

等离子增强化学汽相淀积 $a\text{-SiC:H}$ 薄膜的 AES 研究

刘德中 罗兴华

(上海市测试技术研究所)

张伟 王季陶

(复旦大学)

1988年10月21日收到

用俄歇电子能谱 (AES) 对等离子增强化学汽相淀积 (PECVD) 氢化非晶碳化硅 ($a\text{-SiC:H}$) 薄膜进行了组分的深度剖析、半定量分析以及化学分析。俄歇深度剖析曲线表明 PECVD 淀积的薄膜均匀性非常好;用俄歇半定量结果比较了薄膜成分同淀积工艺参量之间的一些关系;根据实验获得的 Si LVV 和 CKLL 俄歇谱比较和讨论了不同 $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 浓度比薄膜的化学特征。

主题词: PECVD, $a\text{-SiC:H}$, AES, Si LVV 俄歇谱, C KLL 俄歇谱

一、前言

氢化非晶碳化硅 ($a\text{-SiC:H}$) 具有较宽的光学带隙、优异的物理和化学稳定性、高的热传导性和高的击穿电场等特性,因此可以被用作 p-i-n 非晶太阳能电池的窗口材料、光传感器以及集成电路表面钝化材料等。它也被认为是可用作高温环境下的良好半导体^[1]。

制备碳化硅的方法很多,其中等离子增强化学汽相淀积 (PECVD) 是在非平衡等离子体中气态物质被激活,在衬底上发生化学反应而淀积出固态薄膜的一种技术。PECVD 的工作温度低、淀积的薄膜均匀性好、台阶覆盖性好,因此很适用于制备光电薄膜、介质薄膜和非晶半导体薄膜等^[2,3]。

俄歇电子能谱 (AES) 在新材料的特性研究中有很广泛的应用,尤其在薄膜分析方面更具有独特性^[4]。用这种表面分析方法对在不同 PECVD 条件下制备的碳化硅薄膜进行组分的深度剖析、半定量分析有助于认识薄膜特征与淀积工艺参量之间的一些关系,特别用作化学分析时,根据 Si LVV 和 C KLL 俄歇特征谱可以揭示薄膜中硅和碳的化学状态。

二、实 验

本文讨论的 a -SiC:H 薄膜的形成是由氩气稀释的高纯硅烷 (SiH_4) 和甲烷 (CH_4) 在等离子场中反应, 通过表面吸附作用和由低能离子轰击而增加的异质自由基原理进行的。淀积设备为复旦大学生产的扩散炉 PECVD 设备, 炉内背景真空度约 1.3 Pa, 淀积时工作压力 1.3×10^2 Pa, 薄膜衬底为单晶硅。其他主要制备条件如表 1 所示。

把在不同 PECVD 条件下制备的样品装入 PHI 550 ESCA/SAM 系统的超高真空分析室并且用相同测试条件对样品进行了 AES 分析, 其中入射电子束能量取 3 keV、束流 $1 \mu\text{A}$ 。分析室背景真空度为 10^{-7} Pa。样品中硅、碳和氧的俄歇强度及化学状态分别由 Si LVV、C KLL 和 O KLL 的俄歇微分谱确定。

结合氩离子的连续溅射刻蚀, AES 测试给出硅、碳和氧沿薄膜表面深度方向上的分布信息。由于薄膜组分的纵向分布十分均匀, 因此以下讨论的半定量分析和化学分析数据均在距表面约 20 nm 左右的检测深度(由氩离子溅射刻蚀)上获得。这个深度基本上反映了组分的实际情况。

半定量分析采用俄歇相对灵敏度因子法。实验中仅采用半定量分析的只是为了对不同 $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 浓度比薄膜中的元素作化学状态相对比较。在许多化合物中, 如氧化硅或氮化硅, 由于 Si LVV 俄歇谱的主峰能量位置和形状在很大程度上取决于硅的化学状态, 并且使其俄歇灵敏度因子发生很大改变, 因此一般用 Si KLL 作为定量参数更为合适。然而在碳化硅中, 它的 Si LVV 与纯硅的对应谱相比, 主峰的变化相对较小, 因此我们仍用 Si LVV 作为被检测薄膜中组分的定量参数。

三、结果和讨论

图 1 为表 1 中指出的 2[#] 和 6[#] 样品的深度剖析结果。从 2[#] 样品 ($[\text{Si}]/[\text{C}] = 1.6$) 的元素纵向分布曲线可见, 除了薄膜表面存在氧的吸附外, 薄膜中只存在期望的硅和碳而且分布十分均匀, 证明 PECVD 方法淀积的薄膜纵向均匀性很好, 而且对淀积温度要求不高 (200 $^{\circ}\text{C}$)。6[#] 样品中氧的分布曲线表明, 由于淀积温度太低(室温)使解析作用减弱, 造成在淀积过程中氧气氛的贡献。

表 1 不同 PECVD 淀积条件同薄膜组分和折射率的比较

样品编号	射频源阳极电压 (kV)	原料气体流量比 (SiH_4/CH_4)	淀积温度 ($^{\circ}\text{C}$)	薄膜组分比 ($[\text{Si}]/[\text{C}]$)	薄膜含氧量 (%)	折射率 (n)
1 [#]	1	0.1	200	0.7	—	2.016
2 [#]	1	0.5	200	1.6	—	2.348
3 [#]	1	0.5	300	1.6	—	2.8
4 [#]	1.5	0.5	150	1.7	—	2.31
5 [#]	1	1	200	3.2	—	2.6
6 [#]	1	0.5	30	1.0	18	1.7

俄歇半定量分析结果以及与不同 PECVD 淀积条件之间的对应关系已由表 1 给出(其中折射率另由椭圆偏振仪测定)。将这些数据作一比较后发现,在相同或相似条件下淀积的薄膜中, $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 比主要取决于反应气体的流量比 $[\text{SiH}_4]/[\text{CH}_4]$, 并且随流量比的提高而非线性单调上升。另外,一定范围内淀积温度的改变(如 150—300°C)基本不影响 $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 比。

不少人已经用 AES 对不同方法制备的 SiC 薄膜进行了研究^[5-7],但对用 PECVD 法制备的 a-SiC:H 进行研究的报道却很少。从我们的实验结果分析来看,用俄歇谱很难判断 SiC

的结晶状态,它们在谱中表现出的特征基本相似,而这种特征主要随薄膜组分的改变发生变化。根据 Reveh 等人^[8]的报道以及我们用 X 射线衍射谱仪分析不同 $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 比 PECVD 薄膜结晶状态的结果证明,薄膜中自由非晶碳的含量是确定非晶程度的主要因素之一。一般富碳薄膜的非晶程度高于非富碳薄膜。

现用 Si LVV 和 C KLL 俄歇谱分别对被检测薄膜中的硅和碳的化学状态作些比较和讨论。根据我们的 X 射线衍射分析,本文讨论的 PECVD 薄膜大多数呈现以非晶态为主的碳化硅结构。尽管 AES 分析很难直接比较薄膜的不同结晶状态,但是为了减少或避免可能存在的、不必要的偏差,我们仍选用尽可能同薄膜的非晶态类似的非晶硅和非晶碳作为同 PECVD a-SiC:H 样品相比较的基准。

图 2 显示了我们实验获得的非晶硅和不同 $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 浓度比薄膜的 Si LVV 谱。在这些谱中,它们的主峰能量不发生变化,均为 92 eV,但其低能侧的俄歇峰却发生峰能和峰形的改变。从非晶硅的 Si LVV 中可以观察到能量为 85 eV 的最强正峰,81 eV 的次强正峰以及 74 eV 左右的次强负峰(图 2 中分别以 P_1 、 P_2 和 P_3 标定)。然而在被检测的薄膜样品的 Si LVV 中,最强正峰 P_1 出现在 81 eV 左右的能量上,主峰形状明显展宽。此外,74 eV 的负峰 P_3 向低能量方向位移了 2—3 个电子伏特,并且随 $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 比减小而逐渐失去元素硅固有的峰形特征。例如,从富碳薄膜 ($[\text{Si}]/[\text{C}] = 0.7$) 的 Si LVV 中已基本观察不到这个负峰明显的峰形,主峰形状也大大加宽了。Si LVV 俄歇谱中这些变化表现了类 SiC 结构所具有的特征。特别在其中富碳的谱中,充分呈现了典型的 SiC 特征,表明绝大多数硅原子已同碳原子键合,形成了 Si-C 键。当薄膜富硅,例如 $[\text{Si}]/[\text{C}] = 3.2$ 时, Si LVV 仍具有类 SiC 俄歇谱的特征,然而也较明显地显示出表征非晶硅特征的次强负峰 P_3 ,并且主峰形状相对上述富碳情况明显变窄,这时薄膜中较多的硅原子未同碳原子键合,而只有部分同碳原子形成 Si-C 键。可以推论,若薄膜的 $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 比继续增大,其 Si LVV 将越来越接近元素硅的特征谱,其非晶态也可能减弱。

图 3 为非晶碳和不同 $[\text{Si}]/[\text{C}]$ 比薄膜的 C KLL 俄歇谱。它们与前面讨论的 Si LVV 谱具有一个相同特征,就是主峰能量位置几乎不发生变化。C KLL 中的主峰能量

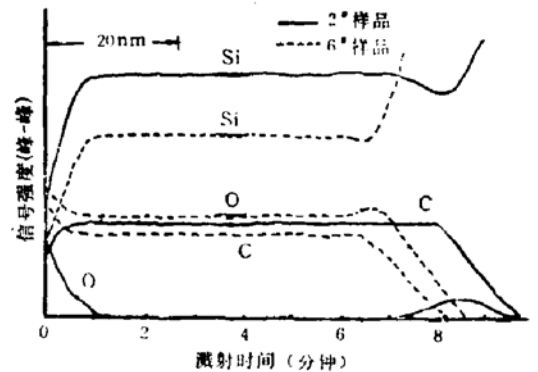


图 1 2#和 6# 样品中硅、碳和氧的俄歇深度剖析曲线

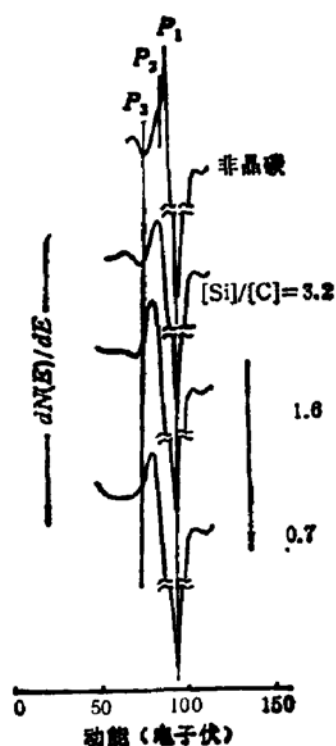


图 2 非晶硅和不同 [Si]/[C] 比薄膜的 Si LVV 俄歇谱比较

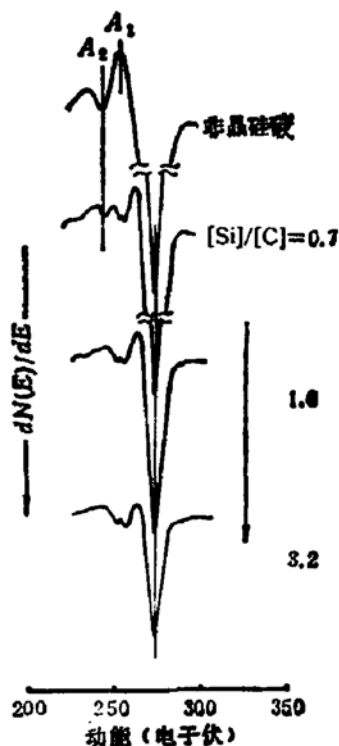


图 3 非晶碳和不同 [Si]/[C] 比薄膜的 C KLL 俄歇谱比较

均为 272 eV，不同薄膜中碳的化学状态主要由其低能侧的特征峰反应出来。在非晶碳

的 C KLL 中,在 246 eV 能量上有一个最强正峰,在 239 eV 左右存在一个明显的负峰(图 3 中分别以 A_1 和 A_2 标出)。然而在 $[Si]/[C] = 1.6$ 的 C KLL 中,其最强正峰向高能端位移至 264 eV 左右的能量上,主峰形状变窄,并且在 257 eV 和低于其几个电子伏特的位置上同时显示出两个紧邻的弱负峰。显然,主峰形状变窄和低能侧出现分裂峰都表现出与非晶碳相异的特征。我们发现, $[Si]/[C]$ 比分别为 1.6 和 3.2 的 C KLL 谱除了俄歇峰强度相对有些变化外,它们之间的结构差异很小,这是由于两种薄膜都富硅,使绝大多数碳原子都能与硅原子键合形成 Si-C 键。当 $[Si]/[C] = 0.7$ 时, C KLL 除了具有上述碳化状态的特征外,在 239 eV 能量上还存在一个表征非晶碳的明显负峰 A_1 ,表明在这种富碳薄膜中同时存在 a-SiC:H 和元素碳的结构。Raveh 等人^[4]在给出的高富碳 SiC 薄膜的俄歇谱中,把 239 eV 左右的负峰

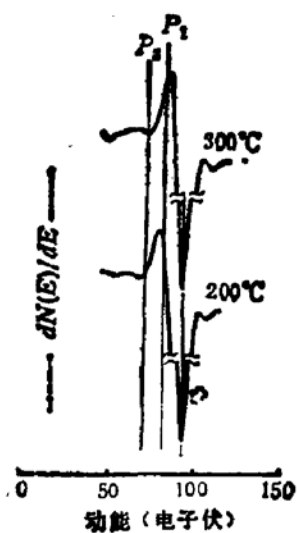


图 4 两种不同淀积温度薄膜的 Si LVV 俄歇谱比较

A_2 也归属表征典型 SiC 的特征峰。我们认为这个特征峰应属于未同硅原子键合的碳峰。若碳原子浓度大大超过硅时,其 C KLL 谱必将更趋近于非晶碳的相应谱,这时非晶碳将成为薄膜的主要结构。

虽然一定范围内的淀积温度改变不影响 $[Si]/[C]$ 比,但从图 4 所示的 Si LVV 谱比较却能观察到它们之间微小的差异。与 300°C 的情况相比,在 200°C 温度条件下淀积

的薄膜表现了更为强烈的类 SiC 特征, 因为后者的峰形比前者更宽。

四、结 论

通过对俄歇电子能谱分析结果的讨论, 可以得出以下结论。

若保证适当的淀积速率和背景真空度, PECVD 能够在较低淀积温度下制备均匀的 a-SiC:H 薄膜。

当淀积温度和射频源功率固定时, [Si]/[C] 浓度比随原料气体流量比 [SiH₄]/[CH₄] 的增大而非线性单调上升(折射率也相应增大)。这时, 相应薄膜的化学特征发生变化。若 [Si]/[C] 比趋近于 1, 则 Si LVV 和 C KLL 俄歇谱将呈现典型的 SiC 结构所具有的特征。反之, Si-C 键减少。

在 PECVD 其他参量恒定的条件下, 一定范围内淀积温度的改变不影响 [Si]/[C] 比, 但对薄膜的化学特征有微弱影响, 折射率也随温度上升而增大。

根据不同 [Si]/[C] 浓度比薄膜的 Si LVV 和 C KLL 俄歇谱中反映出来的化学效应, 可获得硅和碳在相应化学环境中的“指纹”, 这对揭示用 PECVD 方法制成的 a-SiC:H 或用其他方法制备的类 SiC 的结构十分有用。

参 考 文 献

- [1] K. Sasak *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 72(1984).
- [2] J. Kaac and T. Gulden, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 605(1971).
- [3] A. Suzuki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1741 (1975).
- [4] A. Joshi, L. Davis and P. W. Palmberg, *Methods of Surface Analysis*, Ed. by A. W. Czanderna, Elsevier, Amsterdam, (1975).
- [5] T. Kimura *et al.*, *Thin Solid Films*, **122**, 165(1984).
- [6] K. Miyoshi and D. H. Buckley, *Appl. Surf. Sci.*, **10**, 357(1982).
- [7] Yusuke Mizokawa *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 2809 (1987).
- [8] A. Ravch *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 2836(1987).

AES Study of a-SiC:H Thin Films Formed by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

Liu Dezhong, Luo Xinhua

(Shanghai Institute of Testing Technology)

Zhang Wei and Wang Jitao

(Fudan University)

Abstract

The compositional depth profiles, semi-quantitative analysis and chemical analysis were carried out by Auger Electron Spectroscopy (AES) of hydride amorphous silicon carbide (a-SiC:H) thin films formed by Plasma-Enhanced chemical Vapor Deposition (PECVD). Auger depth profiles show an ideal homogeneity in the films deposited by PECVD. The correlation between the film composition and the deposition parameters is compared by using Auger semi-quantitative results. The chemical properties of the thin films with different [Si]/[C] ratios are compared and discussed on the basis of the experimental Si LVV and C KLL Auger Spectrum.

KEY WORDS: PECVD, a-SiC:H, AES, Si LVV Auger spectra, C KLL Auger spectra