

文章编号: 0258-7025(2009)01-0205-05

平顶绿光晶化制备多晶硅薄膜

袁志军 楼祺洪 周军 董景星 魏运荣 王之江

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘要 利用倍频 Nd:YAG 激光器使玻璃基底上沉积的非晶硅薄膜成功实现了晶化。YAG 激光器的倍频绿光经蝇眼透镜阵列整形后得到一光强均匀分布的平顶光束,并用此光束对非晶硅薄膜进行扫描晶化处理。分别测量了激光晶化前后薄膜的拉曼谱和表面形貌。测量结果表明,非晶硅实现了到多晶硅的相变,且晶化处理后表面起伏度明显增大。根据拉曼谱的数据计算了不同激光能量密度下薄膜的粒度大小和结晶度。结果表明,在一定能量密度(400~850 mJ/cm²)范围内,结晶膜的晶粒粒度和结晶度随激光能量密度升高而增大。然而能量密度大于1000 mJ/cm²后,检测不到明显的多晶硅特征峰。激光能量密度在850 mJ/cm²左右可得到最佳晶化效果。

关键词 薄膜;多晶硅;激光晶化;倍频 Nd:YAG 激光;平顶光束

中图分类号 O484.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093601.0205

Flat-Top Green Laser Crystallization of Amorphous Silicon Thin Film

Yuan Zhijun Lou Qihong Zhou Jun Dong Jingxing Wei Yunrong Wang Zhijiang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Amorphous silicon thin films deposited on glass are successfully crystallized by frequency-doubled Nd:YAG laser with a flat-top beam. Beam shaping optical system of fly's eye lens array for achieving flat-top beam with uniform intensity distribution is introduced, and with this beam the amorphous silicon thin films is crystallized. The surface morphology of laser-crystallized samples are studied by atomic force microscopy. Raman spectra are measured to confirm the phase transition from amorphous silicon to polycrystalline silicon (poly-Si), and the surface roughness of the thin film after crystallization is enhanced. The grain size and crystallinity are calculated for different laser fluences with Raman spectral data. Both of the grain size and crystallinity evaluated from the data of Raman spectra are found to increase almost linearly with the laser fluence from 400 to 850 mJ/cm². However, the Raman signal for poly-Si disappears when the laser fluence exceeds 1000 mJ/cm². In this experiment, it is about 850 mJ/cm² to produce the best crystallization.

Key words thin film; polycrystalline silicon; laser crystallization; frequency-doubled Nd:YAG laser; flattop beam

1 引言

多晶硅(poly-Si)薄膜具有与单晶硅材料相比拟的高迁移率,同时与传统非晶硅(a-Si)薄膜的生长工艺相容而易于实现大规模生产,因此在液晶显示^[1]、太阳能电池^[2]及微电子器件制造^[3]等领域获得广泛应用。激光晶化是应用比较成熟的一种多晶硅薄膜制备技术^[4],即先在衬底上低温气相沉积非晶硅薄膜,再利用瞬间激光脉冲产生的高能量入射到非晶硅薄膜表面,使其熔融、冷却然后再结晶,从而实现从非晶硅到多晶硅的转变。在薄膜表层达到

熔化温度的同时可以保证基片的温度低于450℃。因此,这种以激光晶化为核心的低温多晶硅(LTPS)技术可以采用廉价的玻璃作为基板,使制造成本和器件能耗得到大幅度降低,具有良好的应用前景。

激光晶化中最常用的激光源是紫外波段的准分子激光,制备的多晶硅薄膜晶粒均匀、性能优良。但是该技术设备昂贵、晶化度对能量密度变化敏感、工艺的重复性较差。而且,低于100 cm²/(V·s)的场效应迁移率也难以满足高清晰显示的需要。R. S.

收稿日期:2008-04-29;收到修改稿日期:2008-05-22

作者简介:袁志军(1979—),男,博士研究生,主要从事激光技术及多晶硅薄膜的研究。E-mail:zhijunyuan@gmail.com

导师简介:楼祺洪(1942—),男,研究员,博士生导师,主要从事高功率光纤激光器及固体激光器的研究。

E-mail:qhlou@mail.shnc.ac.cn

Sposili 等^[5]发现晶化中的超级横向生长(SLG)现象,通过精确控制激光能量密度,可获得大尺寸晶粒从而迁移率提高到 $300 \sim 400 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。然而 SLG 只对应于一个很小的能量密度范围,制得晶粒尺寸也不均匀。通过调制光束、改变辐照在非晶硅薄膜表面的激光能量密度、触发晶粒的横向生长^[6]或者利用光刻技术实现特定位置(如 TFT 沟道)的可控晶化^[7]。很多研究机构开始探索利用更长波长的激光器来晶化非晶硅^[8~13]。一些实验室利用绿光制作的薄膜晶体管性能已远超出准分子激光晶化的水平,迁移率最高可达 $690 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[10],这已经很接近目前晶硅器件的性能。国内也有采用绿光制备多晶硅薄膜的报道^[14]。

本文中倍频 Nd:YAG 激光器(波长 532 nm)经光束整形后得到光强均匀分布的方形光斑,以此对玻璃上沉积的非晶硅薄膜进行晶化处理,用原子力显微镜(AFM)测试了晶化前后薄膜的表面形貌;并对不同激光能量密度下晶化薄膜的受激拉曼谱进行了分析。

2 实 验

采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)装置,先在康宁玻璃衬底上沉积一层 500 nm 的 SiO_2 ,然后沉积 400 nm 的非晶硅薄膜。然后把样品在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h 退氢。

退氢后的样品用 Nd:YAG 固体激光倍频后的绿光(波长 532 nm)诱导晶化。Nd:YAG 由脉冲氙灯抽运,并在腔内放置倍频晶体磷酸二氢钾(DKDP),实现 II 类相位匹配倍频。脉冲宽度 10 ns,重复频率 30 Hz,对于 532 nm 单脉冲输出最大能量约 200 mJ。实验装置图如图 1 所示。激光先经由两个透镜组成的望远镜扩束系统,然后用蝇眼透镜阵列整形。利用 CCD 分别接收整形后经分束

器分束衰减的光束,并用波面分析仪测量其空间分布均匀性。成像位置的均匀化光斑投射到非晶硅薄膜上。样品放置在由一维步进电机控制的载物台上,以实现非晶硅薄膜的扫描晶化处理。然后用原子力显微镜测量晶化处理前后的表面形貌。用 Jobin Yvon 公司的 LabRam-1B 显微拉曼光谱仪测量激光晶化后薄膜的拉曼谱(激发源为 He-Ne 激光器,光栅条纹数 1800 条/mm)。

3 结果与讨论

3.1 倍频 YAG 激光的光束整形

激光束光强的均匀化程度对于多晶硅薄膜的制备至关重要,会直接影响到薄膜晶粒的均匀性以及工艺的可重复性。与准分子激光相比,倍频 Nd:YAG 激光的光束质量要好一些,但是由于相干长度较长而易于产生干涉效应,因此激光斑光强的空间分布很不均匀。这给光束均化整形带来了难度。Tatsuki Okamoto 等^[15]使用柱面镜和波导板系统对倍频 Nd:YAG 激光在一维方向上均匀化整形,可是光路复杂,调节困难。本实验中用一级蝇眼系统实现了效果良好的二维光强均化光束整形。图 2 分别为整形前后像面光斑强度的空间分布图。可以看到,倍频 YAG 激光的光斑并不是常见的高斯形分布,而是类似同心圆环状,且分布极不均匀,这应该是由激光多模输出且相互干涉造成的。在经过蝇眼透镜系统整形后,光束在成像面形成一个 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的正方形光斑。在二维方向上的光强都近似呈平顶形分布。由于扫描晶化只需要一维方向光强平顶分布,因此可用狭缝光阑或柱面镜聚焦得到细条形光斑。

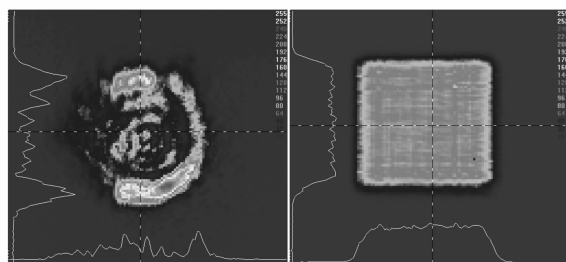


图 2 2ω Nd:YAG 激光整形前后的光斑

Fig. 2 Beam profiles of 2ω Nd:YAG laser before and after shaping

衡量光束均匀性最为量化和全面的指标是平顶因子 F 。其原理是根据不同加工窗口下的光斑能量分数,作出归一化的能量分数—能量密度曲线^[16],曲线下的积分面积就是平顶因子。平顶因子越接近

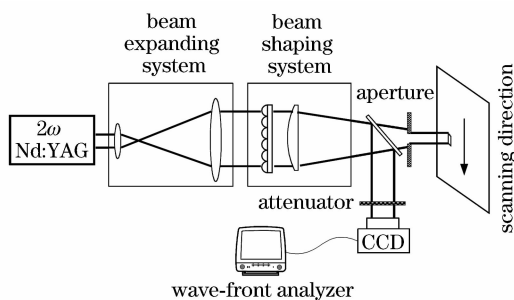


图 1 激光晶化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser crystallization apparatus

1, 光束均匀性越好。实验中整形前后的 F 因子分别为 0.304 和 0.896。可以看到整形后的 F 值有很大提高。整形后均匀化像面接收光强分布起伏小于 4%。如果缩小光斑面积, 选取整形后靠近光斑中心大小约 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的光束, 其平顶因子可达 0.91 以上。

3.2 表面形貌图

图 3 给出了沉积在玻璃上的非晶硅薄膜在激光能量密度为 650 mJ/cm^2 晶化处理前后的表面 AFM 形貌图。使用的是 Nanoscope IIIa Multimode AFM (Digital Instruments Inc., U. S. A.), 扫描范围均为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。可以看到激光晶化前的表面较为平整, 而晶化后的薄膜表面颗粒明显增大。表面最大高度由原来的 33.9 nm 增大到 65.0 nm 。除了表面起伏度增大外, 其均匀度也比晶化前有很大变化, 均方根 (RMS) 粗糙度由晶化前的 3.3 nm 增大为 6.5 nm , 几乎增加到原来的两倍。颗粒度不均应该是来自于激光聚焦面的能量密度的不均匀; 也可能是脉冲激光结束后, 多晶硅颗粒没能够充分长大和迁移而造成颗粒的局域化。

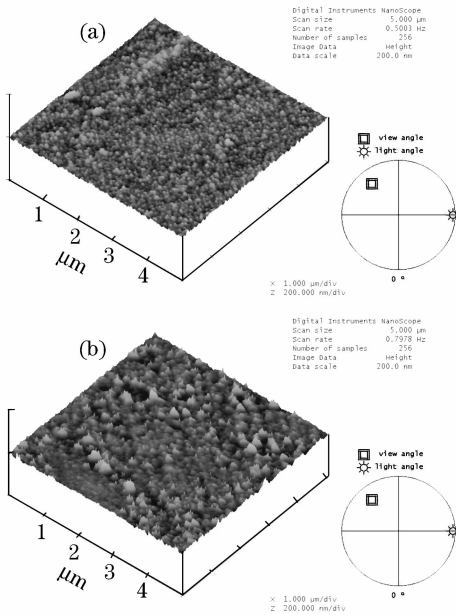


图 3 激光晶化处理前后的薄膜表面 AFM 形貌图

(a) 激光处理前; (b) 激光处理后 (650 mJ/cm^2)

Fig. 3 AFM images of a-Si surface before and after laser scanning. (a) untreated; (b) treated by laser fluence of 650 mJ/cm^2

3.3 拉曼谱测试

拉曼散射谱被广泛用来研究非晶及多晶物质的微观结构^[17~20]。通过研究其声子态激发的相对强度分布, 可以比较方便地确定薄膜内部晶格有序度

及晶粒尺寸。图 4 对应于同一薄膜样品在激光晶化处理前后的拉曼谱。可以看到非晶硅薄膜有三个比较明显的峰位, 在频移 300 cm^{-1} 附近的峰对应于纵声学声子 (LA) 的散射峰, 385 cm^{-1} 是纵光学声子 (LO) 散射峰, 480 cm^{-1} 附近的则是类横光学声子 (TO) 散射峰。激光辐照后, LO 和 TO 峰的强度明显减弱, 而且在 $510\sim 520\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了锐峰, 这说明非晶硅中出现晶化现象。这个锐峰对应于多晶硅晶粒的 TO 声子散射, 反映了多晶硅的尺寸效应^[21,22]。

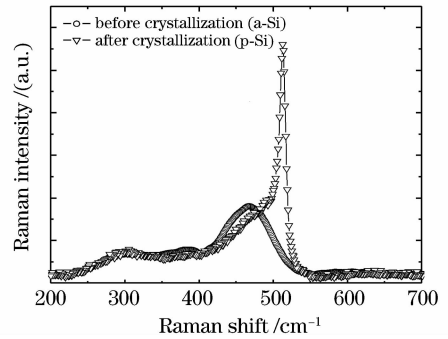


图 4 激光晶化前后薄膜的拉曼谱

Fig. 4 Raman spectra of amorphous silicon before and after laser treatment

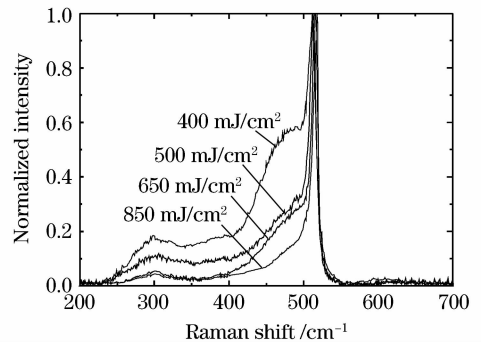


图 5 不同能量密度激光晶化的多晶硅拉曼谱

Fig. 5 Raman spectra of poly-Si crystallized by different of laser fluences

进一步对晶化薄膜的拉曼谱研究发现, 激光能量密度变化对 TO 峰位、半峰全宽 (FWHM)、晶粒大小有很大影响。图 5 为不同能量密度激光对薄膜晶化处理后的强度归一化拉曼谱。由图中数据可得到所对应的 TO 模所对应的锐峰位置和半峰全宽的变化, 如表 1 所示。可以看到, 随着激光能量密度加大, 多晶硅的 TO 峰位逐渐向表征晶体硅的 520 cm^{-1} 处移动, 而且半峰全宽也逐步减小, 峰形也趋于对称分布。这说明薄膜中晶硅的成分在逐步加大。这一现象与利用固相晶化、准分子晶化等技术得到的纳米、多晶硅薄膜中观测到的现象相符, 被普遍认为是来源于 $a\text{-Si:H}$ 中镶嵌的纳米硅结构的声

子限制效应^[22]。理论上,Richter 等^[23]声子限制模型可以比较成功地用于解释物质微结构中的各种拉曼频移现象。这一模型指出,多晶硅拉曼谱中的

表 1 不同激光能量密度下多晶硅拉曼谱的分析结果

Table 1 Analytical results from the Raman spectra of poly-Si crystallized by varied laser power

Laser fluence / (mJ/cm ²)	TO peak shift / cm ⁻¹	FWHM / cm ⁻¹	Grain size / nm	Crystalline fraction / %
400	511.7	57.9	3.1	36
500	512.8	12.4	3.3	44
650	514.8	10.8	3.9	57
850	517.9	8.3	6.2	85

这里利用公式 $\Delta d = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega_{\text{TO}}}}$ 计算出了不同能量密度激光处理后薄膜拉曼谱所对应的晶粒大小^[24]。其中 Δd 为晶粒大小, $\Delta\omega_{\text{TO}}$ 为多晶硅 TO 峰位与晶硅 520 cm⁻¹ 的差距, $B = 2.24 \text{ nm}^2/\text{cm}$ 。不同能量密度所对应晶化度的计算结果如表 1 所示。可以看到,在 400~850 mJ/cm² 范围内随着激光能量密度的增加,TO 峰向高频位置移动,晶粒尺寸也逐渐增大,这与声子限制模型的结论定性一致。

由以上拉曼谱可以断定,经激光处理后的薄膜其实只有部分发生了晶化相变。对于这样非晶与微晶相互镶嵌的网络结构,通过高斯或洛伦兹曲线对其拉曼谱拟合的方法,可以近似得出薄膜内的结晶化程度^[25]。如图 6 所示,图中“○”为实验测得的数据,虚线为 480 cm⁻¹, 510 cm⁻¹, 520 cm⁻¹ 附近的高斯曲线,实线为拟合后的曲线。把混合相 400~600 cm⁻¹ 范围内拉曼谱的 TO 峰分解成三个峰, 480 cm⁻¹ 左右一个,代表非晶相 a; 520 cm⁻¹ 左右一个,代表晶相 c; 然后 510~515 cm⁻¹ 之间一个中间峰,代表晶粒较小的纳晶相 m。晶化度可以通过公式 $p = \frac{I_c + I_m}{I_c + I_m + \sigma I_a}$ 求出,结果如表 1 所示(式中 σ 取 1, I_a, I_m, I_c 分别为 480 cm⁻¹, 510 cm⁻¹, 520 cm⁻¹

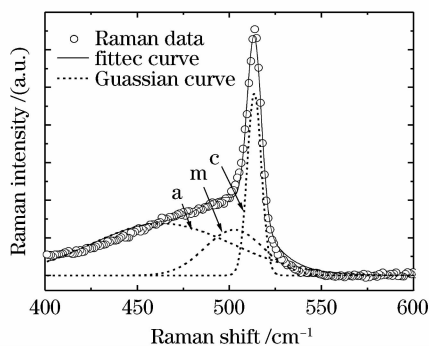


图 6 能量密度 650 mJ/cm² 时多晶硅薄膜的拉曼谱
Fig. 6 Raman spectrum of poly-Si thin film crystallized with laser fluence of 650 mJ/cm²

TO 峰向低频方向移动并在低频方向非对称展宽现象,是伴随着多晶硅晶粒尺寸的减小而出现的。

附近分解后高斯曲线的积分强度)。

当能量密度高于 1000 mJ/cm² 时,晶化处理后的薄膜检测不到明显的多晶硅特征峰。可以推断是由于激光能量密度超过了完全融化阈值(FMT)出现过冷而使薄膜再次出现了非晶化现象^[26]。

4 结 论

利用蝇眼透镜阵列把倍频 Nd:YAG 激光整形为光强平顶分布的光束,并使之对玻璃衬底上沉积的非晶硅薄膜扫描晶化。整形后的像面光斑光强起伏度小于 4%,平顶因子达到 0.9。AFM 表面形貌图显示晶化处理后薄膜表面起伏度明显增加。拉曼谱表明不同能量密度的激光对薄膜的晶化度和晶粒大小有很大影响。激光能量密度在 400~1000 mJ/cm² 间存在一个最优值。能量密度约 850 J/cm² 时,晶粒最大且晶化程度最高。目前 LD 抽运的高重复频率全固态激光器具有效率高、结构紧凑、性能稳定等优点,如果以之取代本实验中脉冲氙灯抽运的 YAG 激光器,有望取得更好的结晶效果。

参 考 文 献

- 1 S. D. Brotherton. Polycrystalline silicon thin film transistors [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 1995, **10**:721~738
- 2 A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek *et al.*. Thin-film silicon solar cell technology [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications Technology*, 2004, **12**:113~142
- 3 S. Ecoffey, D. Bouvet, A. M. Ionescu *et al.*. Low-pressure chemical vapor deposition of nanograin polysilicon ultra-thin films [J]. *Nanotechnology*, 2002, **13**:290~293
- 4 A. T. Voutsas. A new era of crystallization: advances in polysilicon crystallization and crystal engineering [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **208-209**:250~262
- 5 R. S. Sposili, J. S. Im. Sequential lateral solidification of thin silicon films on SiO₂ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(19):2864~2866
- 6 A. A. D. T. Adikaari, N. K. Mudugamuwa, S. R. P. Silva. Use of an asymmetric pulse profile for higher crystalline volumes from excimer laser crystallization of amorphous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(17):171912

- 7 C. W. Lin, L. J. Cheng, Y. L. Lu *et al.*. High-performance low-temperature poly-Si TFTs crystallized by excimer laser irradiation with recessed channel structure [J]. *IEEE Electron. Dev. Lett.*, 2001, **22**(6):2692271
- 8 Akito Hara, Fumiyo Takeuchi, Michiko Akei. High-performance polycrystalline silicon thin film transistors on non-alkali glass produced using continuous wave laser lateral crystallization [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, **41**:L311~L313
- 9 Seong Jin Park, Yu Mi Ku, Eun Hyun Kim *et al.*. Selective crystallization of amorphous silicon thin film by a CW green laser [J]. *J. Non-Cryst. Sol.*, 2006, **352**:993~997
- 10 A. Saboundji, T. Mohammed-Brahim, G. Andr a *et al.*. Thin film transistors on large single crystalline regions of silicon induced by cw laser crystallization [J]. *J. Non-Cryst. Sol.*, 2004, **338-340**:758~761
- 11 Xiangbin Zeng, Zhongyang Xu, Johnny K. O. Sin *et al.*. A novel two-step laser crystallization technique for low-temperature poly-Si TFTs [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2001, **48**(5):1008~1010
- 12 Dai Yongbing, Zou Xuecheng, Xu Zhongyang *et al.*. Polycrystalline silicon thin film transistor fabricated by excimer laser crystallization of amorphous silicon [J]. *Microelectronics*, 2000, **30**(5):343~346
戴永兵, 邹雪城, 徐重阳等. 准分子激光诱导非晶硅晶化制备多晶硅薄膜晶体管[J]. *微电子学*, 2000, **30**(5):343~346
- 13 Hecheng Zou, Liangcai Wu, Xinfan Huang *et al.*. Microstructure properties of nanocrystalline silicon/SiO₂ multilayers fabricated by laser-induced crystallization [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **491**:212~216
- 14 Liu Jianping, Wang Haiwen, Li Juan *et al.*. Using a YAG laser to make poly-silicon [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2005, **26**(8):1572~1576
刘建平, 王海文, 李娟等. YAG 激光晶化多晶硅[J]. *半导体学报*, 2005, **26**(8):1572~1576
- 15 Tatsuki Okamoto, Kazutoshi Morikawa, Atsuhiko Sono *et al.*. Development of line-shaped optical system for green laser annealing used in the manufacture of low-temperature poly-Si thin-film transistors [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(19):4709~4714
- 16 Ye Zhenhuan, Lou Qihong, Li Hongxia *et al.*. Beam homogenizing technology for UV excimer laser [J]. *Laser Technology*, 2005, **29**(2):207~212
叶震寰, 楼祺洪, 李红霞等. 准分子激光光束均匀技术[J]. *激光技术*, 2005, **29**(2):207~212
- 17 Zhao Yan, Jiang Yijian. Spectroscopy properties of ZnO nanoparticles prepared by pulse laser ablation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(Suppl.):206~209
赵艳, 蒋毅坚. 激光烧蚀法制备氧化锌纳米颗粒及其光谱特性[J]. *中国激光*, 2007, **34**(增刊):206~209
- 18 Liang Erjun, Liang Huiqin. Study on the properties and phase transition in laser quenching and cladding layers by Raman spectroscopy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(1):120~123
梁二军, 梁会琴. 激光淬火及熔覆层性能与物相变化的拉曼光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(1):120~123
- 19 Chen Ting, Sun Zuo, Guo Pingsheng *et al.*. Deposition of carbon nanotubes film by LPCVD and related field emission property [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5):777~782
陈婷, 孙卓, 郭平生等. LPCVD 法制备碳纳米管薄膜及其场发射性能的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5):777~782
- 20 Yang Junyi, Ma Hongliang, Lu Bo *et al.*. Raman spectroscopy study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal induced by infrared femtosecond laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(10):1909~1912
杨俊毅, 马洪良, 鲁波等. 飞秒激光诱导二氧化钛金红石单晶相变的拉曼光谱研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(10):1909~1912
- 21 Ma Zhixun, Liao Xianbo, Kong Guanglin *et al.*. Raman scattering of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂ [J]. *Science in China (Series A)*, 2002, **30**(2):169~175
马智训, 廖显伯, 孔光临等. 镶嵌在氧化硅薄膜中纳米硅的 Raman 散射研究[J]. *中国科学(A 辑)*, 2002, **30**(2):169~175
- 22 Xu Gangyi, Wang Tianmin, Li Guohua *et al.*. Raman spectra of nanocrystalline silicon films [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 2000, **21**(12):1170~1176
徐刚毅, 王天民, 李国华等. 纳米硅薄膜的 Raman 光谱[J]. *半导体学报*, 2000, **21**(12):1170~1176
- 23 H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon [J]. *Solid State Communications*, 1981, **39**(5):625~629
- 24 Hecheng Zou, Liangcai Wu, Xinfan Huang *et al.*. Microstructure properties of nanocrystalline silicon/SiO₂ multilayers fabricated by laser-induced crystallization [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **491**:212~216
- 25 T. Kaneko, M. Wakagi, K. Onisawa *et al.*. Change in crystalline morphologies of polycrystalline silicon films prepared by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition using SiF₄+H₂ gas mixture at 350 °C [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(14):1865~1867
- 26 D. Toet, P. M. Smith, T. W. Sigmon *et al.*. Laser crystallization and structural characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(11):7914~7917