

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C30B 28/00

C30B 29/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115895.5

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1546744A

[22] 申请日 2003.12.8

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

[21] 申请号 200310115895.5

代理人 李恩庆

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 廖燕平 邵喜斌 邝俊峰 荆海  
付国柱 骆文生 郭峰利 缪国庆

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 多晶硅的定向生长方法

[57] 摘要

本发明属于半导体材料技术领域，是一种把非晶硅转化成定向多晶硅的方法。本发明是在已脱氢的非晶硅表面溅射一薄层金属镍，薄层厚度为 2.0 ~ 3.0 nm，在 400 ~ 500°C 温度，氮气气氛下退火 3 ~ 5 小时，形成一薄层镍硅化合物 NiSi<sub>2</sub> 小籽晶，用能量密度为 270 ~ 360 mJ/cm<sup>2</sup> 和频率为 10 ~ 15 Hz 的准分子激光把非晶硅熔化，非晶硅受光次数为 20 ~ 30 次/秒。在熔化非晶硅的表面由于存在一薄层 NiSi<sub>2</sub> 小晶核，即相当存在一个固液界面，它既能满足晶体生长的必要条件，在上述条件下又有利于生成定向多晶硅。通过本发明制备的定向多晶硅既有利于进一步提高电子迁移率，又有利于提高刻蚀的均匀性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种制备定向多晶硅的方法，首先在已脱氢的非晶硅表面溅射一薄层金属镍，薄层厚度为 $2.0 \sim 3.0\text{nm}$ ，在 $400 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度，氮气气氛下退火 $3 \sim 5$ 小时，其特征是形成一薄层镍硅化合物 $\text{NiSi}_2$ 小晶核；用能量密度为 $270\sim360\text{mJ/cm}^2$ 和频率为 $10\sim15\text{Hz}$ 的准分子激光把非晶硅熔化，非晶硅受光次数为 $20\sim30$ 次/秒，则从熔化非晶硅的表面开始生长出定向多晶硅。

2、根据权利要求1所述的制备定向多晶硅的方法，其特征是激光能量密度分别为 $270\text{ mJ/cm}^2$ 、 $300\text{ mJ/cm}^2$ 、 $330\text{mJ/cm}^2$ ，频率为 $10\text{Hz}$ ，非晶硅受光次数为 $20$ 次/秒。

3、根据权利要求2所述的制备定向多晶硅的方法，其特征是激光能量密度为 $270\text{ mJ/cm}^2$ ，频率为 $10\text{Hz}$ ，非晶硅受光次数为 $20$ 次/秒。

4、根据权利要求2所述的制备定向多晶硅的方法，其特征是激光能量密度为 $300\text{ mJ/cm}^2$ ，频率为 $10\text{Hz}$ ，非晶硅受光次数为 $20$ 次/秒。

5、根据权利要求2所述的制备定向多晶硅的方法，其特征是激光能量密度为 $330\text{mJ/cm}^2$ ，频率为 $10\text{Hz}$ ，非晶硅受光次数为 $20$ 次/秒。

## 多晶硅的定向生长方法

### 技术领域

本发明属于半导体薄膜材料技术领域，涉及一种硅材料，具体地说是一种把非晶硅定向生长成多晶硅的方法。

### 背景技术

目前，制备多晶硅薄膜技术按照生长环境主要分为以下几种，即预沉积法 (as-deposited) ，固相晶化法 (SPC) ，金属诱导法 (MIC)，脉冲快速热烧结法 (PRTA) 和准分子激光晶化法 (ELA) 。

预沉积法通常是由低压化学气相沉积 (LPCVD) 设备直接生长。在约 630°C 高温下， $\text{SiH}_4$  发生热分解淀积成多晶硅。

固相晶化法是把已淀积的非晶硅薄膜放在 650°C 左右的环境温度下，通过较长时间的热退火，通常在 10 小时以上，把非晶硅转化成多晶硅。

金属诱导法是在固相晶化法的基础上通过某些金属或其金属盐，诱导非晶硅发生晶化。根据文献报道这种方法的生长机理是：金属和 a-Si 在界面处发生扩散反应，能降低晶化温度，使 a-Si 的晶化温度可低于 500 °C。Carmarata 等报道，Ni 通过离子注入 a-Si 薄膜，加热形成  $\text{NiSi}_2$  化合物， $\text{NiSi}_2$  作为晶核能通过 a-Si 迁移生成。硅的晶核首先在  $\text{NiSi}_2/a\text{-Si}$  界面成核生长。在  $\text{NiSi}_2$  运动方向，由于 Ni 原子在  $\text{NiSi}_2/a\text{-Si}$  界面化学势低，Ni 扩散到 a-Si 形成新的  $\text{NiSi}_2/a\text{-Si}$  界面。因此，一方面在 Ni 扩散的反方向硅得到生长，一方面 Ni 向纵深迁移，继续形成新的  $\text{NiSi}_2/a\text{-Si}$  界面，即形成新的  $\text{NiSi}_2$  。

脉冲快速热烧结法和准分子激光烧结法都是把非晶硅加热熔化，液态非晶硅冷却时发生晶化。其中在准分子激光烧结法中，要求激光能量密度适度，小于晶化阈值能量密度时不发生晶化，太高时 a-Si 发生非晶化或微晶化，这是由于未能形成重结晶的固液界面，薄膜内的液化区温度比熔点高得多，冷却速度过快造成的。

另外，中国专利公报公开了一种“薄膜晶体管及制造方法”(CN

1357925)，是通过对非晶硅膜多次照射激光，实现由多个晶粒构成，通过抑制邻接晶粒的边界。

上述方法制备的多晶硅晶粒没有统一的取向，即它们的 XRD 谱表现为 (111) (220) (311) 三个晶面的特征峰，也就是说晶粒的生长是沿着 [111][220][311] 三个晶向。尽管多晶硅的电子迁移率比非晶硅高 10 到 100 倍，但这种无序的多晶硅导致晶粒内部势场波动性大，不利于电子迁移率的进一步提高。

### 发明内容

为了克服上述方法制备多晶硅的无序化，进一步提高电子迁移率，本发明采用准分子激光，和预先在非晶硅表面形成的一薄层  $\text{NiSi}_2$  小晶核，目的是提供一种定向制备多晶硅的方法。

本发明不同与激光晶化法，激光晶化法是在熔化非晶硅里的固液界面处，由无序网络中的某些分散小晶核开始生长，本发明通过在非晶硅表面形成一薄层  $\text{NiSi}_2$  小晶核，在表面处开始生长多晶硅，并且在适当条件下定向生长多晶硅。

本发明先在非晶硅表面形成  $\text{NiSi}_2$  小晶核，其方法是在已脱氢的非晶硅表面溅射一薄层金属镍，薄层厚度为 2.0~3.0nm，在 400 ~ 500 °C 温度，氮气气氛下退火 3 ~ 5 小时，形成一薄层镍硅化合物  $\text{NiSi}_2$ 。 $\text{NiSi}_2$  化合物的晶格结构与 Si 的晶格结构相近，晶格常数只差 0.4%，因此可以把化合物  $\text{NiSi}_2$  看作是一些小晶核。

把上述样品放置在真空室，通过准分子激光把非晶硅熔化。真空室的条件是衬底温度：250 ~ 300°C，气压： $2\sim8\times10^{-4}\text{Pa}$ ，所用的准分子激光能量密度：270~360mJ/cm<sup>2</sup>，激光输出频率 10~15Hz，样品受光次数为 20~30 次/秒。由于  $\text{NiSi}_2$  小晶核层的热传导系数比非晶硅的快，这就相当在表面形成了一个固液界面层。在上述条件下，多晶硅晶粒开始定向生长。

在熔化非晶硅的表面由于存在一薄层  $\text{NiSi}_2$  小晶核，即相当存在一个固液界面。 $\text{NiSi}_2$  小晶核层的热传导系数比熔体非晶硅大，这样就满足了晶体稳定生长的必要条件。它指的是在生长的固液界面上保持热平衡，即在单位时间内  $Q_L+Q_F=Q_C$ ， $Q_L$  指熔体传到界面的热量， $Q_F$  指结晶放出的相变潜热，

$Q_C$  是指从固液界面向晶体传走的热量。在具备了多晶硅生长的必要条件后，在熔化非晶硅的表面就发生以  $\text{NiSi}_2$  小晶核为中心的多晶硅生长。又因为在多晶硅生长过程中，不同晶面的生长速度也存在差异。晶面生长速度分为两种，一为横向方向生长速度，即晶面沿横向扩展速度，另一为垂直方向生长速度，即晶面沿垂直方向推移速度。晶面的横向方向和垂直方向生长速度之间又存在着相互制约的关系。通常所指的晶面生长速度是指其沿垂直方向的生长速度。研究晶体生长过程发现：晶体有优先在原子排列最密的晶面上扩展的倾向，也就是在这些晶面上横向生长速度较快，这些晶面的垂直生长速度则较慢。这一规律可以粗略地从原子之间的结合力情况给以解释。一般原子密度比较大的晶面，面上的原子间距较小，在面横向方向上原子之间相互结合的键力较强，易于拉取介质中的原子沿横向生长，因此这样的晶面横向扩展的生长速度较快。而这样的晶面与晶面之间的间距较大，相互吸引较弱，因此介质中的原子在这样的晶面上继续生长新的晶面时相对比较要困难些，从而其垂直生长速度较慢。由于硅是金刚石结构，(111) 面是原子密排面，面密度大的(111) 晶面横向生长速度快，而垂直生长速度慢，因此在用本发明制备多晶硅生长过程中，它将逐渐“吃掉”与其相邻的垂直生长速度较快的晶面，如(220) 和(311) 晶面，结果导致晶体生长时其裸露的表面都倾向于(111) 晶面。

从测试结果可以看出，图 1、2、3 都只在多晶硅的(111) 面（衍射角为  $28.47^\circ$ ）出现了特征峰，而(220) 面（衍射角为  $47.30^\circ$ ）、(311) 面（衍射角为  $56.14^\circ$ ）未出现特征峰；说明生长的多晶硅都是[111]取向。

### 附图说明

图 1、2、3 是本发明制备定向多晶硅的 XRD 测试结果。图 1 是在激光能量密度  $270 \text{ mJ/cm}^2$ ，频率  $10 \text{ Hz}$ ，受光次数 20 次/秒照射样品的 XRD 图；图 2 是在激光能量密度  $300 \text{ mJ/cm}^2$ ，频率  $10 \text{ Hz}$ ，受光次数 20 次/秒照射样品的 XRD 图；图 3 是在激光能量密度  $330 \text{ mJ/cm}^2$ ，频率  $10 \text{ Hz}$ ，受光次数 20 次/秒照射样品的 XRD 图。

### 具体实施方式

下面结合实施例进一步说明本发明。

用 PECVD 方法在玻璃上生长 50nm 厚的 a-Si: H，然后在 450℃，氮气气氛下退火 3 小时去氢，再溅射 2.5nm 厚的镍后在 450℃，氮气气氛下退火 3 小时，最后把样品放在真空度为  $5\times10^{-4}$ Pa，衬底温度 300℃ 的退火室，用激光能量密度分别为 270 mJ/cm<sup>2</sup>, 300 mJ/cm<sup>2</sup> , 330mJ/cm<sup>2</sup>，频率 10Hz，受光次数 20 次/秒的准分子激光照射样品。通过日本理学 D/max-rAXRD 仪在功率参数 40KV、100mA 条件下测试样品。

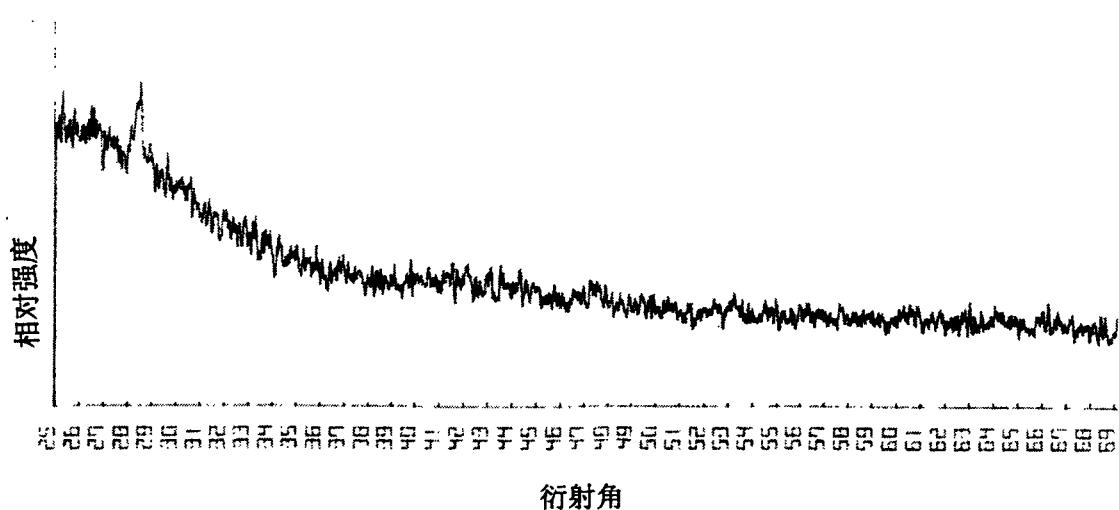


图 1

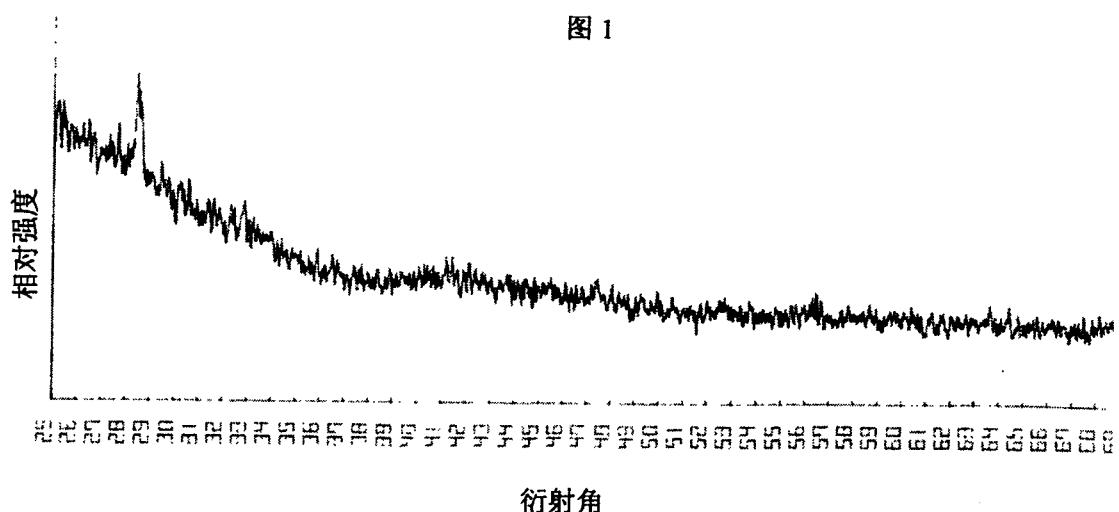


图 2

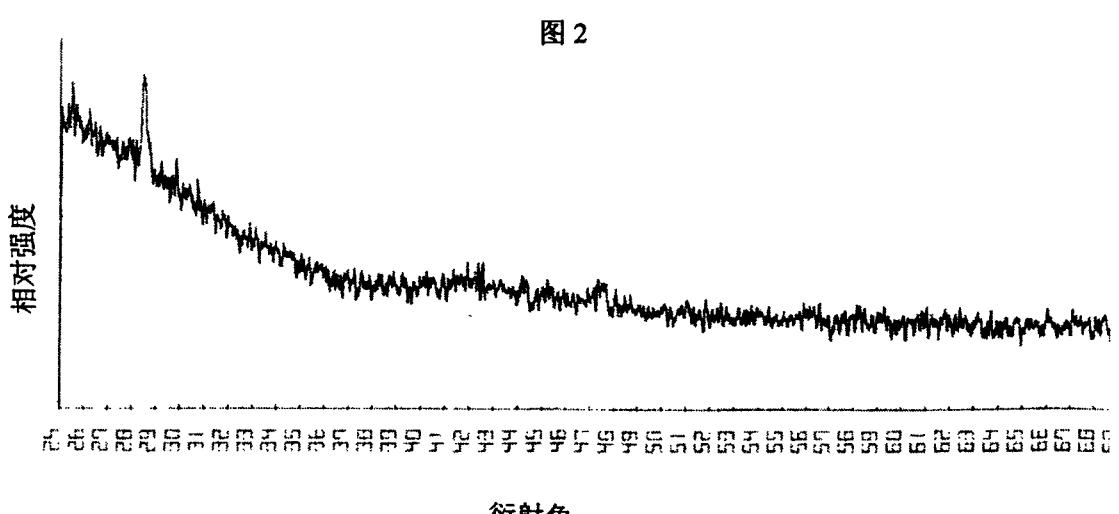


图 3