

УДК 533.17+533.9.03+539.231

## ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОСТРУЙНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА: ЭКСПЕРИМЕНТ И ГАЗОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Р. Г. Шарафутдинов, П. А. Сковородко, В. Г. Щукин,  
В. О. Константинов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия  
E-mails: molkin@itp.nsc.ru, shchukin@itp.nsc.ru, konstantinov@itp.nsc.ru

Представлены результаты экспериментального исследования, численного моделирования и анализа в рамках газодинамической модели процесса осаждения пленок кремния с использованием газоструйного плазмохимического метода. Разработана численная модель истекающих из кольцевого соплового блока и входящих в реактор потоков газовых смесей, которая позволяет определить распределение толщин пленок по поверхности подложек, размещенных в реакторе, и удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные.

**Ключевые слова:** свободная струя, реактор, моделирование, метод DSMC, тонкие пленки кремния, электронно-пучковая плазма, плазмохимическое осаждение.

DOI: 10.15372/PMTF20180503

**Введение.** Тонкие пленки микрокристаллического кремния, осажденные при низкой температуре, являются перспективным материалом, используемым при изготовлении высокоэффективных тонкопленочных кремниевых солнечных элементов, имеющих высокие показатели стабильности работы [1–3]. Для осуществления высокоскоростного осаждения тонких пленок кремния разработан новый метод газоструйного осаждения, основанный на активации газовой струи электронным пучком и быстрой конвективной доставке образовавшихся активированных частиц к поверхности подложки с помощью свободной сверхзвуковой струи [4]. Особенности этого метода заключаются в следующем: во-первых, плазма электронного пучка по сравнению с плазмой разряда содержит большее число электронов, энергия которых достаточна для образования радикалов и ионов; во-вторых, быстрый конвективный перенос активных частиц из зоны активации на подложку с помощью струи препятствует возникновению газофазных процессов, негативно влияющих на характеристики осаждаемых пленок. Эти особенности позволяют достичь больших значений скорости осаждения. Кроме того, струя защищает подложку от воздействия частиц фонового газа.

Для расчета газодинамических параметров в реакторе разработана численная модель течения газовой смеси. Использование предположений о геометрии области активации и

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций РФ в рамках проекта “Фундаментальные теплофизические проблемы при росте кристаллов и пленок” (номер государственной регистрации 01201350443).

© Шарафутдинов Р. Г., Сковородко П. А., Щукин В. Г., Константинов В. О., 2018

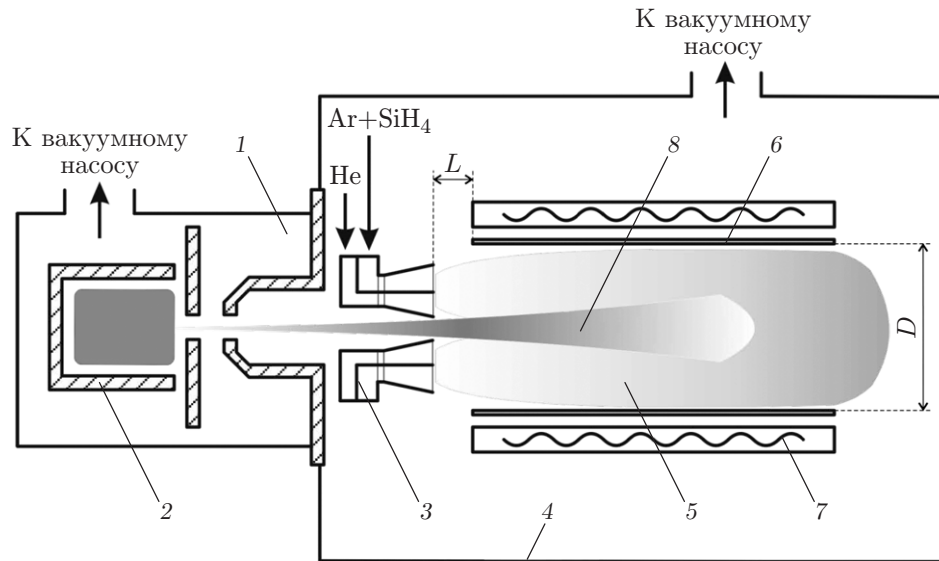


Рис. 1. Схема газоструйного плазмохимического осаждения пленок кремния:  
 1 — электронная пушка, 2 — полый плазменный катод, 3 — двойное осесимметричное сверхзвуковое кольцевое сопло, 4 — вакуумная камера, 5 — сверхзвуковая газовая струя, 6 — подложка, 7 — нагреватель, 8 — электронный пучок

коэффициенте захвата активированных частиц подложкой позволяет рассчитать распределение скоростей осаждения пленок по поверхности подложки, удовлетворительно согласующееся с данными измерений, приведенными в работе [5].

**Эксперимент.** Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности в Институте теплофизики СО РАН. Схема эксперимента показана на рис. 1.

Источником плазмы служил холодный плазмотрон, состоящий из электронной пушки с полым плазменным катодом и двойного осесимметричного сверхзвукового кольцевого сопла. Для обеспечения работы оборудования с использованием вакуумных насосов проводилась откачка остаточных газов как из объема электронной пушки, так и из вакуумной камеры, где непосредственно происходил процесс осаждения пленок. Смесь рабочих газов (аргон и моносилан) подавалась в вакуумную камеру через внешнее кольцевое сопло, а гелий, служивший для защиты объема электронной пушки от попадания в него частиц газа из обратного потока, вводился через внутреннее кольцевое сопло. За срезами этих сопел образовывалась сверхзвуковая газовая струя, имеющая сложную структуру. Струя вдувалась в зазор между двумя подложками, размещаемыми на нагревателях. Расстояние  $D$  между нагревателями можно было изменять, также была предусмотрена возможность изменять расстояние  $L$  от срезов сопел до подложек. Электронный пучок, используемый для активации молекул газа струи, вводился в вакуумную камеру через центральное отверстие соплового блока. Газовые струи создавали газовый затвор [6], поддерживающий перепад давления между объемом электронной пушки и объемом вакуумной камеры, причем давление в объеме электронной пушки не менее чем на два порядка ниже давления в вакуумной камере. При взаимодействии молекул газовой струи с электронным пучком образовывалась низкотемпературная плазма, содержащая химически активные частицы. Давление в вакуумной камере поддерживалось на уровне от 5 до 50 Па в зависимости от расхода газа. Активированные электронным пучком частицы, достигающие подложек, расположенных на нагревателях, образовывали кремниевую пленку.

При определении оптимальных условий осаждения пленок кремния параметры системы изменялись в следующих диапазонах: энергия первичного пучка электронов —

Основные параметры режимов осаждения пленок кремния

Режим	$G_{\text{Ar}}$ , н.л./мин	$G_{\text{SiH}_4}$ , н.л./мин	$P_h$ , Па	$L$ , мм	$D$ , мм	$T$ , К	$t$ , с
1	12	0,2	6,5	36	36	500	900
2	20	0,2	9,2	36	36	373	450
3	20	0,2	9,2	36	36	500	450
4	26	0,1	29,0	25	33	500	210

$10^{-16} \div 5 \cdot 10^{-16}$  Дж, сила тока пучка —  $150 \div 400$  мА, расход аргона  $G_{\text{Ar}}$  —  $12 \div 50$  н.л./мин (н.л. — нормальный литр, т. е. 1 л газа при нормальных условиях:  $T = 273$  К,  $p = 101325$  Па), расход моносилана  $G_{\text{SiH}_4}$  —  $0,06 \div 0,20$  н.л./мин.

Основные параметры исследуемых в данной работе режимов осаждения, а именно расходы газов (аргона и моносилана), фоновое давление  $P_h$ , геометрические характеристики реактора  $D$ ,  $L$ , температура подложки  $T$  и время осаждения  $t$  приведены в таблице. Расход гелия через внутреннее сопло соплового блока был постоянным для всех режимов и составлял 1,4 н.л./мин.

Измерения толщин пленок кремния проводились на сканирующем эллипсометре с высоким пространственным разрешением LEF-801 “Микроскан”, разработанном в Институте физики полупроводников СО РАН (Новосибирск).

**Газодинамическое моделирование потоков газовых смесей.** Для расчета распределения газодинамических параметров в реакторе разработана численная модель течения газовой смеси, включающая расчет потоков газов внутри кольцевых сопел и на их срезах в рамках параболизированных уравнений Навье — Стокса (PNS-алгоритм) [7], расчет методом DSMC [8] осесимметричного потока газовой смеси в области перед входом в реактор, а также расчет методом DSMC трехмерного потока газовой смеси внутри реактора. Для расчетов толщин пленок кремния по указанным моделям использовались приведенные ниже предположения о форме и геометрических размерах области активации и коэффициенте захвата активированных частиц поверхностью подложки.

**Моделирование потока внутри кольцевых сопел.** На рис. 2 показано распределение числа Маха на срезе внешнего сопла для газовой смеси аргона и моносилана для режима 1 (см. таблицу). Видно, что сверхзвуковое ядро потока для этого режима четко выражено, однако имеют место пограничные слои, образующиеся на обеих поверхностях

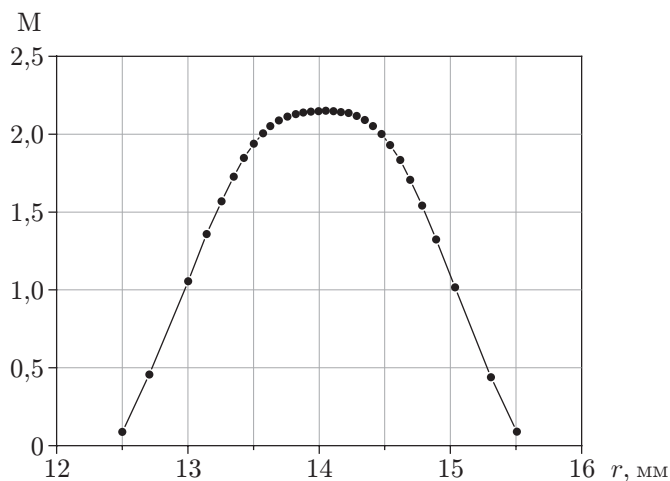


Рис. 2. Распределение числа Маха на срезе внешнего сопла для газовой смеси аргона и моносилана для режима 1

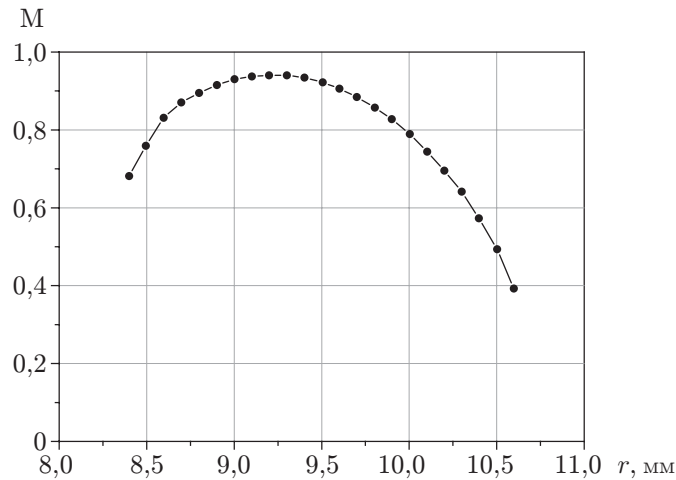


Рис. 3. Распределение числа Маха на срезе внутреннего сопла для потока гелия с расходом  $G_{\text{He}} = 1,4$  н.л./мин

внешнего кольцевого сопла. Рассчитать поток гелия внутри внутреннего сопла с использованием PNS-алгоритма не удалось, поскольку число Рейнольдса для этого режима очень мало. Поток во внутреннем кольцевом сопле был рассчитан методом DSMC, полученное распределение чисел Маха на выходе из этого сопла представлено на рис. 3. Видно, что в этом случае поток является чисто дозвуковым, в отличие от потока на срезе внешнего сопла.

**Моделирование потока между сопловым блоком и входом в реактор.** Осесимметричный поток между блоком кольцевых сопел и входом в реактор рассчитывался как поток бинарной газовой смеси (аргон и гелий), без учета вклада третьего компонента (моносилана), поскольку его расход в смеси мал (см. таблицу). Для моделирования использовалась простейшая молекулярная модель, а именно модель взаимодействия молекул Максвелла [8]. Для устранения влияния граничных условий на поток в области его входа в реактор область расчета для этой зоны моделирования выбиралась достаточно большой:  $100 \times 100$  мм по радиальным и осевым координатам (реальные размеры были меньше более чем в два раза). Граничные условия на выходе из сопел установлены на основе приведенных выше распределений параметров. На внешних границах, параллельных и перпендикулярных оси потока, поступающие потоки моделировались в предположении, что газ в вакуумной камере находится в состоянии покоя при давлении  $P_h$  (см. таблицу) и при комнатной температуре.

На рис. 4 показано распределение плотности смеси газов (изохоры) в плоскости  $(x, r)$ . Темные области (сгущение изохор) соответствуют зонам повышенной плотности, возникающим на начальных участках расширения струи, а также в кольцевой ударной волне, образующейся при торможении струи газа в фоновом газе.

Из рис. 4 следует, что наряду с особенностями, характерными для потока в недорасширенной свободной струе (ударные волны, зоны смещения и т. д.) в ближней осевой области, имеется ряд особенностей, обусловленных топологией потока. В частности, расширение струи газа, выходящей из кольцевых сопел, приводит к образованию на некотором расстоянии от выхода из сопел области сжатия, которую можно считать аналогом диска Маха при расширении струи, истекающей из осесимметричных сопел в покоящийся газ [9]. Наличие особенностей поля течения при  $x = 100$  мм, т. е. на правой границе области, показанной на рис. 4, вызвано влиянием граничных условий. Так как расстояние  $L$  между выходом из сопел и входом в реактор значительно меньше расстояния  $L = 100$  мм, приня-

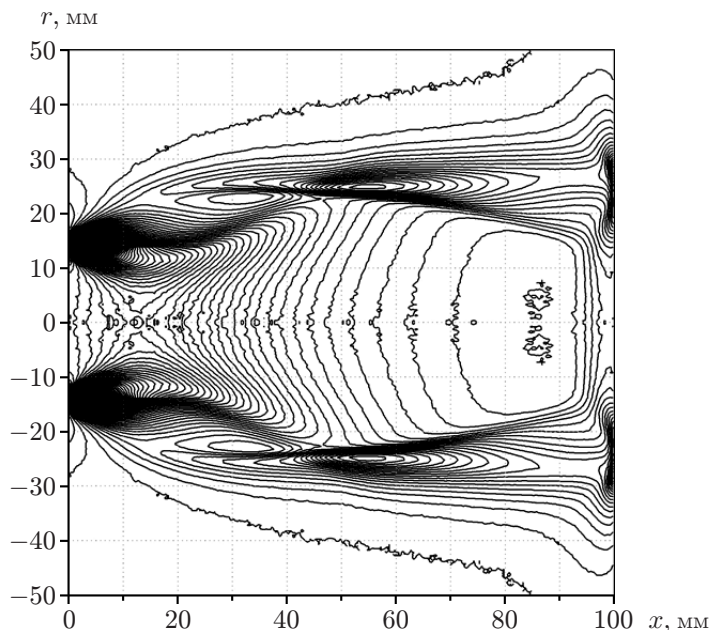


Рис. 4. Распределение плотности смеси газов в осесимметричном потоке за соплами для режима 1

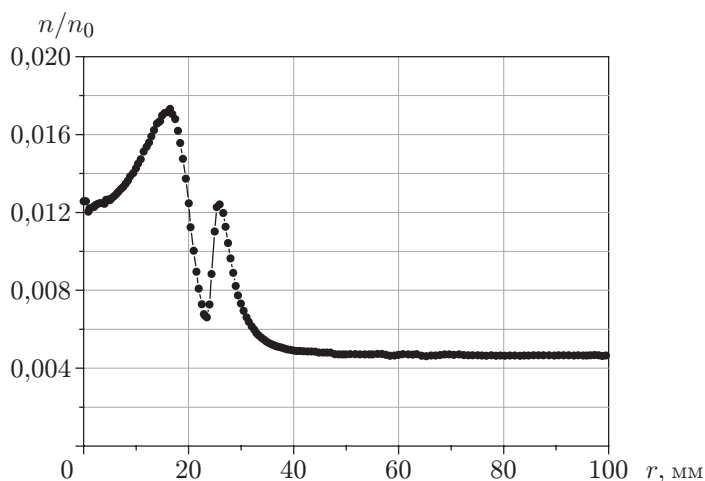


Рис. 5. Радиальное распределение плотности смеси газов на расстоянии от выхода из сопла  $x = 36$  мм для режима 1

того в расчете (см. таблицу), распределение параметров на входе в реактор не зависит от указанных выше возмущений потока вблизи правой границы.

На показанном на рис. 5 радиальном распределении плотности смеси газов на расстоянии от выхода из сопла  $x = 36$  мм (область входа газового потока в реактор) для режима 1 представлены рассмотренные выше особенности потока: при  $r = 17$  мм максимальная плотность соответствует указанной выше области сжатия, при  $r = 26$  мм — ударной волне, характерной для рассматриваемого течения (см. рис. 4).

**Моделирование потока внутри реактора.** Как отмечено выше, трехмерный поток газовой смеси внутри реактора, ограниченный двумя плоскостями симметрии, поверхностью подложки, входным сечением реактора и двумя выходными сечениями (параллель-

ным и перпендикулярным оси струй), моделируется методом DSMC. Граничные условия на входе в реактор установлены на основе приведенных выше распределений параметров. На других поверхностях поставлены следующие граничные условия: полная аккомодация энергии молекул на поверхности подложки; зеркальное отражение на плоскостях симметрии; в двух выходных сечениях фоновый газ находится в состоянии покоя при комнатной температуре и фоновом давлении  $P_h$  (см. таблицу).

**Моделирование процесса осаждения.** При моделировании процесса осаждения пленки часть молекул аргона были помечены как частицы, которые могут быть осаждены на поверхность подложки. Доля таких частиц была установлена равной расходу моносилана в рабочей смеси аргона и гелия (см. таблицу). Для того чтобы меченые частицы оказывали влияние на толщину пленки при их столкновении с подложкой, они должны быть активированы. При расчете параметров активации меченых частиц предполагалось, что зона активации имеет форму цилиндра, длина которого равна длине расчетной области, а радиус является изменяемым параметром модели. При моделировании потока методом DSMC частицы, попавшие в зону активации, помечались как активированные. Коэффициент захвата (вероятность захвата активированной частицы поверхностью подложки при их столкновении), определенный экспериментально, равен 0,025 [5] и в дальнейших расчетах не менялся.

Следует отметить, что в зону активации, моделируемую цилиндром, за счет диффузии могут попадать не только частицы струи газа, истекающей из соплового блока, но и молекулы фонового газа из вакуумной камеры. В общем случае состав фонового газа может не соответствовать составу исходной смеси, но для упрощения расчетов он задавался таким же, как у газа, поступающего из внешнего сопла. Использование модели осаждения позволяет рассчитывать толщину пленки, образуемой как частицами струи газа, так и частицами фонового газа. Значения скорости осаждения пленки кремния были определены через объемный расход моносилана в предположении, что материалом пленки является аморфный кремний, имеющий плотность  $2,33 \text{ г/см}^3$ .

На рис. 6 показаны расчетные и экспериментальные распределения толщины пленки вдоль линии симметрии подложки для режима 2 (см. таблицу). Расчеты проводились при двух значениях радиуса зоны активации:  $R = 13,5 \text{ мм}$  и  $R = 13,25 \text{ мм}$ . Существенное

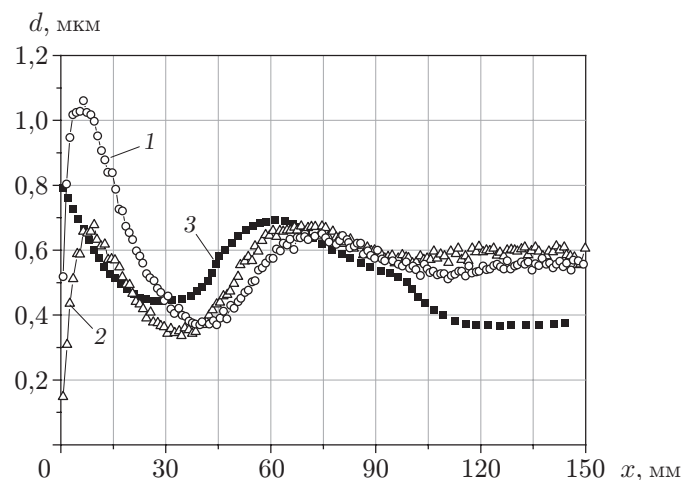


Рис. 6. Расчетные (1, 2) и экспериментальное (3) распределения толщины пленки вдоль линии симметрии подложки для режима 2 при различных значениях радиуса зоны активации:

1 —  $R = 13,5 \text{ мм}$ , 2 —  $R = 13,25 \text{ мм}$

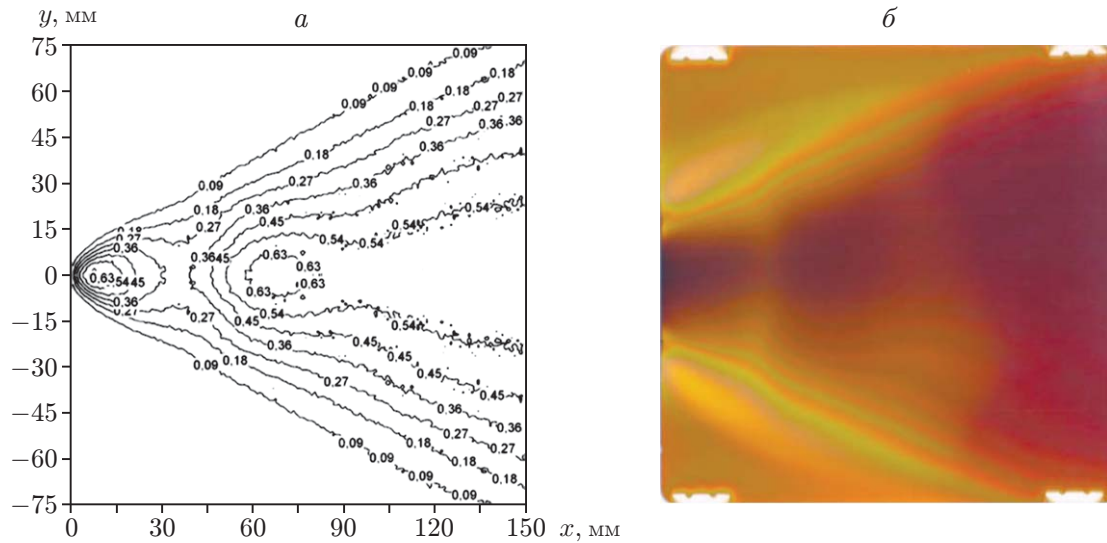


Рис. 7. Расчетное (а) и экспериментальное (б) распределения толщины пленки (в микрометрах) на поверхности подложки для режима 3

различие расчетных и экспериментальных данных, наблюдаемое на начальном участке поверхности подложки ( $x < 10$  мм), объясняется неполным соответствием геометрии зоны активации в расчетах и экспериментах. В реальных условиях электронный пучок, имеющий неоднородную по пространству плотность, частично рассеивается на “газовой мишени”, меняя свою форму. Кроме того, пучки электронов с различной энергией рассеиваются по-разному. В области  $x > 15$  мм, где влияние граничных условий существенно уменьшается, результаты расчетов хорошо согласуются с результатами измерений толщины осажденной пленки кремния.

На рис. 7 показаны расчетное распределение толщины пленки (в микрометрах) на поверхности подложки и фотография пленки для режима 3 (см. таблицу). Линии равной толщины приведены с шагом 90 нм, что соответствует чередованию интерференционных полос для кремния на фотографии пленки. Из рис. 7 следует, что расчетные и экспериментальные распределения толщин хорошо согласуются.

Для того чтобы при моделировании осаждения пленки учесть рассеяние пучка электронов, а также изменение его формы внешним магнитным полем, помимо описанной выше цилиндрической формы зоны активации  $R = 13,25$  мм (далее — первый вариант расчета) рассмотрим еще два варианта формы зоны активации для режима 4 (см. таблицу), приведенные на рис. 8 (кривые 2–4). Для обоих вариантов на участке перед входом в реактор сохранена цилиндрическая форма зоны активации ( $R = 13,25$  мм), а в реакторе для зоны активации была принята форма усеченного клина. Верхняя плоскость этой объемной фигуры, представляющей собой усеченную пирамиду, имеет форму квадрата со сторонами длиной 26,5 мм, в основании пирамиды находится прямоугольник размером  $75,0 \times 26,5$  мм для второго варианта расчета и  $150,0 \times 26,5$  мм для третьего варианта. Обе боковые поверхности этих фигур параллельны подложке. Длина фигур, моделирующих зону активации, принята одинаковой и составляла 180 мм.

На рис. 8 показан вклад молекул фонового газа в суммарную скорость осаждения для различных вариантов расчета (кривые 5–7). Для сравнения приведен экспериментально полученный с помощью эллипсометра профиль локальной скорости осаждения (кривая 1).

На рис. 8 видно, что увеличение ширины зоны активации приводит к резкому увеличению вклада молекул фонового газа в скорость осаждения. Для первого варианта расчета

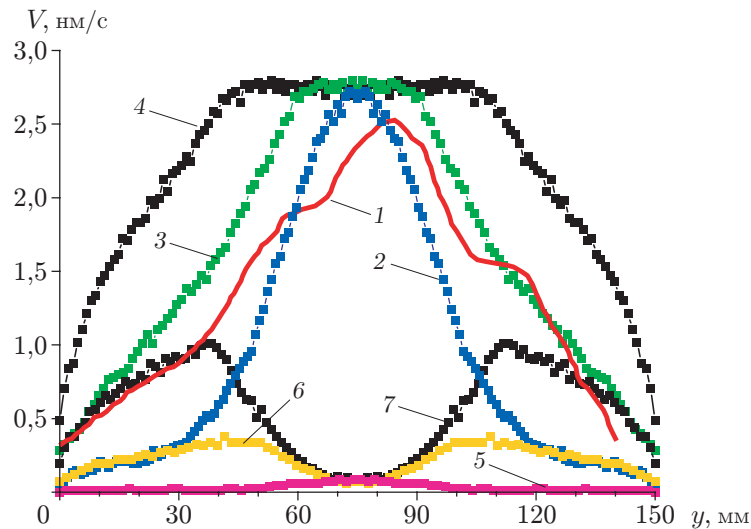


Рис. 8. Экспериментальный (1) и расчетные (2–7) профили скорости осаждения в направлении, перпендикулярном линии симметрии:

2–4 — суммарная скорость осаждения пленки с учетом наличия молекул моносилана, поступающих из струи и фонового газа (2 — первый вариант расчета, 3 — второй вариант расчета, 4 — третий вариант расчета); 5–7 — скорость осаждения пленки с учетом наличия молекул моносилана, поступающих только из фонового газа (5 — первый вариант расчета, 6 — второй вариант расчета, 7 — третий вариант расчета)

этот вклад минимален, а для третьего — максимален. Форма экспериментально полученного профиля локальной скорости осаждения (кривая 1) отличается от формы расчетных профилей, однако она близка к форме профилей, соответствующих первому (кривая 2) и второму (кривая 3) вариантам расчета. Таким образом, в зависимости от ожидаемого вклада молекул фонового газа в скорость осаждения можно выбрать тот или иной вариант модели. Следует отметить, что в традиционных плазмохимических процессах осаждения вклад молекул фонового газа, поступающих из вакуумной камеры, является существенным. Это может приводить к ухудшению качества получаемых кремниевых пленок вследствие образования в фоновом газе крупнодисперсных кремниевых частиц или наличия других молекул в фоновом газе камеры, которые, поступая в зону осаждения, встраиваются в массив растущей пленки. Согласно полученным экспериментальным данным и результатам моделирования вклад молекул фонового газа при использовании газоструйного плазмохимического метода незначителен, что объясняется их вытеснением из зоны осаждения основной газовой струей, сформированной в сопловом блоке. Использование такого подхода позволило ранее получить слои эпитаксиального кремния в форвакуумном диапазоне давлений на уровне 3 Па [10].

**Выводы.** Разработана численная модель потока газовой смеси для газоструйного плазмохимического метода осаждения, инициированного электронным пучком, позволяющая определить распределение толщины пленки по поверхности подложки. Показано, что форма зоны активации оказывает существенное влияние на результаты моделирования распределения скорости осаждения. В частности, изменение диаметра зоны активации менее чем на 2 % приводит к изменению скорости осаждения в начальной области зоны моделирования практически в два раза. В результате моделирования установлено, что вклад молекул фонового газа, поступающих из вакуумной камеры, в центральной области образующейся пленки практически отсутствует.



## ЛИТЕРАТУРА

1. **Gordijn A., Rath J. K., Schropp R. E. I.** High-efficiency  $\mu\text{c-Si}$  solar cells made by very high-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Progress Photovoltaics: Res. Appl.* 2006. V. 14. P. 305–311.
2. **Hoetzel J. E., Caglar O., Cashmore J. S., et al.** Microcrystalline bottom cells in large area thin film silicon MICROMORPH<sup>TM</sup> solar modules // *Solar Energy Material Solar Cells.* 2016. V. 157. P. 178–189.
3. **Sai H., Matsui T., Matsubara K.** Stabilized 14.0 %-efficient triple-junction thin-film silicon solar cell // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. 183506.
4. **Sharafutdinov R. G., Khmel S. Ya., Shchukin V. G., et al.** Gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method for solar cell application // *Solar Energy Material Solar Cells.* 2005. V. 89. P. 99–111.
5. **Sharafutdinov R. G., Shchukin V. G., Semenova O. I.** Hydrogenated microcrystalline silicon for solar cells // *Inorganic Materials.* 2012. V. 48. P. 445–450.
6. **Пат. 2612267 РФ, МПК В 01 J 19/08, С 23 С 14/00, С 23 С 16/513, С 23 С 16/54, С 23 С 26/00, Н 01 J 37/32.** Способ ввода пучка электронов в среду с повышенным давлением / Р. Г. Шарафутдинов, П. А. Сковородко, С. А. Городецкий, В. М. Карстен, В. О. Константинов, В. Г. Шукин. Оpubл. 03.03.2017, Бюл. № 7.
7. **Skovorodko P. A.** Nonequilibrium flow of gas mixture in supersonic nozzle and in free jet behind it // *Proc. of the 20th Intern. symp. on rarefied gas dynamics, Beijing (China), 19–23 Aug. 1996.* Beijing: Peking Univ. Press, 1997. P. 579–584.
8. **Bird G. A.** *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows.* Oxford: Clarendon Press, 1994.
9. **Ashkinas H., Sherman F. S.** The structure and utilization of supersonic free jets // *Proc. of the 4th Intern. symp. on rarefied gas dynamics, Toronto (Canada), 14–17 July 1964.* N. Y.: Acad. Press, 1966. V. 2. P. 84–105.
10. **Sharafutdinov R. G., Karsten V. M., Khmel S. Ya., et al.** Epitaxial silicon films deposited at high rates by gas-jet electron beam plasma CVD // *Surface Coat. Technol.* 2003. V. 174/175. P. 1178–1181.

*Поступила в редакцию 4/VI 2018 г.*

---