

激光等离子体淀积硅薄膜过程动力学研究*

董丽芳 傅广生 李晓苇 韩 理 张连水 吕福润

(河北大学物理系, 保定)

1987年10月13日收到

采用强 TEA CO₂ 脉冲激光辐照 SiH₄/H₂ 系统, 对 SiH₄ 激光等离子体淀积硅膜进行了研究, 测量了膜淀积及膜性能随淀积条件的变化关系。同时采用光学发射光谱、光声激光偏转方法对其基本的微观和宏观动力学过程进行了研究, 在此基础上初步建立了膜淀积的物理模型, 计算了膜淀积速率、膜面积等, 结果与实验符合得较好。

主题词: 激光等离子体淀积, 淀积动力学模型

一、引言

激光等离子体淀积作为薄膜研制的新技术, 已引起人们广泛的注视。我们采用这种方法用 SiH₄ 制取硅薄膜, 已经做得数平方厘米大小、均匀的无定形硅薄膜, 并在 380℃ 低温基片上获得了多晶硅薄膜, 淀积速率达 200 Å/分^[1]。为进一步提高薄膜淀积速率和改善薄膜性能, 人们期望搞清激光等离子体淀积中薄膜的生长机制, 建立起膜生长动力学模型, 从而确定最佳淀积条件。

激光等离子体淀积薄膜所包含的物理化学过程是极其复杂的, 对其研究要涉及到激光等离子体、气相反应动力学、流体力学、表面科学等多种学科。我们采用强 TEA CO₂ 脉冲激光辐照 SiH₄/H₂ 系统, 对 SiH₄ 激光等离子体淀积硅膜进行了研究, 测量了膜淀积及膜性能随淀积条件的变化关系, 同时采用 OES (光学发射光谱)、OLD (光声激光偏转) 方法对其基本的微观和宏观动力学过程进行了研究, 在此基础上初步建立了膜淀积的物理模型, 计算了膜淀积速率、膜面积等, 理论结果与实验符合得较好。

二、实验部分

实验包括三部分: 硅薄膜淀积、SiH₄ 激光等离子体微观动力学过程和宏观动力学过程, 其详细结果均另文发表^[1-3], 这里只给出与本工作有关的一些主要结果。

图 1 为激光等离子体淀积的实验装置图。TEA CO₂ 激光^[4]未选频, 波长主要为 10P₍₂₀₎, 其能量在 0.5—2J 内可调, 激光脉冲主峰宽度为 100ns, 有约 2μs 的尾部, 激光器以 40 pulse/分重复速率工作。反应气氛选用含 2.5% SiH₄ 的 SiH₄/H₂ 混合气体, 实验测量

* 本工作是国家自然科学基金资助项目。

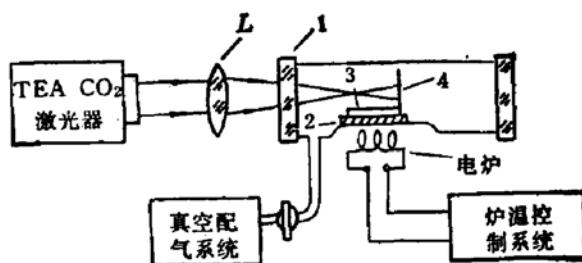


图1 激光等离子体淀积实验装置
L 焦透镜 1 NaCl 窗口 2 铜板 3 基片 4 硅单晶片

了膜淀积速率随激光能量、气体压力和基片温度的变化关系。如图2所示，激光能量从1.2J加到2.0J时，膜淀积速率线性增加，2.0J时已有饱和趋势；气压在20—200托范围内淀积速率增加较快，尔后趋于平缓；基片温度越高，膜淀积越快。

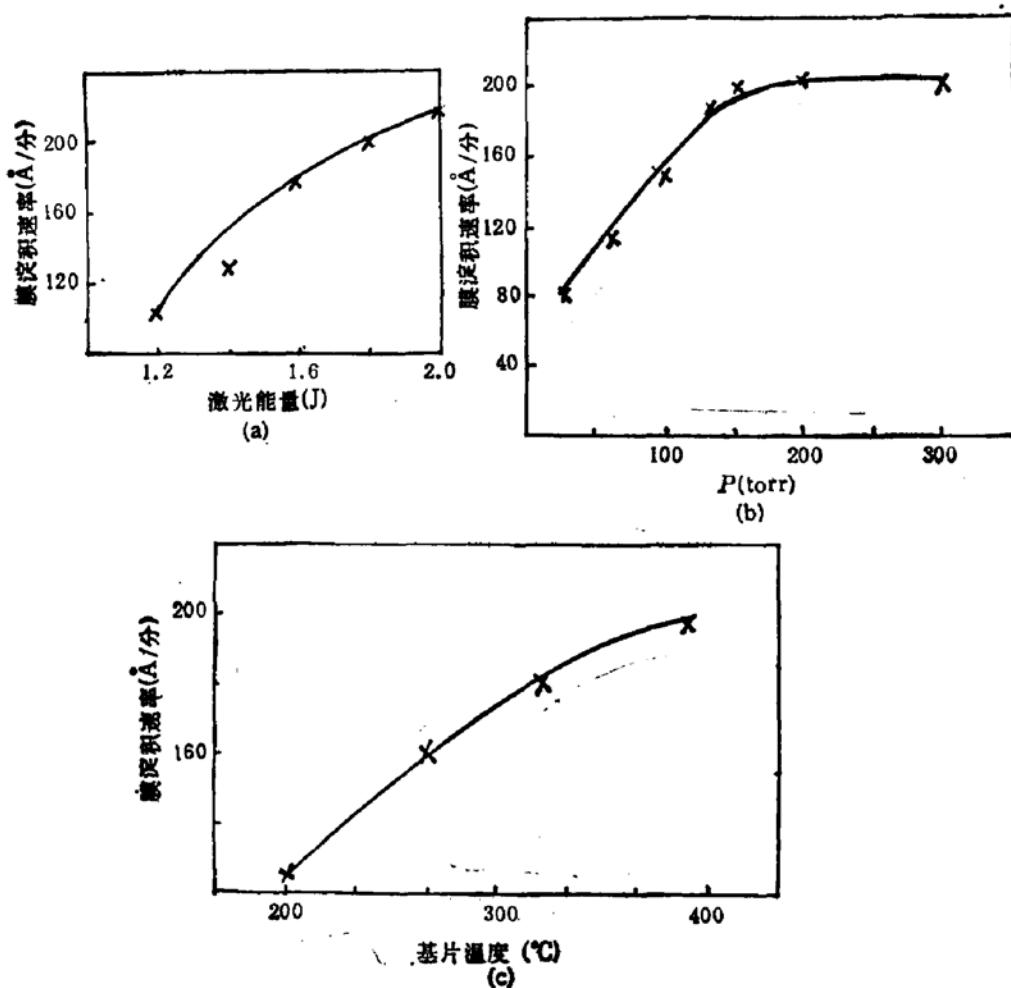


图2 膜淀积速率实验曲线

欲建立膜淀积动力学模型，确定激光等离子体中 SiH_4 的主要分解通道是极其重要的。为此，我们对 SiH_4 激光等离子体发光进行了测量，并据实验结果，讨论了 SiH_4 的分解过程。

CO_2 激光聚焦后辐照 SiH_4 气体形成等离子体，焦点区发出很亮的粉红色闪光。用

WDG500-1 型单色仪分光，GDB-333 型光电倍增管将分光信号转化成电信号，输入到 Boxcar 积分器，记录仪画谱，对 SiH_4 激光等离子体的光学发射进行了时间分辨测量^[2]。在 2500—8000 Å 区间的发射谱线有：

Si : 2506 Å, 2514 Å, 2516 Å, 2524 Å, 2528 Å, 2881 Å^[3] 及 3906 Å^[6];

H : 6562 Å, 4861 Å, 4340 Å;

Si^{2+} : 4552 Å, 4567 Å^[4];

Si^+ : 6347 Å 6375 Å^[6] 5061 Å^[4];

Si_2 : 3853 Å 3933 Å 3976 Å^[7];

SiH : 4127 Å^[7];

SiH^+ : 3996 Å^[7]

含硅自由基谱线的出现，说明在激光等离子体中 SiH_4 已发生分解。我们据 OES 的实验结果^[2]，从 SiH_4 的分子结构出发，考虑到 SiH_4 分子在强激光作用下的红外多光子激发，按电子碰撞 SiH_4 分解的模型，讨论了 SiH_4 的分解过程，发现在激光等离子体中 SiH_4 分解的主要通道是产生 Si 原子的通道^[2]，因此 Si 原子的多少直接影响着薄膜的沉积，故图 3 给出了 Si 谱线强度实验曲线，该结果将在计算沉积速率时用到。

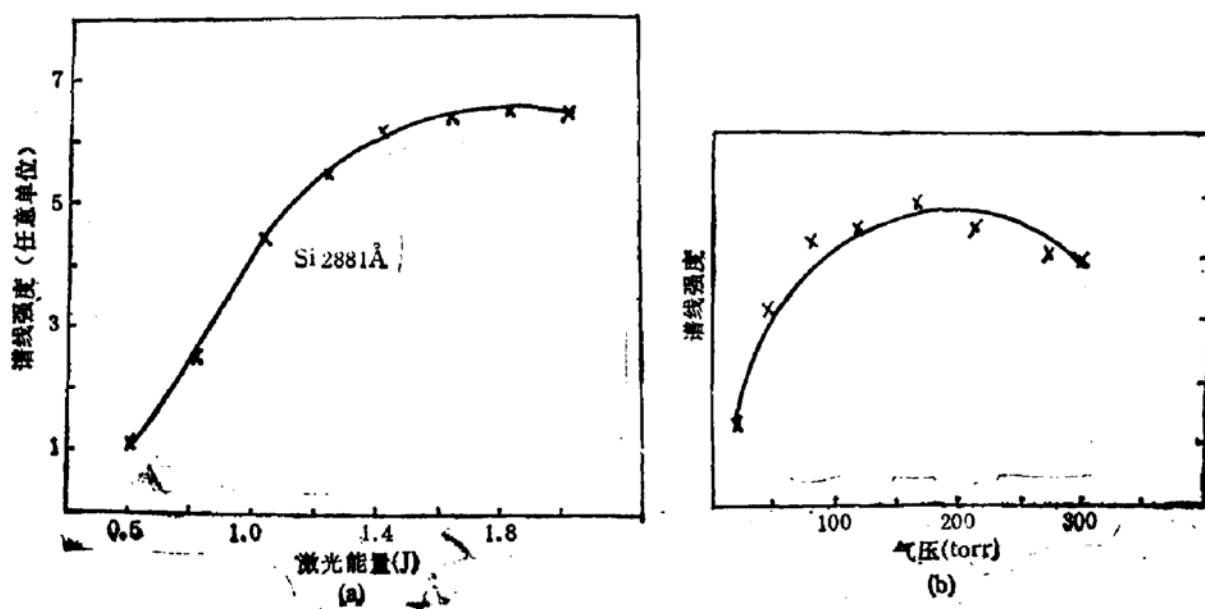


图 3 Si 谱线强度实验曲线

SiH_4 被 CO_2 激光击穿形成等离子体后，通过反韧致辐射吸收激光能量，使击穿区温度迅速升高，在反应室中形成很大的温度和压力梯度，引发激波在 SiH_4 气体中传播，我们采用 OLD 方法对其进行了测量^[3]，结果得到：在焦点附近 10mm 范围内，激波是以爆炸波向外传播的。由于沉积薄膜时，基片放在焦点附近 5mm 处，故 SiH_4 激光等离子体沉积硅薄膜中最基本的流体力学过程是爆炸波。由此得到向基片输运含硅原子团的速率为：

$$C = mv$$

其中： m 为粒子的质量； v 为爆炸波气流速度。

由[8]给出 σ 之表达式,代入上式得:

$$C = \alpha \cdot \left(\frac{E}{P_0} \frac{T_0}{\mu} \right)^{1/2} \frac{1}{R^{3/2}} \quad (1)$$

其中: E 为激光能量; P_0 为初始气压;

T_0 为基片温度; R 为激波半径;

μ 为气体的有效摩尔质量;

α 为常系数

三、膜淀积模型的建立

激光淀积薄膜的物理基础是光与物质的相互作用: 强激光击穿 SiH₄ 气体形成等离子体, 使击穿区几乎所有的 SiH₄ 分解, 产生大量 Si 原子^[2]及其它少量的含硅原子团; 伴随着激光等离子体形成的爆炸波将携带着这些 SiH₄ 的分解物向基片输运, 当它们到达基片时, 只要其有效能量与基片表面热能之和能够达到薄膜生长所需要的结合能, 便可得到硅薄膜淀积。

按上述模型, 我们计算了 SiH₄ 激光等离子体淀积中膜面积及膜的结构, 结果与实验^[4]符合得较好。作为补充, 图 4 给出了全部长膜区面积, 并与均匀膜面积的实验结果进行了比较, 可见二者的变化趋势是一致的。

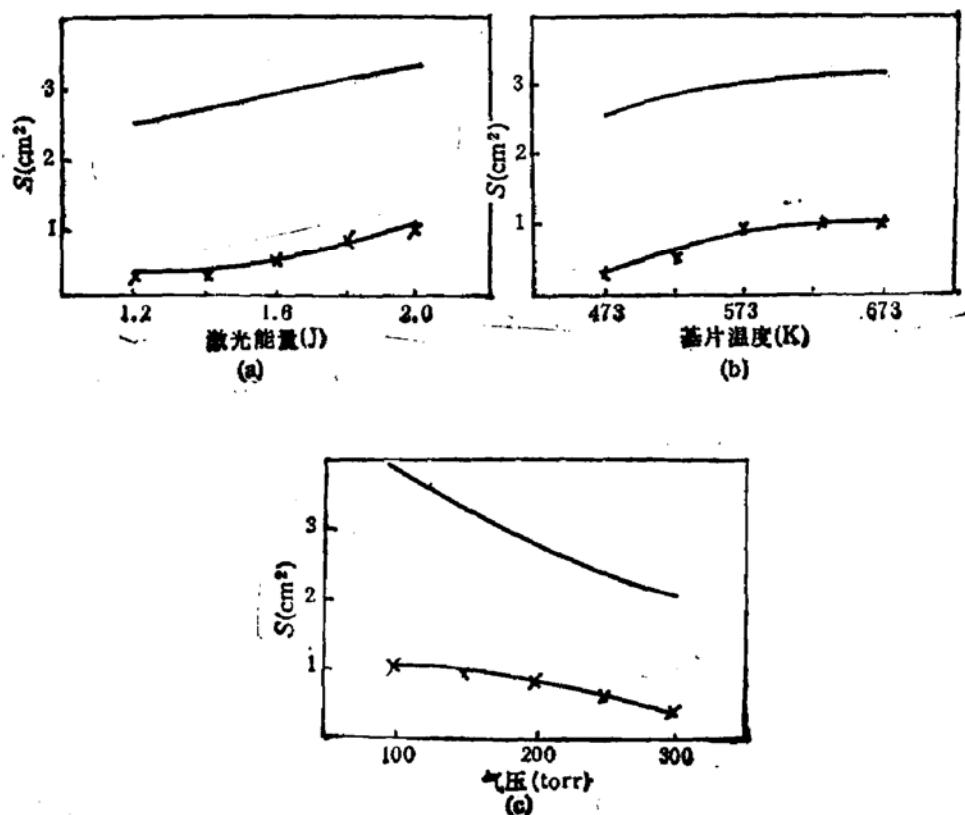


图 4 全部长膜区面积
——理论曲线 × 均匀膜面积

在任何膜淀积技术中,膜淀积的快慢往往是人们首先关心的问题,因而膜淀积速率便成为膜淀积研究的重要问题之一。

在激光等离子体淀积中,膜淀积的快慢取决于 SiH_4 气相分解及含硅原子团表面淀积过程的快慢。由于 SiH_4 在激光等离子体中的主要分解通道是产生 Si 原子,故在基片附近 Si 原子的数量最多,并且 Si 原子在基片上直接淀积,不象其它含硅原子团 (SiH_2 , SiH_3 等) 需要表面反应脱氢后才能成膜,因此 Si 原子的淀积对膜淀积速率贡献最大。若仅考虑 Si 原子的淀积,则膜淀积速率将与 Si 原子的产生速率和基片对 Si 原子的收集速率成正比,而基片收集速率取决于气相输运速率,写成表达式为:

$$D = \gamma C K [\text{SiH}_4] \quad (2)$$

其中: D 为膜淀积速率; C 为气相输运速率; K 为 Si 原子的产生速率; $[\text{SiH}_4]$ 为气体中 SiH_4 的含量; γ 为比例系数。

由于 Si 原子的产生为激光等离子体中 SiH_4 分解所致,因而其产生速率 K 可由 Si 谱线强弱来表达(图 3)。

注意到 SiH_4 的含量与初始气压成正比,及(1)式所给 C 之表达式,得到:

$$D = \beta (E T_0 P_0)^{1/2} \frac{1}{R^{3/2}} I_{\text{Si}(E, P_0)} \quad (3)$$

其中: β 为常系数; E 为激光能量; P_0 为初始气压; T_0 为基片温度; R 为激波半径;

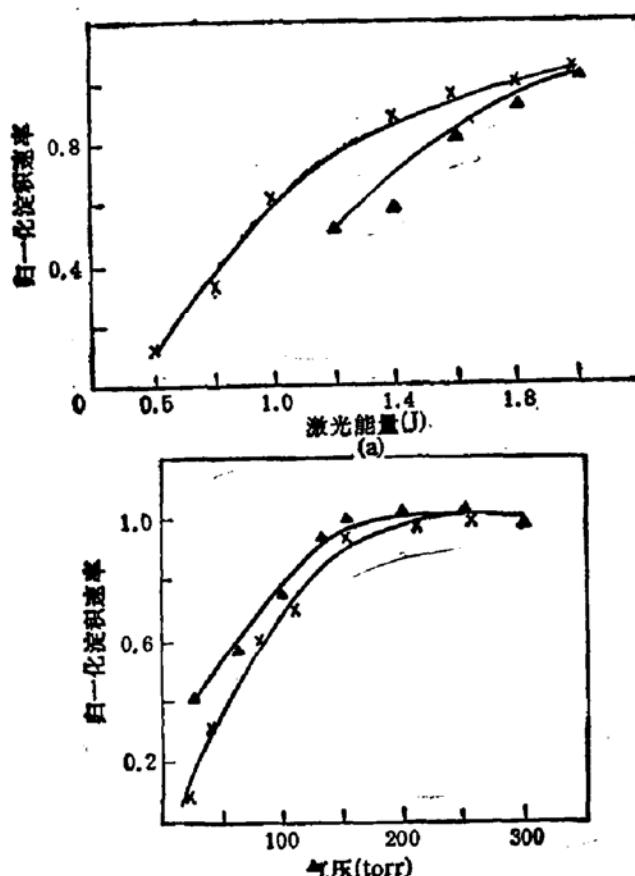


图 5 膜淀积速率
*** 理论曲线 *** 实验曲线

$I_{Si(E, P_0)}$ 为 Si 谱线强度(如图 3)。

由此对膜淀积速率进行如下讨论：

① 基片温度越高，膜淀积越快；

② 中心区域的膜较边缘区厚。

上述结论与实验^[1]一致。

③ 图 5 画出了 Si 薄膜淀积速率随激光能量、气体压力的变化曲线。为与实验比较，图中还画出了相应的实验曲线。图 5(b) 表明随气压变化的理论曲线与实验曲线符合得相当好；图 5(a) 中二条曲线的变化趋势是一致的，但理论曲线在低能量时偏高，其原因是(3) 式计算中未考虑到 SiH₄ 气体对激光能量的非线性吸收导致激光能量在低能时偏低造成的。

四、结 束 语

激光等离子体淀积过程是极其复杂的，本工作研究了其中较基本的物理化学过程，初步建立了膜淀积的物理模型，并得到了一些与实验相符的结果，进一步的工作正在进行，以期建立完善的淀积动力学模型。

参 考 文 献

- [1] 傅广生, 韩理, 李晓苇, 张连水, 董丽芳, 吕福润, 薛春银, 物理学报, 36, 293(1987)。
- [2] 傅广生, 董丽芳等, 待发表。
- [3] 傅广生, 李晓苇, 韩理, 张连水, 董丽芳, 吕福润, 薛春银, 中国激光, 14, 681(1987)。
- [4] 韩理, 张连水, 李晓苇, 傅广生等, 河北大学学报, 1, 72(1987)。
- [5] 冶金工业部科技情报产品标准研究所编译, 光谱线波长表, 中国工业出版社(1970)。
- [6] J. Perrin, Chem. Phys., 67, 167(1982)。
- [7] Dolphus F. Milligan, and Marily E. Jacox, J. Chem. Phys., 52, 2594 (1976)。
- [8] H. B. 泽尔道维奇, IO. I. 莱依捷尔, 激波和高温流体动力学现象物理学, 张树材译, 科学出版社(1980)。

Study on Kinetic Process of Silicon Film Deposited by Laser Plasma

Dong Lifang, Fu Guangsheng, Li Xiaowei, Han Li, Zhang Lianshui and Lu Furun
 (Department of Physics, Hebei University, Baoding)

Abstract

The process of film deposition by laser plasma is studied. The energy of laser, gas pressure and temperature of substrate dependence of deposition rate are measured. At the same time the basic kinetic process in deposition is studied by OES and OLDI. Finally, the model of deposition is suggested based on the experiment results.

KEY WORDS: Laser plasma deposition, kinetic model, Film growth.