

快速热处理对 PECVD 碳化硅薄膜性能的影响

问明亮, 周陈菊, 杨成林, 梁萍兰, 席珍强

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘要: 使用 PECVD 在 p 型单晶硅衬底上沉积非晶碳化硅薄膜, 研究快速热处理对薄膜的钝化性能和光学性能的影响。结果显示: 随着热处理温度从 450°C 升高到 850°C, 薄膜厚度迅速减小; 在 650°C 及以下温度进行热处理后折射率基本不变, 但温度继续上升折射率迅速上升; 同时热处理对薄膜的厚度和折射率的影响能在很短时间内完成, 使薄膜迅速致密化。在低于 750°C 热处理时, 衬底少子寿命增加, 在热处理温度高于 750°C 后少子寿命急剧下降。碳化硅薄膜的反射率在快速热处理之后基本不变。

关键词: 碳化硅薄膜; 快速热处理; 减反射; 少子寿命

中图分类号: TM914.41 **文献标识码:** A

0 引言

太阳电池的减反射钝化技术在太阳电池的制备工艺发展中起着相当重要的作用。作为衬底的硅片中存在杂质及晶界、位错等缺陷, 这些缺陷会作为少数载流子的复合中心而降低光生少数载流子的有效寿命, 从而降低太阳电池的转换效率。目前, 普遍采用在衬底上沉积一层减反射钝化薄膜来提高少数载流子寿命, 降低反射率, 增加光的利用率, 以提高太阳电池转换效率。近年有国外学者研究发现, 低温等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD) 制备的碳化硅薄膜具有钝化与减反射的双重效果^[1-3]。

碳化硅薄膜具有良好的物理、机械及稳定性能^[1,4], 拥有可调的宽禁带宽度, 可掺杂为 p 型、 n 型半导体, 并有较高的氢含量。M Vetter 等^[5]的研究表明, PECVD 沉积的碳化硅薄膜能有效降低硅衬底的表面复合速率, 并在电阻率为 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型单晶硅衬底上制备了表面复合速率为 $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的碳化硅薄膜, 能有效提高太阳电池的电学性能。

在太阳电池的制备工艺中常用常规热处理设备对电池进行退火处理, 该过程升温速率慢, 处理时间长, 因此能耗较大。在国外报道的太阳电池新工艺中, 一般在沉积氮化硅薄膜后以烧穿方式制作电极^[6], 这个过程实际上是一个快速热处理过程。具有较好的可控性和温度均匀性的快速热处理工艺能够大大缩短热循环周期, 减少热消耗, 在适当温度下能提高电池性能, 提高太阳电池的转换效率, 降低生产成本, 是一项新型的退火工艺。碳化硅薄膜作为一种新型的减反射钝化薄膜在快速热处理之后其光学和钝化性能的研究目前鲜有报道。

本文使用 PECVD 法在 p 型抛光单晶硅片上沉积了碳化硅薄膜, 采用快速热处理炉对其进行不同温度和时间的热处理, 研究快速热处理对薄膜的光学性能以及衬底的少子寿命的影响。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

p 型(100)晶面单晶抛光硅片(宁波立立电子股份有限公司生产, 厚度 $500 \mu\text{m}$, 电阻率 $10 \Omega \cdot \text{cm}$), 无水

乙醇和氢氟酸(HF,杭州高晶精细化工有限公司生产),丙酮(兰溪市屹达化工试剂有限公司生产),双氧水(H_2O_2)和氨水($NH_3 \cdot H_2O$)(无锡市展望化工试剂有限公司生产),盐酸(HCl,浙江三鹰化学试剂有限公司生产),均为分析纯试剂。去离子水(电阻率 $\geq 8 \Omega \cdot cm$,实验室自制)。甲烷(CH_4)和氩气(Ar)(上海浦江特种气体有限公司生产),硅烷(SiH_4 ,浙江大学半导体研究所生产,纯度均为99.999%)。

1.2 实验设备及测试仪器

HQ-2型PECVD(中国科学院微电子研究所),RTP-300型快速热处理炉(北京东之星应用物理研究所)。利用美国Filmetrics公司生产的F20-Filmetrics光学膜厚测试仪测试膜厚和折射率,岛津公司生产的岛津UV-3150型紫外-可见-近红外分光光谱仪测试反射率,微波光子衰减仪(μ -PCD)测试少子寿命。

1.3 薄膜沉积及热处理

将硅片切割成规格为 $1.5 cm \times 1.5 cm$ 的小片。首先分别在丙酮和乙醇溶液中超声清洗15 min以去除表面油污沾污,然后分别用RCA 1号液($V(H_2O) : V(H_2O_2) : V(NH_3 \cdot H_2O) = 5 : 1 : 1$)和RAC 2号液($V(H_2O) : V(H_2O_2) : V(HCl) = 6 : 1 : 1$)在 $75^\circ C$ 水浴清洗20 min;随后用体积分数10%的HF漂洗去除表面氧化层,用 N_2 吹干后,采用PECVD,以 SiH_4 和 CH_4 作为反应气体、Ar作为稀释气体沉积碳化硅薄膜。薄膜沉积参数如下:硅烷与甲烷流量比为 $10 mL/min : 20 mL/min$,氩气流量 $90 mL/min$,射频功率为50 W,衬底温度 $250^\circ C$,沉积时间10 min。沉积薄膜后的样品在 N_2 气氛保护下进行不同温度和时间的快速热处理,热处理温度分别为 $450, 550, 650, 750, 850^\circ C$,热处理时间分别为10、20、30、40、50 s。

2 结果与讨论

2.1 快速热处理对薄膜钝化性能的影响

在太阳能电池的主要参数中,硅片的少子寿命是一项非常重要的指标。少子寿命直观地表现了载流子的复合速率,高的少子寿命有利于提高太阳能电池的性能。表1为单晶硅衬底在沉积碳化硅薄膜前后少子寿命的对比。从表1可以看出,硅衬底的少子寿命从未钝化的 $7.5 \mu s$ 左右上升到钝化之后的 $10 \mu s$ 左右,有了较大提高。

随后对实验样品进行了不同温度的快速热处理,其结果如图1所示。从图1可以看出,硅衬底的少子寿命在经过了 $450^\circ C$ 的快速热处理之后有了大幅提高,从热处理前的 $10 \mu s$ 左右上升到了 $14.35 \mu s$ 。而随着热处理温度的升高衬底的少子寿命的增幅逐渐降低。在经过 $750^\circ C$ 的快速热处理之后,衬底的少子寿命低于热处理前, $850^\circ C$ 的快速热处理则使少子寿命剧降到了 $6 \mu s$ 左右。这是因为,PECVD沉积的碳化硅薄膜内含有大量的H,在沉积过程中H与硅衬底表面的悬挂键结合,中和了硅衬底的表面态^[7-8];同时一部分H扩散到硅衬底内部,钝化硅中的杂质和缺陷,使少子寿命上升。在较低温度的快速热处理之后,膜内的H向硅衬底扩散,进一步钝化了硅中的杂质和缺陷,从而使少子寿命上升。随着热处理温度的升高,在薄膜内的H向硅衬底进行内扩散增加钝化效果的同时,高温导致硅中的H迅速向外扩散,造成钝化效果减弱。从实验结果可以看出,在 $750^\circ C$ 之前H的内扩散占主导地位,因此,在 $750^\circ C$ 以下进行快速热处理能增加钝化效果,随着热处理温度的继续升高,硅中的H急剧向外扩散溢出,外扩散起主导作用,导致钝化效果降低,少子寿命下降。

2.2 快速热处理对薄膜光学性能的影响

碳化硅薄膜的另一个重要的性能就是其减反射效果。低的反射率有利于提高太阳能电池对光的吸收及利用率。实验选取太阳光可见光($390 \sim 780 nm$)附近波段对碳化硅薄膜的减反射性能进行测试。图2为各种条件下的样品的反射率光谱图。从图2可以看出,未沉积碳化硅膜的抛光单晶硅片的反射率较高,均在

表1 钝化前后衬底少子寿命的对比

钝化前少子寿命/ μs	钝化后少子寿命/ μs
7.52	10.00

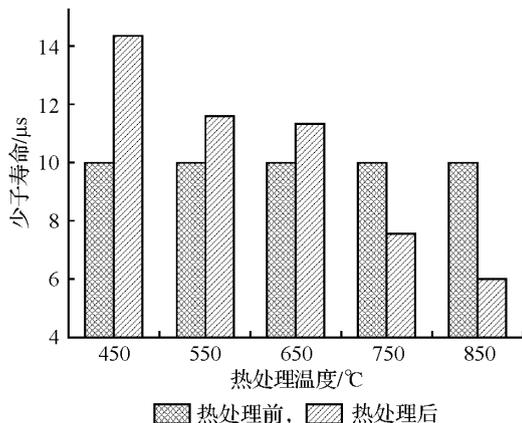


图1 不同温度下快速热处理后衬底少子寿命变化

50%以上,对光没有充分吸收;而在沉积碳化硅薄膜之后反射率有明显的降低,最低达到了 10%左右,说明碳化硅薄膜具有很好的减反射效果。

对样品进行不同温度的快速热处理,其反射率变化见图 2。从图 2 可以看出,样品分别在 650、750、850℃ 的温度下进行 30 s 的快速热处理之后,其反射率除了在低波段出现少许波动外,没有明显变化。说明碳化硅薄膜是一种减反射效果很稳定的薄膜。

图 3、图 4 为碳化硅薄膜在经过快速热处理之后其膜厚和折射率的变化关系。从图 3 可以看出,在 650℃ 及以下温度进行快速热处理之后薄膜的折射率基本不变,膜厚随着温度的升高逐渐降低;当热处理温度超过 650℃ 时,薄膜的折射率迅速升高,在 750℃ 时达到最高,为 2.761 6,相对于热处理前增加了 16%;同时随着温度的继续升高,薄膜厚度还继续减小。薄膜厚度降低是因为随着热处理温度的升高,膜中的 Si—H 键和 C—H 键断裂, H 原子溢出,在较低温度进行快速热处理时结合键打开较少,因此折射率变化不大;在高温下进行快速热处理之后薄膜中的结合键大量断裂, H 大量溢出,使得薄膜更加致密化,折射率也相应上升。

对薄膜在 750℃ 温度下进行不同时间的快速热处理之后其膜厚和折射率的变化如图 4 所示。从图 4 可以看出,在经过高温快速热处理之后,薄膜的膜厚急剧降低,同时折射率在经过 10 s 的快速热处理之后就快速上升到了 2.773,并且随着热处理时间的增加,折射率基本保持不变。说明薄膜的致密化在很短的时间内就完成了,随着热处理时间的增加,薄膜变得越来越致密。

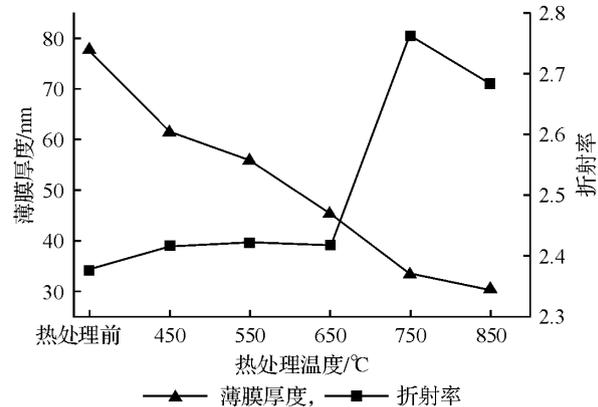
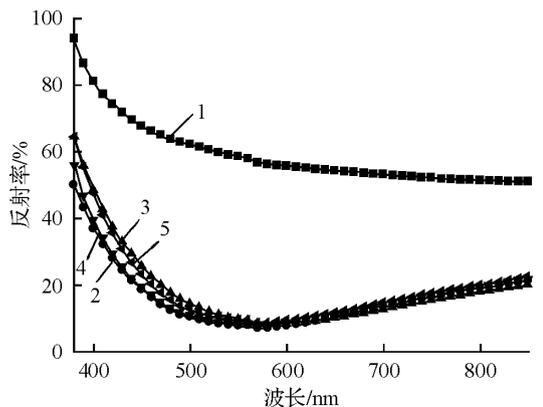


图 3 碳化硅薄膜在不同温度快速热处理的膜厚和折射率曲线



1. 裸片, 2. 沉积膜后, 3. 650℃, 4. 750℃, 5. 850℃

图 2 不同温度下 RTP 后薄膜的反射率

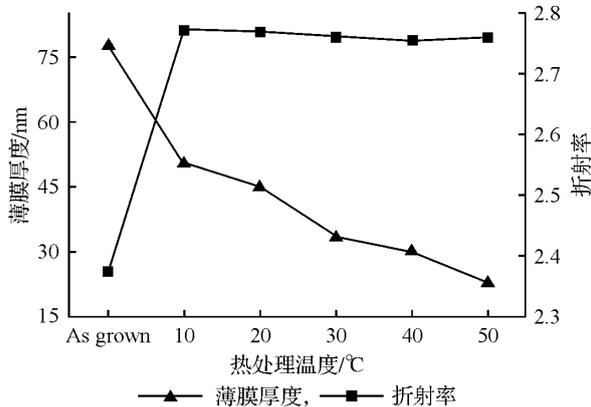


图 4 碳化硅薄膜在 750℃ 不同时间快速热处理的膜厚和折射率曲线

3 结 论

a) 碳化硅薄膜对单晶硅衬底的钝化性能优良。在经过 450℃ 的快速热处理之后,衬底的少子寿命明显增加,随着热处理温度的升高,薄膜的钝化性能逐渐降低,当热处理温度达到 750℃ 时,衬底的少子寿命急剧下降。

b) 快速热处理过程使得碳化硅薄膜的膜厚降低。薄膜的折射率在 650℃ 及以下温度的热处理之后变化不大,当热处理温度在 650~750℃ 时折射率急剧上升。同时,短时间 10 s 的快速热处理就可以使得薄膜的折射率迅速升高。

c) 碳化硅薄膜的减反射性能良好,能明显降低硅衬底对光的反射率,并且在热处理之后没有明显变化,说明碳化硅薄膜是一种很稳定的减反射薄膜。

参考文献:

- [1] Martin I, Vetter M, Orpella A, et al. Surface passivation of *p*-type crystalline Si by plasma enhanced chemical vapor deposited amorphous SiC_x:H films[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(14): 2199-2201.
- [2] Martin I, Vetter M, Garin M, et al. Crystalline silicon surface passivation with amorphous SiC_x:H films deposited by plasma-enhanced chemical-vapor deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98: 1-10.
- [3] Ferre R, Martin I, Ortega P, et al. *n*-type emitter surface passivation in *c*-Si solar cells by means of antireflective amorphous silicon carbide layers[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100: 1-7.
- [4] Huran J, Hotovy I, Pezoldt J, et al. Effect of deposition temperature on the properties of amorphous silicon carbide thin films[J]. The Solid Films, 2006, 515(2): 651-653.
- [5] Vetter M, Martin I, Ferre R, et al. Crystalline silicon surface passivation by amorphous silicon carbide films[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91: 174-179.
- [6] Lenkeit B, Steckemetz S, Artuso F, et al. Excellent thermal stability of remote plasma-enhanced chemical vapor deposited silicon nitride films for the rear of screen-printed bifacial silicon solar cells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 65: 317-323.
- [7] Aberle A, Hezel R. Progress in low-temperature surface passivation of silicon solar cells using remote-plasma silicon nitride[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 1997, 5(1): 29-50.
- [8] Lauinger T, Schmidt J, Aberle A, et al. Record low surface recombination velocities on 1 Ω·cm *p*-silicon using remote plasma silicon nitride passivation[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68: 1232-1234.

Effect of Rapid Thermal Processing on the Properties of SiC Thin Films Prepared by PECVD

WEN Ming-liang, ZHOU Chen-ju, YANG Cheng-lin, LIANG Ping-lan, XI Zhen-qiang

(Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Amorphous SiC thin films are deposited by PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) on *p*-type mono-crystalline silicon wafer. The passivation and optical properties of SiC films with and without rapid thermal processing (RTP) are characterized. It is found that the thickness decreases sharply with increasing RTP temperatures. The refractive index has little change when RTP temperature is lower than 650°C and increases sharply as RTP temperature higher than 650°C. The influence on the thickness and the refractive index of SiC films brought by RTP happens in a very short time, and the SiC films become compact very quickly. RTP below 750°C can obviously increase the minority carrier lifetime of silicon wafer. However, once the RPT temperature is higher than 750°C, the minority carrier lifetime of silicon wafer decreases rapidly. Moreover, the reflectance of the SiC films keeps constant after RTP.

Key words: SiC thin films; RTP; antireflection performance; minority carrier lifetime

(责任编辑: 张祖尧)