

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

超高頻矽烷/氫氣電容式電漿模擬計算分析之研究

**Analysis of a VHF Silane/hydrogen capacitively coupled plasma by
simulation**

計畫編號：1032001INER015

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：103年12月4日

Abstract

The purpose of this study to investigate the influence of the plasma property on the thin film property in plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) processes which are employed for deposition of silicon based thin film. This study includes both experimental and simulation analysis. Correlations between the variation of the intensities of the characteristic emissions of the gaseous species important for the film deposition and properties were investigated. In addition, numerical simulation using fluid model was also conducted for analysis of capacitively-coupled SiH_4/H_2 plasma discharges operated at very high frequencies (VHF) for deposition of a-Si:H film under typical plasma parameters often adopted for fabrication process of HIT solar cells. In experiment, OES-ratio Si/SiH and OES-ratio $\text{H}_\beta/\text{H}_\alpha$ can be used to analysis electron temperature in the plasma. But these two OES ratio show the abnormal variation as power/silane flow rate are varied. However, as the pressure and germane flow rate increase, the OES-ratios for Si/SiH and $\text{H}_\beta/\text{H}_\alpha$ dropped. Finally, H_2 emission intensity can be used to analysis electron density of plasma. H_2 emission intensity doesn't have trend to follow as pressure is varied. But in the others process condition, H_2 emission intensity increases with power, it means higher electron density in the plasma. Moreover, electron density decreases when the total gas flow rate increases. Simulation results show that, silane depletion and higher silane species flux ratio increase with power due to SiH_2 number density increase. In addition, as pressure or silane flow rate increase, silane depletion drops while higher silane species flux ratio increases.

Keywords: PECVD, OES, Silicon thin-film

摘要

本研究旨在探討矽基薄膜電漿化學氣相沉積製程中電漿特性對薄膜特性之影響，內容包含實驗與模擬兩部份，前者利用 OES(Optical Emission Spectroscopy)分析特徵譜線之變化，後者則是對於應用於 HIT 太陽電池之非晶矽薄膜製程，以流體模型模擬製程電漿，探討功率、壓力和矽烷氣體流量對於電漿特性、矽烷耗盡率和高階矽烷分子生成量之影響。實驗中 OES-ratio(Si/SiH)和 OES-ratio(H_{β}/H_{α})可以定性分析電漿中的電子溫度，在改變功率與矽烷流量的情況下，兩種 ratio 呈現不規則的變化，若是增加腔體壓力與矽烷流量 OES-ratio(Si/SiH)和 OES-ratio(H_{β}/H_{α})皆有下降的趨勢，最後是利用 H_2 Fulcher 放射強度來分析電漿中的電子密度，在改變壓力的情況下， H_2 Fulcher 放射強度無固定趨勢，當改變壓力， H_2 Fulcher 放射強度會隨之上升，表示電漿中的電子密度上升，當改變氣體流量，電子密度會因氣體流量上升而有下降的趨勢。另外模擬結果顯示，當功率上升時，由於 SiH_2 粒子通量密度劇烈地上升，所以矽烷耗盡率與高階矽烷粒子通量密度比皆有上升的趨勢。當改變壓力與矽烷氣體流量，矽烷耗盡率與高階矽烷粒子通量密度比有著相反的變化趨勢。

關鍵字：電漿化學氣相沉積、電漿放射光譜、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
林鴻彬	研究生	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

目 錄

Abstract	I
摘 要	II
1. 計畫緣起與目的	1
2. 研究方法與過程	2
3. 主要發現與結論	7
參考文獻	21

1. 計畫緣起與目的

1. 建立應用於矽基薄膜太陽電池 VHF 矽烷/氫氣電漿之模擬計算分析，探討相關電漿以及矽薄膜成長之物理與化學機制。主要工作包括電漿源 VHF 電漿放電模擬計算，以及矽薄膜成長之物理與化學機制分析探討。
2. 結合核研所現有製程機台，發展 a-SiGe:H 薄膜成長製程，建立 $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 電漿光譜量測分析，並研究探索薄膜結構與光電特性和電漿特性之關聯，以為 a-SiGe:H 薄膜成長製程最佳化與製程控制之依據。

2. 研究方法與過程

一、 沉積 a-SiGe:H 薄膜之 PECVD 電漿放射光譜量測

實驗中以核研所物理組所有之 ULVAC-ECVD 沉積非晶矽鍺薄膜，並使用光學放射光譜儀 (Optical Emission Spectroscopy, OES) 量測並紀錄 $\text{GeH}_4/\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 電漿光譜，由於 OES 屬於非侵入式的量測方法，不會對腔體內的電漿特性造成影響，最重要是可即時監控電漿沉積過程的粒子濃度變化，因此利用 OES-ratio 來定性分析製程電漿中重要活性粒子相對濃度以及隨電漿操作參數之變化，建立 OES-ratio 與非晶矽鍺薄膜含量之關聯性。

但是光訊號轉換成數位訊號前會先經過許多光學零件，光強度有一定程度的衰減，而且若是每塊光譜儀的積分時間不同的話，積分時間也要考慮進去，本實驗藉由鹵素燈作為標準光源來做光譜儀的強度校正，並觀察與通入氣體有關的特徵粒子來進行分析，如： Si 、 Ge 、 SiH 、 H_β 和 H_α ，圖 1 為 $\text{H}_2/\text{SiH}_4/\text{GeH}_4$ 電漿光譜，表 1 為詳細的特徵譜線資料，透過光譜儀得到的電漿光譜，進行強度校正後，最後進行分析時，不是直接取用光譜儀所讀到的強度值，我們取十組連續時間光譜資料進行高斯曲線擬合，曲線擬合的目的在於分辨較不明顯的特徵波峰，再利用已知的特徵波峰波長位置，計算出相對應的曲線面積及半高寬等等，高斯函數表示式如式 1：

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (1)$$

其中 y_0 為 offset 值，A 為曲線下面積，w 為半高寬， x_c ：中央位置。

在觀察的特徵粒子中，SiH 和 H₂ 屬於分子光譜，較原子光譜複雜，分子光譜有躍遷、震盪和旋轉三種模式，SiH 由五個波峰所組成，這邊我們採用文獻中較常使用的波峰位置 414.28 nm，經由擬合的結果如圖 2-1 所示，其他原子光譜曲線擬合結果如圖 2-2、2-3、2-4 與 2-5 所示以及表 2。經由曲線擬合結果可以得知各粒子波峰下的曲線面積，將用於後續的 OES 分析。

二、 薄膜特性量測

(一)拉曼光譜儀

實驗所使用的微拉曼系統此核研所提供，系統由雷射、顯微鏡以及光譜儀所構成，當雷射光照射在材料上，會產生散射，可以分成兩種情況，分別是瑞利散射 (Rayleigh scattering) 以及拉曼散射 (Raman scattering)，如果入射光子在散射後能量沒有改變的話，稱為瑞利散射，假設入射光子在散射後光子能量產生改變，則稱為拉曼散射。

將薄膜進行拉曼量測後，進行拉曼光譜曲線擬合，拉曼結果在 280 cm⁻¹、400 cm⁻¹ 以及 480 cm⁻¹ 位置分別代表著 Ge-Ge 鍵、Si-Ge 鍵和 Si-Si 鍵 (非晶) 這三種模式，fitting 曲線如圖 3 所示，最後得到各波峰下的曲線面積

(表 3)，再藉由式(2)，定性分析出薄膜中相對的銻含量。

$$X_{Ge} = \frac{I_{280}}{(I_{280} + I_{400} + I_{480})} \quad (2)$$

(二) 濺鍍系統與太陽光模擬系統 - 光敏性

使用核研所物理組所有的 solar simulator 機台，分別量測薄膜在無照光情況下以及照光情況下的 I-V 曲線 (圖 4)，再藉由曲線擬合可以得知直線斜率，代入歐姆定律式(3-a)，可以計算出薄膜暗電導及光電導，最後可以算出薄膜的光敏性，光敏性定義為光電導與暗電導之比值式(3-b)，光敏性越大代表薄膜對光響應較佳和漏電較少，

$$\sigma = \frac{Iw}{Vld} \quad (3-a)$$

其中 σ 為電導值， w 為電極間距 (0.8 mm)， l 為電極長度 (1.5 cm)， d 為薄膜厚度。

$$Photosensitivity = \sigma_{photo} / \sigma_{dark} \quad (3-b)$$

其中 σ_{photo} 為照光下薄膜之電導， σ_{dark} 為無照光薄膜之電導。

(三) UV-VIS-IR 光譜儀 - 薄膜能隙

使用核研所物理組所有的 UV-VIS-IR 光譜儀機台，量測薄膜介於波長 300~1200 nm 的穿透率及反射率，再利用 Film Tek 2000 模擬軟體，將量測

得到的薄膜穿透率數據載入，在選擇相對應的基板 (B270)參數，最後由模擬軟體內建的公式算出膜厚。

薄膜能隙可以藉由穿透率及反射率計算得到，將薄膜的穿透率及反射率數據代入 Beer-Lamber law 可以計算出特定波長下的光吸收比，在除以薄膜厚度就是薄膜的吸收係數式(4-a)，最後再利用 Tauc 法(式 4-b)做圖即可求出薄膜能隙 (圖 5)。

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \frac{1-T(\lambda)}{R(\lambda)} \quad (4-a)$$

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (4-b)$$

其中 α 為吸收係數， d 為薄膜厚度， $T(\lambda)$ 與 $R(\lambda)$ 分別為薄膜在不同波長下的穿透率及反射率， B 為常數， $h\nu$ 為光子能量， E_g 為薄膜能隙。

從文獻上可知，直接能隙材料如 GaAs，以 $n = 0.5$ 代入，而非直接能隙材料，則 $n = 2$ ，所以利用 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 對 $h\nu$ 作圖如圖 5，求出斜率後即可計算出薄膜能隙。

三、 SiH_4/H_2 電漿模擬

本研究之數值模擬工具使用現有商用三維流體熱傳模擬軟體 ESI-CFD，目前採用其二維流體模型，所使用的物理模型為隨時變的電容式耦合電漿源模型(Capacitively Coupled Plasma, CCP)，在此模型下，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，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，並探討矽烷耗盡率與粒子通量(垂直基板方向)隨操作參數如射頻功率密度、氣壓及氣體成份比例之變化。

3. 主要發現與結論

一、 沉積 a-SiGe:H 薄膜之 PECVD 電漿放射光譜量測

(一) 鍍烷氣體流量之影響

由文獻得知製程中鍍烷與矽烷氣體比例以及氣體總流量將會影響沉積出的薄膜能隙，此組實驗中將固定氫氣與矽烷流量，探討鍍烷流量上升對電漿與薄膜特性之影響，此組實驗參數如表 4。

1. 電漿光譜分析

圖 6-a 為 Si^* 、 Ge^* 、 SiH 、 H_β 、 H_2 以及 H_α 特徵譜線強度隨鍍烷流量增加改變的情形，由圖可知當氫氣/矽烷流量固定時，增加鍍烷氣體流量，對氫原子與 SiH 放射強度影響並不顯著，另一方面， GeH_4 和 SiH_4 之進流濃度分別隨 GeH_4 流量增加而上升和下降，因此 Ge^* 的放射強度約上升 40 %， Si^* 的放射強度則減少約 20%。

以 OES-ratio 來分析電漿中的電子密度以及電子溫度結果如圖 6-b 所示，由圖可以看出隨著鍍烷氣體增加， H_2 放射強度與 OES-ratio 皆沒有太大的改變，代表電漿中的電子密度與電子溫度在此組參數下並無太大的變化，推測是因為鍍烷氣體流量改變量並不顯著的關係。

2. 薄膜特性分析

圖 7 為薄膜拉曼量測之結果，由圖可知隨著鍍烷流量增加，Si-Ge 鍵 (400 cm^{-1})及 Ge-Ge 鍵 (280 cm^{-1})波峰開始顯現，利用(2)所推估薄膜中相對鍍含量如圖 8 所示，隨著鍍烷流量上升，薄膜中相對鍍含量亦會增加，且薄膜能隙由 1.68 eV 降至 1.62 eV 。

薄膜電性方面，隨著鍍烷流量增加，薄膜暗電導和光電導皆有下降的趨勢 (見圖 9)，當薄膜中鍍含量增加時，缺陷濃度也會隨之上升，進而影響到光生載子的收集效率，由於暗電導的降幅較光電導小，所以薄膜光敏性呈現下降的趨勢。

3. 電漿光譜與薄膜特性討論

由於薄膜能隙會與其組成成分比例有關，所以這邊採用 Si*及 Ge*的放射強度比例來探討與薄膜能隙之關聯性，當鍍烷流量上升時，Ge*的放射強度上升幅度將近 40%，而 Si*的放射強度則減少了約 20% (圖 6-a)，所以 OES-ratio Si/Ge 會隨著鍍烷流量上升而下降 (圖 10)，代表電漿中鍍原子密度上升，導致沉積出來的薄膜有著較低的能隙，此組參數下 OES-ratio Si/Ge 與薄膜能隙有著相同的趨勢變化。

(二) 射頻功率之影響

採用前面實驗中薄膜光敏性最佳的參數接續後面的實驗，固定其他參數只改變功率，希望藉由增加射頻功率來促進鍍烷分解，探討功率效應對薄膜的影響。

1. 電漿光譜分析

圖 11-a 為特定譜線強度隨功率的變化，粒子放射強度除了正比於粒子密度之外，同樣地也與電漿中的電子溫度有著正比的關係，當功率上升時，電漿中的電子具有更多能量去與氣體分子進行反應，所以各譜線放射強度皆隨功率增加而上升，而圖 11-b 則是 OES-ratio 及 H_2 放射強度分析結果，其中 H_2 放射強度隨著功率上升而增加，代表著電漿中的電子密度隨功率上升而上升，OES-ratio Si/SiH 及 H_β/H_α 則用來分析電漿中電子溫度的變化，當功率上升時，這兩組 OES-ratio 隨著功率增加呈現相反的變化趨勢，在功率 40 W 提升至 60 W 時，OES-ratio 有著較大的降幅，最大達 15 %。

2. 薄膜特性分析

圖 12 為薄膜的拉曼結果，發現隨著功率增加 Si-Ge 鍵 (400 cm^{-1})及 Ge-Ge 鍵 (280 cm^{-1})波峰並沒有太大的改變，同樣地由式(3.6)計算出薄膜中相對鍍元素的含量，再與薄膜能隙比較如圖 13 所示，薄膜能隙在不同功率

下的變化幅度只在 0.2 eV 內，可以視為測量誤差，且薄膜能隙在不同功率下的變化量太小，所以看不出與拉曼分析薄膜鍍含量結果有關聯性。

在增加功率的情況下，薄膜電特性並沒有太明顯的改變，光敏性維持四個數量級如圖 14 所示，雖然增加功率沒有造成光敏性衰退，但是由於功率增加幅度太小 (64-160 mW/cm²)，也沒有達到降低薄膜能隙的效果。

3. 電漿光譜與薄膜特性討論

在不同參數下 OES-ratio Si/Ge 分析結果如圖 15 所示，當功率上升時 Si* 的放射強度增加了將近三倍，而 Ge* 的放射強度上升幅度較小，所以 OES-ratio Si/Ge 隨著功率增加而增加，代表在此組參數下功率上升時，電漿中相對鍍含量減少，而在改變功率的情況下 OES-ratio Si/Ge 隨著功率上升增加 32 %，相較於其他組實驗變數 OES Si/Ge 的變化幅度較小，另外薄膜能隙變化幅度也只有 0.2 eV，所以此組實驗參數下無法看出 OES-ratio Si/Ge 與薄膜能隙有關連性。

(三) 矽烷流量之影響

氣體比例是影響非晶矽鍍薄膜特性的重要參數，由過去的研究發現當鍍烷與矽烷的氣體比例增加時，沉積出的薄膜能隙有下降的趨勢，在此組

實驗中，將固定鍍烷流量改變矽烷流量來做實驗。

1. 電漿光譜分析

由圖 16-a 可知當製程中矽烷氣體流量增加，由於腔體中矽烷分子增加，所以與矽烷有關的特徵物種如 Si 及 SiH 的粒子放射強度隨矽烷氣體流量上升而上升，而其他特徵粒子則是因為矽烷氣體增加導致相對分壓減少，放射強度有下降的趨勢。

電漿光譜分析的結果如圖 16-b 所示，由於腔體中氣體分子增加，所以電子撞擊到氣體分子的機率變高，導致在電漿中電子無法進行有效碰撞產生出更多的電子，所以氫氣放射強度隨著矽烷氣體流量的上升而下降，代表電漿中電子密度的減少，而代表電漿中電子溫度的兩個 OES-ratio，在此組實驗參數下，則沒有太大的改變，最大變幅只有 5%。

2. 薄膜特性分析

薄膜拉曼量測結果如圖 17 所示，當矽烷氣體流量增加，電漿中會有較多的矽原子被分解出來，所以薄膜中相對的矽原子密度上升，導致在薄膜拉曼量測結果中 Si-Ge 鍵 (400 cm^{-1})及 Ge-Ge 鍵 (280 cm^{-1})波峰有下降的趨勢，而圖 18 為拉曼分析結果，由於薄膜中相對鍍含量變少，導致薄膜能隙上升。

薄膜電性量測結果如圖 19 所示，當矽烷氣體流量較低時，電漿中矽原子密度減少，所以沉積出來的薄膜中鍺鍵數量相對變多，導致缺陷密度較高造成較高的漏電流，所以光敏性較差，而在高矽烷氣體流量的情況下，則有著較佳的光敏性。

3. 電漿光譜與薄膜特性討論

這邊將影響薄膜能隙最主要的特徵粒子 Si 和 Ge 進行 OES 分析如圖 20 所示，由於 Ge 放射強度會隨矽烷流量上升而下降，但 Si 放射強度則是相反，所以 OES-ratio Si/Ge 會隨著流量增加而上升，在此組實驗參數下，OES-ratio Si/Ge 與薄膜能隙有著相同的趨勢變化。

(四) 腔體壓力之影響

這邊採用前面實驗中光敏性較佳且薄膜能隙較低的參數，來探討改變壓力對電漿與薄膜特性之影響，此組實驗參數如表 7。

1. 電漿光譜分析

由圖 21-a 可以看出，當腔體壓力上升時，各特徵物種放射強度皆有下降的趨勢，這是因為腔體壓力變大，粒子與粒子間的碰撞較為頻繁，使粒子失去能量造成放射強度下降。OES-ratio 分析的結果如圖 21-b 所示，在此

組實驗參數下，代表電漿中電子密度的氫氣放射強度隨著壓力上升呈現不規則的變化，而代表電漿中電子溫度的兩個 ratio，由於粒子間頻繁地碰撞導致電子溫度下降，所以 OES ratio 隨著腔體壓力上升有下降的趨勢。

2. 薄膜特性分析

圖 22 為薄膜拉曼量測結果，隨著壓力增加 Si-Ge 鍵 (400 cm^{-1})及 Ge-Ge 鍵 (280 cm^{-1})波峰越來越不明顯，代表著在高壓下沉積出來的薄膜中相對銻含量減少，分析的結果如圖 23 所示。

在薄膜電性方面，因為在高壓下，薄膜中銻元素含量較少，所以相對矽鍵變多，當沉積壓力達 400 pa 時，薄膜有著較低的暗電導值，所以在高壓下沉積出來的薄膜光敏性較為優異(圖 24)。

3. 電漿光譜與薄膜特性討論

當腔體壓力上升時，Si 與 Ge 粒子放射強度皆呈現下降的趨勢，但 Si 粒子放射強度最大降幅只有 15%，而 Ge 粒子放射強度最大降幅達 35%，所以 OES-ratio Si/Ge 會隨壓力增加而上升，此組參數下 OES-ratio Si/Ge 也與薄膜能隙有著相同的趨勢。

(五) OES 分析在不同參數下的情況

1. OES 分析電漿特性

圖 26 為 H_2 以及 OES ratio Si/SiH 與 H_β/H_α 在不同參數下變化的情況，在改變功率的情況下，當功率上升時， H_2 放射強度隨著功率上升而增加，顯示在高功率下有著較高的電子密度，但是用來分析電漿中電子溫度的兩個 OES ratio Si/SiH 與 H_β/H_α 則呈現相反的變化趨勢。

而壓力上升時，OES ratio Si/SiH 與 H_β/H_α 隨著壓力上升有下降的趨勢，顯示在高壓下電漿中的電子溫度較低，另外代表電子密度變化的 H_2 放射強度無固定趨勢可循。

最後在改變氣體比例的情況下，如果增加鍍烷流量，代表電漿中電子密度變化的 H_2 放射強度、電子溫度變化的 OES ratio Si/SiH 與 H_β/H_α 隨著鍍烷氣體流量增加並沒有太大的改變。另外在增加矽烷流量的情況下， H_2 放射強度會隨著矽烷流量增加而下降，代表電子密度的下降，但是用來分析電漿中電子溫度的兩個 OES ratio Si/SiH 與 H_β/H_α 在此組實驗參數下沒有太大的改變，改變幅度不到 5%。

2. OES 分析與薄膜特性

非晶矽鍍薄膜結構中的矽鍍比例影響了薄膜電性與能隙，實驗中，在

改變功率的情況下，OES ratio Si/Ge 相較於其他組實驗變化幅度較小，所以與薄膜材料特性較無關聯性。

在改變壓力與氣體流量的情況下，OES ratio Si/Ge 皆與薄膜能隙有著相同的趨勢變化，同時也符合拉曼分析的結果，當拉曼分析薄膜中鍺含量增加時，光譜分析 OES ratio Si/Ge 有下降的趨勢，代表 OES ratio Si/Ge 與薄膜中相對矽鍺比例有著強烈的關係，由於非晶矽鍺薄膜中鍺含量增加，同時也會造成缺陷濃度增加，所以 OES ratio Si/Ge 與薄膜光敏性有正比的關係 (圖 27)。

二、 SiH_4/H_2 電漿模擬

表 8 為模擬使用的電漿參數，這是根據配合核能研究所實驗以能成長出非晶矽的條件而設定，將會探討不同製程參數 (功率密度、壓力、矽烷流量) 下電漿電位、高階矽烷粒子通量以及矽烷消耗率變化的情況。

(一) 矽烷耗盡率

由圖 28 可發現矽烷耗盡率會隨著功率上升而上升，約增加了 7 個百分點，而改變矽烷流量的情況下，矽烷耗盡率隨著流量增加而下降，變化了 1 個百分點，與文獻結果有著相同的趨勢變化 (圖 29)。而模擬中矽烷耗盡率

隨著壓力上升有下降的趨勢，與文獻結果相反，是因為氣體反應式中氫氣與 SiH_2 粒子反應生成 SiH_4 (R23) 這條反應式與腔體壓力有關，當壓力越大時反應速率越大，所以在高壓下腔體內 SiH_4 粒子密度較高，造成矽烷耗盡率較低。

另外由圖 28 與 29 可以發現，模擬中矽烷耗盡率的值遠低於文獻上實驗的值，推測是因為實際狀況下，在電漿點燃後氣體溫度會上升，而模擬中腔體內的溫度一直是固定值，由於溫度上升可能會造成一部份的矽烷被消耗，所以用模擬計算出的矽烷耗盡率低於實驗值。

(二) 電漿電位

透過計算電漿電位可以知道電極間電場的大小，電場會加速電漿中帶電的粒子，如果電位差越大，離子到達基板表面所帶的能量也就越大。

(三) 射頻功率之影響

圖 30 為 電極電壓與電漿電位隨功率密度變化情形，由於模擬中藉由修正電壓來達到所輸入之功率，所以這邊將探討電極電壓與電漿電位的關係，透過圖 30 可知電極電壓隨著功率上升而增加，電位差較大造成有較高的電漿電位。

(四) 壓力之影響

由圖 31 可知電極電壓隨著壓力上升有下降的趨勢，所以在高壓下有著較低的電漿電位。

(五) 氣體流量之影響

最後分析在不同氣體流量的情況下，電極電壓與電漿電位變化情形（圖 32），改變的矽烷氣體流量範圍為 0.2-1.0 sccm，由於改變的氣體流量並不大，所以電極電壓與電漿電位並沒有顯著的改變。

(六) 高階矽烷粒子與矽烷消耗率

高階矽烷粒子形成與 SiH_2 粒子和 SiH_4 有關，且由於高階矽烷粒子 ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+1}$, $n>1$) 在表面發生反應會提高形成多氫鍵的機率，不利於薄膜特性，所以此小節將討論在不同參數下（功率、壓力與矽烷氣體流量）主要反應粒子 (H , SiH_2 , SiH_3) 與高階矽烷粒子 (Si_3H_7 , Si_4H_9) 通量密度變化和矽烷耗盡率。

(七) 射頻功率之影響

首先分析主要粒子通量密度， H , SiH_2 與 SiH_3 通量皆隨功率上升而上升

如圖 33 至圖 35 所示，另外由於 SiH_3 是較理想的薄膜前驅物，所以我們透過粒子與 SiH_3 通量密度的比例來量化分析，當功率上升時， SiH_2 粒子通量密度隨之上升，且增幅較 SiH_3 粒子大，所以 $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ 通量密度比例隨著功率上升而增加。另外在高階矽烷粒子部份，即使在高矽烷耗盡率的情況下， $\text{Si}_3\text{H}_7/\text{SiH}_3$ 與 $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 通量密度比也有增加的趨勢（圖 36），推測是因為 SiH_2 粒子通量密度隨著功率上升是快速增加的，上升了 20 倍之多，所以過高的功率會導致較多的高階矽烷粒子在基板表面發生反應，不利於薄膜特性。

圖 37 為腔體中心的電子密度、電子溫度以及矽烷耗盡率隨功率密度變化情形，當功率密度上升時，電漿中有著更多的電子可以與矽烷分子進行反應，所以矽烷耗盡率隨著功率上升而增加。

(八) 壓力之影響

接下來分析不同壓力下主要粒子通量密度變化情形，圖 38 至圖 40 為在不同壓力下主要粒子通量密度隨 Y 方向的變化，由圖可以知道主要粒子通量密度會隨著壓力上升而下降，其中 SiH_2 粒子通量密度隨著壓力提高是快速下降的，而 H 與 SiH_3 粒子通量密度改變幅度則較 SiH_2 粒子小，所以

$\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ 通量密度比隨著壓力上升有下降的趨勢。另外由於在高壓下有著較低的矽烷耗盡率 (圖 42)，導致有較多的高階矽烷粒子抵達基板表面，所以 $\text{Si}_3\text{H}_7/\text{SiH}_3$ 與 $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 通量密度比隨著壓力上升有增加的趨勢 (圖 41)。

在不同壓力下矽烷耗盡率的變化如圖 42 所示，由於氣體反應式中氫氣與 SiH_2 粒子反應生成 SiH_4 (R23) 這條反應式與腔體壓力有關，當壓力越大時反應速率越大，所以當壓力上升時，腔體內 SiH_4 粒子密度增加導致較差的矽烷耗盡率，另一方面，電漿中電子密度會隨著壓力上升而下降，代表與矽烷分子進行反應的電子減少，可能是導致矽烷耗盡率降低的因素。

(九) 氣體流量之影響

圖 43 至圖 5 為 H, SiH_2 與 SiH_3 通量隨流量比例在 Y 方向變化的情況，當矽烷流量增加時，H 粒子通量並沒有太大的改變，而 SiH_3 通量則是隨流量上升而增加、 SiH_2 通量隨流量上升而減少，所以 $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$ 的通量密度比有下降的趨勢。另一方面同樣地由於較差的矽烷耗盡率，所以 $\text{Si}_3\text{H}_7/\text{SiH}_3$ 與 $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 的通量密度比會隨著矽烷流量增加而上升 (圖 46)。

當增加矽烷氣體流量時，由於腔體中矽烷分子增加，導致矽烷耗盡率

會隨著流量上升而下降 (圖 47)。另一方面，電子密度與電子溫度則隨著流量上升而有下降的趨勢。

四、 結論

本研究使用光學放射光譜儀(OES)來紀錄電漿光譜，利用 OES-ratio 來定性分析製程電漿中元素的相對含量，並藉由模擬計算來驗證結果，實驗中 H_2 放射強度用以定性分析電漿中的電子密度，當功率與氣體流量上升時， H_2 放射強度也跟著上升，代表較高的功率可以在電漿中產生出更多的電子，但在改變壓力的情況呈現不規則變化，另外 OES-ratio (Si/SiH)和 OES-ratio ($H\beta/H\alpha$)可以定性分析電漿中的電子溫度，當氣體流量與壓力增加時，OES-ratio (Si/SiH)和 OES-ratio ($H\beta/H\alpha$)皆有下降的趨勢。模擬方面，矽烷耗盡率與粒子通量密度皆隨著功率上升而上升，矽烷耗盡率則隨矽烷流量增加而下降，通量方面的 H 通量密度並無太大的變化， SiH_3 通量密度則因此而增加、 SiH_2 通量密度呈相反趨勢，因此 SiH_2/SiH_3 的通量密度比則有下降的趨勢，而矽烷耗盡率與粒子通量密度皆隨壓力上升而有下降的趨勢，其中 H 與 SiH_3 粒子通量密度改變幅度則較 SiH_2 粒子通量密度小。

参考文献

- [1] A.Descoeurdes, *et al.*, "The silane depletion fraction as an indicator for the amorphous/crystalline silicon interface passivation quality," , 2010.
- [2] J. Perrin and J. F. M. Aarts, "DISSOCIATIVE EXCITATION OF SIH₄, SID₄, SI₂H₆ AND GEH₄ BY 0-100 EV ELECTRON-IMPACT," 1983.
- [3] V. Massereau-Guilbaud, I. Geraud-Grenier, and A. Plain, "Determination of the electron temperature by optical emission spectroscopy in a 13.56 MHz dusty methane plasma: Influence of the power," 2009.
- [4] U. Fantz, "Spectroscopic diagnostics and modelling of silane microwave plasmas," 1998.

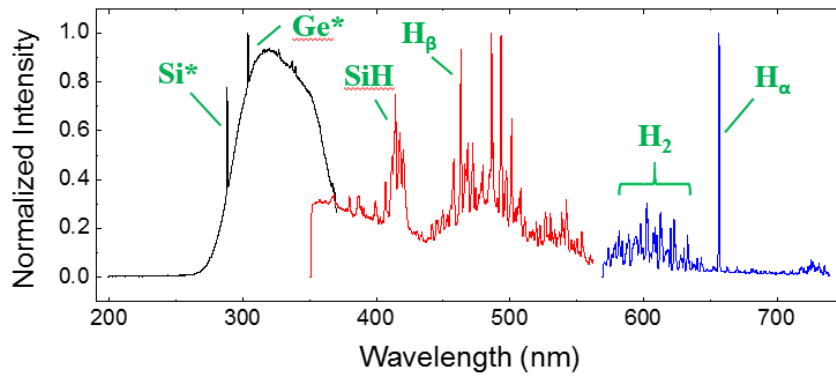


圖 1. $H_2/SiH_4/GeH_4$ 電漿光譜

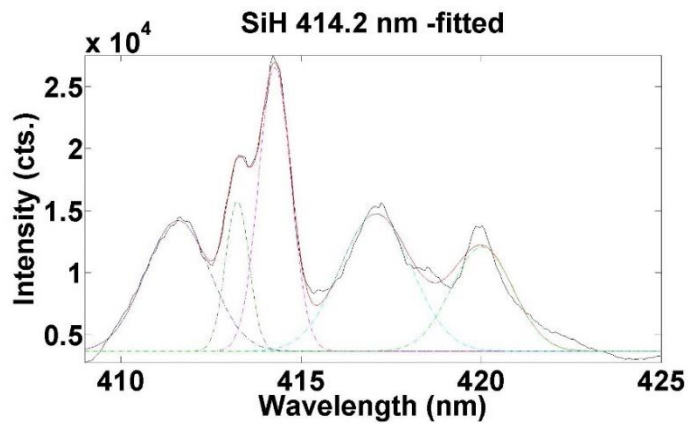


圖 2-1 SiH^* 曲線擬合結果

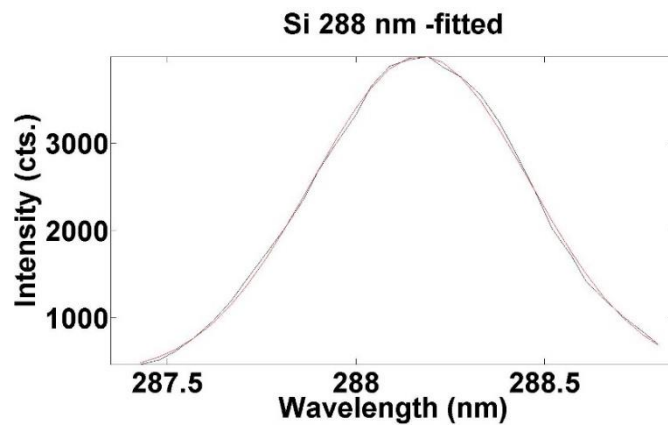


圖 2-2 Si^* 曲線擬合結果

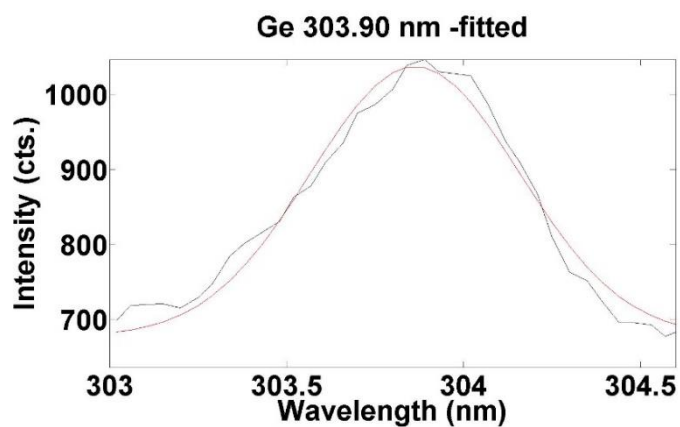


圖 2-3 Ge 曲線擬合結果

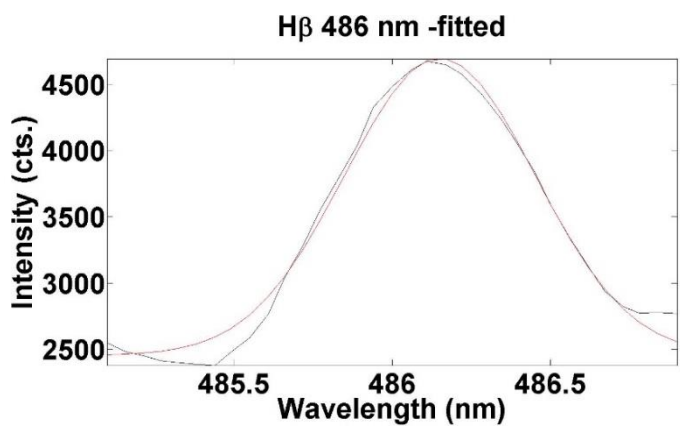


圖 2-4 H β 曲線擬合結果

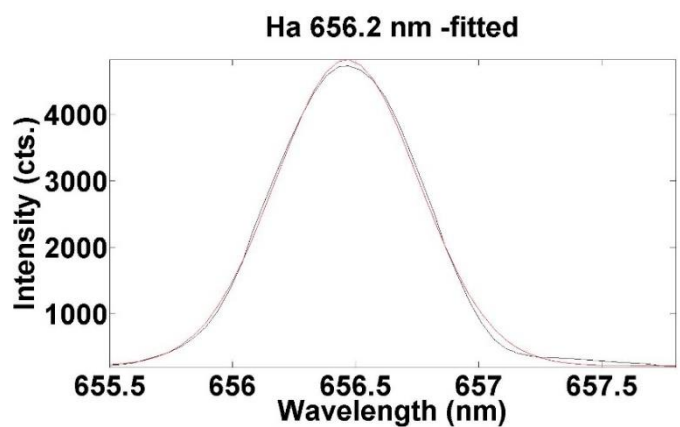


圖 2-5 H α 曲線擬合結果

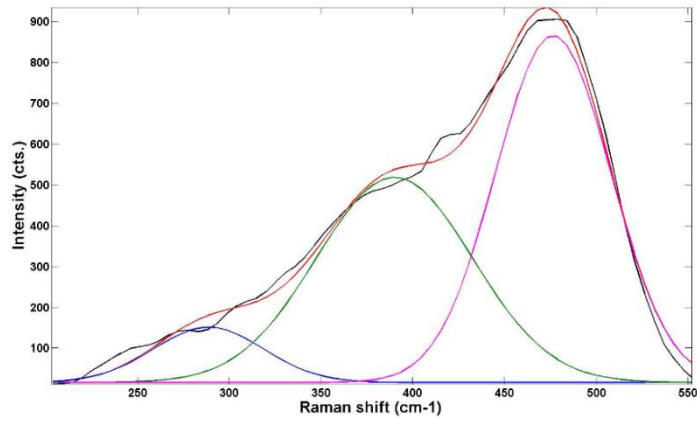


圖 3 拉曼光譜的擬合結果

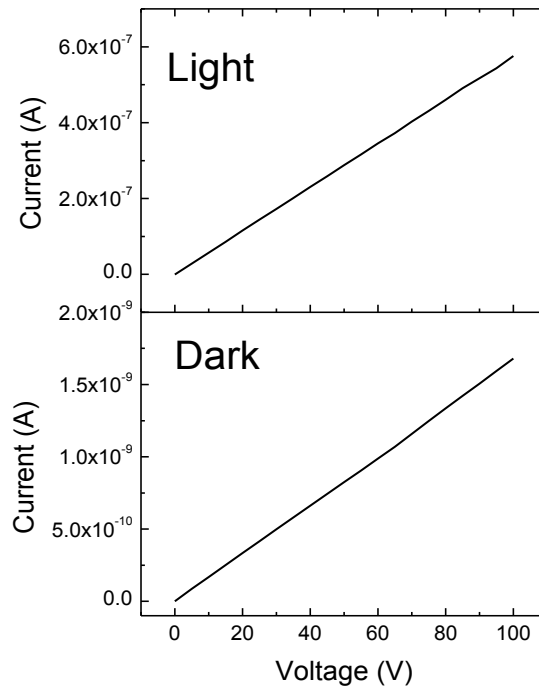


圖 4 照光及無照光下薄膜之 I-V curve

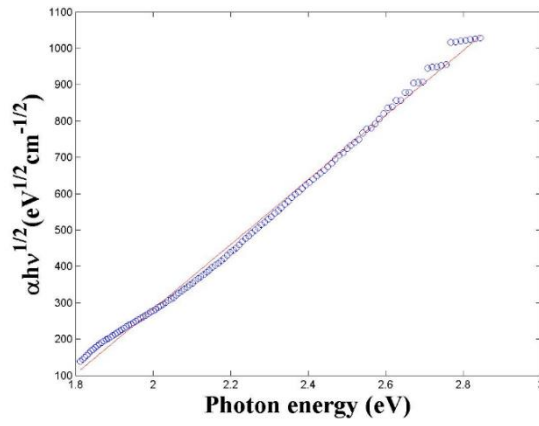


圖 5 Tauc 作圖法擬合結果

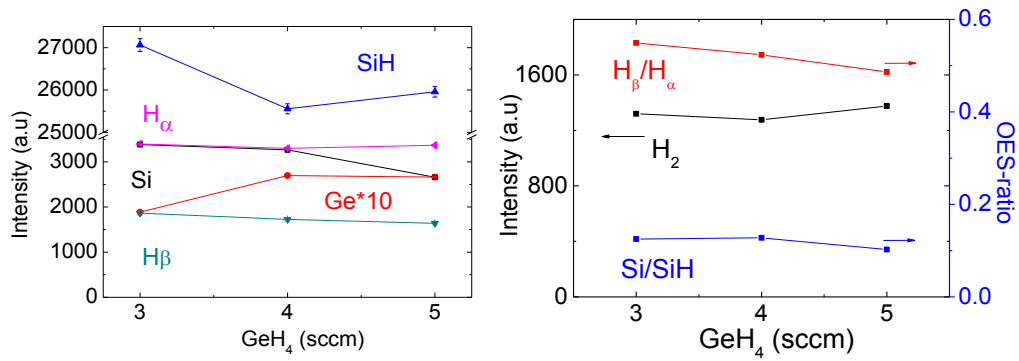


圖 6 (a) Si, SiH, H_α , H_β , Ge 特徵譜線強度 (b) H_2 , $\text{H}_\beta/\text{H}_\alpha$, Si/SiH OES 分析結果隨鍍烷流量之變化

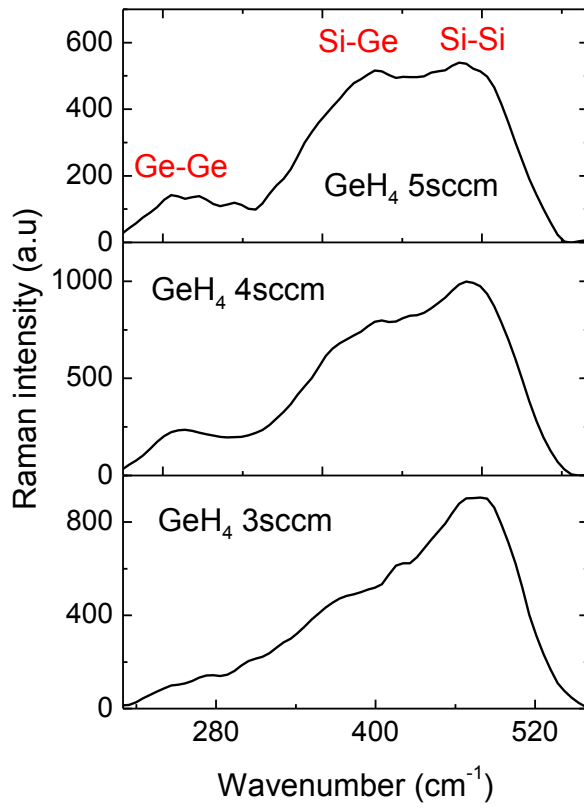


圖 7 不同鍍烷流量的薄膜拉曼結果

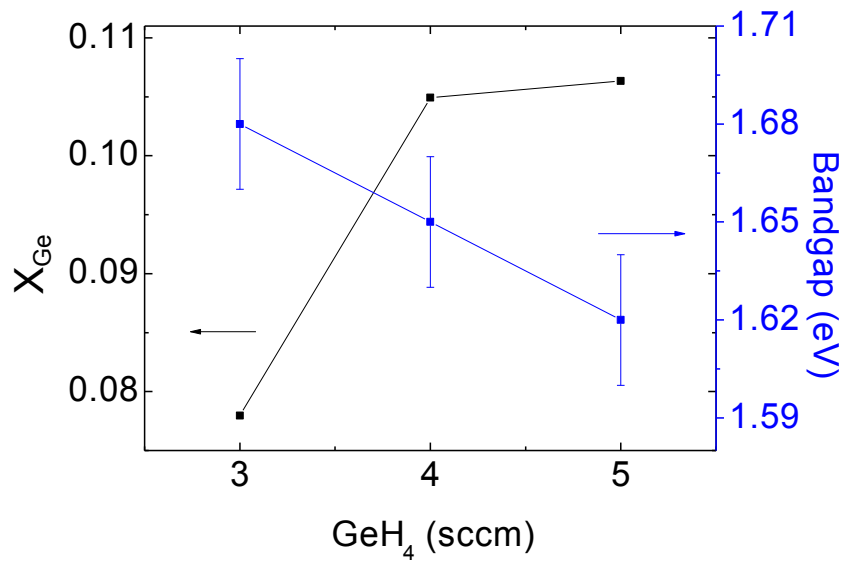


圖 8 不同鍍烷流量之拉曼分析結果及薄膜能隙

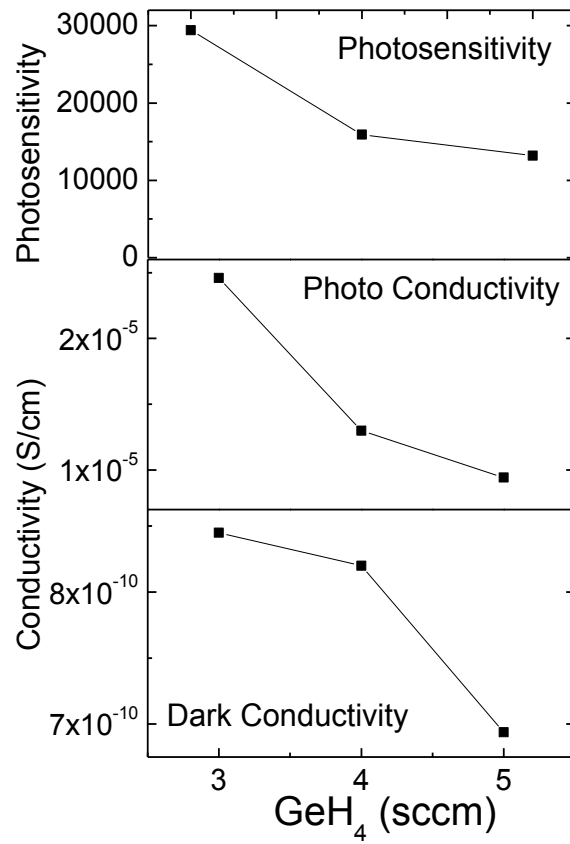


圖 9 不同鍺烷流量之薄膜電性

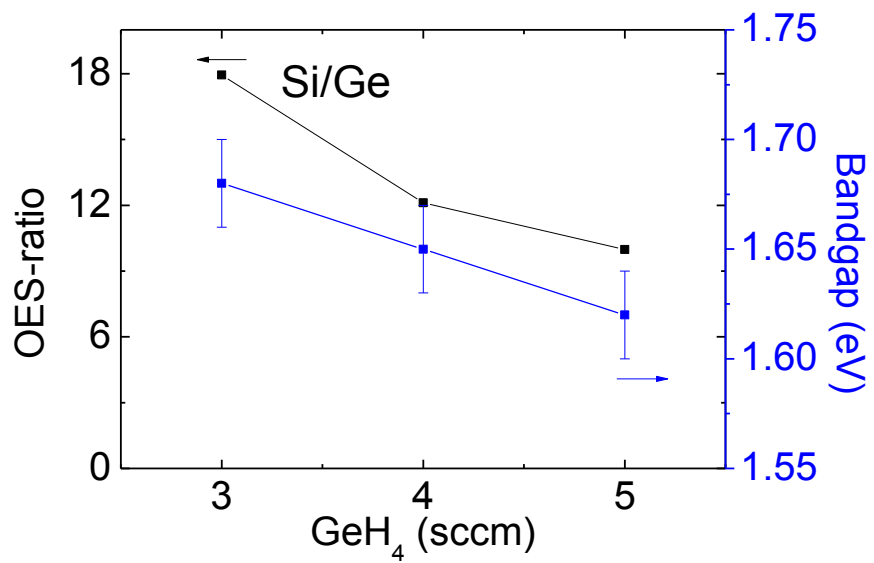


圖 10 不同鍺烷流量之 OES 分析結果及薄膜能隙

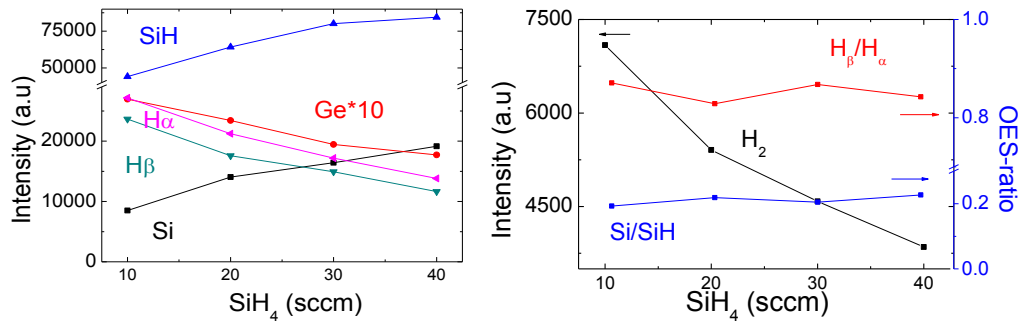


圖 11 (a) Si, SiH, H α , H β , Ge 特徵譜線強度 (b) H $_2$, H β /H α , Si/SiH OES 分析結果隨矽烷流量之變化

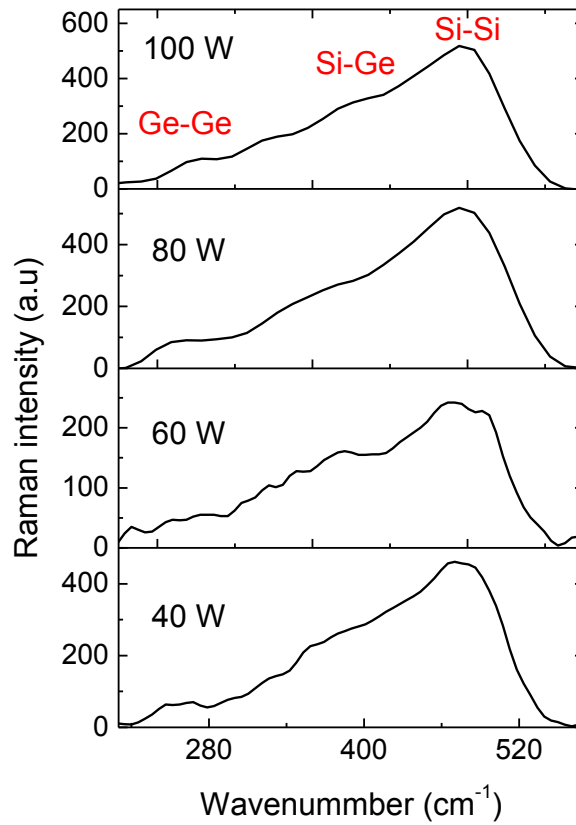


圖 12 不同功率的薄膜拉曼結果

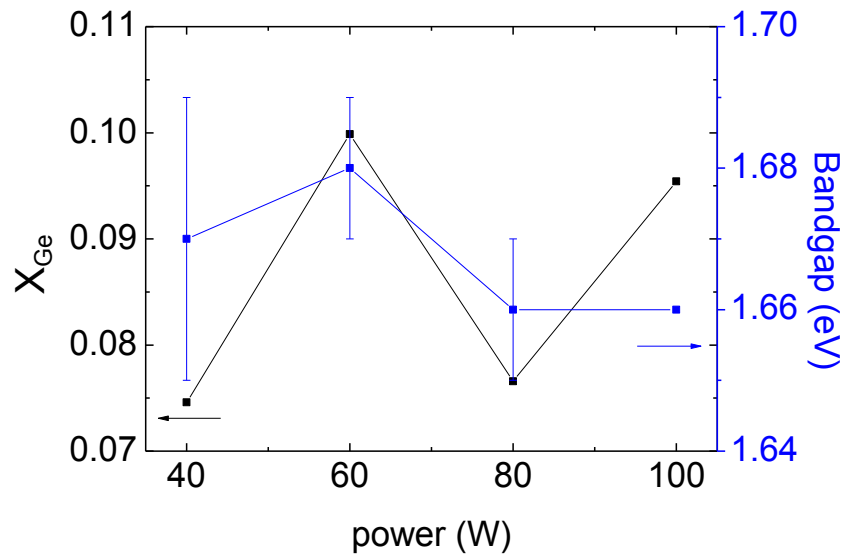


圖 13 不同功率之拉曼分析結果及薄膜能隙

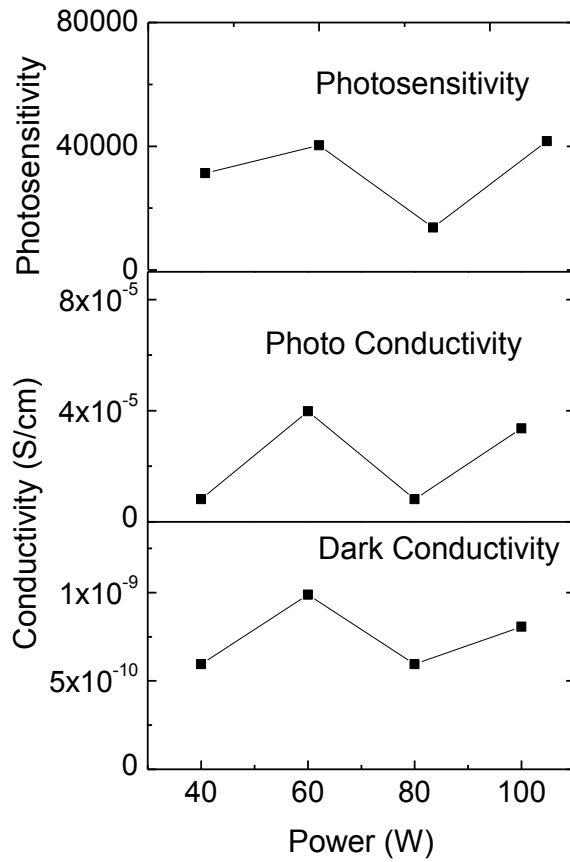


圖 14 不同功率之薄膜光敏性

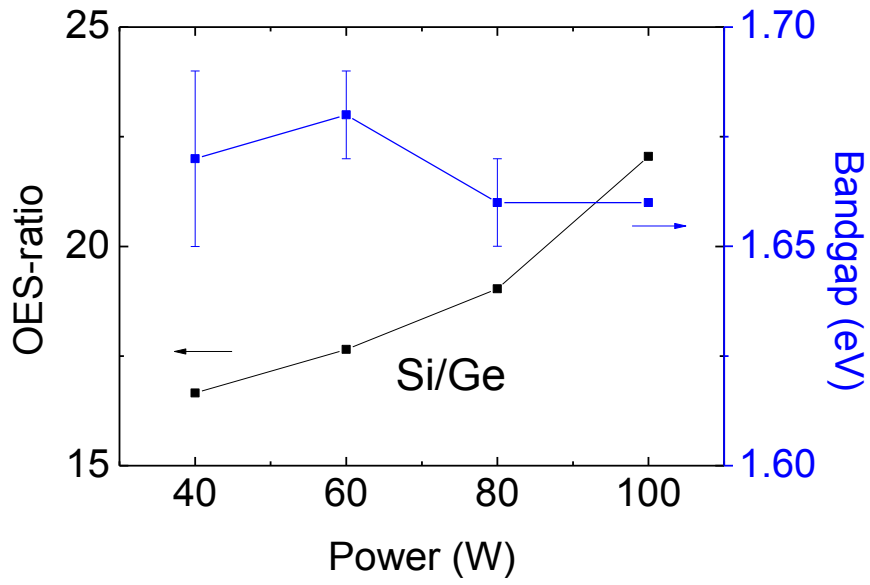


圖 15 不同功率之 OES 分析結果及薄膜能隙

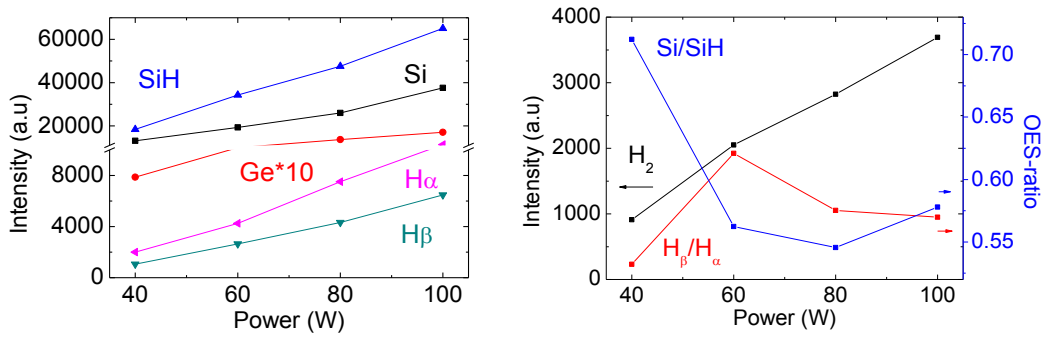


圖 16 (a) Si, SiH, H α , H β , Ge 特徵譜線強度 (b) H $_2$, H β /H α , Si/SiH OES 分析結果隨功率之變化

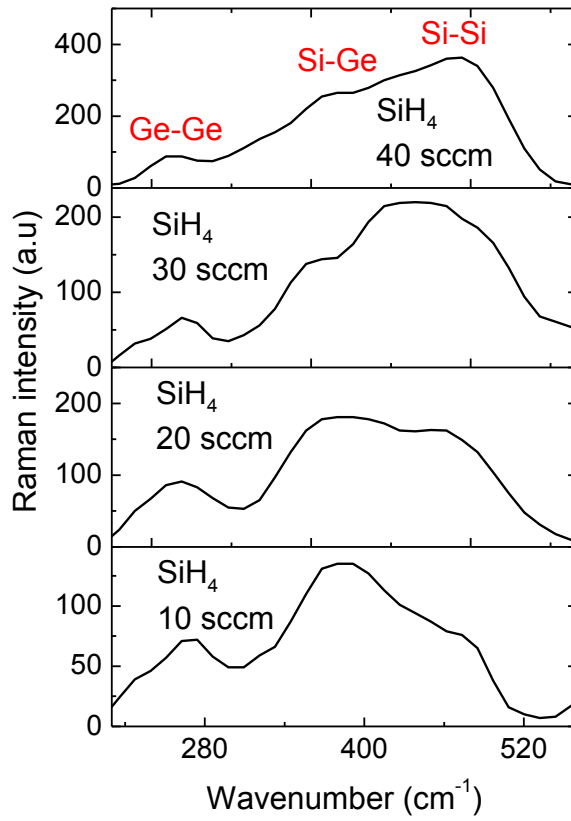


圖 17 不同矽烷流量的薄膜拉曼結果

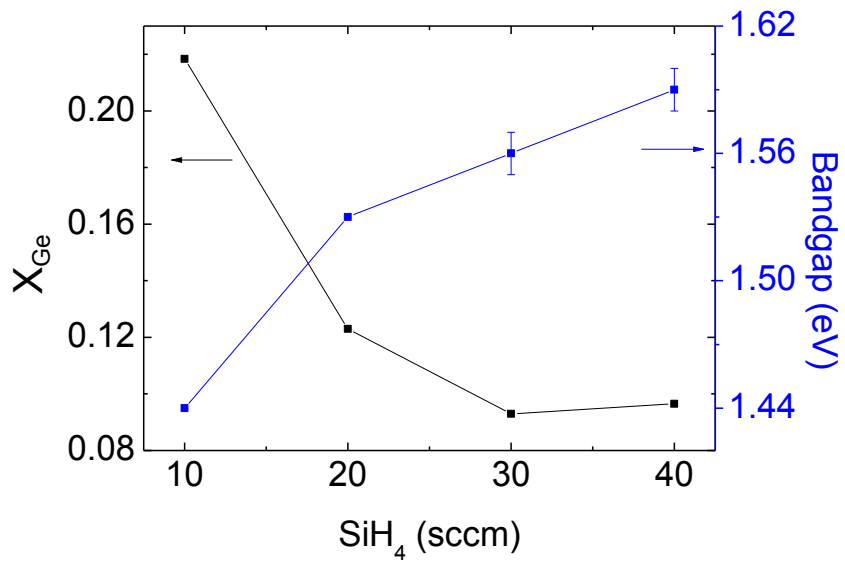


圖 18 不同矽烷流量之拉曼分析結果及薄膜能隙

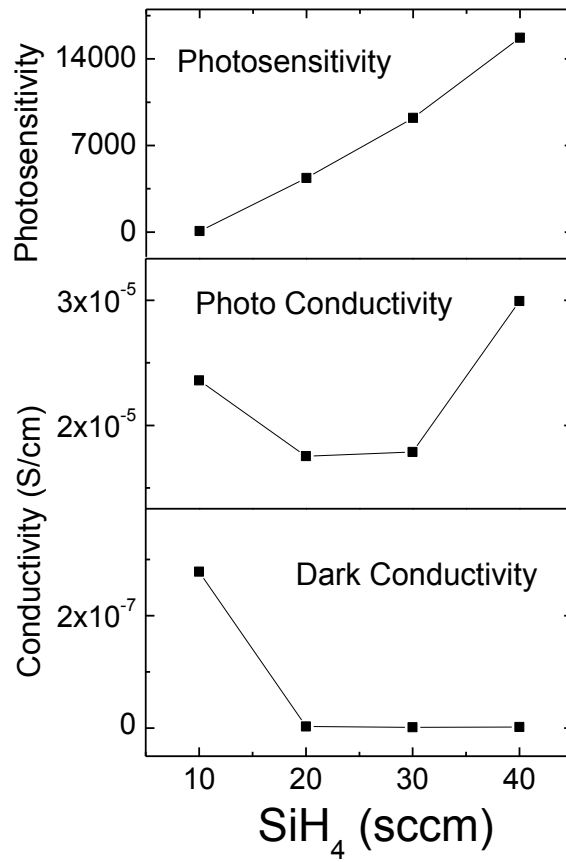


圖 19 不同矽烷流量之薄膜光敏性

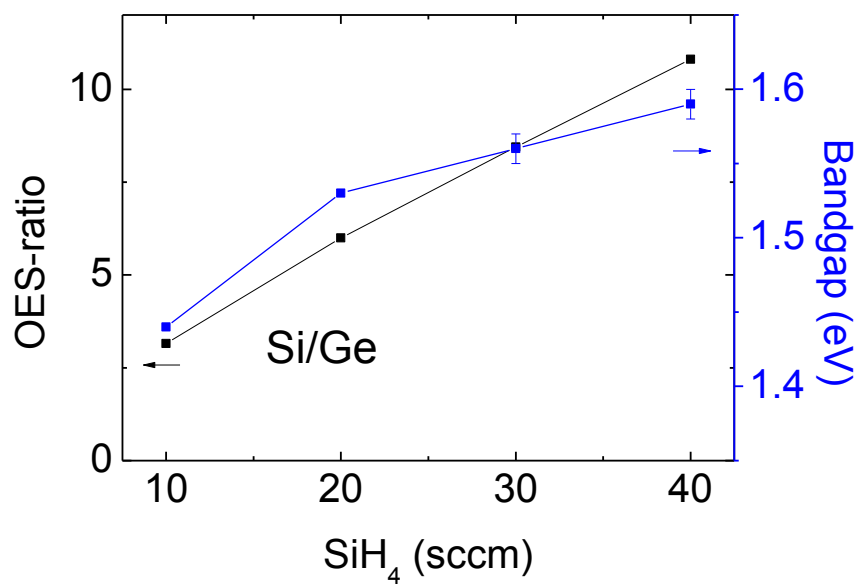


圖 20 不同矽烷流量之 OES 分析結果及薄膜能隙

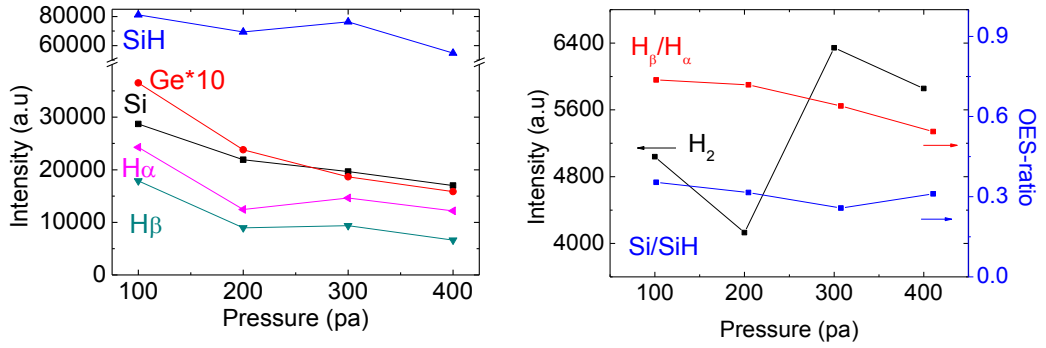


圖 21 (a) Si, SiH, H α , H β , Ge 特徵譜線強度 (b) H $_2$, H β /H α , Si/SiH OES 分析結果隨壓力之變化

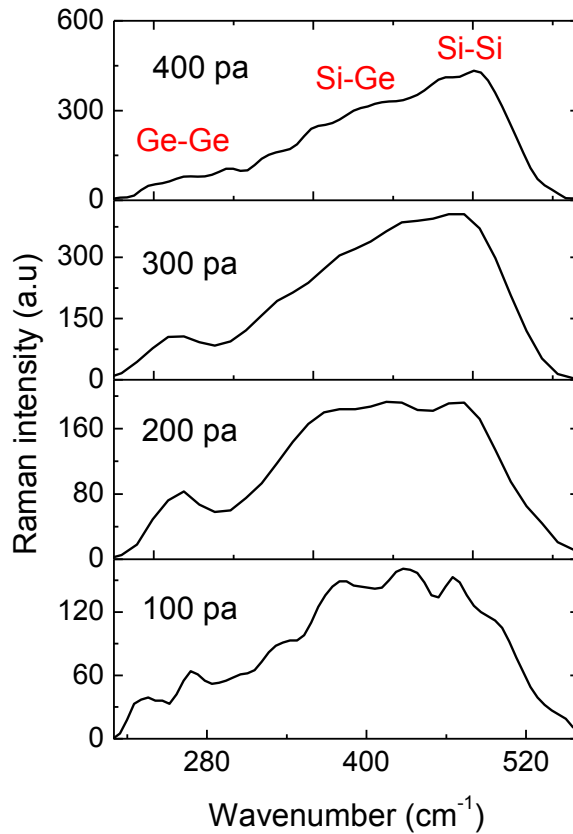


圖 22 不同壓力的薄膜拉曼結果

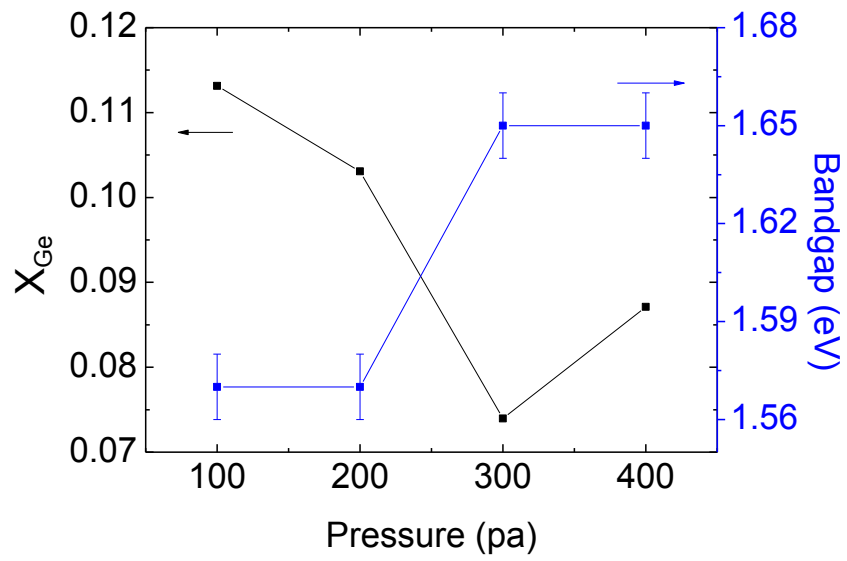


圖 23 不同壓力之拉曼分析結果及薄膜能隙

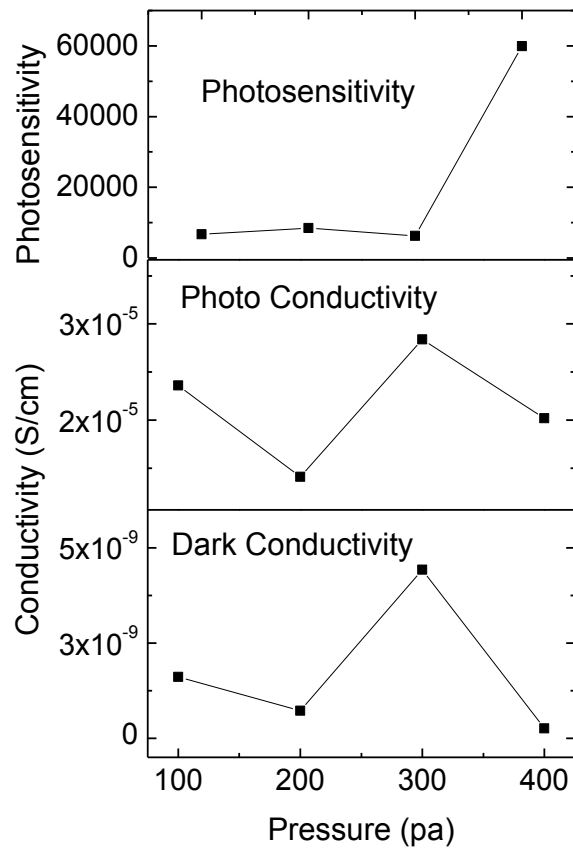


圖 24 不同壓力之薄膜光敏性

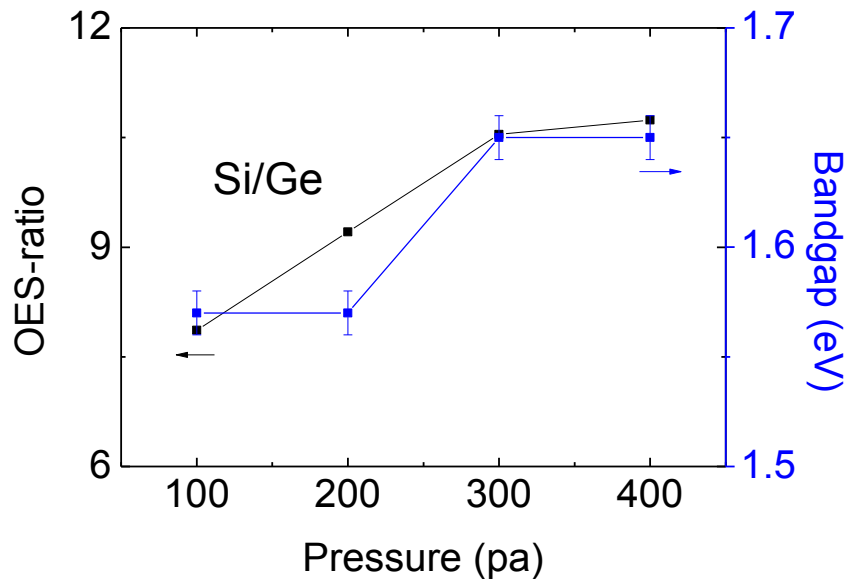


圖 25 不同壓力之 OES 分析結果及薄膜能隙

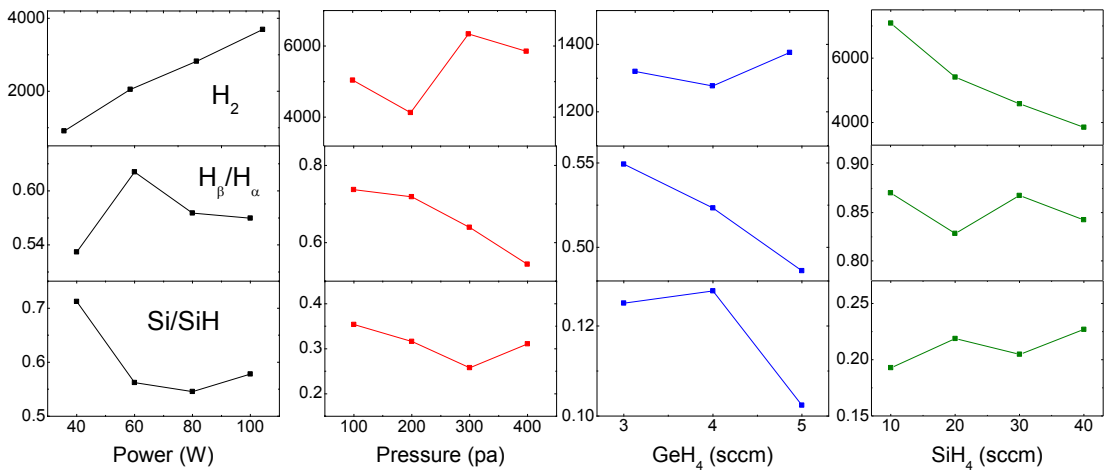


圖 26 OES 分析在各參數下變化的情況

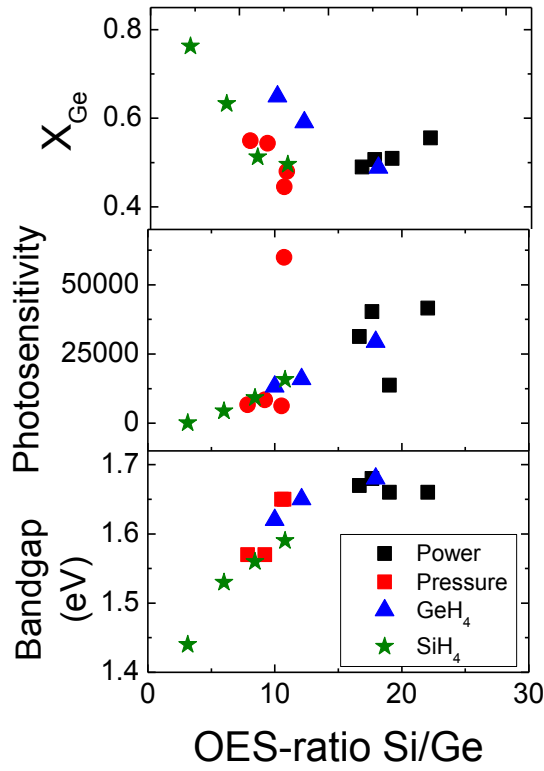


圖 27 各參數下 OES ratio Si/Ge 與薄膜特性關聯性

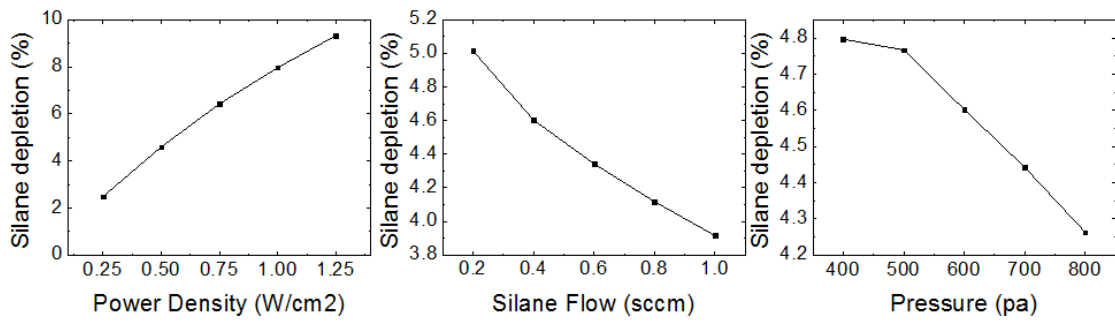


圖 28 表 8 模擬參數下矽烷耗盡率變化情況

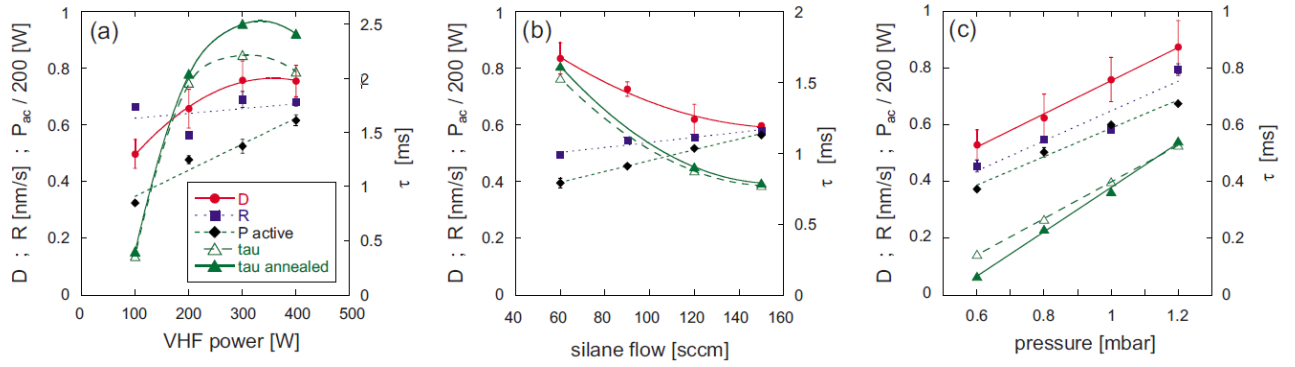


圖 29 文獻裡矽烷耗盡率變化情況 [1]

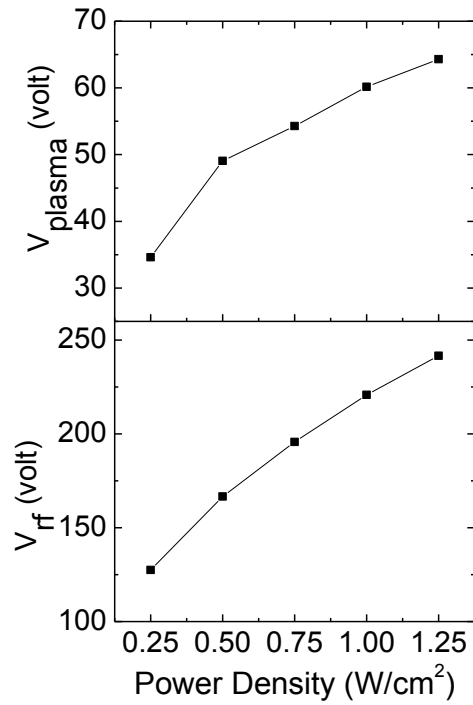


圖 30 RF 電壓與電漿電位隨功率密度變化情形

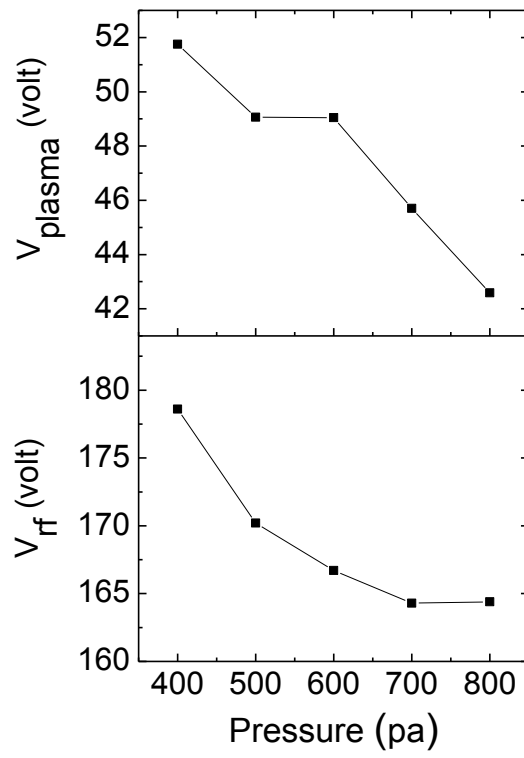


圖 31 RF 電壓與電漿電位隨壓力變化情形

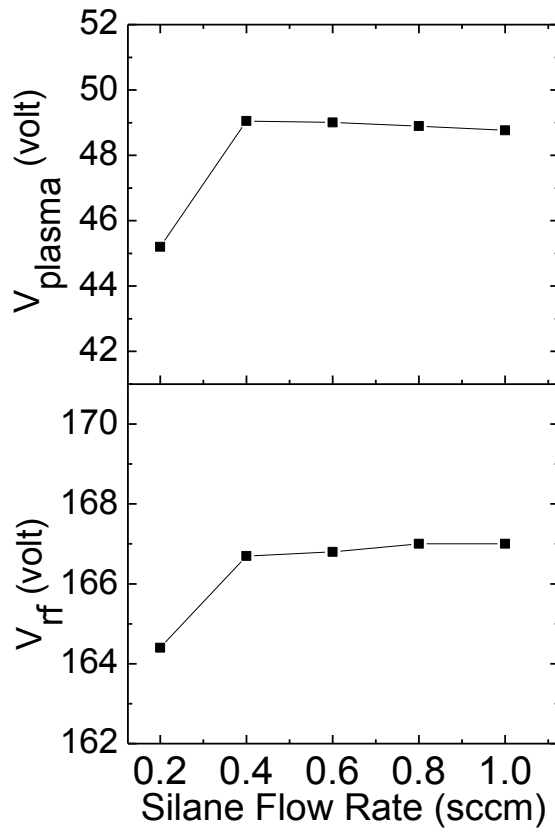


圖 32 RF 電壓與電漿電位隨矽烷氣體流量變化情形

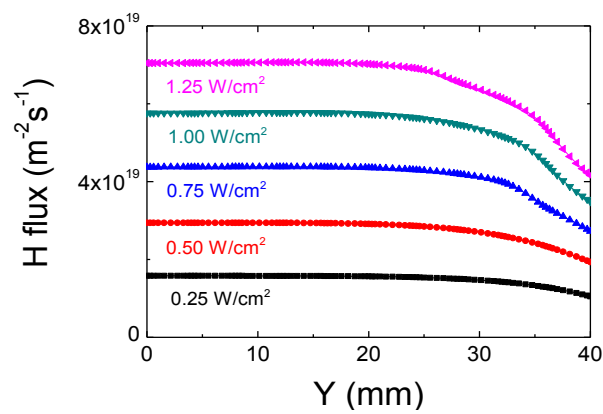


圖 33 不同功率下 H 粒子通量隨 Y 方向的變化

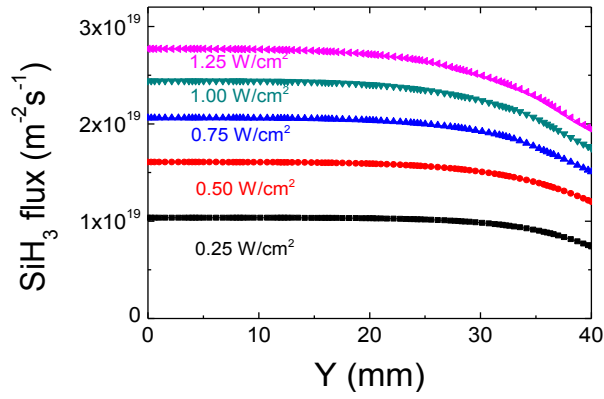


圖 34 不同功率下 SiH₃ 粒子通量隨 Y 方向的變化

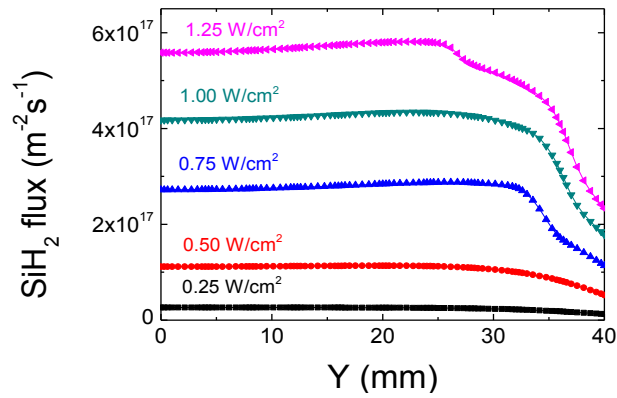


圖 35 不同功率下 SiH₂ 粒子通量隨 Y 方向的變化

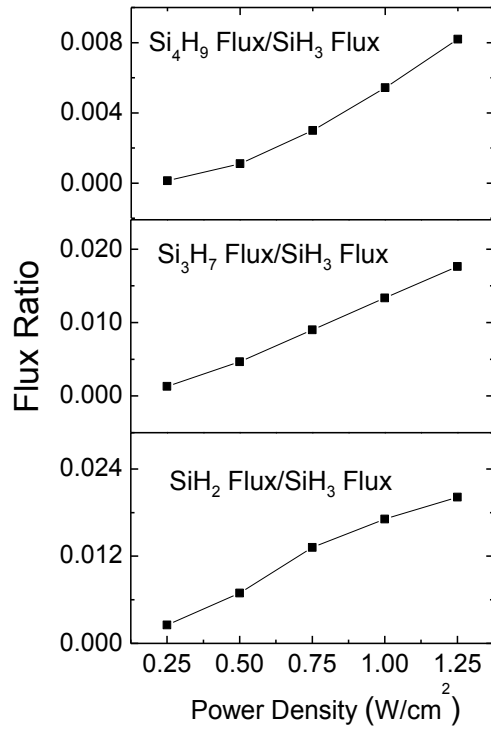


圖 36 $\text{SiH}_2/\text{SiH}_3$, $\text{Si}_3\text{H}_7/\text{SiH}_3$, $\text{Si}_4\text{H}_9/\text{SiH}_3$ 腔體中央通量比值隨功率變化

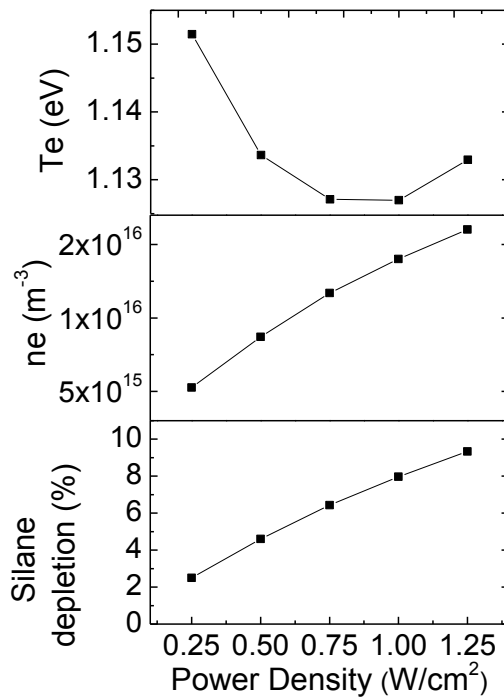


圖 37 腔體中心之電子密度、電子溫度及矽烷耗盡率隨功率密度變化情形

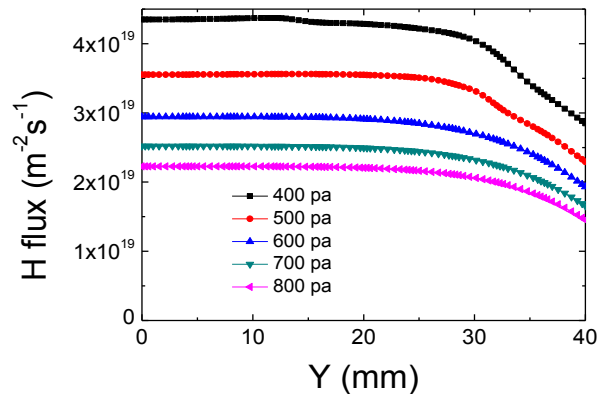


圖 38 不同壓力下 H 粒子通量隨 Y 方向的變化

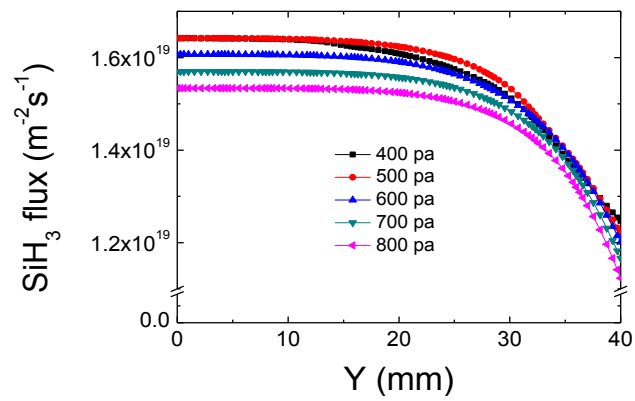


圖 39 不同壓力下 SiH_3 粒子通量隨 Y 方向的變化

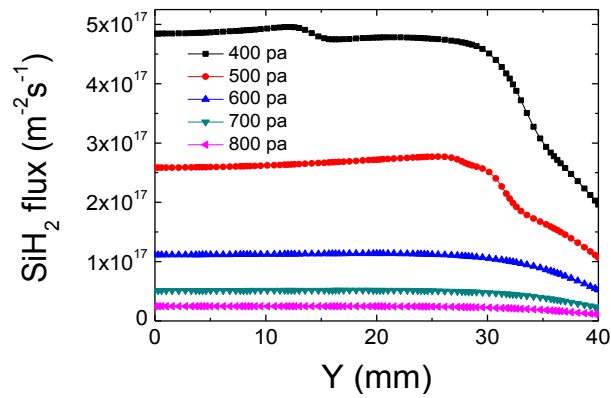


圖 40 不同壓力下 SiH_2 粒子通量隨 Y 方向的變化

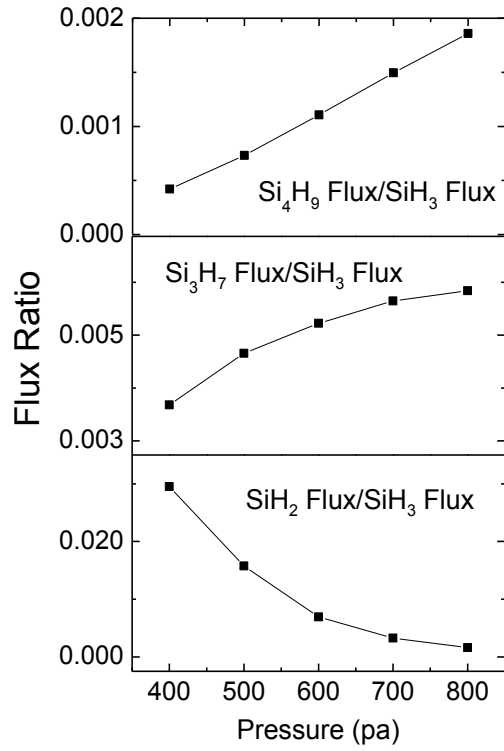


圖 41 SiH₂/SiH₃, Si₃H₇/SiH₃, Si₄H₉/SiH₃ 腔體中央通量比值隨壓力變化

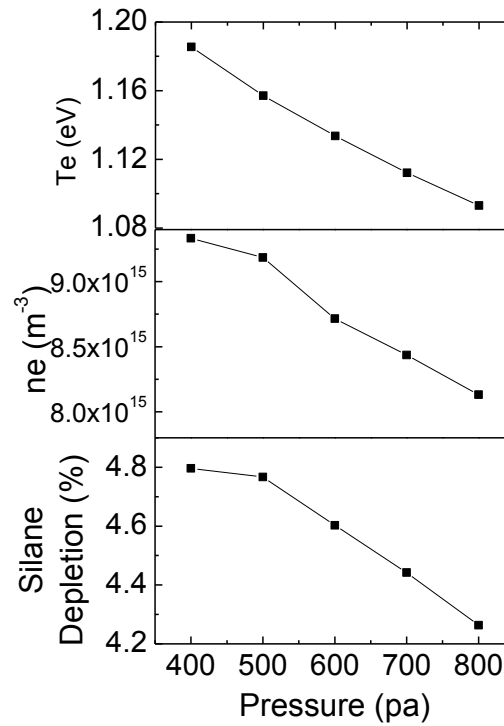


圖 42 腔體中心之電子密度、電子溫度及矽烷耗盡率隨壓力變化情形

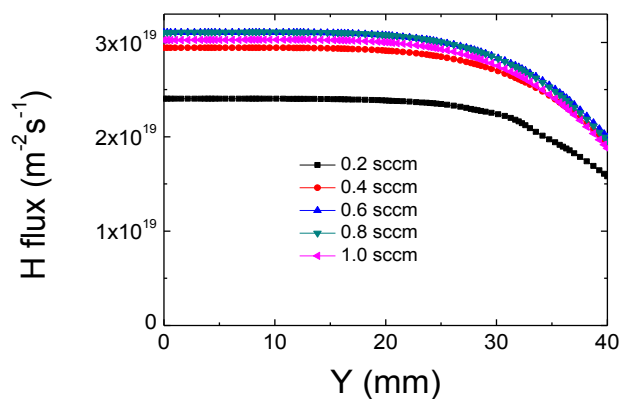


圖 43 不同流量比例下 H 粒子通量隨 Y 方向的變化

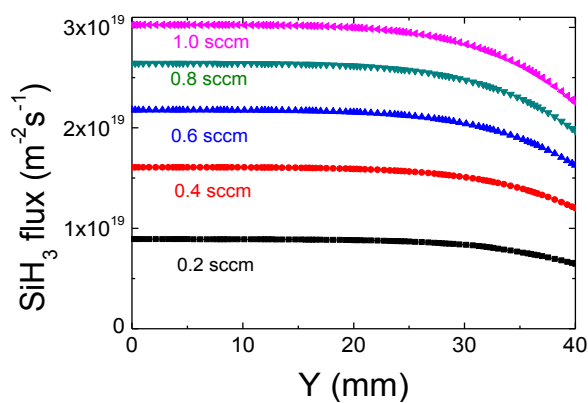


圖 44 不同流量比例下 SiH_3 粒子通量隨 Y 方向的變化

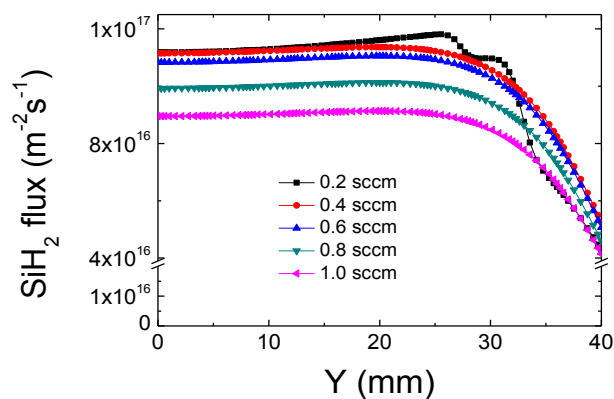


圖 45 不同流量比例下 SiH_2 粒子通量隨 Y 方向的變化

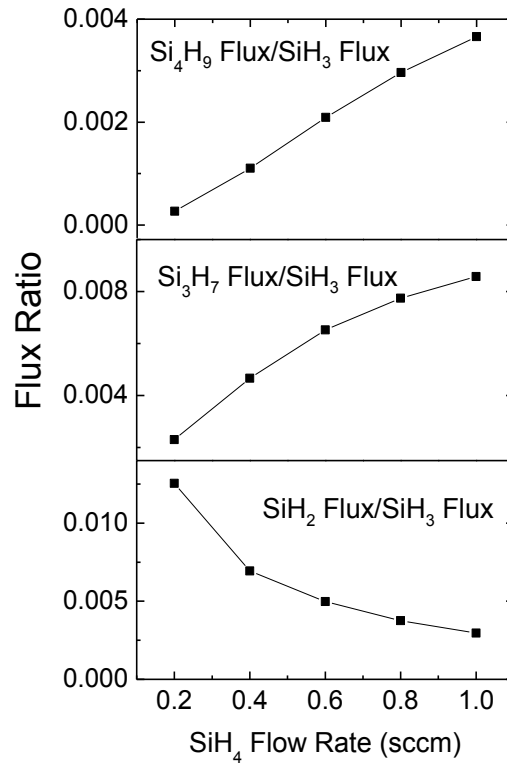


圖 46 SiH₂/SiH₃, Si₃H₇/SiH₃, Si₄H₉/SiH₃ 腔體中央通量比值隨流量變化

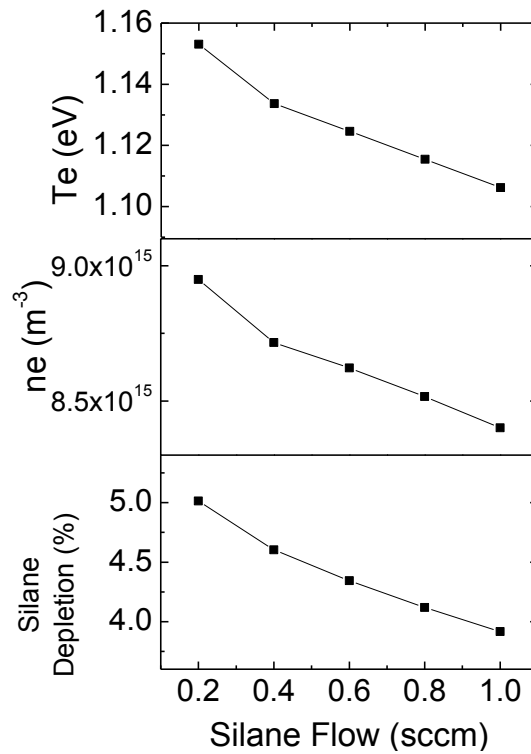


圖 47 腔體中心之電子密度、電子溫度及矽烷耗盡率隨矽烷流量變化情形

	Transition	Wavelength	Excitation energy
Si	$4S^1 \rightarrow 3P^2$	288 nm	5.08 eV
Ge	$5S^1 \rightarrow 4P^2$	303.9 nm	4.96 eV
SiH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$	410-425 nm	3 eV
H	$n=4 \rightarrow 2, H_\beta$	486.1 nm	12.75 eV
H ₂	$3P^3\Pi_u \rightarrow 2S^3\Sigma_g^+$	595-630 nm	13.87 eV
H	$n=3 \rightarrow 2, H_\alpha$	656.2 nm	12.09 eV

表 1 特徵粒子譜線資料

Species	y_0	Area	Width	Center	R^2
Si	351.12	2636.67	0.58	288.17	1
Ge	676.96	266.6	0.59	303.86	0.97
H _{β}	2453.14	1691.51	0.6	486.15	0.98
H _{α}	219.2	3349.02	0.58	656.46	1

表 2 Si、Ge、H _{β} 以及 H _{α} 放射曲線擬合結果

Wavenumber	y_0	Area	Width	Center	R^2
280 cm ⁻¹	0	10405.02	60	259.12	1
400 cm ⁻¹		53106.38	85	392.41	
480 cm ⁻¹		34339.36	59.5	475.09	

表 3 薄膜拉曼曲線擬合結果

Frequency : 27.12 MHz		Temperature : 250 °C	
Electrode size : 25 × 25 cm ²		Electrode distance : 17 mm	
Glass size : 5 × 5 cm ²		Power : 40 W	
Pressure : 150 pa			
	1	2	3
H ₂ (sccm)	327	336	345
SiH ₄ (sccm)	50		
GeH ₄ (sccm)	3	4	5

表 4 不同鍍烷氣體流量之實驗參數

Frequency : 27.12 MHz		Temperature : 250 °C		
Electrode size : 25 × 25 cm ²		Electrode distance : 17 mm		
Glass size : 5 × 5 cm ²		H ₂ /SiH ₄ /GeH ₄ = 327/50/3 (sccm)		
Pressure : 150 pa				
	1	2	3	4
Power (W)	40	60	80	100
Power Density ($\frac{mW}{cm^2}$)	64	96	128	160

表 5 不同功率之實驗參數

Frequency : 27.12 MHz		Temperature : 250 °C		
Electrode size : 25 × 25 cm ²		Electrode distance : 17 mm		
Glass size : 5 × 5 cm ²		Power : 100 W		
Pressure : 150 pa				
	1	2	3	4
H ₂ (sccm)	345			
SiH ₄ (sccm)	10	20	30	40
GeH ₄ (sccm)	5			

表 6 不同矽烷流量之實驗參數

Frequency : 27.12 MHz		Temperature : 250 °C		
Electrode size : 25 × 25 cm ²		Electrode distance : 17 mm		
Glass size : 5 × 5 cm ²		H ₂ /SiH ₄ /GeH ₄ = 300/30/50 (sccm)		
Power : 100 W				
	1	2	3	4
Pressure (pa)	100	200	300	400

表 7 不同壓力之實驗參數

頻率	27.12 MHz
功率密度	0.25 – 1.25 W/cm ²
壓力	400 – 800 pa
氣體流量	H ₂ : 32 sccm SiH ₄ : 0.2 – 1 sccm

表 8 模擬參數範圍