

# 化学源金属诱导多晶硅研究\*

赵淑云<sup>1)2)3)</sup> 吴春亚<sup>1)2)3)</sup> 李 娟<sup>1)2)3)</sup> 刘建平<sup>1)2)3)</sup> 张晓丹<sup>1)2)3)</sup>

张丽珠<sup>4)</sup> 孟志国<sup>1)2)3)</sup> 熊绍珍<sup>1)2)3)</sup>

1) 南开大学光电子器件与技术研究所, 天津 300071)

2) 天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300071)

3) 教育部光电信息技术科学重点实验室, 天津 300071)

4) 天津工程师范学院, 天津 300222)

(2005 年 1 月 6 日收到, 2005 年 6 月 23 日收到修改稿)

以硝酸镍溶液为化学源, 对于用不同方法沉积得到的非晶硅膜作晶化前驱物, 都能予以不同程度的晶化. 用 VHF-PECVD 方法获得的非晶硅膜作前驱物, 易于去氢并更容易晶化. 当化学源浓度不同时, 晶化效果会存在一定差别. 在一定的范围内, 溶液浓度越高, 晶化后形成的晶粒越大. 退火气氛对晶化结果产生某些影响, 可以发现, 在  $N_2$  气氛下退火, 比在大气下有更好的晶化效果. 最后对物理源与化学源作诱导金属的晶化结果进行了比较, 结果表明, 对诱导金属源而言, 化学源显示出更为有效的晶化趋势.

关键词: 金属诱导晶化, 多晶硅薄膜, 低温制备, 退火处理

PACC: 7360F, 8140G, 8115H, 6822

## 1. 引 言

信息技术的发展要求显示器的分辨率和响应速度越来越高, 采用有源选址驱动技术是必然趋势. 传统的非晶硅(a-Si)薄膜迁移率低, 而且稳定性比较差. 与之相比, 多晶硅(Poly-Si)薄膜晶体管(TFT)具有较高的迁移率和随之带来的较高占空比, 故越来越受到人们的青睐. 一般可以通过快速热退火(RTA: Rapid Thermal Annealing)准分子激光晶化(ELC: Excimer Laser Crystallization)和固相晶化(SPC: Solid Phase Crystallization)等多种技术途径, 获得多晶硅材料. RTA 是一个高温( $> 600^\circ\text{C}$ )过程, 而且材料的缺陷态密度比较高<sup>[1]</sup>. ELC 可以说是低温制备技术, 可用 ELC 制备出低缺陷态密度的多晶硅材料, 但是 ELC-TFT 的设备昂贵, 制备过程复杂, 而且器件的均匀性不十分理想<sup>[1]</sup>. 常规的 SPC-TFT 确实是低成本技术, 但是由于晶化温度高于  $600^\circ\text{C}$ , 不能用于普通的玻璃衬底, 晶化时间也长达几十个小时<sup>[2]</sup>,

从而极大地阻碍了器件的实用性与产业化. 金属诱导晶化(MIC: Metal Induced Crystallization)技术可在低温工艺下制备出高性能的多晶硅 TFT. 与其他低温多晶硅技术相比有明显的优势, 它与 ELC 相比成本低, 近年研究表明<sup>[1]</sup>, MIC 多晶硅的质量也明显优于 SPC 多晶硅.

因此, 近年来由非晶硅经金属诱导晶化获得多晶硅的方法越来越受到人们的关注, 采用金属和非晶半导体材料的双层结构或者将金属注入到非晶锗、非晶硅或者非晶锗硅中使其在金属硅化物迁徙过程下诱导的晶化技术均有不同程度的报道<sup>[1]</sup>. 研究发现, MIC 除可明显地降低非晶硅和非晶锗的晶化温度外, 还发现一种更有实际意义的“金属诱导横向晶化效应(MILC: Metal Induced Lateral Crystallization)”, 即在非晶硅薄膜上所选择的区域, 沉积金属钨(W)或者镍(Ni), 相邻金属掩蔽区以外的非晶硅亦被诱导晶化(参见图 1)<sup>[2-4]</sup>.

常规的 MIC 或 MILC 是用物理方法(溅射或电子束蒸发)在非晶硅表面上沉积一层诱导金属源(我

\* 国家十五“863”计划项目(批准号 2004AA303570) 国家自然科学基金重点基金(批准号 60437030) 教育部留学回国人员科研启动基金、天津市 2002 自然科学基金(批准号 023602011) 和香港 RGC 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: xionsz@nankai.edu.cn

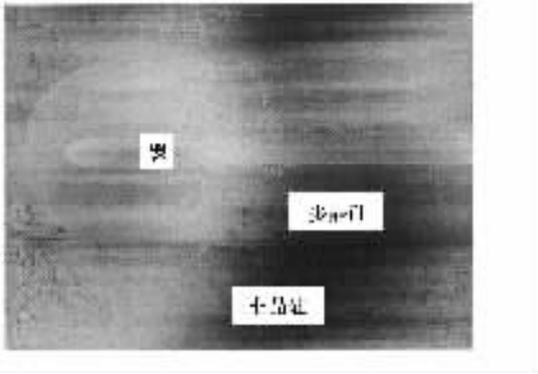


图1 金属诱导横向晶化

们称为物理源)然后进行退火.至今,金属镍被认为是最合适的金属,已经有人用镍金属诱导的方法制得高迁移率的 TFT<sup>[5]</sup>.但一般这样获得的多晶硅膜中残留金属的浓度大,而且不太均匀,从而也会在一定程度上影响 TFT 的性能,通常会增大它的关态电流 ( $I_{off}$ )<sup>[6]</sup>.近年来又有人通过将镍或镍盐溶于一定的溶剂中形成溶液,以此作诱导的金属源(我们称之为化学源),通过旋涂 (spin coating) 法涂覆在非晶硅表面,这样可以通过控制镍溶液的浓度来控制非晶硅表面覆盖的镍含量<sup>[7]</sup>.按此方法获得的 Poly-Si N 型 TFT 的场效应迁移率高达  $260\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , P 型 TFT 的场效应迁移率为  $120\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ <sup>[7]</sup>.另外还有人采用无电电镀的方法获得镍源<sup>[8]</sup>,在  $550^\circ\text{C}$  氮 ( $\text{N}_2$ ) 气氛下退火的 MILC-TFT 的迁移率达  $41.9\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 开关电流比  $I_{on}/I_{off} = 3.81 \times 10^{5[8]}$ .同时也有人认为<sup>[9]</sup>,溶液中 Ni 离子的电负性比 Si 的电负性小,因此采用这种方法镍的沉积率不高.若溶液较稀,在退火过程中容易结成小块,诱导后薄膜晶化的均匀性不好,需要加稠溶液,以便涂覆均匀,改善多晶硅膜均匀性<sup>[9]</sup>.因此他们把氯化镍 ( $\text{NiCl}$ ) 溶于盐酸 ( $\text{HCl}$ ) 并且与丙二醇 (PG—Propylene Glycol) 混合而形成粘稠的溶液,旋涂于非晶硅薄膜表面,然后在  $500^\circ\text{C}$  下退火 10h, 可以获得均匀的多晶硅膜,其晶粒尺度可达  $0.15\mu\text{m}$ <sup>[9]</sup>.

鉴于对化学源金属诱导的研究仅近年来开展,且研究也主要集中于诱导温度、时间影响等具体晶化过程的方面,因此我们拟从化学源以及前驱物自身的角度,先进行广泛的“普查式”的研究,以期对其晶化机理有更进一步的认识.本文将是这一系列研究的开篇.文中将主要涉及镍盐浓度获得的化学源作诱导物,在不同方法沉积的硅基薄膜上、不同气氛下进行诱导晶化处理的初探,以便初步了解它们各

自对晶化过程的影响.最后与常规金属诱导的晶化结果进行了对比讨论.

## 2. 试验与结果

本试验利用溶液型化学源,采用新的方法实现诱导晶化,并用 XRD 和 Raman 对晶化后的薄膜进行了相应的分析.

### 2.1. 不同前驱物诱导晶化的对比

分别以超高频等离子体增强化学汽相淀积 (VHF-PECVD) 法<sup>[10-12]</sup>、射频等离子体增强化学汽相淀积 (RF-PECVD) 法、低压化学汽相淀积 (LPCVD) 法制备出厚度大致相当的非晶硅 ( $\text{a-Si:H}$ ) 薄膜,以此非晶硅作为晶化的前驱物.用 VHF-PECVD 法沉积  $\text{a-Si:H}$  膜的沉积条件为硅烷被氢稀释的浓度  $SC = \text{SiH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$  为 6%, 反应气压  $P = 120\text{Pa}$ , 沉积时间 9min, 激发频率 = 60MHz, 功率为 28W. 用 RF-PECVD 方法沉积  $\text{a-Si:H}$  是在衬底温度为  $170^\circ\text{C}$ , 氢稀释的硅烷浓度  $SC = 6%$ , 反应压强为 110Pa, 射频电源功率为 15W 的条件下沉积的.用 LPCVD 法淀积的  $\text{a-Si}$  其衬底温度为  $550^\circ\text{C}$ , 反应气体压强约为 40Pa.

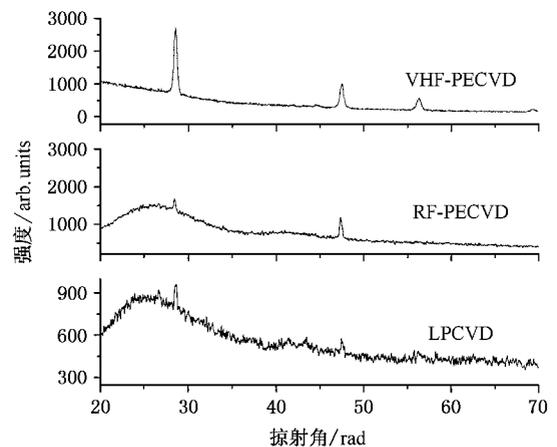


图2 不同前驱物晶化后的 XRD 谱图

采用浸沾方式将 Ni 源溶液涂覆于这些样品之上.为简化比较、表征晶化的效果,晶化温度和时间固定,即在常压管式炉中进行  $550^\circ\text{C}$  3h 的退火.图 2 示出以上不同样品经 3 小时晶化处理后的 XRD 衍射谱图.从图 2 可以看出,对于用不同方法沉积获得的非晶硅膜,都能予以晶化.但是晶化效果确实存在着一定差异.用 VHF-PECVD 方法获得的前驱物,似

乎更易晶化。

图 3 示出以 VHF-PECVD 氢化非晶硅作前驱物的诱导晶化前后 XRD 图谱的对比,可以清晰看到多晶硅所对应的 111, 220, 311 等各个谱峰,表明经 550℃, 3h 的退火后已经被晶化成多晶硅. 在此情况下, 111 方向的谱峰强度最大. 对晶化前驱物的薄膜结构可能对晶化影响的机理我们将另文报道.

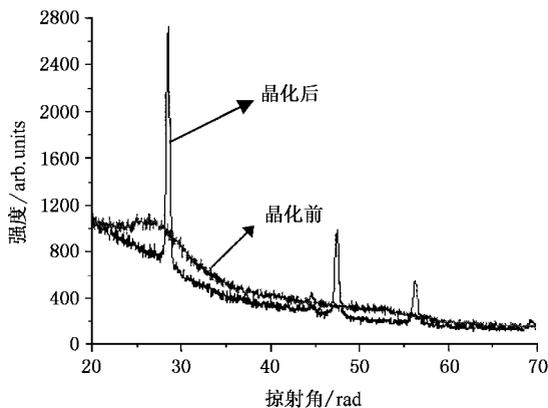


图 3 VHF-PECVD a-Si:H 退火前后的 XRD 谱图

## 2.2. 溶液浓度对晶化的影响

将用 LPCVD 法在 7059 衬底玻璃上, 550℃ 下沉积的非晶硅薄膜, 以浸沾方式浸入不同浓度的硝酸镍溶液中, 获得不同含量的诱导源, 再在高纯  $N_2$  气氛下的常压管式炉中, 经 550℃, 3h 退火处理. 实验发现溶液浓度不同, 其晶化状态亦不同. 图 4 (a) 对应的溶液浓度 0.5% (b) 对应的溶液浓度为 1%. 从图中可以看到 (b) 峰的强度较大, 峰的半宽度较小, 说明晶粒比较大. 可见控制溶液的浓度也是一个可以有效调控晶化效果的方式之一.

## 2.3. 退火气氛对晶化效果影响

以 RF-PECVD 的 a-Si:H 为前驱物, 用化学源方法诱导晶化, 在溶液浓度相同的情况下, 如果退火的温度、时间均相同, 只是退火气氛不同, 那么晶化的效果也会有所不同. 图 5 (b) 中示出的是在  $N_2$  气氛中退火的样品的 XRD 谱图 (a) 图中所示的是在常压下大气气氛中退火样品的 XRD 谱图. 在  $N_2$  气氛中退火的晶化峰的强度大, 而且峰的半高宽度亦小, 表明其晶粒相对较大. 而且在某些情况下, 我们还观察到一种择优取向的晶化现象.

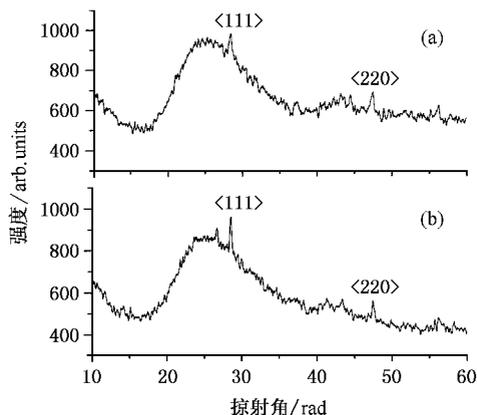


图 4 对应于不同溶液浓度晶化后的 XRD 谱图 (a) 浓度为 0.5% (b) 浓度为 1%

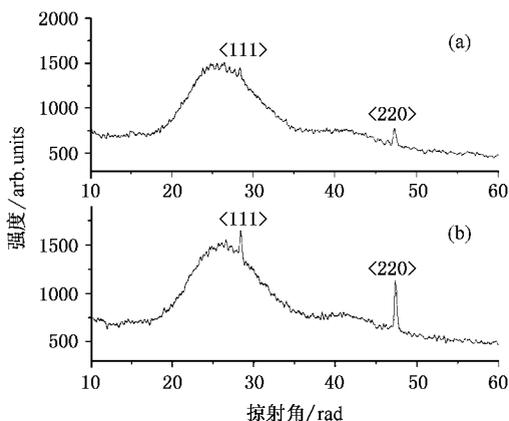


图 5 a-Si:H 不同环境下退火后对应的 XRD 谱图 (a) 大气下退火 (b)  $N_2$  气氛下退火

## 2.4. 化学源与物理源诱导晶化对比

将 RF-PECVD a-Si:H 样品一分为二, 在其中一份的表面上用物理方法(磁控溅射)沉积一层约 50nm 的金属 Ni, 另一份用浸沾的方法在表面涂上化学源, 然后将两份样品同时置于相同的环境中经 550℃, 3h 的退火. 由 XRD 测量表明, 虽然两者均已晶化, 但是两者的晶化效果则在择优取向上呈现出明显差别. 图 6 (a) 示出物理源金属诱导晶化的 XRD, 它的择优取向在 111 方向, 而用化学源晶化后的 XRD, 如图 6 (b) 所示, 它的择优取向是 220 方向. 说明用化学源方法诱导晶化的机理与常规物理源金属诱导晶化的有可能不完全相同. 鉴于在 220 的择优取向的微晶硅太阳能电池中, 常呈现好的电池品质<sup>[13]</sup>, 我们认为这是一个很有实用意义的现象,

将进一步深入研究.

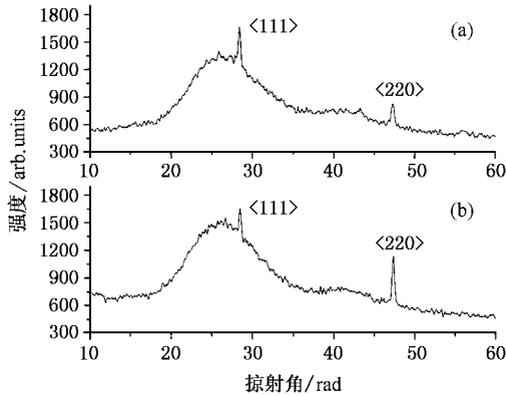


图 6 用不同镍源晶化的多晶硅的 XRD 谱图 (a) 物理源诱导晶化 (b) 化学源诱导晶化

另外,又将由 LPCVD 法、衬底温度  $550^{\circ}\text{C}$  时在

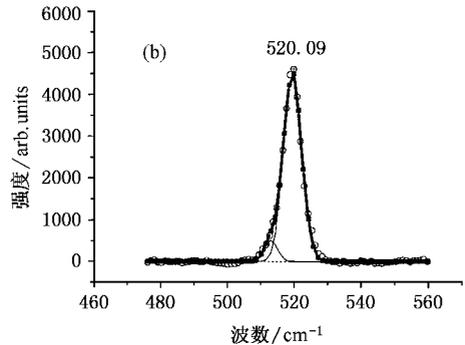
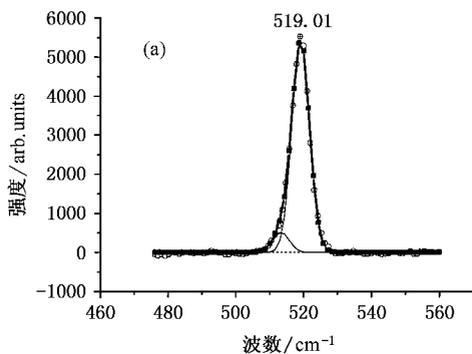


图 7 用不同镍源 MIC 多晶硅 Raman 谱图 (a) 化学源诱导 (b) 物理源诱导

### 3. 结束语

本文采用镍的化学源,对以用多种方法沉积的非晶硅进行了金属诱导晶化的研究.通过对晶化后膜的 XRD 和 Raman 谱分析,晶化的效果和前驱物、溶液浓度、退火环境等都有关系.试验发现,以 RF-

7059 衬底玻璃上淀积的非晶硅薄膜作为晶化的前驱物,在非晶硅膜上沉积一层低温氧化物(LTO),然后光刻出宽为  $2\mu\text{m}$  的诱导孔,分为两份,分别称为样品(a)和样品(b).将样品(a)浸入镍溶液中获得化学源,在样品(b)上用电子束蒸发的方法生长厚度为  $5\text{nm}$  金属镍,再经与前面实验所用条件基本相同的晶化处理后进行 Raman 测量,结果如图 7 所示.其中图 7(a)为用化学源金属诱导的样品所对应的拉曼谱,图 7(b)为用物理源金属诱导的样品所对应的拉曼谱.从图中不难看出,用化学源金属诱导的样品其峰比较强,而且对应  $520\text{cm}^{-1}$  附近的峰(见图中拟合数据)相对于物理源来说,其半高宽也稍窄,表明晶粒相对较大.这或许可以表明,化学源诱导晶化可能具有较好的晶化效果.对此尚须在 TFT 的研究中予以证实.

PECVD a-Si:H 为前趋物,常规用物理源金属的诱导晶化,其优先取向是 111 方向,用化学金属源诱导晶化的优先取向则是 220.说明用化学源的方法诱导晶化的机理与常规物理源的金属诱导晶化机理可能有所不同.采用化学源的金属诱导晶化制备多晶硅,目前还处于研究阶段,我们将对这些极有实用价值的物理现象进行深入研究.

- [1] Wang M, Meng Z G 2003 *Acta Electronica Sinica* **31** 663 (in Chinese) [王文、孟志国 2003 电子学报 **31** 663]
- [2] Liu C Z, Yang B L, Li M J et al 2000 *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis* **3** 45 (in Chinese) [刘传珍、杨伯梁、李牧菊等 2000 吉林大学自然学报 **3** 45]
- [3] Lee S W, Joo S K 1996 *IEEE Elect. Devi. Lett.* **17** 160
- [4] Jin Z, Yeung M, Kwok H S et al 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 194

- [5] Maekawa M, Nakamura Y, Hijikigawa M et al 2000 *Proc. Thin Film Transistor Technologies V, Electrochemical Society* **31** 111
- [6] Toshio M, Junko S M, Toyonobu Y et al 2004 *IEEE Transactions on Electron Devices* **51** 204
- [7] Sakamoto H, Makita N, Osame M et al 2000 *SID DIGEST* 1990
- [8] Chao C W, Wu Y C S, Hu G R et al 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 1556
- [9] Jin H A, Byung T A 2001 *J. Electrochemical Soc.* **148** 115

- [ 10 ] Yang H D , Wu C Y , Zhao Y *et al* 2003 *Chin. Phys. Soc.* **52** 2865 ( in Chinese ) [ 杨恢东、吴春亚、赵颖等 2003 物理学报 **52** 2865 ]
- [ 11 ] Yang H D , Wu C Y , Li H B *et al* 2003 *Chin. Phys. Soc.* **52** 2324 ( in Chinese ) [ 杨恢东、吴春亚、李洪波等 2003 物理学报 **52** 2324 ]
- [ 12 ] Zhang X D , Zhao Y , Zhu F *et al* 2005 *Chin. Phys. Soc.* **54** 445 ( in Chinese ) [ 张晓丹、赵颖、朱锋等 2005 物理学报 **54** 445 ]
- [ 13 ] Zhang X D , Gao Y T , Zhao Y , Xiong S Z *et al* 2005 *Journal of Synthetic Crystals* **34** 297 ( in Chinese ) [ 张晓丹、高艳涛、熊绍珍等 2005 人工晶体学报 **34** 297 ]

## The research on metal induced crystallization with chemical source<sup>\*</sup>

Zhao Shu-Yun<sup>1 2 3)</sup> Wu Chun-Ya<sup>1 2 3)</sup> Li Juan<sup>1 2 3)</sup> Liu Jian-Ping<sup>1 2 3)</sup>  
Zhang Xiao-Dan<sup>1 2 3)</sup> Zhang Li-Zhu<sup>4)</sup> Meng Zhi-Guo<sup>1 2 3)</sup> Xiong Shao-Zhen<sup>1 2 3)†</sup>

1  $\times$  Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology , Nankai University , Tianjin 300071 , China )

2  $\times$  The Tianjin key laboratory for Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology , Tianjin 300071 , China )

3  $\times$  Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology , Ministry of Education , Tianjin 300071 , China )

4  $\times$  Tianjin Engineering Teachers College , Tianjin 300222 , China )

( Received 6 January 2005 ; revised manuscript received 23 June 2005 )

### Abstract

The metal induced crystallization with chemical source on different silicon based films is studied. All amorphous silicon films deposited by LPCVD , RF-PECVD and VHF-PECVD have been crystallized. However , the a-Si films prepared by VHF-PECVD seems to have crystallized better. The crystallization was also affected by the concentration of the chemical solution. Under a certain conditions , the polycrystalline silicon crystallized with the solution of 10000ppm has larger grain size than that with 5000ppm solution. The annealing atmosphere also affects the crystallization process. Compared with the physical inducing source , the chemical inducing source gives different micro-crystallization structures. For the metal induced crystallization , the chemical source tends to be more advantageous.

**Keywords** : metal induced crystallization , poly-crystalline Si films , preparation at low temperature , annealing treatment

**PACC** : 7360F , 8140G , 8115H , 6822

\* Project supported by " 863 " Project of the National Ministry of Science and Technology ( Grant No. 2004AA303570 ) , the Key Project of NSFC ( Grant No. 60437030 ) , the Education Ministry Scientific Research Startup Foundation for Returnee , and the Tianjin Natural Science Foundation attributed in 2002 ( Grant No. 023602011 ) and Hong Kong RGC.

† Corresponding author. E-mail: xionsgz@nankai.edu.cn