

Кристаллизация пленок аморфного гидрированного кремния, осажденных при различных условиях

© О.А. Голикова, Е.В. Богданова, У.С. Бабаходжаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 февраля 2002 г. Принята к печати 28 февраля 2002 г.)

Анализируются возможности применения технологии MASD (magnetron assisted silane decomposition) для осаждения пленок $a\text{-Si:H}$ как базовых материалов для получения поликремния. Показано, как особенности структуры пленок влияют на эффект кристаллизации.

1. Введение

В настоящее время поликристаллический кремний (поликремний) вызывает очень большой интерес как материал для применений в тонкопленочных полевых транзисторах, солнечных элементах и интегральных схемах. Было показано, что поликремний приборного качества может быть получен в результате кристаллизации аморфного гидрированного кремния; применяемый ранее метод термического разложения силана и осаждения пленки при температуре подложки $T_s = 625^\circ\text{C}$ для этой цели не пригоден [1].

Как известно, кристаллизация пленок аморфного гидрированного кремния ($a\text{-Si:H}$) может осуществляться различными методами: длительным отжигом в вакууме при температуре около 600°C , быстрой термической обработкой (при серии быстрых нагревов) [2], лазерным отжигом [3] и, наконец, как было недавно показано [4], имплантацией ионов Si^+ , имеющих энергии порядка десятков килоэлектронвольт.

Следует ожидать, однако, что при данном, определенном методе кристаллизации $a\text{-Si:H}$ на ее результат будет влиять структура исходной пленки, зависящая от условий ее осаждения. В настоящей работе рассматривается влияние таких характеристик структуры как содержание водорода в пленке и наличие нановключений различной природы в ее аморфной матрице.

2. Эксперименты и обсуждение результатов

В свете указанных выше вопросов, в настоящей работе анализировались возможности технологии разложения силана в магнетронной камере с использованием смеси $25\% \text{SiH}_4 + 75\% \text{Ar}$ (MASD-magnetron assisted silane decomposition) [4].

Как известно, эффект кристаллизации $a\text{-Si:H}$ под влиянием внешних воздействий во многом определяется содержанием водорода в пленке (C_H), поскольку, во-первых, с увеличением C_H кристаллизация замедляется [5]. Во-вторых, интенсивная эффузия водорода во время кристаллизации приводит к механическим повреждениям пленки и в предельном случае даже к ее

разрушению [6]. С этой точки зрения MASD представляется весьма перспективным, поскольку он относится к технологиям, обеспечивающим минимальное содержание водорода в пленке при данной T_s .

Действительно, как видно при сравнении C_H в пленках, полученных MASD [4] и PECVD в триодном реакторе [7] (PECVD — разложение силана в плазме радиочастотного, 13.56 МГц, тлеющего разряда), $C_H = 2$ и 3 ат% при $T_s = 380\text{--}400^\circ\text{C}$. В то же время, при тех же T_s , в пленках, полученных методами ВЧ (70 МГц) PECVD, удаленной плазмы (plasma remote) и горячей нити (hot wire), $C_H = 7, 10$ и 4 ат% соответственно [7].

Далее будут рассматриваться и сравниваться зависимости C_H от T_s для MASD и C_H PECVD пленок $a\text{-Si:H}$, имеющих различную структуру. Предварительно, однако, рассмотрим способы контроля структуры пленок при $T_s = \text{const}$.

При фиксированных анодном напряжении и напряженности магнитного поля, составе газовой смеси и скорости ее прокачки структура MASD-пленок при $T_s = \text{const}$ контролируется посредством вариаций величины давления газовой смеси, а также посредством введения дополнительного электрода-сетки. Как следствие, получаемые MASD-пленки по структуре можно разделить на три группы: гомогенные пленки стандартного $a\text{-Si:H}$; пленки негомогенного, наноструктурированного $a\text{-Si:H}$, содержащие $(\text{SiH}_2)_n$ полимерные цепочки в аморфной матрице; пленки негомогенного, наноструктурированного $a\text{-Si:H}$, содержащие нанокристаллы кремния в аморфной матрице [4].

Метод PECVD также позволяет получать подобные по структуре группы пленок $a\text{-Si:H}$. Условия осаждения стандартного $a\text{-Si:H}$ с использованием неразбавленного SiH_4 достаточно хорошо известны (см., например, [5]). Наноструктурированные пленки получали в специальных условиях: пленки с $(\text{SiH}_2)_n$ -цепочками — с использованием силана, очень сильно разбавленного гелием (не более 1% SiH_4 в He) [8]; пленки с Si-нанокристаллами — при значительно повышенной мощности разряда и давлении SiH_4 по сравнению с применяемыми для осаждения стандартного $a\text{-Si:H}$ [9].

На рис. 1 представлены зависимости C_H от T_s для стандартного $a\text{-Si:H}$, полученного MASD и PECVD (как

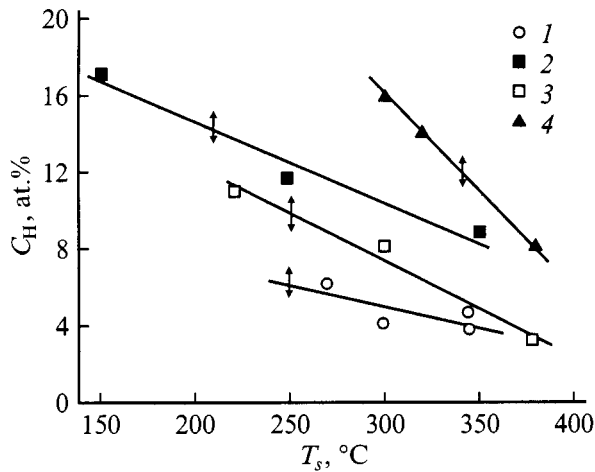


Рис. 1. Зависимость содержания водорода в пленках стандартного $a\text{-Si:H}$ от температуры их осаждения. 1 — MASD-пленки; 2–4 — PECVD-пленки: осажденные из SiH_4 в диодном реакторе (2) и в триодном реакторе (3); осажденные с использованием смеси 25% $\text{SiH}_4 + 75\% \text{He}$ в триодном реакторе (4).

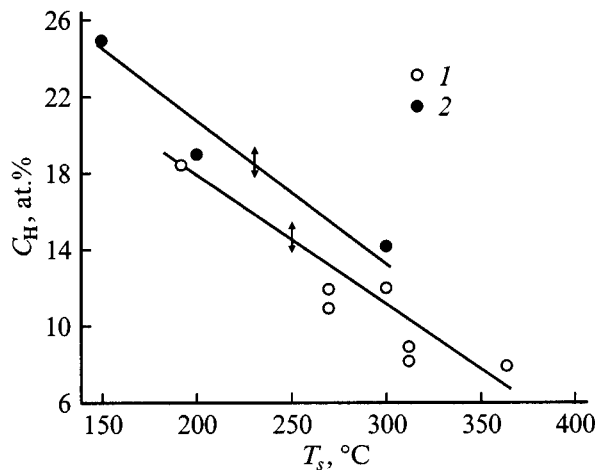


Рис. 2. Зависимость содержания водорода в пленках с нановключениями $(\text{SiH}_2)_n$ от температуры их осаждения. 1 — MASD-пленки, 2 — PECVD-пленки.

в диодном, так и в триодном реакторах). Видно, что MASD-пленки (кривая 1), осажденные при давлении газовой смеси $P = 7$ мтор и при введении в магнетронную камеру сетки, находящейся под плавающим потенциалом (расстояние между сеткой и подложкой $d = 40$ мм), имеют меньшие величины C_H по сравнению с PECVD-пленками, осажденными при различных условиях: в диодном реакторе из SiH_4 (кривая 2) и в триодном реакторе из SiH_4 (кривая 3), а также из смеси 25% $\text{SiH}_4 + 75\% \text{He}$ (кривая 4).

На рис. 2 представлена зависимость C_H от T_s для пленок наноструктурированного $a\text{-Si:H}$, содержащего $(\text{SiH})_n$ -цепочки, осажденных MASD при $P = 7$ мтор в отсутствие сетки (кривая 1), в сравнении с аналогич-

ной зависимостью для пленок с подобной структурой, осажденных PECVD в диодном реакторе [8]. Можно заключить, что эти зависимости имеют один и тот же характер, хотя C_H в MASD-пленках и несколько ниже, чем в PECVD-пленках.

На рис. 3 представлены зависимости C_H от T_s для пленок наноструктурированного $a\text{-Si:H}$, содержащих нанокристаллы кремния в аморфной матрице, осажденных MASD при $P = 3.5$ мтор в отсутствие сетки (кривая 1), а также PECVD в диодном реакторе [9,10] (кривая 2) и в триодном реакторе [11] (кривая 3). Видно, что при $T_s = \text{const}$ величины C_H в наноструктурированных MASD-пленках этой группы ниже, чем в PECVD-пленках.

Таким образом, MASD обеспечивает пониженное содержание водорода в пленках каждой из рассмотренных групп, по-видимому, вследствие специфики данной технологии, комбинирующей процессы разложения силана и магнетронного катодного распыления кристаллической кремниевой мишени аргоном. Взаимодействие частиц аргона с поверхностью растущей пленки приводит к повышению эффективной температуры осаждения и, как следствие, к снижению C_H в пленках, весьма благоприятному для получения на их основе поликремния. С этой точки зрения наибольший интерес вызывают MASD-пленки стандартного $a\text{-Si:H}$ и наноструктурированные пленки, содержащие включения кремния (пленки, содержащие включения $(\text{SiH}_2)_n$, имеют сравнительно высокие C_H и далее рассматриваться не будут).

Результаты ионной имплантации Si^+ (средняя энергия ионов 75 кэВ, дозы (D) до 10^{13} см^{-2}), проводимой при комнатной температуре с последующим вакуумным отжигом при 200° в течение 1 ч, использовались в качестве теста для определения тенденции пленок к кристаллизации.

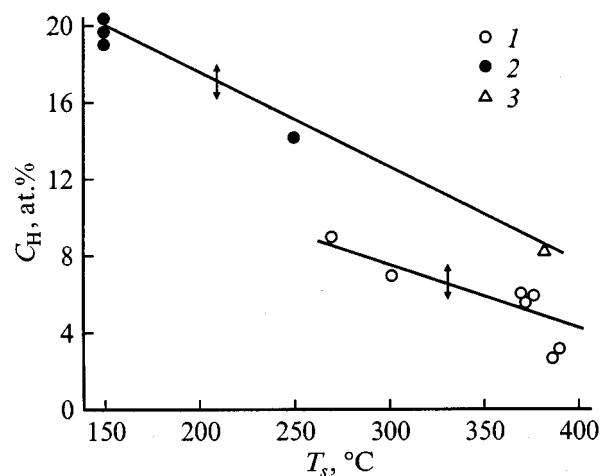


Рис. 3. Зависимость содержания водорода в пленках с нановключениями кремния от температуры их содержания. 1 — MASD-пленки; 2, 3 — PECVD-пленки: осажденные в диодном реакторе с использованием силана, разбавленного водородом (2); в триодном реакторе из SiH_4 (3).

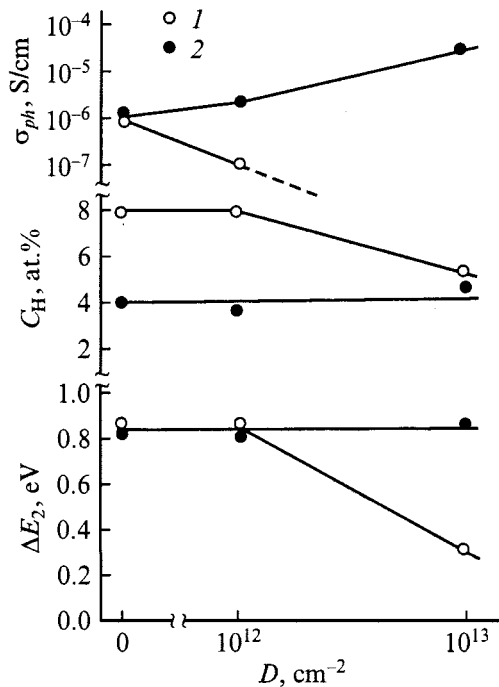


Рис. 4. Воздействие ионной имплантации Si⁺ (*D* — доза имплантации) на энергию активации темновой проводимости при низких температурах, фотопроводимость ($T = 300$ К, энергия фотонов 2 эВ, скорость генерации фотоносителей 10^{19} см⁻³с⁻¹) и на содержание водорода в пленках. 1 — MASD-пленка стандартного *a*-Si:H; 2 — MASD-пленка, содержащая нановключения кремния.

Ранее было показано, что при частичной кристаллизации пленок *a*-Si:H, во-первых, изменяется характер температурной зависимости темновой проводимости, σ : на кривых $\lg \sigma = f(1/T)$ появляются перегибы, т.е. наблюдаются две энергии активации — $\Delta E_2 < \Delta E_1$ (ΔE_1 и ΔE_2 относятся соответственно к области высоких и низких температур). Во-вторых, падает фотопроводимость, σ_{ph} [12]. Наконец, как отмечалось выше, при кристаллизации уменьшается величина C_H .

На рис. 4 представлены результаты воздействия ионной имплантации на параметры двух „собственных“ MASD-пленок стандартного и наноструктурированного *a*-Si:H. До имплантации на кривых $\lg \sigma = f(1/T)$ для обеих пленок наблюдалась только одна энергия активации, равная половине ширины щели подвижности, т.е. $\Delta E_1 = \Delta E_2 = 0.85$ эВ.

Из рассмотрения представленных результатов следует резко различное влияние Si⁺-имплантации на пленки *a*-Si:H в зависимости от их первоначальной структуры.

Судя по величинам энергии активации темновой проводимости и C_H , пленка стандартного *a*-Si:H не кристаллизуется. Однако значительное возрастание σ_{ph} заставляет заключить, что в результате имплантации эта пленка становится наноструктурированной (со столь малыми размерами нановключений Si и со столь низким

их содержанием, что их не удастся идентифицировать с помощью рамановской спектроскопии) [9–11]. Как некоторую аналогию, отметим, что эффект образования нанокристаллов углерода, распределенных в аморфной матрице его пленки, подвергнутой ионному облучению, был установлен недавно в [13].

Рассмотрим результаты воздействия Si⁺-имплантации, полученные для пленки, наноструктурированной первоначально (рис. 4). В данном случае эти воздействия отвечают обычной кристаллизации: величины энергии активации σ , σ_{ph} и C_H изменяются соответственно. Очевидно, что находящиеся в аморфной матрице нанокристаллы кремния являются центрами кристаллизации. С точки зрения получения поликремния MASD-пленки, имеющие такую структуру, представляют наибольший интерес, несмотря на то что содержание водорода в них существенно выше, чем в MASD-пленках стандартного *a*-Si:H (рис. 1 и 3).

На рис. 5 показаны различия в кинетике кристаллизации при отжиге пленок стандартного (кривая 1) и наноструктурированного (кривая 2) *a*-Si:H, осажженных при одной и той же температуре $T_s = 270^\circ\text{C}$. Величины C_H составляют соответственно 6 и 10 ат.%. О кинетике кристаллизации судят по изменениям темновой проводимости пленки в зависимости от времени отжига. Проводимость остается постоянной, в течение „времени инкубации“, когда происходит образование центров кристаллизации. В отличие от стандартного *a*-Si:H для наноструктурированного *a*-Si:H это время фактически равно нулю. Однако последующая скорость возрастания проводимости наноструктурированной пленки несколько ниже, по видимому, вследствие большего содержания водорода. Тем не менее это не приводит к значительному увеличению времени кристаллизации, определенному как время достижения насыщения на кривых, представленных на рис. 5.

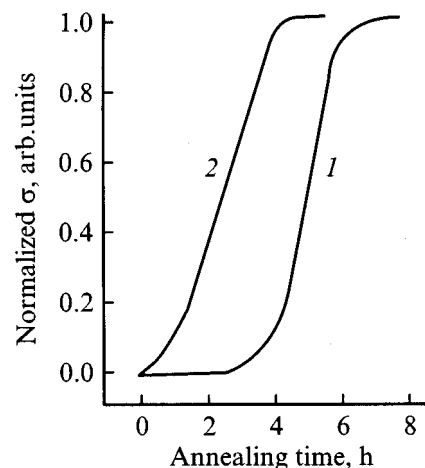


Рис. 5. Темновая проводимость, нормализованная по отношению к ее величине при насыщении, в зависимости от времени отжига при 600°C. 1 — MASD-пленка стандартного *a*-Si:H; 2 — MASD-пленка, содержащая нановключения кремния.

3. Заключение

Результаты настоящей работы показывают перспективность MASD для осаждения пленок α -Si:H, которые могут служить основой для получения поликремния. Определены технологические условия осаждения пленок стандартного α -Si:H с минимальным содержанием водорода и наноструктурированных пленок с включениями кремния в аморфной матрице. Показано, как особенности структуры пленок влияют на эффективность кристаллизации.

Список литературы

- [1] M. Sudhar, D.D. Cyung, W.A. Anderson, J. Coleman. *MRS Symp. Proc.*, **356**, 921 (1995).
- [2] A. Szekeres, M. Garther, F. Vasiliu et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **227-230**, 954 (1998).
- [3] N.H. Nickel. *MRS Symp. Proc.*, **378**, 381 (1995).
- [4] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, И.Н. Петров, Э.П. Домашевская, В.А. Терехов. *ФТП*, **34**, 86 (2000).
- [5] K. Pangal, J.C. Sturm, S. Wagner. *MRS Symp. Proc.*, **507**, 577 (1998).
- [6] P. Lengsfeld, N.H. Nickel, W. Fuhs. *Abstracts ICAMS-18, USA, 1999, FA2.1*
- [7] О.А. Голикова, М.М. Казанин, О.И. Коньков, В.Х. Кудояров, Е.И. Териуков. *ФТП*, **30**, 405 (1996).
- [8] K. Akiyama, A. Ogiwara, H. Ogawa. *Jap. J. Appl. Phys.*, **33**, pt I, 5793 (1994).
- [9] P. Roca i Cabarrocas, N. Layadi, M. Kunst. *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Spain, 1997, P5A.20.*
- [10] S. Vignoli, R. Butte, R. Meaudre, M. Meaudre, P. Roca i Cabarrocas. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **11**, 8749 (1999).
- [11] О.А. Голикова, М.М. Казанин. *ФТП*, **33**, 110 (1999).
- [12] Yu. He, Ch. Yin, G. Cheng, L. Wang. *J. Appl. Phys.*, **75**, 797 (1994).
- [13] M. Fyta, I. Remediakis, P.C. Kelires, E. Kaxiras. *Abstracts ICAMS-19, France, 2001, Th-B3/2.*

Редактор Л.В. Беляков

Crystallization of amorphous hydrogenated silicon films deposited in different conditions

О.А. Golikova, E.V. Bogdanova, U.S. Babakhodzhaev

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The possibilities for application of the MASD (magnetron assisted silane decomposition) technique for deposition of α -Si:H films as the basic materials for polysilicon production have been analyzed. It is shown how the structural peculiarities of the films influence on the crystallization effects.