

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780040737.4

[51] Int. Cl.

C23C 16/24 (2006.01)  
C23C 16/511 (2006.01)  
H01J 37/32 (2006.01)  
H01L 31/20 (2006.01)

[43] 公开日 2009年11月11日

[11] 公开号 CN 101578388A

[22] 申请日 2007.10.26

[21] 申请号 200780040737.4

[30] 优先权

[32] 2006.11.2 [33] EP [31] 06301119.1

[86] 国际申请 PCT/EP2007/009307 2007.10.26

[87] 国际公布 WO2008/052707 英 2008.5.8

[85] 进入国家阶段日期 2009.4.30

[71] 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

共同申请人 巴黎综合理工大学

[72] 发明人 P·罗卡艾卡巴罗卡斯 P·布尔金

D·戴纳卡 P·里波尔

P·狄斯坎普

T·科尔恩德米尔伦德尔

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 李帆

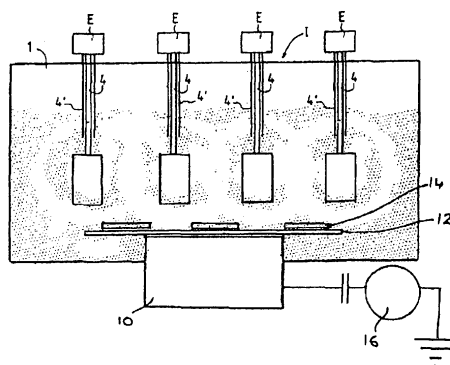
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

## [54] 发明名称

具有渐变带隙的无定形膜通过电子回旋共振的膜沉积

## [57] 摘要

描述了一种通过从等离子体沉积而在衬底(14)上形成无定形材料膜的方法。将衬底(14)放在罩壳中,通过管子(20)将膜前体气体引入罩壳内,并通过管子(22)从罩壳内抽出未反应的和离解的气体以便在其中提供低压力。以给定频率和功率水平的脉冲序列将微波能量引入罩壳内的气体中,从而通过分布式电子回旋共振(DECRC)在其中产生等离子体并使材料从等离子体沉积至衬底上。在材料的沉积过程中改变所述频率和/或功率水平,以便使带隙在沉积材料的厚度上变化。



1. 一种通过从等离子体沉积而在衬底上形成无定形材料膜的方法，该方法包括将衬底放在罩壳中，将膜前体气体以一定流量连续引入罩壳内，并从罩壳内抽出未反应的和离解的气体以便在罩壳内提供低压力，以及以给定频率和功率水平的脉冲序列将微波能量引入罩壳内的气体中，从而通过分布式电子回旋共振（DECR）在其中产生等离子体并使材料从等离子体沉积至衬底上，其中在材料的沉积过程中改变所述频率和/或功率水平，以便使带隙在沉积材料的厚度上变化。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述沉积的膜是氢化的无定形硅。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述膜前体气体包含硅烷。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述膜前体气体包含  $\text{SiH}_4$ 。

5. 权利要求 1 的方法，其中所述沉积的膜是无定形硅合金。

6. 前述权利要求任一项的方法，其中通过设置形成二维网络的装置产生等离子体。

7. 权利要求 6 的方法，其中通过矩阵 DECR 产生等离子体。

8. 前述权利要求任一项的方法，其中在所述衬底上连续沉积多个层，每一层具有比前一层更大的带隙。

9. 权利要求 1-7 任一项的方法，其中在所述衬底上连续沉积多个层，每一层具有比前一层更小的带隙。

10. 权利要求 1-7 任一项的方法，其中沉积所述层使得带隙在与要沉积的第一层和最后一层都隔开的点处具有最小值。

11. 权利要求 1-7 任一项的方法，其中通过以连续、无阶跃方式改变流量使所述膜的带隙在全部或部分的膜厚度上连续且无阶跃地变化。

12. 前述权利要求任一项的方法，其中所述频率为至少 10Hz。

13. 前述权利要求任一项的方法，其中只改变频率。

14. 权利要求 1-12 任一项的方法，其中只改变功率。

15. 权利要求 1-12 任一项的方法，其中改变频率和功率两者。

16. 权利要求 13 或 15 的方法，其中在沉积过程中存在其间以连续波供给微波能量的阶段。

17. 前述权利要求任一项的方法，其中在沉积过程中还改变所述流量。

18. 一种制造太阳能电池的方法，其中在 n 掺杂材料的衬底上通过前述权利要求任一项的方法形成无定形材料的膜，并在该无定形材料的膜上形成 p 掺杂材料层。

19. 一种制造太阳能电池的方法，其中在 p 掺杂材料的衬底上通过前述权利要求任一项的方法形成无定形材料的膜，并在该无定形材料的膜上形成 n 掺杂材料层。

## 具有渐变带隙的无定形膜通过电子回旋共振的膜沉积

### 背景技术

#### 共振

本发明涉及通过从等离子体沉积至加工表面上而形成无定形材料膜的方法。更具体地，本发明涉及使用微波能量以通过电子回旋共振产生等离子体。特别关注的一个领域是在称为等离子体增强 CVD(化学气相沉积)的工艺中，通过硅烷如  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  或者更高阶低聚物的离解沉积无定形硅(a-Si:H)的膜。可以用于沉积无定形硅或无定形硅合金的其它前体气体包括其中硅与一个或多个碳、氧或氮结合、任选地连同氢一起存在的分子。硅合金的实例为  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  所示类型的结构。此外，含硅气体可以与其它气体一起使用，例如锗烷、或可以用于沉积其它膜例如无定形锗或无定形碳的不含硅的气体。关于无定形硅膜应用的特别关注的一个领域是将太阳能转化成电功率的装置。这类无定形硅材料还可以用于电子应用中，例如显示器用的 TFT。本文使用的术语“无定形硅”表示氢化的无定形硅，a-Si:H。为了用于刚才提及的领域中，必须存在一些氢，通常是 3-20%，以钝化作为缺陷的悬空键。

在激发等离子体至电子回旋共振(在下文缩写为“ECR”)的技术领域中，当静态或准静态磁场中电子的回转频率等于外加加速电场的频率时获得共振。对于磁场 B，在由以下关系与 B 相关的激发频率 f 下获得该共振：

$$B=2\pi mf/e \quad (1)$$

其中 m 和 e 是电子的质量和电荷。

当以电子回旋共振频率激发等离子体时，电子与电场同相旋转，并且连续地从满足 ECR 条件(1)的外部激发源获得能量从而达到离解或电离气体所必需的阈能。为了满足该条件，首先需要的是电子保持

陷入磁力线，也就是它的回转半径相对于静态磁场梯度足够小，使得电子在它的回转期间看到基本上恒定的磁场，以及其次是回转频率相对于电子与中性成分例如原子和/或分子之间的碰撞频率保持较大。换句话说，当气体压力相对低且同时激发频率  $f$  高（这也意味着磁场强度  $B$  必须高）时，可望获得激发等离子体至电子回旋共振的最佳条件。

常规的发散 ECR 的主要困难在于，在大面积上产生密度基本上均匀的等离子体是不可能的。这意味着不能将它用于例如在大尺寸的加工表面上沉积基本上均匀的材料层。为了解决该问题，已经开发出一种称作分布式电子回旋共振（DECR）的技术，它使用其中多个等离子体激发装置形成网络的设备，这些装置共同地在加工表面产生密度基本上均匀的等离子体。单个的等离子体激发装置各自由微波能量的线式施加器构成，其一端与产生微波能量的源相连，相对一端安装有至少一个用于产生具有恒定且强度对应于电子回旋共振的磁场的至少一个表面的磁偶极子。该偶极子安装在微波施加器的端部，其安装方式确保加速到电子回旋共振的电子在极之间振荡，以至于产生位于远离施加器端部的偶极子一侧上的等离子体扩散区。各个激发装置相对于彼此分布并且位于加工表面附近，以便一起为加工表面产生均匀的等离子体。

上述 DECR 设备在美国专利 6,407,359（对应于 EP-1075168）中有描述，而且其中所述设备的更详细论述参照附图在下面给出。从那些图中可以清楚的是，从衬底看去，激发装置采取一般为矩形阵列的形式，其中包括该矩形为正方形的特定情况，因此有时将上述设备称为矩阵 DECR（MDECR）设备。然而，应当理解的是，本发明还可以应用于如下的 DECR 设备，其中激发装置以非矩形的二维网络、例如六边形网络设置，或者其中存在装置的两条平行线，一条线中的装置相对于彼此偏移。六边形阵列的实例在以下给出：“Determination of the EEDF by Langmuir probe diagnostic in a plasma excited at ECR above a multipolar magnetic field”，T. Lagarde, Y. Arnal, A. Lacoste, J. Pelletier, Plasma Sources Sci. Technol. 10,

181-190, 2001。该装置还可以设置成环形、部分环形或近环形阵列。应当注意的是,在本发明人完成的一些工作中,已经用三个或六个装置围绕的中心等离子体激发装置进行沉积,周围装置的磁体极性与中心装置的磁体相反设置并且分别以三角形或六边形阵列设置。此外,本发明可以应用于不是 MDECR 类型的 DECR 设备。因此,例如,它可适用于历史上在 MDECR 类型之前而且具有圆柱体形状并使用从该圆柱体的顶端延伸到底端的磁体和长天线的 DECR 反应器。上述设置在 Michel Moisan 和 Jacques Pelletier 的“Microwave Excited Plasmas”, Elsevier, 1992 中有描述,而且适合于均匀涂覆圆柱形衬底例如管子,以及位于等离子体的中心部分并垂直于圆柱体轴线定向的平坦表面。

薄膜太阳能电池通常包含夹在 p 掺杂层 (p 层) 和 n 掺杂层 (n 层) 之间的、例如基于硅的无定形材料的本征层 (i 层), 而且已知太阳能电池的转换效率尤其取决于无定形材料的带隙。无定形材料在其整个厚度上具有恒定带隙的情况下, 小的带隙提供较大的日光汇集以及因此较高的转换效率。然而, 另外已知如果带隙在本征层厚度上以适当的方式变化, 可以获得有利的结构。这称为渐变带隙。作为本发明进一步的背景, 现在开始在下面论述带隙在太阳能电池中的作用, 以及为何渐变带隙会是有价值的。应当理解尽管随后的论述集中在其中存在大数目的不同带隙层的本征层, 但是本发明也适用于其中只存在带隙彼此不同的两层的情况, 例如其中大部分本征层具有恒定带隙而且存在与 p 层或 n 层中的任一者相邻的不同带隙的相对薄层, 例如与 p 层相邻的更高带隙的缓冲层。另外本征层可以由两个或更多个区域构成, 并不是所有区域都具有渐变带隙结构。另外要注意的是尽管在下文给出的本发明的具体实施例包括带隙从一层到下一层阶跃变化的有限数目不连续层的沉积, 但是本发明也适用于其中在全部或部分的厚度上带隙无级变化的方法。

如上所述, 由 Si 材料制成的薄膜太阳能电池的活性部分包括三层: p 掺杂层、本征层和 n 掺杂层。如同在图 10 的能带图中呈现的那样, 在本征层末端处 p 掺杂层和 n 掺杂层的存在使导带和价带畸变并

且产生电场。空穴（存在于价带中）向 p 掺杂层移动而自由电子（存在于导带中）向 n 掺杂层移动。

公知的是空穴的迁移率和寿命显著低于电子。特别地，在良好的 a-Si:H 材料中空穴和电子的迁移率分别是 0.01 和 1  $\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$ 。因而，当远离 p 层生成电子-空穴对时，空穴汇集变得关键。因此，使本征层从靠近 p 掺杂层的小带隙材料向靠近 n 掺杂层的大带隙材料渐变非常有益于空穴汇集，因为增大的电场驱动电荷载流子汇集，并因此有益于总的电池性能。

另外需要对无定形硅的光吸收随波长变化的方式加以考虑。由于 a-Si:H 光吸收随波长减少，蓝光的吸收比红光快得多。如果通过 p 层或 n 层照射电池，蓝光分别靠近 P/I 或 N/I 界面被吸收而红光在本征层的整个厚度上被更均匀地吸收。另外，当带隙增大时由于能量小于带隙的光子无法被材料吸收，日光的光学吸收减少。因此，增大本征材料从 p 掺杂层到 n 掺杂层的带隙会减少光学吸收，特别是在太阳光谱的黄色-红色部分。因此，当通过 p 掺杂层照射电池时，与非渐变带隙电池相比，在渐变带隙电池中本征层厚度的后半部分中生成较少的电子/空穴对。然而，如同上面说明的那样，这种渐变方向提高所生成的空穴接着汇集的概率，而且这会超过对于生成较少空穴的补偿。当从 n 掺杂层照射电池时，这种相同的渐变方向仍会是有利的，因为它仍然会增强空穴汇集，而且与从 n 层照射的非渐变电池相比，光吸收会在本征层整个深度上更好地展开，因此更靠近 P/I 界面。

对于多结器件也关注渐变带隙结。在这些器件中，不同的结通常彼此串连（参见图 12），且然后必须对这些结进行调节以具有相同的电流。开头的结将会吸收最短的波长并具有最大的带隙而后面的结将会吸收最长的波长并具有较小的带隙。

在组成上渐变带隙的太阳能电池领域的回顾在以下文献中提供：  
N. Rafat, S. E. -D. Habib, "The limiting efficiency of band gap graded solar cells" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55 (1998) 341-361. 大多数已报道的研究基于  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$  材料和基于 a-Si

合金，尤其是 a-SiGe。实际上，公知的是 a-SiGe:H 材料的特征在于具有大量归因于 Si 和 Ge 原子之间网络失配的缺陷。出版文献的主要成果是使带隙渐变通过少数载流子汇集的增强和表面复合速率的降低而提高电池效率。

不同类型的 i 层带隙渐变、例如不对称 v 形和 u 形的线性构形 (profile)，在现有技术中已经就它们对太阳能电池参数的影响进行了研究 (例如参见 Foelsch, J.; Stiebig, H.; Finger, F.; Rech, B.; Lundszen, D.; Labertz, A.; Wagner. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1996), 25<sup>th</sup> 1133-1136)。带隙构形的形状对电池性能具有主要影响，正如通过沿着本征层的轴线移动最小带隙区域的位置而显示出的那样。渐变构形对填充系数和开路电压都有重要的影响。对于带隙最小值靠近 p-i 界面的不对称 v 形已经发现了最佳的性能，如图 13 所示。

为了制造渐变带隙结构已经提出多种方法。因此，例如，在 GB-A-2083701 中公开了渐变带隙 Si 合金。在这些结构中 Si 材料的带隙通过引入至少一种带隙调节元素 (即 Ge、Sn、C 或 N) 而渐变。

论述渐变带隙的另一篇现有技术文献是 V. Dalal, G. Baldwin, P. Garikepati, "Improvements in stability of a-silicon solar cells through the use of bandgap grading" Conference Record of IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1993), 23<sup>rd</sup> 816-20。该文献阐明 a-Si:H 电池众所周知的劣化是光激发时本征层中生成额外缺陷的结果。这些额外的缺陷具有两种后果：

(i) 它们充当额外的复合中心，由此减少电子和空穴的寿命，并因此减少这些载流子的扩散长度。

(ii) 它们使电池中的场分布偏移，减小 PIN a-Si:H 电池中部的电场并在 p 和 n 界面上稍微增大电场。

在该参考文献中用渐变带隙结构解决了第二个问题。在 p 层和大带隙 a-SiC:H 缓冲层之后，以 3 步沉积 a-Si:H 本征层：

(i) 在 350°C 沉积 100-150nm 的恒定小带隙 (优选 1.65eV) 层。



(ii) 通过使沉积温度降低  $100^{\circ}\text{C}$  并提高稀释比 (即  $\text{H}_2/\text{SiH}_4$ ) 实现在  $120\text{-}150\text{nm}$  内带隙变成约  $1.8\text{eV}$  的渐变带隙区域。

(iii) 在  $275^{\circ}\text{C}$  沉积  $100\text{-}150\text{nm}$  的恒定带隙本征区域接着沉积 n 层。

在通过格栅将衬底与等离子体隔离的情况下经由 RF 三极管辉光放电沉积所有的层。沉积速率非常低 (可能  $\sim 1\text{\AA}/\text{s}$ )，使得沉积  $100\text{nm}$  期间  $100^{\circ}\text{C}$  的降低成为可能。上述降低在 DECR 的情况下是不可能的，因为沉积速率快 25 倍左右，使得不可能在 1 分钟内降低  $100^{\circ}\text{C}$ 。

在上面引用的 Dala1 等人的参考文献还阐明带隙的渐变有益于电池效率的稳定化。该参考文献提到标准电池和渐变电池的劣化在 35 小时  $7x$  太阳光 (氙) 照射之后分别为 27% 和 20%。

### 发明内容

本发明起因于如下发现：当 DECR 工艺用于沉积无定形硅膜时，通过使微波功率脉冲化并改变脉冲的频率和/或功率，可以改变沉积材料的带隙。另外已经发现使用 DECR 工艺时，MW 脉冲频率不小于约  $10\text{Hz}$  的话，膜沉积速率不受其影响。

因此，本发明提供一种通过从等离子体沉积而在衬底上形成无定形材料膜的方法，该方法包括将衬底放在罩壳中，将膜前体气体以一定流量连续引入罩壳内，从罩壳内抽出未反应的和离解的气体以便在罩壳内提供低压力，以及以给定频率和功率水平的脉冲序列将微波能量引入罩壳内的气体中，从而通过分布式电子回旋共振 (DECR) 在其中产生等离子体并使材料从等离子体沉积至衬底上，其中在材料的沉积过程中改变所述频率和/或功率水平，以便使带隙在沉积材料的厚度上变化。

要注意的是提及通过改变脉冲频率和/或功率使带隙渐变并不意图排除如下可能情况：当使用恒定组成的膜前体气体时，用这种方法产生的渐变效果可以通过其它机制产生的额外渐变得以补充。一种这样的机制描述于我们在与本申请相同日期提交并且题为 “Method for

forming a film with a graded bandgap by deposition of an amorphous material from a plasma” 的共同待决的申请中（我们的卷号 G28333EP（欧洲专利申请 No. 06301117.5）），其中通过改变膜前体气体的流量使带隙渐变。另外要注意的是该发明同时包括其中带隙在全部或一部分的膜厚度上以一个或多个阶跃变化（通过以阶跃方式改变流量）的膜制造，以及其中带隙在全部或一部分的膜厚度上以连续、无阶跃方式变化（通过以连续、无阶跃方式改变流量）的情形。

### 附图说明

下面参照附图进一步描述本发明，其中：

图 1 是显示如 EP-1075168 中描述和显示的等离子体产生设备的概略正视图，省去另外在图 3 中所示的引入和抽出气体的装置；

图 2 是图 1 设备的俯视图；

图 3 显示将气体引入该设备和从设备中抽出气体的一种方式；

图 4-10 是在下面详细描述中显示各种性能如何随着脉冲频率、功率和衬底偏压变化的坐标图。

图 11 是通过 p 层照射的太阳能电池的能带图；

图 12 是多结太阳能电池器件的示意图；和

图 13 是太阳能电池的不对称带隙构形的示意图。

### 具体实施方式

图 1 和 2 显示相对于其上要沉积膜的衬底产生等离子体的设备。该设备包含概略表示并装配有进气装置和气体泵吸装置（图 1 中未示出）的密封罩壳 1，它使得要电离或离解的气体的压力能够根据气体性质和激发频率保持在期望的值，该值例如可以是约  $10^{-2}$  至  $2 \times 10^{-1}$  Pa。然而，可以使用小于  $10^{-2}$  Pa（比如低至  $10^{-4}$  Pa），或高于  $2 \times 10^{-1}$  Pa（比如高达  $5 \times 10^{-1}$  Pa，乃至 1 Pa 或更大）的气体压力。例如，泵吸可以由 1600 l/s Alcatel Turbo-分子泵进行，它用来从罩壳中抽出气体。

使气体在质量流量控制器的控制下从适当的气体源、例如压力气瓶进入罩壳。该气体例如可以包含  $\text{SiH}_4$  作为膜前体气体，或者在上面关于无定形硅的沉积提及的其它气体中的一种。除了膜前体外，还可以引入诸如 He、Ne 或 Ar 的非反应性稀释气体，诸如氢、氮或氧的反应性气体，或诸如乙硼烷、三甲基硼或磷的掺杂剂气体。通常，任何这些其它气体通过与膜前体气体相同的端口、作为与它的混合物引入罩壳中，然而它们可以分别引入。供气系统应当确保适当的气体流量进入反应器中，其通常为 1-1000 sccm (标准立方厘米/分钟)。

气体的注入口一般由插入沉积室的单根管子或多根管子构成。该管子、或者存在多于一根的话则每根管子可以由格栅延伸，从而确保沉积室内气体的更均匀分布。可以在反应器中的任何地方进行注入，但是优选将膜前体气体引向衬底表面。用于本文时，应当理解提及设置出口以将气体引向衬底表面不仅包括其中使气体直接瞄准其上要沉积膜的衬底表面的情况，而且包括其中所述表面完全处于从出口在气流方向上延伸的线和与其成直角并穿过出口的线之间所限定的角度的情况。在上述情况下，从出口出来的气流将会具有朝着所述表面的所有部分的矢量分量。

一种称为“点”注入的进行该操作的方法概略示于图 3 中。在这种设置中，通过管子、或多根管子 20 (显示的是 2 根) 引入膜前体，每根管子的出口 21 位于如同此处限定 (由虚线表示) 的热电子约束包络体与衬底表面之间并且指向该表面。图 3 还显示出口 22，通过它泵吸出未反应和离解的气体。图 3 的其它特征在下面参照图 1 所示的设备描述。其它特别感兴趣的注入设置描述于我们在与本申请相同日期提交并且题为 “Method and apparatus for forming a film by deposition from a plasma” 的共同待决的申请中 (我们的卷号 G28331EP (欧洲专利申请 No. 06301115.9))，它描述了不同注入设置的优缺点。

等离子体室装配有衬底支架 10，它显示为该设备的固定部件。衬底支架的一个作用是加热衬底至所需的沉积温度。这通常为室温与

600℃之间，在沉积无定形硅的情况下优选超过 200℃，更优选为 225℃-350℃。这里提及的温度是实际的衬底温度，与可以通过测量衬底支架的温度而测得的标称衬底温度不同。该区别的重要性进一步论述于上面提及的我们在与本申请相同日期提交并且题为“Method for forming a film of amorphous silicon by deposition from a plasma”的共同待决的申请中（我们的卷号 G27558EP（欧洲专利申请 No. 06301114.2））。

将其上具有至少一个衬底 14、任选具有多个所述衬底的载板 12 可移动地安装在支架 10 上，以便可以将它与要涂覆的衬底一起带进室内，并在进行涂覆之后将其与衬底一起从室中取出。然而，作为替代可以用导热胶将衬底直接粘在衬底支架上。这改善衬底与衬底支架之间的热接触，否则在低压条件下难以实现该热接触。这进一步论述于我们在与本申请相同日期提交并且题为“Method for forming a film of amorphous silicon by deposition from a plasma”的共同待决的申请中（我们的卷号 G27558EP（欧洲专利申请 No. 06301114.2））。在这种情况下需要在沉积过程之前将支架与其衬底一起引入罩壳中并且事后从中取出。不用胶粘的话，一种设法改善衬底加热的方式是在低压膜沉积步骤之前存在其中用相对高压力（通常约 100-200 Pa）的气体填充罩壳的步骤。该高压气体提供跨越衬底与加热支架间可能存在的任何间隙的热传递，确保衬底的初始加热。另一种可能性是在衬底与衬底支架间放置导热碳膜。可以通过使热流体在衬底支架内循环而加热它，但是作为替代可以通过衬底支架中内嵌的电加热电阻器实现加热。然而，作为替代，可以直接加热衬底，例如通过使用红外灯加热。

衬底支架的另一个作用是容许衬底表面的极化以便控制朝向衬底的离子的能量。极化可以用 RF 电压源或用 DC 电压实现而且需要衬底支架对地电绝缘。通过将电绝缘的衬底支架与合适的 RF 或 DC 发生器 16 相连而实现极化，在 RF 极化的情况下使用合适的匹配电路。当在绝缘衬底上或在预先沉积于衬底（其可以是绝缘的或非绝缘的）上

的绝缘层上沉积时,优选使用 RF 发生器。当在导电衬底或在预先沉积于导电衬底(可以导电或不导电)上的导电层上沉积时,可以通过与衬底表面具有合适电连接的 RF 或 DC 发生器施加偏压。在一种具体实施方案中,用经由自动调谐盒与衬底支架相连的 13.56MHz Dressler 发生器施加 RF 偏压。即使当使用 RF 发生器时,由于等离子体中的环境,衬底表面上所得的偏压也包含 DC 偏压分量。关于这如何发生的解释可以参见以下文献中完全不同的等离子体工艺的说明内容: Suzuki 等人,“Radio-frequency based microwave plasma etching technique: A method to increase SiO<sub>2</sub> etch rate”, J. Vac. Sci. Technol. B 3(4), 1025-1033, 七月/八月 1985。

等离子体产生设备 I 具有一系列彼此隔开并位于衬底附近的独立等离子体激发装置 E,从而一起运行以产生对于衬底均匀的等离子体。各个独立的等离子体激发装置 E 包含细长的微波能量施加器 4。每个施加器 4 一端与各自的微波能量源相连,所述微波能量源位于罩壳 1 外部。然而,作为替代,单个微波能量源可以向所有的施加器 4 供给微波,或者可以存在数量上少于施加器数目的多个能量源。例如,一排十六个施加器可以方便地由两台 2.45GHz 微波发生器供给,该发生器各自具有 2kW 最大功率并且各自经由功率分配器和各自的铁芯调谐器供给八个施加器。每个施加器 4 有利地是被同轴管 4' 环绕的管形式,从而使得微波能量能够传播到其自由端同时避免辐射微波和避免施加器之间的微波耦合。为了确保微波能量适当传递到等离子体中,每个施加器优选配备使等离子体激发装置的反射功率减到最少或至少减小该反射功率的匹配装置。

每个微波施加器 4 的自由端与至少一个永磁体 5 相连。每个磁体的磁轴优选与磁体本身的长轴平行。在这种设置的一种特定形式中,所有等离子体激发装置的磁体在相同方向上定向(单极构造),也就是它们所有的北极在顶部且它们所有的南极在底部,反之亦然。在另一形式中,各极中的一些在顶部以及各极中的一些在底部(多极构造)。后者一个实例为如下阵列,如图 2 从一端观看并且沿着装置的任何

给定的行或列，相继遇到交替极性的极。另一实例为给定行（或列）中的所有磁体具有相同极性，但是列（或行）具有交替极性。然而，还可以使用其中磁体的磁轴并不平行于磁体本身的长轴的设置，只要存在磁场的磁力线平行于微波传播矢量的显著区域即可。为了确保存在其中可以发生 ECR 衰减的显著区域，这是必要的。

如同已经指出的那样，本发明起因于使微波脉冲化并因而使 DECR 等离子体脉冲化导致沉积层性质的改变、特别是通过改变脉冲等离子体的频率可以改变材料带隙的发现，除此之外，发现脉冲频率对沉积速率具有很小的影响，只要频率不小于约 10Hz。

下面是为了研究沉积材料的带隙对供给等离子体产生和沉积反应器的微波能量的频率和功率的依赖性而进行的实验的说明。

所用的反应器配备 16 个各自包含天线和磁体的等离子体激发装置，其中这些装置排列成 4 行每行 4 个装置。微波功率能够连续地传到天线，或者在一定频率范围内和以不同的占空比被脉冲化。对于下面所述的脉冲微波实验，使用 1.2kW Sairem GMP 12KE/D 发生器。仅对该 4×4 天线网络的中央 4 根天线供给 MW，因为该发生器功率不足以供给更多。该 Sairem 发生器可以按 CW（连续波）和具有至多 30kHz 频率的脉冲模式运行，这使得可以在除了频率以外的相同操作和设备条件下比较沉积的材料。用功率分配器将发生器的功率分成 4 份并供给天线。驱动该发生器的脉冲信号由矩形波模式下运行的 Hewlett Packard 波函数发生器供给。

用 100sccm 硅烷流量，两种不同的微波峰值功率值（125W/天线，250W/天线）以及用产生 -60 伏偏压的衬底支架的连续 RF 供应进行沉积。用 10Hz-30kHz 频率下的 Sairem 发生器在 CW 和脉冲模式下进行沉积，其中占空比为 50%。膜沉积在 Corning 1737 玻璃上。

由椭偏光谱数据通过 Tauc-Lorentz 模型获得膜的光学性能，从而推导材料带隙，介电常数虚部的最大值（以下表示成  $\epsilon_1(\max)$ ），膜厚度及其表面粗糙度。关于这如何实行的说明，参见 A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas, C. Clerc, "Structure and hydrogen

content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopic ellipsometry and nuclear measurements”, PHYSICAL REVIEW B 69, 125307/1-10, 2004.

通过在 10kHz 及以上的不同频率下使供给 DECR 天线的微波功率脉冲化, 发现沉积材料的带隙可以与脉冲频率相关联, 很可能归因于 MW 脉冲频率改变时等离子体组成的变化。通常获得与 CW 模式相比具有更低材料带隙的膜, 而且发现带隙改变的程度取决于脉冲频率。对于向 MW 天线施加的两种 MW 峰值功率值, 这示于图 4 中。

为了使 CW 模式的结果能够在对数坐标图上表示, 将 CW 模式任意地归于  $10^{-1}$ Hz “频率”。所用条件示于表 1。

表 1

	峰值功率/天线 (W)	注入模式	衬底偏压
125W/天线, 体积注入	125	体积	连续 RF
125W/天线, 点注入	125	点	连续 RF
250W/天线, 体积注入	250	体积	连续 RF
250W/天线, 点注入	250	点	连续 RF
250W/天线, 点注入 脉冲偏压	250	点	脉冲 RF, 与 MW 脉冲同步

从该表的第三列中将会看出第二、第四和第五种条件使用点注入, 即如图 3 所示。第一和第三种条件使用称为体积注入的替代设置, 其中通过自下伸入反应器并朝上的管子引入膜前体气体。

对于两种 MW 峰值功率值都看到频率对带隙的影响, 但是在更高的 MW 功率下可实现宽得多的带隙值范围。在我们的高功率条件下, CW 与 30kHz 之间覆盖 0.14eV 的范围。

应当强调的是用 250W/天线的微波峰值功率和 10kHz 的脉冲可以获得 1.75eV 的带隙。用较低的微波功率 (125W/天线) 但是在 CW 模式下也可以获得上述低带隙。在脉冲模式下进行“低”功率沉积容许材料带隙进一步减小, 在这些沉积条件下低至 1.7eV。

因此将供给等离子体的 MW 脉冲频率和功率的变化组合使得可以实现宽得多的带隙范围。在当前条件下, 该范围是 0.18eV。

在甚至更低的 MW 功率下加工也是可能的, 而且如同从上述数据

预期的那样,观察到材料带隙的进一步减小。对于 10kHz 的 MW 频率这示于图 5。

因此,频率和 MW 功率的组合改变使得能够实现宽得多的带隙范围。膜沉积期间这些参数都可以按连续或阶跃方式改变,从而产生渐变带隙,即在膜的厚度上变化的带隙。

除了脉冲 MW 频率对材料带隙的影响外,预期材料性能的其他变化,例如氢含量、 $\text{SiH}_2/\text{SiH}_x$  比率、密度和  $\epsilon_i(\text{max})$  值的变化。

已知 a-Si:H 膜的带隙与其氢含量之间存在关联;较高的氢含量导致较大的带隙。在一定程度上还在它与硅的键合以及特别是膜中  $=\text{SiH}_2$  和  $\equiv\text{SiH}$  基团之间的比率方面看到氢含量的这种影响。比率  $\text{SiH}_2/\text{SiH}_x$  ( $\text{SiH}_x$ =膜中所有甲硅烷基氢化物基团之和,即  $=\text{SiH}_3 + =\text{SiH}_2 + \equiv\text{SiH}$ ) 随着氢含量而提高。上面的图 6 显示当 MW 脉冲频率增大(高 MW 功率下)时和/或当功率减小(恒定频率下)时,实际上获得更低的  $\text{SiH}_2/\text{SiH}_x$  比率。

频率和功率影响还可见于其它膜特性例如密度(反映在  $\epsilon_i(\text{max})$  的值),如图 7 所示。

尽管一些膜表面相当大的粗糙性(原因未知,但是它可能归因于不良的 RF 偏压耦合)所造成的数据存在一些发散,但是有清楚的趋向表明在较高的脉冲 MW 频率下操作时材料密度提高,也通过等离子体中注入的功率调节这种影响。事实上,由较低的氢含量以及因此较高的材料密度(其转化为较高的最大值  $\epsilon_i(\text{max})$  的值)将会产生较低的带隙。

MW 脉冲频率和传递到等离子体的 MW 功率都是控制沉积材料带隙的重要参数,而且上述控制必须在其它良好控制的沉积条件下进行,特别是在衬底温度和对衬底施加的偏压方面。在上述实验中,衬底温度没有改变但是在 200℃ 左右。至于衬底偏压,这应当也优选借助于施加的 RF 功率进行控制,因为如图 8 和 9 所示它对材料带隙和密度也有影响。可以看出偏压应当优选在 -40 至 -80V 范围内,以确保带隙的控制并且实现良好的材料密度。为了控制衬底的 DC 偏压,RF 功率必



须适合于注入等离子体中的 MW 功率。为了使上述控制容易,用于使衬底带偏压的 RF 发生器可以运行在恒定 DC 偏压的模式下而不是恒定功率的模式下。

当希望使带隙渐变时、特别是当要实现精确的带隙构形时,另一个关键的控制参数是沉积速率。我们已经发现在我们的操作条件下,在宽的频率范围内沉积速率只是略微受 MW 脉冲频率影响,以至于改变频率时不需要修正沉积时间。

这示于图 10 中,而且细节也列于表 2。可以看出沉积速率几乎不随沉积频率改变而且 10Hz-30kHz 范围内的标准偏差 ( $1\sigma$ ) 始终小于 10%。因此,沉积时间的修正不是必要的。

表 2

	<沉积速率> 10Hz-30kHz 范围 ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	标准偏差 10Hz-30kHz 范围 (%)	CW 沉积 速率 ( $\text{\AA}/\text{s}$ )	沉积 速率比
125W/天线, 体积注入	18.4	7.8	24.9	0.74
125W/天线, 点注入	17.2	8.4	23.8	0.72
250W/天线, 体积注入	23.4	8.6	27.5	0.85
250W/天线, 点注入	23.8	5.0	28.7	0.83
250W/天线, 点注入 脉冲偏压	24.2	3.9 (10Hz-1kHz)	na	

当渐变带隙结构的沉积中包括 CW 模式时,还是需要修正以调整 CW 和脉冲模式之间的沉积时间,正如由沉积速率比的值可以看出的,该沉积速率比是特定频率下达到的沉积速率除以按相同条件但是使用 CW 模式所达到的沉积速率。在低于 10Hz 时,OFF 时间变得长于等离子体的特征寿命,沉积速率明显降低。

## 结论

从上文可以看出,由 DECR-PECVD 沉积的膜的带隙可以通过使供给天线的 MW 功率脉冲化而进行调节。可以使用单一膜前体气体实现这种调节并且因此不需要使用带隙渐变气体。

通过 MW 脉冲的频率以及其功率两者来控制材料带隙。对于给定

占空比（在我们的实验中其是 50%），提高脉冲频率导致材料带隙的减小。所述减小也是 MV 功率的应变变量。在我们的操作条件下，当频率从 CW 扫掠到 30kHz 时，对于 250W/天线和 125W/天线的 MW 功率，带隙分别改变 0.14eV 和 0.04eV。注入功率的进一步减小导致带隙的进一步调整。

因此，通过将 MW 脉冲频率和 MW 脉冲功率两者的变化组合，可以在超过 0.18eV 的范围内实现材料带隙的细调。

上述改变可以用连续或阶跃方式进行，以便产生具有连续变化的带隙的单层或多个各自具有不同带隙的层的叠层。

带隙渐变可以在任何方向上（从宽到窄或从窄到宽）进行，甚至采取 V 形或 U 形。V 形带隙的一个实例，实际上是不对称 V 形，示于图 13 中。

通过 DECR 模式中已经发现膜沉积速率几乎不受 MW 脉冲频率影响而且不需要时间修正来产生恒定斜率的渐变带隙，有助于产生具有连续渐变带隙的层。

通过本发明方法产生的无定形材料、特别是无定形硅的渐变带隙层可以例如用作太阳能电池中的本征层。使本征层沉积在 n 掺杂材料的衬底上，在该无定形材料膜上形成 p 掺杂材料的层，或者使本征层沉积在 p 掺杂材料的衬底上，并且在该无定形材料膜上形成 n 掺杂材料的层。

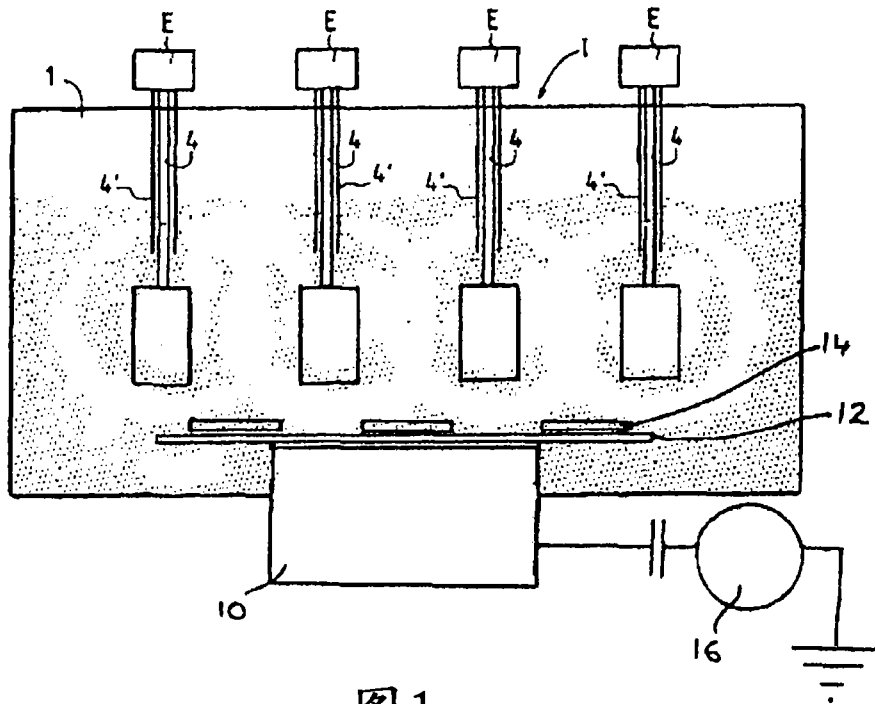


图 1

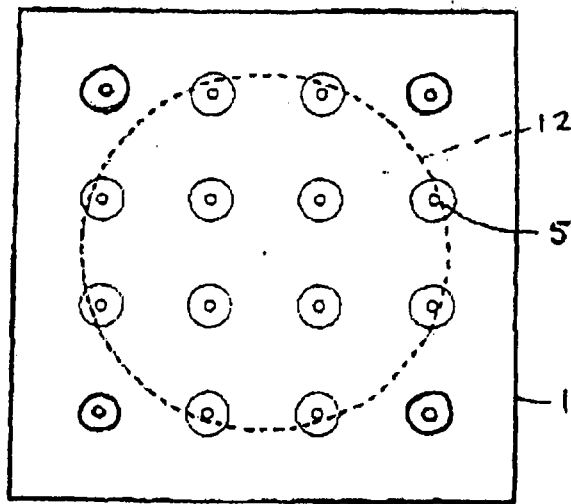


图 2

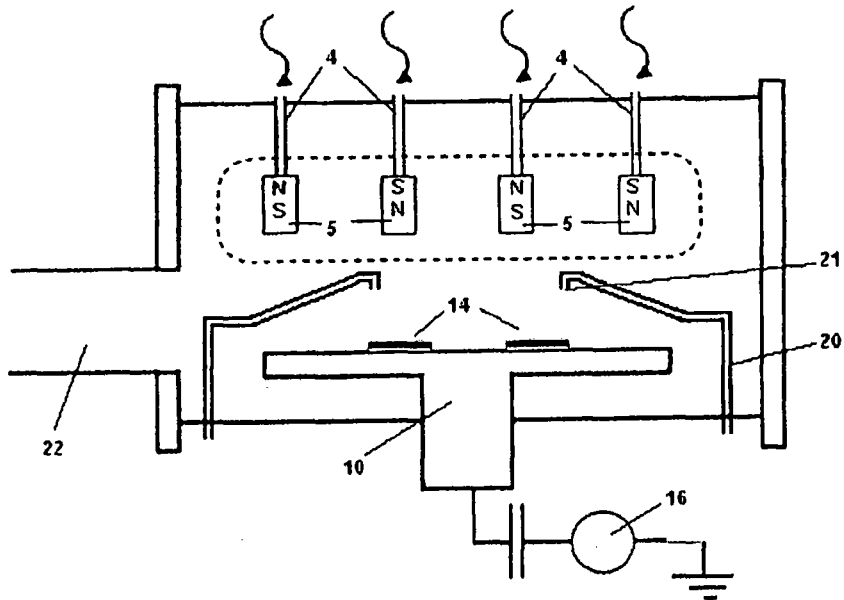


图 3

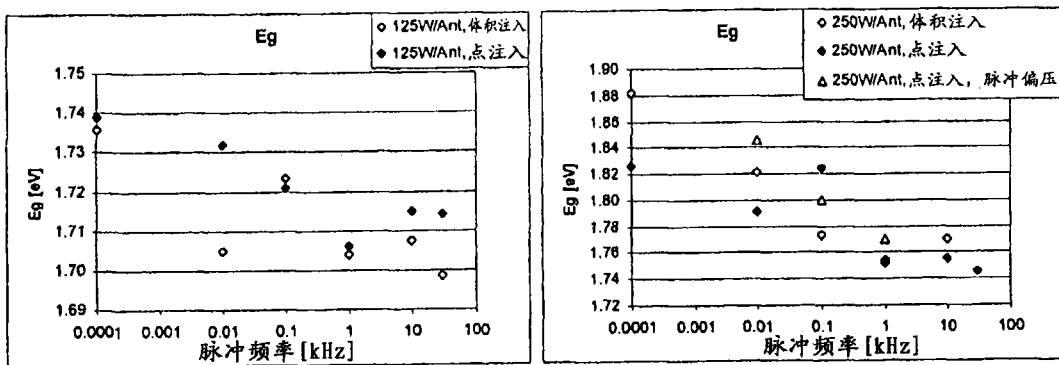


图 4

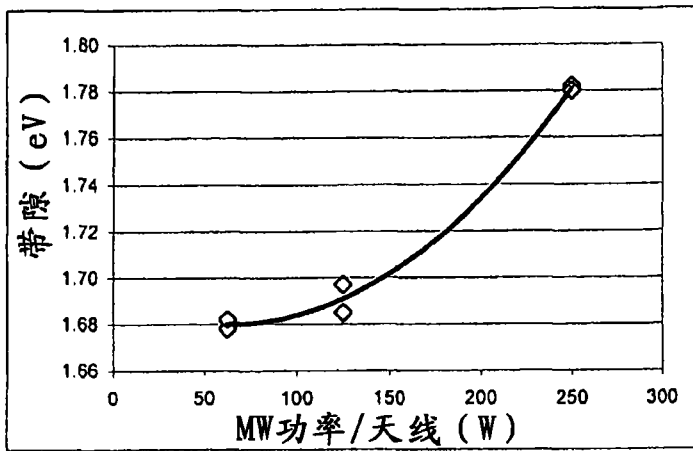


图5

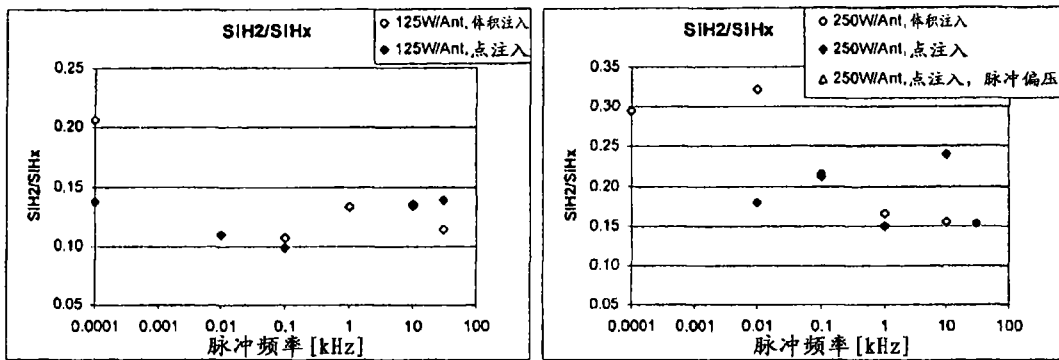


图6

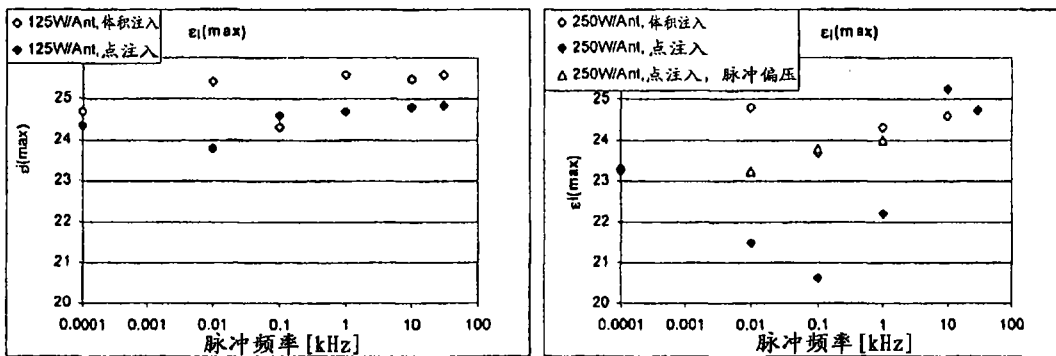


图7

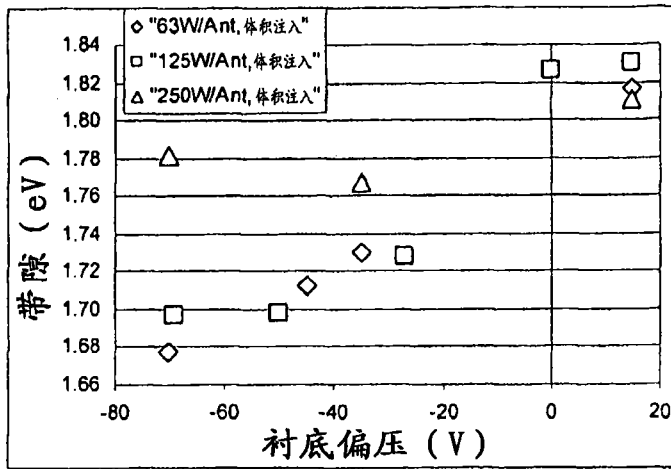


图 8

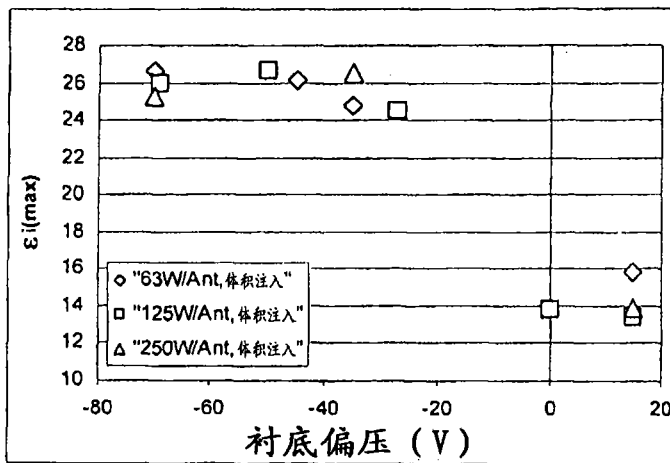


图 9

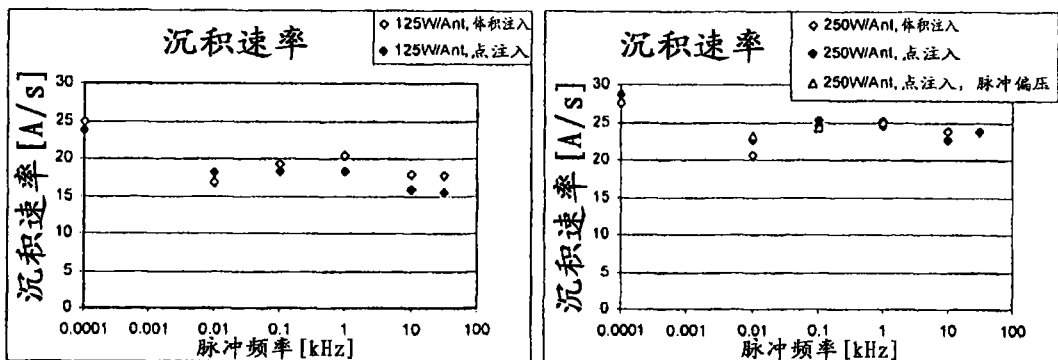


图 10

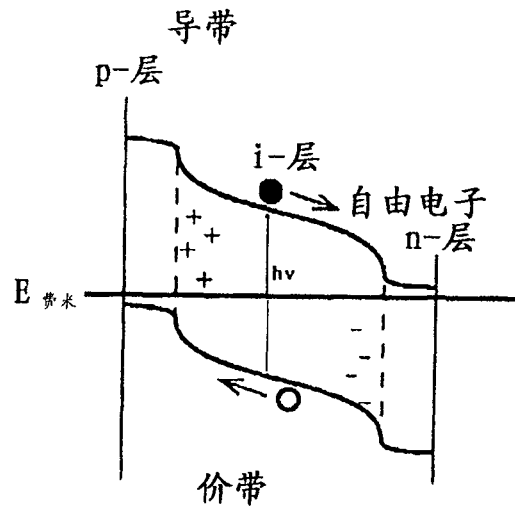


图 11

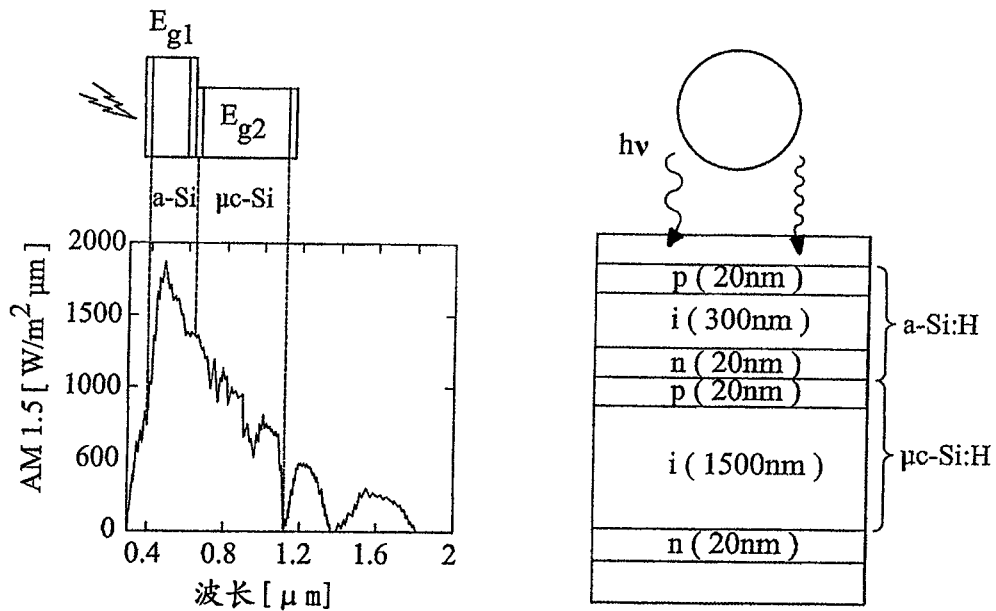


图 12

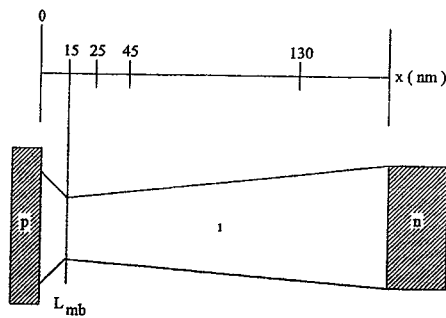


图 13