

# 金属诱导非晶硅横向结晶机理研究

金仲和,王跃林

(浙江大学信息与电子工程学系,浙江杭州市玉泉 310027)

**摘 要:** 本文主要研究金属诱导横向结晶速度与工艺条件的关系,探讨隐含在这些关系背后的制约因素.研究发现金属诱导横向结晶速度在长时间退火过程中下降;非晶硅本身在长时间退火过程中的变化是结晶速度下降的一个原因,而另外一个原因是在横向结晶过程中结晶前锋需要不断从镍覆盖区补充镍元素,而镍在硅中的扩散速度是有限的,因此,当结晶前锋离镍覆盖区距离远时,这种补充过程就开始制约横向生长速度.通过对这些结果的分析提出了金属诱导结晶的理论.

**关键词:** 金属诱导结晶;多晶硅;薄膜晶体管

**中图分类号:** TN325<sup>+</sup>.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0372-2112 (2001) 08-1079-04

## Mechanism of Metal Induced Lateral Crystallization

JIN Zhong-he, WANG Yue-lin

(Dept. of Information & Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

**Abstract:** Research on the velocity of the metal induced lateral crystallization (MILC) is reported in this paper. The velocity of MILC is found to decrease with the extended annealing time. One reason is the change of the a-Si during the extended annealing. Another reason is that the Ni diffusion through the MILC area to the MILC front plays an important role in MILC. A new mechanism of MIC and MILC is proposed to explain the observed phenomena.

**Key words:** metal induced crystallization; poly-Si; thin film transistor

### 1 引言

金属可诱导非晶硅、锗结晶,从而大大降低硅(锗)结晶所需的温度,这一现象早在70年代初就已被发现并加以研究.对那些与硅(锗)形成共溶的金属元素(以下称为共溶金属),人们相信金属原子溶入非晶硅后使得硅-硅原子键键能减弱,从而加速了晶格重组,导致结晶<sup>[1]</sup>. Z. Tan等人还进一步指出,金属-硅(锗)键的不稳定性是加速局域晶格重组的重要原因<sup>[2]</sup>.而对于与硅(锗)形成硅(锗)化物的金属元素(以下简称硅化物金属),如镍、铈等,有研究认为晶格常数与硅相接近的硅化物晶粒的形成是金属诱导结晶的先决条件<sup>[3]</sup>,这也许意味着金属诱导结晶(metal induced crystallization, MIC)是一种异质外延过程,但确切的机理尚待进一步研究.

最近, Lee等人<sup>[4]</sup>发现,在非晶硅上选择沉积Pd或Ni薄膜后,不仅可诱导金属覆盖层下的非晶硅结晶,而且这一结晶还可向金属覆盖区外延伸,后一现象被称为金属诱导横向结晶(Metal induced lateral crystallization, MILC).由横向结晶所得多晶硅的晶粒非常大,这意味着由此得到的多晶硅薄膜可能有很高的迁移率.因此金属诱导横向结晶一被发现,就引起了多晶硅器件研究者的强烈兴趣,并先后在低于500℃温度下用此方法研制成了性能较好的薄膜晶体管<sup>[5,6]</sup>.然而到目前

为止尚未有完整的理论对金属诱导横向结晶这一现象进行解释.本文研究金属诱导横向结晶速度及其制约因素,并由此分析结晶机理.

### 2 样品的制备

研究中所用衬底为玻璃(Corning 7059)和硅片.首先在硅片上热氧化500nm,或在玻璃上用低压气相沉积(425℃)淀积500nm低温氧化硅.然后用低压气相沉积生长100nm非晶硅,生长温度为550℃,气压300mTorr,所用气体源为硅烷.样品用光刻胶掩模在电子束蒸发台中选择沉积5nm镍薄膜,在蒸发过程中真空度不低于 $10^{-7}$ Torr.沉积后,样品被放入丙酮中浸泡数小时,以漂去光刻胶及光刻胶上的镍薄膜,从而留下了镍的图形.所有样品被划分成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的小方块留待退火研究.样品在一个水平放置的普通石英炉中进行退火,退火过程中在炉管尾部通入高纯氮作为保护气体.

### 3 金属诱导横向结晶的速度及其制约因素

#### 3.1 横向结晶速度与温度的关系

图1为500℃下退火6小时后样品照片.这是一个光学显微照片,所用样品中镍薄膜的图形为50μm宽的长条,镍条间

隔为  $100\mu\text{m}$ . 图为一个镍条端部附近的情况, 图中可看到三个明显的区域: 中间最暗的长条即为镍薄膜覆盖区 (区域 1), 这一区域被一个较亮的区域 (区域 2) 包围, 而区域 2 则被外面较暗的区域 3 所包围. 显微喇曼散射谱分析表明区域 1 和 2 中的硅已经结晶, 说明横向结晶已经出现, 更详细的显微分析在我们以前的工作中已有报道<sup>[7]</sup>.



图 1 横向结晶照片

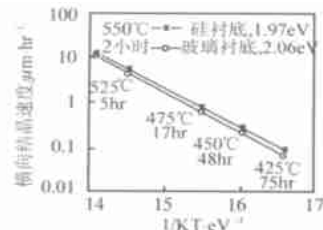


图 2 横向结晶速度与退火温度的关系

图 2 研究了硅衬底和玻璃衬底上的金属诱导横向结晶速度与温度的关系. 各实验温度所对应的总的退火时间是不同的, 温度低时退火时间长一些, 以确保每次实验所得的横向结晶长度比较可观, 保证一定的测量精度. 由图可见, 在玻璃衬底上横向生长速度比在硅衬底上略低一点, 但区别并不大. 两种衬底上横向结晶速度的对数与绝对温度成反比, 由图计算

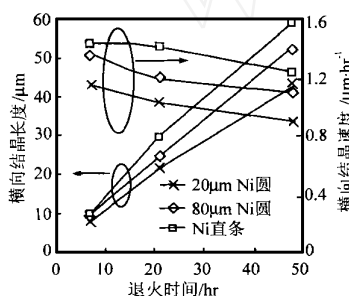


图 3 镍原始图形对横向结晶的影响

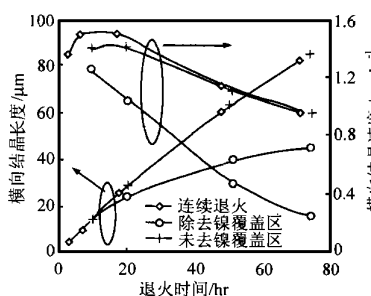


图 4 镍覆盖区存在对横向结晶的影响

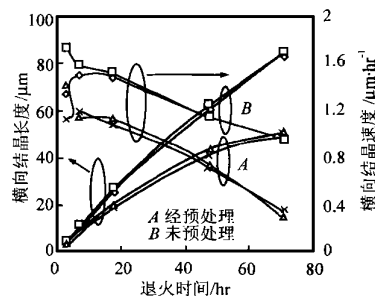


图 5 预处理对横向结晶的影响

### 3.3 镍覆盖区的存在对横向结晶的影响

为研究镍覆盖区中的镍元素的存在对横向生长的影响, 我们制备了一些特别的样品. 样品在非晶硅沉积后, 首先用低压气相沉积方法在  $425^\circ\text{C}$  下淀积了  $100\text{nm}$  低温氧化硅. 然后涂胶曝光形成所需的图形, 在带胶情况下腐蚀氧化硅, 从而使部分非晶硅暴露, 在光刻胶、氧化硅双重掩膜下用电子束蒸发  $5\text{nm}$  镍. 随后用丙酮浸泡去掉光刻胶及光刻胶上的镍薄膜, 但原来沉积在暴露出的非晶硅上的镍在浸泡清洗后仍附着在硅上, 从而形成了镍薄膜图形. 样品在没有镍的地方有氧化硅掩膜, 为以后的选择性腐蚀创造了条件. 先将样品在  $500^\circ\text{C}$  下退火 3 小时, 从而在镍图形边上形成了  $4.8\mu\text{m}$  宽的横向结晶区. 然后在  $60^\circ\text{C}$  盐酸溶液中洗去金属镍及其氧化物, 接着用干法刻蚀腐蚀硅, 这样原来有镍覆盖的地方在刻蚀过程中去掉了镍及硅薄膜, 而原来没有镍覆盖的地方由于有氧化硅的保护而得到保留. 这样从物理上去除了镍覆盖区下的镍源. 将该样品与未做刻蚀的样品一起退火, 从而比较镍覆盖区的存在与否对横向结晶的影响.

可得激活能在硅衬底为  $1.97\text{eV}$ , 而在玻璃衬底上为  $2.06\text{eV}$ . 生长速度与激活能的微小差别也许是由于玻璃与硅不同热胀系数造成的. 当退火温度在  $425^\circ\text{C}$  和  $550^\circ\text{C}$  范围内时, 在硅衬底上的生长速率范围为每小时  $86\text{nm}$  到  $12.4\mu\text{m}$ , 而在玻璃衬底上则为每小时  $61\text{nm}$  到  $11.2\mu\text{m}$ .

### 3.2 横向结晶对镍原始图形的依赖性

图 3 为不同大小的镍园点、镍长条引致的横向结晶长度、速度与退火时间的关系, 退火温度为  $500^\circ\text{C}$ . 所选样品的镍覆盖区原始图形为圆和长条. 圆的直径分别为  $20$  与  $80\mu\text{m}$ , 镍长条的宽度为  $50\mu\text{m}$  和  $10\mu\text{m}$ . 当镍覆盖区为一圆形时, 横向结晶区为一个中心与镍覆盖区同心的圆环, 这表明横向结晶没有方向性. 图 3 中还可看到, 在任何一个时刻,  $80\mu\text{m}$  镍园点导致的横向结晶速度比  $20\mu\text{m}$  的大, 而  $50\mu\text{m}$  和  $10\mu\text{m}$  镍长条导致的横向结晶速度并无区别. 这也许表明横向结晶的长度与速度随镍园点的直径而减小. 显然, 如果认为直线是直径为无穷大的圆的话, 镍长条引致的横向结晶将具有最快速度, 而事实真是如此. 然而, 不管镍的初始图形是长条还是圆, 横向结晶速度都随退火时间明显下降.

这些结果表明, 横向结晶的速度与原镍覆盖区边缘的曲率有关, 曲率小则结晶速度略小一些.

图 4 比较了去掉镍覆盖区与未去掉覆盖区的样品横向结晶长度、速度与退火时间的关系. 很明显, 去掉镍覆盖区的样品横向结晶长度随退火时间很快趋向饱和, 速度大大降低. 这表明镍覆盖区的存在对横向结晶有着重要作用.

因为上述样品是在 3 小时退火后曾被取出炉管并进行一定的工艺后再进行进一步退火的, 为确认样品被取出炉管这一过程对横向生长过程并无影响, 图 4 中还包括了未取出炉管而一直在退火的样品的关系曲线, 它与曾取出炉管的样品并无明显区别.

这些结果表明, 镍覆盖区的存在对横向结晶有着非常重要的作用, 在横向结晶过程中, 如果将镍覆盖区去除, 将使横向结晶速度很快趋向于零.

### 3.4 非晶硅在长时间退火过程中的变化对横向结晶的影响

为研究在长时间退火过程中非晶硅本身变化对横向结晶的影响, 部分样品在镍沉积前进行了 70 小时  $500^\circ\text{C}$  下的退火 (预处理), 退火过程中一些样品用低温氧化硅保护, 以隔离在长时间退火过程中可能来自环境气氛的杂质. 如图 5 所示, 图

中带方块的曲线代表无氧化硅覆盖层且在镍淀积前未进行退火的样品,带菱形的曲线为有氧化硅覆盖但在镍淀积前未进行退火,带三角的曲线为无氧化硅覆盖但在镍淀积前进行过 500 °C 下 70 小时的退火,带乘号的为有氧化硅覆盖且在镍淀积前进行过 500 °C 下 70 小时的退火。经过 70 小时预处理的样品在同样退火时间里所得的横向结晶长度比未经预处理的明显要小,特别是在长时间退火后,这一点即使在预处理过程中由低温氧化硅保护的样品亦是如此。因此,预处理所致的横向生长速度变慢是由于非晶硅本身的变化引起的,而不太可能是由于预处理过程中引入的杂质如氧或微量的金属导致的。

### 3.5 横向结晶对各因素依赖性的解释

虽然喇曼谱与 X 射线干涉谱都表明非晶硅即使在 500 °C 下退火 140 小时仍未结晶,但我们有理由相信非晶硅在低温退火过程中是会产生一些变化的,如其显微结构更接近于微晶,有序的晶格排列更趋明显等等。我们认为这些变化可导致横向结晶速度的变慢。有研究指出,金属诱导结晶的根本动力在于非晶与多晶间的自由能差<sup>[3]</sup>,而自由能与材料中晶格的长程有序有关。在长时间退火过程中,非晶硅中原子由于热振动而进行缓慢的重整过程,这一过程的指向是完全有序——即晶体状态,也就是说,随着退火过程非晶材料中的长程有序在增加,这意味着自由能在减少,从而造成与多晶硅间的自由能差变小,自由能差的减小可使得金属诱导结晶变得困难而缓慢。Hong 等人<sup>[8]</sup>发现镍可诱导多晶硅产生二次结晶,即由小晶粒多晶向大晶粒多晶转化。然而与金属诱导非晶硅结晶相比,诱导二次结晶需要更高的温度(在温度加到 650 °C 时才观测到明显的二次结晶),这也许可从上述的自由能差得到理解:小晶粒多晶和大晶粒多晶的自由能差与非晶和多晶间的自由能差相比要小得多,因此金属诱导多晶硅二次结晶要难得多。以上分析可以推测在长时间退火过程中非晶硅的有序化是金属诱导横向结晶速度变慢的一个重要原因。

现在我们来比较一下图 5 中没有进行预处理的样品在 70 小时后的横向结晶速度(为 1  $\mu\text{m}/\text{hr}$ )与经 70 小时预处理后刚开始的横向结晶速度(为 1.2  $\mu\text{m}/\text{hr}$ ),显然前者比后者小 20 % 左右,这意味着除了非晶硅在长时间退火过程中的有序化外,尚有其它原因存在。

在图 4 的比较中,我们可以看出,在去掉镍覆盖区后,横向生长速度显著变慢且随退火时间下降得更快。这很有可能意味着横向结晶过程需要镍覆盖区不断提供镍元素,在去掉镍覆盖区后,原来 3 小时退火中形成的横向结晶区及在结晶区前端中的镍非常有限,很快被新产生的结晶区溶解而消失,从而使得横向结晶速度很快变小。也即是说,镍从镍覆盖区到结晶前锋的扩散过程在横向结晶中起重要作用。

对于一个曲率有限的圆来说,镍的扩散将是发散性的,并且曲率半径越小,发散性越显著,从而有效提供给单位长度的结晶前锋上的镍就相应越少,这也许是小的镍圆点所致的横向结晶速度慢的原因所在。这进一步说明镍从镍覆盖区向结晶前锋的扩散可影响横向结晶速度。

总之,横向结晶速度在一定的退火温度下随退火时间会有所下降;一个原因是非晶硅在长时间退火过程中本身结构

在不断向结晶态靠近,导致自由能变小;另外一个原因在于金属诱导横向结晶过程中,结晶前锋需要不断补充金属元素(因为部分金属元素在结晶过程中会被新产生的多晶硅溶解),而这种补充是金属元素从金属覆盖区以扩散形式穿过横向结晶区到达结晶前锋的,因此,在横向结晶区变得越来越长时,这种补充就变得越来越困难,从而制约了结晶速度。

## 4 金属诱导结晶与横向结晶的机理

金属诱导结晶现象自从被发现以来,已提出很多理论对其进行解释,其中有一些是比较成功的,它们能解释已观测到的大部分实验现象。而金属诱导横向结晶现象是最近几年才发现,还没有人提出一个较为完整的理论来解释它。结合前人提出的有关理论及本文的实验结果,可以勾勒出金属诱导结晶或横向结晶主要由以下几个步骤完成:(1) 金属和硅反应形成金属-硅键,从而形成金属-硅的混合体。对于硅化物金属,这种混合体就是硅化物,对于共溶金属,这种混合体就是金属和硅的共溶体(在金属薄膜与非晶硅薄膜接触的情形,在这之前还应有一相互扩散过程);(2) 金属-硅键在温度高于绝对零度时,处于热平衡状态,即这种键的形成与断裂过程在不断进行;(3) 由于硅的结晶态自由能比较低,在金属-硅键断裂后释放的硅原子倾向于与附近硅原子形成稳定的结晶键,如果参与这一过程的金属-硅键足够多的话,就可能释放足够多的硅原子从而形成硅微晶粒;(4) 如果这种金属是硅化物金属,且其结晶态特定晶面的晶格常数与硅接近的话,那么这种硅化物结晶体的特定晶面可以为上述硅原子提供一个自由能比较低的初始位置,这可以加速这些晶面向上的结晶,从而客观上表现为一种异质外延过程,但这并不是金属诱导结晶所必需的;(5) 硅晶粒形成后,就出现了结晶硅/金属-硅混合体/非晶硅结构系统,这时金属-硅键的形成与断裂这一反应过程仍在进行,只是在结晶硅/金属-硅混合体界面上,断裂过程占主导地位,而在金属-硅混合体/非晶硅的界面上,键的形成过程占主导地位,产生这种差别的原因仍然在于非晶硅的自由能比结晶硅要高,整个系统(结晶硅/金属-硅混合体/非晶硅结构)在不断的热运动过程中总是倾向于使自由能不断减小。(6) 然而,上述两个界面上发生的反应被金属-硅混合体隔离,在结晶硅一侧的界面上产生的多余金属原子必须穿过这一混合体到达非晶硅一侧,才能使这种反应有效进行。因此,金属-硅混合体较厚时,会制约结晶的速度。(7) 如果金属-硅混合体体积过小,即参与反应的金属-硅键总量过小,则在单位时间内,界面单位面积上产生的有效断裂总量有限,从而制约了结晶速度。(8) 上述过程使得硅晶粒不断长大,同时推动金属-硅混合体向前运动。(9) 在非晶硅薄膜只有部分区域被金属覆盖的情形,金属覆盖区的边缘产生的金属-硅混合体的运动方向可以是指向覆盖区外的,从而导致金属诱导横向结晶。(10) 横向结晶伴随着金属元素从金属覆盖区向结晶前锋的扩散过程,这一过程不断为结晶前锋补充金属元素,以弥补金属元素在不断产生的结晶硅区中的损失。总之,不管是由共溶金属还是硅化物金属参加的金属诱导结晶,它们都基于同一机理,即金属-硅键的断裂与重组这一热平衡

过程促进了局域晶格重组,且其内在原因是硅结晶态的自由能比非晶态低.而金属诱导横向结晶只不过是金属诱导结晶的延续.

## 5 小结

本文对金属镍诱导横向结晶速度及制约因素作了详细研究,主要得到以下一些结果:(1)发现了金属诱导横向结晶速度在长时间退火过程中下降并分析了原因;非晶硅本身在长时间退火过程中的变化是其中一个原因,另外一个原因是:在横向结晶过程中,结晶前锋需要不断从镍覆盖区补充镍元素,而镍在硅中的扩散速度是有限的,因此,当结晶前锋离镍覆盖区距离远时,这种补充过程就开始制约横向生长速度;这些论断在专门设计的实验中得到验证.(2)横向结晶速度的对数与绝对温度成反比,且激活能在 2.0eV 左右.结晶速度与采用的衬底材料关系不是很大,在 425 到 550 范围内,有氧化硅覆盖的硅衬底上非晶硅横向结晶速度为每小时 81nm 到 12.  $\mu\text{m}$ .

通过对实验结果的分析,结合现有文献,提出了一种统一的理论来解释金属诱导结晶与金属诱导横向结晶.理论的核心是金属-硅键断裂与重组这一热平衡过程促进了硅晶格的重组,从而在一定温度下,使硅的结晶速度大大增加,而金属诱导横向结晶仅仅是金属诱导结晶的物理延续.这一理论还可将长期被分割的分别由共溶金属和硅化物金属参与的金属诱导结晶的机理统一起来.

## 参考文献:

- [ 1 ] Radnoci G, et al. Al induced crystallization of a-Si [J]. J. Appl. Phys., 1991, 69(9), 6394 - 6399.
- [ 2 ] Tan Z, et al. Gold-induced germanium crystallization[J]. Physical Re-

view B, 1992, 46(15), 9505 - 9510.

- [ 3 ] Hayzelden C, et al. Silicide formation and silicide-mediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin films [J]. J. Appl. Phys., 1993, 73(12), 8279 - 8289.
- [ 4 ] Lee S W, et al. Pd induced lateral crystallization of amorphous Si thin films[J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 66(13), 1671 - 1673.
- [ 5 ] Lee S W, et al. Low temperature poly-Si thin-film transistor fabricated by metal-induced lateral crystallization [J]. Electron Devices Lett., 1996, 17(4), 160 - 162.
- [ 6 ] Jin Z H, et al. Performance of thin-film transistors with ultrathin Ni-MLC polycrystalline silicon channel layers [J]. IEEE Electron Device Lett., 1999, 20(4), 167 - 169.
- [ 7 ] Jin Z H, et al. Nickel induced crystallization of amorphous silicon thin films[J]. J. Appl. Phys., 1998, 84(1), 194 - 200.
- [ 8 ] Hong Q Z, et al. Thermal stability of silicide on polycrystalline Si [J]. Thin Solid Films, 1994, 253, 479 - 484.

## 作者简介:

金仲和 男. 1970 年出生于浙江嵊县, 1991 年 7 月、1994 年 3 月、1998 年 6 月分别在浙江大学信息与电子工程学系获得学士、硕士和博士学位, 1994 年获得硕士学位后留校任教, 1996 年 3 月至 1998 年 2 月赴香港科技大学访问研究, 1999 年 9 月晋升副教授. 博士学位论文在 2000 年被评为全国优秀博士学位论文. 主要研究方向为硅微机械技术、微型传感器、新型半导体器件和材料.

王跃林 男. 1959 年生于南昌, 1982 年在浙江大学信息与电子工程学系获学士学位, 1985 年在哈尔滨工业大学获硕士学位, 1989 年在清华大学电子工程系获博士学位, 后回浙江大学任教, 1991 年任副教授, 93 年晋升教授, 97 年赴日本东北大学微机械研究室访问研究. 98 年起在上海冶金所任研究员. 现为 973 项目——集成微光机电系统首席科学家. 主要研究方向为微机械技术、传感器、微光机电系统.