第 50 卷 第 4 期 2001 年 4 月
1000-3290/2001/50(04)/0779-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 50, No. 4, April, 2001
©2001 Chin. Phys. Soc.

多晶硅薄膜低温生长中的表面反应控制*

贺德衍†

(兰州大学物理系,兰州 730000)

(2000 年 11 月 15 日收到)

报道用 SiF_4 和 H_2 的间接微波等离子体化学气相沉积方法低温生长多晶硅(poly-Si)薄膜. 实验发现,等离子体中的离子、荷电集团对薄膜生长表面的轰击是影响薄膜结晶质量的重要因素之一. 通过外加偏压抑制这些荷电粒子的动能是控制表面生长反应、制备高质量 ploy-Si 薄膜的有效方法. 在合适的外加偏压下制备的 poly-Si 薄膜,氢含量仅约为 0.9 at%,中心位于 520 cm^{-1}的 Raman 特征峰半高宽约为 4.4cm^{-1}.

关键词:多晶硅薄膜,低温生长,表面生长反应,外加偏压

PACC:8115,6855,7360F

1 引 言

多晶硅(poly-Si)薄膜由于兼备单晶硅(c-Si)和非晶硅(a-Si)薄膜的优点而受到重视. 特别是低温下制备的 poly-Si 薄膜,由于容易实现大面积、低成本,有望成为制造下一代高速薄膜晶体管、高效率太阳能电池等大面积微电子和光电子器件的理想材料[1—4].

等离子体化学气相沉积(PECVD)方法因其在制备大面积、高均匀度薄膜方面所呈现的优势成为低温生长 poly-Si 薄膜的主要方法之一. 大量实验事实表明,形成薄膜的等离子体中以及薄膜生长表面所发生的化学、物理反应是决定 poly-Si 质量的关键[5]. 因此,有效控制薄膜生长表面所发生的反应过程是制备高质量 poly-Si 薄膜的重要途径.

本文报道用间接(remote)微波等离子体化学气相沉积(RM-PECVD)方法生长 poly-Si 薄膜,研究了通过外加偏压抑制离子和荷电集团的动能对薄膜表面生长反应及薄膜微结构的影响. 与传统的 PECVD 方法相比较,RM-PECVD 方法有利于控制等离子体中形成的活性原子集团的类型和浓度,结合施加外偏压,不但抑制了荷电粒子对生长表面的作用,而且在一定程度上实现了对等离子体中及薄膜生长表面附近所发生的复杂过程的控制,制备出了高质量的 poly-Si 薄膜.

2 实验方法

poly-Si 薄膜样品用 RM-PECVD 方法在 360℃的低温下制备. 图 1 是所采用的制膜设备示意图. 与传统的 PECVD 方法相比较,本方法有以下特点:(1)选择含 F 的 SiF_4 作为源气体,并采用微波激励以增加 H_2 的分解,提高等离子体中原子 H 和 F 的浓度,以促进生长表面晶格的弛豫过程,并抑制非晶相的形成;(2)为了减少由于等离子体中的粒子对薄膜生长表面的轰击而影响晶格形成,除采用间接方式使等离子体发生与薄膜生长在空间上分离外,还通过外加偏压进一步抑制离子和荷电集团的作用;(3)等离子体产生区采用不锈钢内管和石英玻璃外管的同轴管构型,SiF_4 通过不锈钢内管直接进入等离子体反应区,防止了直接被微波激发、分解,通过石英外管进入反应室的 H_2 在等离子体发生区直接被激发、分解,形成原子 H. 用于薄膜生长的活性原子集团的形成依赖于原子 H 与 SiF_4 的碰撞反应,这有利于控制等离子体中形成的活性原子集团的浓度. 典型的生长条件是:SiF_4 流量为 60sccm;H_2 流量为 15sccm;微波功率约为 200W;生长压力为 53Pa;外加偏压为 −20—30V. 样品生长在各种衬底上:n^+型 c-Si(111),Corning 7059 玻璃和有 Cr 镀层

* 国家自然科学基金(批准号:69776007),教育部骨干教师基金部分资助的课题.

†E-mail:hedy@lzu.edu.cn

的玻璃.

用 Raman 光谱、红外吸收光谱、X 射线衍射测量对样品的结构进行了表征.

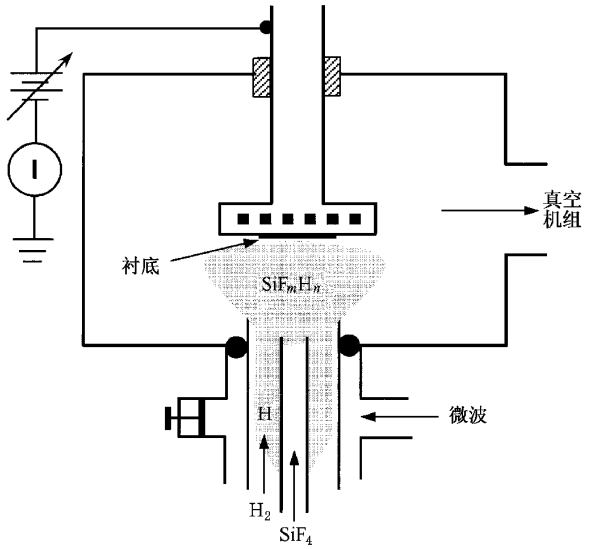

图 1 RM-PECVD 装置示意图

3 结果与讨论

用 SiF_4 和 H_2 的 RM-PECVD 方法生长 poly-Si 薄膜时,衬底温度、反应气体的流量比、生长压力及微波功率的变化均对薄膜的结构产生影响[6,7]. 在生长压力和微波功率保持一定的条件下,采用不同的衬底温度和 SiF_4/H_2 流量比,薄膜的结构可以是多晶,也可以是微晶、纳米晶和非晶. 这是因为改变反应气体流量比相当于改变了等离子体中所形成的活性集团的类型和浓度,而改变衬底温度使活性集团在生长薄膜表面的迁移、反应等发生了变化. 因此,通过改变反应气体的流量比而有选择性地在等离子体中形成活性集团,并选择合适的衬底温度就可以在一定程度上控制薄膜的结构,在低温下制备出 poly-Si 薄膜. 实验发现,在上述典型的生长条件下,无外加偏压时制备的 poly-Si 薄膜呈现良好的(220)择优取向生长,由 Raman 谱估算得到的结晶比率大于 95%,样品中的 H 原子含量低于 1at%.

实验还发现,等离子体中的高能量粒子对薄膜生长表面的轰击是影响薄膜结晶质量的重要因素. 为了限制这些粒子与薄膜生长表面的作用,采用了间接方式使等离子体发生区与薄膜生长区在空间上分开. 尽管如此,如图 2 所示,零偏压下在衬底支架与地之间仍检测到了较大的电流,说明依然有正离子到达样品的生长表面,对 Si 晶格的形成产生影响. 当外加偏压为 18.4V 时,电流减小为零. 因此,对于如低阻 c-Si 这样的导电衬底,通过外加偏压抑制等离子体中的离子和荷电集团的动能以减小对薄膜生长表面的轰击,期望能够制备出高质量 poly-Si 薄膜.

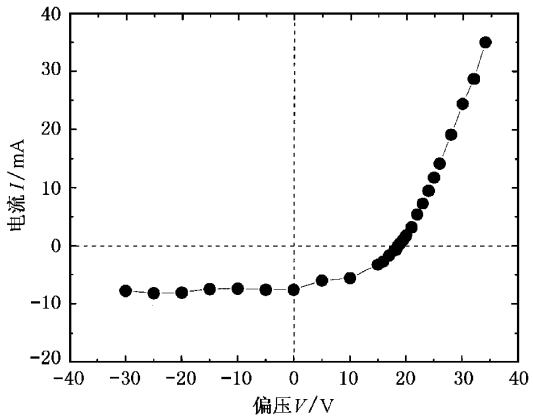

图 2 形成稳定的 SiF_4/H_2 等离子体后用图 1 所示线路检测到的电流-偏压曲线

图 3 是在不同外加偏压下 c-Si 衬底上制备的 poly-Si 薄膜的 Raman 散射谱. 样品的厚度约为 2.3μm. 可以看出,当外加偏压在 −20—30 V 之间变化时,所有样品在 520 cm^{-1}附近都呈现强的 Raman 散射峰,没有明显的非晶态结构特征峰出现,说明样品有相对高的结晶比率. 但如图 4 所示,Raman 峰的宽度随外加偏压变化. 对 c-Si 衬底上生长的 poly-Si 薄膜,Raman 峰的半高宽(FWHM)从 −20V 时的 13.0 cm^{-1}减小到 10V 时的 4.4cm^{-1},随后又增加到 30V 时的 8.5cm^{-1}. 作为比较,图 4 还给出玻璃衬底上生长的 poly-Si 薄膜中心位于 520 cm^{-1}附近的 Raman 峰的 FWHM,可以看出这时的 FWHM 基本上不随外加偏压变化,约为 9.5 cm^{-1}. FWHM 不同意味着样品中的晶粒大小、分布等结晶状况不同. 由此可见,外加偏压对 poly-Si 薄膜的结晶质量有重要影响,特别是对于导电衬底样品. 随外加偏压由负向正逐渐增大,到达生长表面的正离子所具有的能量降低,数目也相应减少,特别是外加正偏压抑制了正离子对生长表面的轰击,减小了它们对所形成的晶格造成损伤. 从图 4 可以看出,当外加偏压为 10V 时,得到的 poly-Si 薄膜的 FWHM 最小,仅为 4.4 cm^{-1},而在相同测试条件下测得的 c-Si 衬底的对应值为 3.2 cm^{-1}. 由于 F 所具有的强电负

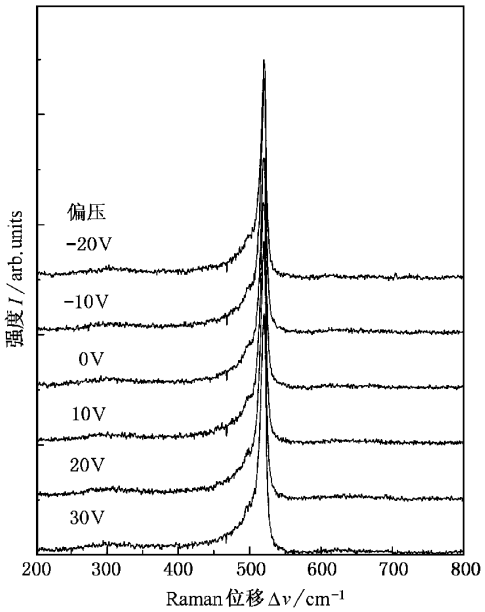

图 3　不同外加偏压下在 *c-Si* 衬底上制备的 *poly-Si* 薄膜的 *Raman* 光谱

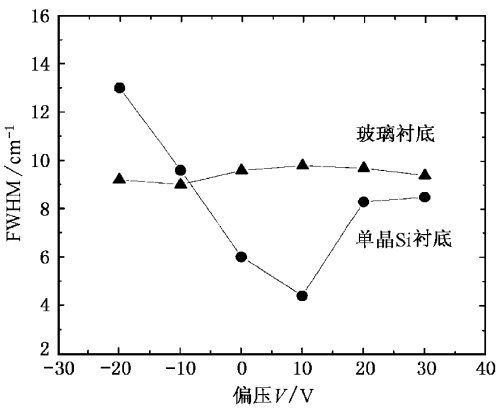

图4　在玻璃和 *c-Si* 衬底上制备的 *poly-Si* 薄膜 520 cm^{-1}附近 *Raman* 峰的 *FWHM* 随外加偏压的变化

性,在 SiF_4 和 H_2 的等离子体中也存在少量的与 F 相关的负离子或荷电集团,当外加偏压大于 10V 时,这些粒子被加速而获得能量,它们对生长表面的轰击影响了晶格的形成,因而,薄膜的结晶质量下降,FWHM 随外加偏压增加而增大.

不同外加偏压下制备的 poly-Si 薄膜的红外吸收谱如图 5 所示.不难看出,所有样品均出现了 SiH_n 的振动模式:位于 630 cm^{-1}附近的吸收峰对应 SiH_n 的摇摆振动吸收,位于 2000 和 2100 cm^{-1}附近的吸收峰分别对应 SiH 和 SiH_2 的伸展振动吸收.除

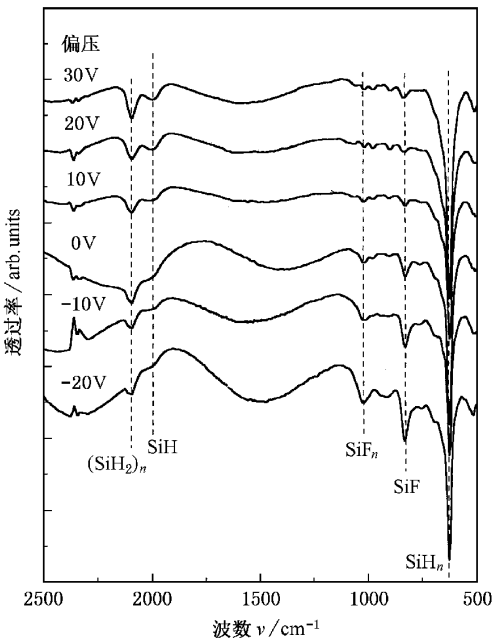

图 5　不同外加偏压下在 c-Si 衬底上制备的 poly-Si 薄膜的红外透射谱

此之外,在 830 和 1030 cm^{-1}附近出现两个较强的吸收峰,它们分别对应 SiF 和 SiF_n 的伸展振动吸收.值得注意的是,这些与 F 相关的振动吸收强度随外加偏压增加几乎是单调减小,说明样品中的 F 含量在减小.一般认为,在用 SiF_4 和 H_2 等离子体制备 Si 薄膜时,薄膜主要是由吸附在生长表面上的活性集团 SiF_nH_m($m+n\leqslant 3$)与原子 H 和 F 之间的反应形成[6,8].由于 F 的强电负性,常常是以负离子或荷负电的原子集团存在,在负偏压下,它们难以到达样品表面,依靠原子 H 很难充分地除去与活性集团一起进入样品结构中的 F 原子,因此有相对多的 F 原子驻留在薄膜中并与 Si 悬挂键结合.随外加偏压

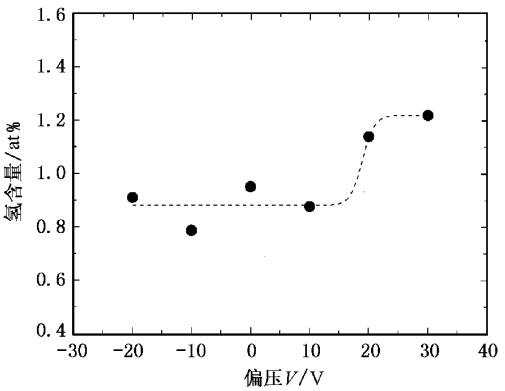

图 6　不同外加偏压下制备的 poly-Si 薄膜中的 H 含量

的增高,越来越多的与 F 相关的荷负电粒子到达生长表面,比原子 H 更有效地从生长表面层中除去 F 原子,因此样品中与 Si 键合的 F 原子随外加偏压增大而减少. 由图 5 所示的红外光谱计算求得的样品中的 H 含量随外加偏压的变化如图 6 所示. 可以看出当外加偏压低于 10V 时,样品中的 H 含量在 0.9 at% 左右,而当偏压高于 10V 时增大到约 1.2at%,呈现了与样品中 F 原子含量相反的变化趋势.

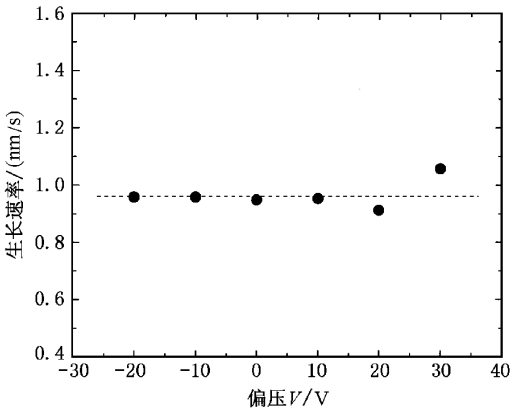

图 7 生长速率与外加偏压的关系

图 7 给出生长速率随外加偏压的关系. 除了外加偏压为 30V 的样品外,其余样品的生长速率基本保持为 0.96 nm/s,这也证明用 SiF_4 和 H_2 的等离子体制备 Si 薄膜时,主要的成膜活性集团是电中性的.

4 结 论

用 SiF_4 和 H_2 的 RM-PECVD 方法低温生长了 poly-Si 薄膜. 实验发现,等离子体中的离子和荷电集团对薄膜生长表面的轰击是影响薄膜质量的重要因素之一. 通过外加偏压抑制荷电粒子的动能是控制表面生长反应、制备高质量 poly-Si 薄膜的有效方法. 用这种方法在 360 ℃ 的低温下制备 poly-Si 薄膜,生长速率高达 0.96 nm/s,其中的氢含量仅约为 0.9 at%,中心位于 520 cm^{-1} 的 Raman 特征峰 FWHM 约为 4.4 cm^{-1}.

[1] J. Hanna, I. Shimizu, *MRS Bull.*, **21**(1996), 35.
[2] T. Akasaka, D. He, Y. Miyamoto *et al.*, *Thin Solid Films*, **296**(1997), 2.
[3] D. Y. He *et al.*, *Chin. J. Semiconductors*, **19**(1998), 661 (in Chinese) [贺德衍等,半导体学报,**19**(1998),661].
[4] M. B. Schubert, *Thin Solid Films*, **337**(1999), 240.
[5] A. Matsuda, *Thin Solid Films*, **337**(1999), 1.
[6] M. Nakata, A. Sakai, T. Uematsu *et al.*, *Phil. Mag.*, **B63**(1991), 63.
[7] B. Lee, L. J. Quinn, P. T. Baine *et al.*, *Thin Solid Films*, **337**(1999), 55.
[8] N. Shibata, K. Fukuda, H. Ohtoshi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L10.

CONTROL OF THE SURFACE REACTIONS DURING THE LOW-TEMPERATURE GROWTH OF POLYCRYSTALLINE SILICON FILMS*

HE DE-YAN
(*Department of Physics*, *Lanzhou University*, *Lanzhou* 730000, *China*)
(Received 15 November 2000)

ABSTRACT

Polycrystalline silicon (poly-Si) thin films were prepared by a remote microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition technique at low temperatures using SiF_4 and H_2 as reactive gases. It was found that the impact of the charged particles in the plasma on the growing surface significantly affects the surface reactions and the crystallinity of the resultant films. By applying the bias on the substrates to decelerate the particles, high-quality poly-Si films, with hydrogen content less than 0.9 at% and the FWHM of 520 cm^{-1} Raman peak as narrow as 4.4 cm^{-1}, have been obtained at a low temperature of 360℃.

Keywords: polycrystalline silicon films, low temperature growth, growing surface reaction, bias
PACC: 8115, 6855, 7360F

* Project supported in part by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69776007), and by the Foundation for University Key Teachers by the Ministry of Education, China.