

# 珀耳帖效应对无序绝缘衬底上 多晶硅激光再结晶的影响

柳 承 恩

(南京大学物理系)

1984年10月4日收到

本文讨论了珀耳帖效应对无序绝缘衬底上多晶硅激光再结晶的影响。在激光扫描的同时给样品通以电流，在固液界面处珀耳帖致冷和致热效应改变了温度分布和影响了结晶过程。实验结果表明，电流方向和激光扫描方向一致时的再结晶的晶粒比方向相反时或不通电流时大得多，并且单次扫迹的宽度增宽、沿着激光扫描方向的定向结晶增强。在适当的条件下，定向结晶可以占绝对优势。

## 一、引言

随着集成电路向高速、高集成度发展，要求器件三维化，使得人们对无序绝缘衬底上制备单晶硅薄膜产生浓厚的兴趣，其中多晶硅激光扫描再结晶由于要求衬底温度较低，显示了一定的优越性。晶体生长是个非常复杂的理论和技术问题，而细微的激光束和薄膜的特殊性又使问题更趋复杂化。近年来许多研究人员在这方面进行了许多探索工作<sup>[1-11]</sup>，设计了一些可取的温场，计算了温度分布，有些也触及了成核和生长动力学问题，已用激光扫描制备出薄膜晶粒长度达几百微米的再结晶薄膜。本文提出在无序绝缘衬底上多晶硅激光扫描的同时，给样品通以电流，利用珀耳帖效应建立较适合晶体定向生长的温场，研究了珀耳帖致冷、致热效应以及相变潜热对结晶行为的影响。制备出的薄膜晶粒长可达毫米量级。

## 二、实验方法

实验样品采用电阻率为  $10\Omega \cdot \text{cm}$  左右的 n 型(100)单晶硅用热氧化生长一层  $8000\text{ \AA}$  厚的  $\text{SiO}_2$ ，在  $\text{SiO}_2$  上用 LPCVD 法淀积一层厚度为  $6000\text{ \AA}$  的未掺杂的多晶硅，再在其上低温淀积一层厚度为  $3000\text{ \AA}$  左右的  $\text{SiO}_2$  覆盖层[见图 1(a)]，以阻止多晶硅熔化时因表面张力聚结成丘，使再结晶表面平坦，同时也可以防止外界对结晶表面的沾污。为了通电流，样品在扫描方向的两端除去  $\text{SiO}_2$ ，再用真空蒸发制备上铝电极，并由直流稳压电源提供电流。衬底温度控制在  $400^\circ\text{C}$  左右。扫描激光用 CW 氩离子激光器，功率 10 瓦连续可调，光束经透镜聚焦成  $100\mu\text{m}$  左右，通过偏离焦点，束径可作微量改变[见图 1(b)]。样品置于马达驱动的微动台上，x 方向作连续扫描，扫描速度从 5 厘米/秒到 0.4

厘米/秒分为数档;  $y$  方向可步进, 每步分别为  $38、33、22 \mu\text{m}$  或者手动。激光扫描时, 加热炉上通以氮气, 使样品置于氮气保护中。

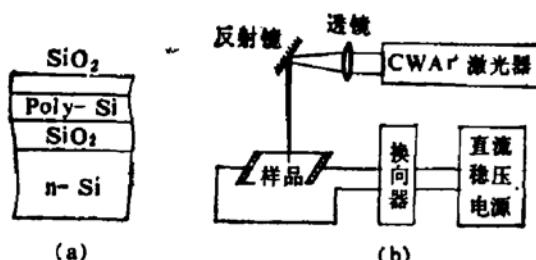


图 1 样品剖面和装置示意图

液相结晶过程是原子自由运动的重组排列, 有利于生长大晶粒乃至单晶薄膜, 因此本实验中, 通过调节激光功率使激光扫描作用点的硅膜刚进入熔化状态。

原始多晶硅和经过激光扫描处理后的样品, 用氢氟酸除去  $\text{SiO}_2$  覆盖层, 再用 Secco

腐蚀剂超声腐蚀, 以显示晶粒间界, 用金相显微镜作形貌观察和照相, 用透射电子显微镜(TEM) 作电子衍射和衍衬图象观察和照相。

### 三、实验结果

图2为原始多晶硅的 TEM 衍射环和衍衬图象(见图版 II)。

首先试验了样品通电与不通电以及通电方向不同所带来的影响。试验是在同一样品上进行。激光功率 5.8 瓦, 束径  $80 \mu\text{m}$ , 扫描速度 0.7 厘米/秒, 采用交叠扫描, 步进  $22 \mu\text{m}$ 。图 3(见图版 I)(a)、(b)、(c) 分别为该样品正电流(即电流方向与扫描方向一致)区的 TEM 衍射花样和衍衬照片; 图 3(d) 为负电流(即电流方向与扫描方向相反)区的衍衬照片; 图 3(e) 为未通电流区的衍衬照片。从图 3 中我们可以看出负电流区和零电流区的晶粒基本相差不多, 但正电流区的晶粒很明显增大了许多倍, 衍射图样几乎都呈(100)面。图 3(b) 为晶粒走向与扫描方向基本平行的晶粒, 图 3(c) 为晶粒走向与扫描方向基本横交的晶粒。

为了较仔细地观察电流对结晶的影响, 采用激光束单次扫描, 观察彼此分开的扫描痕迹。图 4(见图版 II) 显示的为 24 号样品, 宽 4 mm, 通以 500 mA 的电流, 激光功率 6 瓦。图 4(a) 为未去除  $\text{SiO}_2$  覆盖层的显微照片, 上面的一条为正电流扫迹, 中间的一条为负电流扫迹, 下面的一条为零电流扫迹, 可见正电流的结晶痕迹已很明显, 而负电流和零电流只看到淡淡的影子。除去氧化层后, 用 Secco 腐蚀后, 可看到正电流晶粒大, 呈现液相结晶的特征, 而负电流和零电流晶粒较小[见图 4(b)]。

25 号样品上, 正、负电流均已明显发生液相结晶, 图 5(见图版 II)(a)、(b) 分别为其正、负电流结晶后显示出晶粒间界的金相显微镜的形貌照片, 表明正电流晶粒大, 负电流晶粒小。再仔细地比较一下, 可看到正电流扫迹比负电流扫迹宽些, 相差竟达 16%。图 5(c) 为仅用激光扫描而未通电流的扫迹照片, 其宽度与负电流的相差不多。

在不同激光功率密度下观察了正、负电流结晶的差异, 结果是一致的, 都是正电流晶粒大, 负电流晶粒小。当然, 如果功率密度过大, 熔区处于过热状态, 此时晶粒差异减小, 有的看到结晶向两侧聚丘、表面覆盖的  $\text{SiO}_2$  严重形变乃至出现破坏现象。

在功率相同, 扫描速度不变的情况下, 试验了电流密度不同对再结晶的影响。所用的功率 6 瓦, 样品宽度 4 mm, 扫描速度为 1 厘米/秒, 结果只在电流达 400 mA 时, 正负电流晶粒大小差异才比较明显, 并出现了沿扫描方向走向的晶粒。

还在不同的扫描速度下，试验了正负电流对再结晶的影响。在每种速度下都使薄膜进入熔化再结晶。实验表明，只在扫描速度低于1厘米/秒时，正负电流的结晶差异才明显。

## 四、分析与讨论

### 1. 激光束作用于硅-绝缘体-硅（SIS）结构上的温场

H. E. Cline 曾计算了 SIS 结构上激光扫描作用时的瞬态温度分布<sup>[10]</sup>。对于  $0.5 \mu\text{m}$  硅膜- $1 \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  层-硅衬底结构，当激光束高斯半径  $\omega$  为  $50 \mu\text{m}$ ，扫描速度  $v$  为 1 厘米/秒时，所得到的温场中，热流几乎平行于晶片表面，等温线几乎是完美的圆。Inan. Chen 和 Sanboh. Lee 也作过类似的计算分析，得到完全相似的结果<sup>[11]</sup>。这种温场的再结晶，我们可以简单地用图 6 所示的一维运动坐标系来分析问题， $x$  轴垂直于熔化区的后沿（结晶界面），原点固定在后沿上并随其移动， $T_m$  是熔点。

应该指出，在 H. E. Cline 等人的计算中没有考虑潜热的影响。实际上，界面处（包括熔化界面和结晶界面）的潜热量值是不能忽略的。以扫描速度  $v = 1$  厘米/秒来计算，取硅的熔化潜热  $L = 1.66 \times 10^3$  焦耳/克，硅的密度  $\rho = 2.33$  克/厘米<sup>3</sup>，可以估算出潜热在界面处单位时间单位面积上吸收或放出的能量：

$$Q = Lv\rho = 3.86 \times 10^3 \text{ 焦耳/厘米}^2 \cdot \text{秒}.$$

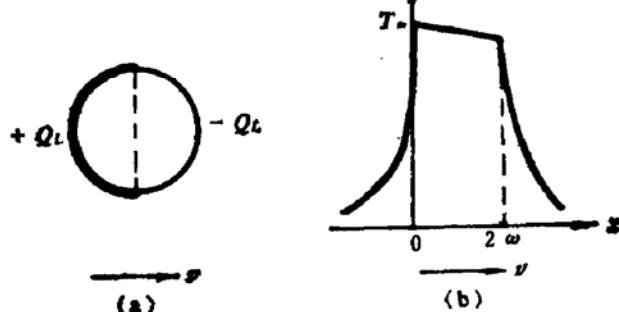
这相当于每平方厘米上受到 3.86 千瓦的功率作用，并且其值随着  $v$  的增加而线性增加。可见潜热所引起的熔区前后沿的温度起伏将是可观的，其对瞬

态温度分布的影响是必须考虑的。这里不打算根据热导方程、考虑潜热效应作严格的解析，仅根据熔化界面吸热，结晶界面放热 [图 7(a)]，用图 7(b) 所示的温度分布曲线作定性的说明。

很明显，图 7(b) 的温度分布对薄膜定向结晶生长是不利的。首先，熔区中温度梯度是负的，在激光功率不太大时，

熔体往往处于过冷状态，这样的结晶界面就极不稳定<sup>[12]</sup>，其结晶速度完全不为激光扫描速度所制约而变得不可控制，这是人工晶体生长所不允许的。其次，由于结晶界面的温度梯度很大，结晶速度将很大，在结晶时形成了从左右向中间呈横向的和从后沿向前呈纵向的竞争生长局面。这种竞争局面，可从未通电流、单次扫描的金相照片图 5(c) 中看到。

图 7 潜热效应对的温度分布的影响示意图



### 2. 珀耳帖效应对温场的改善

由于固液界面存在珀耳帖电势，其电场方向由熔体指向固体，当电流由熔体流向晶体时，电子在界面处被珀耳帖电势的电场加速，在界面处放出热量（珀耳帖致热）。当电流由

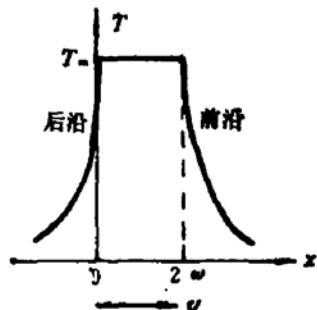


图 6 激光作用在 SIS 结构上的温度分布示意图

晶体流向熔体时,电子要在界面处克服珀耳帖电势形成的势垒而消耗能量,在界面处吸收能量(即珀耳帖致冷).

当沿激光扫描方向通以电流密度为  $J$  的电流(即实验中所谓的正电流)时,在熔区后

沿电流由晶体流向熔体而致冷,而熔区前沿电流由熔体流向晶体而致热,界面上某点单位时间单位面积上珀耳帖热可表为:

$$Q_x = \alpha T_m J \cos \alpha. \quad (1)$$

其中:  $\alpha$  为绝对塞贝克系数,  $T_m$  为熔点,  $\alpha$  为界面上某点法向与电流方向间的夹角.

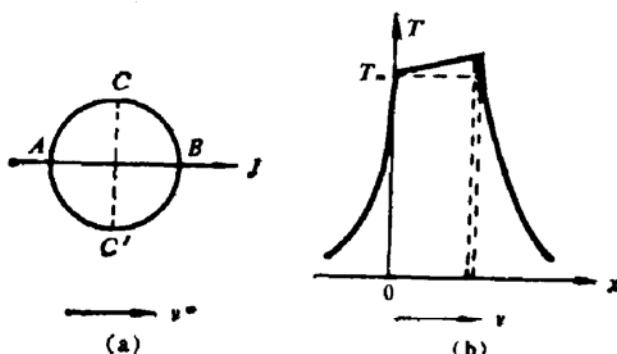


图 8 珀耳帖效应对温度分布的影响示意图

$$Q_x^A = -\alpha T_m J \quad \text{负号表示吸热}$$

同样,前沿的 B 处

$$Q_x^B = +\alpha T_m J. \quad \text{正号表示放热}$$

而结晶界面的侧沿上 C, C' 点处

$$Q_x^{C(C')} = 0. \quad (2)$$

区间 AC (或 AC')、BC (或 BC') 按余弦律渐变过渡.

由于珀耳帖效应,将使熔区出现如图 8(b) 所示的温度分布,该分布的特点是:

(1) 由于后沿吸热和前沿放热,其效应与潜热效应正相反,刚好起了平整潜热所带来的温度起伏作用.

(2) 适当的电流密度、适当的激光扫描速度,可使珀耳帖效应的影响增强、潜热的影响减弱,从而使熔区在  $x$  方向上的温度梯度由负变到零,或变成正温度梯度. 在没有溶质影响时,这样的熔区的结晶界面可望是稳定的.

(3) 由于后沿界面珀耳帖致冷作用,使其温度梯度变陡,使后沿结晶速度加快,竞争加强,也即,使沿激光扫描方向上的定向结晶加强,这是再结晶大晶粒薄膜的必要条件.

图 3 激光交叠扫描结晶的 TEM 照片中,正电流晶粒大,并且晶粒生长存在纵向[图 3(b)] 和横向 [图 3(c)] 均可从这里得到合理解释.

图 5 激光单次扫描的金相照片中,正电流图 5(a) 不但晶粒大,而且定向结晶已占绝对优势,在扫迹中心出现了宽约  $20 \mu\text{m}$ ,看不到晶粒间界的再结晶条,其长度达毫米量级. 由于其长宽尺寸悬殊,为了放大看清楚结晶情况,图 5(a) 只给出了其中 100 多微米长一段的照片,整个照片中的形貌与上述分析是完全一致的.

如果加在样品上的电流方向与扫描方向相反(即实验中所谓的反电流),珀耳帖效应将和潜热效应叠加,将更加加剧前后沿的温度起伏,生长界面负温度梯度更增大,过冷状态加深,这将增加结晶生长的随机性. 从图 5(b) 可以看出,负电流结晶时,其后沿和左右侧沿竞争优势没有一定规律,也即是它们各自都可能占优势,但又都维持不长.

另外,正电流时,熔化沿由于珀耳帖致热而温度增高,使熔化沿拓宽,熔区稍稍膨大,因此在相同的激光功率、电流密度和扫描速度下,正电流扫迹比负电流或零电流的扫迹均

略宽些，这是合乎逻辑的。

在激光扫描通电再结晶中，虽然珀耳帖热和潜热是次要因素，但它们对多晶硅薄膜的再结晶行为却起着重要影响。从上面的实验结果和分析中可以看出，欲使再结晶沿扫描方向的定向生长在结晶竞争中占优势，其必要条件是

$$aT_m J > L\nu\rho. \quad (3)$$

## 五、结 论

1. 在无序绝缘衬底上多晶硅激光扫描再结晶中，能够利用珀耳帖效应来影响熔区的温场，进而影响再结晶的行为；当电流方向与激光扫描方向一致时，再结晶的晶粒增大，沿扫描方向的定向结晶加强，单次扫迹也加宽。

2. 适当调节电流密度和适当控制激光扫描速度，利用珀耳帖效应可以建立较适合晶体沿扫描方向定向生长的温场。

3. 结晶沿的珀耳帖致冷和熔化沿的珀耳帖致热，有抑制相变潜热所引起的熔区前后界面的温度起伏的作用。

上述关于珀耳帖效应的分析，对于其他加热源（如石墨条、电子束或非相干光源等）的多晶硅液相再结晶的影响也基本上是适用的，而电流和激光扫描速度的可调节，又增加了使用的灵活性。

在样品制备和 TEM 观察中得到了王维珍、高维忠、刘智慧三位同志的支持；周建平同志参加了不少实验工作；实验结果曾与鲍希茂副教授作了十分有益的讨论，作者在此谨表示衷心的感谢。

## 参 考 文 献

- [1] M. W. Geis, D. C. Flanders and H. I. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 71(1979).
- [2] H. W. Lam, R. F. Pinizzotto and A. F. Tasch, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1981 (1981).
- [3] D. K. Biegelsen, N. M. Johnson, D. J. Bartelink and M. D. Moyer, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 150 (1981).
- [4] T. J. Stultz and J. F. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 498 (1981).
- [5] W. G. Hawkins, J. G. Black and C. H. Griffiths, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 318 (1982).
- [6] J. Sakurai, S. Kawamura, H. Mori and M. Nakano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L176 (1981).
- [7] 鲍希茂、柳承恩、杜德安、许晨，南京大学学报（自然科学版），**2**, 229(1983).
- [8] Nao-aki, Aizaki, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 686 (1984).
- [9] Koji Egami and Masakazu Kimura, Tsuneo Hamaguchi, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 962 (1984).
- [10] H. E. Cline, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2683 (1983).
- [11] Inan Chee and Sanboh Lee, *J. Appl. Phys.*, **54**, 1062 (1983).
- [12] 闵乃本著，晶体生长的物理基础，上海科学技术出版社(1982)。

## Influence of Peltier Effect on Laser Recrystallization of Poly-Si on Amorphous Insulation Substrate

Liu Cheng'en

(Department of Physics, Nanjing University)

### Abstract

The influence of peltier effect on laser recrystallization of poly-Si on amorphous insulation substrates is discussed. The results show that if the current direction is consistent with the direction of laser scanning, the grain size of recrystallized poly-Si is much larger than that in opposite current or without any. The width of single trace of Laser scanning is increased and crystallization in laser scanning direction is enhanced when the current direction is consistent with that of laser scanning. Under proper conditions the directional crystallization will be dominant in the recrystallization process.