

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

數值模擬輔助掌握高品質非晶矽薄膜關鍵鍍膜之研究

**Study of high quality Amorphous silicon thin film deposition
assisting by numerical simulation**

計畫編號：1042001INER009

受委託機關(構)：國立清華大學

計畫主持人：柳克強

聯絡電話：0922083477

E-mail address：kcleou@nthu.edu.tw

核研所聯絡人員：謝政昌

報告日期：104年12月15日

Abstract

The purpose of this study is to investigate the influence of the plasma property on the property of a-Si thin film obtained from plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process. In addition, fluid model based numerical simulation was also conducted for analysis of a capacitively-coupled SiH_4/H_2 plasma discharge employed for deposition of the a-Si:H film under typical plasma parameters often adopted for fabrication process of heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cell. Effects of rf power, hydrogen dilution ratio of the processes on plasma characteristics, as well as the generation of higher-order silane molecules are investigated. As compared to those obtained from the previous simulation model, showing the importance of improvement of the simulation model. Simulation results show that the higher silane species flux ratio increases with power due to the increase of the number density of SiH_2 , and explaining the reason why the SiH_2 increase instead of decreasing under the condition of higher hydrogen dilution ratio. In addition, as silane flow rate increases, higher silane species flux ratio also increases, as expected. We also compared the difference of properties of plasma under process of the a-Si and the $\mu\text{c-Si}$ deposited condition. A decrease of ~65% was obtained for both average potential and the flux ratios of $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$, as compared to those from the plasma of $\mu\text{c-Si}$ deposited condition, indicating a lower ion bombardment. More importantly, simulation results show that, by adopting a lower rf power and lower hydrogen dilution ratio for the typical a-Si deposition process, the flux ratio of $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ drops significantly, $\sim 10^6$, implying a much

lower chance of generating micro pores in the film, a vital requirement for yielding high quality a-Si film for heterojunction with intrinsic thin layer (HIT) solar cell.

Keyword: PECVD, OES, Amorphous Silicon thin-film

摘要

中文摘要

本研究旨在探討應用於異質接面矽薄膜太陽電池高品質非晶矽薄膜沉積之電漿輔助化學氣相沉積製程，以流體模型模擬矽烷/氫氣製程電漿，探討功率、矽烷氣體流量對於電漿特性、高階矽烷分子生成量之影響。在非晶矽沉積條件下之模擬結果顯示，提升功率時，因 SiH_2 粒子通量密度大幅地上升，高階矽烷粒子通量密度比有增加的趨勢。從模擬結果可發現，氫氣稀釋比若提升，則高階矽烷粒子通量密度比亦升高，反之亦然；亦即當改變氫氣稀釋比，高階矽烷粒子通量密度比與氫氣稀釋比有著相似的變化趨勢，並解釋了何種機制在增加氫氣稀釋比條件下， SiH_2 密度不減反增的原因。此外，以非晶矽之沉積條件以及微晶矽之條件的模擬結果相比，前者電漿電位與 $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ 通量密度比後者下降了 65%，更重要者為 $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 大幅降低約 10^6 ，模擬結果顯示，操作於低 RF 功率與低氫稀釋比之製程條件下，在基板表面之高階矽烷粒子通量可大幅降低，因此可推測以該製程條件成長之 a-Si 薄膜，微孔洞產生機率應大幅下降。

關鍵字：電漿化學氣相沉積、電漿放射光譜、非晶矽薄膜。

作者及所屬單位

作者 (Author)	職稱 (job title)	服務單位 (company)	部門 (department)
柳克強	教授	國立清華大學	工程與系統科學系
王俊荃	研究生	國立清華大學	工程與系統科學系
張進榮	研究生	國立清華大學	工程與系統科學系

目錄

<u>Abstract</u>	<u>2</u>
<u>摘要</u>	<u>4</u>
<u>一. 計畫緣起與目的</u>	<u>8</u>
<u>二. 研究方法與過程</u>	<u>9</u>
<u>三. 主要發現與結論</u>	<u>17</u>
<u>四. 參考文獻</u>	<u>22</u>

一、計畫緣起與目的

1. 由於傳統單晶/多晶矽太陽電池材料成本高，而矽薄膜太陽電池在矽材料使用上遠較晶圓式電池經濟，為太陽電池達成降低成本目標之最有潛力者之一。其中在應用於 HIT 太陽能電池中之本質層-高品質非晶矽為共同所追求的目標。並利用模擬得知電漿中沉積高品質非晶矽薄膜之相關粒子進行分析。

2. 電漿模擬研究為利用商用電腦模擬軟體 CFD，模擬不同製程參數下的電漿放電，並探討其電漿特性的變化，例如主要粒子密度、通量密度、電子溫度、電子密度及電漿電位等，並探討相關電漿以及薄膜成長之物理與化學機制，以發展利於 HIT 之高品質非晶矽薄膜成長之製程。

二、研究方法與過程

SiH₄/H₂ 電漿模擬

本研究之數值模擬使用商用三維流體熱傳模擬軟體 ESI-CFD，採用其二維流體模型，使用的物理模型為時變的電容式耦合電漿源 (Capacitively Coupled Plasma, CCP)，在此模型，以連續方程式與動量守恆方程式描述電漿中各粒子隨時變的空間分布情形，並能以能量方程式求得的電子溫度的分佈情形，而腔體內部反應，考慮共 17 種粒子及 40 條反應式對電漿所造成之影響，選擇電漿中主要反應粒子及和成膜機制相關的粒子進行分析，並探討平均電位與粒子通量隨操作參數如射頻功率密度、氣體成份比例之變化。

在不同參數下內部的與沉積非晶矽薄膜相關粒子與空間中的流場、電場會有何差異，包括電子密度、電子溫度、兩電極間的電位、沉積粒子的空間分佈與粒子在基板沉積非晶矽薄膜時的通量等等，來比較各參數間電漿之差異性。

流體模型

以流體模型模擬來分析電漿性質，在許多文獻中已被廣泛的採用。電漿中包含的電子、離子^{[1][2][3]}及中性粒子在流體模型中皆以巨觀的性質呈現，例如：粒子密度、粒子平均密度與粒子平均能量等，

而藉由分析粒子的性質，可瞭解電漿基礎的放電特性，進而預測電漿的放電趨勢。主要的電漿流體方程式包含了連續方程式(continuity equation)、動量守恆方程式(momentum balance equation)、能量守恆方程式(energy balance equation)和帕松方程式(Poisson's equation)，電子由連續方程、動量守恆與能量守恆方程式描述，離子與中性粒子由連續方程與動量守恆描述。

三、主要發現與結論

成長非晶矽與微晶矽之電漿的電漿特性差異

比較成長非晶矽與微晶矽的電漿，其電漿特性的差異，成長非晶矽電漿之模擬參數，功率密度為 0.024 W/cm^2 ，氫氣流量比定義為 $R_H = [H_2]/[SiH_4]$ ， $R_H = 4$ ，其他參數同表 1-1，表 1-2 為成長微晶矽電漿之參數。

電漿電位的差異

圖 1(a)為平均電子密度隨 Z 軸分佈，可觀察到成長非晶矽之電漿，其平均電子密度大約低了 10^1 ，這是由於成長非晶矽的條件下使用較低功率，使電子獲得的平均能量下降，而電漿電位在圖 1(b)可觀察到約下降了 65%，因此相較於成長微晶矽之電漿，成長非晶矽之電漿的離子轟擊效應對薄膜的損害較低。

鍍膜粒子密度與通量密度的差異

圖 2(a-d)為鍍膜粒子密度隨 Z 軸分佈，可觀察到成長非晶矽之電漿的所有粒子密度，在腔體中心都是較低的，H 粒子約降低了 10^1 ， SiH_3 粒子約降低了 85%，而可能使非晶矽薄膜產生缺陷的 SiH_2 粒子則約降低了 10^1 ，從其產生的反應式 R7 與 R11^[5,6]來看(圖 3a)，R7^[5,6]

在腔體中心的反應速率大約降低了一個數量級，這是因為 SiH_2 粒子主要由電子與 SiH_4 粒子碰撞而成，而成長非晶矽之電漿中的電子密度較低，因此產生的 SiH_2 粒子密度降低，而 Si_4H_9 粒子密度則大幅降低了 10^7 ，由圖 3(b)可看到產生 Si_4H_9 粒子之反應式 R22^[4]，其反應速率大幅降低，因為 R22 的反應物 Si_4H_{10} 主要是由 SiH_2 與 SiH_4 鏈鎖反應生成^[7]，因此 SiH_2 粒子密度降低使得 Si_4H_{10} 粒子密度降低，因此反應速率下降，使 Si_4H_9 粒子密度下降。

圖 3(a-d)為鍍膜粒子在基板位置隨 R 軸分佈，可觀察到成長非晶矽之電漿的所有粒子的通量密度都是較低的，與粒子密度變化趨勢一致，尤其是 Si_4H_9 粒子密度通量大幅降低了 10^7 ，若主要鍍膜粒子 SiH_3 與其他粒子的通量密度比較，從圖 4(a-c)分別為 H/SiH_3 , $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ 與 $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 粒子通量密度比，可看到對成長非晶矽之電漿而言，三者都是較低的， H/SiH_3 降低了 57%，因此薄膜較不容易成長出微晶矽， $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ 降低了 65%，但是 $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 卻降低了 10^6 ，所以成長非晶矽之電漿相較之下，微孔洞產生機率大幅下降。

輸入功率影響

針對不同輸入功率下， SiH_4/H_2 電漿的放電特性進行分析，在設定上，

由於 CFD-ACE⁺ 軟體以圓柱對稱的方式模擬，其面積將以弧度為 1 來計算大小，故所設定的輸入功率為一般圓柱設定參數的 $1/2\pi$

($P_{CFD-ACE+} = P_{exp} \times \frac{1}{2\pi}$)，模擬設定之功率密度為 $0.25 \text{ W/cm}^2 \sim 1.25$

W/cm^2 ，氫氣流量比 $R_H = 4$ 其他設定同表 1-1。

輸入功率對平均電漿電位的影響

在圖 5 (a) 所示為平均電漿電位的分佈，不同功率下的電漿電位在電漿中都呈現均勻分佈，隨著功率上升，電漿電位上升，因為當功率上升時，電極的電壓會隨之而調整，從圖 5(b) 可以看到電極電壓會隨著功率上升而調高，因此電漿電位也隨之而上升。

輸入功率對鍍膜粒子密度與通量密度的影響

從圖 6 (a-d) 的模擬結果，可觀察所有粒子都是隨著功率上昇而提昇，而電漿中的 Si_4H_9 粒子密度，隨功率上升最高提升了 10 倍以上，從其反應式 $R22. \text{H} + \text{Si}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{Si}_4\text{H}_9 + \text{H}_2$ 來看，在圖 7 可以觀察到產生 Si_4H_9 粒子的反應速率隨著功率上升而提高，因為提升功率時 H 與 Si_4H_{10} 粒子密度都會提高(Si_4H_{10} 為 SiH_2 與 SiH_4 鏈鎖反應產生)，因此 Si_4H_9 粒子密度會隨著功率上升而增加。

為了瞭解鍍膜粒子在沉積時的比例，觀察圖 8(a-d) 之鍍膜粒子到基板表面的通量密度，顯示隨著功率上升，所有粒子通量密度隨之

提高，與粒子密度有相同的變化趨勢；而在通量密度比的部分，圖 8 (a)可觀察到雖然 H/SiH_3 隨功率改變其隨著功率上升而下降，但是改變變化幅度不大，另外在圖 8 (b)可以看出 SiH_2/SiH_3 隨功率改變幅度不大，大致上是隨功率先升後降，而 Si_4H_9/SiH_3 可以看出在提高功率的情況下，高階矽烷粒子的比例上升，因此降低功率可減少在薄膜中產生微孔洞的機率。

氫氣流量比影響

此部分以固定 SiH_4 流量並調整 H_2 流量來改變流量比例，功率密度為 0.024 W/cm^2 ，氫氣流量比定義為 $R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ ， $R_{\text{H}} = 3 \sim 7$ 其他同表 1-1

氫氣流量比對平均電漿電位的影響

從圖 10 可發現隨著 H_2 流量比增加，平均電漿電位隨之而增加，但改變幅度不大，原因可能為腔體為了控制氣壓，改變氫氣流量時只改變腔體內氣體比例的分佈。

氫氣流量比對鍍膜粒子密度與通量密度的影響

圖 11(a-d)為 H 、 SiH_2 、 SiH_3 與 Si_4H_9 粒子密度分佈結果，可觀察出 H 與 SiH_3 粒子密度隨 H_2 流量比上升而上升與下降，然而 SiH_2 粒子比較不合預期趨勢，因為 SiH_4 比例減少， SiH_2 粒子不減反增，因此觀察產生 SiH_2 粒子的反應式，圖 12(a)為產生 SiH_2 粒子的主要兩條反應式 R7 與 R27^[4]隨著 H_2 流量比的變化，產生 SiH_2 粒子最主要的反應式為 R7，隨著 H_2 流量比上升而上升，R27 則是隨之而小幅下降。而 R7 為 SiH_4 與電子碰撞生成， SiH_4 因為 H_2 流量比造成在腔體內分壓下降，但是下降幅度較低，約 12.5% ($R_{\text{H}} = 7$ (25%)， $R_{\text{H}} = 3$ (12.5%))，使得 SiH_2 的反應速率提升，因此 SiH_2 粒子密度的變化是

合理的， Si_4H_9 大致上隨著 H_2 流量比提升而下降，但是從圖 12(b) 來看產生 Si_4H_9 的反應式是隨著 H_2 流量比提升而提升的。

再來看鍍膜粒子的變化，圖 13(a-d) 為鍍膜粒子通量密度在不同流量比的變化，圖中顯示在提升 H_2 流量比時，H 與 SiH_2 粒子通量密度隨之提昇，但是 H 粒子通量密度提昇的趨勢減緩， SiH_3 粒子通量密度則穩定地下降， Si_4H_9 粒子通量密度則是呈現先升後降的趨勢；最後是粒子密度通量比部分，從圖 14(a-c) 可看到 H/ SiH_3 通量密度比是隨著 H_2 流量比提昇而上升，但是因為 H_2 流量比提昇的幅度不大，H/ SiH_3 通量密度看不出很明顯的變化， $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ 與 $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 則是隨著 H_2 流量比增加而上昇， $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ 通量密度比的上升幅度逐漸增加， $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 通量密度比也隨之而增加，所以減少 H_2 流量比可以減少非晶矽薄膜中產生微孔洞的機率。

四、参考文献

- [1] M. J. Kushner, "A model for the discharge kinetics and plasma chemistry during plasma enhanced chemical vapor-deposition of amorphous-silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 63, pp. 2532-2551, Apr 15 1988.
- [2] S. Danko, D. Bluhm, V. Bolsinger, W. Dobrygin, O. Schmidt, and R. P. Brinkmann, "A global model study of silane/hydrogen discharges," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 22, p. 055009, 2013.
- [3] B. J. Yan, J. Yang, and S. Guha, "Amorphous and nanocrystalline silicon thin film photovoltaic technology on flexible substrates," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 30, p. 10, Jul 2012.
- [4] G. J. Nienhuis, W. J. Goedheer, E. A. G. Hamers, W. vanSark, and J. Bezemer, "A self-consistent fluid model for radio-frequency discharges in SiH₄-H₂ compared to experiments," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 2060-2071, Sep 1 1997.
- [5] J. Perrin, O. Leroy, and M. C. Bordage, "Cross-sections, rate constants and transport coefficients in silane plasma chemistry," *Contributions to Plasma Physics*, vol. 36, pp. 3-49, 1996 1996.
- [6] J. Perrin, J. P. M. Schmitt, G. Derosny, B. Drevillon, J. Huc, and A. Lloret, "Dissociation cross-sections of silane and disilane by electron-impact," *Chemical Physics*, vol. 73, pp. 383-394, 1982 1982.
- [7] A. Matsuda, "Microcrystalline silicon," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338-340, pp. 1-12, 2004.

表 1-1 成長非晶矽電漿之模擬參數

頻率	27.12 MHz
功率密度	0.016 – 0.034 W/cm ²
壓力	120 pa
H ₂ 流量比	$R_H = [H_2] / [SiH_4]$ $R_H = 3 \sim 7$

表 1-2 成長微晶矽電漿之模擬參數

頻率	27.12 MHz
功率密度	0.75 W/cm ²
壓力	600 pa
H ₂ 流量比	$R_H = [H_2] / [SiH_4]$ $R_H = 80$

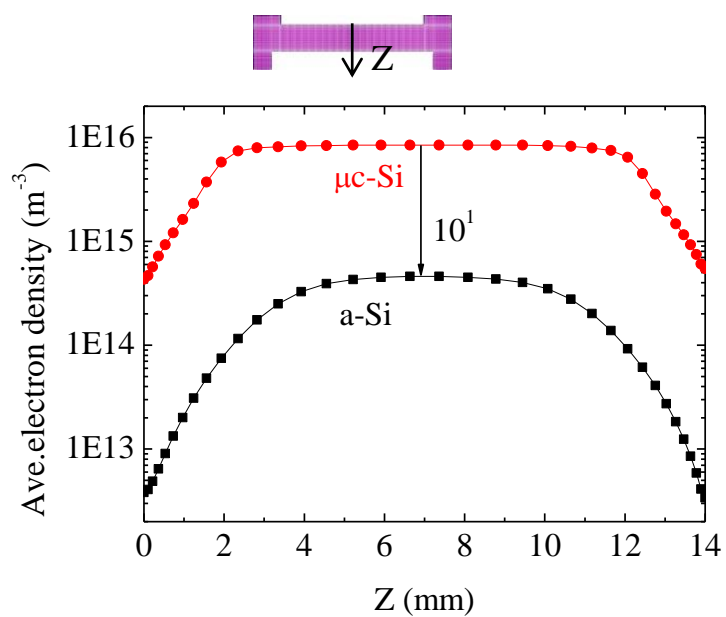


圖 1(a) 平均電子密度隨 Z 軸分佈

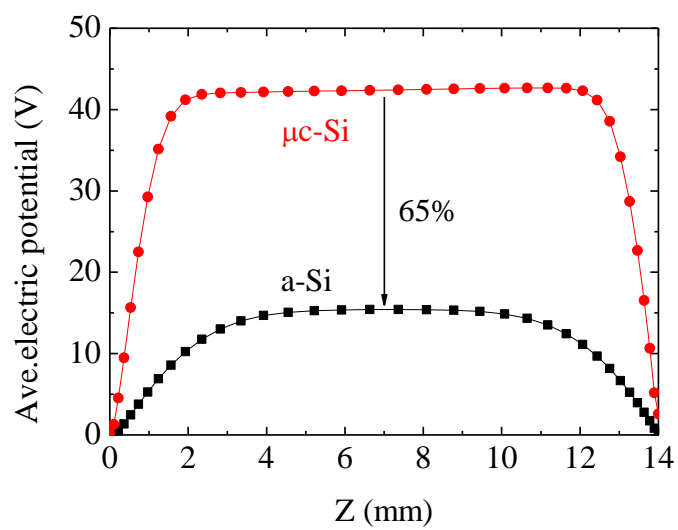


圖 1(b) 電漿電位隨 Z 軸分佈

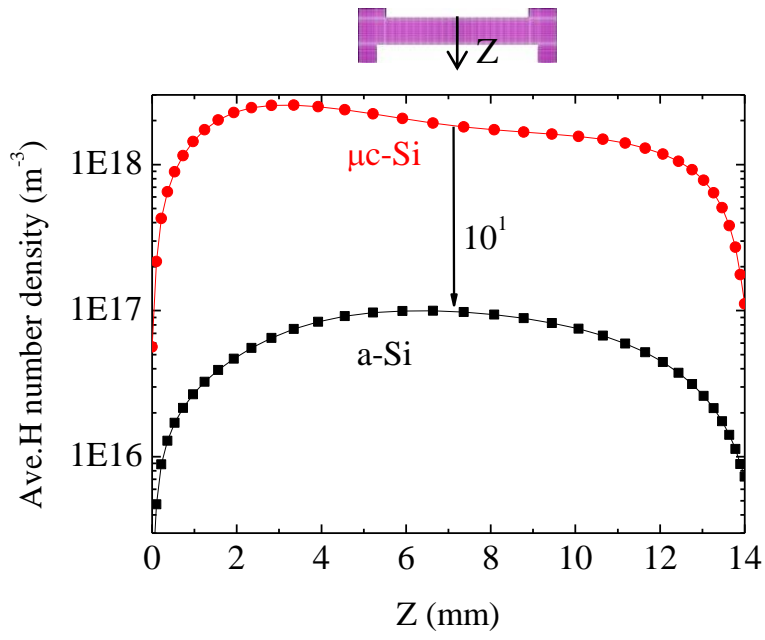


圖 2(a) H 粒子密度隨 Z 軸分佈

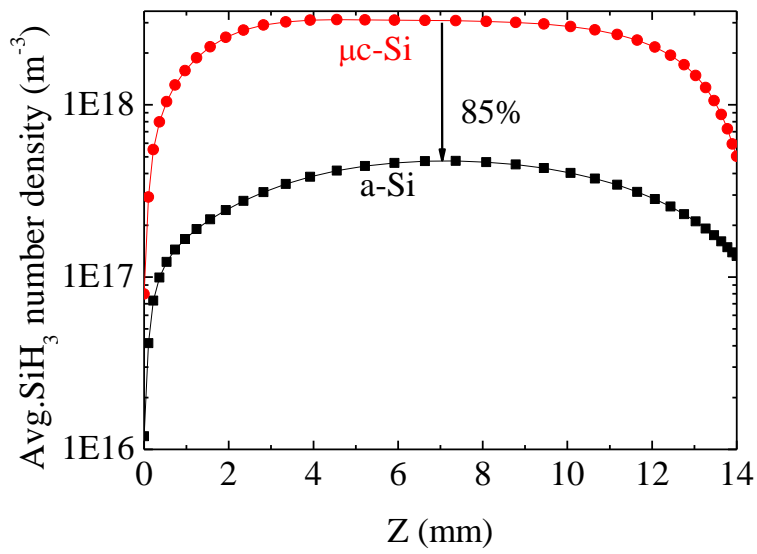


圖 2(b) SiH_3 粒子密度隨 Z 軸分佈

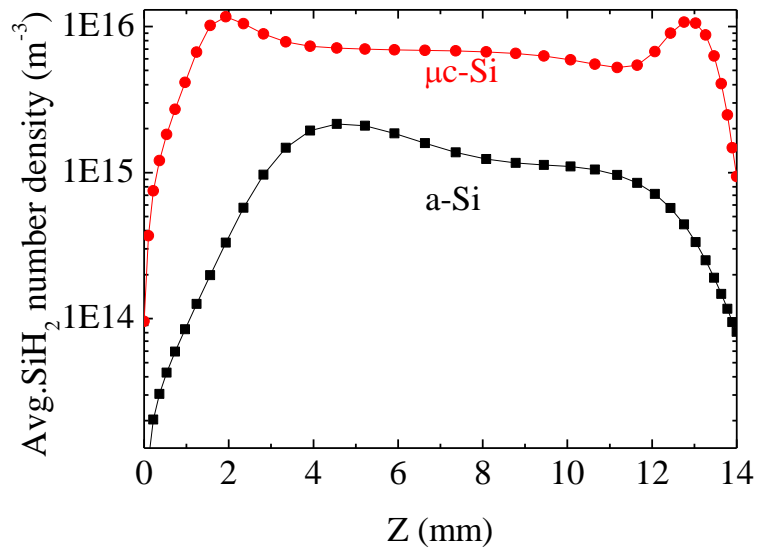


圖 2(c) SiH_2 粒子密度隨 Z 軸分佈

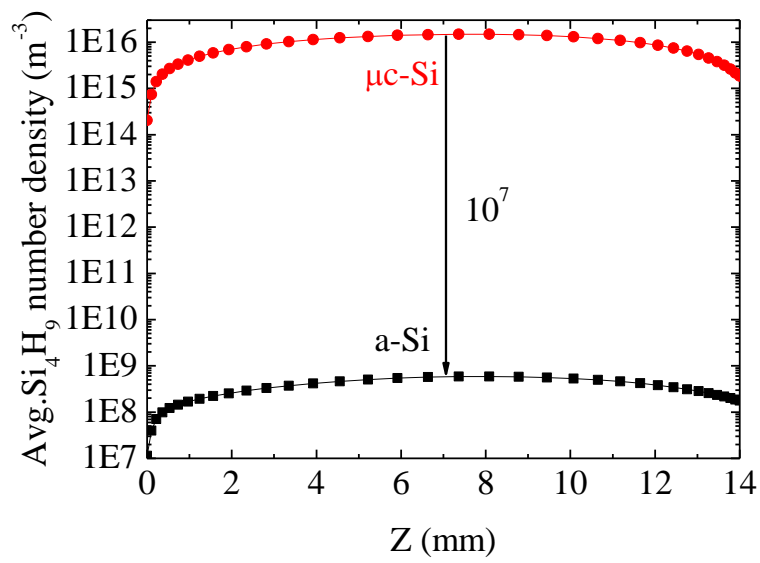


圖 2(d) Si_4H_9 粒子密度隨 Z 軸分佈

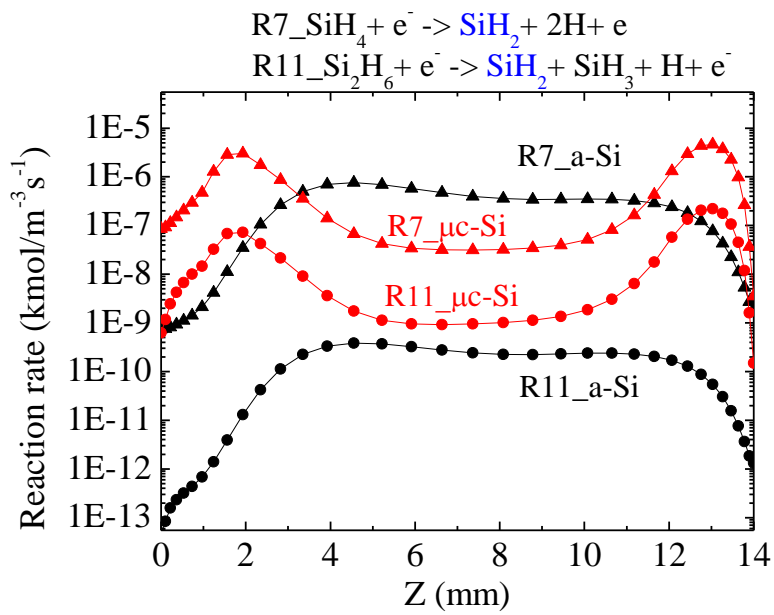


圖 3(a) 產生 SiH_2 粒子主要反應式 R7 與 R11 隨 Z 軸分佈

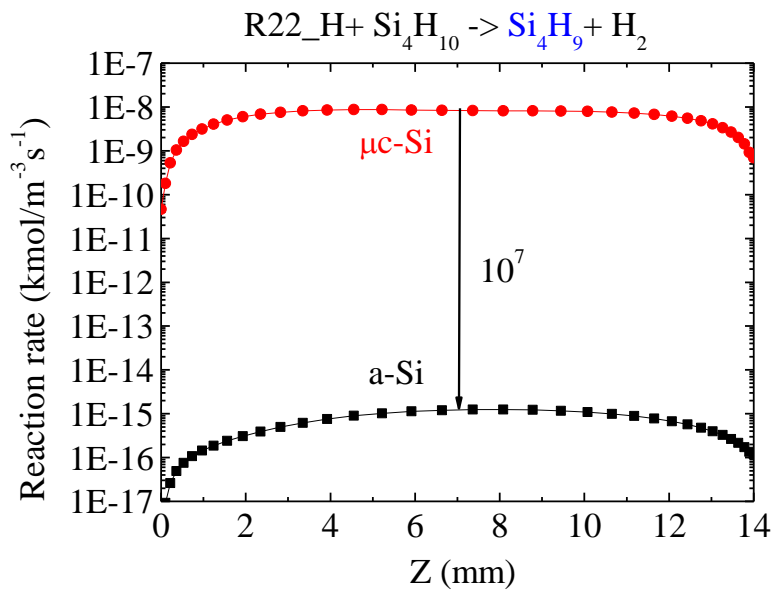


圖 3(b) 產生 Si_4H_9 粒子主要反應式 R22 隨 Z 軸分佈

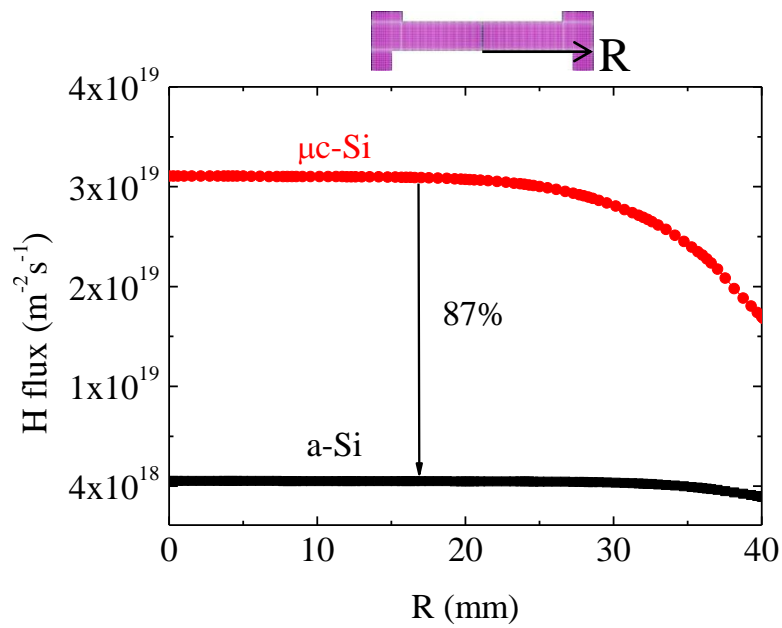


圖 3(a) H 粒子密度通量在基板位置隨 R 軸分佈

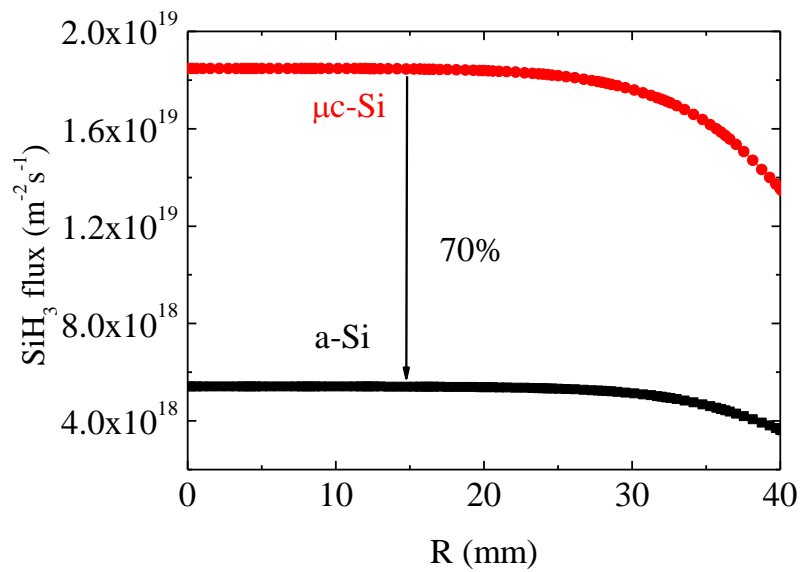


圖 3(b) SiH_3 粒子密度通量在基板位置隨 R 軸分佈

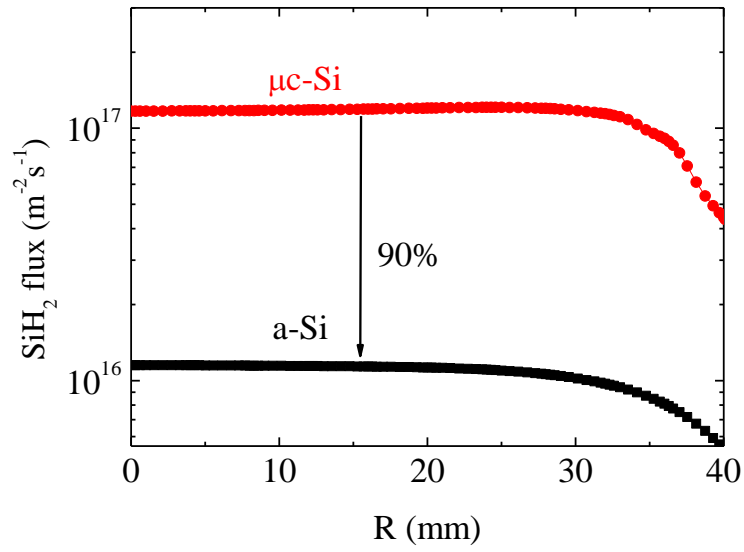


圖 3(c) SiH_2 粒子密度通量在基板位置隨 R 軸分佈

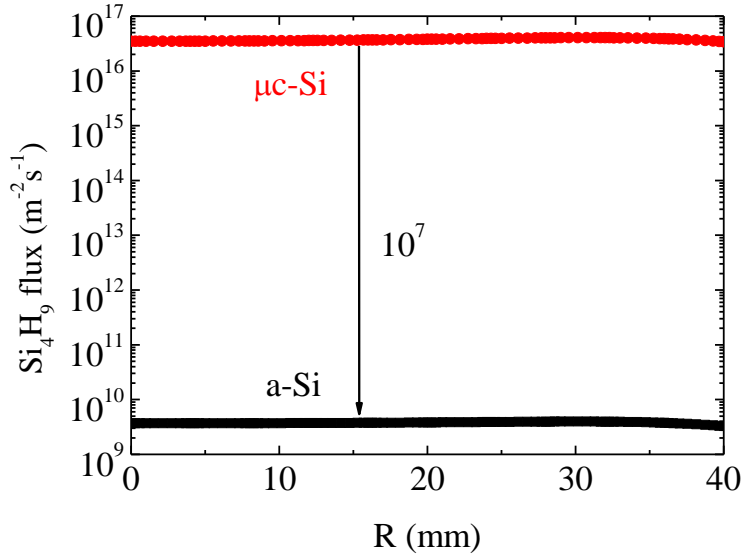


圖 3(d) Si_4H_9 粒子密度通量在基板位置隨 R 軸分佈

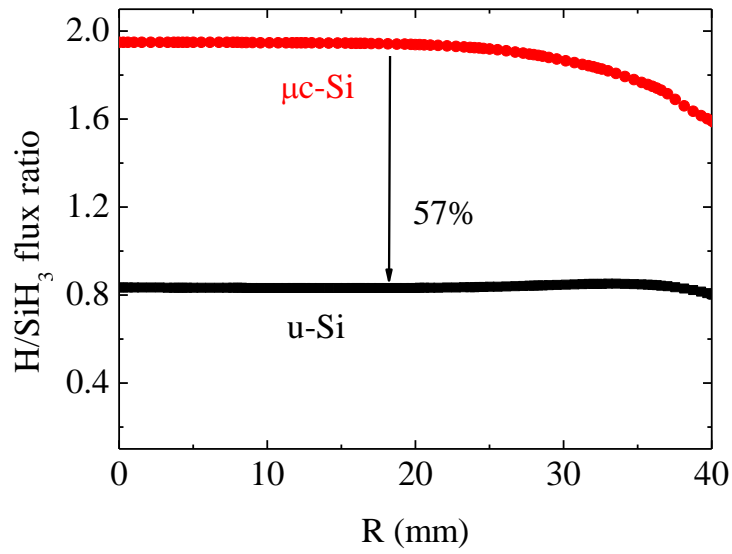


圖 4(a) H/SiH₃ 粒子通量密度比在基板位置隨 R 軸分佈

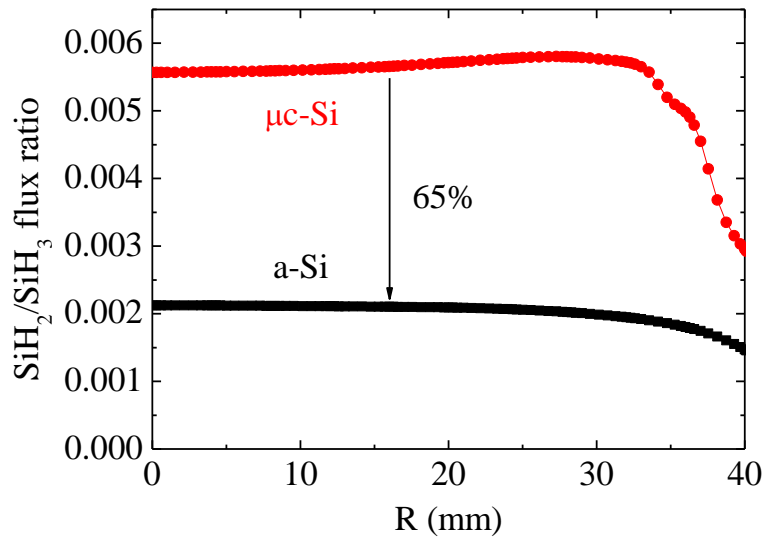


圖 4(b) SiH₂/SiH₃ 粒子通量密度比在基板位置隨 R 軸分佈

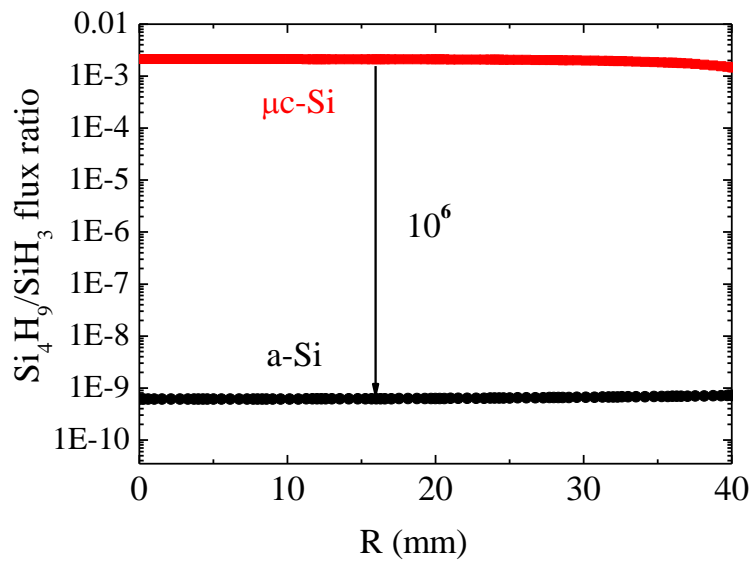


圖 4(c) $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 粒子通量密度比在基板位置隨 R 軸分佈

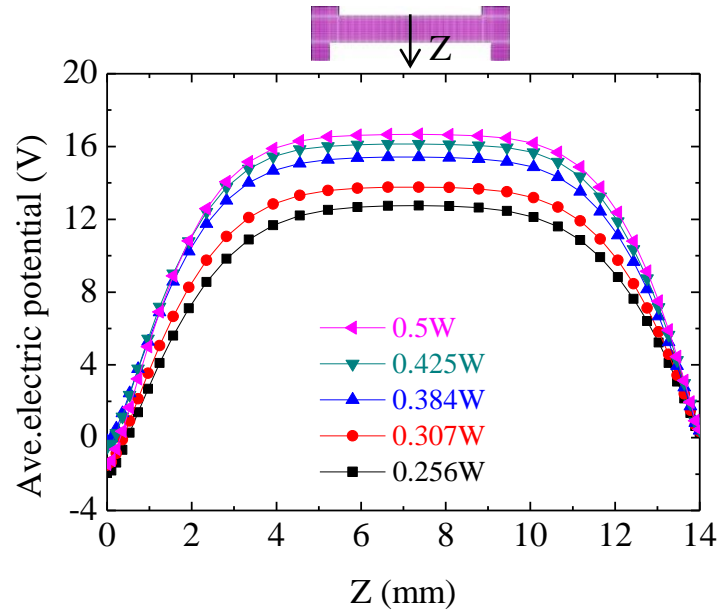


圖 5 (a) 平均電漿電位在不同功率下隨 Z 軸分佈。

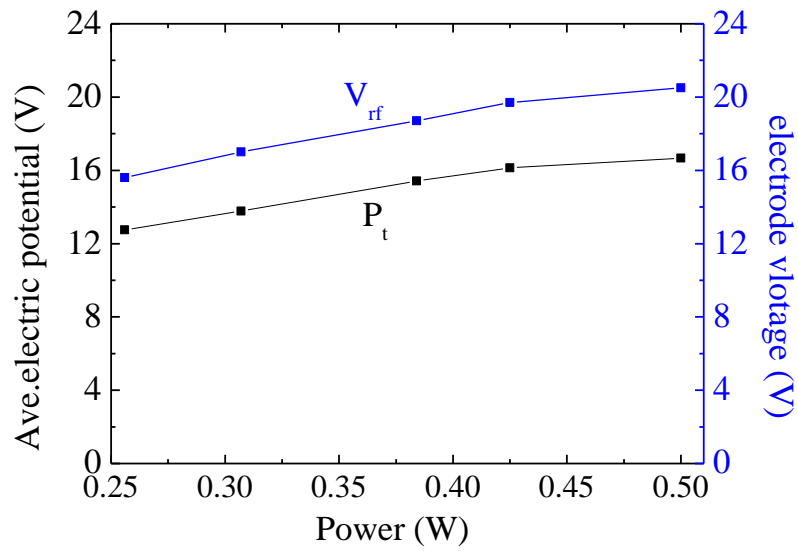
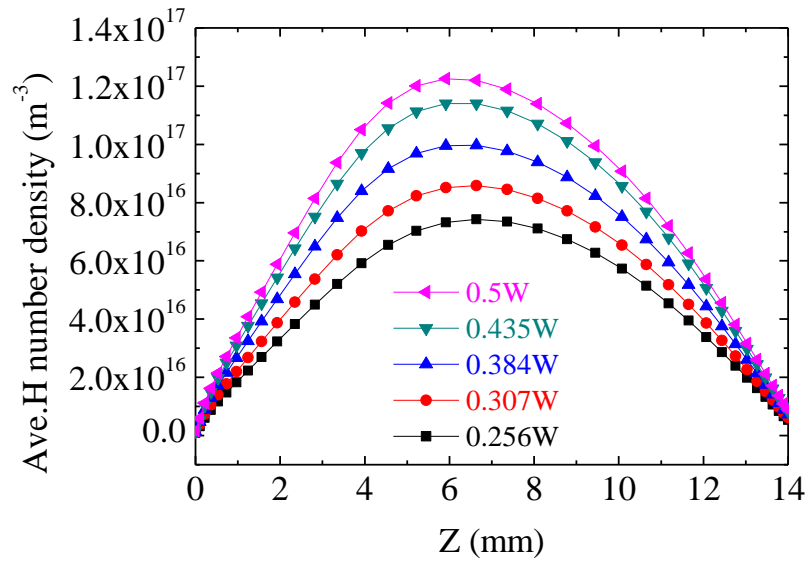
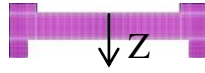
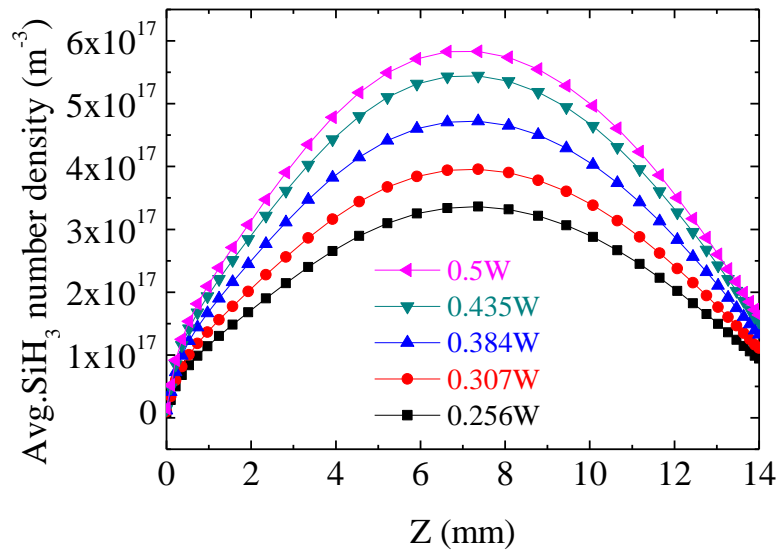


圖 5(b) 電漿電位與電極電壓在不同功率變化。

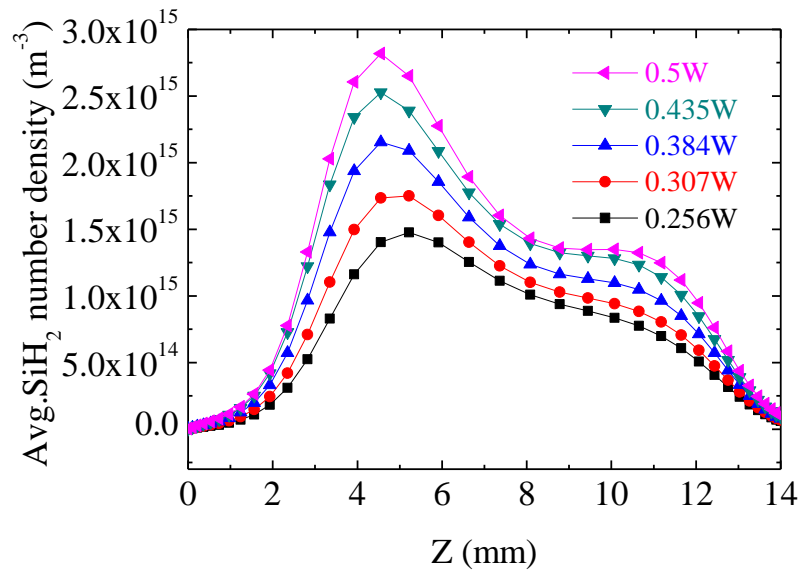
(a)



(b)



(c)



(d)

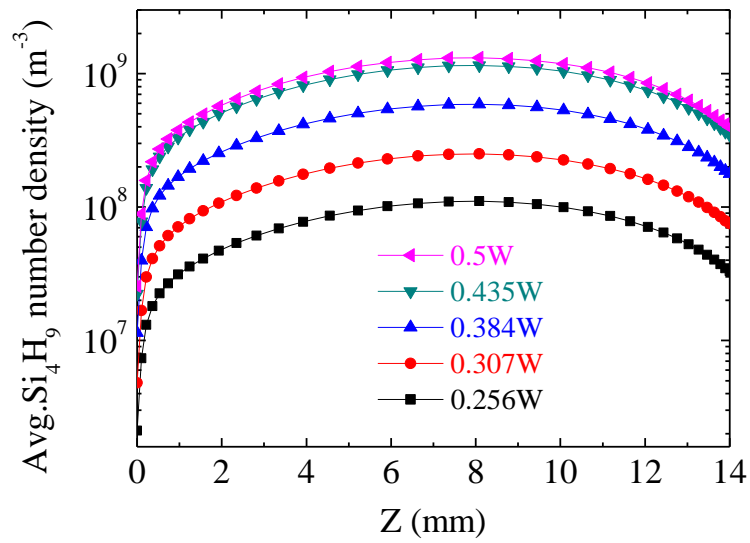


圖 6 (a) H 粒子 (b) SiH_2 粒子 (c) SiH_3 粒子 (d) Si_4H_9 粒子之平均粒子密度在不同功率下隨 Z 軸分佈。

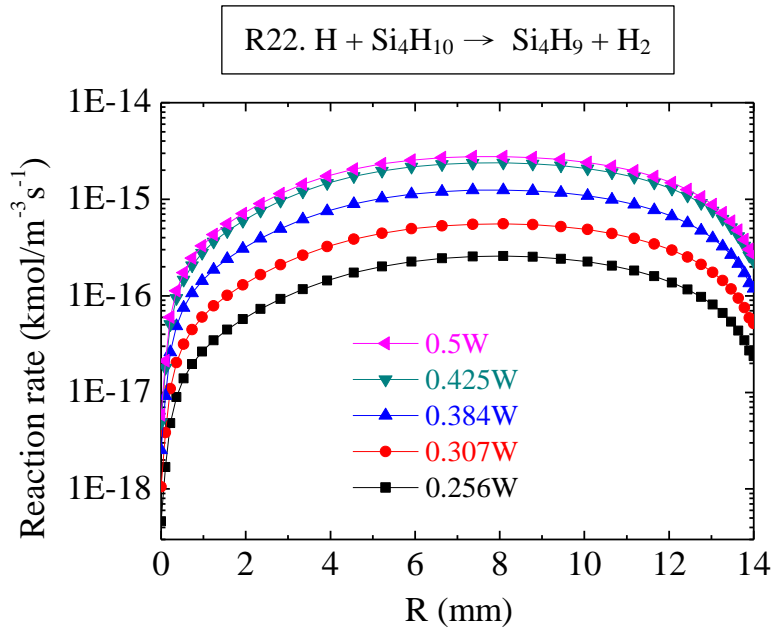
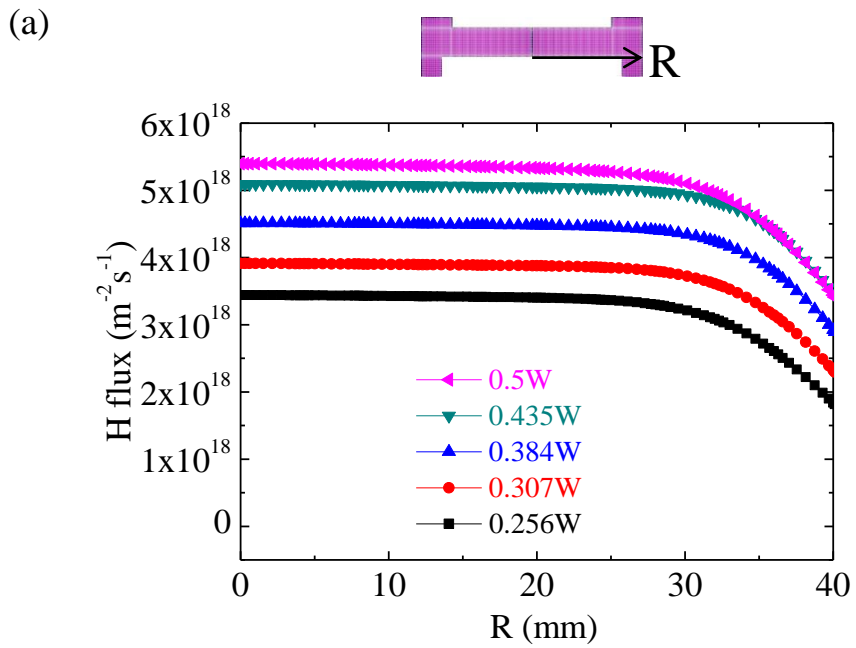
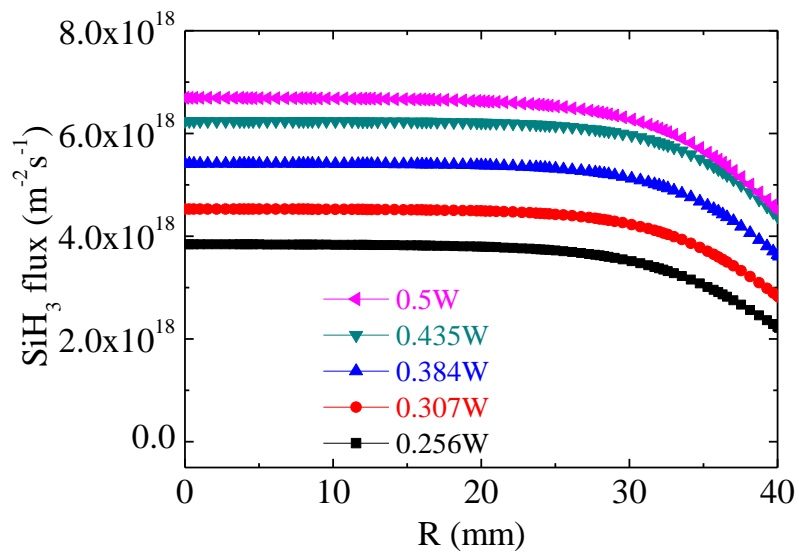


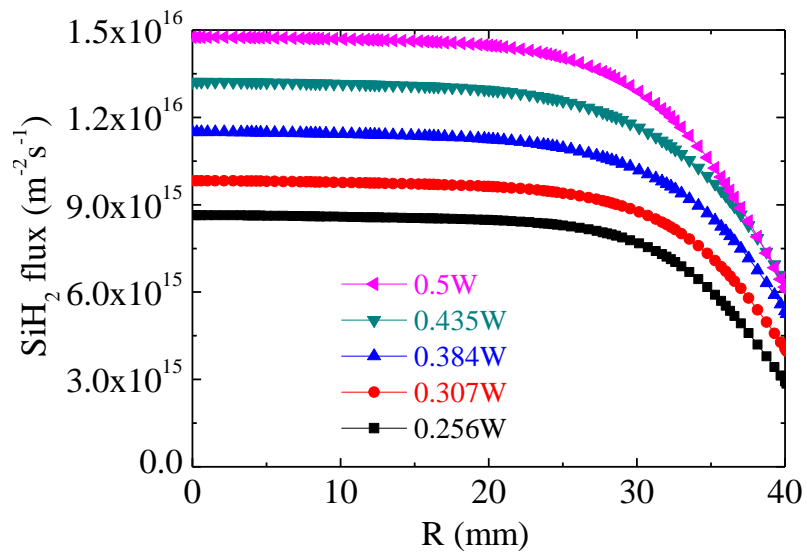
圖 7 產生 Si_4H_9 粒子反應式之反應速率。



(b)



(c)



(d)

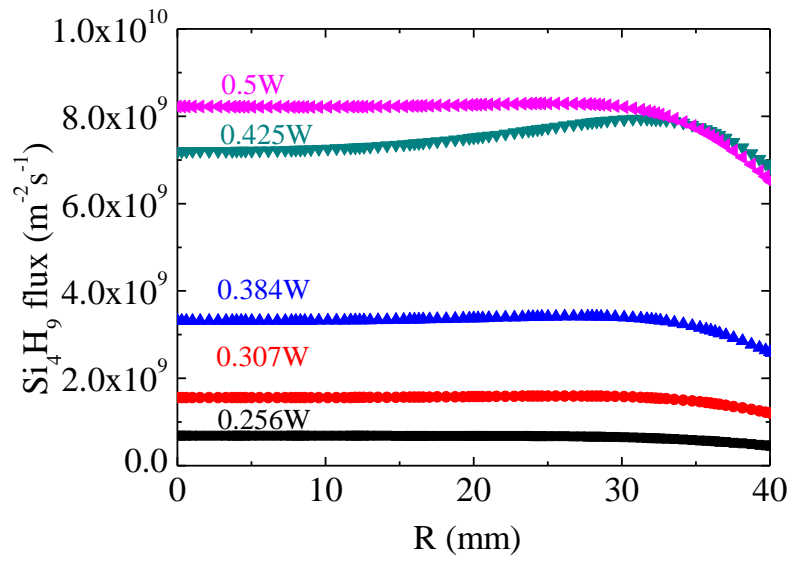
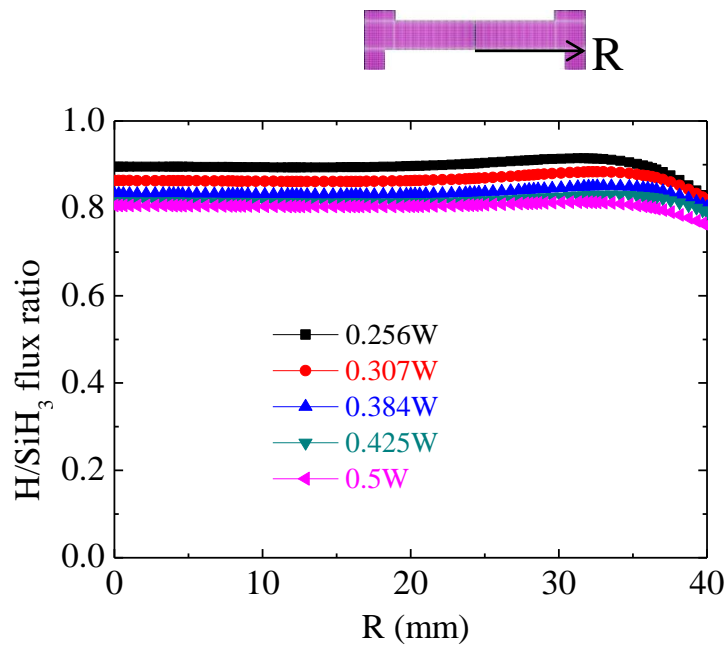


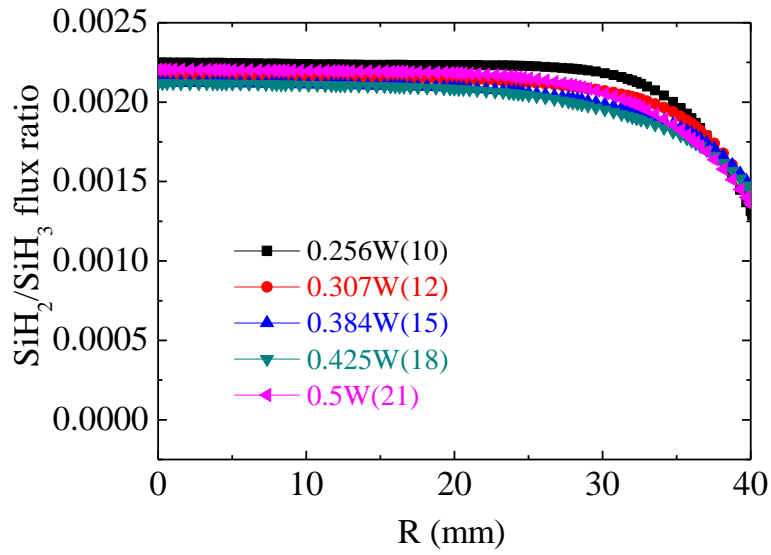
圖 8 (a) H 粒子(b) SiH_3 粒子(c) SiH_2 粒子(d) 高階矽烷粒子通量密度

在基板上方不同功率沿徑向分佈。

(a)



(b)



(c)

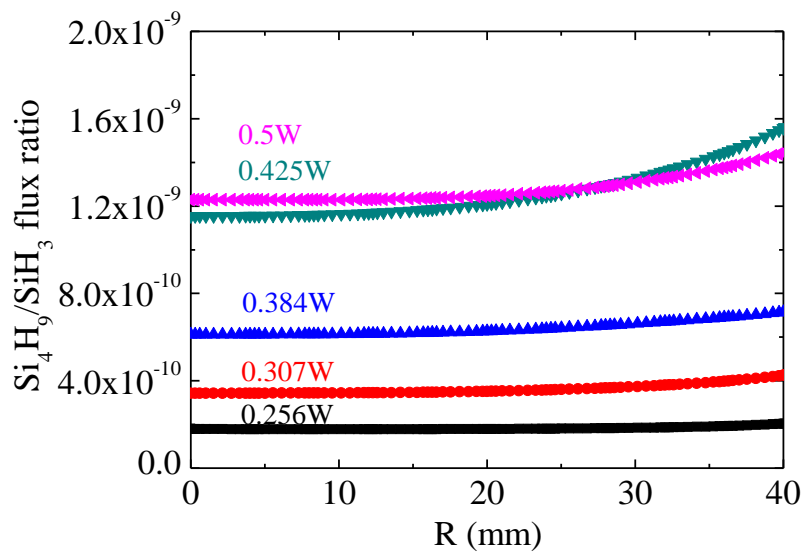


圖 9 (a) H/SiH_3 (b) $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ (c) $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 粒子通量密度比在基板上方不同功率沿徑向分佈。

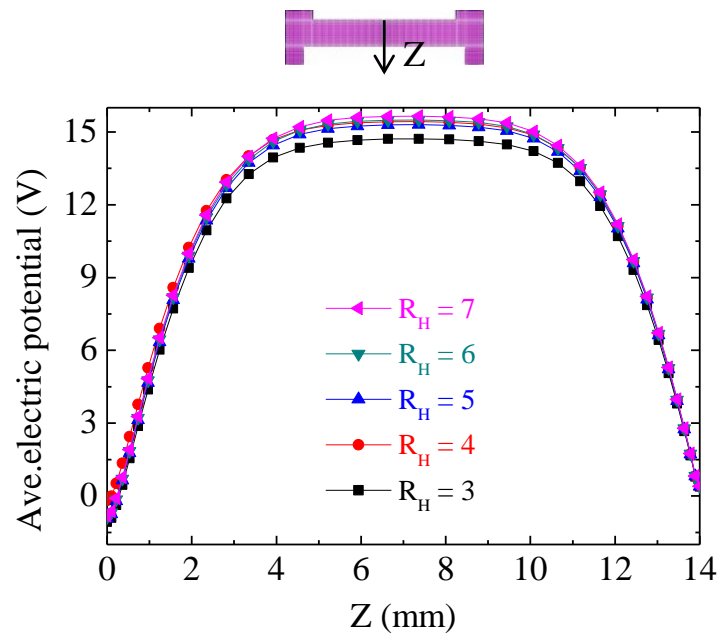
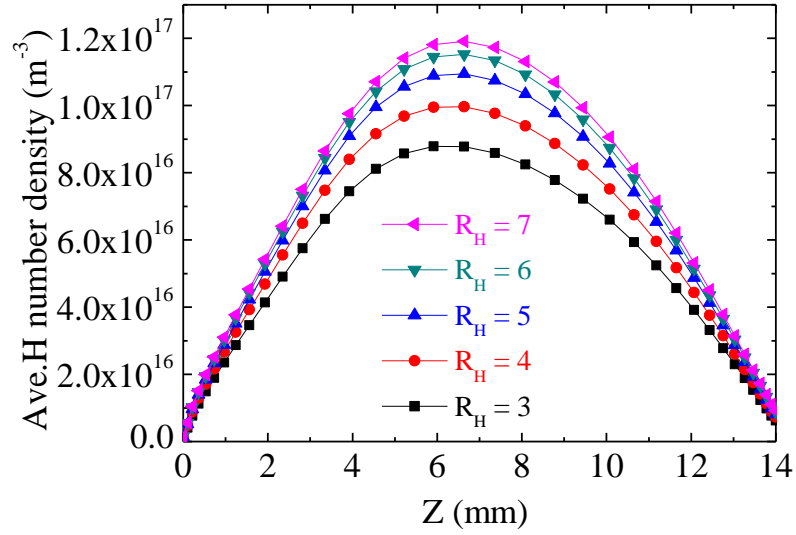
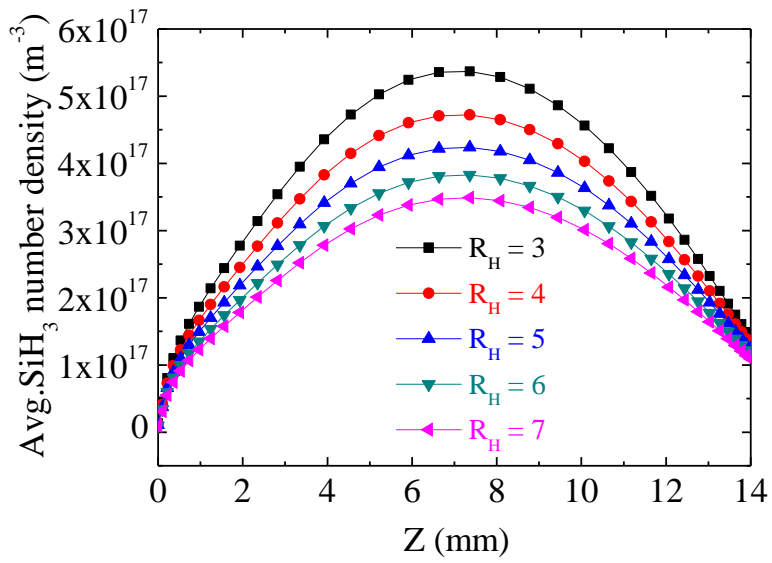


圖 10 平均電漿電位在不同 H₂ 流量比下隨 Z 軸分佈圖。

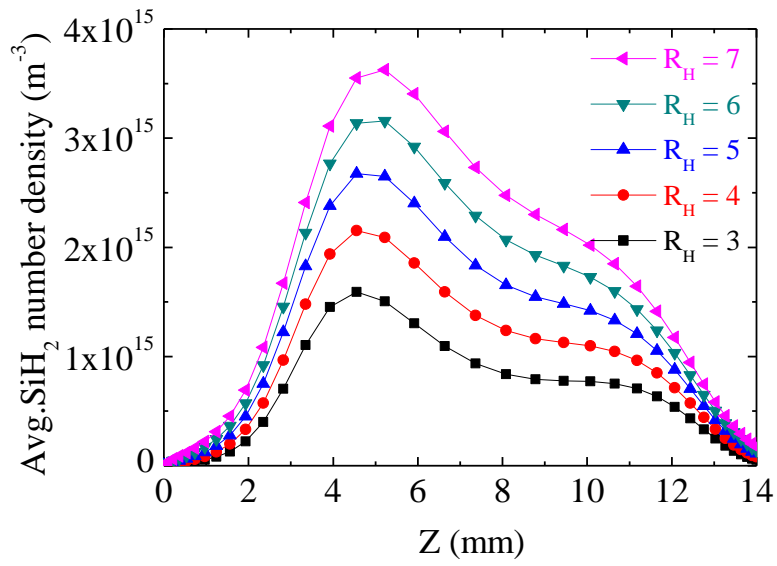
(a)



(b)



(c)



(d)

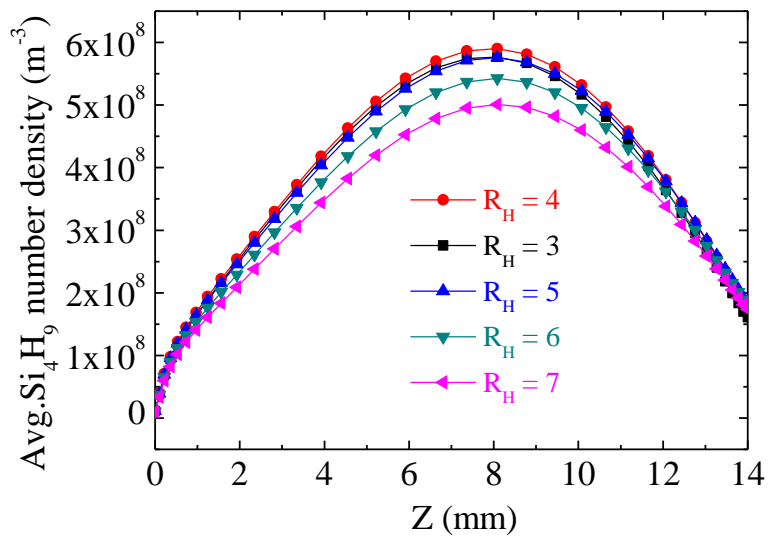


圖 11 (a) H 粒子(b) SiH_3 粒子(c) SiH_2 粒子(d) Si_4H_9 粒子密度

在不同 H_2 流量比下隨 X 軸分佈。

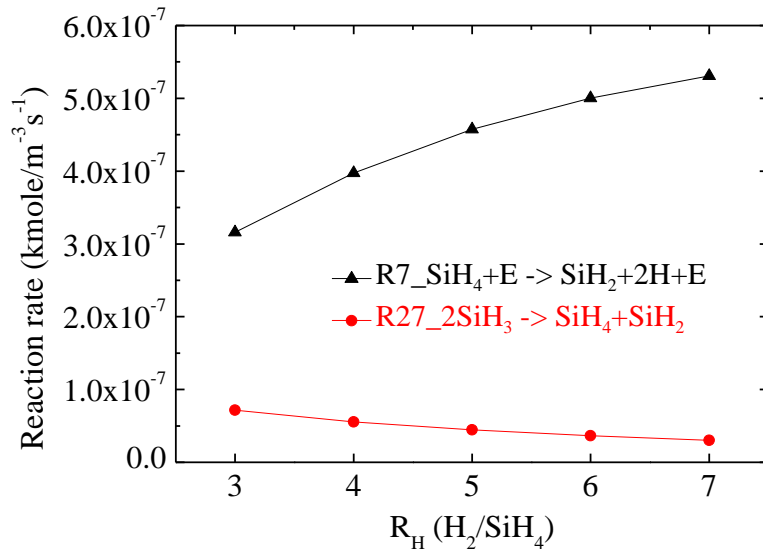


圖 12(a) 產生 SiH_2 粒子之 R7、R27 之反應速率密度隨 H_2 流量比變化。

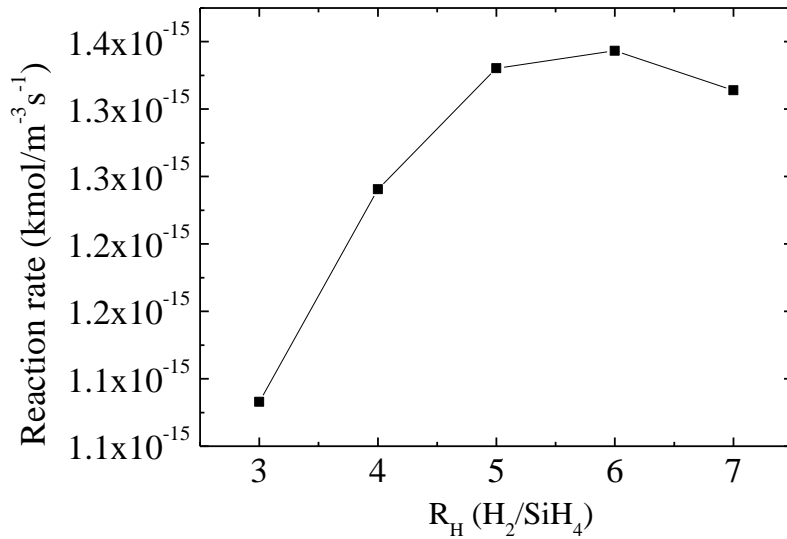
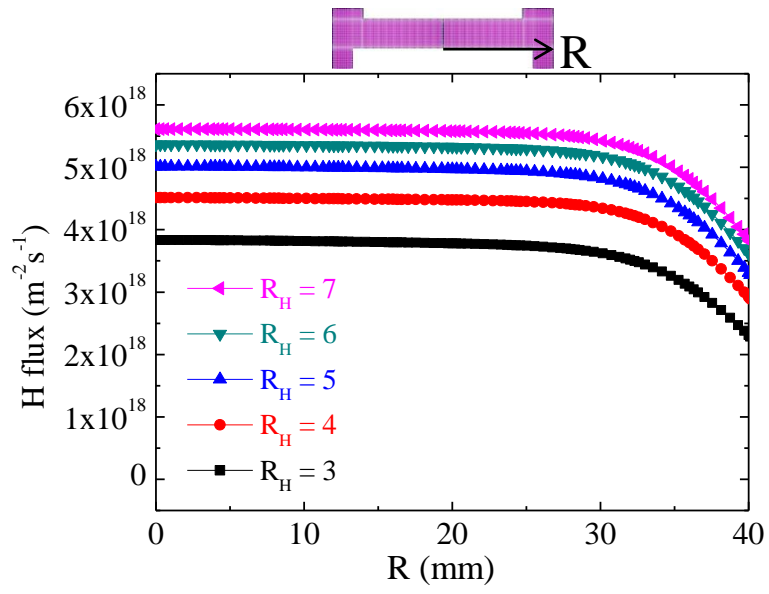
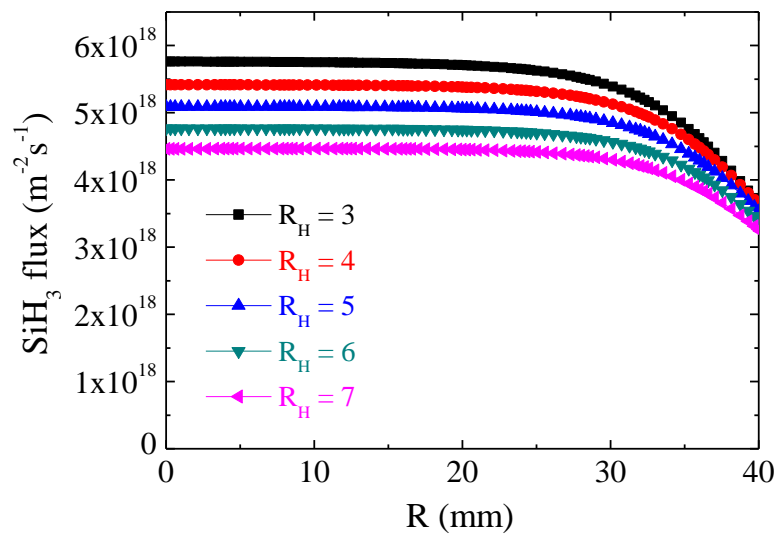


圖 12(b) 產生 Si_4H_9 粒子之 R22 反應速率密度隨 H_2 流量比變化。

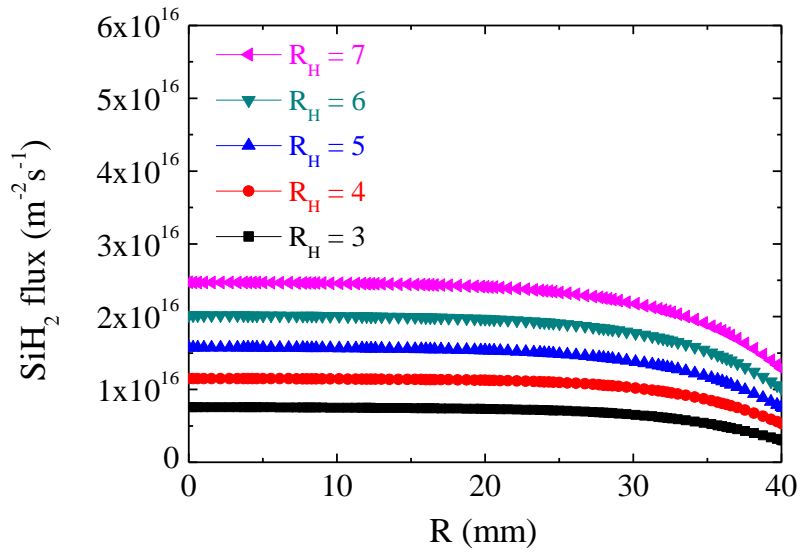
(a)



(b)



(c)



(d)

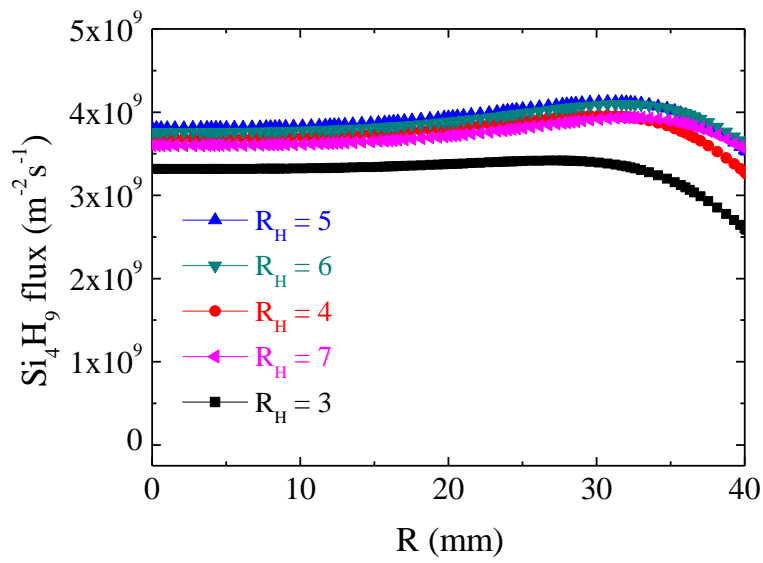
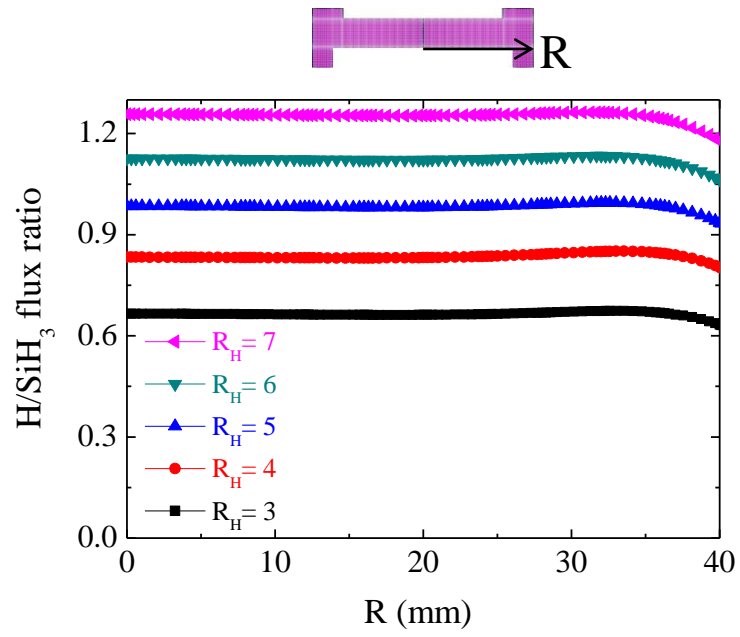


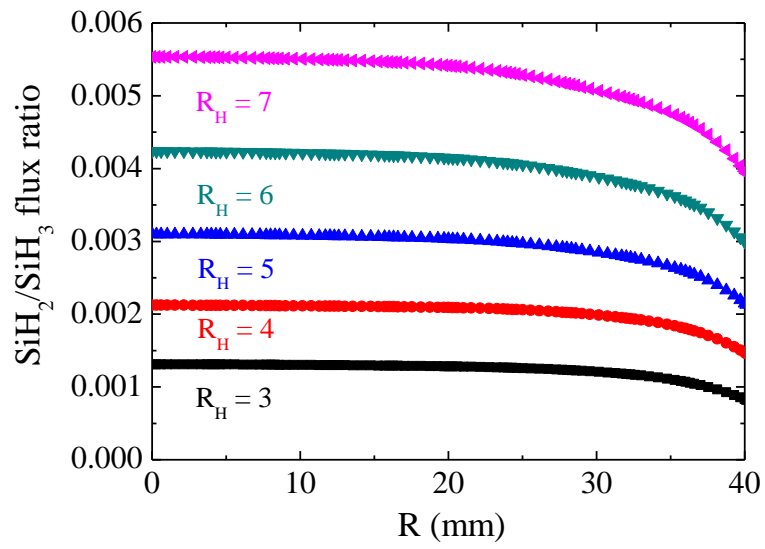
圖 13 (a) H 粒子(b) SiH_3 粒子(c) SiH_2 粒子(d) 高階矽烷粒子通量

密度在基板上方隨不同 H_2 流量比沿 R 軸分佈。

(a)



(b)



(c)

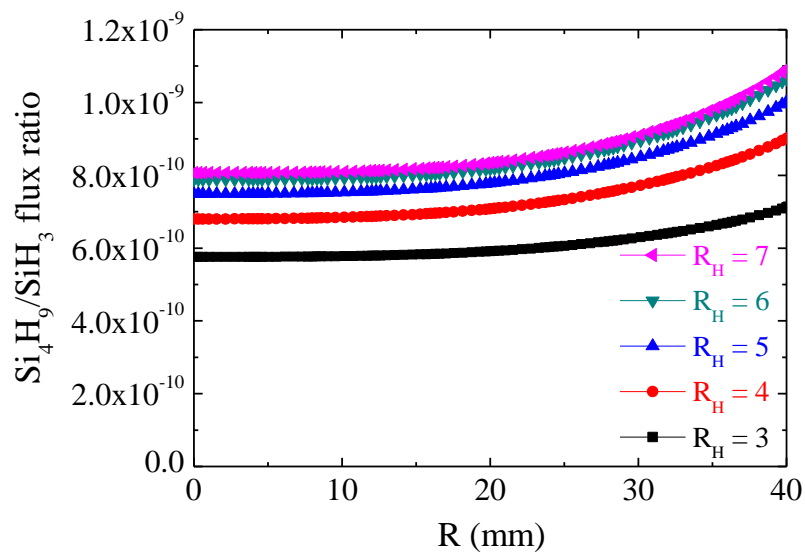


圖 14 (a) H/SiH_3 (b) $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ (c) $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 粒子通量密度比在基板

上方隨不同 H_2 流量比沿 R 軸分佈。