

使用纳米硅薄膜技术改进现有硅器件的性能^{*}

何宇亮^{1,2} 施毅¹

(1 南京大学物理系, 南京 210093)

(2 江苏省纳米材料与器件技术中心, 无锡 214028)

摘要: 使用 PECVD 薄膜沉积技术制成的具有新结构特征的纳米硅薄膜(nc-Si:H)拥有一系列物性. 以纳米硅膜为母体研制成异质结二极管, 发现它具有一系列优于单晶硅二极管的独特性能. 探讨了使用纳米硅薄膜制造的其它硅器件的可能性, 如肖特基器件、TFT 晶体管等.

关键词: 纳米硅薄膜; 二极管; 硅器件

EEACC: 2560H; 2550B **PACC:** 7360F; 7280C

中图分类号: TN31 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2003)S0-0192-06

1 引言

自上个世纪五十年代诞生半导体晶体管以来, 已经历了半个世纪. 半导体晶体管的问世引起了多种产业革命并诞生了微电子学科. 迄今为止, 晶体管及其集成电路的制作材料一直是以(单晶)硅为主体, 它仍然按 13%~18% 的年比例在增长. 曾有人估计, 在今后的几十年内(单晶)硅在微电子学以及今后兴起的纳米电子学领域中仍将占有主导地位^[1].

自上个世纪九十年代以来纳米科学技术已在世界各个国家引起极大重视, 我国许多地区和部门也都先后成立了纳米科技发展中心. 纳米科技的重要性在于它能引起新的产业革命. 目前, 纳米技术的实用重点体现在两个方面:

(1) 研制新型纳米器件, 如量子功能器件, 发展纳米电子学;

(2) 使用纳米技术改善和提高现有半导体产品.

1986 年纳米硅薄膜在国外首次报道^[2]. 近十多年来, 我们对纳米硅薄膜(nc-Si:H)的生长、微结构及其新颖物性作了较为系统的研究^[3,4]. 自 1990 年以来, 我们使用通常半导体工艺中等离子体增强化

学汽相沉积技术(PECVD), 严格控制工艺条件, 在国内首先制成纳米硅薄膜, 于 1992 年作了报道^[5,6], 从而在硅家族中又增添了一个新品种. 由于结构上的新颖, 纳米硅薄膜具有一系列鲜为人知的特性. 其中最令人瞩目的是其低维物性; 如可见发光^[7]、量子输运^[8]以及在其隧道结中观察到的量子振荡现象^[9]等. 纳米硅薄膜将有可能成为用来研制量子功能器件以及发光器件的良好材料.

另外, 当务之急的就是如何使纳米硅薄膜中某些特殊性能用于改善和提高现有(单晶)硅器件的性能, 以产生实用价值. 本文针对这一问题作一些学术探讨.

2 纳米硅薄膜人为可控掺杂

为了使新颖的纳米硅薄膜向器件应用方向发展, 近几年我们研究了磷、硼掺杂对纳米硅薄膜结构和物性的作用. 可喜的是, 采用气相掺杂办法不仅使其电导率提高到几十 $S \cdot cm^{-1}$, 还能人为控制其导电类型. 基本满足某些器件的需求, 达到了人为可控掺杂的目的. 图 1 为纳米硅薄膜中电导率 σ_{rt} 以及电导激活能 ΔE 随掺杂(磷、硼)浓度的变化^[10].

早期, 英国人 Spear 等^[11]已将非晶硅薄膜中电

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号: 5982007)

导率随磷、硼掺杂浓度的变化作了研究,并制成非晶硅 P-N 结,大大促进了非晶硅薄膜的发展.近几年 Finger 等人^[12]对微晶硅薄膜作了类似的研究.图 1 给出了纳米硅薄膜中掺磷、硼的类似曲线.对掺磷纳米硅而言,在掺杂浓度较低时($\text{PH}_3/\text{SiH}_4 \approx 0.5\%$)电导率 σ_{rt} 上升很陡,当进入高掺杂范围时($\text{PH}_3/\text{SiH}_4 \approx 10\%$)上升速度下降并趋于饱和.与之相应其电导激活能 ΔE 是随掺磷浓度增大而下降的.我们还测量出纳米硅薄膜中掺磷效率 η 仅约为 1%,即每掺入 100 个磷原子只能提供一个自由电子.目前,掺磷后薄膜最高的电导率 σ_{rt} 可达 $50\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右.图 1 的左半边为掺硼纳米硅膜的电导率 σ_{rt} 及电导激活能 ΔE 变化曲线.可以看出,当掺硼浓度很低时($\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 < 0.6\%$), σ_{rt} 继续下降到一最低点然后上升.这一现象完全类似于非晶硅中的掺硼.说明本征纳米硅膜是弱 N 型的.当掺硼浓度 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 \geq 1.0\%$ 时薄膜转变成 P 型.掺硼纳米硅薄膜的电导率略低于掺磷纳米硅.表 1 为一组掺磷纳米硅薄膜的电学参数.

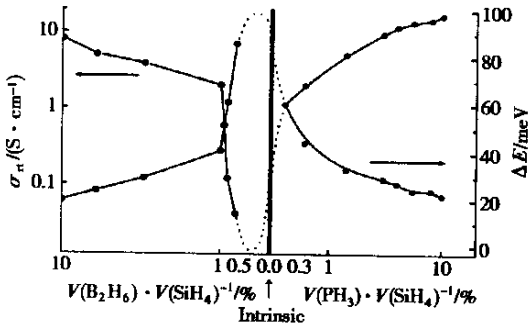


图 1 纳米硅薄膜中 σ_{rt} 及 ΔE 随磷、硼浓度的变化

Fig. 1 σ_{rt} and ΔE varies with phosphorus and boron doping in nc-Si : H films

表 1 一组掺磷纳米硅薄膜的电学参数

Table 1 A series of electrical parameters of phosphorus doped nc-Si : H film

| 掺磷浓度 / % | 室温电导率 $\sigma_{\text{rt}} / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 激活能 $\Delta E / \text{meV}$ | W / MeV | $G(E_{\text{F}}) / (\text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1})$ |
|----------|--|-----------------------------|------------------|---|
| 0.0 | 6.7×10^{-2} | 80 | 16.4 | 6.0×10^{17} |
| 0.5 | 9.4×10^{-1} | 60 | 8.80 | 5.5×10^{18} |
| 1.0 | 4.6×10^0 | 36 | 7.50 | 5.0×10^{19} |
| 5.0 | 1.3×10 | 25 | 2.50 | 1.8×10^{20} |
| 2.0 | 3.2×10 | 20 | 2.40 | 6.0×10^{20} |

由图 1 及表 1 可知,随着掺入磷、硼浓度的提高,其电导激活能 ΔE 将降低到约 20meV,此值已接近于硅材料的简并化状态.即此时其费米能级 E_{f} 已很靠近导带底 E_{c} 并进入带尾中.此时,其 Arrhenius 曲线进一步拉平(如图 2 所示).可见,掺杂纳米硅薄膜的温度稳定性比本征纳米硅更好,这对研制器件是有利的.图 3 和图 4 为掺磷及掺硼纳米硅在低温范围(20~30K)的电导曲线,它们有几乎相同的变化规律,但掺硼的纳米硅薄膜电导率的数值比掺磷纳米硅小一些.

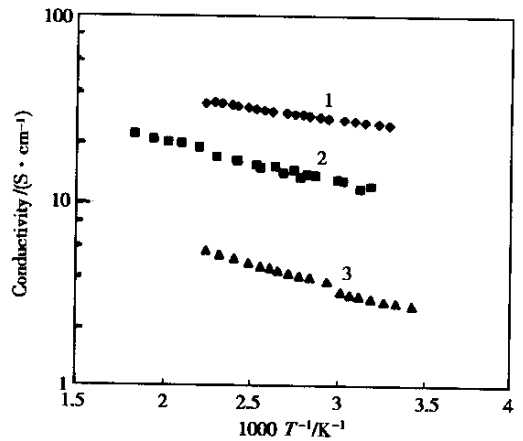


图 2 掺磷纳米硅薄膜的 Arrhenius 曲线

Fig. 2 Arrhenius curves of phosphorus doped nc-Si : H films

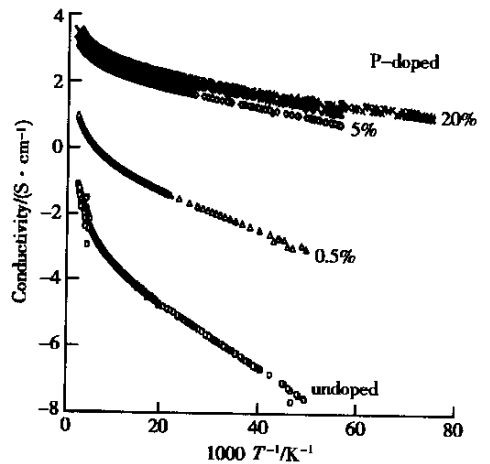


图 3 掺磷纳米硅薄膜低温 Arrhenius 曲线

Fig. 3 Low temperature Arrhenius curves of phosphorus doped nc-Si : H films

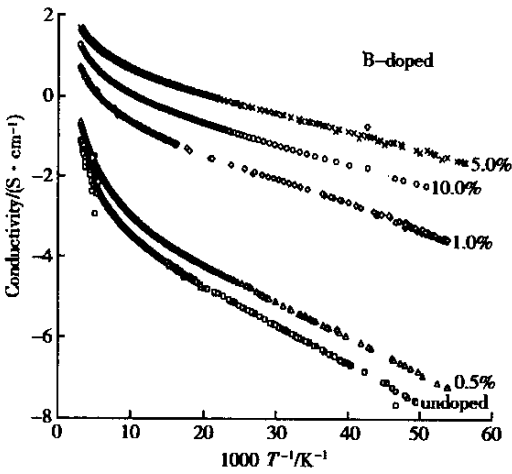


图 4 掺硼纳米硅薄膜低温 Arrhenius 曲线

Fig. 4 Low temperature Arrhenius curves of boron doped nc-Si : H films

是好的.

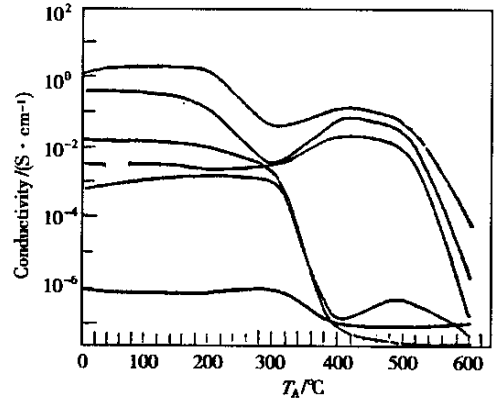


图 6 热退火对纳米硅薄膜电导率的影响

Fig. 6 Influence of conductivity of nc-Si : H films by annealing process

3 掺杂纳米硅薄膜的热稳定性

热稳定性是器件应用的一个极重要的参数,前些年我们对本征纳米硅薄膜曾作过一些退火实验,如图 5、6 所示,当退火温度约 300°C 以下时膜中的氢含量 C_H 值及其电导率 σ_{rt} 是稳定的^[14],只有当退

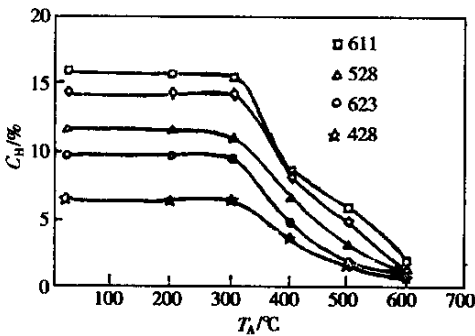


图 5 热退火对纳米硅薄膜中氢含量的影响

Fig. 5 Influence of hydrogen contents in nc-Si : H films by annealing process

火温度升到 350°C 以上时曲线才明显下降,即纳米硅膜中氢的释放是从 350°C 开始的,达到 600°C 时膜中的氢已释放尽,这时纳米硅薄膜的电导率转向非晶硅值.可见,膜中的氢对纳米硅薄膜的高电导起明显作用,这是尚待研究的问题,图 5 和 6 充分说明,在约 300°C 以下温度范围内纳米硅薄膜的热稳定性

4 使用纳米硅薄膜制造(单晶)硅器件

从大量实验研究可知,新结构的纳米硅薄膜有一系列物性,如:

- (1) 薄膜中的小晶粒(仅几个 nm 大小)具有量子点特征.实验观测到它具有量子隧穿及量子振荡现象,是研制量子功能器件的良好材料.
- (2) 温度稳定性好,在约 300°C 以下温度范围其电导率、微结构几乎不变.
- (3) 薄膜中含有适量的氢原子,对钝化材料的微缺陷提高光电稳定性,降低漏电流具有特殊作用.
- (4) 纳米硅薄膜的导电机制是以量子隧穿为主要途径^[15],不再是单晶硅以热电子激发为主的传导形式.这对改善硅器件性能是至关重要的.
- (5) 有人为可控掺杂能力,能按实际器件需要调整其电导率及导电类型.

(6) 纳米硅薄膜的沉积及相应器件的制作仍然以目前常用的半导体平面工艺为主,即目前用于生产单晶硅器件的工艺流程皆可使用,不必另起炉灶.

近几年,从结构简单的二极管入手,以纳米硅为原材料研制成纳米硅异质结二极管,已得到一些优于(单晶)硅二极管的特殊性能^[16,17]:

- (1) 该二极管温度稳定性极好.在 250°C 温度下能正常工作,通常的硅器件只能正常工作到 125°C.
- (2) 反向开关时间 $t_r \leq 1.0\text{ns}$ (10^{-9}s).
- (3) 结电容比同类单晶硅高出 10 多倍,结电容

变化率大于目前单晶硅变容二极管。

(4)反向漏电流为 nA 量级 ($10^{-8} \sim 10^{-10} \text{A}$), 为硬击穿, 击穿电压 $V_b \geq 70\text{V}$ 。

(5)在 $V = \pm 4\text{V}$ 范围, 其整流比 $r = 10^4 \sim 10^6$ 。

可见, 以纳米硅薄膜为母体研制成的几种类型二极管, 拥有超出同类(单晶)硅二极管的优越性能, 此项研究已完成实验室制作阶段, 正在进入中试阶段, 一旦完成即可投入生产。

多年的研制工作使我们认识到, 使用纳米硅薄膜技术能改进现有硅器件的性能, 尤其能大幅度提高它的工作温度, 降低漏电流。(见图 7、8 及表 2 所示)通过对二极管的研制可看出, 它具有良好的稳定性和可靠性, 拥有高比例的成品率。

表 2 二极管在 300 C 贮存 72h 前、后参数的对比

Table 2 Comparison of parameters of nano-silicon diodes after and before storage 72h at 300 C

| 编号 | 贮存前 | | | 贮存后 | | |
|------|-----|------------------|------------------|------|------------------|------------------|
| | V/V | I/ μA | I/ μA | V/V | I/ μA | I/ μA |
| 6-1 | 6 | 8 | 10 | 6 | 10 | 14 |
| | 1.0 | 3.0 | 5.0 | 0.6 | 1.0 | 5.0 |
| 6-8 | 10 | 11 | 13 | 12 | 29 | 32 |
| | 0.5 | 1.2 | 5.0 | 0.1 | 1.0 | 5.1 |
| 6-10 | 11 | 15 | 17 | 13 | 20 | 24 |
| | 0.5 | 3.0 | 5.0 | 0.1 | 1.0 | 5.0 |
| 6-13 | 22 | 30 | 33 | 29 | 34 | 35 |
| | 0.2 | 1.0 | 5.0 | 0.1 | 1.0 | 5.0 |
| 6-19 | 20 | 26 | 30 | 20 | 26 | 30 |
| | 0.2 | 1.0 | 5.0 | 0.25 | 1.0 | 2.5 |
| 6-29 | 8 | 10 | 11 | 8 | 10 | 11 |
| | 0.6 | 3.0 | 5.0 | 0.6 | 1.5 | 2.0 |
| 6-36 | 16 | 20 | 23 | 16 | 20 | 23 |
| | 0.6 | 3.0 | 5.0 | 0.06 | 0.15 | 1.2 |
| 6-41 | 16 | 20 | 22 | 16 | 20 | 22 |
| | 0.5 | 2.5 | 5.0 | 0.1 | 0.5 | 0.8 |

5 使用纳米硅薄膜技术改进现有硅器件性能

纳米硅薄膜技术还能用来改善一系列的硅器件. 如用作硅晶体管的发射极可大大提高载流子注入比和放大系数; 用作薄膜晶体管(TFT)的工作母体不仅能改善其温度稳定性和分辨率, 还能提高转换效率. 另一方面, 太阳能电池作为绿色能源, 当前受到极大重视. 以前使用非晶硅薄膜研制成的太阳能电池, 由于薄膜材料的亚稳特性直接影响到它对太阳能的利用. 近几年国内外都已开始注意到纳米晶对改善非晶硅薄膜稳定性的特殊作用, 把纳米硅薄膜技术加入太阳能电池制作工艺中去, 能明显提高太阳能电池的稳定性和转换效率.

(1)纳米硅薄膜能提高肖特基势垒高度, 改善肖特基器件的性能.

我们知道, 在金属或晶态半导体表面生成的肖特基结, 由于表面电象力的作用, 使其肖特基势垒高度明显降低(见图 9). Kim 等^[18]曾作过这样一个实验, 他们对(晶态)半导体表面进行高能量 Ar^+ 离子轰击, 先使其表面形成一层非晶层, 然后再蒸发钒(V)金属形成肖特基结, 结果使肖特基势垒的高度得到提高, 如图 9 中虚线所示. 同样, 经过如此处理后肖特基结的漏电流也大为降低(见图 10). 纳米硅薄膜中本身就含有约 50% 的非晶成分, 因此, 若以纳米硅为工作层制成肖特基器件, 其性能要比单晶

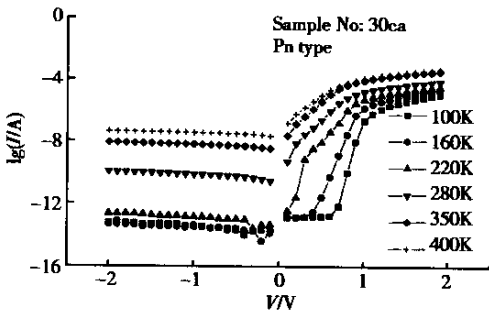


图 7 纳米硅二极管 I-V 特性随温度的变化

Fig. 7 I-V characteristics of nano-silicon diodes varies with temperature

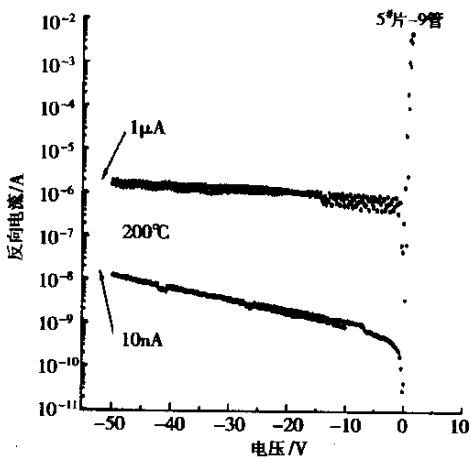


图 8 纳米硅二极管反向电流随退火温度的变化

Fig. 8 Reverse current of nano-silicon diodes varies with annealing temperatures

硅肖特基器件优越.

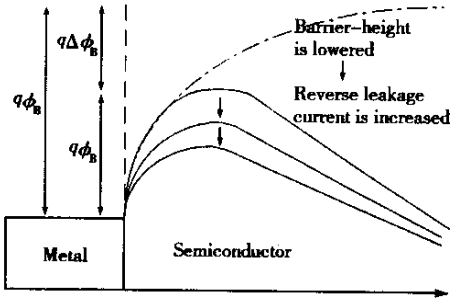


图 9 在通常的肖特基结中由于电象力的作用使势垒高度降低

Fig. 9 Schottky barrier lowering effect in a general Schottky rectifier

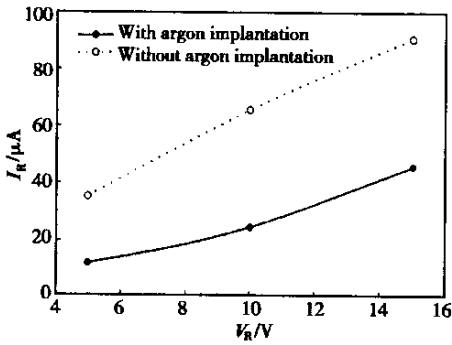


图 10 肖特基结中的漏电流由于氩离子轰击而降低

Fig. 10 Reverse leakage current characteristics of Schottky barrier with and without argon implantation

(2) 纳米硅薄膜晶体管(TFT)的研制

薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)以其低功耗、低工作电压、易于实现大规模集成化生产等一系列优点受到人们注意. 最早, 曾以非晶硅 TFT 作为寻址开关元器件, 但由于 a-Si 薄膜材料存在稳定性差而几乎被逐渐淘汰. 随后, 国外又报道了低温多晶硅 TFT, 其沉积温度为 600 C. 也有使用对非晶硅膜进行准分子激光退火或金属诱导生长成多晶硅膜的, 但一般成本较高. Park 等人对多沟道多晶硅 TFT 进行后氢退火(~300 C), 经处理后发现其阈值电压, 场效应迁移率值得到大大改善使器件工作性能提高^[19].

纳米硅薄膜中本身就含有一定比例的氢原子, 它可对器件工作层起钝化作用. 这个优势是客观存在的, 我们为什么不能采用纳米硅薄膜来研制 TFT-LCD 呢?

(3) 使非晶硅太阳能电池纳米化

早期的工作已指出, 纳米硅薄膜中熟知的 S-W 效应趋于消失^[5], 这说明它的光电稳定性远比非晶硅好. 然而, 它是高电导材料, 其本征电导率已达约 $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$, 使其光电导性能变弱. 所以还不能直接使用纳米硅膜制作太阳能电池. 在早期, 我们对纳米硅高电导率的探讨中曾发现在其电导率随膜内晶态比值 X_c 之间存在两个相变点, 如图 11 所示^[20]. 图中, 当晶态比值 $X_c < 30\%$ 时, 纳米硅膜的电导率基本上平稳的没有明显增大. 然而在此范围由于膜中已含有一定比例的晶态成分(小晶粒)使其结构稳定性大为提高, 这正是值得我们利用的地方. 另一相变点为 $X_c \rightarrow 70\%$, 电导有无限增大的趋势, 其物理意义有待探讨.

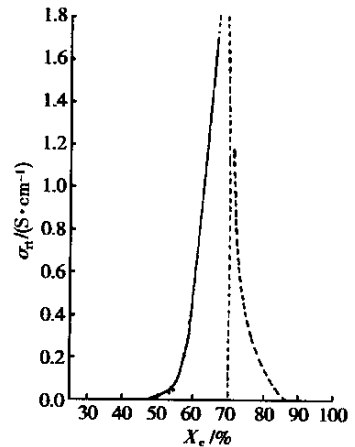


图 11 纳米硅薄膜 $\sigma_{RT}-X_c$ 曲线

Fig. 11 Room temperature conductivity σ_{RT} versus X_c

中国科学院半导体研究所的廖显伯等人与南开大学光电器件研究所正在从事这一极有意义的研究. 他们为了进一步提高其光电导比值还在薄膜中掺入微量的硼, 以使薄膜的暗电导率进一步降低, 以增大光电导比值. 总之, 纳米硅薄膜是一种大有作为的新型半导体材料, 应该引起大家对它的重视.

参考文献

[1] Wang Yangyuan. 50th Anniversary of the Transistor Invention, 1997; 22[王阳元. 纪念晶体管发明五十周年报告会文集, 1997; 22]
 [2] Curtins H, Veprek S. Incorporation of oxygen into nanocrystalline silicon. Solid State Commun, 1986, 57(4): 215

- [3] He Yuliang, Silicon films grown by PECVD in a high concentration of hydrogen-diluted silane. *Wuli*, 1993, 22(7):413[何宇亮, 以高氢稀释硅烷为气源沉积硅薄膜. *物理*, 1993, 22(7):413]
- [4] He Yuliang, Yin Chenzhong, Cheng Guangxu, et al. The structure and properties of nano-size crystalline silicon films. *J Appl Phys*, 1994, 75(2):797
- [5] He Yuliang, Liu Xiangna, Wang Zhichao, et al. Study of crystalline silicon films. *Science in China (A)*, 1993, 36(2):248[何宇亮, 刘湘娜, 王志超, 等. 纳米硅薄膜的研制. *中国科学(A 辑)*, 1992, 9:955]
- [6] He Yuliang, Yin Chenzhong, Cheng Guangxu, et al. Structure analysis of nanosize-crystalline silicon films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1992, 13(11):683(in Chinese) [何宇亮, 殷晨钟, 程光照, 等. 纳米硅薄膜结构分析. *半导体学报*, 1992, 13(11):683]
- [7] Liu Xiangna, Wu Xiaowei, Bo Ximao, et al. Photoluminescence from nano-crystalline emabbed in PECVD a-Si : H films. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(2):220
- [8] Hu G Y, Connel R F O, He Y L, et al. Electronic conductivity of hydrogenated nano crystalline silicon films. *J Appl Phys*, 1995, 78(6):3945
- [9] Peng Yingcai, Liu Ming, Yu Mingbin, et al. Analysis of resonant tunneling characteristics in nc-Si : H/c-Si quantum dot diode. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, 19(8):583(in Chinese)[彭英才, 刘明, 余明斌, 等. 在 nc-Si : H/C-Si 量子点二极管中共振隧穿特性的分析. *半导体学报*, 1998, 19(8):583]
- [10] Xu Gangyi, PhD dissertation, 2000[徐刚毅. 博士生毕业论文, 2000]
- [11] Spear W E, Lecombe P G. *Phil Mag*, 1976, 33:935
- [12] Finger F, Miller J, Malten C, et al. Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon. *Phil Mag B*, 1998, 77(3):805
- [13] Xu Gangyi, Wang Tianmin, He Yuliang, et al. The transport mechanism in nanocrystalline silicon films at low temperature. *Acta Physica Sinica*, 2000, 49(9):1803(in Chinese)[徐刚毅, 王天民, 何宇亮, 等. *物理学报*, 2000, 49(9):1803]
- [14] Yu Mingbin, He Yuliang, Liu Hongtao, et al. Annealing characteristics of nc-Si : H films. *Acta Physica Sinica*, 1995, 44(4):634(in Chinese)[余明斌, 何宇亮, 刘洪涛, 等. 纳米硅薄膜退火特性. *物理学报*, 1995, 44(4):634]
- [15] He Y L, Hu G Y, Yu M B, et al. Conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline silicon films. *Phys Rev B*, 1999, 59(19):15352
- [16] He Yuliang, Wang Yinsheng, Gui Decheng, et al. The nanocrystalline silicon heterojunction diodes. *Research and Progress of SSE*, 2000, 20(1):34(in Chinese)[何宇亮, 王因生, 桂德成, 等. 纳米硅异质结二极管. *固体电子学研究与进展*, 2002, 20(1):34]
- [17] He Yuliang. Strange features of nano-crystalline silicon diode. *Micronanoelectronic Technology*, 2002, 1(1):33(in Chinese)[何宇亮. 纳米硅二极管的独特性能. *微纳电子技术*, 2002, 1(1):34]
- [18] Kin J S, Choi H H, Son S H, et al. Schottky barrier rectifier with high current density using vanadium as barrier metal. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(6):860
- [19] Park Chloee-Min, Jeon Jae-Hong, Han Min-Koo. A novel polycrystalline silicon thin film transistor structure for improving hydrogenated effects. *Solid State Electron*, 1998, 42(1):185
- [20] He Yuliang, Yu Mingbin, Hu Genyou, et al. An on the conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline silicon films. *Acta Physica Sinica*, 1997, 46(8):1636[何宇亮, 余明斌, 胡根友, 等. 一种纳米硅薄膜的传导机制. *物理学报*, 1997, 46(8):1636]

Improving Characters of Silicon Devices Using by nc-Si : H Films *

He Yuliang^{1,2} and Shi Yi¹

(1 Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(2 Center of Nano-Materials and Devices Technology of Jiangsu Province, Wuxi 214028, China)

Abstract: The nanocrystalline silicon films (nc-Si : H) by PECVD method possess a series of novel properties. With the nc-Si : H film deposited on the opposite type of single silicon(c-Si) wafers, nc-Si/c-Si heterojunction diodes are fabricated. It is found there are a lot of unique features, which are no exist in common silicon diodes. The possibility of other silicon devices fabricated by nc-Si : H films, such as Schottky diodes, TFT transistors and so on, is discussed.

Key words: nanocrystalline silicon films; diodes; silicon devices

EEACC: 2560H; 2550B **PACC:** 7360F; 7280C

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0192-06

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 5982007)