

H₂ 对 Ar 稀释 SiH₄ 等离子体 CVD 制备 多晶硅薄膜的影响*

祁 菁 金 晶 胡海龙 高平奇 袁保和 贺德衍†

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(2005 年 11 月 1 日收到, 2006 年 2 月 21 日收到修改稿)

以 SiH₄, Ar 和 H₂ 为反应气体, 采用射频等离子体化学气相沉积方法在 300℃ 下制备了低温多晶 Si 薄膜. 实验发现, 反应气体中 H₂ 的比例是影响薄膜结晶质量的重要因素, 在适量的 H₂ 比例下制备的多晶 Si 薄膜具有结晶相体积分数高, 氢含量低, 生长速率快, 抗杂质污染等特性.

关键词: 低温多晶 Si 薄膜, 等离子体 CVD, Ar 稀释 SiH₄, H₂ 比例

PACC: 5275R, 8115H, 6150C

1. 引 言

低温多晶 Si 薄膜由于具有较大的载流子迁移率, 在长波范围有较高的光电响应以及容易在低成本下实现大面积生长, 在薄膜晶体管、太阳能电池、图像传感器等大面积信息和能源器件中得到了广泛的应用, 并已成为制备有源矩阵液晶显示器驱动电路的理想材料^[1-6].

低温多晶 Si 薄膜一般采用高 H₂ 稀释的 SiH₄ 等离子体化学气相沉积 (PECVD) 方法制备, 但由于沉积速率低, 不易在非晶衬底上直接生长, 很大程度上限制了它们在大规模生产中的应用. 对非晶硅 (a-Si) 或氢化非晶硅 (a-Si:H) 薄膜进行固相晶化 (SPC) 也可以制备出多晶 Si 薄膜^[7,8], 但这种方法所需要的温度高 (> 600℃), 时间长 (> 20h), 不适合使用廉价的玻璃衬底. 金属诱导晶化 (MIC) 虽然大幅降低了 Si 薄膜固相晶化温度, 缩短了热处理时间^[9,10], 但有可能在薄膜中引入金属杂质. 据报道^[11], Ar 稀释 SiH₄ 混合气体的 PECVD 可以在低温下以较快的沉积速率大面积制备多晶 Si 薄膜, 但这种薄膜的均匀性较差, 结构疏松而容易被大气中的杂质污染, 因此, 不利于制备性能稳定的大面积器件.

本文以 SiH₄, Ar 和 H₂ 为反应气体, 采用 PECVD

方法制备低温多晶 Si 薄膜. 通过改变反应气体中 H₂ 的比例, 研究了 H₂ 对薄膜结构的影响, 在比较快的沉积速率下制备出了多晶 Si 薄膜.

2. 实 验

低温多晶 Si 薄膜样品是采用传统的电容耦合 PECVD 制备的. 反应室本底真空为 2.7×10^{-3} Pa, 生长过程中反应气体的压强为 10 Pa, 衬底温度为 300℃. 反应气体采用 SiH₄, Ar 和 H₂. SiH₄ 和 Ar 的流量分别固定为 1 sccm 和 10 sccm, 通过改变 H₂ 的流量获得有不同结晶相体积分数的样品. 所有样品的生长时间均为 1h, 衬底为单晶 Si 片和普通玻璃.

用拉曼散射光谱、紫外—可见分光椭圆偏振谱 (SE)、红外透射谱 (IR)、X 射线电子谱 (XPS)、场发射扫描电镜 (FESEM)、针式轮廓仪及电导率测量等对样品的结构和特性进行了表征和分析.

3. 结果与讨论

拉曼散射光谱测量作为分析材料相结构和晶化分数的重要手段, 在薄膜材料研究中得到了广泛应用^[12,13]. 图 1 是在普通玻璃衬底上制备的低温多晶 Si 薄膜的拉曼散射光谱. 可以看出, 反应气体中 H₂

* 国家自然科学基金 (批准号: 30175030) 和高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hedy@lzu.edu.cn

流量(H_f)为 5sccm 时制备的样品的拉曼散射峰最强, H_f 为 20sccm 时最弱.

图 2 是利用 SE 测得的玻璃衬底上制备的低温多晶 Si 薄膜的复介电函数谱.对于单晶 Si,电子能带理论预测 ϵ_2 谱在光子能量为 3.4 eV 和 4.2 eV 附近呈现奇点.对于用 PECVD 方法制备的低温多晶 Si 薄膜,实验发现奇点的位置与薄膜中 H 的含量密切相关^[14].从图 2 可以看出,当反应气体中 H_2 的流量分别为 0,5 和 10sccm 时,所制备的样品的 ϵ_2 谱在光子能量为 3.4eV 和 4.2eV 附近均出现奇点,以 H_2 流量为 5sccm 的样品奇点最显著,且具有最高的 ϵ_2 值.当 H_2 流量为 20sccm 时,奇点对应的光子能量发生了蓝移,说明样品中的 H 含量增大.

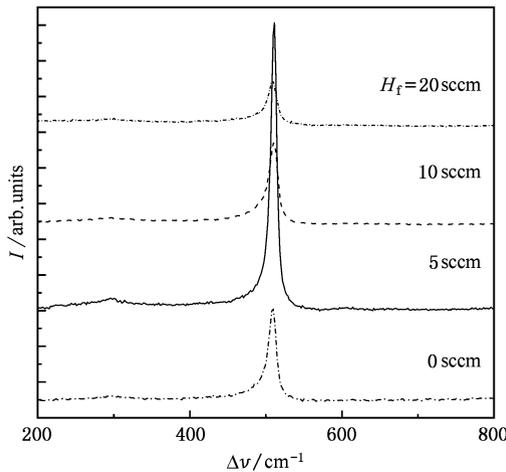


图 1 不同 H_2 流量下制备的低温多晶 Si 薄膜的拉曼散射光谱

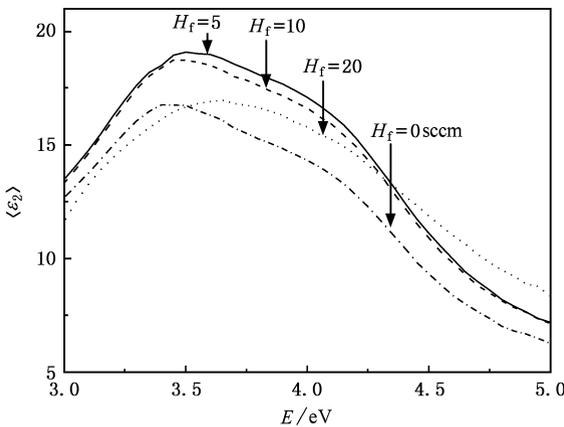


图 2 不同 H_2 流量下制备的低温多晶 Si 薄膜的复介电函数谱

综合拉曼散射光谱和复介电函数谱测量可知,当反应气体中 H_2 的流量为 5sccm 时制备的样品晶

化程度最高,20sccm 时制备的样品晶化程度最低.

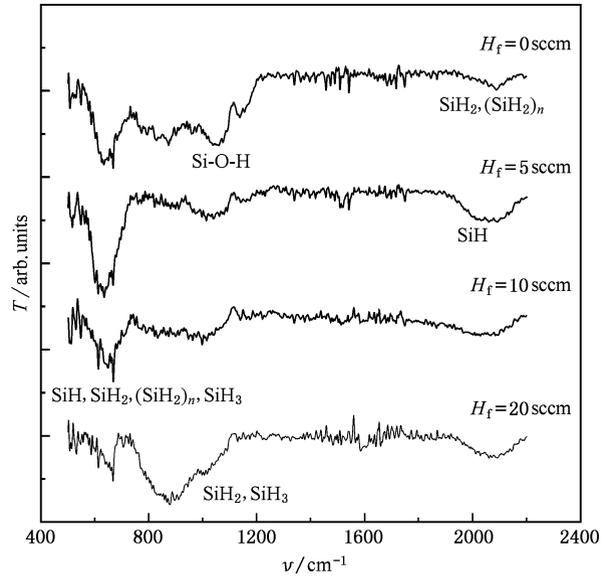


图 3 不同 H_2 流量下制备的低温多晶 Si 薄膜的红外透射谱

图 3 给出了在单晶 Si 衬底上制备的薄膜样品的红外透射谱.波数 ν 为 630cm^{-1} , $880\text{—}890\text{cm}^{-1}$, 2000cm^{-1} 及 2090cm^{-1} 处的吸收峰分别与 Si—H 键合的振动模式相对应^[15].可以看出, 630cm^{-1} 处 Si—H, Si— H_2 (Si— H_2)_n, Si— H_3 键摇摆模及 2000cm^{-1} 处 Si—H 键伸张模的吸收峰在 H_2 流量为 5sccm 时最强. $880\text{—}890\text{cm}^{-1}$ 处 Si— H_2 , Si— H_3 键弯曲模的吸收峰则是在 H_2 流量为 20sccm 时最强,说明反应气体中较高的 H_2 比例使样品晶化程度降低.而 $2090\text{—}2100\text{cm}^{-1}$ 处对应的 Si— H_2 (Si— H_2)_n 键伸张模的吸收峰与 H_2 流量基本无关.

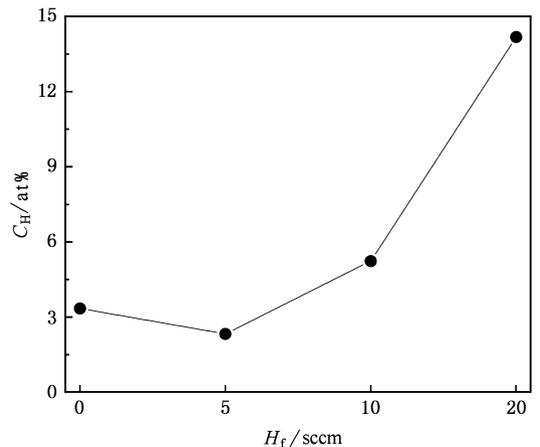


图 4 薄膜中 H 的百分含量 C_H 随反应气体中 H_2 流量 H_f 的变化

为了进一步了解反应气体中 H_2 的作用,我们利用经验公式

$$C_H = \frac{A_\omega}{5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (1)$$

计算了样品中的 H 含量。(1)式中 A_ω 为比例常数,对于 $2000\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$ 伸张模, $A_\omega = 1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ [16,17], $\alpha(\omega)$ 是频率为 ω 时的吸收系数. 计算求得的薄膜中 H 的百分含量 C_H 随反应气体中 H_2 流量 H_f 的变化如图 4 所示. 从图中可以看出,在 H_2 流

量为 5 sccm 时制备的薄膜中 H 含量最低,表明这时薄膜晶化程度最高[18],这与拉曼散射光谱及复介电函数谱分析得到的结果一致.

从图 3 还可以看出,当反应气体中没有 H_2 时,波数为 1000 cm^{-1} 附近的 Si—O—H 键的吸收最强,引入 H_2 后该吸收峰明显减弱,表明在反应气体中不含 H_2 时制备的 Si 薄膜容易受到氧的污染. 结合 FESEM 测试,我们对此给出了可能的解释. 如图 5 所示,反应气体中没有 H_2 时制备的薄膜呈现柱状

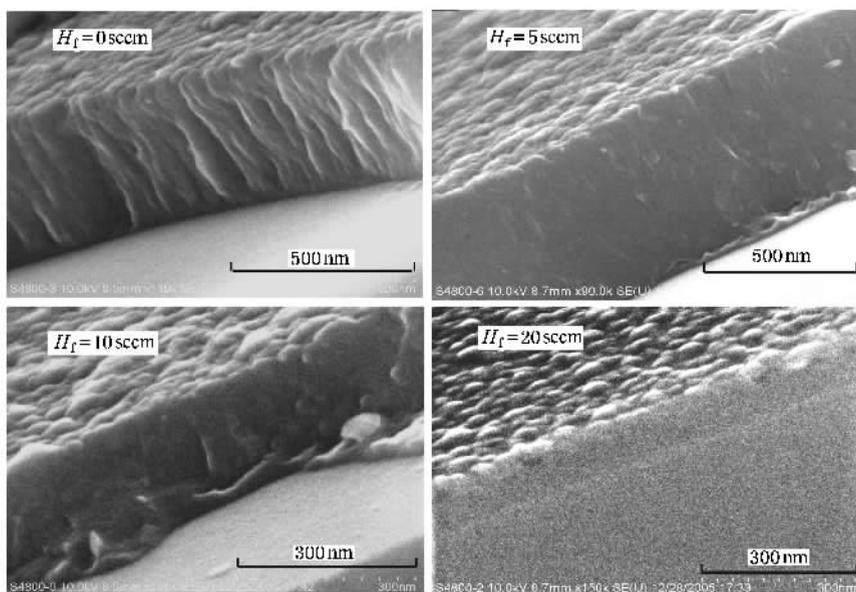


图 5 不同 H_2 流量下制备的低温多晶 Si 薄膜的断面 FESEM 照片

结构. 随着 H_2 流量的增加,柱状结构逐渐消失. 因此,我们认为 Si—O—H 键吸收峰随 H_2 的引入而减弱有两方面的原因: 1) 由于在反应气体中引入了 H_2 , 使柱状结构逐渐消失,进而减小了薄膜中晶粒间界上的 Si 悬挂键对大气中—O—H 的吸附; 2) H_2 的引入钝化了晶粒间界上的 Si 悬挂键,使薄膜对—O—H 的吸附减弱.

图 6 给出了样品在 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的真空中,在 150°C 下经历 1h 退火前、后的暗电导率 σ_D . 可以看出, H_2 流量为 0 sccm 时所制备的样品在退火前、后的暗电导差别较大,这可能是由于样品在退火前受大气中杂质的污染引起的. 而对于反应气体中存在 H_2 时所制备的样品,退火前后暗电导几乎没有发生变化.

图 7 是通过计算 Si 2p, O 1s 及 C 1s XPS 谱峰面积求得的不同 H_2 流量下在单晶 Si 衬底上制备的样

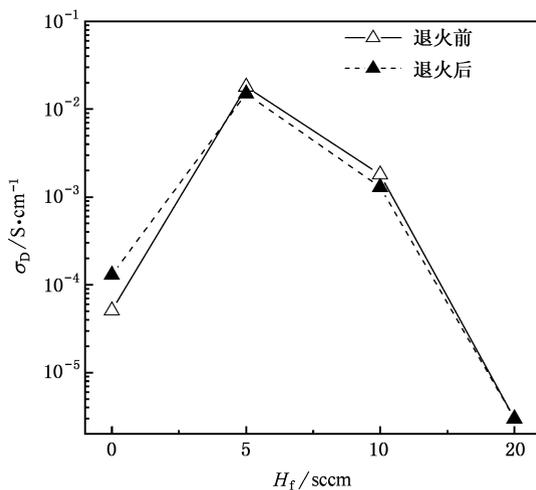


图 6 退火前、后样品的暗电导率 σ_D 随 H_2 流量 H_f 的变化

品中 Si, O 和 C 原子浓度随溅射深度 d 的变化,计算中已考虑了相应元素的灵敏度因子. 可以看出, H_2

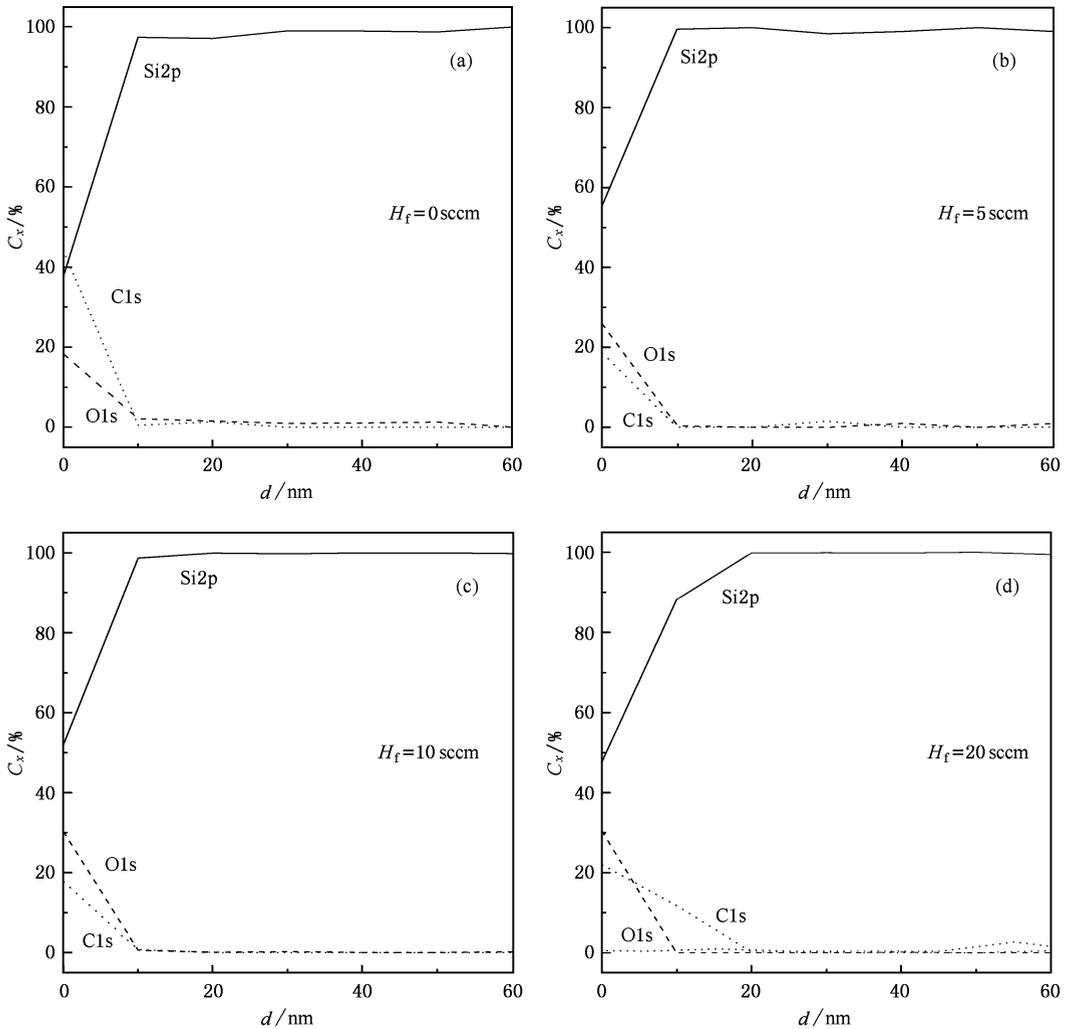


图 7 不同 H_2 流量下制备的低温多晶 Si 薄膜中 Si, O, C 的原子浓度分布

流量为 0 sccm 时制备的样品不仅在表面有一定量的 O 和 C, 而且在薄膜内部也观察到了 O 和 C 的存在, 进一步证实了用纯 Ar 稀释 SiH_4 制备的薄膜由

于具有柱状结构, O, C 等杂质容易通过晶粒间界扩散进入薄膜中. 当在反应气体中引入 H_2 后, 样品表面 C 的吸附明显减弱, 薄膜内部基本检测不到 O 和 C.

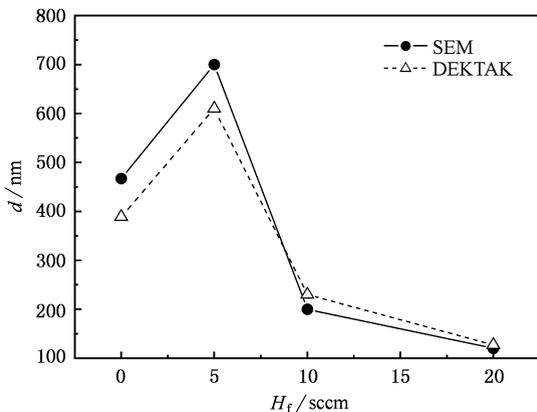


图 8 针式轮廓仪及扫描电镜断面测试测得的样品厚度

图 8 为采用 DEKTAK 8 型针式轮廓仪和从 FESEM(图 5) 断面照片所得到的不同 H_2 流量 H_f 下在 Si 衬底上制备的样品厚度 d . 可以看出, 在生长时间相同的条件下, 反应气体中没有 H_2 时薄膜厚度约为 450 nm, 引入 5 sccm H_2 后样品厚度增加到约 650 nm. 随着 H_2 流量的增加, 薄膜厚度逐渐减小, 表明在 Ar 稀释 SiH_4 反应气体中适量的引入 H_2 会提高薄膜的生长速率.

4. 结 论

以 SiH_4 和 Ar 为源气体, 采用射频 PECVD 低温

生长多晶 Si 薄膜时,引入适量 H_2 有利于薄膜生长速率的提高和结构改善.实验发现,反应气体中 H_2 流量为 5 sccm 时,制备的低温多晶 Si 薄膜结晶程度

高,薄膜中的 H 含量低,薄膜不易受到外界杂质的污染.

- [1] Robertson J 2002 *Nature* **418** 30
- [2] He D Y, Isamu Shimizu 1998 *Chin. J. Semiconductors* **19** 661 (in Chinese) [贺德衍, Isamu Shimizu 1998 半导体学报 **19** 661]
- [3] Schubert M B 1999 *Thin Solid Film* **337** 240
- [4] He D Y 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 779 (in Chinese) [贺德衍 2001 物理学报 **50** 779]
- [5] Das D 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2528
- [6] Qi J, Jin J, Hu H L *et al* 2005 *Vacuum Science and Technology* **25** 57 (in Chinese) [祁 菁、金 晶、胡海龙等 2005 真空科学与技术学报 **25** 57]
- [7] Khriachlcher L, Novikov S, Lahlinen J 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5856
- [8] Iosurdo M, Roca F, DeRosa R *et al* 2002 *Thin Solid Film* **383** 69
- [9] Lin K X, Lin X Y, Liang H Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 863 (in Chinese) [林揆训、林璇英、梁厚蕴等 2002 物理学报 **51** 863]
- [10] Chen Y K, Lin K X, Luo Z *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 582 (in Chinese) [陈一匡、林揆训、罗 志等 2004 物理学报 **53** 582]
- [11] Kushner M J 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 2532
- [12] Chen G, Guo X X, Zhu M F *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2015 (in Chinese) [陈 国、郭晓旭、朱美芳等 1997 物理学报 **46** 2015]
- [13] Zhang S B, Liao X B, An L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 (in Chinese) [张世斌、廖显伯、安 龙等 2002 物理学报 **51** 1811]
- [14] Wang X Q, Li J S, Chen Q *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 269 (in Chinese) [王晓强、栗军帅、陈 强等 2005 物理学报 **54** 269]
- [15] Lucovsky G, Nemanich R J, Knights J C 1979 *Phys. Rev. B* **19** 2064
- [16] He Y L, Chen G H, Zhang F Q 1989 *Amorphous Semiconductor Physics* (Beijing : Higher Education Publishing Company) p79 (in Chinese) [何宇亮、陈光华、张仿清 1989 非晶态半导体物理学 (北京 : 高等教育出版社) p79]
- [17] Fang C J, Gruntz K J, Ley L *et al* 1980 *J. Non-Cryst. Solids* **35&36** 255
- [18] Mahan A H, Yang J, Guha S *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1677

Effect of H_2 on polycrystalline Si films deposited by plasma-enhanced CVD using Ar-diluted SiH_4 *

Qi Jing Jin Jing Hu Hai-Long Gao Ping-Qi Yuan Bao-He He De-Yan

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

(Received 1 November 2005 ; revised manuscript received 21 February 2006)

Abstract

Low-temperature polycrystalline Si films were fabricated by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition using SiH_4 , Ar and H_2 as source gas. It was found that the content of H_2 in the mixture plays an important role for crystallization of Si films. High-quality low-temperature polycrystalline Si films were obtained under the optimal amount of H_2 in the source gas.

Keywords : low-temperature polycrystalline Si film, PECVD, Ar-diluted SiH_4 , H_2 flow

PACC : 5275R, 8115H, 6150C

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10175030) and the Teaching and Research Award Program for Outstanding Young Teachers in High Education Institutions of Ministry of Education, China.