

# 等离子体-热丝 CVD 技术制备多晶硅薄膜\*

刘丰珍 朱美芳 冯 勇 刘金龙 汪六九 韩一琴

(中国科学院研究生院物理系, 北京 100039)

**摘要:** 采用热丝化学气相沉积和等离子体增强化学气相沉积相结合的技术制备了多晶硅薄膜, 通过 Raman 散射、XRD、吸收谱等手段研究了薄膜结构和光学性质. 结果表明, 与单纯的热丝和等离子体技术相比, 等离子体-热丝 CVD 技术在一定条件下有助于薄膜的晶化和提高薄膜均匀性. Auger 谱研究表明等离子体的引入大大降低了硅化物在高温热丝表面的形成.

**关键词:** 等离子体-热丝 CVD; 多晶硅; 薄膜结构; 光学性质

**PACC:** 8115H

**中图分类号:** TN304.1<sup>+</sup>2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2003)05-0499-05

## 1 引言

多晶硅和微晶硅薄膜在太阳能电池、大屏幕平面显示等光电器件领域有着广泛的应用. 从大面积应用考虑, 目前采用和研究较多的制备方法主要是等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术. PECVD 技术由来已久, 在非晶硅(a-Si:H)的制备方面发展成熟, 优点是可进行大面积沉积、成膜比较均匀, 但存在高功率下产生离子损伤不利于薄膜晶化, 薄膜沉积速率比较低的缺点. 相对于 PECVD 而言, 在 Si 薄膜的制备方面, 热丝化学气相沉积(HWCVD)是一种比较新颖的技术. 高温热丝使得反应气体充分分解, 沉积速率高, 同时提供大量高能量原子 H 可使网络充分弛豫, 有利于晶化. 但是, 在沉积速率过高的情况下, 薄膜中形成微空洞, 在空气中容易被氧化<sup>[1,2]</sup>. 考虑 PECVD 和 HWCVD 技术的优缺点, 把两种技术结合起来, 充分发挥 HWCVD 易于晶化和高速沉积的优点, 同时利用 PECVD 成膜均匀和适当离子轰击有可能提高薄膜致密性的特点<sup>[3]</sup>, 以期在低温下制备高质量、高沉积速率、均匀性好、稳定性高的优质多晶硅薄膜.

结合实验室的具体条件, 将 HWCVD 沉积系统

和射频 PECVD 沉积系统相结合. 研究了在 PE-HWCVD 技术中等离子体功率的改变对薄膜结构和均匀性的影响以及热丝温度的改变对薄膜结构和光学性质等的影响.

## 2 实验

采用夹心式结构, 在电容式射频电极间平行引入两根热丝, 电极间距和热丝与衬底间距可调, 为避免热丝对等离子体的影响, 采用真空陶瓷将热丝架绝缘, 保证热丝电位相对射频电极处于悬浮. 为研究等离子体功率和热丝温度对薄膜性质的影响, 分别固定二者之一, 制备了两个系列样品. 沉积系统背景真空度为  $(1 \sim 5) \times 10^{-4}$  Pa, 采用高氢稀释度  $[H_2/(H_2 + SiH_4) = 0.98]$ , 沉积气压  $P_g$  为 30~100 Pa, 射频功率  $P_w$  为 5~40 W, 衬底温度  $T_s$  为 250~300 °C, 钨丝温度  $T_f$  为 1500~1850 °C. 表 1 总结了样品制备工艺参数.

样品结构用 Raman 散射谱、XRD 进行分析. 对 Raman 散射用晶态峰强度  $I_c(520\text{cm}^{-1})$ 、非晶峰强度  $I_a(480\text{cm}^{-1})$  和小晶粒  $I_m(500\text{cm}^{-1})$  三峰拟合, 考虑到晶体硅和非晶硅 Raman 散射截面比值为 0.88<sup>[4]</sup>, 计算出薄膜晶态比  $X_c$ . 通过薄膜透射谱, 研

\* 国家重点基础研究发展规划(No. G2000028208)和国家自然科学基金(批准号: 60076004)资助项目

刘丰珍 女, 1973 年出生, 博士, 从事光电子薄膜材料与物理的研究.

2002-05-30 收到, 2002-10-25 定稿

究了薄膜吸收系数和光能隙. 用 Auger 谱分析了使用过约 10h 的 Ta 丝的表面组分.

表 1 样品沉积参数

Table 1 Deposition parameters

改变 RF 功率(P 系列)					
系列	样品	$P_g/\text{Pa}$	$P_w/\text{W}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_s/^\circ\text{C}$
P1	T52	50	0	1850	250
	T55	50	5	1850	250
	T53	50	10	1850	250
	T56	50	20	1850	250
	T54	50	40	1850	250
P2	HP36	80	0	1600	300
	HP40	80	10	1600	300
改变热丝温度(H 系列)					
系列	样品	$P_g/\text{Pa}$	$P_w/\text{W}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_s/^\circ\text{C}$
H1	HP32	100	40	/	300
	HP34	100	40	1300	300
	HP31	100	40	1700	300
	HP29	100	40	1800	300

### 3 结果和讨论

#### 3.1 等离子体功率系列

图 1 给出 P1 系列样品的晶态比和 Raman 散射峰半高宽随  $P_w$  的变化. 50Pa 沉积气压下, 在等离子体功率 5~40W 的范围内, 等离子体的引入使晶态

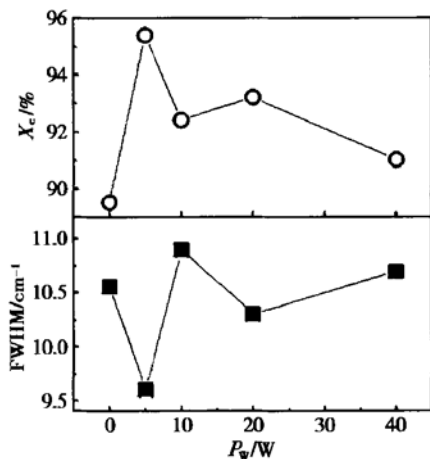


图 1 P1 系列样品的晶态比和 Raman 峰半高宽随等离子体功率的变化

Fig. 1 Plasma power dependence of  $X_c$  and FWHM of Raman peak for P1 series samples

比增加, 在  $P_w = 5\text{W}$  时, 最为显著, 薄膜晶态比由纯热丝的 0.89 增加到 0.95, Raman 峰半高宽从 10.6 降到 9.6. Raman 峰半高宽在一定程度上反应样品

中晶粒大小, 即在 5W 等离子体加入后, 薄膜中晶粒长大. 图 2 给出等离子体功率为 0W 和 5W 两个样品的 Raman 散射谱, 曲线经过了强度归一化处理, 可见在等离子体功率为 5W 的情况下, 与纯热丝样品相比, Raman 散射晶态峰变窄, 非晶成分减少.

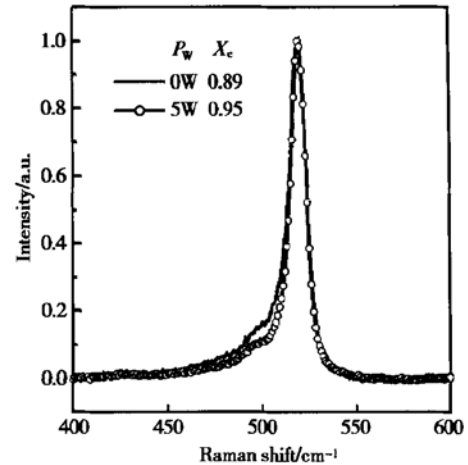


图 2 P1 系列,  $P_w = 0$  和 5W 样品的 Raman 散射谱  
Fig. 2 Raman scattering spectra of P1 series samples for  $P_w = 0$  and 5W

适当的等离子体功率可提高晶化, 在 P2 系列样品中也可观察到. 图 3 是 P2 系列样品的 Raman 散射谱, 在相同的热丝温度和 100Pa 气压下, 功率为 10W 的等离子体使得薄膜晶态比从 0.84 增加到 0.9, Raman 散射峰半高宽从  $8.7\text{cm}^{-1}$  减小到  $7.4\text{cm}^{-1}$ .

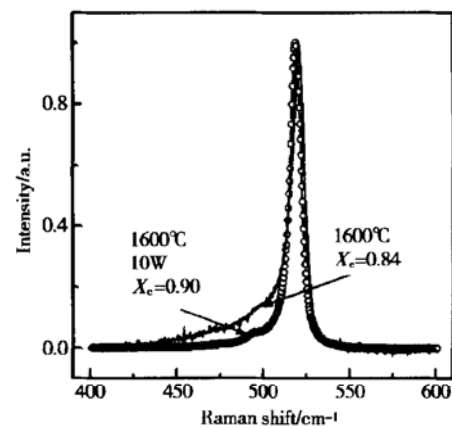


图 3 P2 系列样品的 Raman 散射谱  
Fig. 3 Raman scattering spectra of P2 series samples

我们还观察到等离子体引入对薄膜均匀性的影响. 通常, 在热丝温度较高和与衬底间距较近的情况

下, 样品表面往往会呈现出与热丝形状和分布相关的不均匀现象. 这可能有两个原因, 一是由于高温热丝的热辐射, 造成衬底温度不均; 另一个原因是由于受到高温热丝的影响, 反应基元浓度和能量空间分布不均. 图 4 给出了热丝温度为  $1850^{\circ}\text{C}$ , 沉积气压为  $30\text{Pa}$  的情况下, HWCVD 样品和 PE-HWCVD 样品的表面形貌. 比较发现, 对热丝样品, 在样品表面明显有两条痕迹, 间距为  $4\text{cm}$ , 与两根热丝的位置对应. 而对 PE-HWCVD 样品, 虽然热丝痕迹仍隐约可见, 但与纯 HWCVD 样品相比要弱许多, 表明等离子体的引入使得薄膜均匀性得到显著改善.

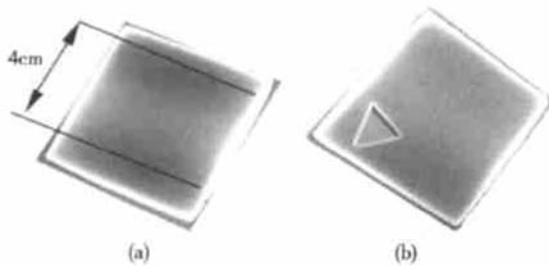


图 4 HWCVD 样品和 PE-HWCVD 样品表面形貌 (a) HWCVD 样品,  $P_g = 30\text{Pa}$ ,  $T_f = 1850^{\circ}\text{C}$ ; (b) PE-HWCVD 样品,  $P_g = 30\text{Pa}$ ,  $T_f = 1850^{\circ}\text{C}$ ,  $P_w = 40\text{W}$

Fig. 4 Poly-Si thin films deposited by HWCVD (a) and PE-HWCVD (b)

根据以上薄膜结构和表面形貌, 可以这样解释等离子体在采用 PE-HWCVD 技术制备多晶硅薄膜中的作用: (1) 一定气压下, 由等离子体产生的适当能量的离子对薄膜表面的敲打, 可打断弱键, 减少微空洞和缺陷, 适当增加表面原子能量, 有利于网络弛豫, 促进薄膜晶化和晶粒长大. 而当等离子体功率过高时, 高能量离子在薄膜表面的轰击可能产生离子损伤, 反而不利于晶化. (2) 在 PECVD 中, 样品的均匀性取决于场分布, 在电容结构情况下, 可以认为电场分布是均匀的, 等离子体引入 HWCVD, 在一定程度上补偿了热丝的不均匀性.

在热丝法中, 热丝的催化性质和热丝寿命是很关键的问题.  $\text{SiH}_4$  通过高温热丝分解产生各种反应基元, 同时也可能与热丝发生化学反应在热丝表面形成硅化物, 使热丝温度发生变化, 降低热丝寿命, 因此对使用过的热丝进行组分分析非常重要. 用 Auger 谱测量了在 HWCVD 和 PE-HWCVD 方法中使用的 Ta 丝, 各组分随溅射时间的关系如图 5 所示. 纯热丝技术中使用的 Ta 丝表面的 Si 含量明显高于 PE-HWCVD 中使用的 Ta 丝的表面 Si 含

量, 而且前者在溅射  $1\text{min}$  后, Si 含量没有减少, 后者在溅射  $0.3\text{min}$  后, Si 含量降为零, 这表明高频电场的存在阻止了 Si 在热丝表面的沉积. 图 5 中 Ta 丝表面有较高含量的氧和碳, 这主要是因为使用过的 Ta 丝表面粗糙, 在大气中长期暴露吸附的结果, 其含量随暴露时间不同.

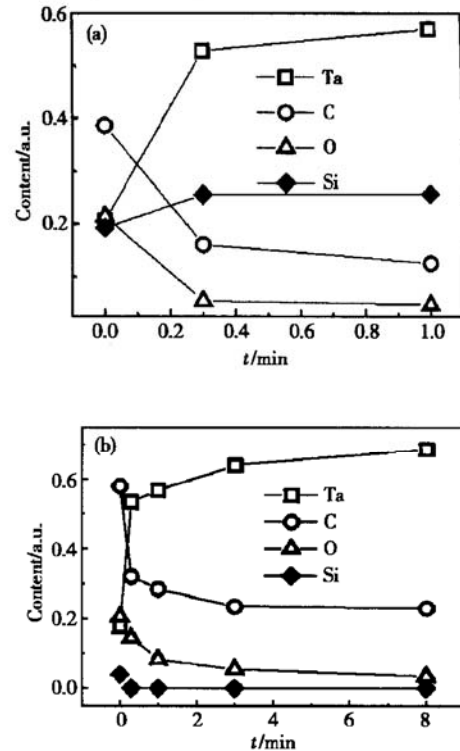


图 5 Auger 谱得到的 Ta 丝表面成分与溅射时间的关系, 图中实线为清楚起见 (a) HWCVD 中使用的 Ta 丝; (b) PE-HWCVD 中使用的 Ta 丝

Fig. 5 Tantalum and silicon content in the near-surface region of the filament as a function of sputtering time measured by Auger spectroscopy (a) Ta used in HWCVD; (b) Ta used in PE-HWCVD

### 3.2 热丝温度系列

我们也研究了热丝温度的改变对薄膜性质的影响. 图 6 是固定等离子体功率  $40\text{W}$  条件下, 改变热丝温度系列样品的 XRD 曲线. 从图 6 可清楚地看到, 引入热丝后, 晶化首先发生在  $(111)$  方向, 随着温度的升高, 出现了位于  $47.38^{\circ}$  和  $56.08^{\circ}$  的  $(220)$  和  $(311)$  衍射峰. 当钨丝温度进一步升高 ( $T_f \geq 1700^{\circ}\text{C}$ ),  $(220)$  峰强度迅速增长成为优化生长方向, 不同于单 HWCVD 中观察到的  $(111)$  优化方向<sup>[5]</sup>. 对  $T_f = 1800^{\circ}\text{C}$  的样品, 出现了  $(331)$  方向的衍射峰,  $(220)$  峰的半高宽变窄为  $0.2^{\circ}$ , 晶粒尺度大约为

40nm.

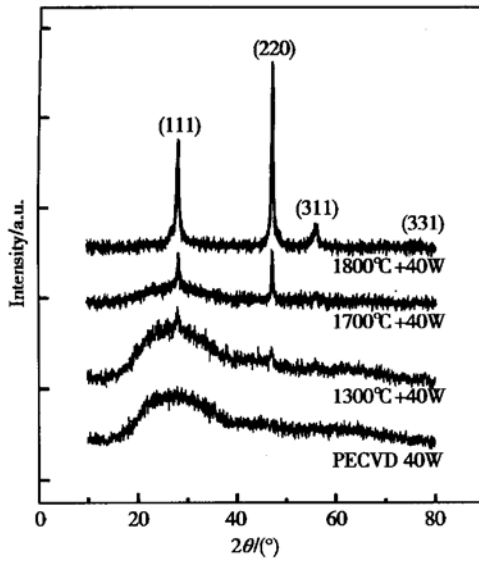


图 6 H1 系列样品的 XRD 结果  
Fig. 6 XRD spectra of H1 series samples

图 7 中给出 H1 系列样品的 Raman 散射半高宽和晶态比随热丝温度变化的关系曲线. 随着热丝温度的升高, 薄膜晶态比增加, Raman 峰半高宽单调降低, 表明随热丝温度升高薄膜晶化增加, 晶粒长

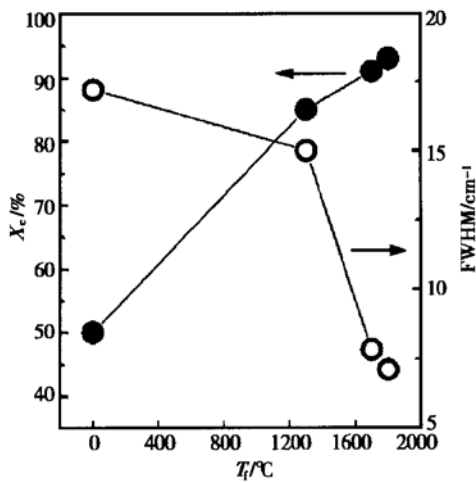


图 7 H1 系列样品的晶态比和 Raman 峰半高宽随热丝温度的变化  
Fig. 7 Filament temperature dependence of  $X_c$  and FWHM of Raman peaks for H1 series samples

大. 对  $P_w = 40W$ ,  $T_f = 1800^\circ C$  的样品, 半高宽为  $7.1cm^{-1}$ , 远低于 PECVD 样品的  $17cm^{-1}$ . 以上这些结果表明高温热丝的引入大大提高了硅烷的分解效率, 提高了反应基元和原子氢的浓度, 有利于 Si 网络的弛豫和薄膜晶化. 在单纯 PECVD 技术中, 高

能量离子的轰击不利于薄膜晶化, 但是在 H1 系列样品中, 纯 PECVD 方法制备的样品已有初步的晶化, 薄膜晶态比为 0.5(从 Raman 谱得到). 这是由于在高氢稀释度条件下, 特别是高沉积气压使得离子平均自由程减少, 增加了离子相互碰撞的几率, 降低了反应基元到样品表面的能量, 有利于晶化.

图 8 为用透射谱测量得到的吸收系数  $\alpha$  与光子能量的关系曲线, 取吸收系数  $\alpha = 10^3 cm^{-1}$  对应的能量来简单估计样品光能隙, 对固定等离子体功率为 40W, 热丝温度为 1800、1700、1300°C 和单纯 PECVD 样品的光能隙分别为 1.2、1.48、1.65 和 1.86eV. 随着热丝温度的升高, 薄膜光能隙减小, 表明样品晶化程度提高.

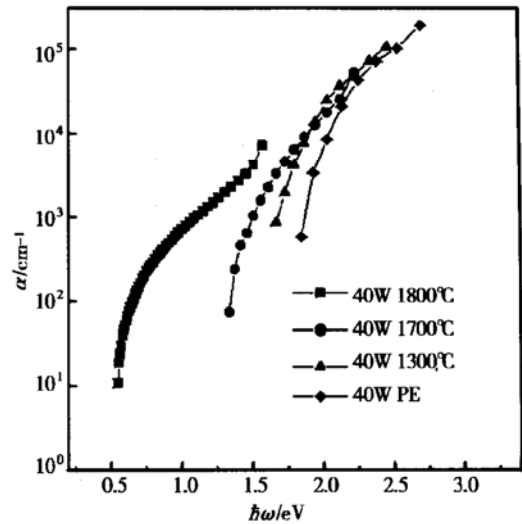


图 8 H1 系列样品吸收系数随光子能量的变化曲线  
Fig. 8 Absorption spectra of H1 series samples

## 4 结论

与单纯的 PECVD 或 HWCVD 技术相比较:

(1) 一定沉积气压下, 在热丝 CVD 中引入适当功率的等离子体, 有利于薄膜晶化, 薄膜晶态比提高, Raman 散射峰半高宽变窄; 高频电场削弱了高温热丝对样品均匀性的影响, 改进了薄膜均匀性; 等离子体使热丝中硅化物的含量大大降低, 有望提高热丝寿命.

(2) 在 PECVD 中引进热丝, 随着  $T_f$  的升高, 薄膜的晶化程度和晶粒尺度增加, (220) 成为薄膜优化生长方向, 薄膜光能隙减小.

这些结果表明, 与 PECVD 和 HWCVD 技术相比, HW-PECVD 技术的确有取长补短, 充分发挥各

自优点的作用, 是一种有潜力的技术.

### 参考文献

- [ 1 ] Nakahata K, Kamiya T, Fortmann C M, et al. *J. Non-Cryst Solids*, 2000, 341: 266
- [ 2 ] Liu F, Zhu M, Feng Y, et al. *J. Non-Cryst Solids*, 2002, 299~302: 385
- [ 3 ] Ferreira I, Aguas H, Menndens L, et al. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1998, 507: 607
- [ 4 ] Tsu R, Gonzalcz-Hernandez J, Chao S S, et al. *Appl Phys Lett*, 1982, 40: 534
- [ 5 ] Zhu M, Guo X, Chen G, et al. *Thin Solid Films*, 2000, 360: 205

## Poly-Si Thin Films Prepared by Plasma-Hot Wire CVD\*

Liu Fengzhen, Zhu Meifang, Feng Yong, Liu Jinlong, Wang Liujiu and Han Yiqin

(*Department of Physics, Graduate School of The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

**Abstract:** Poly-Si:H thin films are prepared by the combination of hot wire chemical vapor deposition and plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-HWCVD). Comparing the films prepared by PE-HWCVD with pure HWCVD, it is found that the film crystallization and uniformity are improved under certain deposition pressure and RF power. The Auger spectra of the used-tantalum filaments reveal that the silicon contents at tantalum surface are much lower for PE-HWCVD process than HWCVD. This indicates that the formation of the silicide-like alloy is possibly prevented by the plasma. The film crystalline fraction (from Raman scattering), the average crystalline size (from XRD) are both much increased and the optical energy gaps (from absorption spectra) are narrowed when hot wires are introduced into the PECVD technique.

**Key words:** plasma enhanced-hot wire chemical vapor deposition (PE-HWCVD); polycrystalline silicon; thin film structure; optical properties

**PACC:** 8115H

**Article ID:** 0253-4177(2003)05-0499-05

\* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000028208) and National Natural Science Foundation of China (No. 60076004)

Liu Fengzhen female, was born in 1973, research field: optical-electronic thin film material and physics.

Received 30 May 2002, revised manuscript received 25 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics