

文章编号: 1001-3806(2013)05-0587-05

连续氩氪离子激光晶化非晶硅薄膜的研究

周德让, 段国平, 陈俊岭, 韩俊鹤, 黄明举*

(河南大学 物理与电子学院 河南省光电信息材料与器件重点学科开放实验室, 开封 475001)

摘要: 为了研究连续激光晶化非晶硅薄膜中激光功率密度对晶化效果的影响, 利用磁控溅射法制备非晶硅薄膜, 采用连续氩氪混合离子激光器对薄膜进行退火晶化, 用显微喇曼光谱测试技术和场发射扫描电子显微镜研究了薄膜在 5ms 固定时间下不同激光功率密度对晶化效果的影响, 并对比了普通玻璃片和石英玻璃两种衬底上薄膜晶化过程的差异。结果表明, 在一定激光功率密度范围内 ($0\text{kW}/\text{cm}^2 \sim 27.1\text{kW}/\text{cm}^2$), 当激光功率密度大于 $15.1\text{kW}/\text{cm}^2$ 时, 普通玻璃衬底沉积的非晶硅薄膜开始实现晶化; 随着激光功率密度的增大, 晶化效果先逐渐变好, 之后变差; 激光功率密度增大到 $24.9\text{kW}/\text{cm}^2$ 时, 薄膜表面呈现大面积散落的苹果状多晶硅颗粒, 晶粒截面尺寸高达 478nm ; 激光功率密度存在一个中间值, 使得晶化效果达到最佳; 石英衬底上沉积的非晶硅薄膜则呈现与前者不同的结晶生长过程, 当激光功率密度为 $19.7\text{kW}/\text{cm}^2$ 时, 薄膜表面呈现大晶粒尺寸的球形多晶硅颗粒, 并且晶粒尺寸随着激光功率密度的增大而增大, 在 $27.1\text{kW}/\text{cm}^2$ 处晶粒尺寸达到最大 $5.38\mu\text{m}$ 。研究结果对用连续激光晶化法制备多晶硅薄膜的研究具有积极意义。

关键词: 薄膜; 多晶硅; 连续激光晶化; 激光功率密度; 衬底

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.05.006

Study about continuous $\text{Ar}^+ \text{Kr}^+$ laser crystallization of amorphous silicon thin film

ZHOU De-rang, DUANG Guo-ping, CHEN Jun-ling, HAN Jun-he, HUANG Ming-ju

(Open Laboratory of Key Subject of Photoelectric Information Material of Henan Province, School of Physics and Electron, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: In order to study the influence of laser power density on crystallization effect in continuous laser crystallization of amorphous silicon thin film, amorphous silicon thin films were prepared by means of magnetron sputtering and then crystallized by continuous $\text{Ar}^+ \text{Kr}^+$ laser. Crystallization effect was studied by means of micro-Raman spectroscopic measurement and field emission scanning electron microscope under the fixed time 5ms and different laser power density. The difference of crystal growth process on two different substrates-common glass substrate and quartz substrate was compared. It was shown that within the limit of $27.1\text{kW}/\text{cm}^2$ the amorphous Si films were able to be crystallized at laser power densities above $15.1\text{kW}/\text{cm}^2$ on common glass substrate, crystallization effect became better first and then worse with the increase of laser power density, large area of scattered apple shape polysilicon particles of crystal size around 478nm can be obtained at $24.9\text{kW}/\text{cm}^2$. An intermediate laser power density value exists to make the crystallization effect best. Films deposited on quartz substrate present a different crystallization growth process, large spherical polysilicon particles emerged as the energy density reaches to $19.7\text{kW}/\text{cm}^2$, with the increase of energy density, the particle size got larger and the maximum size $5.38\mu\text{m}$ was obtained at $27.1\text{kW}/\text{cm}^2$. These results play a positive role in studying preparing poly-Si thin film by means of continuous laser crystallizing.

Key words: thin films; polycrystalline silicon; continuous laser crystallization; laser power density; substrate

基金项目: 省部共建河南大学科研基金资助项目(SBGJ090513)

作者简介: 周德让(1989-), 男, 硕士研究生, 现主要从事激光晶化法制备多晶硅薄膜的研究。

* 通讯联系人。E-mail: hmingju@163.com

收稿日期: 2013-01-07; 收到修改稿日期: 2013-01-26

引言

多晶硅薄膜材料同时具有单晶硅材料的高迁移率及非晶硅材料的可大面积制备、低成本等优点, 被广泛运用于图像传感器、薄膜晶体管等领域; 同时多

晶硅薄膜材料能有效吸收可见光、具有很好的稳定性,被公认为是理想的高效、低耗光伏材料^[1-2],因而其研究越来越引起人们的关注^[3-5]。

制备多晶硅薄膜的方法包括直接沉积法^[6]和二次晶化法^[1],后者又包括常规高温炉退火^[7]、快速热退火^[8]、金属诱导晶化^[9]和激光晶化法^[3-5]等。激光晶化法作为一种制备多晶硅薄膜的再结晶技术,具有形成快速、低温制备环境、对衬底要求低等优点^[1],因而获得了广泛的关注与研究。根据激光器的类型不同,可以将激光晶化法分为分子脉冲激光晶化法(excimer laser crystallization, ELC)和连续激光晶化法(continuous laser crystallization, CLC)两种类型,其中分子脉冲激光因其极短的持续照射时间,能在薄膜的表层瞬间完成退火晶化而同时对衬底没有损伤,从而可以采用廉价衬底,大大降低工业生产成本。然而利用 ELC 制备出来的多晶硅薄膜晶粒尺寸较小(一般纳米量级),其场效应迁移率较低,难以满足制备大容量、高速率信息显示、信息转换薄膜晶体管(thin film transistor, TFT)的需求。要获得大晶粒尺寸的多晶硅薄膜,激光的能量窗口必须控制在一个很窄的范围之内来触发“超级横向生长机制”^[10],这对设备的要求过高而难于操作;相比之下,CLC 因其可控的照射时间、较小的冷却梯度的优势,能制备出大晶粒尺寸低缺陷密度的多晶硅薄膜,在制备高性能薄膜晶体管及太阳能电池方面具有广阔的应用前景^[11-13]。

在 CLC 处理非晶硅薄膜过程中,影响晶化效果的因素很多,包括激光功率密度、激光波长、衬底类型、薄膜厚度、激光照射退火时间(或称扫描速率)等等。作者在实验中对退火时间进行了精确的控制,在固定的退火时间 5ms 下,研究不同激光功率密度对薄膜退火晶化的影响,并对比普通玻璃片和石英玻璃两种不同衬底上薄膜的晶化过程,为 CLC 制备多晶硅薄膜的应用提供技术参量。

1 实验过程

1.1 非晶硅薄膜的制备

采用中国科学院微电子中心 SP-II 型直流磁控溅射仪制备 n 型 a-Si 薄膜。衬底分别为厚度为 2mm 的普通玻璃片和 2mm 的石英玻璃片,普通玻璃片室温下的热导率 0.75W/(m·K),石英玻璃片室温下的热导率为 1.4W/(m·K),表面光洁度为 2 级。溅射靶材是质量分数为 0.9999 的 n 型单晶硅,工作气体是质量分数为 0.99999 的高纯氩气,本底

真空度为 1.5×10^{-4} Pa,靶基间距 8cm,溅射功率为 150W,工作气压为 1.3Pa,溅射时间为 40min,制备出的薄膜厚度为 768nm。

1.2 激光晶化

实验装置如图 1 所示,激光光源为 Coherent 公司生产的氩氦混合离子激光器,型号为 I70C。为防止在受热过程中薄膜融化后的液体流动对结晶产生的影响,通过全反射棱镜将光引入到下方,并通过凸透镜聚焦到下面的样品台,入射到样品上的光相对于出射光的利用率为 91%,光斑聚焦直径约为 30 μ m,激光功率密度变化范围为 0kW/cm² ~ 27.1kW/cm²。实验中样品台由步进电机带动前进,精确控制了薄膜的受热时间。其运动方式如图 1 下方所示,是逐点延迟前进的,延迟时间为 5ms,即为激光退火时间。采用波长为 514nm 的连续激光退火晶化,研究普通玻璃片衬底上薄膜在不同功率密度的晶化效果;之后改变衬底类型,对比石英衬底上薄膜晶化过程的差异。

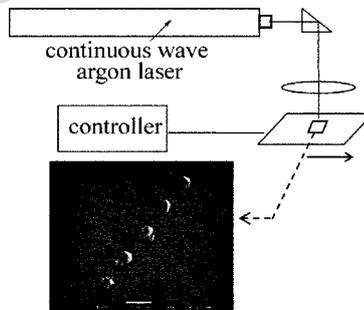


Fig. 1 Crystallization device schematic diagram

1.3 测试手段

采用共焦显微喇曼光谱仪对晶化前后的薄膜进行晶相测试,用场发射扫描电子显微镜(scanning electronic microscopy, SEM)对晶化后的薄膜进行表面形貌测试。喇曼光谱仪的型号为 Reinshaw R-1000,光源为功率 1mW 的半导体激光器,为防止测量时激光在薄膜表面产生的热效应对测试结果产生影响,激光功率衰减为原来的 10%。经测量,出射光功率为 0.2mW,光斑聚焦直径 $d = 1.22 \times \lambda / d_{NA} = 1.93 \mu\text{m}$ (波长 $\lambda = 632.8\text{nm}$,数值孔径 $d_{NA} = 0.4$),功率密度为 68W/cm²,远小于晶化阈值,对测量结果产生的影响可以忽略不计。扫描电子显微镜为 JEOL 公司生产的 JSM-7001F 型。

2 实验结果与讨论

2.1 激光功率密度对晶化效果的影响

对直线上的圆斑中间范围进行喇曼光谱测量,图

2 为不同激光功率密度下激光照射退火后的喇曼光谱图。图中曲线 *a* ~ 曲线 *h* 分别为激光功率密度在 0 kW/cm^2 , 13.2 kW/cm^2 , 14.5 kW/cm^2 , 15.1 kW/cm^2 , 17.3 kW/cm^2 , 19.5 kW/cm^2 , 21.7 kW/cm^2 和 23.2 kW/cm^2 时的喇曼线,从图中可以看出,*a* 线在 480 cm^{-1} 附近呈现宽泛的喇曼峰,为非晶硅的特征峰,表明薄膜为非晶态,没有实现晶化;当功率密度达到 13.2 kW/cm^2 时,出现 *b* 线,看到薄膜除了在 480 cm^{-1} 附近有宽峰外,在 520 cm^{-1} 附近处也开始显出峰位,这是晶硅的峰位,但是峰值较弱。由于功率密度比较低,此时薄膜内部主要为非晶硅聚集体,还未开始结晶^[14]。随着激光功率密度的增大, 520 cm^{-1} 附近处的峰越来越尖锐,当功率密度达到 15.1 kW/cm^2 ,图中对应的喇曼线 *d* 在 520 cm^{-1} 附近已经出现了比较明显的尖峰,表明薄膜中已有结晶现象产生,功率密度达到了晶化阈值。随着激光功率密度的增大,图中 520 cm^{-1} 附近的喇曼线越来越尖锐、半峰全宽越来越窄,峰值强度也越来越大,表明晶化效果越来越好。

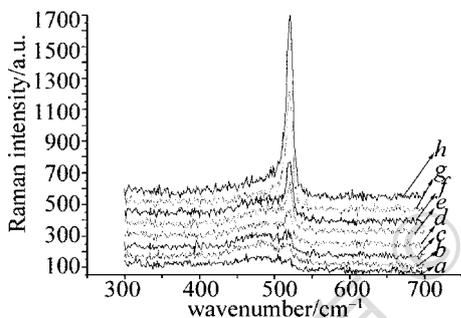


Fig. 2 Raman spectra of laser annealing Si thin films at different power density

继续增大激光功率密度,得到 24.2 kW/cm^2 , 24.9 kW/cm^2 和 25.5 kW/cm^2 处的喇曼线,分别对应图 3 中的曲线 *i*, *j*, *k*。多晶峰均比较尖锐,峰值也随着激光功率密度的增大而增大。

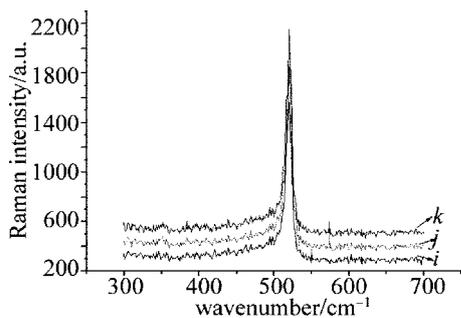


Fig. 3 Raman spectra of laser annealing Si thin films at higher power density

利用公式 $X = \frac{I_c + I_m}{I_a + I_c + I_m}$ 计算薄膜的晶化

率^[15]。其中 I_a, I_m, I_c 分别为 480 cm^{-1} (非晶硅特征峰)、 510 cm^{-1} (多晶硅特征峰)、 520 cm^{-1} (单晶硅特征峰)处经高斯拟合后的相对积分强度。结果如图 4 中曲线 *a* 所示。

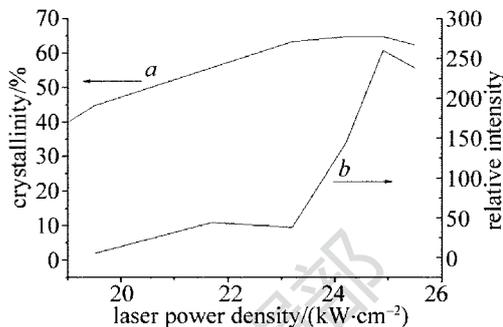


Fig. 4 Relation between crystallinity of Si film and laser power intensity

可以看到,随着激光功率密度的增大,薄膜的结晶率总体上呈现逐渐增大的趋势,但当功率密度增大到一定值的时候,继续增大功率密度,反而出现有结晶率下降的情况。造成这种现象出现的可能原因有很多:一方面本实验是在常温空气中进行的,随着激光功率密度的增大,薄膜表面结晶的硅被氧化,降低了其在薄膜中的比重;另一方面,由于激光光斑为高斯分布的,薄膜表面受热不够均匀,在加热退火晶化的过程中容易出现热回流与重结晶的状况,也降低了晶硅的比例^[16];再者当激光能量密度超过一定阈值的时候,薄膜也可能出现过冷而再次非晶化^[17]。

图 4 中曲线 *b* 是薄膜晶化后的相对强度(多晶峰峰值与半峰全宽的比值)与激光功率密度的变化关系,从图中可以看出,随激光功率密度的增大,相对强度值总体上呈现增大的趋势,但不是绝对的正向增大,中间出现降低现象,这也可能是激光光斑分布不均匀导致受热不均引起的;当激光功率密度增大到一定值的时候,继续增大功率密度,相对强度出现较为明显的下降,这与结晶率的变化趋势对应。可以得到,激光功率密度过大或过小,都不利于制备出优质的结晶率高的多晶硅薄膜,功率密度存在中间的合适值,使得晶化效果达到最佳。

图 5 为激光功率密度分别为 0 kW/cm^2 , 15.1 kW/cm^2 , 24.9 kW/cm^2 和 26.8 kW/cm^2 时,激光退火后的 SEM 图。从图中看出,激光照射前,薄膜表面呈致密的非晶硅颗粒形状,这与喇曼测试结果一致;当激光功率密度为 15.1 kW/cm^2 时,出现了多晶硅颗粒,说明功率密度达到了晶化阈值,这与图 2 中的 *d* 线吻合;图 5c 是激光功率密度在 24.9 kW/cm^2

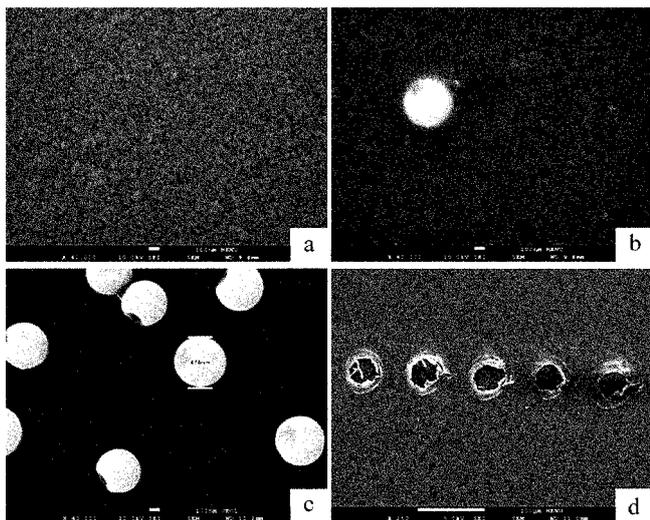


Fig. 5 SEM images of Si thin film surface before and after irradiation under different power density

cm² 时的 SEM 图像,从图中可以看到,视场内有大面积散落的颗粒,截面尺寸高达 478nm,这表明晶化效果良好,视场上方出现有连体的多晶硅颗粒,这是由于薄膜融化结晶的过程中,薄膜成核的位置比较靠近,结晶空间重叠所致;图 5d 显示激光功率密度继续升高至 26.8kW/cm² 时,薄膜已经出现烧蚀的现象,因此激光功率密度不能无限制增大。实验中在较宽的能量窗口下晶粒尺寸接近 480nm,反映了利用连续激光晶化制备多晶硅的优势:较长时间的温度上升及较小的冷却梯度,容易制备出大晶粒尺寸的多晶硅薄膜^[11]。值得注意的是,实验中出现的苹果状的多晶硅颗粒是其它参考文献中未曾发现的。

2.2 衬底对晶化效果的影响

图 6 是采用石英衬底的硅薄膜退火前后的 SEM 图像。图 6a 是硅薄膜晶化前的 SEM 图像,由图可以看出,石英衬底上的薄膜与普通玻璃衬底上的薄膜一样由致密的非晶硅颗粒组成;当激光功率密度增加到 19.7kW/cm² 时,出现了图 6b 球状的大晶粒多晶硅颗粒,随着功率密度的增大,颗粒的大小也逐渐增大,当功率密度达到 24.2kW/cm² 时,晶粒直径最大为 4.47μm;当激光功率密度达到最大 27.1kW/cm² 时,晶硅的颗粒直径高达 5.38μm。由于衬底与薄膜的热系数差异,及高能量长时间照射使得薄膜照射区域处于一个高热应力的环境,所以薄膜会出现图中的皴裂现象^[11]。从结晶的位置可以看出,部分晶粒是在裂痕之间生长,说明薄膜没有经历融化的过程,而是直接以固相晶化的方式形成多晶硅颗粒。MAVI 等人^[18]在研究连续激光晶化石

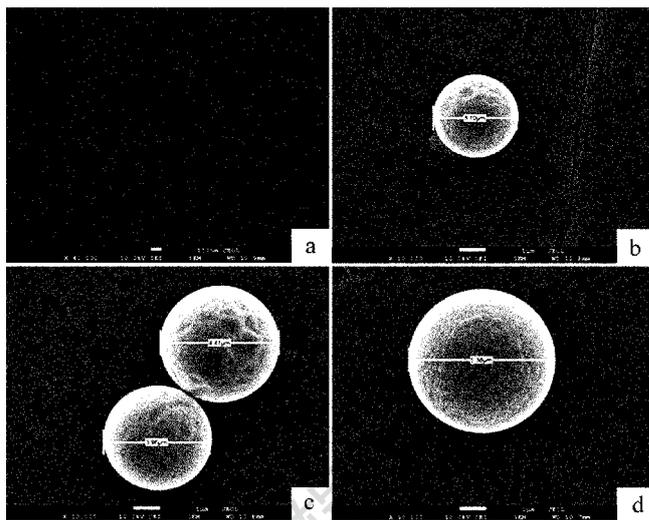


Fig. 6 SEM images of Si thin film surface on quartz glass substrate before and after irradiation under different laser power density

衬底和蓝宝石衬底上沉积的氢化非晶硅薄膜时,发现石英衬底上非晶硅薄膜经历的是固相块状晶化,而蓝宝石衬底上的非晶硅薄膜则经历完全融化,晶粒在液相外延生长机制下生长最终形成多晶硅薄膜。原因在于蓝宝石的热传导率相对较大,激光在照射晶化的过程中,更多的热量容易从衬底流失,因此受热较为均匀,温度上升也相对缓慢,薄膜经历较长时间的融化、成核、结晶的过程;石英衬底则因热传导能力差,热量在薄膜内部迅速聚集,薄膜温度迅速升高达到晶化阈值,非晶硅在高温的环境下直接以固相晶化的形式形成多晶硅颗粒。然而在本实验中,普通玻璃片的热传导率要低于石英玻璃,在受热过程中从衬底流逝的热量要小,热量聚集速率较快,但是从图 5 中可以看到,薄膜的结晶过程明显是按照融化-成核-结晶的过程进行的,并没有经历固相晶化,这说明热量在薄膜内部的聚集速率也会对结晶机制产生影响,其值只有在一定范围内才能触发固相结晶机制。图 7 为激光功率密度在 0kW/cm² (对应 a 线)、24.2kW/cm² (对应 b 线)、24.2kW/cm² (对应 c 线) 处的喇曼光谱线,由 a 线可知,激光照射前薄膜呈

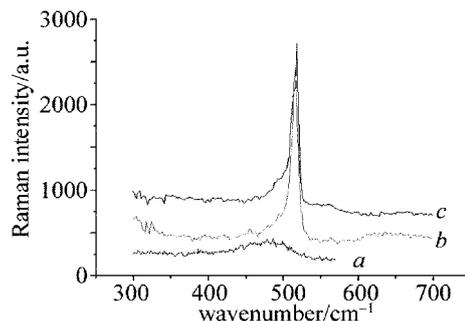


Fig. 7 Raman spectra of laser annealing Si thin films on quartz substrate at different laser power density

非晶态的,利用如上高斯拟合的方法可以得出薄膜在 24.2 kW/cm^2 处的结晶率为 52.93% , 27.1 kW/cm^2 处的结晶率为 72.53% 。

3 结 论

利用磁控溅射法制备非晶硅薄膜,采用连续氩氮混合离子激光器在 5 ms 固定照射时间下对非晶硅薄膜进行激光退火晶化。实验结果表明,激光功率密度达到 15.1 kW/cm^2 时,普通玻璃衬底上的非晶硅薄膜开始晶化,当激光功率密度上升到 24.9 kW/cm^2 时,能够制备出晶粒尺寸高达 478 nm 、形状呈苹果状的多晶硅薄膜,晶粒是在“完全融化机制”下结晶生长而成的;激光功率密度值不宜过小或过大,存在中间的合适值,使得薄膜的结晶率最高、晶化效果到达最佳;石英衬底上的硅薄膜呈现不同的晶化过程,当激光功率密度达到 19.7 kW/cm^2 时,非晶硅薄膜以固相晶化机制形成大晶粒尺寸的多晶硅颗粒,激光功率密度达 27.1 kW/cm^2 时,晶粒尺寸高达 $5.38\text{ }\mu\text{m}$ 。采用连续激光晶化法在制备大晶粒尺寸多晶硅薄膜方面具有明显优势,衬底的不同又会影响其结晶生长机制。

感谢中国科技大学朱五林老师在磁控溅射实验中的帮助和指导。

参 考 文 献

- [1] YUAN Z J, LOU Q H, ZHOU J, *et al.* Laser-induced crystallization of polycrystalline silicon thin films[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007(11): 52-57 (in Chinese).
- [2] VOUSAS A T. A new era of crystallization: advances in polysilicon crystallization and crystal engineering[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 208/209: 250-262.
- [3] YUAN Z J, LOU Q H, ZHOU J, *et al.* Flat-top green laser crystallization of amorphous silicon thin film[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(1): 205-209 (in Chinese).
- [4] DAO V A, HAN K M, HEO J K, *et al.* Fabrication of polycrystalline silicon thin films on glass substrates using fiber laser crystallization[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(14): 3971-3974.
- [5] TSAI Ch Ch, LEE Y J, WANG J L, *et al.* High-performance top and bottom double-gate low-temperature poly-silicon thin film transistors fabricated by excimer laser crystallization[J]. *Solid-State Electronics*, 2008, 52(3): 365-371.
- [6] CHEN Y S, YANG S E, LU J X, *et al.* Microstructure of microcrystalline silicon film by plasma enhanced CVD[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2005, 34(4): 753-759 (in Chinese).
- [7] REM J B, de LEUW M C V, HOLLEMAN J, *et al.* Furnace and rapid thermal crystallization of amorphous $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ and Si for thin film transistors[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 296(1/2): 152-156.
- [8] SINGH R, FAKHRUDDIN M, POOLE K F. Rapid photothermal processing as a semiconductor manufacturing technology for the 21st century[J]. *Applied Surface Science*, 2000, 168(1/4): 198-203.
- [9] TANG Zh X, SHEN H L, HUANG H B, *et al.* Preparation of high quality polycrystalline silicon thin films by aluminum-induced crystallization[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(19): 5611-5615.
- [10] KUO C C. Observation of explosive crystallization during excimer laser annealing using in situ time-resolved optical reflection and transmission measurements[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(6): 2978-2985.
- [11] MICHAUD J F, ROGEL R, MOHAMMED-BRAHIM T, *et al.* CW argon laser crystallization of silicon films; structural properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(9/20): 998-1002.
- [12] ROSSI M C, SALVATORI S, BURCHIELLI M, *et al.* Optical and electrical properties of silicon nanocrystals formed by CW laser irradiation of amorphous silicon oxides[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 383(1/2): 267-270.
- [13] PARK S J, KU Y M, KIM K H, *et al.* CW laser crystallization of amorphous silicon; dependence of amorphous silicon thickness and pattern width on the grain size[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 511(7): 243-247.
- [14] XU E M, YUAN C, WANG J P, *et al.* In-situ raman spectroscopic study on the crystallization of amorphous silicon thin films with a 532 nm continuous-wave laser[J]. *Journal of Light Scattering*, 2008, 20(3): 258-264 (in Chinese).
- [15] CHEN J L, DUAN G P, HUANG M J. Influence of laser energy on average size of Si nanoparticles deposited in thin film[J]. *Laser Technology*, 2012, 36(3): 322-325 (in Chinese).
- [16] DUAN G P, CHEN J L, HAN J H, *et al.* Raman spectroscopic study of the crystallization of intrinsic amorphous silicon thin films with a 488 nm continuous-wave laser[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, 40(11): 1657-1661 (in Chinese).
- [17] TOET D, SMITH P M, SIGMON T W, *et al.* Laser crystallization and structural characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 85(11): 7914-7917.
- [18] MAVI H S, JAIN K P, SHUKLA A K, *et al.* Raman study of cw laser-induced crystallization of a-Si:H films on quartz and sapphire substrates[J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69(6): 3696-3701.