

利用逐层生长技术制备硅薄膜的研究

陈茂瑞 陈坤基 姜建功 施伟华

(南京大学物理系 固体微结构物理实验室 南京 210008)

摘要 本文介绍了在 PECVD 系统中利用逐层生长技术 (Layer by Layer) 沉积硅薄膜, 薄膜在衬底温度只有 250℃ 的情况下已晶化。本文对于氢在薄膜沉积过程中的剪裁作用进行了分析, 并对薄膜的结构和光电性质作了详细的研究。

PACC: 6855, 7360, 7865

1 引言

半导体材料的低温生长, 特别是硅的低温生长, 目前已越来越引起人们的重视。而 PECVD 方法最近在硅材料的低温生长方面取得了较大进展。据报道, 不仅可以用 PECVD 方法生长出质量好的非晶硅, 而且也生长出了微晶硅^[1], 甚至可以实现硅的低温外延^[2]。PECVD 方法在生长硅薄膜方面之所以获得很大进展, 主要是利用一定手段控制等离子体的化学性质。目前主要有三种方法: 一是通过引进不同化学成份的气体源, 例如 SiH_2F_2 和 SiH_2Cl_2 ^[3] 等; 其次是用不同的背景气体稀释硅烷, 例如 H_2 ; 第三是改变等离子体激发反应气体源的途径, 例如 remote CVD^[4]。正是由于这一系列对常规 CVD 方法技术上的改进, 影响了薄膜生长时反应气体的气相化学反应, 同时还直接影响到薄膜表面成核生长区的反应。

最近, 又产生了一种新的生长方法^[5]。这种方法是在 PECVD 系统中利用气体源的时间调制, 即周期性地通断反应气体, 从而把表面反应与气相反应区分开来。我们在下面将介绍这一方法: 通过周期性地通断硅烷气体, 在每两次通硅烷气体的间隙通以氢气, 对刚沉积的硅膜进行等离子体化学处理。每次生长的硅层厚度由通硅烷的时间所控制。这一循环可以周期性地地进行, 直到薄膜达到相当的厚度。硅薄膜的成核以及其性质都完全决定于被独立控制的薄膜沉积与薄膜的表面剪裁两个过程。利用这一方法, 我们在衬底温度较低的情况下生长出晶化的硅薄膜, 对氢的作用及薄膜的光电性质等进行了研究。

2 实验条件

每个周期硅烷的时间固定在 60s, 只改变氢气的时间, 从 15s 增大到 120s。硅烷和氢

气流量控制在 2sccm 和 100sccm。硅烷和氢气的周期完全用计算机控制。衬底温度保持在 250℃ 不变。其它沉积条件请参看文献[6]。

3 实验结果和讨论

3.1 氢的剪裁作用

在硅的低温生长中, 氢的作用是非常重要的。有许多报道肯定了在用氢稀释硅烷生长硅技术中 H 的剪裁作用^[1-3]。但对于氢究竟如何剪裁以及剪裁速率这一重要参数都无详细报道。所谓剪裁速率就是 H 在硅薄膜生长过程中单位时间腐蚀薄膜的厚度。在图 1 中我们画出了氢的剪裁速率与时间的关系图。

由图 1 可以看到, 氢的剪裁速率 γ 随着时间 t 而变化。在 $t < 60$ s 的区域, γ 随 t 指数变化。 γ 由 0.45 Å/s 迅速地减小到 0.08 Å/s。当 $t > 60$ s 后, γ 基本上保持在一稳定值

0.08 Å/s。这说明氢的腐蚀作用不是均匀不变的。当氢气刚通入时, 由于沉积的硅膜表面存在大量的能量不稳定结构, 这时氢的活性就能迅速地对这些结构进行剪裁, 留下能量稳定的结构, 所以剪裁速率比较大。随着时间的增大, 不稳定结构不断减少, 从而 γ 迅速减小, 直到趋于平稳值。

氢的另一重要作用是, 经过氢剪裁后, 硅膜表面被氢所完全覆盖, 这使得硅原子基团在膜表面上的迁移率增大, 从而使得沉积到膜表面的硅原子更容易成核并晶化。

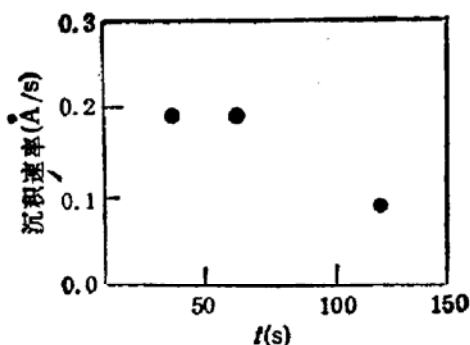


图 2 沉积速率与时间关系图

图 2 为膜的沉积速率与所通氢气时间的关系。从图 2 可以看到, 随着每周期中氢气的时间的增大, 沉积速率逐渐降低。当氢气时间增大到 120 s 时, 沉积速率降低到 0.09 Å/s。

3.2 Si—H 键合组态观察与研究

图 3 为生长的硅薄膜的红外吸收谱。不利用逐层生长技术, 98% 氢稀释比例生长的硅薄膜的红外吸收峰, 共拉伸模是由两个峰叠加而成, 主峰为 2088 cm⁻¹, 在 2015 cm⁻¹ 处有一个肩峰。这在图 3 中由曲线 a 所表示。这说明其氢的键合状态为 Si—H₂ 和 Si—H 的混合状态。当利用逐层生长技术后, 沉积的硅膜的红外吸收峰其拉伸模只 2090 cm⁻¹ 的吸收峰。2000 cm⁻¹ 附近 Si—H 的红外吸收峰完全消失。这在图 3 中由曲线 b 和 c 所表示。这说明此时硅膜中氢的键合状态为 Si—H₂。其半峰宽与峰的吸收强度也较小。有趣的是, Si—H₂ 在薄膜中的出现是伴随着膜的晶化同时发生的。

下面对于薄膜晶化后 Si—H₂ 的出现作一简单的讨论: 硅薄膜的生长可以用下式来

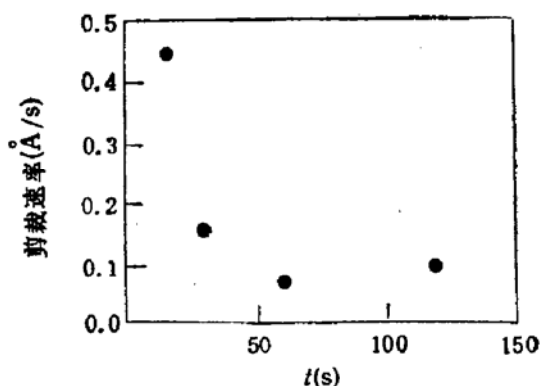


图 1 剪裁速率与时间关系图

表示^[7]: $\text{SiH}_n(\text{plasma}) \xrightleftharpoons[R_2]{R_1} \text{Si}(\text{solid}) + n\text{H}(\text{plasma})$ 其中 R_1 为沉积速率, R_2 为剪裁

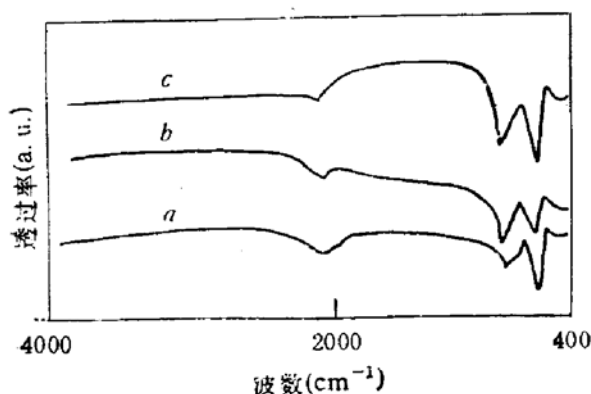


图3 硅膜的红外吸收谱
a 氢气时间 0s b 氢气时间 30s c 60s

图4为生长薄膜的 Raman 散射谱。其中 a, b, c 三条谱线分别代表氢气剪裁时间为 15s, 30s 和 60s 时所获得硅薄膜的拉曼散射谱。三条谱线在 515cm^{-1} 附近都有一个硅的 TO 声子的振动峰, 由此可以判定制备的 nc-Si:H 薄膜已经晶化。另外一个重要的现象是, 随着氢气剪裁时间的增加, TO 振动模向高波数移动, 并且变得越来越尖锐, 拉曼散射峰的半峰宽减小。这意味着晶粒尺寸增大并且晶化成分提高。我们利用经验公式: $\Delta d = 2\pi(-A/\Delta\omega)^{\frac{1}{2}}$ 来计算图4中三种硅薄膜的晶粒尺寸, 公式中 A 为一经验常数 $224\text{cm}^2\text{Hz}$, $\Delta\omega$ 为拉曼散射峰相对于单晶硅 TO 模 520cm^{-1} 的位移。通过公式我们计算出晶粒尺寸大小分别为 $40\text{\AA}, 50\text{\AA}, 55\text{\AA}$ 。

3.4 薄膜光电性质研究

表1列出了逐层生长的硅薄膜的光学带隙。由表中可以看到, 薄膜光学带隙很大, 超过了 2.0eV 。这是一个很奇特的实验现象。一般认为硅薄膜晶化后, 其带隙小于 1.4eV 。

表1 薄膜的光学带隙与氢处理时间的关系

$T_{\text{H}_2}(\text{s})$	60	30	15
$E_g^{\text{opt}}(\text{eV})$	2.10	2.22	2.36
Crystal Size($\text{\AA}$)	55	50	40

④

我们发现用热退火处理后的 $\mu\text{c-Si}$ 其光学带隙只有 1.4eV 。国外报道用常规 CVD 方法生长的 $\mu\text{c-Si}$ 带隙只有 1.1eV ^[8]。为什么我们用逐层生长技术生长的硅薄膜其带隙具有如此大的蓝移呢? 关于氢含量增加所引起的光学带隙的变化我们在以前的报道中有过论证^[9]。10atm.% 氢含量增加只能使光学带隙蓝移 0.15eV 。远远小于我们的实验数值。

速率。生长非晶硅时, R_1 远远大于 R_2 , 当用氢稀释并利用逐层生长技术后, R_2 增大, 大量的 H 把生长反应层中的不稳定键合状态剪裁掉, 导致薄膜晶化。由于存在大量的活性氢原子, 使得在膜的生长反应区中, 反应方程: $\text{SiH}_3(\text{s}) + \text{H} \xrightleftharpoons[R']{R} \text{SiH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\uparrow$ 作用加强, 这样使得 SiH_2 在膜中集聚在晶粒周围。

3.3 Raman 散射研究

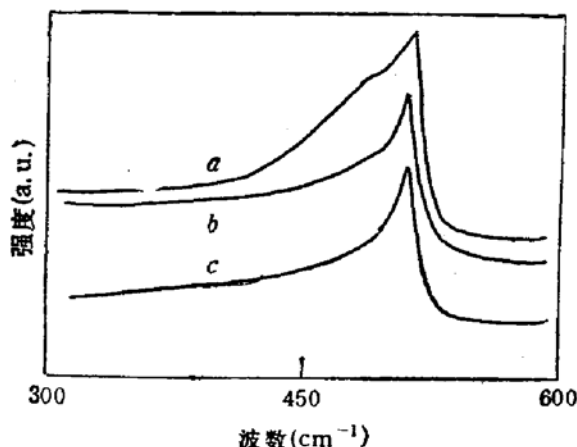


图4 薄膜的 Raman 散射谱 a 15s. b 30s c 60s

为此我们认为在生长的硅薄膜中存在着量子尺寸效应。由于我们的薄膜是由小的硅晶粒组成,小晶粒周围是由氢原子包围。利用三维无限深势阱模型,电子基态能量变化为^[10]: $\Delta E = h^2/2m^*D^2$, 其中 D 是晶粒尺寸, 为 $40\text{\AA}$ 左右。选择 $m^* = 0.1m_0$, 我们计算出 $\Delta E = 0.95\text{eV}$, 第一激发态能量为 $E = 2.05\text{eV}$ 。如果考虑上由于氢含量的变化所引起光学带隙的变化。最后得到的硅薄膜光学带隙与我们的实验值基本吻合。

薄膜中存在量子尺寸效应还被下面的实验结果所证实。当改变每周期中氢气的剪裁时间,硅薄膜的光学带隙也随着改变。当氢气剪裁时间由 15s 增大到 60s 时,光学带隙相应地从 2.36eV 减小到 2.10eV 。这是由于随着氢气剪裁时间的增加,硅的晶粒尺寸增大的缘故。

表 2 硅薄膜的电学性质与氢气处理时间的关系

$T_{\text{H}_2}(\text{s})$	$\sigma_d(\text{scm}^{-1})$	$E_a(\text{eV})$	$\sigma_p(\text{scm}^{-1})$
60	1.4×10^{-7}	$E_1 = 0.70 \quad E_2 = 0.15$	
30	2.6×10^{-10}	0.75	1.2×10^{-7}
15	5.8×10^{-11}	0.83	1.0×10^{-7}

表 2 是薄膜的电导测量结果。从表 2 可以看到: 首先暗电导率 σ_d 随氢气剪裁时间 t_{H_2} 的增大而增大。当 t_{H_2} 从 15s 增大到 60s 时, σ_d 从 $5.80 \times 10^{-11}\text{scm}^{-1}$ 增大到 $1.40 \times 10^{-7}\text{scm}^{-1}$, 增加了 2.40×10^3 倍。其次, 电导激活能 E_a 随 t_{H_2} 的增加呈减小趋势, 从 0.83eV 减小到 0.70eV 。而且在 $t_{\text{H}_2} = 60\text{s}$ 时出现了两个激活能: $E_1 = 0.70\text{eV}$ 和 $E_2 = 0.15\text{eV}$, 分别对应于电导测量的高温带和低温带。

4 总结

本文介绍了逐层生长硅薄膜技术。并利用这一技术生长了晶化的硅薄膜, 对于薄膜生长过程中氢的剪裁作用, 氢的键合状态以及薄膜的光电性质等作了详细研究。

参 考 文 献

- [1] C.C. Tsai, R. Thompson, C. Doland, F.A. Ponce, G.B. Anderson and B. Wacker, M.R.S. Symp. Proc., 1989, 118: 297.
- [2] C.C. Tsai, G.B. Anderson and R. Thompson, Proc. 14th ICAS North Holland, (1991).
- [3] M. Nakata, A. Sakai, T. Uematsu, T. Namikawa, H. Shirai, J.I. Hanna and I. Shimizu, Phil. Mag.B, 1991, 63: 87.
- [4] L. Breaux, B. Anthony, T. Hsu, S. Banerjee and A. Tasch, Appl. Phys. Lett., 1989, 55: 1885.
- [5] G.N. Parsons, Appl. Phys. Lett., 1991, 59: 2546.
- [6] K.J. Chen, G.M. Mao, Shusen Jiang, H. Xia, D. Feng and H. Fritzsche, J. Non-Cryst. Solids, 1989 114: 780.
- [7] C.C. Tsai, G.B. Anderson, R. Thompson, and B. Wacker, J. Non-Cryst. Solids, 1989, 114: 151.
- [8] H. Richter and L. Ley, J. Appl. Phys., 1981, 52: 7281.
- [9] M.R. Chen, K.J. Chen, J. Xu, X.X. QU and Z.F. Li, Proc. 21th ICPS Beijing, (1992), 2000.
- [10] S. Furukawa and T. Miyasato, Phys. Rev. B, 1988, 38: 5726.

Layer by Layer Deposition of Silicon Films Using PECVD Method

Chen Maorui, Chen Kunji, Jiang Jiangong and Shi Weihua

(Department of Physics and Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract We have achieved crystallized silicon films using layer by layer deposition technique. The effect of hydrogen tailoring has been studied. The structures and optoelectrical properties of the films have been investigated in more detail.

PACC: 6855, 7360, 7865