



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310110056.4

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1545143A

[22] 申请日 2003.11.15

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

[21] 申请号 200310110056.4

[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 付国柱 荆海
郜峰利 缪国庆

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称 制备多晶硅的方法

[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 0.5 ~ 2.5nm。在 400 ~ 500℃ 温度，氮气气氛下退火 2 ~ 4 小时，形成镍硅化合物 NiSi，用能量密度为 260 ~ 360mJ/cm² 的准分子激光把非晶硅熔化。随着熔化的非晶硅温度降低，在非晶硅的上界面处就以 NiSi₂ 小晶核作为籽晶得到多晶硅的生长，在非晶硅的下界面即固液界面处也得到多晶硅的生长。通过这种办法，在熔化的非晶硅上下两个界面同时发生晶化，使晶化度得到了很大提高。

1、一种制备多晶硅的方法，其特征是在已脱氢的非晶硅表面溅射一薄层金属镍，薄层厚度为 0.5~2.5nm，在 400~500℃温度，氮气气氛下退火 2~4 小时，形成镍硅化合物 NiSi_2 ；用能量密度为 260~360mJ/cm² 的准分子激光把非晶硅熔化，随着熔化的非晶硅温度降低，在非晶硅的上下界面处生长出多晶硅。

2、根据权利要求 1 所述的制备多晶硅的方法，其特征是在已脱氢的非晶硅表面溅射一薄层金属镍的厚度为 1.5nm，在 450℃温度，氮气气氛下退火 3 小时，形成镍硅化合物 NiSi_2 ；用激光能量密度 330mJ/cm²,频率 5Hz，受光次数 10 次/秒的激光把非晶硅熔化，随着熔化的非晶硅温度降低，在 NiSi_2 小晶核与熔化的非晶硅界面和液相非晶硅和固相非晶硅界面同时生长多晶硅。

制备多晶硅的方法

技术领域：本发明属于半导体材料技术领域，涉及一种硅材料，具体地说是一种把非晶硅转化成多晶硅的方法。

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， SiH_4 发生热分解淀积成多晶硅。此方法生长的多晶硅粒度较小，生长温度较高，不适宜在玻璃上生长。

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，通过较长时间的热退火，通常 10 小时以上，把非晶硅转化成多晶硅。此方法也是在高温下进行，且晶化度较低。

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 NiSi_2 化合物， 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 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 NiSi_2 。该方法晶化时间长，得到的多晶硅晶化度也不是很高。

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。

发明内容：为了克服上述制备多晶硅方法的晶化度低的不足，本发明采用准分子激光，利用金属镍的诱导性，提供一种制备多晶硅的方法。

本发明先在非晶硅表面形成小晶核，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 0.5~2.5nm，在 400~500℃温度，氮气气氛下退火 2~4 小时，形成镍硅化合物 NiSi_2 。 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 NiSi_2 看作是一些小晶核。

把上述样品放置在真空室，衬底温度 200~300℃，气压 $2\sim8\times10^{-4}\text{Pa}$ ，通过准分子激光把非晶硅熔化。准分子激光能量密度为 260~360mJ/cm²，激光输出频率为 3~10Hz，样品受光次数为 6~20 次/秒。随着熔化非晶硅温度的降低，在非晶硅的表面发生以 NiSi_2 为小晶核的多晶硅的生长。这里多晶硅是在非晶硅的上界面生长，它区别于金属诱导法多晶硅的生长，以 NiSi_2 为小晶核的多晶硅生长不发生 Ni 的迁移。因为激光能量把非晶硅熔化，降低了非晶硅中硅原子的表面能，随着温度的降低，硅原子以 NiSi_2 小晶核为中心点重新排列在各个格点处，形成多晶硅。在熔化的非晶硅里由于存在固液界面，在此界面处也存在某些能起小晶核作用的物质，随熔化的非晶硅温度的降低也发生晶化。这里多晶硅是在非晶硅的下界面生长。下界面的晶化原理与激光晶化法相同。

通过这种办法，在熔化的非晶硅上下两个界面同时发生晶化，使晶化度得到了进一步提高。采用本发明使非晶硅上下界面同时晶化，能得到比单纯的非晶硅上界面晶化如金属诱导法或非晶硅下界面晶化如准分子激光晶化法有更高的晶化度。晶化度的提高可以通过实验与金属诱导法和准分子激光晶化法相对比，用 XRD 测试结果来验证。多晶硅的 XRD 特征峰强度高低相对反映了晶化度的高低。

图 1 是本发明制备多晶硅的 XRD 测试结果，图 2 是准分子激光晶化法制

备多晶硅的 XRD 测试结果, 图 3 是金属诱导法制备多晶硅的 XRD 测试结果。为了便于对比, 图 1、2、3 的样品都是在相同参数统一条件下制备和测试, 而且都是在相对较好的条件下进行。为便于对比测试结果, 应用了初始曲线, 未数字化处理。

从测试结果可以看出, 图 1 在多晶硅的(111)面(衍射角为 28.47°)、(220)面(衍射角为 47.30°)、(311)面(衍射角为 56.14°) 出现了特征峰; 图 2 只出现两个面(111)、(220)的特征峰, 对应的强度都不如图 1; 图 3 只出现(311)面的特征峰, 而且半高宽宽化, 说明晶粒小、强度很弱, 此时只在非晶硅的表面形成了一薄层微晶硅, 主要是 NiSi_2 小晶核。通过测试结果对比, 进一步证实本发明是在两个面同时晶化, 晶化度得到了进一步提高。

附图说明 : 图 1 是本发明制备多晶硅的 XRD 测试结果。样品制备条件: 50nm 的非晶硅在 450°C 下退火 3 小时去氢后溅射 1.5nm 厚的镍, 再在 450°C 下退火 3 小时, 最后用准分子激光在能量密度为 330mJ/cm^2 , 频率 5Hz, 受光次数 10 次/秒下照射。

图 2 是准分子激光晶化法制备多晶硅的 XRD 测试结果。样品制备条件: 50nm 的非晶硅在 450°C 下退火 3 小时去氢后用准分子激光在能量密度为 330mJ/cm^2 , 频率 5Hz, 受光次数 10 次/秒下照射。

图 3 是金属诱导法制备多晶硅的 XRD 测试结果。样品制备条件: 50nm 的非晶硅在 450°C 下退火 3 小时去氢后溅射 1.5nm 厚的镍, 再在 450°C 下退火 3 小时。

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 H: a-Si, 然后在 450°C , 氮气气氛下退火 3 小时去氢, 溅射 1.5nm 厚的镍后再在 450°C , 氮气气氛下退火 3 小时, 最后把样品放在真空度为 $8\times 10^{-4}\text{Pa}$, 衬底温度 300°C 的退火室, 用激光能量密度 330mJ/cm^2 , 频率 5Hz, 受光次数 10 次/秒的准分子激光照射样品。通过日本理学 D/max-rAXRD 仪在 40KV、100mA 测试样品。

