

表面修饰改善溶液法金属诱导晶化薄膜 稳定性与均匀性研究*

李 鹤 李学东 李 娟 吴春亚 孟志国 熊绍珍

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071)

(南开大学光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

张丽珠

(天津工程师范学院数理系, 天津 300222)

(2007 年 9 月 5 日收到 2007 年 11 月 13 日收到修改稿)

提出了一种表面修饰的金属诱导晶化方法, 以稳定地获得晶粒尺寸均匀的多晶硅薄膜. 在非晶硅表面获得均匀稳定的 Ni 源, 在晶化前驱物表面浸沾 Ni 盐溶液之前, 先旋涂一层表面亲合剂. 通过控制 Ni 盐溶液的浓度, 可以获得均匀性较好、晶粒尺寸分布在 20—70 μm 的多晶硅薄膜. 该方法的特点是改善了 Ni 盐溶液在表面的黏附状态, 从而可在比常规 Ni 盐溶液浓度低 1—2 个数量级的情况下仍能获得大晶粒的多晶薄膜.

关键词: 表面修饰, 溶液法金属诱导晶化, 多晶硅, 均匀性

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

1. 引 言

随着信息技术的发展, 对于显示器的分辨率和响应速度的要求越来越高, 采用有源选址驱动技术是必然趋势. 多晶硅薄膜晶体管(TFT)具有相对优良的电学性能和稳定性. 低温多晶硅在显示领域中, 尤其是在小尺寸高分辨率和周边驱动集成显示方面, 是非晶硅 TFT 所不能替代的.

将非晶硅薄膜予以晶化的方法有很多种^[1], 其中低温晶化非晶硅的方法主要有准分子激光退火^[2]、金属诱导晶化(MIC)^[3]及 MIC 结合激光晶化^[4]. 作为一种低温晶化技术, MIC 备受关注. 其中采用溶液法来形成 MIC Ni 源的方法, 与物理气相沉积 Ni 源的方法相比具有下列优点: 首先是无需真空设备, 速度快、操作简便而且成本低廉^[5]; 其次是利用溶液法可使所获得的多晶硅中 Ni 残留量大大降低, 减少了金属污染^[6]. 此外, 利用溶液法获得的多晶硅的表面也比较平滑^[7]. 在以前采用化学源的制备方法中, 多采用浸沾法^[6], 可是实验发现浸沾法获

得良好结果的重复性不很好. 就所选用材料的物性分析, 造成此现象的原因有两个. 一个原因是 Ni 和 Si 原子的电负性相近, 按照 Pauling 标度^[8], Ni 的电负性为 1.91, 而 Si 的电负性为 1.90. 相近的电负性, 使得它们难以相互结合, 即使黏附于一起, 也很容易受到微扰而脱附(例如用去离子水漂洗时). 为解决此问题, 曾在 Ni 盐溶液中添加一定量的 NH_4OH 类碱性溶液, 调节 Ni 盐溶液的 pH 值使之偏向于碱性(一般 $\text{pH} \approx 8$ 为宜)^[9]. 添加 OH^- 根是为了提高 Si 表面的亲水性, 这对稳定工艺是有一定作用的. 另一方面, 微量 Ni 盐浓度的溶液($\mu\text{g/g}$ 量级), 在浸沾较长时间(约为 10 min)的过程中, 随着其中金属离子不断黏附到薄膜表面, 溶液的组分会发生一定的变化. 这种微量的变化亦会影响其在薄膜表面黏附的均匀性, 进而影响多晶硅的晶粒尺寸和性能, 从而导致浸沾过程的稳定性和重复性不好. 浸沾后, 为了清洁需用去离子水清洗样品表面, 同时去除不需要的溶液, 以控制所选用的 Ni 量. 鉴于 Ni 离子在 Si 表面的黏附, 靠的并非很强的电子之间的相互作用势, 因此简单的清洗反而容易破坏 Ni 的黏附状态, 也会造成因黏

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2004AA303570)、国家自然科学基金重点项目(批准号: 60437030)和天津市自然科学基金(批准号: 05YFJMJC01400)资助的课题.

附不良而难以重复,为改善液态 Ni 源在晶化前驱物非晶硅表面的黏附问题,控制 Ni 盐溶液能够均匀地黏附在非晶硅表面,以改善制备方法的重复性,本文提出了一种表面修饰的方法.这种表面修饰方法选用在光刻工艺中使用的有益于 Si 表面易于亲水的溶剂旋涂于非晶硅表面,以作表面修饰层,有利 Ni 离子与 Si 的良好附着,改善重复性.选用旋转涂敷方法,是为了将 Ni 盐溶液一次性地涂敷于非晶硅表面,既有利良好附着,同时还易于增强实验的可控性.

2. 实 验

首先,用低压化学气相沉积方法在 Corning1737 玻璃上沉积一层厚度为 50—100 nm 的非晶硅薄膜.然后,在非晶硅薄膜表面旋涂表面亲合剂.紧接着在亲合剂上面旋涂不同浓度的有机 Ni 盐溶液,选择涂覆的有机 Ni 盐溶液的浓度分别为 1,10,100,500 $\mu\text{g/g}$.最后,在 590 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 4 h,可以诱导产生多晶硅.

采用 Renishaw in Via 型 Raman 光谱仪测试样品的 Raman 谱,用以研究材料的晶化情况.采用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测试其 XRD 谱,表征样品晶化以后多晶硅薄膜的结构性质.用 Secco 腐蚀 (Secco 腐蚀可以腐蚀出晶界,从而能够观测晶粒大小) 样品表面,利用 Olympus STM6-LM-F31 型光学显微镜和 X-650 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品表面形貌和晶粒尺寸.

3. 结果及讨论

我们通过 Raman 谱来验证样品的晶化程度,图 1 给出了旋涂不同浓度(1,10,100,500 $\mu\text{g/g}$)醋酸镍水溶液,后经 590 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 4 h 生成的 4 个多晶硅薄膜样品的 Raman 谱以及 1 个非晶硅薄膜样品的 Raman 谱.图 1 表明,经过旋涂、退火后的 4 个薄膜样品的峰位均出现在 519.7 cm^{-1} 处,说明此非晶硅薄膜已经晶化.而在非晶硅薄膜样品 Raman 谱 480 cm^{-1} 处,未见明显的 Raman 峰,表明此多晶硅薄膜所含非晶相很少,晶化率很高.通过高斯拟合,计算得到旋涂浓度为 1,10,100,500 $\mu\text{g/g}$ 的样品晶化率分别为 94%,92%,91.7%,92%.这说明所用 Ni 源溶液浓度的变化跨度达两个数量级时,亦可使非晶硅前驱物得以晶化.

图 2 给出了分别旋涂 10 和 1 $\mu\text{g/g}$ 的 Ni 盐溶液,然后在 590 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 4 h 获得的多晶硅薄膜的

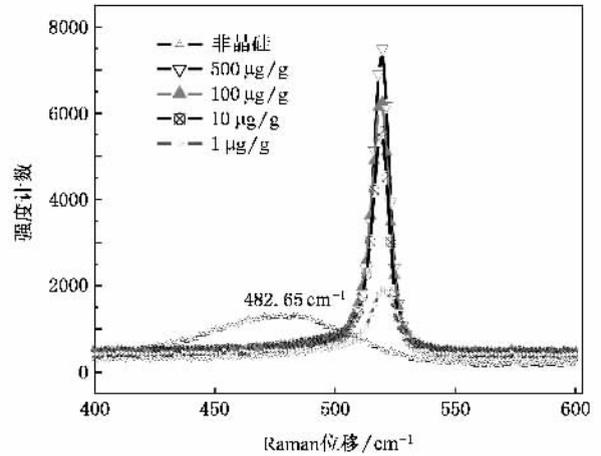


图 1 分别旋涂 1,10,100,500 $\mu\text{g/g}$ 有机 Ni 盐溶液,然后在 590 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 4 h 所获得多晶硅薄膜的 Raman 谱

XRD 谱.从图 1 可以明显观测到硅的各个晶向的标准峰,其晶格常数 d 对应 111 峰、220 峰、311 峰分别为 0.314,0.192,0.164 nm.由此可知,样品已经晶化成多晶硅.有其中两种浓度溶液的样品对应 111 峰的半高宽都是 0.3542 $^{\circ}$,这定性地说说明样品的晶粒尺寸相差无几.

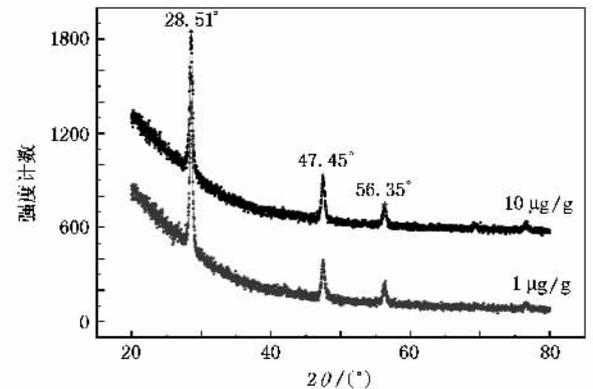


图 2 分别旋涂 10 和 1 $\mu\text{g/g}$ 的 Ni 盐溶液所获得多晶硅薄膜的 XRD 谱

为了获得比较直观的结果,我们对样品进行了 Secco 腐蚀,然后利用光学显微镜来观测其晶粒尺寸.图 3 给出了用三种浓度(1,10,100 $\mu\text{g/g}$)溶液进行溶液法 MIC(S-MIC)所获得的多晶硅薄膜经 Secco 腐蚀后的图片.从图 3 可以看出,使用浓度为 1 和 10 $\mu\text{g/g}$ 的 Ni 盐溶液进行表面修饰的 S-MIC 获得多晶硅的晶粒尺寸相差无几,主要分布在 20—70 μm 之间.而使用浓度为 100 $\mu\text{g/g}$ 的溶液获得多晶硅的晶粒尺寸反而减小.参照以前未加表面修饰的结果^[10]可知,这是由于表面 Ni 金属的含量较高,在退火过程中形成的 NiSi_2 晶核密度较大,所以晶粒尺寸相对较小.

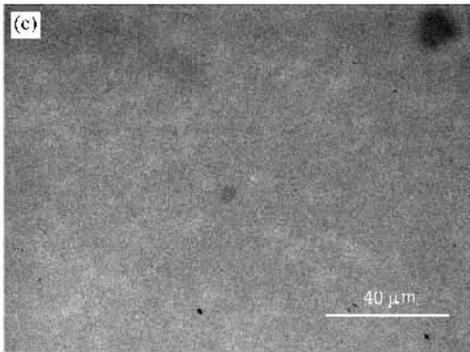
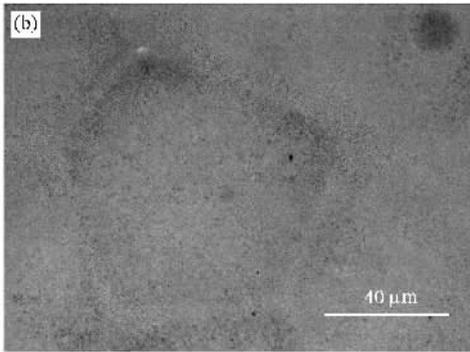
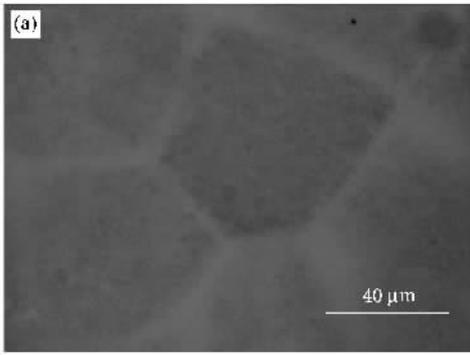


图 3 旋涂不同浓度 Ni 盐溶液所获得多晶硅薄膜经 Secco 腐蚀后的显微图 (a) 1 μg/g, (b) 10 μg/g, (c) 100 μg/g

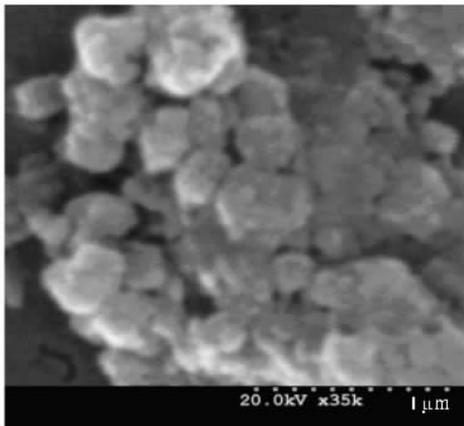


图 4 溶液浓度为 10 μg/g S-MIC 所获得多晶硅薄膜的 SEM

为了更好了解样品的晶化质量,我们将生长条件与图 3(b) 相同的多晶硅薄膜样品进行了 SEM 测试,结果如图 4 所示.图 4 表明,此多晶硅薄膜除了具有比较均匀的晶粒和晶界之外,还存在极少量如图所示的“簇状”多晶硅.这种多晶硅晶粒的尺寸比较小,只有大约 100—200 nm,它的存在会影响到多晶硅薄膜样品的质量.这表明即使选用 10 μg/g 的 Ni 源浓度,采用表面修饰后黏附在非晶硅表面的 Ni 原子局部浓度仍显得较高,因此出现此种“晶粒堆砌”的状况.如何避免这种晶粒的形成是随后将详细研究的问题.

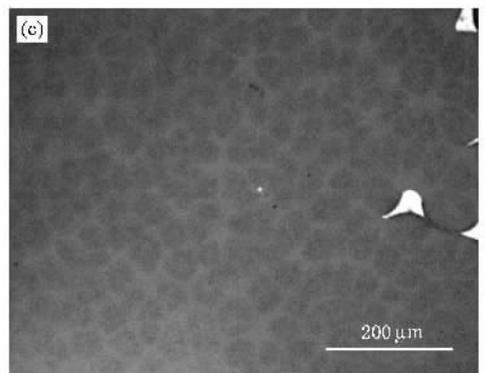
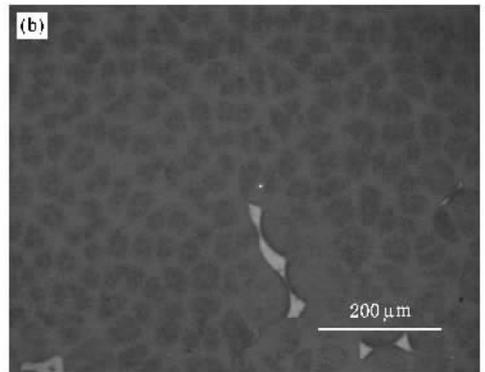
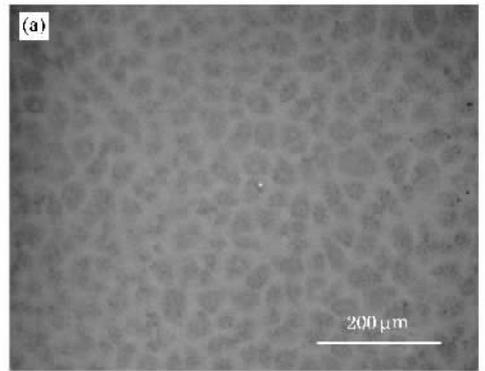


图 5 溶液浓度为 1 μg/g S-MIC 所获得多晶硅薄膜经 Secco 腐蚀后不同区域的显微图 (a)(b)(c) 为薄膜的不同区域

对于多晶硅薄膜,衡量其晶化的质量不仅仅是晶粒尺寸,还有晶粒生长的均匀性.图 5 给出了溶液浓度为 $1 \mu\text{g/g}$ 所获得的多晶硅薄膜样品经 Secco 腐蚀后不同区域的显微图,用于观测均匀性.图 5(b)和(c)表明,形成的多晶硅薄膜还有少许非晶相存在,这是由于退火时间不够造成的,但从总体看,样品的晶粒尺寸是比较均匀的.由图 5(a)(b)(c)相比较可知,利用这种方法可以获得均匀性较好的多

晶硅薄膜.

为了观察试验的重复性,图 6 给出了两次同样条件的实验结果,图中对应给出了使用浓度为 $10 \mu\text{g/g}$ 的 Ni 盐溶液在两次重复实验中所获得的多晶硅薄膜经 Secco 腐蚀后的显微图.由图 6(a)和(b)比较可知,两次实验结果的晶粒尺寸相近,而且均匀性不错.就所做的几次重复性实验而言,这种方法的重复性尚令人满意.

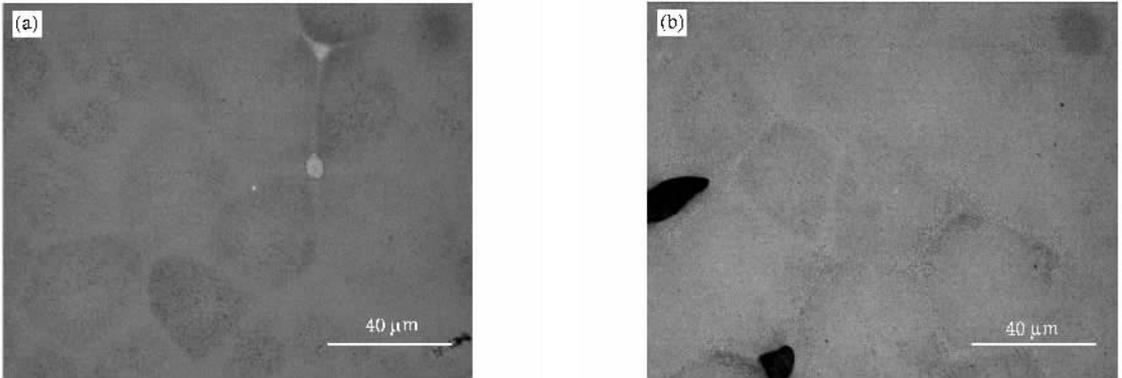


图 6 溶液浓度为 $10 \mu\text{g/g}$ 的两次重复性实验所获得多晶硅薄膜经 Secco 腐蚀后的显微图 (a)(b)为两次重复性实验

4. 结 论

对于如何用溶液法在非晶硅表面均匀稳定地形成 Ni 盐,本文提出了一个新的方法.这种方法是首先在非晶硅表面旋涂一层亲合剂,然后再旋涂一定浓度的 Ni 盐溶液.在这里亲合剂的作用是能与 Ni

形成稳定的化学键,也就是能够使 Ni 源的黏附更牢固.采用一个合适浓度的 Ni 盐溶液,可以得到晶粒尺寸均匀、重复性好的多晶硅材料,从而可以解决 S-MIC 多晶硅的工艺稳定性问题.由于这是一种新方法,有关晶界和晶粒晶相问题还需要做进一步研究.

- [1] Zhao S Y, Wu C Y, Liu Z J, Li X D, Wang Z, Meng Z G, Xiong S Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 825 (in Chinese)[赵淑云、吴春亚、刘召君、李学冬、王 中、孟志国、熊绍珍 2006 物理学报 **55** 825]
- [2] Mizuki T, Matsuda J S, Nakamura Y, Takagi J, Yoshida T 2004 *IEEE Trans. Electron. Dev.* **51** 204
- [3] Yuen C Y, Poon M C, Chan W Y, Qin M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6291
- [4] Meng Z G, Zhang D L, Wu C Y, Zhang B, Kwok H S, Wong M 2006 *SID International Symposium Digest of Technical Papers* (San Francisco: Society of Information Display) pp27—230
- [5] Chen Y C, Wu Y C S, Chao C W, Hu G R, Feng M S 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5244

- [6] Young Y S, Kim S K, Oh J Y, Choi Y J, Shon W S, Kim C O, Jang J 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 7193
- [7] Ahn J H, Ahn B T 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** 115
- [8] Pauling L 1932 *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3570
- [9] Meng Z G, Zhao S Y, Wu C Y, Zhang B, Wong M, Kwok H S 2006 *J. Disp. Techn.* **2** 265
- [10] Zhao S Y, Wu C Y, Liu Z J, Li X D, Wang Z, Meng Z G, Xiong S Z, Zhang F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6095 (in Chinese)[赵淑云、吴春亚、刘召君、李学冬、王 中、孟志国、熊绍珍、张 芳 2006 物理学报 **55** 6095]

Investigation on the improvement of the stability and uniformity of solution-based metal-induced crystallization poly-Si using surface-embellishment^{*}

Li He Li Xue-Dong Li Juan Wu Chun-Ya Meng Zhi-Guo Xiong Shao-Zhen

(*Institute of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology , Nankai University , Tianjin 300071 , China*)

(*Key Laboratory of Photo-electronic Thin Film Devices and Technique of Tianjin , Nankai University , Tianjin 300071 , China*)

(*Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology of Ministry of Education , Nankai University , Tianjin 300071 , China*)

Zhang Li-Zhu

(*Department of Mathematics and Physics , Tianjin Engineering Teachers Collage , Tianjin 300222 , China*)

(Received 5 September 2007 ; revised manuscript received 13 November 2007)

Abstract

To obtain poly-Si with good uniformity and stability , a new method of solution-based metal-induced crystallization (S-MIC) with surface-embellishment was proposed in this paper . A special solution that can embellish the surface of a-Si was employed to improve the conglutination between nickel and a-Si thin film . Before the nickel solution was spin coated , the special solution was spin coated on the a-Si sample at first . By controlling the nickel salt concentration , the poly-Si with grain size of 20—70 μm and good uniformity could be achieved . Furthermore , the nickel salt concentration is lower than that used in the traditional method of S-MIC by 1 or 2 orders of magnitude .

Keywords : surface-embellishment , solution-based metal-induced crystallization , poly-Si , uniformity

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

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2004AA303570) , the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60437030) and the Natural Science Foundation of Tianjin , China (Grant No. 05YFJMJC01400) .