

变温退火制备铝诱导大晶粒多晶硅 薄膜的机理研究*

唐正霞 沈鸿烈[†] 江 丰 方 茹 鲁林峰 黄海宾 蔡 红

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(2010 年 1 月 7 日收到; 2010 年 5 月 25 日收到修改稿)

为了缩短铝诱导法制备大晶粒多晶硅薄膜的退火时间, 用射频磁控溅射法在玻璃衬底上沉积了 a-Si/SiO₂/Al 叠层膜, 并用两种方法进行变温退火. 分析了变温退火工艺对铝诱导晶化过程的影响, 着重讨论了退火过程中温度由低温升到高温时不形成小晶粒的机理和条件. 研究表明, 当退火温度升高时, 是否形成小晶粒取决于晶粒半径、耗尽层厚度和相邻晶粒间距三者之间的关系.

关键词: 薄膜, 多晶硅, 铝诱导晶化, 变温退火

PACC: 6150C

1. 引 言

近年来, 金属诱导法低温制备大晶粒多晶硅薄膜在薄膜太阳能电池和晶体管材料制备中引起了很大兴趣^[1-4], 其中铝诱导晶化法是研究较多的金属诱导法之一. 退火是铝诱导非晶硅晶化必不可少的工艺步骤. 退火温度是影响晶粒尺寸和晶粒生长速率的重要因素, 温度越低晶粒越大, 但晶粒生长速率越低^[5]. 实际应用中, 人们希望晶粒尽可能大, 同时退火时间尽可能短. Schneider 等^[6-8] 讨论了用变温退火方法以较短的时间获得大晶粒多晶硅薄膜的方法. 他们首先在较低温度下退火形核, 然后在较高温度下退火使晶粒长大, 但是这种方法在温度升高时易形成小晶粒, 因而必须在低温下退火使晶粒长大到一定尺寸, 这样当温度升高时才不会形成小晶粒. 由于在低温下仍然需要较长时间的退火, 因此只能很有限地缩短退火时间.

本文讨论了另一种变温退火的方法, 即采用缓慢升温退火的方法, 使硅在低温下形核, 晶粒在高温下长大且不形成小晶粒. 同时, 着重讨论变温退火形核与长大的机理, 推导出退火温度升高后不形成小晶粒的条件.

2. 实验方法

以康宁 Eagle 2000 玻璃为衬底, 分别在丙酮、无水乙醇、超纯水中各超声清洗 10 min 后, 用氮气吹干. 用国产 MSIB-6000 型磁控溅射仪在经过上述处理的衬底上沉积 360 nm 厚的非晶硅薄膜. 根据铝诱导晶化法制备多晶硅薄膜的工艺原理, 在原始硅铝界面形成一层氧化硅有助于形成连续的多晶硅薄膜^[9], 因此将上述制备的非晶硅薄膜置于空气中氧化 47 h 以形成一层很薄的氧化硅膜, 再在其上用磁控溅射法沉积 65 nm 厚的铝薄膜, 最后将其置于真空管式炉中, 通入氩气后用两种方法进行退火. 方法一, 以 10 °C/min 的速率从室温升至 400 °C, 然后在此温度下保温 200 min, 再快速升温至 450 °C, 保温 100 min, 最后自然降温至室温, 退火曲线如图 1 (a) 所示. 方法二, 以 10 °C/min 的速率从室温升至 400 °C, 然后利用 5 h 时间缓慢升温至 450 °C, 最后自然降温至室温, 退火曲线如图 1 (b) 所示. 用以上两种退火方法制备的样品分别称为样品 A 和样品 B. 用 XP-1 型台阶仪测量薄膜厚度, 用光学显微镜分析薄膜的形貌.

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03Z219)和南京航空航天大学博士学位论文创新与创优基金(批准号:BCXJ08-10)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn

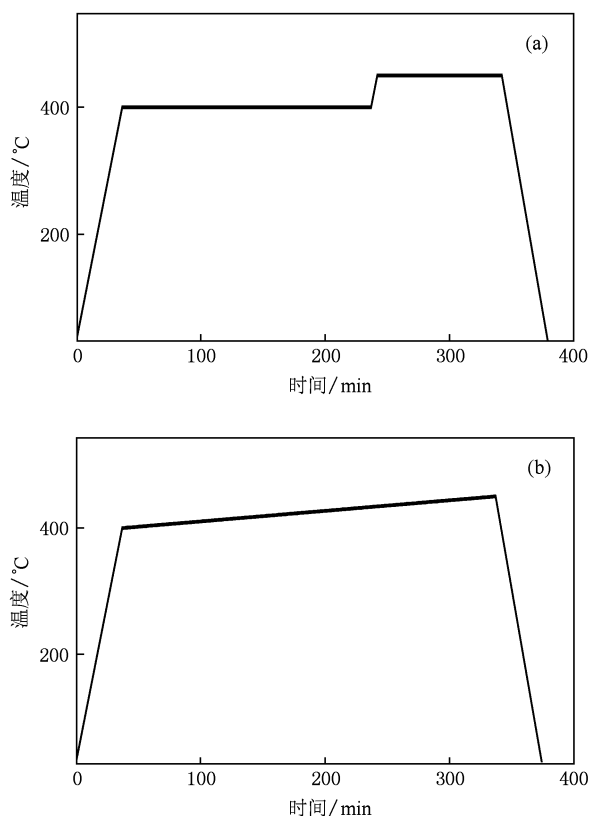


图1 两种样品的退火曲线 (a) 样品 A, (b) 样品 B

3. 实验结果

光学显微镜分析是一种快速、简单且无破坏性地表征多晶硅薄膜形貌和结晶质量的方法^[10]. 图2是样品 A 和样品 B 的透射模式光学显微照片. 从图2(a)可以看出, 样品 A 的晶粒分布不均匀, 大晶粒之间规则地填充着小晶粒, 其中大晶粒尺寸在 40—60 μm 之间, 小晶粒尺寸在 20—30 μm 之间. 根据铝诱导晶化过程的形核和长大机理分析可知, 大晶粒是在第一阶段 400 $^{\circ}\text{C}$ 退火过程中形成的, 由于薄膜中的非晶硅晶化不完全, 当温度快速升高到 450 $^{\circ}\text{C}$ 后在原晶粒之间又有新的晶核形成, 但比 400 $^{\circ}\text{C}$ 时形成的晶粒要小, 因此最终得到的是大晶粒间规则地填充着小晶粒. 从图 2(b) 可以看出, 样品 B 形成的多晶硅晶粒大小均匀, 尺寸在 70—100 μm 之间. 需要说明的是, 图 2 中样品 A 和样品 B 看上去均有密布的小点, 这是多晶硅的细小晶粒, 但是其形成机理与上述讨论的分布在大晶粒间的小晶粒不同. 文献^[11]指出, 所制备的多晶硅薄膜有两层, 上层是表面光滑的高结晶质量的多晶硅薄膜, 下层是

多晶硅小晶粒和铝的混合层. 透射模式光学显微照片是光透过样品形成的像, 其同时包含上层膜和下层膜的结构信息. 图 2 的大晶粒和晶界间的小晶粒来自上层, 而密布的细小晶粒来自下层. 由于篇幅有限, 本文只讨论上层膜多晶硅的形核与长大机理.

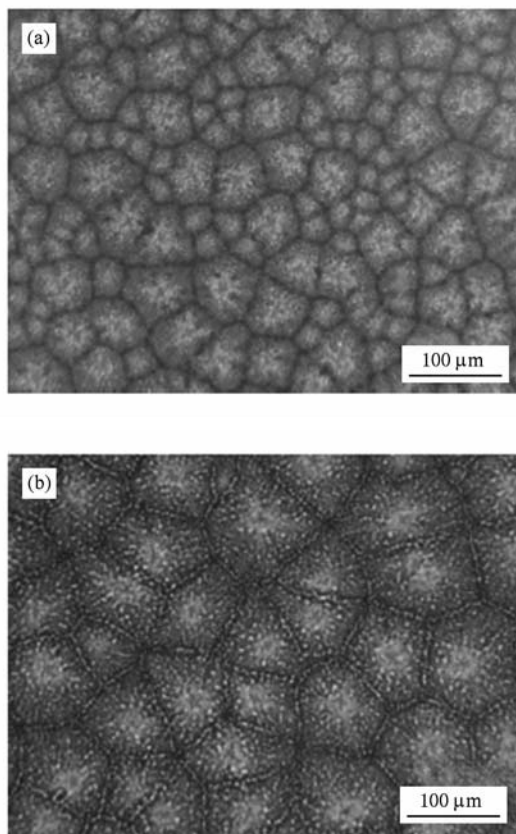


图2 样品 A 和样品 B 的透射模式光学显微照片 (a) 样品 A, (b) 样品 B

4. 结果讨论

与固相晶化相比, 铝诱导晶化是扩散控制过程. 硅原子不断从非晶硅层向铝层扩散, 当铝层中的硅浓度达到其临界形核浓度时, 硅在铝层中析出形核, 在半径为 r 的晶核周围形成厚度为 d 的扩散浓度梯度层, 如图 3(a) 所示. 在扩散浓度梯度层内硅的浓度低于本体浓度, 因此其形核概率大大降低^[12]. 由于形核使扩散浓度梯度层内硅的浓度降低, 如同硅被耗尽, 为了便于理解, 研究铝诱导晶化过程时人们习惯于将扩散浓度梯度层称为耗尽层^[5]. 同时 Nast 还提出低温时的耗尽层厚度 d_L 大

于高温时的耗尽层厚度 d_H . 为了讨论方便, 令

$$\beta = (r + d) - \frac{1}{2}l,$$

其中 β 表示相邻晶粒的耗尽层重叠度, l 表示相邻晶粒间距.

形核初期, 相邻晶粒的耗尽层未重叠, 因此在未重叠区硅在铝层中继续形核, 如图 3(a) 所示. 当晶粒继续长大, 相邻晶粒的耗尽层开始重叠, 使相邻晶粒间的区域被耗尽层包围, 因此形核被有效控制, 晶粒不断长大直至完全晶化, 其间没有新核形成, 如图 3(b) 所示.

由以上所述可知, 根据 β 的取值可以得到是否形成新核的条件. 当 $\beta < 0$ 时, 表示相邻晶粒的耗尽层未重叠, 将有新核形成; 当 $\beta \geq 0$ 时, 表示相邻晶粒的耗尽层重叠, 无新核形成.

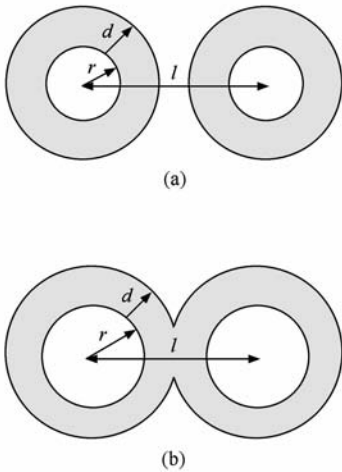


图3 铝诱导晶化过程中新核形成原理示意图 (a) $\beta < 0$, (b) $\beta \geq 0$

当退火温度快速升高时, 晶粒半径 r 和相邻晶粒间距 l 几乎不变, 晶粒的耗尽层厚度很快由 d_L 变成 d_H , 且 $d_H < d_L$. 令 $\Delta d = d_L - d_H$, 当退火温度快速升高时, 有如下关系:

$$\begin{aligned} \Delta d &> 0, \\ r_H &= r_L, \\ l_H &= l_L. \end{aligned} \quad (1)$$

由于

$$\beta_L = (r_L + d_L) - \frac{1}{2}l_L, \quad (2)$$

$$\beta_H = (r_H + d_H) - \frac{1}{2}l_H, \quad (3)$$

将 $d_H = d_L - \Delta d$, $r_H = r_L$, $l_H = l_L$ 代入(3)式, 就有

$$\begin{aligned} \beta_H &= (r_H + d_H) - \frac{1}{2}l_H \\ &= (r_L + d_L - \Delta d) - \frac{1}{2}l_L \\ &= (r_L + d_L) - \frac{1}{2}l_L - \Delta d \\ &= \beta_L - \Delta d. \end{aligned} \quad (4)$$

由(4)式可知, 温度升高后 β_H 的值由 β_L 与 Δd 之差决定.

如图 4 所示, 按 β_L 的三种情形讨论温度升高后 r , d 和 l 的变化及其对形成新核的影响.

情形 I 退火温度升高前, 相邻晶粒的耗尽层未重叠, 即

$$\beta_L = (r_L + d_L) - \frac{1}{2}l_L < 0,$$

因而有

$$\beta_H = \beta_L - \Delta d < 0.$$

在这种情形下, 有新核形成, 如图 4(a) 所示.

情形 II 退火温度升高前, 相邻晶粒的耗尽层已重叠, 且耗尽层的重叠度小于高低温耗尽层厚度差, 即

$$\beta_L = (r_L + d_L) - \frac{1}{2}l_L \geq 0,$$

且

$$\beta_L < \Delta d,$$

因而有

$$\beta_H = \beta_L - \Delta d < 0.$$

在这种情形下, 有新核形成, 如图 4(b) 所示.

情形 III 退火温度升高前, 相邻晶粒的耗尽层已重叠, 且耗尽层的重叠度不小于高低温耗尽层厚度差, 即

$$\beta_L = (r_L + d_L) - \frac{1}{2}l_L \geq 0,$$

且

$$\beta_L \geq \Delta d,$$

因而有

$$\beta_H = \beta_L - \Delta d \geq 0.$$

在这种情形下, 无新核形成, 如图 4(c) 所示.

某种意义上, 耗尽层未重叠也可以认为耗尽层的重叠度小于高低温耗尽层厚度差, 因此上述三种情形可以合并成两种情形. 一种是 $\beta_L < \Delta d$, 即耗尽层的重叠度小于高低温耗尽层厚度差, 则有新核形成, 如图 4(a) 和 (b) 所示. 另一种是 $\beta_L \geq \Delta d$, 即耗尽层的重叠度不小于高低温耗尽层厚度差, 则无新核形成, 如图 4(c) 所示.

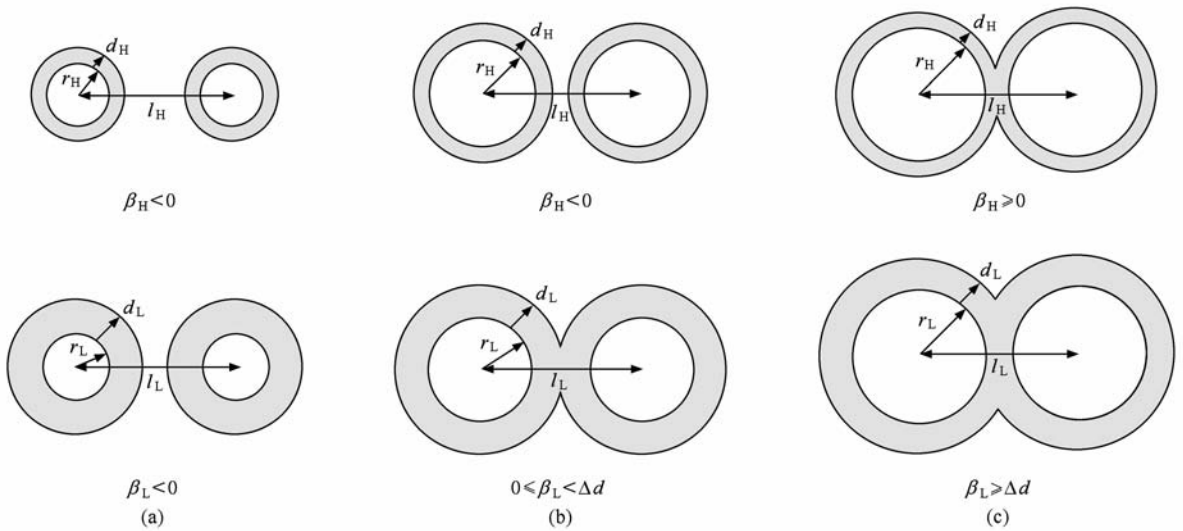


图4 退火温度由低温快速升到高温,晶粒半径、耗尽层、相邻晶粒间距的关系 (a)情形 I, (b)情形 II, (c)情形 III

当相邻晶粒的耗尽层未重叠时,即使温度不变也会有新核形成. 所以在讨论温度升高是否有新核形成时,只需考虑相邻晶粒的耗尽层已经重叠(即 $\beta_L \geq 0$) 的情形,此时符合无新核形成的条件,若等温退火,则无新核形成,那么晶粒间的距离不再变化. 另一方面,当温度一定时,耗尽层厚度也是确定的,因此由 $\beta = (r + d) - \frac{1}{2}l$ 可知,一定温度下相邻晶粒耗尽层的重叠度 β 由晶粒尺寸 r 决定. 下面给出具体的条件.

有新核形成的条件是

$$\beta_L < \Delta d, \quad (5)$$

将 $\beta_L = (r_L + d_L) - \frac{1}{2}l_L$ 代入(5)式,有

$$r_L < \left(\frac{1}{2}l_L - d_L\right) + \Delta d = \frac{1}{2}l_L - d_H.$$

无新核形成的条件是

$$\beta_L \geq \Delta d, \quad (6)$$

将 $\beta_L = (r_L + d_L) - \frac{1}{2}l_L$ 代入(6)式,有

$$r_L \geq \left(\frac{1}{2}l_L - d_L\right) + \Delta d = \frac{1}{2}l_L - d_H.$$

由上述讨论可知,温度升高后是否有小晶粒形成由低温时形成的晶粒尺寸决定. 低温时晶粒越小,升温后越易形成小晶粒,反之越不易形成小晶粒. 这就能够解释文献[8]的研究结果,即在低温下退火一定时间,使晶粒尺寸达到 $5.5 \mu\text{m}$, 温度升高后不形成小晶粒.

如图5所示,当由 400°C 缓慢升温至某一温度

时,硅开始在铝膜中形核并逐渐长大至相邻晶粒的耗尽层重叠,即 $\beta_L \geq 0$.

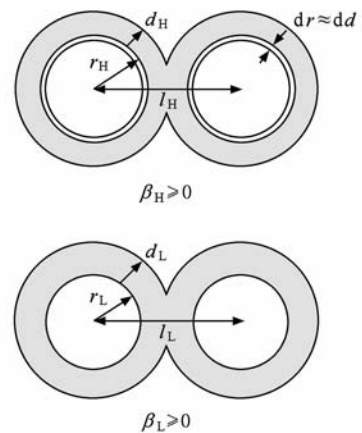


图5 当 $\beta_L \geq 0$ 时,退火温度由低温缓慢升到高温,晶粒半径、耗尽层、相邻晶粒间距的关系

当温度由低温快速升到高温时,晶粒半径不会在瞬间改变,即 $r_H = r_L$, 但是如果缓慢升到高温,则是另外一种情形. 缓慢升温使系统始终保持平衡状态,也使晶粒有时间随着温度的升高而长大,即

$$dr > 0,$$

其中 dr 表示晶粒尺寸的变化. 另一方面,由于温度升高,耗尽层厚度减小,即

$$dd < 0,$$

其中 dd 表示耗尽层厚度的变化.

由于升温缓慢,因此在很短的时间内晶粒半径和耗尽层厚度变化都很小,

$$r_H + d_H = (r_L + dr) + (d_L + dd) \approx r_L + d_L.$$

随着退火温度缓慢升高,相邻晶粒间距保持不变,即

$$l_H = l_L,$$

因此有

$$\begin{aligned} \beta_H &= (r_H + d_H) - \frac{1}{2}l_H \\ &= (r_L + d_L) - \frac{1}{2}l_L \\ &= \beta_L \\ &\geq 0. \end{aligned}$$

这符合无新核形成的条件,如图 5 所示. 所以,样品 B 具有均匀的晶粒尺寸.

5. 结 论

本文用低温扩散形核、高温晶粒长大的变温退火工艺制备了铝诱导晶化大晶粒多晶硅薄膜,并用缓慢升温的方法避免了小晶粒的形成. 同时,探讨了升高温度后不形成小晶粒的条件,它主要取决于晶粒半径 r 、耗尽层厚度 d 和相邻晶粒间距 l 三者之间的关系. 若 $r_L < \frac{1}{2}l_L - d_H$, 则会形成小晶粒,若

$$r_L \geq \frac{1}{2}l_L - d_H \text{ 则不会形成小晶粒.}$$

-
- [1] Widenborg P I, Aberle A G 2002 *J. Cryst. Growth* **242** 270
- [2] Gordon I, Carmel L, Gestel D V, Beaucarne G, Poortmans J 2008 *Thin Solid Films* **516** 6984
- [3] 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、刘召军、李学冬、王 中、孟志国、熊绍珍、张 芳 2006 物理学报 **55** 6095]
- [4] Luo C, Meng Z G, Wang S, Xiong S Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6560 (in Chinese) [罗 冲、孟志国、王 烁、熊绍珍 2009 物理学报 **58** 6560]
- [5] Nast O, Wenham S R 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 124
- [6] Sarikov A, Schneider J, Muske M, Gall S, Fuhs W 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 980
- [7] Schneider J, Schneider A, Sarikov A, Klein J, Muske M, Gall S, Fuhs W 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 972
- [8] Schneider J, Heimburger R, Klein J, Muske M, Gall S, Fuhs W 2005 *Thin Solid Films* **487** 107
- [9] Fuhs W, Gall S, Rau B, Schmidt M, Schneider J 2004 *Solar Energy* **77** 961
- [10] Pihan E, Focsa A, Slaoui A, Maurice C 2006 *Thin Solid Films* **511—512** 15
- [11] Tang Z X, Shen H L, Lu L F, Jiang F, Guo Y, Shen J C 2009 *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11** 1077
- [12] Zener C 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 95

Mechanism of large grain polycrystalline Si preparation by aluminum induced crystallization with temperature gradient profile*

Tang Zheng-Xia Shen Hong-Lie[†] Jiang Feng Fang Ru Lu Lin-Feng Huang Hai-Bin Cai Hong
(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(Received 7 January 2010; revised manuscript received 25 May 2010)

Abstract

In order to shorten processing time for large grain polycrystalline Si thin films prepared by aluminum induced crystallization, the stack of a-Si/SiO₂/Al is deposited by radio frequency magnetron sputtering and annealed at two different irregular temperature profiles. The influence of irregular temperature profile on the processing of amorphous silicon prepared by the aluminum induced crystallization is investigated and the condition is discussed under which whether new nucleation appears when the annealing temperature increases. It turns out that the formation of nucleation is governed by the relationship among the grain radius at low temperature, the distance of depletion region, and the distance of adjacent grains.

Keywords: thin film, polycrystalline silicon, aluminum induced crystallization, temperature profile annealing

PACC: 6150C

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z219) and the Doctorate Dissertation Innovation Foundation of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, China (Grant No. BCXJ08-10).

[†] Corresponding author. E-mail: hlshen@nuaa.edu.cn