

# 电感耦合等离子体 CVD 低温生长硅薄膜 过程中的铝诱导晶化<sup>\*</sup>

王晓强 栗军帅 陈 强 祁 菁 尹 贺德衍<sup>†</sup>

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(2004 年 3 月 5 日收到, 2004 年 6 月 11 日收到修改稿)

利用电感耦合等离子体 CVD 方法在 350℃ 的低温下在镀 Al 玻璃衬底上制备出具有良好结晶性的 Si 薄膜. 利用 x 射线衍射、紫外-可见分光椭圆偏振谱、原子力显微镜及 x 射线光电子谱等研究了薄膜的结构、表面形貌和成分分布等. 结果表明, 用这种方法制备的 Si 薄膜不但晶化程度高, 而且具有良好的(111)结晶取向性, 晶粒尺寸大于 300 nm. 样品中无 Al 的残留. 结合电感耦合等离子体的高电子密度特征讨论了低温生长过程中 Al 诱导 Si 薄膜晶化的机理.

关键词: 电感耦合等离子体 CVD, Al 诱导晶化, Si 薄膜, 低温生长

PACC: 6470K, 6822, 7280J, 8130

## 1. 引 言

在半导体材料领域, Si 薄膜的低温生长引起了人们的关注. 这一方面是因为它们在大面积微电子和光电子器件, 如太阳电池、薄膜晶体管中的实际应用以及在大面积显示领域所呈现出的广阔应用前景<sup>[1-3]</sup>. 另一方面, 多种等离子体化学气相沉积 (PECVD) 技术的开发使人们看到了低温、快速生长面积更大、质量更高晶化 Si 薄膜的可能性<sup>[4]</sup>.

大面积 Si 薄膜的低温生长主要采用传统的电容耦合射频 PECVD 技术, 并已取得了诸多成果, 但也存在着一些难以解决的问题. 例如, 低的生长速率影响了它们用于器件制造时的量产化; 在非晶衬底上不易直接晶化限制了廉价衬底的使用; 等离子体中容易形成 Si 粉末影响了薄膜的质量. 自从用高频 PECVD 技术制备出高光电导微晶( $\mu\text{c}$ -Si)薄膜以来, 利用高电子密度 PECVD 制备 Si 薄膜的研究引起了人们的兴趣. 特别是用这种方法制备的  $\mu\text{c}$ -Si 太阳电池, 与非晶(a-)Si 太阳电池相比较不但提高了近红外波段的吸收响应, 而且有效抑制了由材料光劣化效应所造成的电池转换效率的衰减. 为了进一步提

高薄膜的生长速率和结晶质量, 一些高密度等离子体, 如电子回旋共振等离子体、表面波等离子体、电感耦合等离子体(ICP)等也被广泛应用在薄膜生长中<sup>[5-11]</sup>.

另一方面, 非晶薄膜的激光退火晶化、金属诱导晶化等方法也被用来低温制备结晶 Si 薄膜. 实验发现, 当某些金属如 Al, Cu, Au, Ag 和 Ni 等与 Si 产生共熔时, 其晶化温度低于 a-Si 的固相晶化温度<sup>[12, 13]</sup>. 晶化温度的降低被认为是由于金属原子向 a-Si 中扩散引起的.

本工作采用内置式单圈 ICP-CVD 结合 Al 诱导晶化在镀 Al 玻璃衬底上低温制备 Si 薄膜. 与传统的电容耦合及其他低压高密度等离子体相比较, ICP 源容易形成大面积、高均匀度和高电子密度的等离子体, 并能维持低的电子温度和有效控制气相中的反应. 结合 Al 诱导晶化效应, 在 350℃ 的低温下在玻璃衬底上制备出结晶化程度高, 并具有良好(111)结晶取向性的 Si 薄膜.

## 2. 实 验

Si 薄膜样品是用自主设计的内置式单圈 ICP-

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10175030)和北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: hedy@lzu.edu.cn

CVD 系统制备的. 安装在反应室内部的电感采用直径为 1 cm 的铜管绕成, 电感直径为 10 cm. 为了获得高电子密度的等离子体, 在铜管上包覆了一层厚度约为 0.1 cm 的绝缘介质. 源气体为  $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_2$ , 总流量设定为 10 sccm, 衬底温度为  $350^\circ\text{C}$ , 生长压力为 10 Pa, 射频功率为 500 W. 衬底为普通玻璃和单晶 Si 片, 在置入反应室之前, 用真空蒸发方法蒸镀了一层厚度约为 20 nm 的 Al 膜.

用测量样品的 x 射线衍射 (XRD) 谱 (采用  $\text{CuK}\alpha_1$  射线, 波长为 0.15418 nm), 紫外-可见分光椭圆偏振 (SE) 谱, x 射线光电子谱 (XPS, 射线源采用  $\text{MgK}\alpha$ , 光子能量为 1253.6 eV) 和原子力显微 (AFM) 形貌的方法分析了薄膜的结构, 成分分布以及表面形貌结构.

### 3. 结果与讨论

图 1 是用 ICP-CVD 方法在玻璃 (a) 和镀 Al 玻璃 (b) 衬底上制备的 Si 薄膜的 XRD 谱. 样品的厚度约为 720 nm. 虽然拉曼光谱测量发现, 在玻璃衬底上制备的样品 (a) 在波数为  $500\text{ cm}^{-1}$  附近出现纳米结晶散射峰, 但从 XRD 测量并没有观察到结晶衍射峰. 与之形成鲜明对比的是, 在镀 Al 玻璃衬底上制备的 Si 薄膜呈现出强烈的 (111) 晶向择优晶化, 不但衍射峰的强度高, 而且衍射峰的半高宽也很窄, 预示着样品中的晶粒尺寸较大, 说明 Al 的存在不但有效降低了晶化 Si 薄膜的生长温度, 而且改善了薄膜的结晶质量.

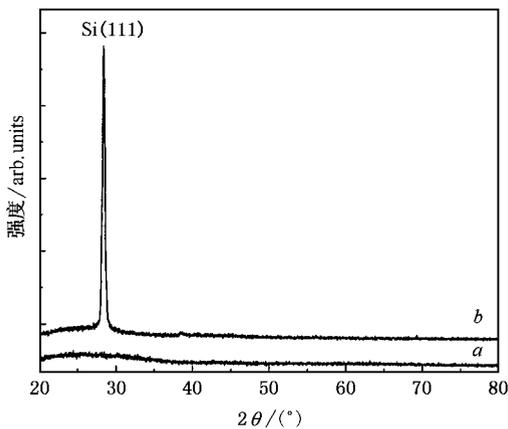


图 1 在玻璃 (曲线 a) 和镀 Al 玻璃 (曲线 b) 衬底上制备的 Si 薄膜的 XRD 谱

不同厚度样品的复介电函数谱. 对于单晶 Si, 电子能带理论预言  $\epsilon_2$  谱在光子能量  $\hbar\omega$  为 3.4 eV 和 4.2 eV 附近出现奇点. 在多晶 Si 中, 奇点的位置与晶粒尺寸, 样品的表面状况密切相关. 从图 2 可以看出, 随着薄膜厚度的增加,  $\epsilon_2$  的值增大,  $\epsilon_2$  谱在光子能量为 3.4 eV 和 4.2 eV 附近的奇点愈显现, 说明样品的晶化程度愈高. 当样品的厚度大于 160 nm 时,  $\epsilon_2$  谱的形状基本上不再发生变化. 一些作者在用介电函数谱研究 Si 薄膜结构时也得到类似结果<sup>[14-16]</sup>.

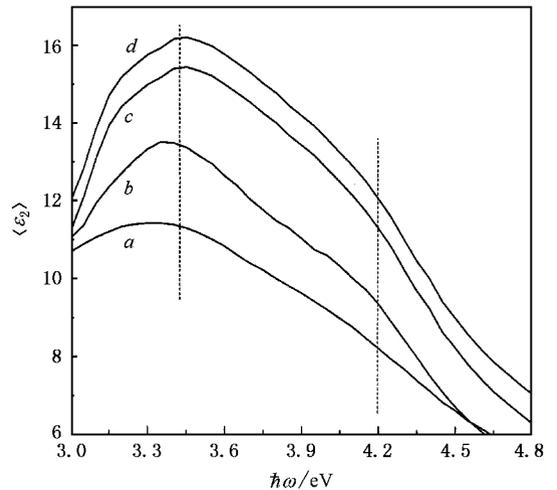


图 2 在镀 Al 玻璃衬底上制备的不同厚度的 Si 薄膜的复介电函数谱 (曲线 a) 80 nm (曲线 b) 120 nm (曲线 c) 160 nm (曲线 d) 720 nm

图 3 是对厚度为 720 nm 的样品测得的表面二维和三维 AFM 形貌. 表面形貌与薄膜结构密切相关. 从图 3(a) 可以看出, 样品表面由排列有序、分布致密的晶粒组成, 晶粒尺寸大于 300 nm. 从图 3(b) 所示的三维 AFM 形貌可以发现, 样品表面呈现比较大的粗糙度, 这是由于晶粒尺寸较大造成的. AFM 测量进一步证实了 XRD 和 SE 的结果, 说明即使在  $350^\circ\text{C}$  的低温下利用 ICP-CVD 并结合 Al 诱导晶化方法在玻璃衬底上制备出了具有良好结晶性的 Si 薄膜.

金属诱导晶化过程中金属原子在 Si 薄膜中的可能残留是影响薄膜在器件中应用的主要障碍. 为了分析样品中可能的 Al 原子残留, 我们通过测量 XPS 谱对样品的化学组成做了表面和深度分析. Si 2p 和 Al 2p 结合的 XPS 谱随测量中溅射深度的变化如图 4(a) 和 (b) 所示. Si 2p 的结合能为 99.3 eV, 表面附近出现的结合能为 103.5 eV 的峰说明由于暴露在大气中样品表面部分 Si 原子被氧化为  $\text{SiO}_2$ . 从

图 2 是利用紫外-可见分光椭圆偏振仪测得的

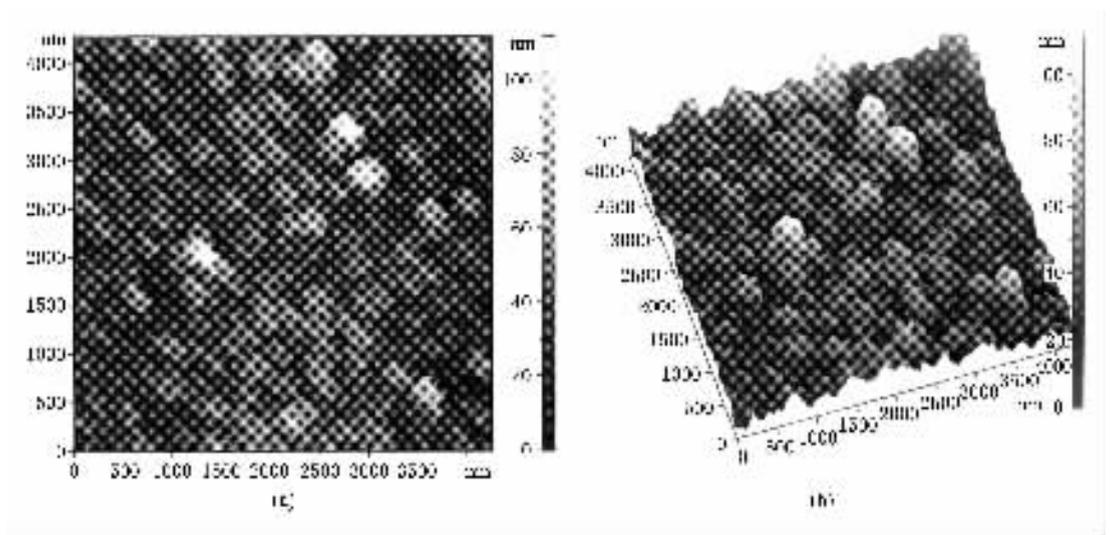


图 3 厚度为 720 nm 的 Si 薄膜的二维 (a) 和三维 (b) AFM 表面形貌

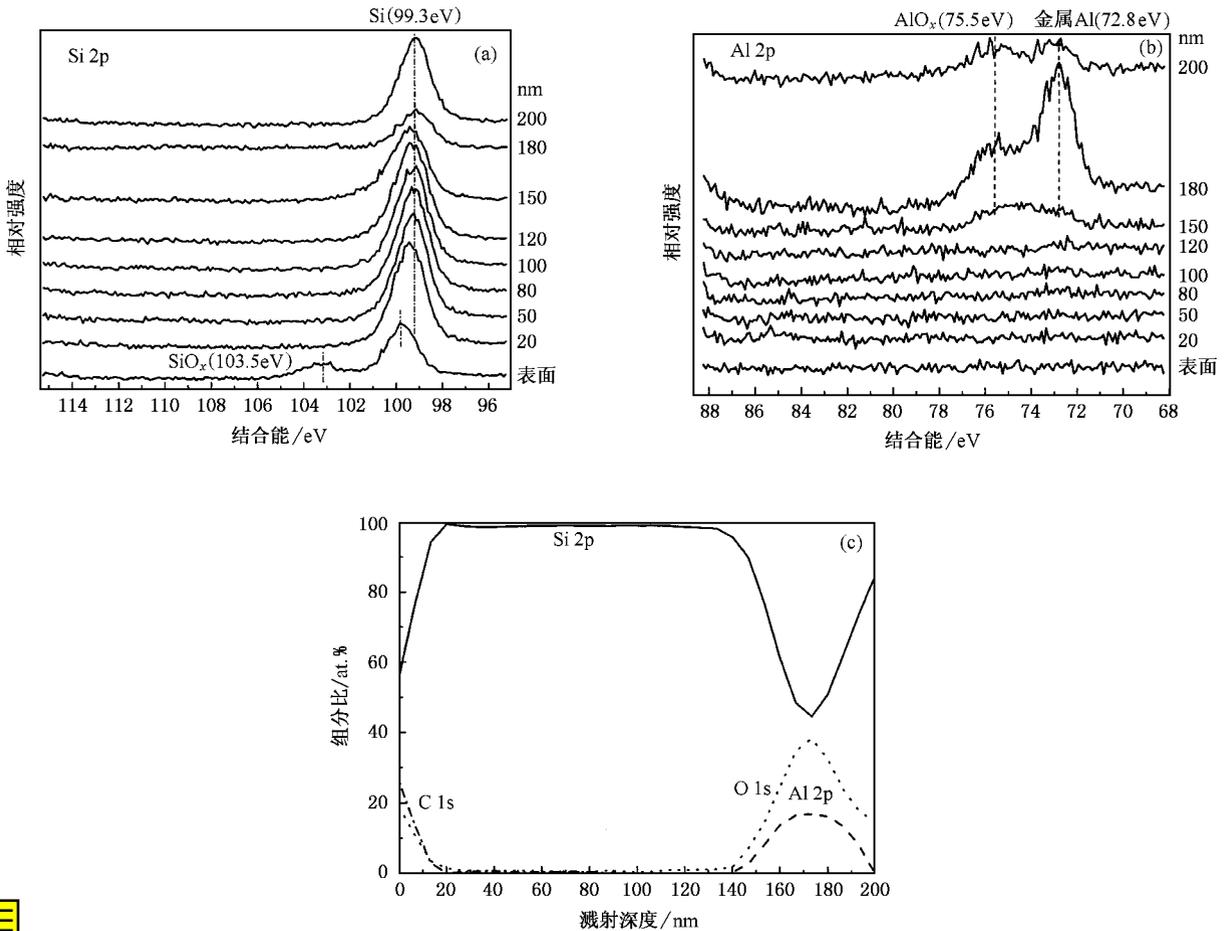


图 4 (a) Si 2p 和 (b) Al 2p 的 XPS 谱随溅射深度的变化 (c) 样品中 Si, Al 和 C, O 原子的浓度分布

表面到 Si/Al 界面, 没有观察到 Al 的信号. 从 Si/Al 界面开始出现了结合能为 75.5 eV 和 72.8 eV 的 Al 2p 信号, 分别对应  $AlO_x$  和金属 Al. 图 4(c) 是通过计

算 XPS 峰面积并考虑到相应元素的灵敏度因子求得的样品成分随溅射深度的变化. 可以看出, 在 XPS 测量能够分辨的范围内, 样品表面和样品中 Al 原子

的浓度为 0. 当深度达到大约 140 nm 时, Al 含量增加而 Si 含量减小, 但由于没有观察到 Si-Al 合金相的 XPS 峰, 可以认为在衬底表面附近形成的是 Si 和 Al 的混合相. 样品表面和界面的 C 和 O 来自于样品和衬底在空气中所受到的污染.

对于热退火过程中 Al 诱导 a-Si 的低温固相晶化, 比较一致的解释<sup>[17,18]</sup>是 Al 原子通过 Al/a-Si 界面扩散到 a-Si 中, 使 Si-Si 共价结合转变为 Si-Al 金属结合. 界面附近所形成的这种硅化物进而加速了 Al 和 Si 原子间的互扩散, 导致 Al-Si 混合相的形成. 由于低温下 Si 在 Al 中的固溶度几乎可以忽略, 因此, Al 中超饱和的 Si 会从 a-Si 与 Al 的界面处析出并成核, 晶核逐渐长大, 最后形成多晶 Si. 在超饱和的 Si 以核的形式从 Al-Si 混合相中析出的同时, 剩余的 Al 原子有向样品表面移动的趋势, 以保证有足够的 Al 原子维持后续反应. 因此, 如果能够精确控制初始 Al 膜的厚度并通过优化相关的固相晶化实验条件, 使得 Al 最后在顶层全部析出, 就可以得到连续的晶化 Si 薄膜.

对于用上述的 ICP-CVD 结合 Al 诱导晶化方法制备的 Si 薄膜, 图 4 所示的 XPS 测量结果表明, 样品表面并无 Al 的析出, 说明在 ICP-CVD 生长过程中

的 Al 诱导晶化机理与热退火过程中 Al 诱导固相晶化有所不同. 我们认为, 当镀 Al 玻璃衬底处在  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$  等离子体中时, 等离子体中的活性 Si 原子基团在 Al 表面吸附并发生反应后, 极易扩散进入 Al 中. 由于电感耦合等离子体的高电子密度特征, 等离子体中活性 Si 原子基团的密度较高, 因此, 扩散进入 Al 中的 Si 很快达到超饱和状态而析出并成核, 形成的晶核进一步与活性 Si 原子基团反应生长成为多晶结构. 换句话说, Al 的存在促进了 ICP-CVD 过程中 Si 在非晶衬底上的成核.

## 4. 结 论

在 350°C 的低温下, 利用具有高电子密度的 ICP-CVD 在镀 Al 玻璃衬底上直接制备出具有良好结晶性的 Si 薄膜. 用测量 XRD 谱、紫外-可见 SE 谱、AFM 和 XPS 谱分析了薄膜的微结构、表面形貌和化学组成. 结果表明, 所制备的 Si 薄膜中的晶粒具有强烈的 (111) 结晶取向性, 晶粒尺寸大于 300 nm, 样品中无 Al 残留. 实验结果预示着 ICP-CVD 过程中的 Al 诱导晶化机理与热退火过程中的不同, Al 的存在促进了 Si 在非晶衬底上的成核.

- [ 1 ] Sposili R S and Im J S 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2864
- [ 2 ] Eldin H and Elgamel A 1998 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **53** 277
- [ 3 ] Yin S *et al* 2003 *Advanced Display* **35** 33 ( in Chinese ) 尹 盛等 2003 现代显示 **35** 33 ]
- [ 4 ] Sugai H, Nakamura K and Suzuki K 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 2189
- [ 5 ] Sieber I, Wanderka N, Kaiser I and Fuhs W 2002 *Thin Solid Films* **403—404** 543
- [ 6 ] Ferrero S, Mandracci P, Cicero G, Giorgis F, Pirri C F and Barucca G 2001 *Thin Solid Films* **383** 181
- [ 7 ] Borges C F M, Airolidi V T, Corat E J, Moisan M, Schelz S and Guay D 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6013
- [ 8 ] Nagatsu M, Sano T, Takada N, Toyoda N, Tanga M and Sugai H 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 976
- [ 9 ] He D Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 779 ( in Chinese ) 贺德衍 2001 物理学报 **50** 779 ]
- [ 10 ] Moon B Y, Youn J H, Won S H and Jang J 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69** 139
- [ 11 ] Won S H, Youn J H, Jang J and Moon B Y 2001 *J. Korean Phys. Soc.* **39** 123
- [ 12 ] Radnoczi G, Robertsson A, Hentzell H T G, Gong S F and Hasan M A 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6394
- [ 13 ] Chen Y K *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 582 ( in Chinese ) 陈一匡等 2004 物理学报 **53** 582 ]
- [ 14 ] Jungk G, Jungk C and Grabolla T 1999 *Phys. Stat. Sol. b* **215** 731
- [ 15 ] Noguez C, Song J, Ulloa S E, Drabold D A and Yang S H 1996 *Superlattices and Microstructures* **20** 405
- [ 16 ] Bagly B G, Aspnes D E, Adams A C and Mogab C J 1981 *Appl. Phys. Lett.* **38** 56
- [ 17 ] Tan Z, Heald S M, Rapposch, Boulidin C E and Woicik J C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 9505
- [ 18 ] Nast O, Puzzer T, Koschier L M, Sproul A B and Wenham S R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3214

# Aluminum-induced crystallization during deposition of silicon films by inductively coupled plasma CVD<sup>\*</sup>

Wang Xiao-Qiang Li Jun-Shuai Chen Qiang Qi Jing Yin Min He De-Yan<sup>†</sup>

( Department of Physics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China )

( Received 5 March 2004 ; revised manuscript received 11 June 2004 )

## Abstract

Silicon thin films were deposited on Al-coated glass substrates by inductively coupled plasma chemical vapor deposition ( ICP-CVD ) in SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures at a low temperature of 350°C . The structure of the films was characterized by x-ray diffraction , x-ray photoelectron spectrum , atomic force microscopy and spectroscopic ellipsometry . It has been shown that the films are of a highly ordered structure with a strong ( 111 ) orientation . Grain size is larger than 300 nm . There is no residual Al in the films . Considering the high electron density in inductively coupled plasma , a preliminary interpretation is given for the mechanism of Al-induced crystallization during low-temperature deposition of Si films .

**Keywords** : ICP-CVD , Al-induced crystallization , Si thin films , low-temperature growth

**PACC** : 6470K , 6822 , 7280J , 8130

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( No. 10175030 ) and the Key Laboratory of Advanced Functional Materials of China Education Ministry , Beijing Polytechnic University .

<sup>†</sup> E-mail : hedy@lzu.edu.cn