

由低温退火轻掺杂控制 α -Si:H 膜的固相晶化成核*

杜开英 饶海波

四川大学物理系, 成都 610064

1992年10月14日收到; 1993年7月19日收到修改稿

通过低温退火工艺以实现 α -Si:H 膜的局部 n 型轻掺杂, 控制了固相晶化过程中的成核中心密度, 获得了较大晶粒的良质多晶硅膜。

有关测试结果表明: 晶化过程是较均衡地沿(111), (220), (311)晶向进行, 而按(111)晶向择优取向, 测得晶粒粒径 $\approx 1\mu\text{m}$, 迁移率 $\approx 92.7\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 室温暗电导率在 10^{-12} — 10^{-13}s/cm 之间。在 800—1000nm 波段的吸收系数为 10^4cm^{-1} 的数量级, 相应的吸收效率 $\approx 60\%$ 。由吸收能谱图测得晶化膜的光学能隙宽度在 1.16—1.22eV 之间。为了进行对比, 对重掺杂的 n^+a -Si:H 膜退火试样也作了相应的论述。

PACC: 6140; 6470K; 8140E; 6170W

一、引言

随着材料科学、微电子学、光电子学和能源科学等现代科学的发展, 对多晶硅膜的研究、开发与应用日益深化与广泛。多晶硅膜以其特殊的电学、光学及结构特性引起了人们的兴趣。目前这些特点已被成功地应用于叠层式固体薄膜太阳能电池^[1]、液晶显示用薄膜晶体管^[2,3]以及一些新型的光电传感、探测等新领域。

有关多晶硅膜的制备工艺, 至今已较为成熟, 方法种类也较多。其中固相晶化 (SPC) 法与化学汽相沉积 (CVD) 法是较有代表性的两类方法。前者由于能制取晶粒较大、迁移率较高、从而晶体特征较强的多晶膜材料而更为受到关注。常用的 SPC 法目前主要有两个分枝, 即常规退火 SPC 与激光辐照 SPC。二者互有长短, 各有侧重。在有关退火 SPC 工艺的研究中, 为了获取较大晶粒的多晶硅膜, 较有效的方法之一是将用 CVD 法生长的多晶硅膜进行离子注入处理, 再进行低温退火, 以期用人为方法在多晶硅膜中形成一些发生应变的结构无序的非晶态区域, 达到减少原始成核中心, 控制晶粒大小的目的。实践表明, 采用这种方法, 经过退火固相晶化后, 确能获取较大晶粒的多晶硅膜材料, 并能付诸实用^[4]。但是在进行退火固相晶化前引入离子注入工艺, 这不仅要求相应的专用设备, 同时也必然给单个器件或集成电路的设计与制作带来附加的制约, 增加更多的工序。

* 国家自然科学基金资助的课题。

基于对设备简单、操作方便、工艺成熟、晶化工艺条件易控,以及大面积、大批量处理的可能性等优势考虑,本实验选择了常规退火的SPC为基本工艺。利用在较低退火温度下杂质原子的慢扩散效应,使沉积于 n^+ 型a-Si:H膜上的未掺杂的i型a-Si:H膜转变成轻掺杂的 n^- 型a-Si:H膜,成功地控制了晶化时的成核中心密度。采用高纯 N_2 气作保护气体,在600—800℃的退火温度下,经6—15h的处理,获得了粒径 $\approx 1\mu\text{m}$,结构理想,光学、电学特性优良的多晶硅膜材料。

实验方法的主要特点是:能将成核中心密度的控制与固相晶化过程融为一体,在一次退火处理中完成。因此,既可免除昂贵的设备要求,又可简化设计,缩短工序,为多晶硅进一步的开发应用提供了实用可行的新途径。

二、实 验

由经典成核理论可知,固相晶化过程主要由晶核的形成及晶核长大成晶粒的两阶段完成。理想的晶化过程,其生长晶粒的大小尺度 d_n 主要由晶核形成速率 γ_n 和晶粒生长速度 V_g 两个因素所决定^[4]。一般地下列关系式成立:

$$d_n \propto \left(\frac{V_g}{\gamma_n} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

由(1)式可知,为了获得较大的晶粒,当晶粒生长速度一定时,控制晶核的形成速率 γ_n 是非常必要的。

当采用a-Si:H作固相晶化的初始膜时,由于掺入其中的杂质原子(本实验中为磷原子)具有较低的成核形成能,可直接起成核中心的作用。因此,若能控制膜中的有效掺杂量,即可直接控制成核中心的密度,从而控制晶核形成速率 γ_n ,达到获取较大晶粒多晶硅膜的目的。

基于上述考虑,本实验采用了两种结构的试样,见图1(a)和(b),其中(a)的试样是在石英衬底上用等离子体增强化学汽相沉积(PECVD)法沉积约 $0.5\mu\text{m}$ 厚的掺磷 n^+ 型a-Si:H膜而成,供作对比试样之用。(b)的试样则在沉积完 n^+ a-Si:H膜之后,用PECVD工艺继续沉积 $1.0\text{—}2.0\mu\text{m}$ 厚的不掺杂的i型a-Si:H层,以便进行退火轻掺杂的实验。可以预期,在600—800℃的退火温度下,杂质原子由 n^+ a-Si:H层向i型a-Si:H层的扩散较慢,因而先期进入i层的杂质原子必然较少。它们扩入i层后,在恒定的退火温度下,一方面继续往i层深处热扩散,同时,由于处于较低的成核形成能量状态,易于满足成核所需要的阈值能量要求,“优先”成为成核中心,开始形成晶粒,促进晶化过程。另一方面,由于晶粒的生长过程与其自由能的下降相应,势必排斥与抑制后期扩散到i层的杂质原子的成核作用,因为成核要求增加自由能^[4,6]。这部分有效的成核中心,由于数量较少,从而直接抑制了晶核成核的速率 γ_n ,实现大晶粒的生长。

当晶粒尺寸达到几百埃甚至 $1\mu\text{m}$ 大小时,对于总厚度为 $2\text{—}3\mu\text{m}$ 的薄膜而言,在膜生长方向逐层排列晶粒时,也就只有3至4层了。

为了验证上述抑制成核中心密度的设想,同时观察退火条件对固相晶化成核过程的影响,实验将图1(a),(b)中两种试样按不同的退火条件分成两组进行退火处理,即I组:

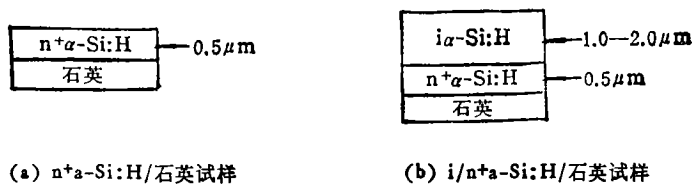


图1 实验所用试样的剖面结构示意图

A_1, B_1 试样,退火条件为 600°C , 15h; II组: A_2, B_2 试样,退火条件为 800°C , 6h。退火处理后的样品,分别进行了X射线衍射谱、Raman 散射谱及扫描电子显微图像的测定,以研究其物相结构和晶化程度。为了评价电学特性,采用表面传输波法测量了退火试样的体电子迁移率。为了测定样品的电导特性,制作了特定的试样,由伏-安特性关系测定了电导率,并由电导率随温度变化的特性曲线推算出了晶粒间界的势垒高度以及晶粒间隙态密度。在光学特性方面,用红外分光光度计测量了退火样品的透射谱,并由此获得吸收系数的能量谱,推算出了晶化膜的光学能隙。

三、实验结果与分析

图2示出I、II两组试样经退火处理后的X射线衍射谱。由图2可见,直接由 n+a-Si:H 膜退火晶化的试样 A_1 和 A_2 ,其衍射峰均较弱,而具有弱掺杂结构的 B_1, B_2 试样,在两种退火条件下均呈现较强的衍射峰。位于 28° , 47° , 和 56° 处的三个衍射峰,分别与(111),(220),(311)三个晶向相对应。其中位于 28° 处的峰最强,意味着晶化择优取向为(111)晶向。此外,由三个衍射峰的半高宽估算出的晶粒尺寸基本相同,反映出晶化膜中晶粒大小一致及良好的结构均匀性。

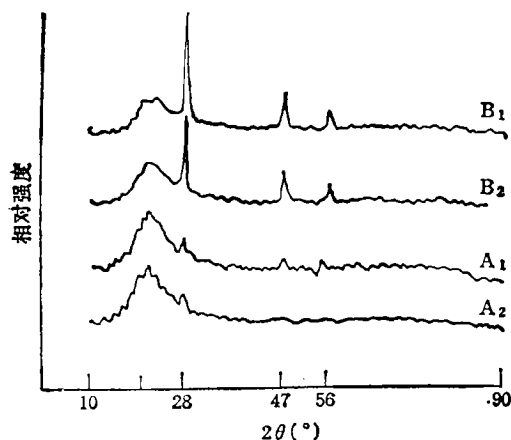


图2 退火后的X射线衍射谱

图3示出上述试样的 Raman 散射谱。由图3可知,经过退火处理后,两组试样都表现了不同程度的晶化特征,但是,从散射强度、位置、半高宽进行对比分析,不难得出结论: B种试样具有比A种试样将近大一倍的晶粒尺寸以及明显接近单晶硅的强晶化特征。

表1列出用表面传输波法对A、B两种结构试样测得的迁移率值。相应的退火条件同时列在表1中。值得注意的是,对于各种退火条件,所有B种试样都具有比A种试样大一至两个数量级的迁移率。其中 B_1 试样的测定值 $92.7\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 已明显地超过Matsuyama等人^[1]用同类方法制备的n型多晶硅膜的霍尔迁移率值 $70\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 而接近 Ohshima 等人^[2]采用离子注入诱生非晶体的固相晶化法所获得的场效应迁移率值 ($100\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)。

表1列出用表面传输波法对A、B两种结构试样测得的迁移率值。相应的退火条件同时列在表1中。值得注意的是,对于各种退火条件,所有B种试样都具有比A种试样大一至两个数量级的迁移率。其中 B_1 试样的测定值 $92.7\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 已明显地超过Matsuyama等人^[1]用同类方法制备的n型多晶硅膜的霍尔迁移率值 $70\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 而接近 Ohshima 等人^[2]采用离子注入诱生非晶体的固相晶化法所获得的场效应迁移率值 ($100\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)。

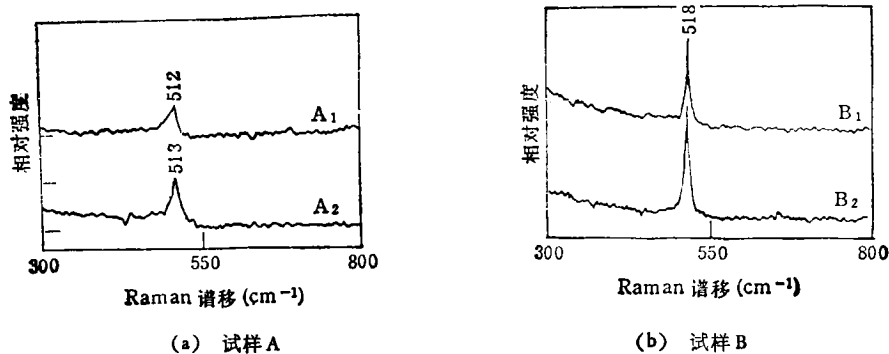


图3 退火后的 Raman 谱

表1 退火试样的迁移率值 μ

试样号	A ₁	B ₁	B ₃	A ₂	B ₂	B ₄
退火条件 (°C/h)	600 15	600 15	600 15	800 6	800 6	800 6
迁移率值 (cm ² /V·s)	1.56	92.7	77.0	2.54	46.9	11.9

为了进行电学特性测试,对试样作了以下加工:先在膜表面使用特制的掩膜蒸镀一层铝膜,形成若干个无铝的“断沟”,将铝层分割为若干个电极,任选两相邻的电极接上引线,将试样置于可调温的绝热腔中,不同温度下的伏-安特性关系即可测得。由此可得退火试样的电阻和电阻率。对于B种试样,下层的 n^+ 型 $a\text{-Si:H}$ 膜,在与其上面的 i 型 $a\text{-Si:H}$ 膜一起退火的初期,由于杂质浓度高,成核中心过密,膜层又较薄,最终不能形成大的晶粒、晶化程度差,限制了迁移率的增长。同时,随着退火时间的增长, n^+ 层的杂质原子将不断向 i 层扩散,其杂质浓度必然降低。受这两个因素的影响,退火后 n^+ 层的电导必然与A种试样的 n^+ 层不同。对 i 层电导率的影响,也应重新考虑。

由以上伏-安特性关系的测试,获得试样A₁、B₆和B₃的室温(300K)暗电导率分别为 3.58s/cm 、 $1.09 \times 10^{-2}\text{s/cm}$ 和 $5.73 \times 10^{-4}\text{s/cm}$ 。属于B种结构的后两个数据,若与通常 i 型 $a\text{-Si:H}$ 膜的室温电导率典型值相比,将高出4—6个数量级。比起Kakkad等人^[9]用单层 i 型 $a\text{-Si:H}$ 膜退火晶化后测得的值,也要高两个数量级以上。这充分地印证了B种结构试样,在本实验所采用的退火条件下,确已发生杂质原子由 n^+ 层向 i 层的被抑制的热扩散。因退火温度不高,先期扩散到 i 层的杂质原子较少,它们一方面起成核中心的作用,形成晶核,长成晶粒,同时又抑制和排斥继续扩散到 i 层的杂质原子的扩散与成核趋势。结果促使大晶粒的形成。同时,晶化膜的电学特性也向晶体硅转化,呈现较高的电导率。可以认为,经过退火晶化后,原有 i 型 $a\text{-Si:H}$ 膜已经具有 n^- 型多晶硅膜的电性特征。

图4示出退火处理后试样A₁、B₆、B₃的电导率-温度关系($\sigma T^{1/2}-1/T$)曲线。其中 n^+ 型 $a\text{-Si:H}$ 膜厚度为 $5000\text{\AA}$, i 型厚度为 $1\mu\text{m}$ 。A₁、B₆试样的退火条件为 800°C , 6h ;B₃

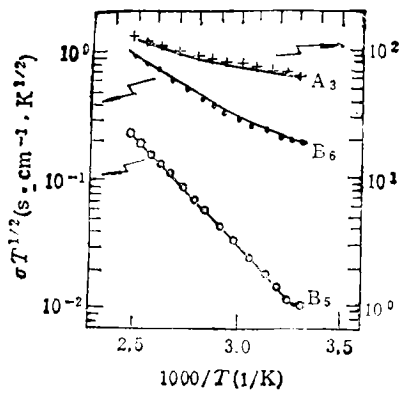


图4 退火后的 $\sigma T^{1/2}-1/T$ 关系

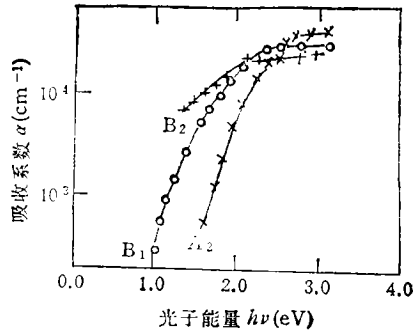


图5 $\alpha-h\nu$ 关系曲线

A_2 为 $800^\circ\text{C}, 6\text{h}$; B_1 为 $600^\circ\text{C}, 15\text{h}$; B_2 为 $800^\circ\text{C}, 6\text{h}$

的退火条件为 $600^\circ\text{C}, 8\text{h}$ 。从图4中曲线的斜率推得相应的晶粒间界势垒高度 E_B 分别为 A_2 : 0.066eV ; B_6 : 0.179eV 和 B_5 : 0.33eV 。若引用 Seto^[6] 的晶粒间界理论,则对于一定的杂质原子密度 N ,可由下式求出相应的晶粒间界态密度 Q_i :

$$E_B = q^2 Q_i^2 / 8 \epsilon N, \quad (2)$$

式中 ϵ 为多晶硅的介电常数。例如,对于 A_2 试样,由电导率值可取 $N \approx 10^{19}/\text{cm}^3$,代入(2)式算得其间界态密度约为 $6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 。至于 B_5 , B_6 试样,虽有较大的 E_B 值,但因掺杂浓度较低, N 在 $10^{18}/\text{cm}^3$ 以下,因而其相应的 Q_i 应在 $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 以下。 B 种试样具有比 A 种试样小的间界态密度这一结果,可以归结于 B 种试样有较少的成核中心,较大的晶粒尺度,因而晶粒间界占有的体积比较小,间界态密度亦随之降低。

实验测定了 A , B 两种试样的透射谱 ($350-1500\text{nm}$),由透射率 T 与吸收系数 α 间的一般关系,取多晶硅的折射率为 3.0 ,并作适当的简化与假定,则 T 与 α 的关系可近似地由下式表示:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{a}{T}, \quad (3)$$

其中 d 为多晶硅膜的厚度, a 为一常数,由测试样品各组成层的折射率而定。

由透射谱 $T(h\nu)$ 与(3)式结合,得到吸收能谱图,如图5所示。由图5可见,对于同样的退火条件,在 $h\nu < 1.7\text{eV}$ 的范围, B 种结构样品的吸收系数将比 A 种试样以及典型的 $a\text{-Si:H}$ 膜大一个数量级以上。

图6为 $350-1000\text{nm}$ 波长范围的 B 种结构晶化膜($1.5\mu\text{m}$ 厚)的吸收效率分布曲线。由图6可知,经退火晶化后的 B 种结构膜,在 $800-1000\text{nm}$ 的近红外波段,其吸收效率可达 60% 以上,充分显示了本实验的晶化膜在近红外区域开发应用的可行性。

图7是由图5得到的 $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ 关系曲线。根据 Tauc 公式^[7],由曲线的斜率与横轴的截点,求得各试样的光学能隙宽度 E_{opt} 分别为 A_2 : 1.62eV ; B_2 : 1.22eV ; B_1 : 1.16eV 。与典型的 $a\text{-Si:H}$ 膜的 E_{opt} 相比, A_2 试样显示出能隙变窄的趋向。而两个 B 种结构试样,其 E_{opt} 不同程度地接近晶体硅的能隙值,再次印证了 B 种结构试样,经退火晶化后,已由非晶体转变成典型的多晶体。

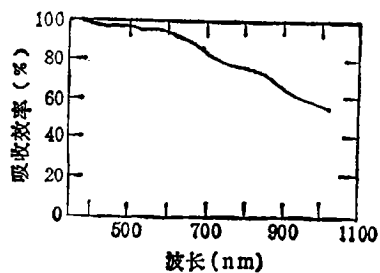


图6 吸收效率分布谱

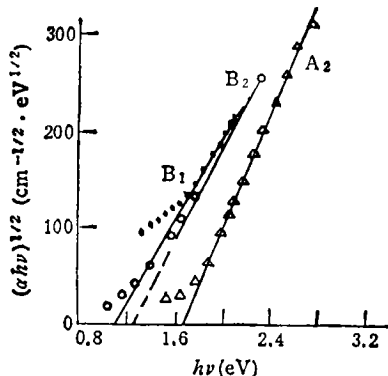


图7 退火试样的 $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$ 关系曲线

四、结 论

利用低温热扩散的弱掺杂效应,控制了非晶硅膜晶化时的成核中心密度,从而抑制了成核速率,为生长大晶粒的晶化膜提供了必要的条件。通过常规退火工艺,将成核中心的形成与控制,和固相晶化过程溶为一体,同步完成。

用本实验方法已在石英衬底上制备出粒径 $\simeq 1\mu\text{m}$, 迁移率达 $92.7\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 室温暗电导率约 10^{-4}s/cm , 光学能隙宽度在 $1.16-1.22\text{eV}$ 之间, 在 $800-1000\text{nm}$ 波长范围吸收效率约 60% 的大晶粒优质多晶硅膜。

- [1] T. Matsuyama *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1990), 2327.
- [2] T. Ohshima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(1986), L291.
- [3] 鯨島俊之, アモルファス物質の物性と応用セミナー, 1990年12月 日本神戸, p. 119.
- [4] R. B. Lverson *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **62**(1987), 1675.
- [5] R. Kakkad *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 2069.
- [6] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* **46**(1975), 5247.
- [7] J. Tauc *et al.*, *Phys. Stat. Sol.* **75**(1966), 627; 或何宇亮等, 非晶态半导体物理学, 高等教育出版社, (1991), 第289页.
- [8] K. F. Keiton *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 6261.

NUCLEATION MECHANISM OF THE SOLID PHASE CRYSTALLIZATION OF a-Si:H FILMS CONTROLLED BY LIGHTLY DOPING IN LOW-TEMPERATURE ANNEALING

DU KAI-YING RAO HAI-BO

Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064

Received 14 October 1992; revised manuscript received 19 July 1993

ABSTRACT

By lightly doping in a-Si: H films in the process of low-temperature annealing, the density of the nucleation centers was controlled, and the films of larger grain polysilicon with good quality were obtained. The results show that the crystallization was almost uniformly proceed in $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ and $\langle 311 \rangle$ direction (slightly faster in $\langle 111 \rangle$ direction), the average grain size is about $1\mu\text{m}$, the mobility is about $92\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, and the dark conductivity at room-temperature is between 10^{-2} s/cm and 10^{-4} s/cm . The optical gaps of the crystallized films were determined between 1.16—1.22eV from the absorption spectrum. The coefficient of optical absorption within the wave length range of 800—1000nm is on the order of 10^4 cm^{-1} , and the absorption efficiency is around 60%. The results of heavily doped annealing samples of a-Si:H, as a contrast, are also discussed.

PACC: 6140; 6470K; 8140E; 6170W