

【材料科学 / Material Science】

氦等离子体前处理对多晶硅薄膜性能的影响

汝丽丽^{1 2 3}, 孟月东^{1 2}, 陈龙威^{1 2}

1) 中国科学院合肥物质研究院等离子体所, 合肥 230031; 2) 中国科学院大学合肥物质科学研究院, 合肥 230031;
3) 深圳大学-中国科学院等离子体物理研究所联合应用等离子体实验室, 深圳 518060

摘要: 采用微波电子回旋共振等离子体增强磁控溅射 (microwave electron cyclotron resonance plasma-enhanced magnetron sputtering, ECR-PEMS) 和电子回旋共振等离子体辅助化学气相沉积 (microwave electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, ECR-CVD) 技术, 分别在单晶硅片 (100) 基底上低温制备了多晶硅薄膜. 采用拉曼光谱仪、X 射线衍射仪以及原子力显微镜对薄膜微观结构及表面形貌进行表征, 研究纯氦等离子体基底前期处理对所沉积薄膜性能的影响. 结果表明, 氦等离子体前处理技术能大幅提高多晶硅薄膜结晶度和颗粒尺寸, 明显改善 ECR-CVD 法所得多晶硅薄膜的微观结构特性和表面形貌.

关键词: 等离子体物理; 多晶硅薄膜; 电子回旋共振; 等离子体增强; 氦等离子体; 磁控溅射; 化学气相沉积; 薄膜结晶度; 纳米材料

中图分类号: O 539; O 782^{+.7} 文献标志码: A doi: 10.3724/SP.J.1249.2013.04398

Influence of Helium plasma pre-treatment on properties of polycrystalline silicon films

Ru Lili^{1 2 3}, Meng Yuedong^{1 2†}, and Chen Longwei^{1 2}

1) Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China
2) Hefei Institute of Physical Science, University of Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China
3) SZU-IPPCAS Joint Lab for Applied Plasma, Shenzhen 518060, P. R. China

Abstract: Polycrystalline silicon thin films deposited on p-type (100) silicon wafer substrates were prepared by means of microwave electron cyclotron resonance plasma-enhanced magnetron sputtering (ECR-PEMS) and microwave electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECR-CVD) at low temperatures in the present work. To characterize the microstructure and surface morphology of the films, the Raman spectroscopy, X-ray diffraction and atomic force microscopy were used. The study focuses on the effect of pure helium plasma substrate pre-treatment on the deposited film properties. The results show that the film crystallinity and grain size are obviously enhanced by the helium plasma pre-treatment in both deposition processes. At the same time, the microstructure and surface morphology of polycrystalline silicon film with ECR-CVD are improved.

Key words: plasma; polycrystalline silicon thin films; electron cyclotron resonance; plasma enhanced; helium plasma; magnetron sputtering; chemical vapor deposition; film crystallinity; nanomaterials

Received: 2013-04-08; Accepted: 2013-05-18

Foundation: Foundation for Distinguished Young Talents in Higher Education of Guangdong (2012LYM0115); Shenzhen Technology Research Foundation for Basic Project (JC201005280485A)

† Corresponding author: Research fellow Meng Yuedong. E-mail: ydmeng@ipp.ac.cn

Citation: Ru Lili, Meng Yuedong, Chen Longwei. Influence of Helium plasma pre-treatment on properties of polycrystalline silicon films [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2013, 30(4): 398-403. (in Chinese)



<http://journal.szu.edu.cn>

目前, 多晶硅薄膜已在光伏太阳能薄膜电池、薄膜晶体管和诸多光电器件中应用. 采用等离子体增强法在廉价衬底上实现了低温沉积多晶硅薄膜的研究^[1-2]表明, 能否在衬底薄膜沉积前获得种子层是获得多晶硅薄膜的关键^[3-4]. 为得到结晶度较高、颗粒尺寸较大的多晶硅薄膜, 研究者采用准分子激光^[5]或局域电场驱动^[6]等方法增强或引导无定形硅膜的结晶度, 但这些方法繁杂且成本较高. 有学者利用局域加热形成纳米结构种子层^[7-12], 如 Choi 等^[13]在衬底材料上利用刻蚀技术获得微加热阵列, 从而实现薄膜制备过程中种子层的首先形成. 可见, 对薄膜沉积前衬底的处理有利薄膜生长过程中种子层的形成. Neitzert 等^[14]利用在沉积过程中掺入氦气实现了纳米多晶硅薄膜的制备, 其并未利用氦气获得种子层. 迄今, 氦气等离子体前期处理衬底技术在多晶硅薄膜制备的研究鲜见报道. 聚变材料领域氦等离子体与钨材料相互作用的研究^[15-17]表明, 一定条件下氦等离子体能在材料表面形成各种纳米结构, 这为产生后续薄膜沉积的种子层提供了可能.

本研究分别采用微波电子回旋共振等离子体增强磁控溅射 (microwave electron cyclotron resonance plasma-enhanced magnetron sputtering, ECR-PEMS) 和电子回旋共振等离子体辅助化学气相沉积 (microwave electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, ECR-CVD) 技术, 在利用高纯氦等离子体对 p 型 (100) 单晶硅衬底进行先行处理后, 于衬底上低温沉积了多晶硅薄膜. 通过对比有无氦等离子体衬底前处理两种情况下所得多晶硅薄膜的微观结构特性和表面形貌, 发现氦等离子体前处理对后期所得薄膜的结晶度、晶粒尺寸以及微观形貌均有显著提高. 实验采用的 ECR 等离子体增强系统是一个无极放电体系, 可获得清洁的、高密度、高能等离子体^[18-19].

1 实验

本实验采用文献 [18-19] 设计的微波电子回旋共振系统制备多晶硅薄膜, 系统装置结构示意图如图 1. 其中, 样品台到 ECR 共振点的距离为 8 cm. 采用 p 型 (100) 单晶硅片作为衬底, 其电阻率为 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$. 在衬底安装到样品台前, 分别利用丙

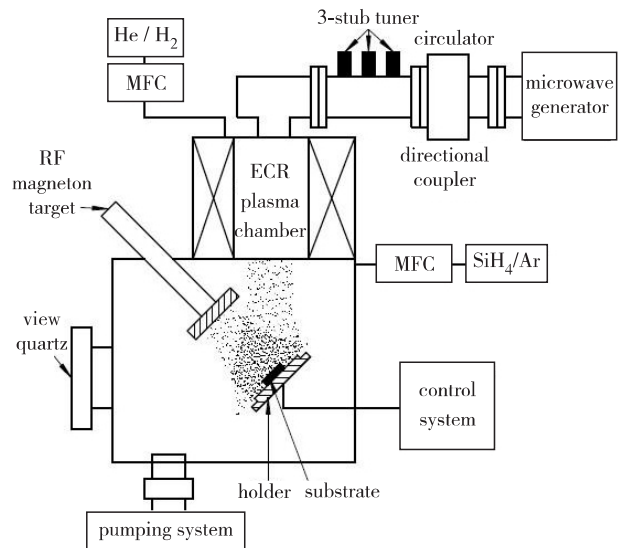


图 1 带有等离子体源的 MECR-PE 系统示意图

Fig. 1 A schematic of the MECR-PE system with a plasma source

酮和无水乙醇超声波清洗 10 min. 薄膜沉积前, 在真空室 (气压 1×10^{-4} Pa) 中加热衬底至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 并维持该温度 30 min, 以去除样品表面及真空室壁表面的水汽. 对于氦等离子体前处理, 其气流量为 10 mL/min , 衬底负偏压为 50 V , 处理时间为 1.5 h. ECR-PEMS 法中采用射频磁控溅射, 靶材为高纯多晶硅靶 (99.999%, 直径 74.8 mm), 工作气体为氦气 (99.99%), 气流量为 20 mL/min ; ECR-CVD 法中则同时通入体积比为 1:10 的硅烷 (99.99%) 和氦气 (99.99%) 作为工作气体. 根据有无氦气等离子体前处理将所得薄膜型号分 a、b、c 和 d 4 组, 实验参数见表 1. 在 4 组样品薄膜沉积过程中,

表 1 不同型号多晶硅薄膜具体实验参数

Table 1 Parameters for polycrystalline silicon deposition

| 型号 | 沉积技术 | 有无氦等离子体前处理 | 微波功率/W | 射频功率/W | 工作气体 |
|----|----------|------------|--------|--------|---|
| a | ECR-PEMS | 无 | 600 | 200 | Ar |
| b | ECR-CVD | 无 | 600 | 无 | $V(\text{SiH}_4): V(\text{H}_2) = 1:10$ |
| c | ECR-PEMS | 有 | 600 | 200 | Ar |
| d | ECR-CVD | 有 | 600 | 无 | $V(\text{SiH}_4): V(\text{H}_2) = 1:10$ |

工作气压均为 0.5 Pa, 本底真空度为 3.5×10^{-4} Pa, 沉积温度为 300 °C, 沉积时间为 2 h.

薄膜微观结构和结晶度采用可见光拉曼 (Raman) 谱进行表征; 该拉曼谱仪 (Renishaw in Via reflex) 采用氩离子激光器, 散射所用可见光波长为 514.5 nm, 分辨率为 1 cm^{-1} . 多晶硅薄膜的晶粒取向则是利用 X 射线衍射仪 (XRD, TD3000) 测量, 该衍射仪采用 Cu K 散射. 沉积所得薄膜的 XRD 衍射图谱测量角度 $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$. 同时, 采用原子力显微镜 (AFM, CSPM5000) 对薄膜的表面形貌、颗粒平均粒径及表面粗糙度均方根进行表征.

2 结果与讨论

2.1 多晶硅薄膜的微观结构

对于可见光激发 Raman 光谱, 典型的多晶硅薄膜 Raman 光谱在 $360 \sim 580 \text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内有 3 个特征峰, 且分别对应不同的相. 一个是中心位于 520 cm^{-1} 附近带宽很窄的峰, 它对应的是晶体硅的相; 另一个是尾随上一个峰朝着波数更小的 510 cm^{-1} 移动的极小波动, 该迁移是由于晶粒尺寸小于 10 nm 的晶粒^[20] 或是硅的 Wurzite 相造成的双峰缺陷^[21-22]; 第 3 个峰是波数位于 480 cm^{-1} 处带宽较宽的一个典型的 $\alpha\text{-Si:H}$ 类型峰, 它正是由硅的无定形相所产生的.

图 2 给出系列实验所得多晶硅薄膜的可见光拉曼谱, 虚线所示横坐标即为 520 cm^{-1} . 可见, 这些薄膜的微观结构是带有一小部分无定形相的多晶硅薄膜. 但采用氩等离子体前处理后, 采用 ECR-PEMS 和 ECR-CVD 两种沉积法所得薄膜位于约 520 cm^{-1} 处的峰强度均明显增强, 这意味着薄膜结晶度和晶粒尺寸在氩等离子体前处理后有明显提高. 由式 (1) 和拉曼谱线图可估测所沉积薄膜的晶粒体积分数为^[23-24]

$$\phi_c = \frac{I_{\mu(c)}}{I_{\mu(c)} + I_{\alpha}} = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}} \quad (1)$$

其中, $I_{\mu(c)}$ 和 I_{α} 分别是硅晶体和无定形相部分的 Raman 散射强度. 因此, 通过所得 Raman 光谱, 由 $(I_{520} + I_{510})$ 与 $(I_{520} + I_{510} + I_{480})$ 的比值可得晶粒体积分数 ϕ_c 值.

图 3 给出该系列不同沉积条件下多晶硅薄膜的

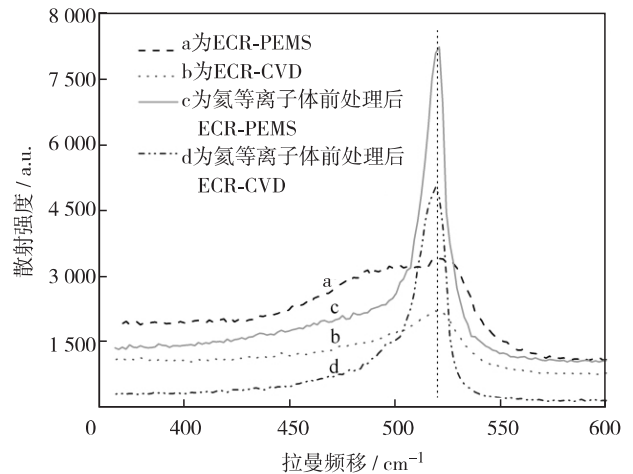


图 2 不同沉积条件下的多晶硅薄膜 Raman 谱
Fig. 2 Raman spectrums of polycrystalline silicon films deposited under different conditions

ϕ_c 值, 计算所得晶粒体积分数的误差小于 4%. ϕ_c 的增加表明, 所沉积薄膜的微观结构在采用氩等离子体前处理后由无定形相向晶体相过渡. 其中, 采用氩等离子体前处理后 ECR-CVD 法所得样品 d 的晶粒体积分数达 90%. 值得注意的是, 经过氩等离子体前处理后, 采用 ECR-CVD 法沉积所得薄膜的 ϕ_c 值高于采用 ECR-PEMS 法的. 由图 2 和图 3 可知, 样品采用氩等离子体前处理后, 所得薄膜的结晶度得到显著提高.

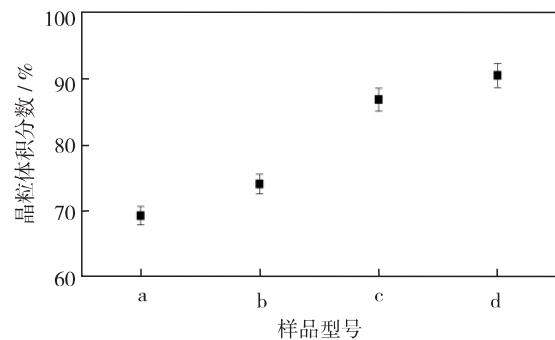


图 3 不同条件下多晶硅薄膜的晶粒体积分数
Fig. 3 The crystalline volume fraction of the fabricated polycrystalline silicon films different conditions

通过 XRD 测量可得到多晶硅薄膜的结构特性. 图 4 给出不同沉积条件下多晶硅薄膜的 XRD 衍射图样. 从图 4 可见, 沉积在单晶硅片上的多晶硅薄膜的主峰 (220) 位于 $2\theta = 47.4^\circ$ 处, 与 (220) 峰相比 (111) 峰的强度较小. 多晶硅薄膜沉积过程中产生

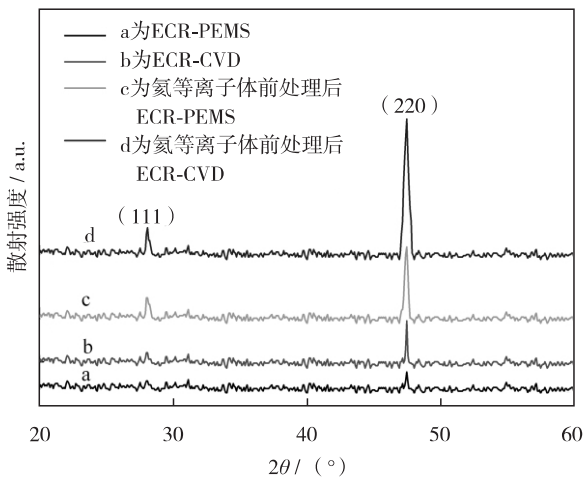


图 4 不同沉积条件下多晶硅薄膜的 XRD 衍射图

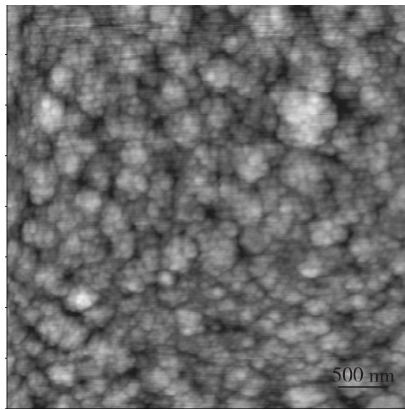
Fig. 4 The XRD patterns of polycrystalline silicon films under different conditions

择优取向(220)晶面,是由于该晶面具有最低表面能. XRD 谱图表明,在没有氦等离子体前处理的情况下,ECR-PEMS法与ECR-CVD法在本文所列条

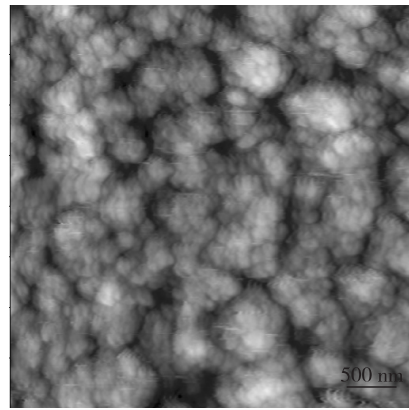
件下均能得到具有一定晶粒取向(220)晶面的硅膜,且后者所得薄膜的晶粒取向比前者强;采用氦等离子体前处理后,两种方法所得薄膜的(220)峰均得到显著增强,且出现了(111)峰.这一结果与Raman光谱所得结果一致,可能是由于衬底表面在经过氦等离子体衬底处理后,形成了种子过渡层,为多晶硅薄膜晶粒的生长提供了条件,使得薄膜结晶度获得显著加强.

2.2 表面形貌

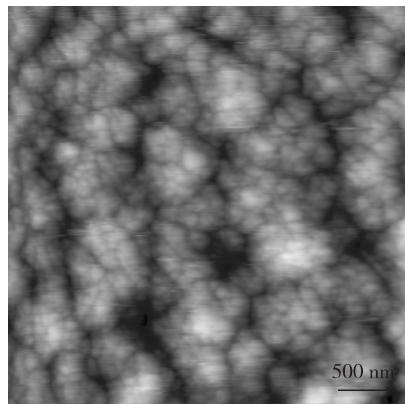
为研究氦等离子体前处理对多晶硅薄膜表面形貌和颗粒平均粒径的影响,使用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)对薄膜进行表面形貌表征,结果见图5和图6.由所获得的薄膜表面结构可知,在薄膜表面出现纳米颗粒密排结构.由图5可见,采用氦等离子体前处理后的样品所得薄膜的纳米颗粒尺寸明显长大.由图6可知,两种沉积技术所得薄膜中有纯氦等离子体前处理的薄膜平均粒径均增加,所得数据误差小于3%.



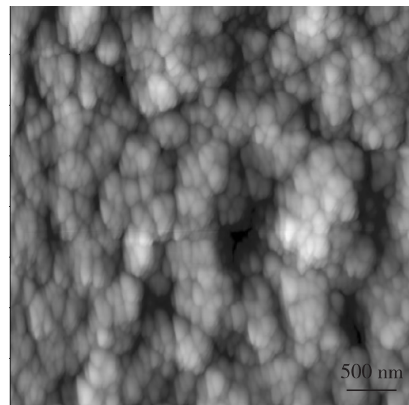
(a) ECR-PEMS



(b) ECR-CVD



(c) 氦等离子体前处理后ECR-PEMS



(d) 氦等离子体前处理后ECR-CVD

图 5 不同沉积条件下多晶硅薄膜的 AFM 图

Fig. 5 AFM images of polycrystalline silicon films prepared under different conditions

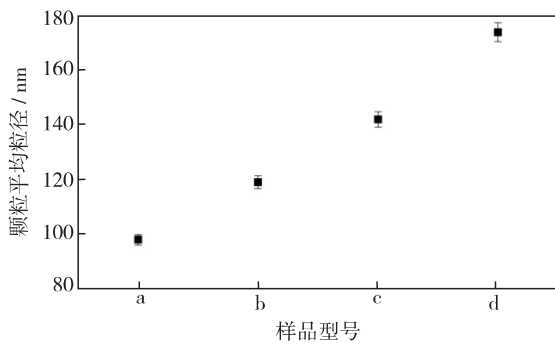


图 6 不同型号样品的颗粒平均粒径

Fig. 6 The average particle diameter of polycrystalline silicon films as a function of sample model

图 7 给出不同型号多晶硅薄膜的表面粗糙度均方根。可见，氩等离子体前处理对两种沉积技术所得薄膜表面粗糙度均方根的影响截然不同。通常随着薄膜纳米颗粒尺寸的生长其表面粗糙度均方根也会相应增加，薄膜变得更粗糙，与采用 ECR-PEMS 所得薄膜的结果一致。然而，采用氩等离子体前处理后的样品使用 ECR-CVD 法沉积所得薄膜的表面粗糙度均方根却是减小的，这也就意味着薄膜表面更加光滑。通过对多晶硅薄膜表面形貌的分析可知，采用氩等离子体前处理后，薄膜的颗粒尺寸显著增加，但采用 ECR-CVD 法所沉积薄膜的表面生长更致密光滑。

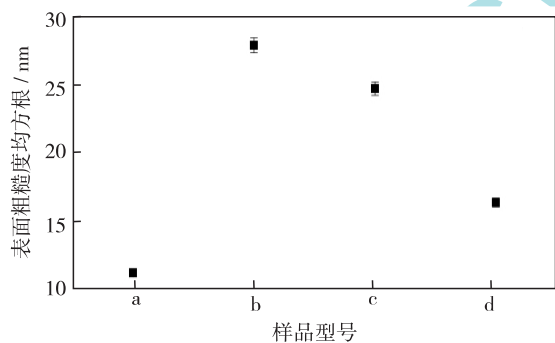


图 7 不同样品的表面粗糙度均方根

Fig. 7 The RMS roughness of polycrystalline silicon films as a function of sample model

综上所述，氩等离子体前处理可显著提高多晶硅薄膜的结晶度、晶粒大小及表面性能，且操作相对简单，无需附加额外装置。为进一步研究氩等离子体衬底前处理在薄膜生长过程中所起作用，我们同时对经过氩等离子体前期处理但未进行薄膜沉积

的硅衬底进行表面分析，但由于条件所限，并未观察到文献 [15-17] 中所提到的纳米结构。由于氩等离子体与钨材料相互作用形成纳米结构的条件之一是温度需达到 1 200 K，而本研究中所用实验温度仅为 573 K，这可能是未能观察到纳米结构的原因之一。同时，由于本研究采用基底为单晶硅，氩注入到表面之后在硅材料中的扩散行为也与在钨材料中明显不同，但上述结果表明，氩等离子体前处理的确可以形成种子层，从而实现结晶度、晶粒大小及表面性质的显著增强。

结 语

本研究分别采用 ECR-PEMS 和 ECR-CVD 两种沉积技术，在单晶硅片 (100) 基底上低温制备多晶硅薄膜。并利用氩等离子体基底前期处理，研究该方法对所沉积薄膜性能的影响。通过对所沉积薄膜的微观结构和表面形貌的研究表明：氩等离子体前期处理技术能够大幅提高多晶硅薄膜结晶度和颗粒尺寸，且明显改善 ECR-CVD 法所得多晶硅薄膜的微观结构特性和表面形貌。

基金项目：广东高校优秀青年创新人才培养计划资助项目 (2012LYM_0115)；深圳市科技基础研究资助项目 (JC201105170703A)

作者简介：汝丽丽 (1984-)，女 (汉族)，安徽省淮南市人，中国科学院大学博士研究生。E-mail: rully@szu.edu.cn

引文：汝丽丽，孟月东，陈龙威. 氩等离子体前处理对多晶硅薄膜性能的影响 [J]. 深圳大学学报理工版，2013，30 (4)：398-403.

参考文献 / References:

- [1] Rath J K. Low temperature polycrystalline silicon: a review on deposition, physical properties and solar cell applications [J]. *Photovoltaics and Photoactive Materials: Properties, Technology and Applications*, 2003, 76 (4): 431-487.
- [2] Chung Y B, Park H K, Lee D K, et al. Low temperature deposition of crystalline silicon on glass by hot wire chemical vapor deposition [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 327(1): 57-62.
- [3] Wang Z, Cao J, Fu C Q, et al. Preparation of polycrystalline silicon thin film for solar cells on glass by aluminum-induced layer exchange [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 228(S1): S155-S158.

- [4] Wu B R, Lo S Y, Wu D S, et al. Direct growth of large grain polycrystalline silicon films on aluminum-induced crystallization seed layer using hot-wire chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(18): 5860-5866.
- [5] Delmdahl R. The excimer laser: precision engineering [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(5): 286-287.
- [6] Jang J, Oh J Y, Kim S K, et al. Electric-field-enhanced crystallization of amorphous silicon [J]. *Nature*, 1998, 395(6701): 481-483.
- [7] Englander O, Christensen D, Lin L. Local synthesis of silicon nanowires and carbon nanotubes on microbridges [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(26): 4797-4799.
- [8] Englander O, Christensen D, Kim J, et al. Electric-field assisted growth and self-assembly of intrinsic silicon nanowires [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(4): 705-708.
- [9] Kawano T, Christensen D, Chen S, et al. Formation and characterization of silicon/carbon nanotube/silicon heterojunctions by local synthesis and assembly [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(16): 163510-1-163510-3.
- [10] Dittmer S, Mudgal S, Nerushev O A, et al. Local heating method for growth of aligned carbon nanotubes at low ambient temperature [J]. *Low Temperature Physics*, 2008, 34(10): 834-837.
- [11] Sosnowchik B D, Lin L, Englander O. Localized heating induced chemical vapor deposition for one-dimensional nanostructure synthesis [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(5): 051101-1-051101-4.
- [12] Engström D S, Rupesinghe N L, Teo K B K, et al. Vertically aligned CNT growth on a microfabricated silicon heater with integrated temperature control-determination of the activation energy from a continuous thermal gradient [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2011, 21(1): 015004-1-015004-7.
- [13] Choi J H, Ahn H Y, Lee Y S, et al. Nearly perfect polycrystalline, large-grained silicon arrays formed at low-temperature ambient by local pyrolysis [J]. *Crystal Growth and Design*, 2012, 12(5): 2472-2477.
- [14] Neitzert H C, Layadi N, Cabarrocas P Roca i, et al. In situ measurements of changes in the structure and in the excess charge-carrier kinetics at the silicon surface during hydrogen and helium plasma exposure [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(3): 1438-1445.
- [15] Temmerman G D, Bystrov K, Zielinski J J. Nanostructuring of molybdenum and tungsten surfaces by low-energy helium ions [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012, 30(4): 041306-1-041306-6.
- [16] Kajita S, Sakaguchi W, Ohno N, et al. Formation process of tungsten nanostructure by the exposure to helium plasma under fusion relevant plasma conditions [J]. *Nuclear Fusion*, 2009, 49(9): 095005-1-095005-6.
- [17] Nishijima D, Ye M Y, Ohno N, et al. Formation mechanism of bubbles and holes on tungsten surface with low-energy and high-flux helium plasma irradiation in NAG-DIS-II [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329/330/331/332/333(part B): 1029-1033.
- [18] Ru Lili, Huang Jianjun, Gao Liang, et al. Hydrogen-free diamond-like carbon films prepared by microwave electron cyclotron resonance plasma-enhanced direct current magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(1): 86-90.
- [19] Ru Lili, Huang Jianjun, Gao Liang, et al. Influence of microwave power on the properties of hydrogenated diamond-like carbon films prepared by ECR plasma enhanced DC magnetron sputtering [J]. *Plasma Science and Technology*, 2010, 12(5): 551-555.
- [20] Islam M N, Kumar S. Influence of crystalline size distribution on the micro-Raman analysis of porous Si [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(6): 715-717.
- [21] Kobliiska R J, Solin S A. Raman spectrum of Wurtzite silicon [J]. *Physical Review B*, 1973, 8(8): 3799-3802.
- [22] Luysberg M, Hapke P, Carius R, et al. Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies [J]. *Philosophical Magazine A*, 1997, 75(1): 31-47.
- [23] Droz C, Vallat-Sauvain E, Bailat J, et al. Relationship between Raman crystallinity and open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 81(1): 61-71.
- [24] Torres I, Barrio R, Santos J D, et al. Effect of radio frequency power and total mass-flow rate on the properties of microcrystalline silicon films prepared by helium-diluted-silane glow discharge [J]. *Thin Solid Films*: 2010, 518(23): 7019-7023.

【中文责编: 英子; 英文责编: 卫栋】

<http://journal.szu.edu.cn>