

# KrF 准分子激光退火氢化非晶碳化硅 薄膜的晶化研究

黄 俊<sup>1</sup> 洪荣墩<sup>1</sup> 陈厦平<sup>1</sup> 吴正云<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 厦门大学物理系, 福建 厦门 361005; <sup>2</sup> 厦门大学微机电中心, 福建 厦门 361005)

**摘要** 介绍了利用 KrF 准分子脉冲激光对氢化非晶碳化硅(*a*-SiC:H)薄膜进行激光退火以实现薄膜的结晶化。利用等离子增强化学气相沉积(PECVD)在单晶 Si(100)衬底上制备 *a*-SiC:H 薄膜,再用不同能量密度的激光对薄膜样品进行退火。分析表明,选用合适能量密度的激光退火能够实现 *a*-SiC:H 薄膜的结晶化,且结晶颗粒大小随着入射激光能量密度的增加而增大;显微图表明当入射能量密度超过 200 mJ/cm<sup>2</sup> 时,薄膜表面出现由热弹性波引起的表面波纹现象,*a*-SiC:H 薄膜结晶过程为液相结晶;傅里叶红外谱(FTIR)表明随着入射能量密度增加,薄膜中氢含量降低,Si—C 峰增强并且峰位出现蓝移,薄膜的结晶度提高。

**关键词** 激光光学;激光退火;*a*-SiC:H 薄膜;表面波纹现象

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200828s2.0378

## Crystallization of Amorphous Hydrogenated SiC Films by KrF Excimer Laser Annealing

Huang Jun<sup>1</sup> Hong Rongdun<sup>1</sup> Chen Xiaping<sup>1</sup> Wu Zhengyun<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)  
(<sup>2</sup> MEMS Center, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract** Amorphous hydrogenated silicon carbide(*a*-SiC:H) films were annealed by KrF excimer laser to realize crystallization. *a*-SiC:H films were prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and then irradiated by KrF excimer laser pulses at different power densities. The results indicate that laser annealing at a proper density is an effective way to realize material crystallization, and the crystal size gets bigger as the incident laser power increases. It is observed from the micrograph that when the incident laser power is over 200 mJ/cm<sup>2</sup>, the phenomena of surface corrugation caused by thermal elastic wave come into being on the surface of films after laser annealing, and *a*-SiC:H films are transformed by liquid crystallization. FTIR indicates that the content of hydrogen decreases, the peak of Si—C enhances and blue shift occurs, all of which imply the crystallization of *a*-SiC:H films improves.

**Key words** laser optics; laser annealing; *a*-SiC:H films; surface corrugation

## 1 引 言

碳化硅是第三代半导体材料,由于其具有宽禁带、高电子饱和漂移速度、高临界击穿场强、高热导率以及与硅集成技术兼容等特点,是制备高温、高频、大功率、抗辐射微电子器件的优选材料。同时,碳化硅还是一种重要的半导体光电材料和极端工作条件下微机械系统(MEMS)的主要候选材料<sup>[1~3]</sup>。

激光退火技术具有使材料快速升温 and 冷却的特点,能够避免高温处理对衬底的损伤和长时间高温加热引起的衬底与薄膜间杂质扩散等影响,已经成为调整材料微观结构和实现合金化的重要手段。KrF 准分子脉冲激光器由于具有短波长(248 nm)、大光子能量、高分辨率等特点,在半导体加工领域有着广泛的应用。

**作者简介:**黄 俊(1984—),男,硕士研究生,主要从事宽禁带半导体材料和器件等方面的研究。

E-mail: huangjun84@126.com

**导师简介:**吴正云(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事宽禁带半导体材料和器件等方面的研究。

E-mail: zhywu@xmu.edu.cn(通信联系人)

目前,非晶硅薄膜激光退火的特性已经被广泛的研究,但是对非晶碳化硅薄膜的激光退火结晶研究较少,主要集中在较低的人射激光能量密度,且大多是研究激光的脉冲数变化对薄膜结晶质量的影响<sup>[4-6]</sup>。同时,非晶碳化硅的激光退火研究一般是在真空中或者有气体保护的氛围下进行<sup>[7,8]</sup>。本文研究的激光退火是在空气氛围下,采用不同能量密度的激光脉冲对氢化非晶碳化硅( $a\text{-SiC:H}$ )薄膜进行退火,研究不同能量密度下  $a\text{-SiC:H}$  薄膜的表面形态、组分变化以及结晶度等。

## 2 实验

利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术,在电阻率为  $8\sim 12\ \Omega\cdot\text{cm}$  的 P 型硅(100)面衬底上制备  $a\text{-SiC:H}$  薄膜。硅源和碳源分别采用硅烷( $\text{SiH}_4$ )和甲烷( $\text{CH}_4$ ),沉积温度为  $460\ \text{C}$ ,经过 XPS 测试,生长的  $a\text{-SiC:H}$  薄膜中硅碳原子数比为 1:1。

$a\text{-SiC:H}$  薄膜退火采用 COMPex 205 型 KrF 准分子激光器,波长为  $248\ \text{nm}$ ,脉宽为  $25\ \text{ns}$ ,脉冲频率为  $1\ \text{Hz}$ ,辐照脉冲数为 10,光斑尺寸为  $24\ \text{mm}\times 6\ \text{mm}$ ,在空气氛围中采用不同能量密度的激光脉冲对薄膜样品表面进行辐照。退火后薄膜表面的显微图采用的是 OLYMPUS BX 51M 金相显微镜。原子力显微镜(AFM)表面形貌测试采用 SPA 400 DFM,测量范围为  $2\ \mu\text{m}\times 2\ \mu\text{m}$ 。傅里叶红外谱(FTIR)测试采用 Thermo electron corporation 的 NICOLET 380,测试波数的范围为  $400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$ 。X 射线衍射谱(XRD)测试采用 PANalytical 的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪,选用 grazing angle 模式, $2\theta$  扫描范围为  $30^\circ\sim 50^\circ$ 。

## 3 分析与讨论

### 3.1 金相显微镜

激光脉冲辐照到材料表面,光子通过与电子、声子相互耦合,把能量传递到晶格。采用紫外波段的准分子激光不但可以提高热转换效率,还可以将热处理限制在材料表面的极浅层区域。KrF 脉冲激光照射到  $a\text{-SiC:H}$  薄膜表面后,薄膜吸收光子急速升温,如果忽略材料物理常数受温度的影响,并假设热扩散深度  $\sqrt{Dt} < \frac{1}{\alpha}$ ,则薄膜发生从固相到液相的相变需要的总能量为<sup>[4]</sup>

$$E = \frac{(T_m - T_0) \cdot \sqrt{\pi} \rho c \sqrt{D \tau}}{2(1-R)} + \frac{H \cdot \Delta z}{\rho \cdot (1-R)},$$

式中  $\rho$  为薄膜的密度, $c$  为薄膜的比热, $D$  为热传导系数, $\tau$  为脉冲宽度, $R$  为薄膜表面的反射率, $\alpha$  为吸收系数, $H$  为相变潜热, $\Delta z$  为熔化区域深度。

式中第一项是薄膜从初温  $T_0$  升温到  $T_m$  所需要的能量,第二项为相变所需能量。 $\text{SiC}$  的相变潜热为  $1300\ \text{J/g}$ ,非晶碳化硅薄膜在  $3300\ \text{C}$  左右熔化,则单脉冲激光辐照时发生相变需要照射能量大约在  $200\ \text{mJ/cm}^2$ 。

实验中分别采用了  $100\ \text{mJ/cm}^2$ ,  $150\ \text{mJ/cm}^2$ ,  $200\ \text{mJ/cm}^2$ ,  $300\ \text{mJ/cm}^2$  和  $400\ \text{mJ/cm}^2$  能量密度的激光脉冲对多片未退火的薄膜样品进行辐照。利用金相显微镜对激光退火过的样品表面进行观察,发现当激光脉冲能量超过  $200\ \text{mJ/cm}^2$  时,在薄膜样品表面开始出现一组组同心圆,直径从数微米到几十微米,并且随着激光脉冲能量密度的增加,表面同心圆的数目显著增加,这被称作表面波纹现象<sup>[9]</sup>,如图 1 所示。

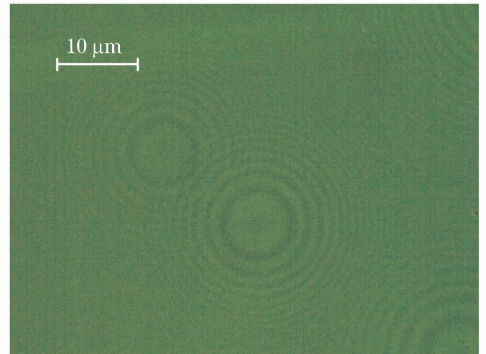


图 1  $200\ \text{mJ/cm}^2$  时薄膜在 1000 倍下局部显微图  
Fig. 1 Micrograph of the 1000 times larger film annealed at the density of  $200\ \text{mJ/cm}^2$

表面波纹现象是在强激光辐照下,薄膜表面呈现出的一种特殊行为,其出现的原因是:短脉冲激光辐照薄膜表面时,由于脉冲能量分布不均匀,表面局部快速升温形成薄膜中温度梯度,由此引起热应力以波的形式传播。在单个脉冲照射下,薄膜表面受到瞬间加热,温度升高并开始熔化,液态表面张力降低,熔融体被从较热的区域拉向较冷的区域,表面冷却后,重新结晶并且形成不可逆的塑性形变。在重复频率脉冲的辐照下,镜面表面层将经历一系列的加热和冷却循环,加热时的压缩和冷却时的拉伸塑性应变将以规则的滑移形态的形式不断累计,形成不断向外扩散的波纹形状。

要出现表面波纹现象,需要激光脉冲能量引起的表面升温能够达到或超过非晶碳化硅的熔点,实验中激光脉冲能量密度为 $200\text{ mJ/cm}^2$ 时,薄膜开始出现表面波纹现象,这与计算所得薄膜熔融所需激光能量密度的结果比较吻合。经过熔融和冷却过程, $a\text{-SiC:H}$ 薄膜结晶过程为液相结晶。由此可见,薄膜的激光退火过程是不同于常规热退火薄膜的固相结晶过程。

### 3.2 原子力显微镜

图2为退火前后 $a\text{-SiC:H}$ 薄膜AFM表面形貌图。AFM图中显示,未退火的样品表面均匀性较好,并无明显的大颗粒结晶。经过 $200\text{ mJ/cm}^2$ 能量密度的激光脉冲退火后,薄膜表面开始生成柱状的晶粒;

当入射能量密度达到 $300\text{ mJ/cm}^2$ 时,表面晶粒的尺寸和数量相对于能量密度为 $200\text{ mJ/cm}^2$ 时都有所增长,薄膜表面结晶度增加;当入射能量密度达到 $400\text{ mJ/cm}^2$ 时,结晶的颗粒显著增大,平均直径达到 $128\text{ nm}$ 。同时,未退火的样品表面粗糙度低,约为 $1.8\text{ nm}$ ,随着激光入射能量密度的提高,薄膜的结晶颗粒增大,表面粗糙度也相应地增大,当入射能量密度达到 $400\text{ mJ/cm}^2$ 时,表面粗糙度达 $13\text{ nm}$ 。说明激光退火能够有效地实现 $a\text{-SiC:H}$ 薄膜的结晶化,且结晶颗粒的尺度随着入射脉冲能量密度增加而增大,薄膜表面粗糙度也相应增大,特别是当辐照能量密度达到 $400\text{ mJ/cm}^2$ 时, $a\text{-SiC:H}$ 薄膜的液相结晶化过程加剧。

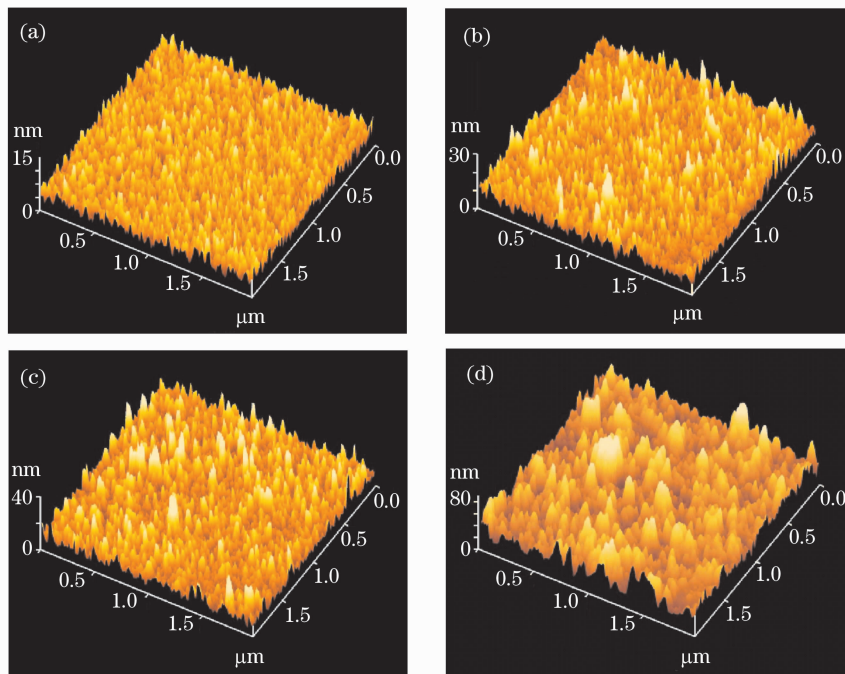


图2 退火前后 $a\text{-SiC:H}$ 薄膜AFM表面形貌图。(a)未退火;(b) $200\text{ mJ/cm}^2$ 退火;  
(c) $300\text{ mJ/cm}^2$ 退火;(d) $400\text{ mJ/cm}^2$ 退火

Fig.2 AFM images of  $a\text{-SiC:H}$  films. (a) unannealed; (b) annealed at  $200\text{ mJ/cm}^2$ ;  
(c) annealed at  $300\text{ mJ/cm}^2$ ; (d) annealed at  $400\text{ mJ/cm}^2$

### 3.3 X射线衍射谱

图3为 $a\text{-SiC:H}$ 薄膜在激光退火前后的XRD曲线。从图中可以看出:未退火的样品在 $34.1^\circ$ 处较弱的峰为 $6\text{H-SiC}$ 的(101)面衍射峰,这是由于 $a\text{-SiC:H}$ 薄膜的生长温度较高(为 $460^\circ\text{C}$ ),所生长的薄膜质量较好,在退火前薄膜已出现少量结晶现象。经过 $200\text{ mJ/cm}^2$ 能量密度的激光退火后, $6\text{H-SiC}$ 的(101)面衍射峰增强,且退火后的样品衍射峰的半峰全宽(FWHM)随入射能量增加而减小;同时在 $41.4^\circ$ 处新出现一较弱的晶相峰,该峰为 $6\text{H-SiC}$

的(104)面衍射峰<sup>[10]</sup>,从图中可以看出(104)面衍射峰也有随入射能量增加而增强的趋势。XRD分析说明激光退火能实现 $a\text{-SiC:H}$ 薄膜结晶,且激光退火后的 $a\text{-SiC:H}$ 薄膜结晶为 $6\text{H-SiC}$ 晶型;提高辐照能量密度后, $a\text{-SiC:H}$ 薄膜晶粒尺度增大,薄膜的结晶度提高。

### 3.4 傅里叶红外谱

图4为薄膜样品在激光退火前后的FTIR谱图,其中 $610\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{Si-C}$ 局限性振动吸收,是由于衬底硅中的C元素<sup>[11]</sup>,该峰在单晶硅中较常见。

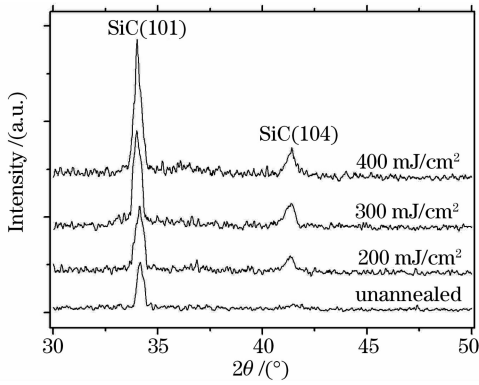


图 3  $a$ -SiC:H 薄膜在激光退火前后的 XRD 曲线  
Fig. 3 XRD curves of  $a$ -SiC:H films before and after laser annealing

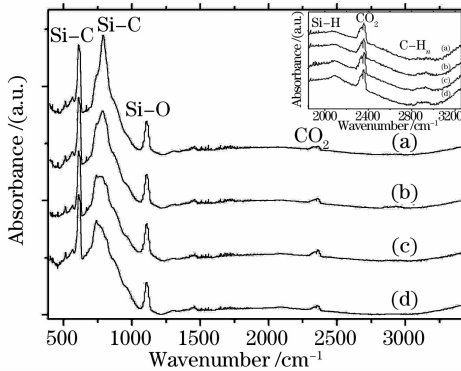


图 4 薄膜在激光退火前后的 FTIR 谱。(a) 未退火;(b) 200 mJ/cm<sup>2</sup> 退火;(c) 300 mJ/cm<sup>2</sup> 退火;(d) 400 mJ/cm<sup>2</sup> 退火

Fig. 4 FTIR spectrum of film samples before and after laser annealing. (a) unannealed; (b) annealed at 200 mJ/cm<sup>2</sup>; (c) annealed at 300 mJ/cm<sup>2</sup>; (d) annealed at 400 mJ/cm<sup>2</sup>

780 cm<sup>-1</sup>附近为典型的 Si-C 伸缩振动吸收峰。在 1100 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为 Si-O 反对称伸缩<sup>[12]</sup>,从图中可以看出,在退火前后 Si-O 吸收峰强度和半峰全宽未发生显著变化,说明在空气氛围中激光退火并没有明显增加薄膜中氧的含量,在相关文献中也有类似的结果<sup>[13]</sup>。这是由于脉冲激光退火的升温 and 降温的时间相当短(在 10<sup>-7</sup> s 量级),薄膜与空气中的氧作用时间很短,并且退火前  $a$ -SiC:H 薄膜表面有一层天然的氧化层,虽然在空气氛围中有大量的氧元素存在,但是表面的氧化层可以有效地防止薄膜进一步氧化。因此,在没有特殊要求的情况下,不需要在真空中或者在专门的惰性气体中进行激光退火以防止表面被不需要的或不可控制的杂质污染。2359 cm<sup>-1</sup>和 2338 cm<sup>-1</sup>处为 CO<sub>2</sub> 反对称伸缩振动吸收峰,前者为 P 支,后者为 Q 支,这些少量

的 CO<sub>2</sub> 可能存在于非晶薄膜内部或者 SiC/Si 界面的空隙。

图 4 右上角局部放大图中,在 2100 cm<sup>-1</sup> 和 2900 cm<sup>-1</sup> 处分别对应 Si-H 伸缩振动吸收和 C-H<sub>n</sub> 伸缩振动吸收<sup>[14]</sup>,可以看出,薄膜表现出明显的氢化薄膜的特征。由于本批激光退火的  $a$ -SiC:H 薄膜样品是在 460 °C 下生长,与低温生长的薄膜相比,氢含量较低,以 Si-H 和 C-H<sub>n</sub> 的形式存在。经过激光处理后,谱图中氢键吸收峰有所减弱,样品中的氢含量减少,表明激光退火能够使得 Si-H 和 C-H<sub>n</sub> 键断开,再重新结合成 Si-C。

图 5 为扣除 Si 衬底后薄膜在退火前后的 Si-C 吸收峰。在未退火的样品中已经出现较弱的 Si-C 吸收峰,说明样品在退火前有少量结晶,这与 XRD 中分析结果一致。随着入射激光能量密度的提高, Si-C 的峰强显著增强,峰的半峰全宽减小,并且主峰位出现蓝移。这是由于激光辐照后薄膜中出现结晶的现象,并且随着入射激光能量密度增加,结晶度提高,薄膜结构更致密,使得晶格的平均键长减小,键的振动频率增加,从而导致蓝移。同时,激光退火后薄膜中的氢含量降低,氢键减少,也可导致吸收峰变窄,峰位向高频移动。

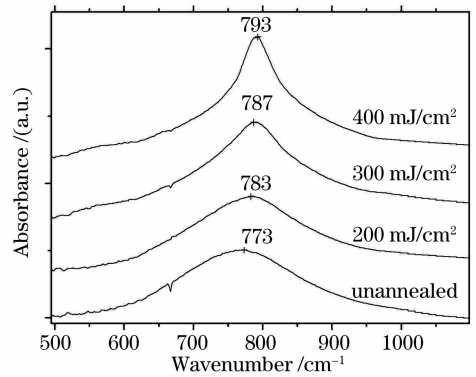


图 5 去除 Si 衬底后薄膜中的 Si-C 吸收峰  
Fig. 5 Si-C absorbance peak of the films without the substrate

## 4 结 论

在空气氛围中对氢化非晶碳化硅薄膜进行激光退火,当入射脉冲能量密度超过 200 mJ/cm<sup>2</sup> 时,样品表面出现由热弹性波引起的表面波纹现象,薄膜结晶过程表现为液相结晶,区别于常规热退火薄膜的固相结晶过程。随着入射激光能量密度的增加, $a$ -SiC:H 薄膜的结晶颗粒尺寸不断增大,结晶度提高,氢含量降低,薄膜更致密,结晶的晶型表现为

6H-SiC。激光退火作为一种极速加热和冷却的退火方式,可以在瞬间达到常规退火难以实现的高温,整个退火过程持续时间短,在空气氛围中退火对非晶薄膜样品的影响小,大大降低了退火的工艺难度,使激光退火在实现非晶薄膜结晶化应用方面有着良好的前景。

### 参 考 文 献

- 1 Z. D. Sha, X. M. Wu, L. J. Zhuge. Structure and photoluminescence properties of SiC films synthesized by the RF-magnetron sputtering technique [J]. *Vacuum*, 2005, **79**: 250~254
- 2 Chen Xiaping, Zhu Huili, Cai Jiafa *et al.*. High-performance 4H-SiC based ultraviolet p-i-n photodetector [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(2):024505
- 3 M. Mehregany, C A. Zorman. SiC MEMS: opportunities and challenges for applications in harsh environments [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **355**:518~524
- 4 B. Garcia, M. Estrada, F. Cruz-Gandarilla *et al.*. Differences in the laser annealing of *a*-Si:H and *a*-SiC films [C]. Proceedings of the Fifth IEEE International Caracas Conference on Devices, Circuits and Systems, 2004, **1**:164~167
- 5 Zhang Haixia, Guo Hui, Luo Rui *et al.*. In-situ doped and laser annealing of PECVD SiC thin film [C]. Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2007, **1**:33~36
- 6 G. De Cesare, S. La Monica, G. Maiello. Crystallization of amorphous silicon carbide thin films by laser treatment [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **80**:237~241
- 7 N. I. Cho, Y. M. Kima, J. S. Lim *et al.*. Laser annealing effect of SiC films prepared by PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **409**:1~7
- 8 G. De Cesare, S. La Monica, G. Maiello. Crystallization of silicon carbide thin films by pulsed laser irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 1996, **106**:193~197
- 9 Yuan Yonghua, Liu Songhao, Sun Chengwei *et al.*. Study of the characteristics of the surface ripple on Si material irradiated by pulsed laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(2):239~242  
袁永华,刘颂豪,孙承伟等. 脉冲激光辐照硅材料引起表面波纹的特性研究[J]. *光学学报*, 2004, **24**(2):239~242
- 10 C. Summonte, R. Rizzoli, M. Servidori *et al.*. Laser induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys [J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(7):3998~4005
- 11 J. Huran, I. Hotovy, J. Pezoldt *et al.*. Effect of deposition temperature on the properties of amorphous silicon carbide thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**:651~653
- 12 S. P. Lau, J. M. Marshall, T. E. Dyer *et al.*. Structural and electrical transport properties of excimer (ArF)-laser-crystallized silicon carbide [J]. *Phil. Mag. B*, 1995, **72**:323~333
- 13 Wu Xiaojun, Jia Tianqing, Zhao Fuli *et al.*. Fabrication of nanostructures on 6H-SiC crystal induced by femtosecond laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1):105~110  
吴晓君,贾天卿,赵福利等. 飞秒激光在 6H-SiC 晶体表面制备纳米微结构[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1):105~110
- 14 A. R. Oliveira, I. Pereyra, M. N. P. Carreño. Structural and electrical properties of low-temperature PECVD SiC/c-Si heterostructures [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004, **112**:144~146