

二次离子质谱深度剖面分析氢化 微晶硅薄膜中的氧污染*

张晓丹 赵颖 朱锋 魏长春 麦耀华 高艳涛 孙建 耿新华 熊绍珍

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071)

(南开大学光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2004 年 7 月 15 日收到, 2004 年 11 月 3 日收到修改稿)

运用二次离子质谱研究了甚高频等离子体增强化学气相沉积制备的不同硅烷浓度和功率条件下薄膜中的氧污染情况. 结果发现, 薄膜中的氧含量随硅烷浓度和功率的变化而改变. 制备的微晶硅薄膜, 晶化程度越高薄膜中的氧含量相对越多. 另外, 不同本底真空中的氧污染实验结果表明, 微晶硅材料中的氧含量与本底真空有很大的关系, 因此要制备高质量的微晶硅材料, 高的本底真空是必要条件.

关键词: 甚高频等离子体增强化学气相沉积, 二次离子质谱, 氧污染

PACC: 8115H, 8280M

1. 引言

氢化微晶硅薄膜已经成为光伏研究领域关注的热点材料. 因为非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池能够充分地利用太阳光谱, 提高太阳光的利用率^[1-3]. 为了得到高效率的太阳能电池, 制备出器件质量级微晶硅材料是关键. 通常微晶硅薄膜中由于氧的存在, 使得材料偏离本征而呈现弱 n 型的特征, 影响材料的电学性能^[4,5]. 因此, 有必要研究不同沉积系统和工艺条件下制备的微晶硅薄膜中氧污染情况.

本文主要运用二次离子质谱(SIMS), 对甚高频等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术制备不同结构的硅薄膜中氧污染情况做了研究. 实验中主要关注的沉积参数是: 硅烷浓度([SiH₄] [SiH₄ + H₂]), 辉光功率和反应室的不同本底真空.

2. 实 验

实验中所有样品都是在三室连续的 PECVD 沉积系统中制备而成. 所用电源的激发频率为 60 MHz, 电极间距固定为 2.0 cm. 实验中硅烷浓度变化

范围为 2%—6%, 辉光功率为 7—25 W, 衬底温度为 170 °C, 反应气压为 120 Pa. 用 1.0 cm × 1.0 cm 的 FZ 型硅片作为衬底, 在制备样品之前硅片经过质量分数为 5% 的 HF 酸腐蚀 5 min.

按照沉积工艺条件的不同, 在硅衬底上依次沉积薄膜. 根据已经制备出样品的沉积速率, 确定每层工艺条件对应的薄膜制备时间, 使得各层薄膜的厚度能保持在 200—300 nm 之间. 在沉积不同硅烷浓度的系列样品中, 硅烷浓度的每一次改变都要重新混气, 时间一般要 5 min, 这样就可以将不同硅烷浓度条件下制备薄膜的界面分开. 在做 SIMS 测试时, 可明显看到对应不同的工艺条件, SIMS 信号会有不同的响应. 而在制备不同功率的系列样品时, 每变化一个工艺条件, 都先断辉然后重新起辉, 这样也就保证了不同条件下制备薄膜的界面分开. 另外, 每个系列样品的表面都生长了大约 200 nm 厚的非晶硅做盖层. 所有样品在制备过程中都使用了纯化器(利用化学反应的原理, 降低反应源气体中氧含量), 纯化器安装在反应室的进气口处.

Atomika 4000 型测试设备用于 SIMS 深度剖面的测试, 测试时设备的本底气压低于 1.0×10^{-8} Pa. 利用 Dektak 3030 型表面光度仪对样品的溅射深度进

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000028202, G2000028203), 教育部科学技术研究重点项目(批准号: 02167)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA303261)资助的课题.

行测量.采用的一次溅射离子是 Cs⁺.

3. 结果和讨论

图 1 示出的是本底真空为 3.4×10^{-4} Pa,不同硅烷浓度条件下所制备样品中氧深度剖面的变化情况.在样品表面 0—200 nm 深度范围内为盖层(沉积的是非晶硅),而 2000 nm 以后则是衬底硅片对应的氧和碳的信号.从图 1 中可以明显看出,衬底中的氧含量最高(约 3×10^{21} cm⁻³).而对于不同氢稀释条件下制备的硅薄膜,随着硅烷浓度的逐渐增大,薄膜中的氧含量逐渐减小(从 1.75×10^{20} cm⁻³ 减小到 8.7×10^{18} cm⁻³),但对于硅烷浓度为 4.5% 的样品,氧含量反而增加.这里的主要原因是:硅烷浓度较小时,制备微晶硅薄膜的沉积速率相对较低(约为 0.1 nm/s),由于本底真空不是很高,这就使得制备的薄膜中氧含量较多.而对于硅烷浓度为 4.5% 的样品氧含量的增加,其原因可能是:制备的薄膜处于微晶过渡到非晶的状态点,材料虽然有一定的晶化成分但大部分是非晶硅,在此工艺条件下制备的薄膜可能缺陷很多(如一些裂纹和空洞等),结果使得制备薄膜中的氧含量也相对增加.而对于硅烷浓度为 5% 和 6% 的样品(根据以前制备的系列薄膜研究^[6]表明是非晶硅),氧含量有明显的下降.因为对于这种条件下制备的薄膜而言,一方面沉积速率提高了,另一方面非晶硅薄膜的结构也相对的致密.另外,值得注意的是对于某一固定的硅烷浓度,其两端的氧含量是不一样的.这里可能的原因是:在较低硅烷浓度条件下制备的薄膜中氧含量较高,在较高硅烷浓度条件下制备薄膜时,氧会通过界面扩散而导致上

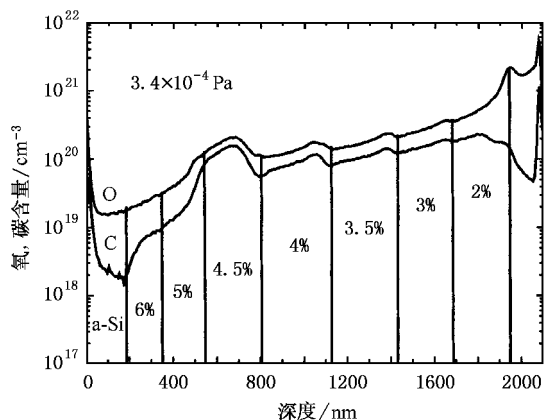


图 1 不同硅烷浓度条件下制备样品的 SIMS 测试结果(本底真空为 3.4×10^{-4} Pa)

述结果.我们在确定不同硅烷浓度薄膜中的氧含量时,选取的是该层与硅烷浓度较大一端交界处的氧含量.

图 1 中还给出了制备薄膜中的碳含量情况.从图 1 可以看出,碳含量的变化趋势与氧含量的变化趋势是类似的.但对于微晶硅薄膜,碳污染的影响远小于氧的影响^[7].因此我们这里也主要关注材料中氧污染情况.

辉光功率也是影响材料晶化程度一项很关键的参数,下面我们将具体分析不同辉光功率条件下制备薄膜中的氧污染情况(图 2).从图 2 可以看出,辉光功率对制备的微晶硅薄膜中的氧含量也有规律性的影响,即随着功率的逐渐增大薄膜中的氧含量也逐渐增多.图 3 定量地给出了样品中的氧含量随辉光功率的变化.从图 3 可以看出,在较低辉光功率下,氧含量随功率变化不明显,当功率增大到 14 W 以后,随着辉光功率的增大氧含量也快速上升,但

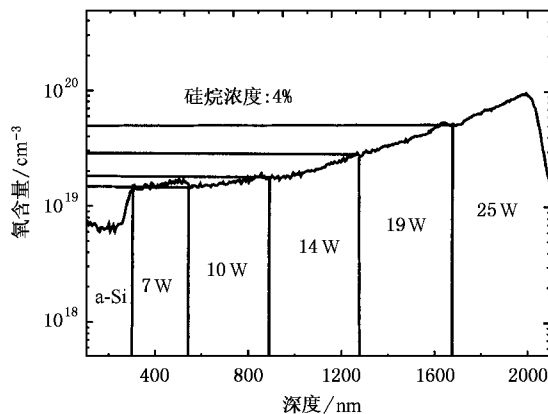


图 2 不同辉光功率条件下制备样品的 SIMS 测试结果

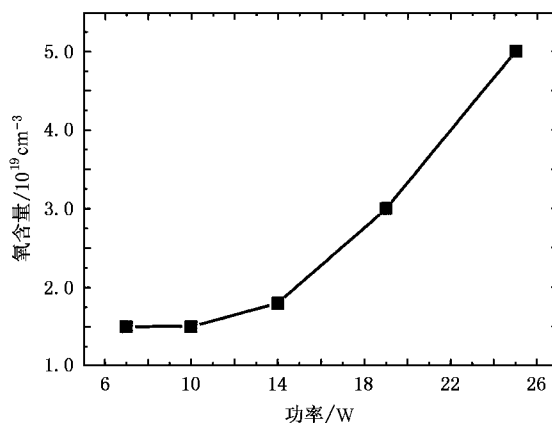


图 3 样品中的氧含量随辉光功率的变化

未超过 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 对于辉光功率增大薄膜中氧含量随之增高的原因是: 由于功率过大, 制备的微晶硅材料中空洞比较多, 从而使得薄膜在制备过程中更易吸附氧, 故表现为氧含量增高.

微晶硅薄膜的制备通常还对本底真空很敏感^[5]. 为此, 我们初步研究了不同本底真空情况下制备微晶硅薄膜中的氧污染情况. 图 4 给出了本底真空为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时不同硅烷浓度条件下制备薄膜中的氧含量变化情况. 从图 4 可以明显看出, 与本底真空略差 ($3.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 图 1) 的情况相比较, 制备薄膜中的氧含量变化趋势是一样的, 同样是在硅烷浓度为 4.5% 的条件下氧含量表现为异常.

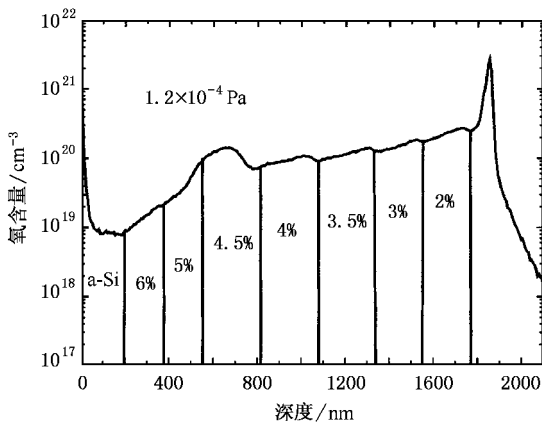


图 4 不同硅烷浓度条件下制备样品的 SIMS 测试结果(本底真空为 $1.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)

图 5 具体给出了不同本底真空条件下制备薄膜中氧含量的变化情况. 从图 5 可以看出, 本底真空的不同确实会对制备薄膜中的氧含量产生一定的影响. 值得注意的是, 本底真空对微晶硅的影响要比非晶硅明显. 从图 5 明显可见, 在硅烷浓度较小的条件下氧含量的差别大一些, 而在硅烷浓度较大的情况下薄膜中氧含量的差别却不是很大. 我们相信, 只

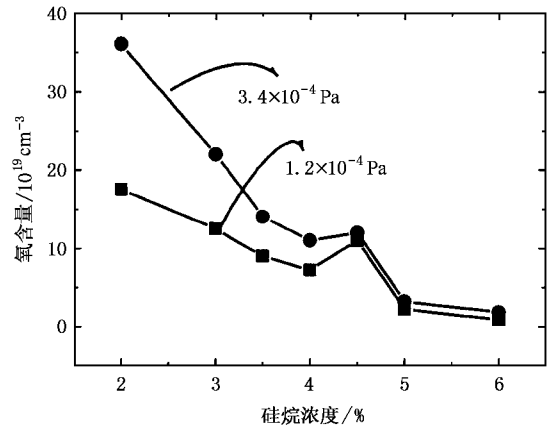


图 5 不同本底真空条件下样品中的氧含量随硅烷浓度的变化

要本底真空能够高到一定程度, 制备微晶硅薄膜中的氧含量将会大幅度减小.

4. 结 论

本文采用甚高频 PECVD 技术制备了系列硅薄膜样品. 运用 SIMS 分析研究了不同硅烷浓度和不同辉光功率条件下, 薄膜中的氧污染情况. 结果表明: 随硅烷浓度的增大和辉光功率的降低薄膜中的氧含量逐渐减小, 在同样系统制备的微晶硅薄膜中氧含量相对高些, 这也说明非晶硅材料要相对的致密些. 另外, 还分析研究了不同本底真空条件下样品中的氧含量变化情况. 结果表明: 本底真空对薄膜中的氧含量影响较大, 相对而言对微晶硅的影响更大, 当本底真空进一步提高情况下, 制备薄膜中的氧含量会进一步降低.

感谢德国 Jülich 光伏研究所 F. Finger 博士和 U. Zastrow 在样品的 SIMS 测试方面的帮助及讨论

- [1] Kepper H, Meier J, Torres P *et al* 1999 *Appl. Phys. A* **69** 169
 [2] Meier J, Vallat-Sauvain E, Dubail S *et al* 2001 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **66** 73
 [3] Shah A, Meier J, Vallat-Sauvain E *et al* 2002 *Thin Solid Films* **403—404** 179
 [4] Torres P, Meier J, Flückiger R *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1373

- [5] Yang H D, Wu C Y, Zhao Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2865 (in Chinese) [杨恢复, 吴春亚, 赵颖等 2003 物理学报 **52** 2865]
 [6] Zhang X D, Zhao Y, Zhu F *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 1370
 [7] Shimizu T, Matsumoto M, Yoshita M *et al* 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **137—138** 391

Secondary ion mass spectroscopic depth profile analysis of oxygen contamination in hydrogenated microcrystalline silicon^{*}

Zhang Xiao-Dan Zhao Ying Zhu Feng Wei Chang-Chun Mai Yao-Hua Gao Yan-Tao

Sun Jian Geng Xin-Hua Xiong Shao-Zhen

(*Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique , Nankai University , Tianjin 300071 , China*)

(*Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin , Tianjin 300071 , China*)

(*Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology of Ministry of Education , Nankai University , Tianjin 300071 , China*)

(Received 15 July 2004 , revised manuscript received 3 November 2004)

Abstract

Oxygen contamination of samples fabricated by very high-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition with the variation of silane concentration and discharge power was studied by secondary ion mass spectroscopy. The results showed that oxygen content in the samples depended strongly on the silane concentration and discharge power. Microcrystalline silicon thin films with higher crystalline volume fraction has relatively higher oxygen content. Oxygen contamination of samples was also related with the background vacuum , especially for microcrystalline silicon thin films. Therefore , higher background vacuum is extremely necessary in the fabrication of high-quality microcrystalline silicon thin films.

Keywords : very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition , second ion mass spectra , oxygen contamination

PACC : 8115H , 8280M

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. G2000028202 , G2000028203) , the Key Program of Science and Technology of Ministry of Education , China (Grant No. 02167) , and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA303261) .