

# RF-PECVD 高速沉积优质过渡区微晶硅薄膜\*

周炳卿<sup>1,2</sup> 朱美芳<sup>1</sup> 刘丰珍<sup>1</sup> 刘金龙<sup>1</sup> 谷锦华<sup>1</sup> 张群芳<sup>1</sup> 李国华<sup>3</sup> 丁 琨<sup>3</sup>

(1 中国科学院研究生院 物理系, 北京 100039)

(2 内蒙古师范大学物理系, 呼和浩特 010022)

(3 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘要: 利用 13.56MHz 射频等离子体增强化学气相沉积技术高速沉积非晶/微晶过渡区的微晶硅( $\mu\text{c-Si:H}$ )薄膜. 研究了沉积压力、射频功率、电极间距、氢稀释度等参数对沉积速率、电学性质等的影响. 选择优化的沉积参数, 在非晶到微晶的过渡区得到了沉积速率为 0.3~0.4nm/s 的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜. 薄膜的暗电导在  $10^{-7}\text{S/cm}$  量级, 光暗电导比近 2 个量级, 电导激活能在 0.52eV 左右, 薄膜结构致密, 达到了器件级质量.

关键词: 微晶硅薄膜; PECVD; 高速沉积

PACC: 8115H

中图分类号: TN304.1<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)S0-0098-04

## 1 引言

微晶硅( $\mu\text{c-Si:H}$ )薄膜是一种稳定性好、吸收系数高的光伏材料, 是目前薄膜太阳能电池研究的热点材料之一. 在非晶到微晶过渡区的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜材料具有良好的光电特性, 采用这种薄膜制备的太阳能电池通常有较高的转换效率和稳定性<sup>[1,2]</sup>. 在  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜太阳能电池中, 通常本征 i 层的厚度为 1~2 $\mu\text{m}$ , 因此, 研究  $\mu\text{c-Si:H}$  膜的高速沉积成为降低太阳能电池成本的重要课题. 目前, 高速沉积  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜的技术主要有热丝化学气相沉积(HWCVD)、甚高频等离子体化学气相沉积(VHF-PECVD)等<sup>[3,4]</sup>. HWCVD 与其他技术的兼容性存在困难, 其电池制备正在进一步的研究中<sup>[3]</sup>, VHF-PECVD 获得大面积均匀薄膜有困难<sup>[4]</sup>. RF-PECVD 技术在制备非晶硅薄膜太阳能电池生产中应用广泛, 技术成熟, 费用低廉, 与其他技术兼容性好, 但该技术用于制备晶化的硅薄膜, 其生长速率仅有 0.1nm/s 左右<sup>[5]</sup>. 为提高 RF-PECVD 沉积  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜的速率, 可采用较高的射频功率. 但过高功率下的离子轰击, 会致使薄膜性能变差<sup>[6]</sup>; 较高的沉

积气压和较大的气体流量也可以获得较高沉积速率<sup>[7]</sup>, 但涉及各参量与薄膜质量的相互牵制. 本文利用 RF-PECVD 技术, 通过优化沉积压力、射频功率、电极间距、硅烷浓度等参数, 在较低射频功率、较高沉积压力和较小气体流速条件下, 在非晶/微晶过渡区一侧获得高速、优质的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜.

## 2 实验

$\mu\text{c-Si:H}$  薄膜采用 13.56MHz 的 RF-PECVD 设备制备. 背景真空度为  $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 衬底为 Corning 1737F 玻璃, 电极面积为 150mm $\times$ 150mm. 沉积条件为: 沉积气压  $P_g = 133.3 \sim 1333\text{Pa}$ , 硅烷浓度  $SC = [\text{SiH}_4]/[\text{SiH}_4 + \text{H}_2] = 1\% \sim 8\%$ , 衬底温度  $T_s = 150 \sim 300^\circ\text{C}$ , 射频功率  $P_w = 40 \sim 100\text{W}$ , 电极间距  $d = 1.25 \sim 3\text{cm}$ , 选择气体总流量为 200sccm.

薄膜厚度用 Dektak 2A 型阿尔法台阶仪测量和透射谱分析计算得到. 在真空中测量薄膜的室温暗电导  $\sigma_d$  和光电导  $\sigma_p$  ( $100\text{mW/cm}^2$ ) 及电导激活能  $E_a$ . 薄膜晶态比  $X_c$  用 Raman 谱采用三峰高斯拟合来确定<sup>[8]</sup>. 通过测定薄膜的傅里叶变换红外吸收谱 (FTIR) 来表征薄膜的微结构.

\* 国家重点基础研究发展规划资助项目(批准号: G2000028208)

周炳卿 男, 1963 年出生, 副教授, 博士研究生, 主要从事半导体光伏薄膜材料及其太阳能电池的研究.

2004-10-20 收到, 2004-11-26 定稿

### 3 结果与讨论

为优化薄膜沉积参数,首先对系统结构参数进行优化.图1为沉积速率  $R_d$  与电极间距  $d$  的关系 ( $SC=7\%$ ,  $P=133.3\text{Pa}$ ,  $T_s=200^\circ\text{C}$ ,  $P_w=80\text{W}$ ).当  $d=1.5\text{cm}$  时,薄膜沉积速率最大,大约为  $0.45\text{nm/s}$ .然后,随着  $d$  的增大,沉积速率逐步下降.电学测量结果表明,在  $d=1.5\text{cm}$  时,尽管沉积速率大,但薄膜的电学性能变差,如室温暗电导  $\sigma_d$  高达  $10^{-4}\text{S/cm}$ ,电导激活能  $E_a$  仅有  $0.14\text{eV}$ ,不满足优质  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜材料的要求.电极间距  $d$  在  $2.0\sim 2.5\text{cm}$  范围,薄膜沉积速率大于  $0.3\text{nm/s}$ ,薄膜的电学性能好.因此选择电极间距  $d=2\text{cm}$  较为适宜.

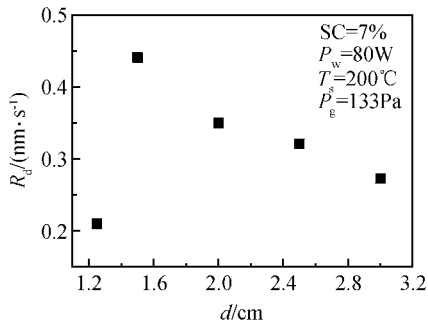


图1 电极间距对沉积速率的影响

Fig.1 Effect of electrode distance on the deposition rates

通常在一定温度范围内,衬底温度  $T_s$  对沉积速率影响不大,但对薄膜的晶化率影响较明显.在其他沉积参数不变的条件下,高衬底温度有利于薄膜的晶化,当  $T_s$  超过  $250^\circ\text{C}$ ,薄膜的光/暗电导比小于一个数量级.而当  $T_s$  低于  $150^\circ\text{C}$  时薄膜难以晶化.因此,衬底温度选择在  $200^\circ\text{C}$ .

从图2可以看到,沉积速率随沉积气压  $P_g$  的增加而增大,但当  $P_g > 666.5\text{Pa}$ ,沉积速率就不再增加,这可能是由于  $\text{SiH}_4$  耗尽造成的.实验表明,在较高的沉积气压下要使薄膜晶化,必须使用较小的硅烷浓度和较高的射频功率,否则,得不到晶化的  $\text{Si}$  薄膜.而过低的硅烷浓度又使沉积速率降低,较高的射频功率容易对薄膜造成损伤,必须对这些沉积参数进行全面考虑,作者曾用  $666.5\text{Pa}$  的较高沉积气压,较小的  $\text{SiH}_4$  浓度做了高速沉积  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜方面的研究,得到了高晶态比的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜<sup>[9]</sup>.因此,为在较高沉积速率下获得优质过渡区的

$\mu\text{c-Si:H}$  薄膜,同时避免高能离子的轰击,在实验中采用较低的功率 ( $< 80\text{W}$ ) 和较高的硅烷浓度 ( $> 5\%$ ),相应地选择沉积气压为  $133.3\text{Pa}$ .

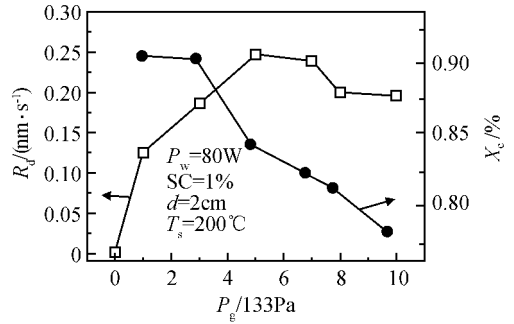


图2 沉积气压  $P_g$  对  $R_d$  的影响

Fig.2 Effect of deposition pressure  $P_g$  on  $R_d$

在  $d=2\text{cm}$ ,  $T_s=200^\circ\text{C}$ ,  $P_g=133.3\text{Pa}$ ,  $P_w=60\text{W}$  的情况下,图3给出薄膜沉积速率  $R_d$  随硅烷浓度的变化关系,结果表明,随着硅烷浓度  $SC$  增大,沉积速率提高.图3同时给出薄膜的光、暗电导率随硅烷浓度的变化关系,结果显示,随着硅烷浓度的增加,薄膜的暗电导率  $\sigma_d$  和光电导率  $\sigma_p$  都在下降.同时  $\sigma_p/\sigma_d$  随着硅烷浓度的增加而增大.图4为薄膜样品的 Raman 光谱.综合图3,4,可以看到,当  $SC \geq 8\%$  时,薄膜为非晶材料,  $\sigma_d \approx 10^{-9}\text{S/cm}$ ,  $\sigma_p \approx 10^{-5}\text{S/cm}$ ,  $\sigma_p/\sigma_d \approx 10^4$ ; 当  $SC \leq 6\%$  时,薄膜为微晶材料;在  $SC \approx 7\%$  附近的小区域内,薄膜的  $X_c \approx 38\%$ ,  $\sigma_d \approx 10^{-7}\text{S/cm}$ ,  $\sigma_p \sim 10^{-5}\text{S/cm}$ ,  $E_a > 0.5\text{eV}$ ,相应薄膜处于从非晶到微晶的生长转变区的一侧,即  $\mu\text{c-Si:H}$  相变区薄膜材料,同时,可以看到,相变区薄膜的电学性能良好.

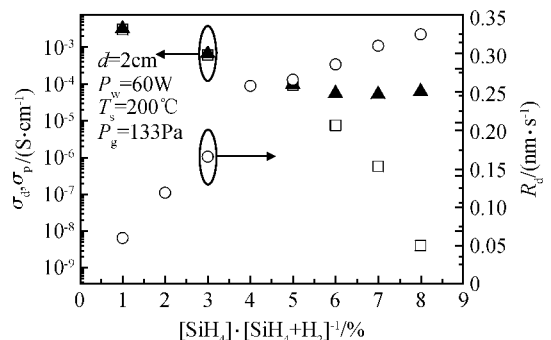


图3 硅烷浓度与沉积速率和光、暗电导率的关系

Fig.3 Deposition rate and the photo- and dark-conductivity as a function of  $SC$

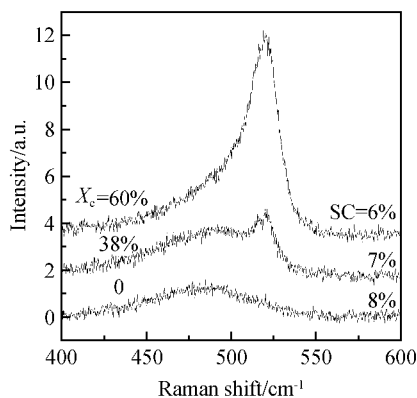


图 4 不同硅烷浓度的拉曼散射光谱

Fig. 4 Raman spectra for different silane concentration

选定以上的优化沉积参数 ( $SC = 7\%$ ,  $d = 2.0\text{cm}$ ,  $P_g = 133.3\text{Pa}$ ,  $T_s = 200^\circ\text{C}$ ), 再对射频功率进行优化. 图 5 给出射频功率  $P_w$  与沉积速率  $R_d$  和薄膜晶态比  $X_c$  的关系, 可以看出, 随着  $P_w$  的增加, 薄膜的沉积速率和晶态比  $X_c$  都增大. 图 6 给出了射频功率与  $\sigma_d$  和  $\sigma_p$  的关系. 可以看出, 随着  $P_w$  的增大,  $\sigma_d$  也增大,  $\sigma_p/\sigma_d$  却逐步减小. 在  $P_w \leq 40\text{W}$  时, 薄膜为典型的 a-Si:H 材料, 其  $\sigma_d < 10^{-9}\text{S/cm}$ ,  $\sigma_p/\sigma_d \geq 10^5$ . 随射频功率  $P_w$  的增加, 晶化率  $X_c$  增加, 当射频功率超过  $100\text{W}$  时,  $\sigma_d$  增大到  $10^{-4}\text{S/cm}$ , 尽管此时沉积速率很大, 但由于高功率下, 高能离子对薄膜表面的轰击, 致使薄膜的光电性能变差, 其  $\sigma_p/\sigma_d \approx 1$ . 而当  $P_w$  在  $60 \sim 80\text{W}$  之间时, 其  $\sigma_d \approx 10^{-7}\text{S/cm}$ ,  $\sigma_p \approx 10^{-5}\text{S/cm}$ , 薄膜晶态比  $X_c$  在  $30 \sim 40\%$ , 此时, 沉积速率可高达  $0.3 \sim 0.4\text{nm/s}$ , 薄膜电学性质良好. 因此在上述条件下, 控制射频功率在  $60 \sim 80\text{W}$ .

增加硅烷浓度, 提高沉积气压, 加大射频功率都能够增加沉积速率. 实验表明, 这些参数相互关联, 相互制约, 要获得高速沉积的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜, 在高硅烷浓度下必须降低沉积气压, 高沉积气压下必须降低硅烷浓度同时增大射频功率. 因此, 要获得优质、高速沉积  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜, 需要对这些参数组合集体优化. 德国 Rech 等人<sup>[6]</sup> 在高沉积气压 ( $1333\text{Pa}$ )、高氢稀释 ( $99\%$ ) 和高射频功率 ( $200 \sim 300\text{W}$ ) 下得到了  $0.5 \sim 0.6\text{nm/s}$  的沉积速率. 日本 Guo 等人<sup>[7]</sup> 在沉积气压  $533.2\text{Pa}$ , 硅烷浓度  $2.5\%$ , 射频功率  $1.3\text{W/cm}^2$  和较大的气体流量 ( $400 \sim 1000\text{sccm}$ ) 条件下得到了  $0.93\text{nm/s}$  的沉积速率. 我们在  $133.3\text{Pa}$  的沉积气压、 $60\text{W}$  ( $0.26\text{W/cm}^2$ ) 的较

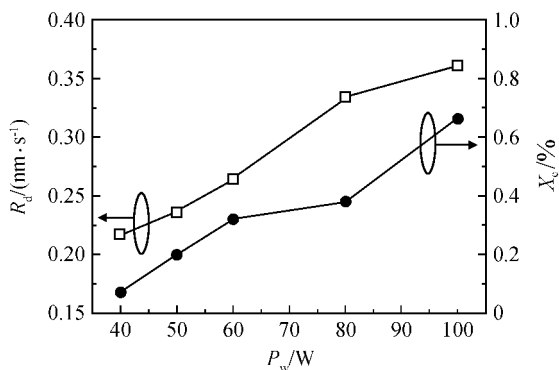


图 5 射频功率对沉积速率和晶化率的影响

Fig. 5 Effect of the RF power on the deposition rates and the crystallization

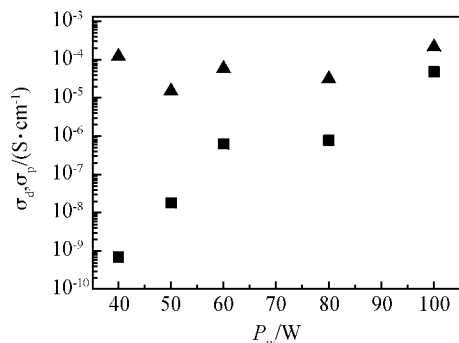


图 6 射频功率对光暗电导率的影响

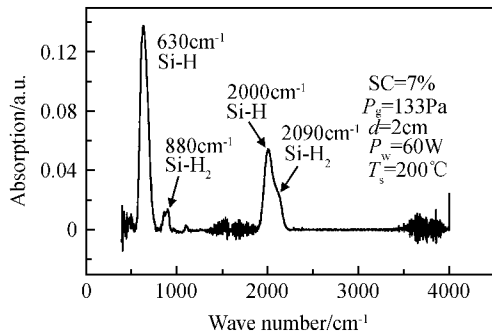
Fig. 6 Effect of the RF power on the photo- and dark-conductivity

小射频功率、 $200\text{sccm}$  的较小气体流速和较大硅烷浓度 ( $SC = 7\%$ ) 下, 获得沉积速率为  $0.3 \sim 0.4\text{nm/s}$  的过渡区  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜, 室温  $\sigma_d = 5.7 \times 10^{-7}\text{S/cm}$ ,  $\sigma_p = 5.0 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ , 电导激活能  $E_a = 0.52\text{eV}$ , 其电学性能优良.  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜晶态比  $X_c$  约为  $38\%$ , 处于 a-Si:H 向  $\mu\text{c-Si:H}$  生长的转变区一侧. 在空气中暴露 3 个月, 其光/暗电导及激活能未发生变化, 薄膜结构致密, 没有后氧化现象.

图 7 为该薄膜的 FTIR 谱, 可以看到, 过渡区的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜中探测不到 Si-O 等杂质键, 说明薄膜中 O 含量很少.

## 4 结论

在衬底温度为  $200^\circ\text{C}$ , 电极间距为  $2\text{cm}$ , 射频功率为  $60 \sim 80\text{W}$ , 硅烷浓度为  $7\%$ , 总气体流速为  $200\text{sccm}$ , 沉积气压为  $133.3\text{Pa}$  的优化沉积参数下, 制备出处于非晶向微晶过渡区的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜, 其

图7 过渡区  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜的 FTIR 谱Fig. 7 FTIR spectrum of the  $\mu\text{c-Si:H}$  film

晶态比  $X_c = 30\% \sim 40\%$ , 沉积速率为  $0.3 \sim 0.4 \text{ nm/s}$ , 其室温暗电导  $\sigma_d = 5.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ , 光电导  $\sigma_p = 5.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ , 电导激活能  $E_a = 0.52 \text{ eV}$ , 电学性质优良, 结构致密. FTIR 测试表明, 过渡区  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜基本探测不到 Si—O 键.

#### 参考文献

- [1] Rech B, Roschek T, Müller J, et al. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells prepared at high deposition rates using RF (13.56MHz) plasma excitation frequencies. *Solar Energy Materials and Solar cells*, 2001, 66: 267
- [2] Roschek T, Rech B, Beyer W, et al. Microcrystalline silicon

- solar cells prepared by 13.56MHz PECVD at high growth rates; Solar cell and material properties. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2001, 664: A25. 5. 1
- [3] Schropp R E I. Advances in solar cells made with hot wire chemical vapor deposition (HWCVD): superior films and devices at low equipment cost. *Thin Solid Films*, 2002, 17: 403
- [4] Graf U, Meier J, Kroll U, et al. High rate growth of microcrystalline by VHF-GD at high pressure. *Thin Solid Films*, 2003, 427: 37
- [5] Kondo M. Microcrystalline materials and cells deposited by RF glow discharge. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 78: 543
- [6] Rech B, Roschek T, Repmann T, et al. Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2003, 427: 157
- [7] Guo L, Kondo M, Fukawa M, et al. High rate deposition of microcrystalline silicon using conventional plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: L1116
- [8] Droz C, Sauvain E V, Bailat J, et al. Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in Microcrystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 81: 61
- [9] Zhou Bingqing, Zhu Meifang, Liu Fengzhen, et al. Device quality microcrystalline si films by rf-pecvd with high deposition rate. The 8th China Photovoltaic Conference, Shenzhen-Hongkong in China, 2004: 314 (in Chinese) [周炳卿, 朱美芳, 刘丰珍, 等. RF-PECVD 高速沉积优质微晶硅薄膜的研究. 第八届全国光伏会议论文集, 中国深圳-香港, 2004: 314]

## High Rate Deposition of Device Quality Microcrystalline Si Transition Regime Films Using RF-PECVD\*

Zhou Bingqing<sup>1,2</sup>, Zhu Meifang<sup>1</sup>, Liu Fengzhen<sup>1</sup>, Liu Jinlong<sup>1</sup>, Gu Jinhua<sup>1</sup>, Zhang Qunfang<sup>1</sup>, Li Guohua<sup>3</sup>, and Ding Kun<sup>3</sup>

(1 Department of Physics, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

(2 Department of Physics, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China)

(3 Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The effects of deposition pressure, RF power, electrodes distance, hydrogen dilution ratio, etc. on the deposition rate and electrical properties of microcrystalline Si thin films ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) prepared by RF plasma enhanced chemical vapour deposition are studied. By optimizing the deposition parameters, the  $\mu\text{c-Si:H}$  thin films with a deposition rate of  $0.3 \sim 0.4 \text{ nm/s}$  are prepared which is near to the transition regime of from amorphous to microcrystalline. The device quality  $\mu\text{c-Si:H}$  thin films with dark conductivity of  $\sim 10^{-7} \text{ S/cm}$  and the activation energy of  $0.52 \text{ eV}$  show the good opto-electrical properties and compact structure.

**Key words:** microcrystalline silicon films; PECVD; high rate deposition

**PACC:** 8115H

**Article ID:** 0253-4177(2005)S0-0098-04

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000028208)

Zhou Bingqing male, was born in 1963, associate professor. His research interests mainly include semiconductor PV film materials and solar cells.

Received 20 October 2004, revised manuscript received 26 November 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics