

PECVD 低温制备晶化硅薄膜及其机制浅析

余云鹏, 林璇英, 林舜辉, 黄 锐

(汕头大学物理系, 汕头 515063)

摘要: 采用 SiCl_4/H_2 混合气源的等离子体化学气相沉积技术, 在 300 的玻璃衬底上低温制备出多晶硅薄膜, 沉积速率大于 3 \AA/s , 晶化率达到 60%。实验中发现氢稀释对膜的生长及晶化起重要的促进作用, 薄膜晶化率随射频功率增大呈不断下降的趋势。通过与 SiH_4/H_2 沉积结果的对比, 从基团成份、基团尺寸以及表面反应过程几个方面, 对晶化硅薄膜低温生长的机制进行初步的探讨。

关键词: 薄膜; 晶化硅; PECVD; 低温生长

中图分类号: O484.1;O484.4;O484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4217(2004)02-0013-05

0 引言

晶化硅薄膜具有稳定的结构性能和较低的制作成本, 是一种重要的光电材料, 在薄膜晶体管和薄膜太阳能电池领域中被广泛应用。为进一步降低生产成本和工艺要求, 目前人们已研究了多种能在廉价玻璃衬底上低温制备晶化硅薄膜的方法, 如金属诱导法、热丝法、甚高频(或微波)PCVD法, 以及采用掺有卤素材料($\text{SiF}_4/\text{H}_2/\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{SiH}_4$)的等离子体化学气相沉积(PECVD)技术^[1~6]。由于 PECVD 技术具有沉积温度低和易于实现大面积均匀生长的特点, 所以在诸多方法中, 它是一条很有前景的技术途径。在对这一工艺技术的研究中, 已有文献报道硅烷的参与虽然能提高沉积速率, 但不适当的硅烷比例将恶化结晶度^[7]。另外, 我们考虑到反应气体的安全性和它对沉积系统的破坏性, 因此, 我们采用相对更廉价和安全的含硅烷的混合气体 SiCl_4/H_2 作为反应气体, 通过常规 PECVD 技术, 在衬底温度仅为 300 的条件下, 以 3 \AA/s 以上速率获得晶化率为 60% 的晶化硅薄膜。文中还对该技术的沉积机制进行一些初步的探讨。

1 实验方法

薄膜样品是在常规的射频辉光放电 PECVD 系统上沉积的^[8], 电极直径 10 cm。衬底是 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 玻璃和抛光硅片, 工艺参数见表 1。薄膜厚度由干涉显微镜测量, 用 Raman

收稿日期: 2004-2-23

作者简介: 余云鹏(1969~), 男, 广东饶平人, 硕士。

散射谱来表征薄膜的晶化率, 所用的样品都是以玻璃为衬底. 能量色散谱 (EDS) 用于研究膜的组分.

表 1 薄膜沉积的工艺参数

| 样品编号 | 射频功率/W | 衬底温度/ | SiCl ₄ /H ₂ 流量比 | 工作压力/Pa |
|------|--------|-------|---------------------------------------|---------|
| # 1 | 60 | 300 | 8/40 | 80 |
| # 2 | 100 | 300 | 8/40 | 80 |
| # 3 | 120 | 300 | 8/40 | 80 |
| # 4 | 140 | 300 | 8/40 | 80 |
| # 5 | 160 | 300 | 8/40 | 80 |
| # 6 | 140 | 300 | 8/30 | 80 |
| # 7 | 140 | 300 | 8/35 | 80 |
| # 8 | 140 | 300 | 8/50 | 80 |
| # 9 | 140 | 200 | 8/40 | 80 |
| # 10 | 140 | 230 | 8/40 | 80 |
| # 11 | 140 | 260 | 8/40 | 80 |
| # 12 | 100 | 300 | 8/0 | 80 |

2 实验结果

1~# 5 样品采用的射频功率从 60 W 改变至 160 W, 相应的沉积速率随射频功率的变化关系见图 1. 可以看出, 沉积速率随射频功率的增加而增大, 达到最大值后, 出现减小的趋势. 这可能是由于 H⁺ 离子对生长表面轰击导致解附加强的结果. 图 2 给出在功率为 140 W、压强 80 Pa 和衬底温度 300 条件下, 沉积速率随 H₂ 流量的变化关系. 结果表明, 在一定的功率、压强和温度下, 当没有氢气参与反应时, 硅薄膜是不会生长的. 而当氢气稀释度达到一定值后, 沉积速率随氢气浓度的增加而缓慢增大, 变化幅度较小. 沉积速率与衬底温度 t_s 的依赖关系示于图 3. 它表明对一定的射频功率 (140W)、压强 (80Pa) 和 SiCl₄/H₂ 流量比 (8/40), 沉积速率随 t_s 的升高而缓慢增大, 且在 200 的低温下, 沉积速率就已达 3 Å/s 以上.

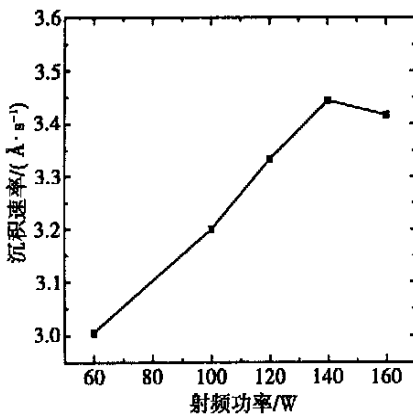


图 1 沉积速率随射频功率的变化关系

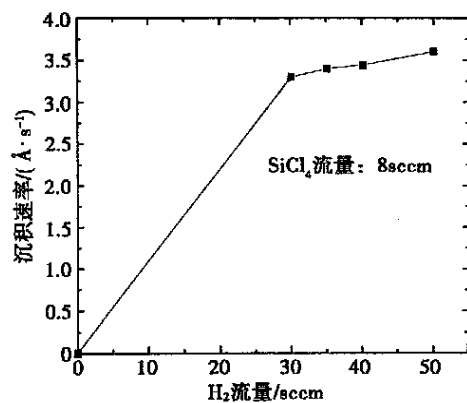


图 2 沉积速率随 H₂ 流量变化关系

图 4 给出与图 1 对应的各个样品的 Raman 谱。由图可看出，各个功率制备的样品的 Raman 谱都在波数 520 cm^{-1} 附近有较强的硅晶相 TO 模谱峰，但在较高功率下沉积的薄膜样品谱峰较宽，且在低波数区有较大的展宽。随着功率的减小，TO 模的峰位逐渐向高频移动，谱峰半高宽变小，且较为对称。这说明随功率的减小，薄膜中晶相成分增多，晶格结构趋向均匀。把 Raman 谱分解为波数 520 cm^{-1} 附近的晶相部分和波数 480 cm^{-1} 附近的非晶相部分，由这两部分的积分强度比可以估算出晶化率。由此得出图 4 中样品的晶化率在 40% 至 60% 之间，且在沉积速率为 3 \AA/s 时就能获得晶化率达 60% 的晶化硅薄膜。结合图 1 结果，我们发现，随着功率的增加，沉积速率一般也会增大，而薄膜的晶化率却变小。

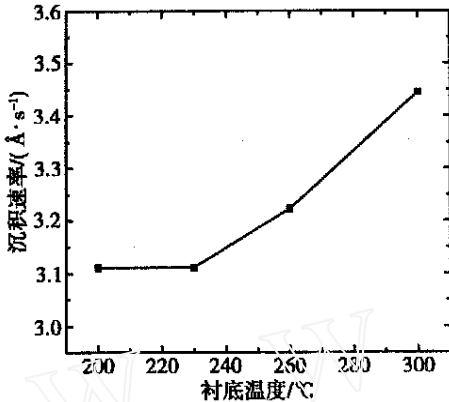


图 3 沉积速率随衬底温度的变化关系

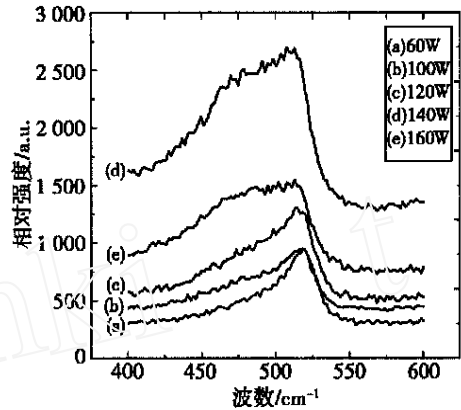


图 4 Raman 谱随射频功率的变化关系

同时，我们还选取了晶化率最优的薄膜样品进行成分分析，衬底分别是玻璃和硅片，其 EDS 谱见图 5。该样品的主要组分是硅元素，不含 N、C、H 等其它杂质，图 5 (a) 中的 Na、Mg、Al 是玻璃衬底本身的成分。而图 5 (b) 中少量的氧元素，估计是由于

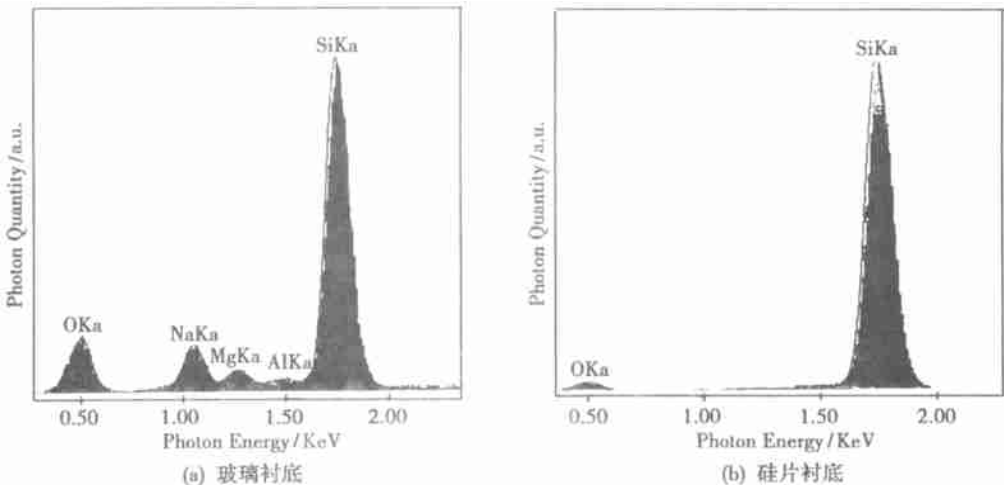


图 5 薄膜样品的 EDS 谱

硅膜表层和硅衬底的氧化带进来的, 不是沉积过程中引起的污染.

3 沉积机制分析

根据前文结果可见, 选取 SiCl_4 和 H_2 混合气体作为反应气体, 采用常规的射频辉光放电 PECVD 技术 (SiCl_4/H_2 -PECVD), 在低的衬底温度下, 能够分别在玻璃和硅片衬底上沉积到晶化硅薄膜, 但在只有 SiCl_4 时, 并不能长出薄膜. 根据我们以前的工作, 如果选取 SiH_4/H_2 作为反应气体, 在 PECVD 工艺参数相当的情况下, 只能获得非晶硅薄膜. 除非在氢稀释度大于 90% 和沉积速率小于 1 \AA/s 的条件下, 才能生长出晶化硅薄膜. 因此, 这二种源气体的沉积机制是有差别的. 通过对比分析, 我们提出了以下几个关于低温沉积晶化硅薄膜的主要观点.

1) 纯 SiCl_4 的 PECVD 过程中, 经等离子体空间分解后, 到达衬底表面的沉积基团是 $\text{SiCl}_n (n < 4)$. 在低的衬底温度下, 这些基团之间不能发生反应而析出 Si 原子. 另外这些基团也不能直接与表面的 Si-Cl 键 (这些键使薄膜终止生长) 反应析出 Si 并放出 Cl_2 使薄膜获得生长. 而 $\text{SiH}_n (n < 4)$ 基团具有活性较强容易分解的特点, 能发生上述二个反应, 甚至可在空间发生聚合反应, 生成高硅聚合物 $\text{Si}_n\text{H}_m (n > 2)$ 颗粒沉积在薄膜表面. 所以, 纯 SiCl_4 的 PECVD 过程不能长出薄膜, 而纯 SiH_4 的 PECVD 过程能以较快速率长出非晶硅薄膜, 而且在相同的 H_2 稀释度和工艺条件下, 硅烷的沉积速率总比氯硅烷大.

2) H_2 加入后, 到达生长表面的 H^+ 离子和 H 原子有还原和刻蚀的作用. 这也是高氢稀释情况下, 采用 SiH_4 气源能低温生长晶化硅薄膜的重要机制. 对于 SiCl_4/H_2 -PECVD 情况, 生长表面的 Si-Cl 键要靠 H 基团还原出 Cl 元素形成新鲜的活性 Si 表面后, 才能对气相的 SiCl_n 基团进行化学吸附, 使薄膜得到进一步生长, 然后再重复下一个还原、吸附、生长的过程. H 含量增大能提高还原的效率, 从而提高沉积速率 (见图 2). 不管是 SiCl_4 还是 SiF_4 , 沉积晶化硅薄膜都需要 H_2 参与的事实说明了这种 H 还原作用是必须的. 而对于 SiH_4/H_2 -PECVD 情况, 薄膜生长并不仅仅靠 H 还原作用, 它还依靠 1) 提到的生长机制. 值得注意的是, 当这种 H 还原机制 (还原、吸附、生长) 占绝对优势时, 对薄膜的低温晶化生长是十分有利的. 高氢稀释 SiH_4/H_2 以及 SiCl_4/H_2 或 SiF_4/H_2 都能在低温下获得晶化硅薄膜的结果就说明了这一点.

3) 空间分解和表面还原出来的卤族原子及其氢化物对表面的杂质和弱硅键具有比 H 更强的清洁和刻蚀作用, 可以抑制杂质的掺入, 提高硅网络的有序度, 阻止非晶结构的形成, 促进薄膜的晶化. 在一般的 SiH_4/H_2 -PECVD 情况下, 虽然 H 基团对 Si-H 表面也有还原和刻蚀的作用, 但由于 SiH_n 基团和高硅聚合物 Si_nH_m 容易直接与生长表面结合, 薄膜有较高的沉积速率, 而 H 的化学活性也不是很强, 导致对表面的还原和刻蚀不充分, 形成非晶硅网络结构, 还经常伴随有 C、O 等杂质的掺入. 其中有些杂质可能是通过空间反应与 SiH_n 、 Si_nH_m 形成 $\text{Si}_x\text{P}_y\text{H}_m$ (P 表示杂质) 聚合物基团而沉积到薄膜上的.

4) 从原子尺寸和键长来看, Cl 原子更接近 Si 原子的大小, 与 Si-H 键相比, Si-Cl 键的键长也更接近 Si-Si 键. 因此, 吸附在生长表面的 Si 原子的密度和位置分布更有利于硅晶相的形成, 这意味着较低的晶化激活能, 有利于低温晶化.

5) 由于单个 Si-Si 键的键能较低(2.75eV), 而在 PECVD 过程中, 生长表面附近存在大量的 H、Cl、HCl, 同时还受到 H^+ 离子的轰击作用, 因此, 能够与表面形成稳定结合的基团至少要与新鲜的 Si 表面形成二个 Si-Si 键, 故 $SiCl_3$ 对薄膜生长的贡献不大. 过量的轰击必然破坏硅网络的有序度, 如图 1 和图 4 结果所示, 随着射频功率增大, 沉积速率上升不大, 但是晶化率却明显减低.

以上观点还有待各种在线分析实验手段的进一步验证.

4 结 论

选取 $SiCl_4/H_2$ 混合气体作为源气体, 当衬底温度仅为 300 时, 采用传统的 PECVD 方法, 可在玻璃衬底上获得速率高于 3 \AA/s 、晶化率达 60% 的晶化硅薄膜. 氢稀释对膜的生长及晶化起重要的促进作用, 薄膜晶化率随射频功率增大呈不断减小的趋势. 生长表面上氢还原、沉积基团吸附这种交替进行的过程是该低温沉积技术的主要生长机制. 卤族原子及其氢化物对表面的清洁和刻蚀作用, 以及 Si-Cl 键与 Si-Si 键尺寸上的相近性对低温晶化的实现也起了重要作用.

参考文献:

- [1] 黄创君, 林璇英, 林揆训, 等. 优质多晶硅薄膜的低温制备技术[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 561 ~ 564.
- [2] Schropp R. Status of Cat-CVD(Hot-Wire CVD) research in Europe[J]. Thin Solid Films, 2002, 403/404: 17 ~ 24.
- [3] 林揆训, 林璇英, 梁厚蕴, 等. 非晶硅薄膜的低温快速晶化及其结构分析[J]. 物理学报, 2002, 51(4): 863 ~ 866.
- [4] 贺德行. 用微波等离子体化学气相沉积法低温生长组构多晶硅薄膜[J]. 半导体学报, 1998, 19(9): 661 ~ 665.
- [5] Takao Matsuyama, et al. Preparation of high quality n-type poly-si films by the solid phase crystallization (SPC) method[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1990, 29: 2327 ~ 2331.
- [6] Chisato Fukai, Yoshimizu Moriya, et al. Enhanced crystallinity at initial growth stage of microcrystalline silicon on coming #7059 glass using SiH_2Cl_2 [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1999, 138: 554 ~ 557.
- [7] Guo Lihui, Yasutake Toyoshima, Michio Kondō, et al. Low temperature growth of crystalline silicon on a chlorine-terminated surface[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(22): 3515 ~ 3517.
- [8] 黄创君, 林璇英, 林揆训, 等. $SiCl_4-H_2$ 为气源低温制备多晶硅薄膜[J]. 功能材料, 2002, 33(6): 650.

(下转第 22 页)

SrCeO_3 was developed and the starting powder phase CeO_2 was lost in advance during the formation of Sr_2CeO_4 . SrCeO_3 and SrCO_3 were converted to the final product Sr_2CeO_4 . The results of XRD reveal that Sr_2CeO_4 belongs to orthorhombic crystal system.

Key words : Sr_2CeO_4 ; XRD ; crystal phase ; crystal system

(上接第 17 页)

Preparation of Crystalline-Silicon Film by PECVD at Low Temperature and Its Growth Kinetics

YU Yun-peng, LIN Xuan-ying, LIN Shun-hui, HUANG Rui

(Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract : The crystalline silicon films on glass have been obtained under the substrate temperature of 300 using SiCl_4/H_2 mixture gases in a conventional radio frequency glow discharge plasma chemical vapor over deposition system. The deposition rate was $3\text{\AA}/\text{s}$ and the crystallinity of the film was 60%. In our experiment, we found that the dilution of H_2 was critical to this deposition technology, and the crystallinity gradually decreased while rf. power increased. Comparing with the results in SiH_4/H_2 -PECVD, we hereby discussed the low-temperature growth kinetics of crystalline-silicon film in SiCl_4/H_2 -PECVD from the aspect of precursor component, precursor size and the bonding on growing surface.

Key words : film; crystalline silicon; PECVD; low-temperature growth