第36卷 第3期 物 理 学 报 Vol. 36, No. 3
1987 年 3 月 ACTA PHYSICA SINICA Mar., 1987

激光等离子体淀积硅膜

傅广生 韩 理 李晓苇 张连水
董丽芳 吕福润 薛春银
(河北大学物理系)

1986 年 5 月 20 日收到

提 要

本工作研究了低温、低压下硅薄膜的激光淀积过程. 获得均匀性好,平方厘米量级的多晶和非晶态薄膜. 仔细测量了淀积过程的最佳条件, 在 380℃ 基片温度做得多晶膜. 利用有共振吸收的光学击穿以及气体被击穿后产生爆炸波导致高能 Si 原子产生的模型, 讨论了激光等离子体 CVD 动力学过程. 发现 TEA CO_2 激光击穿 SiH_4, 以及诱发的爆炸波对硅膜生长有重要作用. 理论算得的硅膜生长面积和晶态结构与实验定性符合.

一、引 言

激光在半导体工艺中的应用前景已引起人们的广泛注意. 利用不同波长的激光, 已成功地实现了各种薄膜的淀积、光刻、掺杂及集成电路的修补[1], 并被公认为是改革集成电路工艺和制造太阳能电池的一种很有希望的方法[2]. 由于硅薄膜在半导体集成电路、太阳能电池中的重要地位, 高质量硅薄膜的激光淀积一直是最受重视的研究课题之一.

薄膜的激光淀积大致可分为两类, 即激光加热基片的热分解淀积和反应物吸收光子后的直接光分解淀积. 对硅薄膜, 使用红外激光采用热分解淀积方法的工作较多[3],但这种方法有如下几个方面的问题:

1. 淀积面积小. 激光聚焦后加热基片就限制了淀积面积只能为数平方毫米.

2. 淀积均匀性差. 聚焦光斑受模式影响强度分布仍不均匀, 同时辐照表面引起的溅射和其它效应造成淀积膜由外向里逐渐增厚的周期性结构.

3. 晶态结构. 所报道的工作多为非晶态膜. 至于如何控制实验条件以得到晶态和非晶态膜则未见报道.

4. 由于基片被辐照产生局部高温,来自基片的杂质迁移和扩散影响膜的电学特性,因此未完全克服 CVD 高温制备膜的缺点.

5. 对 CO_2 激光辐照 SiH_4 系统, 除基片热效应外, 还存在光学吸收过程[4,5],这使反应中的物理、化学过程更加复杂.

基于上述考虑,我们于 1982 年提出用 TEA CO_2 激光辐照 SiH_4 淀积硅薄膜的实验方案和物理模型[6]. 本工作报道研究结果[7], 并用有共振吸收的光学击穿[5]以及气体被击穿后产生爆炸波导致高能 Si 原子产生的模型, 对淀积过程作了动力学讨论,理论与实验

定性符合.

二、实验装置与方法[6]

实验装置如图 1 所示：石英反应室为 ϕ40mm，壁厚为 3mm、长为 230mm，两端用 NaCl 密封，底部有一加热平台，它与入射窗口相距为 7cm，面积为 9cm²，平台上放一层厚为 4mm 的铜板，抛光后的石英片(14×20×1.5)经硫酸、负离子水处理后放在铜板上，铜板与平台及基片之间均为紧密结合以保证基片温度均匀. 用ϕ25mm 的小电炉加热，将铂-铑-铂热电偶丝镶入基片内测量温度. 电炉电压用稳压电源控制，考虑到其它因素如压力、环境温度的影响，估计测量误差不大于 40℃. TEA CO_2 激光经 $f=15$cm 的锗透镜聚焦在石英基片上方，焦点的位置可以调节. 为防止激光束对基片的直接加热，令光束穿过反应室而不照射石英基片，单晶硅靶是为在基片加温后仍易击穿 SiH_4 而设置的. TEA CO_2 激光器参数见文献[8]，未选频输出主要为 10.6μm 带 P(20) 线，激光脉冲主峰宽度为 100ns，有约 2μs 的尾部，脉冲能量由电源电压从 17kV 变化到 22kV 控制在 1.5—2.3J 内可调. 用碳斗能量计测量激光通过反应室前后的能量，考虑到锗透镜、NaCl 窗口等损耗，实际进入反应室的能量约为 0.3—0.6J，相应的焦点区能通量约为 10—20J/cm². 激光器重复速率工作，本实验中为每分钟 40 次. 样品采用 SiH_4:H_2 为 2.5% 的混合气体，总气压范围为 20—760Torr，系统真空度 2×10^{-2}Torr. 用 JF-1 型X射线衍射仪测膜的结构；用美国 AO110 光学显微镜和金相显微镜观测膜的表面；用 TP-79 型椭圆偏振仪和激光吸收测量硅薄膜的厚度；用 P-E 580B 红外分光光度计测量 SiH_4 在辐照前后的含量.

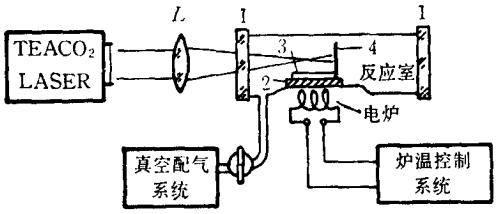


图 1

L 为锗透镜；1 为 NaCl 镜片；2 为铜板；3 为基片；4 为硅单晶片

三、实验结果

在基片温度 20—500℃ 范围进行了硅薄膜生长实验，在气压为 20—760 Torr，激光脉冲能量为 1.5—2.3J 条件下均可做得平方厘米量级的硅薄膜. 基片温度为 200℃ 时可得到结合牢固、质密、均匀的无定形结构的薄膜. 380℃ 时得到表面光亮、均匀的多晶硅薄膜. 气压在 300Torr 以上不能获得质量好的膜，相同条件下不加激光不能得到硅薄膜. 图 2 (见图版 I)是用金相显微镜拍摄的长膜区与未长膜区的对比照片. 图 3 (见图版 I)是用美国 AO110 光学显微镜放大 400 倍拍摄的不同基片温度时做得的膜表面照片. 图 4 (见图版 I) 是用 JF-1 型X射线衍射仪拍摄的膜晶态结构照片 (该膜是在基片温度为 380℃，气压为 120Torr，激光电源电压为 2.1kV，辐照 1000 个激光脉冲后得到的)，可以清楚地看到多晶硅的衍射环. 本实验范围内，温度低于 380℃，气压高于 160Torr 均为非

晶态膜．图 5 是用 TP-79 型椭偏仪测得的膜厚度与基片温度关系的实验结果．图 6 是相应的膜均匀区面积与基片温度关系的实验结果．可见膜厚度和均匀区面积均随温度升高而增大．在我们的实验范围内已得到厚度为几千埃，面积为平方厘米量级的均匀薄膜，此区域外厚度逐渐变薄．

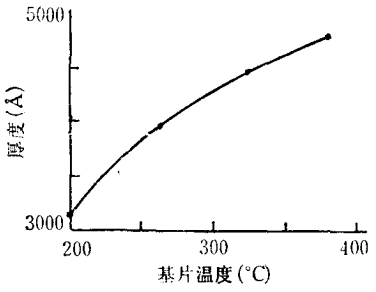


图　5
激光电源电压 21kV；样品气压 100Torr；流量 0.01m³/h

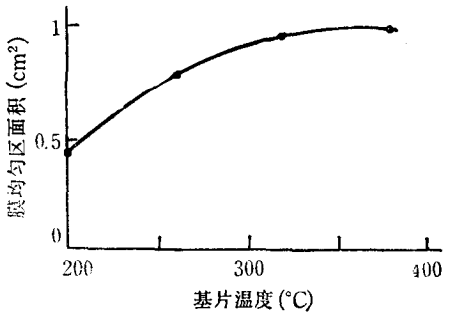


图　6
成膜条件同图 5

实验中发现，当基片温度高于 200℃ 时，相同实验条件下，SiH_4 不易击穿分解．为解决此问题，我们曾用金属铂和单晶硅靶片诱发击穿，以获得大的分解产额．

研究各种生长条件得到基片温度 380℃，气压 100—180Torr，焦点区激光能通量 20 J/cm² 为较好的膜淀积条件，后两个参数与文献[5]一致．此时可做得多晶结构、面积大、均匀性好、厚度为 5000 Å 左右的光亮薄膜．图 7 是膜厚度随气压变化的实验结果．气压从 20Torr 增加到 200Torr 时，膜厚度从 1700 Å 渐增到 5000 Å，而后增速缓慢．图 8(见图版 II) 是不同气压时膜表面的照片．压力较低时，膜的表面质量较好，结构均匀；压力在 160Torr 以上时，膜的结构为非晶态．图 9 是膜均匀区面积与压力的关系．可见低气

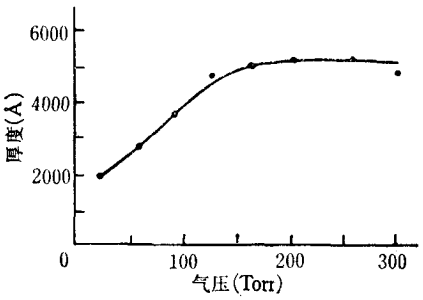


图　7
激光电源电压 20kV；基片温度 380℃

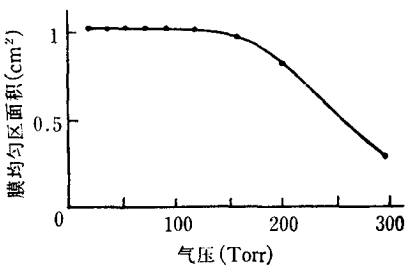


图　9
成膜条件同图 7

压时均匀面积较大，到 1cm² 左右；气压为 100Torr 时均匀面积开始下降，这时中心变厚，边缘区变薄；300Torr 时均匀面积只有最大面积的三分之一．

综上所述，权衡膜厚度、结构与均匀区面积随气压的变化关系，较好的工作气压为 100—180Torr．

图 10 是膜厚度与激光电源电压的关系，电压从 18kV 增加到 22kV 时，厚度从 1400 Å 增加到 6000 Å，基本上为线性关系，22kV 时已有饱和趋势．

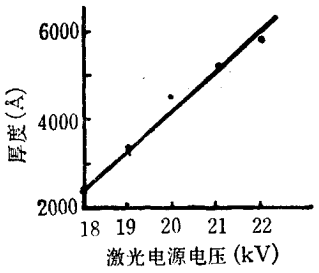


图 10
样品气压 160Torr;基片温度 380℃

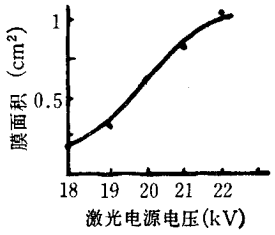


图 11
条件同图 10

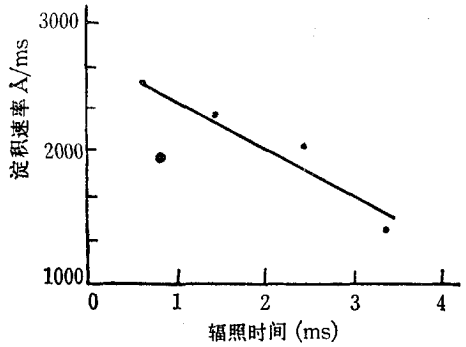


图 13
激光电源电压 21kV;样品气压 100Torr;基片温度 380℃;

图 11 是均匀区面积随电压变化的实验结果，可见面积亦随电压增加而增大. 图 12 (见图版 II)是 21kV 时膜表面情况的照片.

权衡膜质量和能量利用率，得到较好的工作电压为 20—22kV，相应的焦点区能通量约为 20J/cm².

图 13 是膜生长速率与辐照时间的关系. 速率随时间减小. 图中时间轴为激光有效作用时间，样品每 5 分钟 (200 脉冲)换一次，以保证 SiH_4 浓度. 结果表明淀积速率达 5 Å/脉冲以上.

综上所述，在我们的实验设置下，基片温度 350—450℃，气压 100—180Torr，焦点区激光能通量 20J/cm² 为较好的成膜条件.

四、讨 论

1. Si 原子的产生

激光淀积薄膜的物理基础是光与物质的相互作用. SiH_4 与 H_2 的混合气体在 TEA CO_2 激光作用下，通过有光学共振吸收的击穿[5]形成等离子体后，一方面由于电子-离子之间的离解式复合过程[9]

$$SiH_4^+ + e^- \longrightarrow SiH_2^* + H_2^*$$
$$\longrightarrow SiH_3^* + H^*$$

$$\longrightarrow SiH^* + H_2^* + H^* \quad (1)$$
$$\longrightarrow Si^* + 2H_2^*$$

使击穿区内几乎所有的 SiH_4 分子发生离解，产生大量的 Si 原子及其它碎片 SiH，SiH_2 等；另一方面，等离子体通过反韧致辐射吸收激光能量，使击穿区产生瞬时高温引起气体迅速膨胀——爆炸，在爆炸波作用下大体积的 SiH_4 得以离解，因为只要波阵面上的温度超过或等于 SiH_4 的热解温度 800K，SiH_4 就可以离解。

根据爆炸波理论[10]可推出波阵面上的温度为

$$T_1 = \frac{3}{2\pi}\frac{\gamma-1}{(\gamma+1)^2}\frac{E}{P_0}T_0\frac{1}{R^3}. \quad (2)$$

其中 γ 为绝热指数；E 为激光能量；T_0 为初始温度；P_0 为初始气压；R 为波阵面半径。

令 $T_1 \geqslant 800K$，取本工作典型实验条件：$E = 0.6J$，$P_0 = 200Torr$，$T_0 = 700K$，$\gamma = 1.24$[9]。得到 $R = 0.6cm$，再加上击穿区半径 0.3cm，则得 SiH_4 离解区半径为 0.9cm，此结果预示着可以获得平方厘米量级的均匀 Si 膜。

2. 击穿区温度

由反韧致辐射理论可导出激光击穿气体后形成的等离子体的半径和温度为[11]

$$r = \left[\frac{10}{9}\frac{Wt^3}{M}\right]^{\frac{1}{5}},$$
$$kT = \frac{1}{6}\frac{Wt}{N_e + N_i}. \quad (3)$$

其中 W 为激光功率；N_e，N_i 分别为击穿区电子总数和离子总数；M 为击穿区气体总质量；t 为激光加热时间，是由标志着等离子体的激光吸收能力的条件 $kr = 1$ 确定的（k 为反韧致辐射吸收系数[11]）。

对于典型的实验条件 $W = 4 \times 10^6 W$，$P_0 = 200Torr$，$T_0 = 300K$，焦点半径 0.1cm，可求得 $t = 48ns$，$T = 3.76eV$ $r = 0.2cm$。

由 SiH_4 的发光谱分析得到相应的温度为几个电子伏特[12]，略低于计算温度，注意到计算中忽略了辐射和其它损耗，结果与实验合理地一致。

此外本实验中激光脉冲主峰宽度为 100ns，按上述计算，激光脉冲作用 48ns 后等离子体温度将不能继续升高。其后的过程是：高温区产生的吸收波[9]使击穿区向着激光方向膨胀，速度为 0.2cm/48ns，故在 100ns 中向前膨胀了 0.4cm，注意到聚焦区直径 0.2cm，则击穿区直径大约为 0.6cm，这结果与实验中观察到的发光区大小很好地符合。

3. Si 膜的淀积

(1) Si 膜的均匀性　基片上对应 SiH_4 离解区域的部位上长成的 Si 膜是较均匀的，故从理论上讲 Si 膜的均匀区面积为平方厘米量级，这与实验结果符合。

(2) 膜生长面积　离解出来的 Si 原子随激波沿径向向外运动携带着较大的能量 E_k，考虑到到达基片时，只有垂直于基片方向的能量 $E_\perp$ 大于或等于薄膜生长所需的结合能的粒子对长膜有贡献，得长膜条件为

$$E_{\perp}=\left(\frac{a}{R}\right)^{2}E_{k}\geqslant\varepsilon_{0} \tag{4}$$

其中 a 为焦点距基片的距离；ε_0 为结合能；E_k 可由爆炸波理论给出[10]

$$E_{k}=\frac{3}{2\pi}\frac{\gamma-1}{3\gamma-1}m\frac{A}{\mu}\frac{T_0}{P_0}\frac{E}{R^3}. \tag{5}$$

其中 m 为 Si 原子的质量；μ 为气体的有效摩尔质量；A 为普适气体恒量；T_0 为基片温度. 取 $\left(\frac{a}{R}\right)^{2}E_{k}=\varepsilon_{0}$，则可得长膜面积为

$$S=\pi\left\{\left[\frac{3(\gamma-1)}{2\pi(3\gamma-1)}\frac{m}{\varepsilon_0}\frac{AT_0}{\mu}\frac{E}{P_0}a^{2}\right]^{\frac{1}{3}}-a^{2}\right\}. \tag{6}$$

可见当 a 固定时，基片温度越高或是激光能量与气压的比值越高，膜的面积越大，结论与实验一致.

对本工作典型的成膜条件 $E=0.6J$，$P_0=200\text{Torr}$，$T_0=700\text{K}$，$\gamma=1.24$，$a=0.5\text{cm}$，$\varepsilon_0=0.1\text{eV}$[13]，得到膜面积为 2.88cm^2，注意到这是全部长膜区面积，此结果与实验符合得较好.

此外由(6)式可求得

当 $a=\sqrt{\frac{2}{5}}\left[\frac{3(\gamma-1)}{2\pi(3\gamma-1)}\frac{mA}{\mu}\frac{E}{P_0}\frac{T_0}{\varepsilon_0}\right]^{\frac{1}{3}}$ 时， (7)

膜面积取最大值

$$S_{\max}=\frac{3\pi}{5}\left[\frac{3(\gamma-1)}{2\pi(3\gamma-1)}\frac{mA}{\mu}\frac{E}{P_0}\frac{T_0}{\varepsilon_0}\right]^{\frac{2}{3}}. \tag{8}$$

因此在给定激光能量，初始气压及基片温度后，按(8)式适当选取基片位置，则可获得较大面积的膜. (8)式表明欲增大膜面积，应力求在 SiH_4 击穿的前提下提高激光能量与气压的比值，或适当提高基片温度.

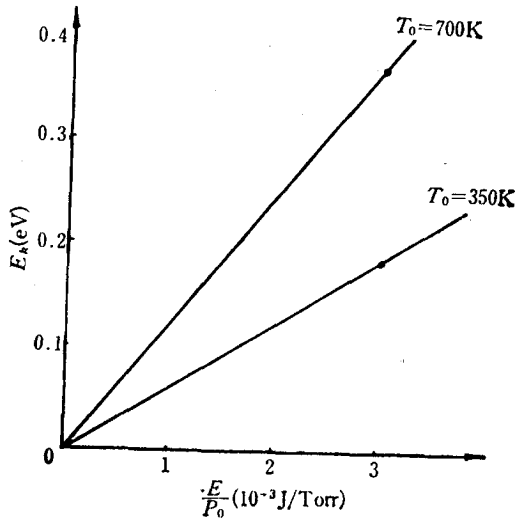


图 14
$a=0.5\text{cm}$；$R=0.6\text{cm}$

（3）膜的结构　生成不同结构的 Si 膜需要不同的结合能，长膜条件表明 Si 原子携带的能量 E_k 越大，则膜晶态结构越好.

对本工作典型实验条件 $E = 0.6$J，$P_0 = 200$Torr，$T_0 = 700$K，$a = 0.5$cm，按 (5) 式可算得在 SiH_4 离解区边缘 ($R = 0.6$cm) 上 Si 原子携带着 0.37eV 的能量，垂直方向的能量为 $0.37\left(\frac{0.5}{0.6}\right)^2 = 0.26\,\text{eV} > 0.1\text{eV}$，该能量足够生长 Si 膜所需的结合能.

图 14 为 E_k-E/P_0 曲线. 可见基片温度越高或激光能量与气压的比值越大，则 E_k 越大，膜结构越好；在本实验设置下，由于膜中心区对应的 Si 原子有比边缘更大的 $E_\perp$，因此中心区的膜比边缘的晶态结构好. 这些结论与实验结果定性一致.

五、结　束　语

激光淀积硅薄膜包含着多种复杂的物理化学过程. 本工作在较低基片温度、较低工作气压下得到了面积较大、均匀性较好的多晶硅薄膜，并研究了淀积过程的最佳条件. 讨论了 LPCVD 的动力学过程. 得到激光击穿 SiH_4，产生爆炸波，进而可实现大范围 SiH_4 分解和不同晶态结构 Si 膜淀积的结果. 欲进一步弄清反应中的物理化学过程、淀积中的表面反应与气相反应的作用，必须对击穿区温度、爆炸过程、碎片能量分布及 Si 原子结合过程进行详细的实验和理论研究，此项工作正在进行中. 本文所提出的实验与理论分析方法原则上适用于各种薄膜的淀积.

参　考　文　献

[1] H. Rausch, *Opt. News*, 9(1983), 8.
[2] T. F. Dautsch et al., *Appl. Phys. Lett.*, 40(1982), 722.
[3] C. P. Christensen, *Science*, 218(4568) (1982), 115.
[4] J. W. C. Johns, W. A. Kreiner, *J. Mol. Spectrosc.*, 60 (1976), 400.
[5] 傅广生、韩理、李晓苇、吕福润、薛春银，应用激光联刊，5(6)(1985)，1.
[6] 傅广生、李晓苇、韩理、王玉琪，河北省物理学会 1982 年会论文(石家庄).
[7] 傅广生、韩理、李晓苇、吕福润、薛春银，中国光学学会 1985 年会论文集，159 页(上海).
[8] 傅广生、韩理、李晓苇、王玉琪，河北大学学报，(1)(1984)64.
[9] Я. Б. 泽尔道维奇，激波和高温流体动力学现象物理学，张树材译，科学出版社，(1980).
[10] L. D. 朗道、E. M. 栗弗席兹，连续介质力学，彭旭麟译，人民教育出版社，(1960)，第二册.
[11] J. M. Dawson, *Phys. Fluids*, 7 (1964), 981.
[12] T. F. Deutsch, *J. Chem. Phys.*, 70(1979), 1187.
[13] P. R. Anderson, *Surface. Sci.* 27(1971), 60.

SILICON FILM DEPOSITED BY LASER-PLASMA

FU GUANG-SHENG HAN LI LI XIAO-WEI ZHANG LIAN-SHUI
DONG LI-FANG LU FU-RUN XUE CHUN-YIN
(Department of Physics, Hebei University, Baoding)

ABSTRACT

In this work, the laser diposition process of Si thin film at low temperature and under low pressure is studied. We obtain both poly-crystalline and non-crystalline films, the sizes of them are about a few cm^2, and they are satisfactorily homogeneous. The optimum condition of diposition process is determined care-fully. When the pedestal temperature is 380°, poly-crystalline films are formed. Based on the model of photo-breakdown of SiH_4 through resonant absorption of laser and energetic Si-atom formation induced by the shock waves produced thereafter, the laser plasma CDV dynamic process is analysed. We find that the photo-breakdown of SiH_4 by TEA CO_2 laser and the induced shock waves have important influuences on the growth of Si films. The sizes and crystalline structure of Si films as calculated theore tically agree qualitatively with experimental results.