

第一章 緒論

1.1 研究背景

近幾年來可攜式裝置如筆記型電腦、手機、PDA、數位相機，要求薄型、輕量，低耗能，因此平面顯示器(Flat Panel Display, FPD)逐漸成為主流，並且往高畫質、低成本方向發展。

目前研究主流之 FPD 依其原理大致上可分為三類。分別為陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)螢幕、有機發光顯示器(Organic Light Emitting Diode, OLED)、及液晶顯示器(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display, TFT-LCD)。CRT 螢幕雖有優良影像品質及低價之特色，但其龐大的縱深、重量以及功率消耗造成它只能侷限在非可攜式方面的應用。OLED 雖然不需要背光源，可以製作的非常薄，特別適合超薄短小型的可攜式裝置，但目前仍須克服發光效率和壽命等問題[1]。而 TFT-LCD 因體積小、低輻射、重量輕、低耗電、全彩與色度柔和等優點目前已成為市場上之主流，舉凡電氣製品、車用設備、筆記型電腦、電視螢幕皆為 LCD 應用之範圍。TFT-LCD 又可進一步分為非晶矽薄膜電晶體及多晶矽薄膜電晶體。非晶矽薄膜電晶體技術為過去 10 年來較成熟之技術，是目前市場上主流，優點為：(1)製程簡單且低溫($<350^{\circ}\text{C}$)，適合製造於玻璃基板上、(2)較低的漏電流。但非晶矽薄膜電晶體之缺點如電子遷移率(Mobility)很低($<1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$)和小的開路電流(on current)，使得非晶矽薄膜電晶體有反應速率慢、解析度

低，開口率低等缺點。為了改善以上缺點，因此發展出比非晶矽薄膜電晶體電性更好的多晶矽薄膜電晶體，由於多晶矽薄膜電晶體有比非晶矽薄膜電晶體高上好幾百倍的電子遷移率($10\text{--}400\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$)[2]，所以驅動電路可以直接設計在玻璃基板上，降低了驅動電路的貼附成本，而驅動電路在多晶矽薄膜電晶體當中是僅次於彩色濾光片的高單價零件，因此發展多晶矽薄膜電晶體可有效的改善反應速度慢、解析度低、成本高等問題[3]。

1.2 研究動機

多晶矽薄膜雖然已成為發展之主流，但目前各種不同結晶製程皆有學者進行研究，且何種方式能夠於成本、效率、品質達到平衡點仍未有一明確的定論，因此若能夠以簡單的設備快速地成長多晶矽薄膜，將使多晶矽薄膜具有更廣泛的應用。故本實驗以熱蒸鍍機共蒸鍍鎳、矽原子於非晶矽層上方形成一鎳矽化合物鍍層，而後進行熱處理，藉由鎳矽化合物加速金屬誘發結晶之進行，藉此觀察多晶矽側相結晶行為，及薄膜之結晶性、表面粗糙度。

第二章 文獻回顧

目前常用於製造多晶矽薄膜之製程有固相結晶法(solid phase crystallization ,SPC)[4-6, 8-11]、直接沉積多晶矽[12, 13]、準分子雷射(excimer laser annealing ,ELA)[14-18]、金屬誘發結晶(metal induced crystallization ,MIC)[19-30]等方法，本章節將對各種製程原理作一簡短之說明。

2.1 固相結晶法 (SPC)

SPC 法是將非晶矽轉變為多晶矽之一種典型製程[4-6]，是將已沉積好的非晶矽試片放入石英爐管中，結晶溫度大於 600°C，進行退火約 24-72 小時不等，藉由熱能提供原子擴散與跨越活化能障所需之能量，經成核與成長兩步驟，使介穩相非晶矽轉變為多晶矽達到結晶之目的。對於固相結晶法，速率決定步驟為非晶矽薄膜內部的成核速率，而此成核速率則與非晶矽鍍膜條件與方式有很大的相關性[8, 9]。

但一般使非晶矽薄膜完全結晶成多晶矽所需之退火時間較長，且最後得到的晶粒較小、晶界較多、缺陷較多，造成最後得到的薄膜電晶體特性較差、漏電流大[10, 11]。此外製程溫度高於 600°C，高於一般玻璃的玻璃轉化溫度(Glass Transition Temperature, T_g)，使其難以應用於大面積的玻璃基板製程。

2.2 直接沉積多晶矽

LPCVD(Low Pressure CVD)，是直接沉積多晶矽常用的方法，也是半導體業中多晶矽薄膜製程所採用的標準製程。通常在 10^{-1} - 10^{-3} Torr，560-650 °C 之間[12, 13]，將 SiH_4 加熱解離成多晶矽並沉積在基板上，其反應式如下



若沉積溫度低於 550°C 以下，薄膜將呈現非晶態(amorphous)，而溫度介於 575-625°C 間呈現多晶態，且隨著溫度提高其結晶性也隨之增加。LPCVD 法具有成膜緻密、均勻、沉積速率快等優點。但缺點為晶粒內部含有缺陷，晶粒較小(400nm-1.0 μm)，晶界較多，且沉積溫度若高於 600°C 將限制玻璃基板之應用。

2.3 準分子雷射退火 (ELA)

準分子雷射退火(示意圖如圖 2-1)可在短的脈衝週期內(10-30 ns)，於紫外線波段(波長 193 、248、 308 奈米分別對應於 ArF、KrF、XeCl 氣體)發射雷射，藉由聚焦於數十微米的雷射光束照射非晶矽薄膜，使非晶矽薄膜升溫到高於 1200°C，使表面薄膜融化，並冷卻後達成結晶。矽對於紫外線波段之光源有很強的吸收能力($>10^6\text{cm}^{-1}$)，且持續照射時間短，熱的擴散距離短，可藉由調控雷射功率、波長、掃描速率等條件，控制非晶矽薄膜融化之深度，達到預期之結構，並且不會破壞底層的玻璃基材，使得雷射退火適合用於玻璃基材[14, 15]。

根據雷射能量不同，矽薄膜結晶方式可分為三種[16, 17](示意圖 2-2, 2-3, 2-4):

1. 部分熔融:

脈衝入射的能量足夠使非晶矽層融化，但能量仍不足以使整層薄膜皆熔融，只能融化接近表層的非晶矽，留下底層非晶矽結構未融化。冷卻時，上層的熔融矽將以下層的非晶矽為成核點，往上方及側向成長，將得到長條型的晶粒，並且雷射能量越大，晶立尺寸越大。[18]

2. 完全熔融:

入射能量較高，使得整層非晶矽薄膜皆熔融。高溫之非晶矽冷卻後藉由均質成核，形成許多小的晶粒，且多成不規則狀。

3. 接近完全熔融:

雷射能量介於上述兩者之間，非晶矽層接近完全熔融，在玻璃基板上仍有一些未熔融的非晶矽顆粒，使的熔融的非晶矽可由非晶矽顆粒為晶種往上及側向成長，得到較大的晶粒。



2.4 金屬誘發結晶 (MIC)

藉由在非晶矽薄膜上方，鍍上特定金屬，例如 Al[19], Au[20], Ag[21], Co[22], Pd[23, 24], Ni[25-30] 等金屬，可使非晶矽轉變為多晶矽的結晶溫度降低至 550-450°C，此現象稱為金屬誘發結晶。如表 2-1 為各種金屬與矽反應之誘發溫度及對應之相[7]。

誘發機制可分為兩類。一類為金屬與矽形成共晶化合物。藉由金屬原子溶入非晶矽中，由金屬自由電子的 Screening effect 弱化矽原子之間的強力共價鍵結，使得非晶矽之矽原子容易擴散並且成長。例如 Al[19]即為此例。

另一類為金屬與矽形成金屬矽化物，藉由金屬矽化物與多晶矽相近的晶格結構，使得多晶矽可藉著金屬矽化物為成核之模板，達到快速的成核與成長。例如 Ni 即為此例，由圖 2-5(a)鎳-矽相圖及表 2-2 鎳矽晶體結構資料綜合可得[31]，純鎳為 FCC 結構而純矽為鑽石結構，退火過程中純鎳與純矽並不會直接形成誘發結晶所需要的 NiSi₂，而是進行一連續的相變化過程。由於鎳在鎳矽反應過程中皆屬於主要擴散物種，因此在退火溫度約 200°C 將開始形成 δ -Ni₂Si，之後當退火溫度提高至 350°C，Ni₂Si 逐漸轉變為 NiSi，並隨著溫度提高至 450°C 時，NiSi 將轉變為 NiSi₂，且由於 NiSi 形成 NiSi₂ 為一成核控制(nucleation-controlled)的相變化過程，因此需要較高的相變化溫度。

Ni 原子與 Si 原子擴散形成 NiSi₂ 並誘發非晶矽結晶之機制最早由 C. Hayzelden 等人所提出。由圖 2-6 莫耳自由能曲線可知，在 NiSi₂ 中的 Ni 原子在 NiSi₂ 與 a-Si 介面的自由能比在 NiSi₂ 與 poly-Si 介面處低，此自由能差值驅使 Ni 原子往 a-Si 擴散，反觀 NiSi₂ 中的 Si 原子在 NiSi₂ 與 poly-Si 介面的自由能比在 NiSi₂ 與 a-Si 介面處低，此自由能差值驅使 Si 原子往 poly-Si 擴散。如此一來一往的結果，使得 NiSi₂ 的 Ni 原子持續往 a-Si 擴散，而 Si 原子往已經結晶之 poly-Si 擴散，NiSi₂ 所行經之非晶矽皆被誘發為多晶矽，如圖 2-6 為 NiSi₂ 持續往非晶矽擴散之示意圖。

圖 2-7 之左右分別為 NiSi₂ 及 Si 的晶體結構，其中 NiSi₂ 屬螢石結構 (Fluorite Structure)，晶格常數為 5.406Å，而 Si 屬鑽石結構 (Diamond structure)，晶格常數為 5.430Å，兩者晶格相似且晶格常數差異造成的晶格不匹配 (Lattice Mismatch) 僅 0.44%，因此 NiSi₂ 適合作為 Si 原子成核的模板進行結晶，且由於 NiSi₂ 與 Si 原子之間有最密堆積面 <111> 的關係，使得大多數結晶矽呈現連續長條狀晶粒，且具有擇優取向，此類長條狀晶粒若是應用於平行於電晶體的通道方向，將可得到較佳的電性，因此目前大多數之誘發矽結晶研究仍以鎳誘發為主。

藉由黃光微影技術，可定義出 MIC/MILC 區域，如圖 2-8 示意圖所示，在非晶矽層上方定義特定圖形並選擇性沉積金屬，以金屬誘發正下方之非晶矽薄膜稱為金屬誘發結晶 (MIC)，而利用金屬鍍層與非晶矽薄膜反應後所

形成之金屬矽化物，往無金屬鍍層之非晶矽區域側向擴散，所造成的誘發結晶稱為金屬誘發側向結晶(MILC)[32, 33]。一般而言，藉由金屬誘發側向結晶所形成之多晶矽區域，具有良好的結晶性且殘餘的金屬含量較少，對於應用在 TFTs 相關元件，具有相當好的電性表現[34-36]，且適合應用在玻璃基材製程，使大面積的非晶矽層在低溫即可轉變為多晶矽。



2.4.1 固相結晶效應對金屬誘發結晶之影響

固相結晶效應(SPC)經常在長時間持溫(如 550°C, 14 小時以上)後產生, 抑制金屬誘發側向結晶, 使得側向成長長度達到飽和, 或成長速率下降。

C.F. Cheng 等人的文獻中, 提出一數學模型來估算 SPC 效應發生後對鍍誘發矽結晶速率及長度之影響[37], 由圖 2-9 之四個不同退火溫度作比較可知, 雖然較高的退火溫度可以較快速的長出側相結晶, 但溫度高所伴隨的 SPC 效應也將較快出現, 例如圖 2-9(d)在 625°C 退火約六小時後, 側相結晶長度不再隨持溫時間增加而增加

即長度達到飽和(約 140 μm), 反觀圖 2-9(b)在較低溫之 580°C 退火約 40 小時後, 側相長度才開始出現飽和現象, 並且較低的退火溫度下可達到的臨界長度也比較長(約 180 μm)。同樣的由圖 2-10 之側向結晶速率圖也可得到相同之現象, 高溫退火固然可得到較快之側向結晶速率, 但相對的也因長度較快達到飽和而較早出現速率往下掉之趨勢。

此現象之原因為, NiSi_2 誘發側向結晶時, 其驅動力為 Ni 原子在 NiSi_2 與 a-Si 介面的自由能比在 NiSi_2 與 poly-Si 介面處低, 此自由能差值驅使 Ni 原子往 a-Si 擴散, 使得 NiSi_2 不斷的形成且持續誘發結晶。但若固相結晶效應出現後, 形成尺寸小且量多的多晶矽, 將使 NiSi_2 界面兩側皆為多晶矽, 使得鍍往非晶矽區域擴散的驅動力消失, 因此固相結晶的出現會抑制側向成長速率, 且固相結晶發生之孕核時間(incubation time)可由下式

表示

$$t_0 = A_{t_0} \cdot \exp (E_{t_0} / kt) \quad (1)$$

$$E_{t_0} = 3.2\text{eV}$$

因此由圖 2-11 及公式(1)計算可知，在 550°C 時發生固相結晶所需的時間約為 14.87 小時，反觀 600°C 時只需 2.7 小時。綜合以上可知，高溫退火雖然可得到較快速的側向成長速率，但伴隨著固相結晶效應提早的出現，使得側向成長度較早達到飽和，且臨界的側向成長長度也較短。



2.5 拉曼散射光譜用於多晶矽之分析

拉曼光譜能夠測定分子振動能量，適合進行分子結構與矽結晶狀態之分析，且拉曼光譜依照選用雷射光源之波長不同，能穿透試片的深度也不同，穿透深度一般可以 $1/2\alpha$ [38] (α = optical absorption coefficient, [39]) 進行估算，以 Ar^+ 雷射 ($\lambda = 514.5\text{nm}$) 為例，其穿透深度約 340nm，因此若有一矽薄膜為厚度為 200nm，其內部的非晶或結晶態皆可經由拉曼光譜測得。

非晶矽薄膜經由各種結晶製程處理後，可能完全結晶也可能是近乎結晶但內部含有一部分之非晶矽區域，如圖 2-11 即為矽薄膜經由熱退火後所得到的典型拉曼光譜圖 [40]，由圖 2-11(a) 可看出此試片之拉曼光譜可進一步解析為三個不同結晶態的貢獻所造成，例如 $507, 520\text{cm}^{-1}$ 處皆為多晶矽所貢獻，但兩者於半高寬、或是峰值的 cm^{-1} 上有所不同。一般認為晶粒尺寸效應使得兩個峰值位置有所不同，當晶粒尺寸足夠大時， 520cm^{-1} 之峰值才會出現，且呈現一窄且對稱的峰。而 510cm^{-1} 附近的峰值則來自於奈米級晶粒的貢獻，且由於內部含有部份的缺陷，使得半高寬較寬。而 480cm^{-1} 處呈現一寬廣的山坡狀曲線則來自於非晶矽所貢獻。

對於拉曼光譜，可進一步分析(1)峰值的偏移(shift)及(2)積分面積所代表之意義：

(1) 峰值的偏移

峰值的偏移含有兩種可能的效應存在(i)應力(ii)晶粒尺寸。

有文獻指出，當矽薄膜內部存在應力時其峰值將產生偏移的現象，例如矽薄膜受到張應力時峰值將往低 cm^{-1} 處偏移，而受到壓應力時將往高 cm^{-1} 偏移，對於應力與峰值偏移量之關係已有學者提出相關之推導公式[41]。

而晶粒尺寸效應對於拉曼光譜的影響，一般為尺寸越小(例如奈米級)將使峰值越往低 cm^{-1} 處偏移，使得峰值由原本的 520 cm^{-1} 處，偏移至位於 $500\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$ 且結晶峰曲線呈現一不對稱的形狀，在低 cm^{-1} 處有些微的突起[38]。但對於晶粒尺寸與拉曼峰偏移之間的定量關係，仍未有一明確的公式可估算，目前只能作定性之分析。

(2) 積分面積

對於矽薄膜的結晶程度一般以曲線下的積分面積表示，並配合下列之公式以計算薄膜之結晶比率(ρ)[40]，計算所得之結晶比率越高，代表薄膜的結晶程度越高。

$$\rho = I_c / (I_c + \sigma_r \cdot I_a) \quad (2)$$

其中 I_c 為結晶矽貢獻的積分強度， I_a 為非晶矽貢獻的積分強度

而 σ_r 一般取 0.8。

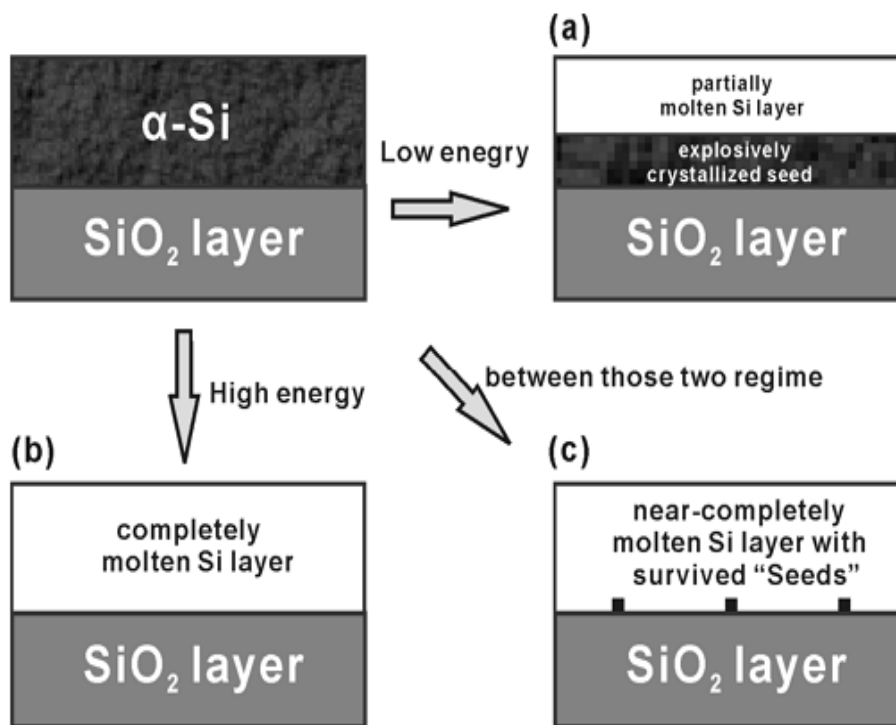


圖 2-1 準分子雷射示意圖 (a)部分熔融 (b) 完全熔融 (c)

接近完全熔融。[17]



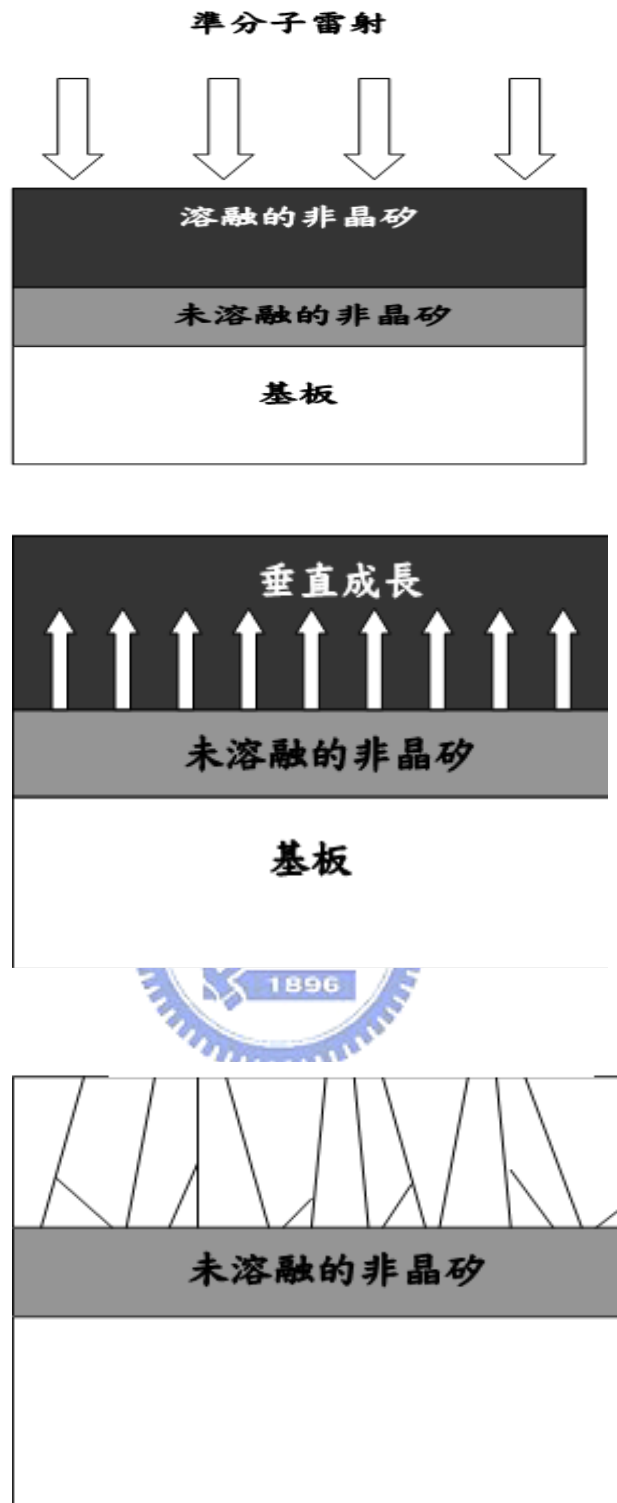


圖 2-2 部分熔融示意圖[17]

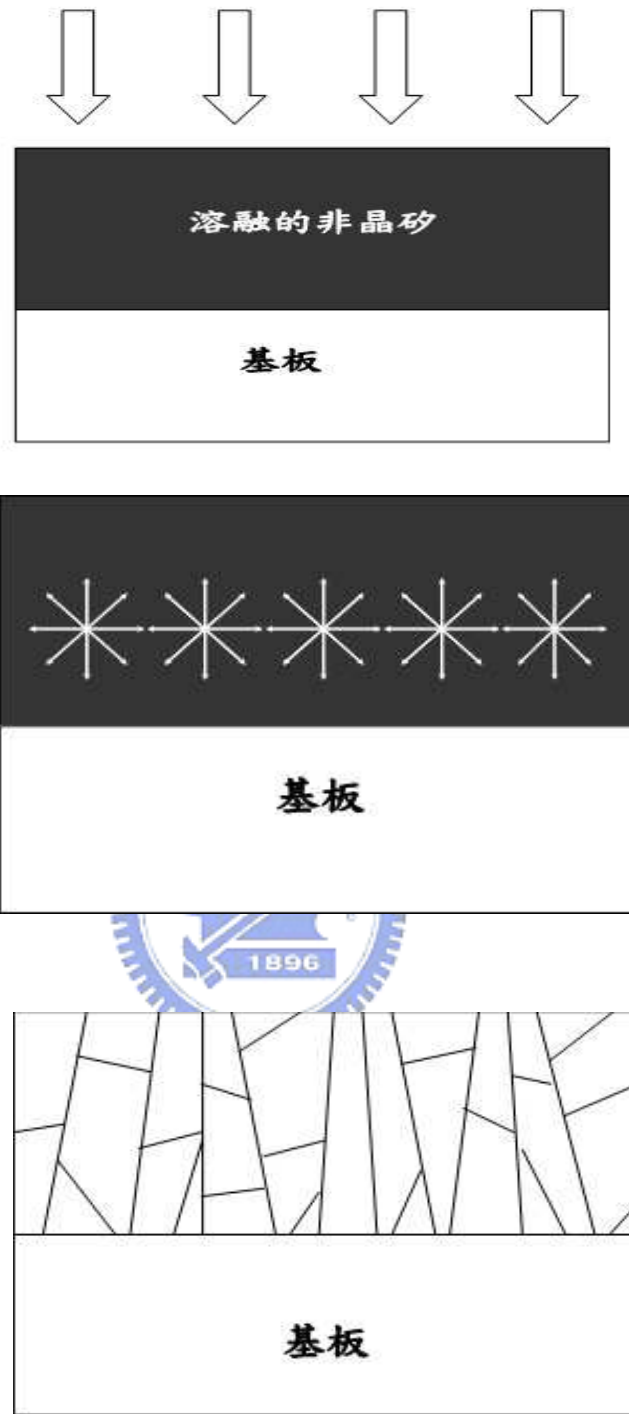


圖 2-3 完全熔融示意圖[17]

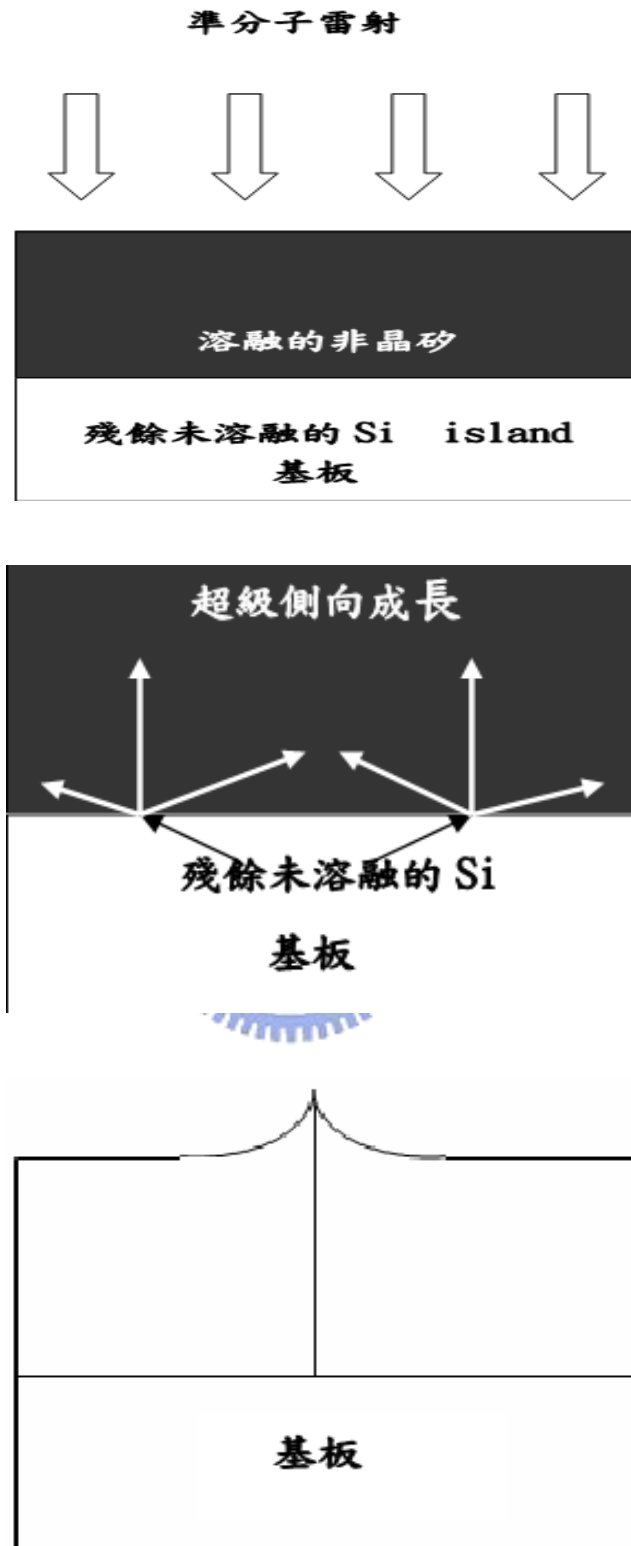


圖 2-4 接近完全熔融示意圖[17]

表 2-1 各種金屬與矽反應之誘發溫度及對應之相[7]

Metal	Reaction with Si (Formation temp. °C)	Mechanism of silicide formation	MIC (°C)	Ref.
Cu	Cu ₃ Si (170) Ni ₂ Si (200)	Diffusion	485	42
Ni	NiSi (350) NiSi ₂ (400) Co ₂ Si (350–500)	Diffusion	484	21
Co	CoSi (500) CoSi ₂ (550)	Diffusion	630	24
Pd	Pd ₂ Si (175) Au ₄ Si (175)	Diffusion	400	22
Au	Alloy	—	130	43
Al	Alloy	Nucleation	170	44
Cr	CrSi ₂ (450)	Nucleation	—	45



表 2-2 鎳-矽反應之晶體結構 [31]

Ni-Si Crystal Structure Data

Phase	Composition, at.% Si	Pearson symbol	Space group	Struktur- bericht designation	Prototype
(Ni)	0 to 15.8	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	A1	Cu
β ₁ (Ni ₃ Si)	22.8 to 24.5	<i>cP4</i>	<i>Pm3m</i>	<i>L1₂</i>	AuCu ₃
β ₂ (Ni ₃ Si)	~24.5 to 25.5	<i>mC16</i>	GePt ₃
β ₃ (Ni ₃ Si)	~24.5 to 25.5	<i>mC16</i>	GePt ₃
γ (Ni ₃₁ Si ₁₂)	~26.5 to 29.5	<i>hP14</i>
ϑ (Ni ₂ Si)	<i>hP6</i>
δ (Ni ₂ Si)	32.5 to 34.5	<i>oP12</i>
Ni ₃ Si ₂ (ε)	39 to 42	<i>oP80</i>
NiSi	49.5 to 51	<i>oP8</i>	<i>Pnma</i>	<i>B31</i>	MnP
βNiSi ₂	66.6	?	?
αNiSi ₂	66.6	<i>cF12</i>	<i>Fm3m</i>	<i>C1</i>	CaF ₂
(Si)	~100	<i>cF8</i>

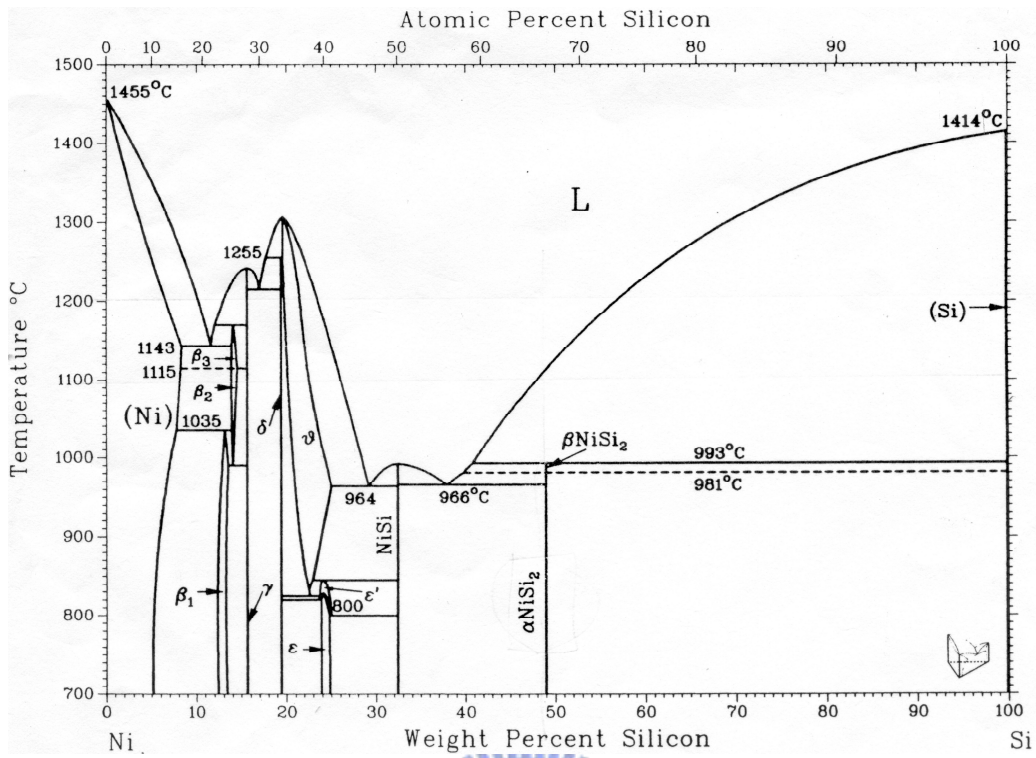


圖 2-5 鎳-矽反應相圖 [31]

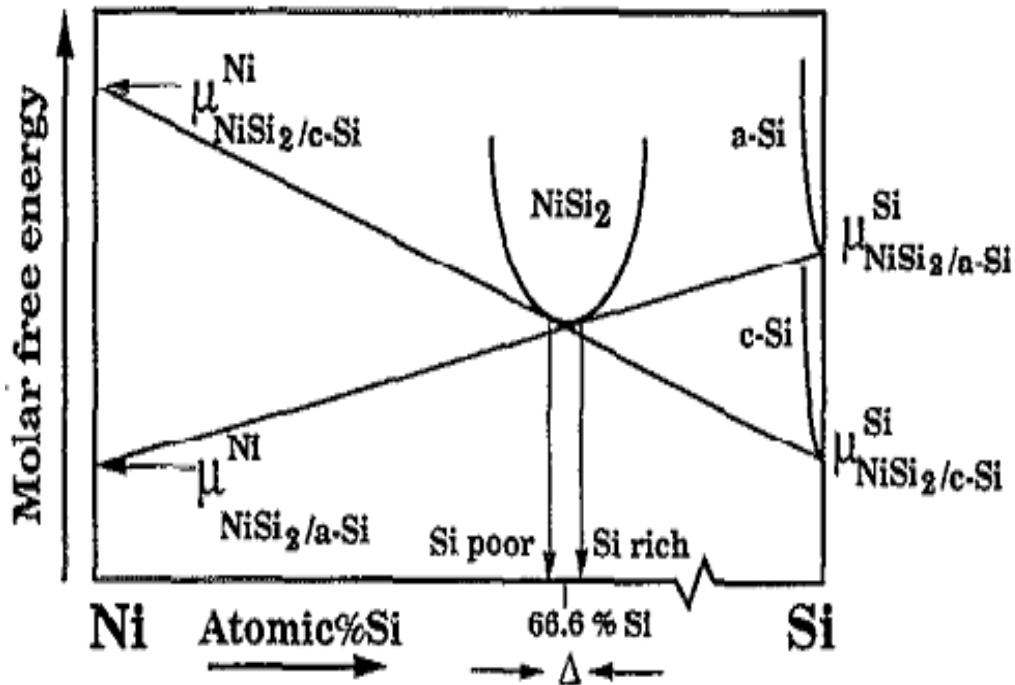


圖 2-6 鎳-矽反應之莫耳自由能曲線 [25]

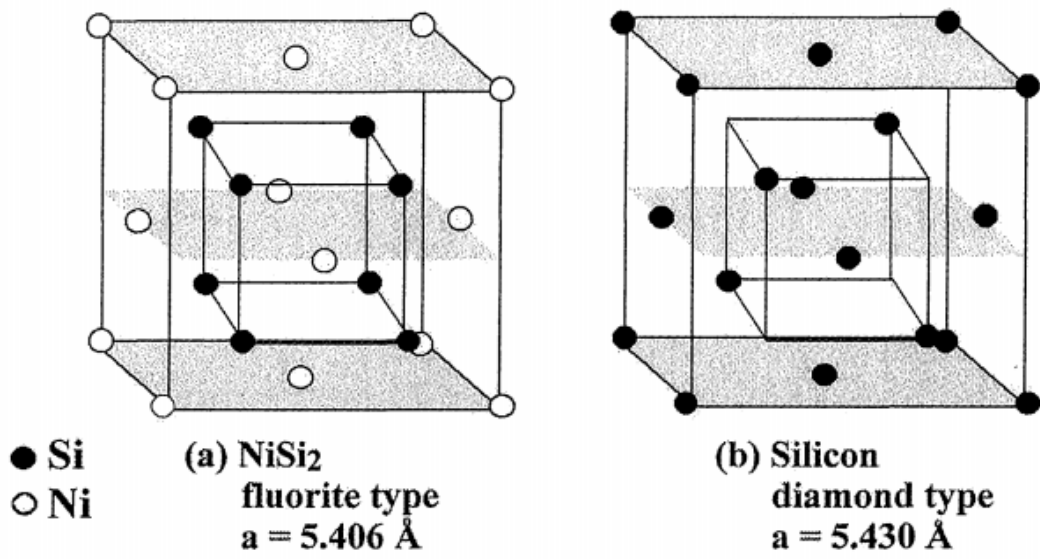


圖 2-7 (a) NiSi₂ (b) Si 之晶體結構 [26]

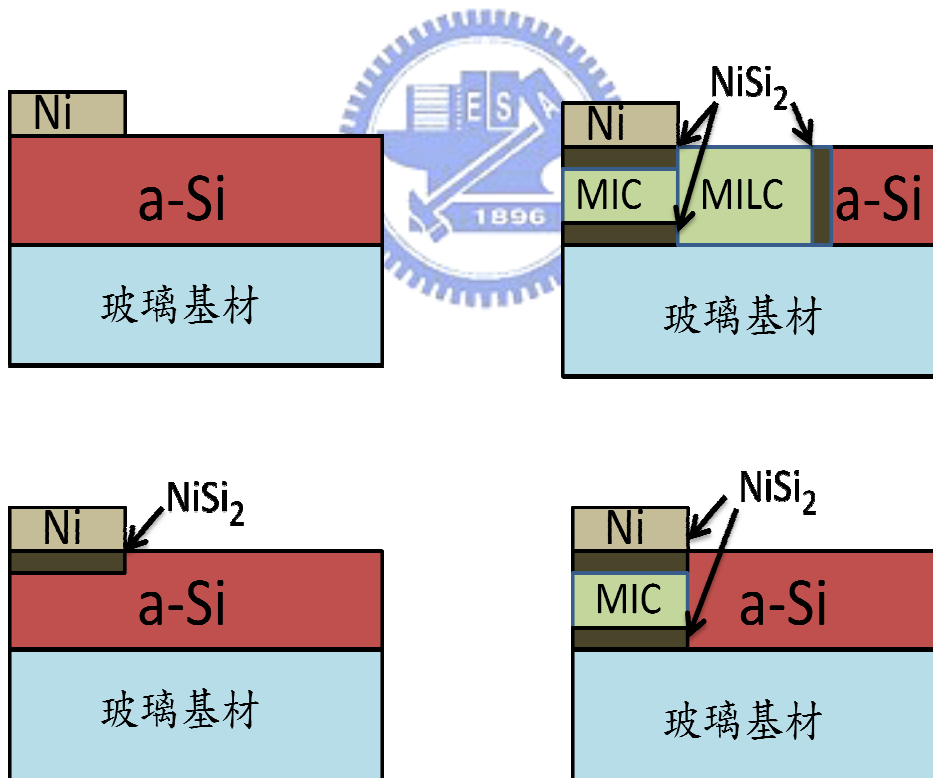


圖 2-8 金屬誘發及金屬誘發側向結晶之示意圖

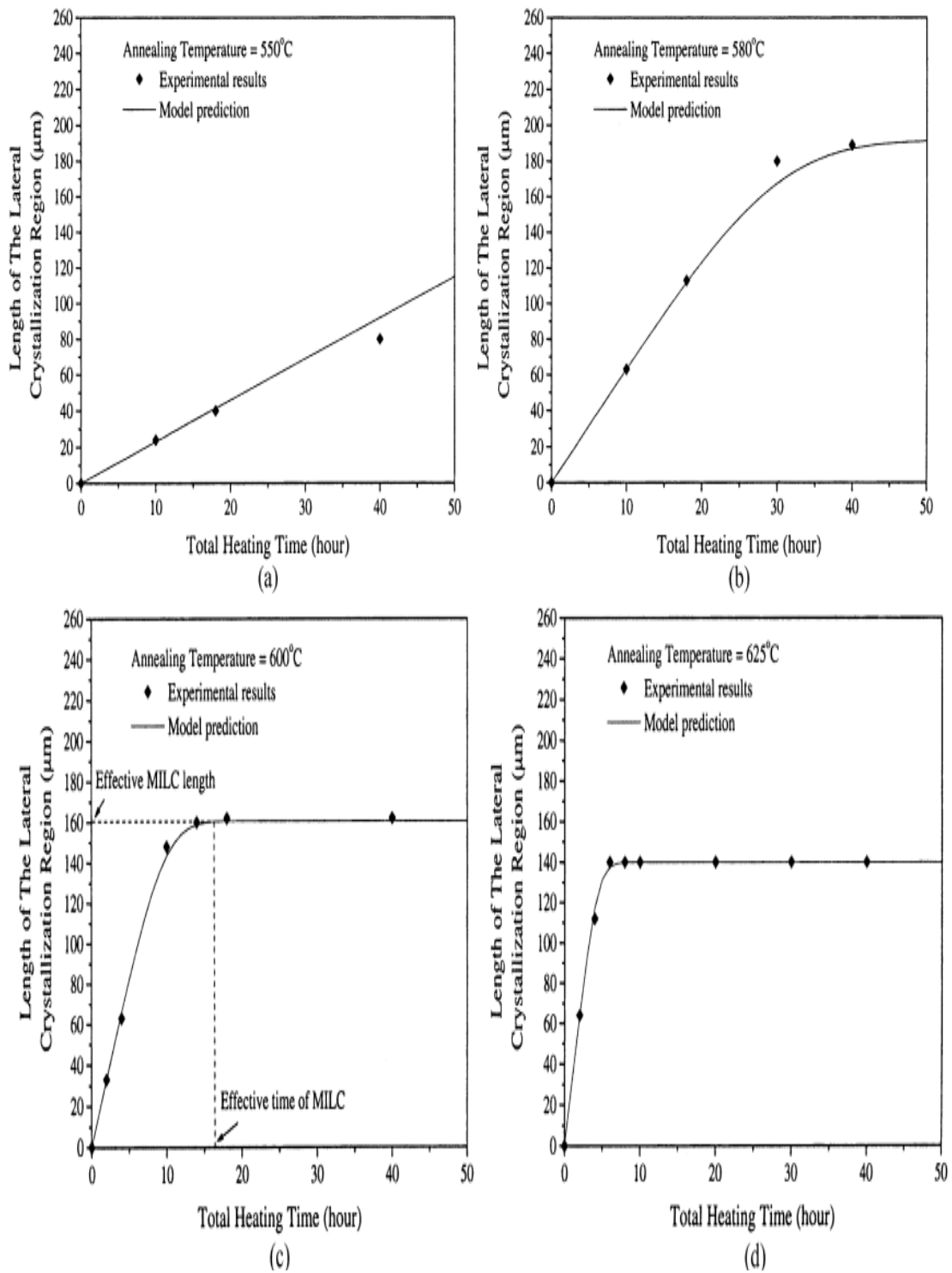


圖 2-9 金屬誘發側相結晶長度在不同溫度之理論分析與實驗

結果 (a) 550°C (b) 580°C (c) 600°C (d) 625°C [37]

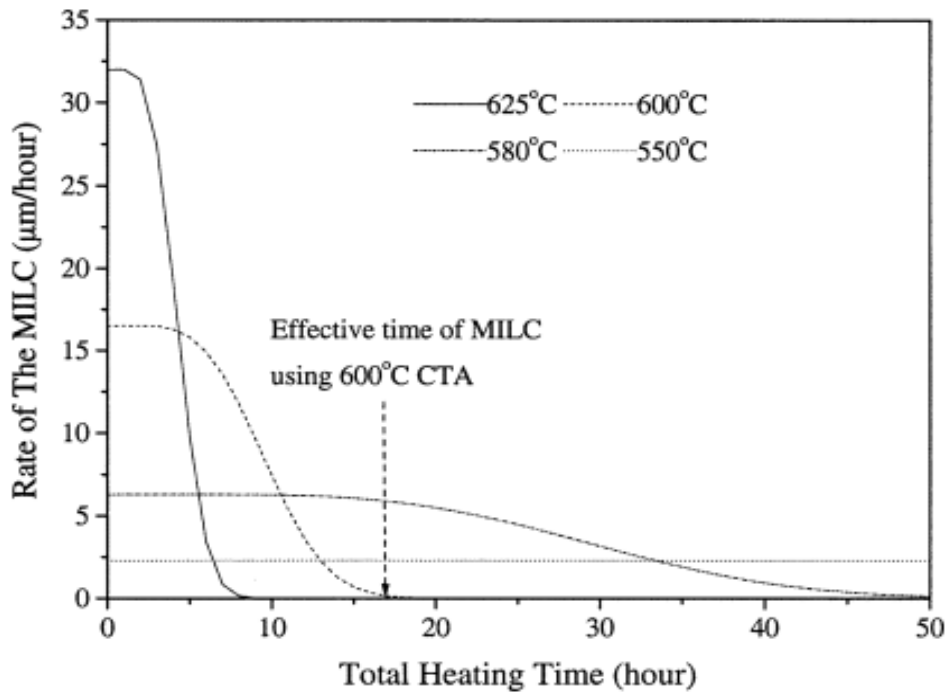


圖 2-10 金屬誘發側相結晶速率隨著不同溫度之變化[37]

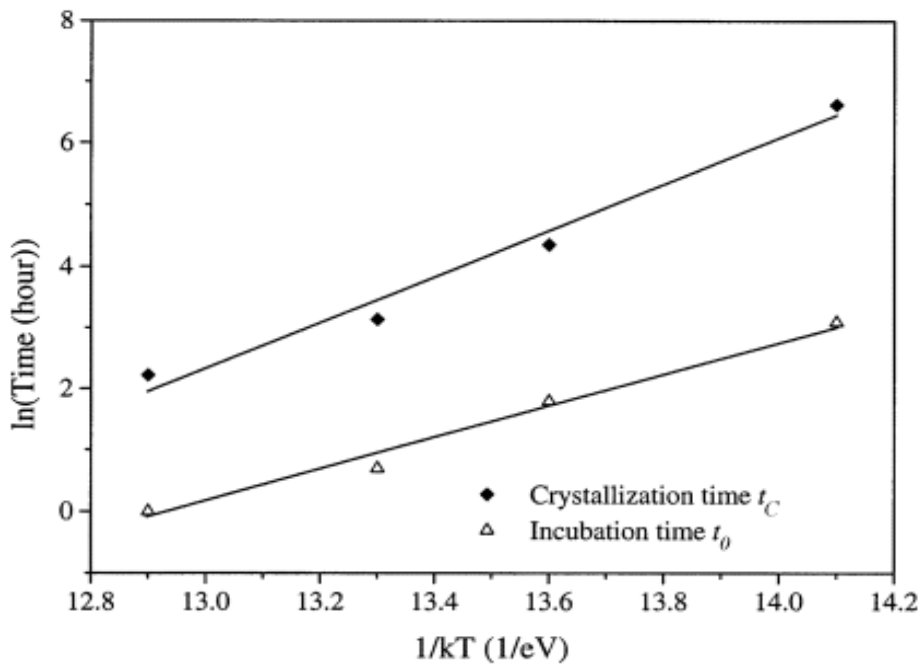


圖 2-11 固相結晶之孕核時間及結晶時間分別對 $1/KT$ 作圖[37]

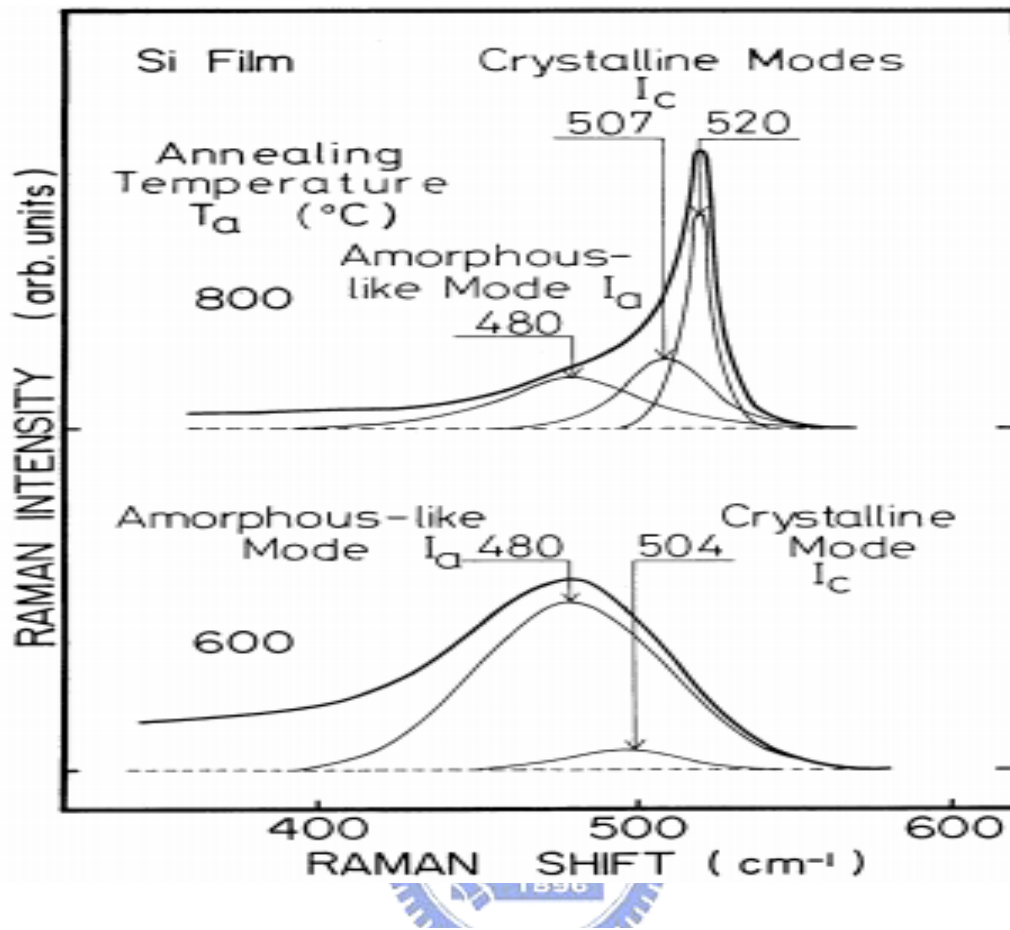


圖 2-12 矽薄膜之拉曼光譜示意圖 [40]

第三章 實驗步驟

3.1 實驗流程圖

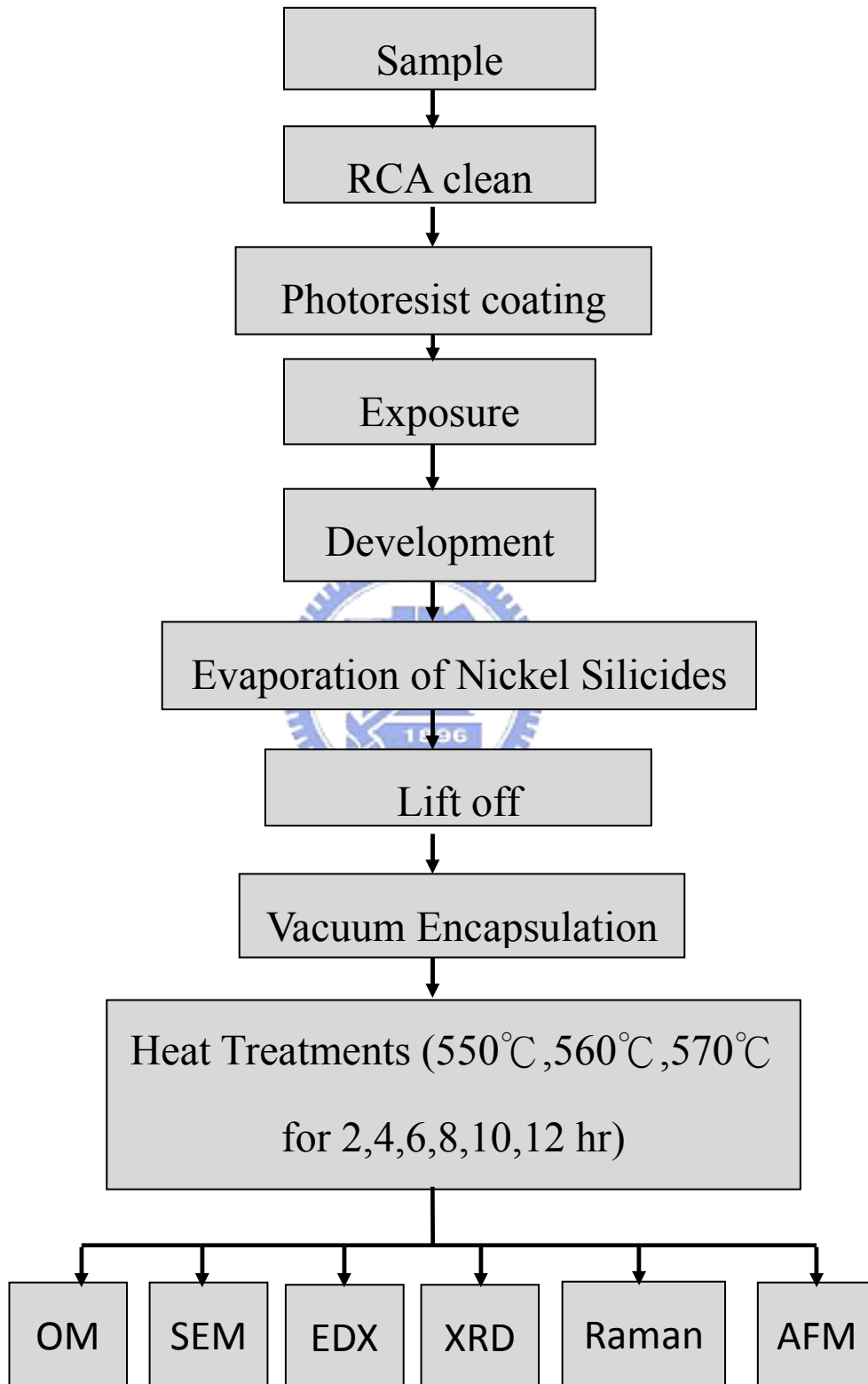


圖 3-1 實驗流程圖

3.2 試片製備

本實驗所使用之試片為產學合作之公司所提供，為 Corning 1737F 玻璃上鍍 2000 埃(Å) 之 SiN_x ，再鍍上一層 2000 埃(Å)之非晶矽層。

3.3 試片清洗

首先以丙酮、酒精、去離子水沖洗試片，接著把試片浸入稀薄之氫氟酸溶液($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:100$)約 5 秒，之後再以去離子水沖洗乾淨。

再以硫酸與雙氧水($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=3:1$)溶液於 120°C ，清洗 30 秒，之後再以去離子水浸泡 5 分鐘。最後試片再次浸入稀薄之氫氟酸溶液($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:100$)

約 5 秒，之後再以丙酮、酒精、去離子水沖洗乾淨，並吹乾。



3.4 圖型轉移

(1) 光阻塗佈

本實驗使用之光阻型號為 FUJIFILM 之 FH-6400L，其成分為 Ethyl lactate(55-65%)，Ethyl-3-ethoxy propionate(10-20%)，Novolak Resin(15-25%)，Naphthoquinone diazide esters derivative(3-8%)。

首先以光阻旋塗機塗佈光阻，固定轉速 4500 rpm、時間為 25 秒。光阻塗佈後再施以 90°C ，60 秒之軟烤。

(2) 曝光

光阻軟烤後，將試片放入曝光系統，配合光罩下施加 UV 光源照射約 15 秒，在試片上產生方形及圓形之圖案，其產生的圖形如圖 3-2 所示。並以光學顯微鏡檢查圖案之完整性，若圖案不完整則以丙酮洗掉，並重新旋塗光阻，並曝光。

(3) 顯影

曝光後之試片，浸入顯影液快速來回移動試片約 10 秒，使圖形顯影，再浸入去離子水約 5 秒，以移除多餘之顯影液，並吹乾。

之後將試片施以 120°C，90 秒之硬烤，以移除多餘水分並使圖形固定。



3.5 金屬鍍層

本實驗使用熱阻式蒸鍍機蒸鍍鎳矽化合物，蒸鍍機示意圖如圖 3-3，實際裝置圖如圖 3-4。實驗所使用之金屬鎳錠及矽錠均為顆粒狀，且皆為高純度(99.999%)，平時放置於真空烘箱避免顆粒接觸水氣。由於兩種材料蒸氣壓不同，導熱係數不同，本實驗將藉由控制兩種參數(1)兩種金屬錠顆粒之重量比，及(2)試片與鎢舟之距離，達到蒸鍍鎳矽化合物之目的。純鎳熔點為 1453°C，純矽熔點為 1414°C，由於兩者熔點相差 50°C 以內，因此需準確控制電流值將鎢舟充分預熱，再加大電流，使鎳錠及矽錠同時熔化，液態

之金屬鎳及矽在鎢舟內混合後，往上方蒸鍍。

蒸鍍前，先以機械幫浦(Mechanical Pump)預將真空值抽至 8.0×10^{-3} torr，期間並間斷地通入高純度氬氣兩次，以降低氧分壓，再開啟渦輪葉片幫浦(Turbo Pump)抽至 3.0×10^{-6} torr，並開始施加電流。施加電流時，當電流升至 3、4、5、6、7 安培時，固定停留 30 秒，再往上升電流，直至 8 安培時停留約 1-2 分鐘並由觀景窗觀察坩堝及金屬顆粒預熱情形，直至兩者皆完全預熱後，再升至 9 安培使鎳及矽顆粒同時熔化成液體，並往上蒸鍍，此時真空值約略升至 1.2×10^{-5} torr。並由觀景窗間斷地觀察熔湯消耗之情形，並調整電流使其保持定值，待熔湯完全消耗後，緩慢的降低電流，並保持真空狀態，持續抽真空約 10-15 分鐘，再破真空取試片。

3.6 Lift-Off

鍍層後，將試片放入丙酮溶液中並超音波震盪約 10 秒鐘，將圖案外多餘的鍍層洗掉，以留下特定區域之鎳矽化合物。再的去離子水洗淨表面，並吹乾試片。再以光學顯微鏡確定圖案之完整性。

3.7 真空封管

將試片切為約 5mm*5mm 大小，並放入外徑 12mm、內徑 10mm 之玻璃管內，抽真空至 4.0×10^{-6} torr，並以氧-乙炔焰將玻璃管兩端封住，形成長度約 8cm 之封閉玻璃管。其示意圖如圖 3-5。

3.8 熱處理

將封管後之玻璃管放入高溫爐，以 560°C、570°C、580°C 三個溫度，分別持溫 2、4、6、8、10、12 小時之退火，以了解其金屬誘發測向結晶長度及結晶性。



3.9 測試及分析

3.9.1 場發射掃描式電子顯微鏡

(Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)

本實驗使用之場發射掃描式電子顯微鏡型號為 JOEL-6500F。工作條件：電子束電壓 15KeV，電流 36 μ A。

藉由掃描式電子顯微鏡具有較長景深之特性，觀察非晶矽薄膜結晶後表面之型態，側向成長情形，及結晶區域之完整性。並在觀察前，先以 Secco etchant[46] 蝕刻表面，加大結晶區域與非晶區域對比，方便觀察。

3.9.2 拉曼光譜儀 (Raman Spectroscopy)

拉曼光譜儀型號為 Jobin Yvon HR-800，一般試片放置於載台上，其上裝設一組光學顯微鏡，備有 10X, 20X, 40X 物鏡，搭配高解析能力 CCD(1024*26 pixels of 26 microns)偵測器，及搭配 Confocal Laser Raman，提供兩種雷射波段(632nm, 514.5nm)供選擇。拉曼光譜儀能夠顯示分子振動能量，適用於分子結構分析，且屬於非破壞性分析，目前已廣泛應用於化學，物理，生物等領域。示意圖如圖 3-6[2]。

本實驗使用之光源為 Ar⁺雷射，波長 514.5nm，並以 100X 物鏡將光源聚焦至約 3 μ m，且為避免長期照射的加熱效應，使試片退火而造成誤差，將保持雷射照射於表面之功率低於 10mW。校正用之標準試片為 380 \pm 25 μ m, N Type, 電阻 1-10 Ω -cm, (100)Si wafer，且選擇 520 cm^{-1} 峰值進行三次校正。

3.9.3 原子力顯微鏡(AFM, Atomic Force Microscopy)

本實驗使用之 AFM 機台型號為 Digital Instruments, Model no. : LFM-2, Serial no. : 242，操作模式為接觸式(contact mode)，所採用的探針材料為 n⁺ silicon，resistivity: 0.01-0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。其示意圖如圖 3-7。

AFM 的操作原理是利用 xy 壓電移動平台，讓微細的探針在試片表面來回掃描偵測，並有一雷射光線照射在探針上，並反射在四象限光電二極體上，

藉此分析探針移動的上下起伏，並以回饋電路控制探針在 Z 方向上的位置，借著探針與試片表面的微細作用力，使彈簧的形變量訊號轉換成電流大小，並經過電腦分析得到試片表面結構。

AFM 操作模式可分為三種：接觸式(contact mode)，非接觸式(non-contact mode)，和敲觸式(tapping mode)。而本實驗使用接觸式模式，來量測薄膜結晶後的表面型態及粗糙度。

3.9.4 X-Ray 繞射儀

本實驗使用之 X-Ray 繞射儀型號為 Siemens D-5000，工作條件：50KV, 40mA，以銅靶，鎳濾片，產生 $K\alpha_1$ ，波長為 1.542Å 的光源，掃描範圍 $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$ 。且為了避免玻璃基材對於 X-Ray 繞射背景訊號之影響，將固定低入射角度 ($< 5^\circ$)，進行 X-Ray 繞射。藉由 X-Ray 繞射鑑定非晶矽層是否已誘發成多晶矽結構，及各晶面峰值強度大小變化及半高寬變化之情形。

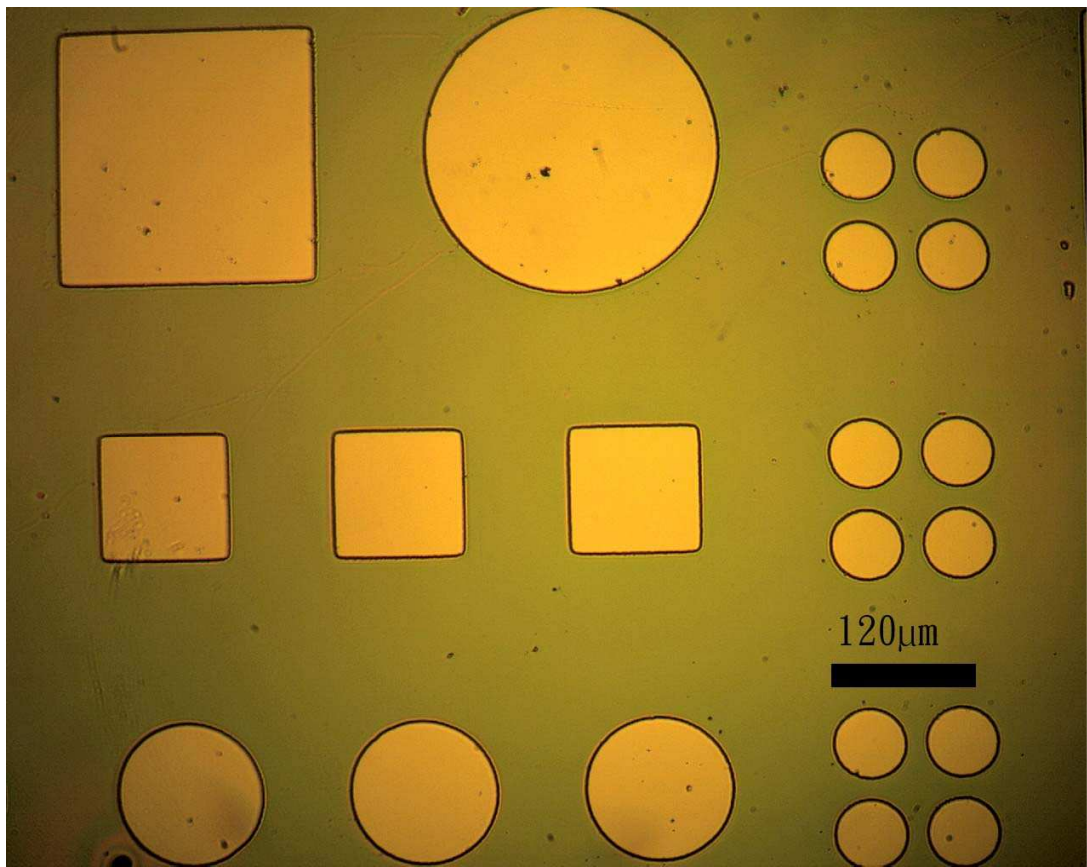


圖 3-2 試片曝光後之圖形

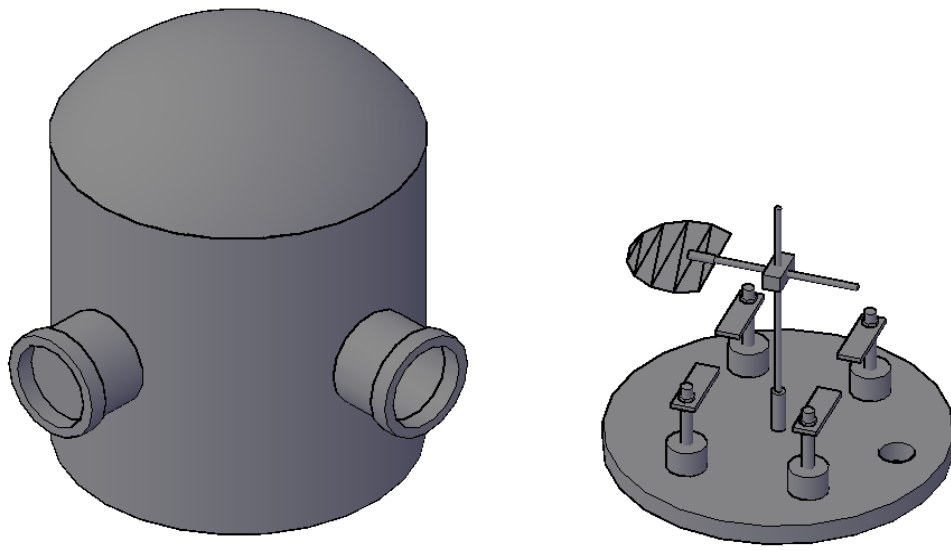


圖 3-3 熱阻式蒸鍍機示意圖

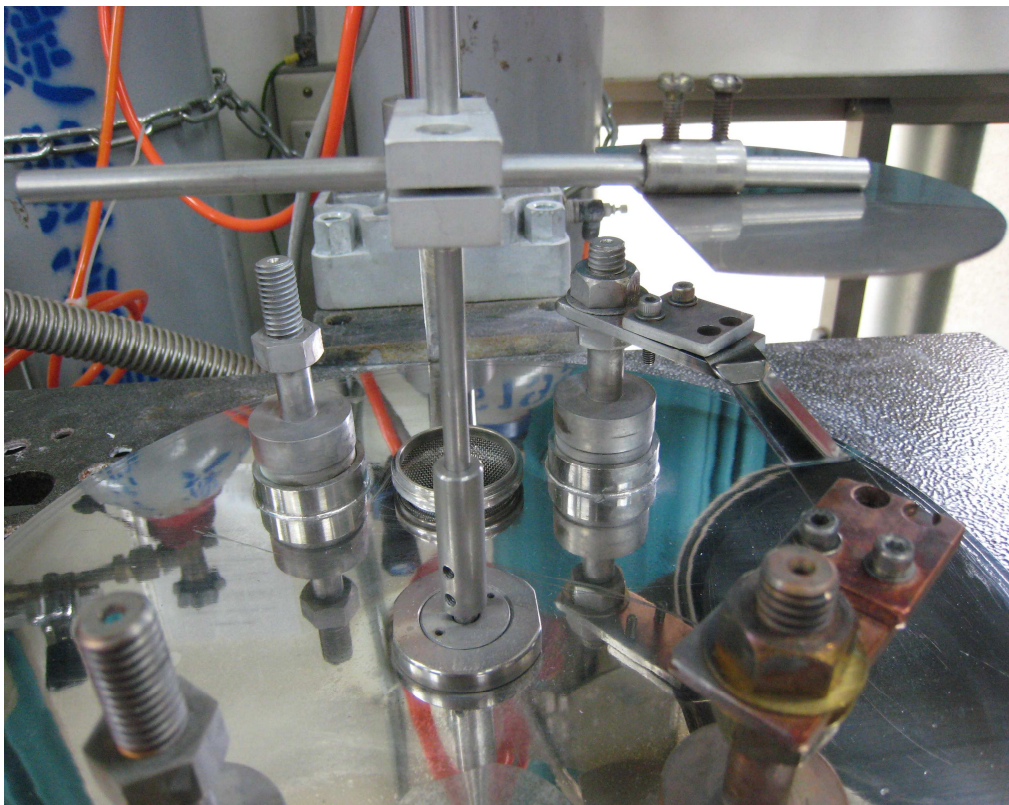


圖 3-4 熱阻式蒸鍍機裝置圖

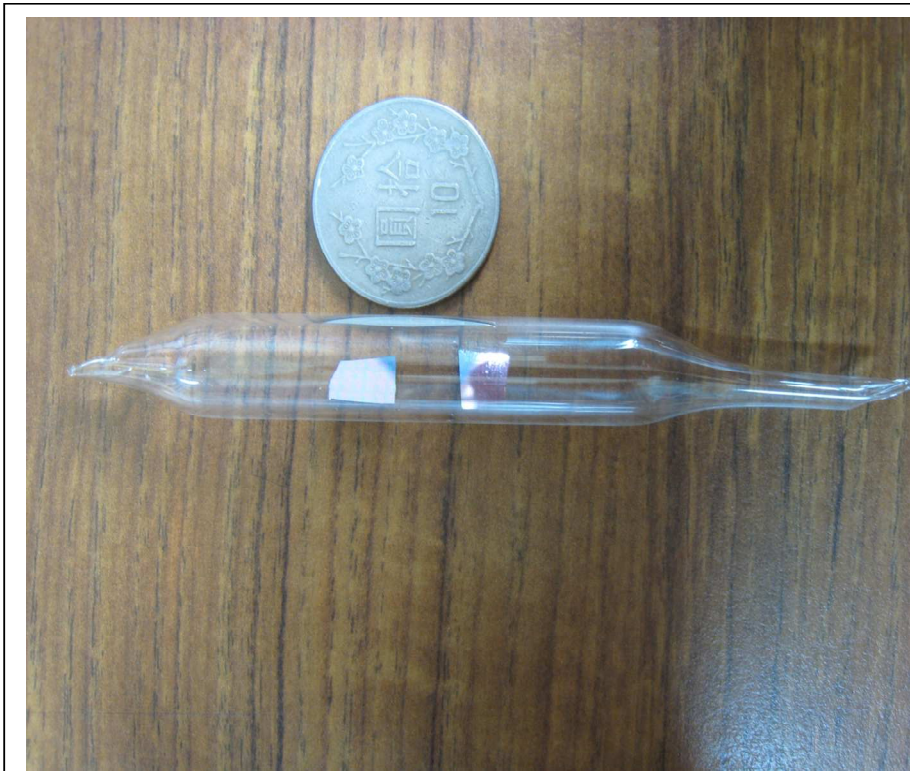


圖 3-5 試片封管後之示意圖

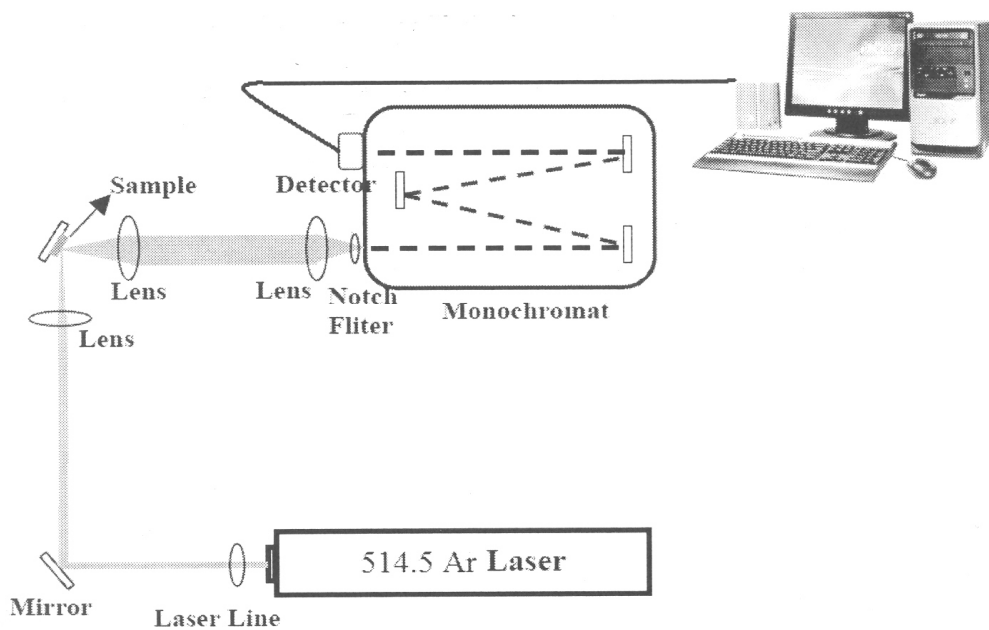


圖 3-6 拉曼光譜儀裝置 [2]

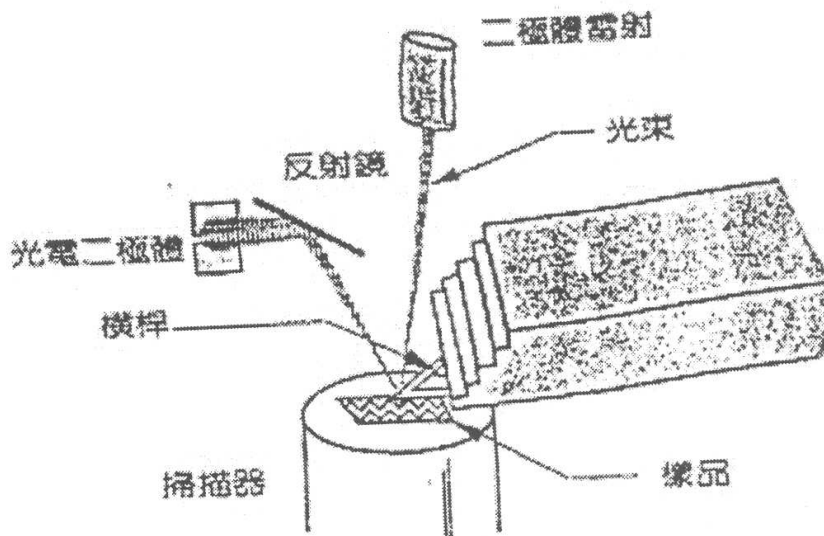


圖 3-7 原子力顯微鏡構造圖

第四章 結果與討論

4.1 製程參數對鍍膜之影響

為了在非晶矽層上方均勻的鍍上一層鎳矽化合物，實驗初期將討論(1)試片與坩堝之間距(2)鎳矽靶材之重量比對鍍膜之影響

4.1.1 試片與坩堝間距對鍍膜之影響

本實驗以熱蒸鍍機同時蒸鍍鎳及矽原子，原先蒸鍍機之設計為試片需貼附在蒸鍍機腔體最頂端距離坩堝約 25 公分處之圓盤上，但鍍完後之 EDS 分析結果(如表 4-1)顯示沒有任何元素鍍上去，對於此結果，原因應為鎳及矽皆為高熔點元素(鎳熔點 1453°C ，矽熔點 1414°C) 當兩者皆於坩堝內形成融熔之熔湯且氣體原子向上擴散時，由於周圍之腔體為相對較冷的區域，原子傾向直接往較近的冷腔體附著，而無法擴散至正上方約 25 公分的試片黏貼區造成實驗初期皆無法有效的蒸鍍。為改善此問題，本實驗使用一自行設計之載台(如圖 3-3)，其中載台距離坩堝之高度可藉由旋轉螺絲調變，而試片黏貼於半徑 7 公分之半圓形平台且正對於坩堝上方，藉此方法來縮短試片與坩堝之距離，使鎳矽原子能同時往上方蒸鍍。由文獻回顧得知能有效誘發矽結晶之相為 NiSi_2 ，因此蒸鍍時先固定鎳矽靶材重量比為 1:2，但改變試片與坩堝之間距以觀察距離因素對蒸鍍之影響。

由於 EDS 分析的電子作用範圍可達 $1\mu\text{m}$ ，若直接鍍在本實驗所用的試片

上將會偵測到鍍層下方非晶矽層所貢獻之矽含量，造成判讀上的不易，因此本實驗使用 sapphire 作為基材以分析蒸鍍上去之鎳矽含量。表 4-2 至 4-4 分別為試片距離坩堝七公分、六公分、五公分所得到的 EDS 分析結果，當距離從七公分降至五公分，矽含量從 1.45wt% 增加至 2.55wt%，鎳含量從 0wt% 增加至 0.22wt%。由以上結果可知，距離因素對於蒸鍍鎳矽化合物有很大的影響，稍微改變一公分則元素含量可差別一倍之多，且兩元素相比較可得知鎳元素對於距離之改變較為敏感也較難鍍上去，因此需盡可能的把試片接近坩堝使原子擴散距離減短。

4.1.2 鎳矽靶材之重量比對鍍膜之影響

由上一節結果得知距離越近越容易蒸鍍，但鎳矽靶材重量比為 1:2 所得之試片鎳含量仍偏低且鎳矽比偏離 1:2 很多，因此實驗將固定試片與坩堝之距離為五公分，進一步改變鎳矽靶材之重量比以得到合適之比例。表 4-5, 4-6 分別為靶材鎳矽比為 1:1 及 2:1 蒸鍍後所得之 EDS 分析結果，靶材鎳矽比 1:1 時測得矽含量約為 1.29wt%、鎳含量約為 0.43wt%，而靶材鎳矽比 2:1 時測得矽含量約為 1.81wt%、鎳含量約為 3.27wt%。由此可知蒸鍍鎳矽化合物時，靶材比例稍有差異則蒸鍍上去的量會差很多，且靶材重量比之改變對於試片內的鎳含量有較顯著的影響，而矽含量所受到的影響較少，且使用靶材鎳矽比 2:1 可以得到較接近實驗所需之鎳矽含量比例。

4.2 溫度對側向成長長度及速率之影響

由文獻中得知，不同形狀之 Ni 圖案，會影響金屬誘發側向結晶之結構及成長型態，例如圓形圖案(具有較大曲率)，NiSi₂ 會均相性的往外成長，其中 NiSi₂ 具有<110>擇優取向地成長；而方形圖案(具有較小曲率)，NiSi₂ 會由圖案的邊長互相平行地往外成長，成長初期之擇優取向為<211>，但隨著退火時間的增加，隨後指向轉為<110>[62]。且若圖案形狀有一寬度的變化時，例如側相結晶從較窄區域進入一較寬區域，將會因為內部應力之影響，結晶需要一孕核時間，(incubation time)，使得側向長度在一定時間內保持一定值，在孕核時間之後才有明顯成長[50]。

因此本實驗量測側向成長長度之圖案固定選用方形圖案(如圖 4-5)量測上較準確，且皆以邊長為基準向外量測側平行之側向長度，且每個條件皆量測 10 次取平均值。圖 4-8, 4-9 分別為試片經過 570°C 退火 12 小時, 10 小時之表面型態。圖 4-10, 4-11 分別為圓形圖案試片經過 550°C 退火 12 小時, 10 小時之表面型態。由 OM 照片看到的粉紅色區域皆為結晶區，而外圍淺色區域為未結晶區域，圖案(pattern)所包含的區域為上方有鍍層之區域即為金屬誘發結晶(MIC)區，而圖案外與未結晶區之間所夾之區域為金屬誘發側向結晶(MILC)區。

藉由量測側向結晶長度，並對退火時間作圖，可得圖 4-12。由圖 4-12 可看出，本實驗以蒸鍍鎳矽化合物誘發矽結晶所得之速率為非線性之關係，

呈現兩段的成長趨勢，側向成長在六小時以前皆未出現，對於此現象的可能原因，將在下一個章節作進一步討論。

大致上可以持溫六小時作為一分界，三組不同退火溫度的試片在持溫六小時以後其側向速率明顯的加快，其中退火 570°C，560°C，550°C 對應之平均結晶速率分別為 9.07 $\mu\text{m/hr}$, 6.58 $\mu\text{m/hr}$, 3.46 $\mu\text{m/hr}$ 。與他人文獻 [51] 相比較(圖 4-12 中以虛線作圖)，可發現鎳誘發矽結晶的速率大致上遵守一線性關係，且其中退火 550°C 之速率約為 3 $\mu\text{m/hr}$ ，而退火 580°C 之速率約為 6 $\mu\text{m/hr}$ 。由以上得知，本實驗蒸鍍鎳矽化合物誘發矽結晶之側向速率確實比單純鍍鎳誘發結晶來的快，且三組參數的溫度區間雖然只相差 10°C，但側向結晶速率明顯有差異性，越高溫側向結晶速率越快，明顯是一個熱活化之行為。本實驗之試片須持溫一段時間後，側向結晶長度才會開始比單純鍍鎳的側向長度長，例如同樣在 550°C 退火，本實驗之側向結晶長度需持溫 10 小時以後才開始比文獻中只鍍鎳的側向長度長，反觀本實驗的 570°C 曲線與文獻的 580°C 曲線相比，在退火 6 小時仍差了 12 μm 的長度，但在退火 8 小時後，側相結晶即快速地成長，側相長度達到約 57 μm ，反而領先了約 9 μm 的長度。

4.3 活化能計算及機制之探討

由上一節之結果可知，蒸鍍鎳矽化合物誘發矽結晶之側向成長曲線有分為兩段的趨勢，退火初期無法觀察到側向結晶，但持溫約六小時後側向結晶才開始出現，且持續增加持溫時間將發現本實驗之側向結晶長度明顯的大於文獻中單純鍍鎳之成長長度，對於此結果之差異性將由以下的活化能計算並討論可能的原因。

鎳誘發矽結晶機制屬於一熱活化行為，深受退火溫度(T)及活化能(E)所影響，遵守 Arrhenius equation 並可由下式表示：

$$\text{Rate}_{\text{MILC}} = A_{\text{MILC}} \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2)$$

若對(2)式左右皆取自然對數，並以 $\ln(\text{Rate}_{\text{MILC}})$ 對 $\frac{1}{kt}$ 作圖所得直線之斜率為反應所需之活化能(E)(如圖 2-8)，活化能越高反應所需跨越之能障越高，需要越大的驅動力(driving force)以克服之。本實驗蒸鍍鎳矽化合物誘發矽結晶之活化能計算如圖 4-13，所得之斜率即活化能(E)為 3.24eV。對於退火初期無法看到側向結晶的成長長度，本實驗提出一可能的解釋如下。

由試片剛蒸鍍完鍍層的 XRD 分析結果(圖 4-14)得知，鍍上去的薄膜基本上為一非晶質的相，不具有特定的結晶峰值，隨著退火時間增加至兩小時、四小時後，分別在 $2\theta = 28.543^\circ$ 、 47.417° 、 56.139° 出現 Si 的(111)、(220)、(311)峰值訊號，顯示非晶矽薄膜開始結晶，但由於 NiSi_2 相與 Si 晶體結構相似且晶格常數差異只有 0.024\AA ，因此 NiSi_2 相的 XRD 繞射峰值

基本上與 Si 之峰值互相重疊。並由相圖[52]及文獻[53]得知，當退火溫度大於 200°C 時鎳-矽開始反應產生 Ni₂Si 相，溫度大於 350°C Ni₂Si 相開始相變化為 NiSi 相，且這兩個相變化過程皆為擴散控制 (diffusion-controlled)，如果給予足夠的鎳金屬原子含量並進行退火，Ni₂Si 及 NiSi 將相繼形成。溫度進一步升至 450°C 時 NiSi 相將開始轉變為 NiSi₂，且本實驗之 XRD 繞射結果並未出現 Ni₂Si 或 NiSi 相的訊號。

因此推測蒸鍍鎳矽化合物時，雖然能均勻的鍍上一層薄膜，但形成的鍍層是一固溶體並不是特定比例的相，而試片分別經過本實驗三種不同溫度 (570°C, 560°C, 550°C) 的熱處理後，鍍層反應成 NiSi₂ 相且型態上是一顆一顆的析出物，在退火後往下層的非晶矽擴散，使非晶矽以此作為成核點進行結晶。如圖 4-15 為試片經 570°C 持溫 10 小時並經 Secco. etchant 處理後之表面形貌，由圖 4-15(a) 中不同對比的三個區域可明顯看出 MIC、MILC、a-Si 的分佈位置，且試片表面經過蝕刻後顯示 NiSi₂ 曾經存在之位置，由圖 4-15(b) 在三個區域表面皆出現不等量之 etching pits，表示存在三個區域的 NiSi₂ 含量有明顯差異性。圖 4-16(a)-(f) 為試片經 570°C 退火 10 小時並蝕刻後對不同位置放大之 SEM 照片，由圖 4-16(a) 得知 MIC 表面佈滿密密麻麻的 etching pits 顯示 MIC 區域表面及內部有大量的 NiSi₂ 存在，圖 4-16(b) 在 MIC/MILC 交界處也有長約 5μm 區域佈滿大量的 etching pits，且越往側向的方向，etching pits 含量明顯隨之下降。並由圖 4-16 (b) -(f)

可知隨著退火的進行， NiSi_2 持續往側向的非晶矽區擴散，越遠離 MIC 區域則 etching pits 的量越低，直到 MILC 前端為 etching pits 最少的區域。

文獻回顧 2.4.1 中提到 NiSi_2 往外擴散的驅動力來自於 NiSi_2 與非晶矽介面互相接觸時，自由能差值促使鎳、矽原子分別往不同方向擴散，但當鎳誘發矽結晶長時間持溫後因為出現固相結晶效應，將因為 NiSi_2 周圍產生大量細小的奈米級矽晶粒，使得 NiSi_2 缺乏持續往外擴散之驅動力，無法繼續誘發側相結晶，造成側向成長長度不再增加。因此對於本實驗退火初期只有出現 MIC 且必須持溫足夠時間後才會出現 MILC 的現象，應該是出現類似上述之阻礙機制，降低了 NiSi_2 往非晶矽擴散的驅動力。

因此以圖 4-17 之示意圖加以輔助，如圖 4-17(a) 所示非晶矽上方鍍了一層非計量比的鎳矽鍍層，經過短暫的熱處理後，鎳矽化合物鍍層經由一連串的相變化過程反應形成 NiSi_2 ，提供了大量的成核點以誘發矽結晶。具有大量的成核點，理論上能更快速的提供矽結晶所需的成核模板並更快速的產生誘發結晶的效果，但由本實驗的結果得知在 550°C – 570°C 的溫度區間持溫四小時以內皆無法觀察到側相結晶的發生，而鍍層下方的非晶矽薄膜確實已結晶。對於此現象，本實驗推測鎳矽化合物鍍層在退火後，雖然反應形成大量的 NiSi_2 並往下方非晶矽層擴散，提供了大量的成核點以誘發矽結晶，並形成了 MIC 區域(如圖 4-17(b))。但 MIC 區域邊緣的 NiSi_2 因為仍然與側向之非晶矽相鄰，因此 NiSi_2 具有足夠的驅動力繼續往側向非晶矽擴

散並誘發結晶，因為有大量的 NiSi_2 從 MIC 擴散至 MIC/MILC 交界處，因此大量的 NiSi_2 聚集於 MIC/MILC 交界(如示意圖 4-17(C))，使得本實驗在 SEM 圖 4-16(b) MIC/MILC 交界處觀察到一個長約 $5\mu\text{m}$ 佈滿大量 etching pits 的區域。且因為 MIC/MILC 交界的 NiSi_2 周圍仍然佈滿了大量的 NiSi_2 ，使得 NiSi_2 缺乏擴散的驅動力，因此退火初期不易在短時間觀察到側相結晶的長度。

如示意圖 4-17(d) 隨著退火時間的增加，遍佈在 MIC/MILC 交界的 NiSi_2 開始往鄰近的側向非晶矽區域擴散，由於大部分的 NiSi_2 仍殘留於 MIC/MILC 交界，使得較少量的 NiSi_2 往外擴散後因為鄰近區域仍是非晶矽，因此具有足夠的驅動力可以繼續往側向非晶矽擴散並誘發結晶，且隨著持溫時間的增加 NiSi_2 越往非晶矽區擴散此驅動力將越顯著，因此本實驗之側向結晶長度必需在較長時間退火後才開始大於文獻中鍍鎳誘發矽結晶之側向結晶長度。

4.4 X 光繞射鑑定結晶性

前面章節已提到，由 OM 及 SEM 觀察到鎳矽化合物誘發結晶所得之多晶矽，而藉由 X 光繞射分析可確定非晶矽薄膜已結晶，且並無其他相的存在。圖 4-18(a), (b), (c) 分別為試片經 570°C, 560°C, 550°C 持溫不同時間之 X 光繞射分析，由 X 光繞射結果得知在退火前沒有明顯的鎳矽化合物繞射峰出現，只有在 $2\theta = 20^\circ - 27^\circ$ 來自玻璃基材的訊號，表示鍍層在退火前並未形成大量的鎳矽化合物。

比較三組不同退火溫度的 X 光繞射分析得知，550°C 退火兩小時已經出現 Si 的繞射峰，分別為 $2\theta = 28.543^\circ$ 之 (111), $2\theta = 47.417^\circ$ 之 (220), $2\theta = 56.139^\circ$ 之 (311)，表示以 550°C 退火兩小時已經可以產生金屬誘發結晶的效果，並隨著持溫時間的增加 (111) 晶面的繞射峰強度隨之增加，直到退火 12 小時達到最大值，但 (220) 及 (311) 晶面之繞射峰強度幾乎不隨退火時間拉長而變強，表示非晶矽被誘發結晶時仍是以 NiSi_2 的最密堆積面 (111) 作為主要的成核點，使得結晶矽主要呈現 (111) 繞射峰為主，此結果與 SEM (圖 4-19) 觀察到鎳矽化合物誘發矽結晶具有擇優取向相互應證，且文獻中單純以鎳誘發矽結晶者也具有相同的結果 [54, 55]。

三組不同退火溫度在持溫四小時的 X 光分析皆呈現相同的趨勢，矽 (111) 晶面繞射強度必須在退火四小時以後才明顯大於背景雜訊，且與 (220)、(311) 的繞射強度拉開差距，表示 MIC 部分至少需要四小時的退火

才能完全結晶，並且持溫時間需大於四小時 NiSi_2 才開始往側向的非晶矽區域擴散，此結果與 4-2 節觀察到退火時間低於四小時皆無側向結晶的現象相互應證。



4.5 拉曼光譜應用於矽薄膜之分析

由文獻回顧得知拉曼光譜除了可鑑定矽薄膜之結晶性，也可決定具有特定厚度的矽薄膜是否已完全結晶，本實驗選擇波長 514.5nm 之 Ar^+ 雷射光源，估算入射光源可穿透之矽薄膜深度為 340nm，而試片之非晶矽鍍層為 200nm，因此可完全分析薄膜是否已結晶及其相關特性，因此本實驗將對矽薄膜之(1)結晶性、(2)Raman Shift 作討論。

(1) 結晶性:

圖 4-20(a)-(c)分別為試片經 550°C, 560°C, 570°C 退火不同時間之拉曼光譜分析，由圖可看出不同的溫度因素對於薄膜的結晶性較無顯著的差異性，幾乎呈現相同的趨勢，可能原因為本實驗設定的三組不同溫度參數(570°C、560°C、550°C)較為接近。且三組試片未退火前皆呈現一非晶矽的特徵，即以 480cm^{-1} 為中心呈現一寬廣的山坡狀，而當退火時間達到兩小時，在 518.21cm^{-1} 即出現一明顯的峰值，此為多晶矽的拉曼峰值訊號 [56] 代表矽薄膜已經結晶。

且由文獻回顧得知，多晶矽的峰值訊號可以進一步解析為(i)非晶矽的分量所貢獻, (I_a)及(ii)多晶矽的分量所貢獻, (I_c)，並用公式計算結晶比率，但本實驗三組不同溫度得到的拉曼光譜圖經分析後皆無非晶矽的分量 (480cm^{-1})，表示試片在兩小時退火後皆近乎完全結晶。

為了討論熱處理對結晶性之影響，將以多晶矽(518.21cm^{-1})的分量, (I_c)所

貢獻的曲線下積分面積討論薄膜結晶之程度，圖 4-21 為試片在三組不同溫度下拉曼光譜積分強度對持溫時間作圖，由圖可知三組不同溫度皆呈現相同的趨勢，峰值強度皆隨著持溫時間增加而變強，代表薄膜隨著持溫時間增加越趨向完全結晶。

綜合上述拉曼分析可知，在 550°C-570°C 溫度區間持溫兩小時已可使 200nm 厚之非晶矽結晶成多晶矽，且在拉曼光譜上看不到可偵測出之非晶矽特徵，表示 550°C 退火兩小時，NiSi₂ 即可誘發 MIC 區域結晶。

(2) Raman Shift

由文獻回顧得知結晶矽的拉曼峰值訊號若有偏移(Shift)的現象可能為(i)內部應力(ii)晶粒尺寸效應所造成的影響，但由於本實驗是以高溫爐進行長時間的持溫因此薄膜內部應力幾乎都已釋放掉，故排除應力因素對於拉曼峰值之影響。由圖 4-20(a)-(c)可知，三組不同溫度的試片其多晶矽峰值中心皆為 518.21cm⁻¹，與校正用的矽單晶試片之峰值 520cm⁻¹相比，偏移了 1.79cm⁻¹，此現象之原因為鎳矽化合物誘發所得之晶粒尺寸大多以奈米級晶粒為主，因此較小的晶粒尺寸效應造成峰值往低 cm⁻¹ 的方向偏移 [56-58]。且多晶矽峰值中心並未隨著持溫時間增加而往高 cm⁻¹ 處偏移，顯示在本實驗 550°C-570°C 的溫度區間即使持溫達 12 小時，晶粒成長的現象並不明顯，使得多晶矽峰值中心固定在 518.21cm⁻¹。

對於矽晶粒大小與峰值偏移量之間的定量關係目前仍未有一明確的算式可計算，但藉由與他人文獻作比較，可發現以不同金屬誘發，形成不同大小之晶粒對應的偏移量也不一，如文獻中以 550°C 退火六小時後(200°C 時試片已放入，並以 5°C/min 升至 550°C 再開始持溫)，Ni 誘發之多晶矽晶粒大小約將近 1 μm ，對應之拉曼峰值約為 518.70 cm^{-1} ；而 Cu 誘發所得之多晶矽晶粒大小約為 50nm，對應之峰值為 517.30 cm^{-1} [59]，而本實驗所得之峰值正好作落於兩者之間，顯示持續的增加持溫時間雖然可以使晶粒合併變大，但此現象仍不明顯，使得晶粒大小介於 50nm-1 μm 之間。



4.6 熱處理對表面粗糙度及晶粒大小之影響

圖 4-22 至圖 4-30 為試片在 550°C、560°C、570°C 退火不同時間之 AFM 分析圖且掃描面積皆為 3 μm *3 μm 。比較三組不同溫度的 AFM 分析圖，本實驗經由鎳矽化合物誘發矽結晶所得之矽薄膜表面型態為均勻大小且密集分佈的粒狀晶粒(直徑約 100-200nm)，高度起伏皆在 10nm 以下，並與 Kim et al [60]之文獻相比較，700°C 持溫兩小時、由鎳誘發所得之多晶矽薄膜亦具有相同之表面型態，差別在於單純以鎳誘發所得之晶粒相對較大(直徑約 400nm-1.0 μm)，對於兩者晶粒大小的差異性，推測是本實驗之鍍層退火後形成的成核點較多，使得晶粒較小。

為了了解熱處理對晶粒大小之影響，因此由 AFM 之縱深分析圖整理所得的各退火溫度之晶粒大小對持溫時間作圖如圖 4-31(a)，由圖可得本實驗所得之晶粒基本上為一奈米級晶粒，並且晶粒尺寸皆隨著提高退火溫度或增加持溫時間而隨之變大。

在 570°C 持溫 12 小時可得最大晶粒其平均直徑約 180nm，對於此較小晶粒尺寸之可能原因為鍍層經過退火後，表面形成大量的鎳矽化合物作為成核點，使非晶矽皆以此成核點大量的成核並成長，成核點多因此退火初期形成的晶粒尺寸偏小，其直徑約為 90-100 nm。且本實驗的退火溫度對於多晶矽晶粒的晶粒成長仍偏低，因此持續的增加持溫時間晶粒尺寸並沒有顯著的變大，例如在 570°C 持溫時間由 2 小小增加至 12 小時，晶粒尺寸由

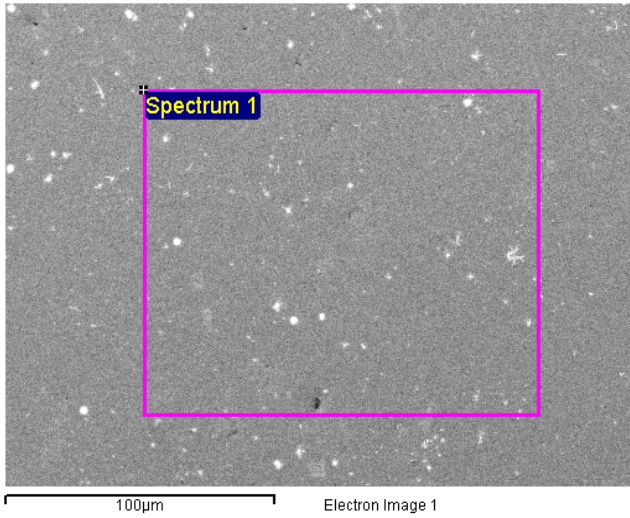
原本的 100nm 只增加至 180nm。綜合上述可知，550-570°C 的溫度區間對於多晶矽晶粒的晶粒成長仍偏低，持續的增加持溫時間晶粒尺寸雖然隨之變大，但效果較不顯著。

表面粗躁度亦為矽薄膜一重要之考慮因素，若粗糙度太高將會使漏電流變大、崩潰電壓降低，因此圖 4-31(b) 為三組不同溫度的表面粗躁度對持溫時間作圖，由圖可得退火溫度越高，薄膜表面的粗糙度越大。且粗糙度由退火兩小時的 2nm 成長至退火十二小時的 5-7nm 不等，此結果與 4-40(a) 的晶粒成長趨勢一致，顯示晶粒成長的同時也會使表面平整度下降，因此兩者之間需取得一平衡點。



表 4-1 鍍層之 EDS 分析

(距離 25 公分, Ni:Si=1:2)



Element	Weight %	Atomic %
C	9.11	14.57
O	49.66	57.05
Al	41.23	28.38

圖 4-1 鎳矽化合物蒸鍍於 Sapphire 之
表面形態(距離 25 公分, Ni:Si=1:2)

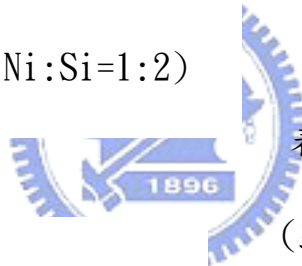
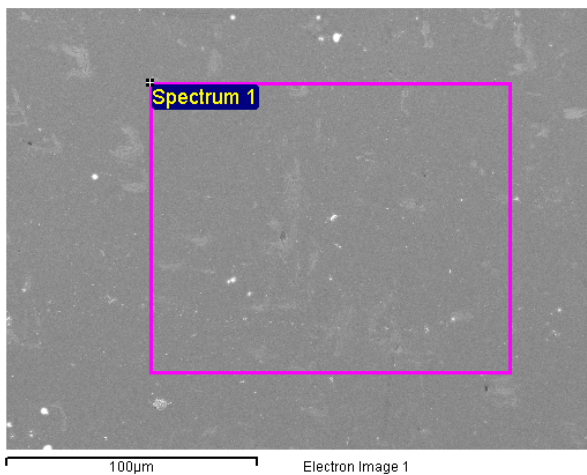


表 4-2 鍍層之 EDS 分析

(距離 7 公分, Ni:Si=1:2)



Element	Weight %	Atomic %
C	9.43	14.81
O	45.67	53.85
Al	43.44	30.37
Si	1.45	0.98

圖 4-2 鎳矽化合物蒸鍍於 Sapphire
之表面形態(距離 7 公分, Ni:Si=1:2)

表 4-3 鍍層之 EDS 分析

(距離 6 公分, Ni:Si=1:2)

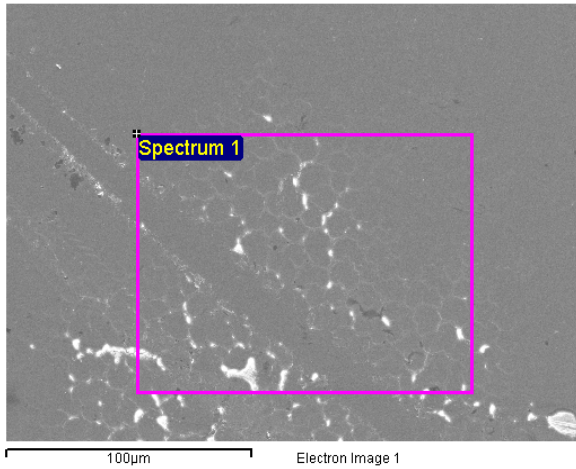


圖 4-3 鎳矽化合物蒸鍍於 Sapphire 之表面形態(距離 6 公分, Ni:Si=1:2)

Element	Weight %	Atomic %
C	8.38	13.34
O	44.97	53.72
Al	44.28	31.36
Si	2.29	1.56
Ni	0.08	0.03

表 4-4 鍍層之 EDS 分析

(距離 5 公分, Ni:Si=1:2)

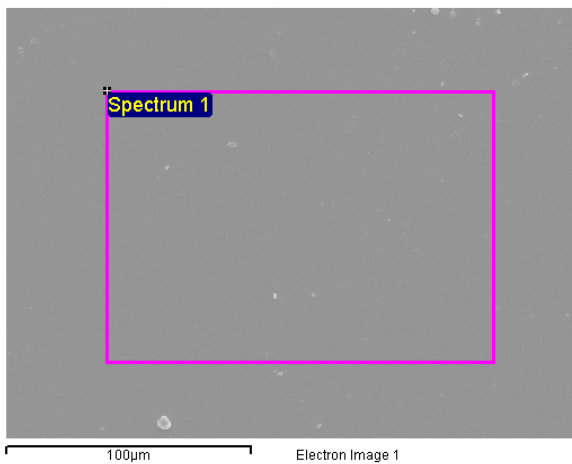
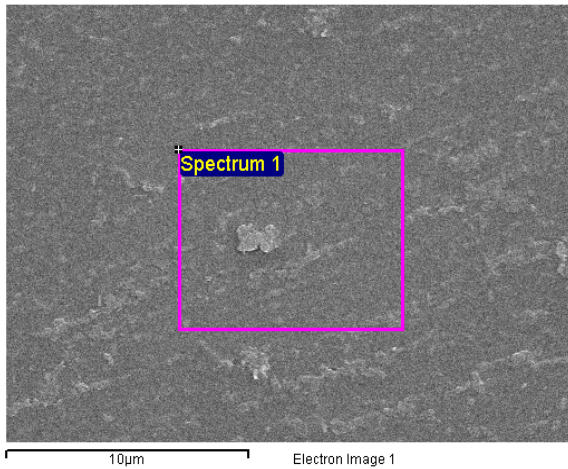


圖 4-4 鎳矽化合物蒸鍍於 Sapphire 之表面形態(距離 5 公分, Ni:Si=1:2)

Element	Weight %	Atomic %
C	8.31	13.27
O	44.59	53.42
Al	44.33	31.50
Si	2.55	1.74
Ni	0.22	0.07

表 4-5 鍍層之 EDS 分析

(距離 5 公分, Ni:Si=1:1)

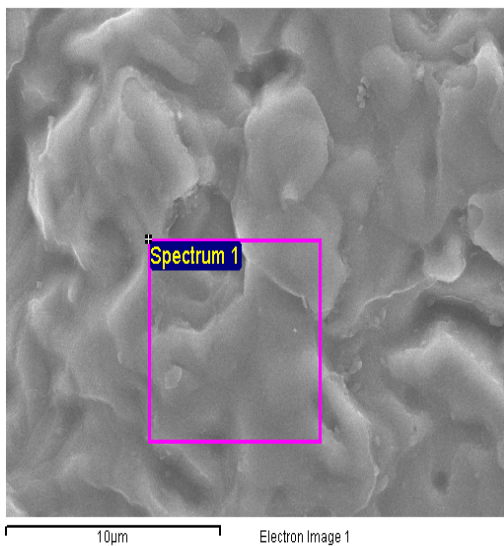


Element	Weight %	Atomic %
C	9.81	15.26
O	47.21	55.15
Al	41.27	28.59
Si	1.29	0.86
Ni	0.43	0.14

圖 4-5 鎳矽化合物蒸鍍於 Sapphire 之表面形態(距離 5 公分, Ni:Si=1:1)

表 4-6 鍍層之 EDS 分析

(距離 5 公分, Ni:Si=2:1)



Element	Weight %	Atomic %
C	11.90	18.50
O	45.86	53.53
Al	37.16	25.72
Si	1.81	1.04
Ni	3.27	1.21

圖 4-6 鎳矽化合物蒸鍍於 Sapphire 之表面形態(距離 5 公分, Ni:Si=2:1)

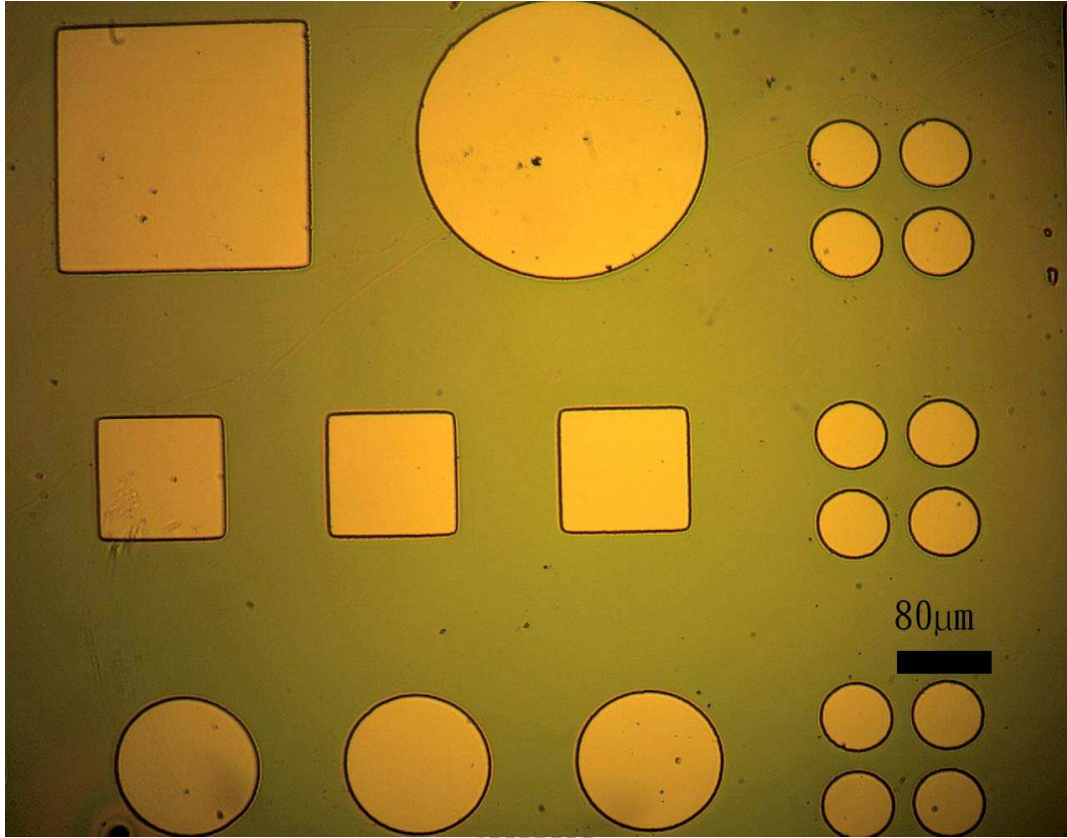


圖 4-7 實驗選用之圖案

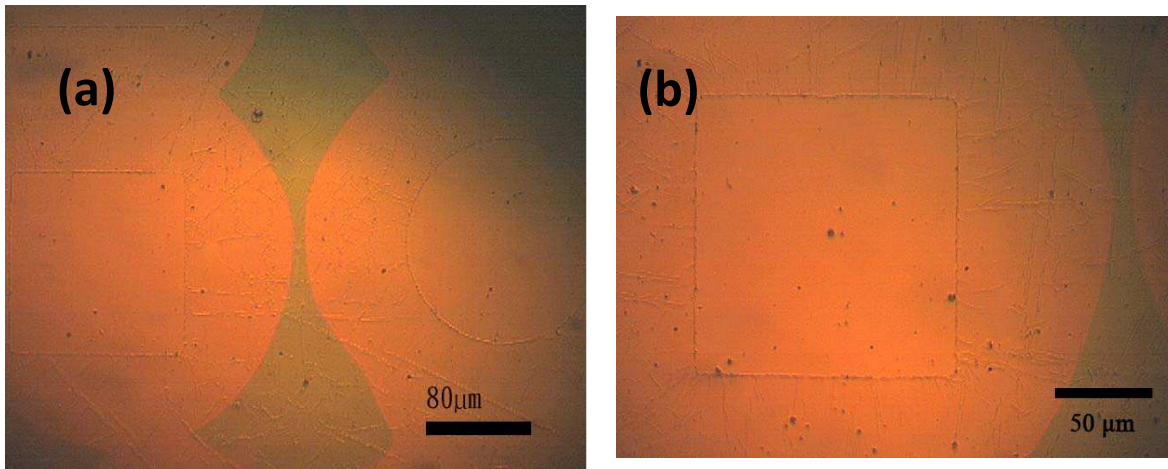


圖 4-8 試片經 570°C 退火 12 小時後之型態(a)500 倍(b)800 倍

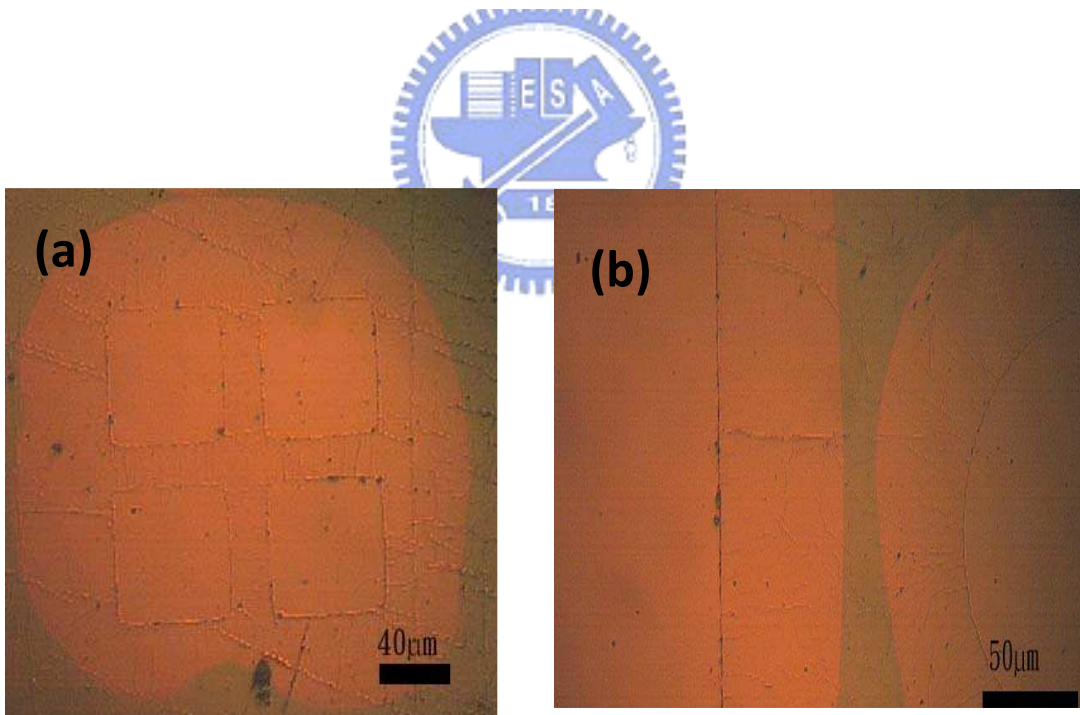


圖 4-9 試片經 570°C 退火 10 小時後之型態(a)500 倍(b)800 倍

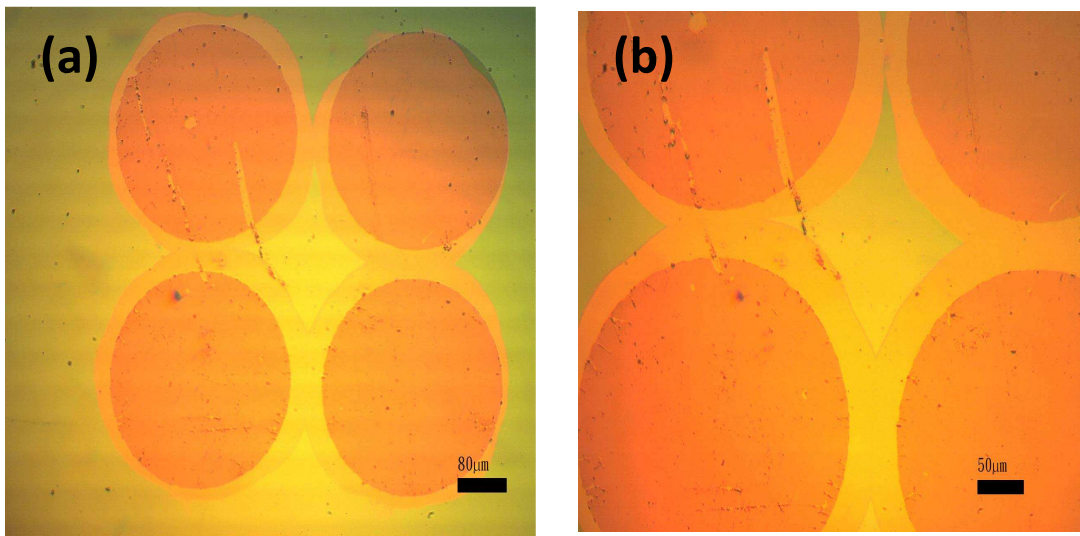


圖 4-10 試片經 550°C 退火 12 小時後之型態(a)500 倍(b)800 倍

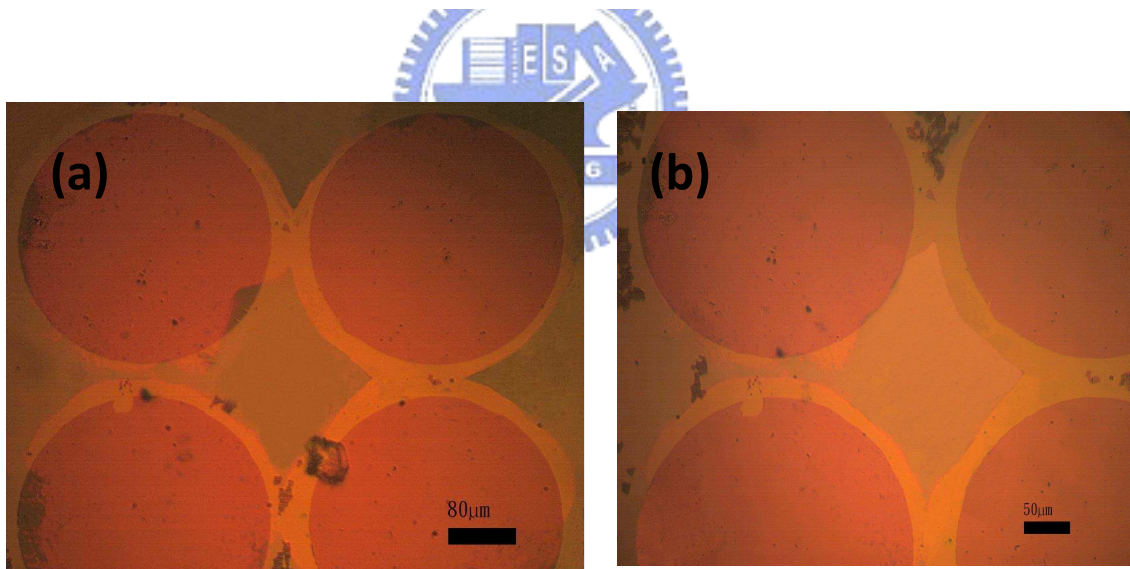


圖 4-11 試片經 550°C 退火 10 小時後之型態(a)500 倍(b)800 倍

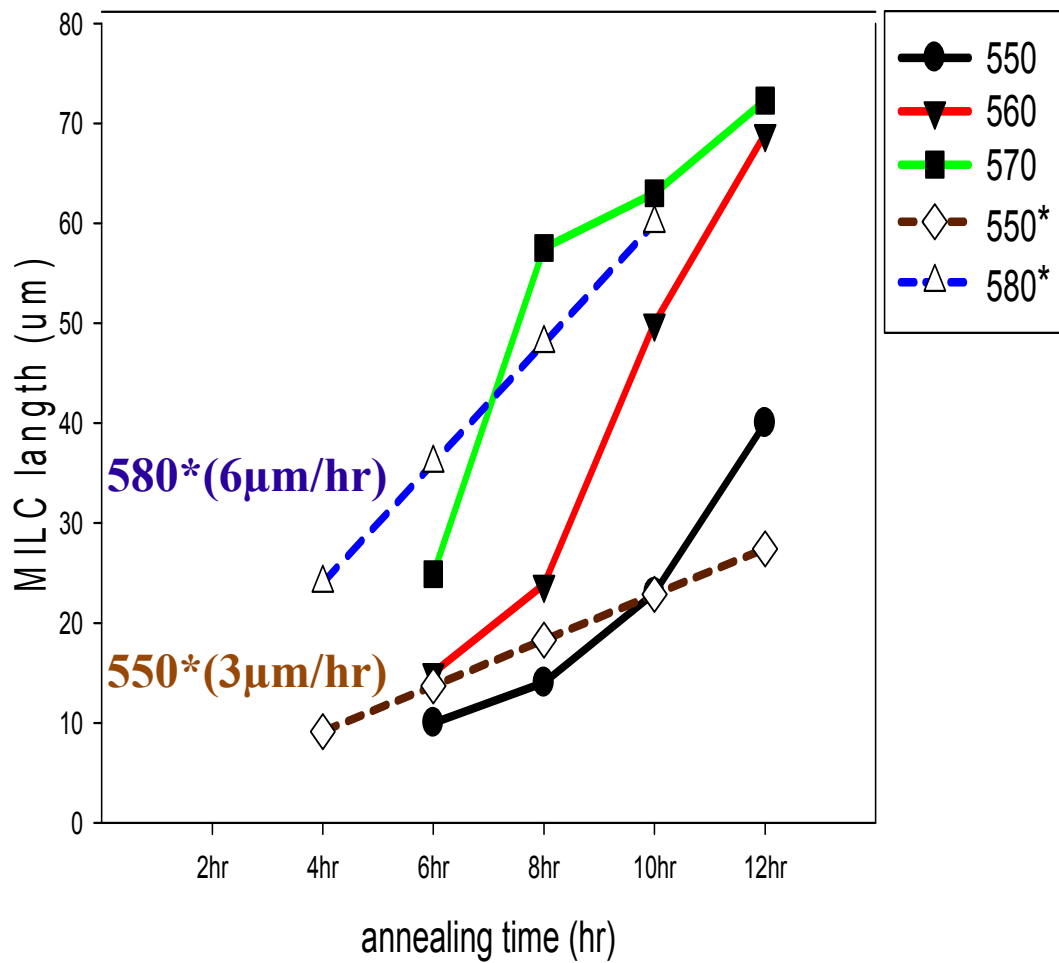


圖 4-12 不同退火溫度下之側相結晶長度對持溫時間作圖

* Cheng, C.F., et al., Modeling of large-grain polysilicon formation under retardation effect of SPC., IEEE Transactions on Electron Devices, 2004. 51(12): p. 2205-2210.

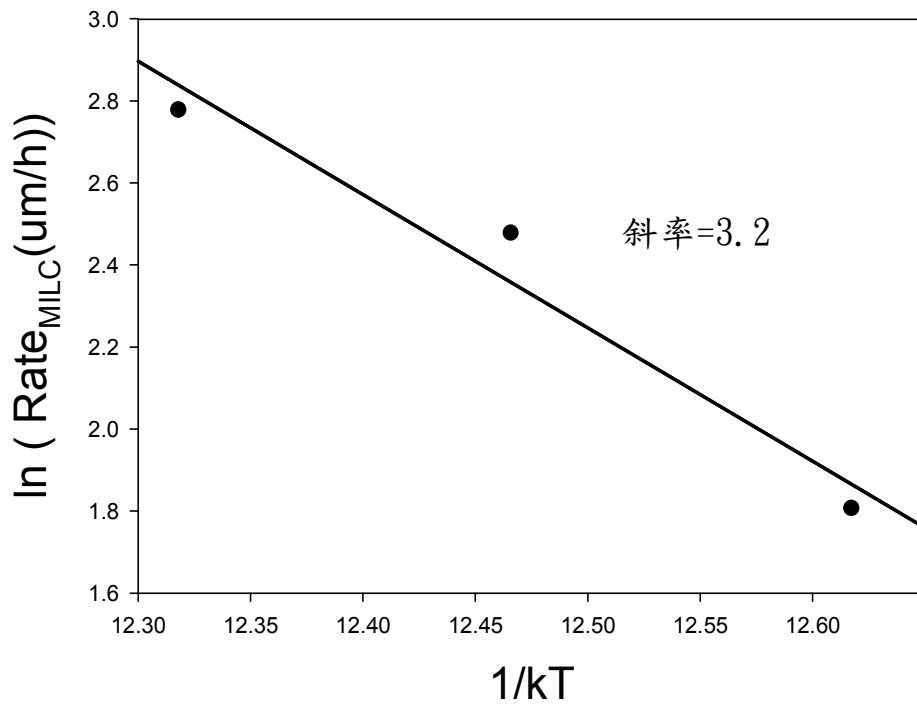


圖 4-13 $\ln(\text{Rate}_{\text{MILC}})$ v.s. $\frac{1}{kT}$

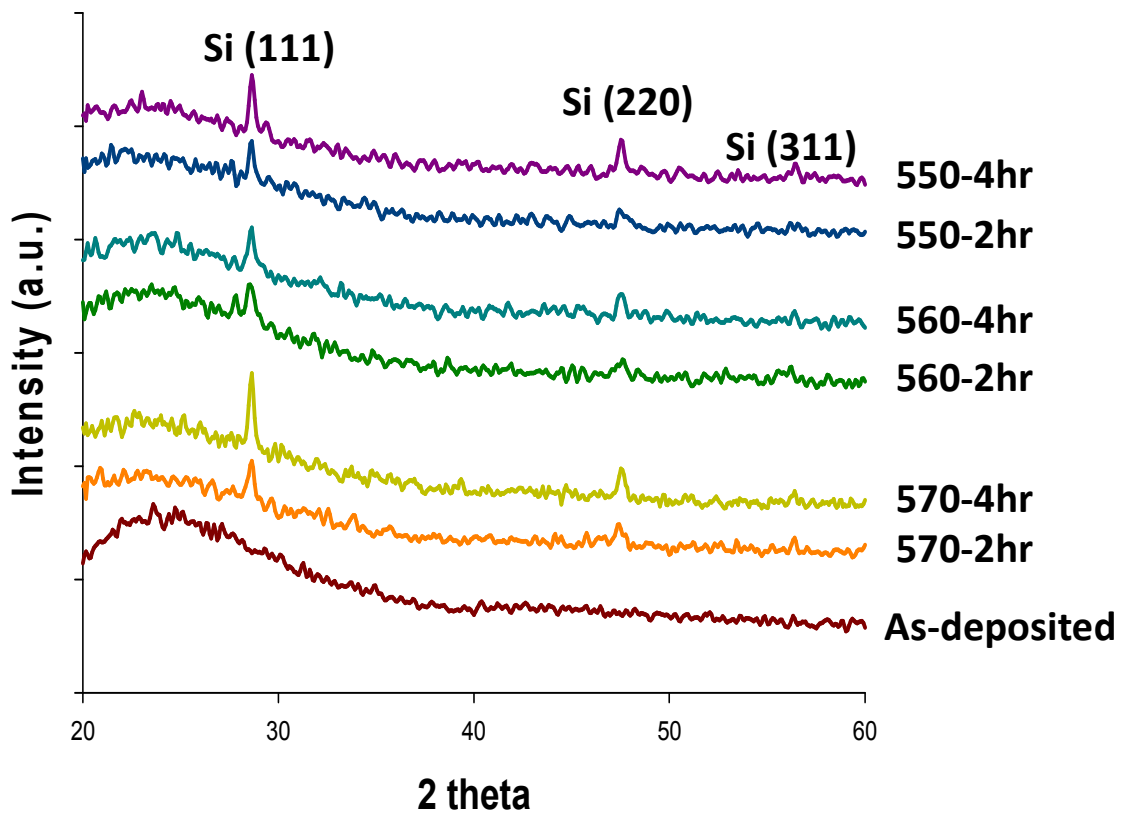


圖 4-14 試片經 570°C、560°C、550°C 退火兩小時及四小時
之 XRD 分析

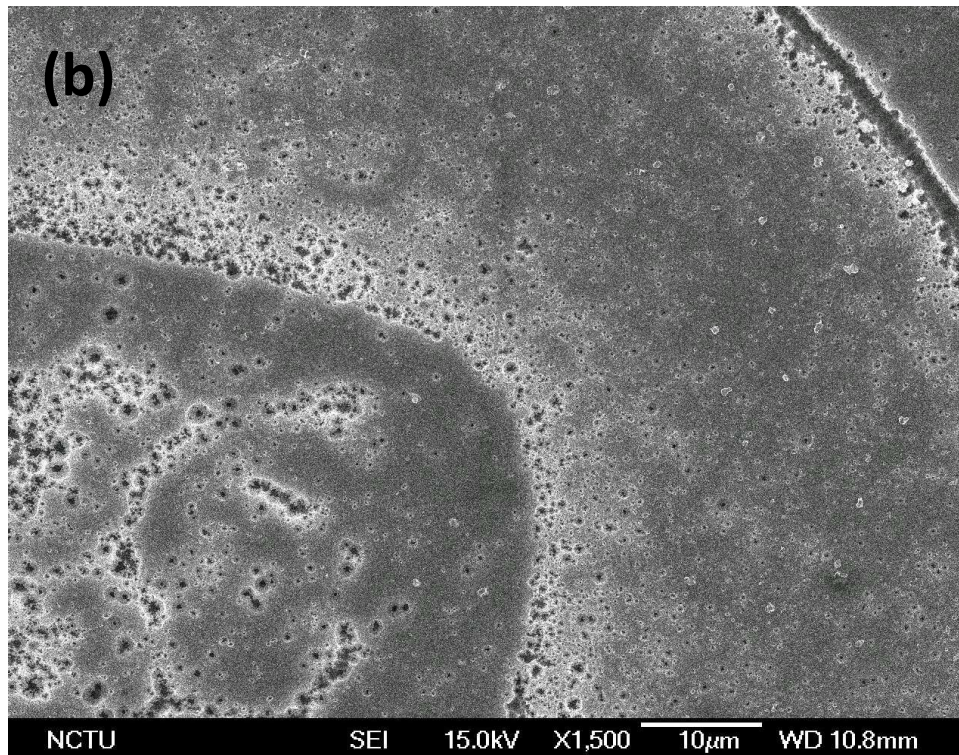
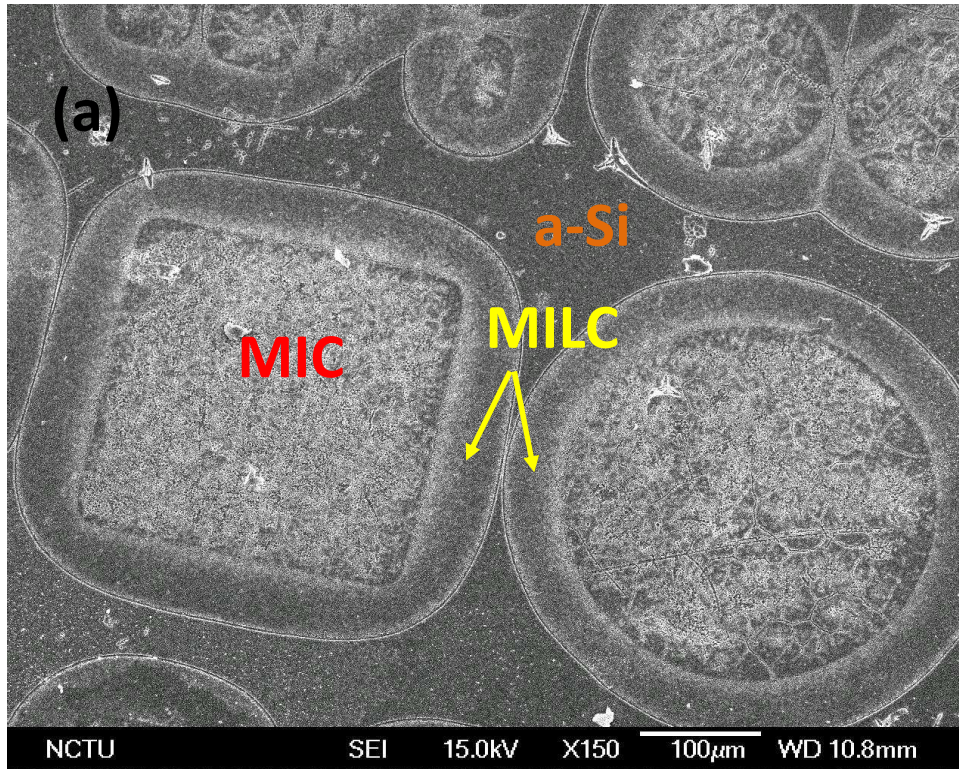
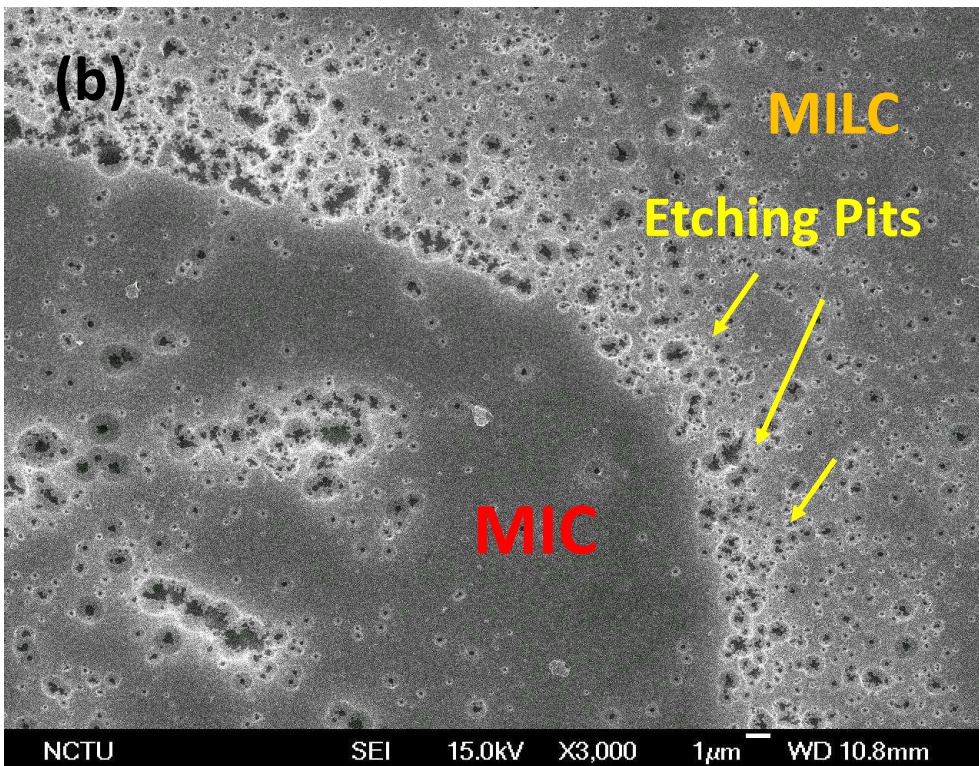
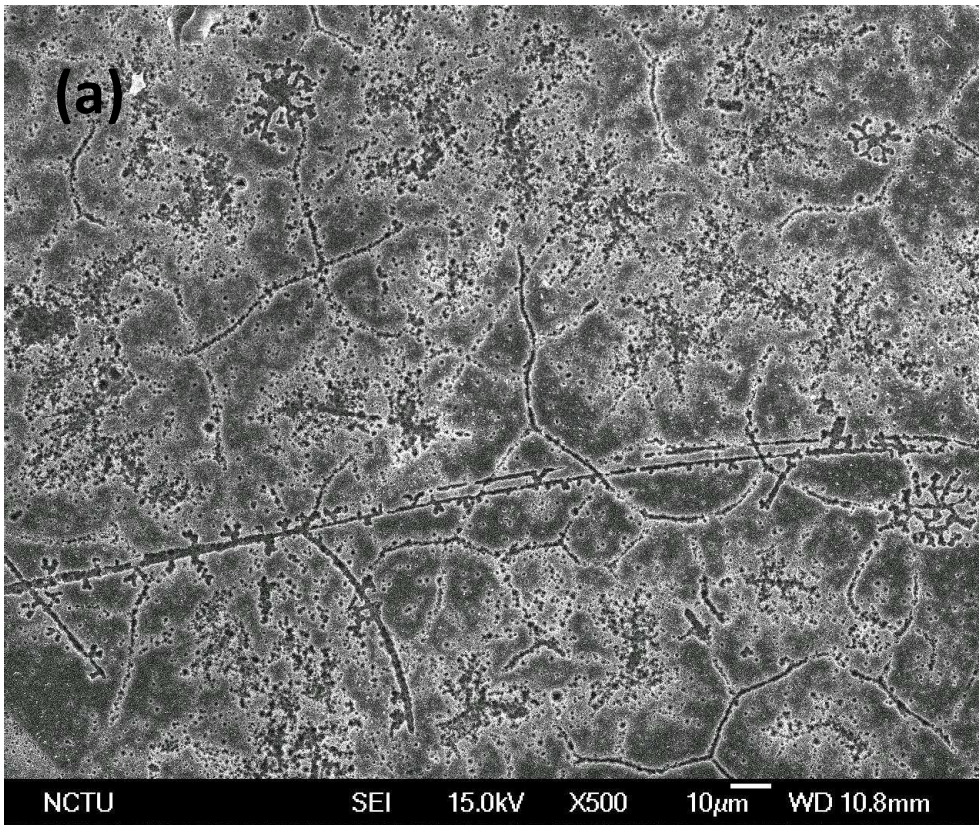
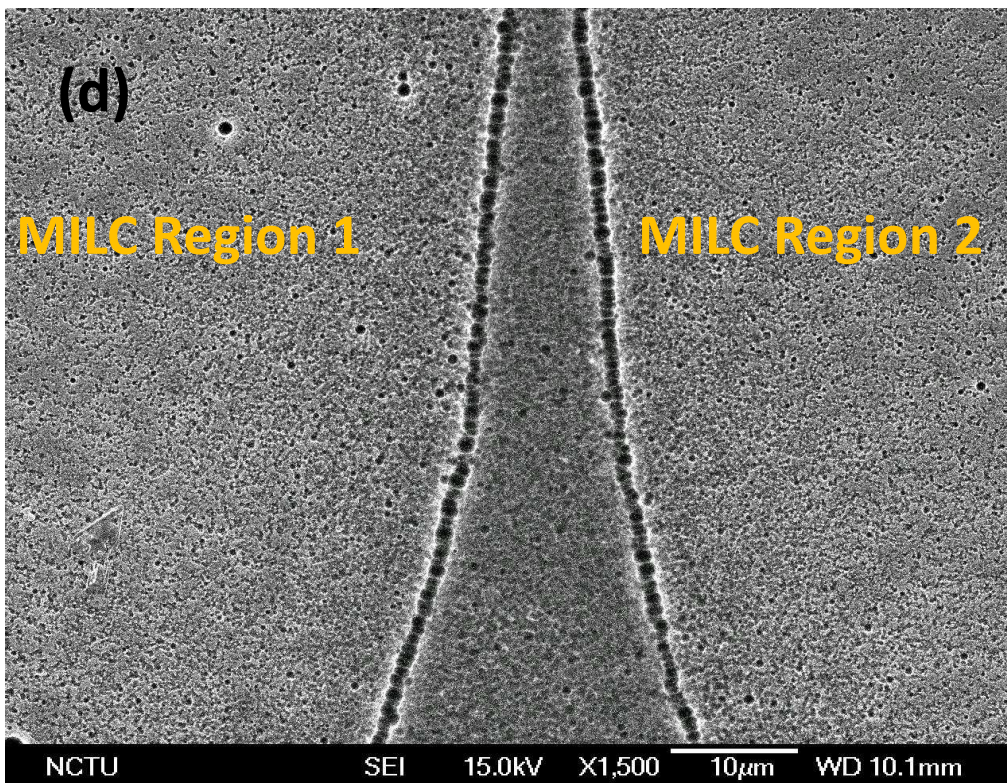
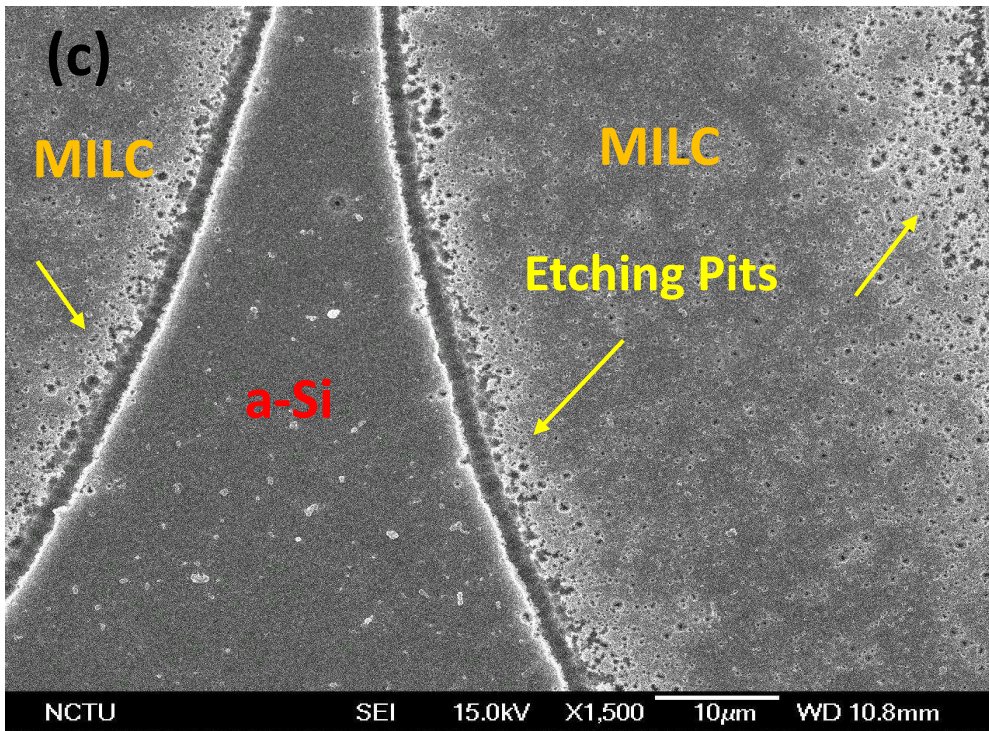


圖 4-15 試片經 570°C 持溫 10 小時之 SEM 圖 (a)150 倍(b)1500 倍





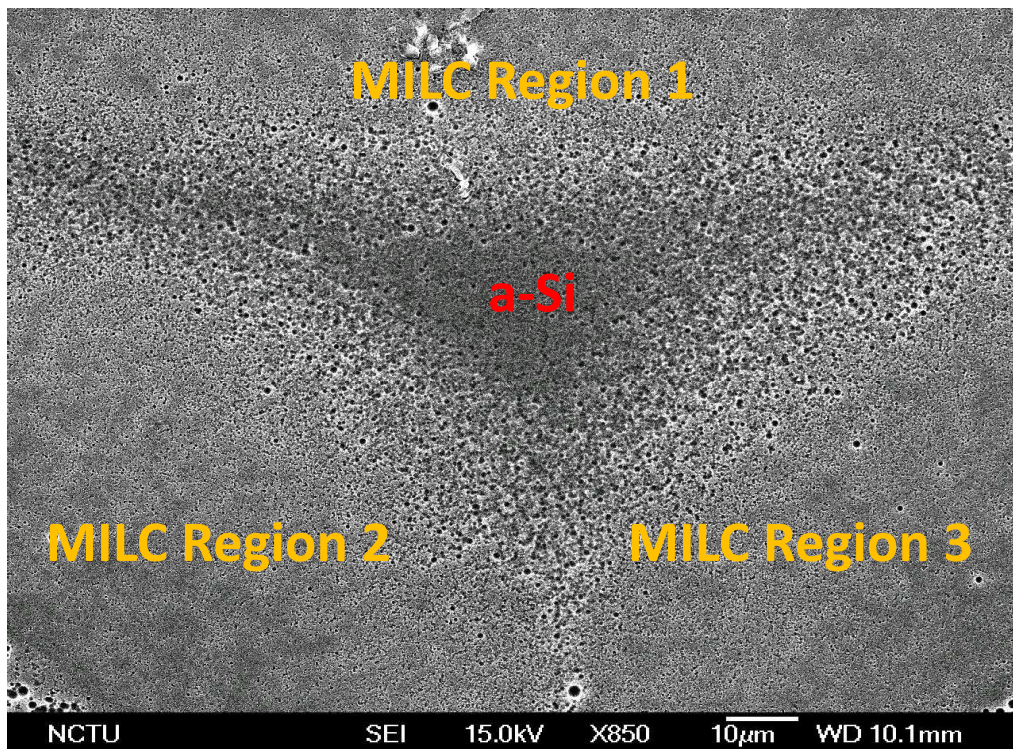
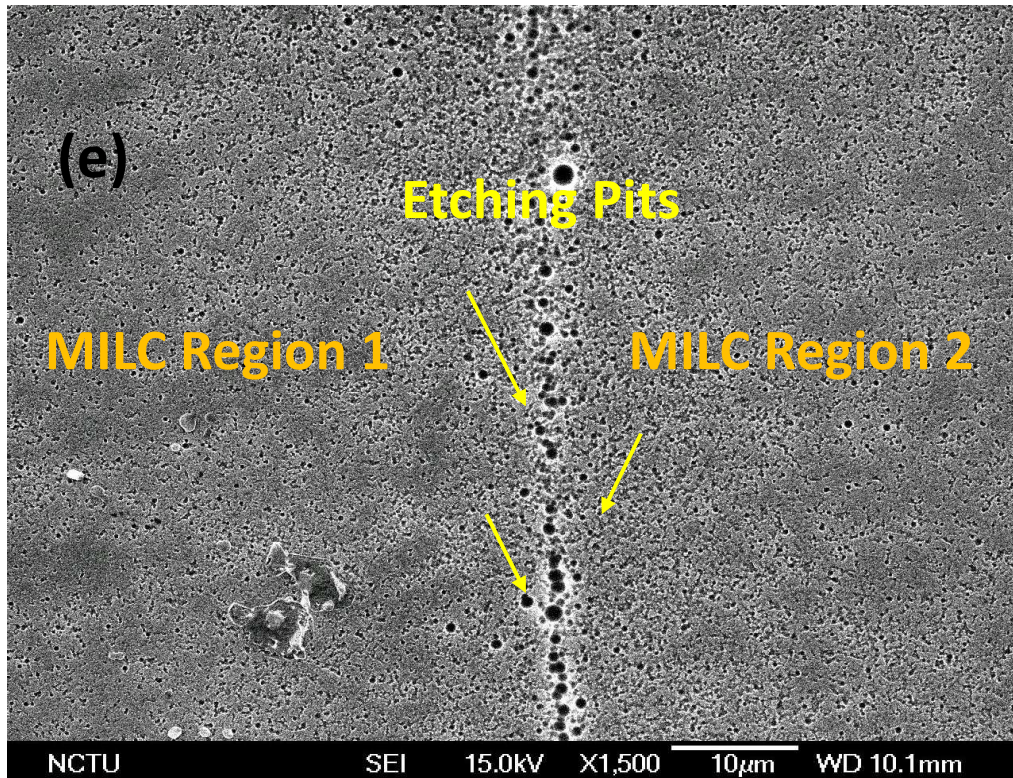
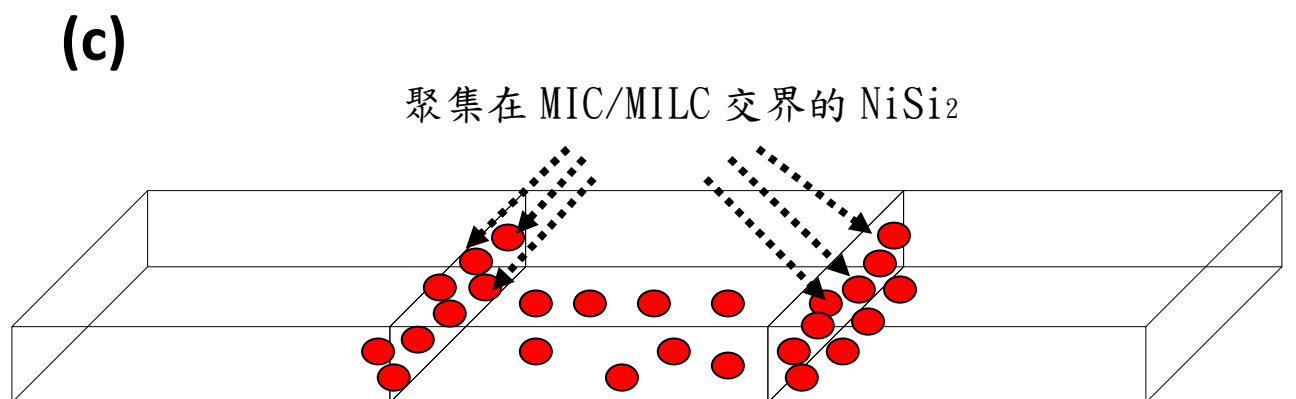
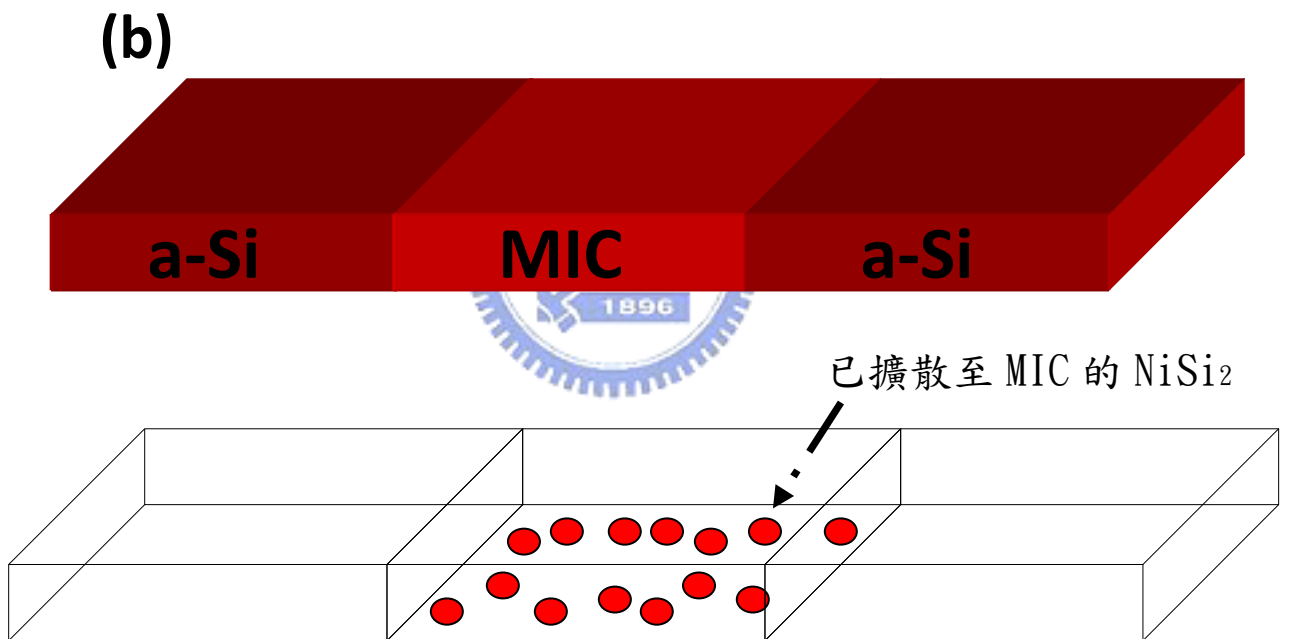
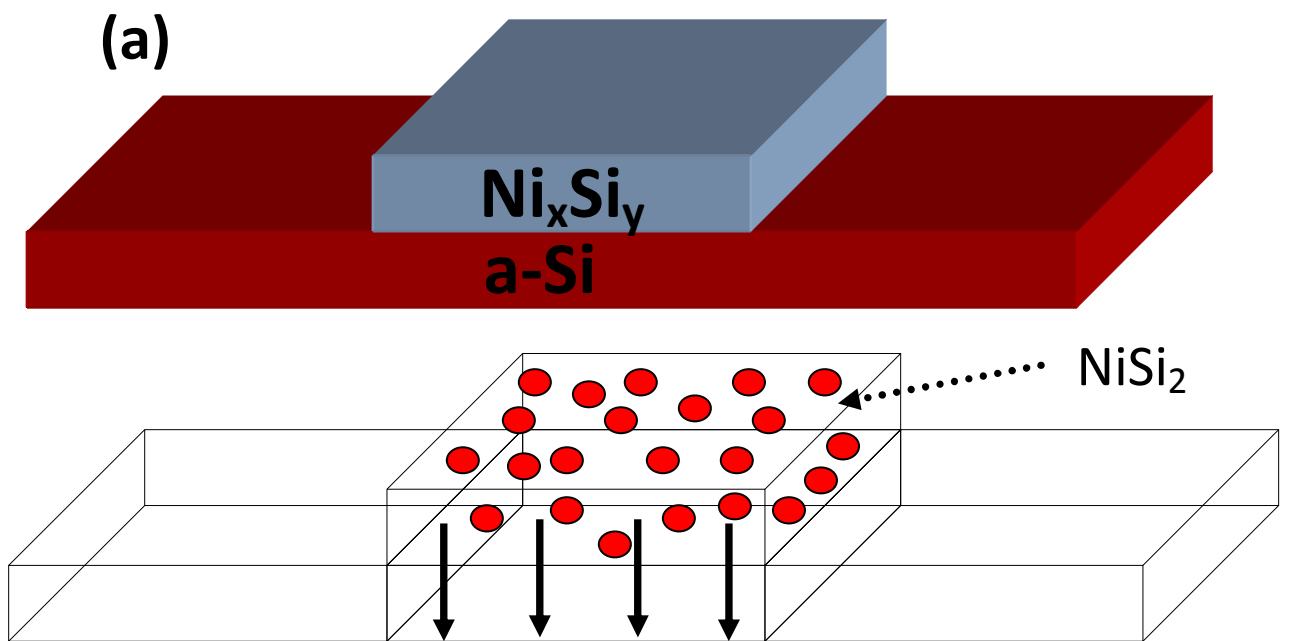


圖 4-16 試片經 570°C 退火 10 小時並對不同位置放大之表面形貌(a)MIC 區域(b)MILC 與 MIC 交界(c)MILC 前端(d)兩 MILC 交界(e)兩 MILC 相接合處(f)三 MILC 相接合處



(d)

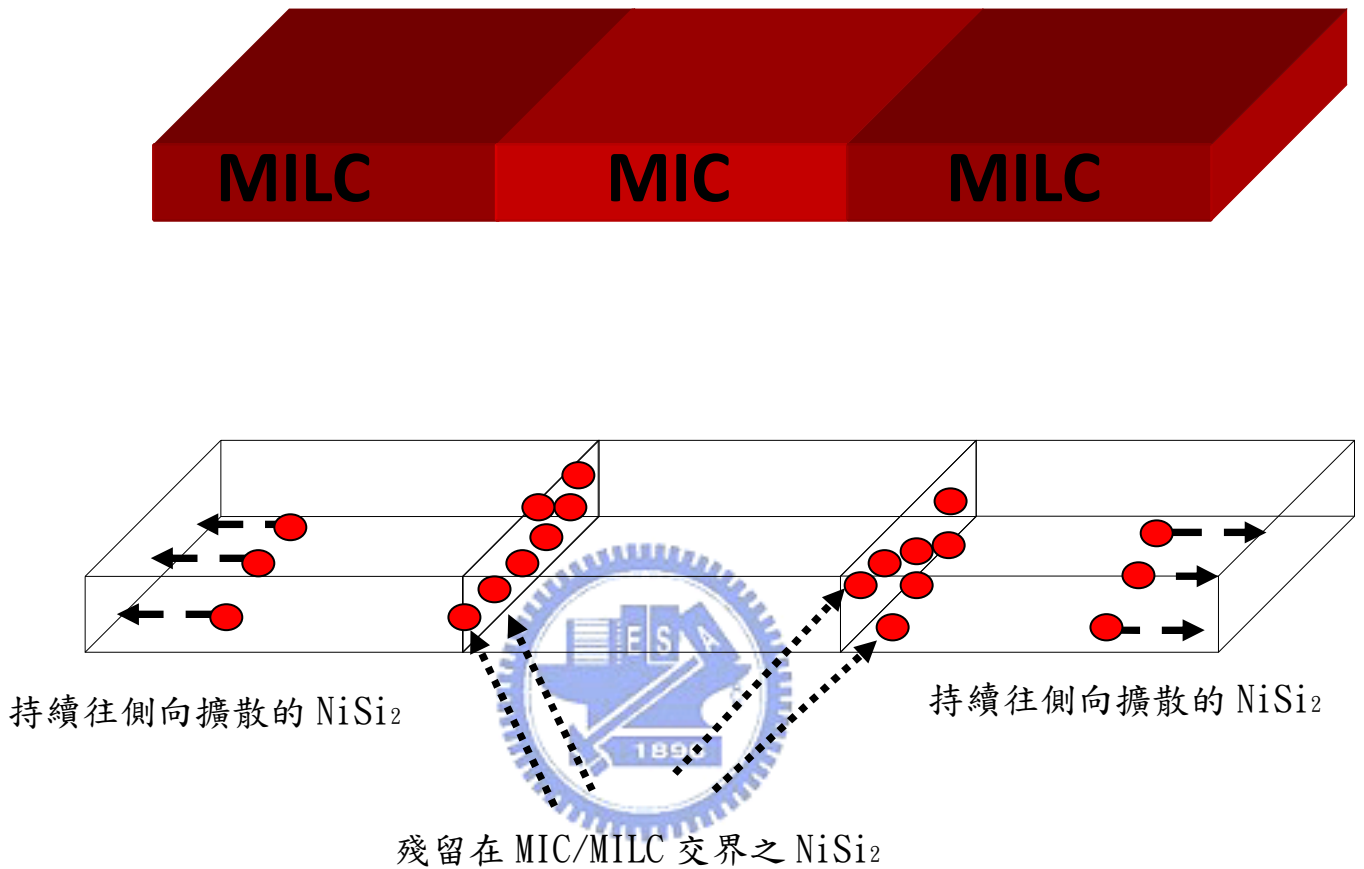
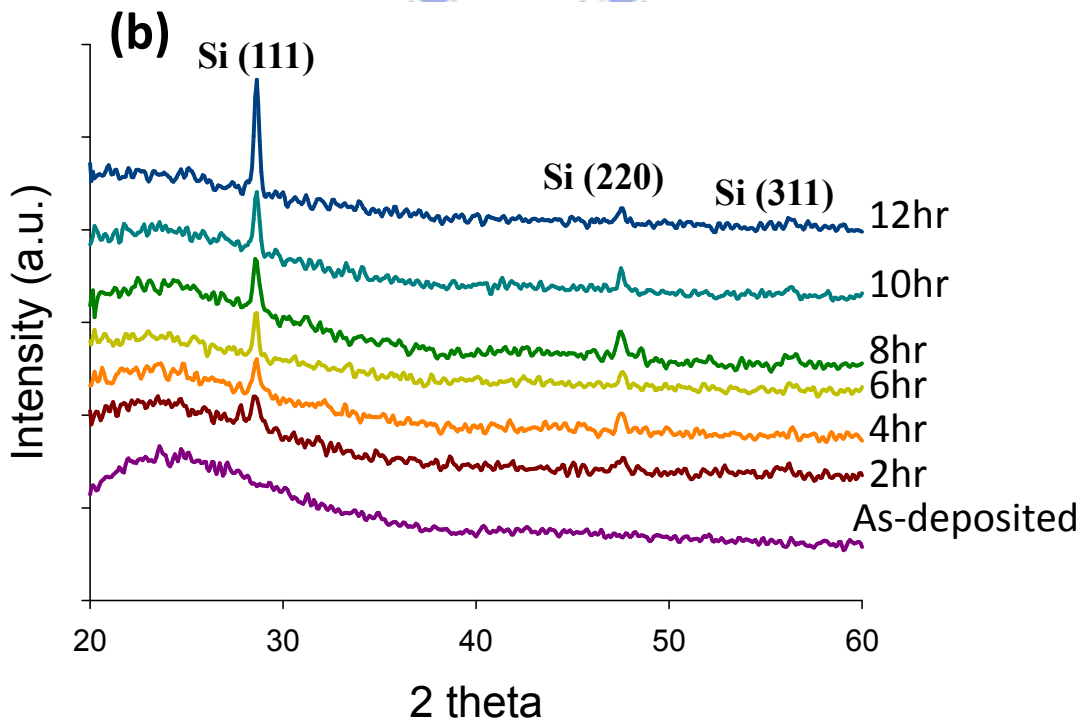
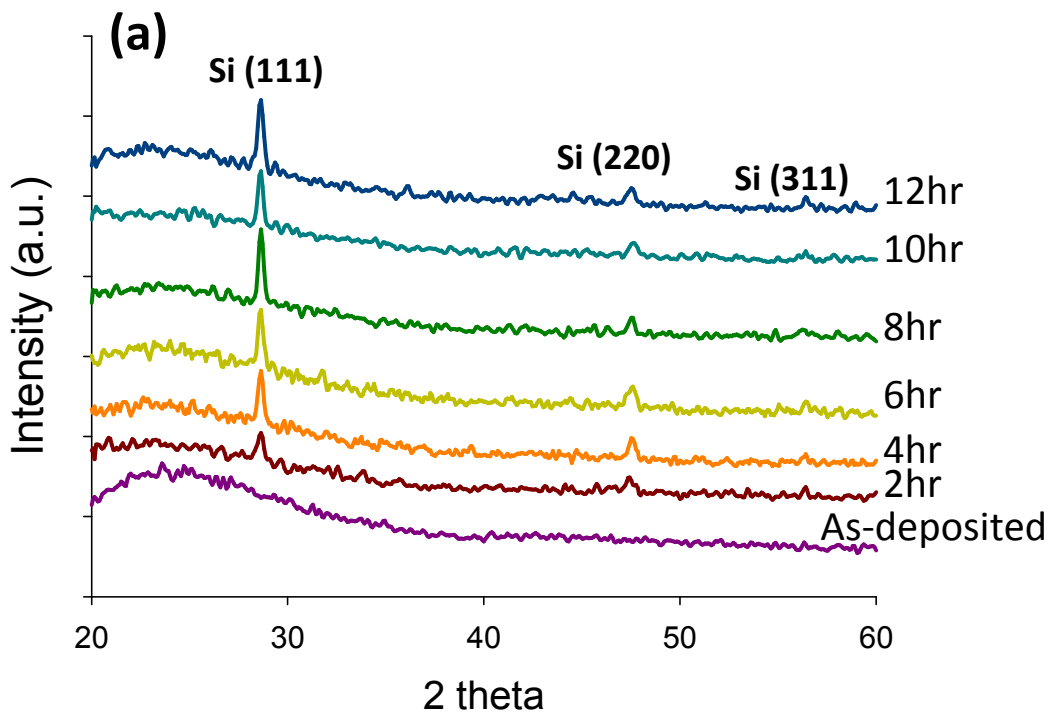


圖 4-17 本實驗推測之大量 NiSi_2 存在於矽薄膜內部的擴散示意圖

(a)短時間退火後，鍍層相變化為大量的 NiSi_2 (b) NiSi_2 開始向下方非晶矽擴散並誘發矽結晶形成 MIC 區域(c) 大量的 NiSi_2 堆積在 MIC/MILC 交界處(d) NiSi_2 繼續往未結晶的非晶矽區域擴散



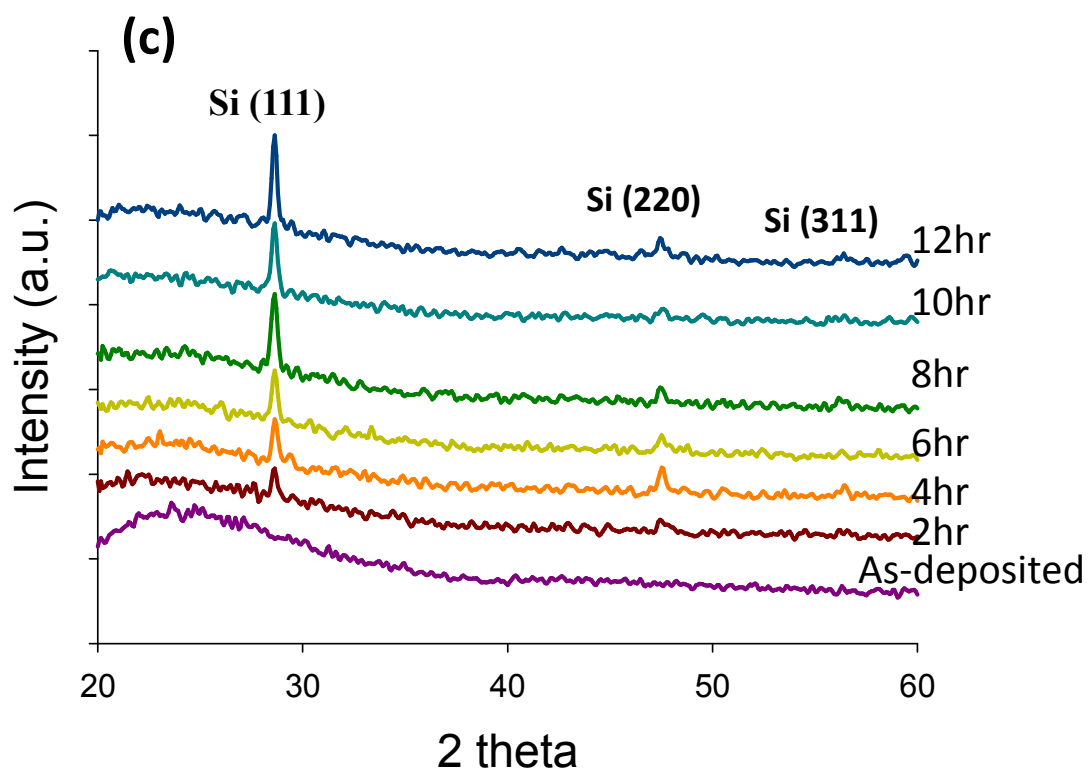


圖 4-18 試片分別經(a)550°C(b)560°C(c)570°C持溫不同時間之

X光繞射圖

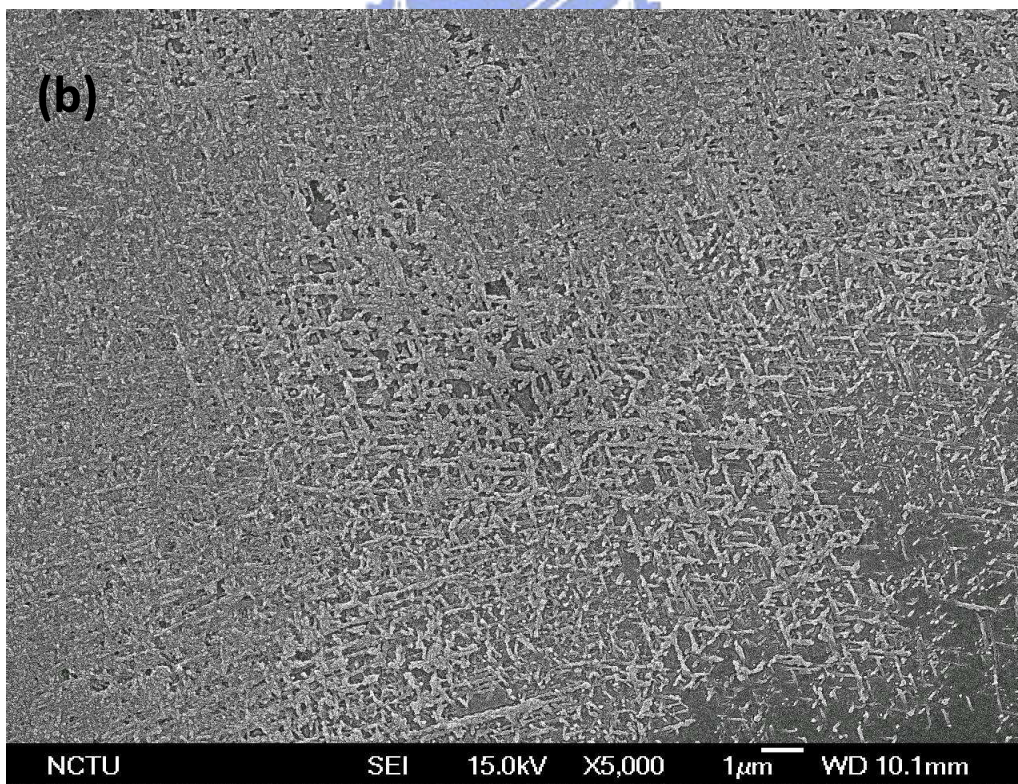
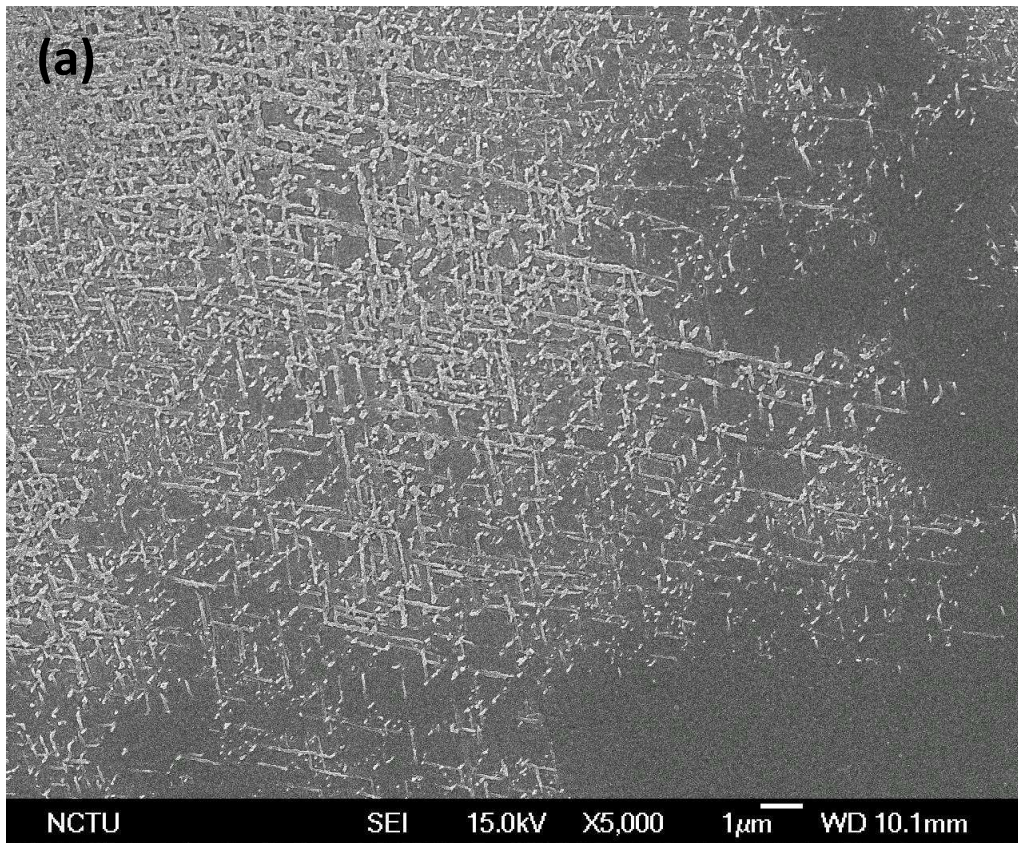
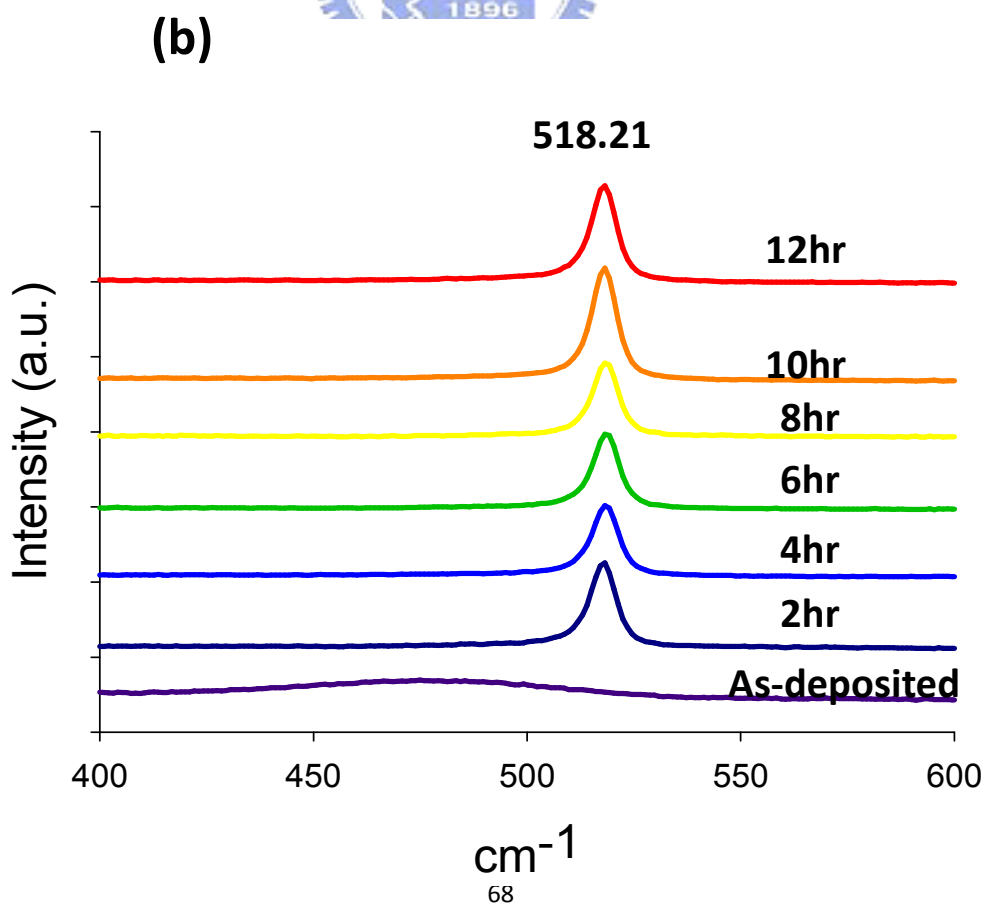
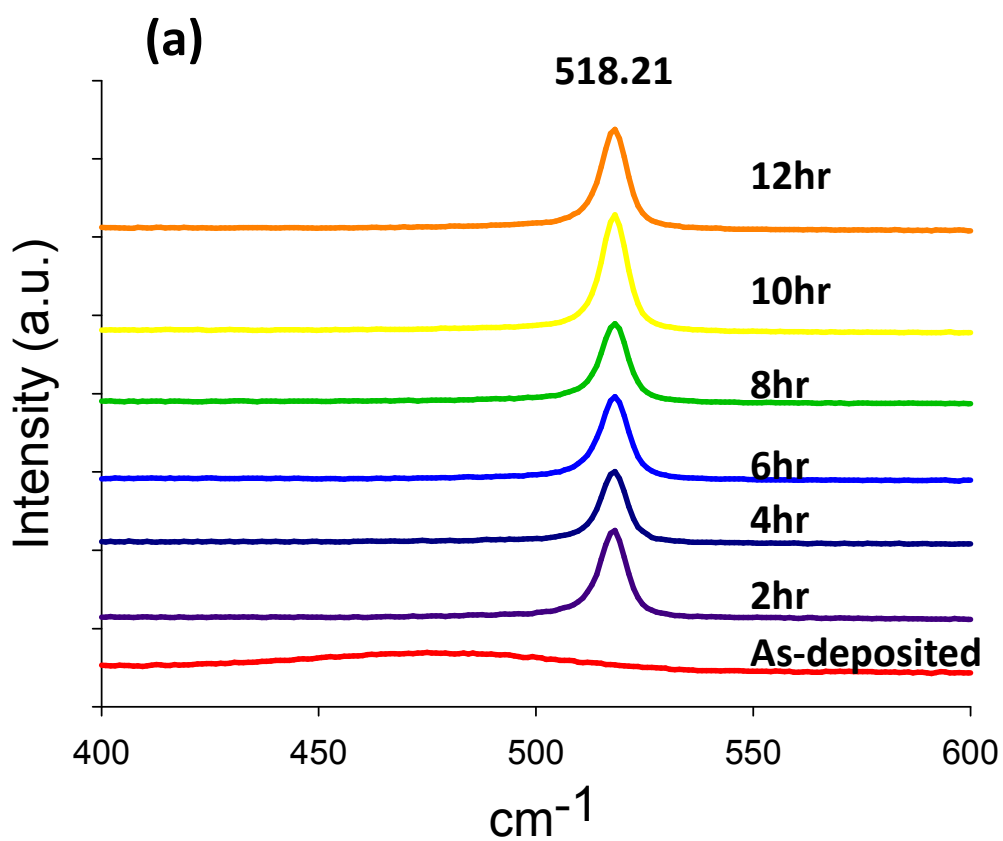


圖 4-19 試片經 570°C 退火(a)10 小時(b)12 小時之 SEM 照片



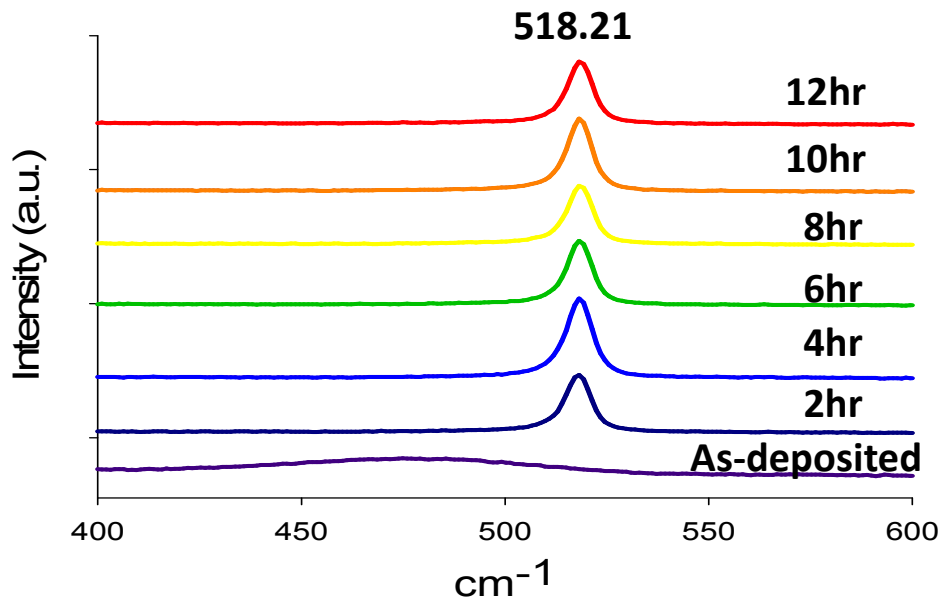


圖 4-20 試片分別經 (a) 550°C (b) 560°C (c) 570°C

退火不同時間之拉曼光譜分析

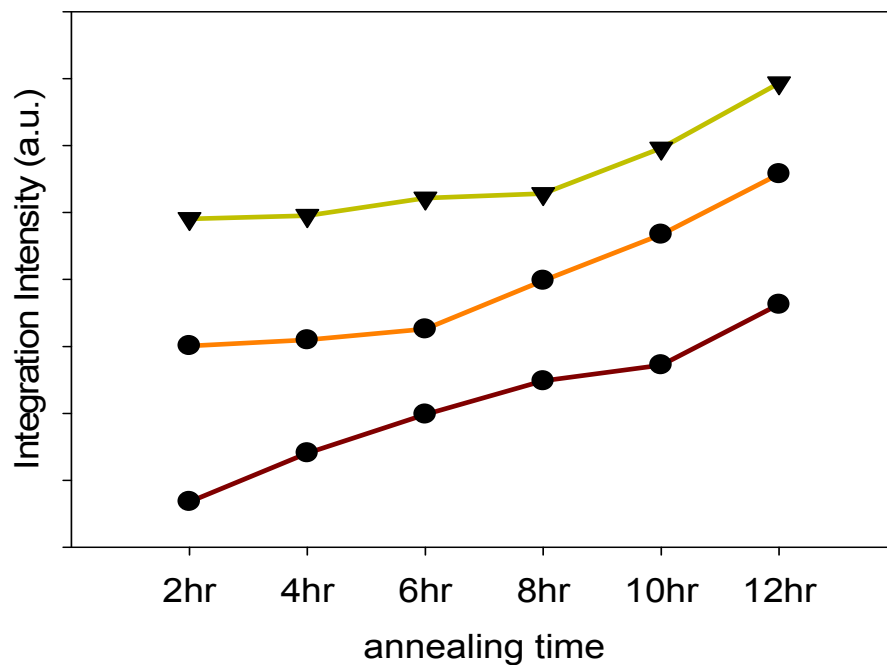


圖 4-21 試片分別經 550°C、560°C、570°C 退火之拉曼光譜

積分強度對持溫時間作圖

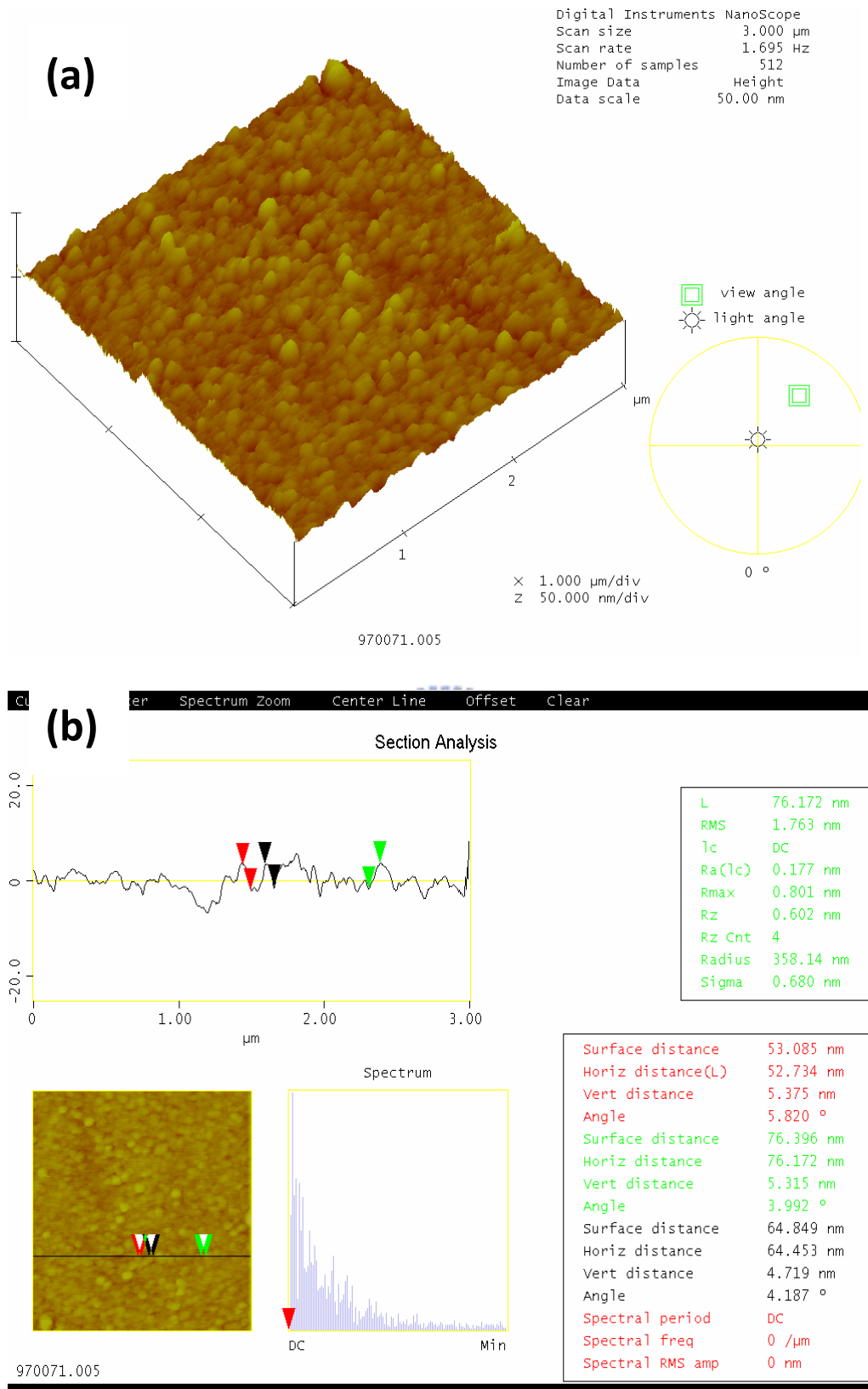


圖 4-22 試片經 550°C 退火兩小時之 (a)3D 分析圖 (b) 縱
深分析圖

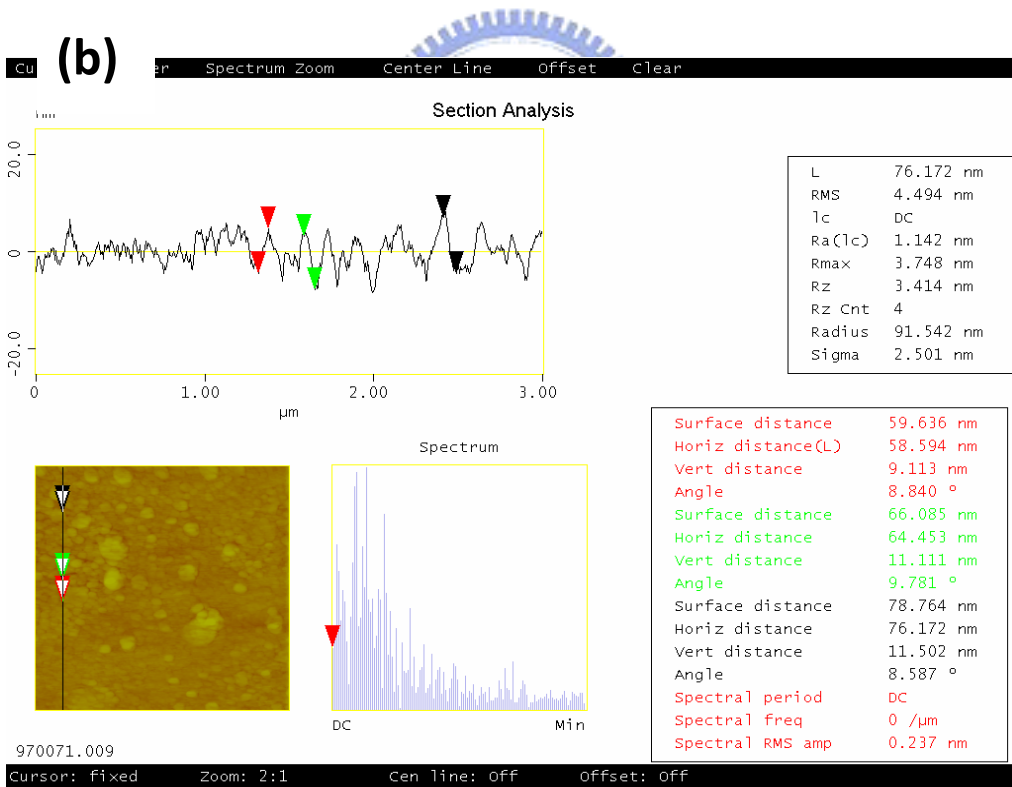
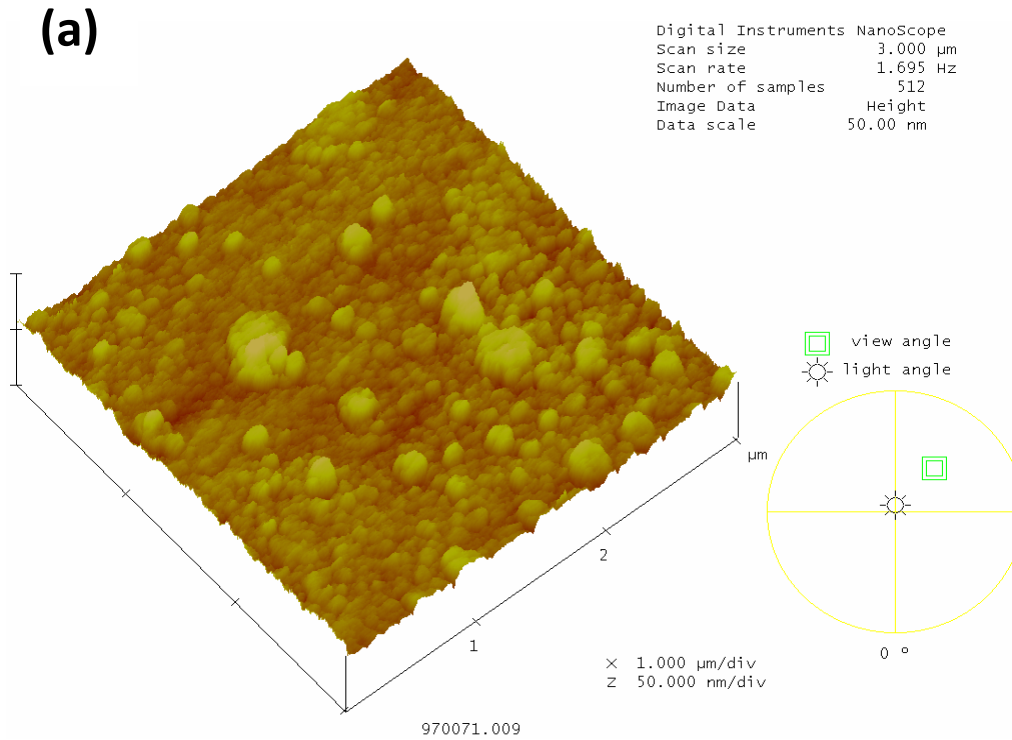


圖 4-23 試片經 550°C 退火八小時之 (a)3D 分析圖

(b) 縱深分析圖

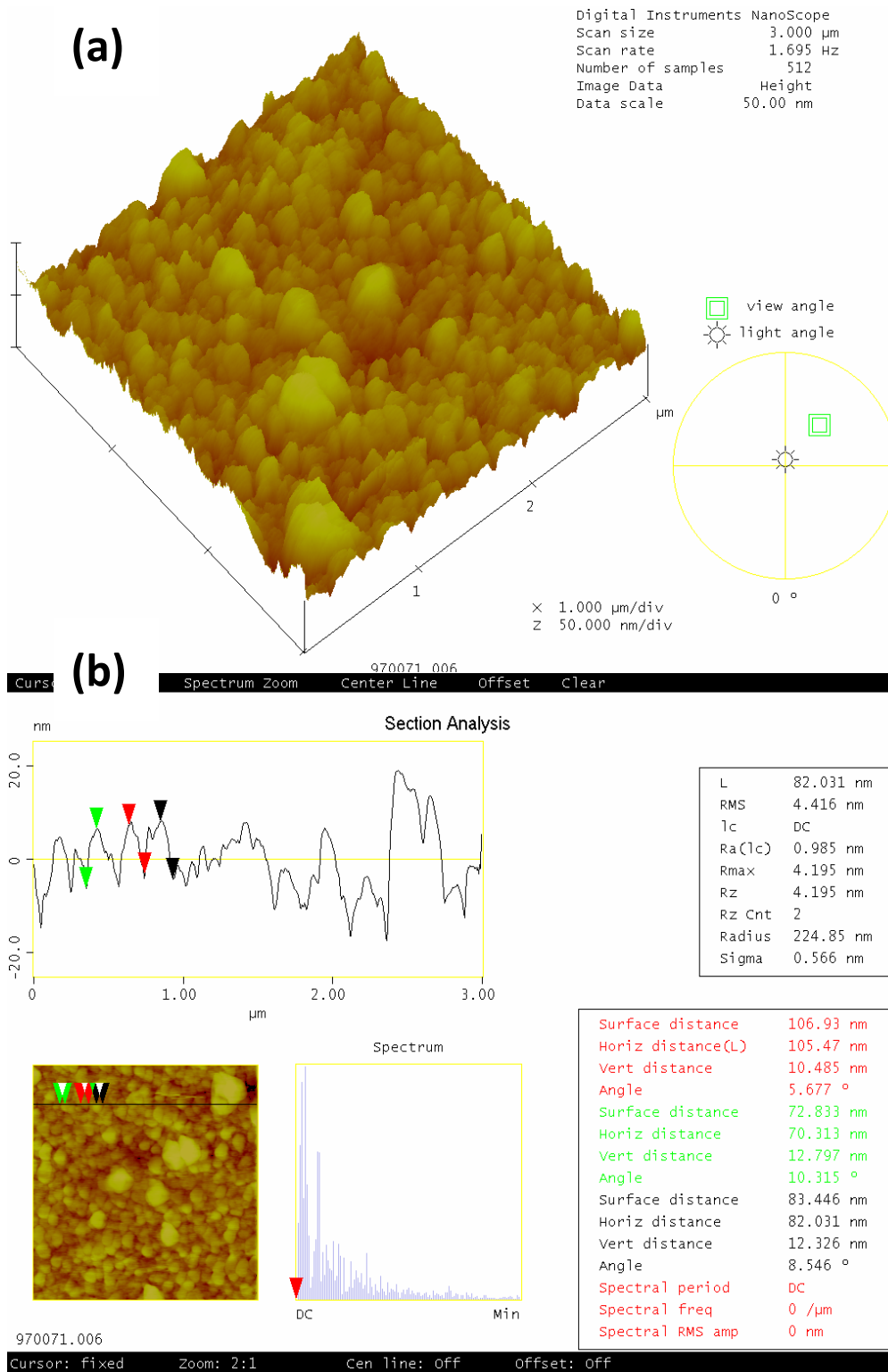
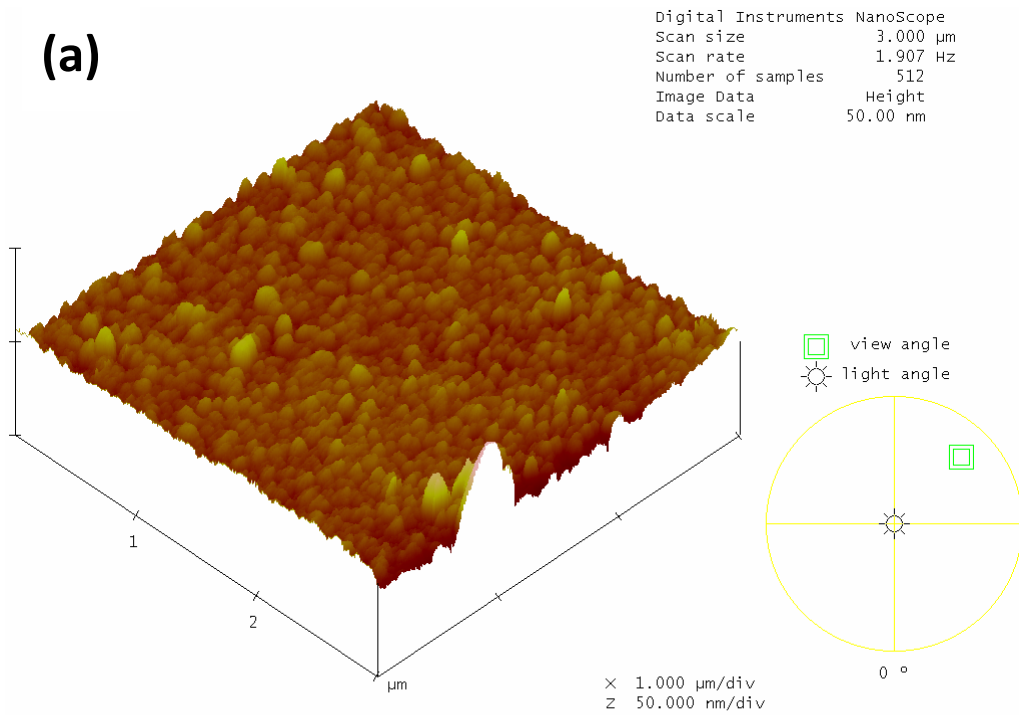


圖 4-24 試片經 550 $^\circ\text{C}$ 退火十二小時之 (a)3D 分析圖 (b)

縱深分析圖



970026.007

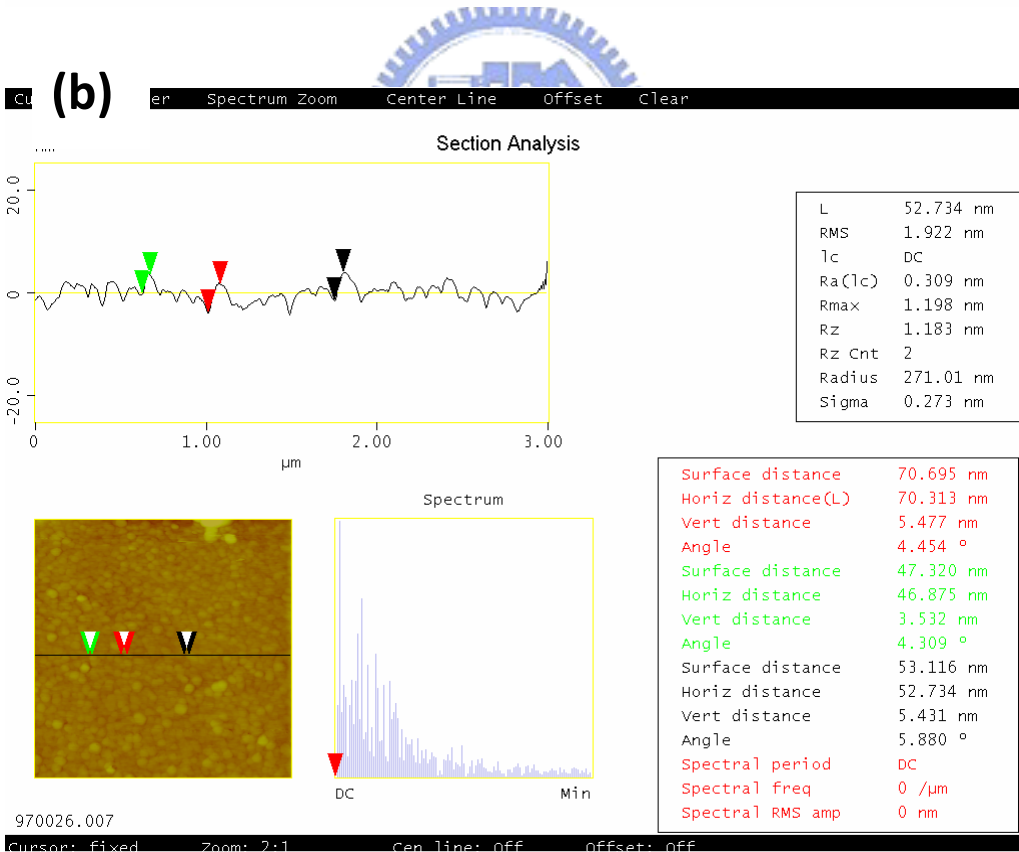
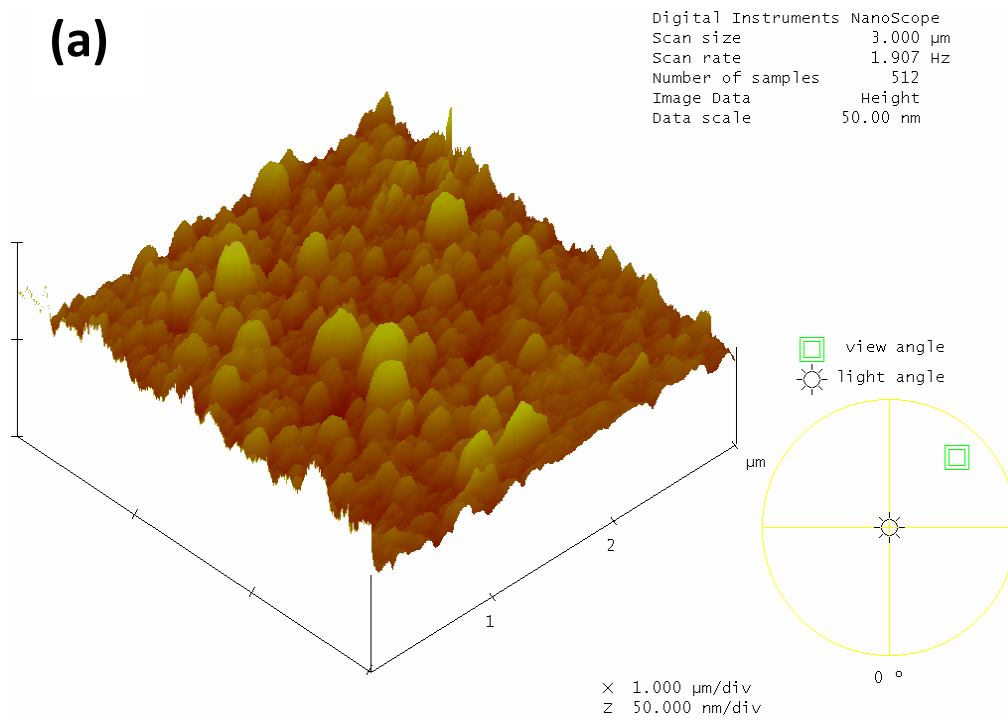


圖 4-25 試片經 560°C 退火二小時之 (a)3D 分析圖 (b) 縱

深分析圖



970026.012

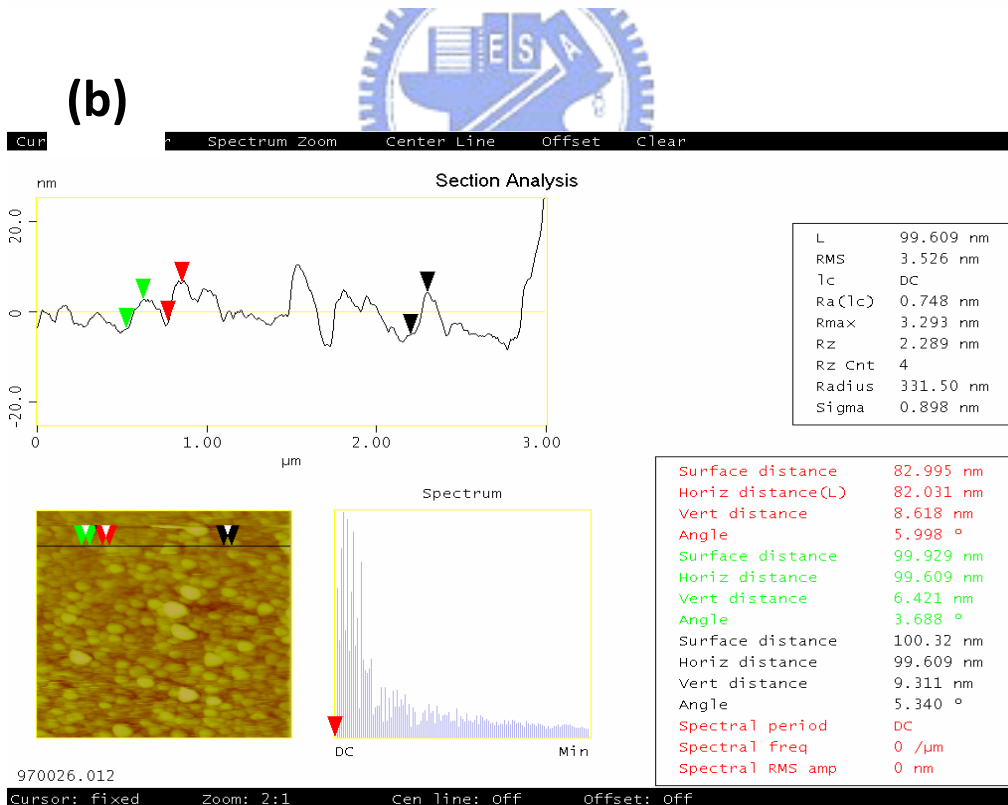


圖 4-26 試片經 560°C 退火八小時之 (a)3D 分析圖 (b) 縱

深分析圖

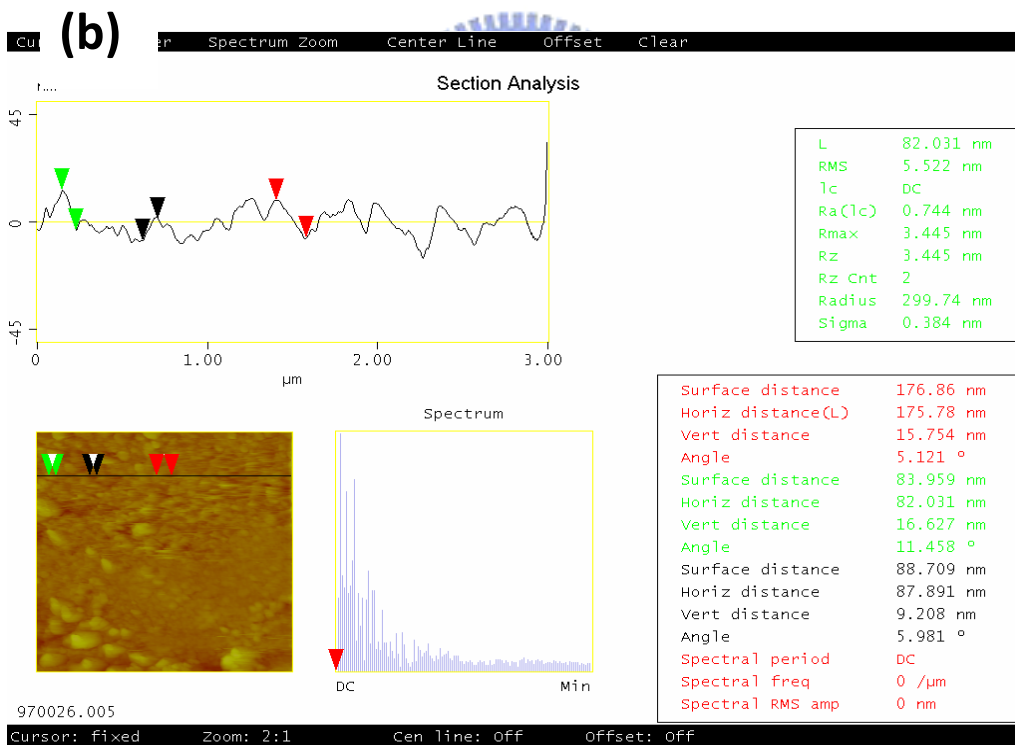
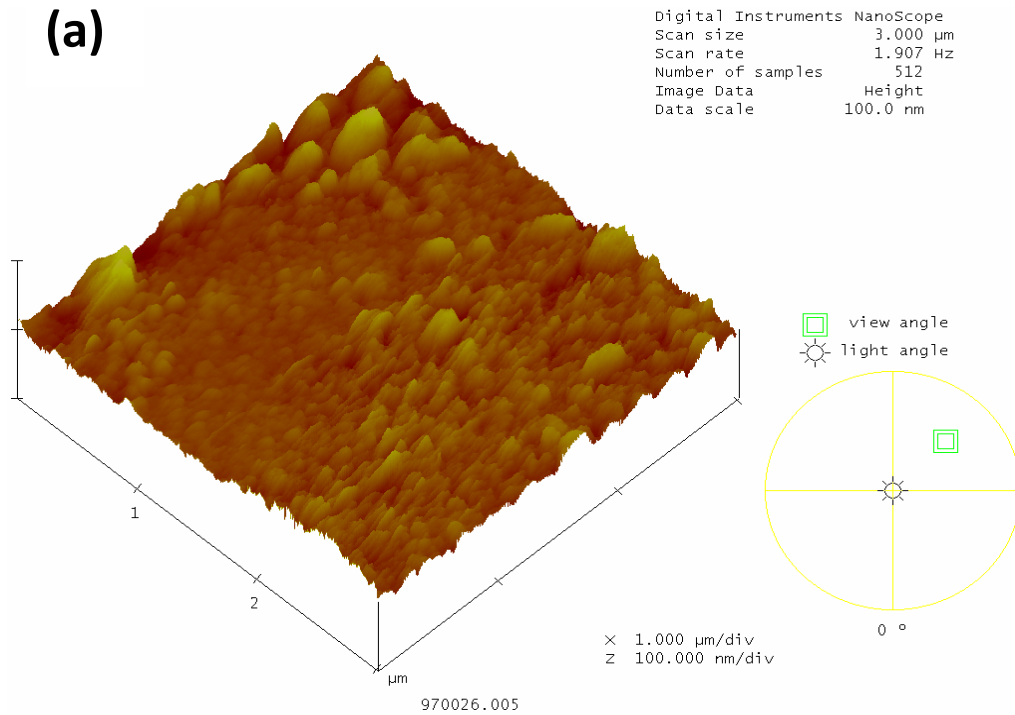


圖 4-27 試片經 560°C 退火十二小時之 (a)3D 分析圖 (b)

縱深分析圖

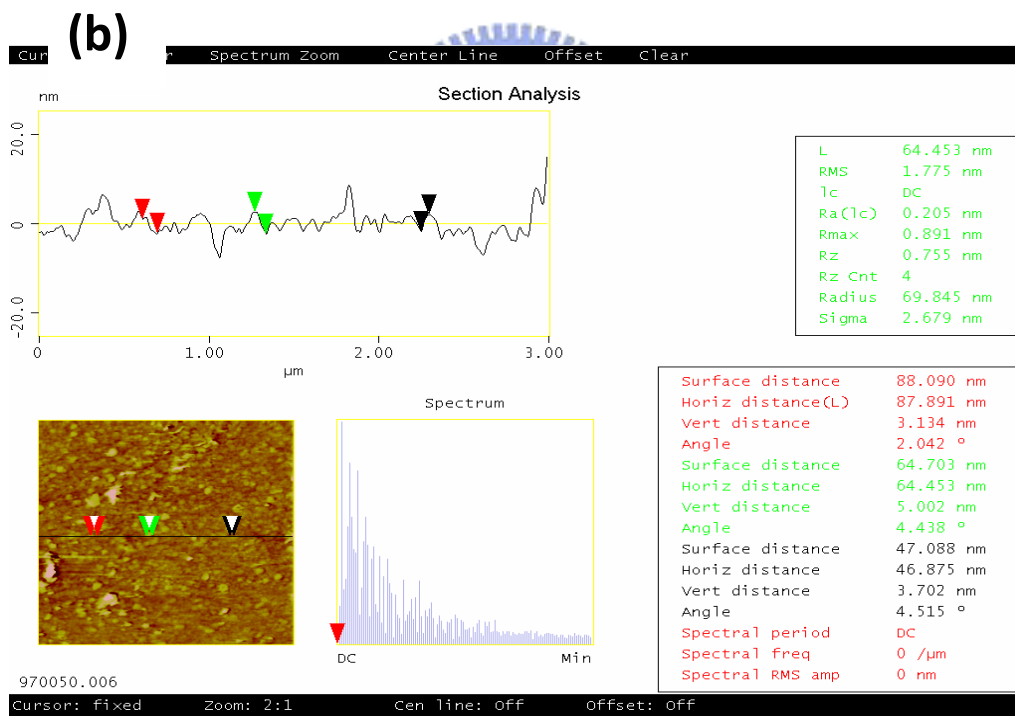
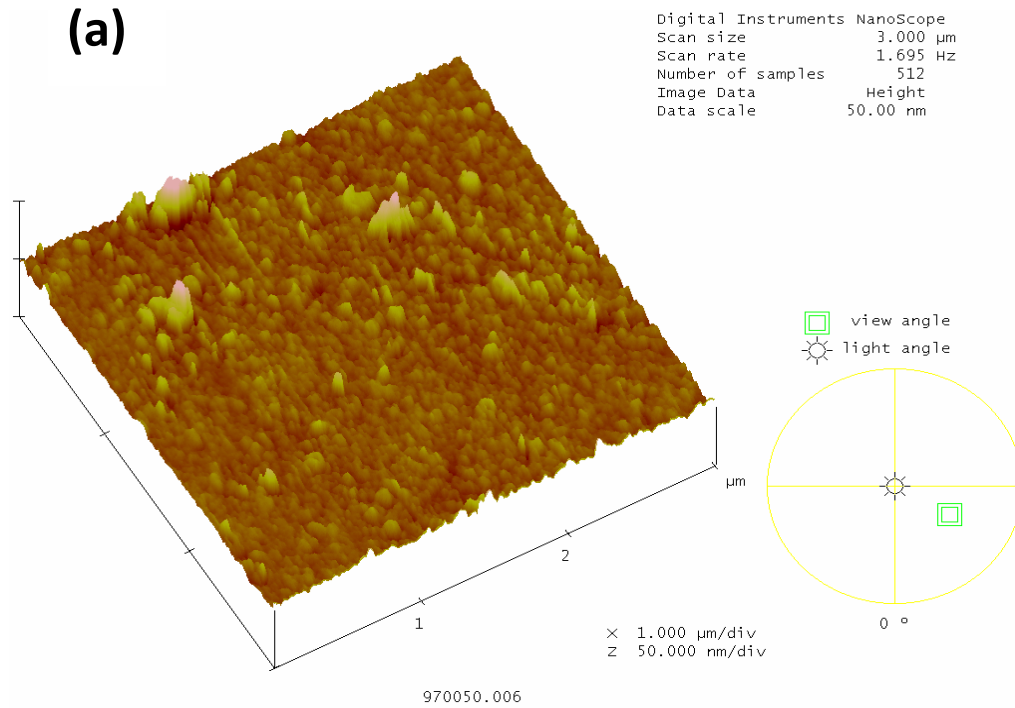


圖 4-28 試片經 570 $^{\circ}\text{C}$ 退火二小時之 (a)3D 分析圖 (b) 縱
 深分析圖

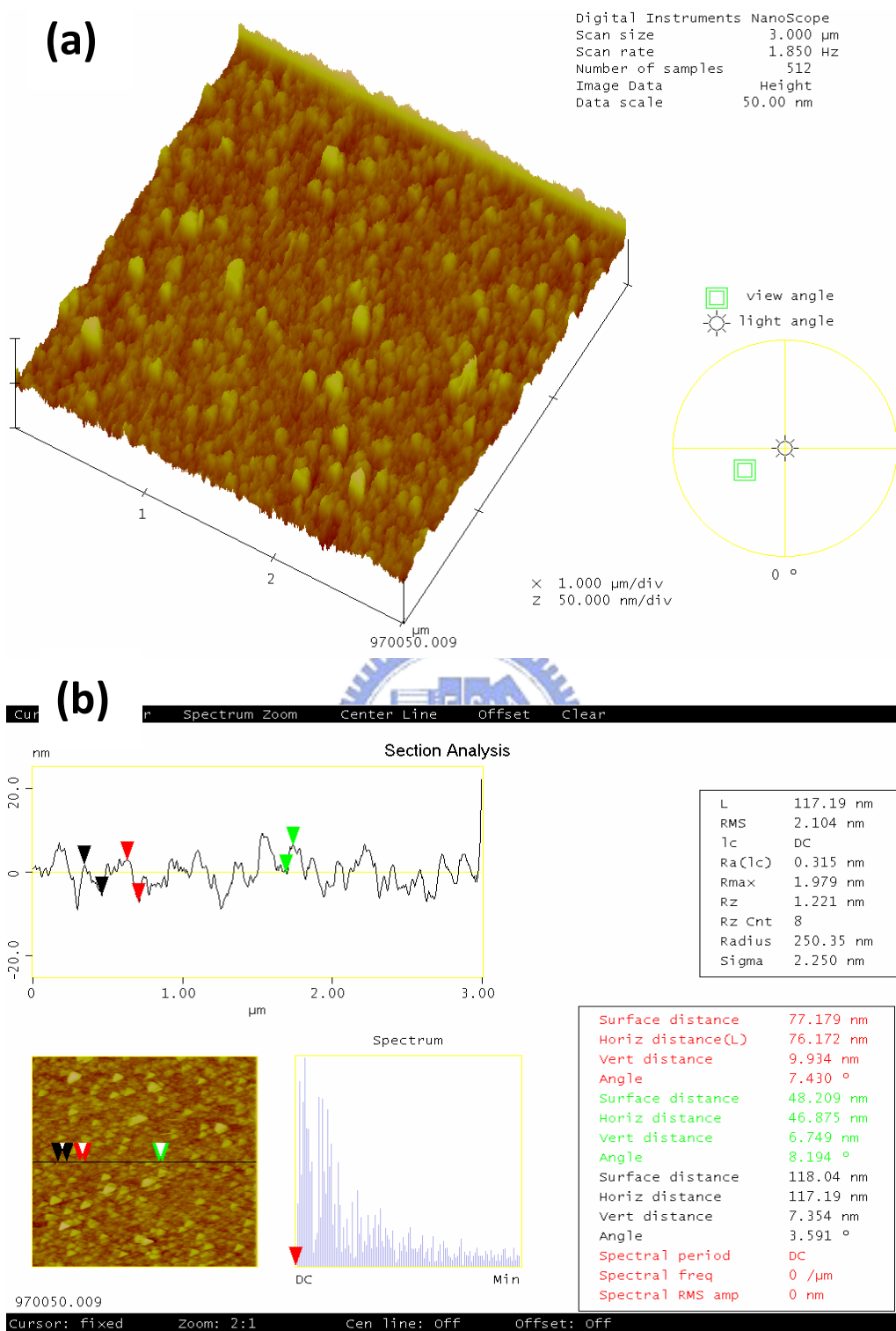


圖 4-29 試片經 570°C 退火八小時之 (a)3D 分析圖 (b) 縱

深分析圖

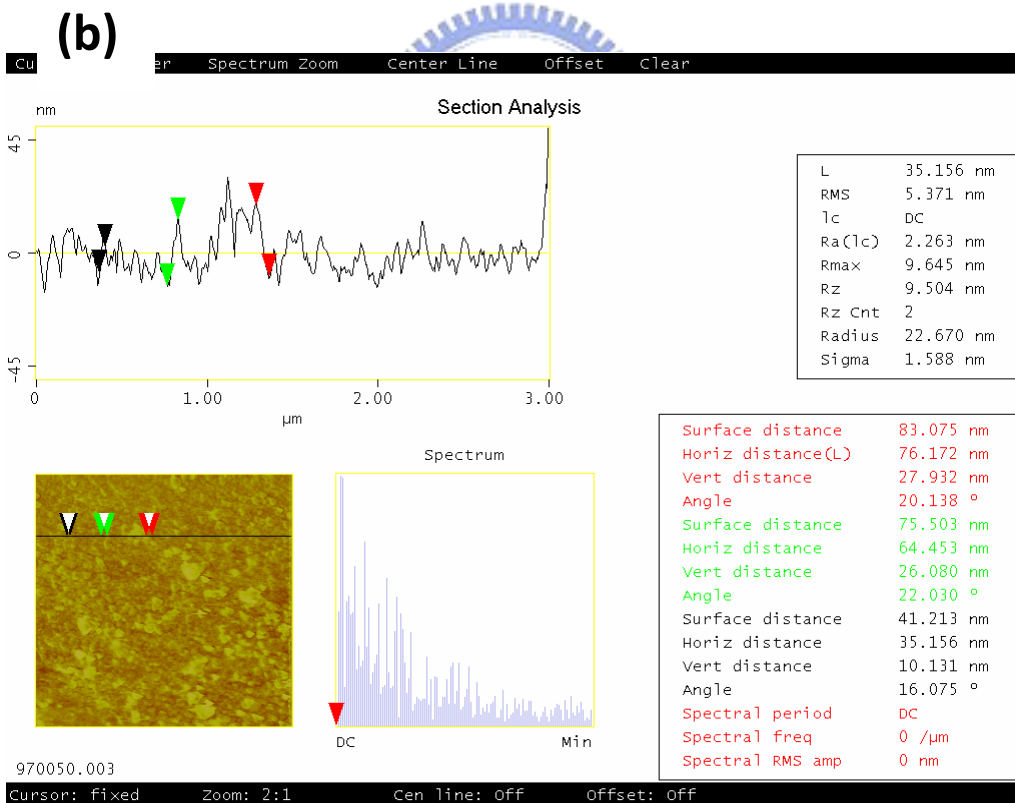
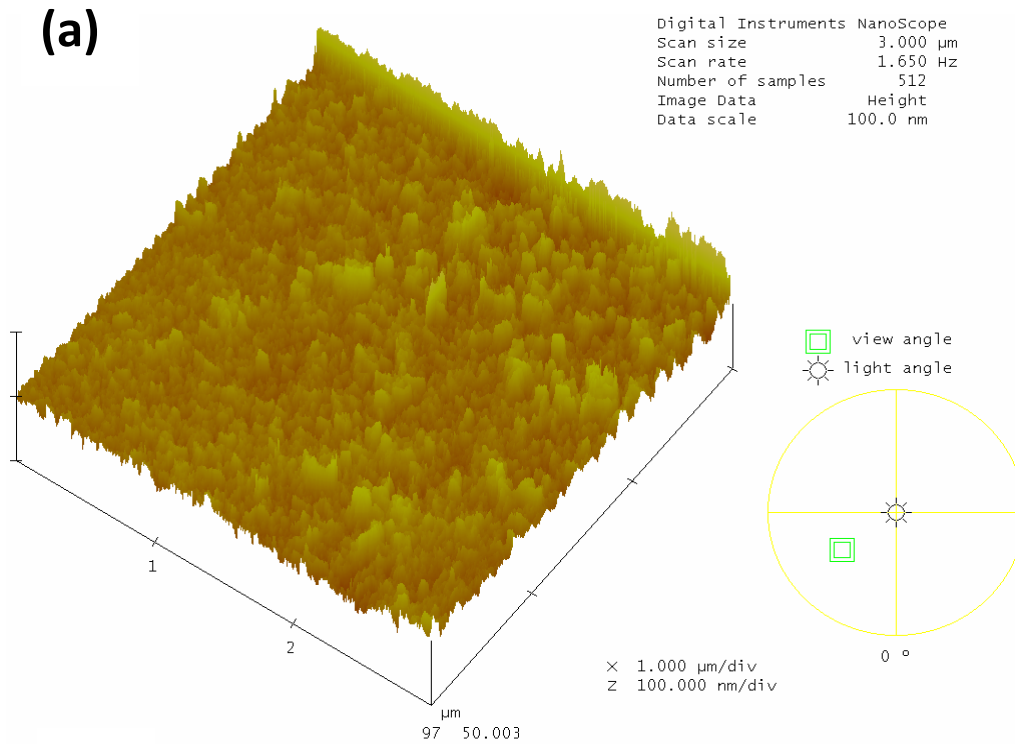
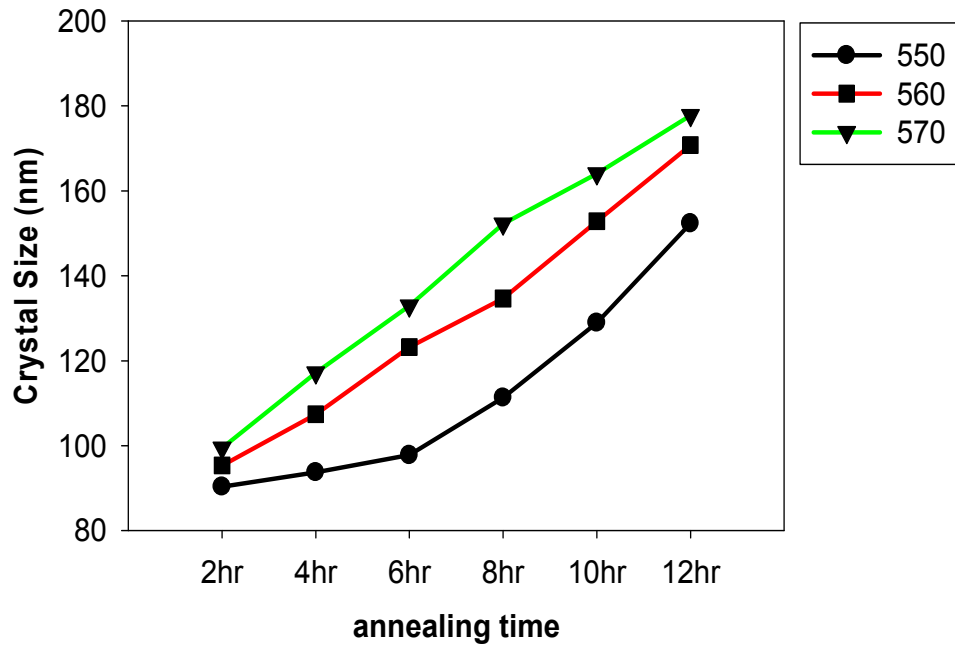


圖 4-30 試片經 570 $^\circ\text{C}$ 退火十二小時之 (a)3D 分析圖 (b)

縱深分析圖

(a)



(b)

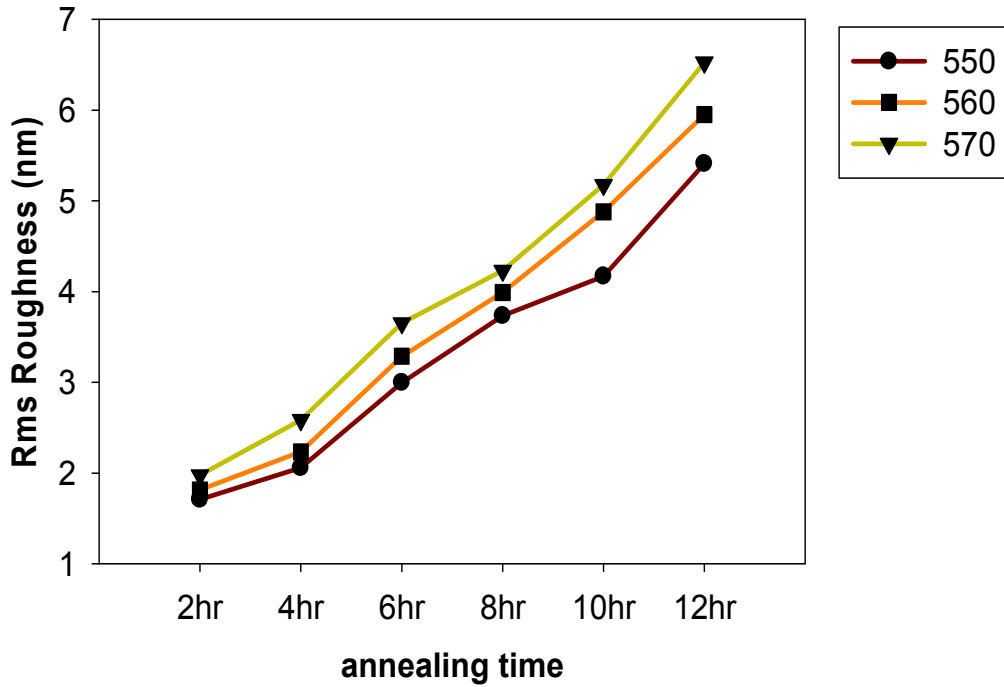


圖 4-31 試片之(a) 晶粒尺寸 (b) 表面粗糙度

在三組不同溫度對持溫時間作圖

第五章 結論

本實驗以熱蒸鍍機蒸鍍鎳矽化合物，形成鎳矽化合物層/非晶矽層/SiNx/玻璃的排列方式之試片，並進行熱退火，達成金屬誘發側向結晶，其分析結果如下：

1. 以熱蒸鍍機蒸鍍鎳矽化合物時，(1)靶材重量比及(2)坩堝與試片之距離，為兩重要之因素，為了能均勻地鍍上鎳矽化合物，最佳製程條件為鎳矽重量比 2 比 1，坩堝與試片距離 5 公分。
2. 由 OM 分析，試片退火後明顯出現側向結晶現象，且 550°C 平均速率為 3.46 $\mu\text{m/hr}$ 、560°C 平均速率為 6.58 $\mu\text{m/hr}$ 、570°C 平均速率為 9.07 $\mu\text{m/hr}$ ，與純鎳誘發矽結晶之速率相比(550°C 為 3.00 $\mu\text{m/hr}$ ，580°C 為 6.00 $\mu\text{m/hr}$)，有較快之趨勢，且越高溫越明顯。
3. 由 SEM 分析 secco. etching 後之試片可得，NiSi₂ 誘發所得之多晶矽屬於長條狀矽晶粒，且 MILC 內部沒有大量的 voids 出現，表示為緻密之薄膜，且 MILC 區域之 Etching Pits 明顯少於 MIC 區域，符合實際之運用。
4. 本實驗推測短時間退火無法出現側向成長的原因為鍍層退火後相變化為大量且密集的 NiSi₂ 並向下擴散誘發 MIC 區域，且大量的 NiSi₂ 聚集於 MIC/MILC 交界處，使得 NiSi₂ 因為過於接近而缺乏擴散之驅動力，但由於 NiSi₂ 隨著持溫時間的拉長將持續的往非晶矽區擴散並且逐漸拉開間

距，因此長時間持溫將開始出現側向成長，並且本實驗的側向成長長度與文獻中的鍍鎳誘發結晶相比，有比較長的側向成長長度。

5. 由 XRD 分析結果，試片經 550°C 退火兩小時即開始出現 Si{111}、{220}、{311} 的繞射峰，且隨著退火時間的增加，Si{111} 的強度隨之增加並且成為主要的繞射峰，與結晶矽具有 {111} 擇優取向的結果一致。
6. 由拉曼分析得知試片在 550°C 退火兩小時後，在 518.21cm⁻¹ 處即出現明顯的結晶矽特徵峰，證明 550°C 退火兩小時，NiSi₂ 即可誘發 MIC 區域結晶。而結晶矽峰值位置稍偏離 520cm⁻¹ 之現象來自於奈米級晶粒之效應，且峰值位置並未隨著退火時間增長而進一步偏離，顯示晶粒成長的效果並不顯著。
7. 由 AFM 分析結果，退火兩小時所得之晶粒尺寸約為 90nm-100nm，並隨著持溫時間增加至十二小時其晶粒尺寸將增加至 140-180nm 不等。推測實驗參數之 550°C-570°C 的溫度區間對於多晶矽晶粒的晶粒成長仍偏低，因此晶粒尺寸雖然隨著持溫時間的增加而變大，但效果較不顯著，而表面粗糙度亦具有相同之趨勢，皆低於 10nm 以下。