

以高氢稀释硅烷为反应气源沉积硅薄膜

何宇亮

(北京航空航天大学非晶态物理研究室, 北京 100083)

以高浓度比的氢稀释硅烷为反应气源, 在 PECVD 薄膜沉积系统中利用高频等离子体中 [H] 基对生成膜表面弱 Si-Si 键的腐蚀作用, 能有效地改善沉积硅膜中网络结构的完整性, 并促使其成核生长, 从而能沉积出高质量的 a-Si:H 膜以及具有纳米相结构的 nc-Si:H 膜。

Abstract

The use of high concentration hydrogen-diluted silane as the reactant gas to grow silicon films in a PECVD system can eliminate the weak Si-Si bonds through the etching effect of the [H] radical in the plasma. Thus the network structure may be improved and silicon atom nucleation promoted. High quality a-Si:H films and nc-Si:H films with nano-phase morphology have been produced by the method.

一、历史回顾

为了进一步改善非晶硅薄膜的质量, 提高非晶硅器件的效率和稳定性, 近年来国内外有关学者正在进一步研究非晶硅膜的沉积机制, 并在改进沉积系统, 采用不同的反应气氛和沉积参数等方面进行了一系列的工作。采用高氢稀释硅烷作为反应气源 ($\text{SiH}_4/\text{SiH}_4 + \text{H}_2 < 5\%$) 是这一系列工作中一个重要方面。国内外在这方面的开创性工作有:

(1) 80 年代初, 英国 W. E. Spear 等以高氢稀释硅烷为气源, 在等离子体沉积系统中生长成晶粒尺寸 $\sim 6\text{nm}$ 的细微晶粒的硅薄膜, 并研究了它的输运特性^[1]。

(2) 1982 年, 日本 M. Hirose, Y. Mishima 等研究了以高氢稀释硅烷为气源的反应机制, 并最早研制出电导率 $\sigma_n \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的高电导率硅薄膜^[2]。

(3) 1984 年, 欧洲 S. Vepřek 小组以热力学化学反应为基础, 写出了硅薄膜沉积过程中物理

的等离子体化学反应平衡关系式^[3], 最早提出在硅薄膜沉积过程中, [H] 基对沉积膜有腐蚀作用。

(4) 1985 年, 国内蒋翔六等人使用高氢稀释硅烷为反应气源沉积成平均晶粒尺寸为 5.5nm 的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜, 并研究了它的掺杂机制和特性^[4]。

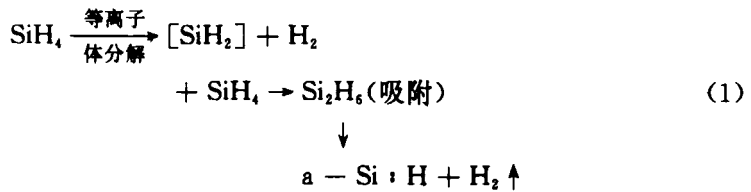
(5) 1987 年以来, 美国蔡娟娟等人以高氢稀释硅烷为气源, 在 $T_s \approx 200^\circ\text{C}$ 低温条件下, 在 (100)C-Si 衬底上沉积成薄层外延硅膜^[5,6]。

本文综述了近年来在这方面的一些较为典型的研究工作, 并在此基础上介绍了我们以高氢稀释硅烷为反应气源所沉积的高质量非晶硅薄膜 (a-Si:H)、纳米硅薄膜 (nc-Si:H) 以及它们的混合体微晶硅薄膜 ($\mu\text{c-Si:H}$)。

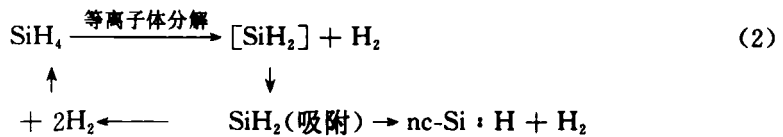
二、硅薄膜的沉积机制

近年来, 大量的实验工作使我们认识到, 在低温 PECVD 硅薄膜的沉积过程中, 有截然不同的两种反应途径。

(1)当 $[SiH_4] \geq [H_2]$ 时,例如 $SiH_4/SiH_4 + H_2 > 10\%$,属高硅烷浓度沉积过程,此时的化学



(2)当 $[SiH_4] \ll [H_2]$ 时,例如 $SiH_4/SiH_4 + H_2 < 5\%$,属低硅烷浓度沉积过程又称高氢稀

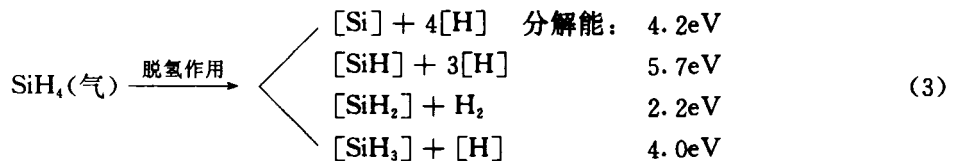


显然,过程(1)是沉积非晶硅膜的主要过程,而过程(2)则是沉积纳米硅及微晶硅膜的重要过程,它有利于晶化与成核.

释硅烷过程,此时的化学反应式为
在高频等离子体中吸收能量后被分解成氢化硅反应基 $[SiH_n]$ (Silene), $n=0,1,2,3$,它被认为是薄膜生长中重要的原生物(precursors).其反应式为

1. 硅烷的反应基

在 PECVD 沉积硅膜过程中,硅烷(Silane)



然而,哪一种反应基最有可能从等离子体中扩散到生成膜表面并起着控制薄膜生长的作用,这个问题在学术界一直存在着争论.不同的观点有:

(1)以 $[SiH]$ (silylydyne)为主要反应基

80年代初,日本学者曾有人持这种观点,但以后这一观点不再被人们提起^[7].

(2)以 $[SiH_2]$ (silylene)为主要反应基

其主要论点是认为在等离子体放电过程中, SiH_4 分子被分解成 $[SiH_2]$ 反应基所需要的分解能最小[见(3)式].这一观点是以欧洲 S. Veprek 为代表^[8].在国内,廖显伯等使用四极质谱仪分析了硅烷在高频等离子体中的分解过程^[9].他们认为,在各种放电情况下,其初级反应过程都是以 $[SiH_2]$ 基团占优势.

(3)以 $[SiH_3]$ (Silyl)为主要反应基^[10]

1987年以来,一些欧美科学家对硅烷分解反应动力过程的研究得出的结论是 $[SiH_3]$ 是硅

薄膜沉积过程中的主要反应基.这是由于 $[SiH_3]$ 一经产生,就成为等离子体中活性很强的反应基.它同生成膜表面一起,易于处于动力学平衡状态.另外, $[SiH_3]$ 被吸附到生成膜表面后其粘滞系数小,有利于生成均匀的高质量硅膜.

(4) SiH_4 直接分解成 $[Si]$ 原子基

近几年,国内傅广生等的工作指出,尤其当 SiH_4 被激光束分解时(光-CVD),被分解的反应基以 $[Si]$ 原子为主^[11].

2. 沉积膜的表面化学反应

在 PECVD 硅膜沉积过程中,有两个重要的步骤必须完成:

(1)沉积膜表面不断的吸附氢化硅反应基;

(2)由于沉积膜表面吸附着大量的覆盖在其上的氢原子,在硅膜生长过程中脱氢过程必须同时发生.它直接影响着硅膜的沉积速率(见图1).

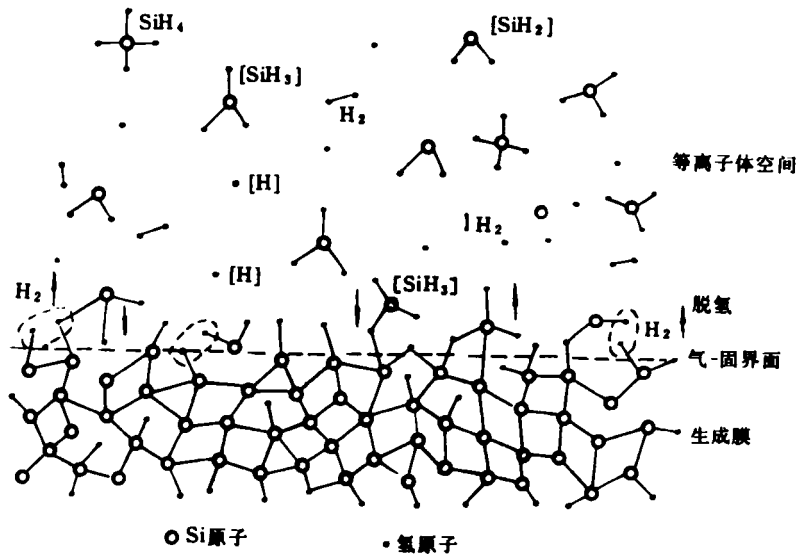
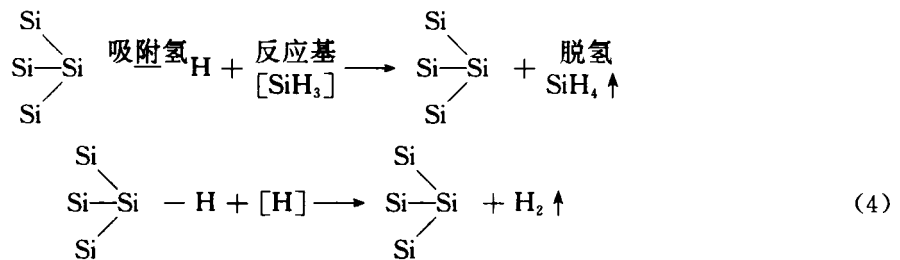


图1 硅膜沉积时表面反应示意图

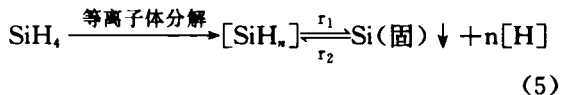
生成膜的表面化学反应过程用下式表示：



反应基被沉积膜表面吸附的速率以及它同表面的粘滞系数的大小是表面化学反应中两个重要参数。生成膜中最后的氢含量取决于表面层中氢的释放(脱氢)以及表面同反应基吸附之间的细致平衡,自然还受到生成膜体内悬挂键多少的影响。

3. 硅膜沉积的平衡动力过程

1984年, S. Vepřek把上述复杂过程归纳成一化学平衡反应动力学方程,即^[3]



式中 r_1 及 r_2 分别为不同反应方向的反应速率。显然,反应式中由左→右是硅膜的沉积过程,而由右→左则是一反方向的过程,它表示等离子体中的 $[\text{H}]$ 基把生成膜表面层中键合较弱的 Si-Si 键腐蚀掉的过程。当 $r_1 = r_2$ 时,反应式(5)

处于一动力学平衡状态。a-Si:H 薄膜的沉积是在 $r_1 \gg r_2$ 的情况下进行的,这一沉积过程是远离热力学平衡状态,以至于使 a-Si:H 薄膜具有亚稳态结构,具有熟知的 S-W 效应^[12]。

为了证实(5)式中反过程(腐蚀)的存在,蔡娟娟做了一系列有意义的实验,如图2所

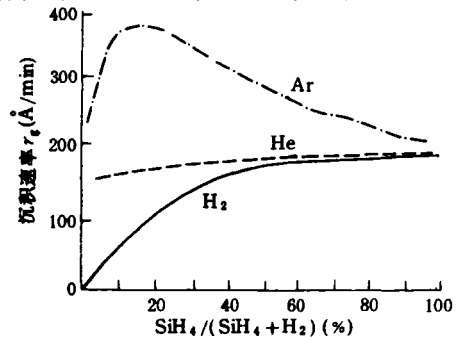


图2 硅膜沉积速率与不同气氛对硅烷稀释浓度比的变化规律

示^[5,6]。她选用以不同气氛(Ar, He, H₂)稀释的硅烷为反应气源,测量了当硅烷稀释浓度比逐渐降低时硅薄膜沉积速率的变化。她指出,只有当以氢稀释的硅烷为反应气源时,随着硅烷稀释浓度比的降低,其沉积速率显著地单调下降。这一实验直接证实了在PECVD硅膜沉积过程中,[H]基对生成膜表面的腐蚀作用是同时存在着的。氢基的腐蚀作用能有效地消除生成膜网络结构中的弱键以及非键合的硅原子,有利于成核及增强网络的完整性。近几年,利用高氢稀释硅烷中氢基的腐蚀作用,促使薄膜的成核生长,并已沉积出外延单晶硅膜、微晶硅及纳米硅膜。有些实验指出,[H]基对a-Si:H膜的腐蚀速率要比 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜大5—10倍。

近来,S. Vepřek的工作进一步指出,硅膜的沉积是反应基 $[\text{SiH}_3]^+$ 和 $[\text{H}]^+$ 对生成膜表面的离子轰击感生过程起主导作用并控制着其沉积速率;而腐蚀过程则是通过电子感应过程使 $[\text{H}]^+$ 基把键合较弱的Si腐蚀掉。也可以说,硅薄膜的沉积是在离子-电子的感生作用处于动态平衡情况下完成的。

三、使用高氢稀释硅烷沉积硅薄膜

1. 非晶硅薄膜的沉积

通常使用高浓度比的硅烷为反应气源来沉积非晶硅薄膜。如前所述,在这种情况下,沉积的a-Si:H膜是处于非平衡化学反应过程,生成的硅膜是亚稳状态的,无序网络中存在着大量缺陷,具有熟知的S-W效应。

我们使用高氢稀释硅烷,在改变硅烷浓度比的情况下生长出系列的a-Si:H薄膜样品。图3是不同硅烷浓度比情况下沉积的a-Si:H薄膜的拉曼谱图。图3表明,随着硅烷浓度比的降低,拉曼谱峰位由 $480\text{cm}^{-1} \rightarrow 500\text{cm}^{-1}$ 漂移。这说明,使用低浓度比的硅烷沉积a-Si:H膜,由于反应过程中[H]基对网络结构的腐蚀作用,提高了网络的“有序”程度,使无序网络结构中的畸变角变小,改进了薄膜结构的完整性。

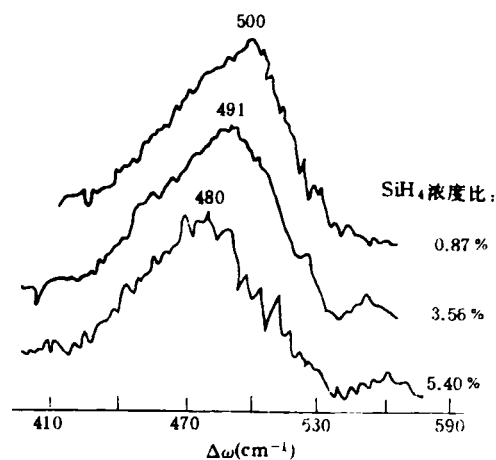


图3 a-Si:H膜拉曼谱峰位随硅烷浓度比变化

图4是一组样品的S-W系数($\frac{\sigma_A}{\sigma_n} |_{\lambda}$ 值)随硅烷浓度比的变化规律。S-W系数是在AM-1.5光照强度下照射3h以上测量的。图4曲线表明,不论是玻璃衬底还是石英衬底上沉积的a-Si:H膜,随着高氢稀释中硅烷浓度比的降低,其S-W效应逐渐下降。当 $\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2) < 2\%$ 浓度比,其S-W系数 $\rightarrow 1$ 。此时,a-Si:H膜的光、暗电导比值仍高于 10^4 。

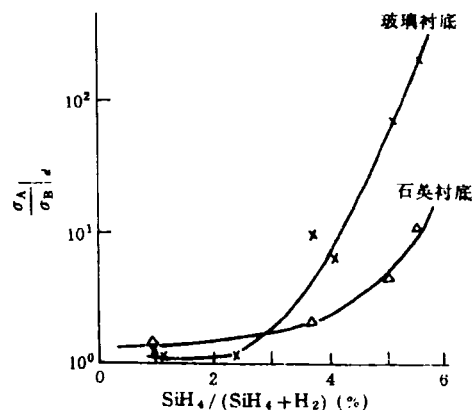


图4 沉积硅膜的S-W系数随硅烷浓度比变化

上述研究结果说明,在高氢稀释硅烷情况下,利用沉积过程中[H]基的腐蚀作用,能生长出几乎不具有S-W效应的高质量非晶硅薄膜,这对研制非晶硅器件是十分重要的。

2. 纳米硅薄膜的沉积^[13]

自80年代初期以来,一种具有新颖结构的人工功能材料——纳米固体材料迅速发展起

来^[14,15]. 近几年来,它在半导体领域也引起人们的注意^[16,17]. 我们在使用高氢稀释硅烷为反应气源的前提下,在 PECVD 沉积系统中利用 [H]基对生成膜的腐蚀作用来控制薄膜中的成核密度,已研制出具有纳米相结构的纳米硅薄膜(nc-Si:H). 其高分辨率电子显微镜

(HREM)照片如图 5 所示. 配合拉曼光散射、X 射线衍射、红外及紫外光谱分析,使我们能检测出 nc-Si:H 膜是由~4nm 大小的细微晶粒构成,膜中晶态成分所占体积百分比为(50±5%),晶粒间界面层厚度为 2—3 个原子层,已符合国内外学术界对固体纳米材料的认识.

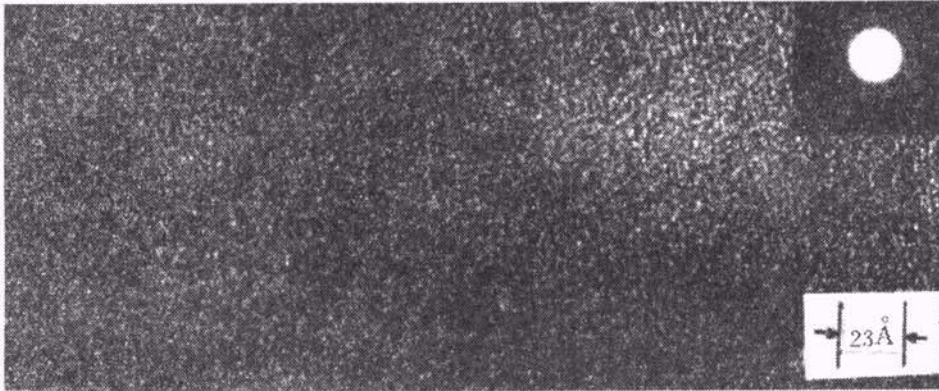


图 5 nc-Si:H 膜的 HREM 显微照片(×4,200,000)

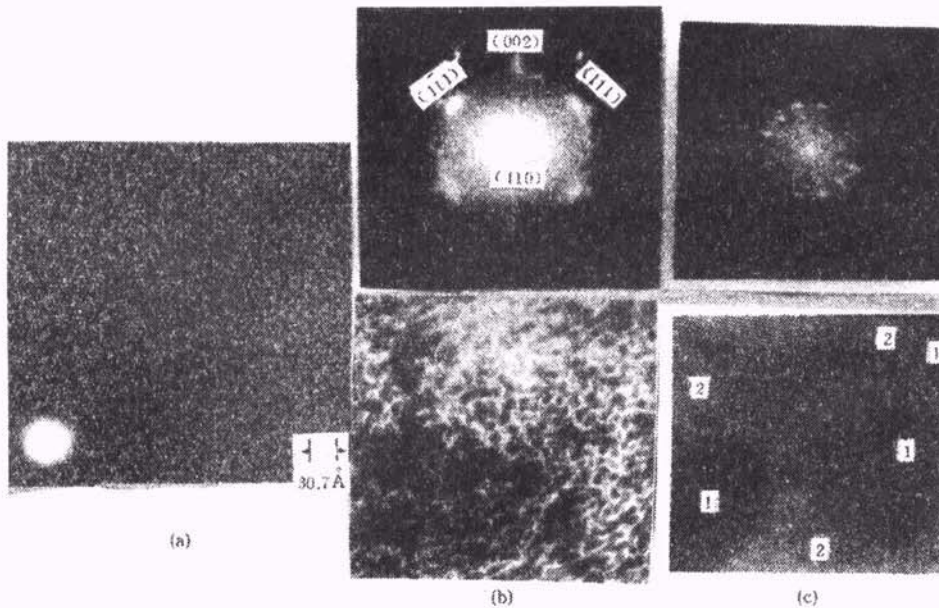


图 6

- (a)完整的 a-Si:H 网络结构(×5,600,000);
- (b)经图像处理后的 nc-Si:H 网络结构,显示出细微晶粒和大量界面组织(白线条);
- (c)经图像处理后的 μc-Si:H 网络结构,显示出晶粒(1)和非晶无序区域(2),不构成界面

由于 nc-Si:H 薄膜是在高频等离子体放电过程中具有强的[H]基腐蚀作用下完成的,它的生长是在接近于化学平衡状态下进行的,即在(5)式中的 $r_1 \geq r_2$ 情况下完成的,从而

使它具有稳定的结构特征,有利于在器件中应用. 由图 5 可见,nc-Si:H 膜具有即不同于 a-Si:H 膜亦不同于 μc-Si:H 膜的新颖结构^[18],使它具有一系列鲜为人知的物性,是值得大家

去进行研究的。

3. 微晶硅薄膜的沉积

纳米硅薄膜与微晶硅薄膜在结构上有严格的区别。固体纳米材料区别于一般固体材料的一个主要之点是，它要求几乎一半的组成原子(分子)及一半的体积比份是属于界面结构的。因此，大量的界面($\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$)对固体纳米材料的结构和物性起着重要作用，构成固体纳米材料的晶粒(颗粒)只能具有几个至十几个纳米尺寸大小。大量晶粒按其轴向分布是无规律的，大量界面的结构及界面中原子排列情况可以说是互不相同的。然而，微晶硅薄膜则没有上述这种严格的要求。在微晶硅膜中，其晶粒是杂乱地嵌在无序网络结构中，晶粒与晶粒之间存在着较宽的无序区域。我们以高氢稀释硅烷为反应气源，在同一 PECVD 沉积系统中，通过不同的工艺条件，分别沉积出 a-Si:H, nc-Si:H 及 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜，图 6 是这三种薄膜的高分辨率电镜显微照片(HREM)。经过对比，使我们认识到这三种硅薄膜的不同网络组织。

在使用高氢稀释硅烷为反应气源沉积硅薄膜时，膜中晶态成分体积百分比未达到 $\sim 50\%$ ，以至还不能构成界面组织，这时我们把这种沉积膜称为微晶硅薄膜。微晶硅薄膜是在偏离化学平衡状态下生成的，即(5)式中 $r_1 > r_2$ 的情况，薄膜结构具有一定的稳定性。在使用高氢稀释硅烷为反应气源沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 膜过程中，其晶粒大小受衬底温度 T_s 、射频功率 W 等工艺条件的影响，不如在以高硅烷浓度为反应气源时那样敏感^[19]。这主要是由于膜中大量氢原子吸附在晶粒的表面，构成网络中的晶粒处于大量氢原子包围之中，它抑制了晶粒的继续长大。

四、讨 论

根据上面的叙述我们认识到，在 PECVD 沉积系统中，使用高氢稀释硅烷为反应气源，通过严格地控制工艺条件，可以分别生长出高质量非晶硅薄膜、纳米硅以及微晶硅薄膜。近来，

国外在上述条件下还成功地在低温($T_s \approx 200^\circ\text{C}$)下和(100)c-Si 衬底上生长出薄层($\sim 100\text{nm}$)硅外延膜，这在微电子学工艺中无疑具有应用前景^[5,10]。在上述工艺条件下我们能通过控制工艺参数来掌握生成膜中的晶粒大小 d 和晶态体积百分比值 X_c 。这两个参数是用来描述薄膜结构的，称为结构参数。它们的大小决定着沉积膜的物性。

近来，我们的工作指出，在严格控制各工艺参数的基础上，可使沉积膜中的晶态(晶粒)体积百分比 X_c 值连续地由 0 增加到 50%。含有不同 X_c 值的硅膜其室温电导率 σ_{rt} 在半对数坐标中随 X_c 值的变化呈线性规律(图 7)。令人感兴趣的是，我们获得硅膜物性(σ_{rt})随结构参数 X_c 的变化规律，它用下列经验关系表示：

$$\sigma_{rt} = \sigma_0 \exp(\beta \cdot X_c), \quad (6)$$

式中指数前因子 σ_0 可取 $6.5 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， β 值为 35.5。图 7 中 ΔE 为具有不同 X_c 值的硅膜在室温以上温度范围内的电导激活能。对典型的纳米硅膜，它已降低到 $\Delta E = 0.12\text{eV}$ 。

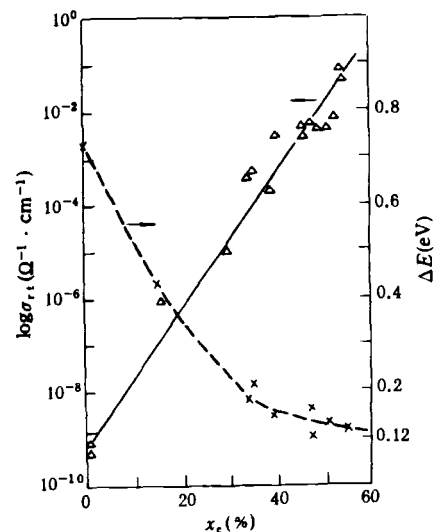


图 7 沉积硅膜 σ_{rt} 及 ΔE 值随晶态体积百分比 X_c 值的变化

为了使读者了解不同硅薄膜之间的区别，我们选用了几种典型的实验数据列成表 1。表中 I_c 为膜中晶态成分的拉曼积分强度， I_a 为非晶态成分的拉曼积分强度， E_g^{opt} 为光学能隙宽

度, σ_d 为室温暗电导率, σ_p 为室温光电导率 (AM-1.5 光强), ΔE 为电导激活能.

表 1 硅薄膜的结构参数和物性

样品类型	结构参数		物 性			
	晶粒大小 (nm)	$X_c = I_c / I_c + I_a$	E_g^{opt} (eV)	$\sigma_d (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\sigma_p (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	ΔE (eV)
非晶硅膜	—	0	2.02	4.80×10^{-10}	2.50×10^{-7}	0.73
微晶硅膜	3.5	35	1.91	4.49×10^{-4}	4.95×10^{-4}	0.21
	4.0	41	1.85	1.92×10^{-4}	2.97×10^{-4}	0.18
纳米硅膜	4.0	47	1.78	1.22×10^{-2}	1.43×10^{-2}	0.14
	4.5	54	1.77	4.65×10^{-2}	5.50×10^{-2}	0.12

- [1] G. Willeke and W. E. Spear, *phil. Mag. B*, **46** (1982), 177.
- [2] M. Hirose et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Suppl **21-1** (1982), 275.
- [3] S. Veprek, Proc of European-MRS, Edited by P. Pinard, S. Kalbitzer, Strasbourg France, (1984), 425.
- [4] Jiang Xiangliu et al., Proc of Fifth European Conference on CVD, Uppsala, Sweden, (1985), 37.
- [5] C. C. Tsai et al., *J. Non-Cryst Solids*, **114**(1989), 151.
- [6] C. C. Tsai et al., *Mat. Res. Soc. Symp*, **192**(1990), 475.
- [7] Y. Mishima et al., *Jpn. J. Appl Phys.*, **22**(1983), L46.
- [8] S. Veprek, *J. Vac. Sci. Techno. A*, **7-4**(1989), 2614.
- [9] 廖显伯等, 第六届全国非晶态物理与材料讨论会文集, 桂林, (1991年11月), 18.
- [10] C. C. Tsai et al. *J. Non-Crystal Solids*, **137 & 138** (1991), 673.
- [11] 傅广生等, 物理学报, **36-3**, (1987), 293.
- [12] D. L. Stalbler and C. R. Wronski, *Appl. phys. Lett.*, **34-2**(1979), 15.
- [13] 何宇亮等, 中国科学(A辑), No. 9(1992), 995.
- [14] H. Gleiter, *Prog Materials Science*, **33**(1989), 223.
- [15] 张立德、牟季美, 物理, **21-3**(1992), 995.
- [16] S. Veprek and F. A. Sarott, *Phys. Rev. B*, **36** (1987), 3344.
- [17] 何宇亮等, 半导体学报, **13-11**(1992), 683.
- [18] 何宇亮等, 物理学报, **39-11**(1990), 1798.
- [19] 何宇亮等, 科学通报, **27-17**(1982), 1037.

谈谈量子力学测量问题

何祚庥

(中国科学院理论物理研究所, 北京 100080)

本文介绍了量子力学测量理论的新进展. 长期以来在量子力学研究中曾广泛流行在测量过程中必须有“主观介入”的观点, 其“科学”基础都是来自 1932 年由诺依曼所证明的引用薛定谔方程的测量定理^[1]. 但由于测量过程是熵增加的过程, 测量定理是不能在薛定谔方程范围内推导出来的, 因而诺依曼的“证明”实质上是由错误的前提而得出的错误的结论. 文章还介绍了格林探测器以及丹尼耳、朗格和珀罗斯拜里(D-L-P)等人的测量理论, 指出格林 D-L-P 等人的理论已能较完整地回答量子测量过程中的一些疑难. 最后, 作者将格林等人的测量理论用来探讨爱因斯坦等人提出的 EPR 佯谬, 使所谓的量子力学和“定域性准则”相矛盾的困难能在新的测量理论中获得解决.