

文章编号: 2095—0411 (2012) 02—0005—06

电容耦合等离子体化学气相沉积系统二维 射频放电及薄膜制备工艺的研究^{*}

陈明明¹, 袁宁一^{1,2}, 丁建宁^{1,2}, 赵亚芝¹

(1. 常州大学 低维材料与微纳器件中心, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省太阳能电池材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过建立二维自适应模型, 对等离子体化学气相沉积系统反应室中 SiH_4/H_2 在射频辉光放电条件下的多物理场进行仿真模拟, 模拟结果显示: 当射频功率和硅烷体积分数增大时, 极板间电子密度增大, 薄膜沉积速率也随之加快, 但沉积的均匀性变差。结合利用该 PECVD 设备制备的薄膜微结构和沉积速率测试结果, 得出射频功率为 80 W, SiH_4 体积分数为 1% 时, 薄膜的平均晶粒大小和晶化率最大, 薄膜沉积速率较快且均匀性较好。

关键词: 等离子体化学气相沉积; 二维自适应模型; 电子密度; 沉积速率

中图分类号: O 441.539

文献标识码: A

Two—Dimensional Modelling of Radio—Frequency Discharges for Plasma Chemical Vapor Deposition System and Thin Film Deposition Process

CHEN Ming—ming¹, YUAN Ning—yi^{1,2}, DING Jian—ning^{1,2}, ZHAO Ya—zhi¹

(1. Center for Low—Dimensional Materials, Micro—Nano Devices and System, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory for Solar Cell Materials and Technology, Changzhou 213164, China)

Abstract: A two—dimensional self—consistent numerical code, including multi—physics, has been developed for the modeling of hydrogenated silicon film deposition from SiH_4/H_2 radio—frequency glow discharges in plasma enhanced chemical vapor deposition reaction chamber. The calculation results show that both the electron density between two electrodes and deposition rate of films increase with the increase of radio—frequency power and volume fraction of silane, but the deposition becomes non—uniform. Using the PECVD equipment to prepare the hydrogenated silicon films, the appropriate process parameters are obtained at radio—frequency power of 80 W and volume fraction of silane of 1%, the average crystallization size and crystallization volume fraction of the thin films reach to the maximum, the film deposition rate is faster and the deposition is more uniform.

Key words: plasma chemical vapor deposition; two—dimensional self—consistent model; electron density; depositon rate

^{*} 收稿日期: 2012—03—23

基金项目: 江苏省科技基金项目 (BE2009028, BY2010122)

作者简介: 陈明明 (1987 —), 女, 江苏泰州人, 硕士生; 通讯联系人: 袁宁一。

等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术是通过反应气体放电来实现薄膜材料生长的一种制备技术^[1]。它有效地利用了非平衡等离子体的反应特征,因此被广泛应用于现代工业生产中。利用 PECVD 设备沉积薄膜材料,由于混合气体流动、传热、非平衡气相/表面化学反应以及射频功率连接产生的放电粒子间较强的相互作用,使得模拟低温、弱电离的等离子体变得非常的复杂。

目前,已有几种不同类型的模型被用来对薄膜的 PECVD 技术(包括化学气相反应、表面等离子体的相互作用和沉积过程等一系列复杂的现象耦合)进行模拟研究,利用流体模型(以流体力学理论为基础)比数值计算方法(以 particle in cell—Monte Carlo, 简称 PIC—MC 颗粒模拟方法为基础)模拟反应腔室内等离子体更有助于节省时间。在众多的流体模型中,最为精确的是 Kushner^[2]和 Nienhuis 等人^[3]的 2 种类型的模型,这两种模型都是自洽的。本文对反应室中 SiH_4/H_2 在射频辉光放电条件下的多物理场模拟结果和实验测得的数据进行比较分析。

1 模型建立

图 1 为 PECVD 反应室中电极板结构的二维模型。电极形状为圆柱形,直径为 220mm,厚度为 2.5mm,下方为两层“喷淋式”平板电极接射频电源,孔径分别为 3mm 和 5mm,上方电极板接地。反应气体为硅烷和氢气的混合物,入口温度为 300K。设定反应室壁面为绝热,箭头方向代表进气方向。混合气体从进气口进入反应室,经过两层平板储气室的混合减速,均匀喷射进入等离子体区,经过射频辉光放电后产生等离子体。

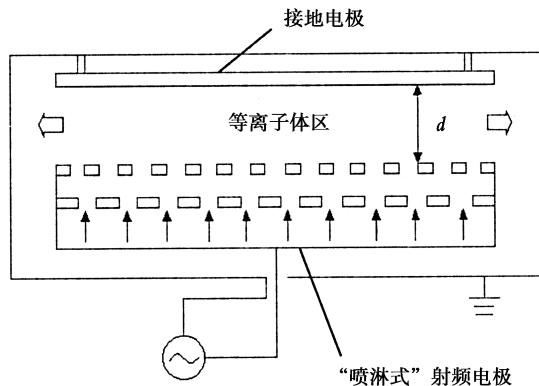


图 1 平板式 PECVD 反应室结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PECVD reactor with parallel-plate electrodes

在磁流体动力学理论中,将等离子体看作为连续的介质,不考虑单个粒子的运动情况。等离子体作为流体,满足 Boltzmann 方程(连续性方程、动量方程、能量方程)和 Poisson's 方程^[3-4]。这些方程给出了一个射频周期下,稳态放电的粒子密度(或其他等离子体参数)在时间和空间上的分布状况。

在辉光放电中,各粒子(电子、离子、中性基团)密度平衡方程可表示为质量守恒方程(又称为连续性方程):

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + \frac{\Gamma_j}{\partial x} = S_j \quad (1)$$

其中, n_j 和 Γ_j 分别为第 j 种粒子密度和粒子通量密度, S_j 为第 j 种粒子的净产生项。

同时,在放电反应室中,总压强 P_{tot} 满足以下理想气体定律:

$$P_{\text{tot}} = k_B T_{\text{gas}} \sum_{\text{neutrals}} n_j \quad (2)$$

其中, k_B 为 Boltzmann 常数, T_{gas} 为气体温度。在辉光放电下反应室进口和出口压强分布比较均匀。

在电容耦合放电模型中,通常用漂移扩散近似方程代替动量守恒方程表示。粒子通量 Γ 是由扩散项(由密度梯度引起)和漂移项(由电场引起)组成:

$$\Gamma_j = \mu_j n_j E - D_j \frac{\partial n_j}{\partial x} \quad (3)$$

其中, μ_j 和 n_j 分别为迁移系数和扩散系数。在这里中性基团的迁移率为 0。当满足以下 2 个条件时,可以用漂移扩散近似方程。首先,动量迁移碰撞(电子粒子)间的特征时间尺度要比射频时间尺度小。或者换句话说,迁移扩散近似方程假设电场变化时,带电粒子瞬间发生反应,这是因为流体模型的动量方程式通过忽略粒子的惯性得到简化。典型的电子动量迁移频率为 100MHz,而离子特征动量迁移频率只有几兆赫。

在漂移扩散近似方程中,射频频率高于几兆赫时,方程(3)中的电场 E 被一个有效电场^[5]代替,表示如下:

$$\frac{\partial E_{\text{eff},i}}{\partial t} = V_{m,i} (E - E_{\text{eff},i}) \quad (4)$$

$E_{\text{eff},i}$ 为有效电场, $V_{m,i}$ 为离子 i 的动量迁移频率,表示如下:

$$V_{m,i} = \frac{e}{\mu_i m_i} \quad (5)$$

其中, e 为基本电荷, m_i 为离子质量。使用漂移扩

散近似方程的第 2 个条件是碰撞的平均自由程要小于放电特性梯度长度。换句话说, 粒子运动方式必须以碰撞为主。

通过 Poisson's 方程计算电场 E 和电压 V :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon_0} \left(\sum_{i=\text{ions}} q_i n_i - n_e \right); E = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad (6)$$

其中, ϵ_0 为自由空间介电常数, n_e 为电子密度, n_i 为离子密度。

电子的能量密度可以由二阶 Boltzmann 方程的自洽计算得出:

$$\frac{\partial w_e}{\partial t} + \frac{\partial q_w}{\partial x} = -e \Gamma_e E + S_w \quad (7)$$

q_w 为电子能量密度通量, 可以表示为:

$$q_w = -\frac{5}{3} \mu_e w_e E - \frac{5}{3} D_e \frac{\partial w_e}{\partial x} \quad (8)$$

其中, μ_e 和 D_e 分别为电子的迁移率和扩散系数。电子平衡能量方程中 S_w 为电子相互碰撞损失的电子能量, 而电子相互碰撞的各源项取决于平均电子能量。由于质量几乎相等的离子和中性原子之间有效的能量迁移, 因此离子几乎具有和中性原子相同的能量。此外, 由于离子的惯性较大, 所以电场中离子的能量增加较小, 离子不能对快速振荡的电场做出反应。

在电容耦合射频放电中, 射频电极和接地电极加载电源如下所示:

$$V_{\text{RF}} = V_0 \sin 2\pi f, V_{\text{ground}} = 0 \quad (9)$$

其中, V_0 为交变电压的振幅, f 为加载频率, 本文中 $f = 13.56 \text{ MHz}$ 。在典型的射频放电频率下, 由于电子的质量远远小于离子的质量, 因此电子能够跟上射频电压产生的时变电场的变化。

2 数值模拟

利用 CFD-ACE 软件^[6]模拟多物理场耦合下的平板电极间电子密度分布和硅薄膜沉积速率分布。相对于其他参数来说, 射频功率和硅烷体积分数^[7-11]是影响薄膜质量的主要参数, 下面将分别对这两个参数的变化进行模拟分析。

2.1 射频功率的影响

射频功率是影响薄膜质量的一个重要参数。图 2 是在 PECVD 反应室压强为 150 Pa, 衬底温度为 550 K, SiH_4/H_2 混合气体中硅烷体积分数为 1% 的条件下, 模拟了 4 种不同的射频功率 (60 W、80 W、100 W、120 W) 的极板间电子密度分布。从

图中可以看出, 保持极板间距离 d_1 不变, 电子密度受功率的影响变化很大。由于在辉光放电条件下电子和正离子发生碰撞主要在壁面位置, 因此在极板间中心位置的电子密度最大, 离中心越远电子密度越小。当功率由 60 W 增大到 120 W 时, 等离子体区最大电子密度由 $1.16 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ 增大到 $1.83 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ 。

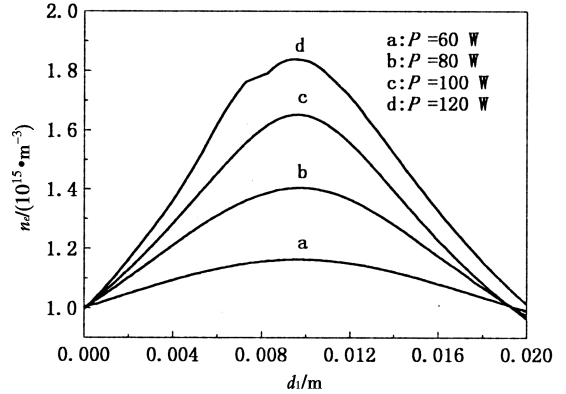


图 2 不同射频功率条件下极板间电子密度分布

Fig. 2 Distribution of electron density between electrodes with different RF power

图 3 为对应的不同射频功率的极板径向沉积速率分布图。当射频功率为 60 和 80 W 时, 沉积速率在衬底中心区域基本保持不变, 沉积薄膜均匀性较好, 在极板边缘处, 由于边缘效应的影响, 沉积速率逐渐减小, 计算得到极板径向沉积速率的非均匀性分别为 6.1% 和 9.1%, 其非均匀性均小于 10%。而当功率为 100 W 和 120 W 时, 沉积速率沿极板半径 R 方向先增大后减小, 在极板边缘处沉积速率急剧降低, 其非均匀性均大于 10%。比较不同射频功率的沉积速率分布发现, 当功率增大时, 电子密度也随之增大, 从而沉积速率加快, 但极板边缘处的沉积速率低于极板中心处, 沉积速率的非均匀性区域也逐渐增大。

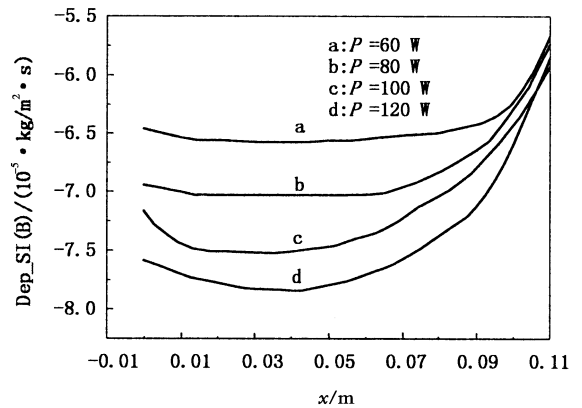


图 3 不同射频功率条件下极板径向沉积速率分布

Fig. 3 Distribution of deposition rate along the radius of the substrate for different RF power

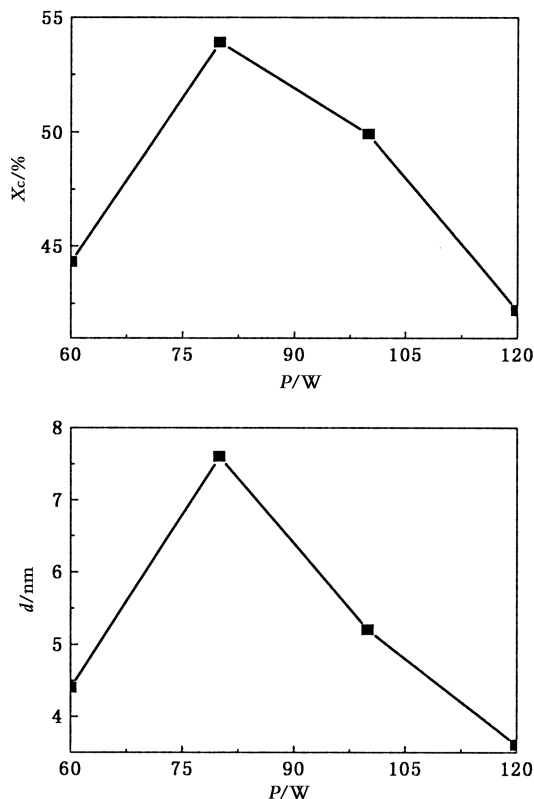


图4 不同射频功率的晶化率和平均晶粒大小变化

Fig. 4 Crystalline volume fraction and average crystalline size of thin films with different RF power

利用该 PECVD 设备制备的不同射频功率的薄膜材料的微结构和沉积速率变化如图 4 和图 5。图 4 为不同功率的薄膜晶化率和平均晶粒大小的变化趋势。从图中可以看出, 薄膜的晶化率和平均晶粒大小都是先增大, 当功率为 80W 时, 晶化率最大和平均晶粒大小达到最大, 晶化率 $X_c = 54\%$, 平均晶粒大小 $d = 7.8nm$, 薄膜能够充分晶化。继续提高射频功率, 薄膜的晶化率和平均晶粒大小开始减小, 当功率为 120W 时, 薄膜的 $X_c = 42\%$, $d = 3.5nm$ 。

图 5 为实验测得的不同射频功率的薄膜沉积速率变化趋势。从图中可以看出, 当射频功率由 60W 增加到 80W 时, 沉积速率显著加快, 从 $3.25nm/min$ 提高到 $3.47nm/min$ 。当功率继续增加到 120W 时, 沉积速率提高到 $3.6nm/min$, 但沉积速率提高较慢且逐渐趋于平缓。这是因为提高射频功率, 电子密度逐渐增大, 与 SiH_4 发生相互碰撞的概率变大, 气体的电离率提高, 从而 SiH_4 分解生成的 SiH_3 基团含量增加, 加快了薄膜的沉积速率。但是当硅烷浓度不变时, 继续增加功率,

SiH_4 几乎完全分解, 生成的 SiH_3 含量缓慢增加, 薄膜沉积速率也缓慢提高。当功率增加到某一值后^[12], SiH_4 完全分解, H 原子含量增加, 薄膜的沉积速率会逐渐减慢。

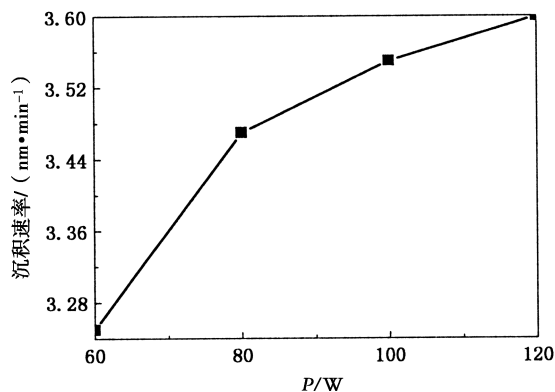


图5 不同功率的薄膜沉积速率变化

Fig. 5 Deposition rate of thin films with different RF power

射频功率过低会导致电子密度过低, 不能提供激发所需的能量, 因此适当的提高射频功率有利于薄膜的晶化。综合以上结果, 得出射频功率为 80W 时, 电子密度较大, 该功率下的沉积速率较快且均匀性较好, 同时薄膜的晶化率和平均晶粒大小达到最大, 有利于薄膜晶化, 制备出薄膜的质量也较好。

2.2 硅烷体积分数的影响

图 6 是在 PECVD 反应室压强为 150Pa, 衬底温度为 550K, 射频功率为 80W 的条件下, 模拟了几种不同的硅烷体积分数 (0.5%、1%、1.5%、2%) 的极板间电子密度分布情况。从图中可以看出, 硅烷体积分数增加, 电子密度也显著增大, 极板间等离子体区中心处电子密度最大。当 SiH_4 体积分数为 0.5% 时, 等离子体区中心处电子密度最小, 约为 $1 \times 10^{15} m^{-3}$; 当 SiH_4 体积分数增加为 2% 时, 电子密度最大约为 $2.04 \times 10^{15} m^{-3}$ 。

图 7 为对应的不同硅烷体积分数的极板径向沉积速率分布图。图中显示当 SiH_4 体积分数为 0.5% 和 1% 时, 在极板中心区域沉积速率分布均匀, 在极板边缘处沉积速率逐渐降低, 计算得到极板径向上的非均匀性分别为 5.6% 和 9.1%, 均小于 10%。而当 SiH_4 体积分数为 1.5% 和 2% 时, 沉积速率沿极板半径方向先增大后减小, 在极板边缘处沉积速率急剧降低, 极板径向沉积速率的非均匀性均大于 10%, 衬底处沉积速率均匀性较差。比较不同硅烷体积分数变化的沉积速率分布发现,

当硅烷体积分数增大时, 电子密度也随之增大, 从而沉积速率加快, 但极板边缘处沉积速率逐渐减慢, 其非均匀性区域也逐渐增大。

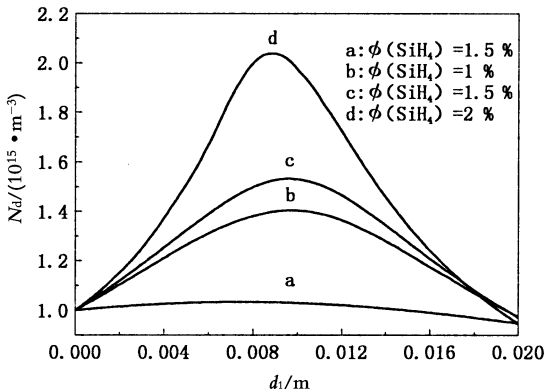


图 6 不同硅烷体积分数的极板间电子密度分布

Fig. 6 Distribution of electron density between electrodes with different volume fraction of silane

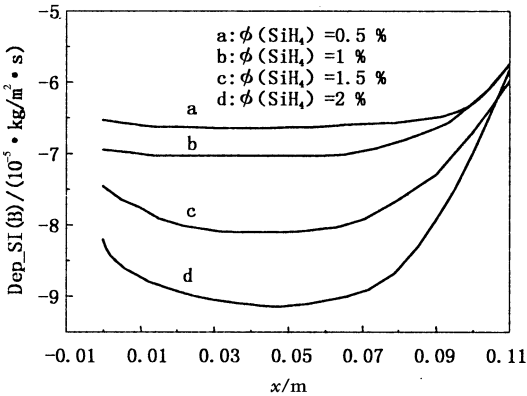


图 7 不同硅烷体积分数的极板径向沉积速率分布

Fig. 7 Distribution of deposition rate along the radius of the substrate for different volume fraction of silane

利用该 PECVD 设备制备的不同硅烷体积分数的薄膜材料微结构和沉积速率变化如图 8 和图 9。图 8 是不同硅烷体积分数的薄膜晶化率和晶粒平均大小变化趋势图。从图中可以看出, 随着硅烷体积分数的增加, 晶化率和晶粒平均大小都先增大, 当硅烷体积分数为 1% 时, 薄膜的晶化率最大, $X_c = 54\%$, 平均晶粒大小为 7.8nm, 有利于薄膜晶化。继续增加硅烷体积分数, 薄膜的晶化率逐渐减小, 薄膜非晶化。当硅烷体积分数达到 2% 时, 薄膜基本是非晶硅, 这和晶化率的变化趋势一致。因此降低硅烷体积分数, 增加 H_2 浓度有助于薄膜晶化^[13-14]。

图 9 为不同硅烷体积分数的沉积速率变化趋势。从图中可以看出, 当硅烷浓度由 0.5% 增加到 2% 时, 沉积速率显著提高, 从 2.97nm/min 提高

到 4.22nm/min。这是因为硅烷体积分数增加, 从而电子密度增大, 生成的 SiH_3 基团含量提高, 薄膜的沉积速率也相应加快。

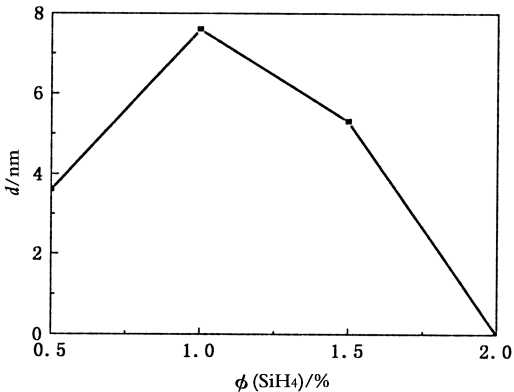
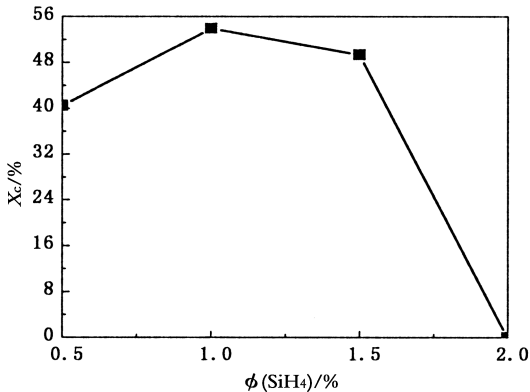


图 8 不同硅烷体积分数的薄膜晶化率和平均晶粒大小变化

Fig. 8 Crystalline volume fraction and average crystalline size of thin films with different volume fraction of silane

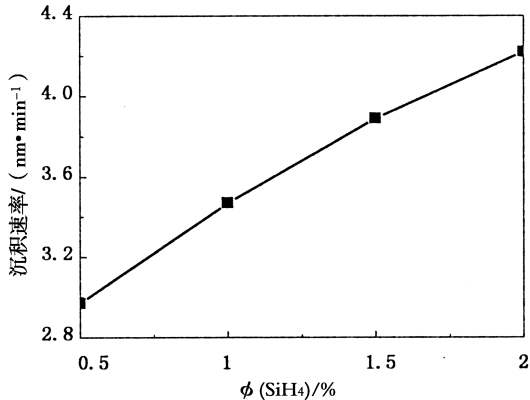


图 9 不同硅烷体积分数的薄膜沉积速率变化

Fig. 8 Deposition rate of thin films with different volume fraction of silane

由分析可以看出, 沉积过程中硅烷体积分数的选择对薄膜是否晶化起决定性的作用。当 SiH_4 体积分数为 1% 时, 电子密度较大, 薄膜平均晶粒大小和晶化率最大, 有利于薄膜晶化, 且该浓度下的沉积速率较快且均匀性稳定, 能够制备出高质量的薄膜。

3 结 论

通过对 PECVD 系统反应腔室中 SiH_4/H_2 在射频辉光放电条件下的混合气体流动、传热、非平衡气相/表面化学反应、等离子体等多物理场进行仿真模拟, 得出极板间电子密度分布和极板径向沉积速率的分布情况。模拟结果显示: 当射频功率和硅烷体积分数增大时, 电子密度增大, 与硅烷发生碰撞的几率变大, 从而生成的 SiH_3 基团含量增加, 加快了薄膜的沉积速率, 但沉积速率的均匀性逐渐变差。结合利用该 PECVD 设备制备的薄膜的微结构和沉积速率测试结果, 得出射频功率为 80 W, SiH_4 体积分数为 1% 时, 薄膜的平均晶粒大小和晶化率达到最大, 同时薄膜沉积速率较快, 极板径向上沉积速率的非均匀性较小, 约为 9.1%, 制备的薄膜质量较好。

参考文献:

[1] Bruno G, Capezzuto P, Madan A. Plasma Deposition of Amorphous Silicon — based Materials [M]. New York: Academic Press, 1995.

[2] Kushner M J. A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous silicon [J]. Journal of Applied Physics, 1988, 63 (8): 2532—2551.

[3] Nienhuis G J, Goedheer W J, Hamers E A G, et al. A self-consistent fluid model for radio-frequency discharges in SiH_4-H_2 compared to experiments [J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82 (5): 2060—2071.

[4] Leroy O, Goussetz G, Alvesx L L, et al. Two-dimensional modelling of SiH_4-H_2 radio-frequency discharges for a-Si:H deposition [J]. Plasma Sources Science Technology, 1998,

7: 348—358.

[5] Richards A D, Thompson B E, Sawin H H. Continuum modeling of argon radio frequency glow discharges [J]. Appl Phys Lett, 1987, 50 (9): 492—494.

[6] Kolobov V I. Fokker—Planck modeling of electron kinetics in plasmas and semiconductors [J]. Computational Materials Science, 2003, 28 (2): 302—320.

[7] Funde A M, Bakr N A, Kamble D K. Influence of hydrogen dilution on structural, electrical and optical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon (nc-Si:H) thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition (PE—CVD) [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92: 1217—1223.

[8] Parashara A, Kumara S, Gopea J, et al. RF—power density dependent phase formation in hydrogenated silicon films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356 (35—36): 1774—1778.

[9] Amanatides E, Mataras D, Rapakoulis D E. Deposition rate optimization in SiH_4/H_2 PECVD of hydrogenated microcrystalline silicon [J]. Thin Solid Films, 2001, 383: 15—18.

[10] 申陈海, 卢景霄, 陈永生, 等. 氢化微晶硅薄膜的两因素优化及高速沉积 [J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29 (5): 494—498.

[11] Nikura C, Itagak N, Matusuda A. Guiding Principles for Obtaining High-Quality Microcrystalline Silicon at High Growth Rates Using SiH_4/H_2 Glow-Discharge Plasma [J]. Jpn J Appl Phys, 2007, 46 (5A): 3052—3058.

[12] 朱锋, 张晓丹, 赵颖, 等. 硅烷浓度对本征微晶硅材料的影响 [J]. 半导体学报, 2004, 25 (12): 1624—1627.

[13] Wu Z M, Sun J, Lei Q S, et al. Analysis on pressure dependence of microcrystalline silicon by optical emission spectroscopy [J]. Physica E, 2006, 33: 125—129.

[14] Nasuno Y, Kondo M, Matsuda A. Microcrystalline silicon thin-film solar cells prepared at low temperature using PECVD [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 74: 497—503.