

氢稀释对多晶硅薄膜结构特性和光学特性的影响*

黄 锐¹⁾²⁾ 林璇英^{1)†} 余云鹏¹⁾ 林揆训¹⁾ 祝祖送¹⁾ 魏俊红¹⁾

1) 汕头大学物理系, 汕头 515063)

2) 南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2005 年 8 月 30 日收到, 2005 年 11 月 11 日收到修改稿)

以 SiCl_4 和 H_2 为气源, 用等离子体增强化学气相沉积技术, 在 250°C 的低温下, 研究氢稀释度对多晶硅薄膜结构特性的影响. 实验结果表明, 对于以 SiCl_4 和 H_2 组成的反应源气体, 氢对薄膜生长特性的影响有异于 SiH_4/H_2 . 在一定功率下, 薄膜的晶化率随氢稀释度的减小而增加, 在一定的氢稀释度下薄膜晶化率达到最大值 85%. 随着氢稀释度的继续减小, 薄膜晶化度迅速下降, 并逐渐向非晶态结构转变. 随氢稀释度的减小, 薄膜的光学带隙由 1.5eV 减小至约 1.2eV, 而后增大至 1.8eV. 沉积速率则随氢稀释度的减小先增加后减小, 在无氢条件下, 无薄膜形成. 在最佳氢稀释度条件下, Cl 基是促进晶化度提高, 晶粒长大的一个主要因素.

关键词: 多晶硅薄膜, 微结构, 氢稀释, SiCl_4

PACC: 7360F, 6470K, 6170T, 6160

1. 引 言

近 10 年来, 高氢稀释硅烷作为一种非常有效的技术途径, 用于改善 a-Si:H 薄膜稳定性及制备微晶、多晶硅薄膜^[1,2]. 在这些硅基材料中, 氢起着非常重要的作用, 它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, 减小带隙中的非辐射复合中心, 从而极大地提高薄膜的稳定性, 改善薄膜的光电特性和器件性能. 同时, 大量的活性氢能提高 SiH_3 基团的表面扩散长度, 刻蚀薄膜生长表面上的弱 Si—Si 键, 增强化学退火效应, 促进晶化硅薄膜的形成. 一般来说, 对于 SiH_4 和 H_2 组成的源气体, 当氢稀释度较低时, 只能生长非晶硅薄膜. 当氢稀释度较高时, 可使非晶硅网络结构发生改变, 处于非晶与微晶相变过渡区. 随着氢稀释度的进一步提高, 薄膜发生相变, 转化为具有晶相结构的晶化硅薄膜^[3-5]. 然而, 对于以 SiCl_4 和 H_2 组成的反应源气体, 氢对薄膜生长特性的影响有异于 SiH_4/H_2 , 我们

发现, 在氢稀释度较低的情况下便能生长出优质的多晶硅薄膜, 而且, 在一定功率下, 薄膜的晶化率及晶粒大小随氢稀释度的减小而增加, 但当氢稀释度减小至一定的阈值时, 薄膜由晶相转变为非晶相结构. 而沉积速率则随氢稀释度的减小先增加后减小; 当没有氢参与反应时, 无薄膜形成^[6-9]. 本文结合生长过程中的表面反应理论, 分析氢稀释对薄膜结构特性和光学特性的影响.

2. 实验方法

反应室内上下电极间距为 2cm, 用 PECVD 制备薄膜的技术以前有过报道^[8], 样品沉积在玻璃衬底和硅片上, 反应室压强 100Pa, 衬底温度 T_s 为 250°C , 射频功率 RF 为 60W, 氢稀释度 $R = [\text{H}_2] / ([\text{H}_2] + [\text{SiCl}_4])$ 分别为 0, 15%, 25%, 35%, 50%, 62.5%, 75% 和 90%. 沉积过程中保持 H_2/SiCl_4 总流量 40sccm 不变. 用扫描电子显微镜观测表面形貌, 用光能量散射谱 (EDS) 研究膜的组分, Raman 谱用以

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: G2000028208)资助的课题.

† E-mail: xylin@stu.edu.cn

估算薄膜的晶化度. Raman 谱测试用的是分辨率为 1.0cm^{-1} 的 LabRam I 型共焦显微拉曼光谱仪, 激发光为 632.8nm 的 He-Ne 激光, 聚焦光斑直径为 $1\mu\text{m}$, 光功率为 7mW , 测试在室温下进行. 薄膜厚度和光学性质通过 UV-VIS 透射谱数据处理获得, 光学带隙 E_{opt} 由 Tauc 作图法^[10]确定.

3. 结果分析

3.1. 氢稀释对薄膜微结构的影响

图 1 给出在 60W 功率下氢稀释度 R 分别为 35% 、 50% 、 62.5% 、 75% 和 90% 的样品拉曼谱图. 由图 1 可看出, 当功率为 60W 时, 高氢稀释下, 拉曼谱峰峰位相对于晶体硅特征峰向低波数方向移动, 且谱峰的半高宽较大, 把 Raman 谱分解为 520cm^{-1} 附近的晶相部分和 480cm^{-1} 附近的非晶相部分, 由这两部分的强度比估算晶化度^[11], 得其晶化度为 72% . 随着氢稀释度的减小, 谱峰向高波数方向移动, 且谱峰半高宽逐渐减小, 在氢稀释为 50% 时, 谱峰半高宽最小, 且较为对称, 谱峰峰位中心为 520.6cm^{-1} . 进一步降低氢稀释度, 谱峰变化不大, 基本与稀释比为 50% 的样品一致. 估算样品的晶化度可得, 当氢稀释度从 90% 降低至 35% 时, 薄膜晶化度从 72% 提高至 85% .

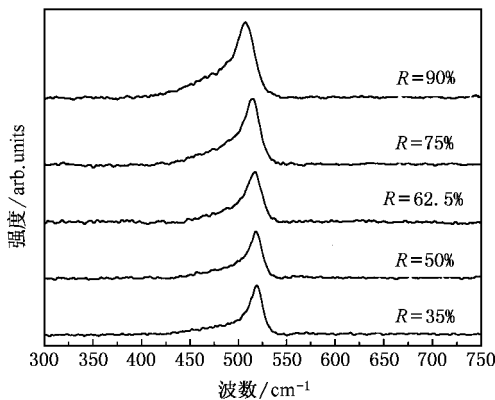


图 1 60W 功率下不同氢稀释度的拉曼谱

为了进一步研究氢对薄膜结构的影响, 我们将氢稀释度由 35% 下降至 25% , 由图 2 拉曼谱的变化看出, 拉曼谱峰相对于晶体硅向低波数方向有一明显的非晶包, 且半高宽由 16cm^{-1} 增大到 70cm^{-1} 左右, 说明薄膜的晶态成分减少. 进一步降低氢稀释度至 15% , 拉曼谱峰移至 480cm^{-1} 附近, 表明薄膜转变为非晶态结构.

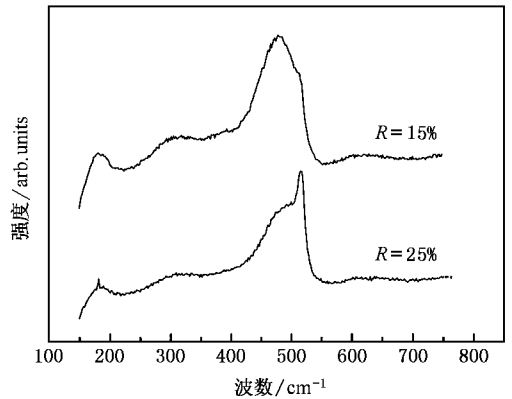


图 2 氢稀释度为 15% 、 25% 的拉曼谱

图 3 给出 60W 功率下氢稀释度 R 分别为 90% 、 35% 、 25% 、 15% 的样品表面形貌图, 从图可看出, 高氢稀释 ($R = 90\%$) 下晶粒分布均匀, 但较小, 平均为 20nm 左右, 当氢稀释度减小至 35% 时, 晶粒长大到 60nm 左右. 这表明氢稀释度的减小, 即 SiCl_4 浓度的增加, 有利于促进晶粒的长大. 当氢稀释度降低至 25% 时, 表面晶粒变小, 且晶粒数目明显减少. 继续降低氢稀释度至 15% , 表面几乎没有什么晶粒存在.

图 4 给出氢稀释度分别为 90% 、 35% 和 15% 的样品的 EDS 图. 图中各峰的高低代表所对应元素的含量. 可以看到, 样品的主要组分是硅元素, 在高氢稀释下薄膜几乎无 Cl 元素的存在, 这是由于高氢稀释下, 少量的 Cl 原子被氢所拔取, 因此薄膜中 Cl 原子含量较少. 由图 4(b) 可看到, 当氢稀释度下降至 35% 时, EDS 谱出现 Cl 元素所对应的谱峰, 说明薄膜含有一定量的 Cl 成分. 随氢稀释度的进一步降低, Cl 元素所对应的谱峰强度增强如图 4(c) 所示, 表明 Cl 成分含量增加.

一般来说, 对于 SiH_4 和 H_2 组成的源气体, 当氢稀释度较低时, 只能生长非晶硅薄膜; 当氢稀释度较高时, 可使非晶硅网络结构发生改变, 处于非晶与微晶相过渡区, 随着氢稀释度的进一步提高, 薄膜转变为具有晶相结构的晶化硅薄膜^[3-5]. 然而, 对于以 SiCl_4 和 H_2 组成的反应源气体, 由以上分析可知, 氢对薄膜生长特性的影响有异于 SiH_4/H_2 . 在氢稀释度较低的情况下便能生长出优质的多晶硅薄膜.

对于以 SiCl_4 和 H_2 组成的反应源气体系统, 我们认为在高氢稀释下, 硅膜表面被活性 H 所覆盖, 提高了膜表面沉积基团的扩散长度, 同时具有较高

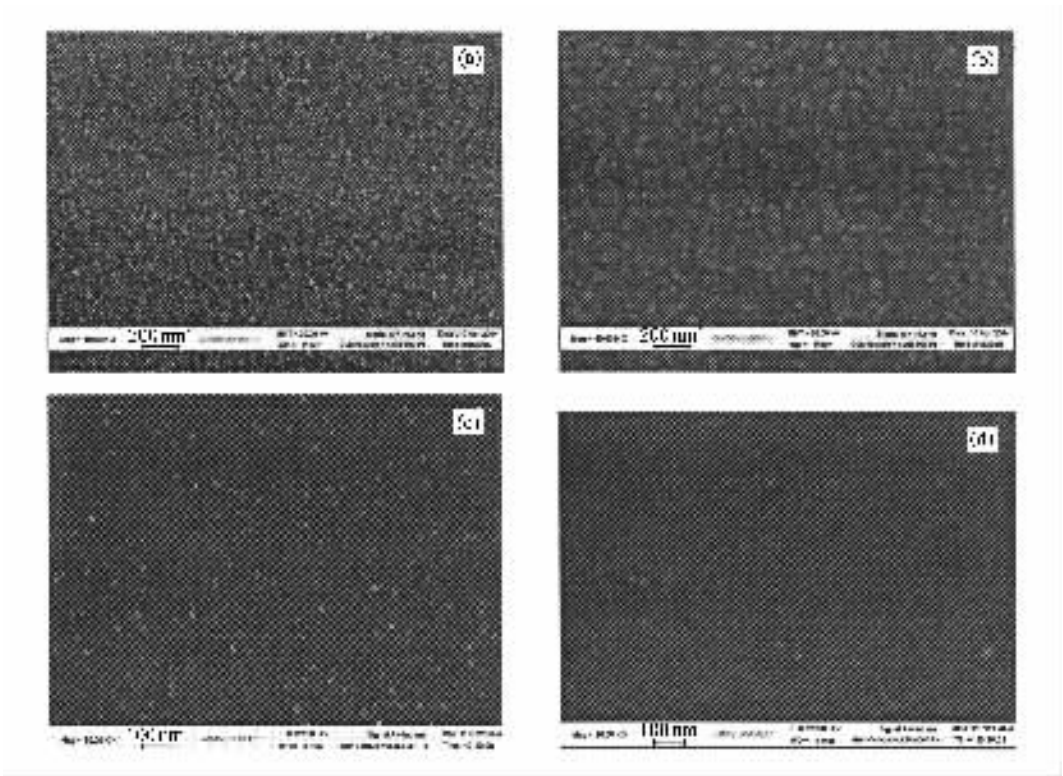


图 3 60W 功率下不同氢稀释度的样品的 SEM 图 (a)90% ,(b)85% (c)25% (d)15%

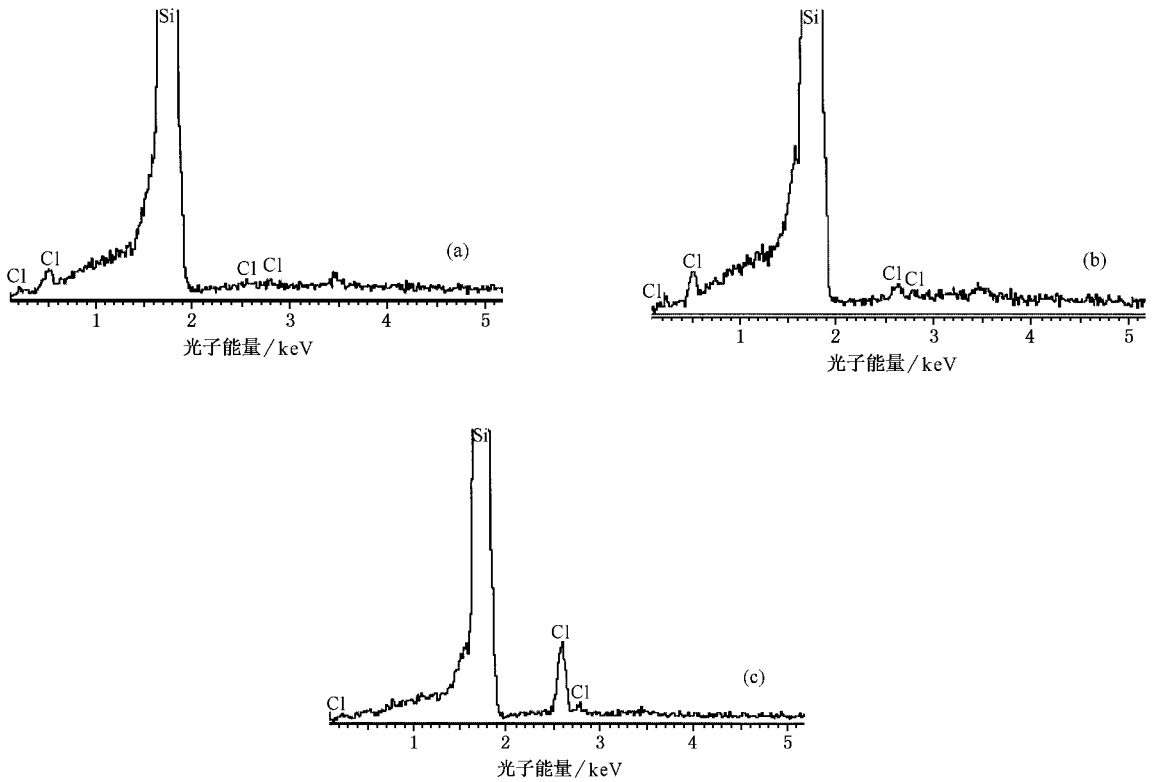
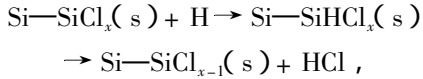


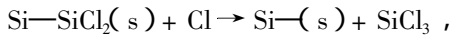
图 4 不同氢稀释度的 EDS 谱 (a)R = 90% (b)R = 35% (c)R = 15%



能量的 H 基粒子能打断薄膜生长表面的弱 Si—Si 键,使 Si 网络得到弛豫,促进薄膜的晶化.而且,由于 H—Cl 的键能(4.75eV)大于 Si—Cl 的键能(3.75eV),在表面反应过程中,发生如下反应,其反应方程为



即大量的活性 H 与表面的 Cl 发生反应,拔取生长表面的 Cl 原子,增加了表面悬挂键,提高表面的激活点.表面的激活点的增加在一定程度上也提高了表面成核数密度,因此晶粒较小.随氢稀释度的减小,即 SiCl_4 的浓度的增加,反应空间的活性 Cl 浓度增大,由于 Si—Cl 键(3.75eV)能大于 Si—H(3.4eV)键能,因此 SiCl_4 中的 Cl 元素对弱 Si—Si 键具有比氢更高的腐蚀性能.在薄膜沉积过程中,Cl 基粒子能够原位腐蚀掉正在成长的薄膜表面的弱 Si—Si 键,其反应为



其中(s)表示固相.

在生长过程中,Cl 基粒子还能除去反应室中阻碍晶体硅网络形成的杂质,如 O, C 等,创建一个干净的沉积表面.Cl 基粒子在薄膜沉积初始阶段还能通过对硅衬底的腐蚀和清洁作用,降低表面能,提高活性粒子吸附在衬底表面并形成有序网络的概率.因此,随氢稀释度的减小,即 SiCl_4 的浓度的增加,反应空间的活性 Cl 浓度增大,增强了对硅网络结构中弱 Si—Si 键的刻蚀效应、原位清洁作用.而大量的活性 H 与 Cl 发生的放热反应放出大量的热量,提高了表面的有效温度,增强了化学退火效应,从而极大地促进低温晶化,提高薄膜晶化度并在一定程度促进晶粒的生长.然而,过低的氢稀释度,会导致反应空间活性 H 过少,不足以拔取生长表面中的 Cl 原子,使得过多的 Cl 原子残留于生长表面,这极大地降低了硅网络结构的有序度^[12],因此薄膜的晶化度下降,晶粒难以长大.当氢稀释度降低到一定程度时,薄膜转变为非晶态结构.

3.2. 氢稀释度对沉积速率的影响

图 5 显示样品沉积速率随氢稀释度的变化关系.由图可见,在高氢稀释度下,即 $R = 90\%$ 时,薄膜的生长速率很低,为 0.03nm/s 左右.随着氢稀释度的降低,薄膜生长速率不断提高,在 $R = 50\%$ 处达到最大值,接近 0.3nm/s.随着氢稀释度的进一步增加,

生长速率不断减小,当 $R = 0$,即在无氢的环境下,沉积速率为零,无法沉积出薄膜.我们认为这是因为在一定功率下,随氢稀释度的减小,即 SiCl_4 的浓度的增加,反应空间的 SiCl_x 的活性基团的浓度增大,促进了生长速率的提高.然而过低的氢稀释度,导致反应空间活性 H 过少,不足以拔取生长表面中的 Cl 原子,使得过多的 Cl 原子残留于生长表面,由于 Cl—Cl 键能(2.24eV)小于 Si—Cl 键能(3.75eV),因此到达衬底表面的沉积基团 SiCl_x ($x < 3$)无法直接与表面的 Si—Cl 键反应析出 Si,放出 Cl_2 ,从而使得薄膜的生长速率下降.在无氢的环境下无法生长 Si 薄膜也证实这一点.另一方面,由于活性 Cl 具有比氢更高的腐蚀性能,因此大量的活性 Cl 存在也会降低薄膜的生长速率.同时,由于放在接地电极之上的衬底为玻璃,且 Cl^- 具有负电性,因此到达玻璃表面的大量 Cl^- 由于无法导走,产生积累而形成一负电势,使得从等离子体到玻璃表面的电势差增大,从而增大了正离子对生长表面的轰击能力,这也在一定程度上降低沉积速率.图 5 还画出氢稀释度对薄膜晶化度的影响,可以看到,氢稀释度对薄膜生长速率的影响类似其与薄膜晶化度的变化关系.这说明,选择最佳的氢稀释度,既有利改善晶化特性,又可提高薄膜生长速率.

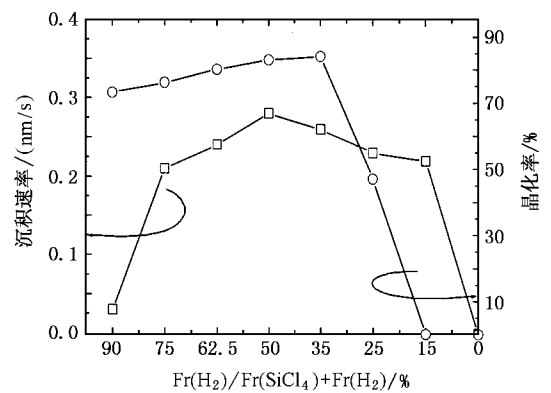


图 5 氢稀释度对沉积速率和晶化度的影响

3.3. 多晶硅薄膜的光学带隙

图 6 给出氢稀释度 R 分别为 25%, 15%, 35%, 50%, 62.5%, 75% 和 90% 时,样品的光学带隙变化趋势.由图可知,高氢稀释度下,样品的带隙较大.根据前面的结构分析,我们认为带隙的展宽可能与纳米晶粒的尺寸较小有关^[13].另一方面,高氢稀释度下,样品的氢含量较大,由于 Si—H 的键能为 3.2eV,大

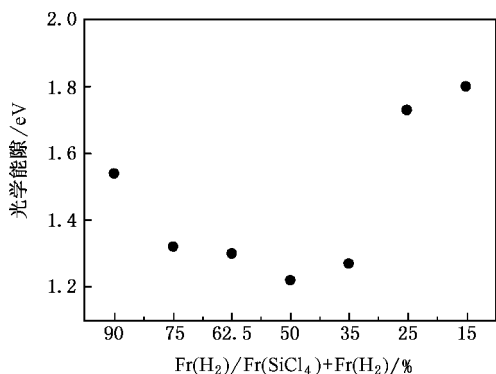


图 6 光学带隙与氢稀释度的关系

于 Si—Si 键能(2.4eV),因此这也会导致带隙变宽^[14]。随着氢稀释度的减小,能隙不断减小,在氢稀释度为 50% 时取得最小值,接近 1.2eV,由前面分析可知,这是由于样品微结构得到改善。当氢稀释度为 35% 时,带隙增大至 1.3eV,这说明此时样品中 Cl 含量开始影响带隙的变化。随氢稀释度进一步减小,能隙继续增大。我们认为能隙的变宽有两方面原因: (1) 氢稀释度的继续减小使得晶粒变小并由晶相结构转

向非晶相结构。(2) 由于 Si—Cl 的键能为 4.75eV,大于 Si—Si 键能(2.4eV),当功率增加时,薄膜中 Cl 含量会随着提高,Cl 含量的增加会如同 a—Si:H 中 H 的增加一样导致带隙变宽。

4. 结 论

本文选取 SiCl₄ 和 H₂ 混合气体作为反应的源气体,用等离子体增强化学气相沉积技术,在 250℃ 的低温下,研究在一定功率条件下氢稀释度对多晶硅薄膜生长特性和光学特性的影响。实验结果表明薄膜的晶化率、晶粒大小及沉积速率强烈依赖于氢稀释度,随氢稀释度的减小而先增加后减小,并向非晶态结构转变。薄膜的光学带隙则随氢稀释度的减小先减小后增大。Cl 基的存在是造成氢对薄膜生长特性的影响有异于 SiH₄/H₂ 的主要原因。

感谢厦门大学的田中群老师和任斌老师提供样品的拉曼散射光谱测试,感谢厦门大学测试中心的谢茹老师提供的 SEM 和 EDS 测试。

[1] Chen K, Qin H, Huang X, Ikuta K, Tanaka K, Matsuda A 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **198** – 200 891
 [2] Tsu D V, Chao B S, Ovshinsky S R, Guha S, Yang J 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1317
 [3] Zhang S B, Liao X B, An Long, Yang F H, Kong G L, Wang Y Q, Xu Y Y, Chen C Y, Diao H W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 (in Chinese) [张世斌、廖显伯、安 龙、杨富华、孔光临、王永谦、徐艳月、陈长勇、刁宏伟 2002 物理学报 **51** 1811
 [4] Asano A 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 533
 [5] Tsai C C, Anderson G B, Thompson R, Wecker B 1989 *J. Non-Cryst. Solids* **114** 118
 [6] Lin X Y, Huang C J, Lin K X, Yu Y P, Yu C Y, Chi L F 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1879
 [7] Lin X Y, Huang C J, Lin K X, Yu Y P, Yu C Y, Huang R 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1558 (in Chinese) [林璇英、黄创君、林揆训、余运鹏、余楚迎、黄 锐 2004 物理学报 **53** 1558]

[8] Huang R, Lin X Y, Yu Y P, Lin K X, Yao R H, Huang W Y, Wei J H, Wang Z K, Yu C Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3950 (in Chinese) [黄 锐、林璇英、余运鹏、林揆训、姚若河、黄文勇、魏俊红、王照奎、余楚迎 2004 物理学报 **53** 3950
 [9] Lin X Y, Lin K X, Huang C J, Yu Y P, Luo Y L, Yu C Y, Huang R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 4907
 [10] He Y L, Chen G H, Zhang F Q 1989 *Amorphous Semiconductor Physics* (Beijing : High Education Press) P289 – 290 (in Chinese) [何宇亮、陈光华、张仿清 1989 非晶态半导体物理学(北京 : 高等教育出版社) 第 289 – 290 页]
 [11] Yue G Z, Lorentzen J D, Lin J, Han D X 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 492
 [12] Shirai H, Ito T, Ikeda Y 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **338** – 340 115
 [13] Furukawa S, Miyasato T 1988 *Phys. Rev.* **B 38** 5726
 [14] Futako W, Yoshino K, Fortmann C M, Shimizu I 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 812

Effect of hydrogen dilution on structure and optical properties of polycrystalline silicon films^{*}

Huang Rui^{1,2)} Lin Xuan-Ying^{1)†} Yu Yun-Peng¹⁾ Lin Kui-Xun¹⁾
Zhu Zu-Song¹⁾ Wei Jun-Hong¹⁾

¹⁾ Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063, China)

²⁾ Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 30 August 2005 ; revised manuscript received 11 November 2005)

Abstract

Polycrystalline silicon films were prepared from SiCl_4 diluted with hydrogen by plasma-enhanced chemical vapor deposition at a low temperature of 250°C . The effect of hydrogen dilution on their structure and optical properties were investigated. It was found that the effect of hydrogen on the growth behavior of the films deposited using $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ are completely different from that of using SiH_4/H_2 . The crystalline fraction increases with decreasing the hydrogen dilution ratio R and reaches a maximum value of 85% at a low hydrogen dilution. However, further decreasing hydrogen dilution ratio leads the crystallinity to deteriorate and a phase transition between microcrystalline silicon and amorphous silicon is observed. The optical band gap gradually decreases from $\sim 1.5\text{eV}$ to $\sim 1.2\text{eV}$ and then increases up to 1.8eV with the decrease of the hydrogen dilution ratio. The deposition rate initially increases and then decreases with decreasing hydrogen dilution ratio, and no film is formed by using pure SiCl_4 . According to these results, we conclude that under the condition of optimum hydrogen dilution ratio, the enhanced crystalline fraction and the increase in grain size are attributed to the Cl radicals which play important roles in the low-temperature growth of crystalline silicon films.

Keywords : polycrystalline silicon film, microstructure, hydrogen dilution, SiCl_4

PACC : 7360F, 6470K, 6170T, 6160

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028208).

[†] E-mail : xylin@stu.edu.cn