

用真空紫外光直接光 CVD 法进行 a-Si 膜的快速生长

杜 开 英

(四川大学物理系, 成都)

1987年2月14日收到

本文报道的实验中, 使用了波长比源材料气体吸收边短得多的真空紫外光 (VUV) 作光源, 使气体源材料能有效地被分解, 通过气体源和光源适当组合, 使用非干涉光的直接分解, 成功地获得了较高的膜生长速度.

主题词: 氢化非晶硅膜, 微波激励, 真空紫外光, 直接光 CVD, 高淀积速率

一、前 言

在现代化电子工业中, 由于 a-Si 相比单晶 Si 材料具有其独具的一系列特点, 而受到了高度的重视. 目前, 有关 a-Si 材料的材料物性、工艺技术、器件应用及基础理论等各方面的研究, 都有了相当规模的发展.

工业生产中, a-Si 膜的成膜方法, 仍以辉光放电 (GD 法) 为主. 此法具有生长速度快、设备简单、成本低廉、适合大批量生产等优点, 但也具有固有的弱点: 由于带电粒子轰击, 使淀积膜产生缺陷、混入杂质、导致膜的质量低下, 从而直接影响器件的特性. 为了弥补这一弱点, 近年来国外有人提出了双层管道同轴线式微波电子回旋共振 (ECR) 等离子法, 试图在保持低温高淀积速度特点的同时, 通过等离子区与材料生长区的分离, 以限制带电粒子的影响. 但一些实验结果表明, 当为了提高淀积速度而增大微波功率时, 作为激励体的 Ar 离子仍将直接轰击生长膜, 使其缺陷态密度并不低于 GD 法的一般结果. 此外, 膜的 H 含量低、短波分光灵敏度差、作成光二极管的光电流-电压特性不理想^[1]、以及必须使用分子泵、磁场等问题, 也有待进一步研讨. 因此, 从低温下淀积高质量膜的角度考虑, 光-CVD 法被确认为是目前最有希望的成膜法.

实践表明, 光-CVD 法确能获得高质量的膜, 有效地改善器件的特性 (如 1986 年日本使用全光-CVD 工艺研制的 a-Si 太阳电池, 其转换效率 η 已超过 11%)^[2]. 遗憾的是, 光-CVD 法相比 GD 法的成膜速度要低得多, 因而, 提高光-CVD 法的成膜速度, 使其早日应用于生产, 已成为近年来的中心研究课题之一. 目前, Hg 增感法及以激光作光源的高功率光源法被公认是能有效地提高成膜速度的两类典型方法^[3,4]. 但是, 美中不足的是, Hg 增感法存在 Hg 分子有可能作为杂质混入膜中, 以及排出的废气可能污染大气等问题; 而使用激光作光源的情况, 也存在设备复杂、成本高昂、以及能量转换效率低等问题. 因而,

转向用真空紫外光 (VUV) 作高能量光源的非相干光光-CVD 工艺的研究可认为是一个新趋势。

本实验采用微波功率源激发氙 (Xe), 使形成低压等离子放电而发射真空紫外光作为光源、根据其发光谱在 147 nm 处有共振线, 选用了吸收边在 190 nm 的 Si_2H_6 作为气体源材料, 从而有效地提高了光分解效率, 获得了目前无汞增感、非相干光源光-CVD 法成膜的最佳生长速度^[2]。

二、实 验

图 1 是 Ito 等提出的有关硅烷系列中几种常用硅烷的吸收-波谱关系。由图可知, 随着波长减小, 所列三种材料的吸收截面均很快增加, 在约 115—120 nm 间, 出现最大吸收共振峰。其次, 对于同样的波长, 愈高价的硅烷、具有愈大的吸收峰。因此, 若可获得波长在 115 nm 附近的真空紫外光源, 配合以高价硅烷作源材料, 应有最理想的吸收, 从而获得最有效的光分解效率。

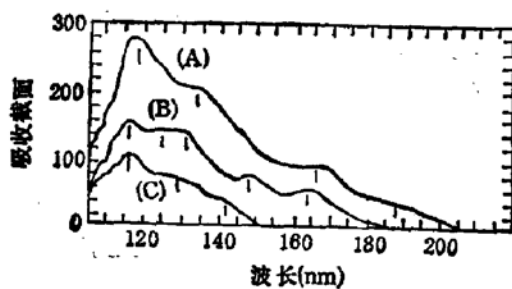


图 1 硅烷系列的吸收-波谱关系
(A) Si_3H_8 , (B) Si_2H_6 , (C) SiH_4

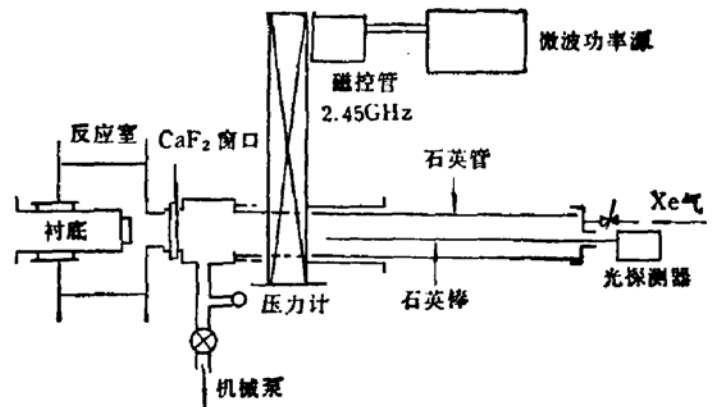


图 2 本实验使用的真空紫外光光-CVD 设备示意图

从实际条件出发, 本实验采用微波功率源激发氙产生等离子放电的办法, 获得了波长在 147 nm 附近的真空紫外光。由于硅烷的吸收边在 150 nm 处、且对应 147 nm 波长的吸收截面非常小, 因此, 使用了吸收边为 190 nm、吸收截面比硅烷大得多、成膜速度比硅烷高两倍的乙硅烷 (Si_2H_6) 作气体源材料, 以便有效地促进光分解、获得最佳的膜生长速度。

图 2 为本实验使用的设备略图。反应室用不锈钢作成。反应进行前, 先将其抽到 10^{-3} Torr 的真空度, 再通纯 N_2 气进行清洗, 同时, 通过绕在反应室外面的加热带对反应室进行烘焙、以脱掉吸附在内壁上的氧及水汽等。

为了减少到达反应室前光量的损失, Xe 共振灯与反应室间的窗孔隔板使用 CaF_2 单晶玻璃。反应进行时, 用较大流量的 N_2 气吹拂 CaF_2 玻璃的表面, 以免因 a-Si 淀积形成雾状物而影响光源的透射。

氙共振灯是在石英管中通以低压氙、用微波激发形成低压等离子放电, 从而发射真空

表1 光-CVD 法淀积 a-Si:H 膜的典型工艺条件

乙硅烷(100%)流量	2.5毫升/分
氦气(窗孔用)流量	250毫升/分
反应室总气压	2.0托
衬底温度	200—300℃

紫外光而成。通过 Xe 气压及微波源阳极电流的调制,可控制发光强度,从而控制膜的生长速度。

实验中使用了 Corning 7059 玻璃及电阻率大于 $40 \Omega\text{-cm}$ 的单晶 Si 作衬底,以便进行光学、电学性质的测量。反应进行时,衬底固定于与照射光相垂直的底座面上,底座外端连接加热丝与热电偶,以供加热衬底及测量温度使用。

表1中列出的是本实验使用的光-CVD 法淀积生长 a-Si 膜的典型工艺条件。相应的 Xe 气压及流量分别在 0.1—0.2 托及 0.5—2.5 毫升/分范围内调节。

三、实验结果

1. 膜生长速率

如前所述,微波功率源的阳极电流强度,直接与所发射真空紫外光的强度有关,因而对膜的生长速率有强烈的影响。图3中表示出随阳极电流强度的改变,a-Si 膜生长速率的变化关系。由图可知,膜的生长速率几乎是随阳极电流强度而线性地增加。两条直线与不同的 Xe 压力相应:圆圈的是当 Xe 压力为 0.2 托时测得的,三角形的是 Xe 的压力为 0.1 托时测得的。Xe 气的流量二者均为 1.5 毫升/分。

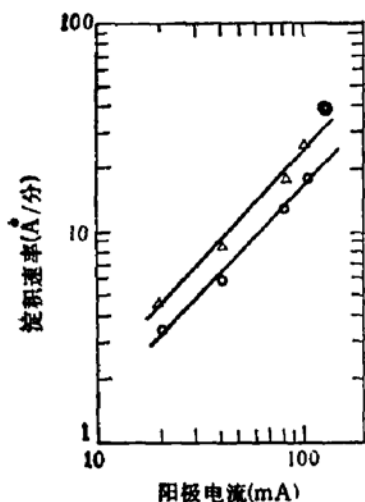


图3 a-Si:H 膜的淀积速率与阳极电流的关系

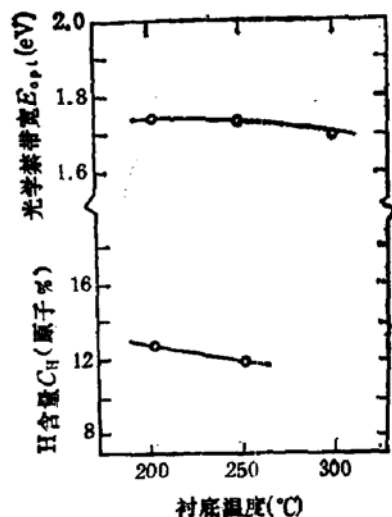


图4 a-Si:H 膜的光学禁带宽度 E_{opt} 及膜中 H 含量 C_H 随衬底温度 T_s 的变化关系

除 Xe 灯的气压外,灯管的长度对生长速率的影响也较明显,用双圆圈标出的最佳数据点 ($\sim 40 \text{ \AA}/\text{min}$) 便是在 Xe 压力为 0.2 托的条件下,使用较长灯管时获得的。由于设备的限制,最大阳极电流只调控在 120 mA 以下,可以肯定,进一步改善设备,增大光的发

射强度和吸收效率,更高的淀积速率是可以预期的。

2. 膜中氢含量及光学禁带宽度

图 4 中,分别表示出光-CVD 法生长的 a-Si:H 膜的禁带宽度 E_{opt} 及膜中 H 含量与衬底温度的关系。如图所示, E_{opt} 及 H 含量 C_H 均随 T_s 的增高而趋向减小。可以认为,这是由于衬底温度 T_s 升高,从膜中逸出的 H 量增加,相应的膜中 H 含量便减少,而 C_H 的减少则意味着 Si 原子悬挂键的增多,缺陷能级向禁带中央方向移动,定域态密度增加,因而致使 E_{opt} 变窄^[6]。

由图, T_s 为 200°C 时, H 的含量约为 13%, 而相应的 $E_{opt} \approx 1.74\text{eV}$, 与至今光-CVD 法的实验结果是相符的。

3. 暗电导率与光电导率

本实验淀积的 a-Si:H 膜的暗电导率 σ_D 及光电导率 σ_{ph} (测试条件: AM1, 100 mW/cm²) 随衬底温度 T_s 的变化关系,由图 5 表示出。由图可见, σ_D 随 T_s 的升高略有增大的趋势,而 σ_{ph} 随 T_s 的增加则趋向减小。由暗态到光照射状态,电导率增加约四个数量级。

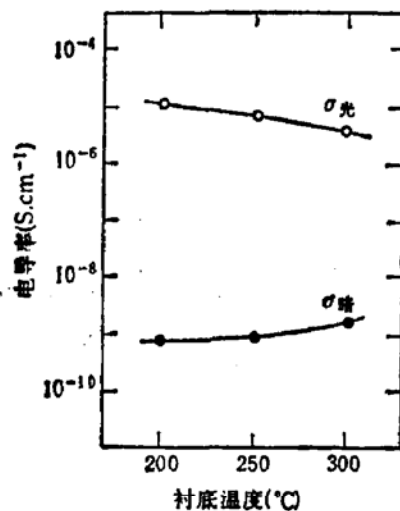


图 5 暗态电导率 σ_D 及光电导率 σ_{ph} 与衬底温度的关系
— 200°C, ——— 250°C 300°C

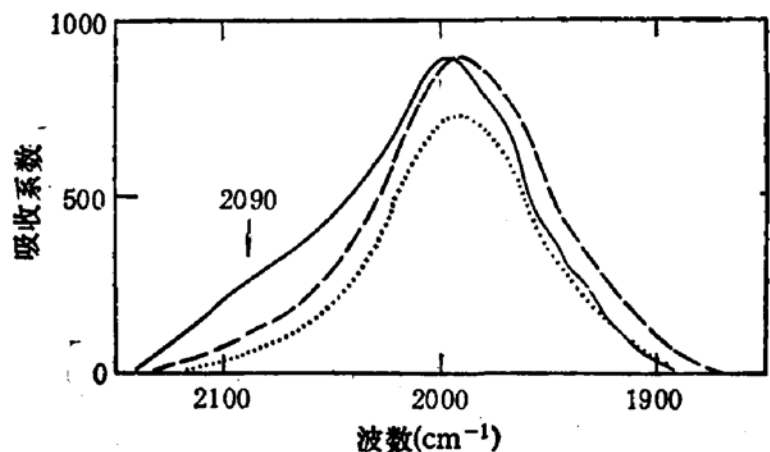


图 6 不同衬底温度淀积膜的红外吸收谱

4. 红外吸收谱

图 6 表出了几个不同衬底温度下所淀积的 a-Si:H 膜的红外吸收谱线。由图可明显地看出,对于 $T_s = 250^\circ\text{C}$ 和 300°C 的膜, Si-H 键合组态(与波数 2000cm^{-1} 的峰相对应)是占绝对优势的, $T_s = 200^\circ\text{C}$ 的膜,则含有少量的 Si-H₂ 键(对应于 2090cm^{-1} 处的吸收)。

四、结 论

1. 由 Xe 共振线灯发射出的真空紫外光,能促使 Si_2H_6 有效地分解,在不使用 Hg 增感的情况下,成功地获得了 $40\text{Å}/\text{min}$ 的 a-Si:H 膜非相干光源光-CVD 的高淀积速度;

2. 对光学禁带宽度等主要材料参数进行测试的结果表明, 用真空紫外光(微波激励)直接光-CVD 法生长的 a-Si:H 膜, 具有与一般光-CVD 法生长膜相同的良好质量;

3. 阳极电流强度与膜生长速度的关系表明: 进一步改善设备条件, 加大阳极电流强度, 提高真空紫外光的强度, 获得更高的沉积速度是指日可待的。

参 考 文 献

- [1] 北川雅俊、真鍋由雄、瀬恒謙太郎、平尾孝;第33回物理学関係連合講演会講演予稿集(日本), 813, (1986).
- [2] 金佑烈、田崎裕久, Stuart Wolff, 小長井誠、高橋清;同上, 843, (1986).
- [3] T. Inoue, T. Tanaka, M. Konagai, K. Takahashi; *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 871, (1984).
- [4] A. Yoshikawa, S. Yamaga; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L91 (1984).
- [5] Y. Miehima, M. Hirose, Y. Osaka, K. Nagamine, Y. Ashida, N. Kitagawa, K. Isogaya; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L46 (1983).
- [6] 高橋清、小長井誠;アモルファス太陽電池, pp. 102 (1983).

High Deposition Rate Growth of a-Si:H by Photo-Chemical Vapor Deposition Using Vacuum Ultra-Violet Light

Du Kaiying

(Department of Physics, Sichuan University, Chengdu)

Abstract

The promotion of chemical reaction by Hg sensitization, or the use of high power light source are examined to increase the deposition rate. In this investigation, the source gas is effectively decomposed by vacuum ultra-violet (VUV) light whose wave length is much shorter than the absorption edge of the source gas. By the appropriate combination of the source gas and the light, the author has successfully achieved very high deposition rate by the direct decomposition using incoherent light.

KEY WORDS: a-Si:H film, Microwave excitation, Vacuum ultra-violet lights, Direct photo CVD, High deposition rate