

# 激发频率对高氢稀释下纳米晶硅薄膜生长特性的影响\*

宋 捷 郭艳青 王 祥 丁宏林 黄 锐<sup>†</sup>

(韩山师范学院物理与电子工程系, 广东 潮州 521041)

(2009 年 11 月 8 日收到; 2010 年 1 月 6 日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积技术, 在高氢稀释条件下, 研究不同激发频率对纳米晶硅薄膜生长特性的影响. 剖面透射电子显微镜(TEM)分析结果显示, 不同激发频率下制备的纳米晶硅薄膜晶化区均呈锥状结构生长, 但 13.56 MHz 激发频率下制备的纳米晶硅薄膜最初生长阶段存在非晶态孵化层, 即纳米晶硅薄膜的形成经历了由非晶态孵化层到晶态结构层的转变. 而高激发频率(40.68 MHz)下硅纳米晶则能直接在非晶态衬底上生长形成. Raman 谱和红外吸收谱测量结果表明高激发频率(40.68 MHz)下制备的纳米晶硅薄膜不但具有较高的晶化率, 而且具有较低的氢含量和较小的微结构因子.

**关键词:** 等离子体增强化学气相沉积, 高氢稀释, 纳米晶硅

**PACC:** 8115H, 6855, 8160C

## 1. 引 言

等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术因具有能制备大面积、高均匀度薄膜及反应温度低等优点, 成为低温生长硅基薄膜的一种主要技术手段. 其中, 高氢稀释硅烷作为一种非常有效的技术途径, 被广泛运用于改善 a-Si:H 薄膜稳定性及制备优质的微晶、多晶硅薄膜<sup>[1-3]</sup>. 大量实验结果表明, 氢不仅可以钝化非晶硅薄膜中大量存在的悬挂键, 降低薄膜的缺陷态密度, 而且大量活性氢的存在能提高 SiH<sub>3</sub> 基团的表面扩散长度, 刻蚀薄膜生长表面的弱 Si—Si 键, 增强化学退火效应, 促进晶化硅薄膜的形成<sup>[4,5]</sup>. 然而, 高氢稀释在提高薄膜质量的同时却降低了薄膜的生长速率, 这无疑延长了器件的制备时间, 提高了制作成本. 近年来的实验结果表明, 通过提高激发频率能有效地提高晶态硅薄膜的沉积速率和质量<sup>[6]</sup>. 通常, 利用 13.56 MHz 激发频率制备的晶化硅薄膜存在几十纳米厚的非晶态孵化层, 即其自身结构经历了由非晶态到晶态结构的转变过程, 且非晶孵化层的厚度与生长条件密切相关<sup>[7]</sup>. 相比于 13.56 MHz 激发频率, 对更高的激发

频率所制备的晶化硅薄膜生长特性的研究甚少.

本文采用 PECVD 技术, 在高氢稀释硅烷条件下, 研究不同激发频率对纳米晶硅薄膜生长过程中结构演变的影响. 实验结果显示, 高激发频率(40.68 MHz)下制备的纳米晶硅薄膜呈锥状结构生长, 且硅纳米晶能直接在非晶态衬底上生长形成. 另外, 相比于 13.56 MHz 激发频率下制备的纳米硅薄膜, 高激发频率下制备的纳米晶硅薄膜具有较高的晶化率、较低的氢含量和较小的微结构因子.

## 2. 实 验

实验中采用 PECVD 方法制备纳米晶硅薄膜样品, 激发频率分别为 13.56 MHz 和 40.68 MHz, 氢稀释度( $R_H = [H_2]/[SiH_4 + H_2]$ )为 98%, 沉积气压为 60 Pa, 辉光放电功率为 30 W, 样品衬底为石英玻璃和双抛的单晶硅片. 我们采用 Raman 散射谱和透射电子显微镜(TEM)来表征薄膜样品的晶化度、微结构特性和薄膜厚度, 利用红外吸收谱分析薄膜的键合结构、氢含量及微结构因子. 其中 Raman 散射谱测试采用激发光为 488 nm 的 Ar 离子激光源, 聚焦光斑直径为 1  $\mu$ m, 光功率为 15 mW.

\* 国家自然科学基金(批准号:60806046)和广东省自然科学基金(批准号:8152104101000004)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: rhuang@hstc.edu.cn

### 3. 结果与讨论

图 1(a) 和 (b) 分别给出不同激发频率下制备的纳米硅薄膜的剖面 TEM 图. 可以看到, 对于 13.56 MHz 激发频率下制备时间为 120 min 的纳米硅薄膜, 其剖面具有层状结构, 即从衬底处开始生长的 100 nm 厚度的均匀介质层和含有锥状结构的介质层. 高分辨 TEM 分析结果显示, 均匀介质层为非晶态结构, 而锥状结构层为晶态结构, 且由不同晶向的晶粒组成. 由此可见, 13.56 MHz 激发频率下

制备的样品, 纳米晶硅不是直接在衬底上生长形成的, 纳米晶硅薄膜的形成经历了非晶态孵化层到晶态结构层的转变. 对比 13.56 MHz 激发频率下制备的样品, 我们发现 40.68 MHz 激发频率下制备时间为 40 min 的纳米硅薄膜也呈锥状结构生长, 但从图 1(b) 可见锥状结构是直接衬底上形成的, 薄膜中并无非晶态孵化层存在. 这说明在高激发频率作用下生长的纳米晶硅薄膜不需经历由非晶态孵化层到晶态结构的转变, 其纳米晶硅能直接在衬底上生长形成. 图 2 的高分辨 TEM 图进一步证明了这一

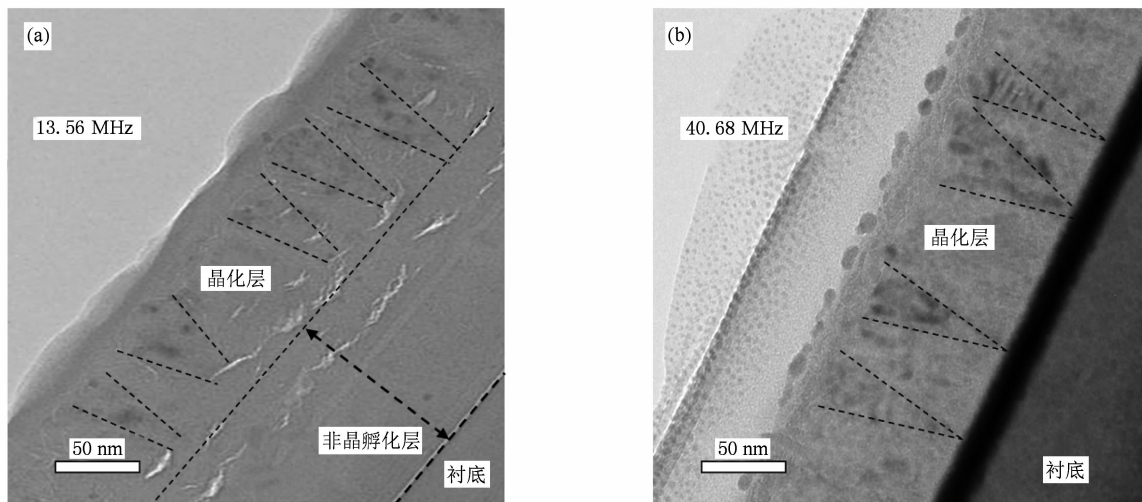


图 1 纳米硅薄膜的剖面 TEM 图 (a) 13.56 MHz 激发频率下制备, (b) 40.68 MHz 激发频率下制备

点. 由图 2 的高分辨 TEM 图可看到, 在 2 nm 厚的非晶态结构层上存在着不同晶向的纳米硅晶粒, 该 2 nm 厚的非晶态结构层为单晶硅衬底表面的自然氧化硅层, 这与我们的椭圆偏测量结果相符合.

图 3 给出不同激发频率下不同时间制备的样品的 Raman 谱. 对于 13.56 MHz 激发频率下制备时间为 60 min 的样品, 其对应的厚度为 95 nm. 由图 3(a) 可知, 该样品的 Raman 谱存在两个明显的谱峰, 峰位分别为  $150\text{ cm}^{-1}$  和  $480\text{ cm}^{-1}$ , 它们分别对应于非晶硅的类横向声学模式 (类 TA 模) 和类横向光学模式 (类 TO 模), 是典型的非晶态结构. 由图 3(a) 可看到, 随着生长时间增加至 120 min, 即膜厚增加至 200 nm, 样品的 Raman 峰蓝移至  $520\text{ cm}^{-1}$  附近, 这表明样品发生了晶化. 由 Raman 谱的分析结果可知, 对于 13.56 MHz 激发频率下制备的样品, 其结构特性与厚度密切相关, 随着样品厚度的增加, 其微结构由最初的非晶态向晶态

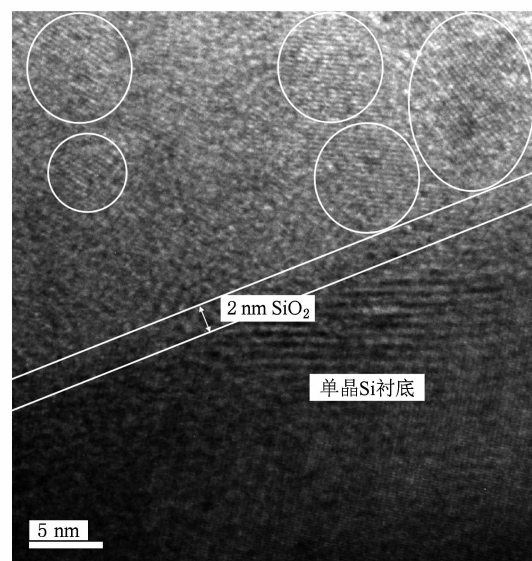


图 2 40.68 MHz 激发频率下制备的纳米硅薄膜的剖面高分辨 TEM 图

结构转变,这与我们前面的剖面 TEM 分析结果一致.图 3(b)给出 40.68 MHz 激发频率下制备时间为 10 min 的样品(厚度为 32 nm)的 Raman 谱,可以看到有对应于纳米晶硅的晶化峰形成,该峰位于  $518\text{ cm}^{-1}$ ,随着生长时间的进一步增加,即薄膜厚度的增加,晶化峰的半高宽明显变小,这表明样品的晶化率和晶粒尺寸随厚度的增加而增大.通过对 Raman 谱的分峰拟合,我们计算了不同子层

厚度下样品的晶化率.晶化率的定义为<sup>[8]</sup>:  $X_c = (I_c + I_m)/(I_c + I_m + I_a)$ ,其中  $I_c, I_a$  和  $I_m$  分别对于晶体硅 Gauss 峰、非晶硅 Gauss 峰和晶界 Gauss 峰的积分面积.结果表明随着厚度从 32 nm 增加至 130 nm,晶化率  $X_c$  从 53% 提高至 74%.对比 13.56 MHz 激发频率下制备的 200 nm 厚的样品(晶化率为 53%),采用较高激发频率更有利于改善样品的结构,提高样品的晶化率.

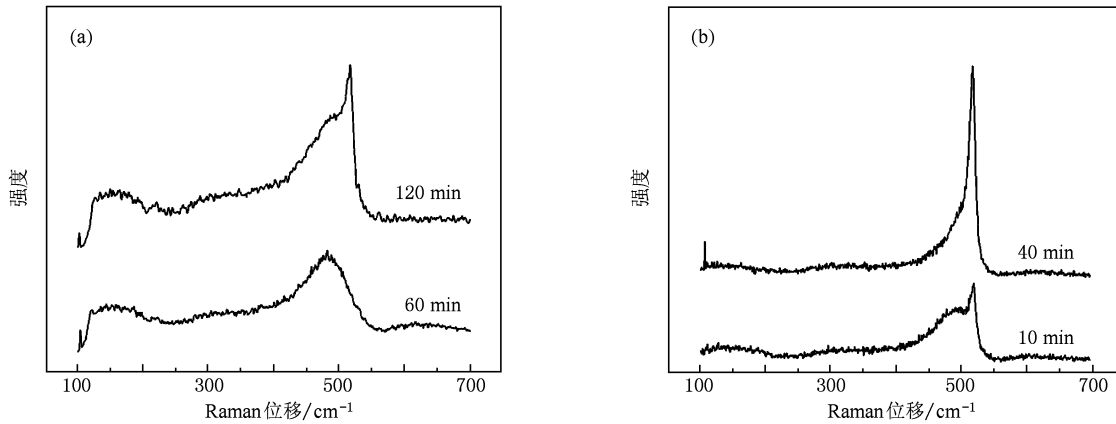


图 3 样品的 Raman 谱图 (a) 13.56 MHz 激发频率下制备, (b) 40.68 MHz 激发频率下制备

图 4 给出不同激发频率下制备的样品的红外吸收谱,可以看到不同激发频率下制备的样品的红外吸收谱均有位于  $640, 880, 2000, 2100\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰,它们分别对应于 SiH 摇摆模、SiH<sub>2</sub> 弯曲模、SiH 伸缩模和 SiH<sub>2</sub> 伸缩模<sup>[9]</sup>.采用氢含量的摇摆模算法,即对红外吸收谱峰  $640\text{ cm}^{-1}$  位置进行 Gauss 拟合,由拟合函数的积分强度确定薄膜中 H 原子百分比含量  $C_H$ ,即  $C_H = A_{\omega} I_{\omega} / N$ ,其中  $A_{\omega}$  为比例系数,一般取为  $A_{640} = 1.6 \times 10^{19}\text{ cm}^{-2}$ ,  $I(\omega)$  为吸收带的积分强度,  $N$  为薄膜中 Si 原子与 H 原子的密度之和,取为  $5.0 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ <sup>[10]</sup>.计算结果表明 13.56 MHz 激发频率下制备的样品的氢含量为 20.4%,大于 40.68 MHz 激发频率下制备的样品(12.1%),见表 1.通常致密网格中的 H 原子产生的 SiH 键伸缩模位于约  $2000\text{ cm}^{-1}$ ,而空洞的内表面或晶界处的氢产生的 SiH<sub>2</sub> 键位于约  $2100\text{ cm}^{-1}$ .因此通过  $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  附近 Si—H 组态的比较可以获取薄膜的微结构因子  $R$ ,衡量薄膜的致密与疏松,其中  $R$  定义为:  $R = I_{2100} / (I_{2000} + I_{2100})$ <sup>[11]</sup>.计算结果表明,13.56 MHz 激发频率下制备的样品的微结构因子为 0.76,大于 40.68 MHz 激发频率下制备的样品(微结构因子为 0.24).可见 40.68 MHz 激发频率下

制备的样品更加致密.

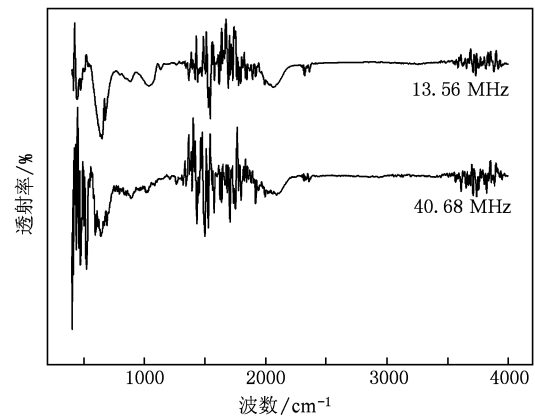


图 4 不同激发频率下制备的样品的红外吸收谱

表 1 两种激发频率下制备的纳米晶硅薄膜的晶化率、H 含量、微结构因子和生长速率对比

样品类型	晶化率 $X_c$ / %	H 含量 $C_H$ / %	微结构因子 $R$	生长速率 $r_d$ / $\text{\AA}/\text{s}$
A (13.56 MHz)	53	20.40	0.76	0.27
B (40.68 MHz)	74	12.11	0.24	0.54

由以上结果分析可知,采用较高的激发频率(40.68 MHz)制备的薄膜不仅具有较高的晶化度

和致密性,而且硅纳米晶能直接在非晶态衬底上生长形成.而在较低激发频率(13.56 MHz)下制备的纳米晶硅薄膜最初生长阶段存在非晶态孵化层.事实上,在 PECVD 沉积过程中薄膜的生长特性强烈依赖于氢,大量活性氢的存在能使 Si 网络得到弛豫,改善薄膜的微结构<sup>[12]</sup>.已有实验结果表明,通过提高氢的稀释比率,增强 H 对 Si—Si 键的作用,使 Si 网络结构得到弛豫,可有效促进硅核由非晶态向晶态结构转变,进而减小非晶态孵化层的厚度<sup>[7,13]</sup>.对于 13.56 MHz 的 PECVD 系统,高达 99.67% 的氢稀释比率能将非晶态孵化层厚度减小到 10 nm 内<sup>[7]</sup>.对于我们的样品,在辉光功率、稀释度一定的情况下,随着频率的提高,等离子体中电子密度增大,提高了电子与 H<sub>2</sub> 气体分子碰撞概率,使得反应前驱物中活性氢的数量增加,大量活性氢的存在不仅提高了 SiH<sub>3</sub> 等基团的表面扩散长度,而且还能更有效地刻蚀薄膜生长表面的弱 Si—Si 键,增强化学退火效应,使 Si 网络结构得到弛豫,促进硅纳米晶核的形成和长大,因此薄膜易于晶化,且晶化率高.另一方面,等离子体中

电子密度增大的同时也提高电子与 SiH<sub>4</sub> 分子的碰撞几率,促进其进一步分解,从而提高薄膜的生长速率,表 1 中的生长速率说明了这一点.事实上,由于等离子体鞘层电压随激发频率的提高而降低<sup>[6]</sup>,导致其中的电场强度变弱,从而减弱离子对薄膜生长表面的轰击能力,这在一定程度上也促进薄膜的晶化和生长速率的提高.

#### 4. 结 论

利用 PECVD 技术,在一定的辉光功率、氢稀释度条件下,研究不同激发频率对纳米晶硅薄膜生长特性的影响.实验结果表明,不同激发频率下制备的纳米晶硅薄膜晶化区均呈锥状结构生长,在较低激发频率(13.56 MHz)下制备的纳米晶硅薄膜最初生长阶段存在非晶态孵化层,而在较高的激发频率(40.68 MHz)下硅纳米晶能直接在非晶态衬底上直接生长形成.实验结果还表明,采用较高的激发频率能够有效提高薄膜的晶化度和致密性.

- 
- [1] Peng W B, Liu S Y, Xiao H B, Zhang C S, Shi M J, Zeng X B, Xu Y Y, Kong G L, Yu Y D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5716 (in Chinese) [彭文博、刘石勇、肖海波、张长沙、石明吉、曾湘波、徐艳月、孔光临、俞育德 2009 物理学报 **58** 5716]
- [2] Li J S, Wang J X, Yin M, Gao P Q, Chen Q, Li Y L, He D Y 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 4340
- [3] Huang S Y, Wang L, Ganguly G, Xu J, Huang X F, Matsuda A, Chen K J 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266—269** 347
- [4] Rui Y J, Chen D Y, Xu J, Zhang Y J, Yang L, Mei J X, Ma Z Y, Cen Z H, Li W, Xu L, Huang X F, Chen K J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 033532
- [5] Cabarrocas P R, Hamma S 1999 *Thin Solid Films* **23—26** 337
- [6] Amanatides E, Mataras D, Rapakoulias D E 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5799
- [7] Zhou J H, Ikuta K, Yasuda T, Umeda T, Yamasaki S, Tanaka K 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1997
- [8] Houben L, Luysberg M, Hapke P, Carius R, Finger F, Wagner 1998 *Philos. Mag. A* **77** 1447
- [9] Lucovsky G, Nemanich R J, Knights J C 1978 *Phys. Rev. B* **19** 2064
- [10] Manfredotti C, Fizzotti F, Boevo M, Pastorino P, Polesell P, Vittone E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 18046
- [11] Han X Y, Geng X H, Hou G F, Zhang X D, Li G J, Yuan Y J, Wei C C, Sun J, Zhang D K, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1344 (in Chinese) [韩晓艳、耿新华、侯国付、张晓丹、李贵君、袁育杰、魏长春、孙建、张德坤、赵颖 2009 物理学报 **58** 1344]
- [12] Xu J, Chen K J, Feng D, Miyazaki S, Hirose M 1996 *Solid State Commun.* **99** 269
- [13] Gu J, Zhu M, Wang L, Liu F, Zhou B, Zhou Y, Ding K, Li G 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 093505

# Influence of excitation frequency on the growth properties of nanocrystalline silicon films with high hydrogen dilution\*

Song Jie Guo Yan-Qing Wang Xiang Ding Hong-Lin Huang Rui<sup>†</sup>

(*Department of Physics and Electrical Engineering, Hanshan Normal University, Guangdong 521041, China*)

(Received 8 November 2009; revised manuscript received 6 January 2010)

## Abstract

Nanocrystalline silicon films were prepared from SiH<sub>4</sub> highly diluted with hydrogen by plasma enhanced chemical vapor deposition. The influence of excitation frequency on their growth properties was investigated. The cross-section transmission electron microscopy images show that all the films grow with certain fastigiated structure in the crystalline region. However, the films deposited at 13.56 MHz undergo a transition from amorphous incubation layer to crystalline structure. In contrast, for the films deposited at a high excitation frequency (40.68 MHz), nanocrystalline silicon grains can directly grow on the amorphous substrates. Furthermore, the results of Raman spectra and Fourier transform infrared spectroscopy manifest that the nanocrystalline silicon films deposited at high excitation frequency (40.68 MHz) possess high crystalline fraction, low hydrogen content and small microstructure factor.

**Keywords:** VHF-plasma enhanced chemical vapor deposition, high hydrogen dilution, nanocrystalline silicon

**PACC:** 8115H, 6855, 8160C

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60806046) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (No. 8152104101000004).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: rhuang@hstc.edu.cn