

硅薄膜沉积过程中等离子发光基团的一维空间分布研究*

陈 飞[†] 张晓丹[‡] 赵 颖 魏长春 孙 建

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(2007 年 9 月 29 日收到, 2007 年 10 月 6 日收到修改稿)

使用光发射谱(OES)对甚高频等离子增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术沉积硅薄膜时的等离子体发光基团的空间分布进行了在线监测和研究. 研究表明, 等离子体的不同发光基团都存在着一个中间强度较大的区域和两边电极附近的暗区, 增大硅烷浓度和提高辉光功率都会增大 SiH^* 峰强度, 硼烷的加入, 使得 SiH^* 和 $\text{H}\alpha^*$ 峰强度增大, 但硼烷流量变化的影响很小, 硼烷流量增大, 材料的晶化率下降, 而 $I_{\text{H}\alpha^*}/I_{\text{SiH}^*}$ 值却上升, 当硅烷浓度改变时, 空间各个区域内的 $I_{\text{H}\alpha^*}/I_{\text{SiH}^*}$ 值的变化规律不同, 而改变辉光功率或改变硼烷流量的情况下, 空间各个点的 $I_{\text{H}\alpha^*}/I_{\text{SiH}^*}$ 值变化规律都是相同的.

关键词: 甚高频等离子增强化学气相沉积, 等离子体, 发光基团, 空间分布

PACC: 8115H, 7360F

1. 引 言

近年来, 氢化微晶硅在光伏领域得到了人们的广泛关注^[1,2]. 与传统的射频等离子增强化学气相沉积(RF-PECVD)技术相比, 甚高频等离子增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术由于采用较高的激发频率, 使电子浓度增加, 反应前驱物的密度提高, 因此材料的沉积速率更高, 同时还降低了高能离子对薄膜表面的轰击, 薄膜的质量也得到了提高^[3]. 但是, 由于使用 VHF-PECVD 技术制备薄膜的微观过程十分复杂, 目前对薄膜沉积机理的研究还不够, 因此对薄膜沉积过程中的等离子体发光基团的监测研究, 对深入研究薄膜的沉积机理和改进制备工艺都有着十分重要的意义.

目前用于等离子体诊断的方法有很多, 其中应用较为广泛的是光发射谱(optical emission spectroscopy, OES)技术^[4]. OES 方法由于是在腔室外进行检测, 因此不会干扰真空腔室内的电磁场分

布及反应沉积过程, 这是其他方法所无法做到的. 虽然目前关于等离子体的 OES 谱的研究不少, 但大部分都是对辉光区域内的某一点进行讨论^[5-8], 对整个辉光区域内等离子体发光基团的分布进行研究的报道还比较少^[9-11]. 因此本文采用 PR650 对不同硅烷浓度、功率和硼烷流量下, 整个辉光区域内等离子体 OES 谱的一维空间分布及变化进行了研究.

2. 实 验

实验中所用的设备为国际先进的多功能沉积系统(cluster CVD system), 电极间距约为 21 mm, 频率固定为 60 MHz, 衬底温度约为 170°C, 硅烷浓度($\text{SC} = [\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4] + [\text{H}_2])$)变化范围为 2%—7%. PR650 光度计放置在腔室外的一个升降台上, 正对着腔室中的辉光放电区, 通过控制升降台的高低来调整测量点的位置, 实验时从下电极测量到上电极的衬底处. 同时用黑布套在观察窗口和 PR650 分光光度计的探头之间, 以减小环境中杂散光对 OES 测

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2006CB202600), 国家高技术研究发展规划(批准号: 2007AA05Z436), 国家自然科学基金(批准号: 60506003), 天津市自然科学基金(批准号: 05YFJMTC01600), 中国-希腊政府间合作项目和新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

[†] E-mail: garel@mail.nankai.edu.cn

[‡] E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

量结果的影响. PR650 测量的波长范围是 380—780 nm. 本文主要关注的是 412 nm 处的 SiH^* 和 656 nm 处的 $\text{H}\alpha^*$ 峰强度.

3. 结果与讨论

3.1. 不同硅烷浓度对等离子体的影响

在 VHF-PECVD 技术中, 硅烷浓度是影响薄膜沉积速率和晶化程度的一个主要因素^[12]. 为了研究硅烷浓度对等离子体辉光的影响, 我们对未掺杂的不同硅烷浓度制备薄膜的空间等离子体进行了 OES 谱测试, 如图 1 所示(沉积气压 120 Pa, 辉光功率 30 W). 图中 x 轴表示测试点的空间位置, 其中 $x = 0$ 处为功率电极, 另一端为接地电极.

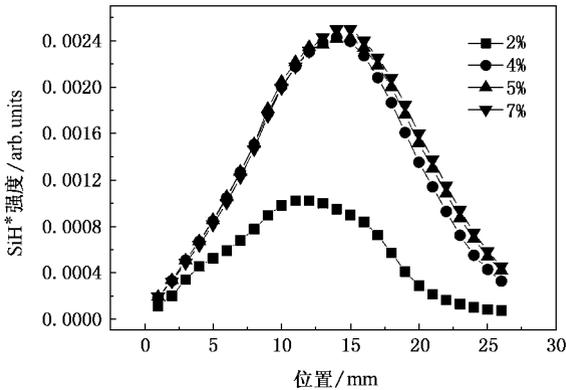


图 1 不同硅烷浓度下等离子体的 SiH^* 峰强度的空间分布(沉积气压 120 Pa, 辉光功率 30 W)

等离子体中 SiH^* 基团是高能电子与硅烷气体分子碰撞, 使其解离而得到的. 等离子体 SiH^* 峰强度的空间分布可以间接地反映出等离子体内部高能电子的分布情况. 从图 1 可以看到, 在电极中间有一个很明显的辉光较强的区域, 这个区域内 SiH^* 峰强度较大, 而在两个电极附近则是光谱强度很小的鞘层(暗区). 可见高能电子主要分布与两个电极的中间区域, 因此等离子体内的反应也主要在这个区域内发生, 这个区域内的各个基团的浓度也比较大, 其变化量也较大. 随着硅烷浓度的增大, 空间各个点的 SiH^* 峰强度都逐渐增加, 但是增加的快慢不同, 在 4% 以下增加的比较快, 4% 以上增加的慢. 这说明随着浓度的增大, SiH_4 分子与等离子体中的高能电子的碰撞概率增大, 因此有更多的 SiH^* 基团产生. 结果导致 SiH^* 峰强度逐渐增大. 另外极值点的

位置也逐渐向着衬底方向移动, 可见硅烷浓度的增大, 会使得 SiH^* 基团的空间分布发生变化, SiH^* 基团较多的辉光区域向衬底方向移动, 鞘层厚度减小.

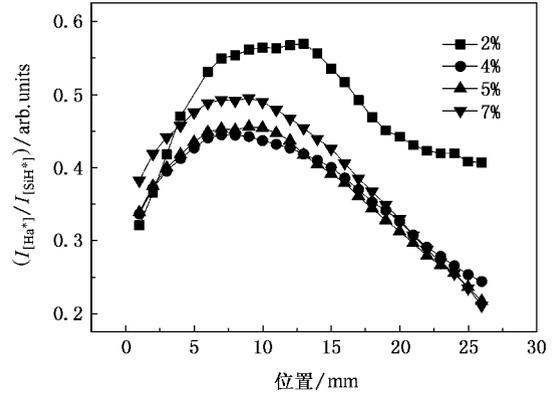


图 2 不同硅烷浓度下 $I_{[\text{H}\alpha^*]}/I_{[\text{SiH}^*]}$ 的大小的空间分布(沉积气压 120 Pa, 辉光功率 30 W)

据文献^[13, 14]报道, 用 $I_{[\text{H}\alpha^*]}/I_{[\text{SiH}^*]}$ 的比值大小可以定性判断薄膜的晶化程度, 但是他们关注的 $I_{[\text{H}\alpha^*]}/I_{[\text{SiH}^*]}$ 的比值都只是衬底附近某个点的值. 图 2 为整个辉光区域内的 $I_{[\text{H}\alpha^*]}/I_{[\text{SiH}^*]}$ 的空间分布. 从图上可以看到, $I_{[\text{H}\alpha^*]}/I_{[\text{SiH}^*]}$ 的比值中间部分也增强, 这是因为虽然 SiH^* 在中间强, $\text{H}\alpha^*$ 的发光强度中间也很强, 最后的比值是出现如图所示结果. 同时可以看到, 不同位置上 $I_{[\text{H}\alpha^*]}/I_{[\text{SiH}^*]}$ 比值的规律是不同的, 在中间是先减小再增大, 功率电极附近是逐渐增大, 在衬底附近是逐渐减小的. 可见空间各个区域内 $\text{H}\alpha^*$ 和 SiH^* 基团分布的变化是不一致的, 这种不一致使得不同位置的比值变化不同, 而若使用单点测量的方式, 在不同点有可能得到完全相反的结论. 因此用单点测量方法将很难正确揭示等离子体辉光结构的这种变化.

3.2. 不同辉光功率对等离子体的影响

辉光功率也是 PECVD 法沉积薄膜的一个重要参数. 如图 3 所示(硅烷浓度 1%, 沉积气压 93 Pa), 等离子体的 SiH^* 峰强度随功率的增大而增大, 两个电极附近的等离子体鞘层内的辉光强度变化较小, 主要是中间部分的强度增加得较多, 同时极值点的位置没有变化. 由于等离子体内各个活性基团的浓度与等离子体所吸收的功率成正比^[15], 因此随着功率的增大, 硅烷气体的分解概率提高, SiH^* 峰强度

增大.但是从图上还可以看到,在此实验研究的范围内,功率的改变没有改变等离子体的鞘层厚度,辉光区域和极值点的位置也没有改变.

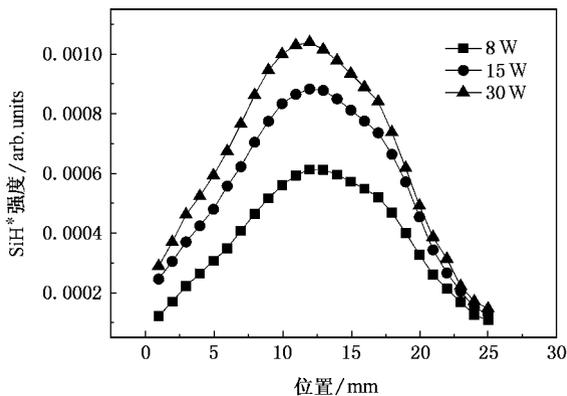


图 3 不同功率下等离子体的 SiH* 峰强度的空间分布(硅烷浓度 1%,沉积气压 93 Pa)

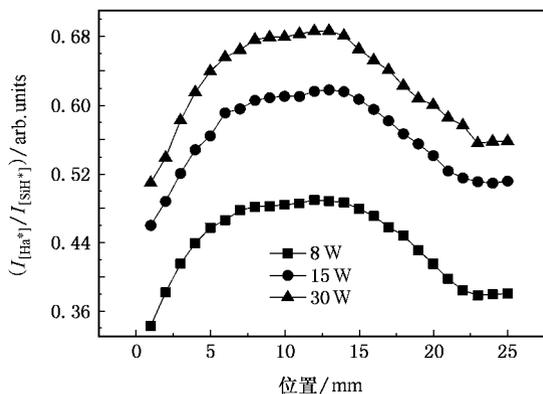


图 4 不同功率下 $I_{[SiH^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 的大小的空间分布(硅烷浓度 1%,沉积气压 93 Pa)

图 4 为不同功率下 $I_{[SiH^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 的大小的空间分布.不同功率下 $I_{[SiH^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 大小的分布是类似的,并且随着功率的增大,其大小都是单调增加的,而且各个点增大的速度都差不多.可见辉光功率的增大,除了加剧了硅烷的分解,还使得原子氢的产额增加,这样等离子体内的氢增多,这些氢对生长表面的弱键和无序区域的刻蚀而使材料的结构有序度增强、晶化率提高,在图中则表现为 $I_{[SiH^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 的值增大.另外从图上还可以看到,空间各个点的 $I_{[SiH^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 随功率的变化规律都是一样的.

3.3. 不同硼烷流量对等离子体的影响

图 5 和图 6 分别为不同硼烷流量下的 SiH* 和

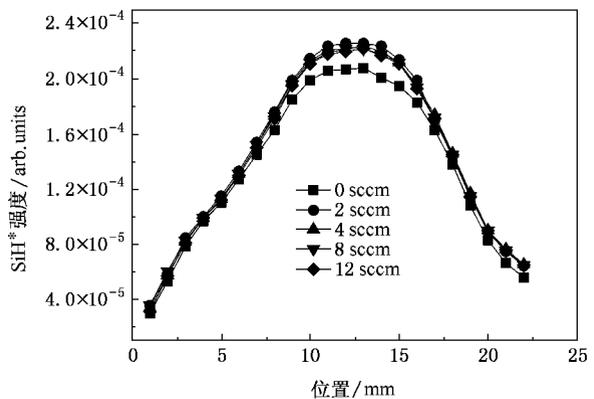


图 5 不同硼烷流量下等离子体 SiH* 峰强度的空间分布(沉积气压 93 Pa,辉光功率 15 W,硅烷浓度 1%)

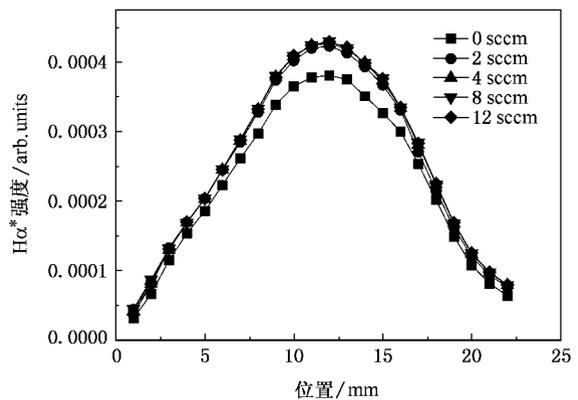


图 6 不同硼烷流量下等离子体的 Hα* 峰强度的空间分布(沉积气压 93 Pa,辉光功率 15 W,硅烷浓度 1%)

Hα* 峰强度的空间分布(沉积气压 93 Pa,辉光功率 15 W,硅烷浓度 1%).当硼烷流量从 0 增加到 2 sccm 时, SiH* 和 Hα* 峰强度都略有增大,而从 2 sccm 增大到 12 sccm 的过程中,这两个强度基本没有变化.可见,硼烷的加入促进了反应气体的分解,使薄膜生长过程中的生长-刻蚀平衡向生长方向移动^[16],因此等离子体内 SiH 和 H 基团的浓度都有所增加.但是由于硼烷的流量与总的流量相比小得多,硼烷流量的变化对等离子体内各个反应基团之间的反应影响很小,所以 SiH* 和 Hα* 峰强度在硼烷流量从 2 sccm 增加到 12 sccm 的过程中变化得很小.另外,从图上还可以看到,相对于两个电极附近的鞘层, OES 谱强度增加较多的区域依然是两个电极正中间的区域,并且辉光区域和极值点的位置也没有改变.

图 7 为不同硼烷流量下 $I_{[SiH^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 的空间分

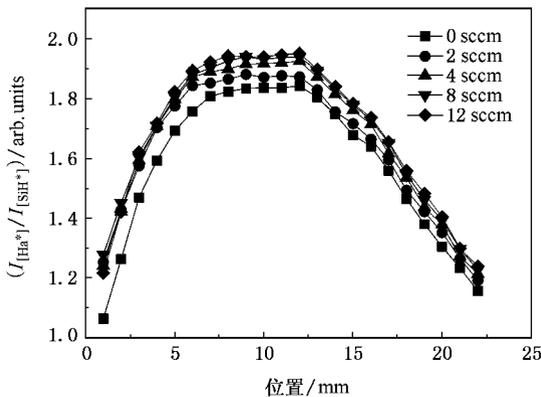


图7 不同硼烷流量下 $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 的空间分布(沉积气压 93 Pa, 辉光功率 15 W, 硅烷浓度 1%)

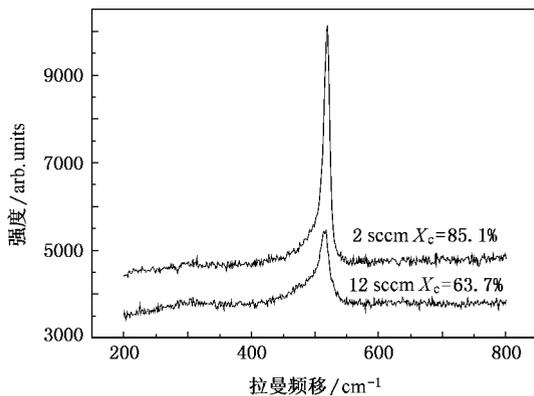


图8 硼烷流量为 2 sccm 和 12 sccm 的材料的拉曼散射谱(沉积气压 93 Pa, 辉光功率 15 W, 硅烷浓度 1%)

布情况。从图上可以看到,随着硼烷流量的增大,两个电极间各个点 $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 的变化都相同,都是单调增加的。从图中的结果看,硼烷流量增加使得

$I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 值增大,因此材料的晶化率(X_c)应该提高。而根据文献[17,18]的报道,硼对材料的晶化有抑制作用,硼掺杂浓度越高,晶化率就越低。这两个结论相互矛盾,所以我们对其中的两个材料进行了拉曼测试,拉曼光谱采用高斯拟合[19]得到晶化率,结果见图8。硼烷流量为 2 sccm 时,材料晶化率为 85.1%;流量为 12 sccm 时,晶化率为 63.7%。硼烷流量增大,材料的晶化率下降,而此时 $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 值是增大的,可见改变硼烷流量时, $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 在衡量材料的晶化方面将弱化。

4. 结 论

本文采用 VHF-PECVD 技术,使用 PR650 对不同工艺条件下,两个电极间的 OES 谱分布及变化进行了研究。研究发现,等离子体的不同发光基团都存在着一个中间强度较大的区域和两边电极附近的暗区,改变沉积参数,中间区域的 OES 谱的强度变化较大,而两边的变化较小。在本实验研究范围内,硅烷浓度增大, SiH^* 强度也增大,但不同硅烷浓度范围内变化速度不同;提高辉光功率,等离子体内各个基团的浓度都会增大;硼烷的加入,使得 SiH^* 和 $H\alpha^*$ 峰强度增大,但再增大流量影响却很小。当改变硼烷流量时, $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 的大小在衡量材料的晶化方面将弱化。当硅烷浓度改变时,空间各个区域内的 $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 值变化规律是不同的,同时极值点的位置向衬底方向移动;而在改变辉光功率或改变硼烷流量的情况下,空间各个点的 $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 值变化规律都是相同的。

[1] Shah A V, Meier J, Vallat-Sauvain E, Wyrsh N, Kroll U, Droz C, Graf U 2003 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78** 469
 [2] Rech B, Roschek T, Repmann T, Müller J, Schmitz R, Appenzeller W 2003 *Thin Solid Films* **427** 157
 [3] Finger F, Hapke P 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2588
 [4] Kaneko T, Miyakawa N, Sone H, Yamazakia H et al 2001 *Surface and Coatings Technology* **142-144** 360
 [5] Gao Y T, Zhang X D, Zhao Y, Sun J, Zhu F, Wei C C, Chen F 2006 *Chinese Physics* **15** 1110
 [6] Zhang X D, Zhao Y, Zhu F, Wei C C, Wu C Y, Gao Y T, Hou G F, Sun J, Geng X H, Xiong S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 445 (in Chinese) [张晓丹、赵颖、魏长春、吴春亚、高艳涛、侯国付、孙建、耿新华、熊绍珍 2005 物理学报 **54** 445]

[7] Kondo M, Fukawa M, Guo L, Matsuda A 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **84** 266
 [8] Yang H D, Wu C Y, Li H B, Mai Y H, Zhu F, Zhou Z H, Zhao Y, Geng X H, Xiong S Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2324 (in Chinese) [杨恢东、吴春亚、李洪波、麦耀华、朱锋、周祯华、赵颖、耿新华、熊绍珍 2003 物理学报 **52** 2324]
 [9] Katsia E, Amanatides E, Mataras D, Rapakoulis D E 2006 *Thin Solid Films* **511** 285
 [10] Amanatides E, Mataras D, Rapakoulis D, van den Donker M N, Rech B 2005 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **87** 795
 [11] Stamou S, Amanatides E, Mataras D 1999 *High Temp. Material Processes* **3** 255
 [12] Guha S, Yang J, Banerjee A, Yan B J, Lord K 2003 *Solar Energy*

- Materials & Solar Cells* **78** 329
- [13] Fukuda Y, Sakuma Y, Fukai C, Fujimura Y, Azuma K, Shirai H 2001 *Thin Solids Films* **386** 256
- [14] Keppner H, Meier J, Torres P 1999 *Applied Physics A : Materials Science and Processing* **69** 169
- [15] Yu W, Wang B Z, Yang Y B, Lu W B, Fu G S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2394 (in Chinese) [于 威、王保柱、杨彦斌、路万兵、傅广生 2005 物理学报 **54** 2394]
- [16] Wronski C R, Collins R W, Jiao L, Ferlauto A, Rovira P I, Koval R J, Lu Z, Niu X 2000 *USA : NREL Annel Report Phase I* 67
- [17] Zhu F, Zhao Y, Zhang X D, Sun J, Wei C C, Ren H Z, Geng X H 2004 *Journal of Synthetic Crystals* **33** 152 (in Chinese) [朱 锋、赵 颖、张晓丹、孙 建、魏长春、任慧智、耿新华 2004 人工晶体学报 **33** 152]
- [18] Zhu F, Zhao Y, Zhang X D, Wei C C, Sun J, Ren H Z, Xiong S Z, Geng X H 2004 *Journal of Optoelectronics Laser* **15** 381 (in Chinese) [朱 锋、赵 颖、张晓丹、魏长春、孙 建、任慧智、熊绍珍、耿新华 2004 光电子激光 **15** 381]
- [19] Droz C, Vallat-Suuvain E, Bailat J *et al* 2001 17th *European Photovoltaic Solar Energy Conference Munich*, Germany 2719

Study of one-dimensional spatial distribution of the plasma luminous radicals during depositing silicon films *

Chen Fei[†] Zhang Xiao-Dan[‡] Zhao Ying Wei Chang-Chun Sun Jian

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

(Received 29 September 2007 ; revised manuscript received 6 October 2007)

Abstract

One-dimensional spatial distribution of the plasma luminous radicals during depositing silicon films and its online monitoring were studied using optical emission spectroscopy. The results indicated that there existed an evident luminous zone in the middle of the plasma and a dark zone near the two electrodes. The intensity of SiH^* and $\text{H}\alpha^*$ peak increased with the increase of silane concentration, power, and the incorporation of borane. Crystalline volume fraction of thin films decreased with the increase of borane flow rate, but the ratio of $I_{[\text{H}\alpha^*]}/I_{[\text{SiH}^*]}$ was also increased. The ratio of $I_{[\text{H}\alpha^*]}/I_{[\text{SiH}^*]}$ varied in different ways at different positions with the variation of silane concentration. However, an unique variation of the ratio all over the plasma is observed with the variation of the discharge power or the borane flow rate.

Keywords : very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, plasma, luminous units, spatial distribution

PACC : 8115H, 7360F

*Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB202600), the Hi-Tech Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA05Z436), the Key Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506003), Natural Science Foundation of Tianjin (No. 05YFJMJC01600), the International Cooperation Project Between China-Greece Government, and the Program for New Century Excellent Talents in University (NCET).

[†] E-mail : garel@mail.nankai.edu.cn

[‡] E-mail : xdzhang@nankai.edu.cn