

氢气放电无窗输出型光 CVD 非晶、 微晶硅薄膜*

郭述文

(江西大学物理系,南昌)

朱基千 谭淞生 王渭源

(中国科学院上海冶金研究所,上海)

1988年8月24日收到

采用氢气作为无窗输出型真空紫外辐射源的工作气体,产生的高能光子(如真空紫外光)可以直接分解 SiH_4 或 $\text{SiH}_4 + \text{BF}_3$ 混合气体,以制备氢化非晶硅(a-Si:H)和掺硼氟化微晶硅($\mu\text{c-Si:F:H(B)}$)薄膜。测量表明,薄膜具有类似于通常辉光放电或汞敏化紫外光CVD制备的薄膜的结构和电学特性,掺氟化硼后晶化温度可低至 200°C 。文中对真空紫外光CVD的光解机理以及薄膜的特性进行了初步的探讨。

主题词: 无窗输出型光 CVD, 氢化非晶硅薄膜, 掺硼氟化微晶硅薄膜

一、引言

近年来,光化学气相淀积技术以其成膜温度低(50°C — 300°C),辐射损伤小,工艺可控性好,系统简单等优点而倍受人们关注^[1-3]。主要有低压汞灯光CVD^[1],激光增强CVD^[2]和真空紫外(VUV)光CVD^[4-5]等方法,淀积过程中在窗口上沉积的薄膜,要影响UV和VUV光的透过率,降低淀积速率。为此,采用在窗口涂覆低压氟油或吹送 N_2 , Ar 气等办法,以降低上述影响但仍未达到根治目的。后来 Y. Tauri 等^[3]提出把灯和反应室结为一体的无窗式光源设计方案。

本实验选用复旦大学研制的无窗式毛细管放电真空紫外辐射源^[6],利用高纯氢(99.99%)作为工作气体,直接对反应气体进行光分解,获得了较高的淀积速率,制备了氢化非晶硅和掺硼氟化微晶硅薄膜。测量表明,薄膜具有良好的电学特性和结构特性。

二、实验设计与装置

根据光学第一定律,只有能被反应物或光敏化剂吸收的辐射才可能引起光化学反应。为此,必须选择发光波长与反应气体的光吸收峰波长相接近的辐射源。图1中虚线是硅烷和乙硅烷气体在VUV波段的光吸收截面图^[7],最强的吸收共振峰位于 115.5nm 处,光

* 本课题由中国科学院传感技术联合开放实验室资助。

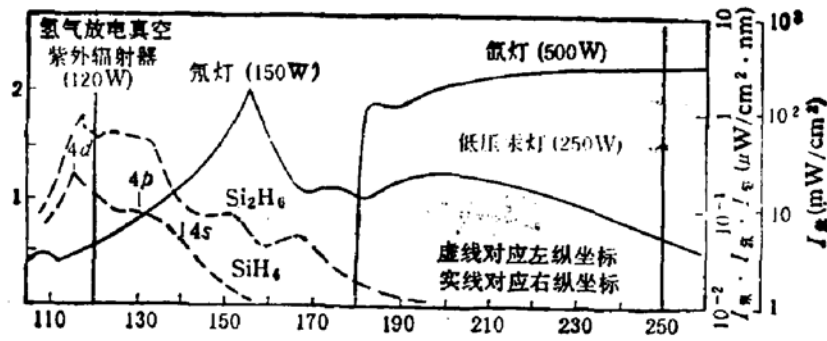


图1 硅烷和乙硅烷的吸收-波谱关系(虚线,对应左纵坐标)和汞、氙、低压汞灯以及氢激发辐射器的发射光谱(实线,对应右纵坐标)图中汞灯发光强度是在距离灯 18mm 处测得,其它几种是在距离灯源 500mm 处测得

吸收边长波端分别是 160 nm 和 190 nm; 图中实线为汞灯、氙灯和低压汞灯的发射光谱图^[8]。以及氢气放电真空紫外辐射源的发射光谱图^[9]。比较可知,后者与硅烷的光吸收峰波长最为接近。据此,我们设计了如图 2 所示的实验装置。光源是无窗输出型真空紫外辐射器,具有单色性好,结构简单,使用寿命长的优点。当直流电压 600V,放电电流 100—400mA 和工作气压 0.1 托时,发光强度约为 7.8×10^{14} 光子/cm² · Sr · S。反应室本底真空为 10⁻⁵ 托,反应气体硅烷(100%)或硅烷与三氟化硼混合气体由进气管道直接送至衬底表面,高纯氢气从灯源上方进气口不断流入反应室内,控制其流量远大于反应气体流量,使放电管内压强高于反应室内压强,以阻止硅烷进入放电管的阴极和阳极之间。反应室内压力一方面由氢气决定,另一方面可通过抽气口阀门调节。采用 SG-7 型低真空计对系统压力进行监测。反应后的残余气体被机械泵抽出,衬底材料为 7012 载波片和高阻双面抛光硅片,分别用于光、电特性等测量,膜厚采用台阶仪测定。对于掺杂样品,衬底采用沉积有二氧化硅绝缘层的硅片和柯伐合金片。

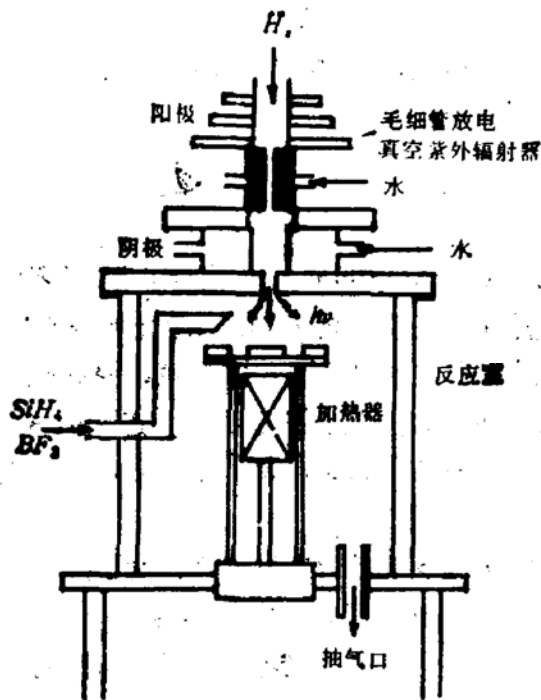


图2 氢气放电无窗输出型真空紫外光 CVD 装置示意图

膜厚采用台阶仪测定。对于掺杂样品,衬底采用沉积有二氧化硅绝缘层的硅片和柯伐合金片。

三、实验结果

1. 未掺杂非晶硅

图 3 所示为本实验系统沉积的 a-Si:H 薄膜生长速率与衬底温度的关系,实验条件:阳极电压 600V,放电电流 200mA,反应室压力 0.5 托。本实验得到的淀积速率可高达 6.4 Å/s,表明氢气放电真空紫外光能有效地分解硅烷气体。图 1 还表明衬底温度对淀积速率有明显的影。

图 4 表示淀积速率随 SiH₄/H₂ 流量比变化的关系,衬底温度为 300℃,其它条件同

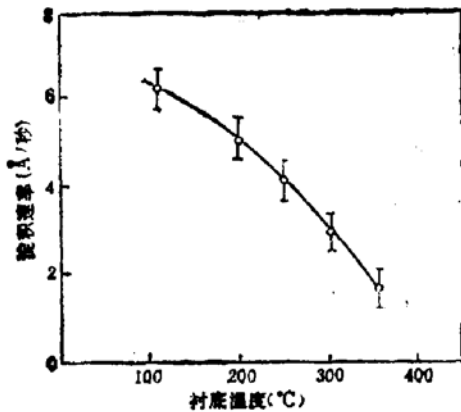


图3 氢气放电无窗输出型真空紫外光 CVD 非晶硅薄膜生长速率与衬底温度的关系

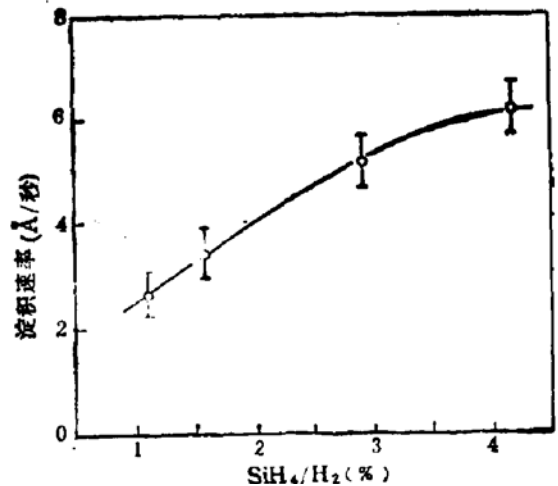


图4 薄膜生长速率与 SiH₄/H₂ 流量比关系

图3,实验发现,虽然淀积速率随 SiH₄/H₂ 增大而增加,但超过一定数值 ($\geq 4 \text{ \AA/s}$),薄膜结构变得疏松,电学性能也较差。

图5是三种衬底温度样品的红外透射光谱图。Si-H₂ 和 Si-H 吸收峰对应的波数分别为 2090 cm^{-1} 和 2000 cm^{-1} , 红外透射光谱表明材料中分子的键合形式以 Si-H₂ 为主,但随温度增加, Si-H 的比例逐渐增加。 640 cm^{-1} 处对应的是 Si-H₂, Si-H₂ 和 Si-H₃ 的滚动吸收峰。与 GD 非晶硅薄膜的红外光谱图类似^[10]。此外,我们还利用近红外吸收谱仪测量了样品的光带隙宽度,约为 $1.5\text{--}1.75 \text{ eV}$ 。光电导率采用 AM, 100 mW/cm^2 测量,当光照由暗变明时,电导率变化约 1—3 个数量级。

2. 掺硼微晶硅薄膜

用 BF₃ 作掺杂剂成功地生长了 P 型微晶硅薄膜。SIMS 分析表明,含硼量达 $10^{20} / \text{cm}^3$ 以上,含氟量达 $10^{18} / \text{cm}^3$ 以上。样品经 560°C 退火,未见明显的氟气逸出,SIMS 分析表明,含氟量并无明显变化,说明氟化微晶硅薄膜 ($\mu\text{c-Si:F:H(B)}$) 的热稳定性较高。

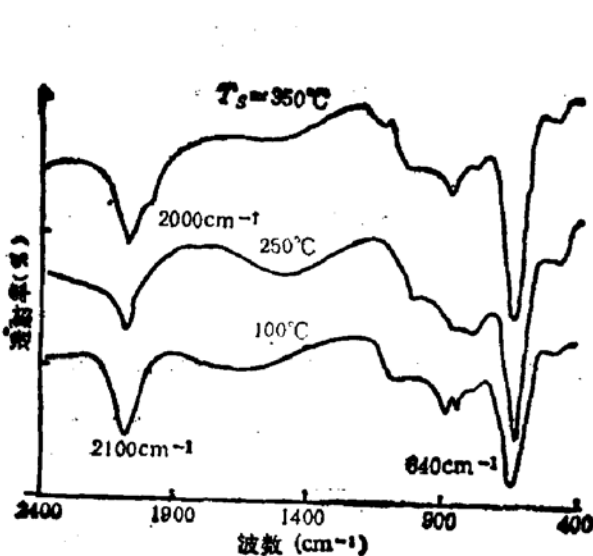


图5 不同衬底温度样品的红外透射谱

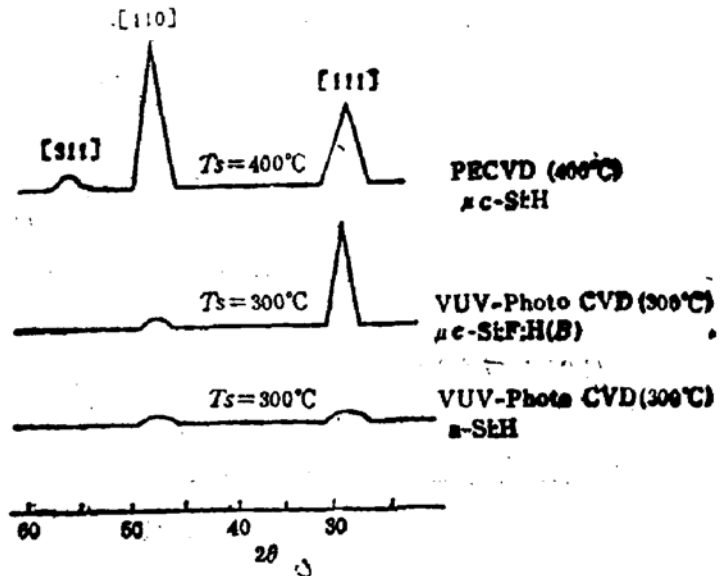


图6 真空紫外光 CVD a-Si:H 和掺硼 $\mu\text{c-Si:F:H}$ 以及 PECVD $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的 X 射线衍射比较示意图

图 6 比较了相同膜厚几种样品的 X 射线衍射结果。与未掺杂非晶硅薄膜相比, 在同样 300°C 条件下, 掺杂薄膜明显微晶化,

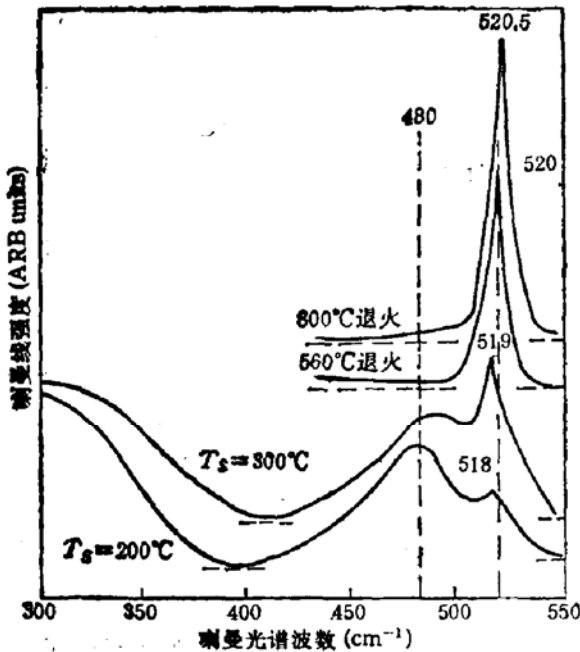
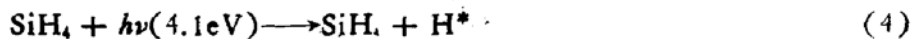
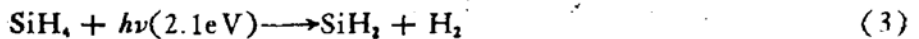
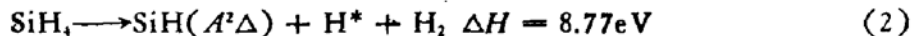
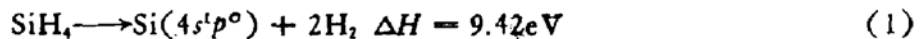


图 7 不同衬底温度和不同退火条件的 $\mu\text{c-Si:F:H}$ 薄膜的喇曼谱线图

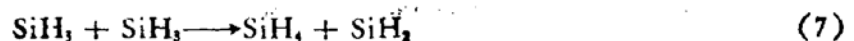
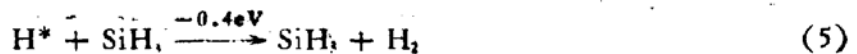
800°C 退火后, 非晶特征峰完全消失, 仅剩 520.5cm^{-1} 处的特征峰。与单晶硅特征峰相同, 但其中半峰宽分别为 5 和 6cm^{-1} ; 而单晶硅特征峰为 3cm^{-1} , 说明上述退火温度不足以完全消除晶格排列不完整性。

四、讨 论

一般认为, 导致直接光分解淀积的反应机制主要有光致电子激发和光致振动激发两种。前者主要发生在紫外或真空紫外光谱区, 后者主要发生在可见光或红外光谱区。氢气的发光谱线既有真空紫外光区的 121.54 和 121.57 nm, 又有可见光谱区的 656.27 和 656.28 nm。因此, 我们认为本实验中两种光分解反应机制都可能存在, 其过程如下几种^[14-16]:



从以上反应过程中产生处于激发态的游离基 SiH_3^* 和 H^* , 一方面与衬底碰撞释放能量而淀积成膜, 另一方面又与其它分子发生碰撞而形成链式反应, 包括插入, 分解和耦合反应, 这些都是间接反应过程, 例如:





所形成的高硅烷如 Si_2H_6 和 Si_3H_8 又会强烈地吸收真空紫外光, 进一步产生游离基, 引起光分解化学反应^[7].

由于辐射源中真空紫外谱线的光子能量高(约 10.2eV)可直接通过反应式(1)和(2); 使 SiH_4 分解出 Si 和 SiH 并在衬底上沉积. 而薄膜中 Si-H₂ 和 Si-H₃ 链的形成, 则主要由氢光谱中可见光谱线作用所致, 如反应式(3)和(4). 此外, 由于光源与反应室之间无窗隔离, 致使仍有部分高能粒子(如激发态氢等)进入反应室, 也可通过间接反应过程以产生 Si-H₂ 和 Si-H₃. 由于薄膜中存在大量 Si-H₂, Si-H₃ 链, 致使一般情况下, 沉积薄膜的光电导较小.

图 3 中淀积速率随衬底温度升高而明显减少, 与采用光 CVD 方法沉积 SiO_2 的结果相类似^[4]. 由于辐射源中真空紫外谱线的光子能量达 10.2eV, 超过了反应式(1)和(2)进行所需要吸收的能量, 从而无需热激发能来辅助反应的完成. 淀积速率随衬底温度升高而减少的原因, 是由于成膜速率主要与近表面反应基浓度有关, 随衬底温度增加, 样品表面脱析现象激烈, 使近表面反应基浓度减少, 淀积速率降低.

图 7 所示的喇曼特征峰主要是 Si-Si 键的横光学波振动散射吸收峰, 有人认为^[17], 晶化特征峰的偏移系薄膜内应力所致, 由此算得: $T_s = 250^\circ\text{C}$ 和 300°C 时, 样品的压缩应力分别为: 6.2×10^9 和 3.7×10^9 达因, 560°C 退火后, 内应力减至 1.2×10^9 达因, 800°C 退火后, 内应力基本消失. 未退火样品在低频 300cm^{-1} 处还有一个峰, 这是 Si-Si 键的长声学波振动峰. 其强弱与氢含量有关^[12], 氢含量高, 则峰强, 由此推断, 未退火样品中含有氢, 呈游离态填充在晶界中, 会起降低陷阱态密度和晶界势垒的作用. 样品退火后, 大部分氢从样品中逸出, 所以 300cm^{-1} 处的峰基本消失.

五、结 论

氢气放电真空紫外光能有效地低温直接光分解硅烷气体而淀积出微晶硅, 淀积速率最高达 $6.4 \text{ \AA}/\text{s}$, 随温度升高而降低. 未掺杂样品光带隙宽度 1.5—1.75eV, 薄膜中 Si-H₃ 含量较高.

利用 $\text{H}_2 + \text{SiH}_4 + \text{BF}_3$ 首次成功地实现了真空紫外光化学汽相掺杂. 掺杂后薄膜晶化温度可降低至 200°C , 由晶相和非晶相混合构成, 晶化度 $\rho = 0.17-0.23$, 电阻率 $0.06\Omega \cdot \text{cm}-1.56\Omega \cdot \text{cm}$ ($T_s = 200-350^\circ\text{C}$), 晶粒度 $\approx 50\text{nm}$ ($T_s = 300^\circ\text{C}$).

氢气放电无窗式真空紫外光 CVD 是一种新颖、实用的低温成膜技术, 具有设备简单, 气源 (SiH_4) 价格低, 无沾污等优点. 目前存在问题是光源的束径较小(约 8mm)难以获得大面积的 a-Si:H 薄膜, 薄膜均匀度也较差. 此外, 最佳工艺条件还有待于进一步摸索.

由于淀积温度可低至 200°C , 衬底材料可选度大, 例如, 微晶玻璃片甚至塑料薄膜等.

预计可应用于多种薄膜传感器。

实验所用的无窗输出型真空紫外辐射器由复旦大学电光源所朱绍龙副教授提供, 红外测试和分析得到上海冶金所测试组蔡培新、顾慧芳和赵永刚同志的协助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] K. Usami *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 1449 (1986).
- [2] M. Hanabusa and A. Namiki, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 626 (1979).
- [3] Y. Tauri *et al.*, Ext. Abs. 1984 int. conf. solid state Devices and Materials, Kobe, Japan; 429-432 (1984).
- [4] M. Okuyama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 908 (1987).
- [5] 杜开瑛, 半导体学报, **9**(3), 278(1988).
- [6] 李振华等, 光谱学与光谱分析, **5**, 68(1980).
- [7] U. Itoh, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4867 (1986).
- [8] K. Inolle *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 805 (1987).
- [9] 李景镇等, 光学手册, **69**, (1985).
- [10] 毛友德, «非晶态半导体», 上海交大出版社, 175(1985).
- [11] 郭述文等, 物理学报, **37**(11), 1794(1988).
- [12] M. H. Brodsky *et al.*, *Phys. Rev.*, **B16**, 3556 (1977).
- [13] R. Tsu, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **40** (6), 534 (1982).
- [14] N. Washida, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **83** (6) 2769 (1985).
- [15] G. G. A. Perkins *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1109 (1979).
- [16] 毛友德, «非晶态半导体», 上海交大出版社, 168, (1985).
- [17] T. H. Englert and G. Abstreiter, *Soliel State Electron.*, **23**, 31 (1980).

Growth of Amorphous and Microcrystal Silicon Films by H₂ Discharge Windowless Photo-CVD

Guo Shuwen

(Department of Physics, Jiangxi University, Nanchang)

Zhu Jiqian, Tan Songsheng and Wang Weijuan

(Shanghai Institute of Metallurgy Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

Hydrogenated amorphous silicon and fluorine-hydrogenated boron doped microcrystalline silicon films were prepared in direct excitation process by hydrogen gas discharge in windowless vacuum ultraviolet (VUV) radiation source. It is shown that the structure and electronic properties of the films are very similar to that of the films deposited by usual methods. The growth temperature of the films is as low as 200°C. The photolytic chemical mechanisms in direct VUV photo-CVD and the physical properties of the films have been preliminarily discussed.

KEY WORDS: Windowless photo-CVD, Hydrogenated a-Si, Fluorinehydrogenated boron doped microcrystalline Silicon