

氢化非晶硅薄膜的热导率研究^{*}

李世彬 吴志明[†] 袁 凯 廖乃镗 李 伟 蒋亚东[‡]

(电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

(2007 年 6 月 30 日收到, 2007 年 9 月 14 日收到修改稿)

采用铂电极为加热电阻, 研究了厚度为 300—370 nm 等离子体化学气相沉积(PECVD)工艺制备的氢化非晶硅($a\text{-Si:H}$)薄膜的热导率随衬底温度的变化规律. 用光谱式椭圆仪拟合测量薄膜的厚度, 得到了沉积速率随衬底温度变化规律. 傅里叶红外(FTR)表征了在 KBr 晶片衬底上制备的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜的红外光谱特性. SiH 原子团键合模的震动对热量的吸收降低了薄膜热导率. 从动力学角度分析了薄膜热导率随平均温度升高而增大的原因, 并比较了声子传播和自由电子移动在 $a\text{-Si:H}$ 薄膜热导率变化上的作用差异.

关键词: 非晶硅, 热导率, 薄膜, 热能

PACC: 6855, 7430E

1. 引 言

氢化非晶硅($a\text{-Si:H}$)近年来广泛应用在太阳能电池, 薄膜晶体管(TFT)以及非致冷红外成像技术上^[1-6]. 因此, 在非晶半导体物理工艺技术和基础理论研究方面都引起了人们的极大关注. 人们对和这些应用相关的薄膜的光暗电导率, 载流子密度, 电阻值稳定性, 光伏效应等光电特性的研究已经比较成熟^[7-9]. 众所周知, 薄膜材料的力学和热学特性同块体材料相比有很大差别, 而且薄膜制备的工艺条件对它们也有很大的影响. $a\text{-Si:H}$ 薄膜的热导率一直在研究阶段, 研究 $a\text{-Si:H}$ 薄膜的热导率随工艺条件的变化规律有助于控制薄膜沉积过程中的热扩散及在热处理过程中的晶化率. 热导率是影响薄膜生长机理的关键因素之一, 当等离子体撞击薄膜表面时, 等离子体会释放一定热量而导致薄膜表面温度升高, 热导率直接影响热量在薄膜沉积过程中的扩散, 从而改变薄膜的微观结构. 在 MEMS 技术的应用上, 很多微结构传感器在传感压强, 加速度等特性的改变时也利用了薄膜的热传导特性, 因此研究确定敏感层薄膜的热导率是非常重要的.

关于薄膜热导率的测试, 已报道过多种方法, 如

量热法^[10], 热脉冲技术^[11]及瞬时热反射法^[12]. 这些方法都需要特殊的设备而且只适用于厚度超过 $1\ \mu\text{m}$ 的金属薄膜. 本文提出一种测量 PECVD 工艺制备的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜热导率的新方法: 以经典傅里叶热传导公式为理论基础, 利用铂电极的温度电阻系数(TCR)稳定, 电阻的输入输出具有很好的线性, 测量温度精度高, 测得薄膜两侧温度变化便能准确得到薄膜的热导率.

2. 实验部分

2.1. $a\text{-Si:H}$ 薄膜样品的制备

采用等离子体化学气相沉积(PECVD)工艺, 以纯硅烷(纯度 99.999%)为反应气体制备 $a\text{-Si:H}$ 薄膜. 射频电源频率为 13.56 MHz, 反应时通入硅烷气体流量为 20 sccm. 当本底真空度达到 1.0×10^{-4} Pa 时, 在射频功率 15 W 条件下开始沉积薄膜. 薄膜沉积过程中真空室内气体压强保持在 60 Pa, 所有薄膜样品的沉积时间均为 15 min. 用于热导率测试的样品沉积在厚度为 1.1 mm 的 K9 玻璃衬底上, 而用于 FTIR 分析的样品则沉积在晶向为 [111] 的 KBr 单晶片衬底上. 沉积 $a\text{-Si:H}$ 薄膜前缓慢加热 KBr 衬底至

^{*} 教育部新世纪优秀人才计划(批准号: NCEP-04-0896)资助的课题.

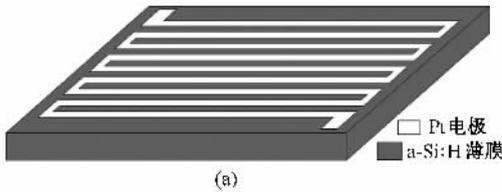
[†] 通讯联系人. E-mail: zmwu@uestc.edu.cn

[‡] E-mail: jiangyd@uestc.edu.cn

所需温度, 避免 KBr 晶片在加热过程中因温度升高过快而破裂. 四组样品的衬底温度分别为 150, 200, 250 和 300 °C.

2.2. 热导率的测试结构

将 a-Si:H 薄膜沉积在 K9 玻璃衬底上, 用负性胶光刻出铂电极形状, 蒸发铂金属, 用发烟硝酸剥离光刻胶得到蛇形铂电极, 电极形状见图 1(a) 所示. 铂电极宽 1 mm, 厚度约为 500 nm, 铂电极在 20 °C 时的阻值 R 为 15 Ω , 将刻蚀好铂电极的样品置于温湿度控制箱 (ESL-02KA) 内, 用稳压源在样品两端供给 1 V 电压, 改变温湿度箱内温度 (ΔT), 得到电极的电阻变化 (ΔR), 由温度电阻系数 $\alpha = (\Delta R \times 100\%) / (R\Delta T)$ 得到蒸发的铂电极的温度电阻系数 α 为 $0.33\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. 如图 1(b) 所示, 将样品放在温度调节装



置 (temperature regulator) 上, 用 Keithley-4200 半导体测试系统给铂电极提供恒定电流. 薄膜热导率的值根据 a-Si:H 薄膜表面温度 T_1 (和铂电极温度相等) 和玻璃衬底底部温度 T_3 (和温度调节装置温度相等) 来测定. 在图 1(b) 中, 温度调节装置温度控制在 20 °C, 当 a-Si:H 表面和玻璃衬底底部的热传导过程达到稳态后, 热量将会以恒定的热通量从温度较高的 a-Si:H 表面传向温度较低玻璃衬底底部. 为了避免由于和空气的对流而造成的热损失, 整个测试过程中样品置于真空环境内. a-Si:H 薄膜表面的热通量通过确定测试系统的加热电流和铂电极电阻值得到. 在铂电极两端施加恒定电流, 电极由于热效应释放热量加热 a-Si:H 薄膜表面. 控制加热电流的值, 使铂电极加热温度远低于 a-Si:H 薄膜的沉积温度, 因此在加热过程中薄膜的微观结构不会改变.



图 1 热导率测试结构示意图 (a) 铂蛇形电极在 a-Si:H 上的分布 (b) 测试系统

2.3. 热导率测试的理论模型

因为铂金属的电阻率变化和温度变化间有很好的线性关系, 所以金属铂是温度传感器的首选材料之一. 铂的电阻率和温度之间存在如下关系:

$$R(T) = R_0[1 + \alpha(T - T_0)], \quad (1)$$

式中 R_0 是温度为 T_0 时的电阻值, α 是铂的温度电阻系数, 电极在温度 T 时阻值为 $R(T)$. 由 (1) 式可知, 在恒定电流作用下, 通过测量铂电阻两端的电压, a-Si:H 薄膜表面温度便可由 $T_1 = T$ 来确定.

忽略界面反射和样品边缘的热损失, a-Si:H 薄膜和衬底间的稳态热传导热通量 Φ 满足傅里叶热传导定律

$$\Phi = K_f \frac{(T_1 - T_2)}{d_f} = K_s \frac{(T_2 - T_3)}{d_s}, \quad (2)$$

T_1, T_2, T_3 分别是 a-Si:H 薄膜表面的温度, 非晶硅-玻璃衬底间的界面温度和衬底底部温度 (如图 1(b)). K_f 是 a-Si:H 薄膜的平均热导率, K_s 为玻璃衬底热导率, d_f 和 d_s 分别为 a-Si:H 薄膜和玻璃衬底厚度. 虽然非晶硅-玻璃衬底间的界面温度 T_2 难以

测量得到, 但 a-Si:H 薄膜的热导率 K_f 可以通过测量 T_1 和 T_3 来确定. 热导率和热通量的关系由电导率和电通量关系类推得到

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{(T_1 - T_2)}{\lambda_f} \\ &= \frac{(T_2 - T_3)}{\lambda_s} \\ &= \frac{(T_1 - T_3)}{\lambda_{eq}}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 λ_f, λ_s 分别是 a-Si:H 薄膜和玻璃衬底的热阻. λ_f 和 λ_s 的等效热阻 λ_{eq} 可以定义为

$$\lambda_{eq} = \lambda_f + \lambda_s = \frac{d_f}{K_f} + \frac{d_s}{K_s}. \quad (4)$$

热通量 Φ 值的确定表达式为

$$\Phi = \frac{RI^2}{S}, \quad (5)$$

R, I 和 S 分别是铂电极的电阻, 加热电流和 a-Si:H 薄膜的表面面积. 根据以上推导, 热通量 Φ , 温度 T_1 和 T_3 的值可以确定, 等效热阻 λ_{eq} 通过 (3) 式可以算出. 施加不同大小的热电流 I , 可以得到不同值的等效热阻 λ_{eq} , 由 (4) 式可以得到关于 λ_f 和 λ_s 的方程

组 则 $a\text{-Si:H}$ 薄膜的热导率 K_f 和界面温度 T_2 的值便可以确定.

3. 结果与讨论

$a\text{-Si:H}$ 薄膜的厚度在 SE850 光谱式椭偏仪中采用 FB 模型拟合得到^[13]. 由图 2 可以看出, 在其他参数不变的前提下, 薄膜的厚度随衬底温度增加而减小. 这种现象主要由两方面原因造成: 首先, 在较低的衬底温度下, SiH_4 气体裂解只有初级反应 $e^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$ 发生, 薄膜在沉积过程中从表面溢出的原子团以 H 为主, 同时 SiH_3 原子团中的一部分会形成 Si_nH_m 聚合物, $a\text{-Si:H}$ 薄膜的网络结构构成以 SiH_3 原子团为主, 同时也有部分 Si_nH_m 聚合物, 因此薄膜沉积速率较快且氢含量高. 随着衬底温度增加, SiH_3 的二次裂解概率将会大大提高, 而且较高的衬底温度使得薄膜中 Si_nH_m 聚合物的形成概率大为降低, 薄膜表面溢出的原子团中 H_2 的比例将会大大增加, 从而造成薄膜的沉积速率降低而且氢含量降低; 从另一方面来讲, 衬底温度的增加将会在沉积过程中增大原子团的平均自由程, 使得这些原子团间的碰撞概率下降, 从而增大了原子团溢出的可能性. 因此, 在其他条件相同的前提下, $a\text{-Si:H}$ 薄膜的厚度随衬底温度升高而降低, 薄膜的沉积速率也随衬底温度升高而降低.

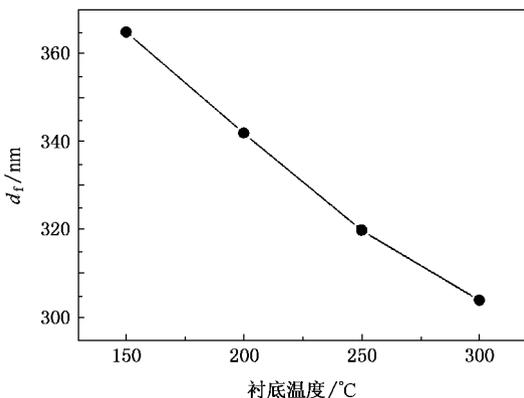


图 2 衬底温度对膜厚的影响

在 0.1—0.5 A 范围内改变电流值, 便可以确定 $a\text{-Si:H}$ 薄膜表面的热通量 Φ 和温度 T_1 的大小, 薄膜的平均热导率也可以由此而得. 图 3 为在电流强度 0.1 A 时不同衬底温度下制备样品达到热稳态所需的时间. 从图中可以看出, 薄膜表面温度 T_1 先随

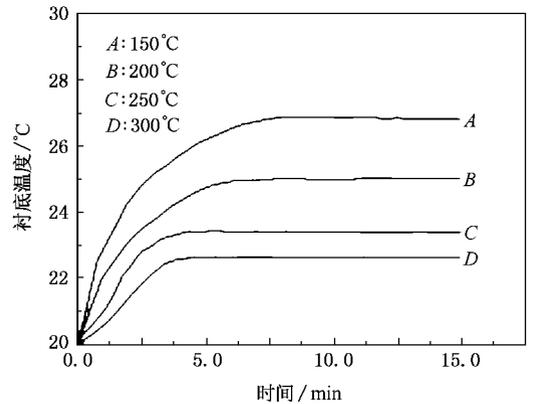


图 3 不同衬底温度对热稳态时间的影响

着时间增加而升高, 在一定的时间达到稳定值, 此时在样品两侧存在大小不变的温度梯度, 因此, 在薄膜内存在由表面向底部的稳定的热通量. 在衬底温度为 150°C 时制备的样品 A 达到热稳态所需时间为 8 min, 比其他样品所需时间都要长, 而随着衬底温度增加, 样品达到热稳态的时间随之缩短. 这说明 (如本文后面部分的讨论所述) 在较低温度下制备的样品的氢含量和无序度都较高, 薄膜的热导率较低, 达到热稳态需要的时间较长.

研究报道^[14-16]表明, 改变 PECVD 工艺制备 $a\text{-Si:H}$ 薄膜的衬底温度, 薄膜的氢含量和微观结构也随之改变. 在图 4 中可以看出 $a\text{-Si:H}$ 薄膜的热导率随衬底温度升高而增大, 这一现象的发生有两个方面原因: 首先, 正如讨论衬底温度对沉积速率的影响中所分析的一样, 在较低衬底温度下制备的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜的微观构成以 SiH_3 原子团为主, 同时也有部分 Si_nH_m 聚合物, 氢含量高, 使得薄膜的无序度和缺陷密度较高, 所以薄膜的热导率较低, 升高衬底温度增大了 SiH_3 的二次裂解率, 降低了薄膜中 Si_nH_m 聚合物的存在概率, 薄膜的氢含量和无序度都降低, 使得薄膜的微观缺陷密度降低^[17], 薄膜网状结构变的更加连续, 增大了薄膜的热导率. 再者, Si-H 的键合模在红外光谱区域内的震动会吸收部分热量, 降低薄膜热导率. 图 5 所示是以 [111] 晶向的 KBr 晶片为衬底, 在 150°C 和 300°C 条件下制备的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜样品的 FTIR 光谱 (Nicolet-560 光谱仪). 可以看出, 在较低衬底温度 150°C 和较高衬底温度 300°C 条件下制备 $a\text{-Si:H}$ 薄膜的 FTIR 光谱分析结果中, 都只有频率为 2000 cm^{-1} 和 630 cm^{-1} 两处红外特征峰, 这分别是 Si-H 键合的伸缩模和弯曲模的红外吸收特征峰. 说明 PECVD 制备的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中的氢主要是以

SiH 原子团存在, 因此会有部分热量被 Si-H 键合模(伸缩和弯曲模)在红外光谱区域内的热震动吸收, 所以较低衬底温度下制备 a-Si:H 薄膜中因为氢含量较高, SiH 原子团数量大, 大量 Si-H 键合模的热震动造成热量损失增加, 导致热导率降低. 所以如图 4 所示, 随着衬底温度升高, 薄膜中的氢含量下降, 薄膜的缺陷密度降低, 网状结构变得更为连续, 薄膜热导率增大. 衬底温度升高造成薄膜中 SiH 原子团的数量减少, 降低了 Si-H 键合模热震动损失的热量, 也使得热导率随衬底升高而增加.

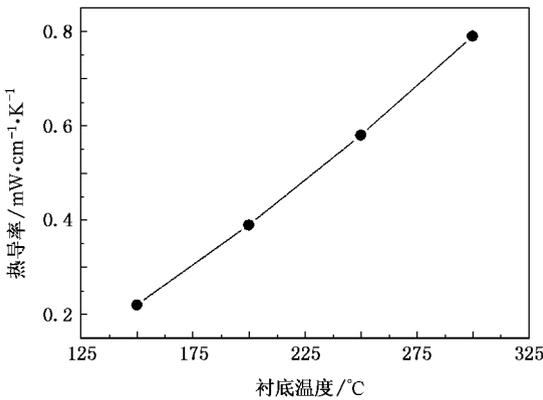


图 4 衬底温度对热导率的影响

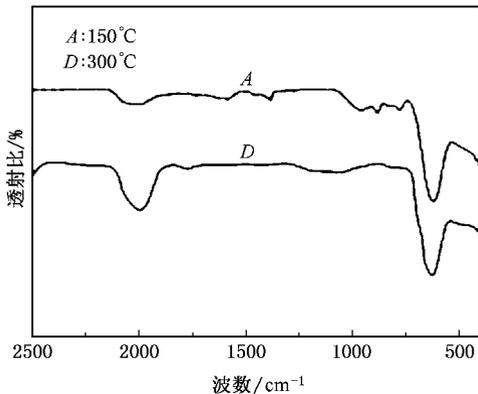


图 5 150 和 300°C 衬底温度下制备样品的 FTIR 光谱

图 6 所示为薄膜热导率随平均温度的变化规律, 定义 a-Si:H 薄膜的平均温度为 $(T_1 + T_2)/2$. 可以看出薄膜的热导率随平均温度升高而增大, 并存在近似线性关系, 这种现象和文献 [18] 报道的非晶半导体热导率随温度变化规律相符合. 由动力学原理, 热导率 $K = C_{th} v l / 3$, 其中 C_{th} , v 和 l 分别为材料的热容, 声子速度和平均自由程. 在非晶半导体材料中, 微观结构的无序和原子团键合的摇摆模造成的缺陷使得大量声子散射, 造成热阻升高, 热导率下

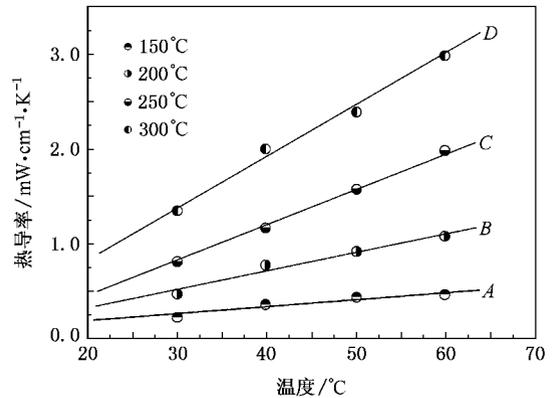


图 6 薄膜的平均温度对热导率的影响

降. 同时在 a-Si:H 中, 声子的散射也限制了声子的平均自由程. 因此, 薄膜的热容随着温度升高而增大是造成图 6 所示的 a-Si:H 薄膜热导率随平均温度升高而增大这种现象的主要原因.

固体中的热能传递方式包括自由电子移动和点阵震动造成的声子传播两种. 非晶半导体材料由于存在较大的间隙态密度, 使得自由电子的迁移率和寿命都大大降低, 因此非晶半导体的电导率比晶体材料低. 同时, 在非晶半导体中, 由于原子团键合模的震动而造成的热损失也会降低材料的热导率. 在 a-Si:H 薄膜中通常存在较大的缺陷密度, 使得薄膜的网状结构不连续, 阻碍了薄膜中声子的传播, 因此, a-Si:H 薄膜的热导率比单晶硅低很多. a-Si:H 薄膜与单晶硅薄膜热导率的比率范围在 10^{-4} — 10^{-2} , 而电导率的比率在 10^{-10} — 10^{-5} 范围内, 两种比率的差异说明在 a-Si:H 薄膜中, 对热量传递起主要作用的是声子传播, 而不是自由电子移动. 这也表明 a-Si:H 薄膜中, 由于缺陷和孔隙阻碍了声子的传播, 使得薄膜的热导率降低. 这与图 4 中所得结论相符合: 升高沉积 a-Si:H 薄膜的衬底温度能够降低氢含量和无序度而使得热导率值增大.

热导率的大小对薄膜生长过程中的微结构变化也起着关键作用. 在 a-Si:H 薄膜生长过程中, 薄膜表面受到电子和 SiH_4 裂解后的原子团 (SiH , SiH_2 , SiH_3 , H) 的强烈轰击, 这种轰击将释放热能, 使得薄膜表面温度升高. a-Si:H 薄膜的热导率值低, 所以薄膜生长过程中在薄膜表面的热量不容易传至衬底表面而损失掉, a-Si:H 薄膜的表面温度也会在沉积过程中升高, 从而影响薄膜微结构在沉积过程中的变化.

4. 结 论

SE850 椭偏仪对膜厚的测试表明 PECVD 工艺制备 a-Si:H 薄膜的沉积速率随衬底温度升高而减小. 利用铂的电阻值随温度变化的线性特性和基本热传导傅里叶方程, 测得了在不同衬底温度下制备 a-Si:H 薄膜的热导率. 衬底温度升高降低了薄膜中的氢含量, 减少了薄膜中的缺陷, 增加了薄膜网络的连续性, 导致薄膜的热导率随衬底温度升高而增大.

FTIR 分析还表明薄膜中存在 Si-H 键合的震动模, 这些模的震动造成的热量损失也是导致薄膜热导率降低的原因. 在 a-Si:H 薄膜中, 大量声子被散射, 造成热阻升高, 热导率下降, 平均温度升高增大了薄膜的热容, 使得薄膜热导率随平均温度升高而增大. 分别比较 a-Si:H 与单晶硅的热导率比率和电导率比率差异, 说明在 a-Si:H 薄膜中热量传递主要是通过声子传播, 而不是自由电子移动. 在 a-Si:H 薄膜沉积过程中, 薄膜的热导率也是影响微结构变化的因素之一.

- [1] Hao H Y ,Kong G L ,Zeng X B ,Xu Y ,Diao H W ,Liao X B 2005 *Acta . Phys . Sin .* **54** 3327 (in Chinese)[郝会颖、孔光临、曾湘波、许 颖、刁宏伟、廖显伯 2005 物理学报 **54** 3327]
- [2] Hu Z H ,Liao X B ,Diao H W ,Xia C F ,Zeng X B ,Hao H Y ,Kong G L 2005 *Acta . Phys . Sin .* **54** 2945 (in Chinese)[胡志华、廖显伯、刁宏伟、夏朝凤、曾湘波、郝会颖、孔光临 2005 物理学报 **54** 2945]
- [3] Liao Y P ,Shao X B ,Gao F L ,Luo W S ,Wu Y ,Fu G Z ,Jing H ,Mai K 2006 *Chinese Physics* **15** 1310
- [4] Calaza C ,Niarani N ,Pedretti G ,Gottardi M ,Simoni A ,Zanini V ,Zen M 2006 *Sensors and Actuators A* **132** 129
- [5] Ambrosio R ,Torres A ,Kosarev A ,Ilinski A ,Zúñiga C ,Abramov A S 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **338-340** 91
- [6] Moreno M ,Kosarev A ,Torres A ,Ambrosio R 2007 *Thin Solid Films* **515** 7607
- [7] Hotta Y ,Toyoda H ,Sugai H 2007 *Thin Solid Films* **515** 4983
- [8] Drescher D ,Schmal J ,Bindemann R ,Kottwitz A ,Albert M ,Mönch J P 1983 *Phys. Stat. Sol. (a)* **138** 207
- [9] Beyer W 1997 *Phys. Stat. Sol. (a)* **159** 53
- [10] Hatta I ,Suga Y ,Kato R ,Maesono A 1985 *Rev. Sci. Instrum.* **56** 1643
- [11] Gustafsson S E ,Chohan M A ,Ahmed K ,Maqsood A 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 3348
- [12] Goubau W M ,Tait R A 1975 *Phys. Rev. Lett.* **34** 1220
- [13] Forouhi A R ,Bloomer I 1986 *Physical Review B* **34** 70
- [14] Sieber I ,Urban I ,Schubert-Bischoff P 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 2550
- [15] Cabarrocas P R ,Bouizem Y ,Thèye M L 1992 *Philos. Mag. B* **65** 1992
- [16] Cabarrocas P R 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **164-166** 91
- [17] Cabarrocas P R ,Gay P ,Hadjadj A 1996 *J. Vac. Sci. Technol. A* **14** 655
- [18] Berman J 1976 *Thermal Conduction in Solids* (Oxford : Oxford Sciences Publication) p104

Study on thermal conductivity of hydrogenated amorphous silicon films^{*}

Li Shi-Bin Wu Zhi-Ming[†] Yuan Kai Liao Nai-Man Li Wei Jiang Ya-Dong[‡]

(*State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China (UESTC), Chengdu 610054, China*)

(Received 30 June 2007; revised manuscript received 14 September 2007)

Abstract

The thermal conductivity of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) film was measured using platinum metal as heating resistance. The films are prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and the thickness of them is in the range of 300—370 nm. The dependence of thermal conductivity of the films on substrate temperature was studied. The influence of substrate temperature on the growth rate of a-Si:H films was obtained by spectra ellipsometer (SE). Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) was used to characterize the infrared spectra of films deposited on KBr substrate. The thermal absorption due to vibrational mode of Si-H bond decrease the thermal conductivity of the films. Kinetic theory was used to analyze the result that the thermal conductivity of the films increases with the increasing of mean temperature. The effects of phonon propagation and free electrons displacement on thermal conductivity was also compared.

Keywords : amorphous silicon , thermal conductivity , film , heat energy

PACC : 6855 , 7430E

^{*} Project supported by the New Century Education Talent of China Ministry of Education (Grant No. NCET-04-0896).

[†] Corresponding author. E-mail : zmwu@uestc.edu.cn

[‡] E-mail : jiangyd@uestc.edu.cn