

# 高频等离子体沉积技术的研究近况

倪秋芽 童建忠

(中国科学院电工研究所)

高频等离子体沉积是高频放电等离子体化学气相沉积的简称,是近二十年来进展异常迅速的固体薄膜制备技术。在半导体工业中,这种技术已成为大规模集成电路干式生产工艺流程中的重要环节。自1973年以来,英国、美国、日本相继利用这种技术制成了氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜。如美国能量转换器件公司拥有能连续制造宽度为~30cm的非晶硅薄膜太阳能电池的大规模生产车间,电池效率达 $10.1 \pm 0.3\%$ 。日本大阪府立大学研制成功非晶硅感光鼓,并由京都陶瓷株式会社投入了批量生产。这样便确立了高频等离子体化学气相沉积技术在太阳能电池、光电子材料领域的独特地位。同时,利用该技术可以制备 $Al_2O_3$ , BN, TiC, TiN等绝缘、耐腐蚀、耐磨的固体薄膜,正处于走向实用化的阶段。此外,该技术用于制造驱动液晶显示器用的薄膜晶体管亦在国外获得成功。人们正在尝试用该技术制造表面声波器件、各种薄膜传感器以及生长人造金刚石。

然而,相当长时间以来,关于高频等离子体化学气相沉积的基础研究明显落后于它的实际应用。目前,从实用化要求出发,各国正致力研究的课题有两个:一是如何保证大面积薄膜质量的均匀性、重复性;二是如何提高沉积速率,改善膜的特性。与此同时,借助于先进的诊断技术,人们从基团层次上研究等离子体沉积基本过程取得了进展。

## 一、高频等离子体沉积的基础过程

迄今为止,人们往往回避高频等离子体放电中复杂的内部过程,而是通过大量的实验,依靠高频功率、放电区压力、气体流量、基片温度

等外部参数的最佳匹配,力求获得具有所希望的特性的薄膜。由于原料气体,沉积装置的结构尺寸,外场条件等的不同,实验结果很分散。为了取得对提高沉积速率和改善薄膜特性具有普遍指导意义的研究结果,有必要深入地了解等离子体化学气相沉积的基础过程。

## 1. 低压高频放电的物理过程

图1为应用最广泛的电容耦合型平行平板电极的反应装置<sup>[1]</sup>。下电极与反应室共同接地,

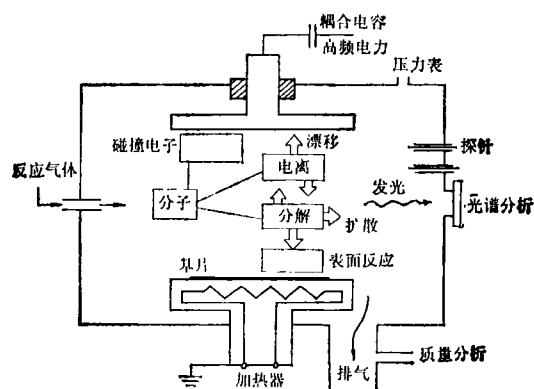


图1 放电空间反应示意图

上电极经阻抗耦合接收高频功率(频率通常为13.56MHz)。将一定流量的反应性气体送入预先抽真空的反应室,用罗茨泵调节排气速度,以达到所希望的压力。在电极间形成低压高频放电,所产生的等离子体处于低密度、弱电离的非平衡状态。气体压力通常在0.01—1Torr之间,电子浓度约为 $10^9$ — $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,电离度一般为 $10^{-4}$ 左右。电子在和重粒子弹性碰撞时,动能交换与质量比成比例,动能损失很小( $\sim 10^{-3}$ ),再加上低气压下碰撞频率低,所以电子温度可达数万度(K),而气体温度却仅为几百度(K)。自由电子能够积累足够的动能,使其与重粒子

碰撞期间产生较高概率的激发或电离。显然，供给反应气体的能量主要是电子的动能，实验测得的电子能量分布函数  $f(\epsilon)$ ，与处于平衡状态(麦克斯韦速度分布)时比较，高能区的电子

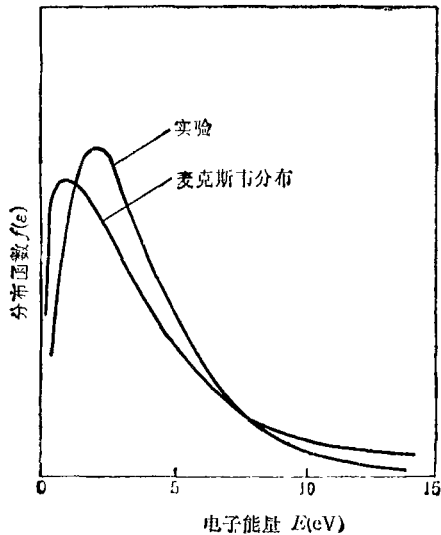


图2 SiH<sub>4</sub> 等离子体放电的电子能量分布

增加。有意义的是，高能电子能够在低温的气体中导致高温化学过程。

电子迁移率高，能有效地跟随高频电场的变化，而离子的惰性比电子要大得多，因而正半周中电极对电子的收集效率比负半周中对正离子的收集效率大得多。为了保证电极表面上所得到的和失去的电荷相等，电极电位必定低于等离子体电位，形成正空间电荷层电极压降区。在电极与等离子体之间产生鞘层。由于电极面积的差异引起鞘电容的不对称性，造成高频电极(阴极)上的负直流偏压。图3(a)为高频放电电路，阴极电位为  $V_1$ ，阳极电位  $V_2$  为零。阴极鞘层压降为  $V_{s1}$ ，阳极鞘层压降为  $V_{s2}$ 。等离子体电位  $V_p$  近似处处相等。图3(b)表示  $V_p$  和  $V_1$  随时间变化的情况。  $t_1$  处的  $V_{s1}$  与  $t_2$  处的  $V_{s2}$  的差异是由不同的鞘电容造成的。任何时候  $V_p$  均高于电极电位<sup>[2]</sup>。

上述高频场下产生低压冷等离子体的物理过程对可能产生的化学过程的影响是极为重要的。

## 2. 等离子体中的化学反应

下面以硅烷等离子体为例具体考察等离子体

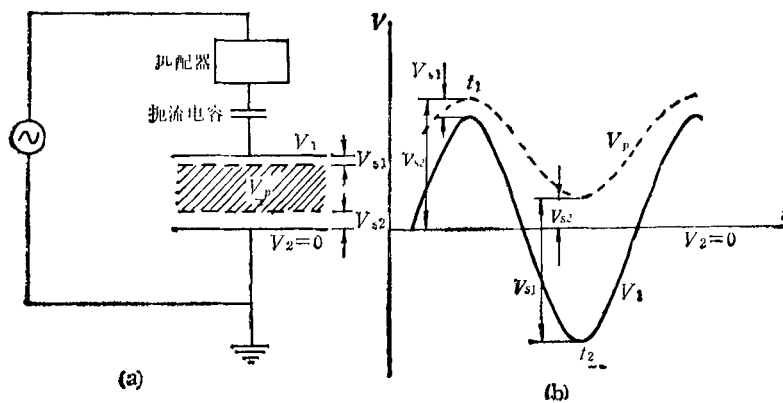
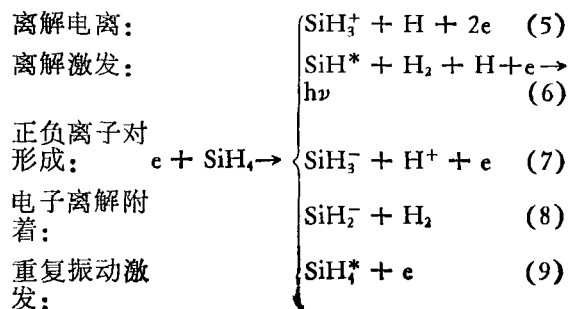
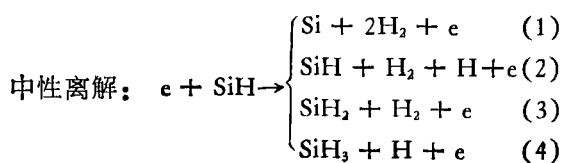
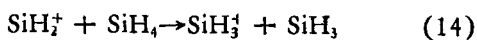
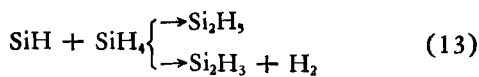
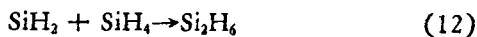
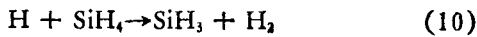


图3 (a) 高频放电电路；(b) 电极与等离子体电位随时间的变化

体化学反应的基本过程。如图1所示，被鞘区高电场加速的高能电子与原料及载体气体分子的非弹性碰撞，可能发生如下的电离分解反应：



由以上一次过程生成离子、中性原子和各种基团。正离子受鞘电场加速轰击电极与基片表面,中性粒子则靠扩散到达壁面和基片。同时,离子和各种基团则在漂移与扩散过程中,又经历如下的等离子体化学反应(通常称为二次反应):



由于  $\text{SiH}_m$  基团的电离电位在 7.4—9.5 eV 之间,根据图 2 所示的  $\text{SiH}_4$  等离子体中的电子能量分布,可以看出(1)—(4)式的中性离解反应将起主导作用。等离子体中,中性基团的浓度比离子浓度高得多。已经利用质谱、发光光谱、红外吸收光谱来定量分析放电空间中存在的各种离子、原子和中性基团的浓度。但这些方法对  $\text{SiH}_2$  基团仍然无能为力。近来才利用相干反斯托克斯喇曼光谱首次于  $2030\text{cm}^{-1}$  处观察到  $\text{SiH}_2$  的  $\nu_2$  带的弱信号,并估算了硅烷等离子体中  $\text{SiH}_2$  的数密度<sup>[3]</sup>。实验测得基团的浓度按大小顺序排列为  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiH}$ 。离子浓度按大小顺序排列为  $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{Si}^+$ 。最近,用激光探针、荧光光谱和喇曼光谱进行气相组份的空间分布的诊断有了新进展。例如用激光诱导荧光法<sup>[4]</sup>获得了硅烷辉光放电中基团的空间浓度分布。如图 4 所示的荧光强度分布清楚地表明鞘区的陡变边界,而鞘边界明显地决定粒子增殖的空间位置。实验表明,浓度分布对等离子体化学变化十分敏感,鞘边界亦随之产生重大的变化。显示化学反应对放电的物理性质的影响。

采用  $\text{SiH}_4$  的脉冲放电制备含氢硅膜的实验,说明了膜的生长速率对基板温度的依赖性,暗示着薄膜形成过程中表面反应起主导作用。

### 3. 表面反应

$\text{SiH}_4$  高频放电等离子体中得到的反应性

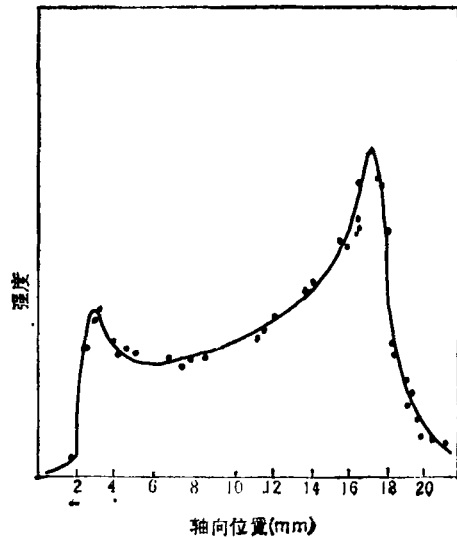


图 4 9% 硅烷/氩放电中 Si 激光诱导荧光强度的轴向分布, 0mm 处为基片电极, 22mm 处为射频电极

粒子主要是  $\text{SiH}_m (m = 0-3)$  基团,还有微量的  $\text{SiH}_m^+$  离子。生成膜的前驱物质为  $\text{SiH}_m$  基团是确信无疑的。究竟哪种基团的吸附概率大而成为前驱物质呢? 对这一点人们有不同看法。Kamps-Griffith 模型是以  $\text{SiH}_2$  作为前驱物质,附着在固体表面形成  $\text{SiH}_3$  后,随着  $\text{H}_2$  的放出形成网络。广濑等人利用  $\text{SiH}$  和  $\text{H}$  基团的发光特性,测得基团的浓度与生长速率以及氢的结合状态相关,并根据这一事实提出  $\text{SiH}$  和  $\text{H}$  基团为膜生长的前驱物质。可想而知,前驱物质在近基板表面的浓度高,其附着反应和脱氢反应速率快,沉积速率就高。

## 二、提高薄膜沉积速率的新尝试

### 1. 带有基片调谐网络的沉积装置<sup>[5]</sup>

从上节所述的等离子体化学气相沉积的基本过程来看,在某种程度上依靠增加高频功率或气体流量来增加各种基团浓度,是能够提高沉积速率的。然而在常规装置中,反应性气体离解速率最高的部位被局限于阴极鞘边界附近(常称为阴极辉光区)。从而在置于接地电极上的基片附近,离解的各类基团浓度即使在高功率、高气体流量时也是不足的。通常要在基片上外加负偏压,改变电极间的电位分布,使所谓

的辉光区向电极表面延伸, 来增加基片电极附近各种反应粒子的浓度. 现已取得改善非晶硅薄膜特性及  $7 \text{ \AA/s}$  沉积速率的实验结果.

在常规电容耦合反应器中, 用接地不锈钢网围绕两个盘型电极, 并且在基片电极与地之间连接外部可变电感  $L$ . 当由可变电感与基片屏蔽电容  $C_s$  构成的电路满足谐振条件时, 大大改善了二个电极之间的电位分布, 获得了十分高的沉积速率. 图 5 就是带有基片调谐网络的实验系统. 放电等值回路示于图 6. 使用围绕平行电极的接地网旨在降低与等离子体接触的有效面积, 以改变电极间的电位分布. 基片电极电位降  $V_p$  和高频电极电位降 ( $V_p - V_{dc}$ ) 与各自相应的表面积  $A_2, A_1$  成反比. 当满足电

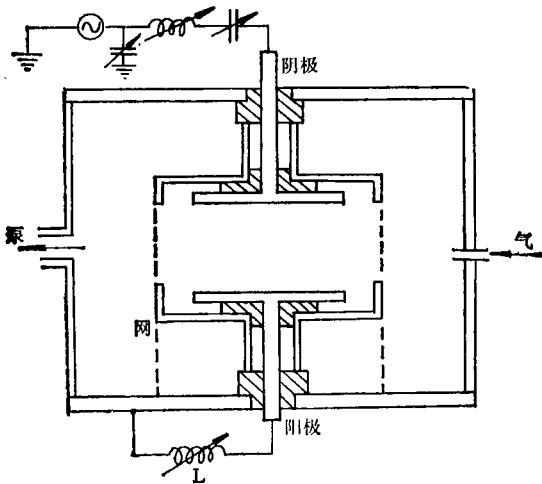


图 5 具有基片调谐网络的等离子体化学气相沉积实验系统

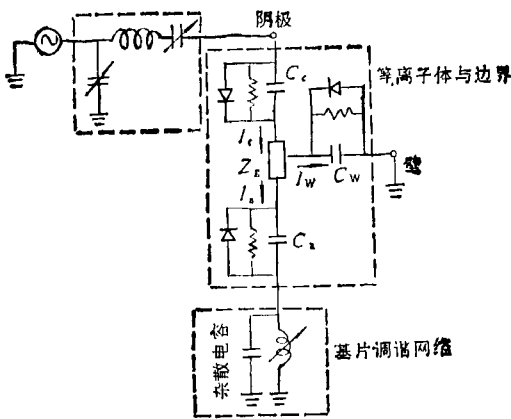


图 6 放电等值回路

感  $L$  和电容  $C_s$  串联谐振条件时, 加网时的  $A_2$  有效值小, 流向基片电极的电流  $I_a$  最高, 对应的等离子体电位  $V_p$  取最高值. 较小的  $A_2$  值和较大的  $V_p$  值造成较大的  $C_s$  值. 那么基片电极鞘层下降得很小, 使正柱等离子体区伸向基片表面, 增加基片表面反应粒子浓度, 提高沉积速率. 如图 7 所示, 当加网和发生谐振时, 沉积速率超过  $40 \text{ \AA/s}$ . 但要注意避免由于较高等离子体电位造成网与接触放电的其它接地部件的溅射, 而发生膜的污染.

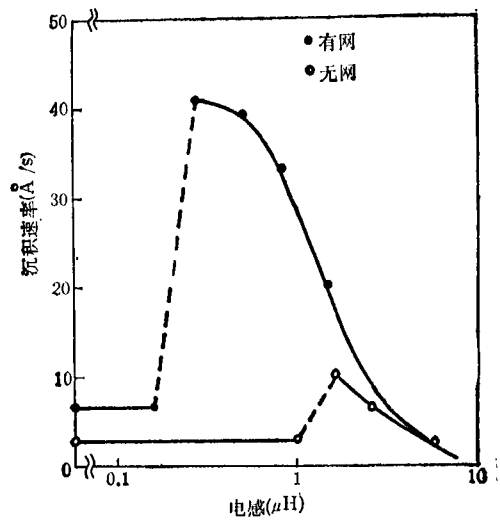


图 7 a-Si:H 沉积速率为电感的函数, 基片温度  $250^\circ\text{C}$

## 2. 中空阴极非晶硅沉积装置<sup>[6]</sup>

中空阴极由两块平行板构成, 基片则置于下板上, 处于两板之间. 在电场作用下, 电子受板排斥, 两板之间的电子处在一个静电镜中, 迫使电子与反应性气体分子进行有效的碰撞. 一次电子损失降低, 振荡电子使体积电离增加, 产生大量的离子. 离子受鞘电场加速轰击阴极表面. 同时, 在高频场中, 两个电极相对于等离子体电位一般为负值, 中空阴极装置正是利用上述中空阴极效应, 得到高刻蚀率的中空阴极溅射室. 在任何高频等离子体沉积装置中, 均可认为存在刻蚀与沉积两种相互竞争的过程. 在低气体流量时, 任何成膜基团又会由于放电而迅速离解, 从而使刻蚀占优势. 而当以合适的高流量供给反应性气体时, 以比基片表面重新刻蚀更快的速率形成沉积薄膜. 在基片不加热

的条件下取得了  $20 \text{ \AA/s}$  的沉积速率。由于生成膜不断经受较强的离子轰击,所制备的膜与基板的粘附性好,其密度和硬度高。并使 Si-H 单氢化物占较大比例,从而改善了膜的光电子学特性,得到较高的暗电阻率 ( $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 和中等的光导率。

### 3. 在垂直电场方向外加磁场的等离子体反应器

文献 [7] 介绍了沉积氮化硼用的等离子体沉积装置。石英管长 43cm, 直径 14cm, 电极直径 5.7cm, 电极间距 2.9cm, 磁场 84G。反应性气体是用氢稀释的二硼烷 (浓度 5.32%) 和氨。由于电子受磁场约束,电子迁移率降低 (约降低 30%), 等离子体中电子密度增加 (约 50%), 从而增加了电子与反应性气体碰撞离解的反应速率。随着压力降低,这种效应更显著,可观察到激励效率增加 ( $\sim 25\%$ ), 沉积速率亦增加。由图 8 可知,压力在 400mTorr 以下时,外加磁场情况下沉积速率高于常规情况下沉积速率。此外,磁场对等离子体的约束使来自反应器壁的污染减到最小。

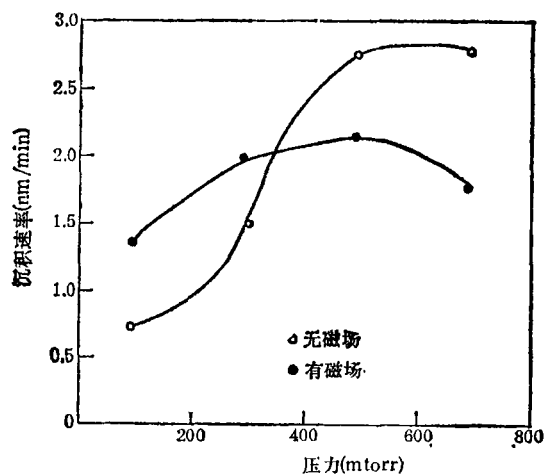


图 8 氮化硼沉积速率与压力的关系 (射频功率 30W, 基片温度  $400^\circ\text{C}$ )

增加电子密度的另一种方法是采用方波调制源<sup>[8]</sup>, 增加电子密度的峰值和时间平均值。企图用这种方法探索一条低功率高频放电中提高 a-Si:H 膜沉积速率的途径, 并已初有成效。

除了通过改变放电空间参数的途径外, 改变原料气体是提高沉积速率的另一重要途径。

例如以重硅烷 ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) 代替硅烷作为反应性气体, 沉积速率可提高 20 倍, 其典型值达 20—60  $\text{ \AA/s}$ <sup>[9]</sup>。他们用所谓三电极系统测量了基片附近前驱基团的寿命。发现在使用  $\text{Si}_2\text{H}_6$  的情况下, 除了存在着和用 SiH<sub>4</sub> 时同样的前驱基团外, 还有寿命短得多的另一种前驱基团。看来正是后者导致了沉积速率的显著增加。至于这些前驱基团究竟是什么物质, 尚待确定。

由于放电过程和表面反应的复杂性, 有关高频等离子体沉积的早期研究工作一直处于应用边积累的阶段。现已在功率、气体压力和气体流量等外部参数匹配方面积累了大量的实验资料。随着近年来光谱诊断、质谱分析、探针诊断技术的发展, 开始着手研究放电空间粒子与基团的详细过程, 提出了几种描述薄膜生长过程的模型, 并认为表面反应起主要作用。但是由于某些基团目前还无法诊断 (如  $\text{SiH}_3$ ), 关于生成 a-Si:H 膜的前驱物质问题的结论不一, 所以关于薄膜生长过程的模型亦不能取得一致的看法。这有待于等离子体诊断技术方面的新发展和实验资料的进一步积累。人们正根据沉积过程的初步研究结果, 不断改善反应室结构设计, 完善实验系统, 探索新的原料气体, 以便达到控制离子轰击和空间放电过程来提高沉积速率和改善膜特性的目的。国内有不少单位致力于等离子体沉积技术的应用研究和非晶硅膜的结构研究。关于放电空间的反应, 等离子体和表面相互作用等方面的研究工作尚待开展。

### 参 考 文 献

- [1] 広瀬全孝, 浜崎利彦, 应用物理, 52-8(1983), 657.
- [2] 奥田孝美, 表面科学, 5-4(1984), 2.
- [3] N. Hata, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 59-60 (1983), 667.
- [4] R. M. Roth et al., *Appl. Phys. Lett.*, 45-1 (1982), 28.
- [5] T. Hamasaki, *Appl. Phys. Lett.*, 44-11 (1981), 1049.
- [6] M. Horwitz, *Application of Surface Science*, 22-23 (1985), 925.
- [7] T. H. Yuzuriha et al., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3-6 (1985), 2135.
- [8] L. J. Overzet, et al., *Appl. Phys. Lett.* 48-11 (1986), 695.
- [9] A. Matsuda et al., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 59-60 (1983), 687.