

多晶硅薄膜等离子体增强化学气相沉积 低温制备工艺

邓婉婷^{1,2}, 吴爱民^{1,2,*}, 张广英^{1,2}, 秦富文^{1,3}, 董 闯^{1,2}, 姜 辛^{1,2,4}

(1. 大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024;

3. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024;

4. 锡根大学 材料工程研究所, 锡根 57076, 德国)

摘要:采用电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积(ECR-PECVD)方法,以 SiH_4 和 H_2 为气源,在普通玻璃衬底上沉积多晶硅薄膜。利用XRD、Raman光谱和TEM研究了衬底温度、氢气流量和微波功率对多晶硅薄膜结构的影响。结果表明,制得的多晶硅薄膜多以(220)取向择优生长,少数条件下会呈现(111)择优取向。当衬底温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2 流速为 25 mL/min 、微波功率为 600 W 时,多晶硅薄膜结晶状态最好,且呈最佳的(220)取向。

关键词:电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积;多晶硅薄膜;低温生长

中图分类号:TN304.8 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-6931(2007)S1-0436-05

Preparation of Polycrystalline Silicon Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition at Low Temperature

DENG Wan-ting^{1,2}, WU Ai-min^{1,2,*}, ZHANG Guang-ying^{1,2},
QIN Fu-wen^{1,3}, DONG Chuang^{1,2}, JIANG Xin^{1,2,4}

(1. State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
4. Institute of Materials Engineering, Siegen University, Siegen 57076, Germany)

Abstract: Using SiH_4 and H_2 as source gases, the polycrystalline silicon thin films were prepared on glass by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition (ECR-PECVD) technique. The effects of the deposition parameters, such as the substrate temperature, the flow ratio of H_2 and the microwave power, were investigated

收稿日期:2007-11-15;修回日期:2007-11-29

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(200611AA03);辽宁省原材料特种制备技术重点实验室基金资助项目(2005100A05)

作者简介:邓婉婷(1982—),女,辽宁大连人,硕士研究生,材料物理与化学专业

* 通讯作者:吴爱民,aimin@dlut.edu.cn

by XRD, Raman spectrum and TEM. The results show that most of the poly-Si films have a (220) preferential orientation. While in some cases, (111) preferentially oriented silicon films are obtained. The films with the optimum crystal state can be deposited at substrate temperature of 300 °C, hydrogen flow ratio of 25 mL/min, and microwave power of 600 W.

Key words: electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition; polycrystalline silicon film; low temperature growth

多晶硅薄膜是一种新型的半导体材料,它既具有单晶硅的高迁移率,又拥有非晶硅薄膜的制备工艺简单等优点,以其特有光电性能和较低的制作成本,广泛应用于薄膜太阳能电池^[1-2]和薄膜晶体管^[3]等领域中。目前,多晶硅薄膜的发展趋势为低成本和高光电转换效率。为最大限度地降低成本,人们已研究了多种能在廉价玻璃衬底上低温沉积多晶硅薄膜的方法。其中,电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积(ECR-PECVD)技术具有等离子体密度高、电离度大、无电极、高活性等特点,是一种极有发展潜力的低温沉积工艺^[4-5]。本工作以普通玻璃片为衬底材料,采用 ECR-PECVD 技术,通过改变沉积温度、气源流量以及微波功率,研究不同工艺参数对多晶硅薄膜结构的影响,并对薄膜的微观组织结构进行观察分析。

1 实验

本实验采用自制的 ECR-PECVD 沉积装置,利用电子回旋共振原理激活反应,制备多晶硅薄膜。电解制备的高纯 H₂ 作为等离子体放电气源,先驱气体采用 5% 的 SiH₄ (Ar 稀释, V(SiH₄) : V(Ar) = 1 : 19)。在 ECR-PECVD 中,除基团与中性粒子 WA 外,离子对沉积也具有重要作用。但高能离子会导致很高的离子轰击,不利于薄膜获得较高的结晶度。加入 Ar 可改变离子的能量^[6],使离子能量分布处在有利于薄膜外延生长的范围内,减少对薄膜的轰击损伤。经微波裂解的亚稳态的 Ar 基有助于增强微波放电,提高 SiH₄ 和 H₂ 的离解率,以及薄膜晶体的有序度^[7]。实验以康宁 7101 普通玻璃为衬底,加载样品前,将玻璃放入丙酮、酒精、去离子水中分别用超声波清洗 10 min,氮气吹干并安装在样品台上,然后通过载入室传动机构固定在薄膜沉积室中。沉积室

本底真空为 1.2~2.3 mPa、工作气压为 0.3~8 Pa,其它实验工艺参数列于表 1。应用 X 射线衍射(XRD)、拉曼散射光谱(Raman)、透射电镜(TEM)等分析手段对薄膜的晶粒大小、晶化率和微观组织结构等进行测试表征。

表 1 样品的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of samples

样品 编号	SiH ₄ 流速/ (mL · min ⁻¹)	H ₂ 流速/ (mL · min ⁻¹)	沉积温 度/°C	微波功 率/W	沉积时 间 t/h
1	6	15	300	600	4
2	6	20	300	600	4
3	6	25	300	600	4
4	6	30	300	600	4
5	6	40	300	600	4
6	6	20	20	600	4
7	6	20	100	600	4
8	6	20	200	600	4
9	6	25	300	400	4
10	6	25	300	500	4
11	6	25	300	700	4
12	6	15	450	600	2

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对多晶硅薄膜的影响

图 1a 为不同沉积温度下制备的多晶硅薄膜的 XRD 谱。曲线的前半部分出现了非晶特征的漫散包,这是因薄膜很薄,受到玻璃基片的影响很大所致。对常温下制备的薄膜,未观测到晶体衍射峰,只有非晶漫散峰,说明室温下制备的薄膜绝大部分是非晶态的。100 °C 时出现了多晶硅对应的(111)衍射峰,强度较弱。200、300 °C 时,薄膜按(220)取向择优生长。为更准确得到样品的相关信息,结合拉曼光谱对样品

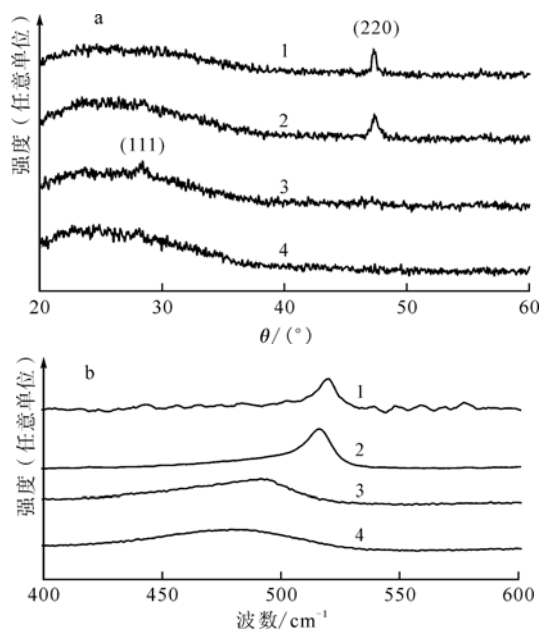


图1 不同沉积温度下多晶硅薄膜的XRD谱(a)和Raman谱(b)

Fig. 1 XRD (a) and Raman (b) spectra of poly-Si films deposited at different temperatures
1—2号样品, $t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2—8号样品, $t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$;
3—7号样品, $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4—6号样品, $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

进行了分析。

拉曼光谱是从声子能量的角度判断薄膜结晶特性的一种有效手段。如图1b所示, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 样品在 480 cm^{-1} 处呈现非晶特征散射峰, 同时具有较大的展宽, 说明室温下制备的薄膜绝大部分是非晶态薄膜, 同时也有少量晶化相存在, 这与前面XRD的测试结果是一致的。随着温度的不断升高, 峰位向高频方向移动, 薄膜中的晶体成分增加, 非晶成分减少, 逐渐由非晶向多晶转变, 当温度到达 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 样品在 520 cm^{-1} 处出现晶体Si的特征峰。

利用拉曼光谱, 可近似得到多晶硅薄膜的晶化率, 晶化率 X_c 可用下式^[8]表示:

$$X_c = (I_{520} + I_{510}) / (I_{520} + I_{510} + I_{480}) \quad (1)$$

其中: I_{480} 、 I_{510} 、 I_{520} 分别为对应样品的Raman光谱在 480 、 510 、 520 cm^{-1} 处进行Lorentzian分解后, 3个波峰的相对积分强度, 510 cm^{-1} 处的散射峰代表的是晶粒尺寸在几nm到几十nm之间的多晶硅。

图2为各样品随温度变化的晶化率曲线。从图2可看出, 在温度较低时, 薄膜以非晶态为

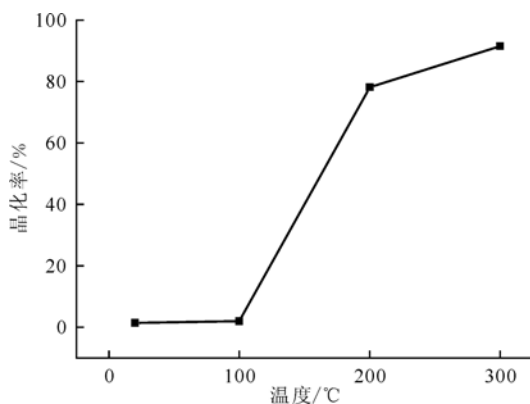


图2 多晶硅薄膜晶化率与温度的函数关系

Fig. 2 Crystalline fraction of poly-Si films as a function of temperatures

主, 只有很小一部分生长为多晶硅; 随着温度升高, 晶化率增大, 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 达到 91.55% , 说明薄膜的结晶情况受衬底温度的影响较大。衬底具有合适的温度时, 使沉积到衬底上的基团能在衬底上扩散和迁移, 并形成有规则的排列。温度较低时, 离化的反应基团很快冷却, 具有较低的表面活性, 难以在衬底上移动, 不易成键结晶, 这样得到的主要是非晶硅薄膜。温度升高, 反应基团在衬底的表面活性增强, 提高了其在衬底表面的迁移率, 从而提高了硅膜在衬底上的成核和生长速率, 得到晶态的多晶薄膜。

2.2 H_2 流量对多晶硅薄膜的影响

不同 H_2 流量下多晶硅薄膜的XRD谱如图3所示。在氢气流量为 15 、 20 、 25 mL/min 时, 多晶硅薄膜样品呈(220)择优取向; 随氢气流量的增加, (220)取向消失, 薄膜呈(111)择优取向。根据X射线衍射理论, 当晶粒尺寸小于 100 nm 时, 随晶粒尺寸的变小, 衍射峰宽化变得显著, 多晶硅薄膜的晶粒大小可用Debye-Scherrer公式^[9]估计:

$$D_{hkl} = K\lambda / B_{1/2} \cos \theta \quad (2)$$

式中: D_{hkl} 为沿垂直于膜面方向的晶粒直径; $K=0.89$, 为Scherrer常数; $B_{1/2}$ 为以弧度表示的衍射峰半峰宽; $\lambda=0.154\text{ nm}$, 为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射波长; θ 为入射角。

考虑到XRD衍射峰的宽化包括晶粒宽化、点阵畸变宽化和仪器宽化3部分, 在计算晶粒尺寸过程中, 不能将点阵畸变和仪器引起的宽化忽略, 因此, 计算得到的晶粒尺寸比实际尺

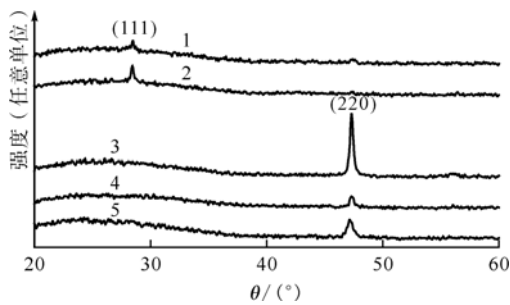


图3 不同 H_2 流量下制备的多晶硅薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectra of poly-Si deposited films at different flow ratio of H_2
5 号样品
 H_2 流速, mL/min: 1—40;
2—30; 3—25; 4—20; 5—15

寸小一些。

根据上述公式,计算了不同氢气流量下多晶硅薄膜的晶粒尺寸,结果列于表 2。从表 2 可看出,氢气流量增加,(220)取向的晶粒尺寸随之增大,而(111)取向的晶粒在 40 mL/min 的流速时变小。参照表 2 可观察到,随 H_2 流量的改变,薄膜生长速率发生变化,在 H_2 流量为 25 mL/min 时,生长速率最快,结晶度为最高,达到 96%。

在多晶硅的沉积过程中,氢气对硅烷的稀释程度越大,在薄膜沉积过程中离解获得的氢基团则越多,从而得到大量的氢刻蚀薄膜的生长表面。氢原子能够破坏薄膜表面中弱的 Si—Si 键,阻止非晶网络的形成,使薄膜表面形成较多的强 Si—Si 键,提高薄膜的结晶性,晶粒不断长大,薄膜由非晶向多晶转变。可见,等离子体中较高的氢气流量是在低温下获得结晶

表 2 不同氢气流量下薄膜的结构参数

Table 2 Structural parameters for poly-Si films at different flow ratio of H_2

样品 编号	H_2 流速/ (mL·min ⁻¹)	膜厚/nm	晶粒尺寸/nm		结晶 度/%
			(111)	(220)	
1	15	270		17.5	0.77
2	20	290		24.2	0.92
3	25	310		30.0	0.96
4	30	160	31.62		0.90
5	40	140	27.0		0.84

的一种有效方法。但当氢气流量为 40 mL/min 时,氢气流量过大,使得刻蚀作用显著增强,降低了晶化率。如果氢气流量继续增加,氢原子的刻蚀速率将大于薄膜的生长速率而足以刻蚀掉已沉积的原子,这样,基片表面不能形成完整的薄膜。

2.3 沉积功率对多晶硅薄膜的影响

X 射线衍射谱(图 4a)表明,在 400 W 时,未出现结晶峰,随着功率升高,薄膜以(220)择优生长;在功率为 700 W 时,(111)、(311)面也出现强度较弱的衍射峰,其晶化率在 600 W 时达到最高,为 96.4%(图 4b)。700 W 时,晶化率下降为 53.9%。可见,适当的微波功率才能够提高晶化效果。微波功率的增加,使更多的微波能量耦合给电子,导致更高的电离率^[10],使等离子体密度升高,从而增加了等离子体的强化作用,结晶度提高。但功率过高会使离化的基团沉积速率过快,来不及找到能量最低的地方成键,不利于晶化。另外,功率过高会使基团能量过高,基团轰击薄膜将造成离子损伤,也不利于其晶化。

3 结论

本工作采用 ECR-PECVD 技术低温制备了多晶硅薄膜,利用 XRD、Raman 光谱研究了衬底温度、氢气流量和微波功率对多晶硅薄膜晶粒取向、晶粒大小和晶化程度的影响,并利用 TEM 研究了薄膜的截面形貌。

实验结果表明,用 ECR-PECVD 技术制得的多晶硅薄膜多以(220)取向择优生长,少数条件下会呈现(111)择优取向。不同工艺参数下的薄膜结晶状态存在一最优值,优化沉积参数对多晶硅薄膜的晶化至关重要。在本实验条件下,当衬底温度为 300 °C、 H_2 流速为 25 mL/min、微波功率为 600 W 时,多晶硅薄膜结晶状态最佳。

不同参数条件下多晶硅薄膜生长取向和结晶状态的改变反映出等离子体中被激发的载能粒子的能量发生很大变化。在薄膜生长过程中,载能粒子能够改变薄膜的形核和生长行为,最终影响薄膜的表面形貌和微观结构。可通过对实验条件控制实现对薄膜择优取向和结晶状态控制,进而获得不同性能的多晶硅薄膜。

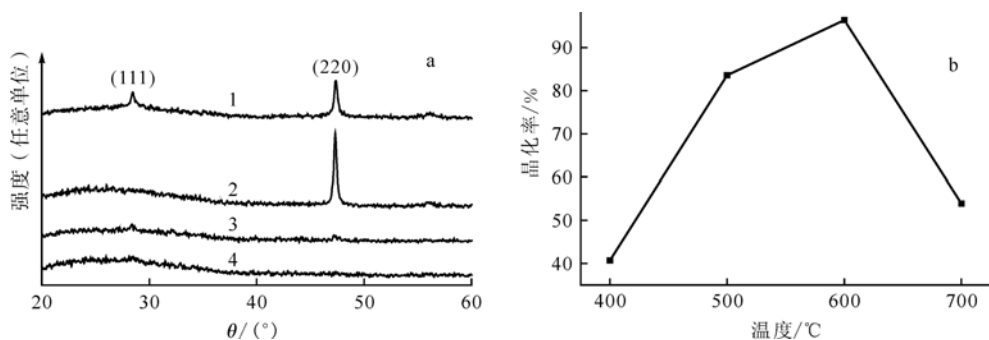


图4 不同微波功率下制备的多晶硅薄膜的 XRD 谱(a)及多晶硅薄膜晶化率与微波功率的关系(b)

Fig. 4 XRD spectra of poly-Si films deposited at different powers (a) and crystalline fraction of poly-Si films as a function of powers (b)

1—11号样品,700 W;2—3号样品,600 W;3—10号样品,500 W;4—9号样品,400 W

参考文献:

- [1] SCHROEDER B, WEBER U, SEITZ H, et al. Current status of the thermo-catalytic (hot-wire) CVD of thin silicon films for photovoltaic applications[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 395:298-304.
- [2] NIIRA K, HAKUMA H, KOMODA M, et al. Thin film poly-Si formation for solar cells by flux method and Cat-CVD method[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 69:107-114.
- [3] SABOUNDJI A, COULON N, GORIN A, et al. Top-gate microcrystalline silicon TFTs processed at low temperature ($< 200^\circ\text{C}$) [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 487:227-231.
- [4] 徐茵,顾彪,丛吉远,等. 用于半导体加工的腔耦合-磁多极型 ECR 源的研究[J]. *核聚变与等离子体物理*, 1996, 16:50-55.
XU Yin, GU Biao, CONG Jiyuan, et al. Investigation of a cavity coupling-multipole ECR source for application in semiconductor processing[J]. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 1996, 16: 50-55(in Chinese).
- [5] XU Y, GU B, QIN F W. Electron cuclotron resonance plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition system with monitoring in situ for epitaxial growth of group-III mitrides [J]. *Vacuum Science and Technology A*, 2004, 22: 302-308.
- [6] EKANAYAKE G, QUINN T, REEHAL H S, et al. Large-grained polycrystalline silicon films on glass by argon-assisted ECRCVD epitaxial thickening of seed layers[J]. *Crystal Growth*, 2007, 299:309-315.
- [7] GOGOI P, DIXIT P N, AGARWAL P. Amorphous silicon films with high deposition rate prepared using argon and hydrogen diluted silane for stable solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91:1 253-1 257.
- [8] DAS D, JANA M. Hydrogen plasma induced microcrystallization in layed-by-layer growth scheme[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 81:169-181.
- [9] 从秋兹. 多晶硅二维 X 射线衍射[M]. 北京: 科学出版社, 1997:89.
- [10] 刘明海,胡希伟,邬钦崇,等. 电子回旋共振等离子体源的数值模拟[J]. *物理学报*, 2000, 49:497-501.
LIU Minghai, HU Xiwei, WU Qinchong, et al. Numerical simulation of an electron cyclotron resonance plasma source[J]. *Acta Phys Sin*, 2000, 49: 497-501(in Chinese).