

气相色谱测定非晶硅薄膜中氢含量

吕惠云 武锦华 尹恩华 刘昌灵 孔光临

(中国科学院半导体研究所)

1984年8月27日收到

本文介绍用气相色谱法测定非晶硅薄膜中氢的总含量及不同温度下氢的释放率, 这种方法比过去在氢的热释放实验中采用的气压测定法更可靠。

一、引言

近年来, 非晶硅由于在能源等方面的应用而受到极大重视。用辉光放电分解硅烷法制备的非晶硅薄膜中含有大量的氢, 正是由于氢的存在饱和了悬键从而降低了电活性缺陷密度, 但是过多的氢也会破坏非晶硅的网络, 造成新的缺陷。因而测定和控制非晶硅中的氢含量就成为目前十分迫切的课题。过去有人直接用测定密闭容器中气压变化的办法来测定热释放的氢量^[1], 但这种方法受其它残存气体的影响。色谱法的优越性正是在于它能将混合气体中的各种成份分开而不互相干扰。我们首次用气相色谱法测定非晶硅薄膜中的氢含量, 获得成功。

二、实验条件及测试方法

非晶硅薄膜是用辉光放电分解硅烷沉积在石英片上, 硅烷用氢稀释 (2.5% SiH₄), 流量 100SCCM, 沉积速率约为 1 Å/S, 膜厚在 0.5 到 1 μm 之间。将非晶硅样品(连衬底)放入与色谱仪连接的U形石英管中。装置见图 1。先通入高纯氦数分钟以除去系统中的空气, 气压约为 0.3—0.5 kg/cm², 然后关闭阀门 1、2 使U形管密封, 加热样品到所需温度, 保持 1 小时左右, 使样品中氢逐渐释放出来。加热样品的温度用镍铬-镍铝热电偶通过数字

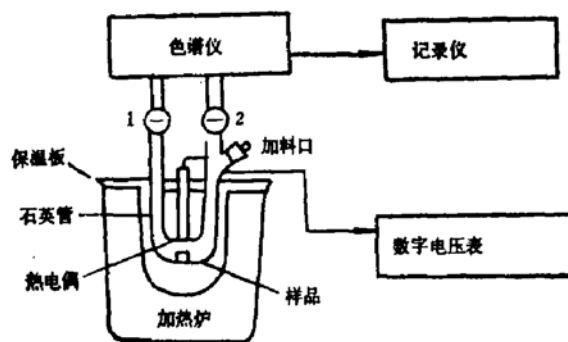


图1 实验装置示意图

电压表监控, 误差 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。这样, 逐步升高样品的温度, 可以确定氢的热释放量随温度的分布。由于非晶硅中氢在 $650\text{--}700^\circ\text{C}$ 之间已几乎全部释放, 当加热到 700°C 以上并保持足够的时间, 可以近似认为总的氢释放量即薄膜的总含氢量。打开阀门 1、2 使 U 形管中放出的氢由高纯氦带入色谱仪, 高纯氢气作标准气。经过色谱柱的分离, 热导池检测器检测记录氢的信号。为得到薄膜中氢含量的百分比, 用电子天平称好非晶硅薄膜的重量。

三、实验结果及讨论

表 1 是对 5 个不同制备条件的样品用色谱法进行氢的总含量测定的结果。

表 1 各种样品中氢含量的测定

样品号	载气压力(kg/cm ²)	热导电流(mA)	淀积温度($^\circ\text{C}$)	氢含量(at%)	
1	0.3	120	200	15	
2	0.3	120	250	11	
3	0.3	120	300	9	
4	0.3	120	350	7	
5	0.3	120	300(500 $^\circ\text{C}$ 退火)	2.5	3

非晶硅薄膜中氢的含量强烈的依赖淀积温度。图 2 是不同淀积温度样品的氢含量。由图可见随淀积温度增加, 氢含量减少, 这与用其它方法测定的结果一致^[1]。

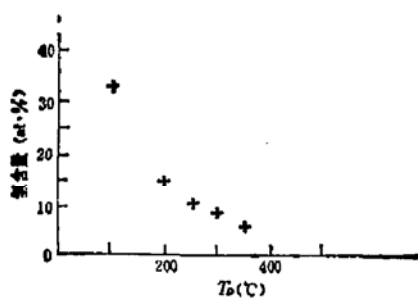


图 2 不同淀积温度的样品中氢含量

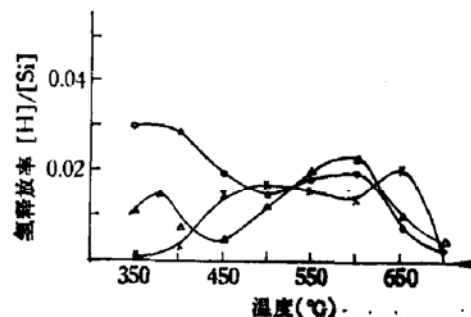


图 3 非晶硅薄膜中氢释放量的温度分布曲线
 T_D ○ 200°C △ 250°C × 300°C

图 3 是氢的热释放量随温度的分布。从图可以看到, 对于所有样品氢的热释放曲线都呈现两个峰, 但氢的热释放情况却依赖于淀积温度。当 $T_D = 200^\circ\text{C}$ 和 250°C 时, 这两个峰位于 380°C 附近和 600°C 附近。它们分别对应于 Si-H_2 键和 Si-H 键的破裂^[2]。随着淀积温度的增加 380°C 峰减小, 600°C 的峰升高。表明淀积温度高时 Si-H 键增多, 而 Si-H_2 键减少。当 $T_D = 300^\circ\text{C}$ 时在 380°C 附近几乎没有峰。但从 450°C 氢释放量比较平缓直至 650°C 时有一个明显的峰。这一个峰也是与 Si-H 键相关联的, 450°C 以后的氢释放可能与 Si-H 键的集团状态 (cluster) 有关, 这一点还不能肯定, 有待进一步实验证实。

最后,为检验用本方法检测氢含量的重复性做了以下两种实验:

1. 把一个样品平分成两半,分别进行总氢含量的测量,结果见表 1 样品 5;
2. 对于在同一炉中,相邻放置的两块样品测量氢的热释放量随温度分布曲线,如图 4 所示。可以看到都有较好的重复性。

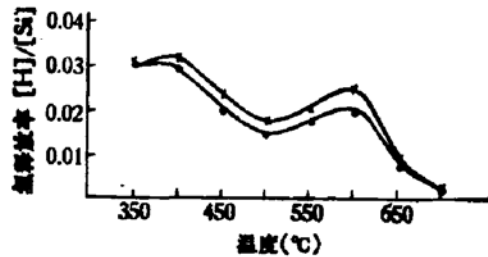


图 4 同一炉相邻两个样品氢释放量的温度分布曲线 T_D 200°C

本工作中非晶硅薄膜的称重得到梁志诚同志的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] H. Fritzsche, M. Tanielian, C. C. Tsai, and P. J. Gaczi, *J. Appl. Phys.* **50**, 3366 (1979).
- [2] H. Fritzsche: Proceedings of the Seventh International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors p.3 (1977).

Determination of Hydrogen Content in a-Si Film by Gas Chromatographic Method

Lü Huiyun, Wu Jinhua, Yin Enhua,
Liu Changling and Kong Guanglin
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The total hydrogen content in an a-Si film and the hydrogen effusion rate from it at different temperatures can be determined by gas chromatographic technology which is more reliable than the pressure measurement adopted in the hydrogen effusion experiment.