

激光等离子体化学气相沉积掺氢非晶硅薄膜 ——一种新的 LCVD 方法

李兆霖 张泽渤 洪熙春 赵玉英 王天眷

(中国科学院物理研究所)

提要: 采用一种新方法,用脉冲 CO_2 激光器获得了掺氢非晶硅薄膜。描述了我们的实验。给出了生长速率与有关实验参数的关系和合适的工作条件;测量和分析了这种薄膜的某些性质。

Amorphous Si:H film grown by laser plasma induced chemical vapour deposition

Li Zhaolin, Zhang Zebo, Hong Xichun, Zhao Yuying, Wang Tianjuan

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

Abstract. Amorphous Si:H film has been obtained with a pulsed CO_2 laser by laser plasma induced chemical vapour deposition (LPCVD). The experiment is described and the dependance of film growth rate on the related experimental parameters and the suitable depositing condition are given. Some properties of the film were measured and analyzed.

一、引言

自从1972年Nelson等人报道了用 CO_2 激光辐照反应池中的气态碳氢化合物获得碳的沉积以来^[1],激光化学气相沉积法(LCVD)受到了人们普遍的重视,其原因之一是这种方法与常规的辉光放电及射频溅射方法相比,它可以减少污染,从而提高了材料的纯度,此外它还可以以很高的空间选择性进行沉积等等。文献[2]中激光直接照射到衬底上,使衬底被照射的部分温度很高,这是不利于生长掺氢非晶硅的,另外,衬底温度和气体温度不能独立控制也是一个缺点。文献[3]采用了共振吸收方法,与CVD法相比,它的优

点是衬底温度和反应气体温度可以独立控制从而把衬底温度控制在较低的温度下。然而这一方法存在着激光能量的利用率不高的缺点:为了使反应气体更多地吸收激光能量,要求有比较高的气体压强,而为了避免气相结晶又要求采用较低的压强^[4]。为了解决这个矛盾,本文提出了利用激光等离子体将能量注入气体进行沉积的方法(以下简称LPCVD法),并阐明了激光等离子体引起的激波是使气体分子热离解的主要原因。对用此方法生长掺氢非晶硅的生长条件进行了实验研究,得到了掺氢非晶硅薄膜,测量和分析了所得薄膜样品的一些性质。

收稿日期:1986年2月13日。

二、LPCVD 方法

让一束脉冲 CO_2 激光通过透镜聚焦到反应池中一定气压的气体中, 当激光光强超过某一阈值时, 在激光束焦点处的气体将被击穿产生等离子体, 并在很短的时间里几乎完全吸收了激光的能量。从流体力学的基本方程出发, 将等离子体看作点源, 利用球对称关系, 可以求出任意时刻 t , 离等离子体点源任意距离 r 处的气体压强 $P(r, t)$ 、密度 $\rho(r, t)$ 、温度 $T(r, t)$ 和气体流速 $v(r, t)$ 的解析解^[5]:

$$P(r, t) = \frac{Wg\Theta_1}{4\pi\beta} \left(\frac{K}{t}\right)^{6/5} \times \exp\left\{\frac{\beta(5\beta-1)(\beta\phi_1-1)}{2(\beta^2-1)}\right\} \times \left(\frac{K}{t}\gamma^{5/2}\right)^{8/5(\beta-1)} \quad (1)$$

$$\rho(r, t) = \rho_0\psi_1 \left(\frac{K}{t}\gamma^{5/2}\right)^{6/5(\beta-1)} \times \exp\left\{\frac{(5\beta+2)(\beta\phi_1-1)}{2(\beta^2-1)}\right\} \times \left[\left(\frac{K}{t}\gamma^{5/2}\right)^{8/5(\beta-1)} - 1\right] \quad (2)$$

$$T(r, t) = \frac{4\Theta_1}{25K^2\beta(\beta-1)C_V\psi_1} \times \left(\frac{K}{t}\right)^{6(\beta-2)/5(\beta-1)} \cdot \gamma^{-3/\beta-1} \times \exp\left\{\frac{(5\beta^2-6\beta-2)(\beta\phi_1-1)}{2(\beta^2-1)}\right\} \times \left[\left(\frac{K}{t}\gamma^{5/2}\right)^{8/5(\beta-1)} - 1\right] \quad (3)$$

$$v(r, t) = \frac{2}{5K} \left(\frac{K}{t}\right)^{3/5} \times \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{K}{t}\gamma^{5/2}\right)^{2/5} + \left(\phi_1 - \frac{1}{\beta}\right) \cdot \left(\frac{K}{t}\gamma^{5/2}\right)^{\frac{2(\beta+3)}{5(\beta-1)}}\right] \quad (4)$$

式中:

$$K = \frac{2}{5} \sqrt{\frac{4\pi\rho_0}{Wg}}$$

ρ_0, P_0, \dots 等是气体的初始密度、压强等。

W = 等离子体能量 (Q_L) + 激波波面所包围的气体的初始内能 ($\frac{4}{3}\pi R^3 C_V \rho_0 T_0$), C_V, C_P

分别是气体的定容比热和定压比热;

β 是气体的压缩比, $\beta = C_P/C_V$;

g 是与气体性质有关的常数;

$$\Theta_1 = \frac{2\beta}{\beta+1} - \frac{\beta(\beta-1)}{\beta+1} \cdot \frac{4\pi P_0 R^3(t)}{Wg}$$

$$\phi_1 = \frac{2}{\beta+1} - \frac{2\beta}{\beta+1} \cdot \frac{4\pi P_0}{Wg} R^3(t)$$

$$\psi_1 = \frac{\beta+1}{(\beta-1) + \frac{8\pi\beta P_0}{Wg} R^3(t)}$$

$R(t)$ 是激波波面半径,

$$R(t) = \left(\frac{t}{K}\right)^{2/5}$$

在我们的实验中, $\rho_0 = 1.41 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$, $P_0 = 60 \text{Torr} = 8.0 \times 10^4 \text{dyn/cm}^2$, $C_P = 5.23 \times 10^6 \text{erg/g} \cdot \text{度}$, $\beta = 5/3$, $Q_L = 0.50 \text{J} = 5.0 \times 10^6 \text{erg}$, $g = 2$ 。

激波在传播一定距离后将衰变为声波, 激波波面所能达到的最远距离称为激波的作用半径, 相应的时间称为激波的寿命。根据定义和波速正比于 ϕ_1 这两个条件可以求出激波作用半径 R_0 和寿命 t_0 :

$$R_0 = \left[\frac{Q_L g}{4\pi P_0 \left[\beta - \frac{g}{3(\beta-1)} \right]} \right]^{1/3} \quad (5)$$

$$t_0 = \frac{2}{5} \left(\frac{4\pi\rho_0}{Q_L g} \right)^{1/2} \times \left[\frac{Q_L g}{4\pi P_0 \left[\beta - \frac{g}{3(\beta-1)} \right]} \right]^{5/6} \quad (6)$$

利用以上的关系我们就能计算出整个激波作用范围内温度的状况。这里我们特别注意到, 当激波波面达到某处时, 该处的温度会有一个阶跃的升高, 然后继续上升直至激波消失为止。例如在离焦点 1cm 处的这种阶跃温度可达 762°C , 又如在离焦点 1.5cm 处的阶跃温度虽然只有 402°C , 但再经过约 10

μs 该处的温度便可达到 769°C 。从(5)式和(6)式可以分别计算出激波作用半径 $R_0=2.5\text{ cm}$ 和寿命 $t_0=51\ \mu\text{s}$ 。这就是说在等离子体激波的绝大部分作用范围内部可以达到或超过 600°C ，足以使硅烷离解从而有可能实现大面积的沉积，同时激光的能量得到了充分的利用。在我们的实验中观察到的沉积空间范围与上述的估算是一致的，这在一定意义上表明了用上述模型半定量地描述实验是可行的。

三、实验和薄膜样品的测量

按照上述思想设计了实验装置并进行了实验探索。实验装置如图1所示。整个系统是气体可流动的， SiH_4/Ar 混合气的压强和流量可以独立调节；衬底紧贴热沉，温度由 DWT702 温度控制器调节；不锈钢反应池内部尺寸为 $\phi 35 \times 110$ ；脉冲 CO_2 激光器输出能量大于 1 J/脉冲 ，脉宽 80 ns ，聚焦透镜焦距为 120 mm 。

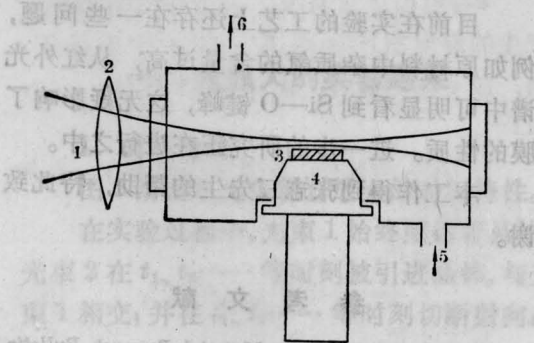


图1 LPCVD 实验的示意图

1—激光束；2—NaCl 透镜；3—衬底；
4—热沉；5—进气口；6—出气口

当单脉冲激光能量为 1 J 时，气体击穿阈值气压为 50 Torr ，激光波长的变化不会给击穿带来影响。对生长条件和沉积速率进行了实验研究。这里平均沉积速率定义为：生长的膜的厚度除以总的脉冲次数。实验发现，反应池中的气压、气体的流量、衬底温度和 SiH_4/Ar 混合气中 SiH_4 的浓度等是很重要

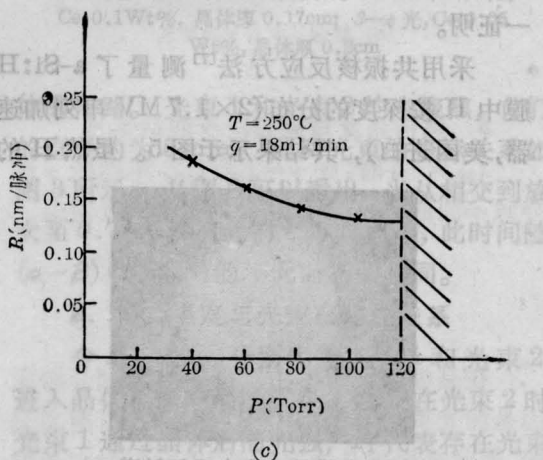
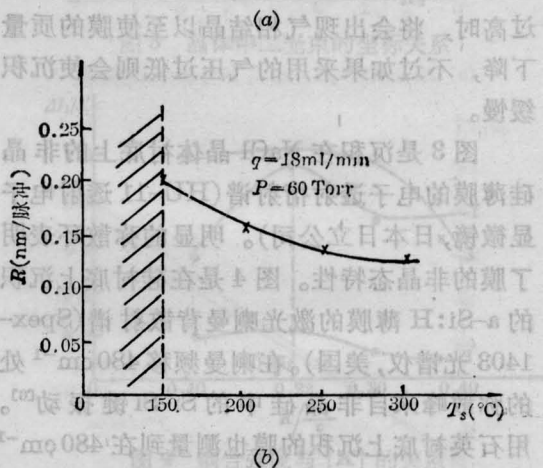
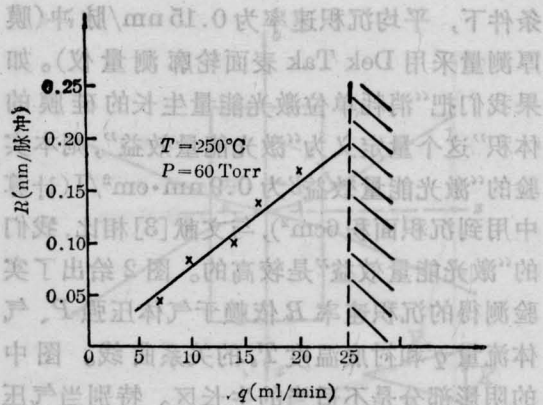


图2 沉积速率与气体流量、
压强和衬底温度的关系

的实验参数。通过大量的实验，我们认为比较合适的实验条件是：压强比 $\sim 60\text{ Torr}$ ， SiH_4 的标准流量为 $14\sim 20\text{ ml/分}$ ，衬底温度 $250\sim 300^\circ\text{C}$ ， SiH_4 浓度为 0.5% 。在这样的

条件下, 平均沉积速率为 0.15 nm/脉冲 (膜厚测量采用 Dek Tak 表面轮廓测量仪)。如果我们把“消耗单位激光能量生长的硅膜的体积”这个量定义为“激光能量效益”, 则本实验的“激光能量效益”为 $0.9 \text{ nm}\cdot\text{cm}^2/\text{J}$ (计算中用到沉积面积 6 cm^2), 与文献 [3] 相比, 我们的“激光能量效益”是较高的。图 2 给出了实验测得的沉积速率 R 依赖于气体压强 P 、气体流量 q 和衬底温度 T_s 的关系曲线。图中的阴影部分是不适当的生长区。特别当气压过高时, 将会出现气相结晶以至使膜的质量下降, 不过如果采用的气压过低则会使沉积缓慢。

图 3 是沉积在 NaCl 晶体衬底上的非晶硅薄膜的电子透射衍射谱 (HU-11 透射电子显微镜, 日本日立公司)。明显的弥散环表明了膜的非晶态特性。图 4 是在硅衬底上沉积的 a-Si:H 薄膜的激光喇曼背散射谱 (Spex-1403 光谱仪, 美国)。在喇曼频移 480 cm^{-1} 处的弥散峰来自非晶硅中的 Si-Si 键振动^[6]。用石英衬底上沉积的膜也测量到在 480 cm^{-1} 频移处的弥散峰。这是得到了非晶态硅的又一证明。

采用共振核反应方法^[7] 测量了 a-Si:H 膜中 H 按深度的分布 ($2 \times 1.7 \text{ MV}$ 串列加速器, 美国进口), 其结果示于图 5。虽然 H 的

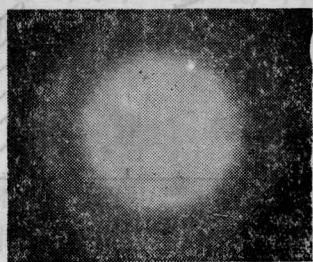


图 3 薄膜的二次电子衍射谱

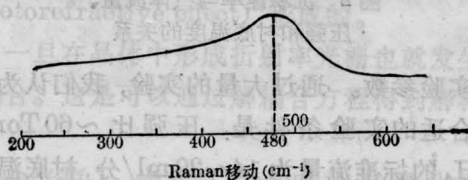


图 4 硅衬底上的 a-Si:H 薄膜的背散射谱

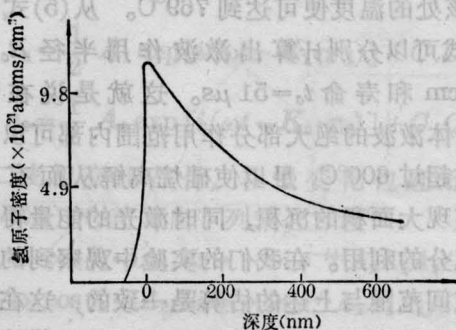


图 5 氢密度随离开表面的深度的分布

分布不太均匀 (在表面附近氢含量的突起是表面态效应, 不是由 H 分布不均匀所引起), 但从图可知氢的含量约为 8%。这表明我们得到了掺氢的非晶硅薄膜。

采用合适的生长条件得到的非晶硅膜质地坚硬, 附着性好, 显示出好的机械性能。对薄膜的光电性质也作了初步的测量, 观察到了亮电导和暗电导的明显差别。

四、讨 论

目前在实验的工艺上还存在着一些问题, 例如原材料中杂质氧的含量过高, 从红外光谱中可明显看到 Si—O 键峰, 这无疑影响了膜的性质。进一步的研究正在进行之中。

本工作得到张志三先生的帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Nelson L. S. et al.; *Material Research Bulletin*, 1972, **17**, 971.
- [2] C. P. Cristensen et al.; *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**, 254; S. D. Allen et al.; *J. Appl. Phys.*, 1981, **52**, 6501.
- [3] R. Bilench et al.; *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**, 6479.
- [4] *O plus E*, 1984, **10**, 41.
- [5] 洪熙春; “等离子体引起的球面激波”研究生硕士学位论文附录 B, 物理所, 1985.
- [6] J. E. Smith et al.; *Phys. Rev. Lett.*, 1971, **26**, 642.
- [7] J. E. Ziegler et al.; *Nucl. Inst. Meth.*, 1978, **149**, 19.