

大尺寸化学 Ni 源金属诱导晶化 多晶硅的研究*

赵淑云¹⁾ 吴春亚¹⁾ 刘召军¹⁾ 李学冬¹⁾ 王 中¹⁾ 孟志国¹⁾ 熊绍珍¹⁾ 张 芳²⁾

1) 南开大学光电子所,天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室,
教育部光电子信息科学与技术重点实验室,天津 300071)

2) 科技部高技术研究发展中心,北京 100044)

(2005 年 12 月 14 日收到,2006 年 4 月 25 日收到修改稿)

用无电电镀的化学方法,在 VHF-PECVD 沉积获得的非晶硅薄膜表面形成镍诱导源,在 550℃ 下退火若干小时,可以诱导产生微米量级的多晶硅晶粒.用此法形成的镍源可以均匀地分布在非晶硅薄膜的表面.非晶硅薄膜上形成晶核的数量取决于镍溶液的浓度、pH 值和无电电镀的时间等参量.当成核密度比较低时可以观察到径向晶化现象.用 VHF-PECVD 非晶硅薄膜作为晶化前驱物,晶化后多晶硅的最大晶粒尺寸可达到 90 μm .用此多晶硅试制的 TFT,获得了良好的器件特性.

关键词:金属诱导晶化,化学源,多晶硅,薄膜晶体管

PACC:7360,7360F,7360L,7360P

1. 引 言

采用化学法制备金属诱导晶化多晶硅的 Ni 源,与物理气相沉积(PVD)获得 Ni 源相比,无需抽真空、省却操作时间与真空设备的投资,因此具有速度快、操作简便而且成本低廉等优点^[1].Chao 等人^[2]以无电电镀获得镍源诱导晶化多晶硅研制的 TFT,其迁移率达到了 41.9 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.他们同期用 PVD 金属诱导晶化制备的多晶硅 TFT 迁移率可与之相当,达到 44.0 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.因此可以得出结论:无电电镀金属诱导晶化是一种简便、有效的晶化方法^[3].

人们前期的研究,多注重于晶化过程,而对作为晶化前驱物的非晶硅,多选用 LPCVD 的制备方法,它们的沉积温度较高,与当前通用显示器所选用的设备相容性有些许问题.而对获得晶化的前驱物——非晶硅,却极少有人予以关注^[4].因此本文专门针对以甚高频等离子化学气相沉积(VHF-PECVD)法沉积的非晶硅作为晶化的前驱物,研究如何用化学 Ni 源的金属诱导的晶化方法,去增大晶粒尺寸的问题.我们采用 VHF-PECVD 的原因,是它的沉积速

率快(可超过 1 nm/s),而且氢含量少,比用射频等离子增强化学气相沉积(RF-PECVD)的要低 50% 左右,因此易于去氢.

2. 试验内容

首先用 VHF-PECVD 方法在 7059 玻璃上沉积 100 nm 的非晶硅薄膜,然后把非晶硅样品采用不同浓度的醋酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)溶液的化学法^[4],改变不同的化学镀的时间获得诱导用的 Ni 源,然后在 450℃ 下去氢 3h,随后在 550℃ 下进行退火直到非晶硅薄膜完全晶化,采用物理检测进行晶化与否的佐证.如用 XRD 来表征晶化以后多晶硅薄膜的结构性质.我们力图用高倍光学显微镜观察样品表面形貌以及晶化效果,以简化检测方法和节约费用.本实验用 OLYMPUS STM6-LM-F31 光学显微镜来观测在不同晶化时段内晶粒生长的过程.我们还把部分样品表面用 Secco 或 TMAH 腐蚀液进行腐蚀(其中 TMAH 对具有不同晶向的多晶硅的各个晶面,具有各向异性的腐蚀速率,而 Secco 则可以腐蚀出晶界,从而可以观察到晶粒的大小),以便清晰地观察晶粒的

* 国家高技术研究发展计划(863)批准号:2004AA303570,国家自然科学基金重点项目(批准号:60437030),天津市自然科学基金(批准号:05YFJMJC01400)及国家出国留学人员回国基金资助的课题.

形貌.

3. 结果与讨论

3.1. 不同晶化阶段的晶粒状态

图 1 是一组样品经不同时间晶化后的光学显微照片. 这组样品置入的浓度为 1% ,pH 值为 8 的醋酸

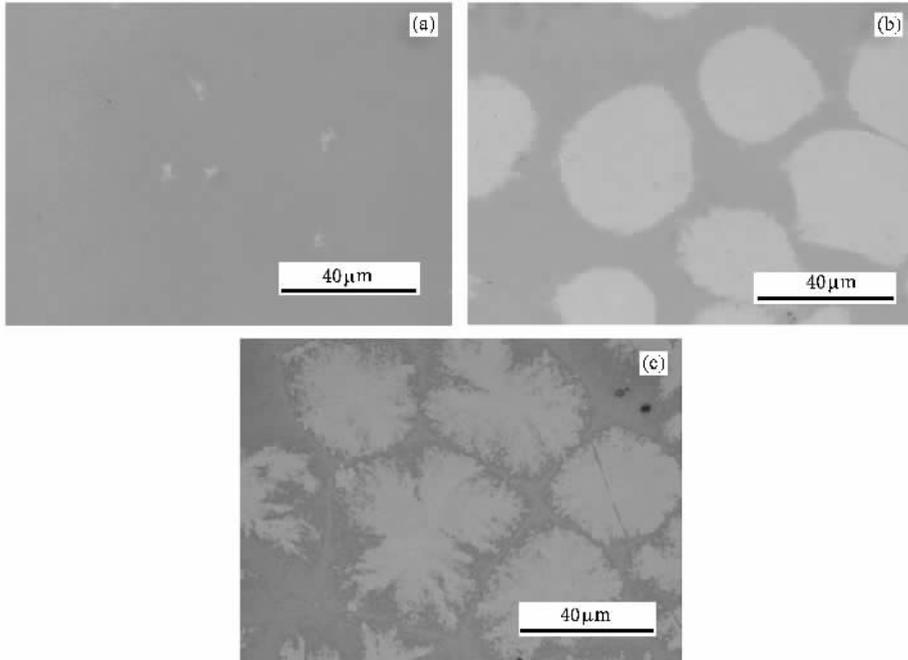


图 1 在不同退火时间过程中幅射状生长的晶粒的光学显微照片(其中样品在去氢处理后于 550℃ 下的退火时间分别为 2h (a), 8h (b) 和 12h (c),仅图 (c) 用 Secco 腐蚀)

属诱导后已经晶化了的多晶硅局部区域. 或许可以认为, 它们就是随后继续进行加温晶化所需要的“晶核”. 增加退火时间, 这些圆盘状的小点会沿着径向方向生长(见图 1 (b)), 直到这些不断长大的圆点(晶粒)与相邻的圆点相遇、发生碰撞, 晶化则停止, 如是在相遇的周边形成清晰的晶粒边界(见图 1 (c), 该样品用 Secco 溶液腐蚀 70s, 故而能够看到清晰的相撞晶粒边缘的图像).

对图 1 (c) 的样品以及晶化前的备片一同进行 X 射线衍射(XRD)的测量比较, 结果示于图 3 之中. 从图中可以看到硅的各个晶向的标准峰, 表明它已经完全晶化成多晶硅. 其择优取向为 111 方向.

3.2. 醋酸镍溶液浓度的影响

图 4 显示的是在溶液 pH 值相同、样品置入溶液中的时间也相同(均为 10min), 只是浓度不同的

镍 30min, 然后用去离子水清洗, 并且用氮气吹干, 经 450℃ 下 3h 的去氢处理后, 再在 550℃ 下进行不同时间的退火, 退火过程均在氮气气氛下进行. 分别于 2h, 8h 和 12h 后取出样片并进行显微观察和照相. 结果如图 1 所示. 从这组图片中可以看出非晶硅经金属诱导晶化的渐进过程. 图 1 (a) 中可以观察到一些黄色的类似圆盘状的小点, 通过微区显微拉曼谱测试, 如图 2 所示, 可以确定这些小黄点是经过金

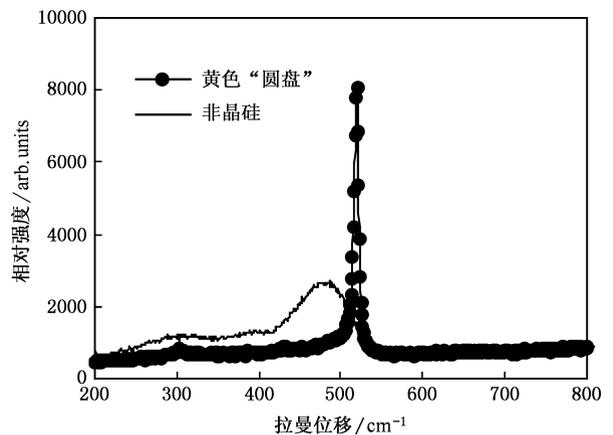


图 2 晶化黄色点处与非晶硅处的 Raman 谱对比

条件下, 在 550℃ 氮气气氛下退火完全晶化后的多晶硅薄膜的光学显微镜照片. 溶液的浓度分别为 5

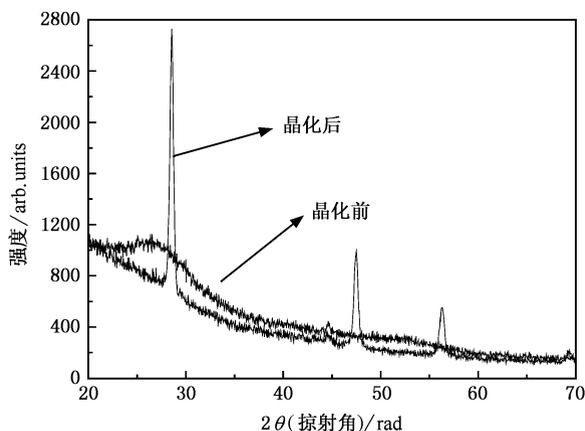


图3 VHF-PECVD a-Si:H 退火前后的 XRD 谱图

$\times 10^{-5}$ (a), 5×10^{-4} (b), 5×10^{-3} (c), 1% (d) 以及 10% (e). 其中 (a) (b) (c) 三图中的样品用 TMAH 溶液腐蚀 3min (d) (e) 两图中的样品用 Secco 溶液腐蚀 70s. 由图可以看出, 当溶液浓度低于 1% 时, 晶粒大小会随着溶液浓度的增加而增加. 当溶液浓度

为 1% 时, 晶粒的尺寸为最大 (如图 (d)). 但当溶液浓度超过 1%、高达 10 倍于它之后, 晶粒的尺寸反而会变小 (见图 (e)).

当溶液浓度比较低时, 如仅 5×10^{-5} (图 4 (a) 所示情况), 分散在 a-Si 表面上的 Ni 含量较低, 不足以使 Ni 原子聚集在一起形成“点 (或微滴)”, 即溶液浓度过低, 黏附 Ni 量不具备成“核”条件时, 则不能形成如图 1 (a) 所示的那些起“晶核”作用的点^[5], 因此, 此时的结晶过程仅起始于分散在非晶硅表面各个少量的镍原子, 分别与硅作用形成的 NiSi_x 化合物, 然后这些数量多、但各个分离的、微小的晶核继续长大. 因此呈现成核密度高、晶粒尺寸小的特点, 用 TMAH 腐蚀后难于观察到横向生长的迹象. 图 4 (b) 具有类似的结果, 只不过因为溶液浓度稍高, 稍有微量聚集的迹象, 所以晶粒稍大, 且个别区域晶粒更大, 显示明显的不均匀性.

当溶液的浓度增加到 5×10^{-3} —1% 的范围, 在置入这类溶液中的 a-Si 表面上, 会附着较多 Ni 含

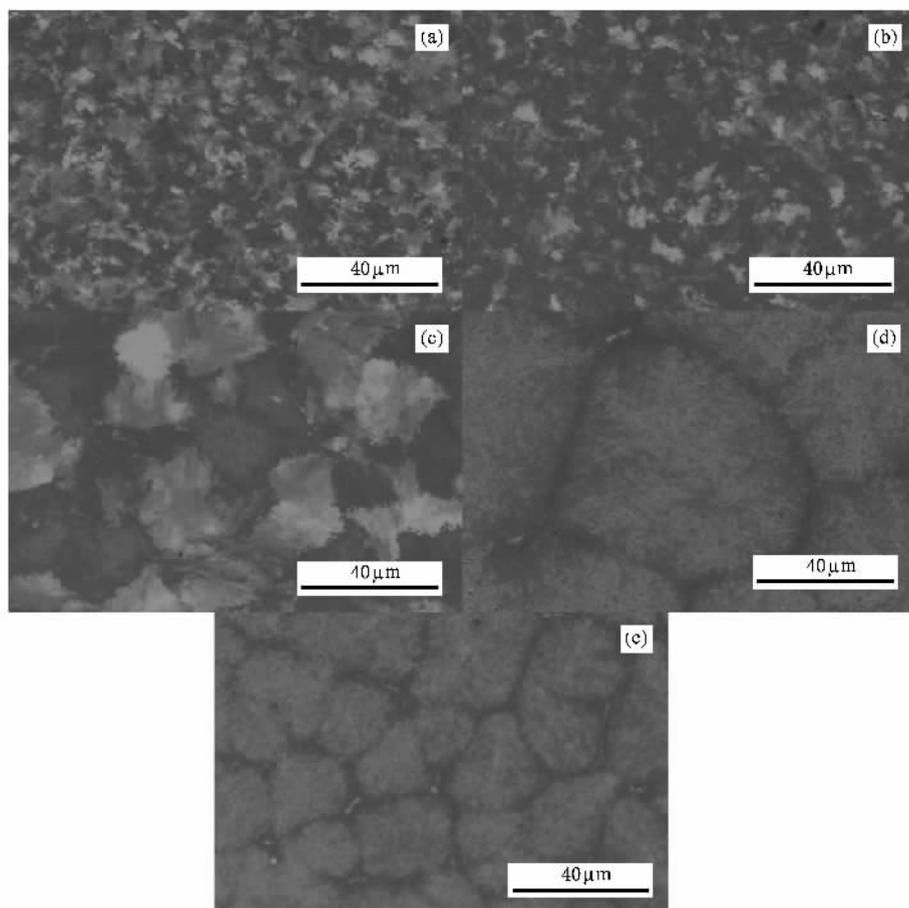


图4 采用不同溶液浓度、经 8 小时晶化后样品的显微照片. 其中溶液浓度分别为: (a) 十万分之五, (b) 万分之五, (c) 0.5%, (d) 1%, 和 (e) 10%, 置入溶液中的时间均为 10min

量,这些 Ni 足以聚集形成相互分离的点,也可理解为适当高浓度的 Ni 溶液,在 a-Si 表面上呈现不浸润的现象,如是聚集成点,以位于这些点处的 Ni 与 Si 形成的 NiSi_2 硅化物诱导结晶,成为晶核,并以此核为心向外辐射式的扩展晶化、长大,最后相邻晶粒相撞而停止.这时因为起始的晶核密度小,晶粒尺寸则大(如图 4(c) 和 4(d) 所示的大晶粒).可以认为生成起晶核作用的 NiSi_2 化物,需要一定量的镍原子^[5,6],这种聚集条件与什么有关,或造成所谓不浸润的形成原因,尚待从化学角度继续深入分析,以期获得一个定量的理论描述.

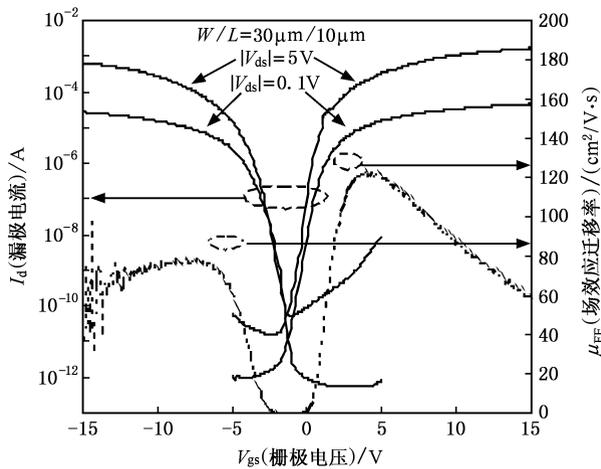


图 5 TFT 的转移特性曲线和场效应迁移率

在这个示例中,当溶液浓度为 1%,浸入时间为 10min 时,晶化后的多晶硅用 Secco 腐蚀后,用 OLYMPUS STM6-LM-F31 光学显微镜对其晶粒大小进行测量,发现其晶粒直径可以达到 $90\mu\text{m}$.此时,我们以这种获得大晶粒的晶化条件,进行了 n 沟和 p 沟 poly-Si TFT 的研制试验,其转移特性曲线如图 5 所示.n 沟 TFT 的迁移率最高可达 $120\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,p 沟 TFT 的迁移率亦可达 $65\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,两种器件的开关比均大于 10^7 .说明这种晶化效果是良好的.

但当溶液浓度超过 1% 时,参见图 4(e),晶化后的多晶硅膜晶粒反而会变小.其原因可能是形成晶核需要一定的 Ni 量,但是表面镍的浓度过高时,则成核所需 Ni 量的条件极为容易满足,故而会形成密度较高的晶核,晶核数量增加的同时,必将导致在晶粒长大的过程中很容易及早与相邻晶粒相撞,而使晶粒尺寸减小.严格地讲,对这种化学源的诱导晶化研究时间尚短,其生长机理仍在探讨之中.

3.3. 置入时间对晶粒大小的影响

图 6 显示的是,当溶液浓度固定为 0.5%,pH 值等于 8 的条件下,非晶硅前驱物置入溶液中时间的不同,晶化所得薄膜的光学显微镜照片.置入时间分别为(a) 1min,(b) 5min,(c) 15min,(d) 30min,(e) 60min.晶化后的样品同样用 Secco 溶液腐蚀 70s 以观察晶粒形貌.从图 6 可以看出,晶粒的尺寸先随着置入时间的增加而增大,但当时间过长,比如 30min,则观察到非晶硅表面受到腐蚀,其结果为如图 6(e) 中可见的腐蚀坑.

置入时间的增长,相当于增加非晶硅薄膜表面的镍的原子数目.鉴于 0.5% 密度的 Ni 原子,短时间的置入过程,镍原子来不及聚集,仅能以均匀分布的形式附着于样品表面,因此在退火时会在非晶硅表面形成很多细小的 NiSi_2 ,以 NiSi_2 为晶核实现晶粒的生长,形成如图 6(a) 所示的细、小且密度很高的晶粒.如果时间达到 5min 甚至更高,聚集过程能够良好完成,有利于生长较大的晶粒.如图可见,与上节所述类似,其生长过程是以这些聚集的 Ni 与 Si 形成的镍硅化物“点”为中心,沿其径向方向生长直至与相邻晶粒相撞而形成明显的晶粒间界,如图 6(b)(c)(d) 所示.但是如果置入时间过长,硅薄膜就会因镍盐溶液中过量的 OH^- 离子腐蚀而遭到破坏,如图 6(e) 所示.这是我们所不希望的.

4. 结 论

本文介绍了一种简单、快捷、价格低廉的化学 Ni 源的金属诱导晶化方法,集中讨论了以 VHF-PECVD 沉积 a-Si 为前驱物的前提下,无电镀条件与晶化多晶硅晶粒大小的关系.

生长大晶粒的关键在于控制非晶硅薄膜表面镍的聚集状态.如果镍的浓度过低,它们仅以微小的“晶核”开始晶化,形成核的能力很弱,故而在退火过程中,会形成较小的成核点,这时只能生成较小晶粒的多晶硅.通过镍溶液浓度的升高或样品置入时间的增加,可以使非晶硅薄膜表面镍的浓度增加到易于聚集的条件,则有利晶粒尺寸的增大.然而,当镍的浓度超过一定值时,因晶核过多,晶粒成长过程中及早相撞,故反而会使晶粒尺寸减小.过长的浸入时间,会造成非晶硅前驱物被腐蚀的现象,也不能够获得良好晶化的条件,亦不可取.

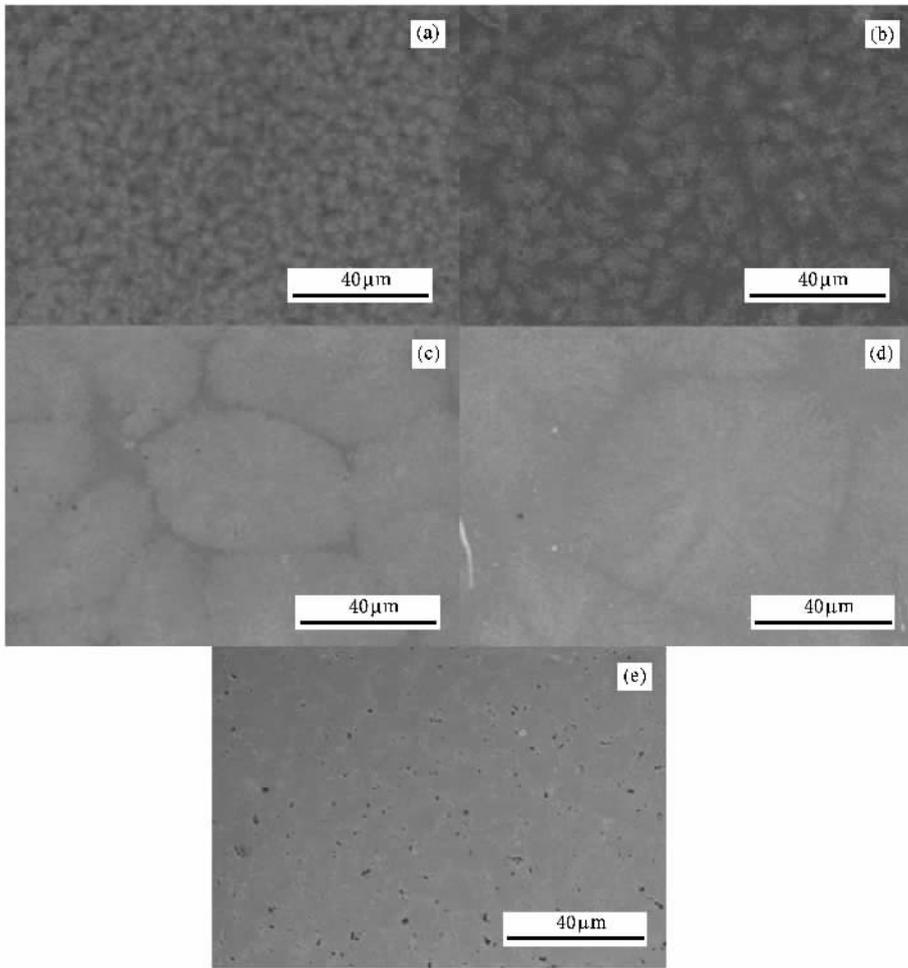


图 6 用 Secco 腐蚀后完全晶化的多晶硅膜的光学显微照片(浸沾时间分别为 (a)1,(b)5,(c)15,(d)30, and (e)60min)

用此材料我们初试了 poly-Si TFT 的研制,在没有其他工艺优化的前提下, n 型 TFT 的迁移率最高

达 $120\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, p 型 TFT 的迁移率也能达 $65\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,可见这种晶化方法是适宜的.

- [1] Chen Y Ch , Wu Y C S , Chao C W , Hu G R , Feng M S 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5244
- [2] Chao C W , Wu Y C S , Hu G R , Feng M S 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 1556
- [3] Ahn J H , Ahn B T 2001 *Journal of The Electrochemical Society* **148** (9) H115

- [4] Zhao S Y , Wu C Y *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 825 (in Chinese) [赵淑云、吴春亚等 2006 物理学报 **55** 825]
- [5] Choi J H , Kim D Y , Kim S S , Jang J 2003 *Thin Solid Films.* **440** 1
- [6] Jang J , Oh J Y , Kim S K , Choi Y J , Yoon S Y , Kim C O 1998 *Nature* **395** 481

Study on the large grain size poly-Si prepared by metal induced crystallization using nickel chemical source^{*}

Zhao Shu-Yun¹⁾ Wu Chun-Ya¹⁾ Liu Zhao-Jun¹⁾ Li Xue-Dong¹⁾ Wang Zhong¹⁾
Meng Zhi-Guo¹⁾ Xiong Shao-Zhen¹⁾ Zhang Fang²⁾

1) *Institute of Photo-Electronics, The Tianjin Key Laboratory of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology (Nankai University, Tianjin University), Ministry of Education, Tianjin 300071, China)*

2) *(The Center of Research and Development for High Technology, Beijing 100044, China)*

(Received 14 December 2005; revised manuscript received 25 April 2006)

Abstract

Nonv-electrical plating was employed to form nickel inducing source on the surface of α -Si thin film deposited by VHF-PECVD. It was observed that the nickel inducing source formed by this method appeared as "dots" uniformly distributed on the surface of α -Si thin film after annealed for several hours at 550 °C. The quantity of "dot" on the α -Si was determined by Ni concentration in the solution, the PH value, and the plating times, etc. The lateral crystallization was observed if the density of "dots" is relatively low. Poly-Si with maximum grain size of 90 μm was obtained from the original α -Si deposited by VHF-PECVD. High performance thin film transistor (TFT) monitors were fabricated using this poly-Si.

Keywords : metal induced crystallization, chemical source, poly-Si, TFT

PACC : 7360, 7360F, 7360L, 7360P

^{*} Project supported by the "863" Project of National Ministry of Science and Technology (Grant No. 2004AA303570), the Key Project of NSFC (Grant No. 60437030), the Tianjin Natural Science Foundation (Grant No. 05YFJMJC01400) and the National Education Ministry Foundation of China for Returned Scholars.