

沉积速率对甚高频等离子体增强化学气相沉积 制备微晶硅薄膜生长标度行为的影响^{*}

丁艳丽 朱志立 谷锦华[†] 史新伟 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)

(2009 年 4 月 21 日收到; 2009 年 6 月 10 日收到修改稿)

本文采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术制备了沉积速率系列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: 沉积速率为 0.08 和 0.24 nm/s 的低速沉积时, 硅薄膜表面粗糙度接近, 生长指数分别为 $\beta = 0.21$ 和 $\beta = 0.20$, 对应有限扩散生长模式, 此时沉积速率对硅薄膜生长影响不大, 原因是低速沉积时成膜先驱物有足够时间迁移到能量低的位置; 当沉积速率增加到 0.66 nm/s 时, 硅薄膜表面粗糙度明显增加, 生长指数 $\beta = 0.81$, 大于 0.5, 出现了异常标度行为, 与低速沉积的生长模式明显不同, 原因是高速沉积时成膜先驱物来不及扩散就被下一层先驱物覆盖, 降低了成膜先驱物在薄膜表面的扩散, 使表面粗糙度增加和生长指数 β 增大. β 大于 0.5 的异常标度行为与阴影效应有关.

关键词: 微晶硅薄膜, 椭圆偏光谱法, 生长指数, 表面粗糙度

PACC: 6855, 8155H, 7840

1. 引 言

由于微晶硅没有非晶硅薄膜的光致衰退效应, 近年来微晶硅成为硅薄膜太阳能电池的研究热点^[1-3]. 目前, 降低硅薄膜太阳能电池成本的关键是提高薄膜的沉积速率^[4-6], 然而高速生长的微晶硅薄膜往往由于缺陷态增多而导致薄膜的质量下降^[7-9], 因此研究沉积速率对微晶硅薄膜生长机理的影响十分重要.

微晶硅薄膜采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术 (VHF-PECVD) 沉积, 在硅薄膜沉积过程中等离子体电子温度由沉积气压 P_g 和功率 P_w 两个参数决定, 即与 P_w/P_g 的比值有关, 为了研究沉积速率对薄膜生长的影响, 我们保持 P_w/P_g 比值不变, 即电子温度一定. 微晶硅薄膜通常在低温下沉积, 其生长机理与薄膜表面形貌有关. 本文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 Karder, Parisi 和 Zhang^[10] 提出的 (KPZ) 模型, 得到生长指数 β . 从得

到的 β 值, 探讨了沉积速率对微晶硅薄膜生长指数的影响.

2. 实 验

采用 VHF-PECVD 技术在玻璃衬底上制备了三个系列的硅薄膜, 三个系列样品相同的沉积参数为: 激发频率为 75 MHz, 电极间距为 1.5 cm, 背景真空在 4×10^{-4} Pa 左右, 衬底温度为 220 °C, 硅烷浓度 $[\text{SiH}_4] / ([\text{H}_2] + [\text{SiH}_4])$ 为 3%, 气体总流量为 150 SCCM. 不同的沉积参数为沉积气压和功率, 第一系列样品的沉积气压 P_g 和功率 P_w 分别为 100 Pa 和 20 W, 沉积时间 t 分别为 17, 22, 40, 50, 80 min, 沉积速率为 0.08 nm/s. 第二系列样品的沉积气压 P_g 和功率 P_w 分别为 200 Pa 和 40 W, 沉积时间 t 分别为 7, 10, 15, 20 min, 沉积速率为 0.24 nm/s. 第三系列样品的沉积气压 P_g 和功率 P_w 分别为 300 Pa 和 60 W, 沉积时间 t 分别为 2, 6, 7, 8 min, 沉积速率为 0.66 nm/s. 椭圆偏光谱测量采用美国 J. A. Woollam 公司生产的 VASE 型椭圆偏谱仪^[11].

^{*} 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.

[†] 通讯联系人. E-mail: gujinh@zzu.edu.cn

3. 结果和讨论

图 1 为第一系列沉积时间分别为 17,22,40,50 min 硅薄膜的椭圆光谱参数(ψ,Δ)的实验测量值和理论计算值. 其中 $\tan\psi$ 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. 椭圆数据分析采用

的是两层光学模型,即将微晶硅薄膜看成是由硅薄膜体层和表面粗糙层构成,其详细介绍见文献[11]. 通过椭圆数据分析得到了不同生长时间硅薄膜的表面粗糙层厚度 d_s 和厚度 d 的值. 作表面粗糙层厚度 d_s 与厚度 d 关系的对数坐标,如图 2 所示. 通过线性拟合,从其直线斜率得到薄膜的生长指数 $\beta=0.21$.

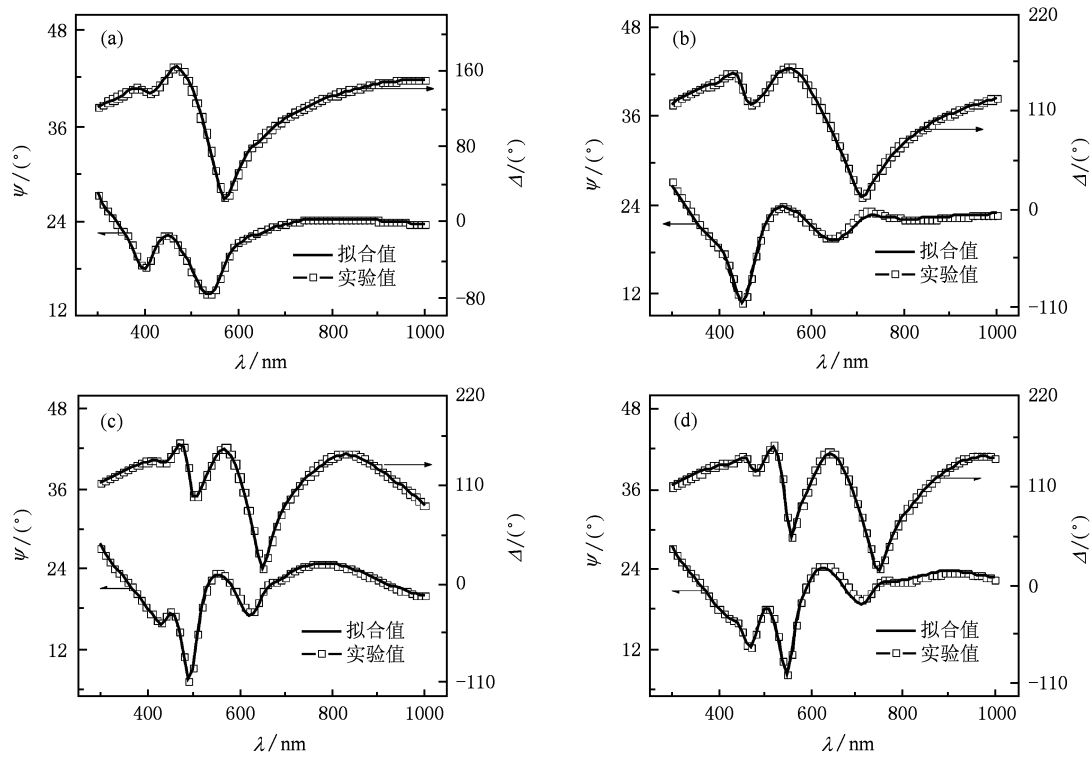


图 1 第一系列不同沉积时间硅薄膜的椭圆光谱参数值 (a)17 min,(b)22 min,(c)40 min,(d)50 min

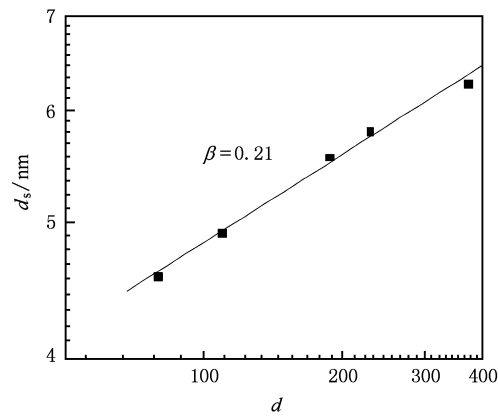


图 2 第一系列硅薄膜的表面粗糙层厚度 d_s 随膜厚 d 的变化

积时间硅薄膜的椭圆光谱参数的实验测量值和理论计算值. 对图 3 和图 4 中的椭圆光谱进行理论拟合,得到了不同沉积时间硅薄膜的表面粗糙层厚度 d_s 和厚度 d 的值. 图 5 和图 6 给出了两个系列样品 d_s 随 d 的变化. 对图 5 和图 6 中的数据点进行线性拟合,得到薄膜的生长指数 β 分别为 0.20 和 0.81. $\beta=0.81$ 超出标度理论中 β 最大值为 0.5 范围.

图 7 为第一、第二和第三系列厚度为 280 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,沉积速率为 0.08 和 0.24 nm/s 时,薄膜晶化接近,当沉积速率增加到 0.66 nm/s 时,薄膜晶化明显下降.

从图 2、图 5 和图 6 中我们可以看出:沉积速率

图 3 和图 4 分别为第二系列、第三系列不同沉

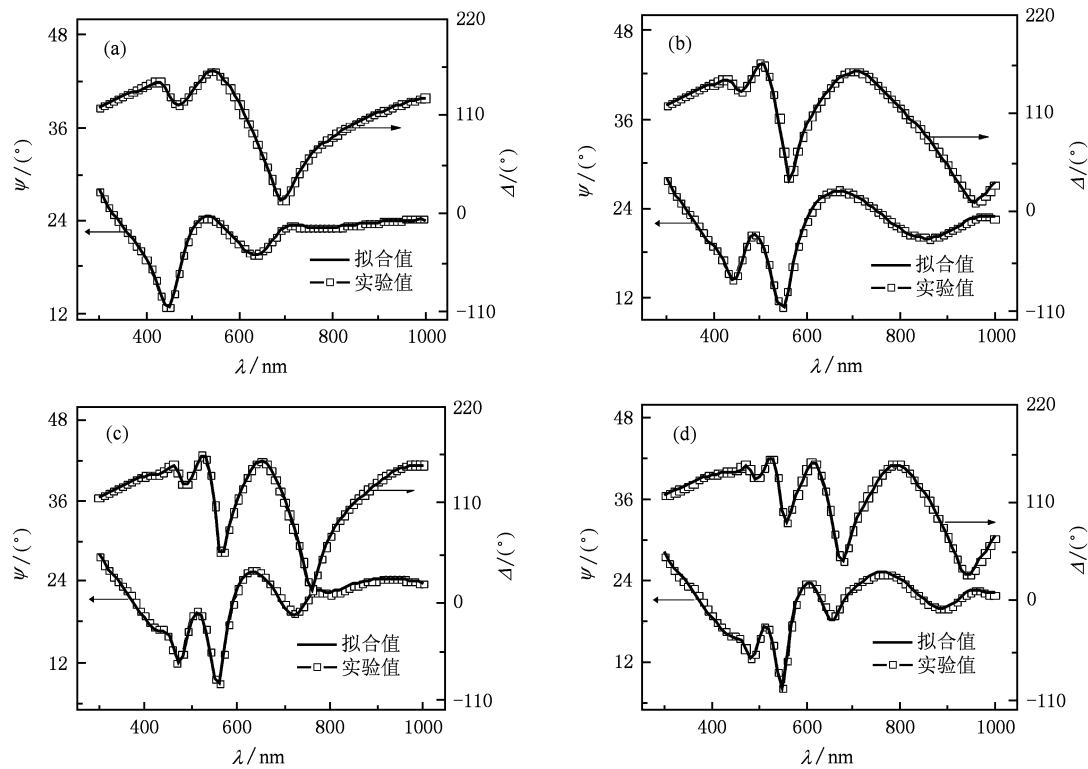


图3 第二系列不同沉积时间硅薄膜的椭偏光谱参数值 (a)7 min,(b)10 min,(c)15 min,(d)20 min

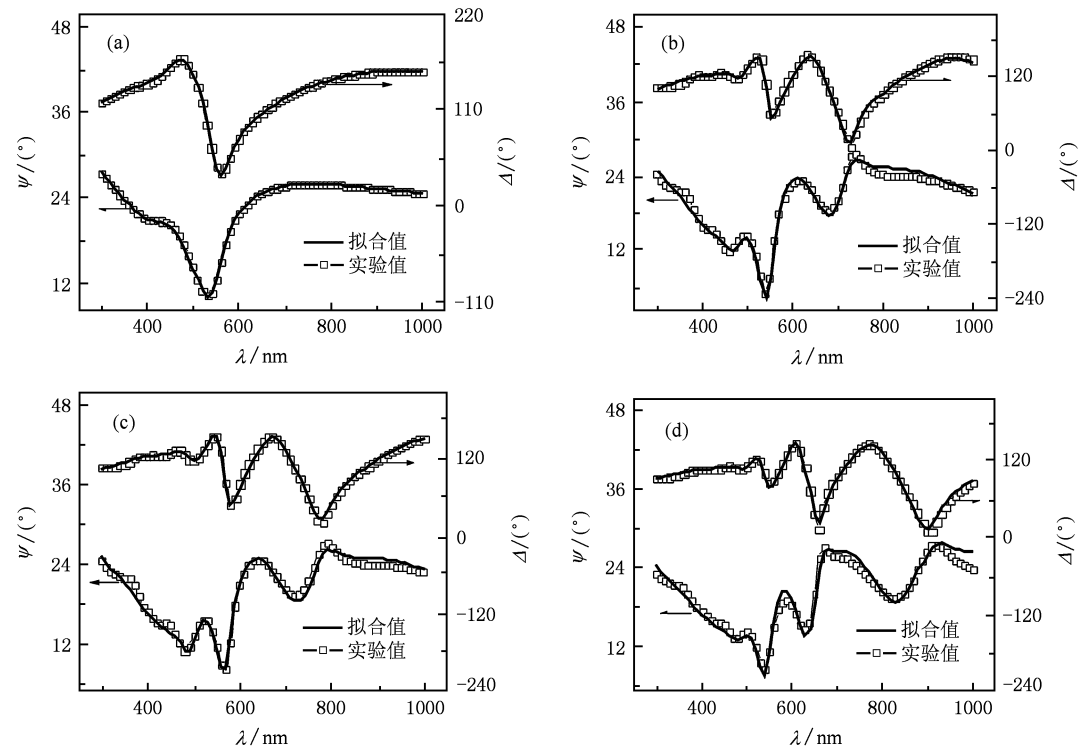


图4 第三系列不同沉积时间硅薄膜的椭偏光谱参数值 (a)2 min,(b)6 min,(c)7 min,(d)8 min

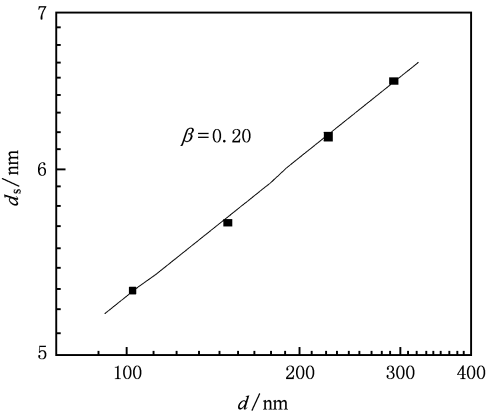


图 5 第二系列硅薄膜的表面粗糙层厚度 d_s 随膜厚 d 的变化

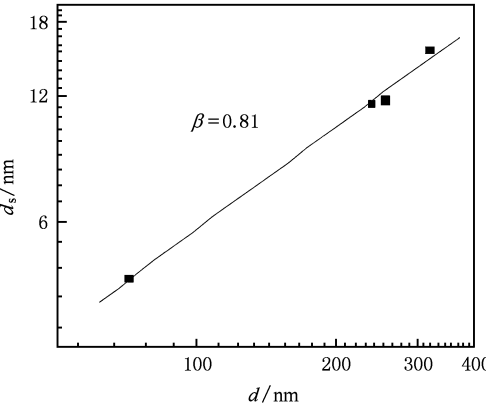


图 6 第三系列硅薄膜的表面粗糙层厚度 d_s 随膜厚 d 的变化

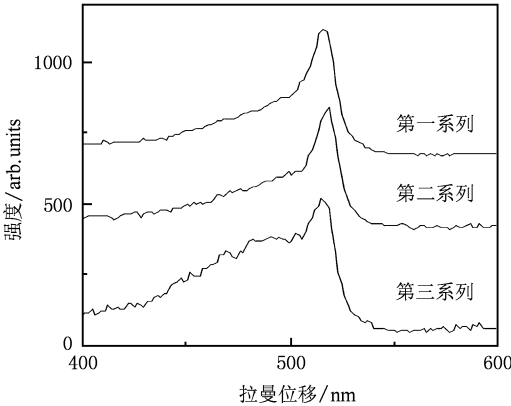


图 7 微晶硅薄膜的 Raman 光谱

为 0.08 和 0.24 nm/s 时,硅薄膜表面粗糙度接近,生长指数分别为 $\beta = 0.21$ 和 $\beta = 0.20$,为有限扩散生长模式,即反应基元落到衬底后发生了迁移.当沉积速率增加到 0.66 nm/s 时,硅薄膜表面粗糙度明显增加,生长指数 $\beta = 0.81$,大于 0.5,出现异常标度行为.硅薄膜沉积速率较低即低速沉积时,薄膜晶化和生长指数接近,沉积速率对硅薄膜生长影响不大;而沉积速率较大即高速沉积时,薄膜晶化明显下降,生长指数迅速增大,出现异常标度行为,与低速沉积的生长模式明显不同.原因是不同沉积速率下等离子体电子温度一定,即成膜先驱物在薄膜生长表面的扩散能力相同,低速沉积时成膜先驱物有足够时间迁移到能量低的位置,因此沉积速率对硅薄膜生长影响不大;而高速沉积时成膜先驱物来不及扩散就被下一层前驱物覆盖,降低了成膜前驱物在薄膜表面的扩散,导致薄膜晶化下降和表面粗糙度增加,使生长指数 β 增大.

β 大于 0.5 的异常标度行为是由于高速下粗糙的表面会引起明显的阴影效应造成的.对于粗糙的表面,在薄膜生长过程中,表面高的位置会阻挡一部分入射粒子落入表面局域低的位置,此时薄膜表面低的位置比高的位置吸附较少的原子,这就是所谓的阴影效应. 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^[12].

4. 结 论

本文采用 VHF-PECVD 技术在玻璃衬底上制备了不同沉积速率系列的硅薄膜,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,得到薄膜的生长指数 β . 实验结果表明:当沉积速率为 0.08 和 0.24 nm/s 时,生长指数分别为 $\beta = 0.21$ 和 $\beta = 0.20$,沉积速率对硅薄膜生长影响不大;当沉积速率增加到 0.66 nm/s 时,生长指数 $\beta = 0.81$,与低速沉积的生长模式明显不同.原因是高速沉积时成膜前驱物来不及扩散就被下一层前驱物覆盖,降低了成膜前驱物在薄膜表面的扩散,导致薄膜晶化下降和表面粗糙度增加,使生长指数 β 增大. 高速沉积时阴影效应导致 β 大于 0.5.

[1] Yan B J, Yue G Z, Banerjee Z, Yang J, Guha S 2004 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **808** A9 41

[2] Zhang Y 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] 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]

[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] Mai Y, Klein S, Carius R, Stiebig H, Geng X, Finger F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 073503

[6] Guo X J, Lu J X, Cheng Y S, Zhang Q F, Wen S T, Zheng W, Shen C H, Cheng 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]

[7] Kondo M, Suzuki S, Nasuno Y, Tanda M, Matsuda A 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** S111

[8] Niikura C, Kondo M, Matsuda A 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **42** 338

[9] Rech B, Roschek T, Repmeller T, Müller J, Schmitz R, Appenzeller W 2003 *Thin Solid Films* **157** 427

[10] Karder M, Parisi G, Zhang Y C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 889

[11] Gu J H, Ding Y L, Yang S E, Gao X Y, Cheng Y S, Lu J X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 527 (in Chinese) [谷锦华、丁艳丽、杨仕娥、郜小勇、陈永生、卢景霄 2009 物理学报 **58** 527]

[12] Drotar J T, Zhao Y P, Lu T M, Wang G C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2118

Effect of deposition rate on the scaling behavior of microcrystalline silicon films prepared by very high frequency-plasma enhanced chemical vapor deposition *

Ding Yan-Li Zhu Zhi-Li Gu Jin-Hua[†] Shi Xin-Wei Yang Shi-E Gao Xiao-Yong

Chen Yong-Sheng Lu Jing-Xiao

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

(Received 21 April 2009; revised manuscript received 10 June 2009)

Abstract

Three sets of hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) films for different deposition time were prepared by very high frequency-plasma enhanced chemical vapor deposition with different deposition rates. The surface roughness evolution of $\mu\text{c-Si:H}$ has been investigated using spectroscopic ellipsometry. For films with the deposition rate of 0.08 nm/s and 0.24 nm/s, the surface roughness of films changes a little, and the growth exponent β is about 0.20. Similar β values ascribed to the adatoms have enough time to move to the site with lower energy under lower deposition rate. However, when the deposition rate increases to 0.66 nm/s, the surface roughness of films increases obviously, and the exponent β is about 0.81, which is much higher than 0.5 for zero diffusion limit in the scaling theory. The growth mode of high-rate deposited $\mu\text{c-Si:H}$ is clearly different from that of lower-rate deposited $\mu\text{c-Si:H}$. This is due to the fact that the adatoms have no enough time to diffuse before being covered by the radicals of the next layer under high deposition rate, which decreases the surface diffusion of the adatom, and therefore increases the film surface roughening which results in a larger β . The case of $\beta > 0.5$ is related to the shadowing effect.

Keywords: microcrystalline silicon, spectroscopic ellipsometry, growth exponent, 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).

[†] Corresponding author. E-mail: gujinh@zzu.edu.cn