

# 电极结构对硅薄膜生长过程及材料特性的影响<sup>\*</sup>

侯国付 郭群超 任慧志 张晓丹 薛俊明 赵颖 耿新华

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室,  
光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

**摘要:** 在制备硅薄膜材料的 PECVD 系统中, 分别采用普通平行板电极和网状电极, 在相同的工艺条件下研究了电极结构对硅薄膜材料均匀性、电学性能以及微结构的影响。发现采用网状电极使薄膜(400 ~ 500nm)均匀性得到明显改善, 在 20cm × 20cm 内不均匀性从 ±12.6% 下降到 ±2.1%。等离子体发光光谱的测试表明, 网状电极可大大提高硅烷的利用率, 因而在相同工艺条件下, 生长微晶硅材料需要更高的功率密度。文中对实验结果进行了详细的讨论。

**关键词:** 网状电极; 硅薄膜; 均匀性; 等离子体的发光光谱

**PACC:** 8115H; 7360F; 7865

**中图分类号:** TN304.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)07-1353-06

## 1 引言

氢化非晶硅、微晶硅薄膜材料有着广泛的应用, 如太阳能电池, 以及用于平板显示的薄膜晶体管等等<sup>[1~13]</sup>, 其中薄膜材料的大面积均匀沉积是一个重要的问题。对于大面积薄膜太阳能电池效率和薄膜晶体管性能的提高, 并最终实现工业化生产, 大面积均匀沉积起着关键作用<sup>[1~9]</sup>。采用 PECVD 方法制备过程中影响大面积均匀性的因素很多<sup>[6~9]</sup>, 首先是沉积过程的工艺参数, 如反应气压、气体流量及馈入的功率等; 其次是设备的结构因素, 如电源的馈入方式决定了电场的分布, 而电极结构决定了气体的气流分布, 从而对材料均匀性有较大影响。PECVD 方法沉积薄膜材料的设备中, 一般采用普通平行板电极, 但平行板电极由于进气方式的局限性, 导致所沉积薄膜的大面积均匀性不高; 特别是在高沉积气压 (> 133.3Pa) 条件下, 进气方式对均匀性的影响更加突出。在采用高压 (> 133.3Pa) 高功率沉积微晶硅的过程中, 不仅薄膜厚度不均匀, 而且所得的材料结构也存在很大的差异<sup>[1,2]</sup>。

本文采用中心馈入的方式, 对于 13.56MHz 的射频电磁波, 其理论上电场的均匀性达到数米, 因此气流的分布成为影响薄膜大面积均匀性的关键因素<sup>[10]</sup>。实验用网状电极替代平行板电极, 改变了反应气体的气流分布, 研究了两种电极结构对硅薄膜材料均匀性、电学特性及微结构的影响, 并对实验结果进行了讨论。

## 2 实验

实验所需的样品均在本实验室线列式 PECVD 系统中沉积, 系统的本底真空度小于  $4 \times 10^{-4}$  Pa。馈入电源的频率为 13.56MHz, 反应气体为硅烷 (SiH<sub>4</sub>) 和氢气 (H<sub>2</sub>), 并通过两者的不同比例来调整硅烷浓度 ( $SC = [SiH_4] / [SiH_4] + [H_2]$ ), 衬底温度固定在 175 °C。Raman 光谱的测试通过 632.8nm 的 He-Ne 激光器完成, 等离子体的发光光谱 (optical emission spectrum, OES) 的测试通过 PR650 完成。

实验中采用的平行板电极和网状电极的结构如图 1(a), (b) 所示。其中网状电极由三层不锈钢板组成, 包含有两个小的储气室, 第二、三层平板上面有

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G2000028202, G2000028203), 教育部 (批准号: 02167) 和天津市科委 (批准号: 043186511) 资助项目

侯国付 男, 1975 年出生, 博士研究生, 主要从事硅基薄膜光伏材料和太阳能电池的研究。Email: gfhou@nankai.edu.cn

耿新华 女, 1944 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事薄膜光电子材料和器件的研究。Email: xhgeng@public.tpt.tj.cn

2004-10-28 收到, 2004-12-26 定稿

许多小孔,并且两个钢板上孔径大小和小孔间的间隔以及分布各不相同.设计需要遵循以下三个原则:(1)各个小孔以及小孔之间要均匀、对称;(2)保证最大限度的气体进入等离子体区域;(3)上下平板上的小孔不能正对.经过多次实验,找到三者的最佳匹配.

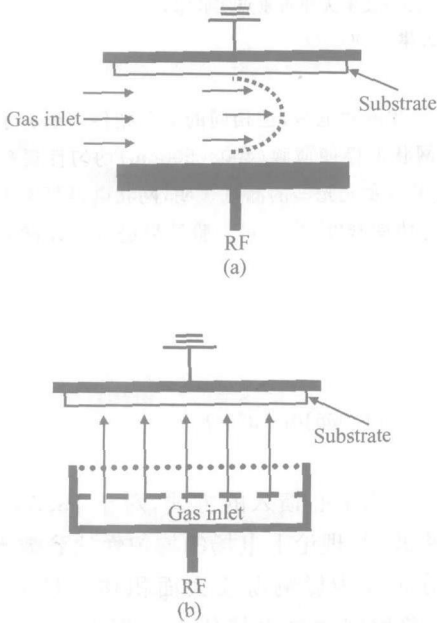


图 1 平行板电极(a)和网状电极(b)示意图

Fig.1 Schematic diagrams of (a) longitudinal flow electrode and (b) showerhead electrode

### 3 电极结构对非晶硅薄膜厚度均匀性的影响

在一定的工艺条件下,采用平行板电极在 21.8cm ×21.8cm 衬底上制备的 a-Si H 材料如图 2(a)所示,其中左边均为实物图,右边为将中间 20cm ×20cm 尺寸的材料分割成大小相等的 45 块,分别采用光学多道分析仪(OMA)测量其厚度所得到的厚度模拟图.可以看出薄膜的中心薄,周围厚,具有明显的同心圆环状.20cm ×20cm 范围内材料的平均厚度  $d = 402.86\text{nm}$ ,不均匀性小于  $\pm 12.6\%$ .

在同样工艺条件下,采用网状电极制备的 20cm ×20cm 的 a-Si H 材料如图 2(b)所示.比较图 2(a)和(b)可以看出,采用网状电极制备的硅薄膜材料的大面积均匀性有很大的改善,不显现宏观的不均匀性.采用前面相同的方式测量材料的厚度,结果表明此材料平均厚度  $d = 505.9\text{nm}$ ,其不均匀性小

于  $\pm 2.1\%$ .

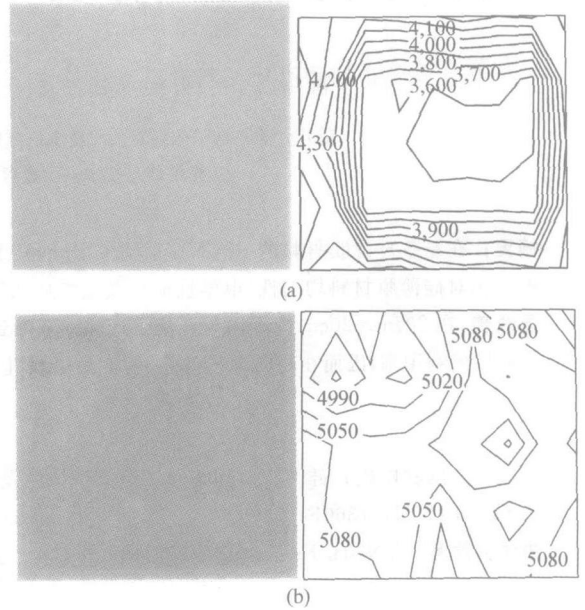


图 2 平行板电极(a)和网状电极(b)制备的 a-Si H 材料的均匀性

Fig.2 Uniformity of a-Si H films (a) Longitudinal flow electrode;(b) Showerhead electrode

采用平行板电极时气体从侧面进入反应区域,这种平行对流方式使得气体出现如图 1(a)所示的纵向流动的不均匀性,而且沿这个方向的等离子产物的分布也不均匀,最终导致生长的薄膜均匀性不好<sup>[1,4-9]</sup>.采用网状电极时气体由下电极进入反应区域,气体从最底部的平板进入后,在进入反应区域前经过了第二、三层平板的混合减速,从而能够均匀地喷射进入反应区域,所生长的薄膜均匀性大大改善<sup>[1-9]</sup>.

### 4 电极结构对硅薄膜材料性能及其生长过程的影响

#### 4.1 电极结构对硅薄膜材料性能的影响

##### 4.1.1 对硅薄膜生长速率的影响

在  $SC = 2\%$ ,衬底温度为 175,压力为 533Pa 的工艺条件下,采用平行板电极和网状电极制备的硅薄膜材料生长速率随功率的变化如图 3 所示.可以看出,采用平行板电极制备的硅材料的生长速率随功率的增加先增,后减,最大生长速率为

0.24nm/s;而采用网状电极制备硅材料的生长速率基本上保持在 0.4nm/s 左右.

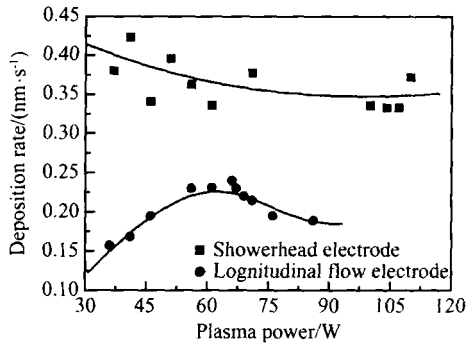


图 3 电极结构对硅薄膜生长速率的影响

Fig. 3 Effect of electrodes on the deposition rate of Si H films

分析认为,采用网状电极的进气方式,减少了硅烷从进气口扩散到衬底途中的损失,相当于提高了硅烷的利用率,因此材料生长速率增加.后面得到的等离子体光发射谱的结果也可以证明上述的分析.

#### 4. 1. 2 对硅薄膜电学性能的影响

在上述工艺条件下采用平行板电极和网状电极制备的硅薄膜材料的电导率和光敏性分别如图 4 所示.可以看出,在实验限定功率范围内,采用平行板电极制备的硅薄膜材料的光电导率随功率增加基本不变,暗电导率随功率增加而增加,其光敏性随功率增加逐渐下降.同样,采用网状电极制备的硅薄膜材料,其光电导率随辉光功率增加基本不变;暗电导率在相同辉光功率范围内,随功率增加稍有上升,当功率大于 100W 时陡峭上升.相应的材料的光敏性在功率小于 100W 时随辉光功率增加稍有下降,大于 100W 时有一个迅速的下降.但是,在相同辉光功率范围内(36~86W),平行板电极制备的硅薄膜材料的暗电导率在  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$  范围,而网状电极制备的硅薄膜材料的暗电导率在  $10^{-9} \text{ S/cm}$  左右.前者为属于微晶硅材料的电导范围,而后者属于非晶硅材料的电导范围.

#### 4. 1. 3 对硅薄膜微结构的影响

为了进一步证实电极结构对硅薄膜材料微结构的影响,测量了对应材料的 Raman 谱,如图 5 所示,晶化率标识于图中相应的位置.从图 5 (a) 看出,采用平行板电极的薄膜材料在 36~86W 的功率范围内都有明显的晶化峰,而且随着功率的增加材料的晶化率从 31.2% 上升到 67.5%.然而在相同工艺条

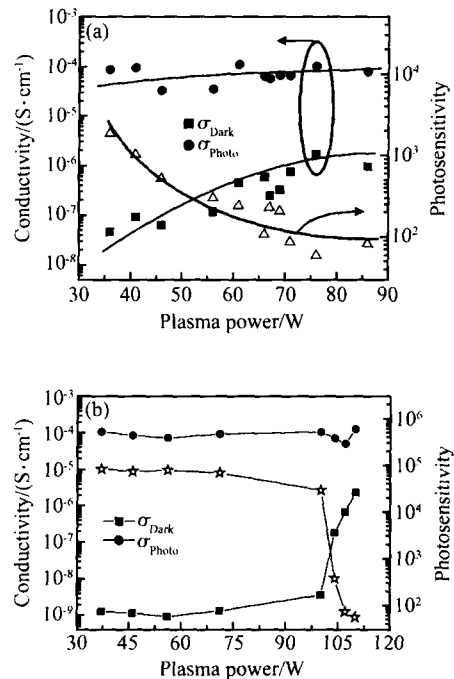


图 4 采用平行板电极 (a) 和网状电极 (b) 制备的硅薄膜材料的电导率和光敏性随功率的变化曲线

Fig. 4 conductivity and photosensitivity of Si H films (a) longitudinal flow electrode and (b) showerhead electrode

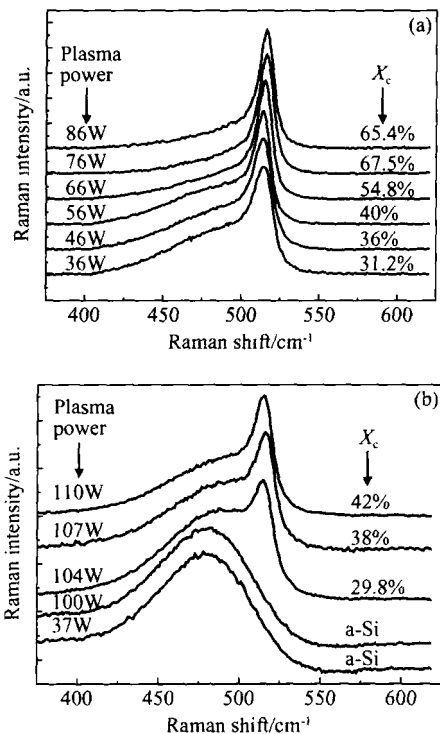


图 5 采用平行板电极 (a) 和网状电极 (b) 制备的硅薄膜材料的 Raman 谱

Fig. 5 Raman spectra of Si H films (a) longitudinal flow electrode and (b) showerhead electrode

件下,采用网状电极制备的硅薄膜材料,在 37 ~ 100W 的功率范围内,都是非晶;只有当功率达到 104W 时才开始晶化,而且晶化率仅有 29.8%,110W 时晶化率增加到 42%,如图 5(b) 所示。

分析其原因在于:平行板电极采用的是侧面进气方式,有相当部分气体未来得及反应就被排出了;而网状电极采用的是从下极板上的多个微孔进气,反应气体基本上没有损失,反应区域的有效硅烷浓度大大提高,相当于增加了反应气体。为了使采用网状电极制备的硅薄膜材料晶化,则需要更高的功率(104W)。因为在射频高压 PECVD 中微晶硅的生成是在硅烷耗尽以后,采用网状电极时材料的晶化比普通的平行板电极需要更高的功率,这也说明采用网状电极时参与反应的硅烷有效浓度大。上述结果说明网状电极除改善大面积均匀性外,还可以节省气体原材料。

## 4.2 电极结构对硅薄膜生长过程的影响

等离子体内各种基元之间的反应十分复杂,但是当这些反应生成物从激发态跃迁到低能状态时,会发出相应的特征光。因此,采用光发射谱测量技术对等离子体辉光的发光光谱进行分析,能够对等离子体中的生成物进行判别,进一步研究其沉积机理,而且 OES 的探测在沉积系统的外部进行对等离子体没有干扰,因此在等离子体诊断中得到了非常广泛的应用<sup>[11~13]</sup>。

一般而言,硅烷辉光放电过程中主要关注以下几个特征发光峰:位于 412nm 的  $\text{SiH}^*$ ,位于 486nm 的 H,位于 656nm 的 H 以及位于 602nm 的  $\text{H}_2^*$ 。其中  $\text{SiH}^*$  峰与生长速度密切相关,H 峰则表示等离子体中原子氢的浓度,而两者的比值 ( $\text{SiH}^*/\text{H}$ ) 则表明了它们在等离子体中的相对含量,其值与材料结构具有直接关系<sup>[11~13]</sup>。在上述工艺条件下,对采用平行板电极和网状电极制备硅薄膜的过程测量其 OES,结果分别如图 6 所示。

由图 6(a) 可以看出,在相对应的功率范围内,采用普通平行板电极时  $\text{SiH}^*$  强度均小于采用网状电极时的强度,因为  $\text{SiH}^*$  峰的强度与薄膜生长速度密切相关,这也就解释了图 3 中电极结构与生长速度的关系。同样道理,由图 6(b) 可以看出,在相对应的功率范围内采用普通平行板电极时 H 强度均大于采用网状电极时的强度,表明采用普通平行板电极时等离子体中具有更大的原子氢浓度,而原子氢在

PECVD 方法生长微晶硅时起着极其重要的作用。

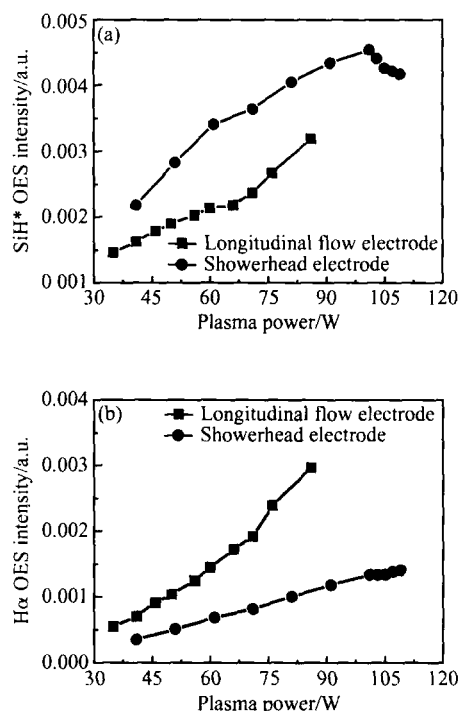


图 6 采用平行板电极和网状电极制备的硅薄膜过程中  $\text{SiH}^*$  (a) 和 H (b) 的 OES 谱

Fig. 6  $\text{SiH}^*$  (a) and H (b) OES intensity with longitudinal flow electrode and showerhead electrode, respectively

目前,在硅烷辉光放电过程中人们更多地采用比值 ( $\text{SiH}^*/\text{H}$ ) 来表征等离子体中  $\text{SiH}^*$  和 H 的相对含量,比值的大小与材料的晶化和材料性能的提高关系密切<sup>[11~13]</sup>。比值越小,原子氢浓度越大,材料越容易晶化;过量原子氢的存在并不能提高材料的性能,它同  $\text{SiH}^*$  的比值必须处于一定的范围,才能够获得光电性能良好的微晶硅材料。 $\text{SiH}^*/\text{H}$  比值在两种情况下都随功率增大而减小,表明材料逐渐晶化,如图 7 所示。此外,相同功率下采用网状电极时  $\text{SiH}^*/\text{H}$  比值远远大于普通平行板电极时的比值,表明相同条件下普通平行板电极更容易晶化,采用网状电极时只有当足够大功率下的  $\text{SiH}^*/\text{H}$  比值与采用平行板电极时小功率下的  $\text{SiH}^*/\text{H}$  比值相当时,薄膜才开始晶化。

## 5 结论

本文研究了网状电极和平行板电极两种电极结

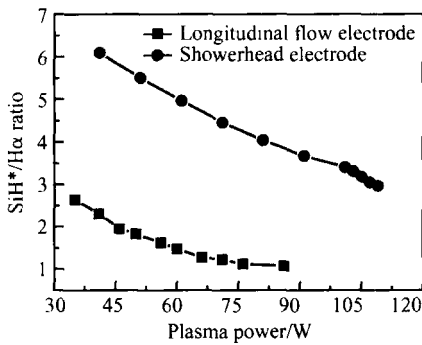


图 7 采用平行板电极和网状电极制备的硅薄膜过程中 SiH<sup>\*</sup>/H<sub>α</sub> 比值随功率的变化

Fig.7 SiH<sup>\*</sup>/H<sub>α</sub> ratio variations with plasma power with longitudinal flow electrode and showerhead electrode ,respectively

构对硅薄膜材料均匀性、电学特性及微结构的影响。结果表明：采用网状电极比平行板电极制备的硅薄膜材料的均匀性有明显改善。网状电极减少了反应气体的损失，可大大提高硅烷的利用率，节省气体原材料，因此在相同工艺条件下，生长微晶硅材料需要更高的功率密度。

参考文献

[ 1 ] Roschek T. Microcrystalline silicon solar cells prepared by 13. 56MHz PECVD:Prerequisites for high quality material at high growth rates. PhD Thesis Juelich ,2003

[ 2 ] Repmann T ,Appenzeller W ,Roschek T ,et al. Large area deposition of intrinsic microcrystalline silicon for thin film solar cells. Proc 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference , Anchorage ,USA ,2000 :912

[ 3 ] Suzuki S ,Kondo M ,Matsuda A. Growth of device grade μc-Si at 5nm/ s using PECVD. Solar Energy Materials and Solar Cells ,2002 ,74 :489

[ 4 ] Caquineau H ,Dupont G ,Despax B ,et al. Reactor modeling for

radio frequency plasma deposition of SiN<sub>x</sub>H<sub>y</sub> :comparison between two reactor designs. J Vac Sci Technol A ,1996 ,14(4) : 2071

[ 5 ] Layeillon L ,Dollet A ,Despax B. Plasma enhanced deposition of a-Si H comparison of two reactor arrangements. The Chemical Engineering Journal ,1995 ,58 :1

[ 6 ] Layeillon L ,Dollet A ,Coudert J P ,et al. Analysis and modeling of plasma enhanced CVD reactors. part :two-dimensional treatment of a-Si H deposition. Plasma Sources Sci Technol ,1994 ,3 :61

[ 7 ] Layeillon L ,Dollet A ,Coudert J P ,et al. Analysis and modeling of plasma enhanced CVD reactors. part :model improvement and systematic use. Plasma Sources Sci Technol , 1994 ,3 :72

[ 8 ] Nienhuis G J ,Goedheer W. Modeling of a large scale reactor for plasma deposition of silicon. Plasma Sources Sci Technol , 1999 ,8 :295

[ 9 ] Sansonnens L ,Howling A A ,Hollenstein Ch. A gas flow uniformity study in large-area showerhead reactors for RF plasma deposition. Plasma Sources Sci Technol ,2000 ,9 :205

[ 10 ] Sansonnens L ,Pletzer A ,Magni D ,et al. A voltage uniformity study in large-area showerhead reactors for RF plasma deposition. Plasma Sources Sci Technol ,1997 ,6 :170

[ 11 ] Chaudhuri P ,Das D ,Ray P P ,et al. Correlation between plasma chemistry ,microstructure and electronic properties of Si H thin films prepared with hydrogen dilution. J Non-Cryst Solids ,2004 ,338 ~ 340 :236

[ 12 ] Feitknecht L ,Meier J ,Torres P ,et al. Plasma deposition of thin film silicon :kinetics monitored by optical emission spectroscopy. Sol Energy Mater and Sol Cells ,2002 ,74 :539

[ 13 ] Guo Qunchao ,Geng Xinhua ,Zhang Jianxin ,et al. Influence of doping on growth of silicon window layers. Chinese Journal of Semiconductors ,2004 ,25(9) :1114(in Chinese) [ 郭群超 ,耿新华 ,张建新 ,等. 掺杂对硅薄膜窗口材料生长的影响. 半导体学报 ,2004 ,25(9) :1114 ]

## Influences of Electrode Configuration on Deposition Process and Materials Properties of Silicon Thin Films \*

Hou Guofu , Guo Qunchao , Ren Huizhi , Zhang Xiaodan , Xue Junming ,  
Zhao Ying , and Geng Xinhua

*(Institute of Photo Electronic Thin Film Device and Technology, Nankai University, Key Laboratory of Photo Electronics Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Key Laboratory of Opto Electronic Information Science and Technology of Ministry of Education, Tianjin 300071, China)*

**Abstract :** The effects of a showerhead electrode and longitudinal flow electrode on the growth of silicon films in a PECVD system are studied. The experiments reveal that the showerhead electrode can markedly improve the films thickness uniformity, while the non-uniformity of the 20cm ×20cm silicon films decreases from  $\pm 12.6\%$  to  $\pm 2.1\%$ . In addition, the optical emission spectra results indicate that the showerhead electrode can greatly enhance the  $\text{SiH}_4$  decomposition, thus the power density should be increased in order to get microcrystalline films with the same deposition condition as that of the longitudinal flow electrode.

**Key words :** showerhead electrode ; silicon films ; uniformity ; optical emission spectroscopy

**PACC :** 8115H ; 7360F ; 7865

**Article ID :** 0253-4177(2005)07-1353-06

---

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G2000028202, G2000028203), the Key Project of Education Bureau (No. 02167), and the Science and Technology Committee of Tianjin (No. 043186511).

Hou Guofu male, was born in 1975, PhD candidate. His recent research focuses on silicon based thin film materials and solar cells.

Geng Xinhua female, was born in 1944, professor, advisor of PhD candidates. His research interest is in thin film optoelectronic materials and devices.

Received 28 October 2004, revised manuscript received 26 December 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics