

Al/ α Si:H 复合薄膜的电导性能*

王瑞春 杜丕一 翁文剑 韩高荣

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 采用真空热蒸发与 PECVD 方法, 在经特殊设计的“单反应室双沉积”设备中沉积了 Al/ α Si:H 复合薄膜, 并利用扫描电子显微镜、X 射线衍射、Raman 及 X 射线光电子谱等方法对复合薄膜在不同 Al 层厚度和不同温度退火后的晶化及电导行为进行了研究。结果表明, Al/ α Si:H 复合薄膜在不高于 250 ℃的退火条件下即开始出现硅的晶体相。退火温度越高, Al 层越厚, 形成多晶硅的量越多。Al/ α Si:H 复合薄膜的电导率受 Al 原子在 α Si:H 中掺杂效应的影响, 比纯 α Si:H 薄膜的大。随着硅晶体相在复合薄膜中的生成, 复合薄膜的电导率受晶相比控制, 晶相比增加, 电导率增大。

关键词: α Si:H; Al 诱导晶化; 双层复合薄膜; 多晶硅

PACC: 8115H; 7360J; 7125R; 6150C

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)10-1067-06

1 引言

多晶硅薄膜由于具有较高的光吸收率及优异的光电导性能, 在电子器件方面获得了广泛的应用, 如薄膜晶体管(TFT)^[1]、太阳能电池^[2,3]、图像传感器^[4]等。化学气相沉积(CVD)、固相晶化非晶硅、激光诱导晶化(LC)等是人们制备多晶硅普遍采用的方法。然而, CVD 方法虽然能直接在基板上沉积而获得多晶硅, 但沉积速率较慢; 固相晶化非晶硅法也同样存在退火时间长、退火温度高的缺点使基板的选择受到限制; 而激光诱导晶化法虽然有沉积速率快的优点, 但设备相对昂贵且操作复杂。

近年来, 利用金属诱导非晶硅晶化而获得多晶硅的方法越来越受到人们的关注。该方法通过制备 Al^[5]、Ag^[6]、Ni^[7,8]等金属与非晶态硅的复合薄膜, 并经退火处理, 在金属的诱导作用下使非晶态硅在低温下晶化而获得多晶硅。用该方法制得的多晶硅相对于普通的固相晶化而得的多晶硅来说具有晶粒尺

寸大^[8]、缺陷少、载流子迁移率高的优点, 使其在器件应用方面受到人们的关注。本文采用真空热蒸发与等离子增强化学气相沉积(PECVD)方法, 在不破坏真空的前提下在特殊设计的设备中连续沉积而得到 Al/ α Si:H 复合薄膜。样品在 N₂ 气氛围中于不同的条件下进行退火处理, 并利用 X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子谱(XPS)、微电流测试仪等对 α Si:H 的初始晶化行为及电性能等进行了研究。

2 实验过程

样品 Al/ α Si:H 复合薄膜的制备是在经特殊设计的一种“单反应室双沉积”设备中完成的。该系统既可实现真空热蒸发沉积又可实现 PECVD 法沉积, 其沉积与控制原理框图如图 1 所示。其中 PECVD 沉积系统采用电容耦合式二极射频辉光放电装置, 电极间距为 25mm。沉积过程中可通过解除或加上其中一个电极来实现真空热蒸发与 PECVD 两种方法的

* 国家自然科学基金(批准号: 69776004, 69890230) 和教育部重点基础研究基金资助项目

王瑞春 男, 1975 年出生, 硕士研究生, 从事光电薄膜材料研究。

杜丕一 男, 1956 年出生, 教授, 主要从事光电材料、功能薄膜及器件研究。

2001-09-25 收到, 2002-05-14 定稿

©2002 中国电子学会

切换。基板采用普通载玻片与 ITO 玻璃，首先通过真空热蒸发的方法沉积一层 Al 膜，再切换到 PECVD 沉积方法于 Al 膜上沉积一层 α -Si:H 膜。真空热蒸发与 PECVD 的沉积温度均为 320 ℃，真空度分别为 $(0.9 \sim 1.2) \times 10^{-2}$ Pa 和 66.7~133.3Pa。其中原料气体采用 SiH₄ 与 H₂ 的混合气体，体积比为 4:1。

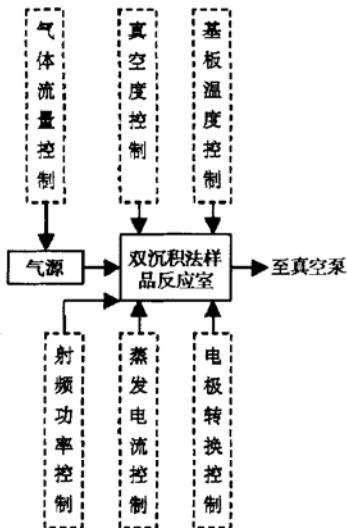


图 1 单反应室双沉积法样品沉积与控制原理图

Fig. 1 Deposition and controlling chart of “one chamber with two deposition methods apparatus”

对不同 Al 层厚度的 Al/ α -Si:H 复合薄膜在 N₂ 氛围中分别于不同温度下进行退火处理。利用 X 射线衍射仪 (RIGAKU, D/MAX-C)、X 射线光电子谱仪 (VG, ESCALAB MK II)、Raman 光谱仪 (Renishaw, Renishaw2000)、扫描电子显微镜 (HITACHI, S570) 等仪器测试了不同薄膜中的 Al 诱导晶化行为、原子结合状态以及薄膜的结构等。用微电流测试仪 (Keithley, 6517A) 在 10V 条件下以薄膜底电极与表面电极作为两个测试电极对薄膜样品的电导进行了测试。

3 结果与讨论

3.1 Al 层厚度及退火温度对 α -Si:H 晶化的影响

图 2 是 Al 层厚度为 90nm 的 Al/ α -Si:H 复合薄膜在不同温度下退火 2h 后的 XRD 图。由图可知，未退火的样品除了代表晶态 Al 的 Al(111) 与 Al(200) 峰之外没有晶态硅峰出现，说明 Si 此时以非晶态的形式存在。250 ℃ 退火后，出现了代表晶态硅的 Si(111) 与 Si(220) 衍射峰，且随着退火温度升到 350 ℃ 后，Si(111) 峰强度进一步提高。而对于纯 α -Si:H 来

说，其热处理温度通常需在 600 ℃ 以上才有晶态硅衍射峰出现。这说明在 Al 的诱导作用下， α -Si:H 在 250 ℃ 的退火温度下即有硅晶相生成，且晶态硅的含量随退火温度的升高而增加。

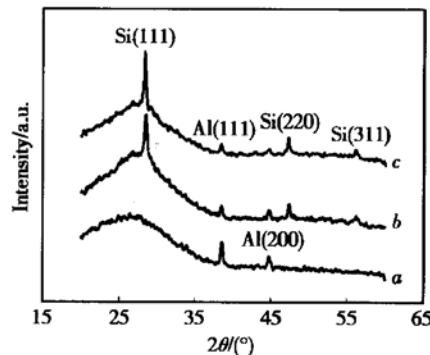


图 2 Al 层厚度为 90nm 的 Al/ α -Si:H 复合薄膜在不同温度(T)退火 2h 后的 XRD 图 a : 退火前; b : $T = 250$ ℃; c : $T = 350$ ℃

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of Al/ α -Si:H bilayer films with 90nm thick Al sublayer which being not annealed (a) and annealed at different temperature of 250 ℃ (b) and 350 ℃ (c)

图 3 为不同 Al 层厚度的 Al/ α -Si:H 复合薄膜在 350 ℃ 退火 2h 后的 XRD 图。由图可以看出随着 Al 层厚度的增加，由 α -Si:H 晶化而来的多晶硅的 Si(111)、Si(220) 等衍射峰增强，即 α -Si:H 从非晶

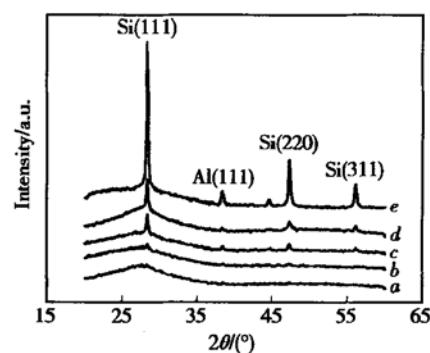


图 3 不同 Al 层厚度(d)的 Al/ α -Si:H 复合薄膜在 350 ℃ 退火 2h 后的 XRD 图 a : $d = 5$ nm; b : $d = 22$ nm; c : $d = 56$ nm; d : $d = 90$ nm; e : $d = 330$ nm

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of Al/ α -Si:H bilayer film annealed at 350 ℃ for 2h with different Al sublayer in thickness a : 5nm; b : 22nm; c : 56nm; d : 90nm and e : 330nm

硅向多晶硅转变的量增多。当Al层厚度小于或等于5nm时,可能由于晶态硅形成太少使得硅衍射峰没有出现。进一步从图4中不同Al层厚度的Al/ α Si:H复合薄膜在350℃退火后的喇曼光谱图可知,纯 α Si:H在约478cm⁻¹处有一较宽的代表非晶态硅的TO声子峰(图4曲线a)。而随着Al层厚度的增加,该TO声子峰强度减弱,而在约517.5cm⁻¹处出现了代表硅纳米晶的峰,同样可见该峰的强度随着Al层厚度的增加而增加,由于该峰的强度正比于晶态硅的含量^[9],因此该结果进一步说明了晶态硅的含量

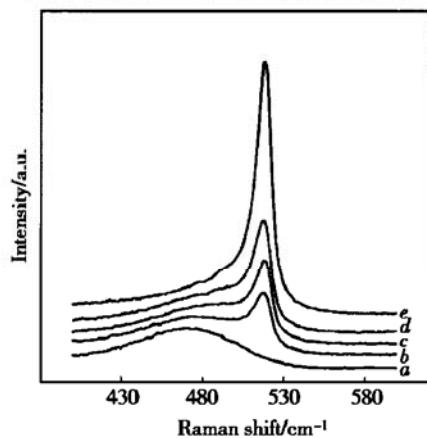


图4 不同Al层厚度的Al/ α Si:H复合薄膜在350℃退火2h后的喇曼谱 a: 纯 α Si:H; b: d=22nm; c: d=56nm; d: d=90nm; e: d=330nm

Fig. 4 Raman spectra of pure α Si:H films a and Al/ α Si:H bilayer films with different Al sublayer in thickness of 22nm(b), 56nm(c), 90nm(d), and 330nm(e) which being annealed at 350 ℃ for 2h

随着Al层厚度的增加而增加。当Al层厚度为330nm时,478cm⁻¹处的非晶硅特征峰基本消失,说明大部分的 α Si:H已转为晶态硅。实际上,增加Al层厚度及提高热处理温度引起晶态硅含量增加的原因主要与Al在 α Si:H中的扩散有关。从图5的Al/ α Si:H复合薄膜的纵向SEM可见,退火前Al/ α Si:H复合薄膜有着明显的层状结构(图5(a)),且Al层较厚;但在350℃下退火2h后,Al层厚度明显减小(图5(b))。另外从图2中还可发现,在温度升高,Si晶相含量增加的同时,Al晶相含量却在下降。很明显,在退火过程中Al已向 α Si:H层中逐渐扩散。由于Al的电负性不同于Si,扩散进入 α Si:H结构中的Al原子减弱了Si—Si Si—H键的价键强度^[10],降低了非晶硅向晶态硅转变的活化能(约1.1eV^[11]),从而使

α Si:H在较低的温度下(约250℃)晶化。Al层厚度增加,界面层中用于诱导晶化的Al原子含量增多,Al的作用范围扩大;温度提高,Si原子本身的活性增大,因而形成晶态硅的量也相对增多。

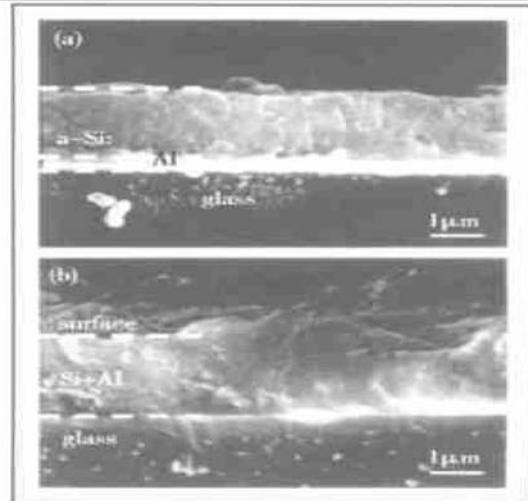


图5 Al层厚度为330nm的Al/ α Si:H复合薄膜的截面SEM图 (a) 退火前; (b) 350℃退火2h

Fig. 5 Cross-section SEM micrographs of Al/ α Si:H bilayer films before annealed (a) and annealed at 350 ℃ for 2h (b)

3.2 薄膜表面Si2p结合能与晶化的关系

为了进一步研究金属Al对薄膜晶相生成的影响,对不同Si基样品表面进行了XPS测试。图6为纯 α Si:H以及Al/ α Si:H复合薄膜在退火前与350℃退火2h后的XPS图。由图可知,3个样品中

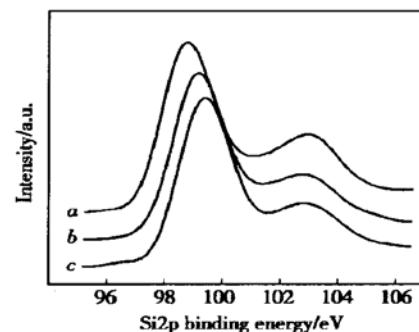


图6 反映Si2p结合能的XPS图 a: 纯 α Si:H; b: 未退火的Al/ α Si:H复合薄膜; c: 350℃退火2h后的Al/ α Si:H复合薄膜

Fig. 6 XPS spectra showing Si2p binding energy
a: pure α Si:H; b: unannealed Al/ α Si:H; c: Al/ α Si:H annealed at 350 ℃ for 2h

均有代表Si—O键的Si2p峰出现,且具有相同的结

合能. 产生该现象的主要原因为在退火的 N_2 气氛围中有部分氧存在, 从而使得薄膜表面部分被氧化, 同时也与样品暴露于空气中表面被氧化相关. 而代表 Si—Si 键的 Si2p 结合能在 1 个样品中依次发生了偏移, α -Si:H 薄膜中 Si2p 结合能最小; Al/ α -Si:H 复合薄膜的 Si2p 结合能在经 350 ℃退火 2h 后, Si2p 结合能相对于纯 α -Si:H 来说有较大增加. 它实际上反映了 α -Si:H 有很大部分已转变为晶态硅. 这是由于晶化后的禁带宽度减小, 费米能级位置相对提高^[12]. 而对于未经退火的 Al/ α -Si:H 复合薄膜来说, 其 Si2p 结合能相对于纯 α -Si:H 的也略向高能方向偏移, 但偏移量比经 350 ℃退火处理的相同样品要小. 尽管这时的样品中还探测不到大量的硅晶体存在, 但产生这种偏移的原因可能与 α -Si:H 在 Al 膜上沉积的过程中, 由于已有一小部分 Al 夹杂在 α -Si:H 中, 从而减弱了 Si—H 键的键强, 使得 α -Si:H 脱氢有关^[13]; 也与 α -Si:H 本身在 320 ℃的较高温度沉积过程中, 伴随 Al 的部分诱导使 α -Si:H 部分开始晶化, 薄膜禁带宽度有所减小, 费米能级位置相对提高有关^[12]. 总之, 由 XPS 结果可知, Al/ α -Si:H 复合薄膜中随 Al 的掺入及退火, 由于 Al 的诱导作用, 使 Si2p 结合能减小, 薄膜中 Si 晶相比随之增加.

3.3 Al 层厚度对电导性能的影响

图 7 为不同 Al 层厚度的 Al/ α -Si:H 复合薄膜在退火前及 350 ℃退火 2h 后的电导率及薄膜中硅晶体衍射峰强度与 Al 层厚度之间的关系曲线图. 由硅晶体衍射峰强度与 Al 层厚度的关系曲线图可知, 退火后的样品中代表晶态硅的衍射峰强度随着 Al 层厚度的增加而近似成幂指数增加. 同时还发现, 未退火薄膜样品的电导率基本不随 Al 层厚度变化, 其值约为 $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, 比在类似条件下所制得的纯 α -Si:H 薄膜的经典电导率^[14]值约 $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ 要高. 而 350 ℃退火 2h 后的样品, 其电导率随 Al 层厚度的增加也成幂指数增加, 且增长的趋势与多晶硅的衍射峰强度的增强趋势基本一致. 由此可以看出, 退火后样品的电导率随 Al 层厚度增加而增加, 与复合薄膜中晶体含量的增加密切相关, 电导率的改变受薄膜内 Si 的晶相比所控制; 未经退火的样品中由于薄膜没有晶化, 主要以非晶态的形式存在, 或虽可

能会有少量晶化, 但考虑 α -Si:H

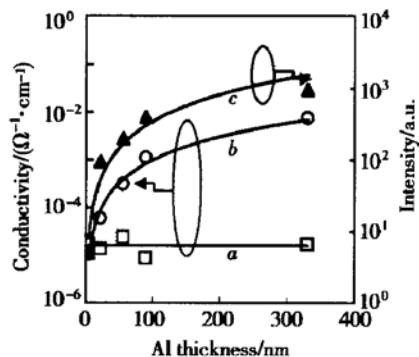


图 7 多晶硅衍射强度及电导率与 Al/ α -Si:H 复合薄膜中 Al 层厚度的关系图 a: 退火前; b: 退火后; c 衍射强度

Fig. 7 Plots of intensity of X-ray diffraction and conductivity of Al/ α -Si:H bilayer films as function of the thickness of Al sublayer a: before annealed; b: after annealed; c: diffraction intensity

层的沉积条件相同晶相比基本不发生变化, 所以薄膜的电导率基本保持不变. 这是由于晶体硅相对于非晶硅来说有着相对较高的载流子迁移率及载流子浓度^[15]. 因此随着薄膜内晶体相含量的增加, 薄膜电导率随之增大. 另一方面, 我们在未掺杂的样品中同样得出了薄膜电导率直接与晶相含量相关的结论^[16]. 因而可以认为 Al/ α -Si:H 复合薄膜中进入 α -Si:H 层的 Al 原子至少不是影响薄膜电导率变化的直接因素. 这可能与迁移的 Al 原子大部分均匀分布在 α -Si:H 薄膜内, 并向薄膜的表面扩散有关. 因为 Al 原子在扩散过程中, 通过膜层时不是以大量的团聚状态出现, 而主要以比较分散的形式或以均匀的原子分散状态直接对非晶硅膜层起诱导作用. 这既符合一般的原子扩散基本规律, 同时在我们的实验研究中也可明显看到. 如图 3 中曲线 a、b、c 所示, 随着 Al 扩散的进行, 在硅晶相含量增加的同时, Al 晶相含量则随之下降. 这说明 Al 原子至少在迁移过程中未以团聚的晶相结构存在. 实际上, 均匀分散在 α -Si:H 膜层体系内的 Al 原子相对于有着高载流子迁移率的硅晶相而言, 其对电导率的贡献要小得多. 另外, 根据已有的研究结果表明^[5], Al 原子在经 α -Si:H 层扩散后将趋于到达膜层表面, 而留在膜层内的

小部分Al原子主要起到了对Si的掺杂作用,这也是本实验中未退火样品由于Al已经产生的扩散而使薄膜电导率比纯 α Si:H高的原因,这与对掺杂 α Si:H薄膜电导特性研究的观点一致^[17]。综上所述,未退火的复合薄膜电导率,如图7所示的约为 $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,是在Al掺杂的基础上反映出来的,比类似条件下制备的不掺Al的 α Si:H薄膜的电导率要高。退火后样品的电导率在掺Al的基础上,受薄膜中硅晶相比的控制,随着晶相比的增加,薄膜电导率相应提高。

4 结论

Al/ α Si:H复合薄膜在不高于250℃的退火条件下即开始出现硅的晶体相,退火温度越高,Al层越厚,形成硅晶相的量越高。Al/ α Si:H复合薄膜的电导率受Al原子在 α Si:H中掺杂效应的影响,比纯 α Si:H薄膜的大,随着硅晶体相在复合薄膜中的生成,复合薄膜的电导率受晶相比控制,晶相比增加,电导率增大。

参考文献

- [1] Sameshima T. Status of Si thin film transistors. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 227~230: 1196
- [2] Kuwano Y, Nakano S, Tsuda S. Recent progress in Si thin film technology for solar cells. *Vacuum*, 1991, 42(16): 1035
- [3] Matsuyama T, Terada N, Baba T, et al. High quality polycrystalline silicon thin film prepared by a solid phase crystallization method. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 198~200: 940
- [4] Sousa F, Martins J, Fernandes M, et al. Image processing in a μ -C-Si:H p-i-n image transducer. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 266~269: 1228
- [5] Nast O, Brehme S, Neuhaus D H, et al. Polycrystalline silicon thin films on glass by aluminum induced crystallization. *IEEE Trans Electron Devices*, 1999, 46(10): 2062
- [6] Konno T J, Sinclair R. Metal contact-induced crystallization of semiconductors. *Mater Sci Eng*, 1994, A179/A180: 426
- [7] Liu Chuanzhen, Yang Bailiang, Yuan Jianfeng, et al. Preparation and characterization of poly-crystalline Si films obtained by metal induced crystallization at low temperature. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(1): 61 (in Chinese) [刘传珍, 杨柏梁, 袁剑峰, 等. 金属诱导法低温多晶硅薄膜的制备与研究. 半导体学报, 2001, 22(1): 61]
- [8] Qin Ming, Poon V M C. Ni induced lateral crystallization of amorphous silicon thin films and its characterization. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(1): 57 (in Chinese) [秦明, 蒲文茂 C. 非晶硅薄膜的镍诱导横向晶化工艺及其特性. 半导体学报, 2001, 22(1): 57]
- [9] Richter H, Wang Z P, Ley L. One phonon raman spectrum in micro-crystalline silicon. *Solid State Commun*, 1981, 39: 625
- [10] Tu K N. Selective growth of metal-rich silicide of near noble metals. *Appl Phys Lett*, 1975, 27: 221
- [11] Khalifa F A, Naseem H A, Shultz J L, et al. In situ analysis of aluminum enhanced crystallization of hydrogenated amorphous silicon (α -Si:H) using X-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 1999, 355: 343
- [12] Wang Ruichun, Shen Ge, Yuan Jun, et al. Al induced crystallization of α Si:H thin film. The new progress on material science and engineering '2000. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2000: 1644 [王瑞春, 沈鹤, 袁骏, 等. α Si:H薄膜的Al诱导晶化. 见: 2000年材料科学与工程新进展. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 1644]
- [13] Haque M S, Naseem H A, Brown W D. Interaction of aluminum with hydrogenated amorphous silicon at low temperatures. *J Appl Phys*, 1994, 75(8): 3928
- [14] Spear W E, Le Comber P G. Electronic properties of substitutionally doped amorphous Si and Ge. *Phil Mag*, 1976, 33: 935
- [15] Peng Yingcai, He Yuliang. Research and development on fabrication, structure and properties of nanometer silicon film materials. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1999, 23(1): 42 (in Chinese) [彭英才, 何宇亮. 纳米硅薄膜研究的最新进展. 稀有金属, 1999, 23(1): 42]
- [16] Han Weiqiang. Study on nano silicon based thin films. PhD thesis, Zhejiang University, 1995 (in Chinese) [韩伟强. 纳米硅系薄膜研究. 浙江大学博士学位论文, 1995]
- [17] Peng Yingcai, Liu Ming, He Yuliang, et al. Conductive properties on doping nanometer silicon thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 21(3): 308 (in Chinese) [彭英才, 刘明, 何宇亮, 等. 掺杂nc-Si:H膜的电导特性. 半导体学报, 2001, 21(3): 308]

Conductive Behavior of Al/ α -Si:H Bilayer Thin Films*

Wang Ruichun, Du Piyi, Weng Wenjian and Han Gaorong

(State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Al/ α -Si:H bilayer thin film is deposited on glass substrate by thermal evaporation and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) in a one-chamber deposition apparatus specially designed. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are used to observe the morphology, crystallization and the shift of Si2p binding energy respectively. The results show that α -Si:H can be crystallized at temperature of 250 °C at most in Al/ α -Si:H bilayer films, the amount of crystalline Si increases with the increase in both the thickness of Al sublayer and the annealing temperature. The conductivity of Al/ α -Si:H bilayer films is also much higher than that of pure α -Si:H while Al doping into α -Si:H matrix. Meanwhile, as the crystalline Si phase appeared in Al/ α -Si:H films, the conductivity of Al/ α -Si:H bilayer films increases with increasing of the amount of crystalline Si.

Key words: α -Si:H; Al induced crystallization; bilayer film; poly-Si

PACC: 8115H; 7360J; 7125R; 6150C

Article ID: 0253-4177(2002)10-1067-06

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 69776004, 69890230) and Science Foundation of Ministry of Education of China
Wang Ruichun male, was born in 1975, master degree student majoring in photo electronic thin films.

Du Piyi male, was born in 1956, professor. He is engaged in the research on photo electronic materials and devices.

Received 25 September 2001, revised manuscript received 14 May 2002

©2002 The Chinese Institute of Electronics