科学通报 2010 年 第 55 卷 第 7 期：615 ~ 619
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

# RTCVD 沉积在石英衬底上的多晶硅薄膜的生长习性

艾斌, 刘超, 梁学勤, 沈辉

中山大学光电材料与技术国家重点实验室太阳能系统研究所, 广州 510006
E-mail: stsab@mail.sysu.edu.cn

2009-05-19 收稿, 2009-11-30 接受
国家自然科学基金(批准号: 50802118)资助项目

**摘要** 使用快速热化学气相沉积(RTCVD)系统在石英衬底上制备了多晶硅薄膜, 并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等对其微结构进行了研究. XRD 谱显示单个很强的(220)衍射峰, 说明多晶硅薄膜表面具有<110>择优取向. 表面 SEM 照片表明多晶硅薄膜的表面由大量尺寸不等的多边棱锥形晶粒组成, 断面 SEM 照片则说明多晶硅薄膜内的晶粒沿垂直于衬底的方向柱状生长. TEM 结果进一步揭示了多晶硅薄膜内存在包括一次孪晶、二次孪晶以及三次以上的高次孪晶在内的大量孪晶. 以上实验结果无法用对常压化学气相沉积(APCVD)法制备多晶硅薄膜的生长习性的传统观点解释, 但是却可以由 Ino 等人提出的关于面心立方金属薄膜中高次孪晶形成和发展的模型很好的解释. 根据以上实验结果和 Ino 的模型, 认为 RTCVD 在石英衬底上沉积多晶硅薄膜的成核、生长是以形成高次孪晶粒子为基础的, 然后这些高次孪晶粒子以岛状生长的模式连成薄膜.

**关键词**
快速热化学气相沉积
多晶硅薄膜
异质衬底
晶体生长

由于晶体硅薄膜太阳电池兼有晶体硅太阳电池和薄膜太阳电池的优点, 日益受到人们的关注, 并成为当前国际光伏学界异常活跃的研究热点[1,2]. 通过平衡光吸收和材料成本, 人们优化出的晶体硅薄膜太阳电池活性层的厚度在 30 μm 左右[3]. 利用现有的商用化学气相外延生长技术制备 30 μm 厚的晶体硅活性层因成本过于昂贵难于应用在太阳电池行业. 为了满足晶体硅薄膜太阳电池研究的需要, 人们在 20 世纪 90 年代专门研制了快速热化学气相沉积(RTCVD)系统. 它采用早期的反应器结构, 石英反应管水平放置, 由卤钨灯光学加热, 系统工作在常压条件下. 尽管这种反应器结构所获得的温度和气流分布的均匀性无法满足制造绝大多数现代半导体器件的要求, 但是却可以满足制备多晶硅薄膜太阳电池的要求[3]. 就应用于太阳电池领域而言, 它简单的反应器结构, 易扩展为连续运行或批处理型反应器, 低的设备成本、高的沉积速率和化学产率等独特优点远远抵消了它的不足.

在人们研究的各种晶体硅薄膜太阳电池方案中, RTCVD 在陶瓷等廉价耐高温衬底上制备的多晶硅薄膜电池由于具有低成本和高效率的巨大潜力, 被认为是最有可能取代现有晶体硅太阳电池的薄膜电池技术之一[4~6]. 在该技术路线中, 为了阻止衬底中杂质向多晶硅活性层的扩散, 需要在两者之间制备一层 $SiO_2$ 或 $SiN_x$ 隔离层或由它们组成的复合隔离层. 因此, 如何利用 RTCVD 在异质衬底上高速沉积具有优异光电性能的大晶粒多晶硅活性层既是光伏技术领域的前沿基础性课题, 又是多晶硅薄膜太阳电池产业化亟需解决的重大问题, 具有十分重要的科学研究价值.

本工作以石英衬底模拟 $SiO_2$ 隔离层, 开展了 RTCVD 在典型条件下在石英衬底上沉积多晶硅薄膜的研究. 我们发现, 所观察到的实验现象无法用常压化学气相沉积(APCVD)法制备多晶硅薄膜的生长习性的传统观点[7]解释, 但是却可以由 Ino 等人提出的关于面心立方金属薄膜中高次孪晶形成和发展的模

**英文版见**: Ai B, Liu C, Liang X Q, et al. Growth behavior of polycrystalline silicon thin films deposited by RTCVD on quartz substrates. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-0036-3

型[8~10]很好的解释. 在 Ino 的高次孪晶模型的基础上, 我们对 RTCVD 在石英衬底上沉积多晶硅薄膜的生长习性进行了理论预测, 即我们认为 RTCVD 在石英衬底上沉积多晶硅薄膜的成核、生长是以形成高次孪晶粒子为基础的, 然后这些高次孪晶粒子以岛状生长的模式连成薄膜. 该理论预测不但可以完美地解释所观察到的实验现象, 同时也符合体系总表面自由能最小的原理.

## 1 实验

本文使用的 RTCVD 是德国 Fraunhofer 太阳能系统研究所研制和生产的 RTCVD-160 型设备. 它采用水平常压 CVD 反应器结构, 两排衬底竖直放置, 并由两排卤钨灯阵列从左右两边正对衬底加热. 由于使用光学加热, 系统升温速度很快, 通常设定为 100℃/min. 为了避免石英管反应器内壁沉积上硅, 使用了特别设计的石英衬底支架. 该支架加装衬底后可形成密闭的反应室, 而反应气体只从反应室内部通过. 石英管反应器与反应室之间的空间由 $H_2$ 吹扫. 反应室内的温度由一个连接在闭环反馈控制单元上的 Rh-Pt 合金热电偶测量. 反应气体使用电子级纯度的 $SiHCl_3$ 和 $H_2$, 被 $H_2$ 稀释到 2500 ppmm 的 $B_2H_6$ 为掺杂气体. 在化学气相沉积之前, 按微电子工业标准对由 GE214 材料制成的尺寸为 2 cm×2 cm, 厚度为 1 mm 的熔凝石英片衬底进行了清洗, 之后在流动氮气中烘干. 有关 RTCVD 设备以及实验过程更详细的描述参见文献[11]. 我们在石英衬底上沉积多晶硅薄膜所使用的典型条件如下: $H_2$ 载气的流量为 1.0 slm, $SiHCl_3$ 的流量为 8 g/min, $H_2$ 的流量为 5.0 slm, 此时的 Cl/H 比约等于 0.23, 沉积温度为 1150℃. 该实验条件对应于约 4 μm/min 的沉积速率. 因此, 在该条件下沉积 30 μm 厚的多晶硅薄膜只需要 7 ~ 8 min. 由于制作石英衬底上的多晶硅薄膜的透射电子显微镜(TEM)或断面扫描电子显微镜(SEM)试样非常困难, 而热氧化 $SiO_2$ 上的多晶硅薄膜的制样相对容易, 更重要的是 RTCVD 在石英片和热氧化 $SiO_2$ 两种衬底上沉积的多晶硅薄膜的结构特性并无太大差别, 为了对所制备的多晶硅薄膜进行 TEM 和断面 SEM 表征, 我们还以表面经热氧化生长 400 nm 二氧化硅层的单晶硅片作为衬底(陪片), 在相同条件下沉积了多晶硅薄膜.

由于所制备的多晶硅薄膜有 30 μm 厚, 我们借助 Rigaku D/Max-III X-射线衍射仪(波长为 1.54Å 的 Cu Kα1 X-射线)采用常规 $2\theta/\theta$ 联动扫描法研究了沉积在石英衬底上的多晶硅薄膜的晶体质量和表面织构. 使用 LEO 1530VP 场发射扫描电子显微镜研究了多晶硅薄膜的表面和断面形貌. 使用机械减薄和离子减薄等常规方法制备出适合 TEM 观察的多晶硅薄膜样品. 最后, 利用带有双倾试样台的 JEM-2000FX 透射电子显微镜研究了多晶硅薄膜的微结构. 所有 TEM 测试结果都是在 160 kV 的加速电压下测得的, 且形貌像均为明场像.

## 2 结果和讨论

### 2.1 实验结果

图 1 给出了 RTCVD 沉积在石英衬底上的多晶硅薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱. 如图所示, XRD 谱显示出单个、非常强而且锐利的(220)衍射峰, 这表明多晶硅薄膜具有很好的晶体质量, 同时具有〈110〉择优生长取向. 图 2 和 3 分别给出了所制备的多晶硅薄膜的表面和断面 SEM 照片. 图 2 表明所制备的多晶硅薄膜表面由大量角锥形晶粒组成, 图 3 则进一步揭示了多晶硅薄膜内的晶粒沿垂直于衬底的方向柱状生长. 由图 4 和 5 给出的 TEM 观察结果可知, 所制备的多晶硅薄膜内存在包括一次孪晶、二次孪晶以及三次以上的高次孪晶在内的大量孪晶.

以上实验结果无法用已有的对常压化学气相沉积(APCVD)法制备多晶硅薄膜的生长习性的观点解释. 传统观点[7]认为, APCVD 沉积的多晶硅薄膜之所以具有<110>择优取向是因为两个(110)面会与 4 个其他(111)面形成四方柱体的晶体结构, 上下底面为(110)面, 4 个侧面为(111)面. 根据这种晶体生长结构得出的结论是(111)面的生长不会淹没(110)面, 所以(110)面会保留下来. 因此 APCVD 沉积的多晶硅薄膜会具有<110>择优取向. 这种观点无法解释所制备的多晶硅薄膜的表面是由许多角锥形晶粒组成的粗糙表面以及薄膜内存在大量孪晶的实验事实.

### 2.2 对生长过程的预测

角锥形晶粒组成的表面形貌以及高次孪晶的存在使我们想起了 Ino 等人提出的关于面心立方金属薄膜中高次孪晶形成和发展的理论模型[8~10]. 该模型是在研究真空蒸发法在非金属衬底如 NaCl 晶体上制备面心立方金属薄膜时发现的. 根据 Ino 的理论[8~10],

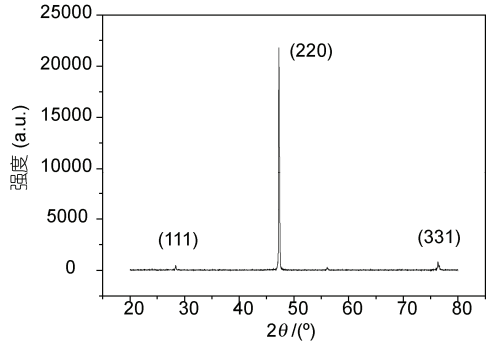



**图 1　RTCVD 制备的多晶硅薄膜的 XRD 谱**

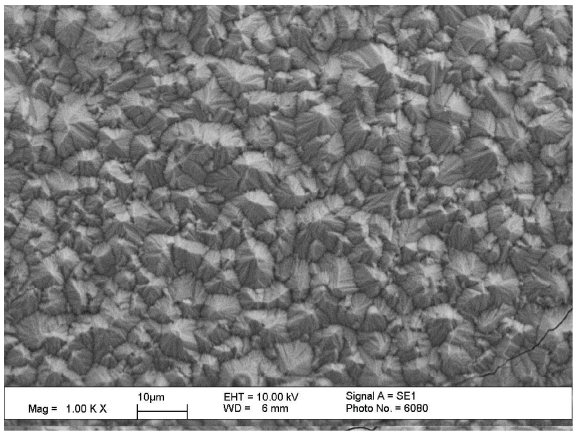



**图 2　RTCVD 制备的多晶硅薄膜的表面 SEM 照片**

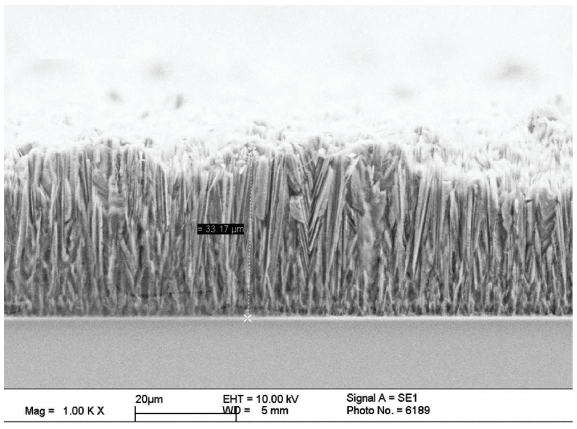



**图 3　Seceo 腐蚀液腐蚀 2 min 后的多晶硅薄膜断面的 SEM 照片**

高次孪晶的形成过程如图 6 所示. 首先金属原子在衬底上形成四个面都是(111)面的正四面体晶粒, 之后以它作为基体, 在基体的(111)侧面上再生长出相同的正四面体晶粒可形成一次孪晶; 在一次孪晶的(111)面上再生长相同的正四面体晶粒可形成二次孪晶, 以此类推, 可形成三次以上的高次孪晶粒子. 高次孪晶粒子呈现多边棱锥形的几何形貌, 其 X 射线衍射谱会出现较强的(220)衍射峰. 原因在于: 以图 6(a)为例, 二次孪晶 II 的一个(111)面(图中的阴影面)几乎与基体的一个〈110〉方向垂直, 因此做 X 射线衍射, 衍射谱会出现基体的(220)衍射峰, 其实它来自于二次孪晶 II 的一个(111)面. 对于图 6(d), 三次孪晶 III 有六套(111)面与基体的〈110〉方向垂直, 因此, 其 X 射线衍射谱同样会出现基体的 220 衍射峰.

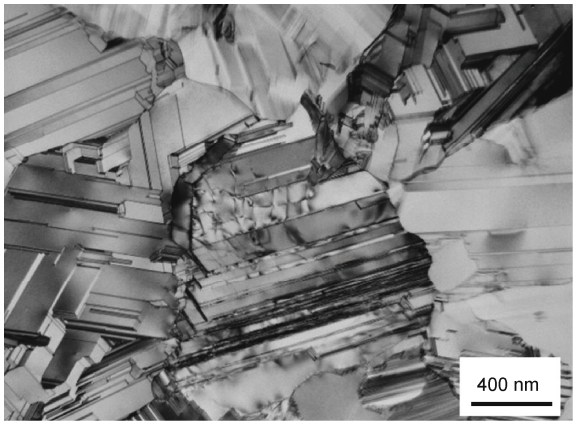



**图 4　RTCVD 制备的多晶硅薄膜中孪晶密集区的 TEM 明场像(160 kV, ×34 k)**

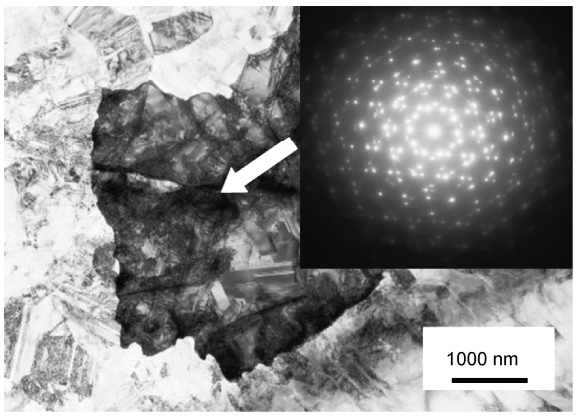



**图 5　RTCVD 制备的多晶硅薄膜中高次孪晶的 TEM 明场像(160 kV, ×10 k)及电子衍射花样**

(中间颜色较深的衬度是高次孪晶的形貌像, 选区电子衍射花样来自于箭头所指的区域)

根据 Ino 的理论[8~10], 通过顺序孪晶可形成由 20 个正四面体晶粒组成的二十面体孪晶粒子, 如图 7 所示. 它包含 3 个一次孪晶、6 个二次孪晶、6 个三次孪晶、3 个四次孪晶和 1 个五次孪晶. Ino 进一步研究

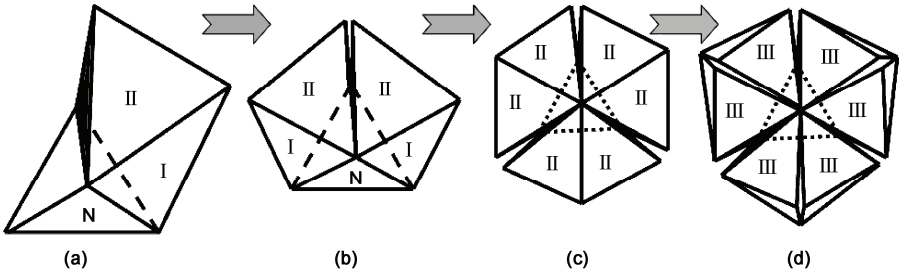



**图 6 高次孪晶形成和发展的示意图**[9]

(N 为基体, I 是一次孪晶, II 是二次孪晶, III 是三次孪晶)

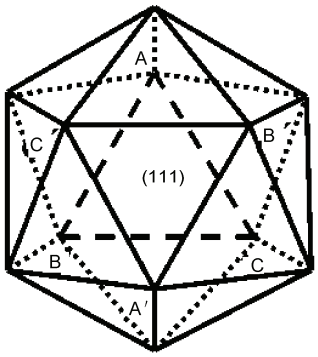



**图 7 二十面体孪晶粒子的结构示意图**[9]

了各种孪晶结构的稳定性, 理论计算结果表明[8], 当晶粒尺寸较小时, 二十面体孪晶结构的总表面自由能最小, 结构最稳定, 因此也最容易成核. 由图 7 我们注意到, 五次孪晶的 A′B′C′面与基体和衬底的接触面 ABC 平行. 由此我们推断, 成核原子首先在衬底上形成正四面体基体 OABC, 之后在基体上孪生出一个二十面体孪晶, 再之后在二十面体孪晶的五次孪晶面 A′B′C′上再孪生出另外一个相同的二十面体孪晶, 如此周期反复, 可形成生长方向垂直于衬底表面的柱状晶粒.

我们的实验结果可以由 Ino 等人提出的高次孪晶形成和发展的理论模型很好地解释. XRD 谱显示单个、很强的(220)衍射峰, 这与 Ino 的理论预测是一致的. 表面 SEM 照片给出的角锥形晶粒外形正好与高次孪晶粒子的表面形貌相对应. 断面 SEM 照片所揭示的生长方向垂直于衬底的柱状晶粒也可以由 Ino 的模型很好地解释. TEM 形貌像和电子衍射照片表明薄膜内存在包括一次孪晶、二次孪晶和三次以上的高次孪晶在内的大量孪晶, 更是为我们用 Ino 的模型来解释多晶硅薄膜的形成过程提供了直接、有力的证据. 基于以上事实, 我们认为 RTCVD 沉积在石英衬底上的多晶硅薄膜的成核和生长是以形成高次孪晶粒子为基础的. 另外, 由于石英衬底与晶体硅的晶格失配比高达 10%, 硅原子更倾向于在石英衬底上先自由成核然后以岛状生长的模式形成薄膜.

综上所述, 我们对 RTCVD 沉积在石英衬底上的多晶硅薄膜的生长过程预测如下: 为了使体系的总表面自由能最小, 硅原子在衬底上成核, 首先形成四个面都是(111)面的正四面体晶粒, 之后以它为基体逐步在各(111)侧面上发展孪晶. 在基体的一个(111)面上生长出一个相同的正四面体晶粒, 为一次孪晶; 如果在一次孪晶的一个(111)面上再生长出一个相同的正四面体晶粒, 为二次孪晶, 以此类推, 可形成由 20 个正四面体结构组成的二十面体孪晶粒子. 如果在二十面体孪晶的五次孪晶面上再孪生出另外一个相同的二十面体孪晶, 如此周期反复, 就会形成生长方向垂直于衬底的柱状晶粒.

### 2.3 讨论

关于RTCVD在石英衬底上制备多晶硅薄膜为什么会具有新的生长习性, 我们认为这是由 RTCVD 和石英衬底这一生长系统的特殊性决定的. 具体地说, RTCVD 法有以下两个特点[12]: (1)采用高温过程, 沉积温度在 1000℃以上, 而且使用卤钨灯光学加热, 热辐射中包含了大量高能光子, 结果使得硅原子在衬底表面上具有较大的动能和迁移率, 从而可以运动到理想位置并结合进入晶格. (2)RTCVD 使用 $SiHCl_3$ 作为气源, $SiHCl_3$ 与 $SiH_4$ 相比具有更低的气相成核几率, 从而可以减少因气相成核向薄膜引入的硅颗粒缺陷. 更重要的是, $SiHCl_3$ 和 $H_2$ 反应生成固体 Si 和 HCl 气体是一个可逆反应, 反应生成的 HCl 气体对所沉积的硅薄膜具有很强的刻蚀作用, 凡是那些不在理想位置的、键合较弱的硅原子都会被刻蚀掉,

只有那些在理想位置并入晶格、键合较强的硅原子才能保留下来. 对于多晶硅的 RTCVD 沉积而言, 石英衬底是一种表面光滑、表面特性各处均一的非晶态异质衬底. 硅原子在石英衬底表面各处的成核特性既而成核几率是完全相同的, 其结果必然是硅原子在石英衬底上均匀成核, 最后生长出晶粒大小均匀的多晶硅薄膜. 综上所述, RTCVD—石英衬底系统决定了硅原子在衬底表面各处均匀成核, 成核之后每一个硅原子的并入都是键合最牢固的, 从能量的角度而言, 就是晶粒生长的每一个阶段都要求体系总表面自由能最低. 由于我们对 RTCVD 沉积在石英衬底上的多晶硅薄膜的成核和生长过程的预测, 总是能够保证并入新的硅原子之后体系暴露在外的晶面都是(111)面, 从而使得体系的总表面自由能最小, 结构最稳定, 所以我们预测的这种生长习性最有可能出现.

由于RTCVD在石英衬底上制备的多晶硅薄膜的结构特性与生长条件有很大关系, 我们有必要对本文获得的多晶硅薄膜的结构特性的生长条件作一下说明. 我们的样品都是在典型沉积条件(参见实验部分)下制备的. 该条件是我们针对RTCVD-160系统通过平衡薄膜质量和沉积速率得到的最佳值. 事实上, 根据我们的实验结果, 在石英衬底上获得本文报道的多晶硅薄膜结构特性的沉积条件正好对应于RTCVD 在单晶硅衬底上外延生长单晶硅或准单晶硅薄膜的条件. 该生长条件有两个必要条件: 沉积温度≥1150℃(受设备最大功率的限制, 沉积温度最高不会超过 1200℃), 沉积速率≤4 μm/min. 当生长条件不在这个区间, 它对应于多晶硅的沉积条件, 此时, RTCVD 即使在单晶硅衬底上也只能获得多晶硅薄膜. 由于此时所沉积的多晶硅薄膜内存在大量晶体缺陷, 晶体质量和电学性能都很差, 远远不能满足太阳电池活性层的要求, 因此, 我们并没有对这种情况下的生长条件与薄膜结构特性的关系进行研究. 我们关心的是如何利用RTCVD在尽可能高的沉积速率下获得高质量的晶体硅活性层, 而该沉积条件一定对应于RTCVD在单晶硅衬底上外延生长单晶硅或准单晶硅薄膜的条件.

## 3 结论

根据我们的实验结果和 Ino 的高次孪晶模型, 我们认为RTCVD沉积在石英衬底上的多晶硅薄膜的成核和生长是以形成高次孪晶粒子为基础的, 然后这些高次孪晶粒子以岛状生长的模式连成薄膜. 我们的理论预测不但可以很好地解释所观察到的实验结果, 同时也符合体系总表面自由能最小的原理. 在弄清RTCVD在石英衬底上沉积多晶硅薄膜的成核和生长过程之后, 将为下一步确立 RTCVD 在异质衬底上高速沉积具有优异光电性能的大晶粒多晶硅薄膜的制备工艺打下坚实的基础.

## 参考文献


1 Ai B, Shen H, Liang Z C, et al. Study on epitaxial silicon thin film solar cells on low cost silicon ribbon substrates. J Crys Growth, 2005, 276: 83—91

2 Ai B, Shen H, Ban Q, et al. QE and Suns-Voc study on the epitaxial CSiTF solar cells. Sci China Ser E: Tech Sci, 2005, 48: 41—52

3 Faller F R. Epitaxial silicon thin-film solar cells. Doctoral Disseration. Freiburg:Albert Ludwigs University, 1998

4 Focsa A, Gordon I, Auger J M, et al. Thin film polycrystalline silicon solar cells on mullite ceramics. Renew Ene, 2008, 33: 267—272

5 Gordon I, Carnel L, Van Gestel D, et al. 8% efficient thin-film polycrystalline-silicon solar cells based on aluminum-induced crystallization and thermal CVD. Prog Photovoltaics: Res Appl, 2007, 15: 575—586

6 Focsa A, Slaoui A, Pihan E. Poly-Si films prepared by rapid thermal CVD on boron and phosphorus silicate glass coated ceramic substrates. Thin Solid Films, 2006, 511-512: 404—410

7 王阳元, 卡明斯 T L, 赵宝瑛. 多晶硅薄膜及其在集成电路中的应用. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2000

8 Ino S. Stability of multiply-twinned particles. J Phys Soc Japan, 1969, 27: 941—953

9 Ogawa S, Ino S. Formation of multiply-twinned particles on alkali halide crystals by vacuum evaporation and their structures. J Cry-Growth, 1972, 13-14: 48—56

10 Yagi K, Takayanagi K, Kobayashi K, et al. *In-situ* observations of growth processes of multiply twinned particles. J Crys Growth, 1975, 28: 117—124

11 艾斌. 颗粒硅带上外延制备多晶硅薄膜太阳电池及系统优化设计的研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 2003

12 Slaoui A, Bourdais S. Nucleation and growth of silicon on ceramic substrates by RTCVD at atmospheric pressure. J Phys IV, 2001, 11: 301—306