Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 272—278 (1991 г.)

УДК 621.315.592

ГАЗОФАЗНО-ПЛАЗМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ИЗ СМЕСИ СИЛАНА С ЗАКИСЬЮ АЗОТА

В. М. БЕЙБУТЯН, Г. Б. РОСТОМЯН и Г. А. АРУТЮНЯН

Институт химической физики АН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 V 1989

Исследованы закономерности легирования закисью азота гидрогенизированного аморфного кремния, получаемого плазмохимическим осаждением из смеси SiH_4 с N_2O. Определена зависимость фоточувствительности аморфного слоя от концентрации закиси азота. Установлена связь между ИК спектральными характеристиками и электрофизическими параметрами пленок, полученных при различных соотношениях N_2O/SiH_4. Выявлен диапазон концентраций легиранта, в котором взаимозависимость параметров аморфного слоя принимает аномальный характер.

Рис. 3, библ. ссылок 4.

Выявление закономерностей легирования, т. е. качественного изменения электрофизических и других параметров материала под влиянием незначительных концентраций активных примесей, является одной из актуальных задач полупроводниковой технологии. До недавнего времени для легирования пленок гидрогенизированного аморфного кремния (α-Si : H) в состав кремнийсодержащего газа, разложением которого осаждался α-Si : H, обычно вводили небольшие количества фосфина или диборана [1, 2]. Внедрение в структуру пленки фосфора или бора приводит к увеличению проводимости (*n* или *p* типа) на несколько порядков. Вместе с тем легирование с помощью фосфор- или борсодержащих соединений имеет ряд недостатков. Например, при формировании пленки из смеси силана с фосфином или дибораном на поверхности реакционной камеры и коммуникационных объемов адсорбируются фосфор-, борсодержащие компоненты. При последующих осаждениях пленок эти компоненты десорбируются и тем самым существенно влияют на параметры вновь формируемых пленок, нарушая при этом воспроизводимость технологического цикла. Для избежания загрязнений легирующими газами конструируются дорогостоящие и технически трудно реализуемые многокамерные реакторы [2]. Альтернативой такого подхода является применение легирантов, использование которых не приводит к загрязнению реакционной зоны.

В работе [3] впервые была изучена возможность легирований пленок α-Si : H с помощью закиси азота методом плазмохимического осаждения с целью получения материала, служащего носителем информации в электрофотографической аппаратуре.

Основным преимуществом N_2O наряду с тем, что по сравнению с PH_3 и B_2H_6 это дешевый и невзрывоопасный газ, является отсутствие «фона» легирования, что позволяет использовать в технологии однокамерные реакторы для получения многослойных структур. Вместе с

тем к настоящему времени не выявлены закономерности плазмохимической реакции SiH_4+N_2O, не установлена зависимость электрофизических и структурных характеристик легированных пленок от режима осаждения.

Целью настоящей работы является получение фоточувствительных пленок α--Si : H из смеси SiH_4 с N_2O и установление влияния режима осаждения на оптические и электрические параметры формируемых тонкопленочных структур.

Методика и результаты эксперимента

Эксперименты проводились на вакуумно-струевой кинетической установке, позволяющей проводить непрерывные измерения электрофизических параметров тонких пленок в процессе их плазмохимического осаждения из газовой фазы. Необходимая для опытов газовая смесь предварительно собиралась в стеклянных баллонах, откуда она подавалась в реактор. Для обеспечения стабильного струевого режима осаждения применяли систему магнитный клапан—буферный объем—дозаторы с использованием электрической обратной связи между буферным объемом и магнитным клапаном посредством контактного ртутного манометра. Отработавшие газы из реактора откачивались с помощью блока откачки, а контроль за режимом осаждения (поддержание постоянства температуры и давления в реакторе, скорости расхода газа) осуществлялся посредством измерительного блока. Реактор был приготовлен в виде цилиндрической кварцевой трубы (внутреннего диаметра 1,7 *см*) с двумя зонами. В первой зоне проводится процесс осаждения пленки на подложку, расположенную на передвижном держателе, а во второй зоне реактор снабжен специальным герметичным узлом, позволяющим опускать и поднимать головку с четырьмя электроизмерительными зондами. Передвигая подложку с осажденной пленкой из первой зоны во вторую и опустив на ее поверхность четырехзондовую головку, можно проводить измерения удельного поверхностного сопротивления пленки в любой момент процесса осаждения без разгерметизации вакуумной системы, что особенно важно при изучении процессов получения многослойных структур. Отметим, что необходимая температура в процессе осаждения обеспечивается в первой зоне с помощью электропечи, а для стандартизации измерений по температуре после передвижения исследуемого образца во вторую зону необходимо выждать определенное время с тем, чтобы пленка остыла до комнатной температуры. После проведения измерений подложка возвращается в первую зону, однако процесс осаждения возобновляется посредством включения разряда после того, как температура образца, возрастая, принимает значение, равное температуре реактора.

Плазма генерировалась ВЧ-генератором ($\nu = 40{,}68$ *МГц*, $P_{вых} = 40 \div 400$ *Вт*), подключенным к емкостной нагрузке, смонтированной на корпусе реактора с внешней стороны. Диапазон давлений газовой смеси $SiH_4 + NO_2$ в процессе осаждения составлял $13{,}3 \div 133$ *Па*.

Температура осаждения в реакторе варьировалась от комнатной до 350°, а доля закиси азота X в силане — от 10^{-4} до $4 \cdot 10^{-2}$.

При измерениях электросопротивления осажденных пленок интегральная освещенность их поверхностей определялась с помощью люксметра марки «Ю-117», а структура исследовалась с помощью ИК спектрального анализа (прибор «SPECORD M80»).

Рис 1. Зависимость логарифмов удельного темнового ($\rho_т$) — 1, фотосопротивления ($\rho_ф$) — 2 и фоточувствительности ($\rho_т/\rho_ф$) — 3 от концентрации легиранта (X) при комнатной температуре, освещенности $\Phi = 200$ *Лк*, мощности ВЧ-генератора $W = 2$ *Вт* и температуры осаждения 300°.

Как следует из данных рис. 1, при варьировании концентрации легиранта ниже $X = 10^{-3}$, величина как темнового, так и фотосопротивления пленок практически не изменяется. С увеличением концентрации N_2O темновое сопротивление сначала возрастает до $X = 10^{-2}$, потом наблюдается некоторый его спад (до $X = 2 \cdot 10^{-2}$), а последующее увеличение концентрации N_2O приводит к его увеличению. Удельное фотосопротивление пленок вначале падает с ростом X, принимая свое минимальное значение при $X = 2 \cdot 10^{-2}$, а в дальнейшем наблюдается его возрастание, причем этот рост проявляется более резко, чем для $\rho_т$. Фоточувствительность же полученных пленок (кр. 3 рис. 1) практически не меняется при $X < 10^{-3}$ и резко падает при $X > 10^{-2}$.

В области же $10^{-3} < X < 3 \cdot 10^{-2}$ наблюдается повышенная фоточувствительность пленок по сравнению с нелегированными образцами α-Si : H (см. [3]) с максимумом при $X = 10^{-2}$, хотя и фотосопротивление пленок принимает свое минимальное значение при $X = 2 \cdot 10^{-2}$. Смещение указанных двух пиков, очевидно, связано с аномальностью в наблюдающейся зависимости удельного темнового сопротивления пленок в диапазоне $10^{-2} < X < 3 \cdot 10^{-2}$. Вместе с тем, очевидно также, что электрические параметры полученных пленок определяются структурой сформированного полупроводникового материала. Поэтому указанная выше аномальность должна была проявиться также и в зависимости структуры полученных материалов от X (в том же диапазоне изменения X).

Тип проводимости полученных пленок определяли по известной методике [4], в которой используется выпрямляющее действие точечного контакта металл-полупроводник. Исследования показали, что полученные образцы имеют смешанный тип проводимости, причем превалирование *n*- или *p*-типа проводимости зависит от условий осаждения пленки. Однако связь между реализацией максимальной фоточувствительности в получаемых пленках и соотношением величин концентраций носителей тока *n*- и *p*-типа (т. е. степень компенсированности основной примеси полупроводниковой пленки) нуждается в более детальном изучении.

Исследования структурных особенностей полученных пленок, осажденных на подложках монокристаллического кремния, проводились с помощью ИК спектрального анализа. Следует отметить, что электрофизические измерения проводились на пленках, осажденных на ситаловых подложках, однако с целью проведения структурных исследований пленка параллельно осаждалась также на монокристаллической подложке, расположенной рядом с ситаловой. Отметим также, что, помимо проведенных электрофизичеоких измерений в реакционной зоне в процессе осаждения пленки, аналогичные измерения проводились также после завершения процесса осаждения и помещения полученного образца в комнатные условия.

На рис. 2 приведены ИК спектры поглощения образцов пленок α-Si : H при различных концентрациях легиранта. Во избежание наложения кривых друг на друга, т. е. для наглядности демонстрации существующих закономерностей, на графике кривые специально смещены по оси ординат. Из анализа полученных ИК спектров следует, что с повышением концентрации легиранта в исходной смеси:

а. возрастает гидрогенизированность пленки—пик поглощения в области ~ 2100 *см*$^{-1}$, характерный для связей Si—H и $(Si—H)_n$ увеличивается;

б. уменьшается относительная концентрация Si—OH связей ($\sim 2400 \div 4000$ *см*$^{-1}$);

в. увеличиваются относительные концентрации связей Si—N ($\sim 840 \div 860$ *см*$^{-1}$) и Si—N—Si (~ 650 *см*$^{-1}$);

г. наблюдается слабое увеличение относительной концентрации Si—O связей (~ 500 *см*$^{-1}$);

д. наблюдается пик поглощения, характерный для второй гармоники Si—H связей в области ~ 600 *см*$^{-1}$, однако при высоких концентрациях легиранта он постепенно перекрывается пиком поглощения Si—N—Si связей.

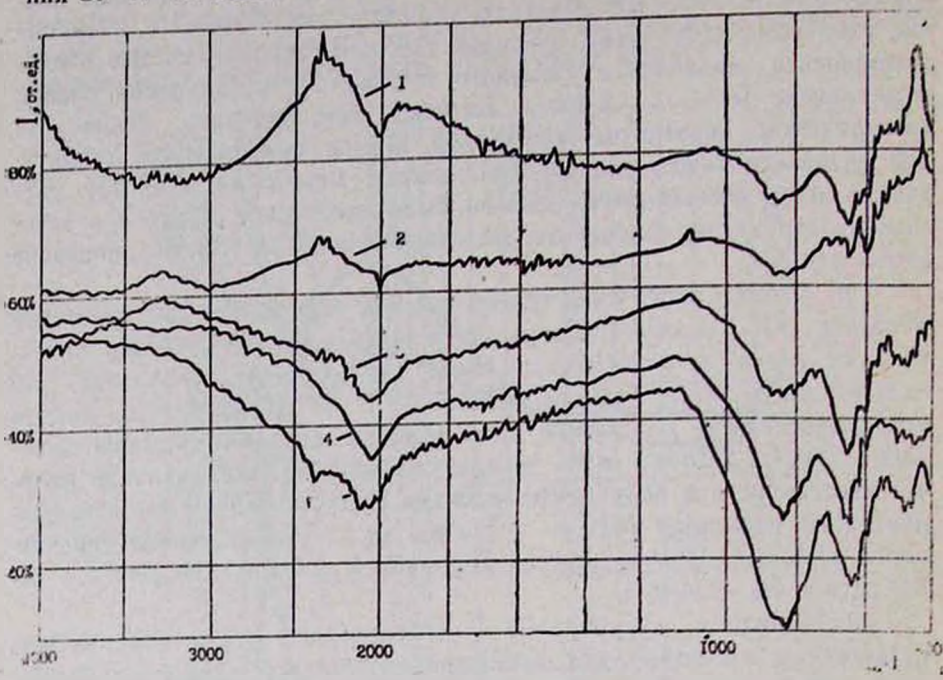

Рис 2. ИК спектры поглощения пленок a-Si : H при разли ных концентрациях легиранта: 1 — $X = 10^{-4}$; 2 — 10^{-3}; 3 — $1 \cdot 10^{-2}$; 4 — $2 \cdot 10^{-2}$; 5 — $4 \cdot 10^{-2}$. Осаждение пленок проводилось в условиях рис. 2

Согласно литературным данным [1, 2], существует некоторая оптимальная концентрация водорода в аморфном кремнии, при котором фоточувствительность пленки максимальна. Как отмечалось выше, максимум фоточувствительности наблюдается при $X = 10^{-2}$ (рис. 1). ход зависимостей темнового и фотосопротивления материала от концентрации N_2O различный вблизи точки $X = 10^{-2}$. В этой связи следует отметить, что ИК спектр пленки, полученной при этой концентрации, несколько выпадает из общего ансамбля приведенного семейства кривых (рис. 2). В диапазоне $\sim 3500 \div 4000$ *см*$^{-1}$ наблюдается пик поглощения, которое нами пока не идентифицировано, а интенсивность поглощения связей Si—N—Si оказывается больше, чем для Si—N. Возможно, с последним обстоятельством и связано различие зависимостей темнового и фотосопротивления материала в области $X = 10^{-2}$, т. е. причина наблюдавшейся аномалии в этой области.

Рис. 3 иллюстрирует кинетические закономерности изменения структуры пленки в ходе процесса осаждения. Из рисунка видно, что увеличение толщины пленки приводит к изменению соотношения относительных концентраций связей Si—N и Si—N—Si.

Следует отметить, что при увеличении X выше $3 \cdot 10^{-2}$ наблюдается резкое увеличение концентрации непрореагировавшего силана, определяемого с помощью замораживания продуктов реакции, т. е. имеет место ингибирование процесса плазмохимического разложения силана.

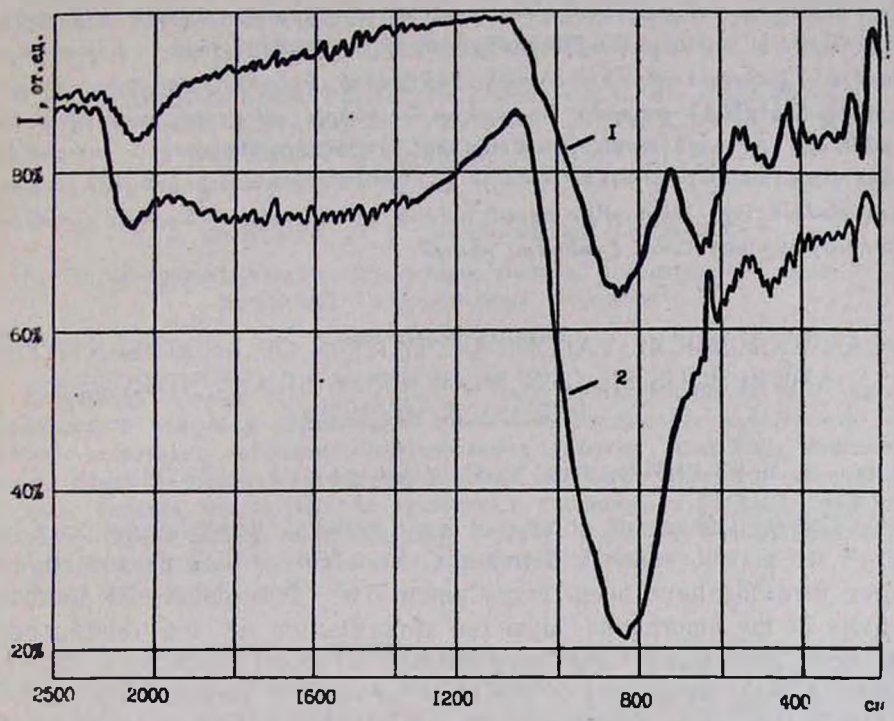

Рис 3. ИК спектры поглощения пленки, полученной при температуре осаждения 300°, $X = 4 \cdot 10^{-2}$ и времени осаждения: 1 — 2 ч, 2 — 3 ч.

Из приведенных данных следует, что электрофизические и структурные параметры получаемых пленок аморфного кремния, легированного закисью азота, существенным образом взаимосвязаны с характеристиками сложного гетерофазного процесса. Таким образом, следует отметить, что: 1). существует область изменения концентрации легиранта $3 \cdot 10^{-2} \leqslant X < 10^{-3}$, при которой наблюдается повышенная фоточувствительность пленки, связанная с различным поведением темнового и фотосопротивления в указанном диапазоне; 2). при повышенных концентрациях N_2O в исходной смеси ($X > 3 \cdot 10^{-2}$) наблюдается ингибирование плазмохимического процесса, а также более резкое увеличение фотосопротивления по сравнению с темновым сопротивлением. Последнее обстоятельство приводит к снижению фоточувствительности пленок до значений, намного уступающих значению фоточувствительности нелегированных образцов α-Si:H. При $X < 10^{-3}$ фоточувствительность пленок приближается к величине, характерной для нелегированных пленок α-Si:H; 3). при концентрации $X = 10^{-2}$ наблюдается максимальная фоточувствительность пленки и ее структурные аномалии (согласно полученным ИК спектрам).

ԼՈՒՍԱԶԳԱՅՈՒՆ ԱՄՈՐՖ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԴԱՋԱՏԱՋ-ՎԱԶՄԱՅԻՆ ՆՍՏՑՈՒՄԸ ԱԶՈՏԻ ՆԵՐՕՔՍԻԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻԼԱՆԻՑ

Վ. Մ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ, Հ. Բ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված են պլազմաքիմիական եղանակով SiH_4 և N_2O խառնուրդից ստացվող հիդրոգենիզացված ամորֆ սիլիցիումի ազոտի ներօքսիդով լեգիրացման օրինաչափությունները։ Որոշված է ամորֆ շերտի ֆոտոզգայունության կախվածությունը ազոտի ներօքսիդի կոնցենտրացիայից։ Ցույց է տրված SiH_4/N_2O տարբեր հարաբերությունների դեպքում ստացվող թաղանթների իկ սպեկտրալ բնութագրերի և էլեկտրաֆիզիկական պարամետրերի փոխկապվածությունը։ Ի հայտ է բերված լեգիրանտի կոնցենտրացիայի փոփոխման այն տիրույթը, որում ամորֆ շերտի պարամետրերի փոխկապվածությունը ընդունում է անոմալ բնույթ։

PLASMOCHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF PHOTOSENTITIVE AMORPHOUS SILICON FILMS FROM SILANE-NITROGEN PEROXIDE MIXTURE

V. M. BEYBUTIAN, H. B. ROSTOMIAN and G. A. HARUTYUNIAN

The regularities of doping of hydrogenated amorphous silicon, obtained by plasmochemical deposition from SiH_4—N_2O mixture by nitrogen peroxide have been investigated. The dependences of photosensetivity of the amorphous layer on concentration of the doping agent has been determined. The relationship between IR-spectrum data and electrophysical parameters of the films prepared at various proportions of N_2O/SiH_4 has been found out. The concentration range of the doping agent with anomalous correlation of the parameters of the amorphous layer has been detected.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аморфные полупроводники/под ред. М. Бродски. М., Мир, 1982, с. 311.
2. Физика гидрогенизированного аморфного кремния/под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. М., Мир, 1987, вып. 1, с. 243.
3. *Андреев А. А., Елькина Н. В., Коньков О. М., Сидиравичюс Н. Б., Терукова Е. И.* — Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Достижения и пути развития электрофотографической техники». Грозный, 1986, с. 160.
4. *Лысов В. Ф.* — Практикум по физике полупроводников. М., Просвещение, 1976, с. 132.