

甚高频等离子体增强化学气相沉积法沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中氧污染的初步研究*

杨恢东^{1)2)†} 吴春亚¹⁾ 赵颖¹⁾ 薛俊明¹⁾ 耿新华¹⁾ 熊绍珍¹⁾

¹⁾ 南开大学光电子研究所, 天津 300071)

²⁾ 五邑大学薄膜与纳米材料研究所, 江门 529020)

³⁾ 东华大学理学院, 上海 200051)

(2002 年 11 月 29 日收到, 2003 年 3 月 18 日收到修改稿)

对不同的本底真空条件下, 采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术沉积的氢化微晶硅 ($\mu\text{c-Si:H}$) 薄膜中的氧污染问题进行了比较研究. 对不同氧污染条件下制备的薄膜样品的 x 射线光电子能谱与傅里叶变换红外吸收光谱测量结果表明 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中, 氧以 Si—O, O—O 和 O—H 三种不同的键合模式存在, 不同的键合模式源自不同的物理机理. $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的 Raman 光谱、电导率与激活能的测量结果进一步显示: 沉积过程中氧污染程度的不同, 对 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的结构特性与电学特性产生显著影响, 而不同氧污染对 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜电学特性的影响不同于氢化非晶硅 (a-Si:H) 薄膜.

关键词: 氢化微晶硅薄膜, 甚高频等离子体增强化学气相沉积, 氧污染

PACC: 7280N, 7360F, 8115H, 6740X

1. 引言

为了更好地解决氢化微晶硅 ($\mu\text{c-Si:H}$) 薄膜的低沉积速率与其在太阳能电池、显示与传感等领域的广泛应用之间的矛盾, 多年来人们广泛地开展了 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜制备技术的研究. 诸如热丝 (HW) 法、电子回旋共振 (ECR) 固相晶化 (SPC) 法、甚高频 (VHF) 等基于高氢稀释硅烷分解的化学气相沉积技术相继得到应用^[1-5]. 尽管也有卤代硅烷方法的报道^[6], 但由于反应气体对设备的腐蚀, 以及尾气处理等问题, 未能得到很好解决, 实际应用受到制约. 相比较而言, 与常规的射频-等离子体化学气相沉积 (RF-PECVD) 技术很好地兼容的甚高频-等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD) 技术在 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜材料的制备研究中尤其令人关注, 并取得了很大进展^[6-11]. 然而, 绝大多数的研究工作旨在通过优化 VHF-PECVD 技术沉积过程的工艺参数, 以实现质量优良的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜材料的高速沉积, 而对于 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜制备中的氧污染问题, 只是开展了初步的研

究工作^[12,13], 并没有得到足够的重视. 因此, 深刻研究与揭示氧污染对 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜结构及特性的影响, 从而探讨在较低的真空系统中实现器件质量级 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜高速沉积的途径, 进一步降低微晶硅薄膜太阳能电池的成本, 具有十分重要的理论与实际意义. 本文通过对不同本底真空条件下生长 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的比较研究, 对 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中氧的键合方式、氧污染的来源以及氧污染对 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的结构特性与电学特性的影响进行了讨论.

2. 实验

为了对不同的氧污染条件下沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜进行比较研究, 我们分别在采用装片室 (本底真空为 4×10^{-5} Pa, 标识为样品 A) 和不采用装片室 (本底真空为 4×10^{-4} Pa, 标识为样品 B) 即本底真空不同的沉积条件下, 利用 VHF-PECVD 技术沉积了两组典型的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜样品, 两组样品其他的沉积条件则完全相同. 等离子体激发频率为 90 MHz, 等离子体功率密度为 1 W/cm^2 , 衬底温度为 200°C , 工作气压为

* 国家重点基础研究发展规划项目 (批准号 G2000028202 和 G2000028203) 和国家高技术研究发展计划 (批准号 2002AA303260) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hdyang@eyou.com

60Pa, 硅烷浓度 $[\text{SiH}_4/(\text{H}_2 + \text{SiH}_4)]$ 为 4%, 气体流量为 75 sccm. 此外, 为了研究薄膜的结构特性, 还在完全相同的工艺条件下生长了不同厚度的样品 A_1 , A_2 . 其中用于傅里叶变换红外吸收 (FTIR) 的样品采用双面抛光的高阻单晶硅片为衬底; 用于 x 射线光电子能谱 (XPS) 测量、Raman 光谱测量、光暗电导率以及电导激活能测量的样品则采用 7059 玻璃作衬底. XPS 和 FTIR 测量用来研究 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜样品中氧的含量及键合方式. 氧对于 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜材料的结构特性及电学特性的影响则通过 Raman 光谱、光暗电导率以及电导激活能测量进行研究. XPS 在 TH15300 型光电子能谱仪上进行, 测量室的本底真空为 10^{-7} Pa, 光源采用单色的 $\text{MgK}\alpha$ 线, 并且 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜在测量前用功率为 250W 的氦离子对样品表面进行刻蚀, 以剔除其表面氧化层的影响. 刻蚀速率约为 1nm/min, 刻蚀时间为 10min. FTIR 测量在 Nicolet 560E.S.P 型仪器上完成, 扫描范围为 400—4000 cm^{-1} , 分辨率为 0.09 cm^{-1} , 透射工作方式. Raman 光谱采用 Renishaw MKI2000 型显微 Raman 光谱仪测量, 光源为 He-Ne 激光器的 632.8nm 线, 激光功率小于 10mW, 光谱分辨率小于 1 cm^{-1} . $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的厚度通过光学多道分析器 (OMA) 测量. $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的光暗电导率与电导激活能的测量则在自制的实验装置上进行, 电导率的测量采用真空蒸发的共面铝电极 (电极间距为 1mm), 通过 Keithly 617 型多用表完成, 其中光电导率的测量在 AM1.5, 100 mW/cm^2 光照条件下进行, 电导激活能的测量在真空状态下进行, 测量的温度范围为 20—200 $^\circ\text{C}$.

3. 结果与讨论

3.1. XPS

图 1 为样品 A 与 B 的 XPS 测量结果. 由图 1(a) 可以估算出样品中氧的原子浓度百分比: 样品 A 为 10%, 样品 B 为 30%. 而由图 1(b) 和 (c) 所示 O_{1s} 和 Si_{2p} XPS 窄扫描测量的结果, 可以更加直接地确定样品中氧的存在方式. 比较样品 A 和 B 的 O_{1s} 结合能, 不难看到, 采用装片室所制备的样品 A 中氧主要由于材料中微空洞的吸附作用所引起 ($\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中微空洞的存在, 可参见后面的 Raman 光谱的实验结果) 亦即其中的氧主要是以 $\text{O}-\text{O}$ 键和 $\text{O}-\text{H}$ 键的方式存在, 在 XPS 测量结果中几乎看不到 $\text{Si}-\text{O}$ 键

合方式. 而在未采用装片室所制备的样品 B 中, 以 $\text{Si}-\text{O}$ 键合方式存在的氧占据了相当大比例, 而且几乎完全掩盖了微空洞的吸附作用. 比较图 1(c) 中样品 A 与 B 的 Si_{2p} 结合能, 可以更加直接地看到, 样品 B 的 Si_{2p} 结合能图样中出现明显的因硅被氧化所导致的高能侧肩峰. 因此, 不难得出结论, 在氧污染严重的情形下, 生长过程中硅被氧化是相应的薄膜中氧含量增加的主要原因.

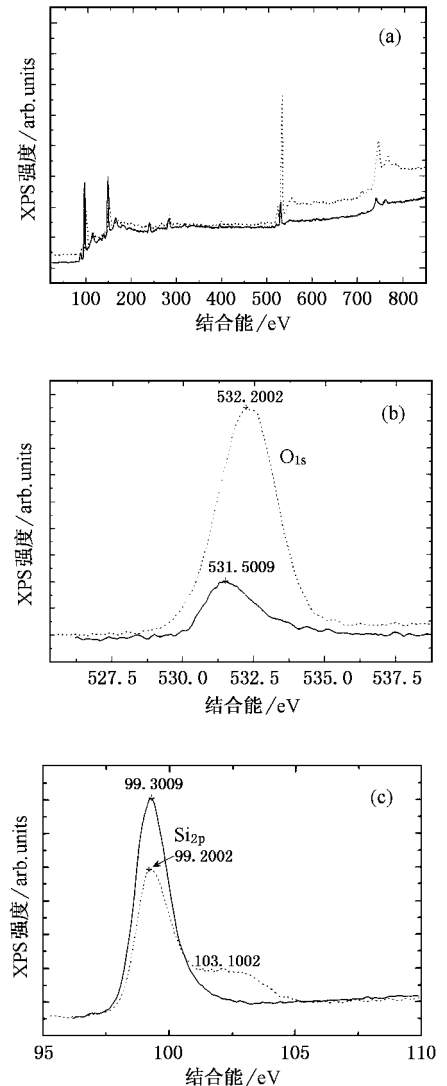


图 1 样品 A 与 B 的 XPS 比较 (a) 为 XPS 全扫描测量 (b) 为 O_{1s} XPS 窄扫描测量 (c) 为 Si_{2p} XPS 窄扫描测量, — 为样品 A, 为样品 B

应当指出, 由图 1(a) 不难看出, $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中除氧污染外, 还存在少量的氮、碳污染, 但它们对应的原子浓度小于氧, 而且样品 A 与 B 中氮、碳含量变化较小, 可以推测这些氮、碳污染主要来自制备过

程中的尾气系统与反应气体源. 而且, Shimizu 及其合作者的研究工作已经表明^[14]: 氮污染对硅基薄膜材料的结构和光电特性影响与氧污染相似(而且样品 A 与 B 中氮的原子浓度远小于氧), 而碳污染则对硅基薄膜结构特性的影响不大, 对光电特性几乎没有影响. 因此, 这里可以认为氧污染对于 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的结构与特性的影响占主导地位.

3.2. FTIR

FTIR 技术作为研究原子振动模式的有效手段, 已经在微晶硅薄膜材料中 Si—H 键振动模式的研究得到广泛应用^[15,16], 这里使用该技术来研究 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜材料中 Si—O 键的行为特征. 一般而言, 在 FTIR 中, 对应于 Si—O 键的伸展模式和弯折模式分别介于 $950\text{—}1100\text{ cm}^{-1}$ 和 $600\text{—}800\text{ cm}^{-1}$ 之间^[17]. 图 2 为样品 A 与 B 的 FTIR 测量结果, 由图 2 可以看出, 样品 B 所对应的两个吸收峰约出现在 787 和 1061 cm^{-1} 处, 较之样品 A 所对应的吸收谱峰位置(分别为 776 和 1022 cm^{-1}) 对应的波数与强度更大, 这些结果与以前报道的测量结果具有较好的一致性^[18,19]. 随 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜制备过程中氧污染的加剧, 样品中的氧含量必然增加, 使得 H-Si_4 中硅原子渐渐地被氧原子所替代, 从而导致 $\text{H-Si}(\text{Si}_2\text{O})$, $\text{H-Si}(\text{SiO}_2)$ 和 H-SiO_3 的形成, 这将引起 SiO 伸展模式和弯折模式的频率往高波数方向移动. 因此, 这些实验结果从另一个侧面证明, 样品 B 较样品 A 中的氧含量更大.

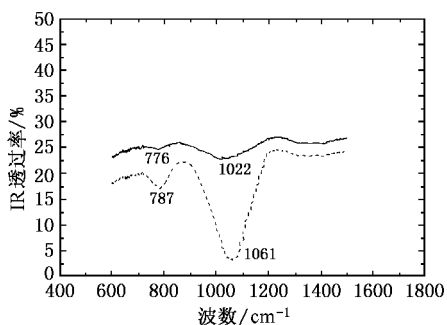


图 2 样品 A 与 B 的 FTIR 测量结果 曲线说明同图 1

3.3. Raman 散射光谱

Raman 散射光谱测量作为分析薄膜晶相结构和晶化率的重要手段, 在薄膜材料的研究中得到广泛应用^[20,21]. 图 3(a) 为不同厚度样品 A_1 与 A_2 的

Raman 散射光谱实验结果. 图 3(b) 为样品 A 与 B 的 Raman 散射光谱实验结果. 已有的工作表明^[22]: 根据 Raman 散射光谱的结果, 可对 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的结晶体积分数(结晶度)与平均晶粒尺寸进行估计. 由图 3(a) 可知, 同样的生长条件下沉积的不同厚度 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜样品的结晶体积分数不同. 薄膜厚度越大, 结晶体积分数越大. 这一结果意味着在 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜生长的初期, 材料中存在较多的微空洞. 由图 3(b) 中样品 A 与 B 的 Raman 散射光谱可知, 当 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中氧含量大、存在硅的氧化物时, 薄膜中晶粒平均尺寸减小(样品 A 为 6.0 nm , 样品 B 为 4.3 nm), 而薄膜的结晶体积比的改变并不显著. 由于氧的电负性大, 在氧污染较严重的沉积条件下, $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜在沉积过程中被氧化, 使得有序排列的 Si—Si 键被氧所打断, 影响了细小晶粒在沉积过程中的聚集长大, 从而导致平均晶粒尺寸的减小. 对于结晶体积比所表现出的这种变化规律, 尚待进一步的分析与研究.

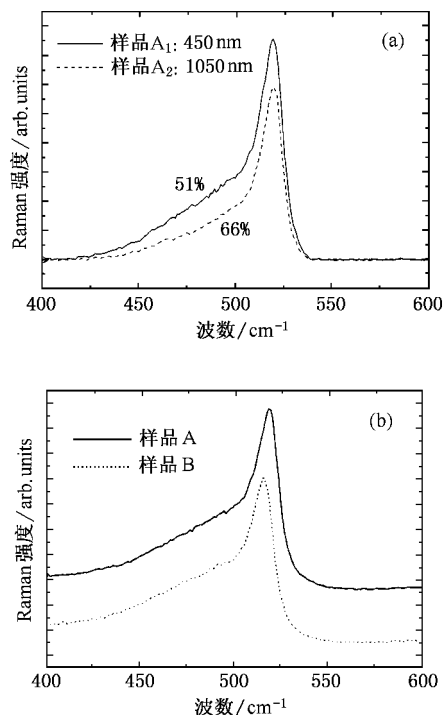


图 3 (a) 不同厚度样品 A_1 与 A_2 的 Raman 散射光谱 (b) 样品 A 与 B 的 Raman 散射光谱

3.4. 光暗电导率与电导激活能

我们还对样品 A 与 B 进行了电导率和电导激活能测量, 相应的结果如图 4 所示. 结果发现: 氧含

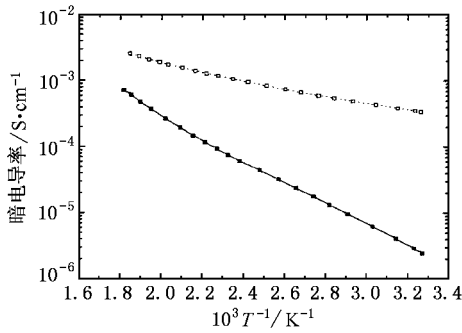


图4 样品 A 与 B 激活能测量结果比较 ■ 为样品 A, □ 为样品 B

量较低的 A 类样品,其室温下暗电导 σ_D 通常小于 $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$, 相应的电导激活能 E_a 约为 0.4eV. 而氧含量大的 B 类样品,其室温下暗电导 σ_D 约为 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$, 电导激活能 E_a 约为 0.16eV. 这些结果表明 $\mu c-Si:H$ 薄膜中存在较严重的氧污染时,其暗电阻与激活能显著减小,这一变化趋势与氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜中存在氧污染的情形相一致. 然而,样品 A 与 B 的光暗电导之比的变化十分不同,对于 A 类样品,其光电导(σ_p)与暗电导之比(σ_p/σ_D)一般在 10^3 以上, B 类样品的光电导与暗电导之比通常小于 10, 这一结果意味着氧对 $\mu c-Si:H$ 薄膜光电特性的影响有别于 a-Si:H 薄膜. 因此,氧在 $\mu c-Si:H$ 薄膜中所扮演的角色不同于其在 a-Si:H 薄膜中的作

用,这种差异显然来自于材料体系的差别,微晶硅薄膜较之非晶硅薄膜,材料体系已经发生了变化,从单一的无序结构过渡到有序无序并存的两相结构,而且在两相结构之间存在的大量的界面,都会导致材料特性的变化. 当然,这种差异的物理机理还有待深入细致的研究.

4. 结 论

综上所述,通过 XPS 与 FTIR 测量,研究了 $\mu c-Si:H$ 薄膜材料的化学组分及原子振动模式. 结果表明,氧在不同氧污染条件下沉积的 $\mu c-Si:H$ 薄膜中,以不同键合方式存在. 氧污染较严重时,所沉积的 $\mu c-Si:H$ 薄膜中存在硅的氧化物,即氧主要以 Si—O 键的方式存在,而较低氧污染程度的沉积条件下沉积的 $\mu c-Si:H$ 薄膜中,氧主要来源于材料中的微空洞对氧气和水蒸气的吸附作用,因此氧主要表现为 O—O 与 O—H 键合方式. Raman 散射光谱测量结果表明,氧污染对 $\mu c-Si:H$ 薄膜材料的结构特性最主要的影响是使得材料中的平均晶粒尺寸减小,对于材料结晶度的影响则不显著. 材料的光电导、暗电导以及电导激活能的测量结果显示出,氧对 $\mu c-Si:H$ 薄膜光电特性的影响区别于氧对 a-Si:H 薄膜光电特性的影响. 这种差别内在的物理机理有待进一步认识.

- [1] Matsumura H 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 4396
- [2] Guo X X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1542 [in Chinese] 郭晓旭等 1998 物理学报 **47** 1542]
- [3] Nozawa R *et al* 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 8035
- [4] Lin K X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 863 [in Chinese] 林揆训等 2002 物理学报 **51** 863]
- [5] Prasad K *et al* 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **137-138** 681
- [6] Ambrico M *et al* 2001 *Thin Solid Films* **383** 200
- [7] Finger F *et al* 1998 *Phil. Mag.* B **77** 805
- [8] Shah A *et al* 2000 *Mat. Sci. Eng.* B **69-70** 219
- [9] Vetter O *et al* 2001 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **66** 345
- [10] Yang H D *et al* 2002 *Chin. J. Semicond.* **23** 902
- [11] Yang H D *et al* 2002 *Int. J. Mod. Phys.* B **16** 4259
- [12] Torres P *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1373
- [13] Nasuno Y, Kondo M and Matsuda A 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2330
- [14] Shimizu T, Matsumoto M, Yoshita M, Iwami M, Morimoto A and Kumeda M 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **137-138** 391
- [15] Goerlitzer M *et al* 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** 996
- [16] Itoh T *et al* 2001 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **66** 239
- [17] Lucovsky G *et al* 1983 *Phys. Rev.* B **28** 3225
- [18] Yeh C L and Lee S C 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 656
- [19] Jana T, Ghosh S and Ray S 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 4895
- [20] Chen G *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2015 [in Chinese] 陈国等 1997 物理学报 **46** 2015]
- [21] Zhang S B *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 [in Chinese] [张世斌等 2002 物理学报 **51** 1181]
- [22] Luysberg M *et al* 1997 *Phil. Mag.* A **75** 31



Investigation on the oxygen contamination in the $\mu\text{c-Si:H}$ thin film deposited by VHF-PECVD *

Yang Hui-Dong^{1,2,3)†} Wu Chun-Ya¹⁾ Zhao Ying¹⁾ Xue Jun-Ming¹⁾ Geng Xin-Hua¹⁾ Xiong Shao-Zhen¹⁾

¹⁾ *Institute of Photoelectronics, Nankai University, Tianjin 300071, China*

²⁾ *Institute of Thin Films and Nano-Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China*

³⁾ *School of Science, Donghua University, Shanghai 200051, China*

(Received 29 November 2002 ; revised manuscript received 18 March 2003)

Abstract

Investigations on the oxygen contamination in the $\mu\text{c-Si:H}$ thin films deposited by very-high-frequency plasma-enhanced chemical-vapor deposition (VHF-PECVD) technique with and without load lock chamber have been reported in this paper. From the results of x-ray photoelectron spectroscopy and Fourier transform infrared absorption measurements, it can be identified that oxygen exists in $\mu\text{c-Si:H}$ film with different bonding modes, namely Si—O bonding, O—H bonding and O—O bonding. In addition, the influences of oxygen on the structural and electrical properties of the films are studied with Raman spectra, conductivity (σ) and activation energy (E_a) measurements. The results reveal that structural properties of the $\mu\text{c-Si:H}$ film depend strongly on the bonding modes of the existing oxygen. The electrical properties show that the role of oxygen in $\mu\text{c-Si:H}$ films is different from those in a-Si:H and the essential mechanism needs to be further explored.

Keywords : $\mu\text{c-Si:H}$, very-high-frequency PECVD, oxygen contamination

PACC : 7280N, 7360F, 8115H, 6740X

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. G2000028202 and G2000028203), and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA303260).

† Corresponding author. E-mail: hdyang@eyou.com