

螺旋波等离子体化学气相沉积纳米硅 薄膜的光学发射谱研究*

于 威† 王保柱 杨彦斌 路万兵 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2004 年 8 月 24 日收到, 2004 年 9 月 27 日收到修改稿)

利用光学发射谱技术对螺旋波等离子体化学气相沉积纳米硅薄膜的等离子体内活性粒子的光发射特征进行了原位测量, 研究了薄膜沉积过程中各实验参量对活性基团 SiH^* , H_β 以及 H_α 的发射谱强度的影响. 实验结果表明, 静态磁场的加入可显著提高反应气体的解离效率, 适当的氢稀释可以提高氢活性粒子的浓度, 而过高的氢稀释比将使含硅活性基团浓度显著减小, 提高射频馈入功率整体上可以使各活性粒子的浓度增加, 并有利于提高到达衬底表面氢活性粒子的相对比例. 结合螺旋波等离子体色散关系和等离子体特点对以上结果进行了分析. 该结果为螺旋波等离子体沉积纳米硅薄膜过程的理解及制备工艺参数的调整提供了基础数据.

关键词: 光学发射谱, 螺旋波等离子体化学气相沉积, 纳米硅薄膜

PACC: 8115H, 5275R

1. 引 言

纳米硅(nc-Si)薄膜因较高的电导率和室温可见发光等特殊性能, 在电子发射、单电子隧穿及 Si 基发光等器件方面具有巨大的应用潜力. 该材料的制备和光电特性研究近年来受到人们的广泛关注^[1-3]. 在 nc-Si 薄膜制备研究中, 等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术因其在大面积、低成本、高均匀度薄膜制备方面的优势而被广泛采用. 螺旋波等离子体(HWP)作为新一代高密度等离子产生方式之一, 不仅具有在较低的气压(0.1—10 Pa)条件下产生高密度(10^{11} — 10^{12} cm⁻³)等离子体的特性, 而且和具有相同气体激发效率的电子回旋共振(ECR)等离子体相比, 产生等离子体所需约束磁场低, 所用设备简单, 生产上更容易实现. 因此, HWP 的特性研究受到人们的广泛关注^[4-5], 利用该技术已采用如溅射、气体激发等多种形式应用于半导体材料制备和加工领域^[6-8], 我们采用螺旋波等离子体化学气相沉积(HWPCVD)技术在 300℃ 的衬底温度下, 实现了晶化度高于 70%, 晶粒尺寸在 2—7 nm 的 nc-Si 薄膜

沉积^[9]. 由于等离子体化学气相沉积技术制备薄膜的微观过程本身十分复杂, 对薄膜制备中的等离子体进行原位测量, 研究反应气体辉光放电过程中的内在物理过程, 弄清各种活性粒子的浓度的变化规律, 对于实现硅基薄膜的低温优质沉积以及结构控制有着十分重要的意义.

静电探针、光学发射谱和质谱等多种技术已经被成功地应用于等离子体过程诊断^[10-13]. 其中, 光学发射谱(OES)技术因其装置简单、对沉积系统的微观动力学过程没有干扰和能够反映薄膜沉积过程的真实信息, 在等离子体薄膜沉积的过程诊断研究中应用最为广泛^[14, 15]. 为进一步分析 HWPCVD 纳米硅薄膜特性和相关的主要气相反应过程的关系, 本文采用 OES 技术研究了薄膜沉积过程中的活性基团 SiH^* , H_β 以及 H_α 的光学发射谱强度随外加磁场, 不同氢稀释比和输入功率的变化规律, 获得了薄膜制备过程中反应前驱物的相关变化信息, 为纳米硅薄膜制备工艺参数选择提供了依据.

2. 实 验

光学发射谱诊断装置在 HWPCVD 设备上搭建,

* 河北省自然科学基金(批准号 503129)资助的课题.

† E-mail: w-yu-hbu@yahoo.com.cn

图1为本实验装置示意图. HWPCVD设备主要由HWP产生室和薄膜沉积室组成^[8], 30 MHz的射频电源通过环绕在半径为3 cm的石英管上的Nagoya III天线激发螺旋波等离子体, 天线长度为5 cm. 通过两个Helmholtz线圈提供可调轴向静态磁场. 发射谱诊断部分由光学成像系统、单色仪和记录系统组成, 其中光学成像系统由一个直径50 mm的收集镜头和一组辅助透镜组成, 辅助透镜组放在薄膜沉积室窗口和单色仪之间的光具台上. 通过光学成像系统透镜的相对移动使距衬底1 cm处等离子体粒子光辐射射入单色仪狭缝. 采用卓立汉光SBP300型单色仪进行分光, 波长扫描范围300—1000 nm. 采用北京滨松R928型光电倍增管进行信号采集, 整套系统由计算机控制运行. 实验中采用SiH₄和H₂作为反应气体, 实验条件和nc-Si薄膜沉积条件范围相对应, 典型条件为: 反应气压为1.3 Pa, 外加磁场为10⁻²T, 射频功率400 W, H₂和SiH₄的流量分别为40 sccm和1 sccm. 保持H₂的流量固定, 通过调整SiH₄的流量, 使H₂/SiH₄的流量比R在30—60范围变化, 为保证螺旋波等离子体的运行模式, 射频输入功率在360—520 W调整.

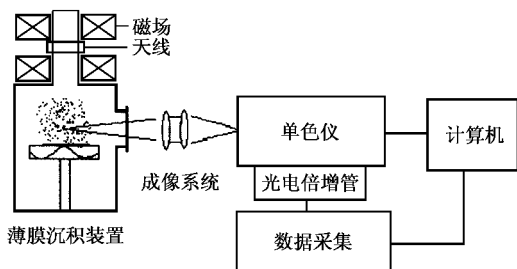


图1 OES测量实验装置图

3. 实验结果与讨论

图2给出了反应气压1.3 Pa, 外加磁场10⁻²T, H₂流量40 sccm, SiH₄流量2 sccm, 输入功率400 W下的SiH₄/H₂螺旋波等离子体的光学发射谱, 可以看出, 等离子体的光学发射谱主要包括以下几个谱线: 412 nm附近的SiH* (399.6, 410.4, 411.7, 412.8, 413.0 nm), 450 nm附近的Si₂ (455.2, 456.7 nm), 600 nm附近的SiH₂ (579.7, 609.8 nm)以及H (486.1, 656.3 nm)^[16]. 对SiH₄/H₂等离子体化学气相沉积硅薄膜过程, 一般认为, SiH*与薄膜的生长速率直接相关, 发光效率也较高; 原子H将刻蚀薄膜生长表

面键合较弱的粒子, 也有钝化薄膜表面悬键的作用, 主要影响薄膜的生长速率和晶化度^[14]. 因此, 本文选取了412 nm附近的SiH*发光、486 nm附近的H_β发光以及656 nm附近H_α发光作为主要研究对象, 对其强度随实验参量的变化规律进行分析.

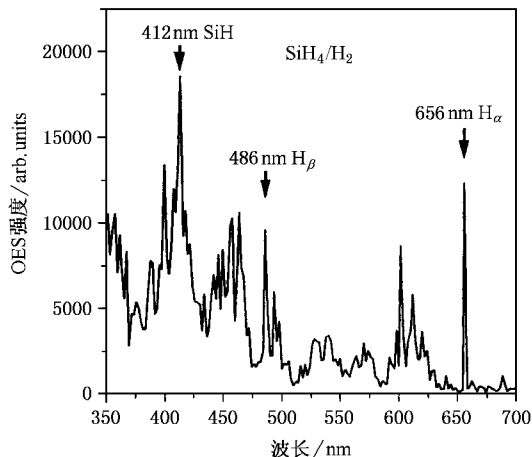


图2 SiH₄/H₂等离子体的发射光谱

3.1. 等离子体 OES 强度变化与螺旋波等离子体的色散关系

螺旋波等离子体的典型特征之一为较低静态磁场条件下, 外界能量通过螺旋波有效加热电子而激发高密度等离子体, 有利于实现反应气体解离, 为薄膜材料制备提供了条件. 所制备的材料特性和等离子体内螺旋波特性紧密关联, 实验结果表明, 对于nc-Si薄膜HWPCVD制备, 外加磁场对于薄膜的晶化度和晶粒尺寸存在重要的影响^[9]. 图3给出了外加磁场在0—2 × 10⁻²T调整, 其他条件在典型实验条件下, SiH*, H_β以及H_α活性基团的OES强度变化曲线. 可以看出, 各活性基团的OES强度随外加磁场整体呈现出单调增加的趋势. 没有外加磁场时, 等离子体为普通电感耦合等离子体, 等离子体密度较低, 对反应气体的激发不充分, SiH*, H_β以及H_α的OES强度较低. 加入轴向磁场后, 螺旋波和射频激发共振耦合, 通过朗道阻尼方式将射频能量有效的传递到电子, 这将使等离子体密度成量级升高, 因此加入磁场后, 各活性基团的OES强度明显增加. 随着外加磁场的进一步增强, SiH*, H_β以及H_α的OES强度成比例增长, 该结果反映了HWP的基本色散关系^[17]:

$$(k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2)^2 k_{\parallel} = \frac{\mu_0 n_e \omega}{B_z}, \quad (1)$$

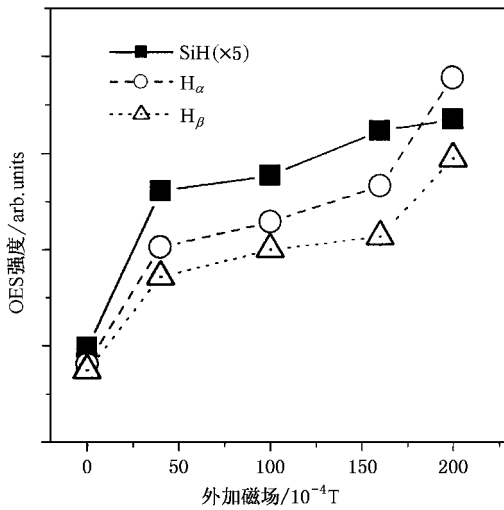


图3 OES强度随外加磁场变化曲线

其中, n_e 为等离子体密度, B_z 为轴向外加磁场, μ_0 为真空磁导率, e 为电子电荷, ω 为射频场角频率, k_{\parallel} 对应平行于螺旋波传输方向的波数, 决定于天线长度, 对于半波天线共振耦合 $k_{\parallel} = \pi/l$, l 为天线长度, k_{\perp} 对应垂直于波传输方向的波数, 决定于等离子体产生室石英管半径 R , $k_{\perp} = 3.8/R$. 由(1)式可知, 等离子体密度和外加磁场变化满足线性关系. 因此, 各谱线的强度变化可解释为提高外加磁场引起的等离子体密度变化, 等离子体密度的增大必将加速反应物 SiH_4 和 H_2 的解离.

由图3还可看出, 当磁场超过 $1.5 \times 10^{-2} \text{T}$ 后, SiH^* 的 OES 强度增加趋于饱和, 而 H_β 以及 H_α 的 OES 强度继续上升. 该结果和本实验的高等离子体密度特性和高氢稀释条件相关联, 由于该等离子体的高密度特性, 对应反应物较高的解离速率. 因此, 等离子体密度增加到一定程度, 有限的 SiH_4 浓度使整体 SiH^* 的 OES 强度的增加趋于饱和. 同时, 较高的氢稀释条件使 H_2 的分解随等离子体密度持续增加, H_β 以及 H_α 的 OES 强度表现为继续上升的趋势. 该结果表明, HWP 激发已经实现了反应物的有效解离, 为 nc-Si 的优质快速生长提供了条件.

3.2. 氢稀释比对 SiH_4/H_2 放电等离子体 OES 的影响

在 nc-Si 薄膜的沉积过程中, 活性 H 原子起着至关重要的作用, 因为它不仅可以提供薄膜晶化所需要的能量, 而且还可以控制 Si 的微细晶粒的成核和生长. 氢稀释比对等离子体化学气相过程中 H 原

子浓度有很重要的影响. 图4给出了典型条件下, H_2 和 SiH_4 的稀释比 R 在 30 到 60 调整时, SiH^* , H_β 和 H_α 的 OES 强度变化曲线. 可以看出, SiH^* 的 OES 强度随着氢稀释比的升高单调降低, H_β 和 H_α 的 OES 强度变化呈相反趋势; 在稀释比 R 小于 40 时, H_β 以及 H_α 的 OES 强度上升显著, R 较大时, OES 强度趋于饱和.

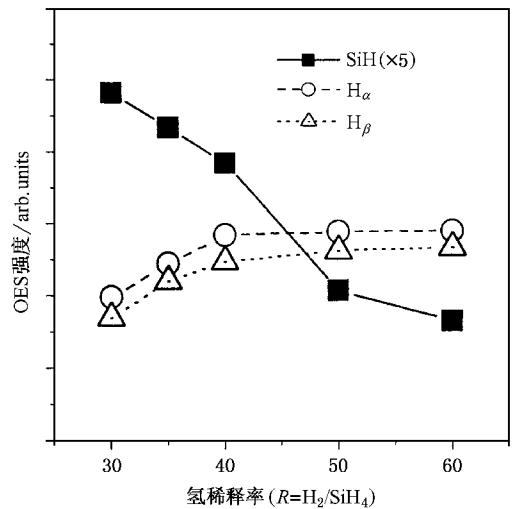


图4 OES强度随氢稀释率变化曲线

由于 SiH_4 分解所需阈值能量远低于使 SiH_4 离子化所需要的电子能量, 更加低于 H_2 的电离能. 因此, 高能电子和 SiH_4 碰撞, SiH_4 发生解离形成硅氢先驱物的概率较大, 而有限的反应物浓度使 SiH_4 分子在本实验条件下会大部分解离. 另外, 较低的反应气体压力使电子碰撞过程成为活性粒子的主要产生方式. 所以随着 R 的增大, SiH^* 的 OES 强度减小反映了 SiH_4 流量的相对变小. 对于 H 原子, 由于整个实验过程中保持恒定的等离子体馈入功率和恒定的较高 H_2 的流量, H_β 和 H_α 的 OES 强度变化主要反映了反应气体中 H_2 的相对浓度变化. 因此, 在氢稀释比例较低 ($R < 40$) 时, R 增加使 H_2 的相对浓度变化较快, H_β 和 H_α 的 OES 强度增加有较大的速率. 当 R 较大时, SiH_4 的流量已变得比较小, H_2 的流量又保持不变, 所以 H_β 以及 H_α 的 OES 强度趋于饱和.

有文献报道^[17], 等离子体化学气相沉积的纳米硅薄膜的晶化度和 H_α 的 OES 强度与 SiH^* 的 OES 强度的比值成正比关系, H_α 的 OES 强度与 SiH^* 的 OES 强度的比值越大, 活性 H 原子对薄膜中弱的 Si-Si 键蚀蚀概率越强, 薄膜的晶化度越高, 但是薄膜的

沉积速率越低.因此,由以上实验结果可以看出,采用该技术制备 nc-Si 过程中应适当调整馈入反应物的氢稀释比,在保持相对高的沉积速率的前提下,以实现高晶化度的 nc-Si 薄膜沉积.

3.3. 不同输入功率下 SiH_4/H_2 放电等离子体内活性粒子浓度的变化

图 5 给出了射频输入功率为 360—520 W 下的 SiH_4/H_2 放电 OES 强度,其他条件为典型的实验条件.可以看出, SiH^* 峰、 H_β 以及 H_α 的 OES 强度在本实验条件下随输入功率的增加而单调增强.

对高密度低气压放电,等离子体的参量和馈入射频功率、气体压强等放电条件关系可由等离子体的整体模型描述^[18],半径为 R 、长度为 L 的放电等离子体的参量决定于等离子体中离子的产生和到达器壁的粒子数守恒及能量守恒过程,当激发功率为

P_{abs} 时,则等离子体密度 n 为

$$n = P_{\text{abs}}/U_B(T_e)\epsilon(2\pi R^2 h_L + 2\pi RLbh_R), \quad (2)$$

其中, $U_B(T_e)$ 对应离子的玻姆速度, h_L 和 h_R 为轴向和径向等离子体鞘边界处相对于等离子体中心的约化密度参数, b 为轴向磁场对离子的轴向约束参数, R 和 L 为等离子体柱区半径及长度.由(2)可以看出,等离子体密度和吸收功率成正比,因此,本实验中在 360—520 W 的激发功率下, SiH^* 、 H_β 以及 H_α 的 OES 强度变化可以解释为反应气体分解概率随等离子体密度的单调增大.另外,由等离子体粒子数守恒关系^[19],等离子体温度不随等离子体密度而变化.因此,各条谱线发光强度主要关联于等离子体内反应气体的激发及反应过程.由图中 SiH^* 和 H 谱线可以看出,在该实验条件下,提高激发功率有利于增加基片表面的氢活性粒子的相对浓度,这将对薄膜的结构特性产生重要影响.

4. 结 论

利用光学发射谱技术对螺旋波等离子体化学气相沉积纳米硅薄膜的等离子体进行了原位测量.研究了薄膜沉积过程中的活性基团 SiH^* 、 H_β 以及 H_α 的光学发射谱强度随外加磁场,氢稀释比和输入功率的变化规律.实验结果表明,加入外加磁场可以显著提高反应气体的激发效率,增加各种活性粒子的浓度.适当的氢稀释比可以提高氢活性粒子的浓度;而过高的氢稀释比将大大减少 SiH^* 活性基团,这不利于薄膜的快速生长.提高输入功率可以增加各种活性粒子的浓度,并且增加了等离子体活性粒子中的氢活性粒子的比例.

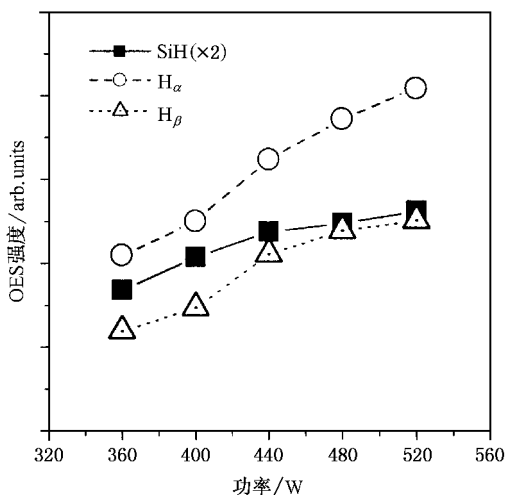


图 5 OES 强度随外加功率变化曲线

- [1] Chandan D et al 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9401
- [2] He Y L et al 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15352
- [3] Fu G S et al 2003 *Chin. Phys.* **12** 75
- [4] Jiang N et al 2002 *Vac. Sci. Technol (China)* **22** 112 (in Chinese)
[江南等 2002 真空科学与技术 **22** 112]
- [5] Fang T Z et al 2001 *Chinese Phys. Lett.* **18** 1098
- [6] Yamaya K et al 1998, *Appl. Phys. Lett.* **72** 235
- [7] Kim K B and Kim S H 2000 *Diamond Relat. Mater* **9** 67
- [8] Yu W et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 687 (in Chinese)[于威等 2003 物理学报 **52** 687]
- [9] Yu W et al 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1320
- [10] Kim S H Kim I H and Kim K S 1997 *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 307
- [11] Aumaille K et al 2000 *Plasma Sources Sci. Technol* **9** 331
- [12] Sumiya S et al 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 576
- [13] Ling C F et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1313 (in Chinese)[池凌飞等 2001 物理学报 **50** 1313]
- [14] Yang H D et al 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2324 (in Chinese)[杨恢东等 2003 物理学报 **52** 2324]
- [15] Yusuke F et al 2001 *Thin Solid Films* **386** 256
- [16] Fu G S et al 1995 *Phys. Rev. E* **52** 5304
- [17] Cheetham A D and Rayner J P 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 2777

- [18] Lieberman M A and Lichtenber G A J 1994 *Principles of plasma discharges and materials processing* (John Wiley & Sons , Inc)
- [19] Sakuma Y *et al* 2001 *Thin Solid Films* **386** 261

Optical emission diagnosis of helicon-wave-plasma-enhanced chemical vapor deposition of nanocrystalline silicon *

Yu Wei Wang Bao-Zhu Yang Yan-Bin Lu Wan-Bing Fu Guang-Sheng

(*College of Physical Science and Technology , Hebei University , Baoding 071002 , China*)

(Received 24 August 2004 ; revised manuscript received 27 September 2004)

Abstract

Optical emission spectroscopy (OES) is used to diagnose the active species emission in the helicon-wave-plasma-enhanced chemical vapor deposition of nanocrystalline silicon. The effects of the experimental parameters on OES intensity of SiH^* , H_β and H_α have been studied. Experiment results indicate that the magnetic field confinement makes the reactant molecules dissociate efficiently. Appropriate hydrogen dilution can increase the density of hydrogen active species , while higher dilution makes the concentration of silicon-contained active species decrease. The density of the active species increases monotonically with increasing input rf power , and a relatively higher concentration of hydrogen active species reaching the substrate surface can be achieved. Experiment results obtained are analyzed based on the dispersive relation and the characteristic of the helicon wave plasma , which offer the basic data for the understanding of the process of nanocrystalline silicon deposition and adjusting its experimental parameters .

Keywords : optical emission spectroscopy , helicon wave plasma chemical vapor deposition , nanocrystalline silicon films

PACC : 8115H , 5275R

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province ,China(Grant No.503129).