第 14 卷第 11 期
1993 年 11 月

半 导 体 学 报
CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS

Vol. 14, No. 11
Nov., 1993

在微晶硅薄膜中替代式硼杂质的非受主态行为†

蒋翔六[a] 何宇亮[b] 朱洪亮[c]

a，北京市科学技术研究所， 北京 100744
b，北京航空航天大学非晶态物理研究室， 北京 100083
c，中国科学院半导体研究所， 北京 100083

（1992 年 3 月 11 日收到； 1992 年 6 月 26 日收到修改稿）

已知，在使用 PECVD 法沉积的硅薄膜中，掺硼所能获得的最高室温电导率要比在同样沉积条件下掺磷硅膜低一个数量级. 我们用 SIMS 及声表面波技术测得，氢化硅膜中起受主作用的活性硼原子在其总掺硼量中仅占 0.7%，而绝大部份掺入的硼原子是非活性的. 这是由于氢化硅薄膜网络结构中的氢填补了未饱和的 B—Si 键，使之形成中性的 B—H—Si 复合体所致. 使用低能电子束流辐照掺硼样品，引起退氢化作用，从而使大量的 B—H—Si 中性复合体转变成活性的 B—Si 键，能使其电导率提高一个数量级，达到与掺磷硅膜同一水准.

EEACC: 0520F 2520M

一、引 言

早期，萨支唐[1]及 J. I. Pankove 等人[2]曾指出，在掺硼硅单晶材料中经过在氢气氛中退火处理，氢原子有可能钝化所有硅晶格中的悬挂键并使晶格中硼原子失去其受主态行为而呈中性化. 这是由于处于替代式位置上的受主原子与近邻硅原子形成共价结合，而与其第四个近邻硅原子构成一非饱和式共价键，从而它有可能从价带中吸收一个电子而造成一个空穴. 当氢原子扩散到这一非饱和键附近时，氢的价电子将会同这一非饱和键配对使它转化成一饱和的共价键，同时形成中性的 B—H—Si 复合体使硼失去其受主态行为(图 1). 这一过程的直接结果是使掺硼硅单晶的电阻率增大[3].

当使用高氢稀释硅烷做为反应气源，在 PECVD 沉积系统中沉积出掺磷或掺硼的氢化微晶硅薄膜时，大量的实验工作指出，掺磷氢化硅薄膜的最高室温电导率可达 $\sim 10^1\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，然而在同样工艺条件下掺硼氢化微晶硅薄膜的最高室温电导率只能达到 $\sim 10^0\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，要比掺磷硅膜低一个数量级[4,5]. 这对研制非晶硅薄膜器件造成一定局限性.

与在较高温度下(600—800℃)使用 LPCVD 法沉积的多晶硅薄膜相比，其掺硼的 P 型多晶硅薄膜的室温电导率可达到 $\sim 10^2\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，与掺磷多晶硅膜几乎是等同的[6]. 已

† 国家自然科学基金资助项目.

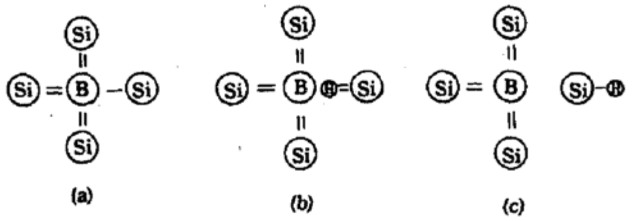

图 1　硅中替代式硼原子

a，起受主作用的硼原子

b，氢原子填补了悬挂键形成 B—H—Si 中性复合体

c，氢原子提取一个硅形成 Si—H 键，使硼成为三配位键合

知，在高于 600℃温度下沉积成的硅薄膜已不含有氢原子. 相比之下，使我们认识到，在低温下(250—300℃)使用 PECVD 法沉积的掺硼氢化硅膜的室温电导率所以要比掺磷氢化硅膜低一个数量级，很有可能是由于薄膜中的氢钝化了硼的受主行为，使之形成中性的 B—H—Si 复合体所致. 在这一思想指导下，我们使用电子束辐照掺硼氢化硅薄膜，对它造成退氢化作用，从而使掺硼氢化硅薄膜的室温电导率提高了一个数量级，达到 $\sim 10^{1}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，同时证实了图 1 模型的正确性.

二、样品制备

使用高氢稀释硅烷为反应气源，选用 SiH_4/SiH_4+H_2 比值为(10—0.5)%，衬底温度 Ts 为 250—300℃，射频功率为 50—115W(13.6MHz)，反应室电极间距为 1.5—2.0cm，反应室预真空度 $\sim 1.3\times10^{-1}$Pa，沉积时反应室气压为 1.33×10^{2}—1.33×10^{3}Pa.

对未掺杂的氢化硅膜样品，选用 Ts＝280℃，W＝85W 时，当硅烷稀释浓度比由 10%→0.5%变化时，由于等离子体中[H]基的付蚀作用促使生成膜微晶化，从而使沉积的氢化硅膜的室温电导率由 $10^{-8}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 升高到 $10^{-2}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，硅膜沉积速率由 12 埃/秒降低到 1.5 埃/秒. 由 X 射线衍射图谱的(111)峰半高宽度利用 Scherrer 公式估计出膜中微晶粒大小为 5—6nm，有些样品已构成纳米硅结构[7].

对于掺杂氢化微晶硅薄膜，当选用 $PH_3/SiH_4=1.2\%$，$B_2H_6/SiH_4=2.0\%$，硅烷稀释浓度比为 0.5%，射频功率为 110W 时获得的最高室温电导率为：对 N^+ 型 $\sigma_{rt}=14\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，对 P^+ 型 $\sigma_{rt}=1.5\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$，对未掺杂的 I 型氢化硅膜 $\sigma_{rt}=1.0\times10^{-2}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$(已具有纳米相结构). 使用这一高电导率的 N^+ 层和 P^+ 层制成双极型晶体管发射区并测得 N^+PN 晶体管的 $h_{FE}>20$，P^+NP 晶体管的 $h_{FE}=5.0$. 这种晶体管的 h_{FE} 值的温度系数比一般晶体管小，热稳定性好.

三、硅薄膜的红外光谱分析

使用高氢稀释硅烷，在低温 PECVD 沉积系统中，沉积的氢化硅薄膜，其红外吸收谱如下. 图 2 给出未掺杂的氢化硅薄膜的红外吸收谱图，图中曲线 A、B、C 分别表示在不同硅烷稀释浓度比情况下沉积硅膜的红外谱曲线. 另外，由 TEM 衍射谱示出；A 样品为氢

化非晶硅膜，C 样品为已晶体化了的含有平均晶粒大小 5—6 nm 的微晶硅膜，而 B 样品是处于一种过渡结构状态. 图 2 示出，对于非晶硅样品(曲线 A)呈现出很强的 Si—H 键吸收($2000cm^{-1}$)，曲线 B 的吸收峰它虽然仍出现在 $2000cm^{-1}$处但其强度变弱而峰宽增大；对于已呈现出微晶粒的硅薄膜(曲线 C)其红外吸收峰已明显的从 $2000cm^{-1}$ 处移到 $2090cm^{-1}$处，说明该样品是以 Si—H_2 键合为主要形式，对 $630cm^{-1}$处的吸收峰随着晶化(A→B→C)其强度逐渐变弱.

图 3 为当选用硅烷稀释比为 1%，$T_s=280℃$，W＝110W 时沉积的三种微晶硅薄膜(微晶粒均为 5—6nm)；未掺杂(A)，掺磷(B)及掺硼(C)的红外吸收谱图. 图中示出，对未掺杂及掺磷的 A 和 B 吸收谱皆呈现出 $2090cm^{-1}$的 Si—H_2 吸收谱，这与图 2 曲线 C 相符. 然而，对掺硼样品，在其红外吸收谱中(曲线 C)除 $2090cm^{-1}$处的吸收峰外，还明显的呈现出以 Si—H 键为主的 $1995cm^{-1}$处的吸收峰. 这直接证实了在掺硼的微晶硅及纳米硅薄膜中由于氢的存在形成了 B—H—Si 中性复合体，如图 1 所示，从而使硼原子失去了它的受主行为，这是掺硼氢化微晶硅膜比掺磷氢化微晶硅膜电导率低一个数量级的一个重要原因.

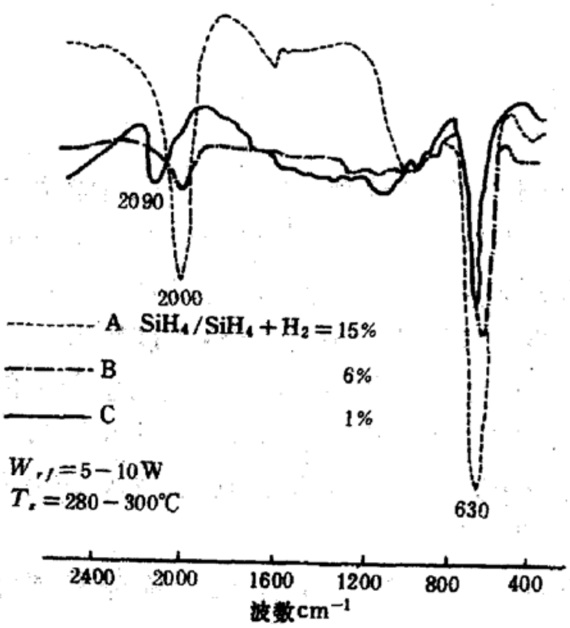

图 2 未掺杂氢化硅薄膜的 IR 谱

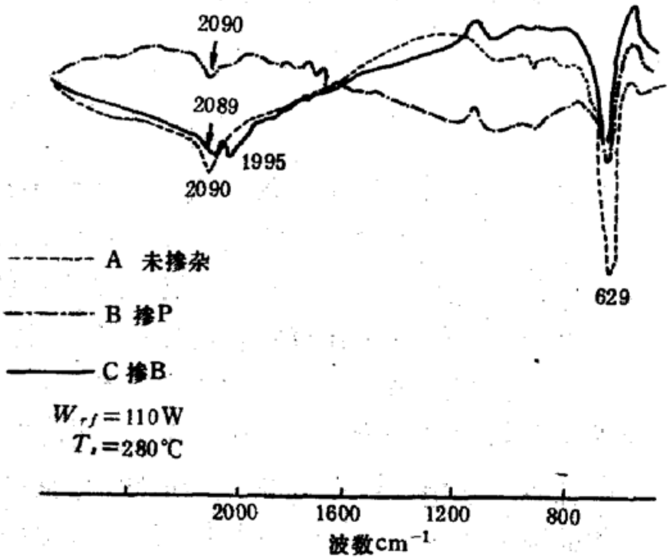

图 3 掺杂氢化微晶硅膜的 IR 谱

四、氢化硅薄膜的电子束辐照实验

为了进一步证实这些非活性硼原子的存在是由于网络中氢原子的钝化造成的，我们分别对掺磷和掺硼氢化微晶硅膜做了电子束辐照退火实验. 辉光放电电子束退火系统装置如图 4 所示，在一个玻璃钟罩的顶部装有一个 $\phi40mm$ 的铝制圆形电子枪头，它与直流高压电源的负极连接，阳极样品台接地，工作室预真空度为～$1.3\times10^{-1}Pa$，工作时通入 He 气. 接通直流高压电源电离并产生辉光. 这时，室内正离子轰击阴极电子枪头导致大量的二次电子发射，在电子枪头和样品台之间可获得能量为 0—8KeV 可连续调节的电子

束,束电流密度可达~1 安.

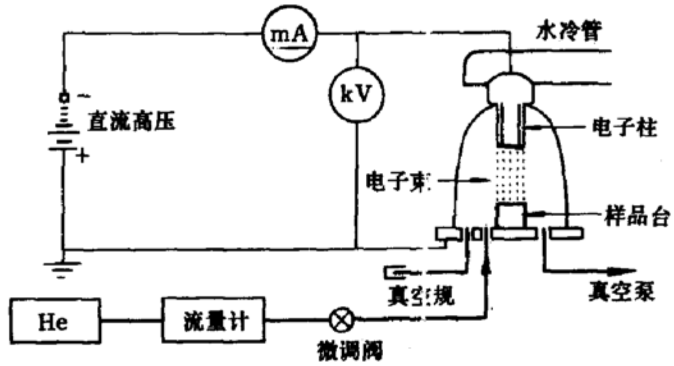

图 4　电子束辐照实验装置图

电子束辐照退火的参数主要有三个,即:束电压,束电流和退火时间.为了选择恰当的辐照参数,对上述三个参数进行了选择,如图 5、6 和 7 所示.实验中控制电子能量为 3 KeV ,辐照时间为30秒时被辐照样品的方块电阻 $R_\square$ 随电子束流密度的增加而急速降

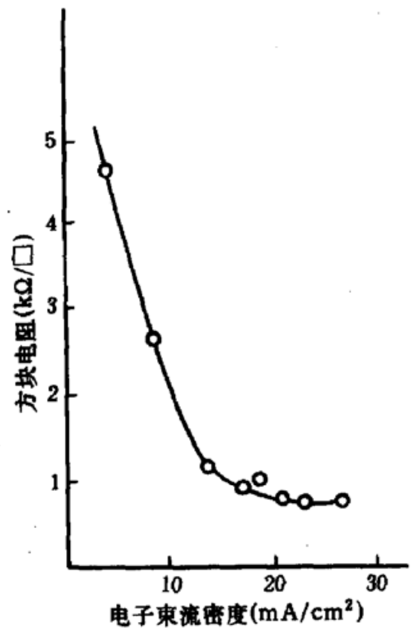

图 5　电子束流密度对退火的影响

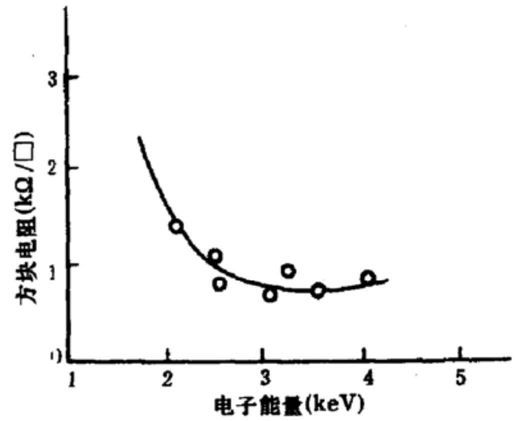

图 6　电子束能量对退火的影响

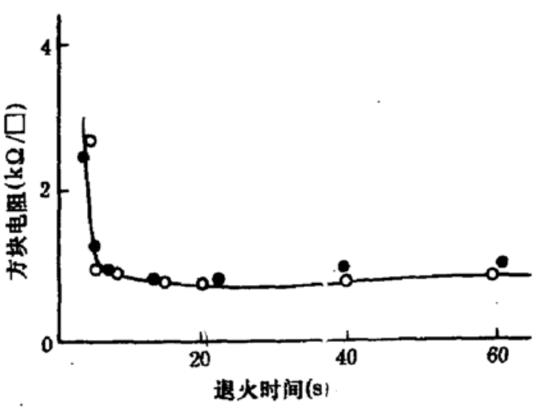

图 7　退火时间对退火的影响

低，如图5所示，当束流达到 $20mA/cm^2$ 时 $R_{\square}$ 降到稳定的最低值．图6给出，当选用的电子束能量为～3KeV时辐照样品的 $R_{\square}$ 趋于稳定．在上述实验情况下，我们选用电子束辐照退火的实验条件为：$21mA/cm^2$，3KeV及10秒钟．

在图4所示的系统中，电子束流的径向分布的不均匀性＜±12%，在该系统及上述实验条件下被辐照样品（ϕ38mm大片）薄层方块电阻 $R_{\square}$ 的径向分布的均匀性不高于4%．分别对掺磷及掺硼氢化微晶硅膜所做的电子束辐照退火实验结果如下：

对掺磷氢化膜：$\sigma_{rt}^{N^+}=14\Omega^{-1}cm^{-1}\rightarrow17\Omega^{-1}cm^{-1}$

对掺硼氢化膜：$\sigma_{rt}^{P^+}=1.5\Omega^{-1}cm^{-1}\rightarrow20\Omega^{-1}cm^{-1}$

即对掺磷氢化微晶硅薄膜经电子束辐照后其最高室温电导率变化不大，然而对掺硼氢化微晶硅薄膜却能使其最高室温电导率提高一个数量级，达到与掺磷样品同一的水准．

五、讨 论

另外，我们还分别使用二次离子谱仪（SIMS）及声表面波技术[8]测量了掺硼氢化硅膜中硼原子的总含量 $N_B=2.0\times10^{21}cm^{-3}$ 及能提供空穴的活性硼原子含量 $N_P=1.4\times10^{19}cm^{-3}$．给出，活性硼原子浓度与薄膜中掺入的硼原子总量之比 $N_P/N_B=0.7\%$．这一测量结果直接告诉我们，掺入硅膜中的硼原子的绝大部份是被氢原子所钝化并处于非活性状态（图1b及1c所示）．然而，经历过具有一定能量强度的电子束辐照退火后，由于退氢化作用能使这些被氢原子钝化了的硼原子复活，重新向价带提供空穴．

已知，由于硼原子的复杂的化学特性，当硼掺入硅膜中时它还有可能呈现出许多较复杂的性质．例如图1c所示的三配位键合，$B_3^0(sp^2)$，就是在非晶硅膜中经常遇到的现象[9]．即便对于这种情况，氢仍然能从其四配位键合中提走一个Si原子形成Si—H键而使硼处于三配位状态（图1c），从而使其IR谱中呈现出 $1995cm^{-1}$ 的吸收峰．

所以，本实验使我们认识到，对掺磷及掺硼的氢化硅薄膜，其电导率所以相差一个数量级主要是由于在掺硼氢化硅膜中大量的硼原子被网络中的氢填补（图1b）或促使硼转化成三配位键合（图1c）所致．通过低能量电子束辐照使掺硼硅膜引起退氢化作用，能使被钝化的硼原子重新激活恢复它的受主行为，从而使其本来的电导率得到恢复，使掺硼氢化微晶硅膜的最高电导率能达到与掺磷氢化微晶硅膜同一水准．这对研制非晶硅器件是至关重要的．

参 考 文 献

[1] C. T. Sah *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 204(1983).

[2] J. I. Pankove, D. E. Carlson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2224(1983).

[3] J. I. Pankove, "Hydrogen In Semiconductors" chap6; Semiconductors and Semimetals Vol 34 (1991).

[4] Y. Mishima *et al.*, *Phil Mag.*, **B46**(1), 1(1982).

[5] Yuliang He, Yionghong Yen and Ruling Wu, *J. Non-cryst. Solids.*, **59** & **60** 831(1983).

[6] Xiang-liu Jiang *et al.*, Proc of IEEE VLSI Multileyel Interconnection, Conference, Santa Clara (June 1985).

[7] 何宇亮 刘湘娜等，中国科学A辑(10)，995(1992).

[8] H. Fritzsche *et al.*, *J Non-Cryst. Solids.*, **66**, 199(1984).

[9] 何宇亮　陈光华　张仿清"非晶态半导体物理学"3.6节(高等教育出版社 1991年版).

Neutrallization of Boron Dopants by Hydrogen in Micro-Crystalline Silicon Films*

Jiang Xiangliu[a], He Yuliang[b] and Zhu Hongliang[c]

a, Institute of Science and Technology of Beijing, Beijing 100044

b, Lab of Amorphous Physics, Beijing Aeronautic and Astronautic University, Beijing 100083

c, Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

(Received 11 March 1992; revised manuscript received 26 June 1992)

Abstract

It is well known that the conductivity σ_{rt} of B-doped silicon films is one order lower than the magnitude of the value of P-doped silicon films deposited at the same deposition conditions in a PECVD system. We adoped the SIMS and SAW methods to measure the active boron atoms. It is shown that the amount of the active boron atoms only takes a small fraction, about ~0.7%, in the total amount of incorporated boron, therefore the most fraction of the incorporated boron atoms in network exists in a non-active state. As a result of that the hydrogen atoms in network can compensate the un-saturated B-Si bonds, it may form a neutral B—H—Si complexes. Using the energetic electron beam irradiation to the B-doped samples, it can cause the dehydrogenated effect, which would be enabled the most of the neutral complexes B—H—Si transfered into active B-Si bonds and increased the conductivity of B-doped samples by one order of magnitude reaching the same level of P-doped samples.

EEACC: 0520F 2520M

* This item supported by National Nature Fundation of China