

退火气氛对铝诱导 a-Si 薄膜结晶过程的影响*

王成龙^{1,2,†} 范多旺^{1,2} 孙 硕³ 张福甲³

(1 国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心, 兰州 730070)

(2 兰州交通大学光电技术与智能控制教育部重点实验室, 兰州 730070)

(3 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 以玻璃为衬底, 室温条件下采用直流磁控溅射技术制备了 Glass/Al/a-Si 样品. 在 H₂, N₂ 和空气 3 种不同气氛中进行了退火处理. 分别采用 XRD, Raman 光谱和 SEM 研究了退火气氛对 a-Si 薄膜铝诱导晶化(AIC)过程的影响. XRD 实验结果表明: a-Si 薄膜在 H₂ 气氛中 400℃ 下经过 90min 的退火处理就能得到结晶较好的 poly-Si 薄膜. Raman 光谱实验结果表明: 在 500℃ 下退火处理, 相同时间内 H₂ 气氛中 a-Si 结晶程度最好, 空气气氛中结晶程度最差. 这是因为高温 H₂ 退火过程中, 高活性 H 原子能将弱的 Si—Si 键破坏, 并与之反应形成强 Si—Si 键, 使得薄膜结构更加稳定有序, 同时能加速薄膜中氧的外扩散, 促使薄膜晶化.

关键词: a-Si 薄膜; 退火; 晶化; AIC

EEACC: 0520

中图分类号: TN304. 055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)08-1544-04

1 引言

由于具有较高的电荷迁移率和较稳定的光电性能, 多晶硅(poly-Si)薄膜倍受关注, 在薄膜晶体管(TFT)、微电子集成电路以及薄膜太阳能电池等方面都得到广泛应用^[1]. poly-Si 薄膜的制备方法很多, 如固相晶化法(SPC)^[2]和准分子激光退火晶化法(ELA)^[3]等. 但上述方法均存在退火温度较高、成本较高和薄膜均匀性差等问题, 更主要的是上述方法对衬底的耐温性要求较高且不适合大面积 poly-Si 薄膜的制备, 因此极大地限制了其实用化和产业化.

为了满足以玻璃为衬底的 poly-Si 薄膜太阳能电池、poly-Si 薄膜晶体管和大规模液晶显示器的制备要求, 人们提出了多种 poly-Si 薄膜制备方法, 其中 a-Si 的金属诱导晶化(MIC)是降低晶化温度和缩短晶化时间的最为有效的方法之一^[4]. 能够用于诱导的金属很多, 使用最多的是铝诱导晶化(AIC). 目前对 AIC 的研究主要集中在退火温度^[5], 退火持续时间^[6], 铝、硅膜的厚度比^[7], 膜层顺序以及对于铝、硅膜的沉积方法上^[8]. 已经有 a-Si 薄膜在 200℃ 下退火处理开始晶化的报道, 但该方法在制备铝膜时, 衬底温度仍需在 300℃ 以上. 而要达到完全晶化, 则仍须在 350℃ 以上的温度下退火处理^[9]. 很少有文献报道关于退火气氛对 AIC 过程的影响. 本文就不同退火气氛对铝诱导 a-Si 薄膜结晶过程的影响进行了实验研究.

2 实验

2.1 镀膜

采用普通载玻片为衬底, 使用丙酮、无水乙醇和去离子水各超声清洗处理 5min. 在使用去离子水冲洗后, 置于红外灯下烘干, 然后放入真空室样品支架上, 采用直流磁控溅射法在室温条件下沉积一层厚度约为 0.5μm 的铝膜, 沉积速率为 1nm/s, 取出后立即放入直流磁控溅射系统(LDC-1800, 兰州大成自动化工程有限公司产)中沉积厚度为 0.8μm 的非晶硅薄膜, 沉积速率为 25nm/min, 沉积功率为 100W, 沉积时充入氩气, 过程气压为 1.5Pa, 基底无需加热. 将制备的 Glass/Al/a-Si 样品分别放入通有 H₂, N₂ 和空气的石英管中 400 和 500℃ 下退火处理不同时间(30~180min).

2.2 测试

退火处理后用扫描电子显微镜(SEM)分析样品形貌, 微结构和晶化率通过 Philips APD-10 型 XRD(Cu 靶 Ka 线, 管压 40kV, 电流 40mA, 波长为 0.15406nm), 和 Nicolet Almega Dispersive Raman 光谱仪(激光波长 532nm, 曝光时间 8s, 曝光次数为 16)表征光谱. 图中给出的 XRD 图谱和 Raman 光谱均在相同条件下测得.

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA04Z322), 教育部长江学者与创新团队计划(批准号: IR0629), 国家自然科学基金(批准号: 50505037, 60676033)和兰州交通大学“青蓝”人才工程资助项目

† 通信作者. Email: clwangee@163.com

2008-02-14 收到, 2008-04-05 定稿

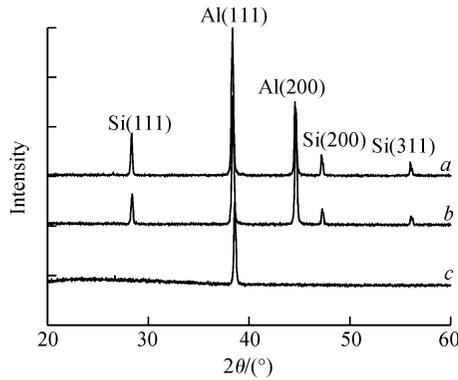


图 1 样品在不同退火气氛中, 400°C 下退火处理 1.5h 后的 XRD 图谱 a: H₂; b: N₂; c: 空气
Fig.1 XRD spectra of the sample annealed for 1.5h at 400°C, in different atmospheres a: H₂; b: N₂; c: Air

3 讨论与分析

3.1 XRD 分析

图 1 是样品在 H₂, N₂ 和空气中 400°C 下退火处理 1.5h 后的 XRD 谱图. 从曲线 c 可以看出, 除在 2θ = 38° 处出现 Al 衬底的 (111) 衍射峰外, 只在 2θ = 28° 附近出现非晶硅包, 这说明样品在空气中 400°C 下经过 1.5h 退火处理后, Si 膜仍为非晶态结构. 曲线 b 为样品在 N₂ 中 400°C 下经过 1.5h 退火处理后的 XRD 谱. 从图中可以看出, 此时除出现了 Al 衬底的 (111), (200), (222), (311) 衍射峰且 (111) 处的强度增强外, 明显出现了 Si 的 (111), (200), (311) 多晶硅衍射峰, 且强度较强, 而在 2θ = 28° 附近的非晶硅波包相比空气中退火处理的有所降低, 这说明 a-Si 薄膜已经向多晶硅薄膜转化. 而样品在 H₂ 中 400°C 下经过 1.5h 退火处理后的 XRD 图谱 a 与在 N₂ 中退火的结果极为相似, 只是强度更强, 2θ = 28° 附近非晶硅的特征波包几乎消失, 说明非晶硅的结晶程度更为完全. 因此, a-Si 薄膜在相同的退火温度和退火时间内, H₂ 气氛中的结晶程度最好.

3.2 SEM 表面形貌分析

图 2(a), (b) 分别是样品在 400°C 空气和 H₂ 气氛中退火 90min 后的扫描电子显微镜表面形貌图. 从图 2(a) 中只能看到灰色的细小颗粒, 为未晶化的 a-Si 薄膜; 从图 2(b) 中可以看出薄膜表面出现了硅颗粒, 表明非晶硅薄膜已经晶化, 部分 a-Si 薄膜转化为 poly-Si 薄膜, 且在表面出现了铝颗粒的小白点, 也就是说已经有铝原子扩散到了表面. 由于样品的制备条件和测试参数完全相同, 唯一的区别是退火处理时的气氛不同. 显然薄膜表面形貌的变化是由退火气氛诱导产生的.

3.3 Raman 光谱分析

在相同的测试条件(如采集时间和曝光时间等)下, Raman 特征峰位处的相对强度值能够表征 a-Si 退火后的晶化率, 470 ~ 480cm⁻¹ (Raman 位移) 表征非晶硅,

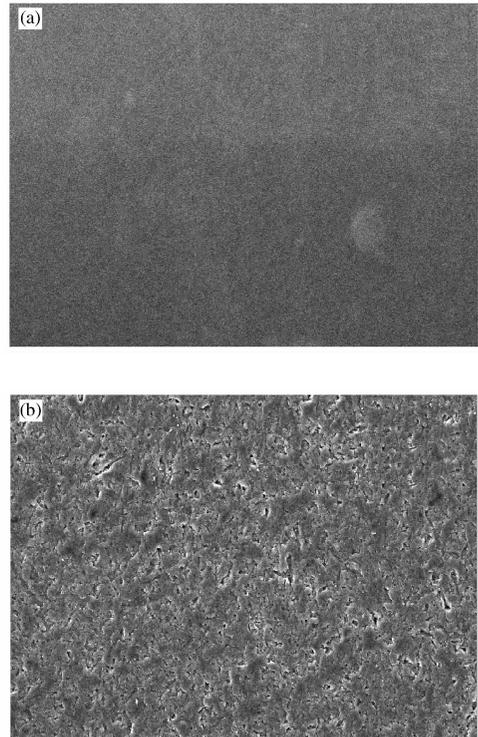


图 2 样品在 400°C 下空气(a)和 H₂(b)气氛中退火处理 1.5h 后的扫描电子显微镜形貌图
Fig.2 SEM-images of samples annealed in various atmosphere air (a) and H₂ (b) at 400°C for 1.5h

520cm⁻¹ 表征晶相硅^[9]. 因此这里用 Raman 光谱在 520cm⁻¹ 峰位处的强度来表征 a-Si 薄膜的晶化率. 样品在不同气氛中, 500°C 退火处理不同时间后, Raman 光谱在 520cm⁻¹ 峰值, 如图 3 所示. 在 500°C 下退火处理 30min 后, 3 种气氛中的晶化率几乎相同且处于很低的水平. 当退火时间继续延长, 在 H₂ 气氛中的晶化率开始高于 N₂ 和空气 (60min). 继续延长退火时间, H₂ 气氛中的晶化率明显高于 N₂ 和空气气氛中退火处理的样品的晶化率 (90 ~ 120min). 当退火时间超过 120 min 后, Raman 光谱的特征峰值达到最大值, 且几乎不再随退火时间的延长而变化. 这也就是说, 此时 a-Si 薄膜已

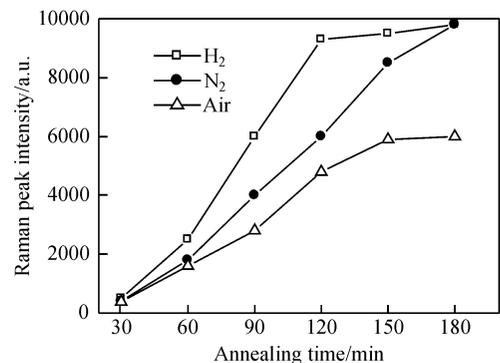


图 3 不同气氛中 500°C 下退火不同时间后样品 Raman 光谱在 520cm⁻¹ 的强度值
Fig.3 Change of the Raman peak intensity against annealing time at 500°C in different annealing atmospheres

表 1 a-Si 薄膜在不同气氛中退火后的暗电导 σ_D 比较
Table 1 σ_D of a-Si films annealed in H_2 , N_2 and air at $500^\circ C$ for different annealing times

退火时间/min		30	60	90	120	150	180
暗电导 ($S \cdot cm^{-1}$)	H_2	9.7×10^{-6}	4.3×10^{-5}	3.5×10^{-4}	8.6×10^{-4}	1.4×10^{-3}	1.8×10^{-3}
	N_2	8.5×10^{-6}	2.5×10^{-5}	7.5×10^{-5}	3.6×10^{-4}	9.4×10^{-4}	9.8×10^{-4}
	Air	7.4×10^{-7}	2.3×10^{-5}	5.2×10^{-5}	7.8×10^{-5}	3.8×10^{-5}	4.0×10^{-5}

经几乎完全晶化.而在 N_2 和空气气氛中退火处理的样品的晶化程度随退火时间的延长仍在增加.空气中退火处理的 a-Si 薄膜的晶化率在达到最大后仍不能达到在 H_2 和 N_2 气氛中退火处理的晶化率.这可能与 AIC 机理有关, AIC 的实质就是在退火过程中,铝层中的铝原子与非晶硅薄膜中硅原子相互扩散且非晶硅向多晶硅转变的过程^[10].

Raman 谱的半高宽(FWHM)被认为是多晶硅薄膜结晶程度好坏的标志,FWHM 越小(Raman 谱特征峰越锐)则结晶度越好,反之则越差^[9].图 4 给出了 $500^\circ C$ 下样品在不同气氛中退火处理不同时间后的 Raman 光谱在 $520cm^{-1}$ 处晶相硅特征峰的半高宽.在相同退火时间内($<150min$),样品在 H_2 气氛中退火处理的结晶程度最好,而在空气中退火处理的样品的结晶程度则始终较差.该结果的分析与上述的 Raman 图谱特征峰位分析结果一致.

为了研究退火气氛对 a-Si 薄膜光电特性的影响,对样品在 $500^\circ C$ 下不同气氛中退火处理不同时间后的暗电导率(σ_D)进行了测量,测量结果如表 1 所示.很明显,在不同气氛中退火,随着退火时间的延长,薄膜的暗电导率 σ_D 增大,也就是说薄膜的结晶程度升高^[11].对于在不同气氛中退火相同时间,在 H_2 中退火的样品暗电导率 σ_D 明显大于在 N_2 和空气中退火的样品的暗电导率.

样品的制备和测试参数完全相同,唯一的区别是退火气氛不同.这表明 H_2 加速了 a-Si 薄膜的晶化过程,由于非晶硅薄膜材料结构上的无序性,使得一些 Si—Si 键的键长和键角发生变化,从而使 Si—Si 键处于应变状态.高应变的 Si—Si 键的化学势与 H 相当,可以被外界能量打断,形成 Si—H 键或者重新组成更强的 Si—Si 键.在高温 H_2 中退火,高活性的 H 原子能将弱的 Si—Si 键破坏,并与之反应形成强 Si—Si 键.在 H 原子较长

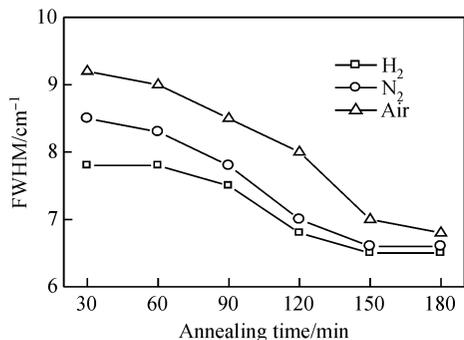


图 4 不同气氛中 $500^\circ C$ 下退火不同时间后样品 Raman 光谱在 $520cm^{-1}$ 的 FWHM 值

Fig.4 FWHM values of characteristic Raman peak of poly-Si annealed with various times at $500^\circ C$

时间的作用下,使结构有序化程度提高,促使薄膜的晶化程度提高.对于 N_2 促使非晶硅薄膜晶化的机理可以解释为:由于 Si—N 的结合能大,在高温 N_2 退火过程中,N 原子将弱的 Si—Si 键打断,形成了 Si—N 键,从而减少了非晶硅膜中的 Si—Si 弱键,使得 Si—Si 重新组合成更强的 Si—Si 键,使得结构更加有序,促使晶化.而 H_2 相对于 N_2 ,除具有上述的作用外,还可以使硅膜中的氧外扩散.由于 H_2 在硅的晶格中处于间隙位置,是硅中的快扩散杂质,所以通过高温 H_2 退火,可以明显增强氧的外扩散,使薄膜含氧量降低,提高薄膜的晶化程度.

而在空气中退火处理则可能是因为在铝、硅界面生成了氧化层而阻止了原子的相互扩散,从而不能在较低温度($500^\circ C$)下完全结晶.图 5 为 $500^\circ C$ 下样品在空气和 H_2 中退火 90min 后样品断面的 SEM 图.在 H_2 中退火处理 90min 后,铝、硅原子已经发生了很明显的相互扩散,而在空气中退火处理的样品则没有,这可能是因为在铝与非晶硅界面上形成了氧化铝层阻碍了原子的扩散所致,该假设有待于进一步深入讨论.

4 结论

采用直流磁控溅射方法,在普通玻璃表面沉积了厚度分别为 0.5 和 $0.8\mu m$ 的 Al 膜和 a-Si 薄膜.通过退火

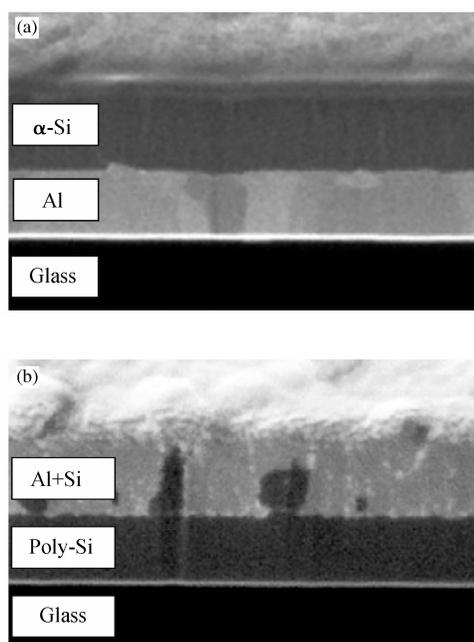


图 5 在空气(a)和 H_2 (b)中 $500^\circ C$ 下退火 90min 后样品断面的 SEM 图
Fig.5 SEM-images of samples sections annealed at $500^\circ C$ for 90min in air (a) and H_2 (b)

条件的改变研究了退火气氛对 a-Si 薄膜晶化的影响. 实验发现, 在 400°C 退火处理 90min 后, 在空气中退火处理的 a-Si 薄膜仍为非晶态, 而在 H₂ 气氛中退火处理的 a-Si 薄膜已经部分晶化为 poly-Si 薄膜. 在 500°C 退火处理 120min 后, H₂ 气氛中退火处理的 a-Si 薄膜已经完全转化为 poly-Si 薄膜, 而在 N₂ 和空气气氛中退火处理的样品的晶化程度随退火时间的延长仍在增加, 空气中退火处理的 a-Si 薄膜的晶化率在达到最大后仍不能达到在 H₂ 和 N₂ 气氛中退火处理的晶化率. 以上实验结果表明, 高温 H₂ 退火过程中, 高活性的 H 原子能将弱的 Si—Si 键破坏, 并与之反应形成强 Si—Si 键, 使得薄膜结构更加稳定有序, 同时能加速薄膜中氧的外扩散, 促使薄膜晶化. 但其机理仍需深入地探讨.

参考文献

- [1] Qia G J, Zhangb S, Tangb T T, et al. Experimental study of aluminum-induced crystallization of amorphous silicon thin films. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 198: 300
- [2] Matsuyama T, Terada N, Baba T, et al. polycrystalline silicon thin film prepared by a solid phase crystallization method. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 198: 940
- [3] Bergmann R B, Oswald G, Albrecht M, et al. Solid-phase crystallized Si films on glass substrates for thin film solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 1997, 46: 147
- [4] Konno T J, Sinclair R. Metal mediated crystallization of a-Si in Si-Ag layered systems. *Mater Sci Eng A*, 1994, 179/A180: 426
- [5] Gall S, Muske M, Sieber I, et al. Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 299~302: 741
- [6] Nast O, Wehman S R. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminum-induced crystallization. *J Appl Phys*, 2000, 88 (1): 124
- [7] Qi G J, Zhang S, Tang T T, et al. Experimental study of aluminum-induced crystallization of amorphous silicon thin films. *Surf Coat Technol*, 2005, 198: 300
- [8] Ornaghi C, Beaucarne G, Poortmans J, et al. Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon; influence of materials characteristics on the reaction. *Thin Solid Films*, 2004, 451/452: 476
- [9] Gupta S, Hitesh C, Alka K, et al. Aluminum-induced in situ crystallization of HWCVD a-Si:H films. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 850
- [10] Nasta O, Andreas J, Hartmann. Influence of interface and Al structure on layer exchange during aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. *J Appl Phys*, 2000, 88(2): 716
- [11] Liu L, Luo Y L, Huang R, et al. Study on low temperature electrical properties of polycrystalline silicon thin films deposited at low temperatures using SiCl₄/H₂. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(6): 876

An Experimental Study of Aluminum-Induced Crystallization of Amorphous Silicon Thin Film in Different Atmospheres *

Wang Chenglong^{1,2,†}, Fan Duowang^{1,2}, Sun Shuo³, and Zhang Fujia³

(1 National Engineering Research Center for Technology and Equipment of Environmental Deposition, Lanzhou 730070 China)

(2 MOE Key Laboratory of Opto-Electronic Technology and Intelligence Control, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(3 School of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The influence of annealing atmosphere on the aluminum-induced crystallization (AIC) of a-Si film has been studied by X-ray diffraction spectroscopy, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. The films were annealed in different annealing atmospheres, i. e., H₂, N₂ and air. The Al and amorphous silicon films were deposited by DC magnetron sputtering on glass substrate. The XRD results indicate that the a-Si film was crystallized to poly-Si when the sample was annealed in H₂ at 400°C for 90min. The results of Raman spectroscopy show that the crystallinity of the samples after annealing in H₂ is the maximum and the samples after annealing in air is the lowest under the same conditions, such as annealing temperature (500°C) and annealing time. The experimental results indicate that H₂ stimulates the crystallization of a-Si films during high temperature annealing in hydrogen by both breaking the weak bonding of Si—Si and accelerating the overflow rate of O₂ from the a-Si films.

Key words: a-Si film; annealing; crystallization; AIC

EEACC: 0520

Article ID: 0253-4177(2008)08-1544-04

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2006AA04Z322), the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (No. IR0629), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60676033, 50505037), and the "Qing Lan" Talent Engineering Funds by Lanzhou Jiaotong University

† Corresponding author. Email: clwangee@163.com

Received 14 February 2008, revised manuscript received 5 April 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics