

固体纳秒激光器应用于非晶硅薄膜结晶的研究

王 帅¹, 刘 敏¹, 潘岭峰², 张紫辰², 王晓峰², 杨富华¹

(1. 中国科学院半导体研究所, 北京 100083; 2. 中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

摘 要:多晶硅薄膜比非晶硅薄膜具有更高的电子迁移率,在器件中表现出更优良的性能,脉冲激光结晶非晶硅薄膜制备多晶硅薄膜的方法具有热积存小、对衬底影响小、成本低等优点。使用 532 nm 固体纳秒激光器进行了非晶硅薄膜激光结晶实验,为了解决直接使用高斯光束结晶时光斑能量分布带来的结晶效果不均匀,首先基于光束整形系统将圆形的高斯光束整形成为线性平顶光束,而后研究单脉冲能量密度、脉冲个数、非晶硅薄膜厚度对结晶效果的影响。结果表明,线性平顶光束用于非晶硅薄膜结晶具有更好的均匀性,对于 100 nm 非晶硅薄膜,随着能量密度的增加,晶粒逐渐变大,直到表面出现热损伤,最大晶粒尺寸约为 $1\ \mu\text{m} \times 500\ \text{nm}$ 。随着脉冲个数的增加,表面粗糙度有减小的趋势,观察到的最小粗糙度约为 2.38 nm。对于 20 nm 超薄非晶硅薄膜,只有当能量密度位于 $134\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 和 $167\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之间、脉冲个数大于或等于八个时才能观察到明显的结晶效果。

关键词:脉冲激光;激光结晶;超薄非晶硅薄膜;多晶硅薄膜

中图分类号:TN249;O484.1 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2017.09.007

Application of 532 nm solid nanosecond laser in crystallization of amorphous silicon thin films

WANG Shuai¹, LIU Min¹, PAN Ling-feng², ZHANG Zi-chen², WANG Xiao-feng², YANG Fu-hua¹

(1. Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;

2. Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: Compared with amorphous silicon thin film, polysilicon thin film has higher electron mobility and shows better electrical properties in the device. The method of preparing polycrystalline silicon thin film by pulsed laser crystallization of amorphous silicon thin film has the advantages of low thermal budget, little influence on the substrate and low cost. An experiment about laser crystallization of amorphous silicon thin films was carried out by using 532nm solid state nanosecond laser. To solve the problem of nonuniform effect when using Gaussian beam crystallization of amorphous silicon thin film, the circular Gauss beam was transformed into a linear flat top beam based on the beam shaping system. Then the effect of single pulse energy density, pulse number and thickness of amorphous silicon thin film on the crystallization of amorphous silicon thin film was investigated. The experimental results show that, linear flat top beam show better uniformity about laser crystallization of amorphous silicon thin film. For the 100nm amorphous silicon thin film crystal, with the increase of energy density, the grain becomes larger, until the surface is thermally damaged, and the largest grain size is about $1\ \mu\text{m} \times 500\text{nm}$. And as the number of pulses increases, the surface roughness tends to decrease, and the minimum surface roughness is 2.38 nm. For 20 nm ultra-thin amorphous silicon film, only when the energy density is between $134\text{mJ}/\text{cm}^2$ and $167\text{mJ}/\text{cm}^2$, and the number of pulses is more than or equal to 8, the obvious crystallization effect can be observed.

Key words: pulsed laser; laser crystallization; ultra-thin amorphous silicon film; polysilicon thin film

基金项目:国家自然科学基金面上项目 (No. 61376083); 中国科学院装备研制项目资助。

作者简介:王 帅 (1992 -), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为激光技术在半导体行业中的应用。

通讯作者:王晓峰 (1976 -), 男, 博士, 研究员, 主要从事半导体工艺及器件研究, 激光微纳加工工艺技术在半导体领域的应用。E-mail: wangxiaofeng@ime.ac.cn

收稿日期:2017-02-22

1 引言

基于硅材料的薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT)在液晶显示(Liquid Crystal Display, LCD)和有源矩阵有机发光二极管(Active Matrix Organic Light Diode, AMOLED)领域扮演举足轻重的角色。相比于非晶硅薄膜,多晶硅薄膜的电学特性有了很大改善,非晶硅的电子迁移率低于 $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,而采用工艺温度低于 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的低温多晶硅技术可以使多晶硅的电子迁移率达到 $300 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,对于液晶显示而言在提高像素写入能力的同时,使得玻璃上集成系统成为可能^[1]。同时多晶硅薄膜的高迁移率以及与微电子工艺的兼容性使得它在 3D 集成、存储器、薄膜太阳能电池方向也有一定的应用^[2-4]。

多晶硅薄膜的制备有两个途径:直接沉积法和二次结晶法,直接沉积法一般使用高温化学气相沉积法,制备温度在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,在玻璃衬底和柔性衬底上无法应用。二次结晶法是先在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下沉积一层非晶硅薄膜,再经过二次结晶得到多晶硅薄膜,二次结晶的方法包括固相外延结晶法^[5],快速热退火结晶法^[6],金属诱导结晶法^[7]和激光结晶法^[8]等,固相外延法成膜温度在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,但成膜时间长达 10 h,热预算高;快速热退火法成膜速度快,热预算小,但是结晶温度在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上远高于玻璃衬底的熔点;金属诱导结晶所需温度在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,但是可能会让器件引入杂质金属离子;激光结晶利用激光的高能量对非晶硅薄膜瞬间加热至熔融状态,温度下降时,非晶层晶粒有序重组,获得多晶硅薄膜。由于激光结晶是非热平衡过程,只有被激光照射的样品表面温度会升高,其他区域的温度则相对较低,所以激光结晶具有选择性结晶、对衬底影响小、持续时间短等特点。

一般应用于非晶硅薄膜结晶的激光器有准分子激光器^[3]、固体连续激光器^[9]、固体脉冲激光器^[10]。准分子是一种在激发态结合为分子,在基态解离为原子的不稳定缔合物,由分子解离到原子时产生激光^[11],准分子激光器应用于非晶硅薄膜结晶研究较早,但是它也存在一些弊端:维护成本高,穿透深度低不能满足某些厚度晶化要求^[10,12]。固体激光器是指以绝缘晶体或玻璃作为工作物质的激光器,少量过渡金属离子或稀土离子渗入晶体或玻璃,经光

泵激励后产生受激辐射作用,固体激光器具有体积小、输出功率高、价格相对便宜等优点。固体连续激光器与固体脉冲激光器相比,在相同的平均功率下无法在瞬间使薄膜达到结晶温度,所以要通过增加激光功率和扫描时间使非晶硅达到比较好的结晶效果。也就是说固体脉冲激光器比准分子激光器和固体连续激光器用于非晶硅结晶具有低成本、低热预算的优点。国内外对于 20 nm 超薄非晶硅薄膜激光结晶研究较少,本文通过波长为 532 nm 固体脉冲激光器对 100 nm 非晶硅薄膜以及 20 nm 超薄非晶硅薄膜进行激光结晶实验,通过光束整形系统将高斯(Gauss)光束整形成线性平顶(Top Hat)光束,研究了单脉冲能量密度、脉冲个数、非晶硅薄膜厚度对结晶效果的影响。

2 实验过程

实验所用衬底是 4 in 双抛硅片,通过热氧化生长 100 nm 氧化硅薄膜,然后用 LPCVD 在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下分别生长 20 、 100 nm 非晶硅薄膜,为了降低非晶硅薄膜中氢含量,防止激光结晶的瞬间高温使氢大量外溢导致硅薄膜龟裂,激光结晶前将非晶硅薄膜在氮气环境下 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 1 h 进行脱氢处理。

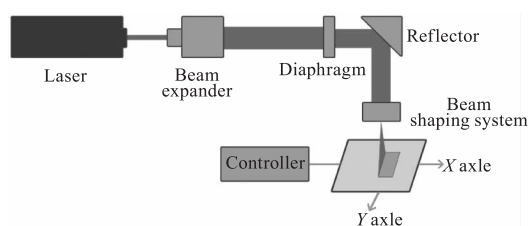
实验中采用的是波长 532 nm 固体激光器,频率为 30 kHz ,脉宽 10 ns 。图 1(a)所示为激光结晶装置示意图,激光通过扩束镜、光阑经 45° 反射镜反射垂直向下照射到 $X-Y$ 平台上,将样品固定在平台上,通过控制器控制平台沿 X 轴方向和 Y 轴方向运动,实现对样品表面的激光结晶。为了得到能量分布更均匀的光斑,通过光学整形系统对高斯光束进行相位调制得到 $13 \mu\text{m} \times 3.2 \text{ mm}$ 的线性平顶线斑,光斑长方向为平顶分布,短方向为高斯分布。之后分别对 100 nm 、 20 nm 非晶硅薄膜在不同单脉冲能量密度和脉冲个数下进行结晶实验,结晶实验后借助英国雷尼绍公司生产的 RM-1000 型拉曼光谱仪测试结晶后薄膜的拉曼光谱并对峰位及半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)分析以表征结晶质量,峰位越接近 520 cm^{-1} 、半高宽越小说明得到的多晶硅越接近单晶硅。通过 Bruker 公司型号为 DimensionEdge 原子力显微镜测量退火样品表面粗糙度,而后对样品进行 Secco 腐蚀^[8],Secco 腐蚀条件:在配比为 $\text{H}_2\text{O} : 50\% \text{ TF} : 0.15 \text{ mol/L K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3 : 2 : 1$ 混合溶液中腐蚀 4 s,通过 FEI 公司生产

的 NanoSEM650 扫描电子显微镜观察结晶晶粒的大小。

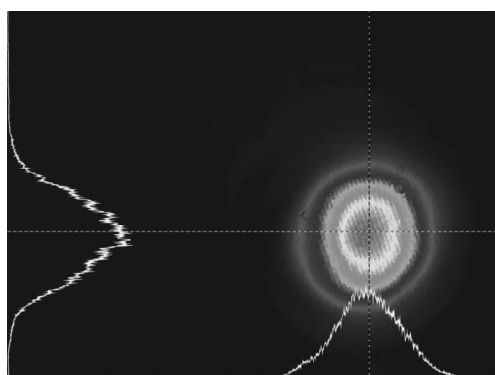
3 结果与讨论

对一定厚度的非晶硅薄膜来说,决定结晶效果的因素主要有能量密度 (Energy Density) E_d 、脉冲个数 (Pulse Number) N 。能量密度指单个脉冲的能量与光斑面积的比值,脉冲个数指同一点所承受脉冲的数量。

激光光束的均匀程度对于制备多晶硅薄膜均匀程度起至关重要的作用,激光器出射光束为高斯光束,中心能量高边缘能量低,直接使用高斯光束对非晶硅薄膜结晶会导致光斑中间与边缘结晶效果相差很大。为了解决这一问题,我们利用光学整形系统对高斯光束进行相位调制得到线性平顶光束,图 1(b)所示为整形前光斑能量分布图,中间能量高边缘能量低近似为高斯光束,图 1(c)所示为整形后光斑能量分布,中间和边缘颜色相近,因而能量也相差不大,可以看到整形后光束相比于高斯光束均匀性有很大提升。



(a) 激光结晶装置示意图



(b) 整形前能量分布



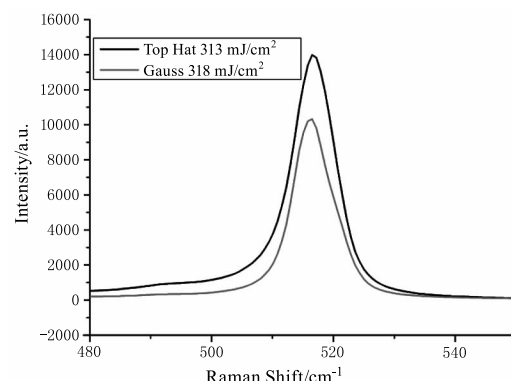
(c) 整形后能量分布

图 1 激光结晶装置示意图及整形前后能量分布图

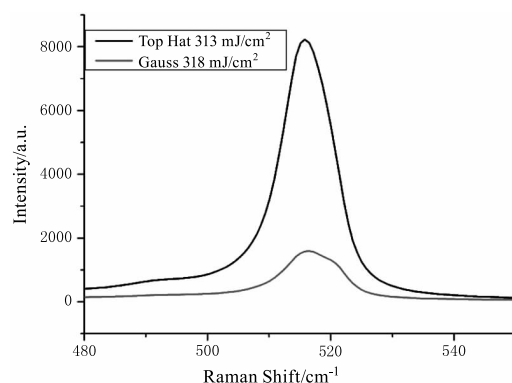
Fig. 1 Diagram of laser crystallization device and energy distribution before and after shaping

实验首先做了线性平顶光束与高斯光束结晶对比,如图 2 所示是高斯光束和线性平顶光束在相近能量密度、4 个脉冲条件下结晶 100 nm 非晶硅薄膜的中心和边缘区域拉曼光谱。可以看到线

性平顶光束和高斯光束结晶非晶硅薄膜在中心区域拉曼光谱差别不大,拉曼半高宽分别为 8.38 和 7.83,在边缘区域线性平顶光束和高斯光束结晶非晶硅拉曼半高宽分别为 10.1 和 11.14。光斑边缘处相同拉曼测试条件下,线性平顶光束结晶的非晶硅薄膜拉曼峰值是高斯光束结晶的非晶硅薄膜拉曼峰值的 5 倍左右。这表明线性平顶光束具有更好的均匀性。



(a) 中心区域



(b) 边缘区域

图 2 线性平顶光束和高斯光束结晶非晶硅薄膜中心边缘区域拉曼光谱对比

Fig. 2 Center and edge area Raman spectra of Top Hat beam and Gaussian beam crystalline amorphous silicon thin film

图 3 给出了固定脉冲个数为 20 时,不同能量密度对于激光结晶的效果。然后固定能量密度,改变脉冲个数观察结晶效果的影响。可以看出,对于 100 nm 非晶硅薄膜,没有激光处理时拉曼光谱的峰位在 480 cm^{-1} 附近,且半高宽较宽,与非晶硅薄膜的拉曼光谱吻合。经过激光处理后拉曼光谱的峰位在 515 cm^{-1} 到 520 cm^{-1} 之间,且峰较为尖锐。能量密度低于 75 mJ/cm^2 时,没有观察到任何结晶效果,说明此时激光能量较低,薄膜表面没有达到激光结晶的阈值温度。

单晶硅的拉曼光谱峰位在 520 cm^{-1} ,半高宽约

为4,激光处理后拉曼光谱峰位低于 520 cm^{-1} 是由于激光处理带来张应力的影响。半高宽越小说明结晶效果越好,为了更清楚观察能量密度对结晶效果的影响,图4给出了激光处理后中心区域拉曼半高宽随能量密度的变化,可以看到随着能量密度的增加,激光处理后中心区域的半高宽有先减小后平稳的趋势,最小半高宽约为7,当能量密度高于 334 mJ/cm^2 时,热损伤开始出现。

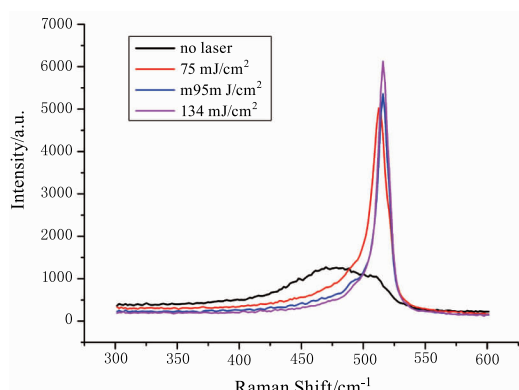


图3 不同能量密度下中心区域拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of the central region at different energy densities

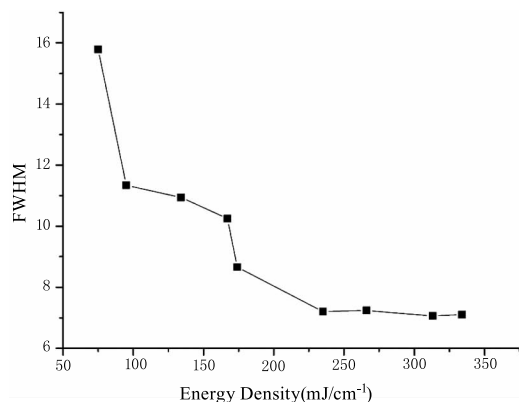


图4 中心区域拉曼光谱半高宽随能量密度变化

Fig. 4 Raman Spectral FWHM of the Center Region Changes with Energy Density

为了观察到晶粒大小,对激光处理区域进行Secco腐蚀,通过扫描电子显微镜观察晶粒大小。如图5所示,脉冲个数为20个,当能量密度为 134 mJ/cm^2 时,并没有看到明显的晶粒,表面出现高地起伏。当能量密度为 174 mJ/cm^2 时,出现直径为 100 nm 左右的晶粒,能量密度为 266 mJ/cm^2 时,出现直径为 300 nm 左右的晶粒,能量密度为 334 mJ/cm^2 时,得到尺寸为 $1\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ nm}$ 的晶粒。可以看到随着能量密度的增加,晶粒大小逐渐增加,直到表面出现损伤。随着能量密度的增加,非晶硅薄膜表面温度逐渐增加,使得非晶硅熔化更充分,当能量密

度超过 334 mJ/cm^2 ,由于能量密度过大导致非晶硅薄膜剥离,表面出现热损伤。

为了研究脉冲个数对结晶效果的影响,固定能量密度为 167 mJ/cm^2 ,分别做了2、4、8、20个脉冲结晶实验,如图6所示,随着脉冲个数的增加,中心区域拉曼半高宽变化不大,说明在 167 mJ/cm^2 能量密度下脉冲个数对于结晶效果影响并不大。表面粗糙度(R_q)随着脉冲个数增加而下降,当脉冲个数为20时,表面粗糙度为 2.38 nm 。脉冲个数增加,对非晶硅薄膜加热更为充分,因此表面粗糙度会逐渐下降。

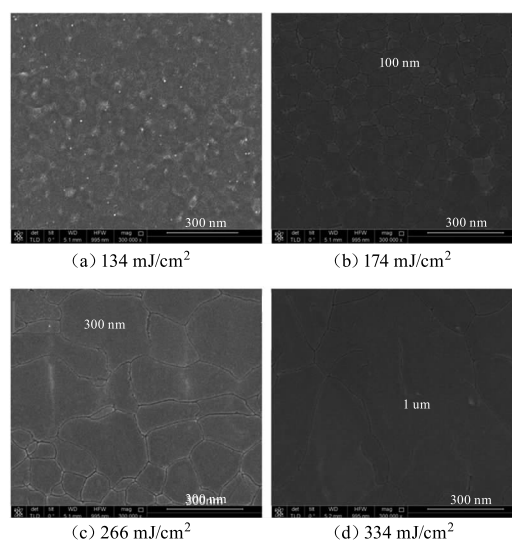


图5 Secco腐蚀后不同能量密度对应的SEM图

Fig. 5 SEM image of the polysilicon film irradiated with different laser energy density after Secco etch

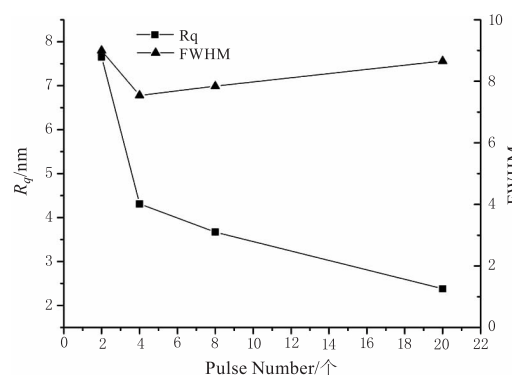


图6 不同脉冲个数下激光结晶多晶硅表面粗糙度和半高宽

Fig. 6 Surface roughness and FWHM of polysilicon crystallized by different numbers of laser pulses

实验还对 20 nm 超薄非晶硅薄膜激光结晶进行研究,能量密度从0开始增加,不同能量密度下分别选取2、4、8、20个脉冲结晶非晶硅薄膜。如图7所示,当没有激光处理时, 20 nm 非晶硅薄膜的拉曼光谱在 480 cm^{-1} 附近和 520 cm^{-1} 附近都有峰,在 480 cm^{-1} 附近的峰是非晶硅薄膜的峰,而 520 cm^{-1} 附近

的峰是透过非晶硅后衬底单晶硅的峰。当脉冲个数为2和4时结晶效果不明显,退火后从拉曼光谱可以看到 480 cm^{-1} 处有一个明显的峰,与没有激光处理区域差别不大,脉冲个数为8和20,能量密度为 134 mJ/cm^2 和 167 mJ/cm^2 时可以看到 480 cm^{-1} 处的峰消失,只剩下 520 cm^{-1} 附近的峰,说明此时激光结晶效果明显,低于 134 mJ/cm^2 没有观察到结晶现象,高于 167 mJ/cm^2 时表面出现热损伤。出现这一现象的具体原因正在分析中。

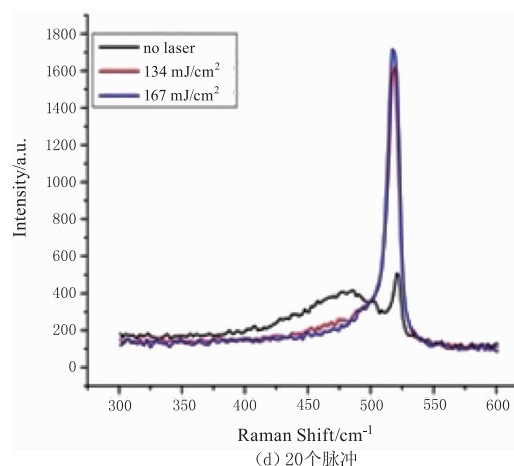
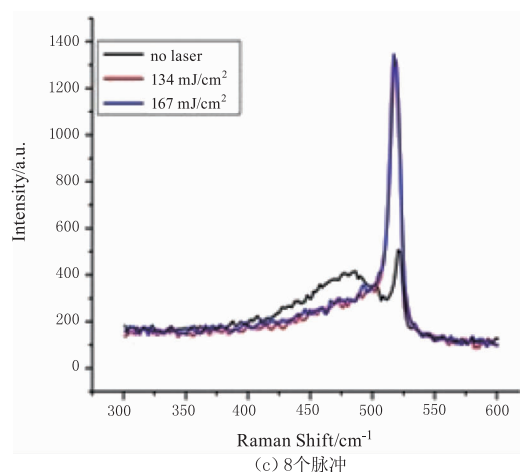
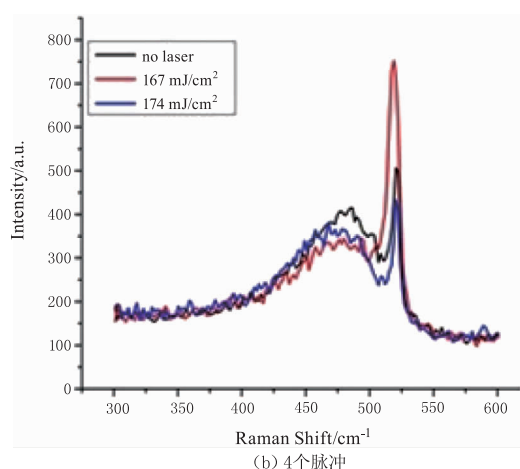
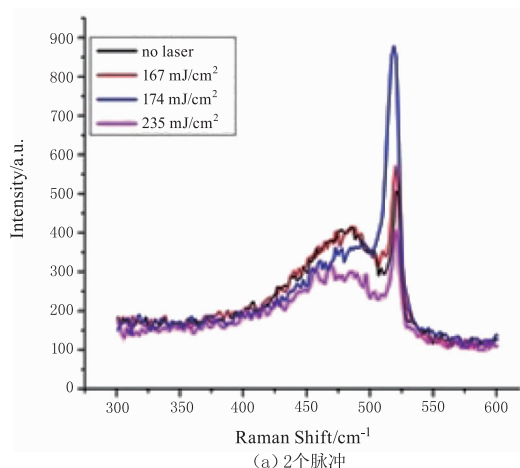


图7 20 nm 非晶硅不同脉冲个数下、不同能量密度下结晶后拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of 20 nm amorphous silicon crystallized by different numbers of laser shots and different energy density

4 结论

通过波长为 532 nm 固体脉冲激光器,实现了对硅衬底上 100 nm 、 20 nm 非晶硅薄膜的结晶。实验结果表明,激光能量分布、单脉冲能量密度、脉冲个数、非晶硅薄膜厚度都对结晶效果产生很大的影响。线性平顶光束比高斯光束结晶非晶硅薄膜有更好的均匀性。对于 100 nm 非晶硅薄膜,脉冲个数为20时,能量密度低于 75 mJ/cm^2 时没有任何结晶效果;能量密度高于 334 mJ/cm^2 时,表面出现热损伤。能量密度在 75 mJ/cm^2 到 334 mJ/cm^2 之间时,随着能量密度的增加,拉曼光谱半高宽逐渐减小到 7 ,晶粒大小逐渐增大,结晶质量逐渐变好,当能量密度为 334 mJ/cm^2 时,最大晶粒为 $1\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ nm}$ 。对于 100 nm 非晶硅薄膜,在 134 mJ/cm^2 的能量密度下,2、4、8、20个脉冲处理后拉曼半高宽没有明显改变,但是粗糙度随着脉冲个数的增加而降低。对于 20 nm 超薄非晶硅薄膜,由于非晶硅/氧化硅界面的影响,只有在 134 mJ/cm^2 和 167 mJ/cm^2 狭小的能量密度区间且脉冲个数大于等于8个时才出现明显的结晶效果。

参考文献:

- [1] MA Qungang. TFT-LCD principle and design [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2011: 425 - 426. (in Chinese)
马群刚. TFT-LCD 原理与设计 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2011: 425 - 426.
- [2] OH S Y, AHN C G, YANG J H, et al. Three-dimensionally stacked poly-Si TFT CMOS inverter with high quality laser crystallized channel on Si substrate [J]. Solid-State

- Electronics, 2008, 52(3): 372 – 376.
- [3] LEE I C, TSAI C C, KUO H H, et al. A novel SONOS memory with Recessed-Channel poly-Si TFT via excimer laser crystallization [J]. IEEE Electron Device Letters, 2012, 33(4): 558 – 560.
- [4] DORE J, ONG D, VARLAMOV S, et al. Progress in Laser-Crystallized Thin-Film Polycrystalline Silicon Solar Cells: Intermediate Layers, Light Trapping, and Metallization [J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2014, 4(4), 33 – 39.
- [5] BABA T, MATSUYAMA T, SAWADA T, et al. Polycrystalline silicon Thin-Film solar cell prepared by the solid phase crystallization (SPC) method [C]// IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the Twenty Fourth IEEE Photovoltaic Specialists Conference Conf. Hawaii, USA, 1995: 940 – 944.
- [6] LEE W K, PARK J H, Chio J, et al. The characteristics of new n-Type polycrystalline silicon Thin-Film transistors employing alternating Magnetic-Field-Enhanced rapid thermal annealing [J]. IEEE Electron Device Letters, 2008, 29(2), 174 – 176.
- [7] CHU H Y, WENG M H, YANG R Y, et al. Effect of Al thickness on the Al induced low temperature poly-Si film crystallization process [C]// Proceedings of the 2009 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems Conf. Shenzhen, China 2009, 97(1), 641 – 644.
- [8] NAYAK B K, EATON B, SELVAN J A A, et al. Semiconductor laser crystallization of a-Si:H on conducting tin-oxide-coated glass for solar cell and display applications [J] Applied Physics A, 2005, 80(5): 1077 – 1080.
- [9] ZHOU D R, DUAN G P, CHEN J L, et al. Influence of Wavelength on the Crystallization of Amorphous Silicon Thin Film with CW Lasers [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2013, 24(10): 1948 – 1952.
- [10] DUAN C Y, LIU C, AI B, et al. Selected area laser-crystallized polycrystalline silicon thin films by a pulsed Nd:YAG laser with 355 nm wavelength [J]. Journal of Semiconductors, 2011, 32(12): 48 – 52.
- [11] ZHOU Bingkun, GAO Yizhi, CHEN Zhourong. Principles of laser [M]. Beijing: Publishing House of National Defense Industry, 2010: 288 – 289. (in Chinese)
周炳琨, 高以智, 陈倜嵘. 激光原理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 288 – 289.
- [12] YUTA S, YUKIHARU U, HIROSHI Y, et al. Crystallization of Double-Layered silicon thin films by solid green laser annealing for High-Performance Thin-Film transistors [J]. IEEE Electron Device Letters, 2007, 28(5): 395 – 397.