

06.5;05.3

## Влияние температуры отжига на кинетику процесса алюминий-индуцированной кристаллизации тонких пленок аморфного субоксида кремния

© И.Е. Меркулова<sup>1,2</sup>, А.О. Замчий<sup>1,2</sup>, Н.А. Лунев<sup>1</sup>, В.О. Константинов<sup>1</sup>, Е.А. Баранов<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: itpmerkulova@gmail.com

Поступило в Редакцию 17 мая 2021 г.

В окончательной редакции 20 июля 2021 г.

Принято к публикации 21 июля 2021 г.

Исследована кинетика процесса алюминий-индуцированной кристаллизации нестехиометрического оксида кремния  $a\text{-SiO}_{0.25}$  для температур отжига 370, 385 и 400°C, в результате которого были получены тонкие пленки поликристаллического кремния. Показано, что для низких температур отжига поверхностная морфология кристаллического материала представлена дендрическими структурами, соответствующими модели роста с агрегацией, ограниченной диффузией. Кроме того, с ростом температуры отжига увеличивается плотность зародышеобразования от 3 до 53  $\text{mm}^{-2}$ . Из графика Аррениуса впервые получено значение энергии активации процесса алюминий-индуцированной кристаллизации  $a\text{-SiO}_{0.25}$ , которое составило  $3.7 \pm 0.4$  eV.

**Ключевые слова:** алюминий-индуцированная кристаллизация, тонкие пленки субоксида кремния, поликристаллический кремний, энергия активации.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.21.51628.18874

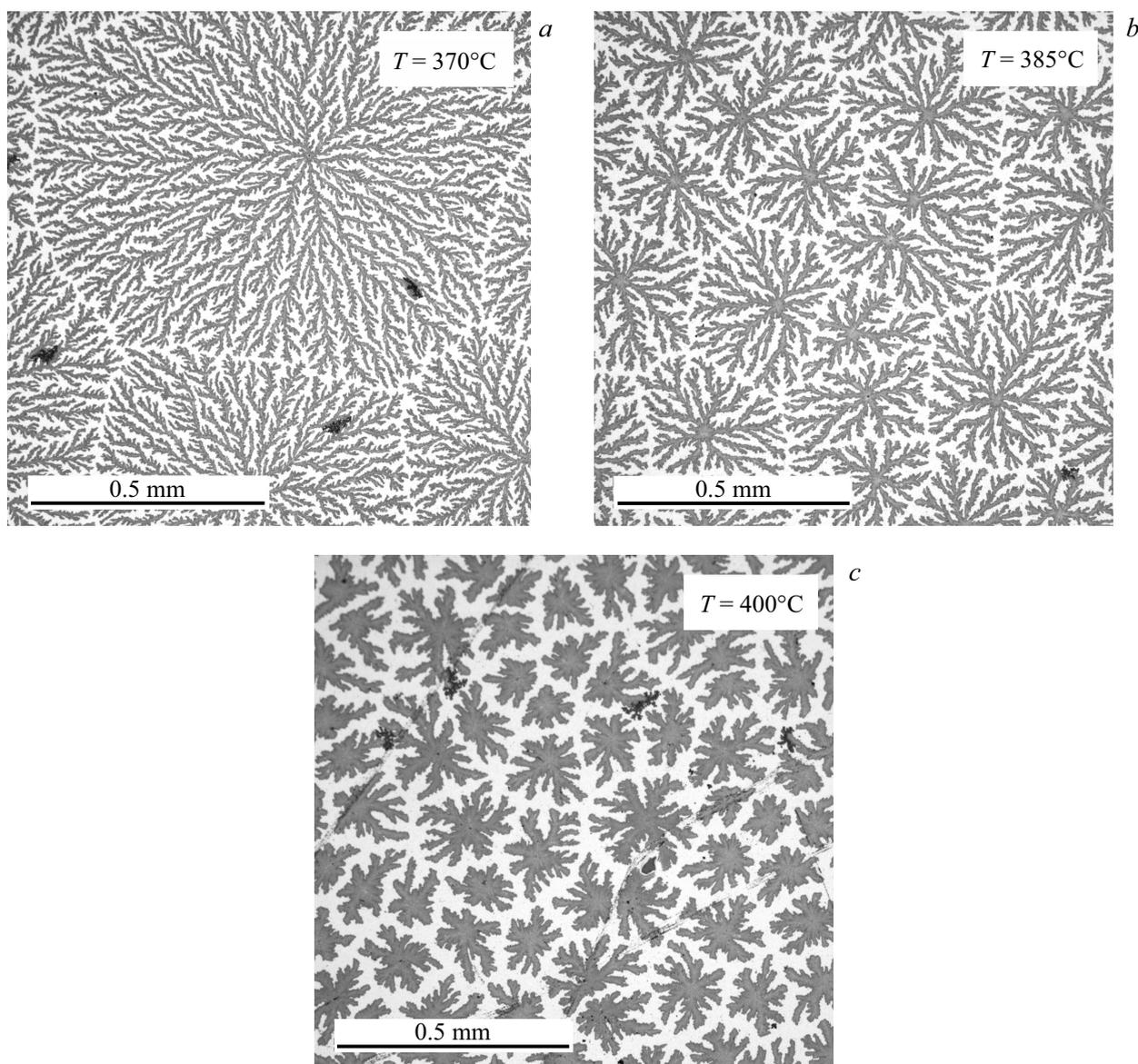
В последнее время непрерывно увеличиваются потребности полупроводниковой промышленности в производстве тонких пленок поликристаллического кремния (*poly-Si*) на дешевых низкотемпературных подложках для солнечной энергетики и микроэлектроники [1,2]. Одним из распространенных методов получения тонких пленок *poly-Si* является метод металл-индуцированной кристаллизации аморфного кремния (*a-Si*), где использование металла (золото, никель, алюминий) в качестве катализатора позволяет снизить температуру и время протекания процесса. Алюминий-индуцированная кристаллизация (*aluminum-induced crystallization*, AIC) *a-Si* — перспективный метод формирования тонкой пленки *poly-Si* высокого качества [3]. Как известно, кинетика процесса AIC *a-Si* определяется двумя стадиями: зарождением (нуклеацией) и ростом кристаллов *poly-Si* [4], поэтому исследование указанных стадий дает более глубокое понимание процесса AIC, что в конечном итоге позволит контролировать и улучшать качество получаемых пленок *poly-Si*.

Кроме того, на процесс AIC *a-Si* и свойства получаемых пленок *poly-Si* существенное влияние оказывают примеси (например, кислород) в исходном кремнийсодержащем материале. Были опубликованы единичные исследования по AIC для кислородсодержащих пленок [5,6], которые показали, что проблема влияния кислорода требует более детального изучения.

В настоящей работе проведен анализ кинетических процессов и впервые получено значение энергии активации для алюминий-индуцированной кристаллизации аморфного субоксида кремния ( $a\text{-SiO}_x$ ,  $0 < x < 0.5$ ).

Из газовой смеси  $\text{SiH}_4\text{--O}_2$  методом плазмохимического осаждения с использованием широкоапертурного источника с индуктивным высокочастотным возбуждением (13.56 MHz) были синтезированы тонкие пленки  $a\text{-SiO}_x$  на подложках из кварца и монокристаллического кремния. Мощность высокочастотного излучения составляла 50 W, а температура подложки была равна 150°C. Из спектров пропускания ИК-диапазона, полученных на приборе Scimitar FTS 2000, был определен стехиометрический коэффициент исходных пленок с  $x = 0.25$  [7]. В качестве мембранного слоя использовался слой естественного окисла, полученного в результате экспонирования образцов на воздухе [8]. Далее на образцах методом термовакуумного осаждения был сформирован слой алюминия. Значения толщины пленки  $a\text{-SiO}_x$  (160 nm) и пленки Al (130 nm) были получены из снимков поперечного разреза исходных образцов, сделанных на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6700F. Полученные структуры с компоновкой слоев кварц/ $a\text{-SiO}_{0.25}$ / $a\text{-SiO}_2$ /Al подвергались отжигу в вакуумной печи ( $10^{-5}$  Pa) при температурах 370, 385 и 400°C до 19 h. Вакуумная печь была оборудована оптическим микроскопом Navitar Zoom 6000 Ultrazoom для проведения *in situ* наблюдений.

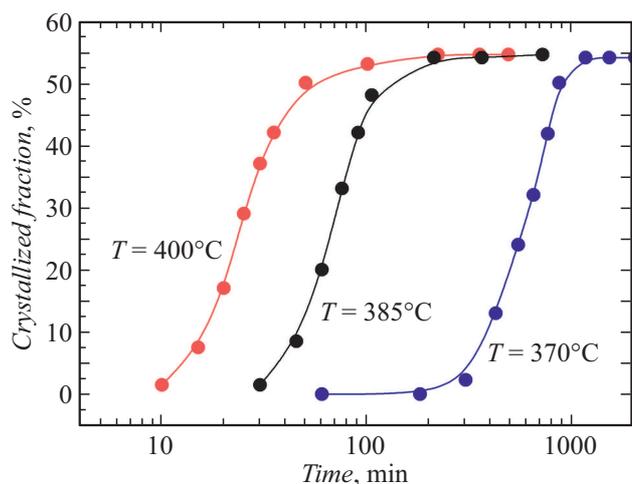
Фотографии образцов, отожженных при температурах 370, 385 и 400°C, полученные с помощью оптического микроскопа, представлены на рис. 1. В результате обмена слоями [9] в процессе отжига со стороны пленки алюминия наблюдались зарождение и рост кристаллических структур *poly-Si* [8]. Из оптических снимков можно оценить плотность зародышеобразования, кото-



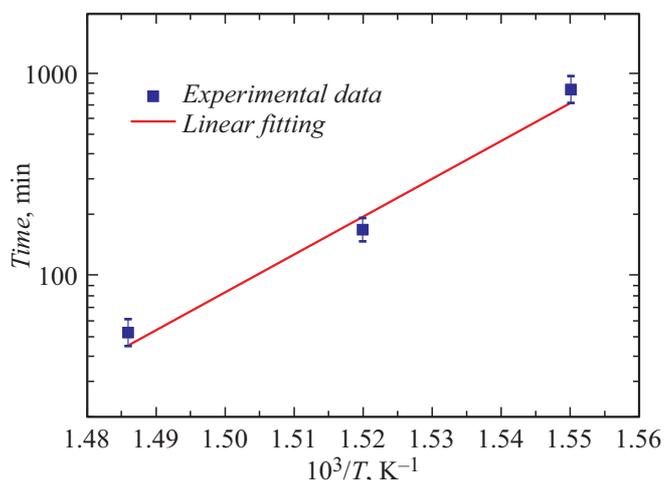
**Рис. 1.** Изображения поверхности образцов, отожженных при температуре 370 (а), 385 (b), 400°С (с), полученные при помощи оптического микроскопа.

рая является одной из характеристик стадии нуклеации и напрямую зависит от температуры отжига. Плотность зародышеобразования, рассчитанная для данных образцов, увеличивается с ростом температуры отжига и составляет 3, 18 и  $53 \text{ mm}^{-2}$  для температур 370, 385 и 400°С соответственно. С использованием средних значений размера зерна поликремния, полученных из данных, представленных в работах [9,10], была рассчитана плотность зародышеобразования для процесса AlC *a*-Si в компоновке подложка/Al/мембранный слой/*a*-Si. Следует отметить, что результаты, полученные для AlC *a*-SiO<sub>x</sub>, примерно в 100 раз меньше, чем значения плотности зародышеобразования, рассчитанные для AlC *a*-Si. Известно, что уменьшение плотности зародышеобразования ведет к увеличению среднего латерального раз-

мера кристаллической структуры [11]. Таким образом, низкая плотность зародышеобразования, полученная в данной работе, подтверждает, что использование кислородсодержащих пленок в качестве кремниевого прекурсора способствует увеличению среднего размера кристаллических структур. Для низких температур отжига (рис. 1, а и b) поверхностная морфология представлена фрактальными ветвящимися структурами (дендритами), по форме похожими на броуновское дерево. Такая форма соответствует математической модели роста, описываемой агрегацией, ограниченной диффузией (diffusion-limited aggregation, DLA) [12], так как предполагается, что с уменьшением температуры отжига коэффициент диффузии атомов Si в слой Al становится ключевым параметром, влияющим на скорость роста кристалличе-



**Рис. 2.** Зависимость степени покрытия от времени отжига для температур отжига 370, 385 и 400°C. Точки соединены для удобства восприятия экспериментальных результатов.



**Рис. 3.** График Аррениуса для времени отжига, соответствующего формированию покрытия с  $CF = 50\%$ , в зависимости от обратной температуры отжига.

ских структур. С ростом температуры отжига влияние коэффициента диффузии уменьшается [13], что приводит к изменению поверхностной морфологии кристаллических структур (рис. 1, *c*).

Отметим, что в процессе отжига идет не только кристаллизация кремния, но и алюмотермическая реакция, в результате которой происходит разрыв связи Si—O и дальнейшее окисление алюминия [6], однако оценка теплового эффекта данной реакции требует отдельного рассмотрения.

Для описания кинетики процесса АИС  $a$ -Si используется кривая степени покрытия (cover fraction,  $CF$ ), которая представляет собой график зависимости покрытия поверхности образца кристаллическим материалом от времени отжига [14]. С использованием изображений поверхности, сделанных в процессе отжига с помощью

оптического микроскопа, были получены  $CF$  для температур 370, 385 и 400°C (рис. 2).  $CF$  рассчитывалась как отношение площади кристаллических структур (областей темного цвета) на снимке к общей площади снимка. Для всех температур достигается постоянное значение  $CF = 54\%$ , что подразумевает завершение процесса АИС. Такое значение  $CF$  является следствием того, что соотношение исходных толщин пленок  $a$ -SiO<sub>x</sub>/Al в образце было выбрано меньшим, чем значение, необходимое для формирования сплошной пленки поликремния [15]. Следует отметить, что с повышением температуры от 370 до 400°C время, которое требуется для достижения  $CF = 54\%$ , уменьшается от 1020 до 180 min.

На рис. 3 представлен график Аррениуса для зависимости времени формирования покрытия с  $CF = 50\%$  от обратной температуры. Согласно методике, представленной в [16], по наклону аппроксимирующей прямой была рассчитана энергия активации процесса АИС  $a$ -SiO<sub>0.25</sub>, которая составила  $3.7 \pm 0.4$  eV. Полученное значение выше, чем значения энергии активации для процесса АИС  $a$ -Si, которые находятся в диапазоне от 1.04 [17] до 1.9 eV [4].

Таким образом, в работе была исследована кинетика процесса алюминий-индуцированной кристаллизации нестехиометрического оксида кремния  $a$ -SiO<sub>0.25</sub> для температур отжига 370, 385 и 400°C. С ростом температуры отжига увеличивается плотность зародышеобразования от 3 до 53 mm<sup>-2</sup>, что значительно меньше, чем для процесса АИС  $a$ -Si. Показано, что для низких температур отжига поверхностная морфология представлена дендрическими структурами, соответствующими DLA-модели роста. Из графика Аррениуса впервые получено значение энергии активации процесса АИС  $a$ -SiO<sub>0.25</sub>, которое составило  $3.7 \pm 0.4$  eV.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научно-го фонда (грант № 19-79-10143).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] G. Maity, R. Singhal, S. Dubey, S. Ojha, P.K. Kulriya, S. Dhar, T. Som, D. Kanjilal, S.P. Patel, J. Non-Cryst. Solids, **523**, 119628 (2019). DOI: 10.1016/j.noncrysol.2019.119628
- [2] T. Nguyen, M. Hiraiwa, T. Koganezawa, S. Yasuno, S.-I. Kuroki, Jpn. J. Appl. Phys., **57**, 031302 (2018). DOI: 10.7567/JJAP.57.031302
- [3] K. Toko, T. Suemasu, J. Phys. D: Appl. Phys., **53**, 373002 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/ab91ec
- [4] J. Schneider, J. Klein, M. Muske, S. Gall, W. Fuhs, J. Non-Cryst. Solids, **338**, 127 (2004). DOI: 10.1016/j.noncrysol.2004.02.036

- [5] J.H. Yoon, *Phys. Status Solidi RRL*, **10**, 668 (2016).  
DOI: 10.1002/pssr.201600198
- [6] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, I.E. Merkulova, I.V. Korolkov, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, V.A. Volodin, *Mater. Lett.*, **293**, 129723 (2021). DOI: 10.1016/j.matlet.2021.129723
- [7] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, I.E. Merkulova, S.Ya. Khmel, E.A. Maximovskiy, *J. Non-Cryst. Solids*, **518**, 43 (2019).  
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.015
- [8] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, E.A. Maximovskiy, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, I.V. Korolkov, *Mater. Lett.*, **261**, 127086 (2020).  
DOI: 10.1016/j.matlet.2019.127086
- [9] W. Duan, F. Meng, J. Bian, J. Yu, L. Zhang, Z. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **327**, 37 (2015). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.098
- [10] R. Numata, T. Kaoru, U. Noritaka, S. Takashi, *Thin Solid Films*, **557**, 147 (2014). DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.044
- [11] J. Chen, J. Suwardy, T. Subramani, W. Jevasuwan, T. Takei, K. Toko, T. Suemasu, N. Fukata, *CrystEngComm*, **19**, 2305 (2017). DOI: 10.1039/C6CE02328B
- [12] T.A. Witten, Jr., L.M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1400 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.1400
- [13] L.M. Sander, *Contemp. Phys.*, **41**, 203 (2000).  
DOI: 10.1080/001075100409698
- [14] S. Gall, M. Muske, I. Sieber, O. Nast, W. Fuhs, *J. Non-Cryst. Solids*, **299**, 741 (2002).  
DOI: 10.1016/S0022-3093(01)01108-5
- [15] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, S.Ya. Khmel, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, *Appl. Phys. A*, **124**, 646 (2018). DOI: 10.1007/s00339-018-2070-y
- [16] C.J. Meechan, J.A. Brinkman, *Phys. Rev.*, **103**, 1193 (1956).  
DOI: 10.1103/PhysRev.103.1193
- [17] P.I. Widenborg, A.G. Aberle, *J. Cryst. Growth*, **242**, 270 (2002). DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01388-X