

椭圆偏振技术研究 VHF-PECVD 高速沉积 微晶硅薄膜的异常标度行为^{*}

谷锦华[†] 丁艳丽 杨仕娥 郜小勇 陈永生 卢景霄

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室 郑州 450052)

(2008 年 6 月 24 日收到 2008 年 11 月 3 日收到修改稿)

采用 VHF-PECVD 技术高速沉积了不同生长阶段的微晶硅薄膜,通过椭圆偏振技术研究了生长过程中微晶硅薄膜表面粗糙度的演化.实验结果表明,沉积气压 $P_g = 300$ Pa 时, $\beta = 0.81$,其超出标度理论中 β 最大值为 0.5 范围,出现异常标度行为.这表明微晶硅薄膜高速生长中还存在其他粗糙化增加的因素,此粗糙化增加的因素与阴影作用有关.

关键词:微晶硅薄膜,椭圆偏光谱法,生长机制,表面粗糙度

PACC: 6855, 8155H, 7840

1. 引言

由于没有非晶硅薄膜的光致衰退效应,近年来微晶硅薄膜成为硅薄膜太阳能电池的研究热点^[1-3].通常微晶硅薄膜制备技术有射频等离子体增强化学气相沉积技术(RF-PECVD)^[4,5]、热丝化学气相沉积技术(HWCVD)^[6,7]和甚高频等离子体增强化学气相沉积技术(VHF-PECVD)^[8-10]等.VHF-PECVD 技术由于与现有工业技术兼容性好,且具有电子密度高、电子温度低等优点^[11],因此是最具发展潜力的技术.作为近年来发展起来的一项新技术,目前有关 VHF-PECVD 制备微晶硅薄膜的研究主要集中在生长工艺的优化^[12,13],而其有关生长机制还不是很清楚.

在低温制备微晶硅薄膜的生长过程中,非平衡过程起着十分重要的作用.在非平衡生长过程中,可通过研究薄膜表面形貌的演变来推断其生长机制.根据 KPZ 模型^[14],薄膜的表面粗糙度 d_s 与厚度 d 满足关系: $d_s \sim d^\beta$, 这里 β 是生长指数. β 的不同取值对应不同的生长机制,当 $\beta = 1/2$ 时为零扩散随机生长模式,即反应基元随机落到衬底后没有迁移;当 $\beta = 1/3$ 时对应有限扩散生长模式,也就是反应基元

随机落到衬底后有一定的迁移;当 $\beta = 0$ 时对应无限扩散生长模式,发生在衬底温度很高时,反应基元有足够大的迁移率,能够移动到热力学最稳定的位置,薄膜表面光滑,是一种理想的生长模式.

本文采用 VHF-PECVD 技术高速沉积了不同生长阶段的微晶硅薄膜,通过椭圆偏振测量技术研究了不同生长阶段的微晶硅薄膜的表面粗糙度的演化.根据 KPZ 模型,得到生长指数 β .从得到的 β 值,探讨微晶硅薄膜的高速生长机制.

2. 实 验

采用 VHF-PECVD 技术高速沉积了不同生长阶段的微晶硅薄膜,以普通玻璃为衬底,沉积参数如下:激发频率 75 MHz,电极间距 1.5 cm,背景真空在 4×10^{-4} Pa 左右,衬底温度 220 °C,功率为 140 W,硅烷浓度 $[SiH_4]/([H_2] + [SiH_4])$ 为 4%,气体总流量 250 sccm,沉积气压为 300 Pa,沉积时间分别为 1, 2, 5, 7, 10 min,沉积速率为 5 Å/s.

椭圆光谱测量采用美国 J. A. Woollam 公司生产的 VASE 型椭圆谱仪,测量时入射角固定为 70°,在光谱波段范围为 240—1000 nm 内,以 10 nm 为波长间隔,测量得到薄膜的椭圆参数 Ψ 和 Δ 值,使用

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号 2006CB202601)和河南省自然科学基金(批准号 82300443203)资助的课题.

[†] E-mail: gujinh@zzu.edu.cn

WVASE32 软件对数据进行分析处理.

3. 椭圆光谱数据分析

在椭圆光谱测量中,通常采用 Ψ 和 Δ 两个参数描述光波反射时偏振态的变化,其取值范围为 $0 \leq \Psi < \pi/2$, $0 \leq \Delta \leq 2\pi$. 总反射系数的比值 ρ 与 (Ψ, Δ) 的关系如下式所示^[15]:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}, \quad (1)$$

式中, R_p 与 R_s 分别为与入射面平行和垂直方向的菲涅耳反射系数, $\tan \Psi$ 表示反射前后光波平行、垂直两分量的振幅衰减比, Δ 表示光波平行、垂直两分量因反射引起的相位变化之差. 由此可见, Ψ 和 Δ 能够描述反射前后光波偏振态的变化. 光波反射后偏振态的变化与薄膜的厚度、性质和表面形貌有关. 因此, 测量 Ψ 和 Δ 可以得到薄膜的厚度、表面粗糙度、折射率、晶化率和微空洞比等参数.

图 1 为用于椭圆数据分析的两层光学模型, 将微晶硅薄膜看成是由硅薄膜体层和表面粗糙层构成. 表面粗糙层看成由 50% 的硅薄膜和 50% 空洞组成, 其介电常数用 Bruggeman 有效介质理论描述. 采用椭圆光谱数据反演法来计算微晶硅薄膜表面粗糙层的厚度 d_s 、体层厚度 d_b 和体层介电常数 ϵ_{bulk} . 首先从椭圆谱中选出一组 $(\Psi(\lambda_i), \Delta(\lambda_i))$, 给出 d_s 和 d_b 的起始猜测值, 利用菲涅耳方程直接得出 ϵ_{bulk} . 然后, 再用得到的 ϵ_{bulk} 实验值拟合整个椭圆谱. 椭圆参数实验值和计算值的均方误差 σ 为^[16]

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{N - P - 1}} \sum_{i=1}^N [\{ \tan \Psi_e(\lambda_i) - \tan \Psi_c(\lambda_i) \}^2 + \{ \cos \Delta_e(\lambda_i) - \cos \Delta_c(\lambda_i) \}^2], \quad (2)$$

式中下标 e 和 c 分别表示实验值和计算值, 其中 N 为椭圆测试点的数目, P 为自由参数的数目. 本文中自由参数是 d_b 和 d_s . 最优化过程可通过随机模拟和统计分析, 使 σ 最小, 从而求出 d_b 和 d_s 的最佳值.

4. 结果和讨论

图 2 为气压 P_g 为 300 Pa, 沉积时间分别为 2.5, 7, 10 min 时硅薄膜的椭圆光谱参数的实验测量值(实线)和理论计算值(虚线), 从图中可以看出, 对于硅薄膜, 采用上面模型得到的计算值与实验测量值符合得很好. 通过 Wvase32 软件分别对不同生长时



图 1 用于椭圆数据分析的两层光学模型

间得到的硅薄膜的椭圆光谱参数进行理论拟合, 得到了不同生长阶段薄膜的表面粗糙层厚度 d_s 和厚度 d 的值. 做表面粗糙层厚度 d_s 与厚度 d 关系的对数坐标, 如图 3 所示. 从图 3 中可以看出, $\log d_s$ 与 $\log d$ 满足线性关系(第一点除外, 生长初期薄膜生长不满足标度关系). 通过线性拟合, 从其直线斜率得到薄膜的生长指数 $\beta = 0.81$, 超出标度理论中 β 最大值为 0.5 范围, 出现了薄膜表面粗糙化的异常标度行为. 这说明在微晶硅薄膜生长中还存在其他粗糙化增加的因素.

薄膜表面粗糙化形成过程: 首先反应基元随机落到衬底上, 然后通过表面扩散迁移到附近位置. 吸附原子在表面的扩散能力决定着生长指数 β 值的大小, 如果反应基元均匀落在衬底上, β 最大值 0.5^[17]. 因此, $\beta > 0.5$ 意味着存在反应基元非均匀落在衬底上的过程. 在薄膜生长过程中, 局域高的表面会引起阴影效应. 由于表面高的位置会阻挡一部分入射粒子, 阴影效应意味着薄膜表面低的位置比高的位置吸附较少的原子, 这一过程见图 4^[16]. Monte Carlo 模拟表明: 薄膜生长中出现阴影效应使生长指数 β 大于 0.5^[18]. 在 300 Pa 高压下, 一方面低的等离子体电子温度降低了吸附原子在薄膜表面的扩散能力; 另一方面, 在 300 Pa 下, 硅薄膜沉积速率快, 使成膜前驱物来不及扩散就被下一层前驱物覆盖. 以上两个因素增加了薄膜表面的粗糙化程度, 形成较粗糙的表面, 这会引起明显的阴影效应, 因此出现了 β 大于 0.5 的异常标度行为. 图 5 为沉积气压为 300 Pa, 厚度为 200 nm 的微晶硅薄膜的 Raman 光谱. 从图中可以看出在上面条件沉积的硅薄膜为微晶硅薄膜.

5. 结 论

本文利用 VHF-PECVD 技术高速沉积了不同生

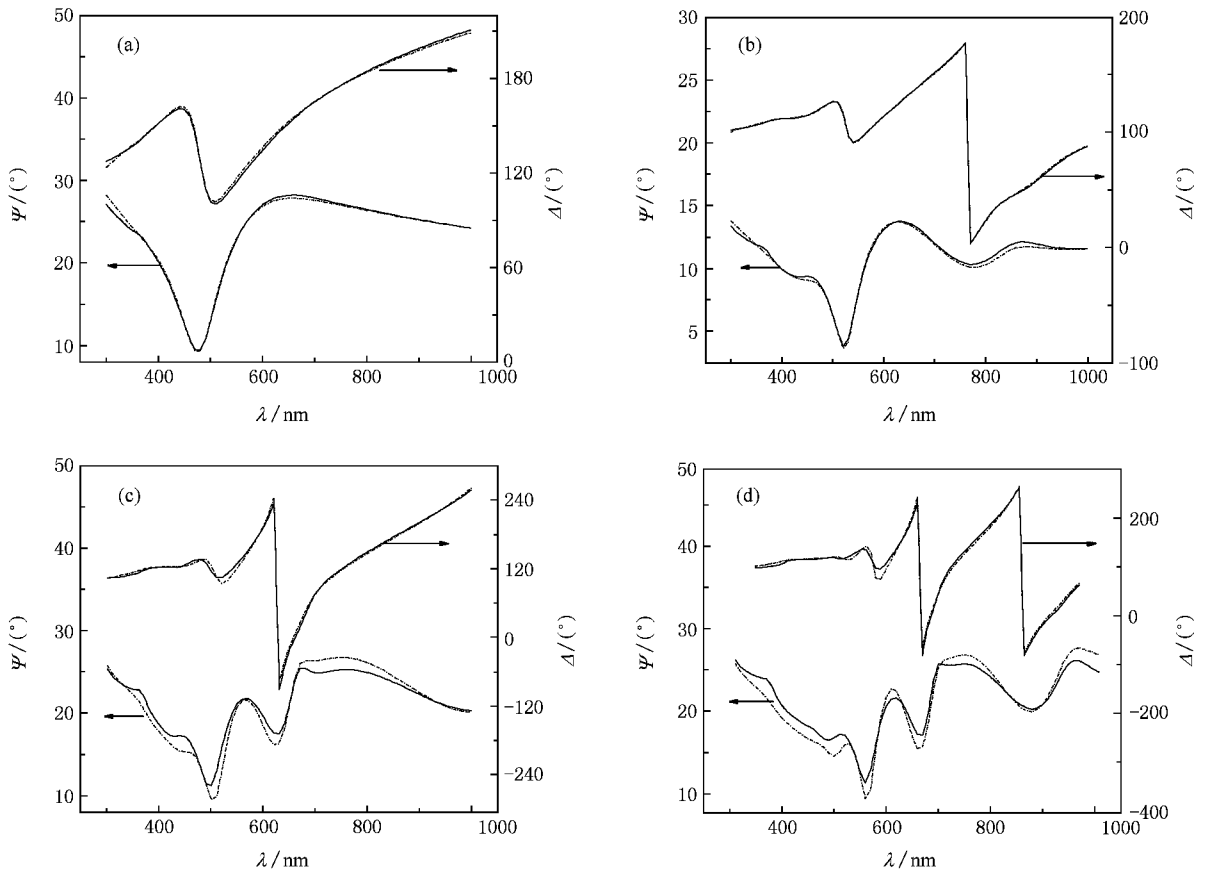


图 2 气压 $P_g = 300 \text{ Pa}$ 不同沉积时间条件下硅薄膜的椭圆光谱参数的实验测量值(实线)和理论计算值(虚线) (a) 2 min (b) 5 min (c) 7 min (d) 10 min

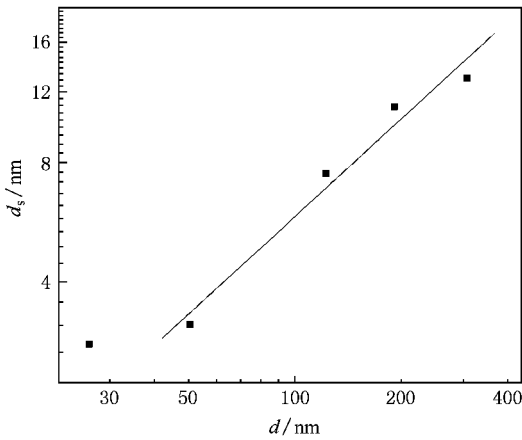


图 3 气压 $P_g = 300 \text{ Pa}$ 时 硅薄膜的表面粗糙层厚度 d_s 随膜厚 d 的变化

长阶段的的硅薄膜. 通过椭圆偏振测量技术研究了微晶硅薄膜的表面粗糙度 d_s 随薄膜厚度 d 的演化. 随着薄膜厚度的增加, 硅薄膜的粗糙度均增加. 建立了 $d-d_s$ 坐标, 通过对表面粗糙度 d_s 与厚度 d

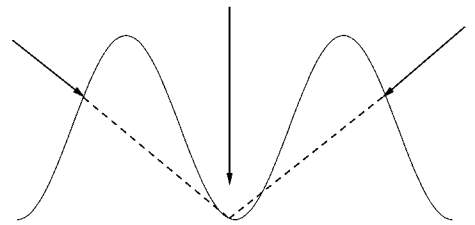


图 4 阴影效应示意图

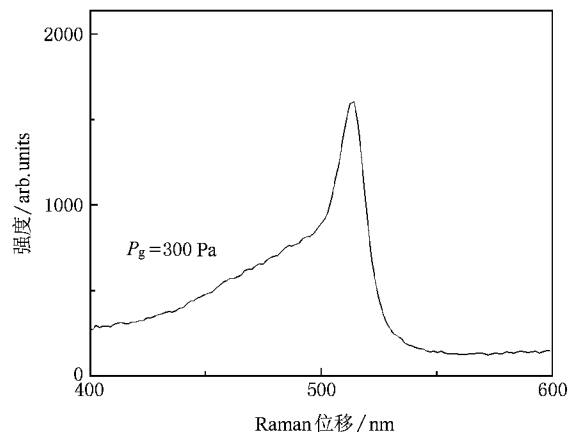


图 5 微晶硅薄膜的 Raman 光谱

的线性拟合,得到了薄膜的生长指数 β . 在激发频率 75 MHz、衬底温度 220 °C、功率 140 W、硅烷浓度 4%、气体总流量 250 sccm、电极间距 1.5 cm 的条件下沉积了硅薄膜,气压 $P_g = 300$ Pa 时, $\beta = 0.81$, 其

超出标度理论中 β 最大值为 0.5 范围,出现了薄膜表面粗化的异常标度行为,这一现象与阴影效应有关.

- [1] Yan B J, Yue G Z, Banerjee Z, Yang J, Guha S 2004 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **808** A9.41
- [2] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, Chen F, Zhu F, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6697 (in Chinese) [张晓丹、赵颖、高艳涛、陈飞、朱锋、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍 2006 物理学报 **55** 6697]
- [3] Yuan Y J, Hou G F, Xue J M, Han X Y, Liu Y Z, Yang X Y, Liu L J, Dong P, Zhao Y, Geng X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3982 (in Chinese) [袁育杰、侯国付、薛俊明、韩晓艳、刘云周、杨兴云、刘丽杰、董培、赵颖、耿新华 2008 物理学报 **57** 3892]
- [4] Hou G F, Xue J M, Sun J, Guo Q C, Zhang D K, Ren H Z, Zhao Y, Geng X H, Li Y G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1177 (in Chinese) [侯国付、薛俊明、孙建、郭群超、张德坤、任慧志、赵颖、耿新华、李乙钢 2007 物理学报 **56** 1177]
- [5] Yang S E, Wen L W, Chen Y S, Wang C Z, Gu J H, Gao X Y, Lu J X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5176 (in Chinese) [杨仕娥、文黎巍、陈永生、汪昌州、谷锦华、郜小勇、卢景霄 2008 物理学报 **57** 5176]
- [6] Gu J H, Zhou Y Q, Zhu M F, Li G H, Ding K, Zhou B Q, Liu F Z, Liu J L, Zhang Q F 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1890 (in Chinese) [谷锦华、周玉琴、朱美芳、李国华、丁琨、周炳卿、刘丰珍、刘金龙、张群芳 2005 物理学报 **54** 1890]
- [7] Wang L J, Zhu M F, Liu F Z, Liu J L, Han Y Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2934 (in Chinese) [汪六九、朱美芳、刘丰珍、刘金龙、韩一琴 2003 物理学报 **52** 2934]
- [8] Zhang Y 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、朱锋、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]
- [9] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, Zhu F, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4874 (in Chinese) [张晓丹、赵颖、高艳涛、朱锋、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍 2005 物理学报 **54** 4874]
- [10] Guo X J, Lu J X, Chen Y S, Zhang Q F, Wen S T, Zheng W, Shen C H, Chen Q D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6002 (in Chinese) [郭学军、卢景霄、陈永生、张庆丰、文书堂、郑文、申陈海、陈庆东 2008 物理学报 **57** 6002]
- [11] Shah A, Vallat-Sauvain E, Torres P, Meier J, Kroll U, Hof C, Droz C, Goerlitzer M, Wyrsch N, Vanecek M 2000 *Materials Science and Engineering* : B **69-70** 219
- [12] Mai Y, Klein S, Carius R, Stiebig H, Geng X, Finger F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 073503
- [13] Mai Y, Klein S, Geng X, Finger F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2839
- [14] Karder M, Parisi G, Zhang Y C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 889
- [15] Xu B, Chen L Y, Wang Y, Zhang R J, Zheng W M, Qian D L, Zheng Y X, Yang Y M, Zhou S M, Dai N, Ding K B, Zhang X M 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 835 (in Chinese) [许波、陈良尧、王昱、张荣君、郑卫民、钱栋梁、郑玉祥、杨月梅、周仕明、戴宁、丁扣宝、张秀森 1998 物理学报 **47** 835]
- [16] Fujiwara H, Kondo M, Matsuda A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 115306
- [17] Kondo M, Ohe T, Saito K, Nishimiya T, Matsuda A 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** 890
- [18] Drotar J T, Zhao Y P, Lu T M, Wang G C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2118

A spectroscopic ellipsometry study of the abnormal scaling behavior of high-rate-deposited microcrystalline silicon films by VHF-PECVD technique ^{*}

Gu Jin-Hua[†] Ding Yan-Li Yang Shi-E Gao Xiao-Yong Chen Yong-Sheng Lu Jing-Xiao

(Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education , School of Physical Engineering and Material Physics Laboratory ,
Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China)

(Received 24 June 2008 ; revised manuscript received 3 November 2008)

Abstract

The scaling behaviour of surface roughness evolution of high rate deposited $\mu\text{-Si:H}$ by very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD) is investigated using spectroscopic ellipsometry (SE). Films deposited at $P_g = 300$ Pa with deposition rate of 5 \AA/s , show abnormal scaling behavior with the exponent β of about 0.81 , which is much larger than 0.5 of zero diffusion limit in the scaling theory. This implies that there are some roughening increasing mechanisms , and this roughening increasing mechanism is correlated with the shadowing effect .

Keywords : microcrystalline silicon film , spectroscopic ellipsometry , growth mechanism , surface roughness

PACC : 6855 , 8155H , 7840

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB202601) and the Natural Science Foundation of Henan Province , China (Grant No. 82300443203).

[†] E-mail : gujinh@zzu.edu.cn