

# 非晶硅薄膜的低温快速晶化及其结构分析\*

林揆训 林璇英 梁厚蕴 池凌飞 余楚迎 黄创君

(汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2001 年 4 月 7 日收到 2001 年 9 月 29 日收到修改稿)

在镀铝的廉价玻璃衬底上高速沉积的非晶硅薄膜在不同的温度下退火 10min. 退火温度为 500℃时, 薄膜表面形成了硅铝的混合相, 非晶硅薄膜开始呈现了晶化现象. 退火温度为 550℃时, 大部分(约 80%)的非晶硅晶化为多晶硅, 平均晶粒尺寸为 500nm; 退火温度为 600℃时, 几乎所有的非晶硅都转化为多晶硅, 其平均晶粒尺寸约为 1.5 $\mu$ m.

关键词: 固相晶化, 多晶硅薄膜, 非晶硅薄膜

PACC: 6470K, 6822, 8130

## 1. 引言

与非晶硅薄膜比较, 多晶硅薄膜具有较高的电迁移率和稳定的光电性能, 是制备微电子集成电路、彩色电视和计算机终端等大面积平面显示的驱动电路以及薄膜太阳能电池的优质材料<sup>[1,2]</sup>. 用高氢稀释的硅烷射频辉光放电等离子体化学气相沉积工艺可以制备多晶硅薄膜, 但沉积速率太低, 不适用于规模性生产. 对非晶硅薄膜进行激光照射或热退火等后处理工艺是制备多晶硅薄膜的重要方法. 激光照射所制备的多晶硅薄膜具有低的缺陷态密度. 但是, 由于激光束的束斑小, 难于制备大面积的多晶硅薄膜<sup>[3-6]</sup>. 热退火固相晶化(SPC)所制备的多晶硅薄膜均匀性好, 具有比较光滑的表面结构, 可以做成大面积. 但退火温度比较高, 通常在 600—700℃, 退火时间为几个至几十小时<sup>[7-10]</sup>, 对衬底性能的要求和制膜的成本都比较高. 因此, 降低退火温度、缩短退火时间是低成本地制备优质多晶硅薄膜的关键性问题.

由于金属与硅的界面具有低的共熔点温度, 例如硅铝合金的共熔点为 557℃, 或在界面处形成亚稳态的金属硅化物, 从而可以大幅度地降低非晶硅薄膜的固相晶化温度<sup>[11-14]</sup>. 据文献报道, 硅铝界面在 150—200℃就出现了固相晶化现象. 温度的上升

会明显的加快晶化的进程, 缩短晶化时间. 但通常都不短于 30 min<sup>[15,16]</sup>.

本文报道了在蒸镀了一层铝膜的廉价玻璃衬底上高速生长的非晶硅薄膜, 分别在 500, 550 和 600℃温度下退火 10min, 当退火温度为 600℃时, 几乎完全晶化为多晶硅薄膜. 在这么低的退火温度和这么短的退火时间内薄膜的组分结构、形貌结构、晶粒大小和晶化率就成为普遍关注的问题, 也是本文所要分析和讨论的重点.

## 2. 非晶硅薄膜及其固相晶化实验

在电容式等离子体化学气相沉积装置上, 采用纯硅烷射频辉光放电, 以 1nms<sup>-1</sup>的速率分别在玻璃衬底和覆盖了铝膜的玻璃衬底上沉积了不同厚度的非晶硅薄膜. 沉积薄膜的工艺参量为, 反应室中硅烷气体的压强和流量分别为 50 Pa 和 30 cm<sup>3</sup>/min, 射频(13.56MHz)放电的功率流量为 100 mW·cm<sup>-2</sup>, 衬底温度为 250℃. 膜厚分别为 0.8, 1.5 和 3 $\mu$ m, 由控制沉积时间来调节. 铝膜用热蒸发法制备, 厚度分别为 0.5, 0.8 和 1.2 $\mu$ m. 由此组成了 9 种不同厚度组合结构的 a-Si/Al/玻璃样品和 3 种 a-Si/玻璃样品.

所制备的样品分别置于管式加热炉的石英管中, 在 1.5 × 1.01325 × 10<sup>5</sup> Pa 压强的氮气气氛保护下分别在 500, 550 和 600℃温度下退火 10min. 为有效地

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G2000028208)资助的课题.

控制退火时间,先使加热炉中的石英管加热到所需的退火温度,再把样品推进石英管中退火 10min 后,把石英管拉出加热炉外,并加大氮气压强到  $2 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,使样品迅速降温到  $100^\circ\text{C}$  以下.

### 3. 薄膜的组分与形貌结构分析

用 X 射线衍射仪,喇曼谱仪和扫描电子显微镜分别测试了样品的 X 射线衍射谱,喇曼谱和表面形貌图以分析薄膜的组分结构和形貌结构.测试和分析研究表明,1) 经过热退火以后所有 a-Si/Al/玻璃样品的组分结构和形貌结构都发生了变化,而所有 a-Si/玻璃样品则未见有所变化.显然,在这么低的退火温度和这么短的退火时间内,非晶硅薄膜的组分结构、形貌结构的变化都是在铝的诱导下发生的.2) 在相同的退火温度下,不同厚度组合结构的 a-Si/Al/玻璃样品薄膜结构的变化未见所有不同,下文分析 a-Si/Al/玻璃样品薄膜结构随退火温度的变化.

#### 3.1. X 射线衍射谱

通过 X 射线衍射谱可以分析非晶态薄膜的固相晶化过程<sup>[17,18]</sup>.图 1(a) 为高纯(99.999%) 铝粉的 X 射线衍射谱.图 1(b)(c) 和(d) 分别为 a-Si/Al/玻璃样品在  $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  温度下退火 10min 后的 X 射线衍射谱图.图 1(b) 显示,退火温度  $T_a = 500^\circ\text{C}$  时,在  $2\theta = 14^\circ$  附近有一个较平坦的非晶硅衍射鼓包,峰位  $2\theta$  为  $38.5^\circ$  和  $44.6^\circ$  分别为 Al[111] 和 Al[200] 的衍射峰;相应于  $T_a = 550^\circ\text{C}$  的图 1(c) 中,表征非晶硅的鼓包和晶相铝的衍射峰都明显降低,同时出现了 Si[111][200] 和 [311] 的衍射峰;相应于  $T_a = 600^\circ\text{C}$  的图 1(d) 中,非晶硅鼓包几乎完全消失,多晶硅的特征峰则更高更陡,同时仍存在着铝的晶相峰.

对上述 X 射线衍射谱的分析表明,退火 10min 以后,当  $T_a = 500^\circ\text{C}$  时,薄膜底层的部分铝原子已经扩散到表层,使薄膜成为非晶硅和晶相铝的混合相;  $T_a = 550^\circ\text{C}$  时,非晶硅的固相晶化已经相当明显,此时薄膜为多晶硅、非晶硅和晶相铝的混合相;当  $T_a = 600^\circ\text{C}$  时,非晶硅薄膜几乎完全转变为多晶硅薄膜.显然,薄膜中仍存在着晶相铝.铝诱导的非晶硅薄膜低温固相晶化过程中叠层结构由 a-Si/Al/玻璃转变为 Al(Si)poly-Si/玻璃在相关的文献中已有报道<sup>[19]</sup>.但是,对于在  $T_a = 550^\circ\text{C}$  退火 10min 后样品

的 X 射线衍射谱中铝的晶相峰为何如此微弱,仍有待对样品作进一步的剖面测试和分析.

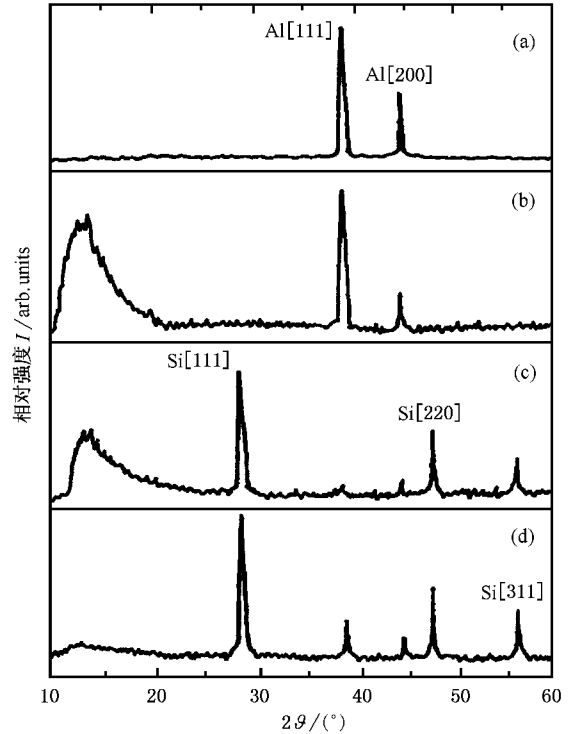


图 1 X 射线衍射谱 (a) 为相应于纯的 Al 粉 (b)(c) 和(d) 分别为相应于在  $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  退火 10min 的样品

#### 3.2. 喇曼谱分析

喇曼谱是分析薄膜的晶相结构和非晶硅晶化率的重要手段<sup>[20,21]</sup>. a-Si/Al/玻璃样品在  $T_a = 500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  温度下退火 10min 的喇曼谱曲线(用圆点表示) 分别示于图 2(a)(b) 和(c).

相应于  $T_a = 500^\circ\text{C}$  的图 2(a) 中,喇曼谱用峰位在  $478\text{cm}^{-1}$  (喇曼位移) 表征非晶硅的高斯曲线与峰位在  $500\text{cm}^{-1}$  表征晶相铝的洛仑兹曲线所拟合;图 2(b) 中,相应于  $T_a = 550^\circ\text{C}$  的喇曼谱用高斯曲线与峰位在  $520\text{cm}^{-1}$  表征晶相硅的洛仑兹曲线所拟合;而图 2(c) 中  $T_a = 600^\circ\text{C}$  的喇曼谱则只由峰位在  $520\text{cm}^{-1}$ 、半高宽为  $6\text{cm}^{-1}$  的洛仑兹曲线所拟合.由此喇曼谱的分析再次表明,  $T_a = 500^\circ\text{C}$  时,样品的表面是由非晶硅和晶相铝的混合相所构成;当  $T_a = 550^\circ\text{C}$  时,非晶硅的晶化率则高达 85%;  $T_a = 600^\circ\text{C}$  时,晶化率接近 100%. 晶化率的计算是拟合曲线中高斯曲线所包围面积与喇曼曲线所包围面积之比.

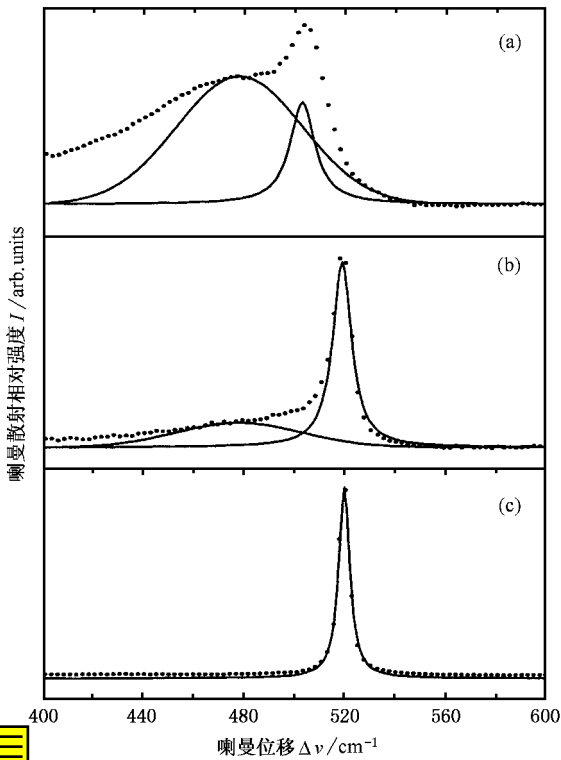


图2 喇曼衍射谱 (a)(b)和(c)分别为相应于 500、550 和 600℃ 下退火 10min 的样品

### 3.3. 扫描电子显微镜的表面形貌分析

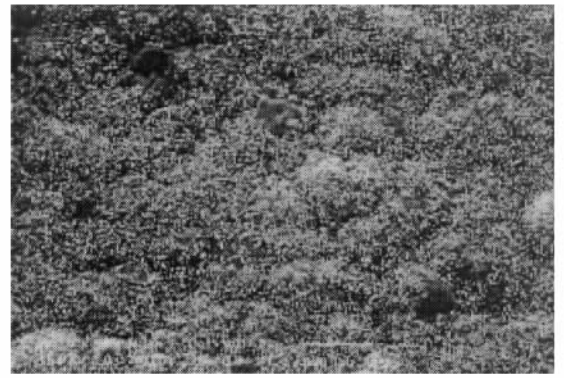
图 3(a)(b)(c)分别为退火样品的扫描电子显微镜表面形貌图.在相应于  $T_a = 500^\circ\text{C}$  的图 3(a)中,可以看出,在高低不平的表面上密密麻麻地布满着表征了微小铝晶粒的小白点,说明铝原子已经从膜的底层扩散到上表面并形成了小的晶粒,同时也说明了表层下面部分的非晶硅已经开始晶化,非晶硅薄膜中已经镶嵌了多晶硅颗粒.由于退火温度的升高加快了晶化的进程,图 3(b)(c)中,薄膜表面的铝晶粒已明显地减少,布满了快速生长的多晶硅颗粒.多晶硅颗粒的平均尺寸相应于  $T_a = 550^\circ\text{C}$  时为 500nm,  $T_a = 600^\circ\text{C}$  时为 1.5 $\mu\text{m}$ .

## 4. 结 论

由上述各种测试和分析结果可得出如下结论:

1)  $T_a = 500^\circ\text{C}$  时,在 10min 的退火时间内, a-Si/Al/玻璃样品中铝原子从膜的下层扩散到上表面并形成了小的晶粒,使表面为非晶硅和晶相铝的混合相;与此同时,开始出现了非晶硅的晶化现象.

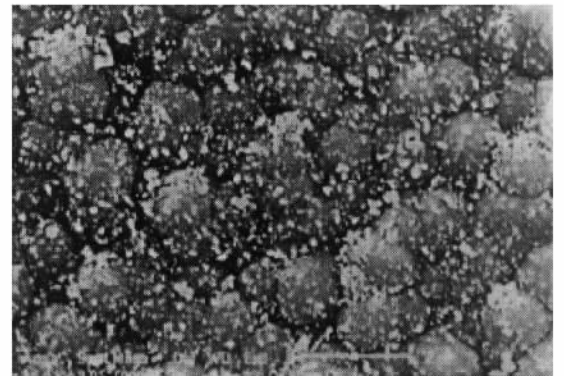
2)  $T_a = 550^\circ\text{C}$  时,在 10min 的退火时间内,大部分(约占 80%)的非晶硅薄膜转化为多晶硅薄膜,多



(a)



(b)



(c)

图3 扫描电子显微镜形貌图 (a)(b)和(c)分别为相应于 500、550 和 600℃ 下退火 10min 的样品

晶硅颗粒的平均尺寸约为 500nm;

3)  $T_a = 600^\circ\text{C}$  时,在 10min 的退火时间内,几乎所有的非晶硅薄膜都已晶化为多晶硅薄膜,其晶粒的平均尺寸约为 1.5  $\mu\text{m}$ .

利用硅铝接触界面具有低的共熔点温度的特性,能够实现非晶硅薄膜的快速低温固相晶化,使用廉价的玻璃作衬底,制备优质的多晶硅薄膜.

- [ 1 ] Mimura A , Konishi N , Ono K , Hosokawa Y , Ono Y A , Suzuki T , Miyata K and Kawakami H 1989 *IEEE Trans . ED* **50** 351
- [ 2 ] Matsuyama T , Tanaka M , Tsuda S , Nakano S and Kuwano Y 1993 *Jpn . J . Appl . Phys .* **32** 3720
- [ 3 ] Tanabe H , Nakamura K , Nirata K , Yuda K and Okumura F 1994 *NEC Res . Dev .* **35** 254
- [ 4 ] Kohno A , Sameshima T , Sano N , Sekiya M and Hara M 1995 *IEEE Trans . ED* **42** 251
- [ 5 ] Sposili R S and Im J S 1996 *Appl . Phys . Lett .* **69** 2864
- [ 6 ] Ishikawa K , Ozawa M , Oh C and Matsumura M 1998 *Jpn . J . Appl . Phys . Part 1* **37** 731
- [ 7 ] Bergmann R B , Oswald G , Albrecht M and Gross V 1997 *Sol . Energy Mater . Sol . Cells .* **46** 147
- [ 8 ] Matsuyama T , Terada N , Baba T , Sawada T , Tsuge S , Wakisaka K and Tsuda S 1996 *J . Non-Cryst . Solids* **198-200** 940
- [ 9 ] Szekeres A , Gartner M , Vasiliu F , Marinor M and Beshkov G 1998 *J . Non-Cryst . Solids* **227-230** 954
- [ 10 ] Pivac B , Furic K and Desnica D 1999 *J . Appl . Phys .* **8** 4383
- [ 11 ] Hayzelden C and Batstone J L 1993 *J . Appl . Phys .* **73** 8279
- [ 12 ] Liu G and Fonash S J 1993 *Appl . Phys . Lett .* **62** 2554
- [ 13 ] Wang Y Z and Awadelkarim O O 1998 *J . Vac . Sci . Technol . A* **16** ( 6 ) 3352
- [ 14 ] Ashtikar M S and Sharma G L 1995 *J . Appl . Phys .* **78** ( 2 ) 913
- [ 15 ] Drusedau T P and Blasing J 1998 *Appl . Phys . Lett .* **72** ( 12 ) 1510
- [ 16 ] Nast O , Puzzer T , Koschier L M , Sproul A B and Wenham S R 1998 *Appl . Phys . Lett .* **73** 3214
- [ 17 ] Wu Y C *et al* 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 102 ( in Chinese ) 吴玉程等 1999 *物理学报* **48** 102 ]
- [ 18 ] Gu T S *et al* 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 267 ( in Chinese ) 古堂生等 1999 *物理学报* **48** 267 ]
- [ 19 ] Nast O and Wenham S R 2000 *J . Appl . Phys .* **88** 124
- [ 20 ] Zhang M R *et al* 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 898 ( in Chinese ) 张明容等 1999 *物理学报* **48** 898 ]
- [ 21 ] Li H N *et al* 1999 *Acta Phys . Sin .* **48** 273 ( in Chinese ) 李宏年等 1999 *物理学报* **48** 273 ]

## Rapid crystallization of a-Si films at low temperatures and structure analyses of the crystallized films \*

Lin Kui-Xun Lin Xuan-Ying Liang Hou-Yun Chi Ling-Fei Yu Chu-Ying Huang Chuang-Jun

( Department of Physics , Shantou University , Shantou 515063 , China )

( Received 7 April 2001 ; revised manuscript received 29 September 2001 )

### Abstract

Hydrogenated amorphous silicon ( a-Si ) films were deposited on an Al-coated substrate of low cost and annealed at different temperatures (  $T_a$  ) for 10 min . Mixed phases of Si and Al appeared on the surface of the films , and the a-Si films started to crystallize at  $T_a = 500^\circ\text{C}$  . Most (  $\sim 80\%$  ) of the a-Si films were crystallized into polycrystalline silicon ( poly-Si ) films with a mean grain size of 500 nm at  $T_a = 550^\circ\text{C}$  . Almost all of the a-Si films were transferred into poly-Si films with a mean grain size of 1.5  $\mu\text{m}$  at  $T_a = 600^\circ\text{C}$  .

**Keywords** : solid phase crystallization , poly crystalline silicon film , amorphous silicon film

**PACC** : 6470K , 6822 , 8130

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. G2000028208 ).