

利用激光分解硅烷获得硅薄膜

吴振球 刘洪庆 陈万湘

(河北大学激光研究室)

1980年8月20日收到

半导体硅薄膜在电子工业、太阳能的利用等方面都有重要应用。通常这种薄膜多是用化学汽相沉积(CVD)的方法制备的。由于CVD技术要对基底进行长时间的高温加热,这就不可避免地要出现杂质迁移和来自基片的自掺杂等缺点,在器件应用中难以获得理想的杂质分布。随着激光技术的广泛应用,近两年来已有人开始探讨用激光制取硅薄膜的可能性^[1]。与此同时我们也进行了初步探讨。我们的实验装置如图1所示,采用连续波CO₂激光器,其输出功率在60—280W范围内,可以调节。反应室由50×150mm的普通玻璃管制成,一端开有NaCl窗口,另一端是封闭的,中间装有气门活塞,里面有基片支架。激光束经一焦距15cm的锗透镜聚焦后,从NaCl窗进入反应室并照射在基片上。反应气体采用SiH₄与H₂的混合气体, SiH₄浓度为2.5%。已报道过的工作多采用TEA激光器和纯SiH₄气体^[2]。

在实验时,先由机械泵将反应室抽空到0.01托以下,随即通入反应气体。选用适当的激光功率密度、气压和照射时间,在单晶硅片、

石英和陶瓷片上,均获得了硅的薄膜。初步实验结果如下:

1. 获得的薄膜呈银灰色或褐黄色,有金属光泽。薄膜照片见图2,其中图2(a)与Chri-

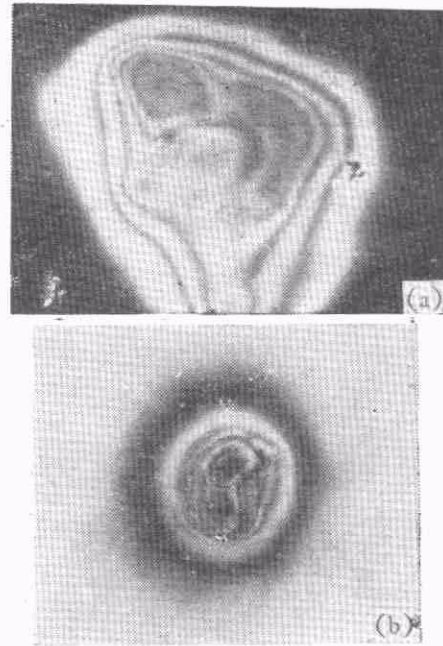


图2 用金相显微镜拍摄的薄膜照片,放大倍率为33
(a) 石英衬底; (b) <111>单晶硅衬底

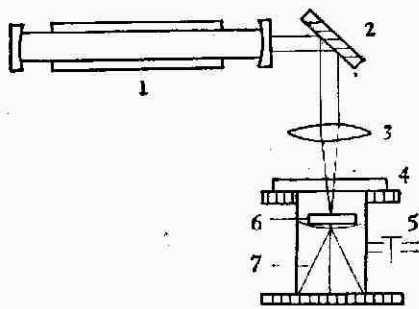


图1 利用激光分解硅烷的实验装置

1. 激光器; 2. 反射镜; 3. Ge透镜; 4. NaCl窗; 5. 气门; 6. 基片; 7. 基片支架

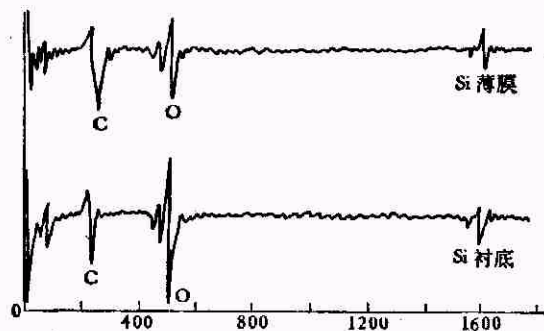


图3 单晶硅基片和薄膜的 Auger 电子能谱

stensen 的结果是相同的^[1]。化学分析表明，薄膜的主要成分是硅，但有极小部分能被氢氟酸溶解，估计为硅的氧化物。对沉积在〈111〉单晶硅基片上的薄膜由中国科学院半导体研究所的俄歇电子能谱仪做了能谱分析，薄膜的能谱与单晶硅基片的能谱是一致的，见图 3。

2. 薄膜的厚度和反应气体的压强有关。当从 NaCl 窗到基片的距离为 8.5mm，输入激光功率密度为 $1640\text{W}/\text{cm}^2$ ，照射时间为 0.6sec 时，在石英基片上获得的薄膜厚度与气压的关系如图 4。在 1979 年，Hanabusa 等人用调频 TEA CO_2 激光器，在 $1.3\text{MW}/\text{cm}^2$ 的功率密度下得到的薄膜厚度与压强的关系以虚线示于图中^[2]。在相同的压强范围内，所得结果与我们的接近。对于薄膜的厚度，他们是用波长为 5000Å 的普通光通过光学吸收的方法测定的，我们是用 6328Å 的氦氖激光束测定的，测量时以 He-Ne 光斑覆盖整个薄膜，实际表示的是厚度的平均值。

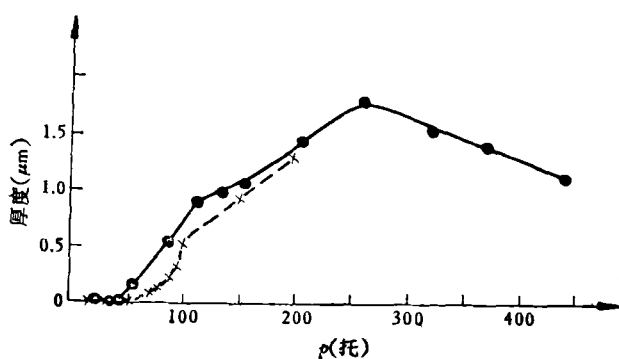


图 4 薄膜厚度与压强的关系 $J = 1640\text{W}/\text{cm}^2$;
 $t = 0.6\text{sec}$; 虚线为 Hanabusa 得到的曲线

3. 在一定的照射时间内，对应混和气体的每一个压强，都存在一个能获得薄膜的最小激光功率密度，低于此值即得不到薄膜。功率密度越高，沉积量就越多，但只有选用适当的激光功率密度，才能获得质量较好的薄膜。

在 SiH_4 分子 ν_4 带的 R 支中，有一条波数为 944.213cm^{-1} 的吸收线^[3]，与 CO_2 P(20) 线的 944.18cm^{-1} 非常接近。因此 SiH_4 分子对 CO_2 激光有非常强烈的吸收。Hanabusa 曾研究了这一

过程，以调频 TEA CO_2 激光器照射硅烷。在相同的强度下以 P(20) 线激发获得的沉积厚度是以 P(16) 线激发的 30 倍^[2]。显然选择性激发是主要的。但是热作用也是不可忽略的，因为破坏 Si-H 键需要 $76\text{kcal}/\text{mol}$ 的能量^[4]，即每个 SiH_4 分子需要吸收 28 个光子才能上升到离解极限。这需要在分子的弛豫时间之内提供非常高的峰值功率密度才能实现激光离解。我们采用 100W 左右的连续波 CO_2 激光器，显然不能引起直接的激光离解。因此我们认为在我们的实验中获到薄膜的机制为：

第一步，在 CO_2 激光的选择性激发作用下， SiH_4 分子上升到振动激发态。

第二步，处于激发态的 SiH_4 分子在 V-V 转移作用下上升到更高的振转能级。

第三步，这些被激发的分子从被加热的基片获得能量，上升到离解极限进而离解。

根据上述离解机制，可以定性地解释我们的实验结果。在一定的激光功率密度下，薄膜的厚度受两个条件的影响。一个是 V-V 转移作用，它随气压的升高而增强；另一个是基片的加热作用，它随气压的升高而减弱。这是因为 SiH_4 气体的吸收随气压的升高而迅速增加了。这两种互相矛盾的作用同时存在，使得沉积厚度必然出现极值。在图 4 中，在 50 托以下，V-V 转移作用可以忽略，因此未能获得薄膜。在 50—100 托之间，V-V 转移比 SiH_4 分子的吸收增加得快，曲线迅速上升。在 100—260 托之间，两种作用趋于平衡，曲线也变得平缓。到 260 托时达到极大。在 260 托之后， SiH_4 分子的吸收占优势，曲线随之下降。

薄膜质量的好坏主要受基片温度的影响。在基片受激光照射的时间 $t > Cd^2/K$ 的情况下，基片的表面温度可用下式估计^[4]

$$T \approx IA \sqrt{\frac{t}{KC}}, \quad (1)$$

式中 I 为照射到基片上的光强， A 为基片的吸收系数， K 为导热系数， C 为热容量， d 为吸收长度。在我们的实验中，被加热的基片面积

只有 3mm^2 , d 小于几十个 μm , 取透明石英 $K = \frac{1}{180} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$, 上式显然是满足的。

由朗伯定律, 照射到基片表面的光强可表示为

$$I = BI_0 e^{-ml}, \quad (2)$$

B 为由于光斑大小的变化引入的常数, I_0 为入射光强, l 为 SiH_4 气体的吸收长度, m 为 SiH_4 的吸收系数, 它是压强的函数, 即 $m = f(p)$ 。在线性吸收的情况下, 可令 $m = \alpha p$, 代替 (2) 式中的 m 并代入 (1) 式中, 得

$$T \approx I_0 AB \sqrt{\frac{t}{KC}} e^{-\alpha p l}. \quad (3)$$

由此式可知, 在压强 p 一定的情况下, T 与 I_0 成正比。随着 I_0 增加, T 升高, 基片的加热作

用增强, 薄膜变厚。当 I_0 减小时, T 下降。当降低到石英片的加热作用不足以使 SiH_4 分子离解时, 就不能获得薄膜。为了使薄膜质量最好, 必须选择适当的基片温度 T , 在 p 一定时, 这只有选择适当的激光功率密度才能实现。

参 考 文 献

- [1] C. P. Christensen et al., *Appl. Phys. Lett.*, **32-4** (1978), 254.
- [2] M. Hanabusa et al., *Appl. Phys. Lett.*, **35-8** (1979), 626.
- [3] J. W. C. Johns et al., *J. Mol. Spectrosc.*, **60** (1976), 400.
- [4] Thomas F. Deutsch, *J. Chem. Phys.*, **70-3** (1979), 1187.

(上接第 576 页)

声誉往往会使后来的人不去认真思索或者不愿认真思索由这些成功所带来的新东西中, 哪一些是真正被证明了的真理, 哪些还只是设想或假设”。作者卓有见识地指出任何物理理论都有它成功和失败的地方, 都有它有效和无效的实验范围。由于我们生活的时空太窄了, 因此, 纵然是一位杰出的科学家, 在有限的时间内, 也只能完成有限的实验, 总结有限的理论。难道不是这样么? 牛顿解决了许多亚里士多德没有解决的问题, 却留下了自己的困难; 爱因斯坦解决了牛顿理论的许多困难, 但也留下了解决不了的问题, 如奇点困难, 统一场论等。科学的生命在于永不停息的探索, 我们追求着新的答案, 但却不会有最终的答案!

另外, 取材的立意求“新”也是此书的独到之处。

本书作者长期从事这方面的研究工作, 因此他们不仅能得心应手地去描述那些成熟了的概念, 还能取材于自己的科研成果和国际最新学术动态。因而它不像其他相对论科普书籍, 总是以狭义相对论为主, 对广义相对论要么避而不谈, 要么一笔带过, 而它却用了一半篇幅来介绍广义相对论和宇宙学的发展。

它的狭义相对论部分材料丰富、全面系统。似乎是老生常谈, 读来却使人感到新鲜。比如在“汤普金斯先生的错误”一节中, 形象、详细地重新解释了尺缩效应, 纠正了人们对这一概念的错误理解。

广义相对论部分的内容尤其使人耳目一新。比如, 文中几处提到脉冲星 PSR 1913+16, 及由它组成的双致密星体系, 把它们作为理想的相对论天空实验室, 通过对这样双星引力辐射阻力测量结果的介绍和分析, 证实引力波的存在, 使爱因斯坦根据广义相对论作出的这一预言也得到了验证。

该书对 neutron 星、黑洞、X 射线双星关系以及关于大爆炸宇宙学等问题的介绍, 都自然地将读者的思路引伸到天体物理的最前哨。虽然其中有些问题目前尚有争议, 但我们相信这些争论会给读者带来新的启示。

还值得指出的是, 本书行文流畅、深入浅出, 使人读之兴趣盎然。

作者通过明确的数据、浅显的比喻, 一目了然的表格和形象的插图等方式, 使得在这样一本 8 万字的小册子中, 知识内容的深度和广度甚至超过了一般大学普通物理相应部分的水平, 广义相对论部分更是如此。自然, 相对论理论的本身是那样艰深、抽象, 在需要用到张量分析等一系列高深数学工具又不能用的情况下, 能做到现在这样应该是令人满意的了。但毕竟有些内容显得“浓缩”、“概括”, 比如“洛仑兹变换”, “谁先动手”, “静能”, “后牛顿项”等等, 都显得叙述过简。作者完全可以描述得更详尽一些, 以此减少读者的困难。尽管如此, 它仍不失为一本成功的科普著作。