

# PECVD 制备太阳能电池氮化硅薄膜特性研究

中国电子科技集团公司第四十八研究所  
湖南红太阳光电科技有限公司

■ 周子游\* 蔡先武 刘文峰

**摘要:** 含氢氮化硅薄膜在太阳能电池工业生产领域被广泛的用作减反射层和钝化层。使用工业型等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 设备制备了含氢氮化硅薄膜, 使用傅里叶红外光谱 (FTIR) 测试仪对薄膜成分进行分析, 研究反应气体流量、高频电源功率对薄膜成分以及薄膜特性影响, 并通过硅片的少子寿命研究氮化硅薄膜成分对硅片钝化效果的影响, 明确实际工业生产中的工艺调整方向。

**关键词:** PECVD; 傅里叶红外; 氮化硅薄膜; 钝化

## 0 引言

随着能源日益紧张, 环境保护越来越迫切, 可再生绿色能源越来越受到人们的关注。硅太阳能电池是研究热点之一, 在市场应用中占据了主导地位。为了最大限度利用太阳光, 硅太阳能电池表面会沉积一层氮化硅薄膜做为减反膜。氮化硅膜具有良好的绝缘性、致密性、稳定性和对杂质粒子的掩蔽能力, 可显著提高电池的转换效率, 但其特性在很大程度上依赖于薄膜的制备条件<sup>[1-3]</sup>。近年来, 工业、实验室中大多使用等离子体增强型化学气相沉积 (PECVD) 制备氮化硅薄膜。

在 PECVD 工艺中, 反应动力来自被高频电场加速的电子和离子, 它们与反应气体分子碰撞, 将气体分子电离为各种活性基团。反应气体的电离情况将直接影响氮化硅薄膜的成分与性能。氮化硅薄膜的特性在实验室中已被广泛研究, 但基于太阳能电池工业生产的研究还较少, 本文使用工业型 PECVD 在硅片上制备了氮化硅薄膜, 研究工业生产中 PECVD 工艺参数与薄膜成分之间的

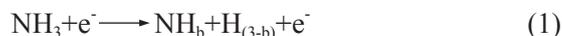
联系, 并分析实际生产中必须的高温快速热处理过程对薄膜成分的影响, 通过对比不同工艺参数制备氮化硅薄膜的钝化性能, 最终明确薄膜特性变化对太阳能电池转换效率的影响。

## 1 PECVD 法制备氮化硅薄膜的生长机理

在非平衡等离子体中, 分子、原子、离子或激活基团的温度与环境温度相同, 而其中的非平衡电子则由于质量很小, 在高频电场的作用下, 其平均温度可比其他离子高 1~2 个数量级。PECVD 法制备氮化硅薄膜是利用这一特性, 在高温电子的作用下, 将反应腔体中的反应气体离解、活化, 并吸附在衬底表面进行化学反应, 从而在低温下制备出新的介质薄膜。氮化硅薄膜的形成过程可被分解为以下几个步骤<sup>[4]</sup>:

### 1.1 气体离解

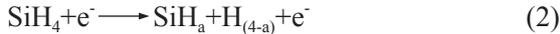
氨气进入腔体, 被高温电子离解, 化学反应如下:



收稿日期: 2017-04-24

通信作者: 周子游 (1984—), 男, 硕士、工程师, 主要从事太阳能电池技术方面的研究。ziyouzhou@foxmail.com

硅烷进入腔体，被高温电子离解，化学反应如下：



氨气、硅烷的离解产物类型与气体流量、高频功率等工艺参数直接相关。

### 1.2 氨气、硅烷分子碎片再次组合形成新分子

等离子体中的成分很复杂，并时刻处于动态平衡过程中，其中对氮化硅薄膜生长起到关键作的一类分子被称为氨基硅烷<sup>[5,6]</sup>，氨基硅烷由等离子体中的 Si-H 键与 N-H 发生反应形成 Si-N 键连接而成。



氨基硅烷是一类分子的总成，具体组成由等离子体中的成分决定。

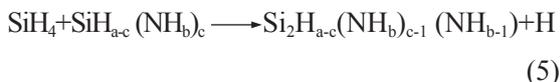
### 1.3 基团间成键，形成骨架

氨基硅烷分子吸附在硅片表面，在硅片温度的作用下分子间的 Si-H 键与 N-H 发生反应形成 Si-N 键。



等离子体中硅烷碎片与氨气碎片之间的连接都是通过 Si-H 与 N-H 之间的反应完成<sup>[7]</sup>。以 Si-N 键为骨架，相邻分子不断连接，逐渐外延成为氮化硅薄膜结构。在骨架形成的过程中，等离子体中的游离分子通过 Si-H 键与 H-N 键之间的反应连接到骨架上。等离子气体中各种基团的比率直接决定了  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z$  薄膜的结构，对薄膜性能产生直接影响。

气体的电离情况对氮化硅薄膜成分起到决定性作用。在硅烷中，Si-H 的键能为 3.2 eV，在氨气分子中 N-H 键能为 4.2 eV。在高频电源的作用下，混合气体中硅烷的电离优先于氨气的电离，只有当硅烷被充分电离后继续增加高频电源功率，氨气才会被充分电离。如果高频功率偏低，硅烷电离不充分，等离子体中游离的硅烷分子会与氨基硅烷分子发生反应，生成乙氨基硅烷<sup>[4,5]</sup>。



乙氨基硅烷也能够形成骨架，外延生长成为氮化硅薄膜，由乙氨基硅烷生长得来的氮化硅薄膜质量密度较小，钝化效果较差<sup>[9]</sup>，氮化硅薄膜对硅片的钝化作用来自于烧结过程中释放出的 H 原子，Si-H 约在 600 °C 发生断裂，N-H 键约在 800 °C 发生断裂，这两个反应都将释放出 H 原子，但在质量密度偏低的氮化硅薄膜中，H 原子很容易相互结合形成分子，在质量密度较高的氮化硅薄膜中，H 原子有充足的时间迁移进入硅片中<sup>[8,9]</sup>。H 原子对硅片表面与内部的缺陷具有良好的钝化作用，氢气分子对硅片无钝化作用。

## 2 实验过程

采用中国电子科技集团公司第四十八研究所 PECVD 设备来制备氮化硅薄膜，高频信号发生器频率为 40 kHz。所用气体为高纯氨气和高纯硅烷，实验时反应气体直接通入反应腔体内，反应腔体压力为 200 Pa，反应温度为 400 °C，氨气流量为 5000 sccm，硅烷流量范围为 300 ~ 1200 sccm，高频电源功率范围为 5 ~ 8 kW。使用 Thermo Fisher Scientific 公司的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱测试仪对薄膜成分进行分析。使用 Despatch 生产的 CDF 型高温烧结炉对氮化硅薄膜进行高温快速热处理，采用 Sinton 公司的 WCT120 少子寿命测试仪进行少子寿命测试。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 高频功率对氮化硅薄膜折射率、生长速率的影响

在不同功率条件下制备了氮化硅薄膜，高频功率为 3 ~ 8 kW，硅烷流量为 900 sccm，氨气流量为 5000 sccm，反应腔压力为 200 Pa，反应温度为 400 °C。每个条件抽取 12 片硅片，每片硅片测试 5 点数据，取平均值。

随着高频功率的增加，薄膜折射率呈现出曲线变化。氮化硅薄膜折射率由薄膜中的硅氮比决

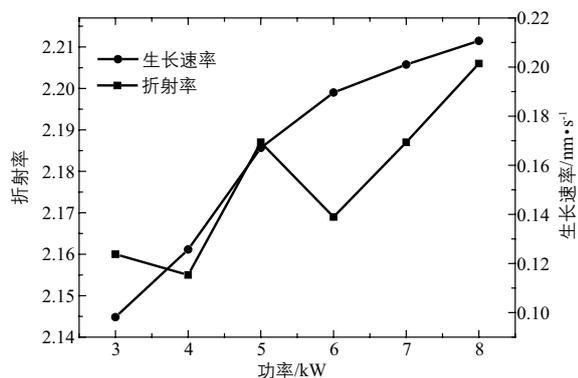


图1 不同功率制备的氮化硅薄膜的折射率与生长速率情况

定，薄膜的硅氮比由等离子体中硅原子团、氮原子团的比率决定。当硅烷和氨气的混合气体受到高频电源作用时，硅烷与氨气的电离情况将会出现差异，电离情况的差异导致了折射率、生长速率的变化<sup>[7]</sup>。

在功率由3 kW增加到8 kW的过程中，折射率出现了下降-上升-下降-上升的变化曲线。薄膜的生长速率随高频功率上升而增加，在功率3~5 kW的区间内上升比较迅速，在功率6~8 kW的区间内上升较缓慢。

### 3.2 高频功率对氮化硅薄膜折射率、厚度均匀性的影响

随着高频功率由3 kW升高到8 kW，折射率的标准方差呈现出先下降-缓慢上升-下降-迅速上升的趋势。膜厚的标准方差随着高频功率由3 kW升高到8 kW，呈现出下降-上升-下降的变化趋势。

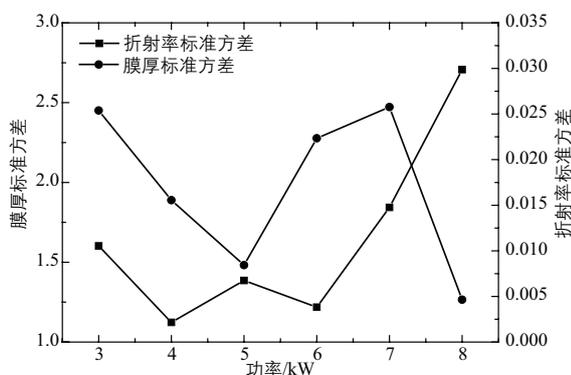


图2 不同功率制备氮化硅薄膜的折射率与膜厚的标准方差关系

### 3.3 硅烷流量对氮化硅薄膜折射率、生长速率的影响

在不同的硅烷流量下制备了氮化硅薄膜，硅烷流量从400~1200 sccm，高频功率为5 kW，氨气流量为5000 sccm，反应腔压力为200 Pa，反应温度为400 °C。每个条件抽取12片硅片，每片硅片测试5点数据，取平均值。

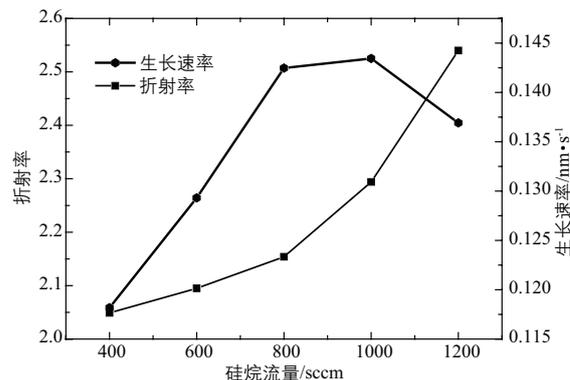


图3 不同硅烷流量制备氮化硅薄膜的折射率与生长速率的关系

硅烷流量从400~800 sccm的过程中，薄膜折射率迅速上升。薄膜的生长速率呈迅速上升-缓慢上升-迅速下降的趋势。氮化硅薄膜的生长速率与等离子体中氨基硅烷的密度直接相关，这说明当硅烷流量达到一定程度后，等离子体中的氨基硅烷密度反而会下降。

### 3.4 硅烷流量对氮化硅薄膜薄膜折射率、厚度均匀性的影响

随着硅烷流量增加，膜厚与折射率的标准方差都呈先降后升的趋势。当硅烷流量为800 sccm时，膜厚与折射率的标准方差同时达到最低值。

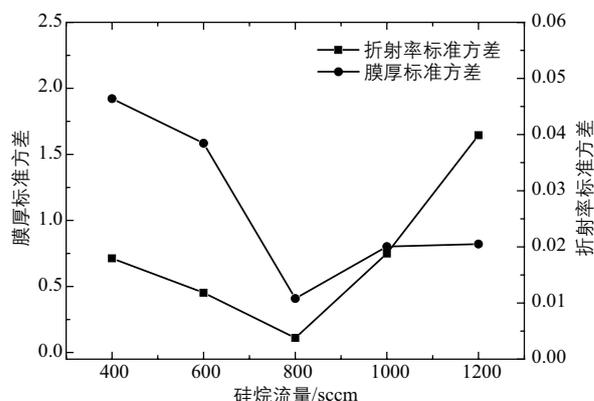


图4 不同硅烷流量制备的氮化硅薄膜的折射率与膜厚的标准方差的关系

### 3.5 高频功率对氮化硅薄膜成分的影响

测试了不同功率条件下制备的氮化硅薄膜的傅里叶红外光谱，功率范围为 3~8 kW，硅烷流量为 900 sccm，氨气流量为 5000 sccm，反应腔压力为 200 Pa，反应温度为 400 °C。

由图 5 可知，高频功率为 3 kW 时，无法观察到 N-H、N-H<sub>2</sub> 吸收峰，随着高频功率的提高，光谱曲线中的 N-H、N-H<sub>2</sub> 键吸收峰逐渐加强。这是由于功率为 3 kW 时，NH<sub>3</sub> 分子的离解率较低<sup>[7]</sup>，等离子体中的氮分子数量相对较少，所有被激活的氮分子都参与到了氨基硅烷的形成，等离子体中没有游离的氮分子，所以氮化硅薄膜中也不存在 N-H、N-H<sub>2</sub> 基团。随着高频功率的增加，等离子体中被激活的氮分子数量增加，游离的氮分子开始直接连接氮化硅薄膜的骨架上。

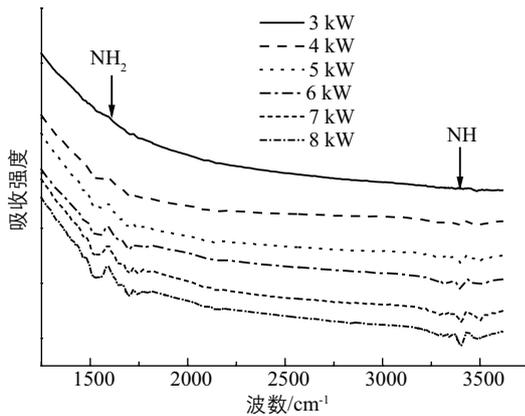


图 5 不同功率制备的氮化硅薄膜的红外光谱图

### 3.6 硅烷流量对氮化硅薄膜成分的影响

测试了不同硅烷流量条件下制备的氮化硅

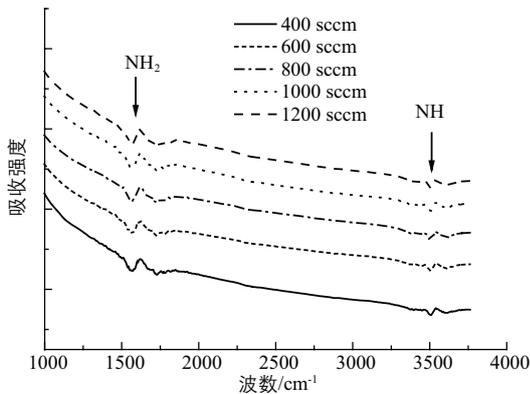


图 6 不同硅烷流量下制备的氮化硅薄膜的红外光谱图

薄膜的傅里叶红外光谱，硅烷流量范围为 400~1200 sccm，氨气流量为 5000 sccm，高频功率为 5 kW，反应腔压力为 200 Pa，反应温度为 400 °C。

在所有的光谱曲线中都观察到了 N-H、N-H<sub>2</sub> 吸收峰，硅烷流量对氮化硅薄膜中 N-H、N-H<sub>2</sub> 基团的影响较小。

### 3.7 薄膜成分对钝化效果、腐蚀速率的影响

为了确定氮化硅薄膜的对硅片的钝化效果，在镀膜前后分别测试了硅片的少子寿命。通过测量经过快速热处理过程后的硅片少子寿命，用以衡量快速热处理过程对氮化硅薄膜钝化作用的影响。快速热处理过程采用标准的电池片烧结工艺，硅片双面镀膜。结果如表 1 所示。

表 1 硅片在镀膜前、镀膜后、快速热处理后的少子寿命测试图

样品	硅烷流量 /sccm	氨气流量 /sccm	高频功率 /kHz	少子寿命 /μm	少子寿命 (退火后) /μm
a	900	5000	3000	35	56
b	900	5000	8000	47	106
c	400	5000	5000	52	102
d	1200	5000	5000	46	108

氮化硅薄膜对硅片的钝化作用来自于沉积过程中产生的 H 原子<sup>[9]</sup>，等离子体中的 H 原子来自于气体的离解，高频功率直接气体的离解率。样品 a 的高频功率最低所以样品 a 的少子寿命最低。快速热处理过程中的钝化来自于氮化硅中 N-H 键断裂形成的 H 原子。根据傅里叶红外光谱的测试结果，样品 a 中 N-H、N-H<sub>2</sub> 基团的数量最少，所以样品 a 的少子寿命增加量最低，样品 b、c、d 中 N-H、N-H<sub>2</sub> 基团的数量相当，故它们的少子寿命增加量差异较小。

### 3.8 氮化硅薄膜对于太阳能电池转换效率的影响

为保证良好的减反射效果，氮化硅的光学厚度控制约在 160 nm。由于单晶绒面的特点，入射光线会在硅片表面多次反射，多次穿过氮化硅

膜,所以在单晶太阳能电池上,氮化硅的光吸收系数对电池片效率的影响显著,氮化硅的光吸收系数随折射率的增加而增加<sup>[10]</sup>。在少子寿命与折射率的双重影响下,样品c的转换效率最高,样品d的效率最低。

表 2 PE 参数对电池效率的影响

样品	硅烷流量 /sccm	氨气流量 /sccm	高频功率 /W	膜厚 /nm	折射率 $n$	电池效率 /%
a	900	5000	3000	75.1	2.16	19.72
b	900	5000	8000	73.4	2.20	19.84
c	400	5000	5000	78.1	2.06	19.98
d	1200	5000	5000	67.7	2.41	19.67

#### 4 结论

气体流量、高频电源功率决定了薄膜的折射率、生长速率。通过调节气体流量、高频功率匹配来可使折射率、膜厚的标准方差达到最低,即存在一个最优化条件,使氮化硅薄膜的一致性、均匀性达到最佳。

反应气体流量、高频电源功率直接决定了反应气体的电离程度,从而决定了氮化硅薄膜的成分。

氮化硅薄膜的成分直接决定了氮化硅薄膜的钝化效果。在快速热处理前后,N-H、N-H<sub>2</sub>含量较高的薄膜的钝化效果明显加强,但电池片效率受到薄膜钝化效果与薄膜消光系数的双重影响。

(接第 42 页)

该研究为 n 型双面组件的大批量推广提供技术支持,对光伏电站的组件选型和性能评估具有指导意义。

#### 参考文献

- [1] Ahmad Y. AL-Hasan. A new correlation for direct beam solar radiation received by photovoltaic panel with sand dust accumulated on its surface[J]. Solar Energy, 1998, 63(5): 323 – 333.
- [2] Dirk Goossens, Emmanuel Van Kerschaever. Aeolian dust

#### 参考文献

- [1] Barbour J C, Stein H J, Popov O A, et al, Silicon nitride formation from a silane-nitrogen electron cyclotron resonance plasma[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1991, 9(3): 480 – 486.
- [2] Garcia S, Martil I, Gonzalez G, et al, Deposition of SiN<sub>x</sub>:H thin films by the electron cyclotron resonance and its application to Al/SiN<sub>x</sub>:H/Si structures[J]. Journal of Applied Physics 1998, 83(1): 332 – 336.
- [3] Chang M J, Lee J L, Effects of tensile stress induced by silicon nitride passivation on electrical characteristics of AlGaIn/GaN heterostructure field-effect transistors[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(17): 2101 – 2107.
- [4] Wan Y M, McIntosh K R, Thomson A F, Recombination and thinfilm properties of silicon nitride and amorphous silicon passivated c-Si following ammonia plasma exposure[J]. Applied Physics Letters[J]. 2015, 106(4): 1607 – 1612.
- [5] Smith D L, Alimonda A S, Chen C C, et al, Mechanism of SiN<sub>x</sub> H<sub>y</sub> Deposition from NH<sub>3</sub>-SiH<sub>4</sub> Plasma, Journal of the Electrochemical Society[J]. 1990, 137: 614 – 618.
- [6] Smith D L. Controlling the plasma chemistry of silicon nitride and oxide deposition from silane[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1993, 11(4): 1843 – 1846.
- [7] Oever P J, Helden J H, Hemmen J L, et al, N, NH, and NH<sub>2</sub> radical densities in a remote Ar-NH<sub>3</sub>-SiH<sub>4</sub> plasma and their role in silicon nitride deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(9): 3303 – 3307.
- [8] Sopori B L, Deng X, Benner J P, et al, Hydrogen in silicon: A discussion of diffusion and passivation mechanisms[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996, 41: 156 – 159.
- [9] Dekkers H F W, Beaucarne G, Molecular hydrogen formation in hydrogenated silicon nitride[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(21): 1914 – 1918.
- [10] Gupta S D, Hoex B, Fen L, et al. High-quality surface passivation of low-resistivity p-type C-Si by hydrogenated amorphous silicon nitride deposited by industrial-scale microwave PECVD[A]. Proceedings of 37th Photovoltaic Specialists Conference[C], Seattle, Wa, USA, 2011. 太阳能

deposition on photovoltaic solar cells: The effects of wind velocity and airborne dust concentration on cell performance[J]. Solar Energy, 1999, 66(4): 277 – 289.

- [3] 陈菊芳,沈辉,李军勇,等.广州地区空气洁净度对光伏电站的影响[J].太阳能学报,2011,32(4):481–485.
- [4] 李练兵,王增喜,刘斌,等.太阳能电池积灰对其发电性能影响的研究[J].太阳能学报,2016,37(6):1418–1421.
- [5] 官燕玲,张豪,闫旭洲,等.灰尘覆盖对光伏组件性能影响的原位实验研究[J].太阳能学报,2016,37(8):1943–1950.
- [6] Green Martin A. Solar Cells: Operating principles, technology and system applications [M]. Prentice Hall, 1981. 太阳能