

低温制备微晶硅薄膜生长机制的研究^{*}

谷锦华¹⁾ 周玉琴¹⁾ 朱美芳¹⁾ 李国华²⁾ 丁 琨²⁾

周炳卿¹⁾ 刘丰珍¹⁾ 刘金龙¹⁾ 张群芳¹⁾

¹⁾ 中国科学院研究生院物理系, 北京 100049)

²⁾ 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(2004 年 7 月 2 日收到, 2004 年 12 月 2 日收到修改稿)

采用热丝化学气相沉积技术制备了一系列处于不同生长阶段的薄膜样品, 用原子力显微镜系统地研究生长在单晶硅衬底和玻璃衬底上薄膜表面形貌的演化. 按照分形理论分析得到, 在玻璃衬底上的硅薄膜以零扩散随机生长模式生长, 而在单晶硅衬底上, 薄膜早期以有限扩散生长模式生长, 当膜厚超过某一临界厚度时转变为零扩散随机生长模式. 岛面密度与膜厚的依赖关系表明, 在临界厚度时硅衬底和玻璃衬底上的岛面密度均出现了极大值. Raman 谱的测量证实, 玻璃衬底上薄膜临界厚度与非晶/微晶相变之间存在密切的关系. 不同的衬底材料直接影响反应基元的表面扩散能力, 从而造成薄膜早期生长模式的差异.

关键词: 生长机制, 微晶硅薄膜, 表面形貌, 热丝化学气相沉积

PACC: 8115H, 7865H

1. 引 言

微晶硅薄膜具有较高的迁移率和无光致衰退现象, 在薄膜太阳能电池和液晶平板显示中有很好的市场前景^[1]. 研究其生长机制对控制微晶硅薄膜的结构、优化其光电特性以及器件的制备等方面都具有重要意义. 到目前为止, 研究者们对等离子体增强化学气相沉积技术制备的微晶硅薄膜的生长机制已做了较多的研究^[2-5], 而对热丝化学气相沉积 (HWCVD) 方法制备薄膜的生长动力学过程认识很少. HWCVD 是一项富有潜力的薄膜制备技术^[6], 可以在低衬底温度 (< 300 °C) 下高速沉积器件质量的微晶硅薄膜. 因此, 研究 HWCVD 技术低温高速沉积微晶硅薄膜的生长机制具有实际的应用价值.

对于微晶硅薄膜生长动力学的研究, 一方面是因为其过程相当复杂, 受到制备方法、生长条件和衬底材料等因素的影响; 另一方面则是受到检测手段的限制, 目前已发表的工作不多. 国际上有几个小组用实时观测手段开展了这方面的研究, 如日本 Matsuda 小组的实时远红外反射谱和实时椭圆偏谱仪

测量^[7,8]、德国 Kaiserslautern 大学的实时动力学椭圆偏谱仪测量^[9,10]、美国 Illinois 大学 Abelson 小组的实时远红外吸收谱测量^[11,12]和英国剑桥大学的实时扫描隧道显微镜观察^[3]等. 实时观测能在薄膜生长的同时获取信息, 但由于 HWCVD 制备薄膜的生长速率快, 对仪器的瞬时响应和测量精度有较高的要求, 实时观测并没能给出微晶硅薄膜生长过程的清晰图像.

Herring^[13]认为, 薄膜的表面形貌是与生长机制相关的, 因此研究薄膜表面形貌的演变可以用来外推其生长机制. 根据分形理论, 若薄膜是自组织生长, 则薄膜均方根表面粗糙度 δ 与膜厚 d 之间满足以下关系:

$$\delta \propto d^\beta,$$

式中 β 是动力学标度指数. Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) 的入射流波动模型^[14]指出, β 的不同取值对应不同的生长机制. $\beta = 1/2$ 为零扩散随机生长模式, 即反应基元随机落到衬底后没有迁移. $\beta = 1/3$ 对应有有限扩散生长模式, 也就是反应基元随机落到衬底后有一定的迁移. $\beta = 0$ 对应无限扩散生长模式, 发生在衬底温度很高时, 反应基元有足够大的迁

^{*} 国家重点基础研究发展规划 批准号: G2000028208 和中国科学院研究生院院长基金(批准号: yzj200302-y1026) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yqzhou@gscas.ac.cn

移率,能够移动到热力学最稳定的位置,薄膜表面光滑,是一种理想的生长模式.本文尝试通过原子力显微镜(AFM)对处在不同生长阶段的薄膜进行研究来代替实时观测,通过分形生长理论的分析来获得对生长过程的了解.

2. 实 验

我们采用 HWCVD 技术制备微晶硅薄膜,沉积参量为:热丝温度为 1800 °C,氢气稀释度 $R = [H_2]/[SiH_4] + [H_2] = 95\%$,衬底温度为 250 °C,沉积气压为 5 Pa,沉积速率约为 0.3 nm/s,不同生长阶段薄膜的厚度由沉积速率估计.衬底材料分别为 Corning 1737 玻璃和单晶硅 Si(100),沉积前单晶硅衬底用 HF 处理去除表面的氧化层.使用 Nanoscope III 型 AFM 观察薄膜的表面形貌,均方根表面粗糙度是在 500 nm × 500 nm 扫描尺度内获得.薄膜晶态比通过 Raman 散射谱测量得到.

3. 结果与讨论

图 1 给出了在玻璃衬底和单晶硅衬底上 4 组有代表性的硅薄膜的表面形貌.在早期生长阶段(即膜厚 $d < 12$ nm),硅衬底上的薄膜出现明显的岛状结构,岛直径大约为 10—20 nm;而玻璃衬底上薄膜的岛状结构不明显,岛面密度比在硅衬底上的薄膜的岛面密度小,粗糙度也较低.硅衬底上的薄膜随着膜厚的增加,岛面密度和岛高度随之增加,粗糙度也相应地增加;当膜厚 $d > 12$ nm 时,岛的边界变得模糊并开始出现互连,此时两种衬底的薄膜形貌很接近.由此可见,对于不同的衬底,早期生长阶段有明显的结构差异,这可能是由不同的生长机制引起的.

图 2 给出了玻璃衬底和硅衬底上硅薄膜的均方根表面粗糙度 δ 随膜厚 d 的变化.从图 2 可以看出:对于玻璃衬底, $\log \delta$ 随 $\log d$ 线性增加,线性拟合得到 $\beta = 0.5$,对应零扩散随机生长模式.由此可见 HWCVD 技术在非晶玻璃衬底上低温高速沉积微晶硅薄膜为随机生长过程,也就是反应基元随机吸附在衬底表面,没有发生迁移.一般而言,反应基元在衬底表面的平均迁移距离与表面扩散系数成正比,同时受到沉积速率的影响.表面扩散系数

$$D \propto \exp(-V_s/k_B T),$$

式中, V_s 是反应基元从一个位置移动到另一位置所

要克服的势垒, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是衬底温度.在本实验中衬底温度(250 °C)较低,反应基元在衬底表面扩散系数很小.另外,在较高的沉积速率下反应基元没有足够的时间迁移到最合适的位置.这就导致了反应基元只能待在其落下的位置,表现为随机生长.有意思的是,在硅衬底上薄膜出现两个生长阶段,在这两个生长阶段之间出现生长模式的过渡期:当 $d < 12$ nm 时, δ 值随膜厚单调增加, $\beta = 0.33$,接近 1/3,为有限扩散生长模式;当 $d = 12—18$ nm 时是生长模式的过渡期, δ 值突然降低;当 $d > 18$ nm 时, δ 值随膜厚单调增加, $\beta = 0.48$,为随机生长模式. δ 值随膜厚的变化与 Flewitt 等^[3]报道的结果相似.文献[3]用等离子体增强化学气相沉积技术在 Si(111) 衬底上沉积微晶硅薄膜,发现膜厚在某个范围内 δ 值突降,他们认为这可能与薄膜中氢原子的周期性逸出有关,并在理论上预言了周期性转变点的出现.硅薄膜生长过程中转变点的出现和生长模式的变换只发生在硅衬底上,而玻璃衬底上没有出现类似的现象.

为了进一步研究微晶硅薄膜的生长过程,我们计算了硅衬底和玻璃衬底上薄膜不同生长阶段的单位面积岛密度,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出:(1)在早期生长阶段,单晶硅衬底上薄膜的岛面密度明显大于玻璃衬底上的岛面密度,两种衬底上的岛面密度随膜厚的增加而迅速增加,岛面密度的大小在 $10^9—10^{11}/\text{cm}^2$ 范围内变化.(2)当膜厚为 18 nm(硅衬底)和 36 nm(玻璃衬底)时,岛面密度出现最大值,我们把此时的膜厚定义为临界厚度.(3)当膜厚超过临界厚度时,岛面密度开始下降,变化缓慢而趋于饱和,此时衬底材料对岛面密度大小的影响不明显.由此可以得出:在早期生长阶段,在硅衬底和玻璃衬底上具有不同的生长模式,岛面密度差别较大;当膜厚大于临界厚度时具有相同的生长机制,此时岛面密度也非常接近,这说明二者之间可能具有一定的关联性.可以通过岛的形成来理解硅薄膜的生长过程:在薄膜生长的最初阶段,反应基元落到衬底表面之后,它将通过表面扩散到达附近已存在的岛,或者与另一个反应基元合并生成新的岛.表面扩散系数的大小决定吸附原子移动能力的强弱,从而影响形成的岛数目.早期生长阶段,在相同的衬底温度和沉积速率下,不同的衬底材料直接影响吸附原子迁移能力的大小.同样实验条件下,硅衬底上的岛面密度远大于玻璃衬底上的岛面密度,可能是因为反应基

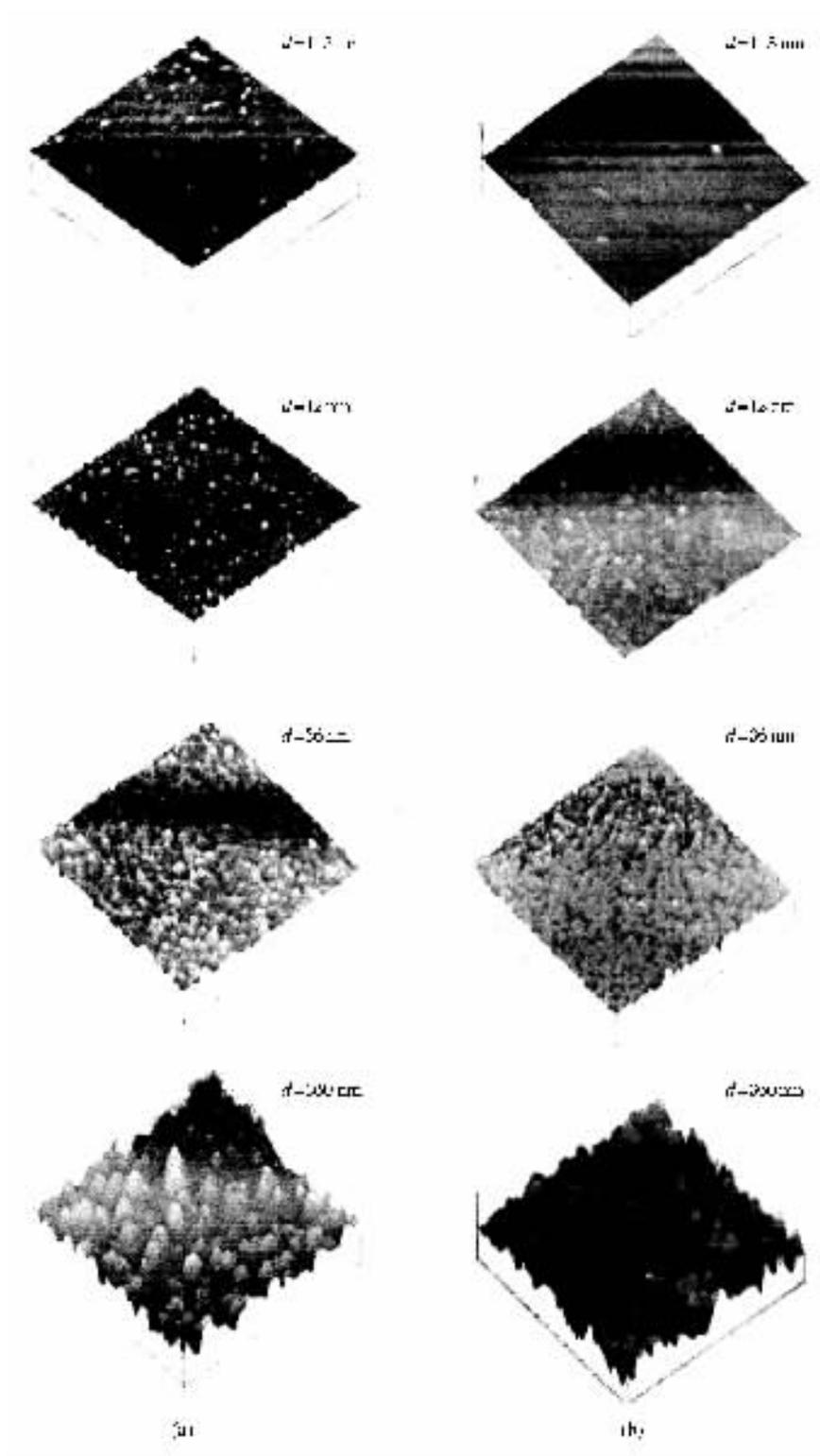


图 1 不同膜厚的硅薄膜表面形貌 (a)单晶硅衬底 (b)玻璃衬底

元在硅衬底表面更易扩散,使得同质材料作为衬底比异质材料作为衬底更利于成核.反应基元在硅衬底表面有较强的扩散能力,可以从我们的 β 值计算结果中得到证实:在早期生长阶段,对于硅衬底, β

$= 0.33 \rightarrow 1/3$,对应于有限扩散,而对于玻璃衬底, $\beta = 0.50 \rightarrow 1/2$,对应于零扩散.当衬底表面完全被硅原子覆盖之后,反应基元的扩散不再受衬底材料影响,所以此时硅衬底上薄膜的 β 值接近 0.50,与

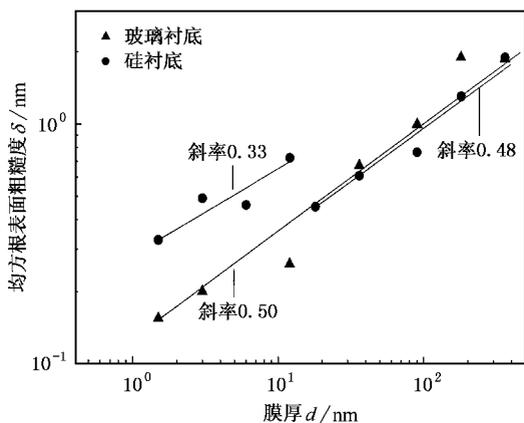


图2 硅薄膜的均方根表面粗糙度 δ 与膜厚 d 的关系

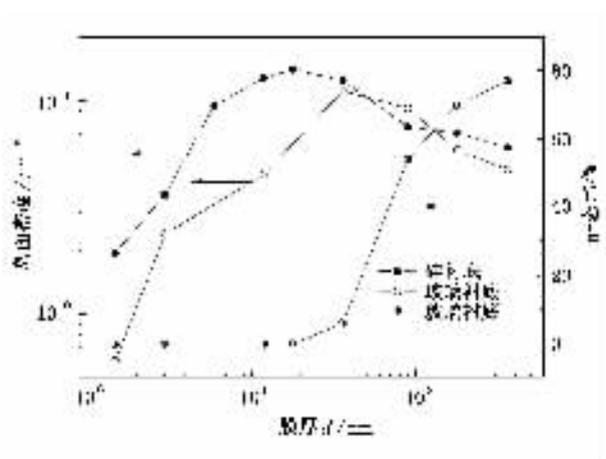


图3 硅和玻璃衬底上硅薄膜的岛面密度、晶态比与膜厚的关系

玻璃衬底的情况一样,都对应于零扩散随机生长模式.

为了了解硅薄膜生长过程中的晶化情况,我们测量了玻璃衬底上不同厚度薄膜的 Raman 散射光谱.结果如图 4 所示.当膜厚为 36 nm 时,薄膜开始晶化,从非晶向微晶相转变,此厚度正对应图 3 中岛面密度的峰值位置,这表明薄膜的岛面密度最大值与非晶/微晶相变之间存在某种关联.分析图 3 可以看出岛面密度随晶态比的变化.硅薄膜为非晶相时,岛面密度随厚度增加而增加;接近微晶/非晶相变区时,岛面密度达到最大值;随着薄膜晶态比的增加,岛面密度开始下降.在玻璃衬底上硅薄膜的生长过程可以理解为:在薄膜生长初期,随着非晶硅成核的

继续,岛面密度增加和岛间距变小;当表面形成致密的孤立非晶岛时,薄膜开始晶化,此时由于非晶岛之间晶核的出现,岛面密度达到最大值;随着薄膜晶粒长大,晶核开始互连,所以岛面密度降低.对于单晶硅衬底上的薄膜,其临界厚度 18 nm(即岛面密度的峰值位置)又是 δ 值与 β 值的突变处,我们目前不清楚这是否也暗示着相变的发生.由于实验测量技术的限制,两者之间的相互联系及其物理意义需要作进一步的实验和理论研究.

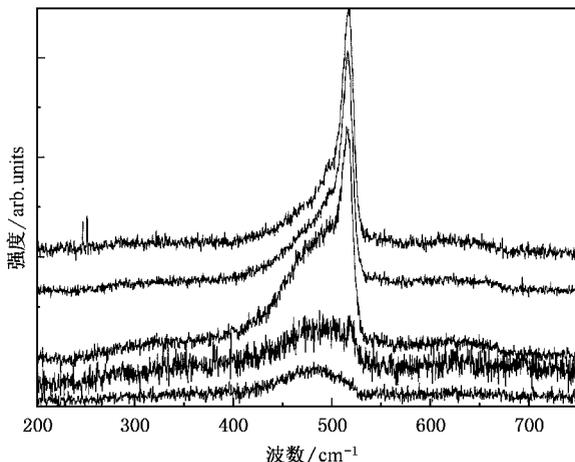


图4 玻璃衬底上不同厚度的硅薄膜 Raman 光谱.薄膜的厚度从上到下依次为 360、180、90、36 和 18 nm

4. 结 论

本文通过 AFM 系统地观察了 HWCVD 制备的硅薄膜表面形貌的演化.通过均方根表面粗糙度、岛面密度与膜厚的关系,研究单晶硅衬底和玻璃衬底对微晶硅薄膜生长的影响.在玻璃衬底上,HWCVD 高速沉积、低温生长的硅薄膜为随机生长模式;在单晶硅衬底上,硅薄膜早期生长为有限扩散生长,当膜厚超过临界厚度时过渡为随机生长模式.反应基元在同质硅衬底上具有更强的迁移能力是不同衬底材料影响硅薄膜早期生长的主要原因.单位面积岛面密度与膜厚的关系曲线上出现了明显的峰值以及 Raman 谱的结果,说明当膜厚达到临界厚度时,出现从非晶硅到微晶硅的相变.

- [1] Keppner H , Meier J , Torres P *et al* 1999 *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Proc.* **69** 169
- [2] Fujiwara H , Kondo M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 115306
- [3] Flewitt A J , J Robertson J , W I Milne *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 8032
- [4] Rezek B , Stuchly'k J , Fejfar A *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 587
- [5] Kondo M , Ohe T , Saito K *et al* 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **227—230** 890
- [6] Wang L J , Zhu M F , Liu F Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2934 (in Chinese)[汪六九、朱美芳、刘丰珍等 2003 物理学报 **52** 2934]
- [7] Fujiwara H , Kondo M , Matsuda A *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 4181
- [8] Fujiwara H , Kondo M , Matsuda A *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2400
- [9] Dusane R , Bauer S , Schroder B *et al* 2001 *Thin Solid Films* **395** 121
- [10] Seitz H , Bauer S , Dusane R *et al* 2001 *Thin Solid Films* **395** 116
- [11] Keudell A , Abelson J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3832
- [12] Keudell A , Abelson J 1997 *J. Appl. Phys.* **84** 489
- [13] Herring C 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 301
- [14] Karder M , Parisi G , Zhang Y *et al* 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 889

Study on growth mechanism of low-temperature prepared microcrystalline Si thin films^{*}

Gu Jin-Hua¹⁾ Zhou Yu-Qin^{1)†} Zhu Mei-Fang¹⁾ Li Guo-Hua²⁾ Ding Kun²⁾ Zhou Bing-Qing¹⁾
Liu Feng-Zhen¹⁾ Liu Jin-Long¹⁾ Zhang Qun-Fang¹⁾

¹⁾*Department of Physics , Graduate School of the Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)*

²⁾*Institute of Semiconductor , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China)*

(Received 2 July 2004 ; revised manuscript received 2 December 2004)

Abstract

Microcrystalline silicon thin films at different growth stages were prepared by hot wire chemical vapor deposition. Atomic force microscopy has been applied to investigate the evolution of surface topography of these films. According to the fractal analysis , it was found that , the growth of Si film deposited on glass substrate is the zero-diffused stochastic deposition ; while for the film on Si substrate , it is the finite diffused deposition on the initial growth stage , and transforms to the zero-diffused stochastic deposition when the film thickness reaches a certain value. The film thickness dependence of island density shows that a maximum of island density appears at the critical film thickness for both substrates. The data of Raman spectra approve that , on the glass substrate , the a-Si :H/ μ c-Si :H transition is related to the critical film thickness. Different substrate materials directly affect the surface diffusion ability of radicals , resulting in the difference of growth modes on the earlier growth stage.

Keywords : growth mechanism , microcrystalline silicon thin film , surface morphology , hot wire chemical vapor deposition

PACC : 8115H , 7865H

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028208) and Graduate School of the Chinese Academy of Sciences Research Fund (Grant No. yzjj200302-y1026).

[†] Corresponding author. E-mail : yqzhou@gscas.ac.cn