变,但材料质量已经变化了。一般认为,高效微晶硅电池本征材料的光敏性不应低于 100,若很低,往往认为是晶化率过大所致。但从本实验结果看,虽然光敏性很低(暗电导高所致),比如 $S_c=8\%$ 样品甚至低于 $S_c=6\%$ 样品,而实际上前者的晶化率并不如后者高。所以,单从光暗电导出发很可能对参数优化方向造成误判。

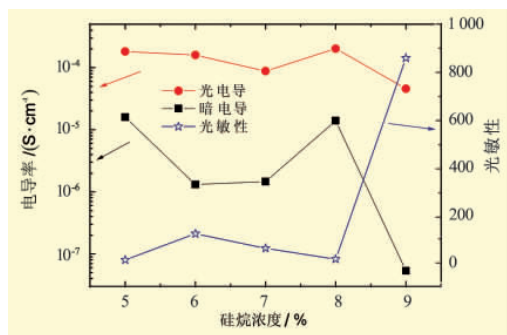


图3 硅烷浓度系列样品的共面铝电极在光照下和暗态下得到的电导(光电导和暗电导)及二者比值(光敏性)

Fig. 3 Photoconductivity, dark conductivity and their ratio, photosensitivity vs silane concentration

腔室工艺的偏移虽然向着提高晶化的方向(如 $S_c=8\%$ 样品),但这与增大氢稀释而获得高晶化率(如 $S_c=7\%$ 样品)情况不同,前者很可能在等离子体参数被修正时,硅残余物也参与了反应。

下面考查这种材料性质的漂移是否能用调节沉积参数来校正。首先考虑的是最容易使薄膜结构改变的硅烷浓度 S_c (图4),将腔室使用更长时间(比 8% 样品的更长)以后的 $S_c=7\%$ 和 9% 的样品与图1中样品 S_c 系列(7% 、 8% 和 9%)叠放在一起比较(R_c 代表后来重复的条件)。就同一沉积参数的样品看,与上述对 8% 样品的规律相同,均是沉积速率增大、晶化率增高。

若将重复的 9% 样品特性移动到 8% 的位置上(图4中箭头所示),可看到晶化率和光暗电导都可使原始 7% 、重复 9% 和原始 9% 近似连成一条直线。这一结果暗示,似乎提高 S_c 可在结构上校正系统漂移。但重复 9% 的沉积速率已经远高于

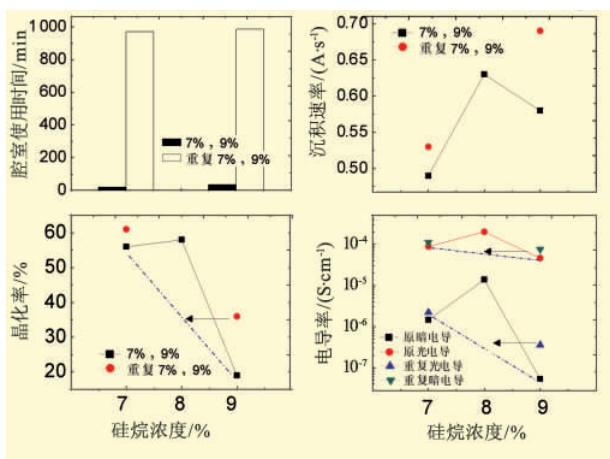


图4 将长时间使用腔室后重复硅烷浓度为 7% 和 9% 的结果与原 7% 和 9% 样品在沉积速率、膜面入射晶化率(探测光波长为 633 nm)及光暗电导的对比(虚线为假想的规律变化趋势)

Fig. 4 After a long term, repeat to prepare sample under the same condition parameters at $S_c=7\%$ and 9% respectively. Compare these results to the origin sample in deposition rate, conductivity, and 633 nm laser Raman crystallinity. The dashes in picture indicate expected tend

其他样品(图4),不可能代替 8% 插入原 S_c 系列。完全恢复到干净腔室下的生长机制是不可能的,这里只是提高 S_c 和腔室残留物相互牵制的结果。其实,这种既能保证过渡区特性,又能提高生长速率的结果正是微晶硅电池所需要的,因此这种条件漂移未必是一种需要刻意消除掉的不利影响。

值得注意的是,当 S_c 更小时(例如 $S_c=7\%$ 、重复 7%),特性漂移并不大。 8% 的样品电学特性(光暗电导)很难插入重复的 7% 和 9% 之间。所以不是腔室长时间使用对低 S_c 样品的影响更小,这种腔室长时间影响的程度并不随时间一味地增强。

3 结论

本实验在易于成粉的沉积条件下,探究腔室使用时间带来的微晶硅薄膜特性漂移。研究发现,腔室长时间使用后,同样沉积条件下的样品倾向于沉积速率更高、晶化率更大,尤其对高 S_c 条件的影响更加明显。这种工艺漂移归因于粉末的不断形成,并参与等离子体反应。提高 S_c 可以缓解这种效应,并得到更大的沉积速率。

参考文献 (References)

- [1] Vetterl O, Finger F, Carius R, *et al.* Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2000, 62: 97-108.
- [2] Yan Baojie, Yue Guozhen, Owens J M, *et al.* Over 15% efficient hydrogenated amorphous silicon based triple-junction solar cells incorporating nanocrystalline silicon [C]//Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. 2006, 2: 1477-1480.
- [3] Smets A H M, Matsui T, Kondo M. High-rate deposition of microcrystalline silicon P-i-N solar cells in the high pressure depletion regime[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104: 034508
- [4] van den Donker M N, Kilper T, Grunsky D, *et al.* Microcrystalline silicon deposition: Process stability and process control [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515: 7455-7459.
- [5] 麦耀华. PECVD 法与 HWCVD 法沉积微晶硅薄膜与太阳能电池 [D]. 天津: 南开大学光电子研究所, 2006: 64. Mai Yaohua. Microcrystalline silicon layers for thin film solar cells prepared with PECVD and HWCVD [D]. Tianjin: Photonics Research Institute, Nankai University, 2006: 64.
- [6] 郭群超. 高速沉积器件质量级微晶硅材料及其在太阳能电池上的应用 [D]. 天津: 南开大学光电子研究所, 2007. Guo Qunchao. High-rate deposition of device-grade microcrystalline silicon films and their application in solar cells [D]. Tianjin: Photonics Research Institute, Nankai University, 2007.
- [7] 朱峰. 非晶硅/微晶硅叠层电池中 P 型微晶硅材料及前后界面处理[D]. 天津: 南开大学光电子研究所, 2006: 59. Zhu Feng. P- $\mu\text{c-Si:H}$ material and the interfaces with its front and back layers in micro-morph tandem solar cells[D]. Tianjin: Photonics Research Institute, Nankai University, 2006: 59.
- [8] 张晓丹. 器件质量级微晶硅薄膜及高效微晶硅太阳能电池制备的研究 [D]. 天津: 南开大学光电子研究所, 2005. Zhang Xiaodan. Study of device-grade microcrystalline silicon thin films and its high efficiency solar cells [D]. Tianjin: Photonics Research Institute, Nankai University, 2005.
- [9] Matsuda A. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 337: 1-6.

(责任编辑 陈广仁)