

國立交通大學

工學院專班半導體材料與製程設備組

碩士論文

臭氧前處理及雷射退火對多晶矽特性之研究

**Study of the effect of ozone pretreatment on
polycrystalline silicon formed by excimer laser annealing**

研究生：彭秋芳

指導教授：張立博士

中華民國九十九年五月

臭氧前處理及雷射退火對多晶矽特性之研究

**Study of the effect of ozone pretreatment on
polycrystalline silicon formed by excimer laser annealing**

研 究 生：彭 秋 芳

Student : PENG CHIU FANG

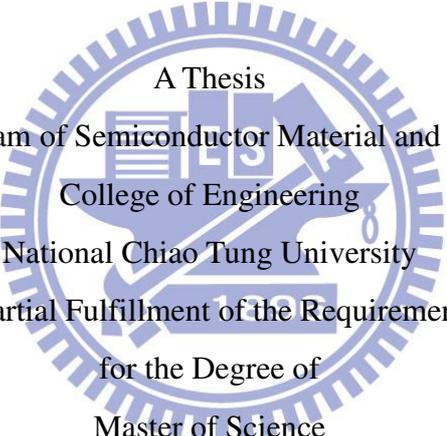
指 導 教 授：張 立 博 士

Advisor : Dr. Li Chang

國 立 交 通 大 學

工學院專班半導體材料與製程設備組

碩 士 論 文



A Thesis
Master Degree Program of Semiconductor Material and Process Equipment
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In Program of Semiconductor Material and Process Equipment

May 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十九 年 五 月

臭氧前處理及雷射退火對多晶矽特性之研究

學生：彭秋芳

指導教授：張立博士

國立交通大學工學院專班半導體材料與製程設備組

摘要

在低溫多晶矽薄膜電晶體(low temperature poly silicon thin film transistors, 通稱 LTPS TFT)的製造技術中，準分子雷射退火扮演舉足輕重的角色，由於非晶矽(amorphous silicon, a-Si)薄膜對紫外光具有超高吸收率之特性，屬紫外波長輸出的準分子雷射便提供了絕佳的製程方式，在低溫 600°C 的製程環境下，讓基板上之非晶矽薄膜進行回火結晶而成為多晶矽(Poly-Si)，以提供薄膜電晶體元件作為具有高電子/電洞移動率(相對於 a-Si)的通道材料，由於多晶矽薄膜形成品質的優勢，影響 LTPS TFT 的元件性能至深，因此準分子回火結晶的製程能力，將是左右 LTPS TFT 發展的重要關鍵。

論文利用電漿輔助式化學氣相沉積 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 製備非晶矽薄膜，先於玻璃基板上成長 55nm SiN，接著成長 130nm SiO，接著 43nm a-Si，形成三層結構。在雷射退火處理之前，先利用臭氧水(濃度 18ppm)於非晶矽薄膜層膜進行前處理，為了去除臭氧水前處理在 a-Si 表面形成的氧化層，過程中亦使用 1% HF 清除氧化物的污染物。

雷射退火處理是利用波長 308nm XeCl 連續波準分子雷射製作低溫多晶矽薄膜，並

製作出 TFT 元件，量取相關之電性。為了探討臭氧水前處理的影響，論文中分別針對有臭氧水前處理之多晶矽試片及無臭氧水前處理之多晶矽試片(對照組)進行分析比較，包括未進行雷射退火前之 a-Si 薄膜。分析主要是利用 X 光電子能譜術、歐傑電子能譜術、二次離子質譜術等材料表面分析技術分析表面成分與縱深分布，並利用掃描式電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡觀察多晶矽晶粒之晶粒尺寸、厚度、形貌、結晶性，更進一步以電子背向散射繞射(electron backscatter diffraction, EBSD) 對兩組多晶矽薄膜試片進行晶體結構晶向(texture)分析及顯微組織形貌觀察。

實驗結果發現臭氧前處理有較厚的氧化矽層在 a-Si，且經過雷射退火所形成多晶矽薄膜有較大之晶粒與較強之<100>晶向。TFT 電性顯示經過臭氧前處理之元件有較高之遷移率(mobility).兩組試片經過交叉分析比較，發現臭氧前處理可以有效去除碳之汙染，而改善多晶矽之性質。



Study of the effect of ozone pretreatment on polycrystalline silicon formed by excimer laser annealing

Student : PENG CHIU FANG

Advisor : Dr. Li Chang

Program of Semiconductor Material and Process Equipment
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Excimer laser annealing plays an important role in low temperature poly silicon thin film transistors (LTPS TFT) manufacturing technology. Because excimer laser has ultraviolet wavelengths and amorphous silicon has a high absorption rate of the UV light, excimer laser annealing can be effective to obtain polycrystalline silicon films. After excimer laser annealing of amorphous-Si layer on glass at temperature $< 600^{\circ}\text{C}$, the crystallized poly-silicon films can be used as channels in TFT devices of high electron and hole mobilities with good stability. Since the quality of poly-silicon film after excimer laser annealing strongly affects LTPS TFT performance, it can be improved by extending the processing technology of excimer laser annealing.

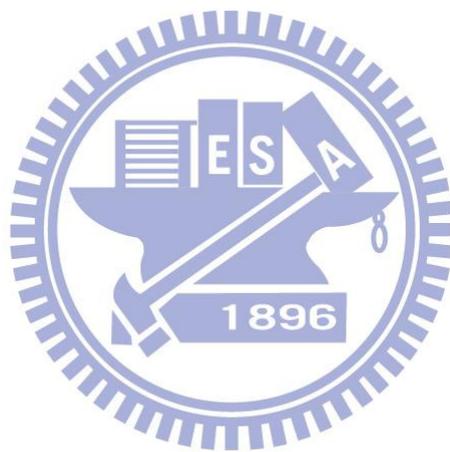
Here, we used plasma-enhanced chemical vapor deposition to form amorphous silicon films on glass substrate. Before deposition of 43nm thick amorphous silicon, the substrate was covered with 55nm SiN and 130nm SiO by PECVD to form a 3-layer structure. The ozone water concentration of 18 ppm was used in the membrane pretreatment of the amorphous silicon thin-film layer, and the surface oxide was removed by the use of 1% HF

simultaneously.

For the laser crystallization process, a continuous wavelength 308XeCl excimer laser was employed to produce low-temperature polysilicon thin films. The polysilicon thin films then were processed to fabricate TFT devices in which they were acted as channels. The electric properties were measured from TFT devices. To evaluate the effect of ozone pretreatment, two kinds of samples were prepared, one was poly-Si from ozone-pretreated a-Si, the other was poly-Si without ozone pretreatment. Also, comparison of a-Si films before excimer laser annealing had been made for those with and without ozone pretreatment. Surface analytical techniques of Auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and secondary ion mass spectroscopy, with Fourier-transform infrared spectroscopy, have been used to characterize the surface composition, depth profiles, and bonding characteristics. Microstructural characterization of polycrystalline silicon were carried out by using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy to obtain the distribution of grain size, thickness, surface morphology, and crystallinity. Further, electron backscatter diffraction characterization was performed to compare the textures of poly-Si with and without ozone pretreatment.

The results show that poly-Si obtained from the ozone pretreatment has a larger grain size with a strong $\langle 100 \rangle$ texture, and the TFT devices have a high electron mobility. The comparison between both samples with and without the ozone pretreatment suggests that

carbon contamination which can be effectively removed by the ozone pretreatment is responsible for the characteristic properties.



致 謝

首先我要感謝我的指導老師張立教授，老師具有博學多聞與平易近人的嚴謹教學精神，使我從中學學習到很多在材料表面分析技術上與學識的應用，並能夠真正導入到論文研究的實驗中每個環節，以及驗證實驗過程的結果，感謝張翼老師、潘扶民老師，給予專業學術與實務上的指導，讓論文從無到有的整個構思言然形成，謝謝三位教授給我這個機會發揮。

而論文中各項實驗感謝我的工作夥伴全力的協助，國光、家宏、宜臻、小玲、育盟、銘偉、武雄、耿誌、賢鴻、佳楷、佳添；因為有你們才能夠讓實驗順利進行下去，還有實驗分析上的協助，謝謝實驗室的岳翰學長、龔樑學長、延儀學長在論文內容的初稿與分析結果的協助審閱。BRUKER-Kent Huang、Albert Yang，EHONG-哲逸、光緯，RIGH-TEK-陳董、谷文、姍君、耕宇，MA-TEK-混哥、靜芳、葛董、健為；因為有你們專業技術上的教導與精神上給予的支持前進力量，讓我順利完成各項分析任務。

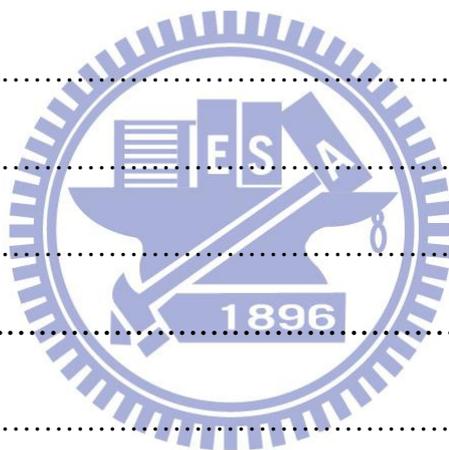
論文研究要畫下句點了，回首這對酸甜甘苦與無數煎熬的日子，感謝爸爸媽媽在生活上給予最大的包容與協助，謝謝你們一路上陪伴著我，讓我無後顧之憂完成研究，開啟人生另一個希望與夢想，我一輩子感激在心中。

對以上幫助過我的每一位，我致上最高的敬意。

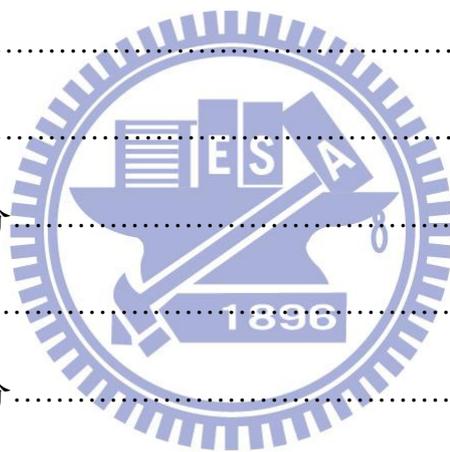
彭秋芳 于新竹 2010.五月

目 錄

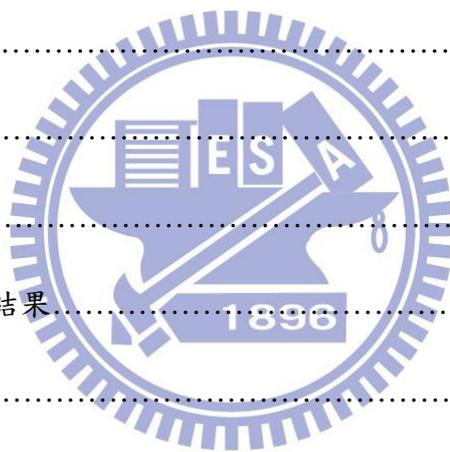
| | |
|-----------------------------------|-----|
| 摘 要 | i |
| ABSTRACT | iii |
| 致 謝 | vi |
| 目 錄 | vii |
| 表 目 錄 | x |
| 圖 目 錄 | xi |
| 第一章、序論 | 1 |
| 1.1 研究背景 | 1 |
| 1.2 研究動機與目的 | 1 |
| 1.3 論文架構 | 1 |
| 第二章、文獻回顧 | 3 |
| 2.1 薄膜電晶體的簡介 | 3 |
| 2.2 低溫多晶矽的簡介 | 5 |
| 2.3 臭氧的簡介 | 7 |
| 2.3.1 臭氧產生之原理及應用 | 7 |
| 2.3.2 臭氧之水化學反應 | 13 |
| 2.3.3 O ₃ 對矽之作用 | 15 |
| 2.3.4 O ₃ 對矽最新應用 | 19 |
| 2.3.5 臭氧與有機物的反應機制 | 22 |
| 2.4 非晶矽再結晶機制 | 28 |



| | |
|--|----|
| 2.4.1 前言..... | 28 |
| 2.4.2 雷射結晶的發展..... | 29 |
| 2.4.3 準分子雷射結晶原理及結晶的方式..... | 31 |
| 2.4.4 多晶矽成長機制..... | 33 |
| 第三章、實驗方法..... | 39 |
| 3.1 前言..... | 39 |
| 3.1.1 研究實驗步驟規劃..... | 39 |
| 3.1.2 研究的試片分類..... | 39 |
| 3.1.3 準分子雷射製程..... | 40 |
| 3.1.4 TFT 元件製作..... | 42 |
| 3.2 本論文臭氧系統簡介..... | 42 |
| 3.3 實驗流程架構..... | 44 |
| 3.4 分析儀器原理與簡介..... | 48 |
| 3.4.1 掃瞄式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)..... | 48 |
| 3.4.2 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)..... | 48 |
| 3.4.3 電子背向散射繞射(Electron Back-Scattered Diffraction, EBSD)..... | 48 |
| 3.4.4 歐傑電子顯微鏡 (Auger electron spectrometer,AES)..... | 49 |
| 3.4.5 電子能譜分析儀(electron spectroscopy for chemical analyzer,ESCA. or XPS.)..... | 50 |
| 3.4.6 二次離子質譜儀 (Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)..... | 50 |
| 3.4.7 傅立葉紅外線光譜分析儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy,FTIR)..... | 50 |
| 3.5 TFT 電性量測儀(KEITHLEY 4200SCS)..... | 51 |



| | |
|-----------------------|----|
| 第四章.實驗結果與討論..... | 52 |
| 4.1 a-Si 表面特性分析..... | 52 |
| 4.1.1 AES 分析結果..... | 52 |
| 4.1.2 XPS 分析結果..... | 52 |
| 4.1.3 FTIR 分析結果..... | 53 |
| 4.1.4 SIM 分析結果..... | 55 |
| 4.1.5 綜合分析結果討論..... | 55 |
| 4.2 多晶矽結晶之晶粒結構分析..... | 56 |
| 4.2.1 SEM 分析結果..... | 56 |
| 4.2.2 TEM 分析結果..... | 56 |
| 4.3 EBSD 分析結果..... | 59 |
| 4.4 TFT 電性特性分析結果..... | 60 |
| 4.5 綜合分析結果討論..... | 60 |
| 第五章 結論..... | 88 |
| 第六章 未來展望..... | 90 |
| 參考文獻..... | 91 |
| 自傳..... | 96 |



表目錄

| | |
|---|----|
| 表 2-1 臭氧濃度的高低及接觸時間長短, 對人體的影響及反應..... | 8 |
| 表 2-2 文獻報告之臭氧水分解動力階數一覽表..... | 10 |
| 表 2-3 臭氧與有機物反應速率常數..... | 25 |
| 表 2-4 氫氧自由基與有機物反應速率常數..... | 26 |
| 表 2-5 臭氧直接反應與間接反應之比較..... | 27 |
| 表 2-6 常用準分子雷射規格表..... | 31 |
| 表 4-1 XPS analysis of with O ₃ 與 without O ₃ 之 Si(2p)與 O(1s) 面積比..... | 53 |
| 表 4-2 FTIR analysis of Si-O Peak area..... | 53 |
| 表 4-3 TEM analysis of without O ₃ treatment after ELA..... | 58 |
| 表 4-4 TEM analysis of with O ₃ treatment after ELA..... | 58 |
| 表 4-5 多晶矽之 TEM 尺寸分析..... | 59 |
| 表 4-6 Poly-Si 晶粒量測比較..... | 60 |

圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 2-1 TFT- LCD 結構..... | 3 |
| 圖 2-2 TFT 畫素的結構..... | 4 |
| 圖 2-3 TFT 各畫素點指定之時間變化..... | 4 |
| 圖 2-4 Si 結晶型態..... | 5 |
| 圖 2-5 a-Si 與 LTPS 電性上比較圖..... | 5 |
| 圖 2-6 以電漿產生臭氧之裝置示意圖..... | 9 |
| 圖 2-7 臭氧系統示意圖..... | 9 |
| 圖 2-8 氣態臭氧濃度對臭氧水溶解度之影響(DI Water:25° C)..... | 10 |
| 圖 2-9 水溫度對臭氧水溶解度之影響(DI water 4.06% O ₃ in air..... | 11 |
| 圖 2-9 A 水酸鹼對臭氧水溶解度之影響(in NH ₄ OH solution)..... | 11 |
| 圖 2-9 B 水酸鹼對臭氧水溶解度之影響(in dilute HCl or HF solution)..... | 12 |
| 圖 2-10 臭氧在純水溶液中-階式(first-order)分解動力(temperature:12° C)..... | 12 |
| 圖 2-11 臭氧分解-階式係數(first-order kinetic constant)與 PH 之關係圖..... | 12 |
| 圖 2-12 Native oxide 在不同環境中形成之速度與厚度..... | 15 |
| 圖 2-13 Native oxide 在不同臭氧濃度溶液的形成厚度..... | 15 |
| 圖 2-14 臭氧反應途徑示意圖..... | 18 |
| 圖 2-15 (a)臭氧潔淨水在含 Al 下,去光阻劑之曲線圖(40ppm O ₃)..... | 19 |
| (b)臭氧潔淨水在含 Al 下,加入 0.01M NH ₄ HCO ₃ 去光阻劑之曲線圖(36ppm O ₃) | |
| 圖 2-16 Schematic representation of how silicon oxide grows by oxidation in O ₃ | 21 |
| 圖 2-17 TEM of cross section of Poly-Si with SiO ₂ film. After ozone exposure for 30min at 20°C..... | 22 |

| | |
|---|----|
| 圖 2-18 環加成反應..... | 23 |
| 圖 2-19 臭氧分子行親電子反應機制..... | 24 |
| 圖 2-20 矽之結晶型態分類..... | 28 |
| 圖 2-21 表面毛細管波作用機制-多晶矽晶粒成長示意圖-1..... | 34 |
| 圖 2-22 表面毛細管波作用機制-多晶矽晶粒成長示意圖-2..... | 35 |
| 圖 2-23 內聚力造成多晶矽柱狀物成長示意圖..... | 38 |
| 圖 3-1 試片結構示意圖..... | 39 |
| 圖 3-2 雷射退火矽膜之示意圖..... | 41 |
| 圖 3-3 本論文使用之準分子雷射系統..... | 41 |
| 圖 3-4 準分子雷射系統結構圖..... | 42 |
| 圖 3-5 電解式臭氧水產生器系統..... | 43 |
| 圖 3-6 a-Si 表面特性研究之實驗流程及材料分析架構圖..... | 44 |
| 圖 3-7 Poly-Si Characteristics 實驗之流程及材料分析架構圖..... | 45 |
| 圖 3-8 PMOS LTPS-TFT Structure..... | 47 |
| 圖 4-1 Low Rs Issue 改善後成效示意圖..... | 61 |
| 圖 4-2 AES 分析 a-Si 表面 without O ₃ treatment..... | 62 |
| 圖 4-3 AES 分析 a-Si 表面 with O ₃ treatment..... | 62 |
| 圖 4-4 XPS 分析 Si(2p), Si 2p ³ binding energy 99.8eV Charging~103eV..... | 63 |
| 圖 4-5 XPS 分析 O(1s), O 1s (SiO) binding energy | 64 |
| 圖 4-6FTIR 分析 with & without O ₃ treatment 之鍵結關係比較圖..... | 65 |
| 圖 4-7FTIR 分析 with & without O ₃ treatment 之鍵結關係比較圖..... | 65 |
| 圖 4-8 SIMS 分析 a-Si with O ₃ treatment, after ELA Poly-Si 表面 impurity 分佈-1..... | 66 |

| | |
|---|----|
| 圖 4-9 ELA XeCl STD 370mJ/cm ² SEM Grain 結晶觀察(x25K)..... | 67 |
| 圖 4-10 SEM 放大觀察 Grain 結晶排列 (x50K)..... | 67 |
| 圖 4-11 ELA XeCl STD 370mJ/cm ² SEM Grain 結晶觀察 without O ₃ treatment (x25K)..... | 68 |
| 圖 4-12 SEM 放大觀察 Grain 結晶排列(x50K)..... | 68 |
| 圖 4-13 ELA XeCl STD 370mJ/cm ² SEM Grain 結晶觀察(x25K) , with O ₃ treatment | 69 |
| 圖 4-14 SEM 放大觀察 with O ₃ 60S pre-treatment Grain 結晶排列 (x50K)..... | 69 |
| 圖 4-15 TEM structure analysis-3 layer(without O ₃ treatment & no ELA)..... | 70 |
| 圖 4-16 TEM analysis SAD a-Si after O ₃ treatment..... | 70 |
| 圖 4-17 TEM Poly-Si Grain size 分布觀察 (without O ₃ treatment & after ELA)..... | 71 |
| 圖 4-18 TEM Poly-Si Grain size 分布觀察(without O ₃ treatment & after ELA)..... | 72 |
| 圖 4-19 Grain crystallize an observation of without O ₃ treatment after ELA..... | 72 |
| 圖 4-20 HR-TEM analysis –Poly-Si layer & protection layer interface , (without O ₃ treatment & after ELA)-1..... | 73 |
| 圖 4-21 HR-TEM analysis –Poly-Si layer & protection layer interface , (without O ₃ treatment & after ELA)-2..... | 73 |
| 圖 4-22 TEM analysis Grain crystallize an observation of without O ₃ treatment after ELA..... | 74 |
| 圖 4-23 Grain crystallize an observation of without O ₃ treatment after ELA..... | 74 |
| 圖 4-24 Grain crystallize an observation of without O ₃ treatment after ELA..... | 75 |
| 圖 4-25 TEM analysis-SAD Patten –without O ₃ treatment..... | 75 |
| 圖 4-26 TEM Poly-Si grain size 分布觀察 (with O ₃ treatment & after ELA)..... | 76 |
| 圖 4-27 TEM Poly-Si Grain size 分布觀察(with O ₃ treatment & after ELA)..... | 76 |
| 圖 4-28 HR-TEM analysis –Poly-Si layer & protection layer interface , (with O ₃ treatment & | |

| | |
|---|----|
| after ELA)-1..... | 77 |
| 圖 4-29 HR-TEM analysis Poly-Si layer & protection layer interface (with O ₃ treatment & after ELA)-2..... | 77 |
| 圖 4-30 HR-TEM Poly-Si Grain Observe-with O ₃ treatment..... | 78 |
| 圖 4-31 Grain crystallize an observation of with O ₃ treatment after ELA-1..... | 78 |
| 圖 4-32 Grain crystallize an observation of with O ₃ treatment after ELA-2..... | 79 |
| 圖 4-33 TEM analysis SAD Patten-with O ₃ treatment..... | 80 |
| 圖 4-34 EBSD analysis of with O ₃ treatment after ELA 微織構圖..... | 81 |
| 圖 4-35 EBSD analysis of without O ₃ treatment after ELA- Raw orientation map..... | 81 |
| 圖 4-36 EBSD analysis of without O ₃ treatment after ELA-with the corresponding { 100 } , { 111 } , { 110 } , pole figures the 3D diffraction spheres corresponding to the pole figures | 82 |
| 圖 4-37 EBSD analysis of without O ₃ treatment after ELA-Grain size distribution..... | 82 |
| 圖 4-38 EBSD analysis of with O ₃ treatment after ELA 微織構圖-1..... | 83 |
| 圖 4-39 EBSD analysis of with O ₃ treatment after ELA 微織構圖-2..... | 83 |
| 圖 4-40 EBSD analysis of with O ₃ treatment after ELA- Raw Orientation map..... | 84 |
| 圖 4-41 EBSD analysis of with O ₃ treatment after ELA-with the corresponding { 100 } , { 111 } , { 110 } , pole figures the 3D diffraction spheres corresponding to the pole figures | 84 |
| 圖 4-42 EBSD analysis of with O ₃ treatment after ELA-Grain size distribution..... | 85 |
| 圖 4-43 阻抗量測比較示意圖..... | 86 |
| 圖 4-44 TFT 電性比較..... | 87 |

第一章、序論

1.1 研究背景

主動矩陣式液晶顯示器(Active Matrix Liquid Crystal Display 通稱 AMLCD)，大部分是以非晶矽薄膜電晶體(a-Si)作為畫素開關，由於矽原子以不規則排列以及過多的未結合鍵，導致以非晶矽膜當為材料的電子元件之電特性始終無法有效的提升(載子移動率約 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$)，為了使液晶顯示器達到更高畫面品質，目前有許多的研究投入非晶矽轉成多晶矽，傳統爐管退火的方式形成多晶矽膜需要在高於 600°C [1]的環境下，非晶矽製程需要更高的成本，所以降低多晶矽製程溫度以及得到大面積均勻的薄膜，便成為再下一個世代技術的主要方向，因此有人提出利用雷射退火，金屬誘發等方式來使非晶矽結晶以降低製程溫度。

1.2 研究動機與目的

低溫多晶矽(LTPS)因原子本身規則排列，減少了阻擋載子移動的束縛能(為結合鍵)及晶粒邊界，所以薄膜電晶體載子遷移率可達到 $100\sim 300\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ ，而單晶矽薄膜電晶體之載子遷移率甚至超過 $600\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ ，由於 LTPS LCD 相較於 a-Si TFT 具有極佳的電特性，所以可達到更優良的影像品質及反應時間，而且使用的接點及元件更少，功率消耗低。

本研究論文將利用臭氧處理探討多晶矽性質改善的成因，在諸多的參考文獻中所提及臭氧為很強之氧化劑，在低溫下快速氧化，改善表面物理特性，對於研究試片預期可以改變 a-Si 表面鍵結能力，可以使原子排列較為緻密，期望能夠觀察與比對出較為明確的實驗結果。

1.3 論文架構

本論文架構共分成六個章節：

第一章、緒論:針對研究背景以及研究動機目的作簡述說明。

第二章、文獻回顧:簡述什麼是臭氧，以及臭氧在現今工業上所扮演的角色，
TFT-LCD、LTPS 各種形成的機制作簡述說明。

第三章、實驗方法:簡述實驗流程整體架構&步驟規劃構思。

第四章、實驗結果與分析:對各項實驗的分析結果作說明。

第五章、結論:所見所聞與所作作進一步討論，針對實驗所作的分析作總結說明。

第六章、未來展望:從實驗中記取許多知識或經驗不足的地方，期望能夠有機會在深入作探討。

參考文獻

自傳



第二章、文獻回顧

2-1 TFT -LCD 簡介

TFT-LCD 發明於 1960 年，經過不斷的改良在 1991 年時成功的商業化為筆記型電腦用面板，從此進入 TFT-LCD 的世代。TFT-LCD 結構簡單的說 TFT-LCD 面板的基本結構為兩片玻璃基板中間夾住一層液晶，其前端 LCD 面板貼上彩色濾光片，後端 TFT 面板上製作薄膜電晶體(TFT)。當施電壓於電晶體時，液晶轉向，光線穿過液晶後在前端面板上產生一個畫素。背光模組位於 TFT 陣列面板之後負責提供光源。彩色濾光片給予每一個畫素特定的顏色，如圖 2-1。結合每一個不同顏色的畫素所呈現出的就是面板前端的影像[2]。

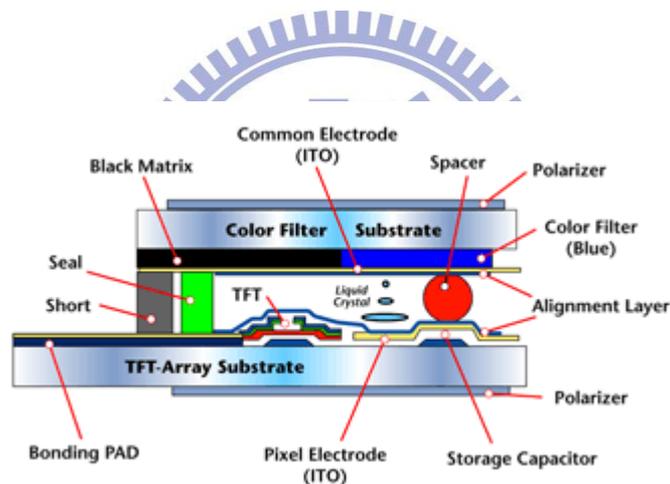


圖 2-1 TFT-LCD 結構

TFT Pixel Element： TFT 面板就是由數百萬個 TFT 元件以及 ITO(Indium Tin Oxide，此材料為透明導電金屬)區域排列如一個 matrix 所構成，而所謂的 Array 就是指數百萬個排列整齊的 TFT 元件之區域，此數百萬個排列整齊的區域就是面板顯示區。圖 2-2 為一 TFT 畫素的結構：

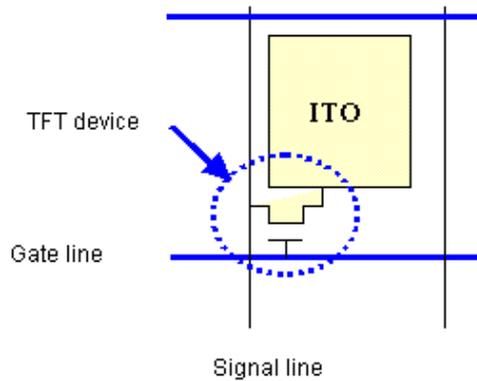


圖 2-2 TFT 畫素的結構

不論 TFT 板的設計如何的變化，製程如何的簡化，其結構一定需具備 TFT device 和控制液晶區域(光源若是穿透式的 LCD，則此控制液晶的區域是使用 ITO，但對於反射式的 LCD 是使用高反射式率的金屬，如 Al 等。)

TFT device 是一個開關器，其功能就是控制電子跑到 ITO 區域的數量，當 ITO 區域流進去的電子數量達到我們想要的數值後，再將 TFT device 關掉，此時就將電子整個關(Keep)在 ITO 區域。

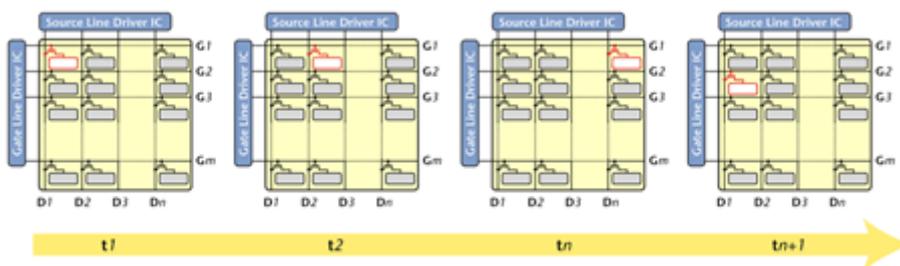


圖 2-3 TFT 各畫素點指定之時間變化

圖 2-3 為各畫素點指定的時間變化，由 t_1 到 t_n 閘極驅動 IC 持續選擇開啟 G_1 ，使得源極驅動 IC 以 D_1 、 D_2 到 D_n 的順序對 G_1 上的 TFT 畫素充電。 t_{n+1} 時，閘極驅動 IC 再度選擇 G_2 ，源極驅動 IC 再從 D_1 開始依序選擇。

2.2 LTPS 簡介

2.2.1 什麼是 LTPS ?

多晶矽是一種以矽為基底，由許多約為 $0.1\mu\text{m}$ 至數個 μm 大小的矽晶粒所組合而成的材料，如圖 2-4 所示。在半導體製造產業中，多晶矽通常先以 LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) 沉積後，再以高於 900°C 的退火形成，此方法即為 SPC (Solid Phase Crystallization)。然而此種方法卻不適用於平面顯示器製造產業，此乃因為玻璃的形變溫度只有 650°C 。因此，LTPS 技術即是特別應用在平面顯示器的製造上的多晶矽層膜技術，在電性上佔 a-Si 較大優勢，如圖 2-5 所示。

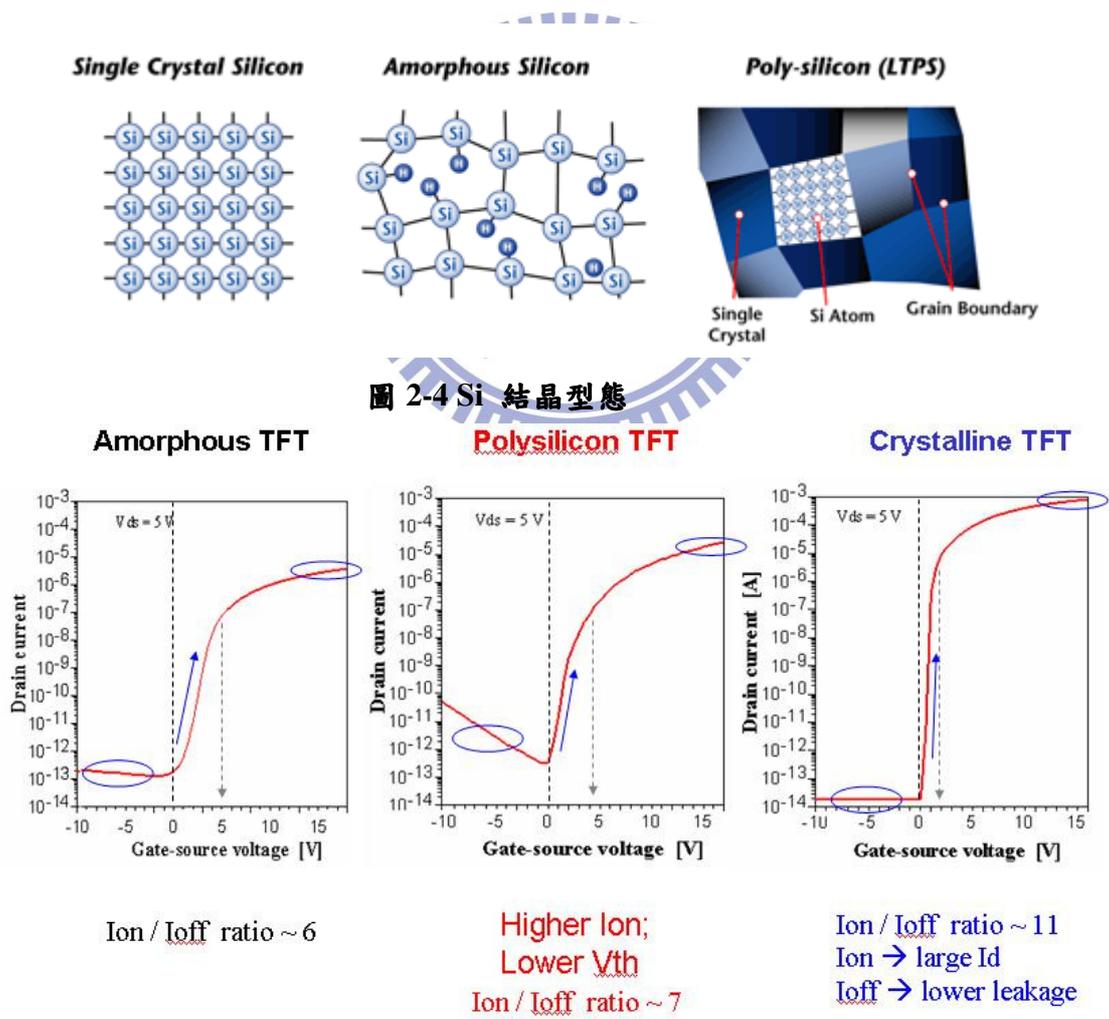


圖 2-5 a-Si & LTPS 電性比較

現在已有許多方法可以在玻璃或塑膠基板上製造 LTPS 薄膜:

- 金屬誘發結晶法(Metal Induced Crystallization (MIC))：屬於 SPC 方法之一。然相較於傳統的 SPC，此方法能在較低溫下（約 500~600°C）製造出多晶矽。這是因為一薄層金屬在結晶前即先形成在矽薄膜上，而此金屬成分是降低結晶化所需要的活化能，使其能在較低溫結晶的重要關鍵。
- 催化輔助化學氣相沉積(Cat-CVD)：一種無須經由退火處理、而可直接沉積多晶薄膜 (poly-film)的方法。沈積溫度可低於 300°C。成長機制包含 $\text{SiH}_4\text{-H}_2$ 混合體的 catalytic cracking reaction。
- 雷射退火(Laser anneal)：此為目前最廣為運用的方法。利用 Excimer 雷射加熱及融化含氫量低的 a-Si，然後再結晶為多晶矽薄膜。

2.2.2 為什麼使用 LTPS?

LTPS 薄膜的製備遠比 a-Si 複雜許多，然而 LTPS TFT 的載子遷移率(mobility) 比 a-Si TFT 高出一百倍，並且可以在玻璃基板上直接進行 CMOS 製程。以下列出幾種 poly-Si 優於 a-Si 的特性：

- 可直接整合驅動電路於玻璃基板上，意指較小的周邊電路使用面積，而且降低成本。
- 高開口率：高遷移率代表使用幾何尺寸較小的電晶體即可提供足夠的充電能力，因此光穿透的有效面積變大。
- 有機發光二極體(OrganicLight-Emitting Diode, OLED)之驅動元件：高遷移率代表可提供 OLED Device 較大之驅動電流，因此較適合作為主動型 OLED 顯示器之基板。

- 模組緊密：由於部份驅動電路可製作於玻璃基板上，因此 PCB 上的電路相對簡單，因而可節省 PCB 之面積。

2.3 臭氧產生之原理及應用

2.3.1 臭氧的概述與水溶解度

1785 年，德國科學家 Van Marum 發現雷雨後的空氣中含有特殊的草腥味兒發現臭氧；Cruickshank 於 1801 年以純氧進行水的電解，於陽極上亦獲得相同味道的氣體，此乃是電化學製造臭氧的開端；直至 1840 年，由另一位德國化學家 Schonbein 以希臘 Ozein 命名(即“新鮮空氣”的意思)。自然空氣中臭氧濃度約為 0.01~0.04ppm，臭氧於室溫下為一無色的氣體，其由三個氧原子組成的不穩定氣體，容易產生氧化還原反應，濃度高時會刺激鼻子、喉嚨與呼吸道，化學式為 O_3 ，是氧的同位素，具有強氧化力與分解力，是一種強氧化劑及強力的殺菌劑。

臭氧為空氣中氧分子(O_2)受到高能量電荷或脈波衝擊時產生之反應物。氧分子因原子連接鍵會造成不平衡而斷鍵，游離出氧原子(O)，並與其餘氧分子結合而形成臭氧。臭氧之特性為不穩定氣體，具強烈腐蝕性及氧化性，其空氣中濃度的性質及毒性列於表 2-1。

目前臭氧的製造方式包括光化學法及放電法等技術。光化學法一般以低壓汞燈紫外線(UV)光學為主。在波長介於 175nm 至 200nm 時，可將空氣中氧分子解離再形成臭氧。在波長介於 240nm 至 300nm 時，反而會造成臭氧解離而還原。此項技術多用於製造少量臭氧的應用。放電法(cold corona)則利用一對電極體及介電質，施以 6~18 kV 高壓電時，對應電極中間間隙產生的電子來衝擊通過之空氣氧分子，如圖 2-6 與 圖 2-7 所示。其原理類似自然介之電擊現象，因此對空氣的溼度要求很高(臭氧產生效率隨空氣溼度增高而降低)。另一種技術為電漿法(cold plasma)，利用含鈍氣(inert gas)之玻璃真空管(鈍氣為電極體，玻璃

為介電質) 在高能量下產生的電子衝擊而製造臭氧。後兩者皆可製造出高純濃度臭氧氣體 (>20%v.)，其中又以 corona discharge 技術最為成熟並廣泛應用。

表 2-1 臭氧濃度的高低及接觸時間長短，對人體的影響及反應

| 臭氧(ppm) | 作用 |
|-----------|--|
| 0.01~0.02 | 空氣中聞起來，可感覺有略帶草鮮味、無色 |
| 0.1 | 很明顯能聞到臭氧的味道，鼻子會有刺激的感覺 |
| 0.2~0.6 | 3~6 小時長時間接觸，會感覺到眼睛乾澀、視覺不佳 |
| 0.5 | 味道辛辣、承淡藍色、明顯感覺咽喉及上吸呼道會有明顯的刺激感 |
| 1~2 | 接觸時間 2 個小時以上，會感到頭痛、胸部疼痛、上呼吸道感覺乾燥、更長時間的接觸，可能會造成慢性中毒 |
| 5~10 | 會感到脈搏加速、身體肌肉酸痛、反應速度受影響等症狀，若長時間曝露則可能會導致肺水腫 |
| 15~30 | 小動物若長期曝露 2 個小時以上，將會導致死亡 |
| 50 | 人體若長期曝露超過 1 小時以上，會有生命危險 |

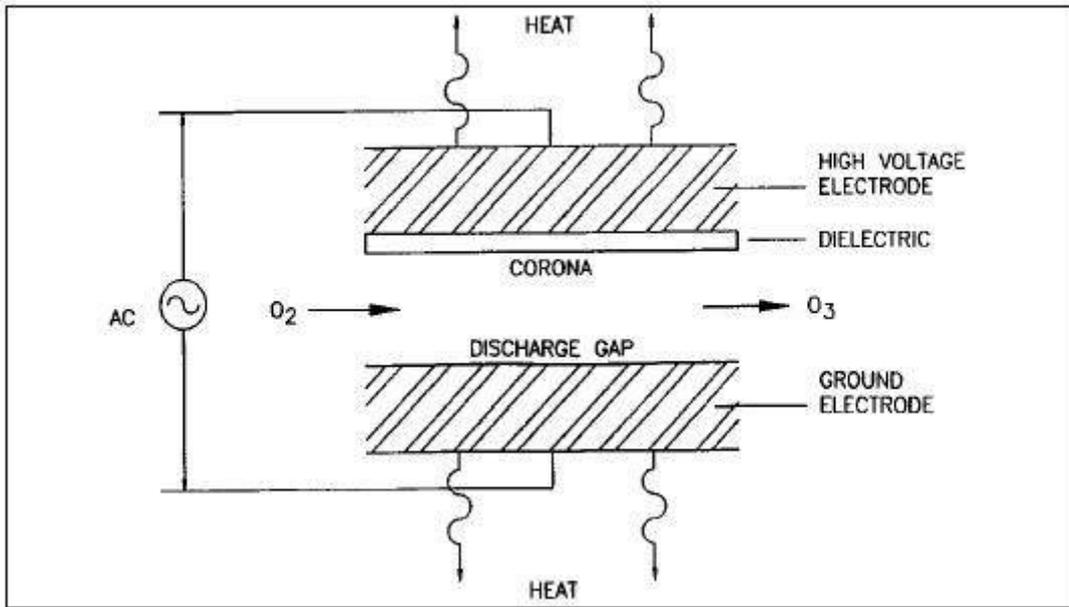


圖 2-6 以電漿產生臭氧之裝置示意圖[3]

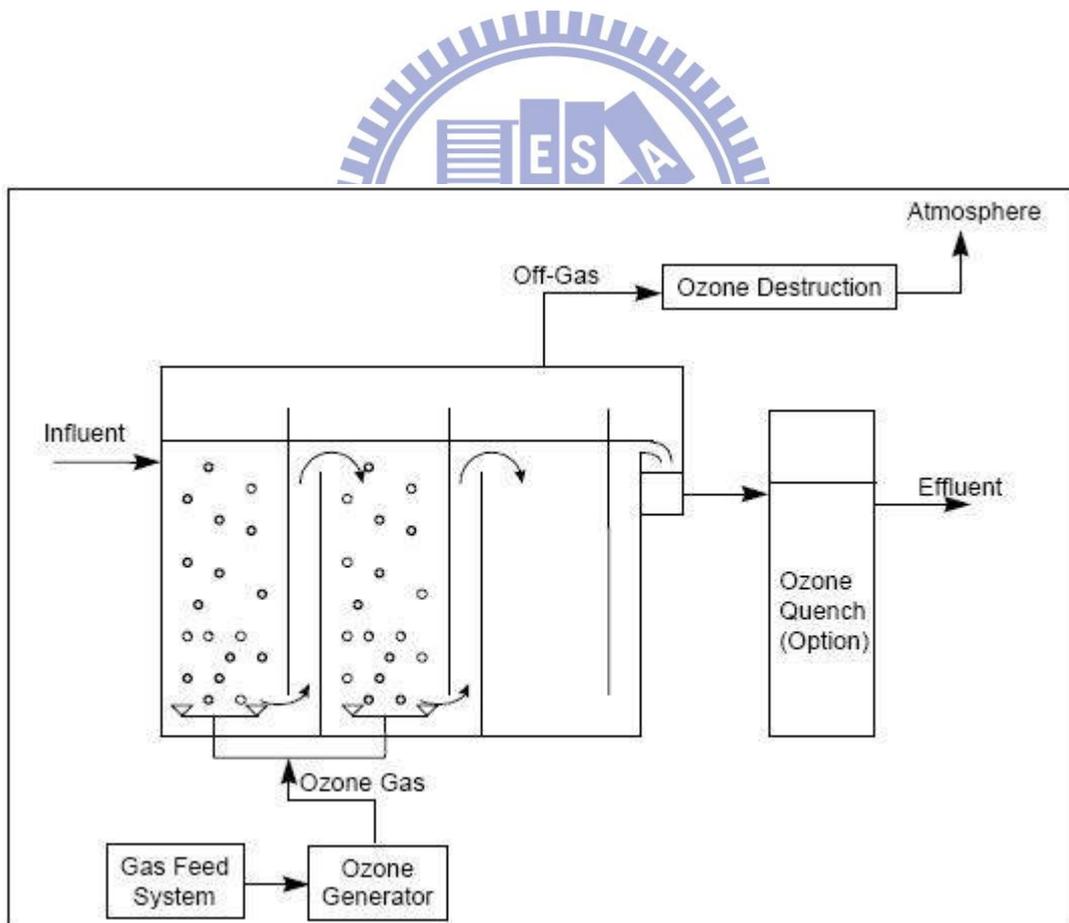


圖 2-7 臭氧系統示意圖[3]

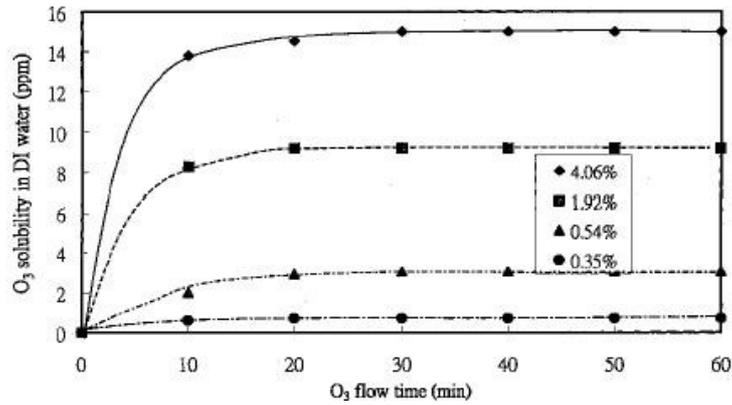


圖 2-8 氣態臭氧濃度對臭氧水溶解度之影響(DI Water:25 ° C) [4]

表 2-2 文獻報告之臭氧水分解動力階數一覽表

| | pH | Temperature °C | Reaction order with respect to [†] | | | | Activation energy KJ/mol | Reference |
|----------------|----------|-------------------|---|-----|---------------|-------|---|--|
| | | | ozone | | hydroxide ion | | | |
| | | | a | c | b | d | | |
| Base | 8-10 | 20 | 1 | | 1 | | Stachelin and Hoigne, 1982 Forni et al., 1982 Rizzuti et al., 1976 Czapski et al., 1968 Kilpatrick et al., 1956 Stumm, 1954 Tomiyasu et al., 1985 | |
| | 11-13 | 20 | 1 | | 1 | | | |
| | 12-13.5 | 18-27 | 1 | | 1 | 96.3 | | |
| | 10-13 | 25 | 1 | | 1 | | | |
| | 8-10 | 25 | 2 | | 0.63 | | | |
| | 7.5-10.5 | 1.2-19.9 | 1 | | 0.75 | 111.8 | | |
| | 12-13 | 20 | 1 | 1 | 2 | 1 | | |
| Acid/weak base | 2-9 | 3-35 | 1.5 | 1 | 0.28 | 1 | 74.5, 86.2 | Morooka et al., 1978 Sotelo et al., 1987 Huang and Chen, 1993 Gurol and Singer, 1982 Kilpatrick et al., 1956 Nadezhdin, 1988 Teramoto et al., 1981 |
| | 2.5-9 | 10-40 | 1 | 1.5 | | 0.5 | 41.2, 84.2 | |
| | 2.7-10.2 | 12-28 | 1 | 1 | 1 | 0.125 | 59.9, 114.4 | |
| | 2-10 | 20 | 2 | | 0.55 | | | |
| | 0-7 | 25 | 1.5 | | | | | |
| | 3-7 | | 1.5 | | 0.5 | | | |
| | 7 | 20 | 1.5 | | 1 | | | |
| | 7-12 | | 1 | | 0.5 | | | |
| | 1-13.5 | 25 | 1 | | 0.88 | | | |

† General kinetic expression: $k_1[O_3]^2[OH]^{-1} + k_2[O_3][OH]^{-1}$

臭氧之水溶解度(solubility)對於製造含臭氧超潔淨水(ozonated ultrapure water)是一環重要瓶頸。影響臭氧水溶解度的主要因素包括氣態臭氧的濃度、溶液溫度及酸鹼度。Park and Han 曾利用不同臭氧濃度，在常溫常壓下測得相對之水溶解度，其結果示於圖 2-8。在臭氧濃度約 4%時，可達到飽和水溶解度約 15ppm；而當濃度下降為 0.35%時，則水溶解度僅為 0.7ppm。相對的，水溫度對臭氧解度的影響可由圖 2-8 中看出。在低溫時臭氧溶解度明顯增高。在同樣的氣態濃度下，15°C 水溫可達約 25ppm 的水溶度，而在 40°C 時的水溶度僅為 <2 ppm。溫度高於 40°C 則對溶解度無顯著的影響。酸鹼度對臭氧溶解度亦可由圖 2-9 A 中得知，圖 2-9A 顯示臭氧在 NH₄OH 溶液中之溶解度及相對 pH 值。由於臭氧本身為酸性，

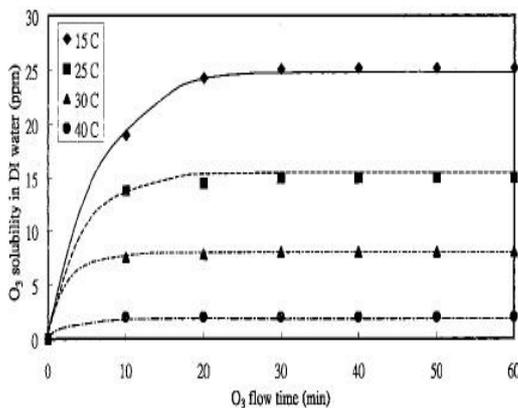


圖 2-9 水溫度對臭氧水溶解度之影響(DI water 4.06% O₃ in air)[4]

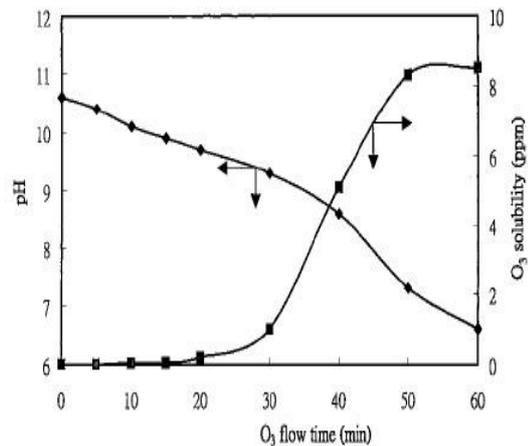


圖 2-9 A 水酸鹼對臭氧水溶解度之影響(in NH₄OH solution) [4]

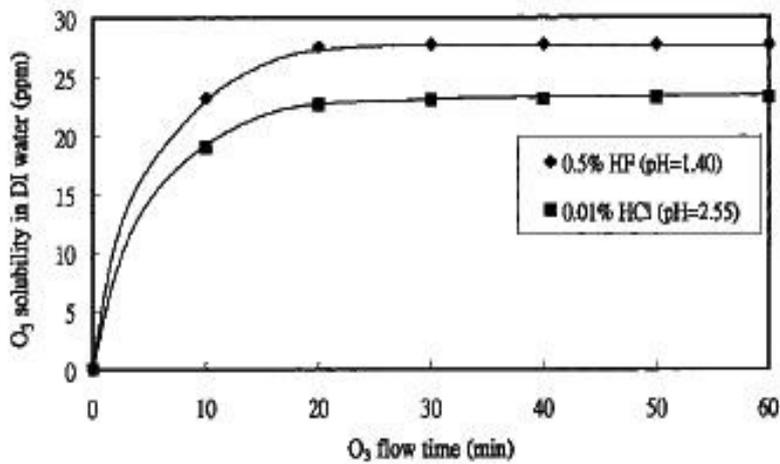


圖 2-9 B 水酸鹼對臭氧水溶解度之影響(in dilute HCl or HF solution)[4]

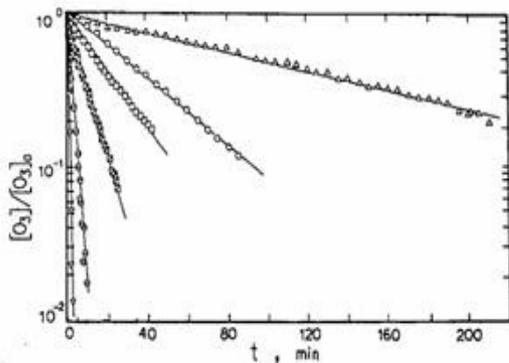


圖 2-10 臭氧在純水溶液中-階式(first-order)分解動力(temperature:12 ° C)[5]

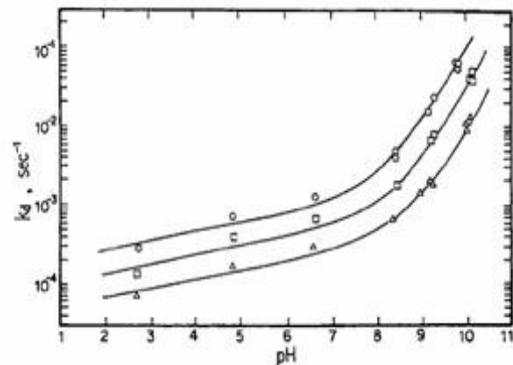


圖 2-11 臭氧分解-階式係數(first-order kinetic constant)與 pH 之關係圖[5]

因此隨時間增長， NH_4OH 溶液的 pH 值從鹼性漸轉為酸性。當 pH 值小於約 9.5 時，則明顯看出溶解度的增加。圖 2-9B 為臭氧在兩種酸性溶液中的溶解度，在 0.5% HF solution

(pH=1.40)比在 0.01% HCl Solution(pH=2.55)高，其主要原因亦為溶液之酸鹼度不同。

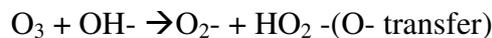
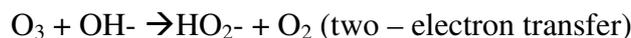
2.3.2 臭氧之水化學反應

臭氧之水化學反應速度及機制皆為臭氧潔淨水之設計基礎。近二十年度已有多方面關於臭氧在水溶液分解的研究報告，其中大部份為分解動力之研究。一般而言，除臭氧自行分解(self decomposition)外，經由氫氧離子(OH)反應而分解已被公認為主要的初分解 (initiation) 機制。但是由表 2-2 可看出，各研究對反應動力及後續分解途徑有相當程度的差異。例如對於臭氧之反應動力階數從一至二階都曾被提出，而對於氫氧離子更從 0.25 至 1 階不等。除實驗條件、方法、以及檢測法相異外，這些反應動力的差異應是臭氧在不同酸鹼度的機制不同而造成。

從最基本的臭氧自行分解及 OH-反解反應，可建立下列的反應式及動力式：



以及任何一種與 OH 的反應



動力式：

$$-d[O_3]/dt = k [O_3]^m \dots\dots\dots(1)$$

$$k = k_a [OH^-]^n \dots\dots\dots(2)$$

圖 2-9 為臭氧在不同 pH 值的水溶液之分解動力曲線。由此圖可得知一階式反應 (first order reaction) 可成立 (m=1)。但圖 2-10 & 2-11 顯示的反應動力係數並非與 pH 值成等階關係。

在鹼性環境中臭氧分解速率比在酸性環境中快得多。

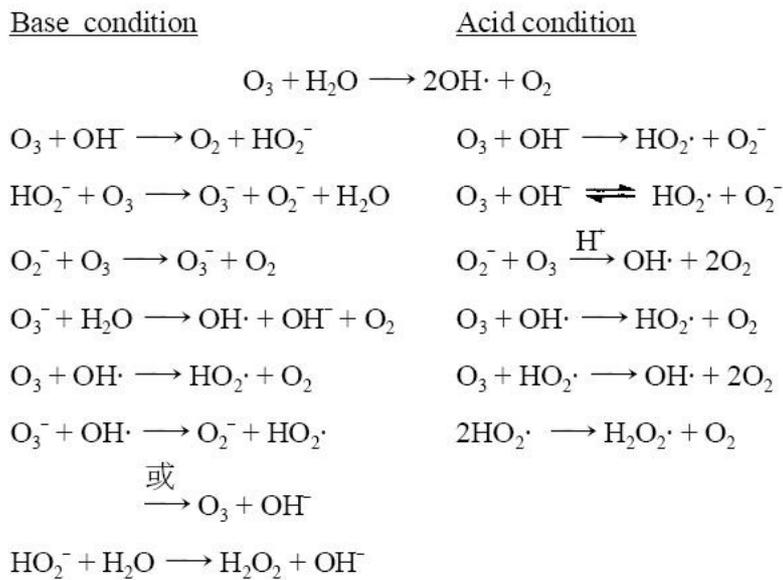
Teramoto et al.說明，當 pH 值大於 8 時，eq(2)可正確地形容動力式與 pH 之間的關係 (n=constant，介於 0.75 至 1 之間)。此說法亦可從圖九中驗證。而當 pH 小於 3 時，[OH-] 濃度不足以對臭氧分解形成明顯影響，因此分解動力亦可由一階式來表示。但是當 pH 值於 3 和 8~9 時，則形成不等階動力式的反應。在此情況下，出現兩種模式建立的方法：驗證法 (empirical method) 及推算法 (deduction method)。驗證法以 eq.3 作為基本模式：

$$-d[O_3]/dt = k_a[O_3]^3[OH^-]^b + k_b[O_3]^c[OH^-] \dots\dots\dots(3)$$

而推算法則以 eq.4 表示：

$$-d[O_3]/dt = k_1[O_3][OH^-] + k_2[O_3][HO_2] \dots\dots\dots(4)$$

其中 eq.3 為 eq.1 及 eq.2 之延伸，而 eq.4 則假設自由基(OH·, H₂O₂)穩定狀態(steady state)再倒推計算動力係數。而綜合相關文獻[6][7]提出的臭氧反應機制，可歸納出下列之反應路徑：



2.3.3 O₃ 對砂之作用

當 Wafer 進行前處理並放置於空氣中，空氣中的小分子附著在晶圓表面而逐漸形成一水份層。而空氣中的氧分子在溶解、飽和（氧氣之溶解度為 8.34ppm）後，擴散至砂表面，進而將砂結構氧化而形成氧化膜 native oxide。水分子亦可能直接與砂產生氧化反應，上述之兩種反應途徑皆屬自發性（spontaneous）反應，因此只要空氣中含有足夠水分子氧氣，native oxide 的形成便無法避免。當 Wafer 接觸到臭氧潔淨水後會迅速形成 native oxide，形成的速率較在空氣中快 10~100 倍。圖 2-12 為文獻歸納出的 native oxide 在不同環境介質中產生速率之比較，由圖 2-12 可看出 native oxide 的形成速率在臭氧水中最快，再來是雙氧水、空氣、及含低溶氧的超純水。這是由於臭氧在水中分解後產生的氧離子及自由基迅速氧化砂表面。因此，native oxide 的厚度會隨臭氧水溶解度增高而增加如圖 2-13，並在約 30 分鐘內達到一穩定厚度。[8]

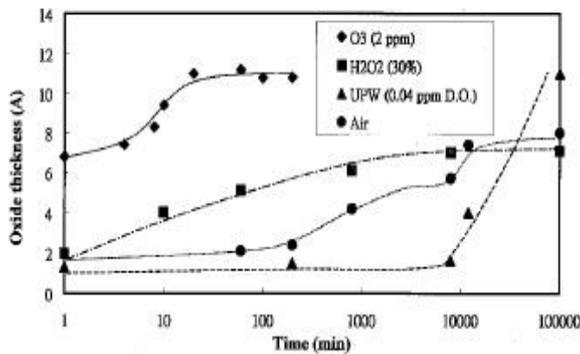


圖 2-12 Native oxide 在不同環境中形成之速度與厚度 [8]

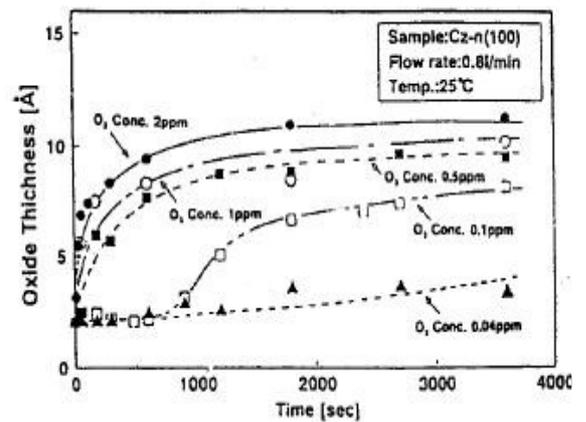


圖 2-13 Native oxide 在不同臭氧濃度溶液的形成厚度 [8]

由於臭氧潔淨水無法清除 native oxide，目前普通使用的氟氫酸(HF)溶液仍為移除 native oxide 最有效的方法，因為 HF 可修飾矽表面形成 hydrogen-terminated 狀態(Si-H)。

Oxide 移除後再用超純水清洗含氧離子物質。但是處理過的 Wafer 表面仍有可能重新與水分子反應而轉為 Si-O-Si 或 Si-OH，因此防止 native oxide 再度形成的最好辦法是避免晶圓暴露於含氧氣及水分的環境中。Morita 等人[9]在近兩年中發展出氫化潔淨水(H₂-UPW)來修飾晶圓表面。

為評估臭氧催化形成的 native oxide 對晶圓表面粗糙度的影響，Ohmi 等人[10]利用原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 觀察表面形貌。他們發現 native oxide 形成後的表面較原本矽表面更為平坦，顯示臭氧催化形成的 oxide 為規律性的形成。而因 HF/H₂O₂ 清除 oxide 後，表面粗糙度與 oxide 形成前並無明顯差異。但是當殘餘有機物存在時，則 0.5% HF 溶液仍無法完全移除 oxide。因此 Ohmi 等人建議優先處理有機及金屬污染物，接下來清除微粒，最後再利用 HF 溶液移除 native oxide。

由於臭氧的 redox potential 較 H₂SO₄、HCl、及 H₂O₂ 都高，因此用 O₃-UPW 去除有機物及金屬的效率較之 SPM、HPM(SPM 與 HPM 為半導體濕式清洗技術通稱)等傳統方法有過之而無不及。Ohmi 曾比較 O₃(5ppm)-UPW 及 SPM 的去除效果，發現 O₃-UPW 處理後的有機殘餘為 SPM 的 1/3。Tardif 等人[9]則用 6ppm O₃ 與 SPM (120°C)去除有機物而得到相近的效果。在金屬去除方面，Ohmi 亦得到相近的效果。Morita[11]等人亦得到類似去除貴金屬的結果。殘餘的有機及金屬大都凝聚於 native oxide 中而不易被直接氧化或溶解。

相較於有機及金屬污染物，微粒的去除比較困難。去除微粒最有效的方法是改變晶圓或微粒表面電荷性質，使兩者產生有效庫倫靜電斥力。可行的方法包括提高 pH 值或添加 surfactants。然而這兩種方法皆需用到大量化學品，而且可能產生去除 surfactant 的困難。因此 Li 等人[12]利用 O₃-UPW 去除微粒，發現晶圓表面的接觸角度 (contact angle) 隨時間

增長而減少，顯示表面逐漸由抗水性 (hydrophobic) 變為親水性 (hydrophilic)，和添加 surfactants 的效果類似。因此微粒子之去除亦隨 O₃-UPW 清洗時間而增加。另外，Hattori[13] 利用 O₃-UPW 及 HF 的單片玻璃旋轉清洗法 (single-glass spin cleaning) 去除微粒，發現去除效率與時間長短無必然關係，主要是因為微粒會隨 oxide 的移除而減少。這兩種相異的結果顯示微粒的組成及性質甚為複雜，因而附其及清除機制也不盡相同。

綜合上述的結果，可知 pre-cleaning 的關鍵在於潔淨水的氧化力、改變 Wafer 或微粒表面荷電性質、以及去除 oxide 的能力。目前發展的趨勢為：先用 O₃-UPW 去除大部分有機、金屬，再用 HF 清除 oxide 及附著於 oxide 的污染物，最後再以 O₃-UPW 清洗生成 native Oxide。

對於光阻劑去除，O₃-UPW 在近三年內已逐漸應用於光阻劑的去除。Kashkoush 等人[14] 發現潔淨液溫度愈高，光阻劑的去除速率愈快。然而前文也曾提及臭氧在低溫時的溶解度較高。因此，利用加溫的 DI Water (Deionized water, 去離子水) 去混合低溫的臭氧溶液來控制水溫，以儘量符合兩者之要求。並提出 O₃-UPW 的水溫甚至比臭氧濃度還重要。因此雖然臭氧濃度被加溫水稀釋，其光阻劑去除效果仍比低溫高濃度的臭氧液為佳。

光阻劑一般為 -CH₂ 之聚合化學物，因此與臭氧的反應式可簡化為：



亦即每一單位莫耳的光阻劑需三單位莫耳的臭氧方可完全氧化，因此在等溫下，光阻劑的去除效率隨臭氧濃度增高而增加。Kashkoush 等人[14] 曾觀察不同溫度的 O₃-UPW 在 10°C 時的侵蝕速率 (etch rate)，發現當臭氧濃度超過 60ppm 時，etch rate 可達約 500 Å/min。而當濃度低於 10ppm 時，則 etch rate 降低至約 200 Å/min。不同廠牌的光阻劑之 etch rate 並無明顯差異。Nelson 更進一步利用噴嘴式 (spray type) 系統增加臭氧與晶圓表面的傳輸擴散效率。結果在臭氧濃度 40ppm 及水溫 40°C 的 O₃-UPW，達到 1000 Å/min 以上的 etch rate。

如塗覆一層 $1.0 \mu\text{m}$ 的光阻劑，僅需約 10 分鐘即可完成（不含上下潔淨機台時間）。

圖 2-15 顯示 O_3 -UPW 去除光阻劑的幾種可能發生的途徑，其中 M 代表反應物（光阻劑），I 代表自由基起始物（initiator），R 代表反應物衍生的自由基。Nelson[15]發現臭氧以直接氧化為光阻劑去除的最主要機制。而當自由基經由某種起始物（如 Al）而產生時會先破壞臭氧，因而大幅減低光阻劑的去除效率(圖 2-16 a.b)。解決此問題的方法之一為添加自由基清除劑（radical scavenger）如 HCO_3 或 CO ，以保持臭氧濃度及光阻的去除效率。 O_3 -UPW 對於電漿除火（plasma ashing）後的殘餘光阻的去除效果有限，並且造成的微量污染仍有待改善。[15]

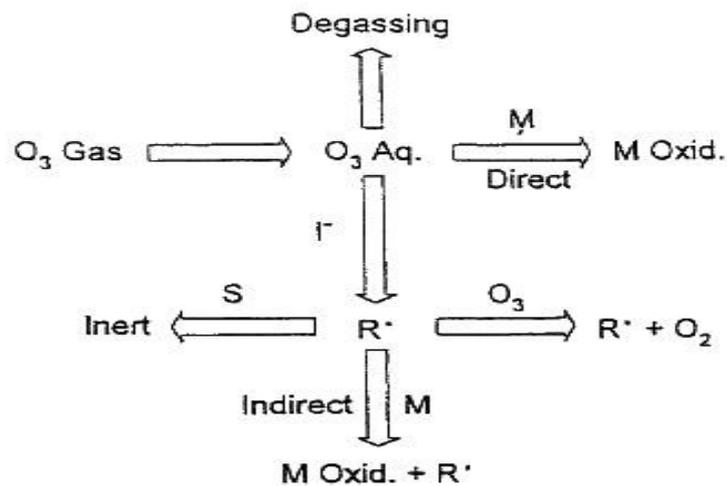


圖 2-14 臭氧反應途徑示意圖 [16]

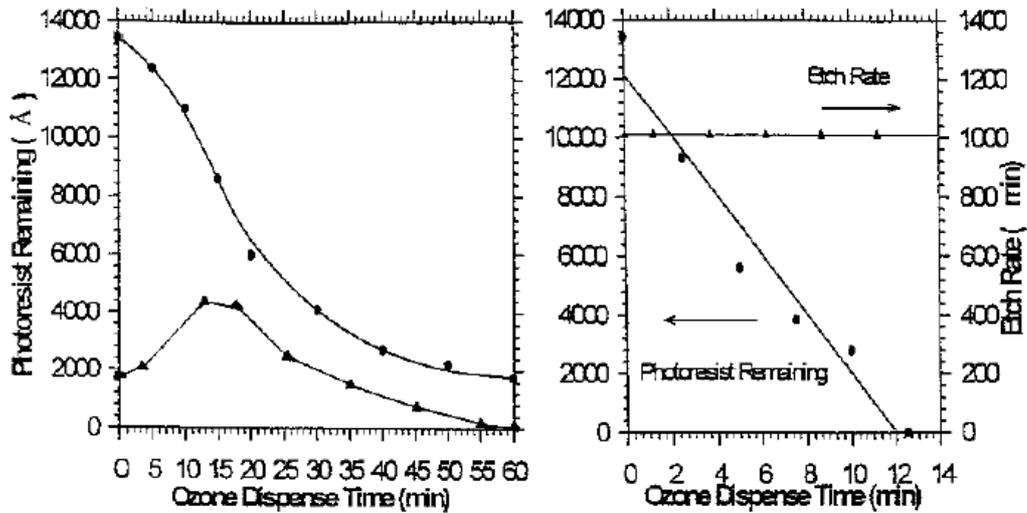
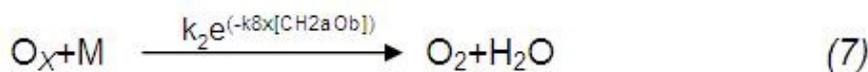
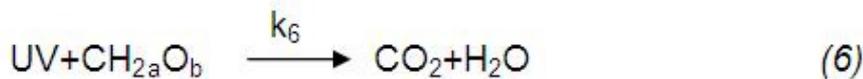
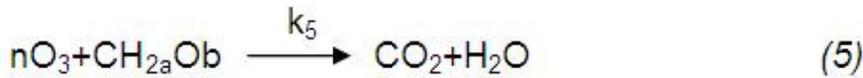
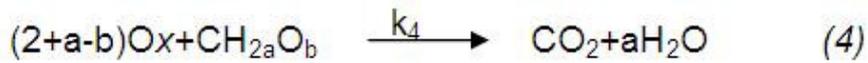
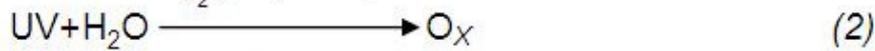


圖 2-15 (a) 臭氧潔淨水在含 Al 下, 去光阻劑之曲線圖 (40ppm O₃) [15]

(b) 臭氧潔淨水在含 Al 下, 加入 0.01M NH₄HCO₃ 去光阻劑之曲線圖 (36ppm O₃)

2.3.4 O₃ 對砂之最新應用

UV/Ozone 氧化技術其原理是利用 UV 與 Ozone 反應所產生的大量具有強大氧化能力的自由基將水中有機雜質完全分解、礦化，在妥善的設計與操作參數控制下，可以有效將廢水中的有機物完全分解去除，反應後無殘餘物殘留。水處理工程常利用的 UV 波長為 254nm 的紫外線光主要應用於消毒與分解臭氧之系統。波長 185nm 的紫外線主要用於去除 (Total organic contamination, TOC 通稱總有機碳) 之系統，可直接降解有機物質，同時 185nm 的紫外線照射水分子，水分子分解得到氫氧自由基，進而持續氧化有機物質；若在臭氧存在狀態下，經 UV 照射後，臭氧在水中將先形成 H₂O₂，緊接著再分解成氫氧自由基(OH·)，此活性物質具有更高氧化能力可再分解更多的有機物。UV/Ozone 程序氧化水中有機物質之機制與紫外線光解及臭氧氧化有相重疊之部分，但主要機制包括水中有機物化合物經由紫外線輻射所產生直接激發形式的氧化，水中有機化合物經臭氧分子直接臭氧化，及水中有機化合物經自由基的氧化：



上述反應中， O_X 為反應過程中產生之活化、具有氧化力之中間產物，如氫氧自由基， M 為可中和 O_X 之化學物質， a 與 b 為某一化合物其化學分子式中 H 與 C 元素之個數。反應(1)為臭氧於水中形成成自由基之反應；反應(2)為水分子經由紫外線光解產生自由基之反應；反應(3)為紫外線光解溶於水中之臭氧產生自由基之反應；反應(4)、(5)及(6)分別為自由基、臭氧與紫外線與有機化合物氧化分解成二氧化碳與水反應；反應(7)為中斷自由基之反應。 $k_1 \sim k_7$ 為各反應之反應速率常數， K_8 為 Beer 定律中與溶液有關之常數。

單獨臭氧氧化之機制包括反應(1)、(4)、(5)及(7)，單獨臭氧氧化之機制包括反應(2)、(4)、(6)及(7)，結合臭氧與紫外線氧化之機制則包括反應(1)至(7)。

最近幾年已經有透過 Ozone 成長 Oxide 的研究，從實驗的驗證可以改善介面以及電子元件的特性(低漏電流與高崩潰電壓)，最主要為 SiO_2 能夠有 insulating properties，隔絕元件失效的情形，利用 ozone 成長 Oxide 薄膜比起一般傳統成長 Oxide 溫度約 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 來的較好 Quality。如圖 2-16 利用 uv-ozone exposure 製程條件 20°C 30min 在 poly-Si 薄膜上形成 Oxide film 6nm 的厚度[17]，其中實驗

提到利用 XPS spectrum 與 FTIR vibration 分析，驗證 Si-O 鍵結的能量差異，Christian K Fink¹ 等提出利用 ozone 氧化機制的三個優點，分別為在低溫下快速氧化、Growth rate independent of surface orientation、以及改善電子界面的特性，在 1965 年 Deal 和 Grove[18] 提出利用在 O₃ and H₂O 在高的溫度下，其界面的成長反應分三個階段，如圖 2-17 所示：

$$X=At \quad (1)$$

$$X^2=X_0^2+Bt \quad (2)$$

X 氧化層厚度(nm)及 t 氧化的時間(min)，因 Growth rate 而改變，可以看出 Oxide layer 成長速率會以 linear growth 方式呈現

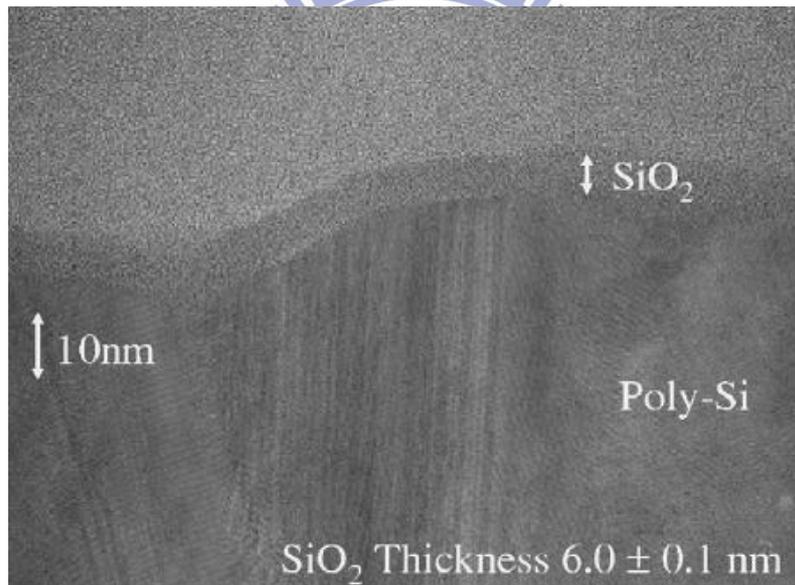


圖 2-16 HR-TEM of cross section of poly-Si with SiO₂ film. After ozone exposure for

30min at 20°C ©2007 The Electrochemical Society [17]

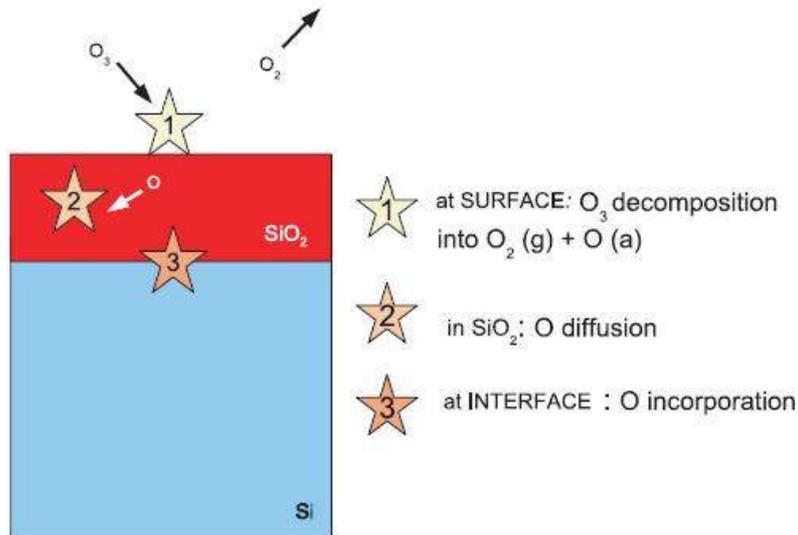


圖 2-17 Schematic representation of how silicon oxide grows by oxidation in O_3 [18]

2.3.5 臭氧與有機物的反應機制

臭氧在水溶液中與有機物的作用相當複雜。Hoigne and Baker [19]，將這些複雜的反應分成兩類：(1)水溶液中的臭氧直接氧化有機物稱為直接臭氧作用(direct ozonation)，及(2)溶解於水溶液中的臭氧分解成氫氧自由基等氧化力較強的二次氧化物，再與有機物進行氧化反應稱為自由基臭氧氧化作用(radical ozonation)。因此臭氧化的系統中，溶液中的有機物同時遭受臭氧攻擊的直接反應和臭氧分解所產生的氫氧自由基之自由氧化反應。一般臭氧直接氧化的反應速率常數較小，但水中溶臭氧濃度相對於自由基的濃度為較高；氫氧自由基的氧化速率常數較大，而氫氧自由基的濃度相對很小。Hoigne and Baker 發現：(1)在酸性條件下，藉由臭氧分子的氧化反應為主要。(2)再有利於產生氫氧自由基的條件下，如高 pH 值、照射 UV 光、添加過氧化氫等，則自由基氧化會成為主要反應。

對於臭氧直接反應機制[20]包括有(1)環加成反應，(2)親電子反應，(3)親核反應等種類反應。環加成反應(cyclo addition reaction)係因為臭氧電偶極(electric dipole)結構，臭氧分子會於有機物未飽和鍵上進行 1-3 電偶極的環加成反應而形成臭氧化物，而後在水溶液中分

解成羰基(carbonyl)(醛或酮)化合物及兩性離子(zwitterions)，可再進一步反應生成含氫基-過氧基(hydroxyl-hydroperoxide)之化合物與過氧化氫。如下圖 2-18:

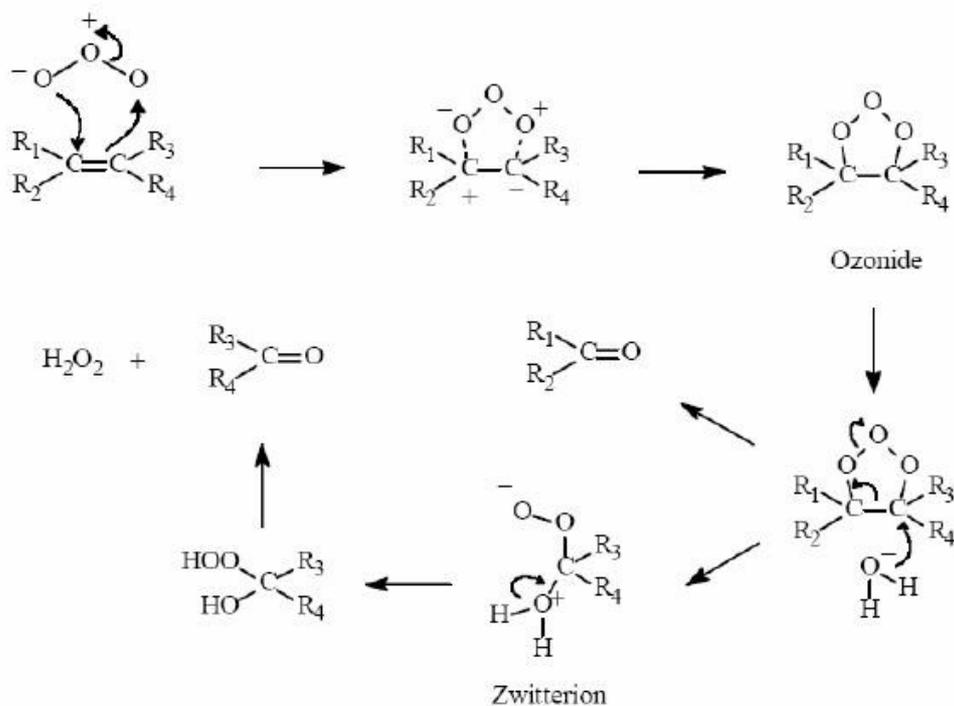


圖 2-18 環加成反應[20]

親電子反應(electrophilic reaction)會受限於化合物周圍的電子密度，主要發生與芳香族化合物的反應，芳香族之取代反應系提供電子的官能基(如-OH、-NH₂)，與臭氧進行鄰位(ortho)、對位(para)的取代反應，但是芳香族環上如有消耗電子的官能基(如-COOH、-NO₂)者，則較不易與臭氧進行反應。如圖 2-19

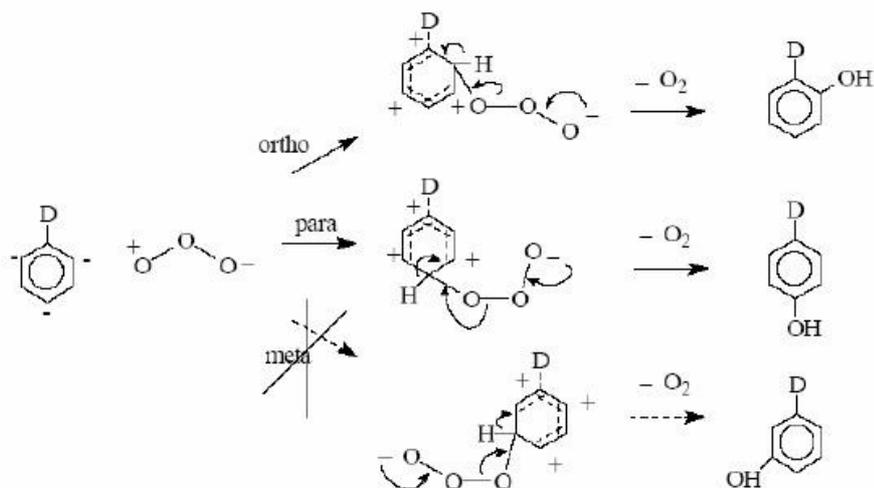


圖 2-19 臭氧分子行親電子反應機制[20]

親核反應(nucleophilic reaction)主要發生在分子結構中缺乏電子的位置上，特別是連接著消耗電子的官能基上。

對於自由基鏈鎖反應(Free radical chain reaction)，臭氧在水中易受氫氧根離子的催化而形成氫氧自由基，由於氫氧自由基還原電位比臭氧分子要來的高，故氧化力比臭氧更強。而自由基與有機物之反應物機制如下：

- (1) 氫氧基加成(hydroxyl addition)
- (2) 氫離子抽出反應(hydrogen abstraction)
- (3) 電子轉移(electron transfer)

而自由基鏈反應易受水中自由基捕捉(radical scavengers)的影響而減少自由基的數量。自由基捕捉劑如碳酸根、碳酸氫根，其與氫氧自由基之反應速率很大，而對自由基鏈鎖反應造成抑制作用。若有有機物不易被臭氧給直接氧化，可嘗試提高溶液之 pH 值，或利用紫外線及添加一些金屬離子(Fe^{2+}) 催化臭氧產生更多氫氧自由基，可加速難分解物質之氧化效率。

由表 2-3 [19] 看出臭氧直接氧化的反應速率常數相差頗大($10^{-7} \sim 10^3 \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$)，因此可認定臭氧值皆氧化的反應在各物種間具有較大的選擇性。而此類多為臭氧與具有活性活性環狀化合物(苯環等)的氧化反應。

表 2-3 臭氧與有機物反應速率常數[19]

| 反應物 | Pka | 溶液 pH 範圍 | 反應速率常數($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$) |
|--------------------------------------|---------|----------|--|
| | | | k_{HB} |
| 2-chlorophenol | 8.3 | 1.8-4 | 4.4×10^2 |
| Fumaric acid | 3.0/4.4 | 2-5 | 6.0×10^3 |
| Maleic acid | 1.8/6.1 | 2-6 | 1.0×10^3 |
| Succinic acid | 4.2/5.6 | 4-6 | < 3.0 |
| Malonic acid | 2.8/5.7 | 2 | < 4.0 |
| Propionic acid | 4.9 | 2-5 | < 4.0×10^{-4} |
| Acetic acid | 4.75 | 2.5-5 | $\leq 3.0 \times 10^{-5}$ |
| Glyoxylic acid | 3.2 | 1.5-5 | 0.17 |
| Oxalic acid | 1.2/4.2 | 5-6 | --- |
| Formic acid | 3.75 | 2-4 | 5.0 |
| $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ | 2.0 | 2 | < 1.0×10^{-4} |
| $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ | 10.3 | 8-10 | $\ll 1.0 \times 10^{-2}$ |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ | 15.7 | 8-10 | < 1.0×10^{-7} |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ | 11.6 | 5-6 | < 1.0×10^{-2} |
| Cl^- | --- | 2-4 | |

但自由基反應則不具有選擇性，故其可以與低分子有機酸、醛類、酮類等進行反應-而這些化合物對臭有分子而言卻是反應極慢的物質。表 2-4 [20]及表 2-5 [21]分別為臭氧和氫氧自由基與有機物反應速率常數，表 2-5 為臭氧直接反應與間接反應之比較。

表 2-4 氫氧自由基與有機物反應速率常數[21]

| 反應物 | 溶液 pH 值 | 反應速率常數($M^{-1}sec^{-1}$) |
|----------------------|---------|----------------------------|
| 2-chlorophenol | 6.5-7.7 | 1.2×10^{10} |
| catechol | 9 | 1.1×10^{10} |
| hydroquinone | 6-7 | 2.1×10^{10} |
| p-benzoquinone | 7 | 1.2×10^9 |
| fumaric acid | 4-10.5 | 6.0×10^9 |
| maleic acid | 4-10.5 | 6.0×10^9 |
| succinic acid | 1.5-10 | 3.1×10^8 |
| malonic acid | 1-2.2 | 2.0×10^7 |
| malonic ion | 6-7 | 3.0×10^8 |
| propionic acid | 2-2.2 | 6.2×10^8 |
| propionate ion | 9 | 8.2×10^8 |
| acetic acid | 1 | 1.6×10^7 |
| acetate ion | 10.7 | 7.4×10^7 |
| glyoxal | 1.3 | 6.6×10^7 |
| oxalic acid | 0.5 | 1.4×10^6 |
| hydrogen oxalate ion | 3 | 4.7×10^7 |
| oxalate ion | 6 | 7.7×10^6 |
| formic acid | 1 | 1.3×10^8 |
| formate ion | 6-11 | 3.2×10^9 |
| SO_4^{2-} | --- | 1.6×10^6 |
| HCO_3^- | 7-9.4 | 8.5×10^6 |
| CO_3^{2-} | 11 | 3.9×10^8 |
| Cl^- | 2 | 4.3×10^9 |
| H_2O_2 | 7 | 3.0×10^7 |
| HO_2 | 7.7-11 | 6.8×10^9 |
| OH^- | 11 | 1.2×10^{10} |
| O_3 | 9-10 | 1.1×10^8 |
| $OH\cdot$ | 3.7-7 | 5.5×10^9 |

表 2-5 臭氧直接反應與間接反應之比較

| 項目 | 直接反應 | 間接反應 |
|----------|--|-------------------------------|
| 氧化劑 | 臭氧分子(O ₃) | 氫氧自由基(OH·, HO ₂ ·) |
| 氧化力 | 強 | 較強 |
| 反應 pH | 酸性、中性(pH≤7) | 鹼性(pH>7) |
| 反應速率 | 慢 | 快 |
| 作用機制 | 電偶極加成 親電子反應 親核反應 | 親電子加成 脫氫反應 電子轉移 |
| 選擇性 | 1.未飽和芳香族、烯類、簡單胺類 2.具羥基(OH)、胺基(NH ₂)、甲氧基(OCH ₃)等官能基的化合物 3.非極性與微極性分子 | 無 |
| 氧化產物 | 醛類、酮類、羧酸極性分子 | 醛類、酮類、羧酸、醇類 |
| 一次氧化產物生成 | 易 | 不易 |



2.4 非晶矽再結晶機制

2.4.1 前言

在由非晶矽薄膜轉變為複晶矽薄膜的過程中，結晶製程乃是最關鍵的技術，如圖 2-20 說明矽之結晶型態。多晶矽薄膜電晶體的製程已經有廣泛的研究成果，但其特仍受限於複晶矽薄膜內的晶粒邊界及缺陷密度[22]。所以將非晶矽結晶成複晶矽的技術是相當重要的，其結晶的品質將大大的影響元件中的特性。目前被大家廣泛採用的結晶技術有利用電漿輔助化學氣相沉積(Plasma Enhanced CVD, PECVD)或超高真空化學氣相沉積(Ultra-high Vacuum CVD, UHV-CVD)直接沉積多晶矽、準分子雷射結法(Excimer Laser Crystallization; ELC)、固相結晶法(Solid Phase Crystallization; SPC)、金屬誘發橫向結晶法(Metal Induced Lateral Crystallization; MILC)及新發展中的連續波雷射橫向結晶法(Continuous-wave Laser Lateral Crystallization; CLC)。

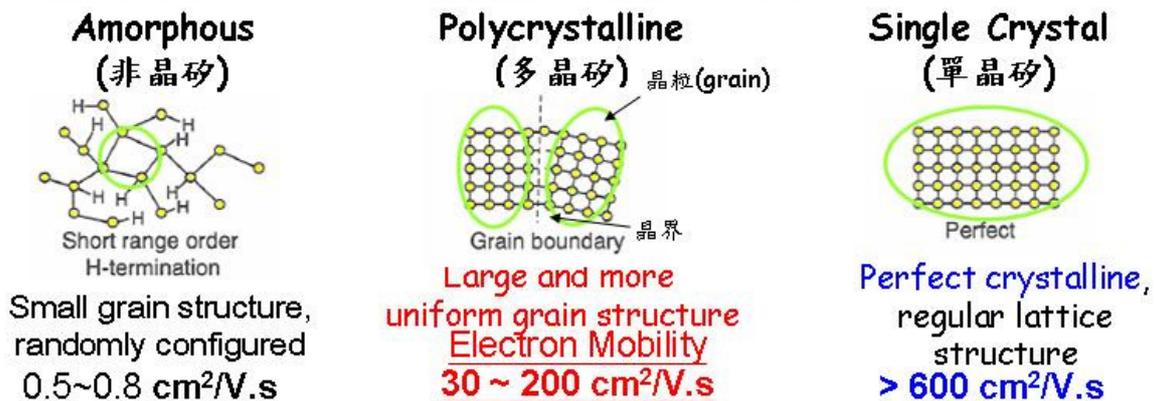


圖 2-20 矽之結晶型態分類

2.4.2 雷射結晶的發展

雷射結晶乃利用雷射能像在很短時間內(10~200ns)瞬間傳送大量能量至材料上，雷射提供的熱能將材料從表層開始向內部融熔，緊接著隨週遭環境溫度快速下降(Annealing)，而產生成核、成長再結晶效應(re-crystallization)。此製程，去除因傳統爐退火晶粒內部所產生的缺陷，且退火過程中不始基板溫度上升也不損傷基板，因此可改用低溫玻璃或可撓性塑膠基板，但在傳統爐退火(Furnace Annealing)或快速退火(Rapid Thermal Annealing, RTA)雖然具有較大的晶粒，但在節經過程中會產生微雙晶結構(Twin Plane Re-entrant Edge, TPPE)缺陷，而降低電性的表現。曾有學者結合爐退火及雷射退火法來增加晶粒大小並消除內步晶粒缺陷或獲得產生大晶粒少缺陷的最佳製程，故雷射結晶可消除內部缺陷的問題。[23]

2.4.2.1 連續波雷射(Continue wave, CW laser)(Nd³⁺:YAG 雷射)

連續波雷射中以 Nd³⁺:YAG 雷射在雷射結晶中運用較多由於穩定性佳，輸出光束的光學性質好，非常適合應用於材料加工，Nd³⁺:YAG 雷射為固態雷射的一種，早在 1993 年即被發表應用在多晶矽面板的製作[24]，其特點為輸出功率穩定性、半高波寬較窄(幾個奈米秒)、使用固態晶體、可靠性高、使用壽命長及維修成本低，且以連續波方式輸出，固化速率慢，可形成較大晶粒尺寸(>1 μ m)，但其雷射光束較小約 0.04~10cm，故必須以多次掃描方式並配合圖樣，來縮短結晶區域及時間，其大尺寸晶粒的優勢仍被多方面研究。

2.4.2.2 脈衝波雷射(Pulse wave laser)(Excimer laser)

脈衝波雷射即為準分子雷射(Excimer Laser)乃是於 1976 年由美國海軍研究實驗室(Naval Research Laboratory, NRL)所發展，準分子雷射(Excimer Laser)的原意是由『被激發的雙原子氣體』(Excimer Dimer)而來，Excimer 分別為 Excited Dimer 英文的前、後半部字元所組成，準分子雷射屬於氣體雷射，可以分為同核準分子(Excited Homonuclear Dimer, 或稱為

Excimer) ，如 F_2 、 Ar_2 、 Kr_2 、 Xe_2 等，及異核準分子(Excited Heteronuclear Dimer，或稱 Exciplex) ，如 ArF 、 KrF 、 XeF 、 $XeCl$ 等兩類。大多數常使用準分子雷射是 $ArF(193nm)$ 、 $KrF(248nm)$ 、 $XeCl(308nm)$ 屬於異核準分子，是經由被激發的鹵素(Halogen)原子，如 F 、 Cl 、 Br 等，與惰性氣體(Noble Gas)原子如 He 、 Ar 、 Kr 、 Xe 等結合而成的活化介質(Active Medium)，詳細名稱應為惰性氣體鹵化物準分子雷射，其發射脈衝光源在均屬紫外線(UV)光譜範圍($<400nm$)。因輸出光波均在紫外光領域，紫外光波長短，且可聚焦至極小之光點，光子能量便可大幅提高，故近十幾年來大量被應用於微細加工、微影製程、醫療用雷射刀、多晶矽結晶等領域。[25]

2.4.3 準分子雷射結晶原理及結晶的方式

2.4.3.1 準分子雷射原理

產生雷射光須具備下列三要素，即工作物質、激發裝置和共振腔：

- 1.工作物質:固態雷射即使用固體，如 $Nd^{3+}:YAG$ 雷射使用 $Nd^{3+}:YAG$ 晶體，氣體雷射則使用 He 、 Ar 、 Kr 、 Xe 氣體，是指受激發後可以產生所謂粒子數反轉(Population Inversion)現象的物質。
- 2.激發裝置:是指將某種型式之能量(在 $Nd^{3+}:YAG$ 雷射中是使用閃光燈光源、在準分子雷射中是使用 20~30kV 高電壓)加入工作物質中，使其激發至高能階，並產生粒子數反轉的裝置。
- 3.共振腔(或稱震盪器):即在工作物質的兩端加上同光軸的反射鏡(形成共振腔)，當光子在光軸方向往返穿梭不斷震盪衝撞激發出原子，達到放大的功能，使激發輻射光具有大於自發輻射光的能量。

2.4.3.2 準分子雷射結晶的方式

常用準分子雷射 ArF(193nm)、KrF(248nm)、XeCl(308nm)相關規格如表 2-6

表 2-6 常用準分子雷射規格表

| 雷射種類 | 波長 | 光子能量 | 功率 |
|------|-------|-------|----------|
| ArF | 193nm | 6.4eV | 30~60W |
| KrF | 248nm | 5eV | 150W |
| XeCl | 308nm | 4eV | 200~300W |

根據 $E=h \cdot \nu$ 計算求得光子能量，因 ArF 準分子雷射具有較大的光子能量約為 6.4eV，但其為準分子雷射中較短波長，光子能量與矽與矽鍵結能最為接近，故雷射中對矽薄膜主要以光熱效應為主，薄膜受到雷射能量密度影響，溫度隨能量密度增高而提昇[26]，影響矽薄膜深度也不同。

而準分子雷射結晶方面過去其中以 XeCl(308nm)研究較多，其主要原因為 KrF(248nm)、ArF(193nm)準分子雷射功率較低，使用壽命較前者短，XeCl 準分子雷射氣體來源較易取得，工業界多採用效率高與穩定性佳的 XeCl(308nm)準分子結晶方式，但對於較短波長的準分子雷射對結晶效應研究仍較少。目前及未來若以多晶矽結晶來分類，希望能達大大的晶粒且較少的晶界。可分為順序式測向(SLS)與超側向成長法(SLG)，如下作說明:

1.連續式側向固化法(Sequential Lateral Solidification,SLS)

連續式側向固化法也就是利用光柵、光罩的間距或形狀，利用準分子雷射退火(ELA)方式來作選擇性流動非晶矽(a-Si)主動層及鋁圖樣金屬層退火。遮蔽造成非晶矽薄膜層的熱傳導的差異，產生向固定方向成長的結晶，將雷射束照射在未遮蔽的薄膜上來控制側向的成長，包括將指定區域作完全熔融或促使先前已成晶粒作橫向的成長，在每次脈衝下，晶粒

產生的變化最大可達 1~100 μm 長[27]，此方之優點在於可獲得大於 1 μm 甚至更大的晶粒，且大幅提昇電性，但所需要付出的是要增加製程步驟，來先做好圖樣，再作雷射照射，在相同方向性晶粒時，當電子移動方向與晶界平行時，電子遷移率會大幅提高，當電子移動方向與晶界垂直時，反而會降低電子遷移率。過去利用 ArF 作 SLS 研究[28]；此製程之特點為可運用準分子雷射平台移動速率及光柵寬度控制多晶矽薄膜晶例成核及成長，在室溫下可獲得均勻分佈的晶粒。結晶的晶粒成長的長度視熔融態持續的時間而決定，較長的熔融態持續時間，獲得較長的晶粒長度，在成長長度與熔融區域尺寸兩者作良好的搭配，是控制多晶矽薄膜成核及成長超越大範圍的重要關鍵。

2.超側向成長法(Super Lateral Growth,SLG)

超側向成長法乃在特定或較窄的雷射能量密度範圍下發生，所獲得晶粒尺寸最大可達(~ μm)長。此區域有最大多晶矽晶粒稱(SLG)超側向成長，是因雷射能量足以將薄膜恰好接近完全熔融，此時晶粒不僅在垂直方向及側向晶粒吸收合併成大的側向晶粒。在不同雷射能量密度下，會有不同變化發生，當所獲得晶粒成長可到達~1 μm 長，這樣可以說是引發晶粒超側向成長機制[29]。導致多晶矽晶粒產生超側向成長，乃因於非晶矽薄膜受而快速熔融產生空間上的改變，或是”相變化”。使矽由非晶無序的結構，受到能量的驅使，而轉變成多晶有序的結構。僅有幾百奈米的非晶矽薄膜對熱能相當敏感，必須小心控制才能使多晶矽達到足夠的品質及晶粒大小分佈。

超側向成長法之優點為與連續式側向固化法比較減少了光罩或光柵的製作，製程少減少平台移動速率及光柵寬度控制等問題，且容易控制，無論單一步進式會連續掃描式，皆可利用光學調變透鏡來改善雷射照射面積，此法之缺點為於蝕刻或退火製程中造成表面粗糙度變差，會使電子在移動時受到阻礙，造成電子遷移率的下降，電性仍無法大幅提昇，故過去也有學者利用二次退火方式作多晶矽平坦化[30]，使表面粗糙值 10 μm^2 面積 RMS 值

降低至 6.5~8nm，國內工研院電子所對平坦化研究[30]，技術也推到多晶矽表面粗糙度值 $3 \mu\text{m}^2$ 面積 RMS 值低於 2nm，逐步改善元件均勻度、可靠度不佳的問題。過去利用 ArF 作 SLG 研究[31]：此製程利用多擊發數 2、8、68、128shots 作多晶矽薄膜側向成長，最大晶粒可達~4.5 μm ，在(111)具有很強的結晶方向，多晶矽結晶後表面非常平緩，結晶性良好完全減少了內部缺陷，平均晶粒分佈都可 1.5 μm 。可以知道溫度與擊發數為晶粒側向成長的動力，超側向成長晶粒微薄膜厚度的數倍大，晶粒呈現大型的柱狀結構(Columnar Structure)

2.4.4 多晶矽成長機制

2.4.4.1 表面形貌晶粒(Grain)成形

1.表面毛細管波作用機制-凝固過程造成晶粒邊界

這是在 1996 年由 D.K.Fork 等人所提出如圖 2-21 所示，主要利用毛細管波作用原理來說明，造成表面粗糙度導因在矽熔融時毛細管波作用所引發出來，固化時發生矽體積的改變，驅使液態矽朝向最後一區域凝固，利用 TEM 及 AFM 來觀察薄膜厚度的變化，發現薄膜受照射後在晶粒邊界處薄膜厚度增加並形成頂點，這效應大部分發生較窄的雷射能量區且有大的側向晶粒成長產生[32]。另外因為在液態矽密度($\sim 2.53\text{g/cm}^3$)大於固態矽密度($\sim 2.30\text{g/cm}^3$)，表示固態較液態時體積大，造成晶粒邊界與頂點的形成是在晶粒側向成長過程中最後凝固，由已成核聚集生成的矽晶粒(t_0)，濃度高液態矽開始朝向仍保持液態低濃度的矽固化(t_1)，當矽凝固區逐漸擴張時，會去填補在原來熔融液態矽區域更大的體積，並超過周圍的膜層(t_2)，最後當兩個以上晶粒相遇時，會形成脊狀物(Ridge)與凸起物(Hillock)(t_3)如圖 2-21 所示。

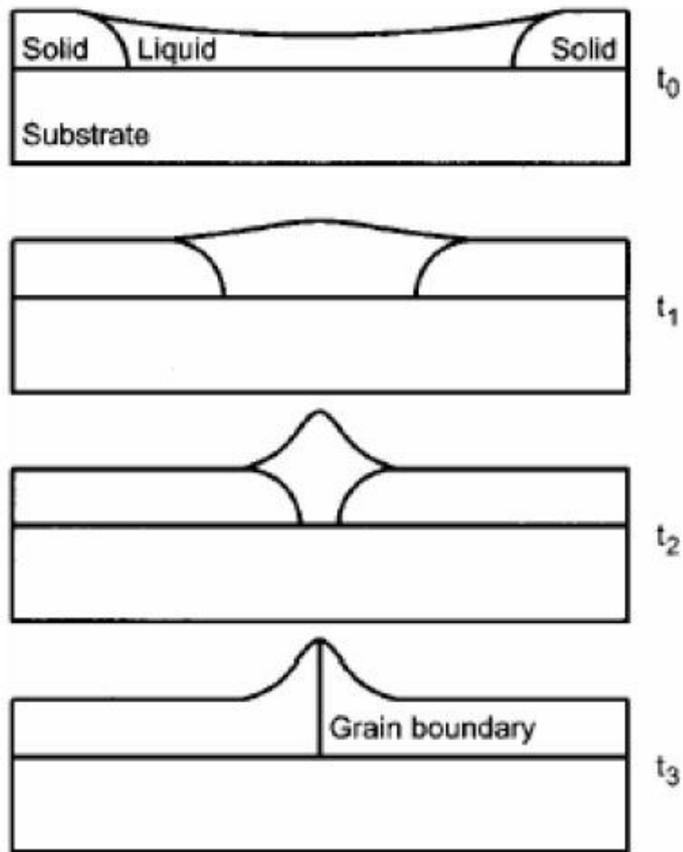


圖 2-21 表面毛細管波作用機制-多晶矽晶粒成長示意圖[32]

圖 2-21 多晶矽晶粒成長過程之各階段:

t_0 : 成核聚集之生成階段

t_1 部分融化之能量階段

t_2 完全融化之能量階段

t_3 近乎完全之能量階段

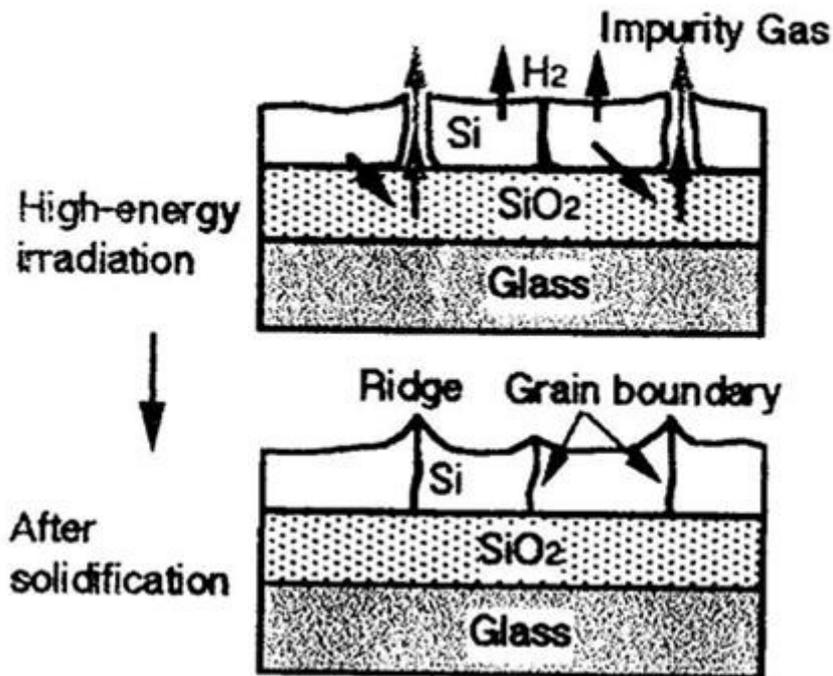


圖 2-22 表面毛細管波作用機制-多晶矽晶粒成長示意圖[32]

2. 爆炸結晶(Explosive crystallization)及相變化機制-形成晶粒結構(液-固態晶種成長)

爆炸性結晶法與傳統固相結晶法差異如下:傳統固相結晶當材料慢慢加熱後,熱的釋放是相當緩慢的,最後達到結晶固化的狀態,而爆炸性結晶則是在材料釋放瞬間加熱後,熱快速的釋放[33],達到結晶固化狀態,差別在於加熱的方式及熱釋放的速度,爆炸結晶固化速度遠大於傳統固相結晶,而矽鍍等薄膜具適用於爆炸結晶的材料,而在非晶矽材料經過爆炸結晶後形成多晶態材料,發生相變化的轉變。這個相變化機制是在 1993 年由紐約哥倫比亞大學 James S.Im 等人提出,利用 TEM 來觀察雷射誘發非晶矽薄膜結晶後各階段微結構相變化機制,依照晶粒大小與不同能量密度熔融時間,將其區分成兩個主要區域,在這區域之間的轉變可以獲得非常大晶粒的多晶粒薄膜,稱此現象為超側向成長,成長的模式是由殘留的固態晶種向液態矽成長,當接近薄膜完全熔融時發生超側向成長[34]。兩個主要區域分別為低能量密度區、高能量密度區、另介於兩能量密度之間為較難控制的超側向

成長區。

1.低能量密度區:當超過單發即可引發結晶能量密度門檻值，晶粒較小，但隨著入射能量增加晶粒逐漸增大，此區平均晶粒半徑最大到達約與薄膜厚度相近。

2.高能量密度區:一旦進入高能量密度區，能量密度增加不會影響顯微結構改變，均為較細的多晶矽薄膜。

3.超側向成長區:於低能量密度區增加微小的能量密度即會導致相變化的發生在，進而使晶粒發生大幅增加約薄膜厚度 2~2.5 倍大，稱此現象為超側向成長，當能量再提高一些，即進入高能量密度區成為細的多晶矽晶粒，改變另外基板之溫度亦對超側向成長過程有影響，在室溫及在高溫下，溫度於高溫下超側向成長所需之能量密度較室溫時之能量密度較小，且高溫下超側向成長最大平均晶粒值約是室溫下的兩倍大。

SLG 成長模式:

從 SLG 區域可得到最大的多晶矽，而最大的多晶矽的起源，推測是由一些不連續及微小的固態晶種在液態矽時，再結晶成長的結果，且這些晶種不會被熔融，所以將 SLG 區域作為接近薄膜完全熔融的狀態，當未熔融的矽不再保持連續膜層，反而呈現分離式的島狀，溫度開始下降時，由這些島狀的矽團成長。晶種與晶種間的距離是在晶粒彼此碰撞前發生超側向成長的長度，液態矽藉由熱傳導至基板溫度時，高溫基板導致淬火率降低，提供充分的降溫時間使側向成長在大量核點形成前先發生。[34]

2.4.4.2 柱狀物(Pillar)成形:

過去描述矽薄膜表面結晶行為之模型可區分為以下兩種:

1.晶粒模型:1996D.K.Fork [35] 等人提出當矽薄膜受到能量足以使其結晶，結晶行為中晶粒成長時，晶粒會彼此推擠，當晶粒成長到達極限時，會形成晶粒邊界(Grain Boundary)使表面粗糙度變差，並發生所謂晶粒超側向成長(SLG)，其所形成的隆起即為晶粒邊界。

2.柱狀物模型:2000 年 An Shin 等人[36]發現其矽薄膜結晶過程所發生圓柱狀凸起物

(Pillar)，提出第二種結晶模型，並證實其所形成之凸起物處也為結晶，但結晶之凸起物 Pillar 並不是晶粒邊界處。

An Shin[34]等人利用表面張力的模式來解釋雷射退火後，造成矽薄膜表面粗糙度變差的原因為柱狀物之形成，柱狀物的形成是由於熔融矽與微晶矽之間的附著力較熔融矽本身內聚力大時所造成的，在 D.K.Fork [35]所提出的晶粒成長模式當兩個晶粒彼此碰觸時會形成脊狀(Ridge)的晶粒邊界，當三個或更多晶粒時，可能會形成漩渦狀(Vertex)或柱狀物(Pillar)，柱狀物處皆為晶粒邊界，但在 An Shih 等人研究發現柱狀物並不是晶粒邊界處，柱狀物成形的機制如圖 2-20 所示，當受到準分子雷射照射時(a)，薄膜吸收準分子雷射的熱，形成上層為熔融液態的非晶矽，下層為未熔融固態的非晶矽，形成一個固液介面(b)，因為固液介面熱傳導較液氣介面佳，微晶矽開始在固液介面成核(c)，因微晶矽具有較高的熱傳導，液態矽一直向微晶矽成核累積，使其成長變大(d)，當微晶矽大到凸出液態矽的表面時，熔融矽與微晶矽之間的附著力較熔融矽本身內聚力大，熔融矽排列漩渦狀的晶粒結構與成核為柱狀物結構(c)，柱狀物不斷吸收周圍的熔融矽直到所有液態固化為止，部分區域會呈現多角形狀(f)，如圖 2-21 所示。

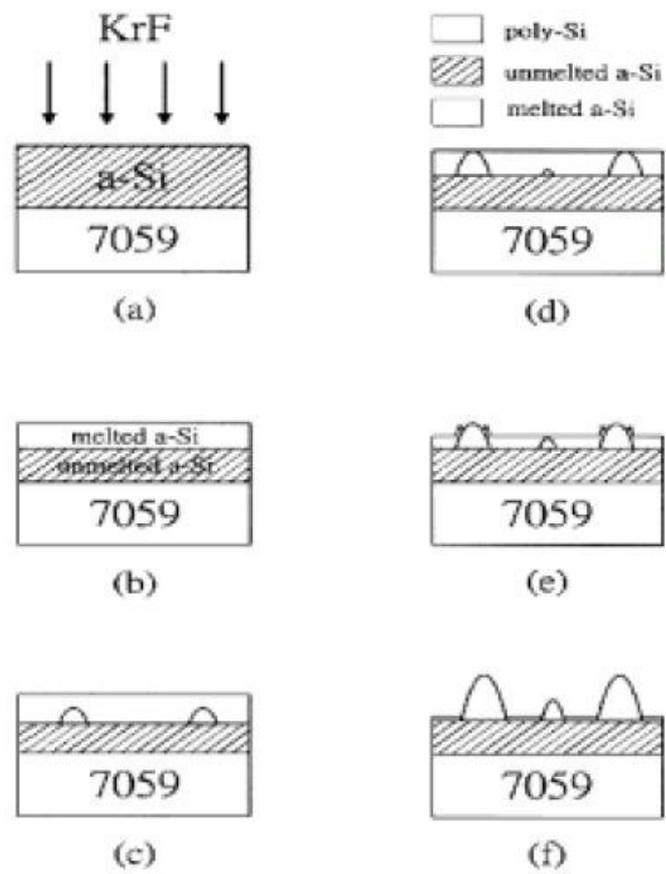


圖 2-23 內聚力造成多晶矽柱狀物成長示意圖[35]



第三章、實驗方法

3.1 前言

本章節主要詳述實驗研究的試樣從前處理準備到鍍膜以及 a-Si 經過 ELA 後呈現 poly-Si 結晶的過程，運用各式精密儀器來進行材料表面與特性分析。

3.1.1 研究實驗步驟規劃

試片係以厚度 0.5mm 之 Corning 無鹼 Glass 以尺寸 640*720mm 為基材，運用 ULVAC PECVD (型號 CMD-750HT) 鍍膜，頻率 13.56 MHz，壓力 1.1Torr，功率密度 80 mW cm^{-2} ，機台於同一 chamber 內維持平均溫度 460°C ，將清洗後的玻璃表面鍍三層膜(如圖 3-1)，其膜質之厚度，分別為 55nm 之 SiN 膜沉積&130nm SiO 膜以及 43nm a-Si(a-Si 提供 Laser 結晶之矽材)，由於使用 PECVD 製作之矽膜內含有 8~10% 氫含量，如未去氫即進行 ELA，容易產生氫爆現象，使矽膜脫離基板，成長後的 3-layer 膜會在 PECVD 內的 heating chamber 在 480°C 10 分鐘條件做去氫的動作，完成後將玻璃於由機台內傳送取出。



圖 3-1 試片結構示意圖

PECVD 製程反應氣體: SiH_4 、 NH_3 、 N_2O 、 N_2 、 H_2

| 氣體/流速(sccm) | SiH_4 | NH_4 | N_2O | H_2 |
|-------------|----------------|---------------|----------------------|--------------|
| SiN | 1000 | 5000 | - | 7700 |
| SiO | 400 | - | 14000 | - |
| a-Si | 1000 | - | - | 3100 |

清潔反應氣體: NF_3

冷卻水:包括製程反應室、Load/Unload Chamber 之 80°C ($\sim 75^\circ\text{C}$)、預熱

室、加熱室外側、RF 產生器

3.1.2 研究的試片分類:

1. 試片層膜完成後，不做臭氧處理
2. 另一組試片則以臭氧水處理，其步驟為:

$O_3(32 \text{ 秒})+HF(32 \text{ 秒})+H_2 \text{ in Water}(18 \text{ 秒})+O_3(103 \text{ 秒})+N_2(30 \text{ 秒})$

以上步驟其各階段之主要目的如下說明:

Pre-Clean Step :

$O_3(32 \text{ 秒}) / HF \text{ dip} / H_2 \text{ in water}(18 \text{ 秒}) / O_3(103 \text{ 秒})$

1st O_3 : 將自然生成的 SiO_2 ，HF 會比較容易移除，在此階段對污染物移除效果並不明顯

HF (1%): 移除氧化層及有機/無機污染物，是此階段最主要的功用

H_2 in water: 移除前一階段的 HF 殘留物。

2nd O_3 : 形成氧化層以及保護界面，於旋乾步驟時避免產生點狀水痕。

3.1.3 準分子雷射製程

本論文之研究運用 O_3 18ppm treatment，準分子雷射退火系統(如圖 3-3 所示)，ELA Laser scan speed (step20um-300hz*20um/shot) 6mm/sec，ELA 之熱源為的德國 LAMBDA PHYSIK LS1000(如圖 3-4)，XeCl 準分子雷射(波長:308nm)pulse，雷射輸出功率為 300 Watt，Duration:25ns，Repetition Rate:1Hz。

對照組的部份則只用 DIW (Deionized water,去離子水)做清洗動作。兩者皆送至 ELA (excimer laser annealing)機台在玻璃表面使用 308nm 的波長 XeCl 光源，如圖 3-2，頻率 300Hz 和能量 $370\text{mJ}/\text{cm}^2$ 在純 N_2 且 O_2 濃度小於 3ppm 以下的環境下做 a-Si 表面 anneal 的動作。Anneal 方式每 shot 步進 Speed 20 μm 的方式，laser 的 beam size 為 370mm*4mm，

計算出每 shot 對上一 shot 的 overlap ratio 為 95%。(Overlap ratio:即為雷射光束以 Scan mode 前進，而此一 Shot 與下一個 Shot 的重疊率)，Anneal 後的玻璃傳出機台後進行作分析或製作成 TFT 元件。

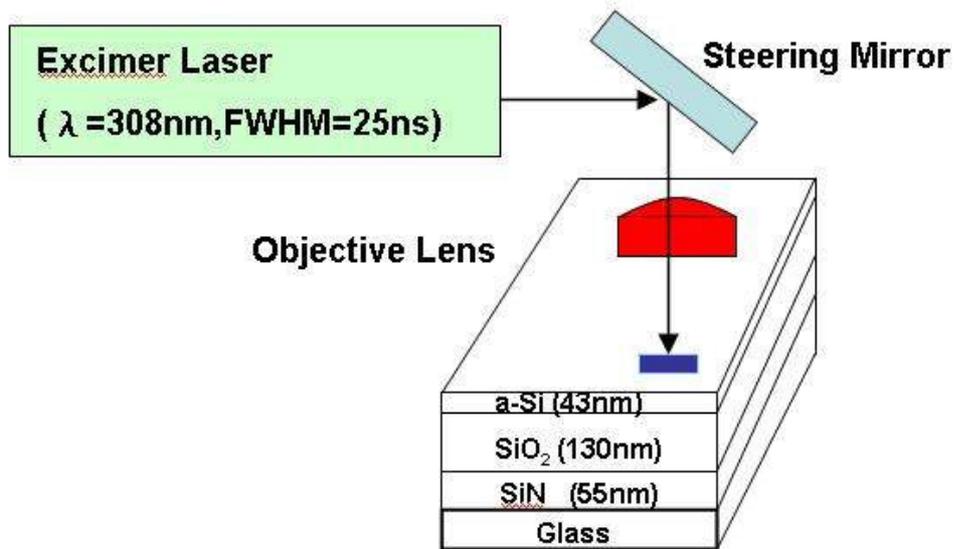


圖 3-2 雷射退火矽膜之示意圖

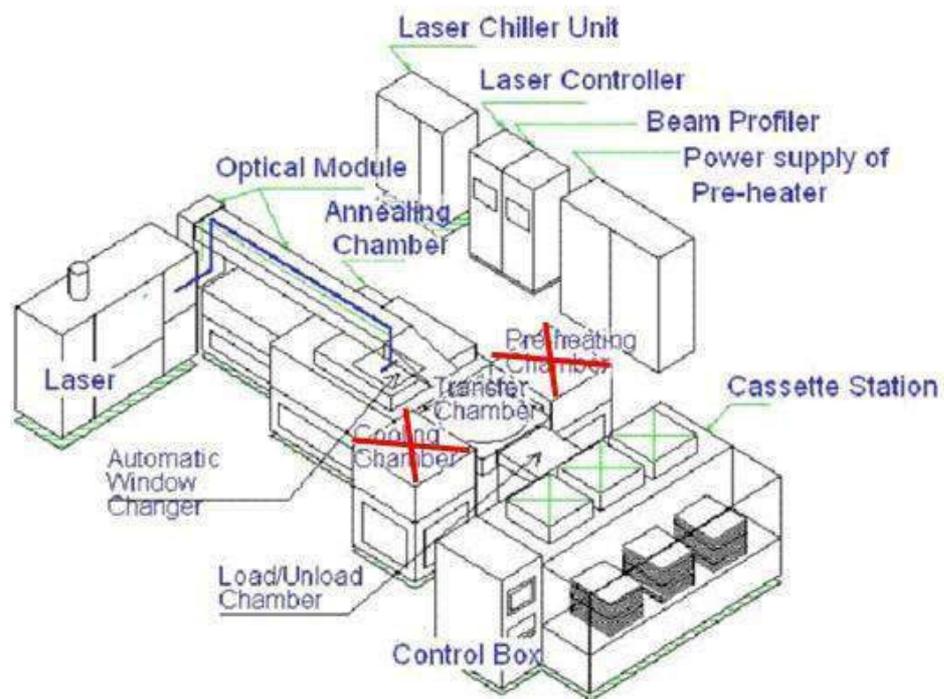


圖 3-3 本論文使用之準分子雷射系統



LS1000- Components

- 1 - Main Switch Module
- 2 - Discharge Module
- 3 - Thyatron Supply Module
- 4 - Frequency Inverter
- 5 - Gas Circulation Fan Motor
- 6 - Gas Unit
- 7 - Electrical Module
- 8 - HV Power Supply
- 9 - Heat Exchanger Module
- 10 - Cryogenic Gas Purifier
- 11 - Gas Reservoir
- 12 - Discharge

圖 3-4 準分子雷射系統結構圖

3.1.4 TFT 元件製作

如實驗架構所示 PMOS LTPS Process flow，經過各道前段 Array 製程後形成 PMOS LTPS TFT 元件，完成的元件利用 KEITHLEY 4200 SCS 量測 with O₃ 與 without O₃ 之電性差異性。

3.2 臭氧系統簡介

以臭氧水 Ozonated DI Water (Deionized water, 去離子水) 取代傳統的雙氧水清洗機制，用以去除有跡髒污、金屬沉澱物，以臭氧水清洗和其用於基板表面氧化、親水化，臭氧水搭配稀釋的氫氟酸(Diluted HF)應用在清洗製程，可有效地除去基板表面的微粒 (particle)、金屬和有機污染物。此外，臭氧水使用完後，可用較簡單的中和或分解處理。臭氧水產生器的關鍵技術在於臭氧的生成與將臭氧由氣相傳輸至去離子水(液相)的過程。電解式臭氧水產生器系統(如圖 3-5 所示)，電解法所生成的臭氧具有濃度高、成分純淨和在

水中溶解度高等優點。其與目前廣泛應用的電暈放電法臭氧產生器形成競爭態勢。

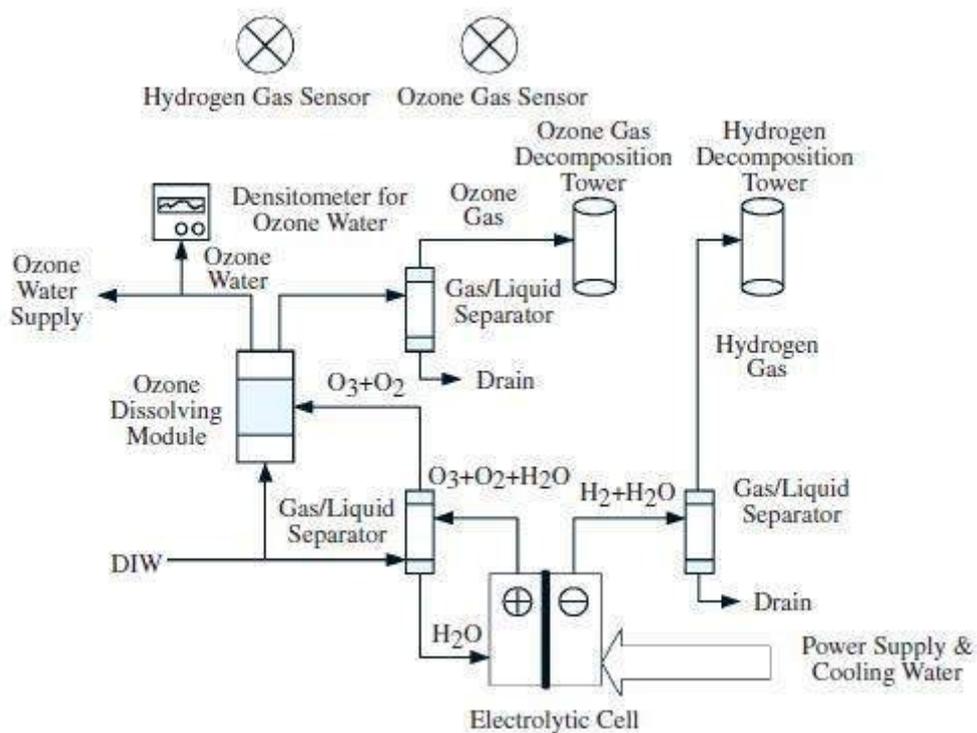


圖 3-5 電解式臭氧水產生器系統

把電解槽產生之臭氧導引到氣液分離槽，依重力作用使之與純水分離而取出

電解式使用原料為超純水，以離子化原料預處理及無任何不純物，而製程溫度是在室溫下

此外，電解式臭氧產生裝置有以下優勢：

1. 製程大部分於室溫中完成
2. 比傳統製程大大削減化學藥品和純水的使用量
3. 洗淨後廢液處理較為容易

3.3 實驗流程架構

針對本論文實驗中的流程與整體架構，在這個章節中最主要提出從實驗之試樣前處理製備過程，以及如何進行表面的材料分析分類，包含 a-Si 表面的特性與多晶矽的特性，到 PMOS TFT 元件製作流程，以利後續元件電性的差異探討。

3.3.1 a-Si 表面特性

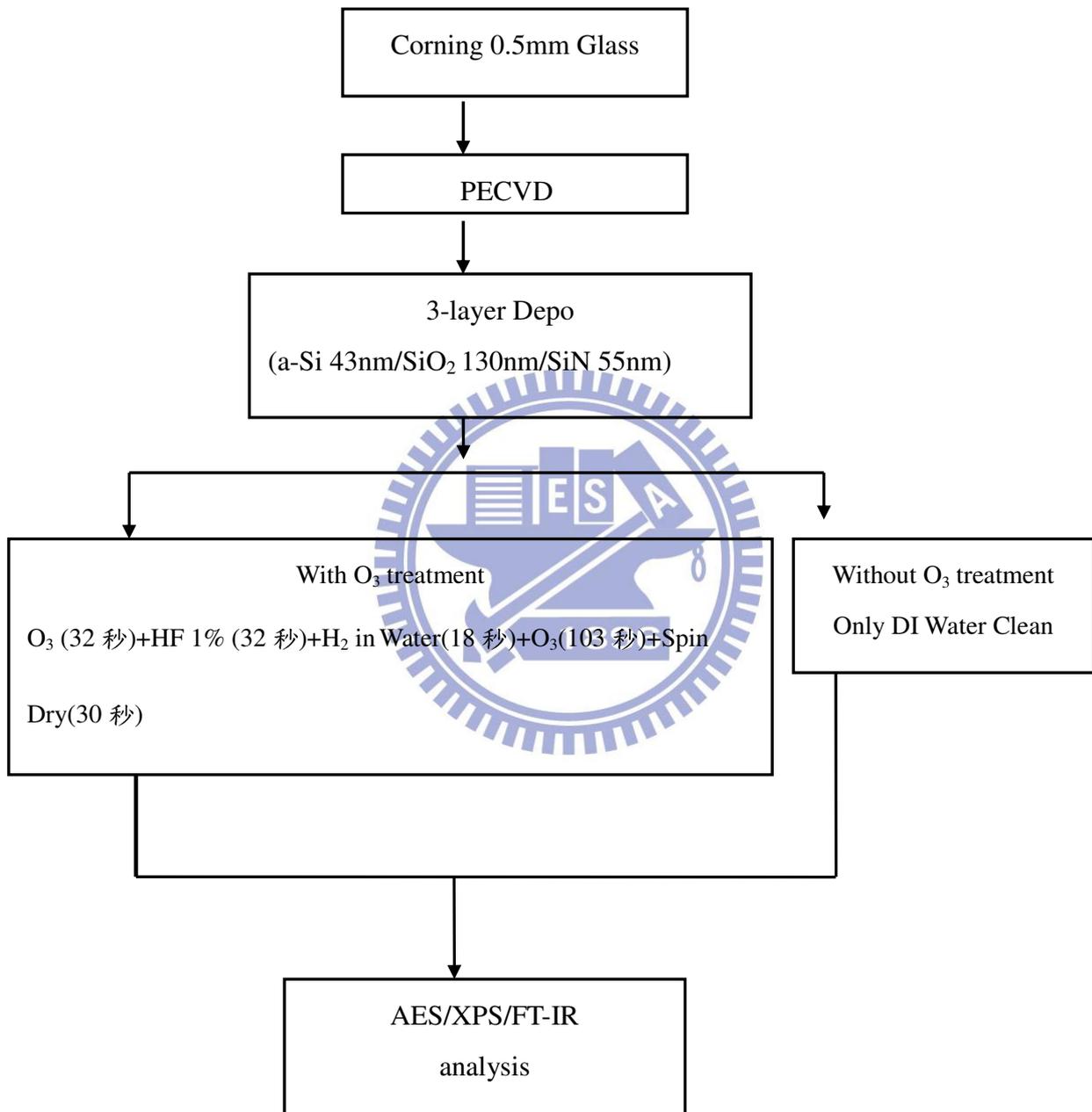


圖3-6 a-Si 表面特性研究之實驗流程及材料分析架構圖

3.3.2 多晶矽特性相關之實驗

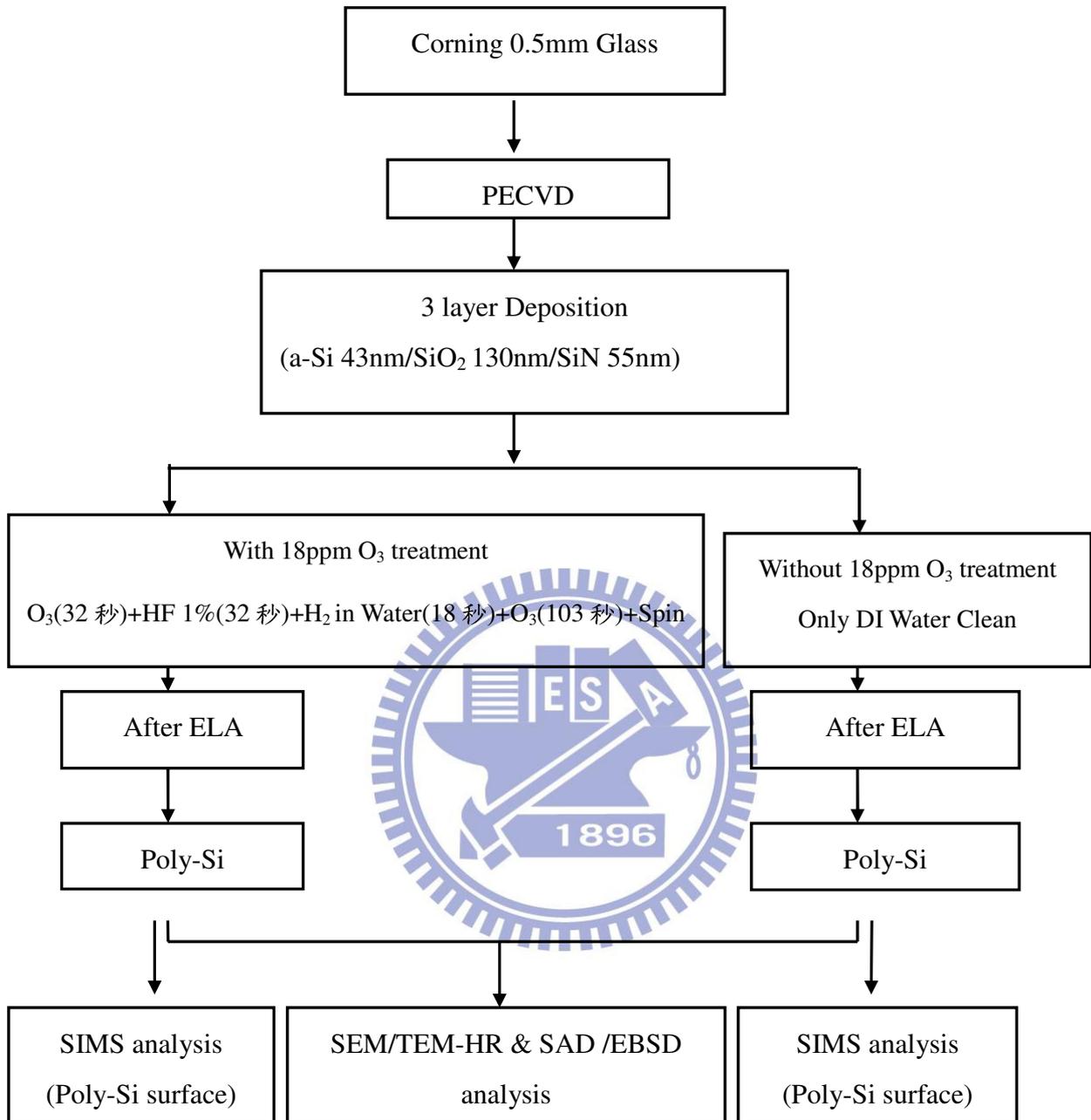


圖3-7 Poly-Si Characteristics實驗之流程及材料分析架構圖

3.3.3 PMOS LTPS-TFT Process Flow

1. A buffer layer of 43nm/ 150nm thickness of SiO₂ / 55nm thickness of SiN were deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at 460°C on glass substrate
2. Amorphous silicon film of a 43nm thickness was deposited on buffer layer as the active layer by PECVD 460°C
3. Dehydrogenation at 460°C for one hour
4. prior cleaning by HF 1% 30sec and O₃ 103sec
5. Amorphous silicon crystallized by continuous wave laser with wave length of 308nm at room temperature
6. The polycrystalline layer was tailored into active islands
7. n⁺ ion doping of PH₂⁺ ion implantation with the concentration of $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ for 13keV at room temperature
8. 100nm thick TEOS gate oxide deposited using PECVD system
9. PR (protect layer 主要為隔絕外氣與平坦層作用) coating and patterned
10. LDD (Lightly Doping Drain 輕摻雜) ion doping of BH₂⁺ ion implantation with the concentration of $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ for 75 keV at room temperature
11. PR coating and patterned
12. p⁺ ion doping of BF₂⁺ ion implantation with the concentration of $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ for 30keV at room temperature
13. Rapid thermal annealing performed to active the implanted dopants and recrystallize the source and drain region at temperature 650°C
14. 200nm thick Mo gate electrode was deposited using PVD

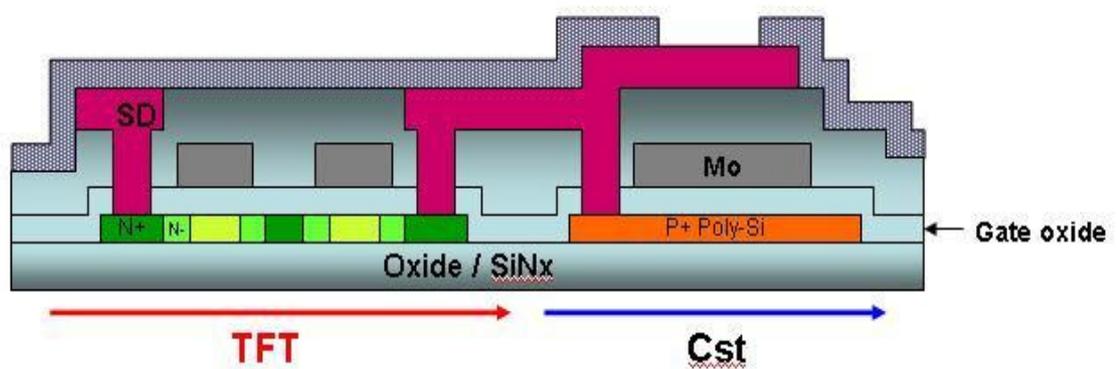
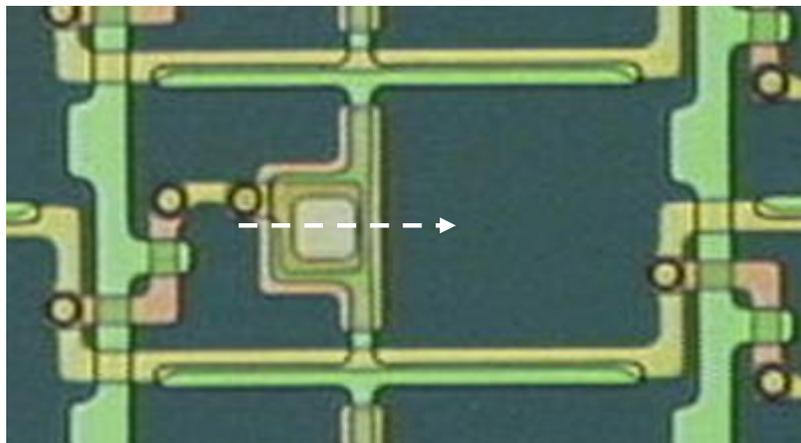
15. A 130nm / 50nm thick PECVD SiO /SiN deposited as passivation layers

16. Hydrogenation

17. Via hole open

18. Ti/Al/Ti deposited by PECVD system

19. Patterned to form the source and drain contact pads



Scale: |----- 12um -----|

■ 3-8 PMOS LTPS-TFT Structure

3.4 實驗之分析儀器

3.4.1 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)

掃描式電子顯微鏡是利用電子槍施加一加速電壓產生電子束，經電磁透鏡進行聚焦的動作，最後利用電磁線圈控制電子束掃描欲觀察區域，產生二次電子後由偵測器接收後產生影像。電子束撞擊材料表面會產生二次電子及背向散射電子，藉由偵測器訊號強弱已獲得物質表面形貌的影像。本實驗使用 HITACHI S-4700 TYPE-II 場發射電子顯微鏡以 6 kV 加速電壓，來觀察多晶矽結晶表面形貌觀察，利用 SECCO ETCH(重鉻酸鉀)蝕刻 90 秒後，再以 DI water clean 2min，並初步量測 Grain Size 分佈之比率。

3.4.2 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)

穿透式電子顯微鏡是利用高能量電子束穿透材料，而電子束會與試片產生作用(彈性散射與非彈性散射)。藉由一些電磁透鏡的組合，聚焦透鏡、物鏡透鏡、中間鏡及投影鏡將與試片作用後電子束進行聚焦及放大的動作而產生影像。藉由電子顯微鏡可以觀察材料的內部結構與組成的訊息。本實驗利用電子顯微鏡觀察晶體結構，晶體形貌、Poly-Si 與氧化層界面分布狀況。試樣先利用 Wedge polishing & Ion Miller (Gatan 691 PIPS) 製做，再以 FEI-830 FIB(聚焦式離子束顯微鏡)作前置製備處理後，主要是利用 FEI Tecnai G2 F20，以 200 kV 加速電壓進行試片之 HR-TEM & SAD 分析及觀察。

3.4.3 電子背向散射繞射(Electron Back-Scattered Diffraction, EBSD)

EBSD 分析技術的原理簡單地說就是利用 SEM 中的背向散射電子來對結晶的材料進行彈性的繞射行為，再利用繞射時所獲得的資訊來進行結晶學方面的分析。當電子束撞擊試片時會在各方向散射地產生背向散射電子，某些背向電子的散射方向剛好會與該結晶材料的特定晶格平面之夾角符合布拉格定律($Bragg's\ Law, n\lambda=2d\sin\theta$)，因而產生了繞射的現象，因為散亂各方向的電子只要與此特定晶格平面形成 θ 都會產生繞射，因此在三度空間

中便形成了半角為 $90-\theta$ 的兩個圓錐,但是兩個圓錐幾乎可以看成是兩個平行的圓盤,當用螢光幕與兩圓錐交截時便形成了一對平行線,此平行線最早是由日本人菊池所發現,因此也被稱為菊池線(KiKuchi Line)。有別於 TEM 與 XRD 最大的不同處,在於 EBSD 獨有 COM(crystal orientation map)分析圖,清楚顯示材料晶體間之位置關係,更重要的是,它可得到整體數據,包含晶體大小、順向性、殘餘性...等,使結果更具有說服力。

本實驗利用 BRUKER e⁻ Flash EBSD digital camera 進行分析多晶矽之 with O₃ & without O₃ EBSD 以其獲得多晶材料之晶體結構/結晶取向(crystal orientation)微區織圖(Micro-texture)及晶界性質等方面結晶學上的訊息。

3.4.4 歐傑電子顯微鏡 (Auger electron spectrometer, AES)

分析原理乃是利用一電子束照射在試片表面上,激發帶有特性動能的 Auger 電子,藉著量測 Auger 電子的動能,來判斷試片表面的元素成分或化學態,由於低能量電子的固態材料的非彈性平均自由路徑(inelastic mean free path)很短,因此 AES 檢測的深度非常小,大致上在 50~100 Å 以內。對整個歐傑電子的激發、分析及檢測過程都必須在超真空系統中進行,以避免外來污染物的干擾。當試片遭受電子束的照射時,會發射不同形式及能量的二次電子會反射電子,歐傑電子僅佔其中極微小的數量,由於訊號微弱,在強烈背景訊號比對下不易觀察,利用積分譜線微分,則可明顯地被識別出來。如果利用離子束激發試片表面,並檢測產生之新表面的 Auger 訊號,便可得到試片自表面到內部的元素成分縱深分佈(depth profile),因此適合分析薄膜及披覆材料。一般來說,歐傑電子能譜儀常被用來進行薄膜污染物鑑定、界面擴散分析、超薄履層厚度分析及磊晶表面晶格分析。本實驗利用交通大學貴儀中心 VG Scientific 型號: Microlab 350 AES, 使用 20 kV 加速電壓觀察 a-Si 表面 with O₃ & without O₃ treatment 前後差異,研究的試樣從製程端取出後放置於光罩盒至 AES 觀察時間停置約 18 小時,試樣從製程端取出後至 AES 上機分析,皆無鍍導電膜層

確認 a-Si layer 表面化學元素之存在，特別針對 Si 與 O bond Variation 作觀察。

3.4.5 電子能譜分析儀 (electron spectroscopy for chemical analyzer, ESCA, or XPS.)

材料經由帶有能量的 X 光照射後形成光電效應，將內層軌域的電子激發產生光電子，只有在樣品表面所產生的光電子才能脫逸出而被測得，此被激發的光電子經偵檢器分析後，可測得光電子束縛能的能譜，由於不同元素、不同軌域所產生的光電子束縛能不同，所以可由束縛能得知此光電子來自於哪一種元素的哪一層軌域。當元素與不同元素鍵結時，由於鍵結的電荷密度不同會導致光電子束縛能有些許改變，當氧化態越高其束縛能越高，可由此束縛能的改變得知其化學鍵結。

本實驗利用交通大學貴儀中心 VG Scientific，以 X-ray 入射激發產生 Emitted photoelectron，確認 a-Si layer 表面化學元素之存在，針對分析元素的化學態及成分鑑定。

3.4.6 二次離子質譜儀 ((Secondary Ion Mass Spectrometer, SIMS)

材料經由帶有能量的入射離子轟擊而產生二次離子，二次離子經加速後進入二次離子質譜分析系統運用電、磁場的偏轉將離子按不同質量分開，而達到成份分析的目的。二次離子強度經過轉換可得到元素的濃度，而離子轟擊時間，可轉換成雜質分佈深度。二次離子質譜儀具有優異的偵測極限，可量測出固體材料中元素含量至百萬分之一或以下。二次離子質譜儀，一般以其分析儀種類，可區分為磁偏式質譜儀、四極式質譜儀與飛行時間式質譜儀三種。本論文研究利用 Cameca IMS-6F，Ion Source:Cs⁺進行 with O₃ & without O₃ treatment 後 a-Si 經 ELA 結 Poly-Si 雜質縱深分析之前後差異性比較。

3.4.7 傅立葉紅外線光譜分析儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)

紅外線光譜(IR)的原理是分子中的官能基產生分子間振動，轉動模式時，吸收了適當的紅外光能量而得到的光譜，而 FT-IR 是利用干涉儀產生干涉圖譜經傅利葉轉換成 IR 的光譜，可量測並區分出不同鍵結，則因各鍵結對 IR 光譜吸收有別，故可被區分出由特定鍵

結吸收波長作面積積分處理，亦可得薄膜之 N-H & Si-H 含量，由 IR 光譜中可以得到各種有機物官能基的振動光譜，和指紋區光譜作各種定性比對及定量的分析。本實驗利用 *Digilab BIO RAD 3000*，利用反射式吸收光譜在 Mid-Infrared Range(cm^{-1}) 400-4000，觀察 a-Si 表面 with O_3 & without O_3 treatment 前後差異，確認 a-Si layer 表面化學元素之存在，特別針對 Si-O 1035cm^{-1} 觀察鍵結變化。

3.5 電性量測儀(Electrical characteristics)

將本論文實驗所製作出的 PMOS LTPS TFT 元件利用 KEITHLEY 4200SCS(semiconductor characteristics system)量測 Gate Voltage(V) 與 Drain current(A) 電性的對應關係圖，該系統主要與機台硬體端 TEG Test 手動式 Probe(Model LP-4610)顯微鏡構成一部可量測之半導體電性參數儀。



第四章.實驗結果與討論

本章節將討論試片前處理完成後，針對 a-Si 表面特性與多晶矽特性的分析結果，並結合 TFT 元件電性量測結果做深入探討。

4.1 a-Si 表面特性分析

4.1.1 AES 分析結果

比較在 buffer layer 由上而下(a-Si 43nm/ SiO 130nm/ SiN 55nm)結構之 Si & O 鍵結變化率，從圖 4-2 AES 分析，在尚未臭氧水處理的 O KLL:506(eV) counts/s 介於 1.75×10^5 ，Si KLL:1608(eV) counts/s 介於 2.20×10^5 ，圖 4-3 試片 with O₃ treatment 後與 without O₃ 比較，O KLL:506(eV)counts/s~ 2.00×10^5 ，Si KLL:1608(eV) counts/s 介於 2.70×10^5 ，從 AES Spectra 得知，with O₃ treatment 後，表面 Si & O 含量比 without O₃ treatment 高，AES 最主要的分析證明試片表面含有那些組成，試樣在分析的過程中，可能受限於導電性的關係，整體上而言，Auger 的圖譜有 Charge 約 100eV，從縱軸 Counts/s 中初步判斷 with O₃ treatment OKLL 量 2.05×10^5 多 without O₃ O KLL 1.40×10^5 約有 0.5 倍之差。

4.1.2 XPS 分析結果

由於 XPS 分析主要是從偵測到的電子動能來反推該電子在所附屬的元素裡 binding energy。表 4-1 為計算 with O₃ 與 without O₃ 之 Si(2p)與 O(1s) 面積比，圖 4-4 XPS spectra 分析的是從 Si 2p 的電子 binding energy，Si2p 的 binding energy 理論值大約是 99.8eV，從圖上看到的數值是~103 eV，應該是試片 Charging 造成的，故 without O₃treatment 的 Si 2p 的 counts/s 約 7000，經 without O₃treatment 後 Si 2p 的 counts/s 13000，而 XPS 的分析也一樣，電子來自 O1s(SiO)軌域的，binding nergy (理論值):~532.4eV，所偵測的經移位到大約 506eV，應該是試片 charging 造成的，如圖 4-5 對於 O 1s (SiO)binding energy 試片 without O₃ treatment 之 counts/s~9500 能量，試片經臭氧 treatment 後 counts/s ~12000，參照

圖 4-4 ~ 4-5 之結果，在經過 with O₃ treatment 後非晶矽薄膜表面的氧化程度比 without O₃ treatment 高 1.5~2.5 倍。

表 4-1 XPS analysis of with O₃ 與 without O₃ 之 Si(2p)與 O(1s) 積分比

| Item | with O ₃ treatment | | without O ₃ treatment | |
|--|-------------------------------|-------|----------------------------------|---------|
| 電子軌域訊號 | Si(2p) | O(1s) | Si(2p) | O(1s) |
| XPS / Area ratio (nm ²) | 31353 | 10112 | 22164 | 8339.78 |
| I _{Si-Si} / I _{S-O} | 2.49 | — | 2.14 | — |
| I _{with O3 treatment O(1s)} / I _{without O3 treatment O(1s)} | 1.214 | | | |

4.1.3 FTIR 分析結果

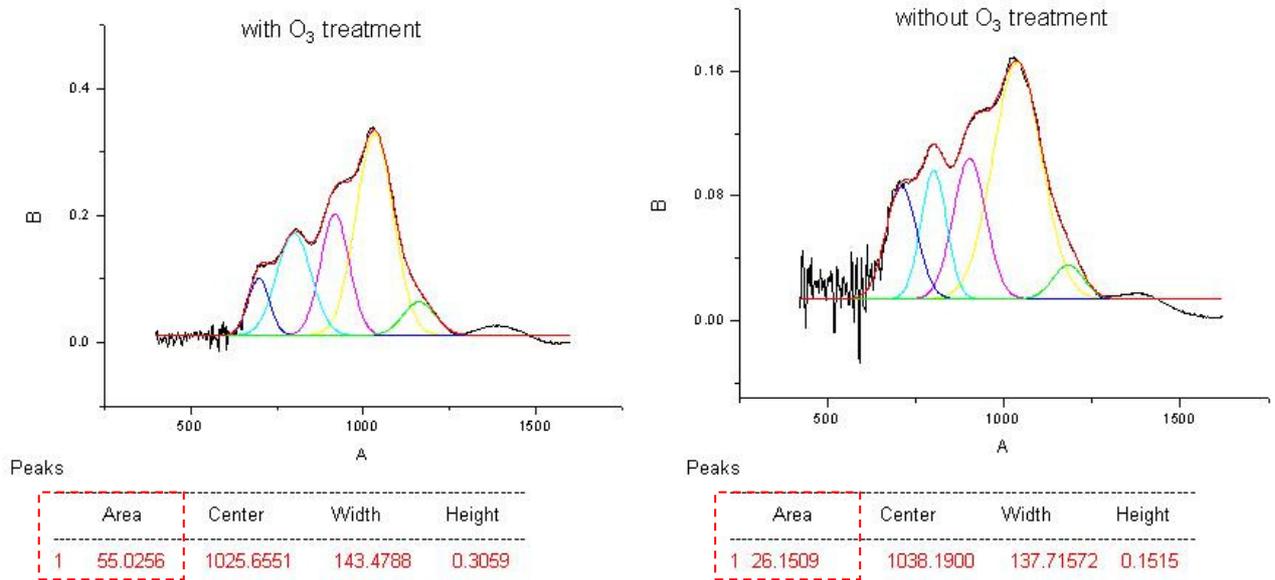
FTIR 可量測並區分出不同鍵結，則因各鍵結對 IR 光譜波長吸收有別，故可被區分出，另外，由特定鍵結吸收波長作 Peak 峰積分處理或 Peak 高度差，亦可得薄膜之氫含量，在實驗的試片中，以 with O₃ & without O₃ treatment，針對 a-Si 薄膜表面作 Si-O bonding 變化關係做探討，利用 FTIR 分析發現主要具有代表性特徵的 Si-O/1035cm⁻¹，with O₃ & without O₃ 的 peak 面積比差異如表 4-2 所示，初步推測因為臭氧水擁有高氧化力特性，表面生長一層薄的緻密原生氧化層(native oxide)，如圖 4-6 與 4-7 為研究試樣進行兩組實驗分別以 with & without O₃ treatment 之 Si-O 鍵結。而圖譜中可看出 with O₃ 較高於 without O₃，表 4-1 為 Si-O Peak 面積比差異性。

表 4-2 FTIR analysis of Si-O Peak area

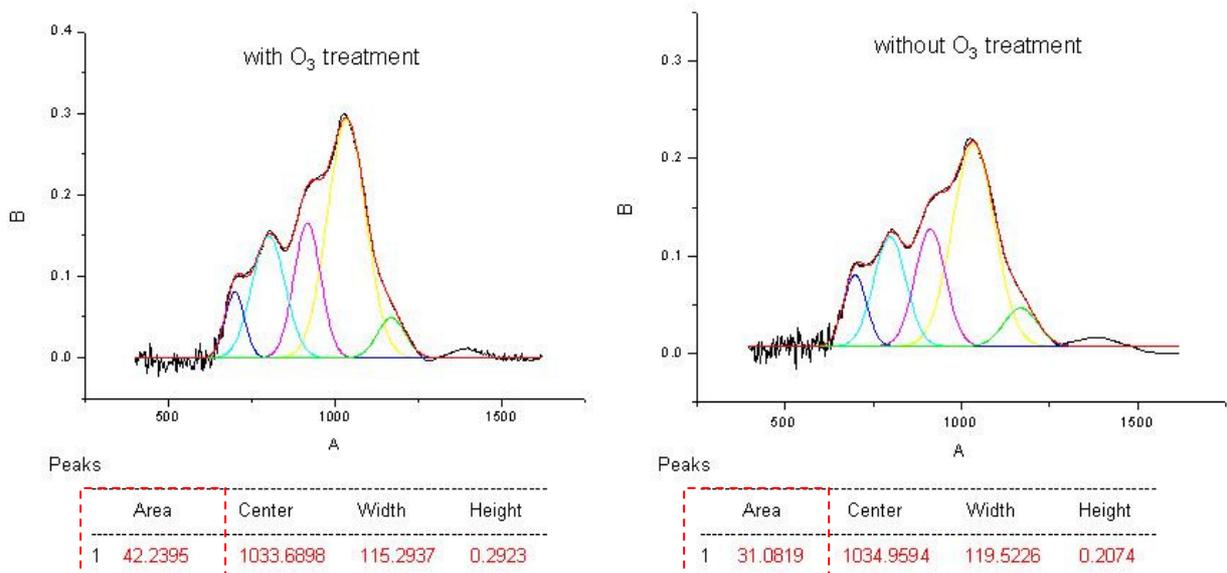
| Item | with O ₃ treatment | without O ₃ treatment |
|-------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| FTIR / area ratio | Si-O 1035cm ⁻¹ | Si-O 1035cm ⁻¹ |
| 分析比較點-1 | 55% | 26% |
| 分析比較點-2 | 42% | 31% |

FTIR 分析圖譜經計算後比對結果如下:

分析比較點-1



分析比較點-2



4.1.4 SIMS 分析結果

研究的試片利用 PECVD 成長 3-Layer，非晶矽經過 ELA 製程完成 Poly-Si 後進行 SIMS 縱深分析，從 SIMS 分析圖譜得知，with O₃ 與 without treatment O 與 N 元素分布以及含量的縱深在 20nm 位置時兩者濃度並不太大差異，分別 N 約為 5.83×10^{18} ，O 約為 9.99×10^{19} ，另一個差異點在於 with O₃ 與 without treatment 在於濃度的多寡，而 with O₃ treatment 階段性試片前處理，所要探討的是其中有經過 HF Clean 可以將試片所受過有機污染物去除，所呈現出來的差異性，從 SIMS 結果觀察，以 C、O、N 濃度得知，with O₃ 與 without O₃ 主要的差異在於碳濃度多寡，在 20nm 位置，with O₃ 碳濃度值 7.33×10^{19} ，而 without O₃ $2.51 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ，約有 3 倍差距，而 N、O 濃度無太大差異，如圖 4-8 所示，探討有機碳的來源，從實驗研究試片之製程條件上討論有可能的產生機制，試片 without O₃ treatment 以 DI water (Deionized water, 去離子水) clean，在進入 ELA 前因為受到環境中有機污染物，其 TOC (Total organic contamination, 總有機碳) 相對濃度高，以目前現有製程上遇到瓶頸，於 3-Layer 成長後經 ELA 形成之 Poly-Si 阻值較高，而 with O₃ treatment sample 製程上先以 O₃-UPW 32sec 去除大部分有機/金屬，再用 HF 1% 32 sec 清除 Oxide 及附著於 Oxide 的污染物，最後再以 O₃-UPW 103 sec 成長 Native Oxide。

4.1.5 綜合討論

研究的試片於最表層 a-Si 層膜後 with O₃ 與 without O₃，Sample 再經由 XPS.AES.FTIR 表面之 Si-O 鍵結含量分析面積比差異，其中可以測得 with O₃ 處理後其表面 native Oxide 含量確實較高。

SIMS 分析試樣於 with O₃ 與 without O₃ 處理經 ELA 製程，表面含碳量的差異在於試樣表面是否受過研究中設計之各相關 treatment 步驟，同時從 SIMS 的分析結果可以預期在 Poly-Si Grain Size 將會有不同排列及在電性上有所表現。

4.2 多晶矽結晶之晶粒結構分析

4.2.1 SEM 分析結果

ELA XeCl light source 在 $370\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下所製備的試片，以 Secco etch 90 秒分別將 with O_3 & without O_3 treatment 的試片浸泡 90sec，再以 DI water (Deionized water, 去離子水) wash 30 sec，Nitrogen blow 20 sec，完成 Grain 顯現的步驟，先利用九宮格計算軟體運算 Grain size，在 with O_3 以 STD 標準製程，其 Grain size 大小介於 374nm，晶粒的排列非整齊，且有些散亂，而 with O_3 之試片，其 Grain size 大小介於 348nm~372nm 之間，以較大範圍觀察晶粒排列分布較 without O_3 處理來的排列整齊，如圖 4-9~4-14，不過嚴格說起來以 SEM 作粗略量測分析的結果其 Grain size 的大小粒徑並沒有很明顯的差異。

4.2.2 TEM 分析結果

4.2.2 A 本論文研究之實驗試片結構分析

圖 4-15 顯示本論文實驗的研究試片結構，在 After O_3 treatment not ELA 其試片層別由上而下分別為: a-Si 43nm/SiO 130nm/SiN 55nm，圖 4-16 TEM SAD 顯示 a-Si 尚未結晶化。

4.2.2 B sample without O_3 treatment 經過 ELA 後結構分析

without O_3 treatment 於 ELA 製程後，以 TEM 分析觀察晶粒與晶粒之間結晶的狀況，如圖 4-17 連續於 10um 距離內 Poly-Si 於 Grain Boundary 間脊椎形凸起非在 Grain 與 Grain 中心。而有些微偏如圖 4-18，同時以 HR-TEM 對 Poly-Si 與上下層別界面觀察是否因臭氧處理的因素對 SiO_x layer interface 影響，其發現介面起伏較大，如圖 4-19~4-24。而 SAD 選區域繞射圖的分析，因每一個 Grain 的方向不同，故繞射的 Pattern 不同有很多的繞射面，如圖 4-25。在表 4-5 表示連續量測 10 顆 Poly-Si 晶粒，每單顆 Grain 左中右厚度以及 Poly-Si 長度和 SiO_2 厚度變化關係。

4.2.2 C sample with O₃ treatment 經過 ELA 結構分析

sample with O₃ treatment 於 ELA 製程後，以 TEM 分析觀察晶粒與晶粒之結晶的狀況，如圖 4-26~4-27。同時以 HR-TEM 對 Poly-Si 與上下層別界面觀察是否因臭氧處理的因素對 SiO_x layer interface 影響，從分析上顯示 with O₃ treatment 與 without O₃ 前後沒有太大改變，如圖 4-28~4-29 說明試樣經過 ELA 後以 HR-TEM 證明是 polycrystalline，如圖 4-30~4-32，Grain boundry 起伏均勻，且其脊椎形凸中界起於 Grain 與 Grain 中心，界線分明清楚，而大部分晶界皆垂直於表面，在表 4-4 表示連續量測 10 顆 Poly-Si 晶粒 左中右厚度以及 Poly-Si 長度和 SiO₂ 厚度變化關係。由表 4-3 與表 4-4 量測結果，比對差異於 0.5nm~4.2nm，其 with O₃ treatment 後之 Poly-Si 與 SiO without O₃ treatment 後 Poly-Si 大。而 SAD 選區域繞射圖的分析，因每一個 Grain 的方向不同，故繞射的 Patten 不同有很多的繞射面，顯現薄膜內層繞射的圖形具有多晶相結晶性如圖 4-33。TEM 分析所量測 Poly-Si Grain Size 平均厚度及面積可以明顯判斷出 with O₃ treatment 後 Sample Poly-Si 整體上較 without O₃ treatment 大 3~5nm，平均橫截面積大約 1644nm²，從這邊初步可以看出來 Poly-Si Grain Size 會因為經過了臭氧階段性處理而產生大小變化，而界面、缺陷、晶界特徵皆類似，如表 4-5 整理並計算實驗後的差異程度。

表 4-3 TEM analysis of without O₃ treatment after ELA

| Unit:nm | Poly-Si thickness(Left) | Poly-Si thickness(Middle) | Poly-Si thickness(rihgt) | Poly Length | SiO ₂ thickness |
|------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------|-------------------------------|
| point-1 | 48 | 37.9 | 41.6 | 440.9 | 142.5 |
| Point-2 | 41.6 | 32 | 58.2 | 302.4 | 139.9 |
| Point-3 | 53.4 | 34.2 | 55.5 | 414.4 | 137.7 |
| Point-4 | 61.4 | 29.4 | 69.5 | 255.3 | 139.7 |
| Point-5 | 69.5 | 47 | 63.5 | 310.9 | 138.1 |
| Point-6 | 65.7 | 33.1 | 47 | 248.8 | 139.8 |
| Point-7 | 48.6 | 33.1 | 41.6 | 367.2 | 137.7 |
| Point-8 | 41.6 | 35.8 | 37.9 | 189.2 | 140.1 |
| Point-9 | 39.5 | 33.1 | 37.4 | 189.1 | 141.1 |
| Point-10 | 37.4 | 34.2 | 36.3 | 190.2 | 141.3 |
| AVG | 50.7 | 34.98 | 48.9 | 290.8 | 139.8 |

表 4-4 TEM analysis of with O₃ treatment after ELA

| Unit:nm | Poly-Si thickness(Left) | Poly thickness(middle) | Poly thickness(right) | Poly Length | SiO ₂ thickness |
|------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------|-------------------------------|
| point-1 | 52.8 | 37.4 | 51.2 | 259.4 | 144.6 |
| Point-2 | 51.2 | 37.9 | 55.5 | 352.2 | 145.7 |
| Point-3 | 56.6 | 37.4 | 46.4 | 301 | 144.6 |
| Point-4 | 46.4 | 40.6 | 49.1 | 308.5 | 145.7 |
| Point-5 | 51.2 | 37.4 | 58.7 | 330.4 | 142.5 |
| Point-6 | 58.7 | 36.3 | 63 | 274.3 | 145.2 |
| Point-7 | 65.1 | 35.2 | 50.2 | 258.3 | 144.1 |
| Point-8 | 50.2 | 41.6 | 57.1 | 356.5 | 142.5 |
| Point-9 | 58.7 | 33.1 | 50.7 | 299.9 | 146.2 |
| Point-10 | 44.9 | 35 | 48.7 | 345.8 | 145.7 |
| AVG | 53.6 | 37.2 | 53.1 | 308.6 | 144.7 |

表 4-5 多晶矽之 TEM 尺寸分析

| unit: nm | with O ₃ treatment | without O ₃ treatment |
|--|-------------------------------|----------------------------------|
| Poly-Si thickness (Left) | 53.6 | 50.7 |
| Poly-Si thickness (Right) | 53.1 | 48.9 |
| Poly-Si thickness (Middle) | 37.2 | 34.98 |
| Poly-Si Length | 308.6 | 290.8 |
| 平均橫截面積(nm ²) | 13971.9nm ² | 12327.014nm ² |
| $\frac{A \text{ with O}_3 \text{ treatment}}{A \text{ without O}_3 \text{ treatment}}$ | ~0.88 | |

4.3 EBSD 分析結果

利用 EBSD 分析技術將論文實驗中試片經過 ELA 後，可同時將多晶矽材料的顯微組織與結晶學上分析作連結，如圖 4-34 & 4-38.4-39 所示，表面未做任何處理從 EBSD 分析的結果得知，從 Pole figure(極圖) 中顯示紅黃區域為 Poly-Si 結晶，其中 with O₃ treatment 有較強的<111>方向性，優於 without O₃ treatment 為 3.5 比例，同時以 3D pole figure 型態互相對應，如圖 4-36 & 4-41 所示，可看出結晶較高的優選方向為<100>方向。在 Texture analysis 比對，其中 with O₃ 平均 Grain size 介於 0.42μm，Grain 大小均勻且排列整齊分佈，without O₃ 平均 Grain size 介於 0.33um，如圖 4-37 & 4-42 所示，而 Grain 大小不均且排列較為散亂，可以比較出 O₃ treatment 的關係，影響 Poly-Si size & shape 的成長。在 EBSD 分析結果下，同時要探討 with O₃ & without O₃ 與 TFT 電路製作元件電子遷移率的差異性，初步推估 with O₃ 會有較佳的電性。

表 4-6 為研究的試片利用三種不同儀器所測得 Poly-Si Grain size 分佈狀況。

表 4-6 Poly-Si 晶粒量測比較

| Grain Size (nm) | with O ₃ treatment | without O ₃ treatment |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|
| SEM | 380 | 370 |
| TEM | 308 | 290 |
| EBSD | 420 | 330 |

4.4 TFT 電性特性分析

在本研究實驗中試片在層膜 a-Si 後以 with O₃ & without O₃ 前處理後，分別量測兩者阻值得差異性，如圖 4-43 所示，without O₃ 的阻抗比 with O₃ 高約 1.50E+11。

經過各道製程完成製作 PMOS TFT 元件，以 KEITHLEY 4200-SCS semiconductor characteristics system 量測電性特性比較結果，在 I-V Curve 整體表現中，以 with O₃ I-V 表現較佳，由 I-V curve 計算得到，with O₃ (I-V Vth 1.75V) 較 without O₃ 小 (I-V Vth 4.2V)，因此 with O₃ Treatment 可使得 TFT Turn on 較為容易，Ion 電流較佳。如圖 4-44 所示。以 Mobility 比較而言，with O₃ ($\mu=78\sim96\text{cm}^2/\text{Vs}$) 較 without O₃ 大 ($\mu=45\sim76\text{cm}^2/\text{Vs}$)，因此 O₃ Treatment 可使得載子遷移較快，也較為容易。

4.5 綜合討論

從以上經過 with O₃ treatment 後，雖然在 HR-TEM 結構上看不出 native oxide layer，在諸多參考文獻所表示，與 O₃ treatments 條件，如濃度(%)和時間(min)極為相關但從 SEM 與 EBSD 觀察 with O₃ treatment a-Si 形成 Poly-Si 之 Grain 整體而言排列較為整齊，而 Grain Size 較大，在 SIMS 分析得知 with O₃ & without O₃ treatment 差異在於碳含量約有 3 倍之差，值得注意且有意義的是增加 O₃ treatment 後對電子元件的效能提升，所以碳將會是牽動晶粒成長影響以及影響 TFT 元件電性上 Mobility，field effect mobility 從 $45\text{cm}^2/\text{V S}$ 增加至 $78\text{cm}^2/\text{V S}$ ，且整體的晶粒排列有明顯差異，而晶粒中之缺陷以及 Poly-Si/SiO₂ 皆無明顯差異。

在諸多的參考文獻中，影響 LTPS 電性差異最甚要的關鍵在於 Poly-Si Grain boundary or are trapped by the interface state [33]，在本篇的論文研究中，其中發現沒有經過臭氧與 HF treatment 的試樣從實驗中證明了 Grain size 的排列性以及 ELA 製程後表面 impurity 濃度，顯示它將左右 LTPS-TFT 電性影響之一。

衍生以下問題: LTPS Low /Rs Issue (即 V_{th} 往負的方向飄，使元件上運作異常)

比較目前在製程中所發生 LTPS Low/ R_s Issue (低於 1.0×10^{11})，LTPS 在機台安裝有新增配管，管內有有機物殘留，導致 Low / R_s ，其中以製程端改管的方式解決，並以 IC & ICP-MS monitor，對於機台端臭氧與機台環境有機物結合污染，此部分用化學濾網來作進一步改善，而 Low R_s 效果確認皆大於 1.0×10^{11} (R_s AVG 介於 1.39×10^{11})，如圖 4-1 所示。實驗的驗證強烈推測與製程中 DIW 中有機物 TOC (Total organic carbon，總有機碳造成而殘留表面，Carbon 來自水中 TOC，表面臭氧氧化層濃度最高，而 TOC 是由回收水及 UV 光調控，這印證 DIW 中有機物造成臭氧分解速率降低而殘留表面。在相關的參考文獻中[19]~[22]，有機碳化合物因為遭受了臭氧攻擊的直接反應和臭氧分解所產生的氫氧自由基之氧化反應而被清除，有效地降低電子散射的程度。低碳之多晶矽，減低結晶細化之程度，亦可降低電子散射的程度。

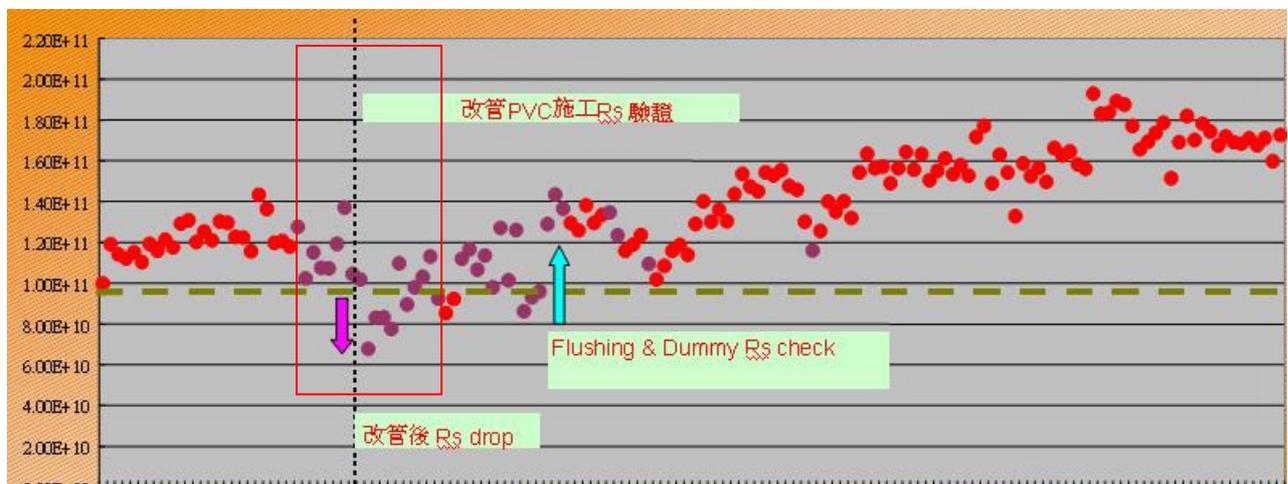


圖 4-1 Low / R_s Issue 改善後成效示意圖

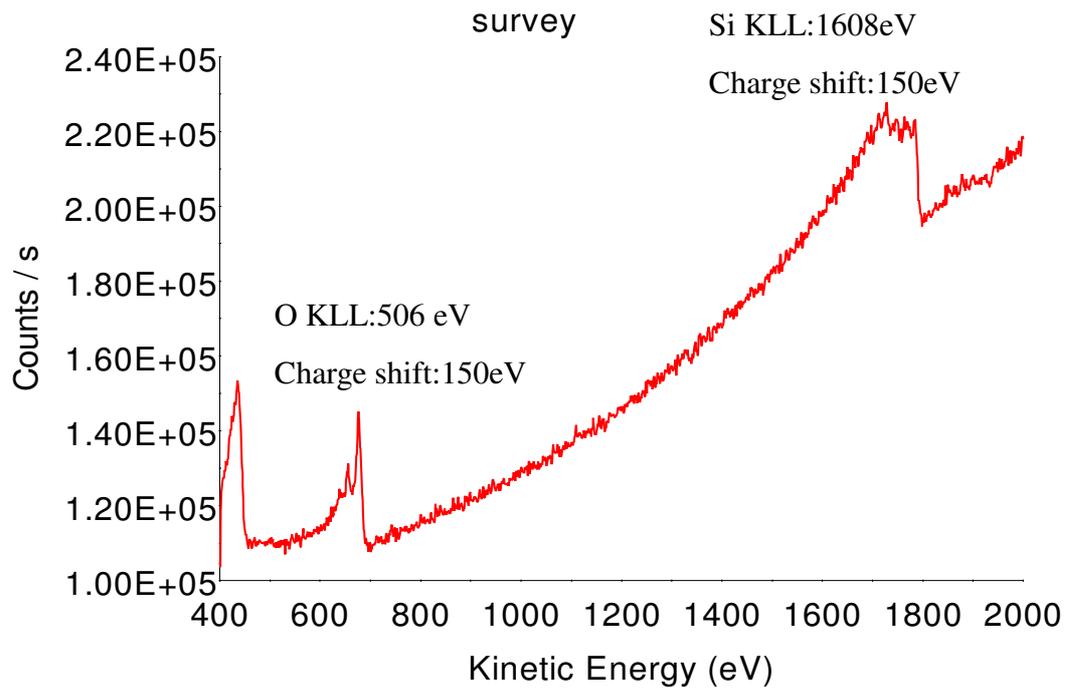


圖 4-2 AES 能譜分析 a-Si 表面 without O₃ treatment

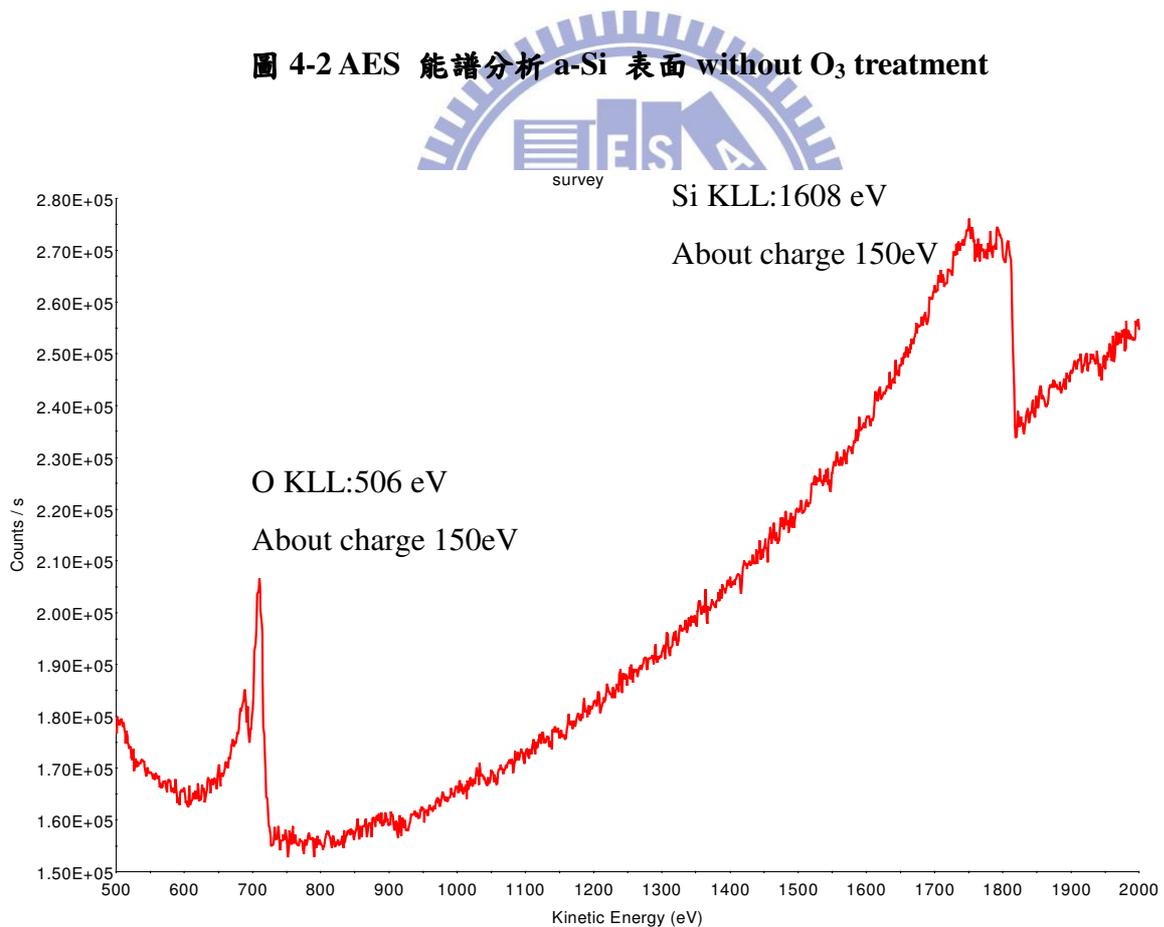


圖 4-3 AES 能譜分析 a-Si 表面 with O₃ treatment

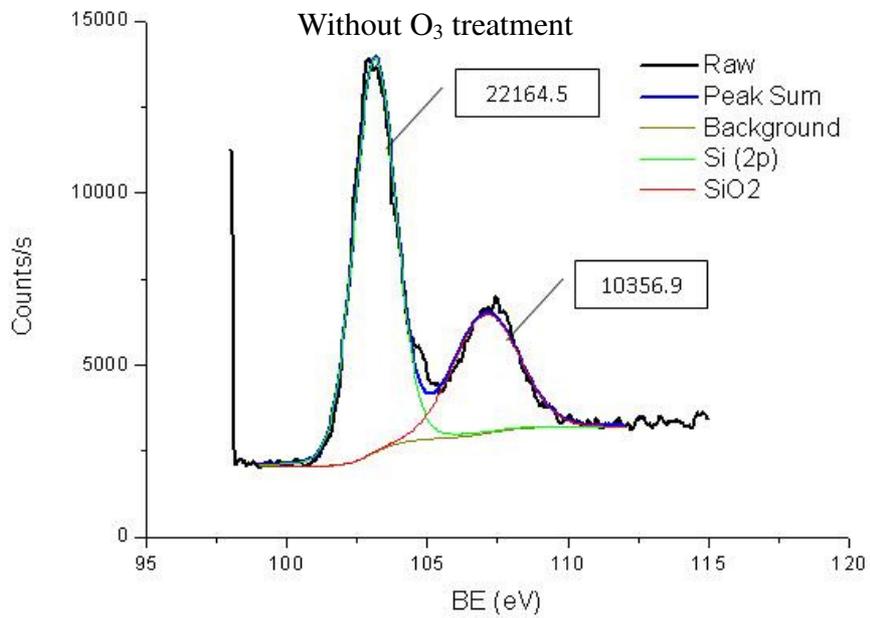
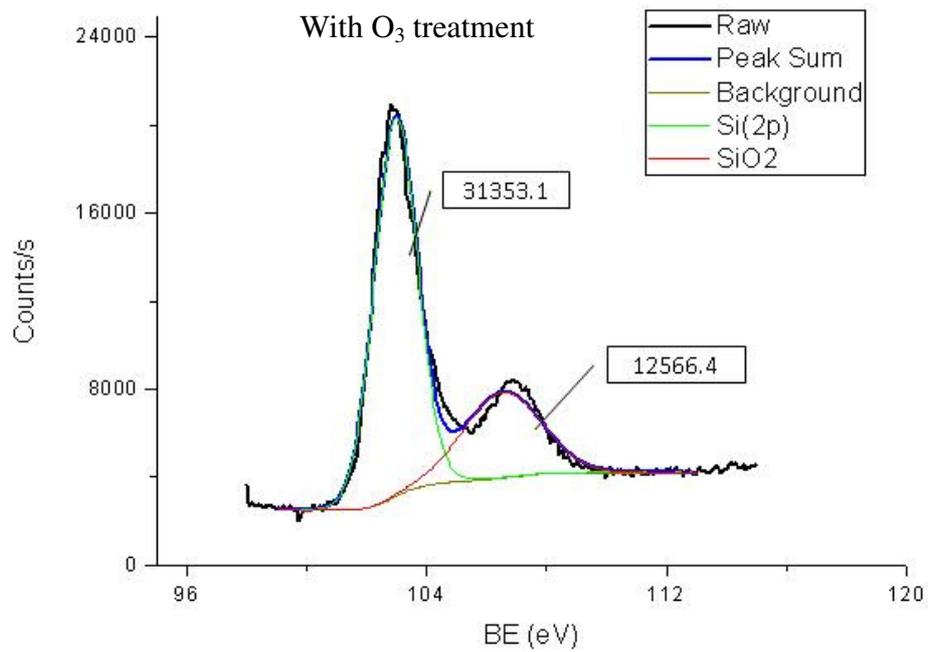


圖 4-4 a-Si 之 XPS 分析 Si(2p), Si 2p binding energy 99.8eV

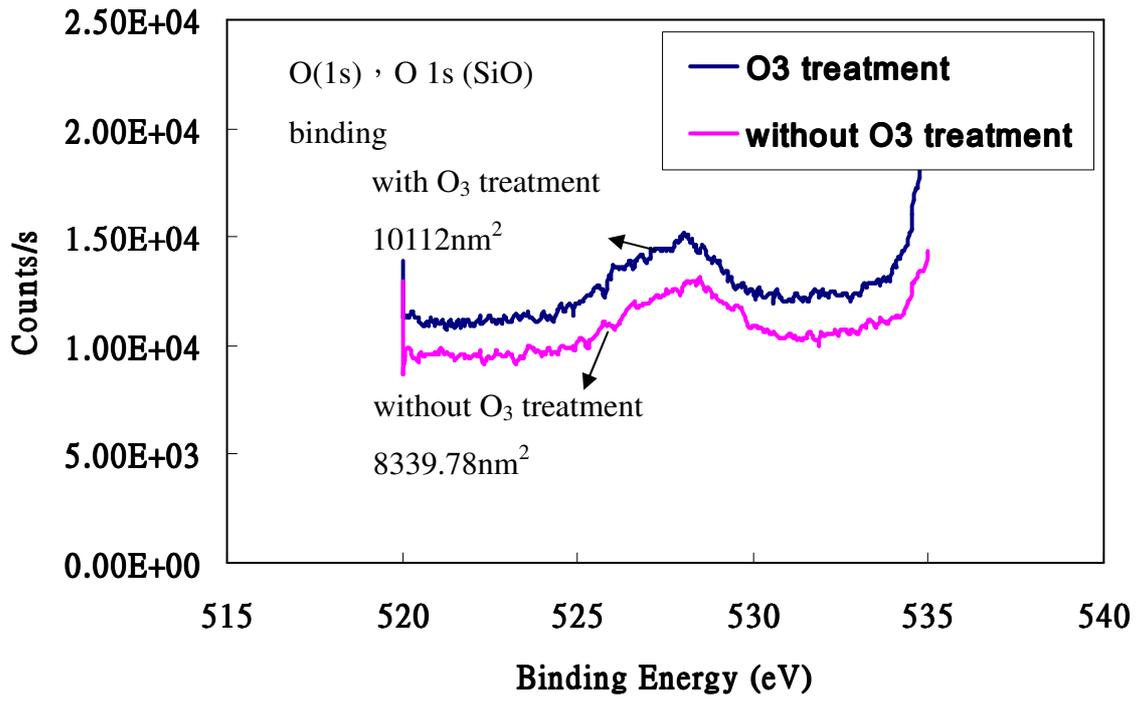


圖 4-5 a-Si 之 XPS 分析 O(1s) , O 1s (SiO) binding energy



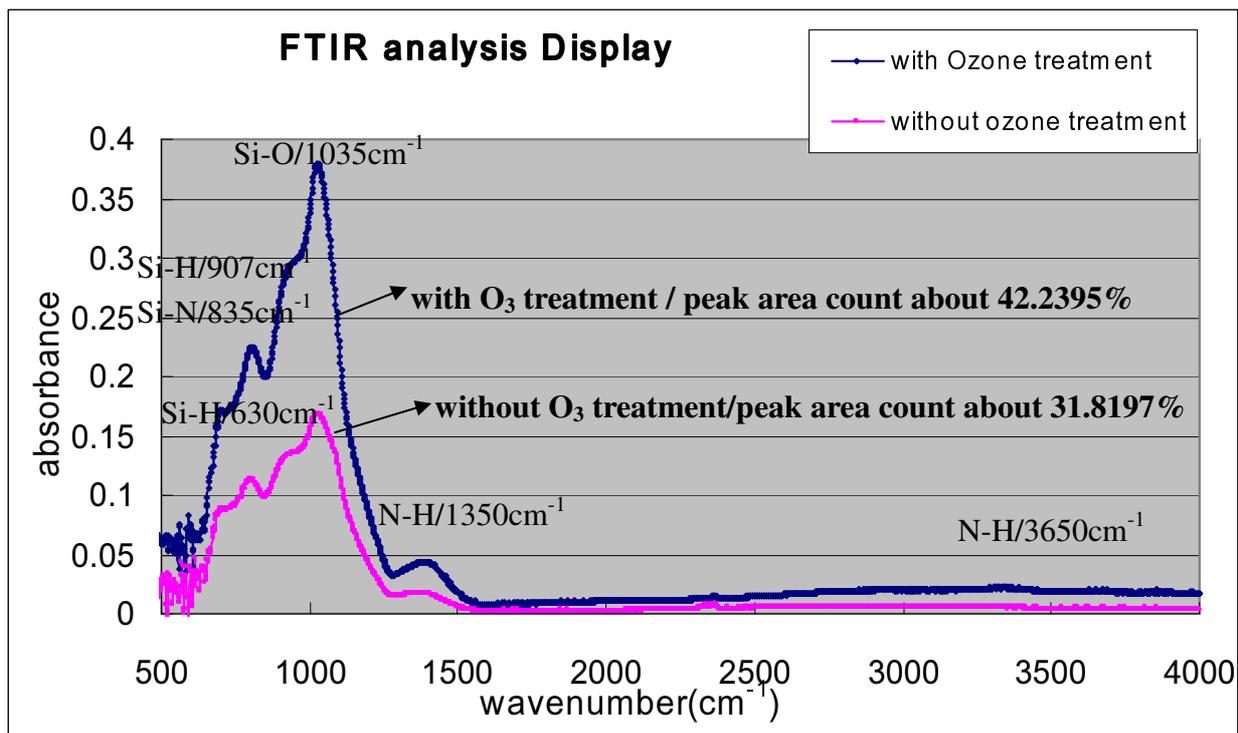


圖 4-6 FTIR 分析 with O_3 & without O_3 treatment 之鍵結關係比較圖-1

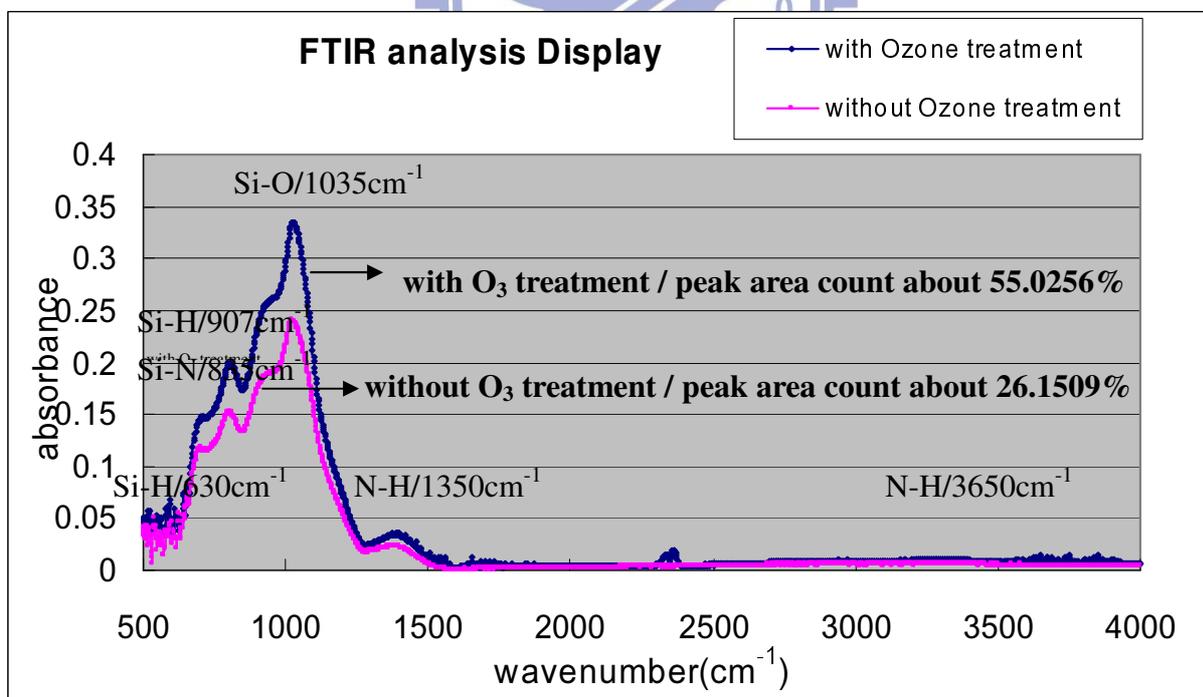


圖 4-7 FTIR 分析 with O_3 & without O_3 treatment 之鍵結關係比較圖-2

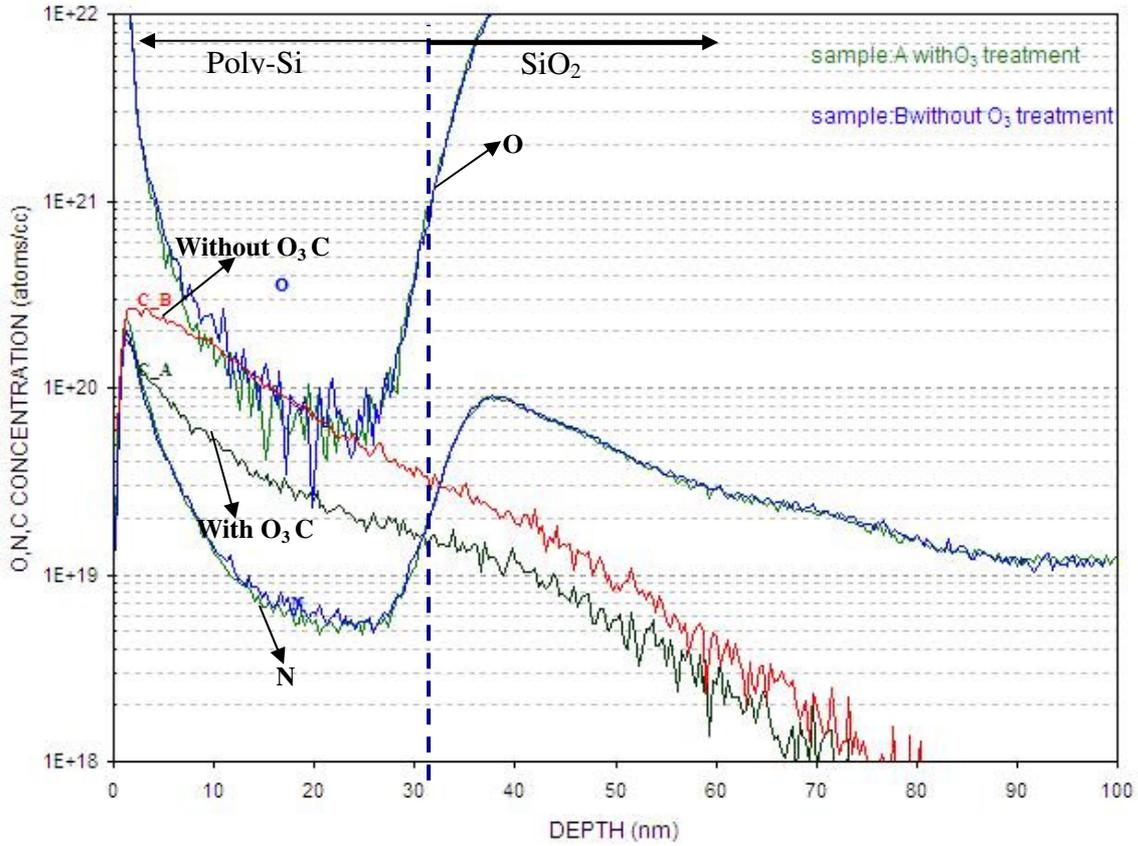


圖 4-8 SIMS 分析 a-Si with O₃ & without O₃ treatment, ELA Poly-Si 表面 impurity 分析

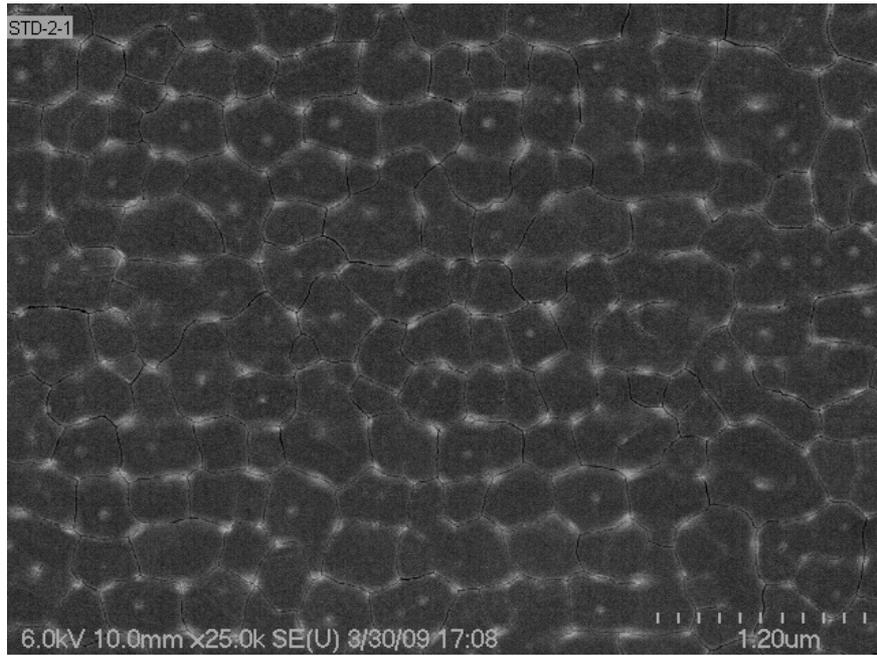


圖 4-9 ELA XeCl STD 370mJ/cm² SEM Grain 結晶觀察- without O₃ treatment(x25K)

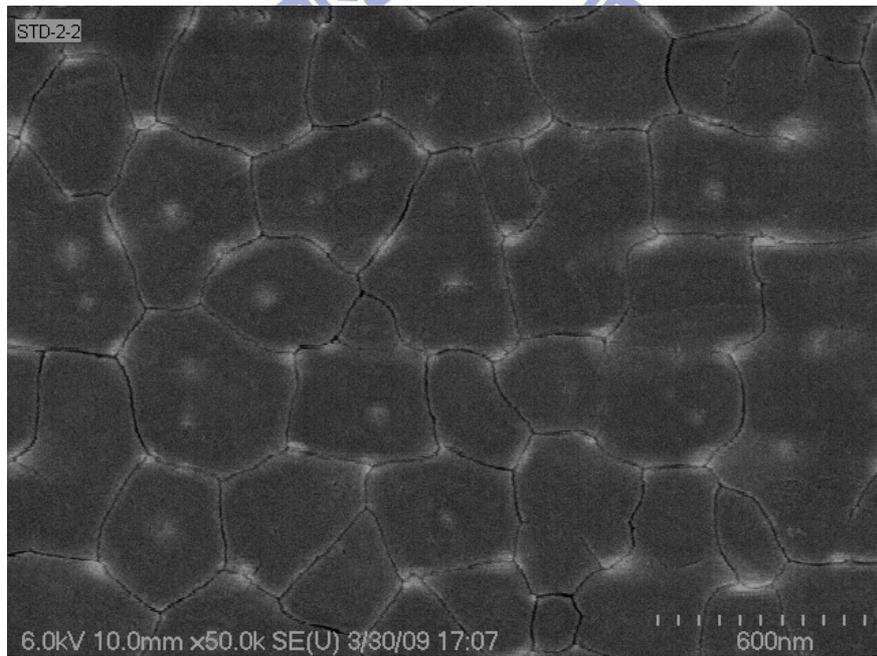


圖 4-10 SEM 放大觀察 Grain 結晶排列-without O₃ treatment (x50K)

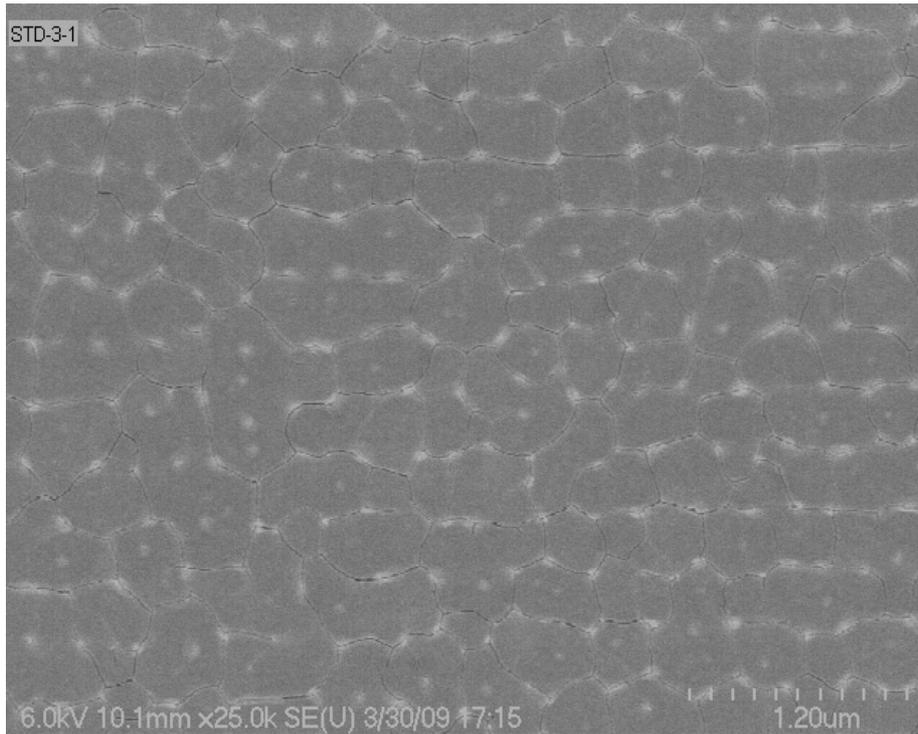


圖 4-11 ELA XeCl STD 370mJ/cm² SEM Grain 結晶觀察- without O₃ treatment (x25K)

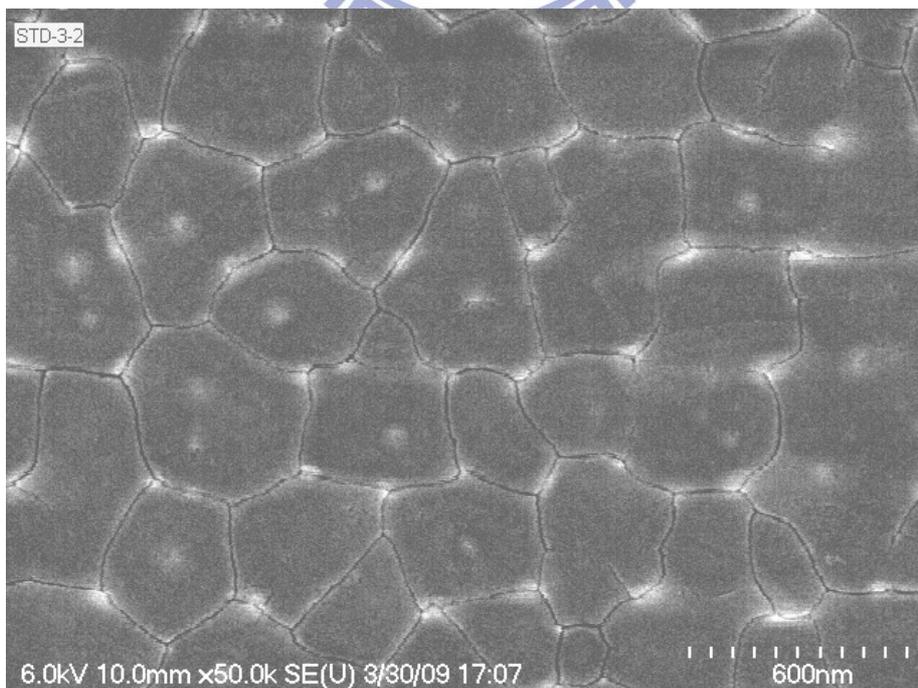


圖 4-12 SEM 放大觀察 Grain 結晶排列- without O₃ treatment (x50K)

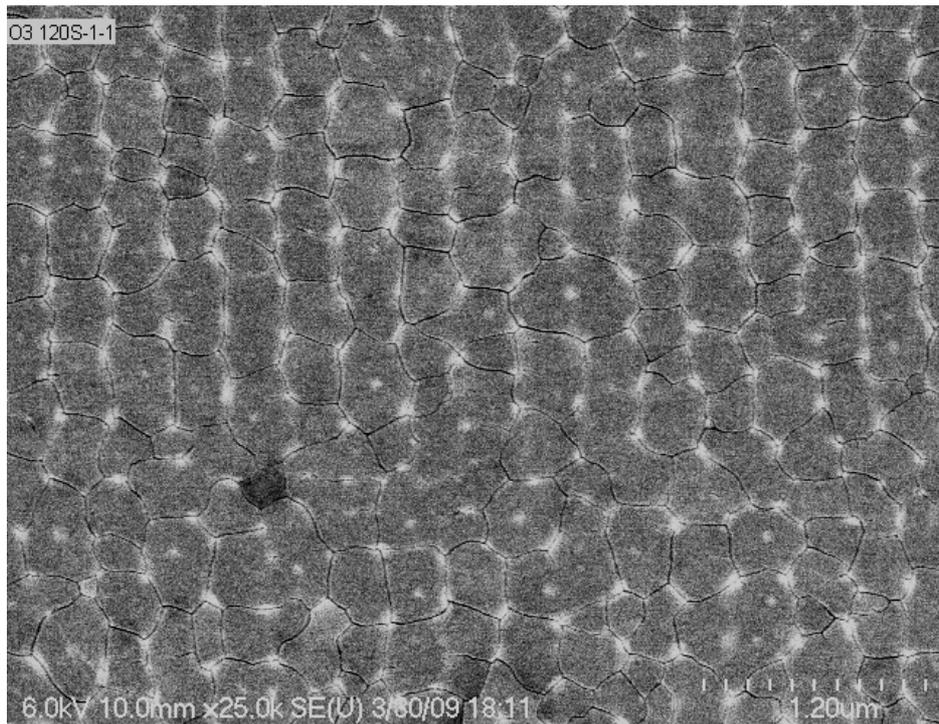


圖 4-13 ELA XeCl STD 370mJ/cm² SEM Grain 結晶觀察(x25K) with O₃ treatment

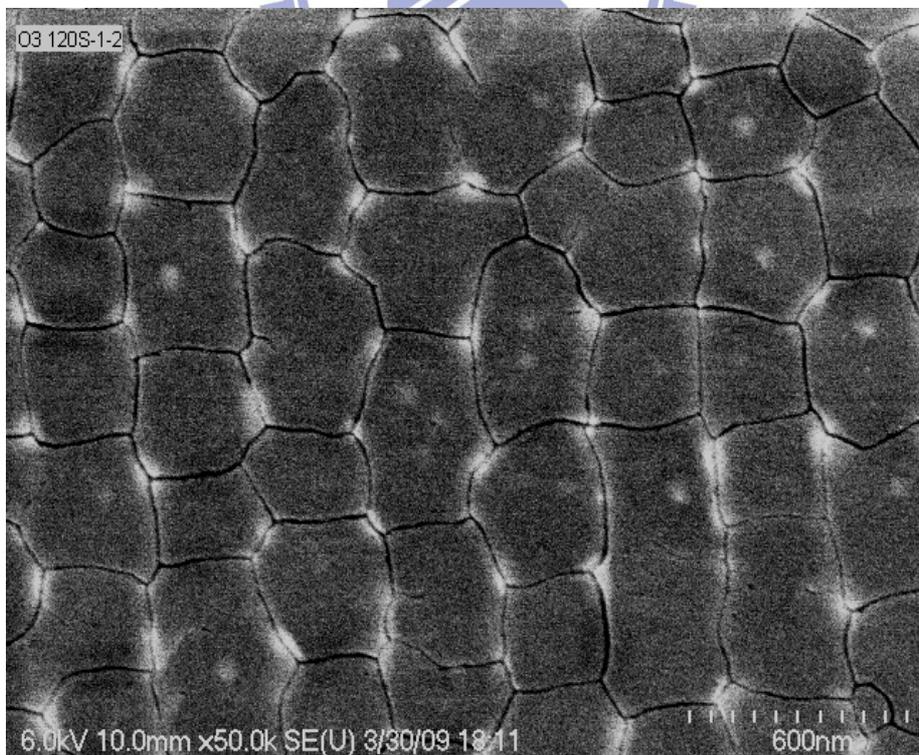


圖 4-14 SEM 放大觀察 with O₃ treatment - Grain 結晶排列 (x50K)

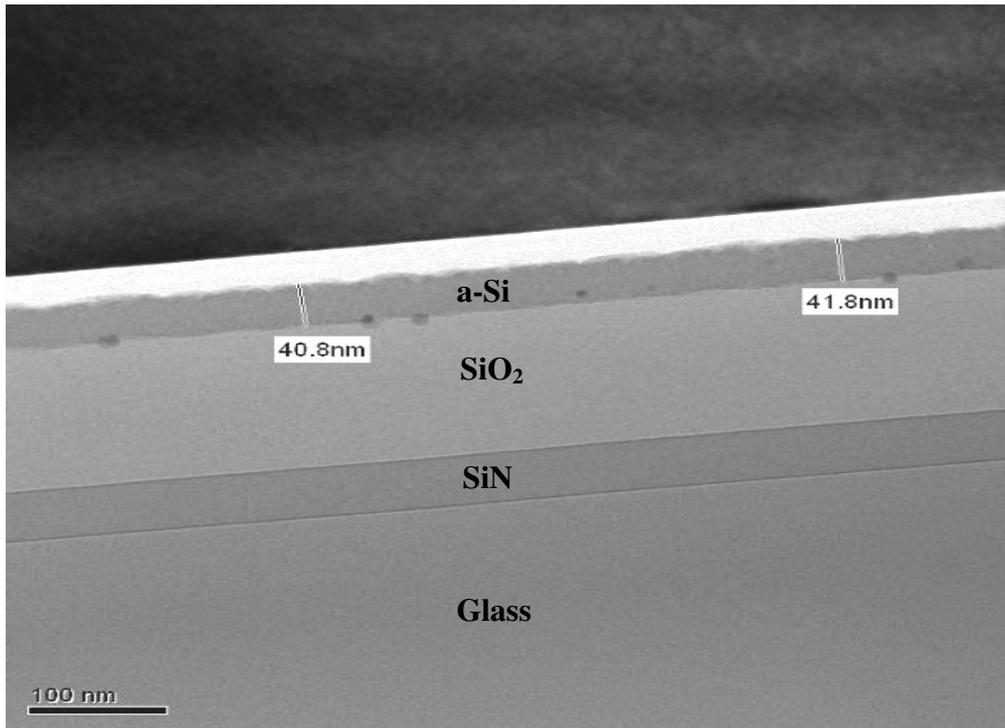


圖 4-15 TEM structure analysis-3 layer(without O₃ treatment & no ELA)

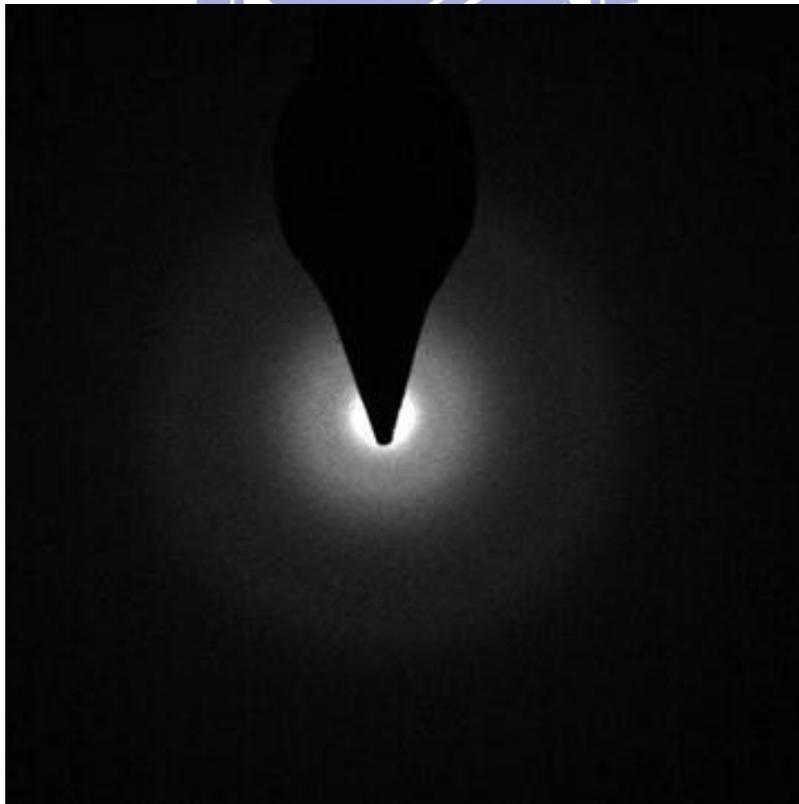


圖 4-16 TEM analysis SAD pattern-a-Si after O₃ treatment

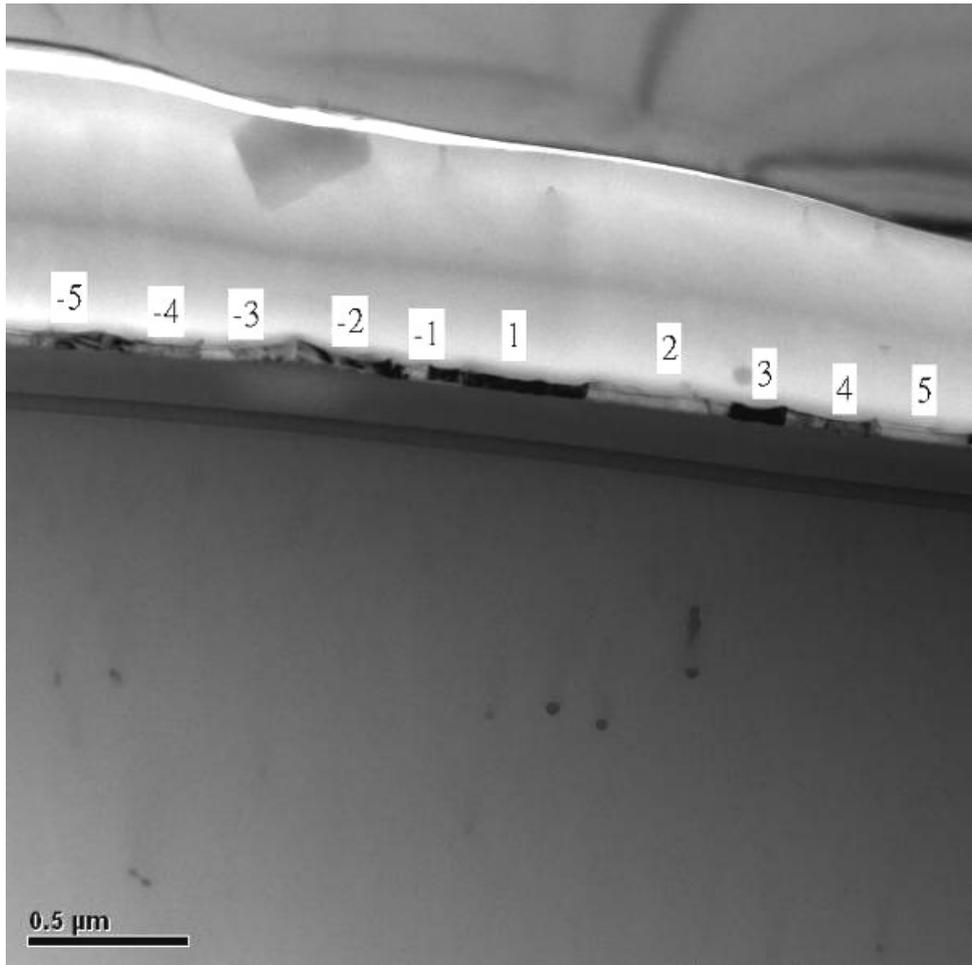


圖 4-17 TEM Poly-Si Grain size 分布觀察 (without O₃ treatment& after ELA)

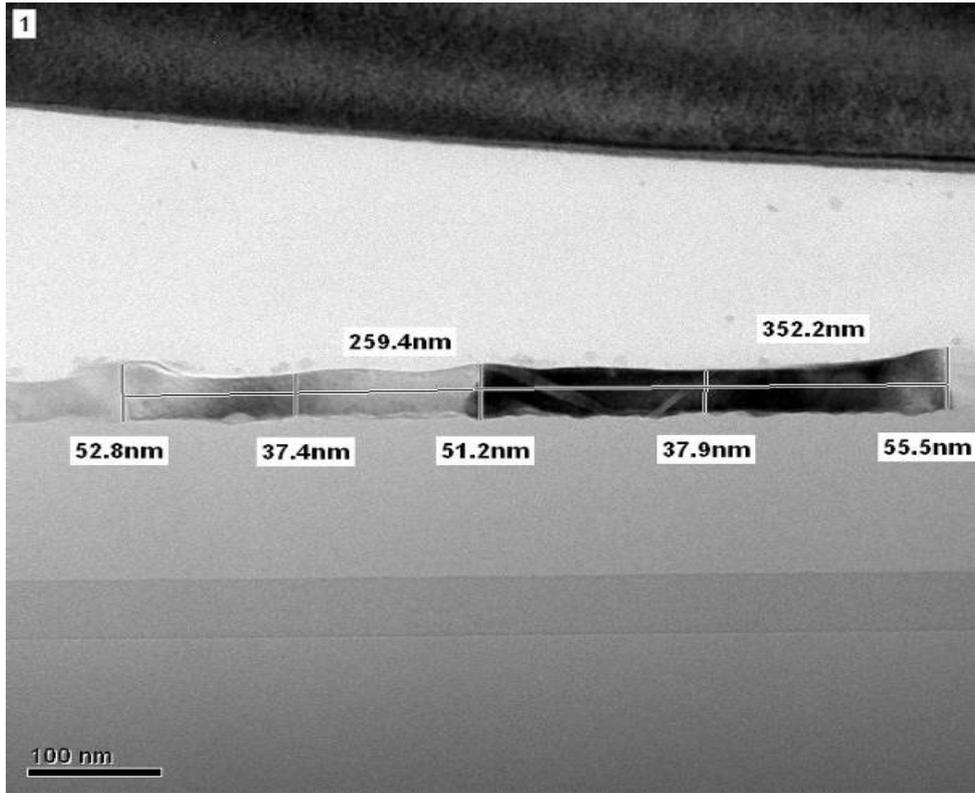


圖 4-18 TEM Poly-Si Grain size 分布觀察(without O₃ treatment & after ELA)

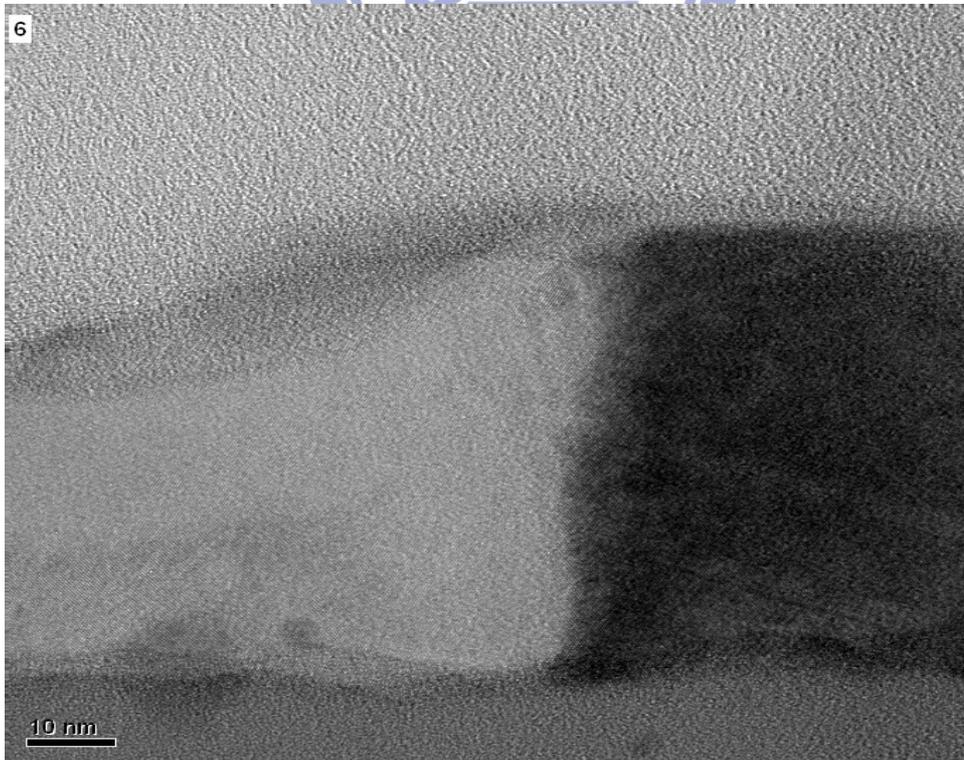
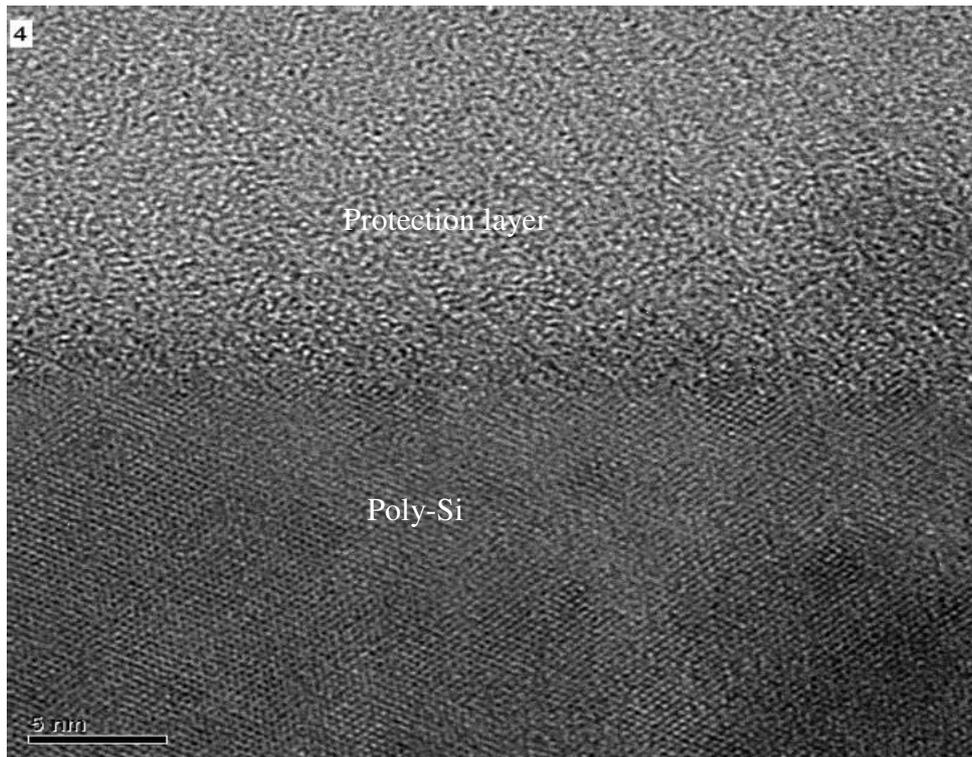
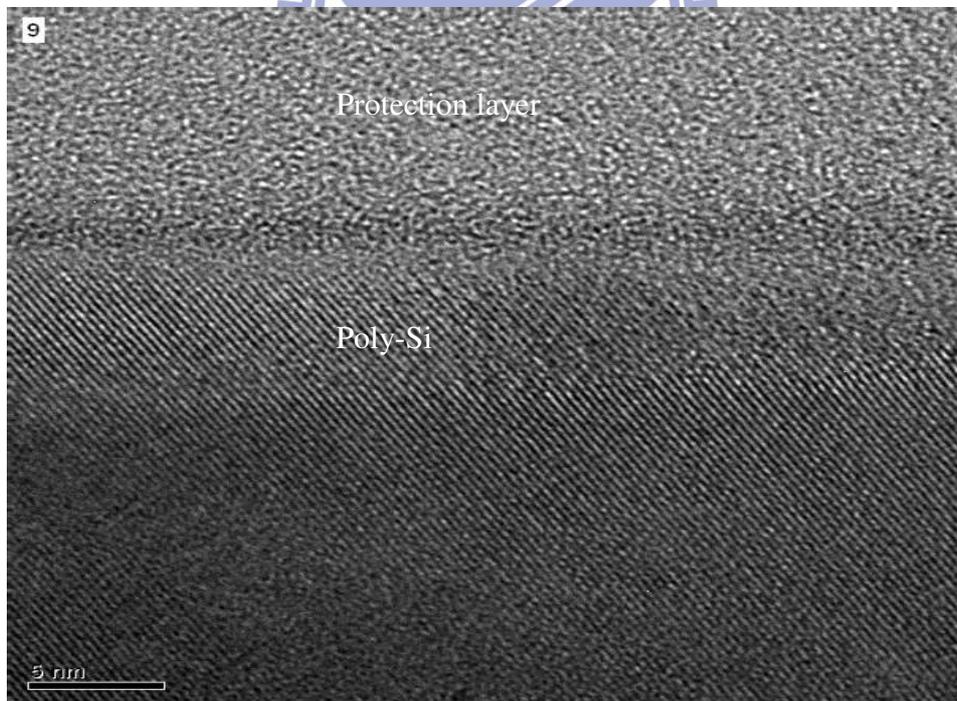


圖 4-19 Grain crystallize an observation of without O₃ treatment after ELA



**4-20 HR-TEM analysis Poly-Si layer & protection layer interface
(without O₃ treatment & after ELA)-1**



**4-21 HR-TEM analysis Poly-Si layer & protection layer interface
(without O₃ treatment & after ELA)-2**

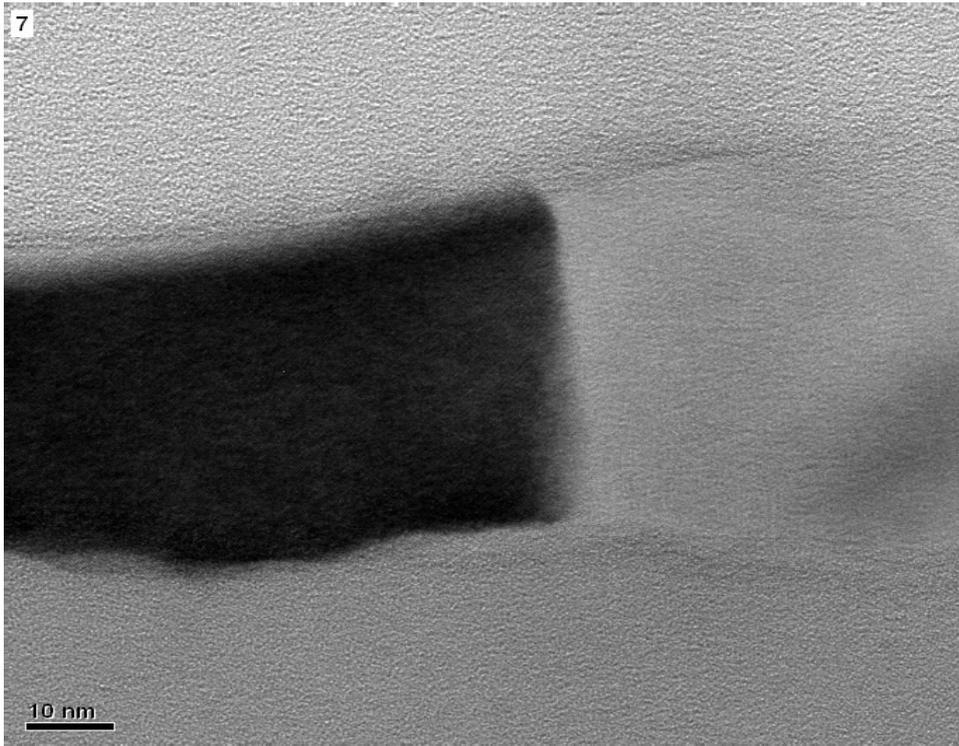


圖 4-22 TEM analysis Grain crystallize an observation of without O₃ treatment after ELA

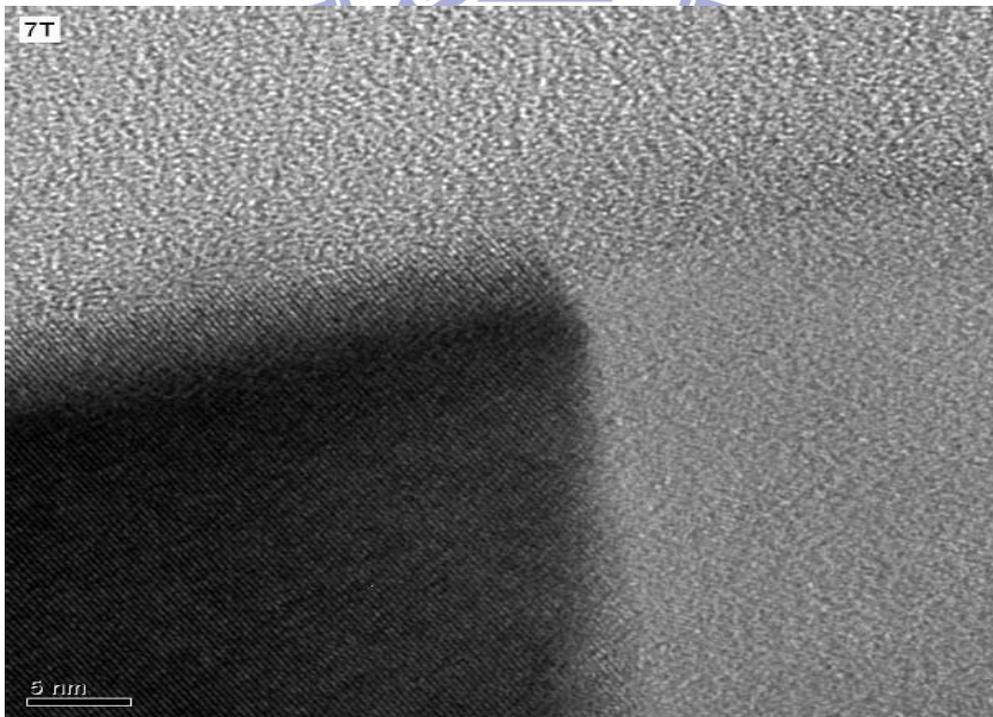


圖 4-23 Grain crystallize an observation of without O₃ treatment after ELA

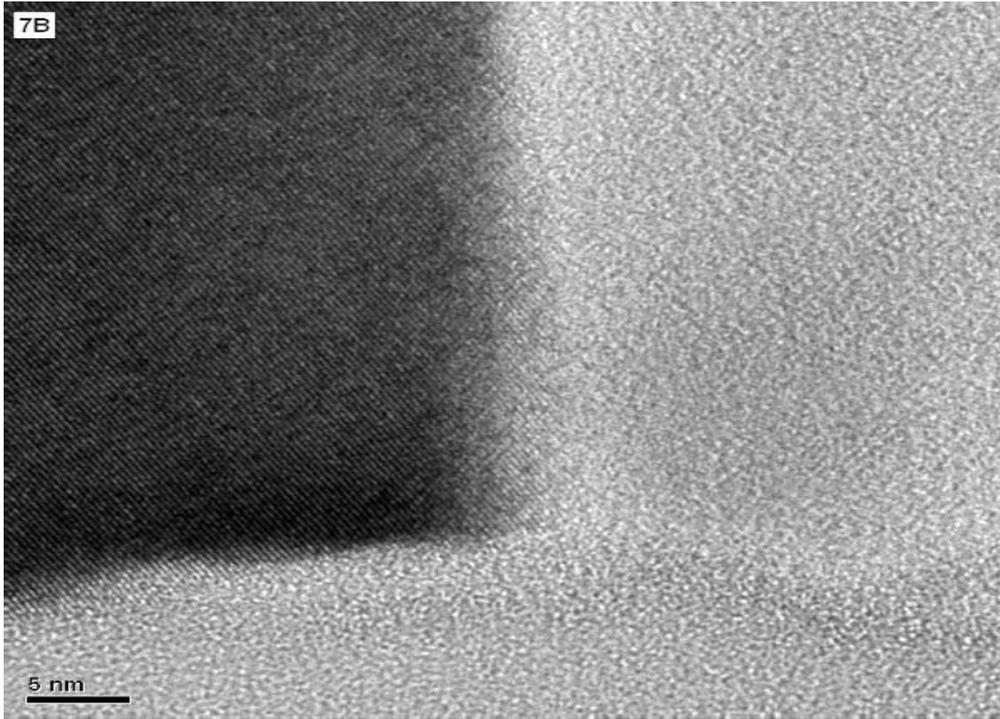


圖 4-24 Grain crystallize an observation of without O₃ treatment after ELA



圖 4-25 TEM analysis-SAD Pattern –without O₃ treatment

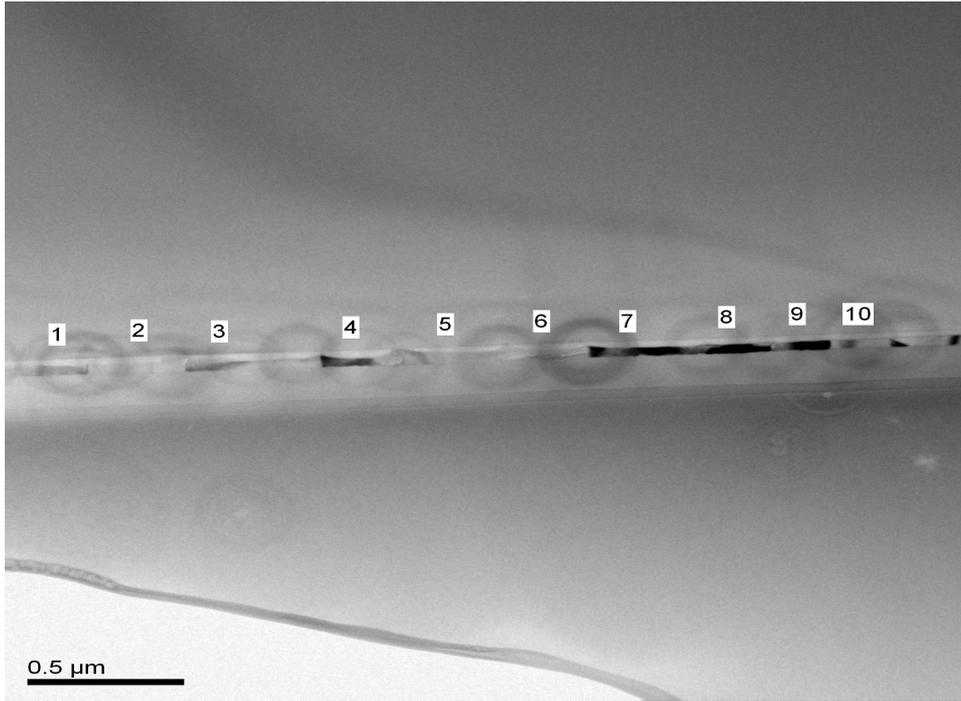


圖 4-26 TEM Poly-Si grain size 分布觀察 (with O₃ treatment & after ELA)

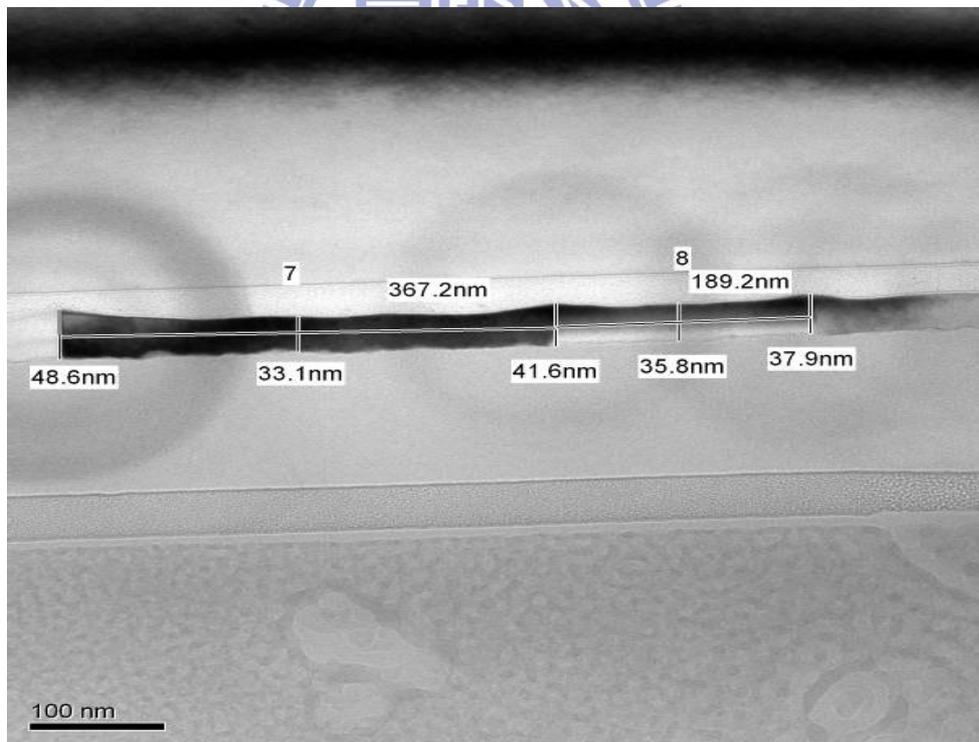


圖 4-27 TEM Poly-Si Grain size 分布觀察 (with O₃ treatment & after ELA)

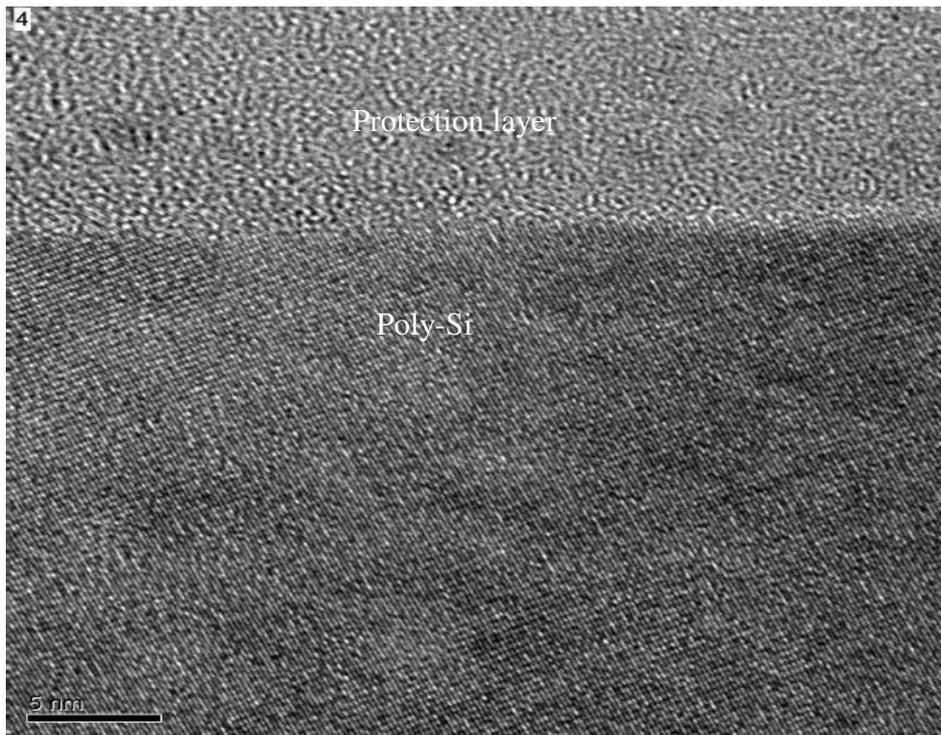


圖 4-28 HR-TEM analysis –Poly-Si layer & protection layer interface
(with O₃ treatment & after ELA)-1

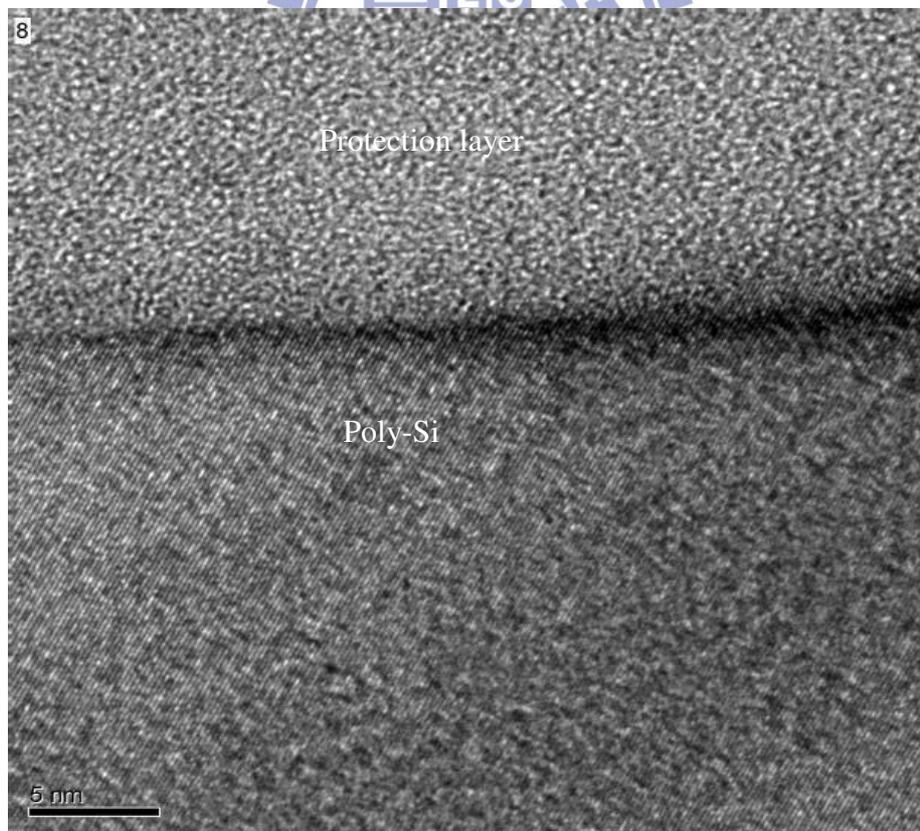


圖 4-29 HR-TEM analysis –Poly-Si layer & protection layer interface
(with O₃ treatment & after ELA)-2

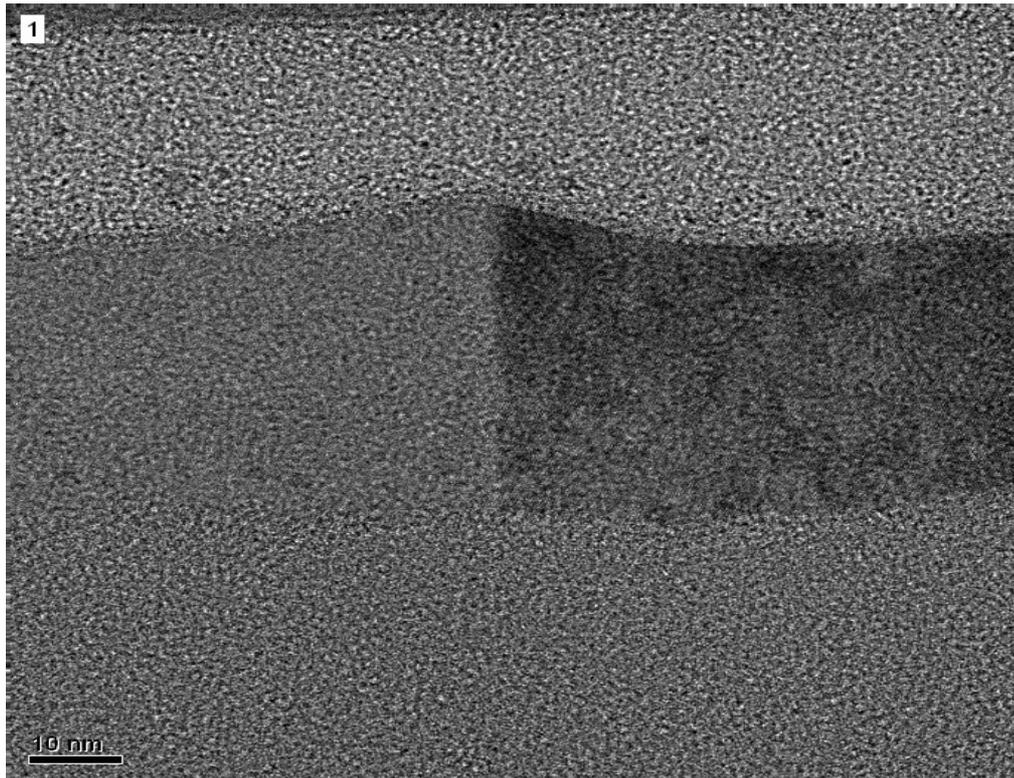


圖 4-30 TEM Poly-Si Grain Observe-with O_3 treatment

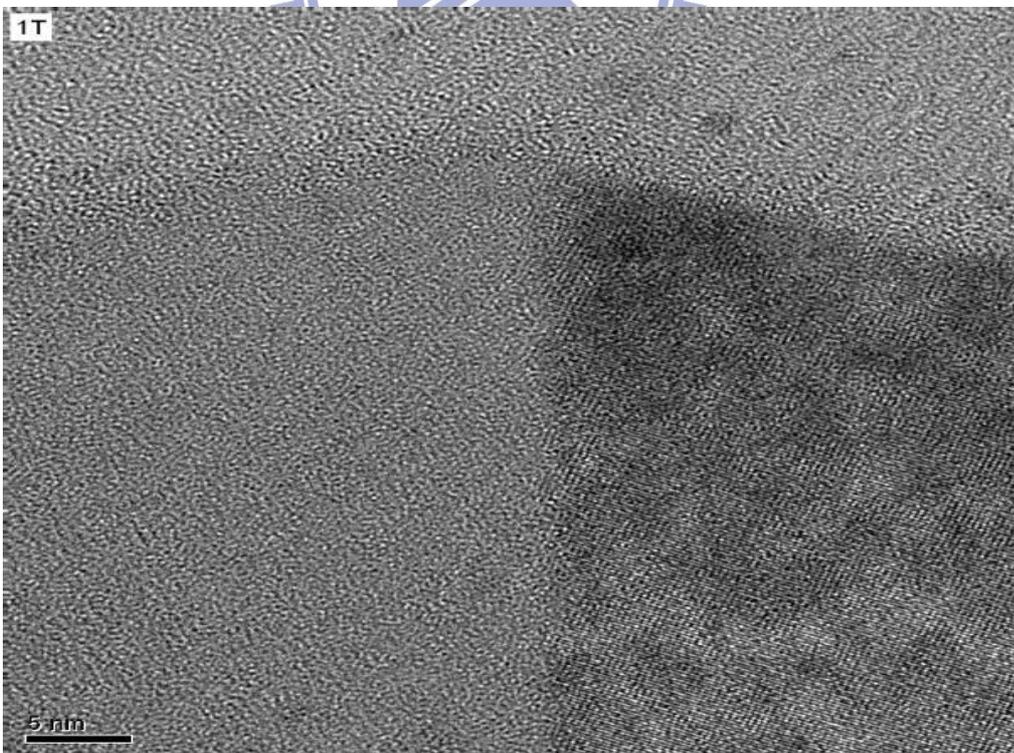


圖 4-31 Grain crystallize an observation of with O_3 treatment after ELA-1

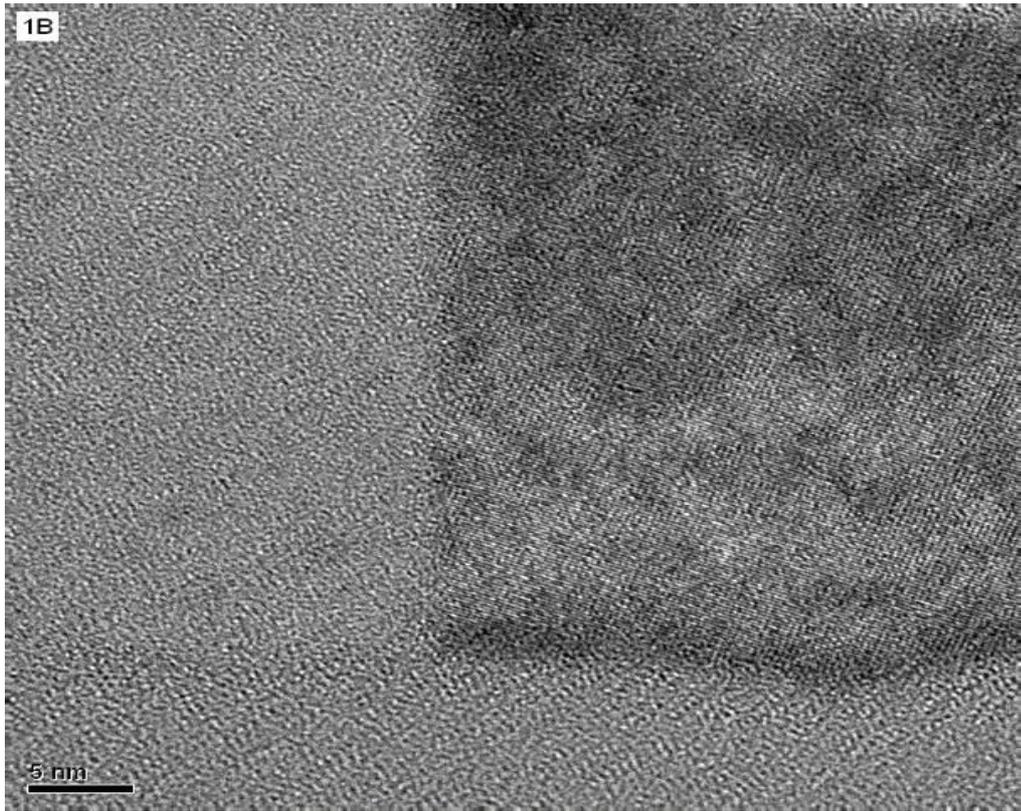
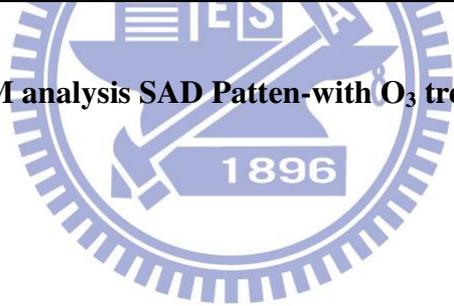


圖 4-32 Grain crystallize an observation of with O₃ treatment after ELA-2





圖 4-33 TEM analysis SAD Pattern-with O_3 treatment



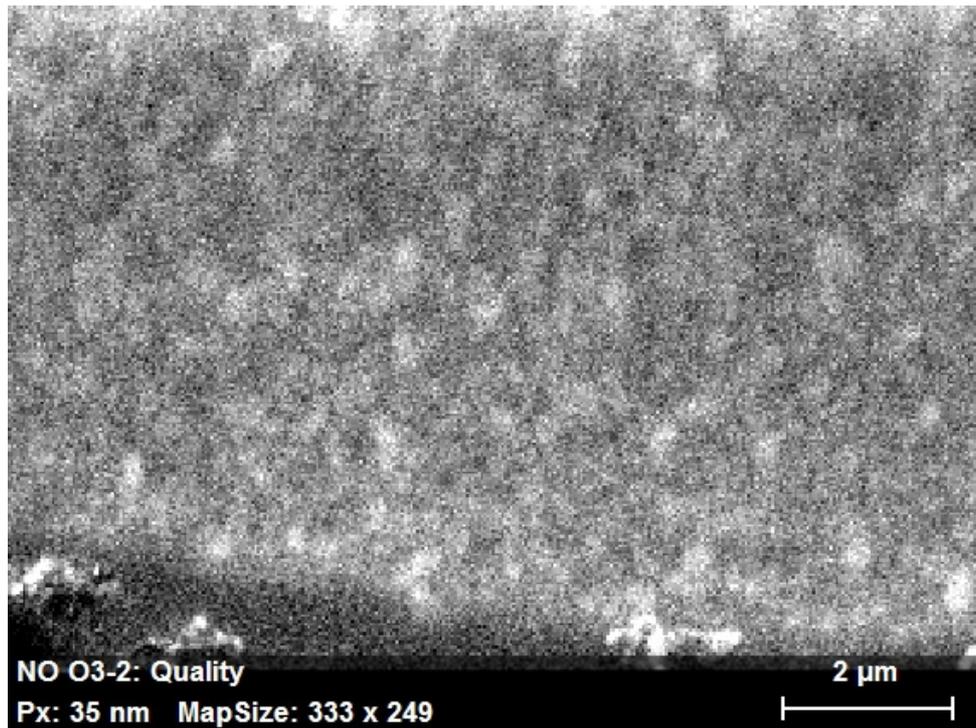


圖 4-34 EBSD 分析 with O₃ treatment after ELA 微纖構圖

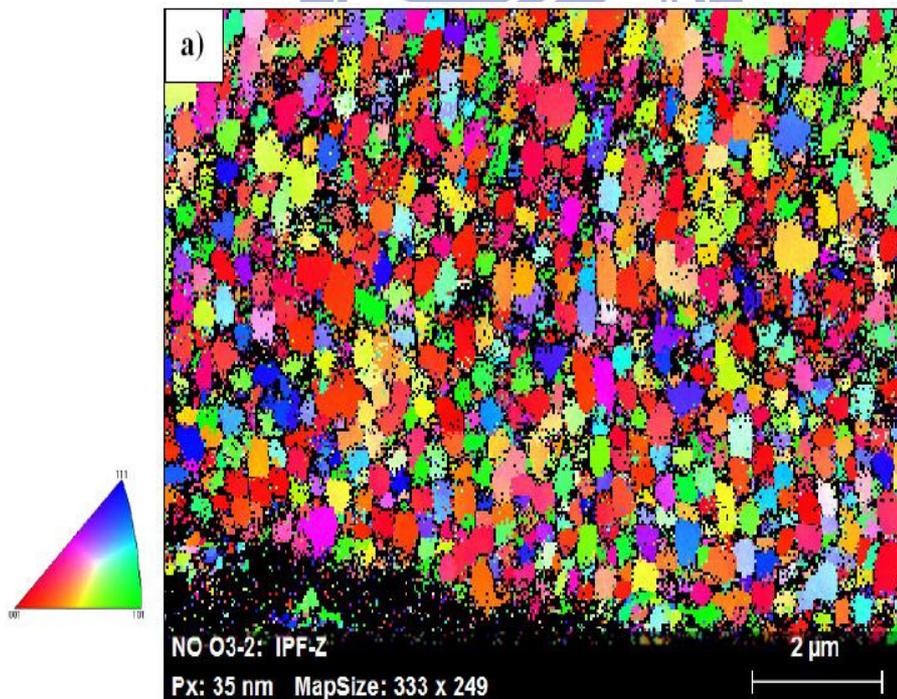


圖 4-35 EBSD 分析 without O₃ treatment after ELA- Raw Orientation map

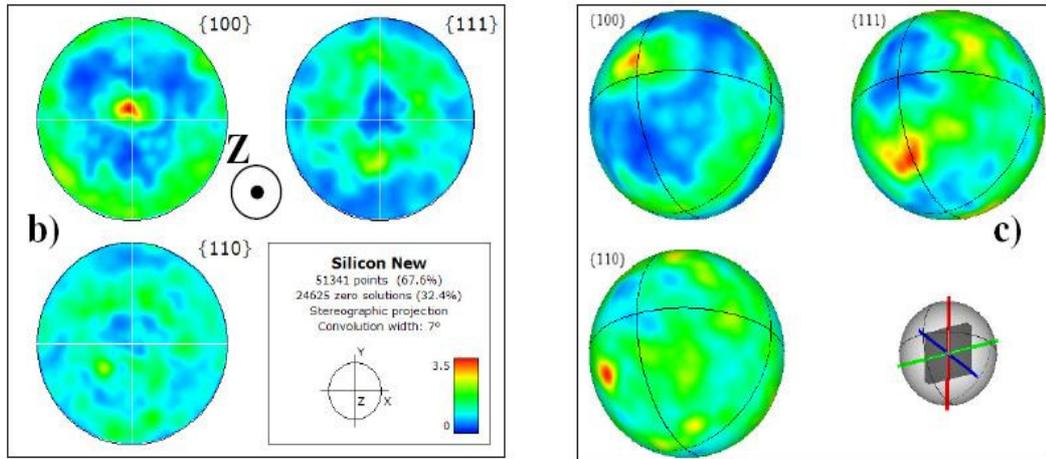


圖 4-36 EBSD analysis of without O₃ treatment after ELA-with the corresponding { 100 } , { 111 } , { 110 } , pole figures the 3D diffraction spheres corresponding to the pole figures are also shown

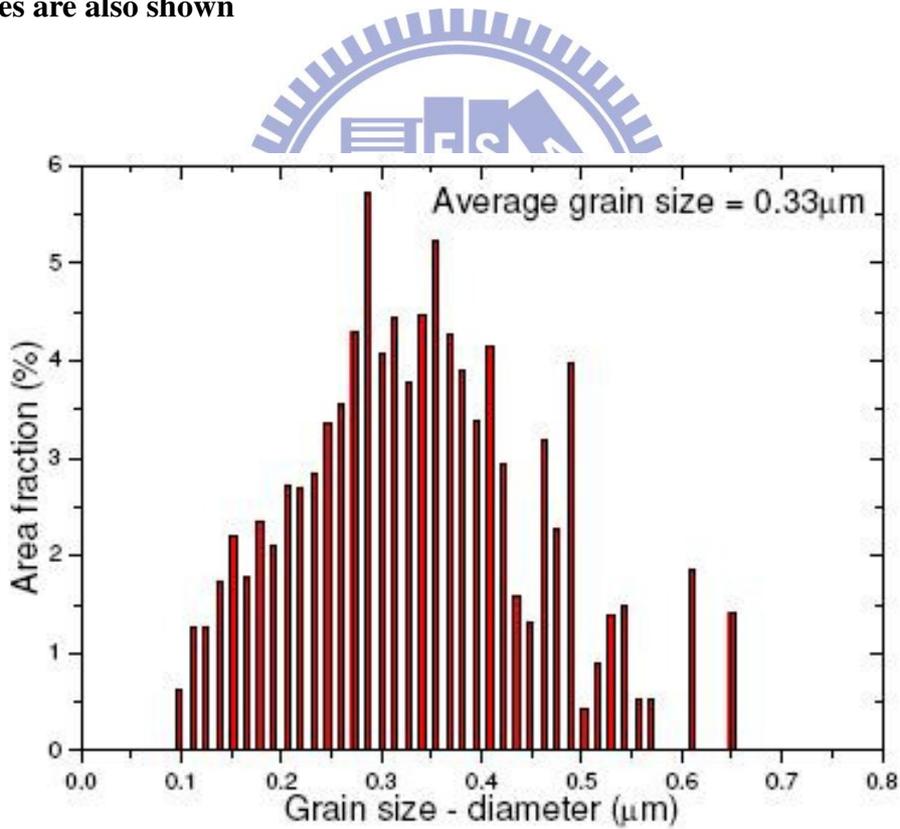


圖 4-37 EBSD analysis of without O₃ treatment after ELA-Grain size distribution

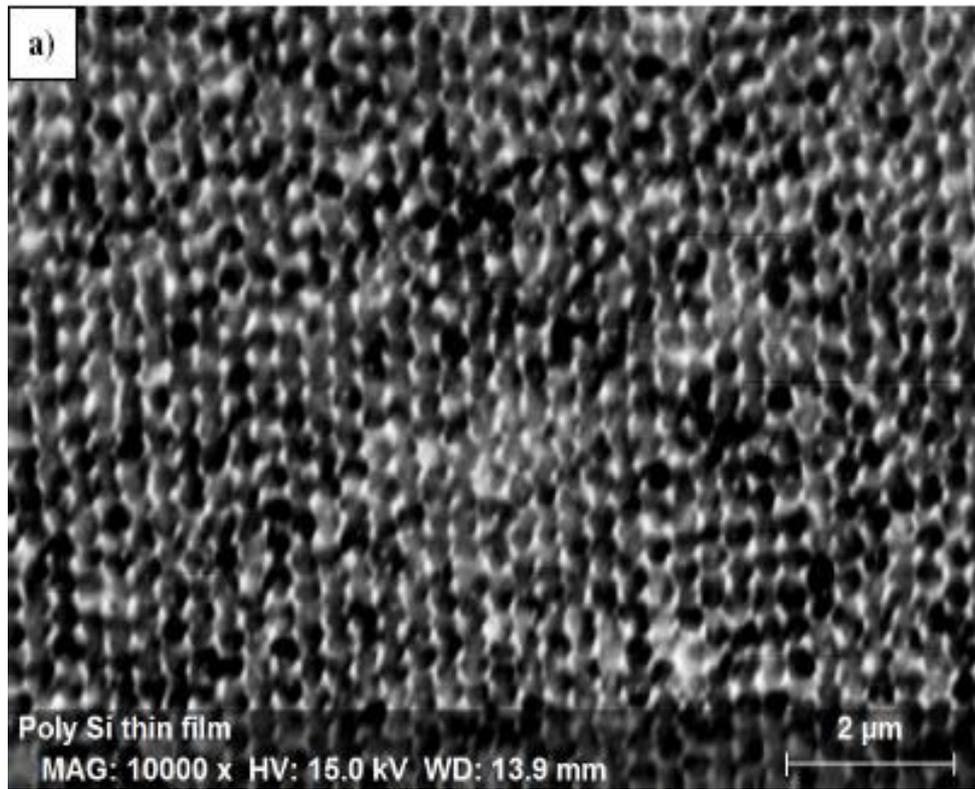


圖 4-38 EBSD analysis of with O_3 treatment after ELA 微纖構圖-1

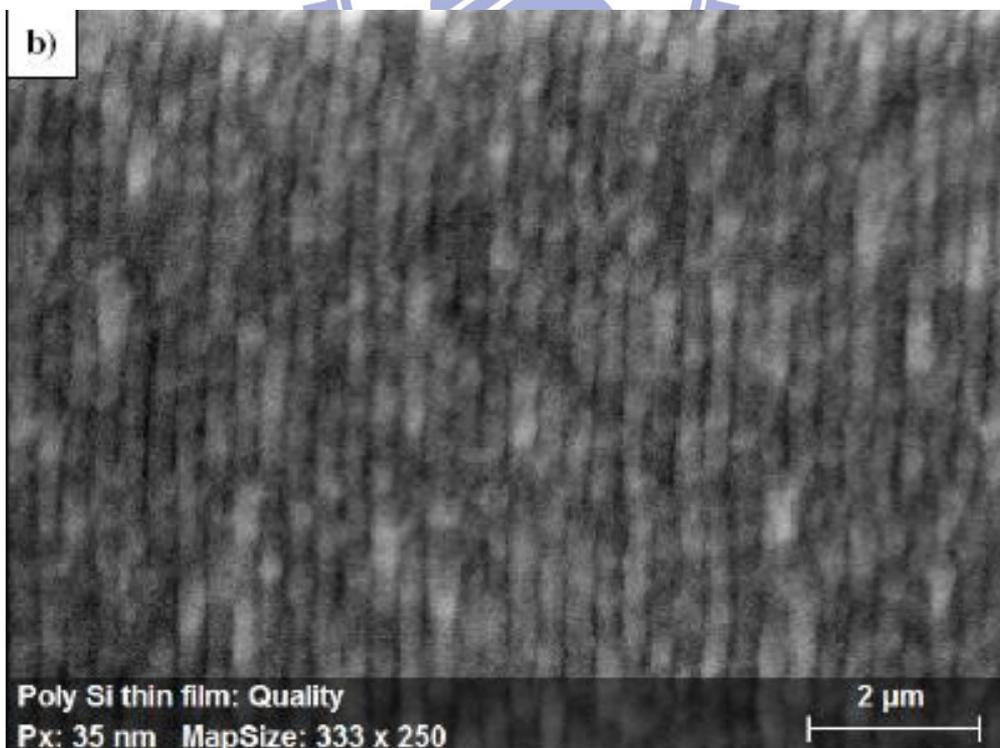


圖 4-39 EBSD analysis of with O_3 treatment after ELA 微纖構圖-2

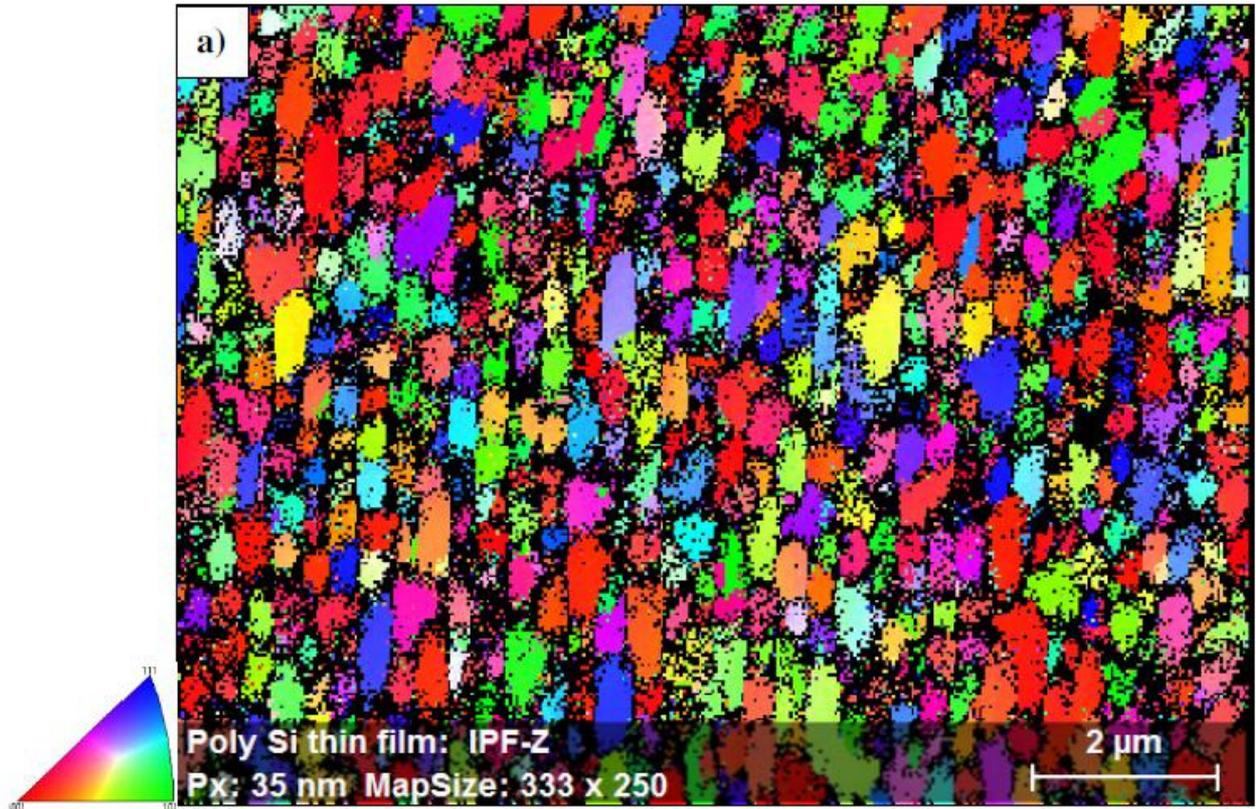


圖 4-40 EBSD analysis of with O₃ treatment after ELA- Raw Orientation map

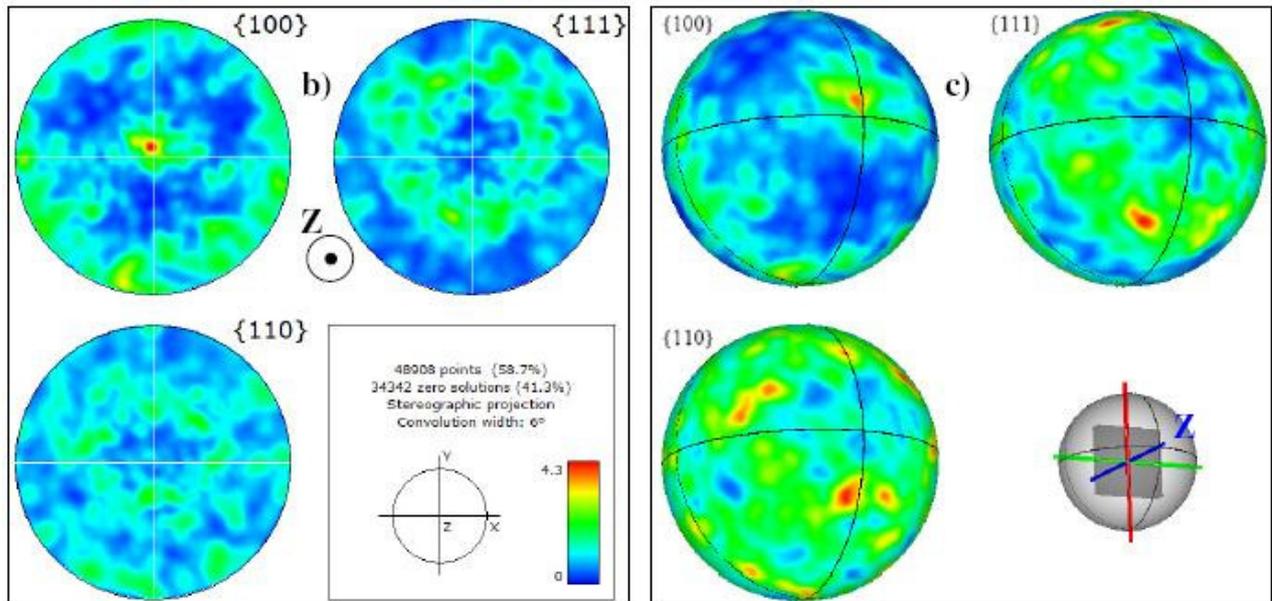
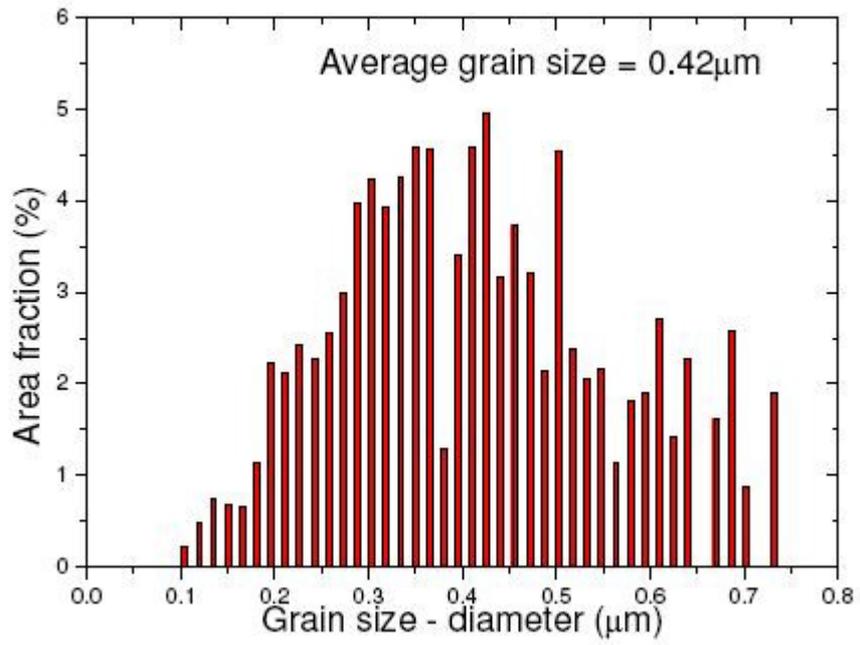
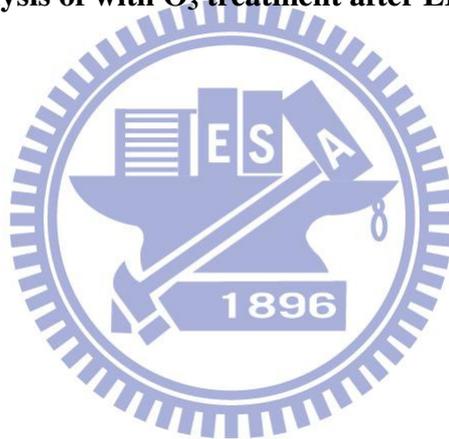


圖 4-41 EBSD analysis of with O₃ treatment after ELA-with the corresponding { 100 } , { 111 } , { 110 } , pole figures the 3D diffraction spheres corresponding to the pole figures are also shown



4-42 EBSD analysis of with O₃ treatment after ELA-Grain size distribution



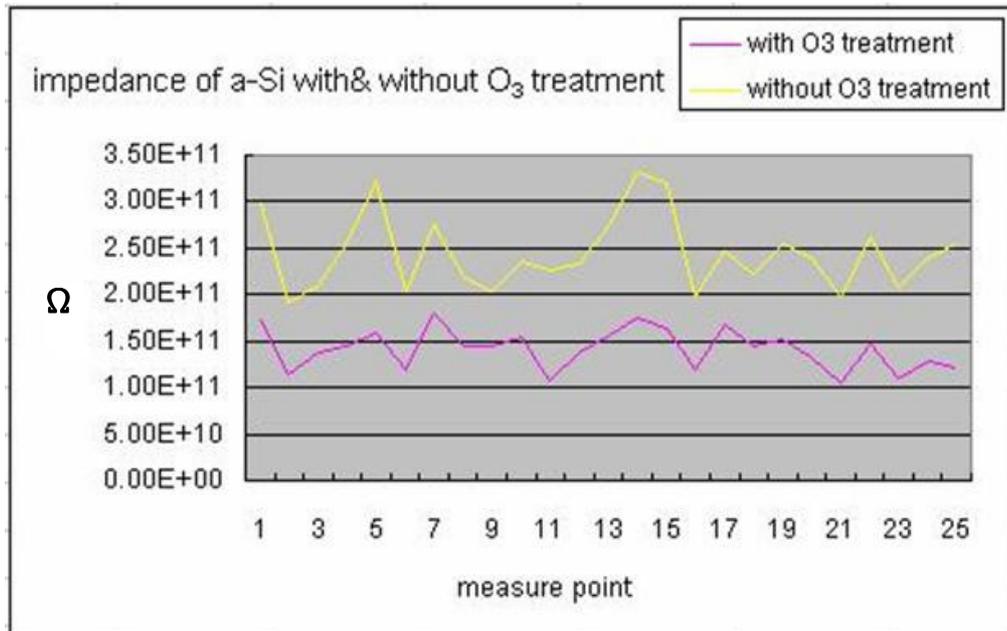


圖 4-43 阻抗量測比較圖



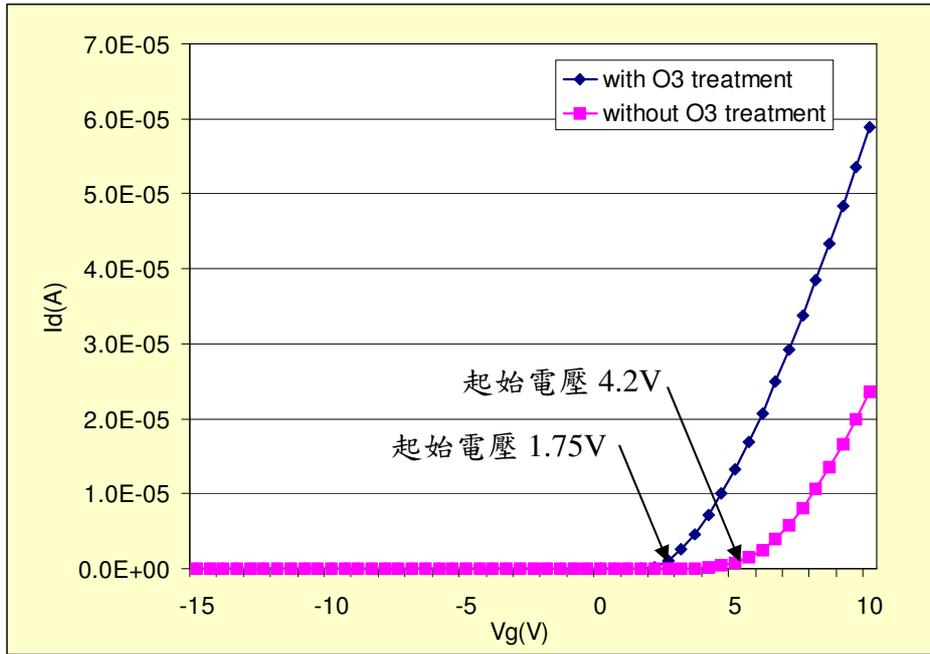
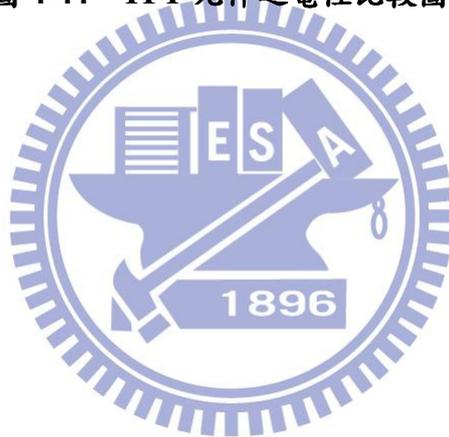


圖 4-44 TFT 元件之電性比較圖



第五章.結論

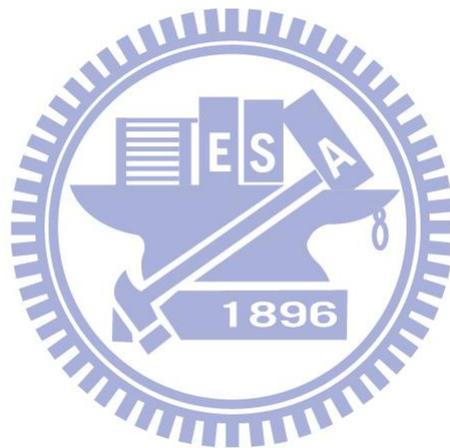
本論文研究以準分子雷射結晶法使非晶矽重新結晶成多晶矽，並製作多晶矽薄膜電晶體。於 ELA 製程之前，在非晶矽試片表面施加臭氧前處理，可以改善多晶矽薄膜電晶體之性質。

從材料分析比對有臭氧前處理與無臭氧前處理試片之差異性，發現經由 AES、XPS、FT-IR 分析的驗證，鍵結類型亦相似，但是從 Si-O 鍵結比率，顯示臭氧處理後非晶矽表面成長之 SiO₂ 層較薄。SEM 分析表面形貌的結果看出非晶矽表面無論有無臭氧前處理，經 ELA 製程而得到之多晶矽，其晶粒大小皆介於 0.31 μ m~0.4 μ m，兩者晶粒排列皆呈現規則性，但有臭氧前處理之多晶矽排列較為整齊。從橫截面 TEM 觀察與選區繞射分析的結果，顯示非晶矽試片經 ELA 後，非晶矽皆已結晶成多晶矽，兩者之晶粒形狀類似，晶粒中間皆呈現凹狀，其厚度約 34-37 nm，而在晶界位置呈現凸起狀，其厚度超過 50 nm，有臭氧前處理之多晶矽厚度與晶粒尺寸都略高於無臭氧前處理之多晶矽薄膜；另外，兩者試片之晶粒中之晶體缺陷，亦無明顯差異。因此，臭氧前處理對多晶矽之微觀組織從 SEM 與 TEM 觀察結果而言，只有些許的改變，無明顯之影響。然而，SEM-EBSD 的觀察顯示，經過臭氧處理所得之多晶矽之晶粒排列較為整齊，有較強之 <100> 晶向排列，晶粒大小分佈均勻，平均晶粒尺寸約為 0.42 μ m 而未經臭氧處理之晶粒排列較為散亂，晶粒大小分佈不均勻，平均晶粒尺寸較小，約為 0.33 μ m。從 SIMS 縱深分析多晶矽之化學組成，發現有臭氧前處理之多晶矽含有較少量的碳元素(2.5 x 10¹⁹ cm⁻³)，而無臭氧前處理之多晶矽含碳量(7.3 x 10¹⁹ cm⁻³)約有 3 倍之多；而氮元素分布在兩者試片皆相似。

經過臭氧前處理之多晶矽製作的 TFT 元件具有較佳之電性，其電遷移率在 78~96cm²/Vs 範圍，起始電壓約 1.75 V，未經臭氧前處理之 TFT 元件之電遷移率則在 45~76cm²/Vs 範圍，

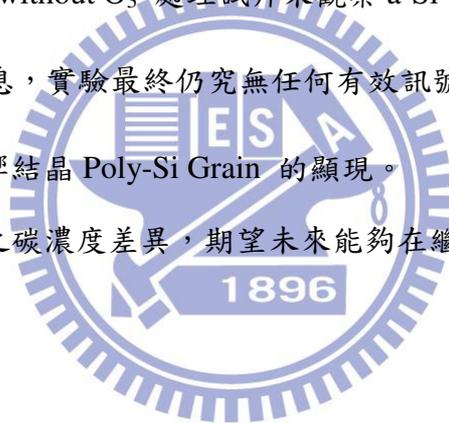
起始電壓約 4.2 V。究其原因，晶粒尺寸的差異可能是其中之一，因為較大之晶粒且具規則方向性，其晶界對載子散射效應較低，而有較高之電遷移率；碳濃度可能亦是其中之一，較高含量之雜質原子，散射效應亦較明顯，故可能降低電遷移率。

碳濃度的差異，驗證了臭氧前處理可將非晶矽表面的有機雜質有效地去除，而碳的來源可能是有機碳，可能來自於製程環境吸附於非晶矽表面。



第六章 未來展望

- 1.論文中利用臭氧處理的時間，未來有機會可以增加濃度並增長處理的時間,從相關的參考文獻中所示，因臭氧處理時間皆有超過 20min 以上濃度也高於本研究的 18ppm，進而提高在 HR-TEM 的 image 可以很清楚的辨別 Native oxide layer 的機會。
- 2.研究的試片之最上層材料 a-Si 提供 ELA 結晶成 Poly-Si 材料，實驗中 a-Si 厚度為 43nm ，期望能夠再提高 a-Si 厚度，以及準分子雷射的能量與相關可改變的製程參數上實驗驗證，使 Grain 的顯現有更清楚界線。
- 3.嘗試著以 XRD 分析 Grain 結晶的晶相、鍵結及化態進行相關性的研究方向，以及以 TEM/EELS 分析分辨 with & without O₃ 處理試片來觀察 a-Si 表面其材料內部化學成份分佈與鍵結影像(mapping)等訊息，實驗最終仍究無任何有效訊號產生，推測因研究試片的非晶矽厚薄度的關係，進而影響結晶 Poly-Si Grain 的顯現。
- 4.針對 SIMS 分析 impurity 之碳濃度差異，期望未來能夠在繼續著墨於碳影響的理論與實際的驗證。



参考文献

- [1] M. Takabatake, J. Ohwada, Y. A. One, K. Ono, A. Mimura, N. Konishi, "PMOS circuits for peripheral circuit integrated poly-Si TFT LCD fabricated at low temperature below 600 degree C," IEEE Trans. Electron Device, vol, 38, pp. 1303-1310, (2005)
- [2] AUO LTPS group paper (2009)
- [3] EPA Guidance Manual Alternative Disinfectants and Oxidants page 3-4 & 3-5. April, (1999)
- [4] Park, J. -G., and J. -H. Han, "The Behavior of Ozone in Wet Cleaning Chemicals," in Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V, V, J. Ruzyllo, R. Novak, eds., Electrochem. Soc. Proc., vol. 97-35, pp. 231, (2003)
- [5] Huang, T.C, and D.H Chen, "Kinetics of Ozone Decomposition in Aqueous solution with and without Ultraviolet Radiation" J.Chin.Inst.chem.Eng, 24, 207, app3
- [6] Sotelo, J., F.J Beltran, F.J Benitez, and J. Beltran-Heredia, "Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study," Ind. Eng. Chem. Res., 26, 39, (2003)
- [7] Gurol, M.D. and P.C Singer Kinetics of Ozone Decomposition A Dynamic Approach Environ, Environ, Sci, Technol, 16, 377, (2004)
- [8] Nadezhdin, A.D, "Mechanism of Ozone Decomposition in water: The Role of Termination" Ind, Eng. Chem, Res., 27, 54
- [9] Motta M, and T. Ohmi, "Characterization and Control of Native Oxide on Silicon," Jpn. J. Appl. Phy., 33, 370, (2005)
- [10] Ohmi, T., T. Isagawa, M. Kogure, and T. Imaoka, "Native Oxide Growth and Organic Impurity Removal on Si Surface with Ozone-Injected Ultrapure Water" J Electrochem. Soc., 40, 804, (1993)
- [11] Morita, H., J. -I. Ida, T. Ii, and T. Ohmi, "Advanced UCT Cleaning Process Based on

- Specific Gases Dissolved Ultrapure Water,” in IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference Proceedings, pp. 453 ,(1999)
- [12] Li, F., F. Marjorie, K. Balazs, and B. E. Deal, “Thickness Measurement of Submonolayer Native Oxide Films on Silicon Wafers,” *Solid State Technol.*, **43, 87** ,(2000)
- [13] Hattori, T., “Environmentally Friendly Single-Wafer Spin Cleaning,” *Solid State Technol.*, **42, 73** ,(1999)
- [14] Kashkoush, I., R. Matthews, and R. E. Novak, “Photoresist Stripping Using Ozone / Deionized Water Chemistry,” in *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing V*, V. J. Ruzyllo, R. Novak, eds., *Electrochem. Soc. Proc.*, vol. 97-35, pp.471, (1998)
- [15] Christian K Fink¹, Ken Nakamura, Shingo Ichimura and Stephen J Jenkins National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ,11 March ,(2009)
- [16] Kameda N, Nishiguchi T, Morikawa Y, Kekura M, Nonaka H and Ichimura S 2007 High quality gate dielectric film on poly-silicon grown at room temperature using UV light excited ozone *J. Electrochem. Soc.* 154 H769-72
- [17] Nishiguchi T, Morikawa Y, Miyamoto M , Nonaka H and Ichimura S 2001 Enhanced oxidation of silicon using a collimated hyperthermal ozone beam *Appl. Phys. Lett.* **79** 382-4
- [18] Deal B E and Grove A S 1965 General relationship for the thermal oxidation of silicon *J. Appl. Phys.* 36 3770-8
- [19] Hoigne J. and Baker H. “Rate Constants of Reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. nondissociating organic compounds”, *Wat. Res.*, Vol.17, No.2, pp.173-183(1983)

[20] Langlias, B., D.A. Reckhow and D.R. Brink, “ozone in water treatment application and engineering”, Lewis publishers, Michian, U.S.A Inc.(1991)

[21] Hoigne J. and Baker H. “Rate Constants of Reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water-II . nondissociating organic compounds” , Wat. Res., Vol.17,No.2, pp. 185-193(1983)

[22] J.H.Jung,H.Kim,S.P. Lee,U.C.Sung,J.S,Rhee,C.S.Ko,J.C Goh,B.R.Choi,J.H.Choi,N.D.Kim and K.Chung,”A 14.1 inch full color AMOLED display with top emission structure and a-Si TFT backplane ,”in SID Tech.Dig.,pp.1538-1541,(2005)

[23] Frilighos, S., Papaioannous, V., Stoemenos, J., Carluccio,R., Cinab, S., and Fortunato, G., “Structure Characterization of a-Si Film Crysatlized by Combined Furnace and Laser Annealing, ”Journal of Crystal Growth, Vol. 182 pp. 341-351 ,(1997)

[24] Patzel, R., “An Intriduction to Excimer Laser”, Photonics Handbook 44th Edition, pp.247-252, (1998)

[25] Basting,D.,Pippert, K.,and Stamm, U., “History and Future Prospects of Excimer Laser Technology,” Focused on 2nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication(LPM2001),Riken Review NO.43,(2002)

[26] Grigoropoulos, C.P.,Moon,S.,Lee, Hatano M.,and Suzuki,K., “Thermal Transport Inmelting and Recrystallization of Amorphous and Polycrystalline Si Thin Film,” *Journal of Applied Physics A*, Vol.69,pp.295-298,(1999)

[27] Zhang, F ., Liu, X.,Ni, G., and Du, Y., “Controlled Growth of Hight-Quality Poly Silicon Thin Film WITH Huge Grain on Glass Substrates Using an Excimer Lase,” *Journal of Crystal Growth*,260,pp.102-108,(2004)

[28]何明橋，平面顯示器技術及未來趨勢 2003 中文版，龍環文化，台北，第 102-109 頁，(2003)

[29] Mariucci, L., Pecora, A., Fortunato, G., Spinella, C., and Bongiorno, C., “Crystallization Mechanisms in Laser Irradiated Thin Amorphous Silicon Film,” *Thin Solid Films*, 427, pp.91-95, (2003)

[30] Bosseboeuf, A., Boulmer, J., and Debarre, D., “Planarization of Rough Silicon Surfaces by Laser Annealing,” *Applied Surface Science*, Vol. 109&110, pp.473-476, (1997)

[31] http://www.itri.org.tw/chi/services/transferable/itri_show.jsp 工業技術研究院電子所產業資訊服務導覽

[32] Leamy, H.J., Brown, W.L., Celler, G.K., Foti, G., Gimer, H., and Fan, J.C.C., “Explosive Crystallization of Amorphous Germanium,” *Applied Physics Letters*, Vol.38, No.3, (1999)

[33] Voogt, F.C., and Ishihara, R., “A Combined TEM and Time-Resolved Optical Reflectivity Investigation into the Excimer Laser Crystallization of a-Si films,” *Thin Solid Film*, Vol.383, pp.45-47, (2001)

[34] Im, J. S., Kim, H. J., and Thompson, M. O., “Phase Transformation Mechanisms Involved in Excimer Laser Crystallization of Amorphous Silicon Films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 63, No. 14, pp.1969-1971, (1993)

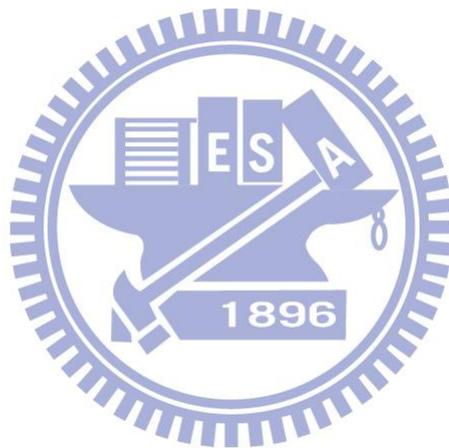
[35] Fork, D. K., Anderson, G. B., Johnson, R. I., and Mei, P., “Capillary Wave in Pulsed Excimer Laser Crystallized Amorphous Silicon,” *Applied Physics Letters*, Vol.68, No. 15, pp.2138-2140, (1996)

[36] Shih, A., Meng, C. Y., Lee, S. C., and Chern, M. Y., “Mechanism for Pillar-Shaped Surface Morphology of Polysilicon Prepared by Excimer Laser Annealing,” *Journal of Applied Physics*,

Vol.88,No. 6,(2000)

[37] Anish Kumar K. P., J. K. O. Sin, C. T. Nguyen, and P. K. Ko, IEEE Trans.

Electron Devices 45, 2514 ,(1998)



自傳

姓名:彭秋芳

性別:女

籍貫:台灣省新竹縣

學歷: 明新科技大學 化學工程系

交通大學工學院半導體材料與製程設備組碩士班

Study of the effect of ozone pretreatment on polycrystalline silicon
formed by excimer laser annealing

碩士論文題目: 臭氧前處理及雷射退火對多晶矽特性之研究

