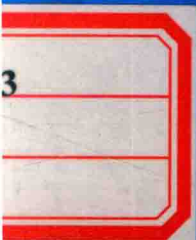


低温尘埃等离子体

刘相梅 著



HEUP 哈尔滨工程大学出版社

低温尘埃等离子体

刘相梅 著

 哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

近年来,伴随着材料表面处理等离子体工艺的发展,尘埃颗粒因其对等离子体性质及材料表面性质有着重要的影响,得到了广泛的关注,本书就是在此背景下著成的。本书分为三大部分:第一部分是尘埃等离子体的基础知识,包括第1章和第2章;第二部分是硅烷放电中尘埃颗粒形成机制的研究,包括第3章、第4章和第5章;第三部分是乙炔放电中尘埃颗粒形成机制的研究,包括第6章和第7章。

本书可为等离子体物理相关领域研究者提供借鉴和参考。

图书在版编目(CIP)数据

低温尘埃等离子体/刘相梅著. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2016.1

ISBN 978 - 7 - 5661 - 1192 - 0

I. ①低… II. ①刘… III. ①低温—粉尘—等离子体
—研究 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 000606 号

选题策划 马广超

责任编辑 张忠远 马广超

封面设计 语墨弘源

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787mm × 960mm 1/16
印 张 7.75
字 数 154 千字
版 次 2016 年 1 月第 1 版
印 次 2016 年 1 月第 1 次印刷
定 价 22.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

尘埃等离子体是由电子、离子、中性粒子以及尘埃微粒组成的复杂等离子体。近年来,伴随着材料表面处理等离子体工艺的发展,尘埃颗粒因其对等离子体性质及材料表面性质有着重要的影响而得到了广泛的关注。特别在等离子体沉积多晶硅薄膜工艺中,沉积到表面上的纳米颗粒可以增加薄膜中的太阳光光程,保证充分的光吸收,从而能够提高薄膜太阳能电池的光电转化效率。为此,针对尘埃颗粒形成机制和沉积过程,人们进行了大量深入系统的研究。本书在总结目前低温尘埃等离子体研究成果的基础上,结合作者多年的研究成果,阐述了不同气体环境中尘埃颗粒的形成机制。

最早发现等离子体中存在带电尘埃颗粒的是 Langmuir 等人。1924 年, Langmuir 在一次电弧放电实验中观察到,当钛蒸气的微小颗粒被溅出阴极表面时,出现了一些非常奇特的现象,他认为这些现象与放电过程中钛微粒吸附电子带负电有关,这些钛微粒实际上是在电场的作用下运动。

针对低温尘埃等离子体的研究和应用始于 1989 年。半导体芯片加工领域的科学家为寻找芯片加工过程中的污染源,意外地发现了等离子体尘埃。起初人们认为,芯片污染主要发生在芯片在空气中运输、操作的过程中,因此不断提高超净室的标准以求减小污染,而没有考虑用于芯片刻蚀的等离子体反应室内是否会产生污染。IBM 公司的 Gary Selwyn 等人在激光诱导荧光测量等离子体放电室中的反应气体浓度时发现,本来要测量的弱荧光几乎被入射激光的散射光淹没。进一步的分析研究发现,激光散射源是一团由于静电作用悬浮在芯片上方的尘埃云。

目前,低温尘埃等离子体研究和应用取得了许多重大进展,例如,材料表面处理的等离子体工艺中,尘埃颗粒的产生对等离子体性质及材料表面性质有着重要的影响。特别是对于等离子体沉积多晶硅薄膜工艺,沉积到表面上的纳米颗粒可以增加薄膜中的太阳光光程,保证充分的光吸收,从而能够提高薄膜太阳能电池的光电转化效率。

本书分为三部分。第一部分是尘埃等离子体的基础知识,包括第 1 章和第 2 章;第二部分是硅烷放电中尘埃颗粒形成机制的研究,包括第 3 章、第 4 章和第 5 章;第三部分是乙炔放电中尘埃颗粒形成机制的研究,包括第 6 章和第 7 章。

目 录

第 1 章 尘埃等离子体概述	1
1.1 尘埃等离子体简介	2
1.2 低温尘埃等离子体应用	8
1.3 低温尘埃等离子体的研究方法及现状	11
1.4 本章小结	16
第 2 章 低温尘埃等离子体物理基础	17
2.1 尘埃颗粒的形成和生长	17
2.2 尘埃颗粒的充电	19
2.3 尘埃颗粒的受力	23
2.4 本章小结	26
第 3 章 硅薄膜中尘埃颗粒成核阶段	27
3.1 概述	27
3.2 模型描述	28
3.3 模拟结果与讨论	39
3.4 本章小结	47
第 4 章 硅薄膜中尘埃颗粒凝聚阶段	48
4.1 概述	48
4.2 凝聚过程模拟	49
4.3 结果与讨论	52
4.4 本章小结	59
第 5 章 甚高频放电中尘埃颗粒生长阶段的二维模拟	60
5.1 概述	60
5.2 二维模型描述	61
5.3 模拟结果与讨论	63
5.4 本章小结	70
第 6 章 碳薄膜中尘埃颗粒形成机制研究	73
6.1 概述	73

6.2	模型描述	75
6.3	模拟结果与讨论	88
6.4	本章小结	93
第7章	脉冲调制射频放电中尘埃颗粒生长机制研究	94
7.1	概述	94
7.2	模型描述	96
7.3	结果与讨论	98
7.4	本章小结	103
第8章	结论	104
参考文献		106

第1章 尘埃等离子体概述

低温等离子体技术已在材料表面处理、微电子器件加工、化学合成、环境保护及空间预报等领域得到了广泛的应用。特别是低温等离子体微细加工已成为一项影响全球经济发展的尖端制造技术。因为它是微电子器件、微光学器件及微机械系统等制备的基础,特别是在超大规模集成电路制造过程中,有近三分之一的工序使用的是等离子体技术,如等离子体沉积、等离子体刻蚀及等离子体去胶等,其中等离子体沉积是最为关键的工艺流程之一。为了推动我国半导体制造业的发展并缩小其与发达国家之间的差距,国家在“十一五”期间设立的重大科技专项“极大规模集成电路制作技术及成套工艺”,其中就涉及 PECVD 设备及工艺、等离子体刻蚀设备及工艺,以及等离子体工艺腔室的仿真平台等内容。当前等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)工艺发展趋势:面积大,均匀性好,沉积速率高以及低温沉积环境等。这就要求我们能够提出控制和优化工艺过程的新方法,特别是要研究清楚外界放电参数对等离子体状态参数的调制,以及等离子体状态参数与工艺过程的关系等。

在低温等离子体实验研究和工业应用中,尘埃颗粒不可避免地存在于等离子体反应器中,尤其是在半导体集成电路的等离子体加工中,尘埃颗粒的污染极大地破坏了产品的质量和效率。因此,对尘埃颗粒的性质以及尘埃颗粒的形成过程进行深入细致地研究,将有助于降低尘埃颗粒对半导体工业造成的污染。另一方面,尘埃颗粒的形成和生长又为粉末合成及表面改性提供了一种独特的新方法。可以说,尘埃颗粒不仅对半导体加工科学、材料加工科学、空间探测领域等有着重要的参考价值,同时也能够揭示等离子体物理学及其相关领域中新的物理现象。近十年来,尘埃等离子体物理的研究已成为等离子体物理中的一个重要前沿分支领域。

本章旨在对尘埃等离子体的定义、性质、研究现状以及尘埃颗粒在薄膜中的应用作概括性叙述。

1.1 尘埃等离子体简介

1.1.1 尘埃等离子体的存在

对于尘埃等离子体的定义至今还没有一个统一而明确的说法,但一般而言,尘埃等离子体是指包含了大量的弥散固态颗粒的部分或全部电离的气体,即由电子、离子和中性原子组成的等离子体以及“浸”在其中的尘埃颗粒组成的体系^[1]。与通常的等离子体相比,尘埃等离子体是在等离子体中多了一种带电成分。虽然尘埃颗粒相对于通常等离子体中的电子和离子具有较大的体积、质量和带电量,但却具有较小的荷质比。因此,它们与等离子体中电子、离子的相互作用过程(例如电子和离子对尘埃颗粒的充电及屏蔽效应)非常复杂,另外整个系统与外界的相互作用(例如电磁相互作用)也将非常复杂^[2,3,4],为此尘埃等离子体又常被称为复杂等离子体。

浸没在等离子体中的尘埃颗粒因为收集周围的电子和离子,而使得颗粒带负电。这是由于电子的质量比离子小得多,而热运动速度通常高于离子,在通常情况下到达颗粒表面的电子通量大于离子,但尘埃颗粒的带电量不是常数,而是随等离子体参数的涨落而不停变化的。事实上,尘埃颗粒通常是电介质材料,尺寸范围在几十纳米到几十微米之间,质量 m_d 大约为 $10^{-15} \sim 10^{-2} \text{ g}$,携带的电荷 Q_d 为 $10^2 \sim 10^4 \text{ e}$ ^[5,6]。尘埃颗粒在等离子体中不但要受到等离子体粒子力以及电磁场力的作用,还会显著地改变等离子体的许多性质,产生许多新的物理过程和现象。

尘埃等离子体广泛存在于星际空间中的星际介质、行星环、彗星尾、地球电离层及地球上各类气体放电实验中^[7,8]。由于所处环境以及等离子体参数的不同,尘埃等离子体中尘埃颗粒的材料、尺寸、带电量和性质都有很大的差异。而其中分布最为广泛的是星际空间中的尘埃等离子体,即星际介质。

1. 星际空间中的尘埃等离子体——星际介质

星际介质是指星际空间存在的各种物质^[7,8]。最初科学家认为星际空间是真空,但后来星际吸收线的发现表明星际空间存在等离子体,并通过星际消光证实了星际尘埃的存在,所以星际介质实际上是尘埃等离子体。在星际尘埃中,硅酸盐很丰富;可能存在金属颗粒,尤其是铁;还有石墨、水冰,以及由碳、氮、氧、氢等组成的其他类型的冰,而这些颗粒的半径在几十到几百纳米($10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ m}$)之间。由于星际空间中存在着很强的宇宙射线,其辐射作用往往使尘埃表面发生电子发射,所

以尘埃颗粒可能带有一定量的正电荷。星际尘埃被认为可能与行星演化以及彗星的形成有关^[7,8]。

2. 行星的尘埃环

在一些行星的周围,存在围绕行星运转的物质环,由大量小块物体(如岩石、冰块等)构成,因反射某些恒星光而发亮,这样的物质环被称为行星环^[9]。土星的尘埃环是最早发现的行星环,伽利略在1609年首次用望远镜观测星空,他就对土星进行了观测,并观察到了土星环的存在。但当时他误以为是土星两侧的两个卫星之类的小天体。直到1659年,荷兰科学家惠更斯证实伽利略观测到的是一个离开土星本体的光环。现已知道组成环的尘埃大都是一些直径为微米到厘米量级变化的冰块,因为这些尘埃颗粒都是浸在空间等离子体当中,而且周围存在着非常强的辐射,所以它们总是带有一定量的电荷。需要指出,在20世纪70年代之前,人们一直认为唯独土星有光环,但后来相继发现天王星和木星也有类似的光环。对于土星环,后文中我们还要进行更为详细的介绍,因为这是近几十年来尘埃等离子体研究领域得以飞速发展的一个非常重要的推动力。

3. 彗星尾

彗星在靠近太阳时会在太阳的辐射以及太阳风的作用下向外喷射物质,也就是我们经常看到的彗星尾。其实,彗星尾是由一些不同大小的微粒以及稀薄电离气体,也即等离子体组成的,所以彗星尾也存在着尘埃等离子体,或者说实际上就是尘埃等离子体^[7]。

4. 地球大气层中的尘埃等离子体

离我们最近而又自然存在的尘埃等离子体可能要属地球大气层中的尘埃等离子体。人们早就猜想,在地球上方的中间层中也存在着大量的金属尘埃颗粒,并认为其周围的水分子会以这些尘埃颗粒为核,结成冰晶,从而造成夏季高纬度地区常见的夜光云现象^[7]。而最近在地球大气层80~90 km的区域内发现了带正电或负电的直径在几十纳米到几百纳米之间的金属颗粒^[10],进一步为这一推断提供了证据。而有意思的是近年来夜光云出现的频率不断增加,有人猜想这可能是由于人们不断的发射火箭将大量的水蒸气带入电离层中的缘故^[8]。此外,大气层中带电尘埃颗粒与其中的电子和离子发生很强的相互作用,也被认为是导致了极地中间层夏季回波(Polar Mesosphere Summer Echoes, PMSE)的形成,最近这一理论也得到了进一步的实验证实^[11]。

5. 实验室中的尘埃等离子体

实验室中的等离子体在许多领域都有着非常重要的应用,例如在磁控核聚变以及各种等离子体辅助加工工艺等。而在几乎所有的等离子体实验过程中都不可避免地产生一些带电的尘埃颗粒。这些尘埃颗粒或者是由放电室中的反应性气体

聚合而成,或者是由等离子体中的高能电子或离子溅射器壁而生成的^[8]。生成的尘埃颗粒会吸附等离子体中的电子和离子而带电,从而一方面在等离子体鞘层电场的作用下悬浮在等离子体当中,另一方面可能会对等离子体的区域特性产生很大的影响。尤其是在等离子体辅助半导体芯片加工工艺过程中,大量的带电尘埃颗粒会在重力和下极板电场力的作用下悬浮在被加工芯片上方,而在放电(过程中)结束时落在芯片表面从而对芯片造成污染。值得一提的是,近年来尘埃等离子体研究领域的兴起正是从微电子芯片加工业的除尘问题开始的,对此将在后文进行专门论述。

此外,在磁约束核聚变装置中也观察到了尘埃等离子体的存在^[12-14]。当然在聚变等离子体的中心区域因为温度高达 10^{11}°C , 所以不会有固态物质存在。但是在靠近器壁的地方却不一样,那里的等离子体温度却低得多。而且由于高能离子轰击器壁,会溅射出器壁(通常是石墨)上的原子团。这些被溅射出来的原子团则会最终形成尘埃颗粒并悬浮在等离子体当中,从而形成尘埃等离子体。聚变等离子体中尘埃颗粒的存在可能对聚变反应的安全性问题有影响,因为它们会保留氙的放射性。

最后需要指出的是,以上尘埃等离子体中的尘埃颗粒都是在等离子体放电过程中自发产生的。近年来该研究领域飞速发展,为了对尘埃等离子体进行系统的研究,许多实验室^[15,16]采取主动向等离子体中撒入尘埃颗粒的办法以制备尘埃等离子体。目前这些专门的尘埃等离子体实验已成为这一领域一个很重要的组成部分。

1.1.2 尘埃等离子体研究概况

最早发现等离子体中存在带电尘埃颗粒的是 Langmuir 等人^[17]。1924 年, Langmuir 在一次电弧放电实验中观察到,当钛蒸气的微小颗粒被溅出阴极表面时,出现了一些非常奇特的现象,他认为这些现象与放电过程中钛微粒吸附电子带负电有关,这些钛微粒实际上是在电场地作用下运动。1941 年, Spitzer^[18]对星际空间中的尘埃颗粒充电过程进行了研究。然而,在随后的几十年里对尘埃等离子体的研究一直处于停顿状态。直到 20 世纪 80 年代,有关尘埃等离子体的两个重大发现才重新引起了人们对尘埃等离子体的研究兴趣。

首先是土星环上奇异轮辐结构的发现^[9]。20 世纪 80 年代初,美国旅行者探测器在飞过土星环时观察到土星的 B 环上存在一些奇异的轮辐结构(图 1.1)^[4,19]。经过进一步的观察发现,轮辐结构实际上是由一些微小的尘埃颗粒构成的,且这些呈近似辐射状的轮辐结构并不是静止的,而是在土星环 B 环的外

环飞速地旋转着、变化着。经过研究发现,土星环上轮辐结构的动态变化是由于土星环尘埃等离子体中的电磁过程引起的。这一发现在一定程度上引起了人们对尘埃等离子体的研究兴趣。但是,人类探索外部空间面临着许多困难与不便,所以对尘埃等离子体的研究在此后的很长一段时期内都局限于理论方面^[20-22],许多细节问题都无法得到实验验证,因为仍无法在地球上通过气体放电获得尘埃等离子体。直到1989年,Gary Selwyn^[23]等人的一个偶然发现,揭开了实验室尘埃等离子体的研究序幕。

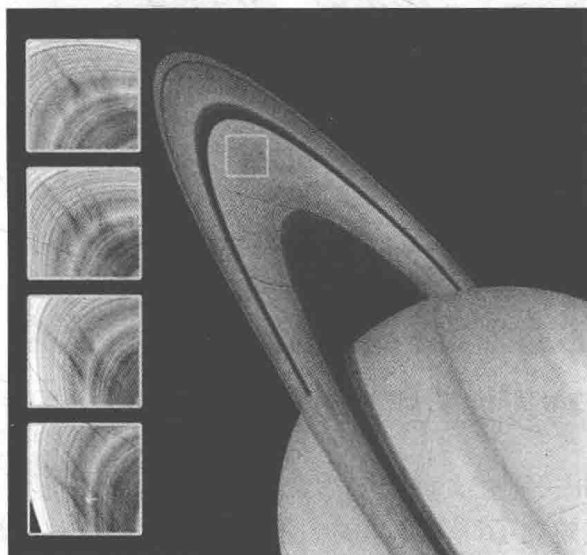


图 1.1 土星环及其 B 环上奇异的轮辐结构^[1]

其次是在应用等离子体中观察到尘埃的存在^[23]。半导体芯片加工领域的科学家为寻找芯片加工过程中的污染源,意外地发现了等离子体尘埃。起初人们认为,芯片污染主要发生在芯片在空气中运输、操作的过程中,因此不断提高超净室的标准以求减小污染,而没有考虑用于芯片刻蚀的等离子体反应室内是否会产生污染。IBM 公司的 Gary Selwyn 等人在激光诱导荧光测量等离子体放电室中的反应气体浓度时发现,本来要测量的弱荧光几乎被入射激光的散射光淹没。进一步的分析研究发现,激光散射源是一团由于静电作用悬浮在芯片上方的尘埃云(图 1.2),尘埃粒子是由放电室中的反应性气体聚合而成,图 1.2 中右下角为生成的一个直径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的尘埃粒子。

Selwyn 等人发现这些尘埃颗粒实际上是由放电室中的反应性气体在放电过程中聚合而成的,被周围的电子和离子轰击而带有一定量的负电荷,从而在下极板附

近的鞘层电场作用下处于悬浮状态。当气体放电结束时,这些尘埃颗粒落在芯片表面,在芯片表面造成不正确的连接、覆盖,导致芯片功能失效。Selwyn 等人的发现表明:半导体芯片产生污染不是在超净室中,而是来源于刻蚀等离子体;更重要的是这个发现也告诉了等离子体物理学家——尘埃等离子体是可以在实验室中产生的。

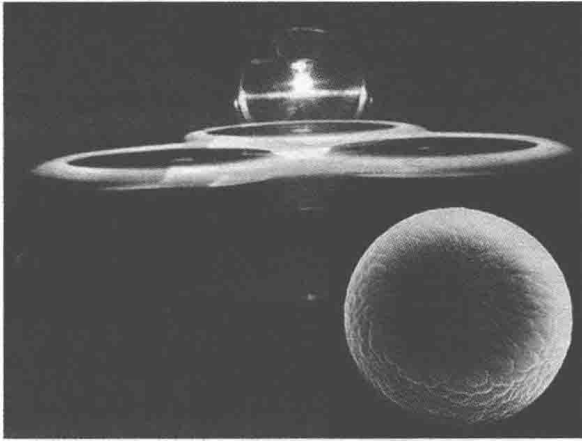


图 1.2 Selwyn 在射频刻蚀等离子体中观察到的悬浮于基片表面的环状尘埃云^[1,23]

Selwyn 等人的相关文章^[23]一经发表,就引起了世界各国等离子体物理学家的兴趣,各国相继建立了许多专门的尘埃等离子体实验室。而在实验室尘埃等离子体中,尘埃粒子是当今半导体生产中基片污染的重要因素。因此,只有了解尘埃微粒的形成机理、条件及特性,才可能对污染进行有效控制。

1.1.3 材料表面处理工艺中的尘埃等离子体

随着集成电路工业的快速发展,芯片尺寸越来越小,现已达到纳米量级。在这种情况下,即使粒径很小的等离子体尘埃落到芯片表面,对芯片来说也是很大的问题。因此,在等离子体处理过程中,尘埃颗粒污染常常被认为是致命的。

基于以上原因,早期人们^[8]对颗粒的研究大多是关于如何最大限度地限制它们的生成,或在它们沉淀于(并破坏)被处理的衬底之前将它们清除。Bouchoule^[24]等人尝试应用脉冲功率调制放电的方法降低颗粒的污染。他们在实验中发现,当脉冲重复时间为 1 s 而关闭时间为 8 ~ 10 ms 时,能够显著地减少甚至完全抑制颗粒的形成。Stoffels^[25]等人尝试使用激光束将颗粒打碎或者施加一个力将颗粒推出。Annaratone^[26]等人则尝试用低功率激光清除颗粒。

另一方面,研究人员发现除了上述的不利因素外,尘埃颗粒还可以作为工业应

用中的原材料。例如,纳米粒子可以形成新型纳米材料和电子器件。在光伏电池应用方面,非晶硅表面产生的纳米粒子发挥了很大的作用,它们加强了光线在进入太阳能电池后的散射,增加了光线在薄膜中的光程,提高了薄膜太阳能电池的光电转化效率,从而有效地改善了薄膜太阳能电池的使用寿命和生产效率。

非晶硅薄膜由于具有成本低,制备方便,有较高的光吸收系数等特点,在太阳能电池、传感器及大规模集成电路等领域得到了广泛的应用。但也存在严重的缺点,即非晶硅电池的不稳定性,其光电转换效率会随着光照时间的延续而衰减,另外非晶硅薄膜太阳能电池的效率也较低。因此科学家们开始寻找新的沉积环境,希望改善太阳能电池效率和沉积速率。一个偶然的机会,人们发现了多晶硅薄膜,多晶硅薄膜是包含了少量纳米硅颗粒的纳米结构薄膜^[27],其中纳米颗粒镶嵌在非晶硅中(见图1.3)。图1.3中纳米尺寸尘埃颗粒是晶体,在非晶硅内呈现为小晶片。多晶硅薄膜的光电转化效率和光电子输运速率要比非晶硅薄膜高得多,且多晶硅薄膜性能稳定,因此引起了越来越多科研工作者的关注和重视。

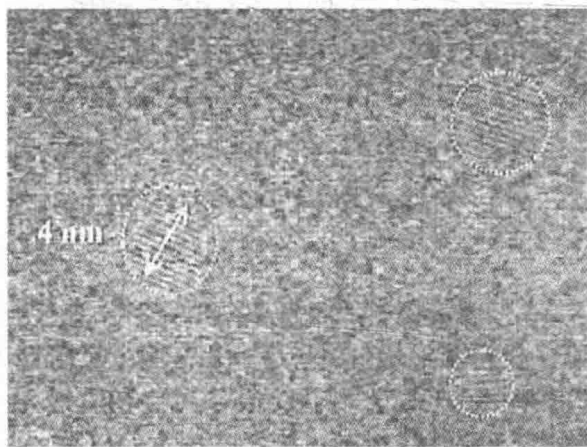


图1.3 纳米硅夹杂物中的4 nm厚度多晶硅薄膜 HRTEM 图^[27]

硅纳米晶在单电子晶体管、垂直晶体管、浮栅存储等新电子器件被公认为是一种具有巨大潜力的材料,量子点作为一种最新型的荧光材料,与体硅相比具有多种优势,其中最大的优点是颜色可调。单一种类的量子点材料就能够根据其尺寸变化产生不同颜色的单色光,甚至白光,而体硅为间接禁带半导体,且禁带宽度比较窄(1.12 eV),在室温下很难发出可见光。此外,硅量子点还具有激发光谱宽并且连续分布、发射光谱单色性好、稳定性高等特点。因此,硅量子点在照明光源器件中拥有极广阔的开发应用前景。如图1.4所示,直径小于6 nm的硅纳米晶或硅量子点可以用于固态照明^[18]。在图1.4所示的硅量子点产生的单色光中,当硅量子

点尺寸最大时产生的是红色光,尺寸较小时产生的则是绿光或者蓝光(美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室^[28])。

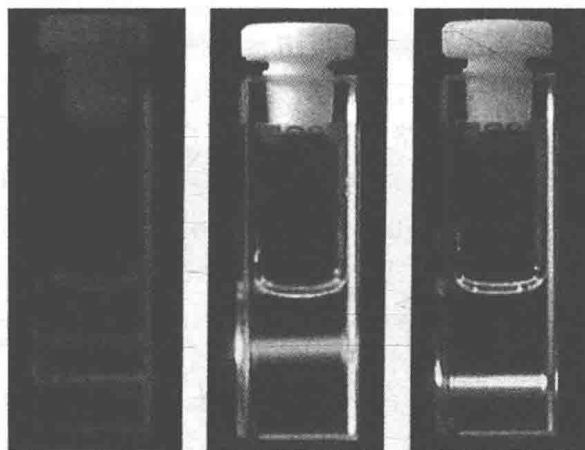


图 1.4 尺寸为 1~6 nm 的硅量子点产生的单色光

1.2 低温尘埃等离子体应用

近几年,薄膜太阳能电池由于具有低成本、易于大规模生产等优点引起了人们浓厚的兴趣。根据薄膜材料的不同,薄膜太阳能电池主要包括非晶硅薄膜太阳能电池和多晶硅薄膜太阳能电池等,它们在不同领域中都有应用。由于尘埃颗粒的形成、生长过程对太阳能电池薄膜沉积工艺具有重要的作用,在本节我们将重点讨论薄膜太阳能电池制备工艺。

1.2.1 非晶硅薄膜沉积——射频 PECVD

由于非晶硅薄膜(Amorphous Silicon)具有独特的性能,故被用作太阳能电池材料在工业中得到了广泛应用。而非晶硅薄膜太阳能电池作为廉价的太阳能电池产品之一也已具有相当的工业规模^[29]。

非晶硅太阳能电池具有以下四个优点:

- (1)材料和制造工艺成本低;
- (2)易于形成大规模的生产力;
- (3)多品种和多用途;

(4)易于柔性化。

但是,非晶硅薄膜也有一些缺点,如电池效率较低,且非晶硅薄膜太阳能电池的光电转化效率在太阳光的长期照射下将有一定的衰减,到目前为止这些问题都还没有得到根本解决。

化学气相沉积技术是主要的非晶硅薄膜制备技术,包括等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)、热丝化学气相沉积法(HW-CVD)和光化学气相沉积法(Photo-CVD)等,而最常用的是PECVD技术。实际上,Chittick^[30]等人利用放电分解硅烷制备了含氢非晶硅薄膜(α -Si:H),通过氢修复悬挂键等缺陷,提高非晶硅太阳能电池的稳定性,推动了非晶硅太阳能电池的大规模生产、应用。

射频PECVD是当今普遍采用的制备 α -Si薄膜的方法。它的特点是:

- (1)等离子体密度较低导致沉积速率较低;
- (2)离子轰击基片的能量高,有利于表面的活化(适用于沉积一些非晶薄膜)。

利用射频PECVD技术可以在200℃左右的衬底温度下成功地生长出非晶硅薄膜,且可以重复制备大面积均匀薄膜,得到的 α -Si薄膜无结构缺陷,隙态密度低,并且光电子特性满足大面积太阳能电池的要求。但是此法的致命的缺点为,制备的 α -Si膜含氢量高,通常会达到10%,且光致衰退较严重。因此,人们一方面应用这一方法实现了非晶硅薄膜太阳能电池的规模化生产,另一方面又在不断地努力探索新的制备技术。

1.2.2 多晶硅或微晶硅薄膜沉积——甚高频PECVD

非晶硅薄膜由于掺杂效率低,太阳能电池的光电转换效率也较低,因此只能应用于计算器、玩具、手表等室内电器上。多晶硅薄膜电池的效率比非晶硅薄膜电池高,成本比单晶硅电池低,并且易于大规模生产。因此,多晶硅薄膜在集成电路和液晶显示领域中已经得到广泛应用,是非晶硅薄膜电池的一种很好的替代品。

根据多晶硅晶粒的大小,多晶硅薄膜被称为微晶硅薄膜(晶粒直径为10~30 nm)或纳米硅薄膜(晶粒直径为10 nm左右)。目前,在多晶硅薄膜的研究中主要关注如何在廉价衬底上高速、高质量地生长出多晶硅薄膜。在多晶硅薄膜的制备技术中,大多采用PECVD技术,其原因是PECVD技术具有设备简单、工艺成本低、生长容易控制、重复性好及便于大规模工业生产等优点。

在PECVD工艺中,决定硅结构是非晶还是多晶的一个重要因素就是等离子体的离子能量。一般认为,当轰击基片离子能量较高(如大于5 eV)时,轰击促进非晶硅的生长;反之,则利于多晶硅薄膜的生长。所以,人们利用各种技术试图降低等离子体中的高能离子数目,以增加薄膜的晶化率。甚高频(VHF)PECVD技术是制备多晶硅薄膜的主要方法,甚高频($f \geq 30$ MHz)放电和普通等离子体制备中使用

的频率(13.56 MHz)相比,可以降低高能离子数目,从而利于多晶硅薄膜的生长。

VHF-PECVD 的主要特点:

(1) 高等离子体密度、高沉积速率;

(2) 基片上的鞘层电位降低,轰击基片的离子能量较低,有利于微晶硅(mc-Si)及纳米晶粒的生长。

因为多晶硅太阳能电池需要厚膜,且对薄膜性能等要求较低,所以多晶硅的高速沉积特点很有意义。但在微电子工业中,VHF-PECVD 应用较少,这是由于微电子工业需要的是大面积均匀且形貌可控的薄膜,而且膜的厚度也相对较薄。而 VHF-PECVD 沉积速率过高会导致薄膜质量严重下降(例如容易形成空洞),以及驻波效应等都会影响其在微电子工业中的应用。

1.2.3 VHF-PECVD 中等离子体均匀性的控制

当甚高频应用于电极直径大于 30 cm 的大型反应器时,驻波和趋肤效应比较明显,影响等离子体的空间均匀性。所以在甚高频等离子体中,需要采取措施来抑制其非均匀性。

例如,使用一个特殊形状的电极,如透镜形电极或有空腔的 x 电极^[31-33](见图 1.5)。研究表明,这些电极可以大大提高等离子体的均匀性,但是,与此同时,特殊形状的电极会使反应器设计复杂化。因此,需要寻找其他方法来改善甚高频容性耦合等离子体的非均匀性。

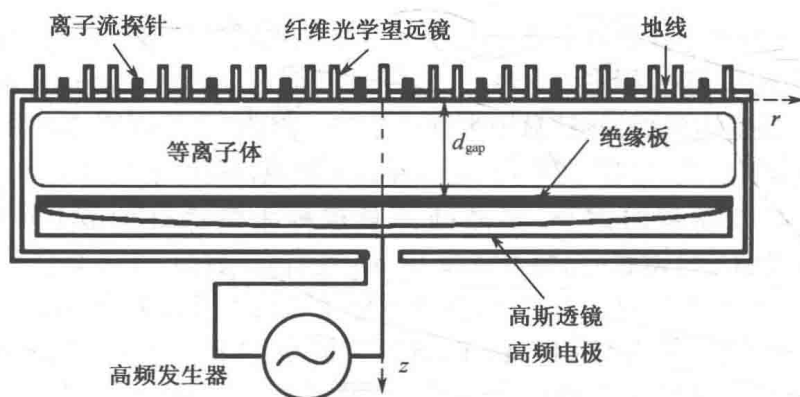


图 1.5 透镜形电极装置示意图^[33]

最近几年,根据研究发现采用相位控制的方法可以有效地改善甚高频容性耦合等离子体空间的均匀性^[34](见图1.6)。相位控制方法的思路是同时在这两个电极施加甚高频,并控制它们之间的相位。由于电极与电极及电极与反应室导电壁之间电压流动的再分配,甚高频容性耦合等离子体参数将与相位相关。事实上,在理论模拟和实验测量方面都已证实相位控制法可以大大改善甚高频容性耦合等离子体中等离子体的均匀性。

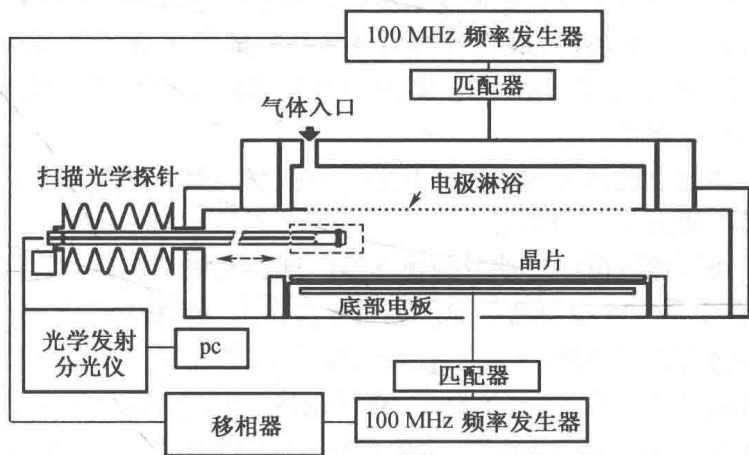


图 1.6 实验装置示意图^[34]

1.3 低温尘埃等离子体的研究方法及现状

1.3.1 低温尘埃等离子体的研究方法

硅烷作为一种以硅成分为主的气体源,可用于制造高纯度单晶硅、非晶硅、微晶硅、多晶硅、氧化硅、氮化硅及各种金属硅化物。其高纯度和精细控制,已成为其他硅源无法替代的重要气体。硅烷气体主要用于制造太阳能电池、平板显示器、玻璃和钢铁镀层等,广泛应用于微电子和光电子工业。因此,乙炔成为工业上制备非晶硅及多晶硅薄膜常用气体,而制备时多采用等离子体增强化学气相沉积的方法,此方法的最大优点是可以重复制备大面积均匀薄膜。在硅烷放电过程中,经过一系列的化学反应过程,负离子与背景气体之间将发生聚合反应,进而生成大的负离子团簇,而这些团簇粒子进一步聚合将产生纳米颗粒,这些纳米颗粒将有效改善薄