

金属诱导法低温多晶硅薄膜的制备与研究*

刘传珍 杨柏梁 袁剑峰 李牧菊 吴 渊 廖燕平 张 玉 王大海 黄锡珉

(中国科学院长春物理研究所北方液晶研究中心, 长春 130021)

摘要: 利用金属诱导晶化(Metal Induced Crystallization, MIC)的方法研究了 a-Si/Ni 的低温晶化, MIC 晶化温度能降低到 440°C。采用 XRD、Raman、SEM、XPS 等分析手段研究了 Ni-MIC 多晶硅薄膜的特性, 对薄膜结构和组成进行了分析, 对晶化过程的机理进行了讨论。

关键词: 金属诱导晶化; 多晶硅

PACC: 6855; 6220; 6170A

中图分类号: TN 304. 8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)01-0061-05

1 引言

随着微电子元器件的系统集成化的出现, 微电子器件结构越来越精细, 同时更需要大面积的材料和器件的制备技术。传统的单晶硅技术一方面成本高, 大面积困难, 同时由于制备温度高, 必需的单晶衬底也使其应用受到限制。大面积低温下获得多晶硅(p-Si)薄膜技术在薄膜晶体管、太阳能电池、图象传感器等微电子技术领域具有很好的应用前景, 从而引起了国际上广泛的重视, 成为当今研究开发的热点。

目前低温制备 p-Si 薄膜的方法主要有: 激光退火晶化^[1,2]、低压化学气相沉积(LPCVD)^[3,4]、固相晶化法(Solid Phase Crystallization, SPC)。利用激光退火低温下从非晶硅获得多晶硅已有大量报道, 但设备昂贵, 成本高, 而且其非平衡退火机制尚不清楚, 其工艺的重复性与稳定性较差。LPCVD 方法制备的晶粒尺寸较小^[4], 且制备的温度较高。固相晶化法工艺简单、成本低、均匀性好、而且能大面积应用, 但是, 其晶化温度一般在 600°C 以上, 因而不能使用大面积的玻璃衬底。

金属诱导晶化是一项很有潜力的新技术方案。

当一定的金属, 例如 Al^[5]、Cu^[6]、Au^[7]、Ag^[8]或 Ni^[9]等沉积在 a-Si:H 上或离子注入到 a-Si:H 薄膜的内部, 其晶化温度低于 a-Si 的 SPC 温度。根据早期的报道^[5], 金属和 a-Si 在界面处发生扩散反应降低晶化温度。晶化能力的增强是由于金属中的自由电子和 Si 的共价键在界面处发生反应, a-Si 的晶化温度可低于 500°C。Carmarata^[10]等报道, Ni 通过离子注入 a-Si 薄膜, 加热形成 NiSi₂ 化合物, NiSi₂ 作为晶核能通过 a-Si 迁移生长。本文采用磁控溅射方法, 在 a-Si 层上溅射一薄层金属 Ni, 在 440°C 结晶化成为多晶硅(p-Si)薄膜, 通过 XRD、SEM、Raman、XPS 等分析手段进行了表征与分析。

2 实验

在(100)Si 衬底上氧化一层 SiO₂, 其厚度在 300 nm 左右, 在 SiO₂ 薄膜上利用 PECVD 方法淀积 a-Si:H 薄膜, 厚度为 300 nm, 生长速率为 20 nm/min 左右。SiH₄ 作为反应气体, 气体流量为 15 sccm, 衬底温度为 200°C, 射频功率密度为 0.03 W/cm², 本底真空为 2 × 10⁻⁴ Pa。反应室压力为 80 Pa。为尽量避免 a-Si 表面污染和氧化, 样品取出后立即放入磁控溅射台生长一薄层金属 Ni, 膜厚约 20 nm, 射频溅射

* 中国科学院九五计划资助项目(KY951-A1-502), 吉林省九五科技攻关计划资助项目和中国科学院院长基金支持项目。

刘传珍 男, 1971 年出生, 1997 年 7 月吉林大学电子工程系毕业, 获得硕士学位。同年, 考入长春物理所攻读博士学位, 主要从事多晶硅(p-Si)材料和薄膜晶体管(TFT)的研究工作。

功率密度为 $5\text{W}/\text{cm}^2$, 衬底温度为 150°C , 本底真空为 $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$, Ar 气流量为 30sccm , 溅射时反应室压力为 0.1Pa . a-Si : H/Ni 在 440 — 520°C 范围内 N_2

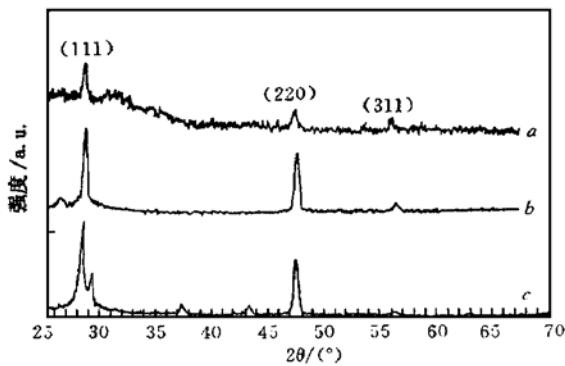


图 1 Ni-MIC p-Si 薄膜在不同结晶温度下的 XRD 衍射图 a 440°C , b 480°C , c 520°C

FIG. 1 XRD Spectra of Ni-MIC p-Si Films at Various Temperatures a 440°C , b 480°C , c 520°C

气氛下退火处理 4h , 然后用稀盐酸腐蚀掉薄膜表面残留的 Ni. 采用范德堡方法测量 Ni-MIC p-Si 薄膜的霍尔迁移率.

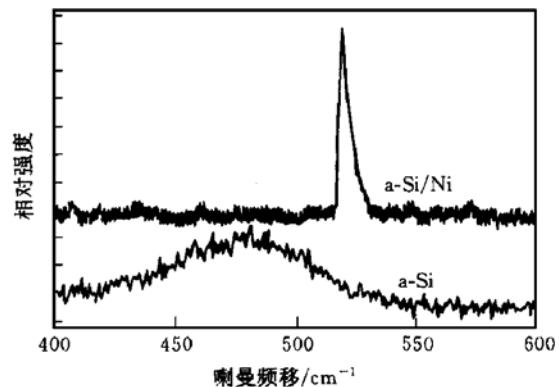


图 2 a-Si/Ni 和 a-Si 薄膜在 440°C 退火 4h 的喇曼光谱图

FIG. 2 Raman Spectrum of a-Si and a-Si/Ni Films Annealed at 440°C for 4h

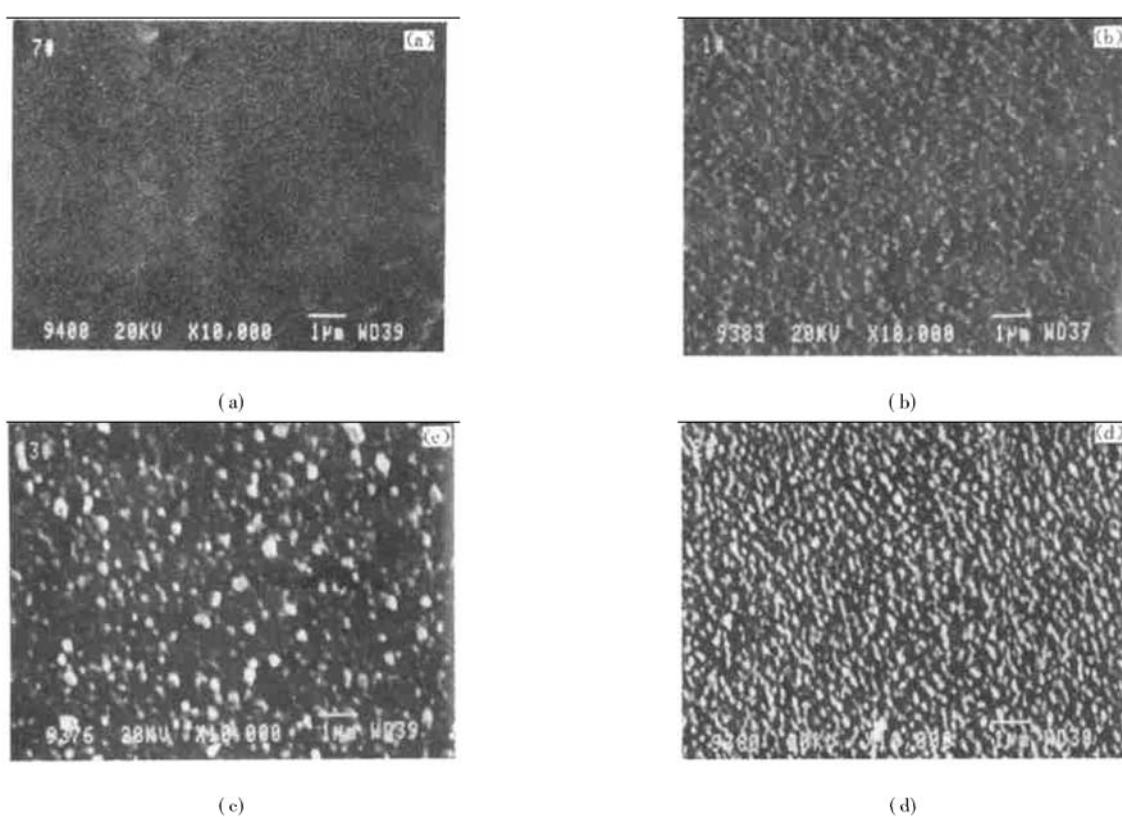


图 3 a-Si 薄膜和 Ni-MIC p-Si 薄膜在不同退火温度的 SEM 照片 (a) 440°C , (b) 440°C , (c) 480°C , (d) 520°C

FIG. 3 SEM Photos of a-Si Films and Ni-MIC p-Si Film Annealing at Different Temperatures (a) 440°C , (b) 440°C , (c) 480°C , (d) 520°C

3 结果与讨论

图1为Ni-MIC p-Si薄膜在440、480、520℃退火4h的XRD谱图。图中出现多晶硅的衍射峰, $d=0.313\text{nm}$ (111), $d=0.191\text{nm}$ (220)和 $d=0.163\text{nm}$ (311)。说明a-Si晶化没有优选晶向。XRD衍射峰的强度随着退火温度的升高而增强。

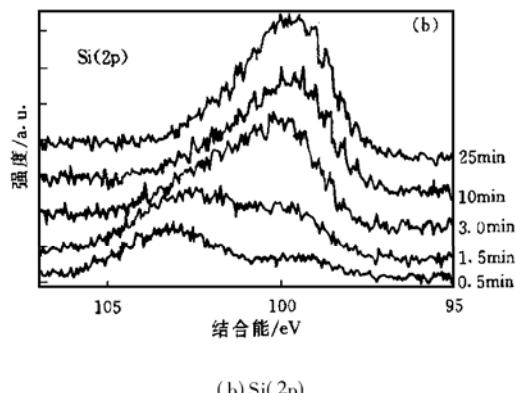
图2为a-Si和a-Si/Ni在440℃退火4h的喇曼光谱图。a-Si谱图上在 480cm^{-1} 处存在一宽的TO声子峰, Ni存在时其喇曼谱图在 520cm^{-1} 处有一尖锐的TO声子峰, 其半峰宽(Full Width at Half Maximum)为 5.0cm^{-1} , 大于单晶硅的FWHM 4.5cm^{-1} , 说明薄膜为多晶结构。由于Ni的存在, a-Si在440℃退火处理后, 在 480cm^{-1} 处没有观察到a-Si的特征峰, 说明薄膜完全晶化为多晶结构。

图3为a-Si和a-Si/Ni在不同温度下退火处理4h的扫描电镜(SEM)的照片。在440℃a-Si薄膜已晶化, 520℃Si薄膜完全晶化为椭圆型晶粒结构, 沿着椭圆的长轴存在层错和孪晶。晶粒尺寸的大小利用下式获得:

$$d = \frac{\sqrt{ab\pi}}{2}$$

式中 d 是晶粒的尺寸; a 、 b 分别是椭圆的长轴和短轴。Ni-MIC p-Si薄膜在440、480和520℃晶化的晶粒尺寸大小分别为 0.21 、 0.25 和 $0.33\mu\text{m}$ 。晶粒尺寸 d 随着晶化温度的升高而变大。

为进一步研究MIC p-Si薄膜的化学组成, 采用光电子能谱XPS做了表面和深度分析, 采用Ar离子对薄膜进行了刻蚀。图4为薄膜的能谱分析结果,



表面氧的分布大于40%, 说明Si薄膜表面被氧化, Ni在p-Si薄膜中的浓度随Ar离子溅射时间(即探测深度)先升高后减小, 在薄膜的内部大约为4%。

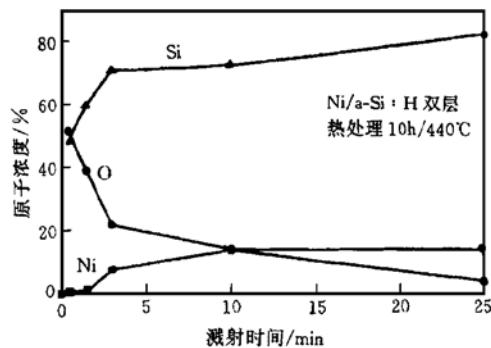


图4 Ni、Si和O的XPS深度分析 a-Si/Ni在440℃退火10h

FIG. 4 XPS Depth Profiles of Ni, Si and O Concentrations in Ni Covered Silicon Film Crystallized 10h at 440°C

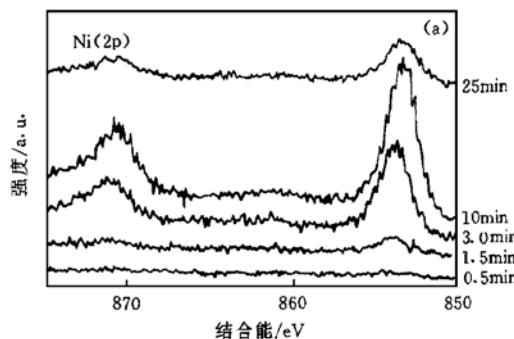
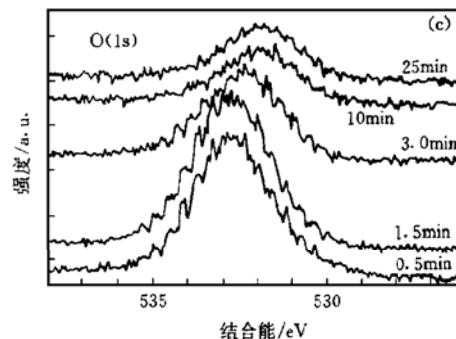


图5(a) Ni (2p)



(c) O (1s)

图5 (a) Ni(2p3), (b) Si(2p3), (c) O(1s)的XPS谱图随着刻蚀时间的变化

FIG. 5 Variation of XPS Spectra of (a) Ni(2p3), (b) Si(2p3), (c) O(1s) with Etching Time

在 Ar 离子溅射前没有检测到 Ni 的存在, 可能是由于 Si 薄膜的表面被氧化, Ni 和 Si 的化合物扩散到主体 Si 中.

Ni(2p3), Si(2p3), O(1s) 的 XPS 谱随着溅射时间的变化如图 5 所示. Si(2p) 的束缚能为 103.1 和 99.5 eV, 进一步证明 Si 薄膜的表面部分氧化, 和表面 O(1s) 的束缚能 533 eV 相一致. 在薄膜的内部, Si(2p) 的束缚能为 99.5 eV, 没有发生明显的化学位移. 氧化的原因可能是由于退火过程中使用的氮气纯度较低, 同时由于薄膜表面对氧的吸附. 薄膜的表面, Ni 的束缚能为 853.6 eV 左右(0.5、1.5 min 线), 从谱图分析可能是 NiSi 相, 从薄膜的表面到内部, 其 Ni 的束缚能发生了较小的化学位移, Ni(2p3) 的束缚能变为 853.3 eV, 可能存在 NiSi 和 NiSi₂ 的混合相. 从谱图的化学位移变化分析看, NiSi 含量随着薄膜的深度变小而 NiSi₂ 随着薄膜的深度呈现变大的趋势, 其相的形成是由退火温度和 Ni/Si 比决定^[11], 其界面由于 Ni/Si 比较大, Ni 在界面发生了积累, 形成了 NiSi.

早期的文献报道^[12] Ni 诱导 a-Si 晶化在 NiSi₂ 存在下, 晶化温度可降低到 500℃, 低温诱导晶化的是由于 NiSi₂ 的迁移, 由于 NiSi₂ 的晶体结构和 Si 的晶体结构是相近, 晶格常数相差 0.4%, 在低于 350℃ 形成 NiSi₂, 作为籽晶. NiSi₂ 和 Si 之间的微小的晶格不匹配(0.4%), 使 Si 容易在 NiSi₂(111) 面生长. 在 Ni 诱导晶化中, Ni 诱导晶化强烈地依赖于 NiSi₂ 的迁移, 其迁移的驱动力是由于亚稳定的 a-Si 转变稳态 c-Si 时的自由能之差. 在 Ni-MIC 中, Ni 和 Si 在 NiSi₂/a-Si(c-Si) 界面的自由能之差作为 Ni 扩散的驱动力^[13]. Ni 原子在 NiSi₂/a-Si 界面的自由能较低, 而 Si 原子在 NiSi₂/c-Si 界面的自由能也较低. 因此通过 Ni 的扩散, a-Si 在 c-Si/NiSi₂ 界面转变为 c-Si. Ni 原子扩散到 a-Si 内, 形成 NiSi₂ 和 NiSi.

对掺杂微量 P 的 Ni-MIC p-Si 薄膜的迁移率等电学特性进行了测量, 测量结果如表 1 所示:

表 1 Ni-MIC p-Si 薄膜的电学特性

Table 1 Electronic Characteristic of Ni-MIC p-Si Film

退火温度/℃	450	500
X-Ray(111) 衍射强度/a. u.	650	700
电阻率/(Ω·cm)	9.3×10^{-3}	1.1×10^{-2}
迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	7.8	18.0

4 结论

在低温下采用 MIC 的方法制备了多晶硅, 晶化温度可降低到 440℃, 在较高的温度下, 薄膜晶化为椭圆型的晶粒结构. Ni 在 Si 中以硅化物的形式存在. 其晶化发生是由于 NiSi₂ 的迁移. 亚稳定的 a-Si 转变稳态 c-Si 时的自由能之差作为其迁移的驱动力.

参考文献

- [1] P. Mei, J. B. Boyce, M. Hack *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**: 3194.
- [2] T. Sameshima and M. Hara, S. Usui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **128**: 1789.
- [3] C. A. Dimitriadis, J. Stoemenos, P. A. Coxon *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 8402.
- [4] Zhang Guobing, Hao Yilong, Tian Dayu *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1999, **20**(6): 463—467(in Chinese).
- [5] G. Radnoci, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, S. F. Gong and M. A. Hasam, *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**: 6394.
- [6] S. W. Russel, J. Li and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**: 5153.
- [7] L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engstrom and P. A. Psaras, *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**: 3674.
- [8] B. Bian, J. Yie, B. Li and Z. Wu, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 7402.
- [9] Y. Kawazu, H. Kudo, S. Onari and T. Arai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, **129**: 729.
- [10] R. C. Cammarata, C. V. Thompson, C. Hayzelden and K. N. Tu, *J. Mater. Res.*, 1990, **5**: 2133.
- [11] Soo Young Yoon and Jae Young Oh, *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**: 6463.
- [12] C. Hayzelden, J. L. Batstone and R. C. Cammarata, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **60**: 225.
- [13] C. Hayzelden and J. L. Bastone, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**: 8279.

Preparation and Characterization of Poly-Crystalline Si Films Obtained by Metal Induced Crystallization at Low Temperature^{*}

LIU Chuan-zhen, YANG Bai-liang, YUAN Jian-feng, LI Mu-ju, WU Yuan,
LIAO Yan-ping, ZHANG Yu, WANG Da-hai and HUANG Xi-min

(Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract: Amorphous silicon (a-Si) films were deposited by PECVD and then crystallized by Metal Induced Crystallization (MIC) at various temperatures. The crystallization temperature was reduced to 440°C. The Ni-MIC p-Si thin films were characterized by using XRD, Raman, SEM and XPS. The depth profiles of structure and chemical composing of the films were analyzed, and the crystallization mechanism was discussed.

Key words: Metal Induced Crystallization (MIC); poly-crystalline Si

PACC: 6855; 6220; 6170A

Article ID: 0253-4177(2001)01-0061-05

* Project Supported by Ninth 5-Year Plan of The Chinese Academy of Sciences (KY951-A1-502), by Ninth 5-Year Plan of Science and Technology of Jilin Province and by Doctor Foundation of The Chinese Academy of Sciences.

LIU Chuan-zhen male, was born in 1971. Graduated in Electronic Engineering Department of Jilin University in July 1997. At the same year, entered Changchun Institute of Physics for doctor degree, the main research work is p-Si material and thin film transistor (TFT).