

非晶硅薄膜的准分子激光晶化研究

秦娟娟, 邵景珍, 刘凤娟, 方晓东

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 利用 KrF 准分子激光器晶化非晶硅薄膜, 研究了不同的激光能量密度和脉冲次数对非晶硅薄膜晶化效果的影响。利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对晶化前后的样品的物相结构和表面形貌进行了表征和分析。实验结果表明, 在激光频率为 1 Hz 的条件下, 能量密度约为 180 mJ/cm² 时, 准分子激光退火处理实现了薄膜由非晶结构向多晶结构的转变; 当大于晶化阈值 180 mJ/cm² 小于能量密度 230 mJ/cm² 时, 随着激光能量密度增大, 薄膜晶化效果越来越好; 激光能量密度为 230 mJ/cm² 时, 晶化效果最好、晶粒尺寸最大, 约 60 nm, 并且此时薄膜沿 Si(111)面择优生长; 脉冲次数 50 次以后对晶化的影响不大。

关键词: 准分子激光退火; 非晶硅薄膜; 多晶硅; 能量密度; 脉冲次数

中图分类号: TN304.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)03-0959-05

Crystallization of amorphous Si films by excimer laser annealing

Qin Juanjuan, Shao Jingzhen, Liu Fengjuan, Fang Xiaodong

(Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Amorphous silicon(a:Si) films were annealed by KrF excimer laser to realize the influence of different power density and different pulse counts. The analysis of a:Si thin film microstructure and surface morphology was conducted using X-ray diffractometer(XRD) and scanning electron microscope (SEM). In the range of 1 Hz, the results show that the polycrystalline silicon structure has been achieved from amorphous silicon by excimer laser annealing when the energy density reaches about 180 mJ/cm². When the energy density is from the energy density threshold 180 mJ/cm² to the energy density 230 mJ/cm², the crystallization effect gets better with the increase of the energy density. The effect of crystallization is best and the grain size is the biggest while the energy density is 230 mJ/cm². The maximum average size of the grain reaches 60 nm and the polycrystalline silicon film grows preferentially along the crystallographic(111) orientation. The influence of pulse counts are not remarkable if the pulse counts are over 50 times.

Key words: excimer laser annealing; a:Si films; poly-Si; energy density; pulse counts

收稿日期: 2014-07-08; 修订日期: 2014-08-12

作者简介: 秦娟娟(1986-), 女, 博士生, 主要从事紫外光学薄膜和薄膜材料等方面的研究。Email: tiancaijuanjuan@126.com

通讯作者: 方晓东(1963-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光技术和功能薄膜材料等方面的研究。Email: xdfang@aiofm.ac.cn

0 引言

非晶硅薄膜的制备工艺简单,可以在任何廉价的衬底材料上制备得到,但是由于非晶硅的电子迁移率低($<1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$)^[1],限制了其在集成扫描以及寻址电路上的应用。而多晶硅较之非晶硅,电子迁移率得到明显提高($\sim 900 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$)^[1],利用激光退火可以实现非晶硅薄膜到多晶硅薄膜的转变,激光退火技术具有快速升温冷却、大面积、掺杂效率和迁移率高等优势。能够避免长时间高温处理对样品造成的损伤以及薄膜间杂质扩散等影响^[2]。而 KrF 准分子激光应用 248 nm 紫外波段的短波,拥有高分辨和大光子能量等特点,并且非晶硅在这一波段对光子的吸收率高,晶化非晶硅薄膜快速高效,为非晶硅在薄膜晶体管领域开创了更加广阔的应用前景^[3-5]。

激光的能量密度、脉冲次数等工艺参数与非晶硅薄膜的结晶情况有着密切的联系^[6],存在一个使薄膜结晶效果最好的激光参数。文中通过改变激光的能量密度和脉冲次数,实现了非晶硅到多晶硅的转变,通过对晶化前后薄膜的表征与分析,得出了晶化效果与激光参数之间的关系,为进一步得到更好的电学性能提供了工艺参数的参考。

1 实验方法

1.1 薄膜退火

采用中国科学院安徽光机所生产的 KrF 准分子激光器,在空气气氛中对普通玻璃衬底上的非晶硅薄膜进行退火。激光波长为 248 nm,脉宽为 13 ns,重复频率 1~10 Hz 可调,光斑尺寸为 22 mm×13 mm,经过凸透镜聚焦后对薄膜样品表面进行辐照(见图 1)。通过改变激光能量密度和脉冲次数分别进行非晶硅薄膜结晶实验:1)保持脉冲频率 5 Hz,每次晶化照射 25 次的条件下,改变激光的能量密度(120 mJ/cm²、180 mJ/cm²、210 mJ/cm²、230 mJ/cm²、250 mJ/cm²)进行薄膜激光退火;2)保持脉冲频率 5 Hz,激光能量密度为 230 mJ/cm²不变,分别对非晶硅薄膜进行 5 次,50 次,500 次不同脉冲数的晶化实验。

1.2 薄膜测试

应用荷兰 Philips 公司所生产的型号为 X'Pert 的 X 射线衍射仪(XRD)测试薄膜的结晶情况,2 θ 扫描

范围为 10°~70°;使用美国 FEI 公司型号为 FEI Sirion 200 的场发射扫描电子显微镜(SEM)测量了样品晶化前后的形貌。

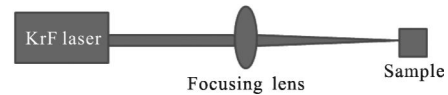


图 1 激光晶化系统结构示意图

Fig.1 Structural diagram of the laser crystallization system

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析(XRD)

(1) 不同激光能量密度退火后的 XRD 分析

多晶硅薄膜的 XRD 谱的 2 θ 位置分别为 28.639°、47.462°、56.338°。分别对应 (111)、(220)和 (311)三个面的特征衍射峰。图 2 为不同激光能量密度退火后的 XRD 谱。从图中可以看出,样品 1~6 的衍射峰位一致,且均与多晶硅的衍射峰位相同,只是衍射峰的强度和半高宽有所改变,这说明这些薄膜样品内确实有晶粒存在,只是结晶的程度有所不同^[7]。

为了描述便利,将不同能量密度退火的样品做了如下编号:(1)未经退火;(2)120 mJ/cm²;(3)180 mJ/cm²;(4)210 mJ/cm²;(5)230 mJ/cm²;(6)250 mJ/cm²。样品 1 是未经退火的非晶硅薄膜,从图 2 中可以明显看出,并没有多晶硅的特征峰出现。当激光能量密度在 120 mJ/cm²,样品 2 在 28°附近 XRD 谱出现了一些散射峰而没有出现特征峰,这说明此时的能量密度还未达到晶化阈值,薄膜处于无相变的加热阶段。当激光能量密度升至 180 mJ/cm²时,样品 3 在 28°附近开始出现很微弱的(111)面的特征衍射峰,可能是因为薄膜此时刚开始晶化,晶粒尺寸较小,薄膜呈现非晶硅和多晶硅混合相,所以衍射强度很弱。当激光能量密度为 210 mJ/cm²时,样品 4(111)面的特征衍射峰明显加强,这说明有一部分的非晶硅已经被晶化。激光能量进一步加强到 230 mJ/cm²时,样品 5 的 XRD 谱显示(111)面的衍射峰强度仍在增加,同时在 47°附近出现多晶硅(220)面的一较弱的衍射峰,并且在能量密度增至 250 mJ/cm²时这一衍射峰也随着能量的增加而出现增强的趋势,此时 Si(311)面的特征衍射峰也随之出现。可以看出,(220)晶面和(311)晶面的形成需要比(111)晶面更大的驱动力,薄膜沿(111)

面择优生长。

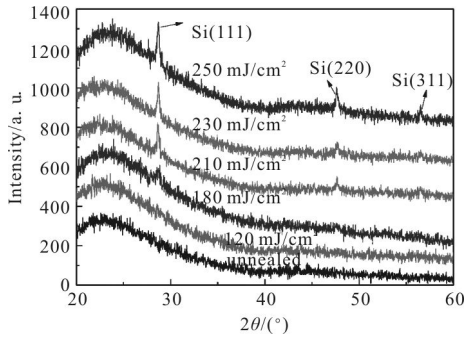


图 2 非晶硅在不同激光能量密度下的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of a-Si annealed with different laser energy density

对于样品的 XRD 谱,峰值强度越强,半高宽越窄表示晶化的效果越好。因此,在峰位相同的情况下,可以用峰值强度与半高宽的比值来衡量晶化效果的好坏^[8]。图 3 为样品 3、4、5、6 的晶化效果分布曲线。可以看出,当激光能量密度从 180 mJ/cm² 增加到 230 mJ/cm² 时,薄膜的晶化效果越来越好,并且在 230 mJ/cm² 时达到峰值。而随着激光能量密度的进一步增加,样品 6 的结晶效果反而出现变差的趋势,这说明非晶硅的晶化效果存在一个最优的激光能量密度。

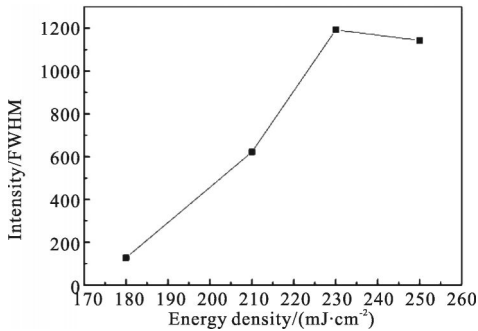


图 3 非晶硅在不同能量密度下的晶化效果

Fig.3 Effect of crystallization of a-Si annealed with different energy density

(2)不同脉冲数退火后的 XRD 分析

图 4 为非晶硅样品分别应用脉冲次数为 5 次, 50 次, 500 次的激光退火后的 XRD 谱。从图中可以看出,不同脉冲数退火后,样品均出现 Si(111)面的特征峰,这说明样品均已经开始晶化。从图 5 可以看出,样品的晶化度随着脉冲数的增加呈现增长的趋势,50~100 次的晶化效果区别并不明显。由于脉冲次数过多可能会造成样品的损坏,并且有文献报道,

过多的脉冲频率并不会对样品的晶化效果产生较大的影响^[9]。可见,脉冲次数在 50 次以上对晶化的影响不大。

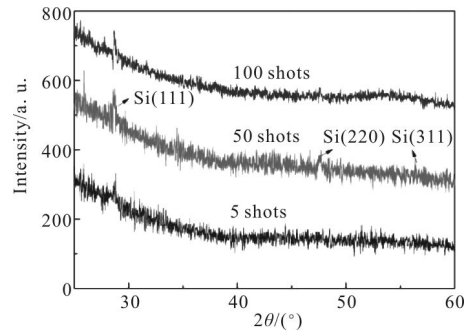


图 4 非晶硅在不同脉冲数下的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of a-Si annealed with different pulse counts

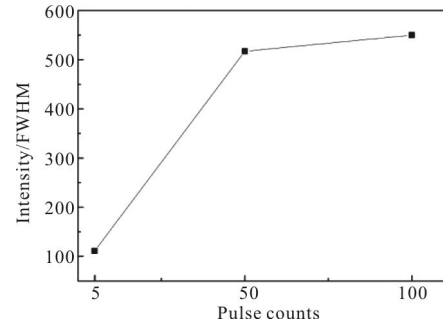


图 5 非晶硅在不同脉冲数下的晶化效果

Fig.5 Effect of crystallization of a-Si annealed with different pulse counts

2.2 样品形貌分析

激光晶化需要经历三个过程:部分熔化,近完全熔化和完全熔化^[1,8]。如图 6 所示,部分熔化时由于激光能量密度小于熔化的阈值能量密度,此时薄膜由表层液相熔化生成的中等大小的颗粒与基层固相熔化生成的小颗粒和未被晶化的颗粒组成。晶粒尺寸会随着激光能量密度的增加而增加。当激光能量密度接近或达到熔化阈值能量密度时,晶粒尺寸会急剧增大,薄膜由大颗粒组成,也称此时为超级横向生长(SLG)。当激光能量密度大于熔化阈值能量后,薄膜完全熔化,晶粒反而减小,原因是由于熔膜中过冷的地方过多导致晶核增加。

图 7 为不同能量密度退火下的扫描电子显微镜的照片。图(a)为未晶化的非晶硅的 SEM 图像,不难看出,样品在晶化前表面较为平整,没有明显的成核晶粒。当激光能量密度为 120 mJ/cm² 时(如图(b)),能观察到薄膜表面的颗粒较晶化前有所增大,但并没

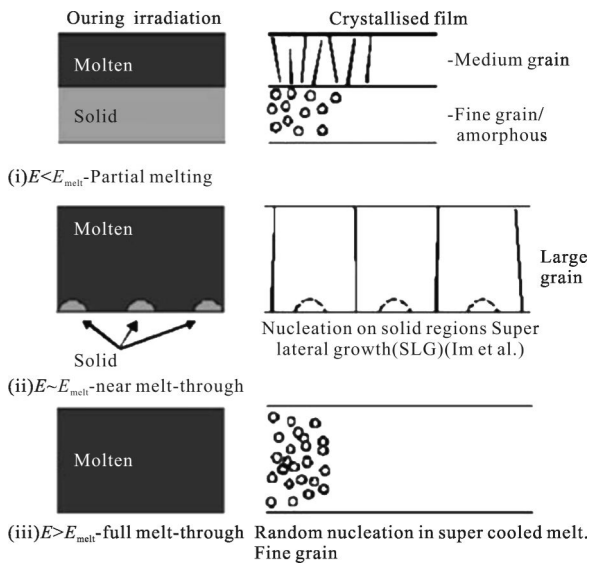


图 6 激光退火过程中 a:Si 熔化阶段示意图以及薄膜中晶粒的组成^[1]

Fig.6 Schematic illustration of a: Si melting regimes during excimer laser irradiation, and the resulting poly-Si grain structure^[1]

有出现多晶颗粒,这表明此时晶化还未开始。当激光能量密度增加到 180 mJ/cm² 时,如图(c)所示样品表面明显出现了多晶小颗粒,这说明已经达到非晶硅晶化的阈值能量密度,晶化开始。随着激光能量密度增长到 210 mJ/cm²,如图(d)所示,晶粒尺寸迅速增长,这说明晶化过程在能量密度达到阈值后迅速加快。当激光能量为 230 mJ/cm² 时(见图(e)),薄膜表面的晶粒出现大颗粒,这是因为此时的能量密度即将达到近完全融化状态的阈值能量密度,大晶粒与小晶粒的接触几率因为薄膜的结晶度的增强而进一步增大,大晶粒吞并相邻的小晶粒形成许多晶粒的团簇继续长大,使得晶粒尺寸急剧增长。当激光能量密度继续升高至 250 mJ/cm² 时,薄膜表面的晶粒尺寸反而减小,原因是由于薄膜已经处于完全融化状态,融膜中过冷地方过多导致晶核增加^[10]。这与之前的 XRD 结果是一致的。下一步实验中将继续细化能量密度,进一步寻找非晶硅薄膜的熔化阈值能量密度。

薄膜的晶粒尺寸可以通过 Scherrer 公式计算得到:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

式中: k 是常数(~ 1); λ 为 X 射线的波长; B 为半高宽(FWHM); θ 为衍射角度。图 8 给出了(c)~(f)薄膜晶粒的尺寸变化,可以看出晶粒尺寸随激光能量密度的增大而持续增大,并且当激光能量密度达到 230 mJ/cm² 时达到最大,最大尺寸为 60 nm,当能量进一步

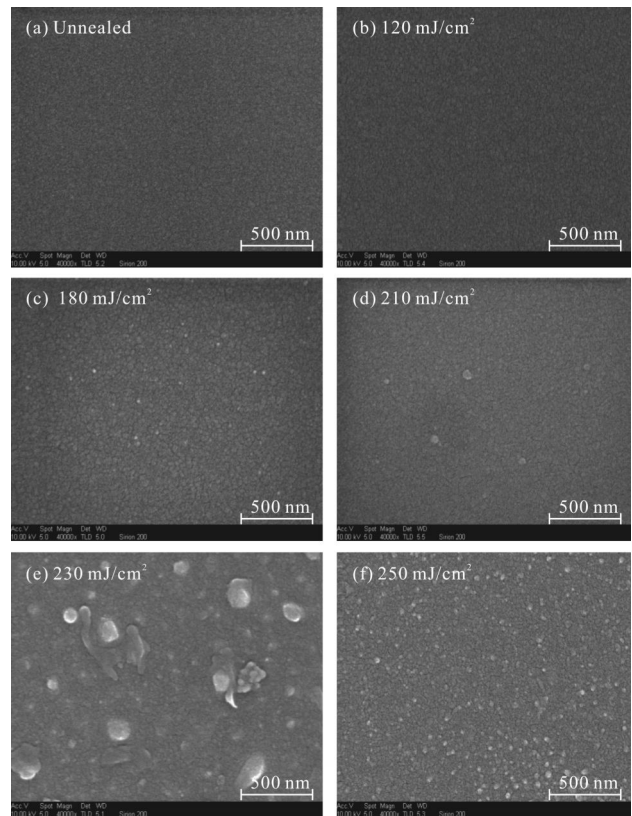


图 7 非晶硅不同能量密度下的 SEM

Fig.7 SEM of a: Si annealed with different energy density

增加 250 mJ/cm² 时晶粒尺寸又减小。这与 SEM 图像显示的结果是一致的。

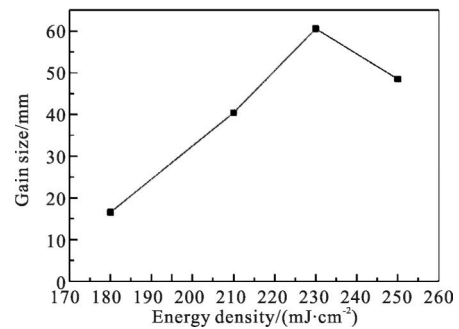


图 8 晶粒平均尺寸随激光能量密度的变化趋势

Fig.8 Grain size changing with energy density

3 结论

利用 KrF 准分子激光器对非晶硅薄膜进行了激光退火处理,采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜测试表征和计算了晶化后薄膜的结晶状况。结果表明,在保持 25 个激光照射脉冲,脉冲频率为 5 Hz 的情况下,薄膜晶化度和晶粒尺寸随着激光能量密度的增加而先增加后减小,非晶硅晶化的激光能量密度阈值

约为 180 mJ/cm^2 , 当激光能量密度达到 230 mJ/cm^2 时晶化效果最好, 晶粒最大, 尺寸为 60 nm , 并发现此时薄膜沿 Si(111)面择优生长。当保持激光能量密度为 230 mJ/cm^2 , 脉冲频率为 5 Hz 的情况下, 脉冲次数在 50 次以上对薄膜的晶化度影响不大。

参考文献:

- [1] Brotherton S D. Poly-Si TFT Technology and Architecture [M]. Berlin: Springer International Publishing, 2013: 185-251.
- [2] Huang Jun, Hong Rongdun, Chen Xiaping, et al. Crystallization of amorphous hydrogenated SiC films by KrF excimer laser annealing [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 28 (s2): 378. (in Chinese)
黄俊, 洪荣墩, 陈厦平, 等. KrF 准分子激光退火氢化非晶碳化硅薄膜的晶化研究[J]. *光学学报*, 2009, 28(s2): 378.
- [3] Xu Honghua, Xu Zheng, Huang Jinzhao, et al. Research progress on thin film transistor [J]. *Photon Technology*, 2006, 3: 135-137. (in Chinese)
许洪华, 徐征, 黄金昭, 等. 薄膜晶体管研究进展[J]. *光子技术*, 2006, 3: 135-137.
- [4] Liu Xingming, Han Ling, Liu Litian. New type of SiO_2 gate insulator a-Si TFT uncooled infrared detector [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, 35(6): 764-766. (in Chinese)
刘兴明, 韩琳, 刘理天. 新型 SiO_2 栅介质非晶硅薄膜晶体管室温红外探测器 [J]. *红外与激光工程*, 2006, 35(6): 764-766.
- [5] Li Tan, Chen Changle. Design and optimization of the XeCl excimer laser's stimuli circuit [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(5): 617-621. (in Chinese)
李潭, 陈长乐. XeCl 准分子激光器激励电路设计与优化 [J]. *红外与激光工程*, 2005, 34(5): 617-621.
- [6] Fu C, Chen H, Huang C, et al. Ba $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ substrate for $\text{BaSr}_{1-x}\text{TiO}_3$ thin film used for phase shifter[C]//SPIE's International Symposium on Smart Materials, Nano-, and Micro-Smart Systems. International Society for Optics and Photonics, 2002: 260-269.
- [7] Wang Qiang, Zhang Zhuqing, Hua Guoran, et al. Crystallizing the amorphous silicon thin films by using YAG laser [J]. *Electronic Components and Materials*, 2013, 1: 015. (in Chinese)
王强, 张竹青, 花国然, 等. 非晶硅薄膜的 YAG 激光晶化工艺研究[J]. *电子元件与材料*, 2013, 1: 015.
- [8] Zhang Lei. Study of laser crystallization based on poly-silicon thin films [D]. Changchun: Jilin University, 2011. (in Chinese)
张磊. 多晶硅薄膜电池的激光晶化技术研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
- [9] Duan Guoping. Study on the laser crystallization of intrinsic amorphous silicon thin films[D]. Kaifeng: Henan University, 2012. (in Chinese)
段国平. 本征非晶硅薄膜的激光晶化研究[D]. 开封: 河南大学, 2012.
- [10] Staebler D L, Wronski C R. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si [J]. *Applied Physics Letters*, 1977, 31: 292.