

利用等离子体辅助脉冲磁控溅射实现多晶硅薄膜的低温沉积*

苏元军^{1)2)†} 徐军¹⁾ 朱明¹⁾²⁾ 范鹏辉²⁾ 董闯¹⁾

1) (大连理工大学三束表面改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2) (日新电机 - 大连理工大学联合研发中心, 大连 116024)

(2011 年 1 月 11 日收到; 2011 年 6 月 17 日收到修改稿)

本文报道了利用电感耦合等离子体辅助中频直流脉冲磁控溅射在温度 300 °C 以下沉积氢化多晶硅薄膜的制备方法. 利用拉曼散射、X 射线衍射、透射电子衍射和傅里叶红外光谱对多晶硅薄膜进行了表征. 详细研究了氢气在沉积过程中所起的作用, 并结合 Langmuir 探针和发射光谱等等离子体诊断方法, 对辅助等离子体源在多晶硅薄膜制备过程中所起到的作用进行了讨论.

关键词: 多晶硅薄膜, 电感耦合等离子体, 磁控溅射, 拉曼散射

PACS: 81.15.Cd

1 引言

随着液晶显示技术的发展和人类对太阳能利用的重视, 多晶硅薄膜的研究受到了越来越多的关注. 与传统的非晶硅薄膜相比, 多晶硅薄膜有着更高的电子迁移率和更好的光电稳定性, 作为液晶显示器中薄膜晶体管的沟道层^[1]和硅基薄膜太阳能电池的本征层^[2]使用都表现出更加优越和稳定的性能. 目前, 在多晶硅薄膜的沉积技术当中, 主要以化学气相沉积 (CVD) 为基础的制备技术为主, 如等离子体增强化学气相沉积^[1,2](PECVD) 和热丝辅助化学气相沉积^[3](HW-CVD) 等. 在化学气相沉积制备多晶硅薄膜的过程中, 主要使用硅烷气体作为硅的沉积原料. 硅烷是一种剧毒易爆的危险气体, 在实际工业生产过程中往往需要投入很高的成本来对硅烷进行回收处理; 另外, 与非晶硅薄膜相比, 在化学气相沉积当中多晶硅薄膜的制备工艺更为苛刻, 需要在极高含量氢气稀释 (通常氢气含量高于 95%) 的硅烷中才能得到结晶度很高的多晶硅薄膜^[1-3], 这些因素都使得用于制备多晶硅薄膜的设备结构复杂、成本昂贵. 因此, 更低成本的多晶硅薄膜制备技术, 尤其是低温 (低于 600 °C) 多晶硅直

接沉积技术的开发, 对于多晶硅薄膜在工业上的推广显得尤为重要.

磁控溅射是一种结构简单、成本低廉的真空沉积技术, 由于不需要使用硅烷, 无论是生产安全性还是成本控制上, 磁控溅射都比化学气相沉积在工业应用上有着更大的优势. 但是, 使用普通磁控溅射制备的硅薄膜结晶度很差, 大多数用磁控溅射制备的硅薄膜都为非晶态^[4]. 到目前为止, 利用磁控溅射技术进行多晶硅薄膜制备研究的报道在国际上还非常少, 我国还没有磁控溅射法制备出多晶硅薄膜的相关报道. 我们通过等离子体辅助磁控溅射方法, 实现了多晶硅薄膜的低温沉积. 本文详细描述了该方法制备多晶硅薄膜的工艺过程, 研究了氢气对多晶硅薄膜生长的影响, 并利用材料表征和等离子体诊断等手段对该方法制备多晶硅薄膜的成膜机理进行了探讨.

2 实验

图 1 是等离子体源辅助磁控溅射设备沉积室的装置图. 在真空室顶端装有一个外置天线的电感耦合等离子体源 (ICP), 天线是由铜管围成的一

* 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目 (批准号: 707015) 和辽宁省高等学校创新团队支持计划资助的课题.

† E-mail: suhl@mail.dlut.edu.cn

个直径 150 mm 的单匝线圈,铜管里面通有冷却水.天线的一端与射频匹配器相连,另一端接地.射频电源的频率是 13.56 MHz,多晶硅薄膜沉积过程中 ICP 等离子体源放电功率是 1000 W.耦合天线的射频信号通过一个石英窗口传入放电腔,在放电腔内产生高密度 ICP 等离子体.沉积室的直径为 560 mm,侧壁安装有两个对置安放的矩形磁控溅射靶,靶材采用长 150 mm、宽 50 mm、纯度为 99.9999%的多晶硅靶材.两个磁控靶面间距离固定在 120 mm,分别与中频直流双极脉冲电源的正、负极连接,形成孪生靶配置;中频电源的频率为 40 kHz,沉积过程中放电功率 200 W.两个溅射靶之间装有一个可以上下活动的样品台,以调节样品台与 ICP 等离子体源的距离.样品台直径 90 mm,由钨丝加热,实验中样品台与等离子体源的距离保持在 130 mm.样品台在薄膜沉积过程中表面温度保持在 270 °C 左右(温差 $\pm 10^{\circ}\text{C}$).沉积室的底端一侧连接真空系统,另一侧连接样品储存室,沉积室的本底真空保持在 2×10^{-5} Pa 以内.

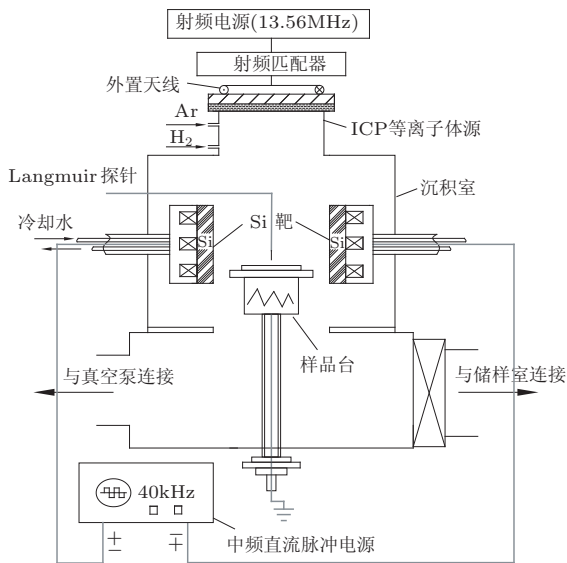


图 1 电感耦合等离子体源辅助磁控溅射装置图

氢气在多晶硅薄膜的制备过程中起着至关重要的作用.为了研究氢气对薄膜结晶度的影响,我们将氢气和氩气混合气体的气压固定在 3 Pa(3 Pa 时混合气体的等离子体密度相对较高而沉积速率也相对较快),同时将氢气在混合气体中的分压百分含量从 0 提高到 80%.具体的样品制备条件列于表 1.

基片采用石英玻璃和 (100) 取向的单晶硅片.石英基片用于拉曼散射和 X 射线衍射分析;单

晶硅片用于透射电子衍射和红外光谱分析.拉曼散射装置为英国 RENISHAW 显微拉曼测试仪,采用波长 632.8 nm 的氦氖激光器;测试中使用的激光光斑功率小于 $0.2 \text{ MW}/\text{cm}^2$,以防止测试过程中的激光诱导晶化.透射电子显微镜使用的是日本电子的 JEM-4000EX,可以进行高分辨观察.X 射线衍射测试在德国 BRUKER D8 FOCUS 上进行,采用 $\theta-2\theta$ 共面扫描模式.傅里叶红外光谱由美国 NICOLET AVATAR360 测得.薄膜厚度由美国 OCEAN OPTICS 干涉膜厚仪测得.利用我们自行设计的朗缪尔探针和美国 OCEAN OPTICS 公司的 USB2000+ 型光谱仪分别对等离子体密度和激发态原子或分子的发射光谱相对强度进行了测试.

表 1 样品制备条件

沉积气压 /Pa	3
沉积温度 /°C	270 ± 10
ICP 等离子体源放电功率 /W	1000
磁控靶放电功率 /W	200
氢气气压百分比 /%	0,5,10,20,30,40,50,60,70,80
样品编号 (与氢气气压百分比对应)	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10

3 结果与讨论

3.1 拉曼散射——薄膜结晶度分析

拉曼散射是分析多晶硅薄膜结晶度的最主要测试方法.图 2 是样品 5# 的拉曼散射谱横光学模 (TO) 声子峰及其拟合曲线.峰位在 480 cm^{-1} 的 Gauss 峰对应薄膜中的非晶态,峰位在 510 cm^{-1} 附近的 Gauss 峰对应薄膜中的晶界和小晶粒,而 520 cm^{-1} 附近出现的一个相对尖锐 Gauss 峰则对应薄膜中的晶态部分 [5].用 I_{480} , I_{510} , I_{520} 分别代表 480 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 520 cm^{-1} 附近位置的拟合峰积分强度,则多晶硅薄膜的结晶度可以由下式计算得到 [6]:

$$F_c = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}}. \quad (1)$$

图 3(a) 是氢气不同分压百分含量条件下制备样品的典型拉曼散射谱线.从图 3(a) 中可以看到,在纯氩气中沉积的硅薄膜没有任何的晶化,为非晶硅薄膜.当通入氢气后,即使是少量的氢气存在于混合气氛中,利用等离子体辅助磁控溅射方法也可以得到多晶态的硅薄膜.从图 3(a) 中还可以看出,随着氢气含量的增加,所得的拉曼峰更加锐利,

峰位也在不断向高波数方向漂移. Viera 的研究表明 [5], 多晶硅拉曼散射谱中 TO 声子峰位置的变化和散射峰半高宽的变化与多晶硅薄膜中晶粒的大小有关. 晶粒越大, 散射峰越窄, 峰位更加接近单晶硅的峰位 (520 cm^{-1}). 由此, 可以看出利用等离子体辅助磁控溅射方法制备的多晶硅薄膜, 在一定气压下, 随着氢氩混合气体中氢气含量的提高, 多晶硅薄膜的晶粒也随之变大.

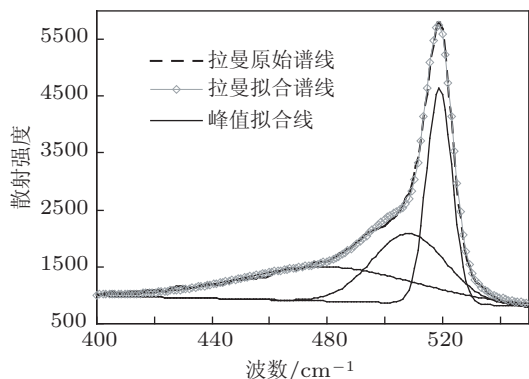


图2 样品5#(氢气压比30%)的拉曼谱线拟合曲线

根据图2所示的分峰方法和(1)式的计算, 可以得到如图3(b)所示的结晶度随氢气百分含量变化的趋势. 从图3(b)中可以看出, 薄膜的结晶度随着氢气含量的增加而逐渐提高. 在没有氢气的条件

下, 硅薄膜不能结晶; 高的氢气含量有利于形成结晶度较高的多晶硅薄膜.

3.2 X射线衍射——晶粒取向分析

X射线衍射可以判定薄膜材料的晶体结构和生长取向. 图4(a)为不同氢气分压百分含量条件下制备薄膜的X射线衍射谱. XRD测试所用的基底为石英片, 在所有的谱线中都可以看到石英的非晶态衍射基线. 从图4(a)中可以清楚的看到, 所有多晶硅薄膜的XRD谱线在 28.5° 附近出现一个很强的衍射峰, 为Si(111)面的衍射峰, 而其他晶面的衍射峰则明显较弱(单晶硅粉末标准衍射谱中三强峰强度比值 $I_{(111)} : I_{(220)} : I_{(311)}$ 为100 : 50 : 30). 这表明薄膜中存在较强的(111)织构, 多数晶粒都沿着(111)方向生长. 利用CVD技术制备的多晶硅薄膜, 除了(111)织构外, 在一定条件下还可以沉积出取向性非常好的(220)织构的多晶硅薄膜[7]. 而在我们的系统中到目前为止还没有发现有其他取向的择优生长. 由于Si是金刚石结构, (111)面是金刚石结构的最密排面, 因此(111)面是多晶硅晶粒中能量最低的晶面, 这说明利用等离子体辅助磁控溅射制备的多晶硅薄膜更倾向于沿着能量最低的密排面生长.

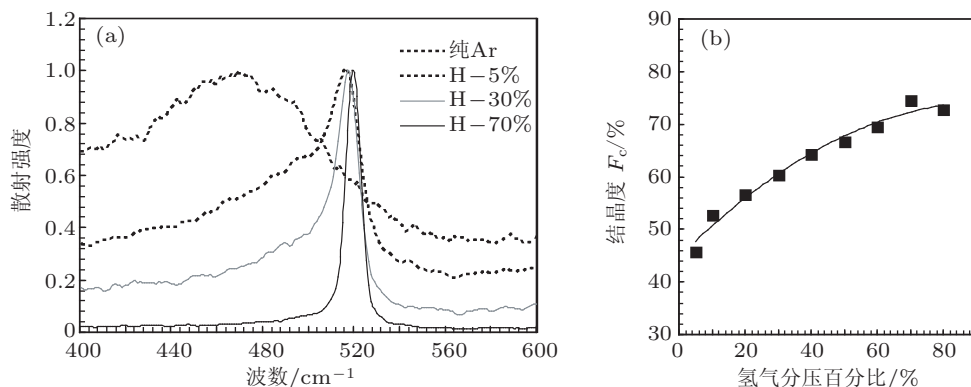


图3 不同氢气分压百分比条件下制备薄膜的拉曼散射谱(a)和薄膜结晶度(b)

从图4(a)中还可以看出(111)衍射峰的强度随着氢气含量的增加而逐渐增强. 衍射峰强度的变化与薄膜的厚度和多晶硅薄膜的结晶度有关. 由于薄膜的沉积速率随着氢气含量的增加而降低(见表2), 用于XRD测试的样品沉积时间相同(40 min), 从而薄膜厚度随着氢气含量的增加而逐渐降低, 因此图4(a)中衍射峰强度的增加应该主要是由于结晶

度提高所致, 而受薄膜厚度变化影响较小.

此外, 我们发现所有XRD(111)衍射峰的半高宽(单位度)在0.25—0.5之间, 这一数值比相同测试条件下得到的单晶硅片(111)衍射峰的半高宽0.07要大得多. XRD衍射峰的宽化与薄膜材料中的微观应力和晶粒尺寸有关. 通常利用磁控溅射在低温($<300^\circ\text{C}$)、较高气压($>1\text{ Pa}$)、无偏压条

件下制备的多晶硅薄膜微观应力较小, 对衍射峰的半高宽影响不大, 衍射峰的宽化主要是由晶粒细化造成^[8]. 图 4(b) 是 (111) 衍射峰半高宽随氢气百分含量变化的趋势曲线. 我们可以看到, 在氢气含量低于 50% 时, 半高宽随着氢气含量的升高而不断减小, 表明薄膜的晶粒尺寸随着氢气含量增加而变大. 当氢气含量高于 50% 时, 继续提高氢气含量半高宽化不再明显. 这说明当氢气含量增加到一定程度时, 一方面氢气对薄膜中晶粒长大的促进作用不再明显; 另一方面混合气体中氢气比例的提高使薄膜沉积速率下降, 一定沉积时间内制备的薄膜厚度变薄, 限制了晶粒的继续长大. 从总体上看, XRD 的分析结果与 Raman 散射的测试结果基本一致, 在一定气压下薄膜的结晶度随着混合气体中氢气含量的增加而提高, 晶粒尺寸随着氢气含量的升高而变大.

3.3 红外光谱 —Si—H 键合结构和薄膜中氢原子百分含量

由拉曼光谱及 XRD 测试结果可知, 工作气体中氢气的含量对多晶硅薄膜的结晶度有重要影响, 因此多晶硅薄膜的制备过程中通常要使用氢气, 溅射法也不例外. 在有氢气的沉积环境下, 所制备的多晶硅薄膜都有不同程度的氢化, 常常被称作氢化多晶硅. 红外光谱是分析氢化多晶硅薄膜中 Si—H 原子之间键合结构最常用的无损分析技术. 在氢化多晶硅薄膜的红外光谱中主要有三个红外吸收带, 640 cm^{-1} 处的吸收峰是 SiH 键的摇摆振动模, $840\text{—}890\text{ cm}^{-1}$ 之间的两个吸收峰是 SiH_2 和 SiH_3 团簇的弯曲振动模, 2000 cm^{-1} 和 2100 cm^{-1} 附近的吸收峰分别是 SiH 单键和 SiH_x ($x = 1, 2, 3$) 或 SiH_x ($x = 1, 2$) 团簇的拉伸振动模^[9,10]. 通过 Si—H 键的键合结构可以进一步了解氢化多

晶硅薄膜的微观结构, 同时还可以利用红外吸收系数峰定量计算薄膜中氢原子的百分含量.

在利用红外光谱对 Si—H 键进行分析之前, 首先要对基线进行处理. 由于光的干涉效应, 当薄膜厚度与红外光波长接近时基线中常常会出现干涉条纹, 从几百纳米到几微米的范围内, 干涉条纹会随着薄膜厚度的增加而增强. 如图 5(a) 中深色实线是在 5# 样品的沉积条件下沉积 4 h 样品 (膜厚约为 $2.6\text{ }\mu\text{m}$) 的红外透射谱, 在图中我们可以看到明显的干涉条纹, 如果不对基线进行处理将会影响对红外光谱的分析结果. 目前较为常用的红外光谱基线拟合方法为 Maley 拟合法^[11,12]. 根据 Maley 拟合公式我们可以得到图 5(a) 中浅色的拟合基线. 在拟合好基线之后, 可以根据下式计算后变换得到吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的红外谱线^[11,12]:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{d} \left[\ln(XR) - \ln(\sqrt{1+X^2} - 1) \right], \quad (2)$$

式中 $X = \frac{2R(T/T_{\text{NA}})}{(1-R^2)}$, R 为硅反射率 ($R = 0.3$), T 为透射谱, T_{NA} 为拟合基线谱, d 为薄膜的厚度 (单位 cm).

图 5(b) 是根据 (2) 式变换得到的 5# 样品的红外吸收系数谱, 在得到红外吸收系数谱后, 便可以根据经验公式 $C_{\text{H}} = A_{640}I_{640}/N$ 计算出薄膜中键合态氢原子的百分含量^[13]. 其中 I 为吸收峰积分强度, $I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\alpha(\omega)}{\omega}$, 由于 640 cm^{-1} 附近 Si—H 键的摇摆吸收峰涵盖了所有 Si—H 键的键合结构, 因此对于氢含量的计算常用摇摆吸收峰的积分强度. A 是一个经验常数, 摇摆吸收峰的 $A_{640} = 2.1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-1}$, N 为薄膜的原子密度, 一般取值 $N = 5.0 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$. 根据摇摆吸收峰计算得到的氢原子百分含量都列于表 2.

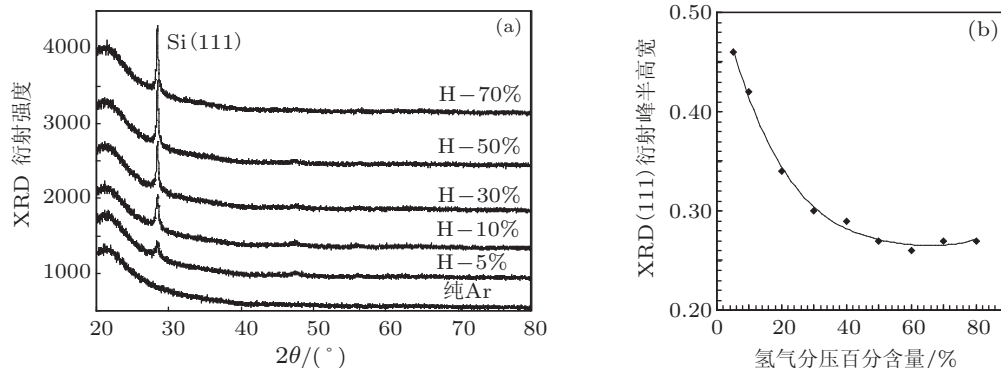


图 4 X 射线衍射结果 (a) 典型 X 射线衍射谱; (b) 衍射峰半高宽随氢气含量的变化趋势

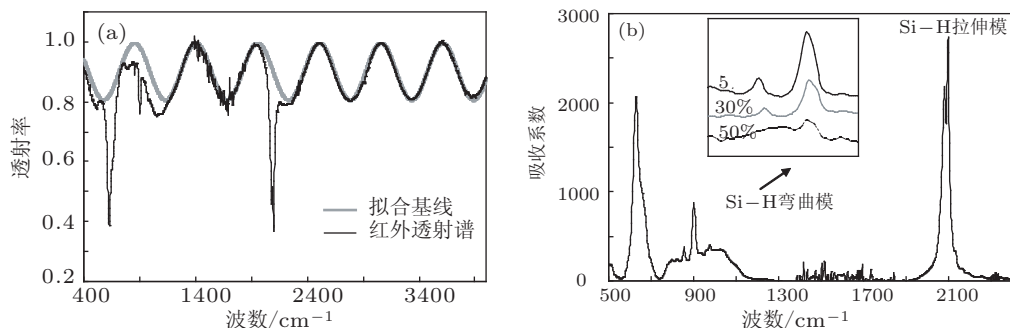


图5 样品 5# 的红外谱线 (a) 原始红外透射谱线和基线拟合线; (b) 红外吸收系数谱 (插图系不同氢气条件下 (5%, 30%, 50%) 弯曲振动模的变化状态)

从图 5(b) 中我们可以看到, 在拉伸振动区只有在 2100 cm^{-1} 附近出现了很强的红外吸收峰, 而在 2000 cm^{-1} 位置的吸收峰很弱, 这是典型的氢化多晶硅的 Si—H 键合模式; 而在氢化非晶硅的薄膜中常常伴随很强的 2000 cm^{-1} 红外吸收峰 [4,14]. 仔细观察可以发现, 2100 cm^{-1} 处的吸收峰发生了劈裂, 还可以看到两个尖峰, 位置分别在 2083 cm^{-1} 和 2134 cm^{-1} . 单晶硅不同取向晶面的表面氢化实验研究表明 [15,16], 在对单晶硅 (111) 表面进行氢化后, 红外吸收谱中在 2083 cm^{-1} 和 2134 cm^{-1} 的位置会出现尖锐的红外吸收峰. 通过前面 XRD 的结果, 我们知道在我们的多晶硅薄膜中有很多 (111) 取向择优生长的晶粒, 因此 2100 cm^{-1} 红外吸收峰上出现的这两个尖峰与薄膜中晶粒表面的 Si—H 键合状态有关, 说明多晶硅薄膜中有很多的氢原子会以表面氢化的方式包裹在多晶硅晶粒的表面.

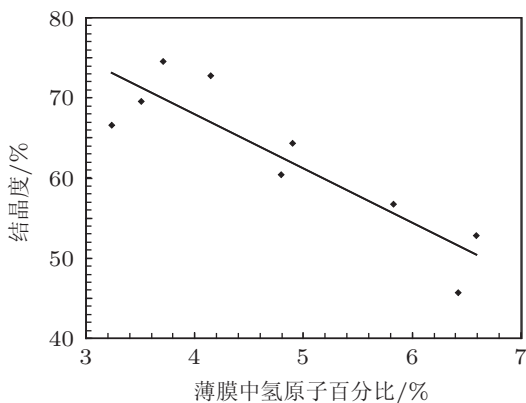


图6 薄膜中氢原子百分含量与薄膜结晶度的关系

其他样品的红外吸收谱都与图 5 中 5# 样品的谱线类似, 所不同的是吸收峰的强度会随着工作气体中氢气含量的提高而有所减弱. 红外吸收系数谱中吸收峰的减弱表明了薄膜中键合态氢原子含量的减少. 图 6 给出了利用红外光谱计算出的薄膜中

氢原子百分含量与氢化多晶硅薄膜的结晶度的关系. 从图 6 中可以看出, 薄膜的结晶度越高, 薄膜中所含的键合态氢原子就越少. 多晶硅薄膜通常被认为是一种有序态的多晶硅晶粒镶嵌在无序态的非晶硅网络中的微观结构, 图 6 所示的结果表明多数键合态氢原子都存在于非晶态网络或者是晶界中. 随着工作气体中氢气含量的升高, 多晶硅薄膜的结晶度和晶粒尺度不断提高, 薄膜中非晶态成份和晶界所占比例随之下降, 从而薄膜中键合态氢原子的含量随结晶度提高而下降.

红外光谱中 845 cm^{-1} 和 890 cm^{-1} 的吸收峰的变化可以反映出薄膜微结构的细微变化 [17,18]. Si—H 键在 845 cm^{-1} 和 890 cm^{-1} 的红外吸收峰主要与 SiH_2 弯曲振动模有关, 根据 Sidhu 的研究 [10], 845 cm^{-1} 附近的吸收峰只与 $(\text{SiH}_2)_n(\text{SiH}_2)$ 团簇或链状 SiH_2 有关, 而 890 cm^{-1} 处的吸收峰则涵盖了所有的 SiH_2 相关的键合结构 (包括 SiH_2 和 $(\text{SiH}_2)_n$). 多数研究认为 [10,17,18], $(\text{SiH}_2)_n$ 主要存在于薄膜中微观尺度的孔洞当中, 因此 $(\text{SiH}_2)_n$ 的吸收峰强度反应了薄膜中微孔缺陷的密度. 从图 5(b) 的插图中我们可以看出, 随着工作气氛中氢气含量的增加, 845 cm^{-1} 和 890 cm^{-1} 附近的吸收峰逐渐减弱, 当氢气含量达到一定程度时 (50%), 845 cm^{-1} 附近的吸收峰几乎消失. 这说明微孔缺陷主要存在于多晶硅薄膜的非晶态网络和晶界当中, 这种结构的多晶硅薄膜的晶粒之间是一种疏松的多孔状非晶态结构. 随着混合气体中氢气含量的提高, 薄膜的结晶度逐渐提高, 晶粒尺度不断变大, 薄膜中的非晶态成分以及晶界比例随之减小, 此时晶粒相互之间的排列就更为致密, 微孔缺陷也随之减少. 上述分析表明, 随着工作气体中氢气含量的变化, 薄膜中微结构也随着结晶度的变化而逐渐变化, 高氢气含量的工作气体有助于提高薄膜中晶粒之间的致密性.

表 2 样品测试结果

样品名称	氢气分压百分比/%	沉积速率/(nm/s)		结晶度/%	(111) 衍射峰半高宽	氢原子百分含量/%
		石英基底	玻璃基底			
1#	0	0.206	0.261	非晶	—	—
2#	5	0.205	0.245	45.70	0.46	6.42
3#	10	0.205	0.245	52.80	0.42	7.01
4#	20	0.206	0.234	56.70	0.34	5.83
5#	30	0.184	0.228	60.40	0.3	4.79
6#	40	0.183	0.226	64.30	0.29	4.90
7#	50	0.178	0.203	66.60	0.27	3.24
8#	60	0.172	0.191	69.50	0.26	3.51
9#	70	0.132	0.146	74.50	0.27	3.71
10#	80	0.120	0.138	72.80	0.27	4.15

3.4 透射电子衍射——薄膜微结构和微观形貌

通过透射电子显微镜我对样品 5# 薄膜断面微观结构和形貌进行了观察, 结果如图 7 所示. 从图 7 可以看出薄膜的微观形貌为柱状晶结构, 这是典型的磁控溅射薄膜的形貌. 根据 Messier 和 Thornton 形貌模型的描述^[19,20], 在较低的生长温度和较高的 Ar 气压条件下 (> 1 Pa) 磁控溅射制备的薄膜

多为倒锥形柱状晶, 这种结构通常在晶柱之间比较疏松, 有许多孔洞; 而随着沉积温度的升高或者 Ar 气压的降低, 所制备的薄膜中柱状晶更加均匀, 同时晶柱之间也会变得更加致密. 按照 Messier-Thornton 模型来看, 红外光谱分析中所提出的薄膜中微孔的存在可能与这种形貌有关. 而提高气氛中氢气的含量可以改善薄膜的微观形貌, 提高薄膜的致密性.

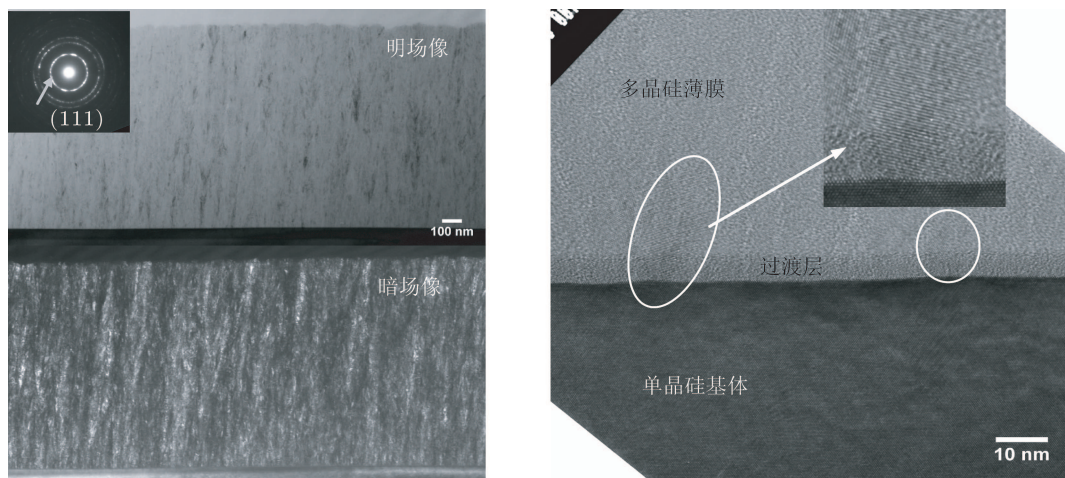


图 7 样品 5# 的截面透射电子衍射照片

从图 7 中的高分辨形貌照片我们可以看到, 在多晶硅薄膜和单晶硅基体间有一层很薄的过渡层 (约 5 nm). 通常没有经过表面腐蚀或离子溅射清洗处理的单晶硅片在空气中存放时, 硅片表面都会产生一层很薄的非晶态氧化层, 人们常称之为本征氧化层, 一般厚度为 2—3 nm. 另外, 很多报道指出多晶硅制备过程中在晶粒形核前会首先生长一层非晶态过渡层, 称为孵化层, 孵化层的厚度受薄膜沉积条件的影响很大^[21,22]. 我们在进行薄膜沉积

之前并没有对硅片进行过腐蚀或溅射清洗处理, 因此我们认为在基体表面应该有一层氧化层. 从图 7 来看多晶硅薄膜和单晶硅片之间的过渡层更像形核前的孵化层, 因为本征氧化层由于衍射衬度不同, 通常会更亮^[21]. 无论是本征氧化层还是孵化层应该都是非晶层. 从高分辨照片中我们可以看到, 有一些有序态晶格从多晶硅薄膜中透过非晶态过渡层延伸至单晶硅有序态晶格上. 这一方面可能是由于晶核形核后向基体方向延伸长大, 导致部分无序

态非晶硅晶化; 另外也有可能是氢原子引导的亚表面“化学退火”造成的氢化非晶硅在薄膜内部的晶化^[23].

3.5 等离子体诊断和多晶硅薄膜晶化机理讨论

为了进一步了解多晶硅薄膜制备过程中氢气分压百分含量对薄膜结晶度的影响原因, 我们利用发射光谱和 Langmuir 探针对溅射区域的等离子体进行了诊断研究. 图 8(a) 和 (b) 分别是磁控靶放电过程中溅射区域 H_{α} (氢原子第一激发态, 波长 656 nm) 和 Ar^* (氩原子亚稳态, 波长 750 nm) 的发射光谱强度在 ICP 等离子体源开启和关闭的不同状态下, 随工作气体中氢气含量变化的关系曲线.

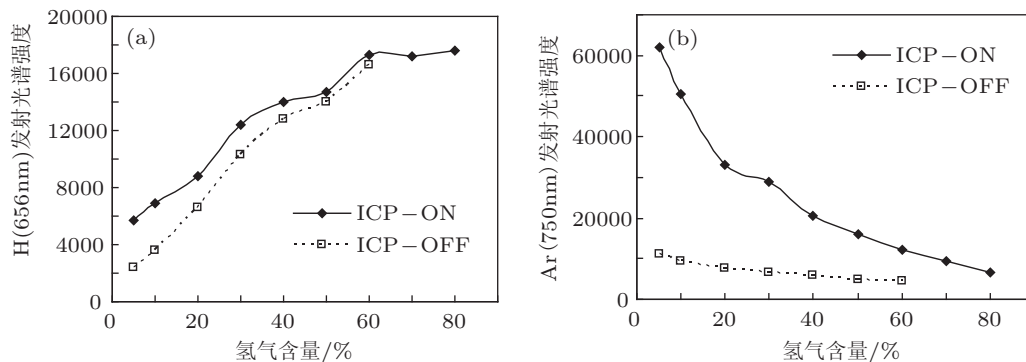


图 8 ICP 等离子体源开启与关闭条件下磁控靶发电区域 (a) H_{α} (656 nm) 和 (b) Ar^* (750 nm) 随工作气体中氢气含量的变化趋势 (在 ICP 源关闭状态下, 气压 3 Pa 时当氢气分压百分含量高于 60% 时磁控靶不能自持放电)

氢原子根据动能可以分为高温氢原子 ($T > 80$ eV) 和低温氢原子 ($T < 2$ eV)^[24-26]. 在许多等离子体源进行氩氢混合气体放电的研究中^[25,26], 通过超高分辨光谱仪观察到了 H_{α} 发射光谱的多普勒宽化效应, 表明放电气体中有相当数量的高温氢原子产生, 测得的高温氢原子温度通常高于 100 eV. 另外, 有报道表明氢基离子 (如 H_2^+ , H_3^+ , ArH^+) 通过磁控靶偏压的加速反弹后会产生高温氢原子^[24]. 而 ICP 等离子体源的放电过程中也会有许多的氢基离子产生^[27,28], 通过磁控靶溅射作用后也会间接为系统提供一部分高温氢原子. 这些都说明 ICP 等离子体源可以为磁控溅射过程提供大量的高温氢原子, 或者说 ICP 源可以为氢原子加热. 在 ICP 等离子体源关闭的状态下, 磁控靶的自持放电虽然可以产生大量的氢原子, 但不能沉积出多晶硅薄膜的原因就在于磁控靶的自持放电产生的氢原子动能较低, 不能对薄膜晶化起作用.

当然, ICP 等离子体源也具有提高反应气体和

从图 8(a) 中 (实线) 我们可以看出, H_{α} 发射光谱强度随着放电气体中氢气含量的提高而增强, 当氢气含量提高到一定程度时 (60%) H_{α} 发射光谱的强度变化不再明显. 通过对比图 3(b) 可以发现, 多晶硅薄膜的结晶度随工作气体中氢气含量的变化趋势与 H_{α} 发射光谱强度随氢气含量的变化趋势一致. 由于 H_{α} 发射光谱的强度高低反映了放电气体中产生的氢原子数量的多少, 因此多晶硅薄膜的结晶度应该与放电气体中产生的氢原子数量有关. 但是, 在图 8(a) 中 (虚线) 我们还可以看到, 在 ICP 等离子体源关闭的状态下, 通过磁控靶的自持放电在溅射区域也同样可以产生大量的氢原子, 而没有 ICP 源的辅助, 磁控溅射所制备的薄膜都为非晶态. 我们认为, ICP 等离子体源在多晶硅薄膜的沉积过程中主要起到了对氢原子的加热作用.

溅射原子离化率的作用^[29], 也有报道提出 Ar^+ 可以主导多晶硅薄膜的晶化^[30]. 但是, 我们认为在我们的系统中除了氢基离子可以通过磁控靶偏压加速反弹产生高温氢原子的作用外, 多数离子并不对薄膜晶化起到直接的影响. 图 9 是 ICP 等离子体源单独放电时, 在溅射区域通过 Langmuir 探针测得的等离子体密度. 从图 9 中可以看出, 等离子体密度是随着氢气含量的升高而逐渐下降的. 在纯氩气体中, ICP 等离子体源放电时溅射区域的等离子体密度超过 10^{11} cm^{-3} , 远远高于通入氢气后的等离子体密度, 而在纯氩气中无论 ICP 等离子体源是否放电, 磁控溅射沉积的硅薄膜都为非晶态. 由此说明 Ar 离子 (如图 9 所示) 或 Ar 激发态原子 (如图 8(b) 所示) 都不是薄膜晶化的主导因素. 此外, 在对样品台加偏压的实验中我们发现, 正偏压对薄膜结晶度没有明显影响, 而负偏压则会使薄膜结晶度降低. 这说明在限制离子轰击样品表面时薄膜仍然可以结晶; 而增强离子的轰击则会破坏有序

的 Si—Si 键, 导致薄膜结晶度下降^[31]. 这些都表明, ICP 等离子体源对反应气体和溅射原子的增强离化作用并不是薄膜晶化的主要原因.

在发射光谱的测试中, 我们也没有发现任何 SiH 反应基团 (SiH, SiH₂, SiH₃) 的发射光谱强度随 ICP 源的开启而得到增强的状况, 说明 ICP 等离子体源的辅助并不能产生额外的 SiH 反应物. 由此推断, ICP 等离子体源在薄膜晶化的过程中所起到的主要作用是直接或间接的为系统提供了大量高温氢原子. 如图 8(b) 所示, 在 ICP 源开启和关闭的不同状态下, 通过 Ar* 发射光谱的强度对比, 我们可以看出 ICP 等离子体源开启后, 反应气体的整体能量明显提高了. 随着反应气体中氢气含量的提高, 用于 Ar 离化或激发的能量不断减少 (如图 8(b) 和图 9 所示), 而氢原子的产生和激发主要由溅射源控制 (如图 8(a) 所示), 因此通过 ICP 等离子体源输入到反应气体中的能量更多的被消耗在氢原子的动能提高上. 同时反应气体中氢原子的数量随着氢气含量的提高而增多, 随之会有更多数量的氢原子被加热. 由此看出, 薄膜的结晶度的提高和晶粒尺寸的变大都与放电气体中高温氢原子的数量增多有关.

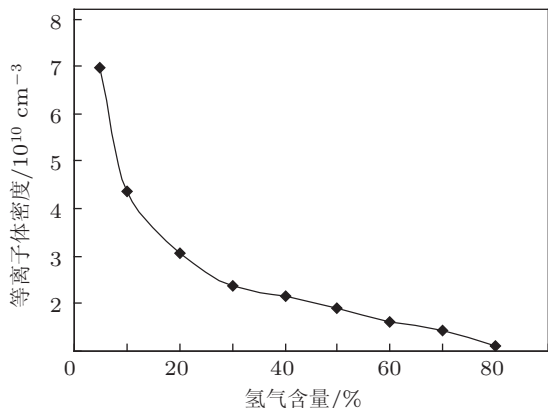


图 9 ICP 源放电时溅射区域等离子体密度随工作气体中氢气含量的变化曲线

氢原子对多晶硅薄膜的晶化机理主要有“表面增强扩散”、“选择性刻蚀”和“化学退火”三种机理^[23,32,33]. “表面增强扩散”机理认为氢原子在沉积过程中吸附在薄膜的表面, 饱和了表面硅原子的悬挂键形成 Si—H 键, 从而降低了表面硅原子悬挂键对沉积反应物或沉积原子的化学吸附作用, 使沉积到表面的硅原子或硅基反应物的表面扩散长度得到增强, 促使沉积原子进行有序化的排列. “选择性刻蚀”机理认为在硅薄膜沉积当中氢等离子体会优先刻蚀处于亚稳态的非晶区域, 因为这些区域

的 Si—Si 键处于不稳定状态, 更容易被刻蚀掉, 留下相对稳定的多晶态区域. “化学退火”机理认为氢原子会渗透到薄膜亚表面, 减弱 Si 原子之间 Si—Si 共价键的束缚作用, 使氢化硅薄膜由非晶态向多晶态转变的热力学能量势垒降低, 促使氢化非晶硅可以在低温下晶化. 前两种晶化机理属于表面晶化机理, 而“化学退火”机理属于亚表面晶化机理. “化学退火”可以很好的解释氢化非晶硅样品放入氢等离子体进行表面辐照后, 会有几个纳米厚的非晶硅薄层发生晶化的实验现象^[23,32].

通过图 8(a), 我们可以推断“表面增强扩散”不是我们系统中薄膜晶化的主导机理. 因为磁控靶的自持放电在氢气含量很高的工作气体中, 也可以产生大量的氢原子, 足以对薄膜表面进行覆盖, 增强沉积原子表面扩散, 但并没有多晶态薄膜形成, 说明表面氢原子的覆盖并不能促进沉积原子的有序排列. 对于“选择性刻蚀”, 目前多数研究都认为这个晶化机理缺少实验依据^[23,33], 在我们的系统中也没有发现薄膜厚度随着 ICP 源的开启和关闭而产生的明显变化, 因此“选择性刻蚀”也不能解释只有 ICP 源开启时才可以沉积出多晶硅薄膜的原因. 而“化学退火”机理则可以较好的解释我们的实验结果. 对于“化学退火”的过程, Sriraman^[23] 利用 Si—H—Si 桥键理论进行了深刻的诠释. 他在将氢化非晶硅放入氢的同位素氘等离子体进行辐照的过程中, 利用红外光谱原位分析, 发现了非晶硅向多晶硅转变的过程中有 Si—D—Si 桥键产生, 在薄膜晶化后便会消失, 说明 Si—H(D)—Si 桥键的形成是“化学退火”的一个重要亚稳态过程. Fedders^[34] 通过热力学计算证明氢原子要想在薄膜内部移动, 占据 Si—Si 键中心的位置形成桥键, 需要具备一定的能量. 而高温氢原子具有很高的动能, 很容易渗透到薄膜内部, 占据非稳态 Si—Si 键的中心, 形成 Si—H—Si 桥键. Yang 等^[35] 曾在非晶硅向多晶硅转化的观测实验中发现部分氢原子在硅薄膜中的穿透深度可达 5 nm, 表明高温氢原子在薄膜内部有很强的穿透性. 通过上述讨论, 我们认为 ICP 等离子体源的使用, 可以为系统提供大量的高温氢原子, 这些高温氢原子由于具有很高的动能可以渗透到薄膜亚表面, 占据不稳定的 Si—Si 键中心形成 Si—H—Si 桥键, 通过桥键引导薄膜的形核和晶化, 最终沉积出多晶态的硅薄膜. 图 7 高分辨形貌图中所示的有序态晶格穿过渡层一直延伸到单晶硅晶体表面的现象应该与这种

晶化机理有关.

4 结 论

电感耦合等离子体辅助磁控溅射技术在低于 300 °C 的温度下可以制备出结晶度很高的氢化多晶硅薄膜. 在一定的气压下, 薄膜的结晶度随着氢气含量的增加而提高, 晶粒尺寸也随着氢气含量的增加而变大, 而薄膜的致密性也随之得到改善. 薄膜中氢原子百分含量与多晶硅薄膜的结晶度有

关, 结晶度越高薄膜中非晶成分和晶界就越少, 薄膜中所含的氢原子数量也就越少. 辅助 ICP 等离子体源的使用, 可以为磁控溅射系统提供大量的高温氢原子, 高温氢原子所引导的“化学退火”对薄膜的晶化起到了主导作用. 多晶硅薄膜结晶度的提高和晶粒尺度的变大, 都与反应气体中高温氢原子的数量增多有关. 从本文的论述中可以看出等离子体辅助磁控溅射技术是一种很有潜力的多晶硅薄膜制备技术.

-
- [1] Takahashi E, Nishigami Y, Tomyo A, Fujiwara M, Kaki H, Kubota K, Hayashi T, Ogata K, Ebe A, Setsuhara Y 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 1280
 - [2] Brinza M, Rath J K, Schropp R E I 2010 *Phys. Status Solidi C* **7** 1093
 - [3] Wang L J, Zhu M F, Liu F Z, Liu J L, Han Y Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2934 (in Chinese) [汪六九, 朱美芳, 刘丰珍, 刘金龙, 韩一琴 2003 物理学报 **52** 2934]
 - [4] Yu W, Meng L H, Yuan J, Lu H J, Wu S J, Fu G S 2010 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **53** 807
 - [5] Viera G, Huet S, Boufendi L 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4175
 - [6] Cheng Q J, Xu S Y, Huang S Y, Ostrikov K 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 2863
 - [7] Shirai H, Saito T, Li Y, Matsui H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 33531
 - [8] Morales M, Leconte Y, Rizk R, Chateigner D 2004 *J. Appl. Phys.* **97** 34307
 - [9] Lucovsky G, Nemanich R J, Knights J C 1979 *Phys. Rev. B* **19** 2064
 - [10] Sidhu L S, Koteski T, Zukotynski S 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2574
 - [11] Maley N 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2078
 - [12] Luo Z, Lin X Y, Lin S H, Yu C Y, Lin K X, Yu Y P, Tan W F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 169 (in Chinese) [罗志, 林璇英, 林舜辉, 余楚迎, 林揆训, 余云鹏, 谭伟丰 2003 物理学报 **52** 169]
 - [13] Langford A A, Fleet M L, Nelson B P, Lanford W A, Maley N 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13367
 - [14] He B, Chen, G H, Zhu X H, Zhang W L, Ding Y, Ma Z J, Gao Z H, Song X M, Deng J X 2006 *Chin. Phys.* **15** 866
 - [15] Watanabe S 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 2423
 - [16] Higashi G S, Chabal Y J, Trucks G W, Raghavachari K 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 656
 - [17] Smets A H M, Kessels W M M, van de Sanden M C M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1547
 - [18] Tourir H, Zellama K, Morhange J F 1999 *Phys. Rev. B* **59** 10067
 - [19] Messier R 2008 *Journal of Nanophotonics* **2** 21995
 - [20] Thornton J A 1986 *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 3059
 - [21] Mullerova J, Sutta P, van Elzakker G, Zeman M, Mikula M 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 3690
 - [22] Chen Y S, Xu Y H, Gu J H, Lu J X, Yang S E, Gao X Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 87206
 - [23] Sriraman S, Agarwal S, Aydil E S, Maroudas D 2002 *Nature* **418** 62
 - [24] Abelson J R 1993 *Appl. Phys. A* **56** 493
 - [25] Bharathi P, Suraj K S, Prahlad V, Mukherjee S, Vasu P 2009 *Physics of Plasmas* **16** 53504
 - [26] Tatarova E, Dias F M, Puac N, Ferreira C M 2007 *Plasma Source Sci. Technol.* **16** 52
 - [27] Ryan K R, Graham I G 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 4260
 - [28] Bogaerts A, Gijbels R 2002 *Phys. Rev. E* **65** 56402
 - [29] Ding W Y, Xu J, Li Y Q, Piao Y, Gao P, Deng X L, Dong C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1363 (in Chinese) [丁万昱, 徐军, 李艳琴, 朴勇, 高鹏, 邓新绿, 董闯 2006 物理学报 **55** 1363]
 - [30] Gerbi J E, Abelson J R 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 63508
 - [31] Lebib S, Roca i Cabarrocas P 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 104334
 - [32] Matsuda A 1999 *Thin Solid Films* **337** 1
 - [33] Robertson J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 731
 - [34] Fedders P A 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15797
 - [35] Yang Y H, Katiyar, Feng F G, Maley N, Abelson J R 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1769

Hydrogenated poly-crystalline silicon thin films deposited by inductively coupled plasma assisted pulsed dc twin magnetron sputtering*

Su Yuan-Jun^{1)2)†} Xu Jun¹⁾ Zhu Ming¹⁾²⁾ Fan Peng-Hui²⁾ Dong Chuang¹⁾

1) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Ministry of Education, Dalian 116024 China*)

2) (*Nissin Electric-Dalian University of Technology Joint R&D Center, Dalian 116024 China*)

(Received 11 January 2010; revised manuscript received 17 June 2011)

Abstract

Hydrogenated poly-crystalline silicon thin films are deposited by inductively coupled plasma assisted pulsed dc twin magnetron sputtering at a temperature below 300 °C. The samples are characterized by X-ray diffraction, Raman scattering, transmission electron microscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The relationship between hydrogen dilution ratio and the characteristic of thin film is studied systematically. The mechanism of crystallization is discussed on the basis of the results of diagnosis of plasma by Langmuir probe and optical emission spectra.

Keywords: poly-Si thin films, inductively coupled plasma, magnetron sputtering, Raman scattering

PACS: 81.15.Cd

* Project supported by the Cultivation Fund of the Key Scientific and Technical Innovation Project, Ministry of Education of China (Grant No. 707015), and the University Innovative Research Team Project of Liaoning Province.

† E-mail: suhl@mail.dlut.edu.cn