

# 國立交通大學

## 材料科學與工程學系

### 碩士論文

利用快速熱退火技術增進金屬誘發側向結晶的速率



**Enhancement of MILC Growth Rate  
Using Rapid Thermal Annealing**

研究生：龔君偉

指導教授：吳耀銓 博士

中華民國九十四年七月

利用快速熱退火技術增進金屬誘發側向結晶的速率

**Enhancement of MILC Growth Rate**

**Using Rapid Thermal Annealing**

研究生：龔君偉

Student : Jun-Wei Gong

指導教授：吳耀銓

Advisor : YewChungSermon Wu



A Thesis

Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of

Material Science and Engineering

July 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年七月

# 利用快速熱退火技術增進金屬誘發側向結晶的速率

研究生：龔君偉

指導教授：吳耀銓博士

國立交通大學材料科學工程研究所碩士班

## 摘 要

在本研究中，主要的重點就是探討利用快速熱退火進行金屬誘發側向結晶。藉著改變快速熱退火各個不同的參數，如溫度、持溫時間、升溫速率，來探討哪些因素影響複晶矽的成長。接下來，選取適合的參數來製作元件，並與以爐管製程的元件做比較。

我們發現在 550°C 的溫度下，利用快速熱退火成長複晶矽，比爐管退火在複晶矽成長速率的表現上快上將近十倍。但是在電性上的表現，快速熱退火製程的略差於爐管製程。而在改變不同快速熱退火的參數上，溫度越高成長速率越快，但飽和長度越短；而在同樣溫度同樣退火時間下，週期數越多的，成長速率則越快；而在升溫速率方面，則沒有明顯的影響。

# Enhancement of MILC Growth Rate Using Rapid Thermal Annealing

Student : Jun-Wei Gong

Advisor : YewChungSermon Wu

Institute of Material Science and Engineering National  
Chiao Tung University

## Abstract

In this study, the major point is that metal-induced lateral crystallization process using Rapid thermal annealing was investigated. We discuss which factors affect the growth of polycrystalline silicon (poly-Si) by different RTA conditions such as temperature, during time and ramping rate. Then we select a suitable condition for device fabrication, and compare to device with furnace annealing process.

We discover that the growth rate of poly-Si by RTA at 550°C is almost ten times than that by furnace annealing at 550°C. But the electric performance of RTA process is inferior to that of furnace annealing process slightly. And under different RTA conditions: the higher temperature cause faster growth rate, but shorter saturation length; under the same

temperature and annealing time , the more numbers of cycle cause faster growth rate ; And ramping rate do not affect growth rate obviously ◦



## 致謝

終於到了這一天，我可以打這份致謝。碩士班的生活很短暫，就不過是兩年的光陰。隨著不斷忙碌的生活，這兩年的光陰也很快的結束，但是這兩年中，我相信我有了很多的收穫。

首先我想該感謝的是我的家人，兒子到了 20 幾歲，還在唸書，對家裡也是一份負擔，我應該跟我父母說一聲：爸、媽，你們辛苦了。

接下來我要感謝我的指導教授，吳耀銓博士，老師對我的指導，不只是教我如何當好一個研究生，更教導我們在學生生涯結束後，我們在面對與學生不同的人群時，我們該有的行為跟態度。我想研究生的時間短暫，但是這兩年從老師身上學到的，是會影響深遠的。

而我們實驗室，相信是材料系最和諧的實驗室了吧。湖國人學長，沒有你的幫忙，我碩士班應該會很辛苦吧！候董學長，你教會了我什麼叫幽默感阿。伯均學長，你讓我知道人生是可以多采多姿的。小黑學長，我的論文有一半應該算你的啦，我應該要請你吃一頓大的。彭韋智學長，雖然不常看到你，不過沒事可以跟你拉勒個養魚的東西，對苦悶的研究生，真是可以調劑生活阿。琿哥，對不起，以後不能幫你買飯了。對於我以後的室友陳一凡，以後下班記得幫我買宵夜阿。黑鬼，好久沒看到了你。鍾思行，要認真一點作實驗喔。大棒、小偉，以後我會常回來跟你們拉校偉的。最後，我想我該感謝所有陪我走過這漫長歲月的人們，

謝謝你們。並以此篇論文送給你們。



## 目錄

摘要	i
Abstract	ii
致謝	iv
目錄	vi
表目錄	ix
圖目錄	IV
一.緒論	1
1.1 薄膜電晶體的演進	1
1.1.1 非晶矽薄膜電晶體	1
1.1.2 複晶矽薄膜電晶體	2
1.2 複晶矽的結晶方式	3
1.2.1 直接沉積複晶矽	3
1.2.2 固相結晶法 (SPC)	3
1.2.3 準分子雷射退火 (Excimer Laser crystallization)	3
1.2.4 金屬誘發結晶/金屬側向誘發結晶 (MIC/MILC)	8
1.3 利用快速熱退火 (RTA) 結合金屬側向誘發結晶 (MILC) 製作 複晶矽	11
1.3.1 快速熱退火 (RTA) 的原理	11



1.3.2 快速熱退火 (RTA) 技術的優勢.....	12
1.4 實驗動機.....	16
二.實驗步驟.....	17
2.1 討論快速熱退火 (RTA) 對金屬側向誘發結晶的影響 .....	17
2.1.1 利用 RTA550°C 與利用爐管 550°C 做比較 .....	20
2.1.2 爐管退火 (FA) +快速熱退火 (RTA) & 爐管退火 (FA) +爐管退火 (FA) .....	23
2.2 不同 RTA 的退火參數對 MILC 成長的影響.....	23
2.2.1 不同 RTA 退火溫度的影響.....	24
2.2.2 不同 RTA 持溫時間的影響.....	25
2.2.3 不同升溫速率的影響.....	26
2.3 元件製備.....	26
三.結果與討論.....	29
3.1 RTA 跟爐管退火的比較.....	29
3.1.1 利用 RTA550°C 做 MILC 的退火與 FA550°C 做比較	31
3.1.1.1 RTA 與 FA 在各個不同退火溫度下成長 MILC 其 微結構的差異.....	33
3.1.2 快速熱退火 (RTA) 技術對複晶矽成核與成長的影響	38
3.1.2 改變 RTA 的退火溫度進行 MILC 結晶的比較錯誤! 尚	

未定義書籤。

3.1.2.1 以 RTA 成長 MILC 之活化能的計算.....	41
3.2 RTA 不同退火持溫時間的比較.....	44
3.3 升溫速率對結晶速率的影響.....	47
3.4 電性分析與探討.....	52
3.6 RTA 影響 MILC 機制的討論.....	59
3.7 結論.....	60
四.未來工作.....	61
五.參考文獻.....	62



## 表目錄

表 2-1 RCA clean .....	17
表 2-2 LPCVD 沉積非晶矽的參數.....	17
表 2-3 RTA 550°C-1min 的退火參數.....	21
表 2-4 RTA 600°C-1min 和 RTA 650°C-1min 的退火參數.....	24
表 3-1.....	45
表 3-2 FA550°C 與 RTA550°C 電性的比較 .....	52



## 圖目錄

圖 1-1 非晶矽薄膜電晶體側面圖 .....	2
圖 1-2 準分子雷射低能量密度示意圖 .....	5
圖 1-3 準分子雷射高能量密度示意圖 .....	6
圖 1-4 超級側向成長方式示意圖 .....	7
圖 1-5 Ni-Si 反應自由能圖 <sup>[10]</sup> .....	8
圖 1-6 Si 與 NiSi <sub>2</sub> 的晶體結構 <sup>[12]</sup> .....	10
圖 1-7 MILC 的機制.....	10
圖 1-8 MILC 的優選成長方向 <sup>[10]</sup> .....	11
圖 1-9 MILC 溫度與飽和速率和時間的關係 <sup>[14]</sup> .....	13
圖 1-10 SPC 的孕核時間和結晶時間分別以 1/KT 與 ln(Time(hrs))作圖 <sup>[14]</sup> .....	14
圖 1-11 爐管與 RTA 分別以 700°C 退火，以 MILC 長度對時間作圖 <sup>[15]</sup> .....	15
圖 1-12 RTA 與 FA 的 ln(速率)對 1/KT 作圖 <sup>[16]</sup> .....	15
圖 2-1 RTA 機台.....	18
圖 2-2 實驗流程圖 .....	20
圖 2-3 RTA550°C-1min 的退火參數曲線圖 .....	22
圖 2-4 RTA 550°C 曲線圖.....	22
圖 2-5 RTA 的各種變化參數 .....	23

圖 2-6	TFT 元件製成流程圖.....	28
圖 3-1	退火過的 MILC 試片的 OM 影像.....	30
	(a) 未進行 secco etching (b) secco etching 7sec.....	30
圖 3-2	RTA550°C 與 FA550°C 的 MILC 長度對時間作圖 .....	31
圖 3-3	RTA 550°C 小時 NILC 與 SPC 介面.....	32
圖 3-4	SEM 位置對照.....	34
圖 3-5	(a) FA550°C-9hrs 試片 SEM 影像.....	35
	(b) RTA550°C 1min*48 試片 SEM 影像 .....	35
圖 3-6	(a) FA600°C-10mins 試片 SEM 影像 .....	36
	(b) RTA600°C 1min*10 試片 SEM 影像 .....	36
圖 3-7	(a) FA650°C-10min 試片 SEM 影像.....	37
	(b) RTA650°C 1min*1 試片 SEM 影像 .....	37
圖 3-8	FA550°C 9 小時+RTA550°C 1m*24.....	39
	經 secco etching 7 秒的 OM 圖形.....	39
圖 3-9	FA+RTA 與 FA+FA 的退火曲線.....	39
圖 3-10	以 550°C、600°C、650°C 三個不同溫度進行 MILC 結晶 ....	40
圖 3-11	lnR 對 1/T 作圖.....	42
圖 3-12	SEM 倍率 150k 影像 (a) RTA550°C 1min*48.....	44
	(b) RTA600°C 1min*10 (c) RTA650°C 1min*1 .....	44

圖 3-13	(a) RTA550°C (b) RTA600°C 與 RTA650°C .....	46
圖 3-14	(a) PRTA 550°C-1min*48 試片 SEM 影像 .....	48
	(b) PRTA 550°C-10min*16 試片 SEM 影像 .....	48
圖 3-15	(a) PRTA 600°C-1min*10 試片 SEM 影像 .....	49
	(b) PRTA 600°C-10sec*6 試片 SEM 影像 .....	49
圖 3-16	PRTA600°C-1min 3 個不同 ramp rate 的比較 .....	50
圖 3-17	PRTA600°C-1min (a) 升溫速率 20°C/sec 試片 SEM 影像 (b)	
	40°C/sec 試片 SEM 影像 .....	51
圖 3-18	$I_d$ - $V_g$ curve (a) FA550°C 24hrs (b) RTA550°C-1min→飽和	55
圖 3-19	RTA550°C-10min*16 .....	56
圖 3-20	RTA550°C-1min*48 的 TEM .....	57
圖 3-21	RTA550°C-1min*48 繞射圖形 .....	57
	(a) 大光圈 (b) 小光圈 .....	57
圖 3-22	RTA650°C-1min*2 的 TEM 圖形 .....	58
	(a) 低倍率 (b) 高倍率 .....	58

## 一.緒論

### 1.1 薄膜電晶體的演進

顯示器的種類大致上可以分成三類。分別為映像管顯示器，發光二極體顯示器，和液晶顯示器。而液晶顯示器依照驅動方式的不同又可以分為靜態驅動，單純矩陣驅動，和主動矩陣驅動等。而主動驅動的方式目前又以薄膜電晶體（TFT）為主流。先介紹一下，TFT 是液晶顯示器 (LCD)中的一個開關元件，用來控制液晶扭轉與灰階狀態，因此 TFT 的好壞將影響到面板的顯示效果。而薄膜液晶顯示器是於 1962 年由美國 RCA Laboratories 所提出的，於 1970 年開始商品化。不同於其他顯示器，薄膜液晶顯示器具有體積薄小、低輻射、重量輕、低耗電、全彩與色度柔和等優點。薄膜電晶體又可以被分為非晶矽薄膜電晶體與複晶矽薄膜電晶體兩種。在下面的敘述會對兩種電晶體做詳細的介紹。

#### 1.1.1 非晶矽薄膜電晶體



由於液晶反應速率慢（約  $10^{-3}$  秒），而要獲得全彩的顯示器，起碼需要 63.5 微秒的反應速率。為了解決這個問題，我們利用薄膜電晶體去控制液晶的動作。目前還是以非晶矽薄膜電晶體為主。我們從側面圖（圖 1-1）來看，電晶體是由一個閘極，一個源極，一個汲極所構成的三接點電子元件。其原理是利用一個金屬閘極和絕緣層讓閘極和通道的部分分開，當閘極沒有外加一個電壓時，就沒有電流從源極流向汲極。此時唯一通過的電流即稱為漏電流。而當閘極加一大正電壓時，在通道部分會感應出電子來，此時如果再在汲極部分加一電壓，將使大量電子經由源極流向汲極，使得薄膜電晶體從原本的”關閉”變成”開啟”的狀態。所以薄膜電晶體可以被視為一個開關。

而非晶矽薄膜電晶體的技術為過去 10 年來，TFTLCD 較為成熟的技術，且目前大多數的 LCD 場仍以非晶矽為主流。主要是因為非晶矽 TFT 有以下優點。是一個低溫製成（ $<350^{\circ}\text{C}$ ），對於製造於玻璃基板上

的 TFT 非常適合；是連續製成，整個製成步驟較為簡單；並且有較低的漏電流。但是非晶矽 TFT 也有著某些無法改進的缺點，如電子遷移率 (mobility) 很低 ( $<1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ ) 和小的開啟電流 (on current)。在這些先天缺陷下，非晶矽的 TFTLCD 有著反應速率慢，解析度低，開口率較低等缺點。由於畫素的增加，需要比非晶矽 TFT 電性更好的元件才能有更好的特性，因此發展出了比非晶矽薄膜電晶體電性更好的複晶矽薄膜電晶體，以改進上述的缺點。

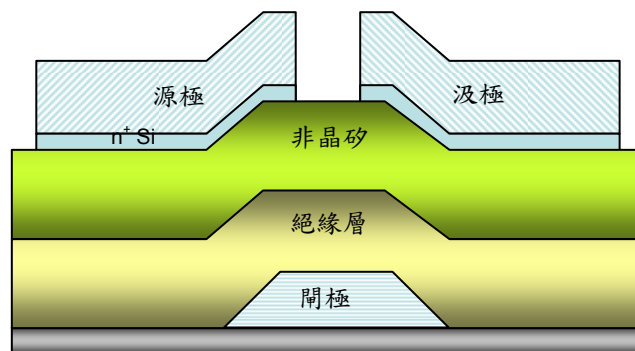


圖 1-1 非晶矽薄膜電晶體側面圖

### 1.1.2 複晶矽薄膜電晶體

複晶矽薄膜電晶體最主要的優點是在於可以利用低廉的價格製作驅動電路和高解析度的液晶顯示器。由於複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，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，也降低了面板和 PCB 間電路接點數目。而驅動電路在非晶矽薄膜液晶顯示器當中是僅次於彩色濾光片的高單價零件。因此複晶矽薄膜電晶體可以有效的改善反應慢、解析度低、成本高等問題。

而因為受限於玻璃基板的溫度，所以製程溫度不可超過  $600^{\circ}\text{C}$ 。以目前的技術來說大致可分為四種方法，分別為直接沈積複晶矽、固相結晶法、準分子雷射退火法、和金屬誘發結晶和金屬側向誘發結晶等方法。



我們接下來討論。

## 1.2 複晶矽的結晶方式

### 1.2.1 直接沉積複晶矽

這個方法是利用 PECVD、HDPCVD 或 UHVCVD，在低於玻璃軟化溫度的情形下，直接沈積複晶矽在玻璃基板上。這是製造複晶矽最便宜也是最快速的方式，並且製成溫度可以被降到 350°C 以下。這指出了這個方式也可以適用於塑膠基板。利用這個方法製作複晶矽的晶粒比較小，並且電性上比利用 MILC 或是 ELA 差。

### 1.2.2 固相結晶法 (SPC)

固相結晶法是將已沈積好的非晶矽放入石英爐管中，其結晶溫度大約在 550~600°C 之間，而退火時間約 24~72 小時不等。要產生結晶必須經過二個步驟，分別為成核和成長。成核又可分為均質成核和異質成核，以固相結晶法來說，由於非晶矽裡含有缺陷，缺陷自由能較高，較容易吸附溶質原子造成原子聚集，形成異質成核，進而成長；也有部分的成核是以均質成核進行，然後再進行成長。但是一般的固相結晶法退火時間太長，且最後所得到的晶粒較小，晶界多，缺陷多，因此最後所做出的薄膜電晶體特性並不好。

### 1.2.3 準分子雷射退火 (Excimer Laser crystallization)

近來，有一個關鍵技術被研發出來製作高品質複晶矽薄膜電晶體。這各技術便是準分子雷射退火。準分子雷射發射在的短的脈衝週期時 (10~30ns) 雷射波段在紫外線區域 (輸出波長有 193、248、308 奈米，分別對應於 ArF、KrF、XeCl 氣體)。由於矽對於紫外線波段的光源有很強的吸收能力 ( $\alpha > 10^6 \text{cm}^{-1}$ )，再加上熱的擴散距離短，所以在使用脈衝雷射退火時，可以對矽晶圓的表面造成加熱效果，造成非晶矽融化，而不會對基板造成破壞。這樣一個方法使的準分子雷射退火適合玻璃基板，甚至是塑膠基板。準分子雷射還有其他的優點，例如可以成長出結

晶性非常好的複晶矽並且缺陷非常少。根據雷射能量的不同，結晶方式可以被分為三種<sup>[1,2]</sup>。

### 低能量密度（部分熔融）：

低能量密度的方式是指說脈衝雷射的入射光能量大於最低結晶能量，但是仍太低，只能夠溶融薄膜表層部分的非晶矽，而留下一層非晶矽結構（亦即說溶融的厚度 < 薄膜厚度）。因此，這個能量範圍是屬於部分溶融。其成長機制如圖 1-2，當冷卻時，會以下層的非晶矽為核往上成長並側向成長，而晶粒將彼此互相侷限大小，此時得到的晶粒為垂直薄膜的長條型晶粒，雷射的能量越大，晶粒尺寸越大。

### 高能量密度（完全溶融）：

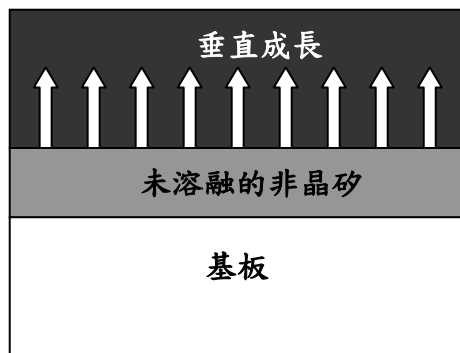
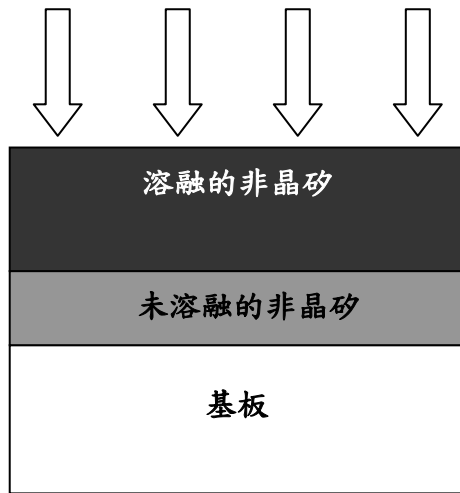
高能量密度的方式指入射的雷射能量很高，足以將整層的非晶矽溶融。冷卻後形成小晶粒的複晶矽，此時屬於均質成核，結晶顆粒為不規則的多方形。在圖 1-3 中可以看到他的機制。

### 接近完全溶融：

在情況介於上述兩者之間的一種情形，這種方法會形成比膜厚大很多倍的晶粒。此方法是降低雷射能量，使非晶矽層不會被完全溶融，會在玻璃基板上留下一些非晶矽的顆粒。當冷卻成長時，會以非晶矽顆粒為晶種往外成長而得到很大的晶粒。在圖 1-4 中可以清楚的看的這個機制。

準分子雷射退火這個方式，如果在適當能量之下，可以得到晶粒非常大的複晶矽，並且在電性表現上很好，但是仍有其某些缺點，如設備昂貴，或是均勻性不佳。所以同期也有其他技術被提出跟研究。

準分子雷射



複晶矽的晶粒

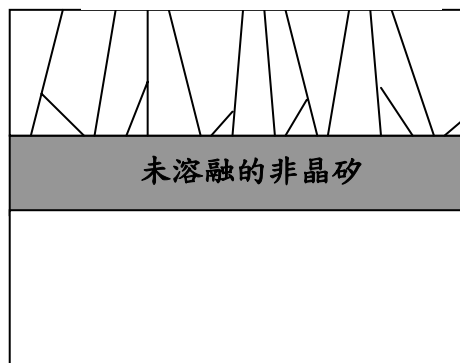
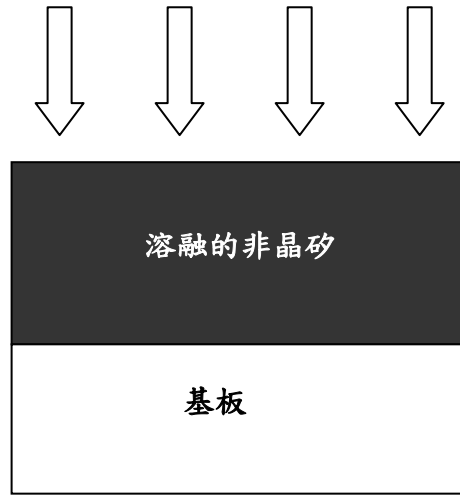


圖 1-2 準分子雷射低能量密度示意圖

準分子雷射



均質成核



複晶矽的晶粒

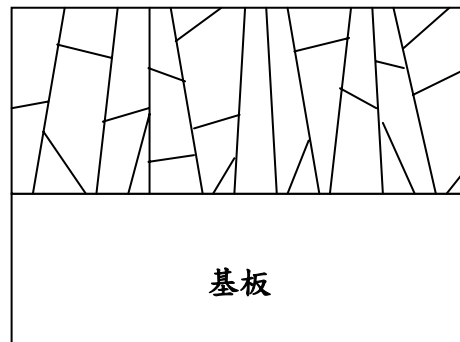


圖 1-3 準分子雷射高能量密度示意圖

準分子雷射

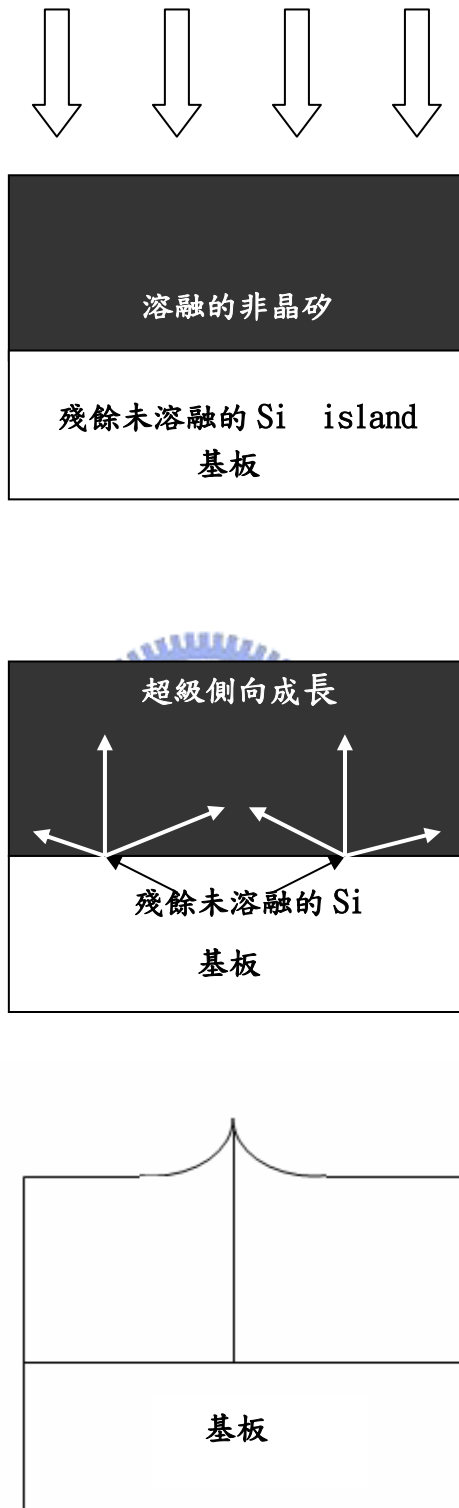


圖 1-4 超級側向成長方式示意圖

### 1.2.4 金屬誘發結晶/金屬側向誘發結晶 (MIC/MILC)

Wagner 和 Ellis<sup>[3]</sup> 在 1963 年發現少量的特定金屬可以幫助矽結晶。依照不同誘發結晶的方式可以分成兩類：一種是與矽產生共晶反應(例如：Al<sup>[4]</sup>、Au<sup>[5]</sup>等)，由於共晶點的溫度通常比一般單相結晶的溫度低，所以可以在低溫下產生結晶。以 Al 為例，M. S. Haque<sup>[4]</sup> 在研究中指出 Al 與 Si 的共晶溫度在 577°C，但在 200°C 左右便開始與 a-Si 層反應產生結晶。金屬向內擴散時不僅使 a-Si 結晶，同時因為金屬摻雜的關係導致 Si 層轉變成 p 型。

另一種低溫結晶的方式是利用金屬與矽反應成介穩定的矽化物(例如：Ni<sup>[6,7]</sup>、Pd<sup>[7,8]</sup>等)，在矽化物移動的過程中，金屬原子的自由電子與 Si-Si 共價鍵發生反應，降低 a-Si 結晶所需的能障，使得結晶溫度降低。以 Ni 為例，Ni 會先與 Si 反應成多種矽化物<sup>[7]</sup>，在靠近 a-Si 區域的地方會產生富 Si 的 NiSi<sub>2</sub>。由圖 1-5 的 Ni-Si 反應自由能圖中可知，在 NiSi<sub>2</sub> 中的 Ni 原子在 NiSi<sub>2</sub> 與 a-Si 介面的自由能比在 NiSi<sub>2</sub> 與 poly-Si 介面處低，這個自由能差會使 Ni 原子往 a-Si 層移動；反之，在 NiSi<sub>2</sub> 中的 Si 原子在 NiSi<sub>2</sub> 與 a-Si 介面的自由能比在 NiSi<sub>2</sub> 與 poly-Si 介面處高，使得 Si 原子會往 poly-Si 的方向擴散。這結果會使得 NiSi<sub>2</sub> 持續的往 a-Si 延伸，而所經之處產生 Si 結晶。

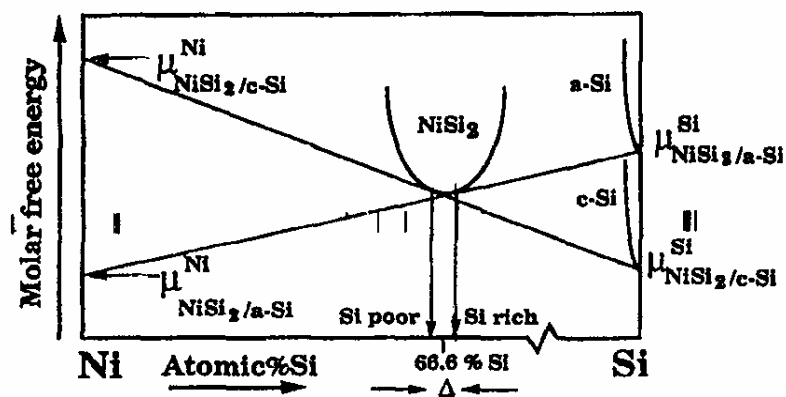


圖 1-5 Ni-Si 反應自由能圖<sup>[10]</sup>

圖 1-6 為 NiSi<sub>2</sub> 與 Si 的晶體結構<sup>[12]</sup>。NiSi<sub>2</sub> 屬於螢石結構、晶格常數 5.406Å；而 Si 為鑽石結構、晶格常數為 5.430Å，兩者因晶格常數不同所產生的晶格不匹配僅有 0.44%，因此 NiSi<sub>2</sub> 相當適合做為誘發結晶的核。故我們在實驗中將以 Ni 為誘發結晶的金屬，在此對 Ni 與其矽化物反應過程作一探討。

Ni 在結晶或非晶矽中都屬於快速擴散源，擴散主要是藉著空隙間的跳躍所造成的。在此機制中，擴散係數(D)會遵守 Arrhenius 方程式：

$$D_i = D_{i,0} \exp\left(-\frac{H_i^M}{KT}\right) \quad (2)$$

其中  $H_i^M$  為焓的變化量， $D_{i,0}$  為指數係數， $T$  為溫度。以 Ni 而言，在 a-Si 中的擴散係數大概是  $3 \cdot 10^3 \exp[-1.3(\text{ev})/KT]$  cm<sup>2</sup>/s<sup>[11]</sup>，這約為在 p-Si 中擴散的十萬分之一，縮減的量可以從式(2)中得到，這主要是 a-Si 中阻礙空隙濃度較大且空隙擴散在低溫下具有較高的焓的關係。

$$D_{Ni}(a-Si) = D_{Ni}(a-Si) / [1 + \alpha C^t \exp(H_{Ni}^B / KT)] \quad (3)$$

其中  $\alpha = Z_{Ni}(\theta^0 / \theta^*) \exp(S_{Ni}^B / KT)$ ， $C^t$  為被阻礙的原子比例、 $H^B(S^B)$  為焓  $Z_{Ni}$  阻礙的空隙數以及  $\theta$  代表空隙被佔據的比例。

在 Ni-Si 的反應中，主要是藉由 Ni 原子的擴散。在約 200°C 時開始產生  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Si，之後隨著退火溫度的提高，在 500°C 時 Ni<sub>2</sub>Si 逐漸被 NiSi 相所取代，在 650°C 左右慢慢形成 NiSi<sub>2</sub>。NiSi<sub>2</sub> 的形成主要是由成核機制所控制的，需要在高溫下才能形成。但在退火的過程中 Ni 並不會直接與矽反應形成 NiSi<sub>2</sub>，而會先反應形成 NiSi 的介穩定相<sup>[14]</sup>，再由 NiSi 與 Si 反應而得到 NiSi<sub>2</sub>。在 NiSi 與 Si 的反應機制裡，NiSi 與 a-Si 反應形成 NiSi<sub>2</sub> 是屬於擴散控制在 350°C 左右就可以形成 NiSi<sub>2</sub>；而 NiSi 與 c-Si 反應形成 NiSi<sub>2</sub> 則是屬於成核控制，所以需要在高溫下才能得到。所以就金屬誘發而言，Ni 與 a-Si 薄膜反應形成 NiSi<sub>2</sub> 來誘發結晶並不需要很高的溫度<sup>[19]</sup>。

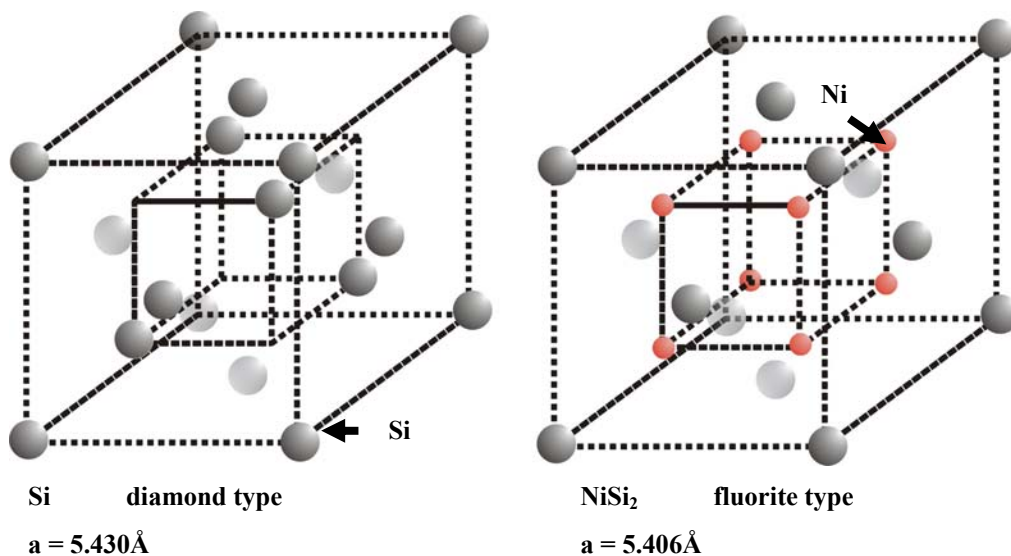


圖 1-6 Si 與 NiSi<sub>2</sub> 的晶體結構<sup>[12]</sup>

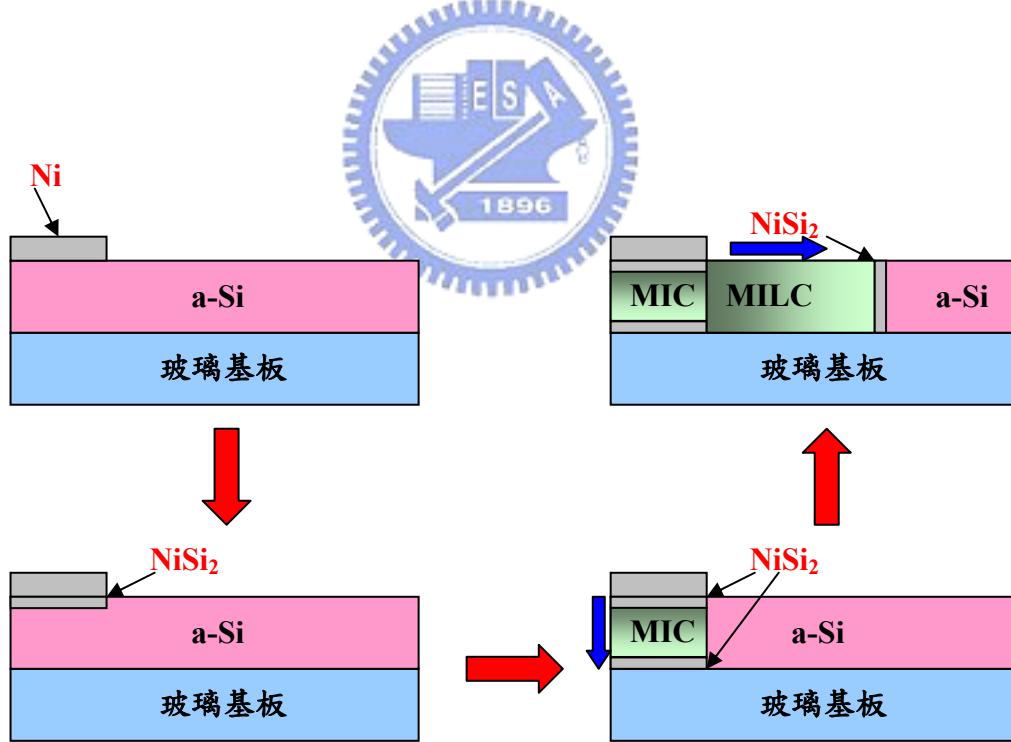


圖 1-7 MILC 的機制



我們簡單的敘述一下 MILC 的成長機制，從圖 1-7 來看，首先我們看到在非晶矽上面鍍上一層鎳金屬，接著在適合溫度退火（350°C ~ 550°C），先會形成一層薄薄的 NiSi<sub>2</sub>，由於熱力學上的驅動力，NiSi<sub>2</sub> 向下移動，成金屬誘發結晶（MIC），接著 NiSi<sub>2</sub> 向旁移動，形成金屬側向誘發結晶（MILC）。這就是 MILC 的成長機制。

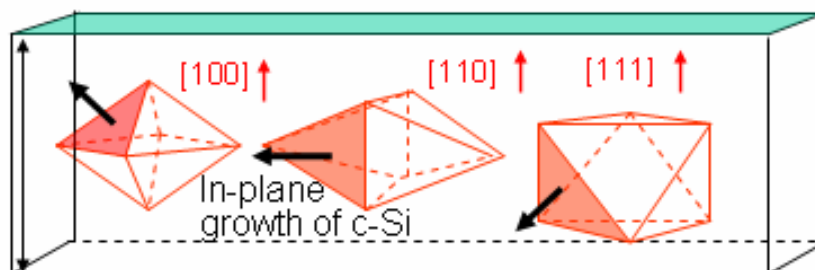


圖 1-8 MILC 的優選成長方向<sup>[10]</sup>

接下來討論 MILC 方向性的優勢，我們知道 NiSi<sub>2</sub> (111) 平面跟 Si (111) 平面的晶格常數只有 0.44% 的不匹配，所以當 c-Si 在 NiSi<sub>2</sub>{111} 平面上產生磊晶時，並不會有介面差排的出現，所以在 MILC 的過程中，{111} 為其 c-Si 的優選方向<sup>[10]</sup>。而我們可以從圖 1-8 中看出，在軸向為 <110>-的情況下，c-Si 八面體結構的四個 {111} 方向將會平行薄膜的上下表面，但是如果軸向為 <100>-或 <111>-的情況下，{111} 方向並不會平行薄膜表面，所以 c-Si 的成長將會被薄膜上下表面所限制。所以 c-Si 的成長的優選軸向為 <110>-而優選成長方向為 <111>-。由於 MILC 有上述的優選方向，所以以此方法成長的複晶矽會有其方向性，這也成為 MILC 方法最大的優點。

### 1.3 利用快速熱退火 (RTA) 結合金屬側向誘發結晶 (MILC) 製作複晶矽

#### 1.3.1 快速熱退火 (RTA) 的原理

本實驗退火技術是以快速熱退火為主，跟一般成長複晶矽的爐管退火方式或是雷射退火方式有所差異，所以特別在此多加介紹。一般快速熱退火是利用鹵素燈，鹵素燈是利用紅外線加熱。矽吸收的光譜能量必須大於矽的能帶間隙 (Energy gap) 1.12eV，所以所用的光譜波長必須小於 1.10 微米，而二氧化矽 (石英) 的能帶間隙為 8eV，所需要的光譜波長必須小於 0.15 微米。而紅外線的波段約為 0.75 微米至 1000 微米，所以利用紅外線加熱的方法，可以使矽能吸收此波段光源進而達到加熱的目的，但是二氧化矽卻沒有辦法吸收此波段的光源，無法加熱。而在整個腔體都是以不鏽鋼及鋁製成，而承受的載片的載具是石英製成。所以在整個腔體裡面，紅外線只會對矽晶圓起作用，也只對矽晶圓加熱。而紅外線只對矽晶圓加熱，而非整個腔體加熱，所以可以達到非常快速的升溫速率跟非常快速的降溫速率。而快速的升降溫在製成上就可以節省很多的熱預算，也可能可以達到更好的效果，更符合現在工業的經濟利益。

### 1.3.2 快速熱退火 (RTA) 技術的優勢

在金屬誘發側向結晶成長複晶矽的方法，快速熱退火有其特殊的優勢。如之前的介紹，在 MILC 的過程中，溫度因素必須被考慮，因為太高溫的製成，將會超過玻璃軟化溫度 (600°C)，造成玻璃基板破裂問題，所以低溫製成才被重視。但是以快速熱退火，使用紅外線瞬間加熱方式，做選擇性加熱，利用物質對紅外線有不同吸收率的特性，僅非晶矽區域吸收紅外線，進而成長成複晶矽 而玻璃基板不吸收紅外線，無加熱效果，所以高溫製成將不會對玻璃基板造成影響。所以如果使用快速熱退火的技術，還可以做高溫製成而不破壞玻璃基板，高溫製成一般來說可以修補缺陷，使結晶更完美，並提高薄膜電晶體元件載子遷移率。

在討論 RTA 對 MILC 的效應前，我們先來討論 MILC 與 SPC 彼此間成長與抑制的關係。參考前人的文獻，我們可以從圖 1-9 中看到，當 MILC 成長過了一段時間後，速率是會慢慢減慢的。而當溫度越高時，MILC 成長的速率相對較高，但是在退火一段時間後，速率也比較快減慢，我們可以稱這個現象叫做飽和 (Saturation)。這個現象的發生是因為 SPC 的影響。接著複習一下之前的介紹，MILC 成長的驅動力為 NiSi<sub>2</sub>

的移動。NiSi<sub>2</sub> 一邊介面為複晶矽，一邊為非晶矽，在熱力學上，Ni 原子傾向從 NiSi<sub>2</sub> 與複晶矽介面擴散到 NiSi<sub>2</sub> 與非晶矽介面，而 Si 原子正好相反，傾向從 NiSi<sub>2</sub> 與非晶矽介面擴散到 NiSi<sub>2</sub> 與複晶矽介面。這樣的擴散使 NiSi<sub>2</sub> 層漸漸往非晶矽方向移動，而造成 MILC 的成長。而在退火過程中，SPC 的出現會阻礙 MILC 的成長。因為當 SPC 出現後，NiSi<sub>2</sub> 兩邊的介面均為複晶矽，以致於 MILC 成長的驅動力消失，故 SPC 的出現會抑制 MILC 的成長。那 SPC 出現的時間要多少？或是影響 MILC 速率需要多少時間？我們可以從另外的文獻中得知。如圖 1-10 所示。我們可以看出 SPC 在不同溫度下所需要的孕核時間與結晶時間。

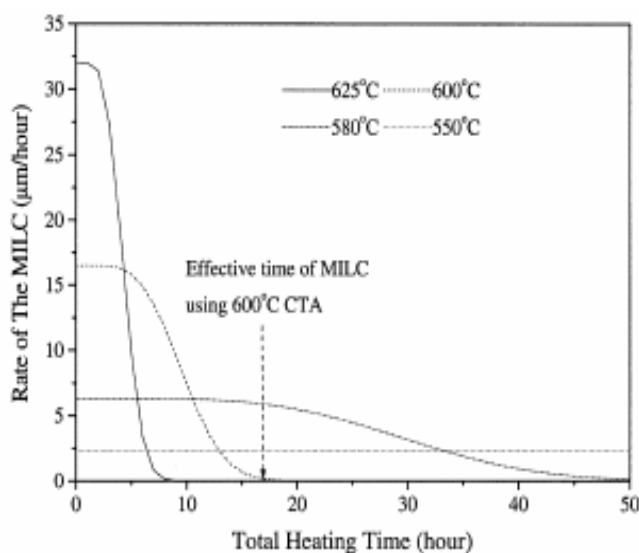


圖 1-9 MILC 溫度與飽和速率和時間的關係<sup>[14]</sup>

從文獻中可以知道 SPC 的出現需要一個成核時間，當加熱的時間超過成核時間，SPC 即開始成長。反之，若加熱時間少於固相結晶的成核時間，在熱力學上來說，此 SPC 的核會趨向不穩定，所以會消失<sup>[14]</sup>。以 550°C 為例：

$$\frac{1}{KT} = \frac{1}{8.62 \times 10^{-5} \text{ eV} / K \times 823k} \cong 14.096$$

$$t_0 = e^{2.7} = 14.88 \text{ hrs}$$

所以理論上來說，以  $550^{\circ}\text{C}$  的溫度退火，只要加熱時間短於 14.88 小時，SPC 將不會出現。而以  $600^{\circ}\text{C}$  來說，SPC 的出現約需要 2.7hrs。

在一般討論利用快速熱退火成長複晶矽的論文中，可以從前人的研究中知道，利用 PRTA 的方式，最主要的不同在於可以抑制 SPC 的出現<sup>[14]</sup>。我們可以利用 RTA 快速加熱與快速降溫的特性，設計一個加熱的程式，使在高溫的時間短於 SPC 所需的成核時間，在這樣的一個退火過程，SPC 的出現可以被大大的減少，MILC 的成長也會更順利。從圖 1-11 來看，我們可以看到，以  $700^{\circ}\text{C}$  為例，先看爐管部分，雖然 MILC 以極快的速率成長（約  $5\mu\text{m}/\text{min}$ ），但是在一分多鐘之後速率便開始降低，而約在  $15\mu\text{m}$  時達到飽和。以這個數據看來，雖然  $700^{\circ}\text{C}$  能有很快的結晶速率，但是沒辦法持續的成長，主要當然是因為 SPC 的出現而阻礙了 MILC 的成長，以致於這個方法沒有實用價值，無法利用來製備 TFT 元件。而看到 PRTA 的部分，我們看到他以同樣快速的速率成長，但是隨著退火時間的增加，速率上仍然沒有下降，因為隨著每次 30 秒的加熱週期，可以使得 SPC 不會出現，而避開 SPC 對 MILC 速率的抑制，這樣來說，高溫的優勢就完全可以被發揮出來，而高溫的缺點可以被避開。

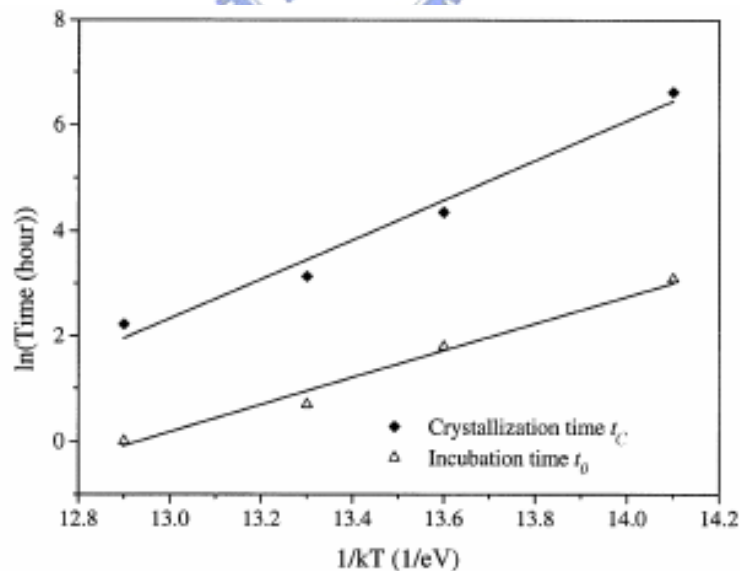


圖 1-10 SPC 的孕核時間和結晶時間分別以  $1/kT$  與  $\ln(\text{Time}(\text{hrs}))$  作圖<sup>[14]</sup>

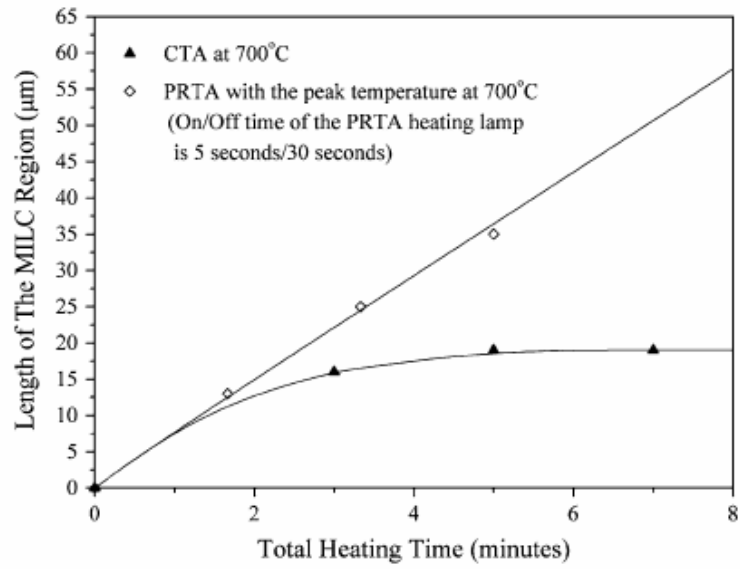


圖 1-11 爐管與 RTA 分別以 700°C 退火，以 MILC 長度對時間作圖

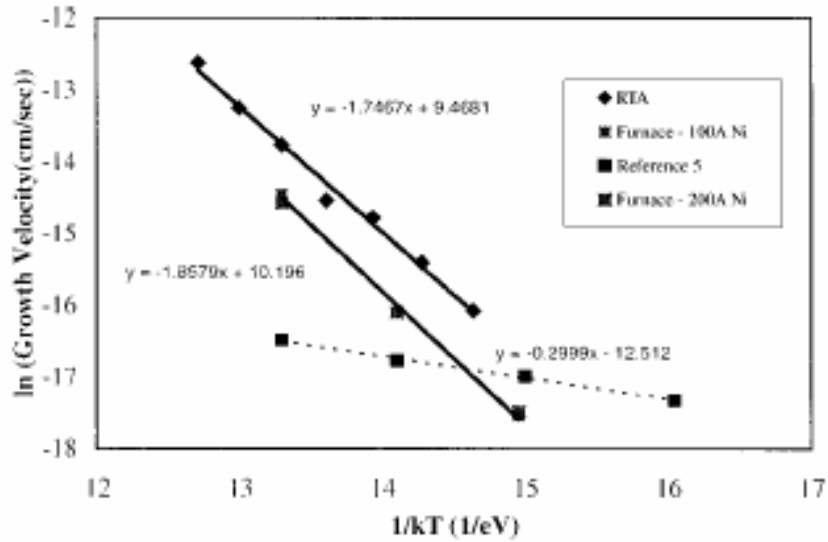


圖 1-12 RTA 與 FA 的  $\ln(\text{速率})$  對  $1/KT$  作圖<sup>[16]</sup>



以上看來，利用 PRTA 可以做高溫製成，既可以避開玻璃軟化的溫度，又可以降低 SPC 的影響，是一舉兩得的方法。

而從 MILC 的成長速率來看，利用爐管成長 MILC，依文獻上的報告，其活化能為 1.86 電子伏特，而利用 RTA 來成長 (10nm Ni)，活化能為 1.75 電子伏特<sup>[14]</sup>，這可以從圖 1-12 看出。因為活化能不同，這代表利用 RTA 與爐管成長 MILC 的方式會有所不同，而以 RTA 成長 MILC 的速率會比以爐管快上數倍，原因還有待釐清。而且電性上來看，兩種製成出來的 TFT 元件電性上並沒有差多少<sup>[16]</sup>。但是以 RTA 的方法成長 MILC 可以節省許多時間，減少很多的熱預算。而在目前雷射成長的均勻性並不很好的情況下，RTA 也許是個有潛力的新技術。

利用 RTA 還可以做後高溫退火的動作，使殘餘非晶矽部分完全結晶，並修補缺陷，使我們複晶矽的材料特性更好，而做出的 TFT 元件特性也能有所明顯的改善。這也是 RTA 可以研究的方向之一。

#### 1.4 實驗動機



本實驗的動機在於說利用 MILC 的方式成長複晶矽，在均勻性上會比準分子雷射的方式更佳，但是以爐管退火的方式，會受限於玻璃基板，如果以高溫製成 ( $>600^{\circ}\text{C}$ )，會對玻璃造成損傷，如果要避開這個問題，要不就利用更昂貴的石英基板，不然就是低溫製程。而 RTA 似乎是另一個可行的方法，不但可以避免高溫製程對玻璃的傷害，更進一步可以有更快速的複晶矽成長速率，而且重點是設備比上雷射退火要便宜的多。這對工業上來說，我們不但可以減少熱預算，還可以減少設備上的成本，算是一舉兩得的方法。但是在這一塊領域中，複晶矽的顯微結構或是其 TFT 元件在電性上的表現，這些都還不是很清楚，我們希望藉著一些 RTA 實驗上的數據，或是微結構的分析，可以更瞭解利用 RTA 成長 MILC 的一些機制，這些研究也許可以提供低溫複晶矽 (LTPS) 的研究一個新的方向，能以更短的時間，做出更好複晶矽。

## 二.實驗步驟

### 2.1 討論快速熱退火 (RTA) 對金屬側向誘發結晶的影響

先介紹此實驗試片的製備。首先在 (100) 的四吋矽晶圓成長 5000Å 的 SiO<sub>2</sub> 層，此步驟是為了要模擬 TFT 的玻璃基板，在成長氧化層之前，用傳統的 RCA clean 清洗矽晶圓，其流程如下：

去離子水沖洗五分鐘
硫酸：雙氧水 = 3：1 (75~85°C) 10~15 分鐘
去離子水沖洗五分鐘
氫氟酸：去離子水 = 1：100 (dip 15 秒)
去離子水沖洗五分鐘
氨水：雙氧水：去離子水 = 1/4：1：5 (75~85°C) 10~15 分鐘
去離子水沖洗五分鐘
鹽酸：雙氧水：去離子水 = 6：1：1 (75~85°C) 10~15 分鐘
去離子水沖洗五分鐘
氫氟酸：去離子水 = 1：100 (dip 15 秒)
氮氣吹乾

表 2-1 RCA clean

而在成長完氧化層之後，利用低壓化學沉積系 (LPVCD)，成長 1000 Å 的非晶矽，其 LPCVD 的參數如表 2-2。

通入氣體	操作溫度 (°C)	壓力 (mtorr)	流量 (sccm)
SiH <sub>4</sub>	550°C	100	40

表 2-2 LPCVD 沉積非晶矽的參數

在沈積完非晶矽層之後，利用黃光微影的技術，並利用 E-gun 將鎳原子擇區鍍附在非晶矽薄膜上，接著利用 RTA 進行退火的動作，成長複晶矽，

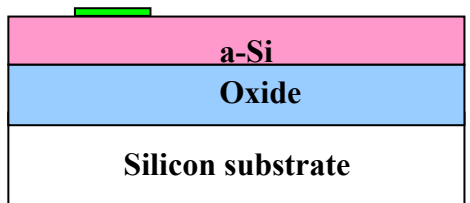
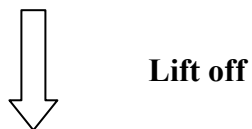
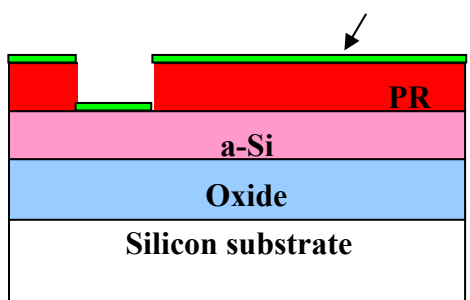
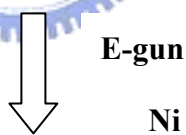
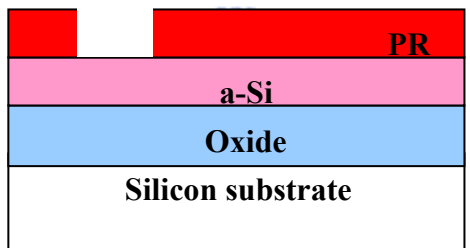
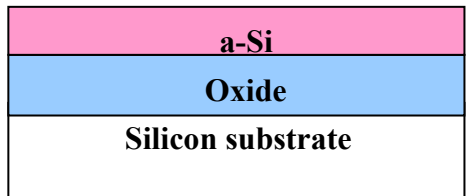
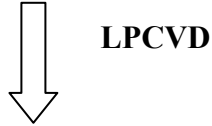
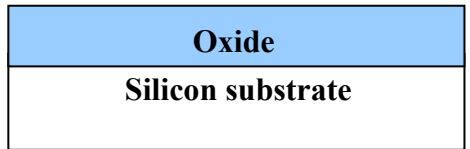
接下來介紹本實驗使用的 RTA 的機台，可以從圖 2-1 中看到。本實驗用的快速熱退火爐是 J.I.P.ELEC 的 JetFirst 100，規格是 4 吋的晶圓，最高溫度可到 1300°C，最大功率為 30 千瓦，加熱速率的極限為 100°C/s，冷卻方式為水冷跟氣冷。加熱方式則是利用鹵素燈加熱，跟一般的 RTA 機台是一樣。此機台的溫度測量方式有紅外線測溫儀 (pyrometer) 和熱電偶 (thermal couple) 兩種，在本實驗中是以 thermal couple 為準。



圖 2-1 RTA 機台

可以從圖 2-2 看到整個流程圖。





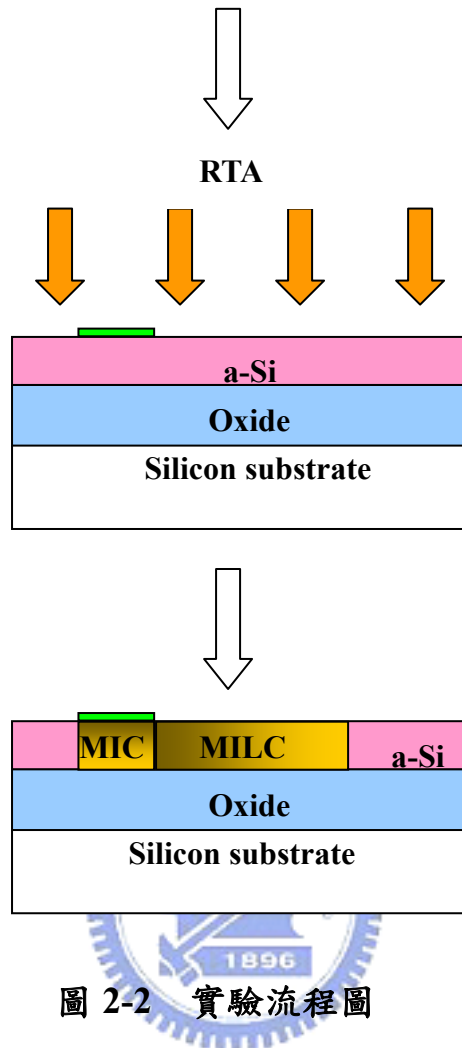


圖 2-2 實驗流程圖

接著主要對成長的複晶矽做探討，探討與爐管退火的差異性。

### 2.1.1 利用 RTA550°C 與利用爐管 550°C 做比較

先做一個簡單的實驗，來知道利用 RTA 退火跟利用爐管退火的差異性。採用同樣的溫度 550°C，爐管的條件是在 550°C 下，氮氣氣氛中退火。RTA 的參數在表 2-3。

上述為 RTA 退火過程的參數，而在本實驗中退火時間的算法是只考慮其 60 秒的持溫時間的累加。如果退火時間為 10 分鐘，就是連續十次上述的步驟，其他升溫降溫的時間全部都忽略不記。而在整個退火過程中，都是在是在氮氣氣氛下進行。而升溫速率大約為 20°C/s。實際上的溫度曲線如圖 2-3，圖上的數字代表著相對於表 2-3 的步驟。

RTA 550°C-1min		
1.	20°C	20sec
2.	20°C → 550°C	27sec
3.	550°C	60sec
4.	550°C → 20°C	5sec
5.	20°C	10sec
6.	Back to 2.	

表 2-3 RTA 550°C-1min 的退火參數

圖 2-4 為從機台上擷取下來的圖，可以看到兩條曲線，白線為設定的溫度曲線，而藍色的線，為熱電偶實際上量測到的溫度，可以看到雖然降溫很快，但是仍無法達到和 recipe 的溫度一樣，但是 MILC 在低於 500°C 的溫度時，成長速率很慢，所以在實驗上將省略掉這些熱效應，只考慮持溫時間所造成的熱效應。

以上述爐管和 RTA 的參數來做退火動作，分別對其 MILC 長度與總退火時間作圖，分析其 MILC 成長速率，和其 MILC 的顯微結構。顯微結構部分我們以 OM、SEM 或 TEM 做分析。

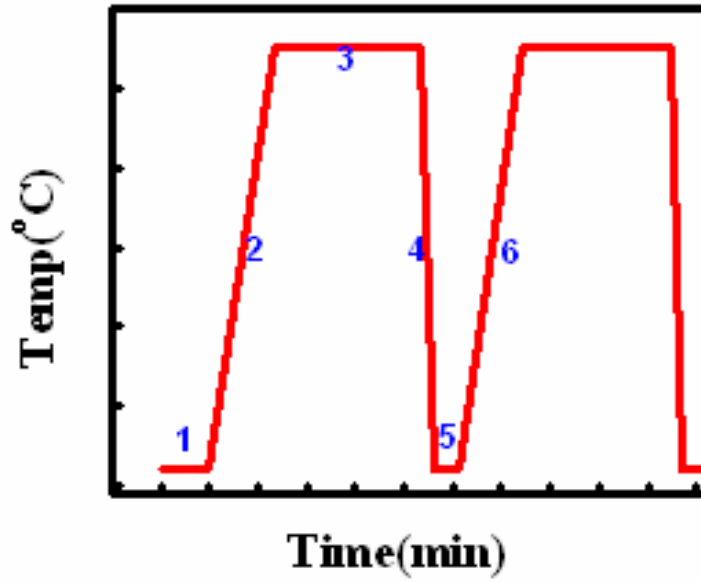


圖 2-3 RTA550°C-1min 的退火參數曲線圖

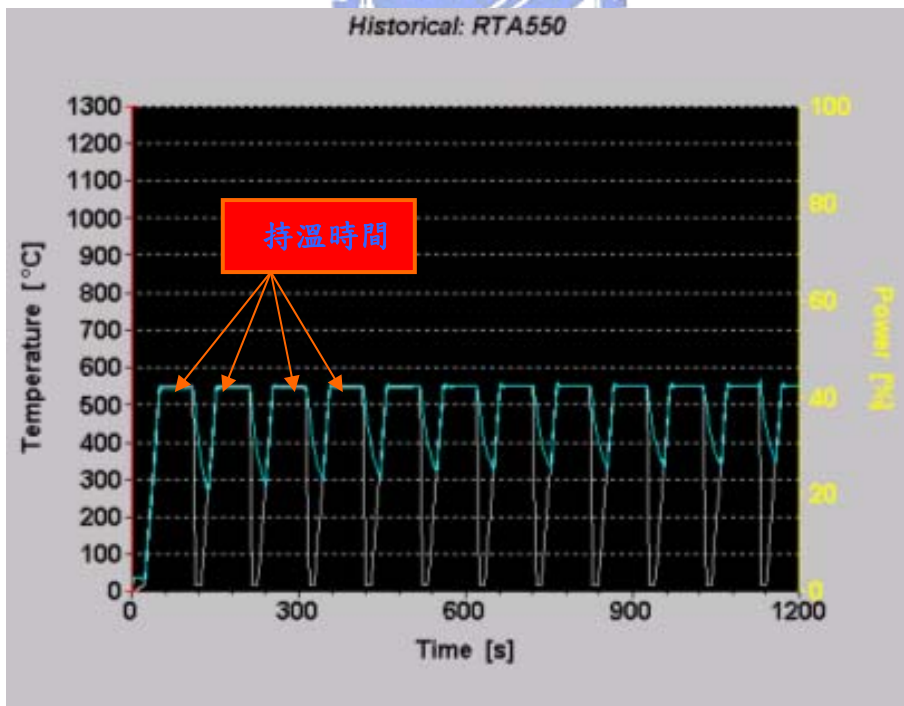


圖 2-4 RTA 550°C 曲線圖

## 2.1.2 爐管退火 (FA) +快速熱退火 (RTA) & 爐管退火 (FA) +爐管退火 (FA)

首先，從文獻中得知，利用 RTA 做退火可以得到比較快的結晶速率，這點在前面的實驗中已經驗證。先探討利用 RTA 退火有助於 MILC 的哪一個步驟。MILC 包括有三個步驟，NiSi<sub>2</sub> 成核、c-Si 成核、c-Si 成長。設計了一組實驗，為 FA+RTA、FA+FA 兩段式退火的比較，並與主要探討 RTA 是影響 MILC 哪一個步驟。

首先先用爐管 550°C 退火 9 小時，這個步驟讓 MILC 成長了 39μm，接下來分成兩個部分，一個是利用 RTA 550°C 退火至飽和，而另一個部分是利用 FA 550°C 退火至飽和。FA+RTA 與 FA+FA 的曲線圖做比較，並研究顯微結構，找出 RTA 影響 MILC 成長可能的機制。

## 2.2 不同 RTA 的退火參數對 MILC 成長的影響

這部分延續上面，用更多不同的 RTA 退火參數。主要的改變參數有三：溫度、持溫時間和升溫速率。從圖 2-5 可以看出。

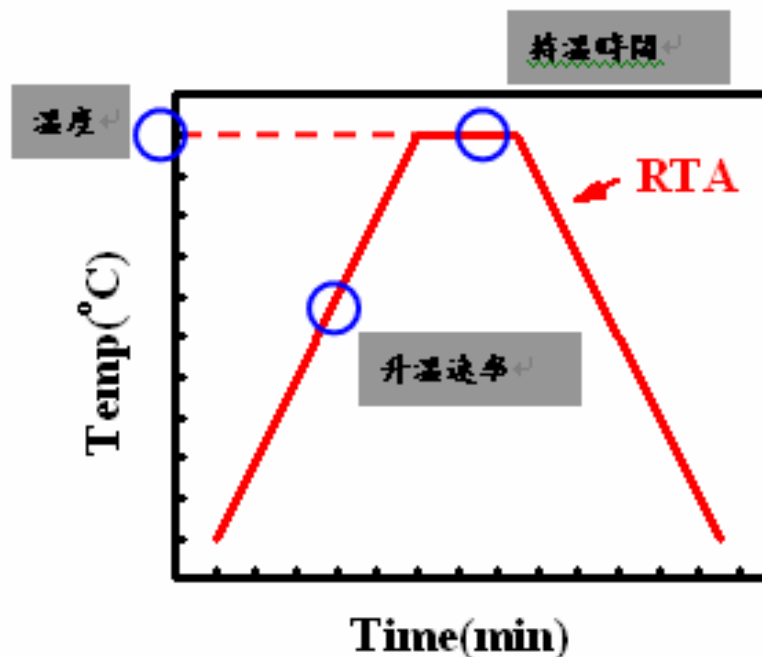
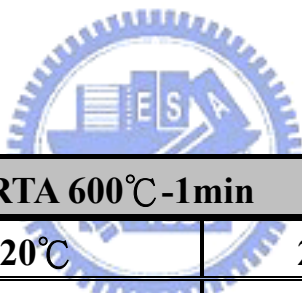


圖 2-5 RTA 的各種變化參數

### 2.2.1 不同 RTA 退火溫度的影響

首先在退火溫度的變數上，選用三個不同溫度：550°C、600°C、650°C。550°C的參數如上，而 600°C跟 650°C的退火參數在表 2-4 可以看到。

RTA 600°C-1min		
1.	20°C	20sec
2.	20°C~600°C	29sec
3.	600°C	60sec
4.	600°C~20°C	5sec
5.	20°C	10sec
6.	Back to 2.	



RTA 600°C-1min		
1.	20°C	20sec
2.	20°C~650°C	31sec
3.	650°C	60sec
4.	650°C~20°C	5sec
5.	20°C	10sec
6.	Back to 2.	

表 2-4 RTA 600°C-1min 和 RTA 650°C-1min 的退火參數

同樣的整個退火過程都是在氮氣氣氛下，並且將升溫速率都控制在 20°C/sec。接著同樣做 MILC 成長長度對總持溫時間作圖，並分析顯微結構。

### 2.2.2 不同 RTA 持溫時間的影響

接下來考慮每個週期的持溫時間如果不同，那在總持溫時間一樣的狀況下，MILC 成長的現象是否相同。因此將上面 550°C、600°C 與 650°C 兩組參數稍做改變。在 550°C 的退火溫度下，將持溫時間從原來的 1 分鐘修改成 10 分鐘。而在 600°C 和 650°C 的退火溫度下，將每個週期的持溫時間從 1 分鐘改成 10 秒。在這邊只有持溫的時間作修改，其他的退火參數完全不變。由於現在有持溫時間的不同，所以以 600°C-1min 來代表：退火溫度 600°C，一個退火週期的持溫時間為 1 分鐘；而 600°C-10sec 來代表：退火溫度 600°C，一個週期的時溫持溫時間為 10 秒。

雖然在不同持溫週期的狀況下，在實驗總退火時間上會有差異，因為較多次的退火週期，升溫跟降溫所花掉的時間也較多，但是在實驗上的計算只考慮總持溫時間，其他的升溫降溫時間我們忽略不記。所以不考慮實際總退火時間的不同。

為什麼會選擇 10 分鐘和 10 秒鐘兩種不同的持溫時間。主要是為了實驗上的方便。在退火溫度 550°C 時，做一個完整的觀察需要較長的退火時間，如果選擇 10 秒當一個週期的持溫時間，做長時間的退火所需要的週期太多，需要花很長的時間才可以做一個完整的觀察。而 600°C 與 650°C，退火達到飽和的時間比較快，所以不適合長的持溫時間，考慮的是可能在一個週期內就達到飽和長度，這樣無法做一個完整的觀察，所以 600°C 和 650°C 適合比較短的持溫時間。



### 2.2.3 不同升溫速率的影響

這個部分我們考慮不同的升溫速率，是否會影響 MILC 的成長。因為爐管跟 RTA 有一個重大的差異，就是升溫速率差很多。所以這部分針對升溫速率作一個探討。挑選  $600^{\circ}\text{C}$ -1min 這個參數，而去修改升溫速率部分，主要原因是因為  $600^{\circ}\text{C}$  的成長速率較  $550^{\circ}\text{C}$  快，實驗上進行會比較快。再者， $650^{\circ}\text{C}$  飽和長度太短，實驗上設計比較不容易，所以選擇  $600^{\circ}\text{C}$  作為我們這部分實驗的溫度。而選擇持溫 1 分鐘的原因有二。第一，如果選擇持溫時間較短的參數（10 秒），那在升溫速率很快的情況下，很容易在持溫時間裡沒有辦法達到很穩定的溫度，因為在極快速的升溫速率下，可能溫度會有些過頭，如果此時又選擇短的持溫時間，在退火程式的設計上會比較困難；第二，如果選擇持溫時間比較長的參數，那加溫的過程中，所造成的退火時間差異可以忽略不記，舉例來說，如果以升溫速率  $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$  和升溫速率  $40^{\circ}\text{C}/\text{s}$  來比較，如果只考慮  $500^{\circ}\text{C}$  以上的溫度對 MILC 所造成的影響，那以  $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  的升溫過程中，兩個參數在退火過程中有 2.5 秒的差距，那如果持溫時間是 10 秒鐘，那 2.5 秒的差異可能會造成一些影響，但若持溫時間為 1 分鐘，那 2.5 秒的差異及可以略去不考慮，所以選擇  $600^{\circ}\text{C}$ -1min 的這個退火參數。

此實驗用的 JetFirst 100 RTA 機台最大的升溫速率為  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，在之前實驗中的升溫速率為  $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，我們改變這個參數，作出另外三個對照組，升溫速率分別為  $40^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、 $80^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。分別對  $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、 $40^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、 $80^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的 MILC 長度對總持溫時間作圖，並分析顯微結構上的不同。

## 2.3 元件製備

TFT 元件製作的流程圖如圖 2-6 所示。所先將我們需要的複晶矽先製備好，我們在這裡用的參數是爐管  $550^{\circ}\text{C}$  退火 24 小時，和 RTA  $550^{\circ}\text{C}$  退火至飽和（約為  $1\text{min} \times 132$ ）。這兩個參數成長的 MILC 長度皆約為  $85\mu\text{m}$ ，因為無法選擇一樣的退火時間，只好在元件參數上的選擇選擇相同溫度，相同的 MILC 長度。我們以這兩個參數的元件做電性上的比較。

我們所利用上述條件製作出的複晶矽為我們元件的主動層（active



layer)。所以元件的製備上我們要先定義出主動層的位置，接著我們以 PECVD 在 385°C 的條件下沈積 100nm 的 TEOS oxide 作為 gate oxide，接下來以 LPCVD 在 550°C 下利用 SiH<sub>4</sub> 沈積 200nm 的非晶矽作為 poly gate。接下來以自我對準的方法來形成源極/汲極部分 (source/drain region)。再以磷做離子佈值 (implantation)，以 5x10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup> 的劑量，形成 N<sup>+</sup> 的源極/汲極。接著以爐管 600°C 在氮氣的氣氛下 48 小時做活化的動作。再以 PECVD 成長 SiO<sub>2</sub> 厚 450nm 的鈍化層 (passivation layer)。最後，以黃光做出接觸窗 (contact hole)，再以 thermal coat 鍍上 800nm 的鋁作為電極。為了減少電極和源極/汲極的阻值，我們在最後再做 sintering 的動作。

製備完整個 TFT 元件之後，以 Keithley 4200 量測兩組元件的電性，並做比較。



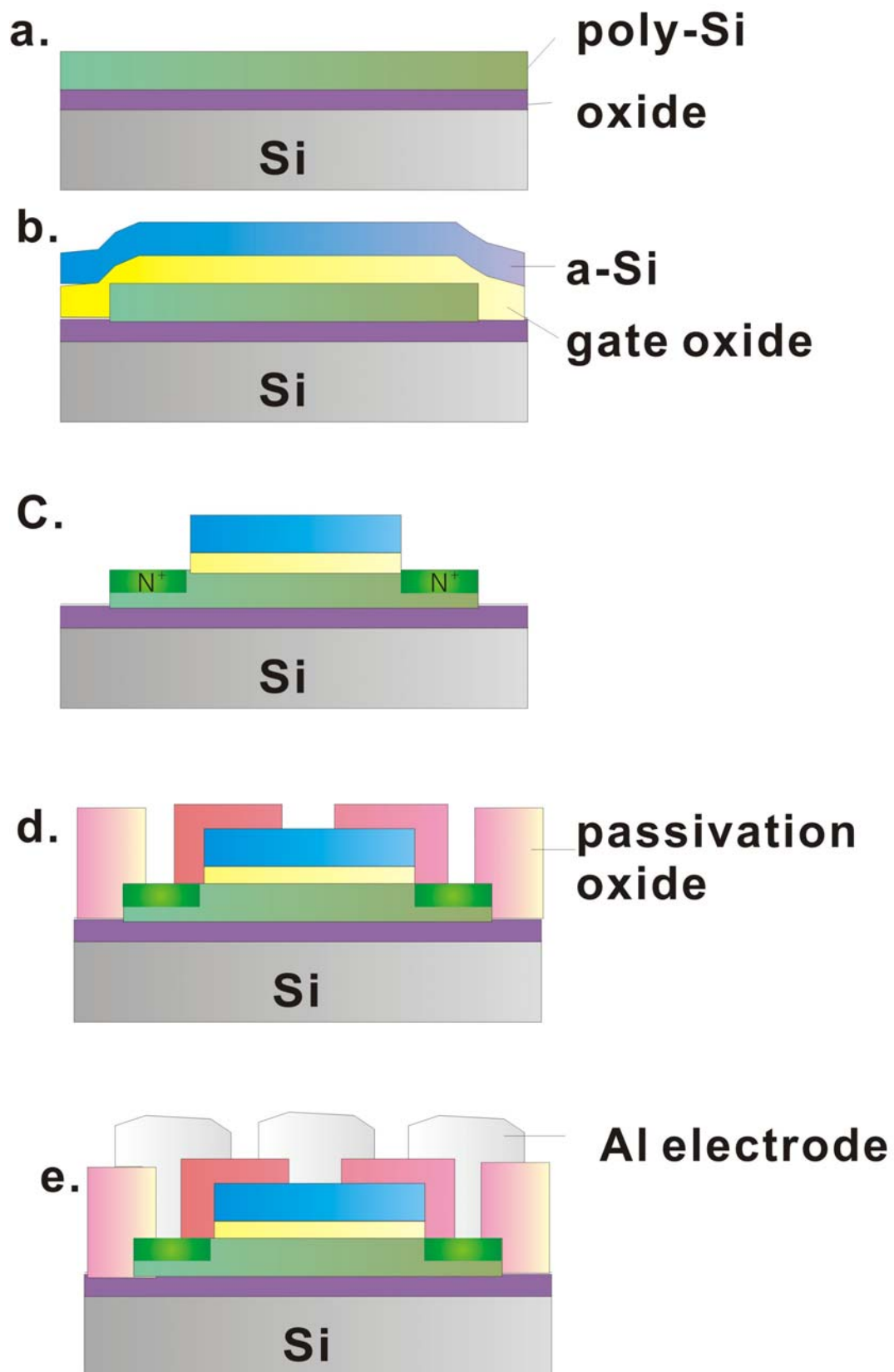
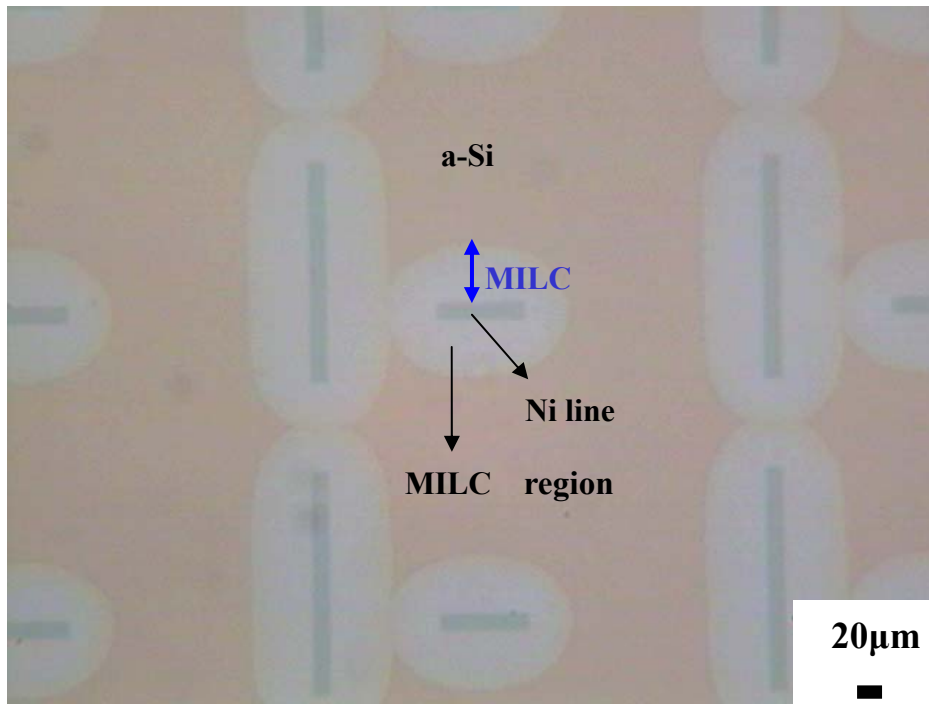


圖 2-6 TFT 元件製成流程圖

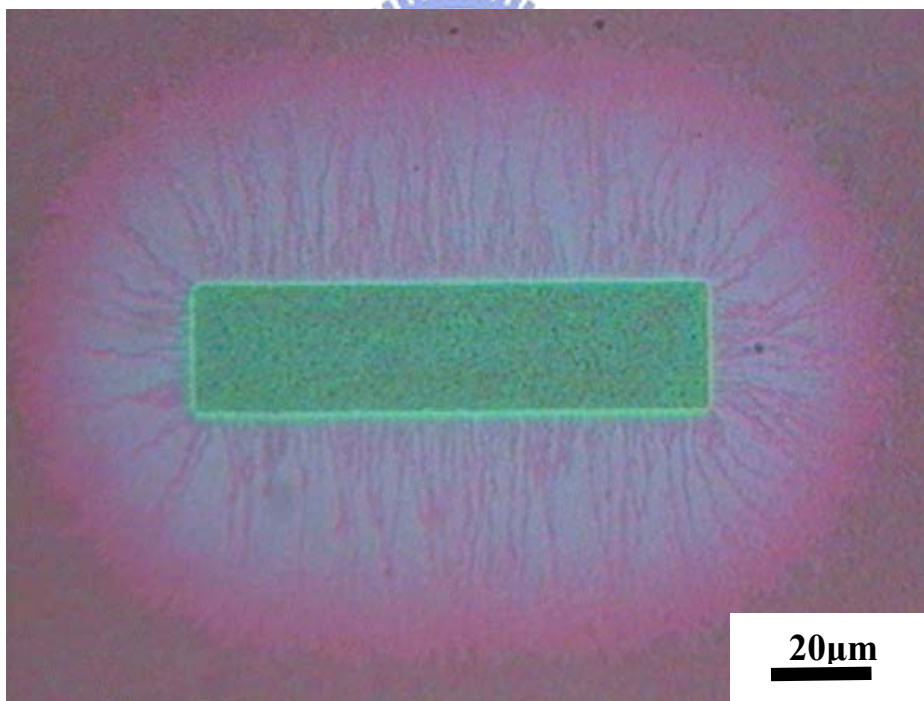
### 三.結果與討論

#### 3.1 RTA 跟爐管退火的比較

我們先以光學顯微鏡來觀察退火過的 MILC 試片，如圖 3-1 (a) 所示，可以看到綠色的部分，就是擇區鍍附上去的 Ni line，我們在這實驗中所觀察的，都是以 Ni line 長寬分別為 100 $\mu\text{m}$  及 20 $\mu\text{m}$  的圖案作觀察，也就是圖示中有標記的 pattern。而黃色部分則是成長的 MILC 的複晶矽部分，測量長度的方法，是以長邊往外算的最長長度，這是此實驗中往後用以測量長度的方法。而在 SEM 的觀察，我們也都以長邊往外的區域作為觀察的地方。而在一圈 MILC 區域外的地方，圖 3-1 (a) 中粉紅色的地方是尚未結晶的非晶矽部分。在長時間的退火之後，這個區域和 MILC 的區域可能難以分別，因為此時非晶矽區域也已經形成 SPC 晶粒，而在 OM 下觀察到的也是接近黃色，這時候若要測量 MILC 的長度可能有些困難，所以會先以選擇性蝕刻溶液(secco etching)<sup>[17]</sup>，這個溶液可以侵蝕掉非晶矽、缺陷和晶界部分，增加對比以利觀察。經過 secco etching 的試片如圖 3-1 (b)，可以看到非晶矽的部分已被侵蝕，露出的顏色是下層的二氧化矽層，而這時有了一個高度差，所以可以很清楚的看出二氧化矽層和 MILC 複晶矽之間的差別，如此觀察 MILC 結構也比較容易。



(a)



(b)

圖 3-1 退火過的 MILC 試片的 OM 影像

(a) 未進行 secco etching (b) secco etching 7sec

### 3.1.1 利用 RTA550°C 做 MILC 的退火與 FA550°C 做比較

首先為了比較 RTA 退火與 FA 退火對 MILC 結晶速率的影響，我們選擇 550°C 的退火溫度，利用 RTA 與 FA 兩種不同的方法進行退火，紀錄不同時間下，結晶長度的變化，將時間與長度的關係整理如圖 3-2 所示。

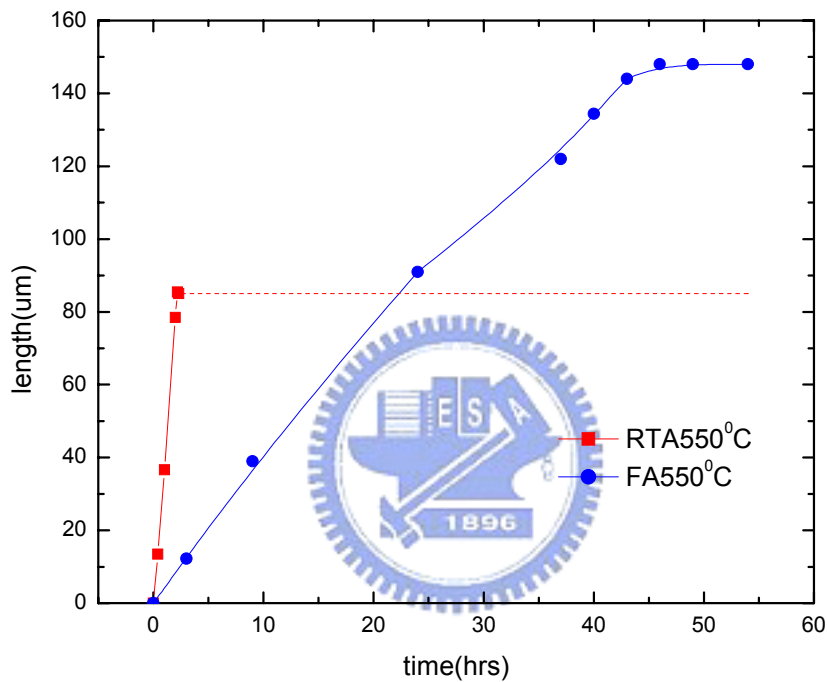


圖 3-2 RTA550°C 與 FA550°C 的 MILC 長度對時間作圖

從圖中看到以 RTA550°C 進行退火，MILC 成長的速率大概為 0.654 $\mu\text{m}/\text{min}$ ，而爐管 550°C 的速率約為 0.067 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。RTA550°C 退火比上爐管 550°C 退火 MILC 成長速率快了將近 10 倍。從表 2-3，RTA550°C-1min 的退火參數來看，計算總退火時間，持溫 60 秒的退火時間，實際上總退火時間為 102 秒（以一個週期計算，不考慮第一步），也就是說即使以總退火時間來比較，利用 RTA 來進行退火還是比利用爐管快了將近 5 倍。

所以可以確定，利用 RTA 進行 MILC 的退火，的確是有很快的成長



速率。但是注意圖 3-2 曲線後面的虛線，這是達到飽和的部分。我們觀察到 MILC 利用爐管退火的飽和長度是  $148\mu\text{m}$ ，而利用 RTA 退火的卻只有  $85\mu\text{m}$ ，只有爐管的 0.57 倍。MILC 達到飽和有兩種可能，一個是 Ni 耗盡，無法再誘發結晶；另一個是 SPC 結晶的阻擋。

從圖 3-3 看到，在一個退火達到飽和的試片，MILC 外圍，是有很多 SPC 的晶粒，以致阻礙 MILC 的成長。由圖上證明 SPC 的出現並幾乎完全結晶，所以我們可以得知 MILC 飽和是 SPC 造成飽和的結果。所以可以知道，在 RTA 的退火中，SPC 的出現和成長比在爐管退火中快的多。可以從文獻中得知，利用 RTA 成長 SPC，可以從原本爐管退火需要數十個小時的時間，縮短到數分鐘<sup>[18]</sup>。這與從實驗中觀察而知的結果是相同的。

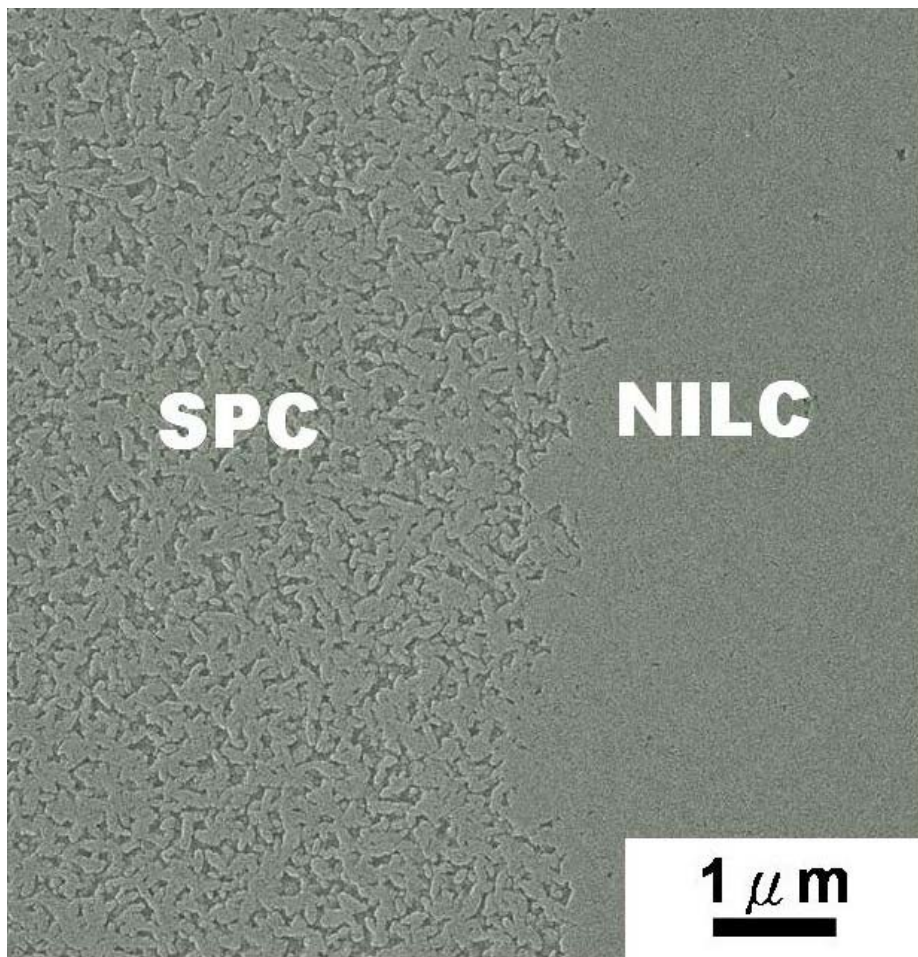


圖 3-3 RTA 550°C 小時 MILC 與 SPC 介面

### 3.1.1.1 RTA 與 FA 在各個不同退火溫度下成長 MILC 其微結構的差異

先從 SEM 來觀察各種退火方式的顯微結構。我們可以利用選擇性蝕刻溶液(secco etching)<sup>[17]</sup> 做侵蝕的動作，增加 SEM 影像的對比。

我們以爐管 550°C 退火 9 小時與 RTA550°C-1min 的退火參數，總持溫時間為 48 分鐘，也就是 48 個退火週期的，以 1min\*48 作為此退火參數的代號，在論文中就這樣簡寫。以上述的 secco etching 溶液侵蝕 7 秒，然後做觀察。之所以選擇這個退火參數來做比較，主要是因為如果我們退火時間太長，結晶性較好，蝕刻液沒辦法有效的作選擇性蝕刻，所以不容易看出一些微結構，例如是晶界。所以我們選擇了尚未達到飽和的退火參數來做觀察。從圖 3-5 (a) 看到的是爐管 550°C 9 小時退火的 SEM 影像，而圖 3-5 (b) 則為 RTA550°C 1min\*48 退火的 SEM 影像。

圖中的 SEM 影像，是 MILC 的前端部分，可以看出以爐管退火的 MILC 晶粒，明顯比用 RTA 的晶粒寬，粗略的估計平均晶粒的大小。爐管的平均晶粒寬度大約為 150nm 左右，而以 RTA 退火的平均晶粒寬度約只有 50nm 左右。這個差距在影像中就可以清楚的看到。

看圖 3-6 和圖 3-7，分別是 RTA 與爐管在 600°C 和 650°C 的 SEM 影像比較，可以觀察到相同的趨勢。以爐管退火的試片，晶粒大小 550°C > 600°C > 650°C。而以 RTA 進行退火的試片其晶粒大小亦為 550°C > 600°C > 650°C。而如果以相同溫度的來比較，爐管退火的晶粒都大於 RTA 退火的。

在以 SEM 觀察 MILC 的微結構時，選擇觀察的區域是很重要的，退火溫度為 550°C 時(圖 3-5 和圖 3-6)選擇觀察的地方是 MILC 的前端，因為 550°C 的試片經過長時間的退火，Ni line 周圍的結晶性很好，在 etching 過後仍沒有很好的對比，故選擇對比比較好的前端來做比較。如右圖所示，而 650°C (圖 3-7) 在退火時間很短的情況下可以用 Ni line 周圍做取樣。



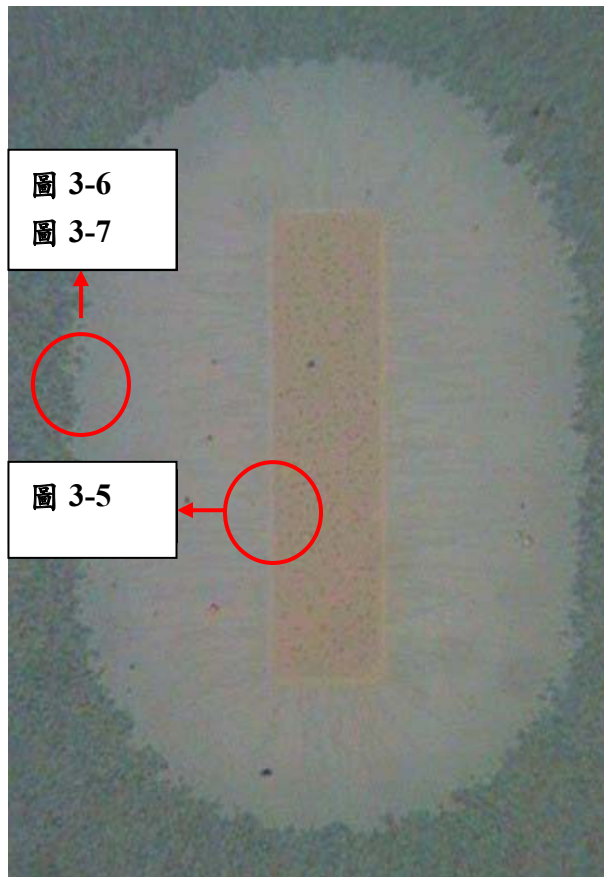
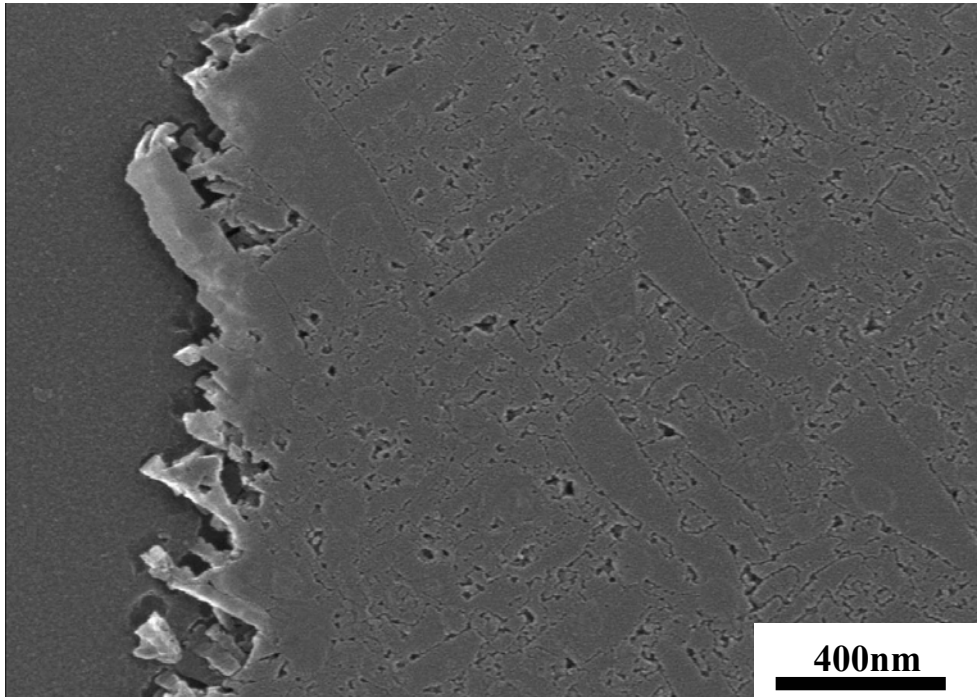
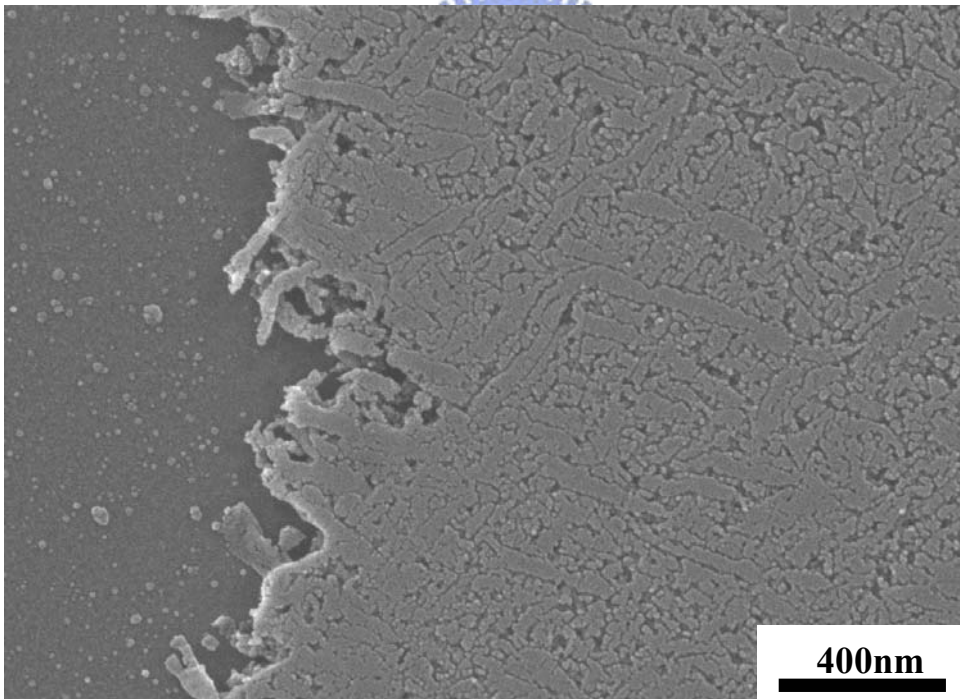


圖 3-4 SEM 位置對照



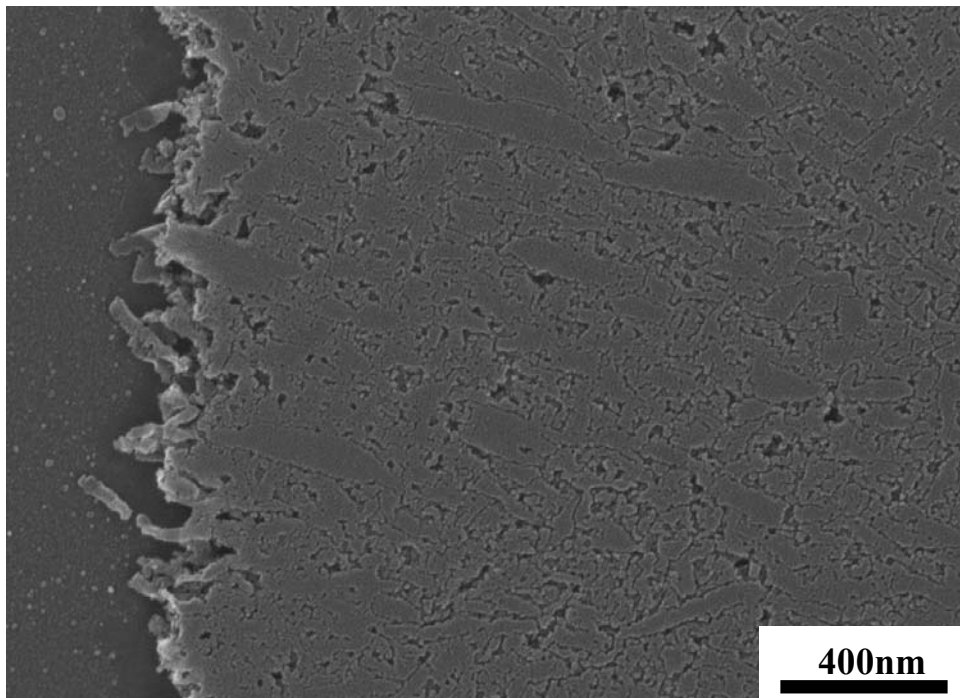
(a)



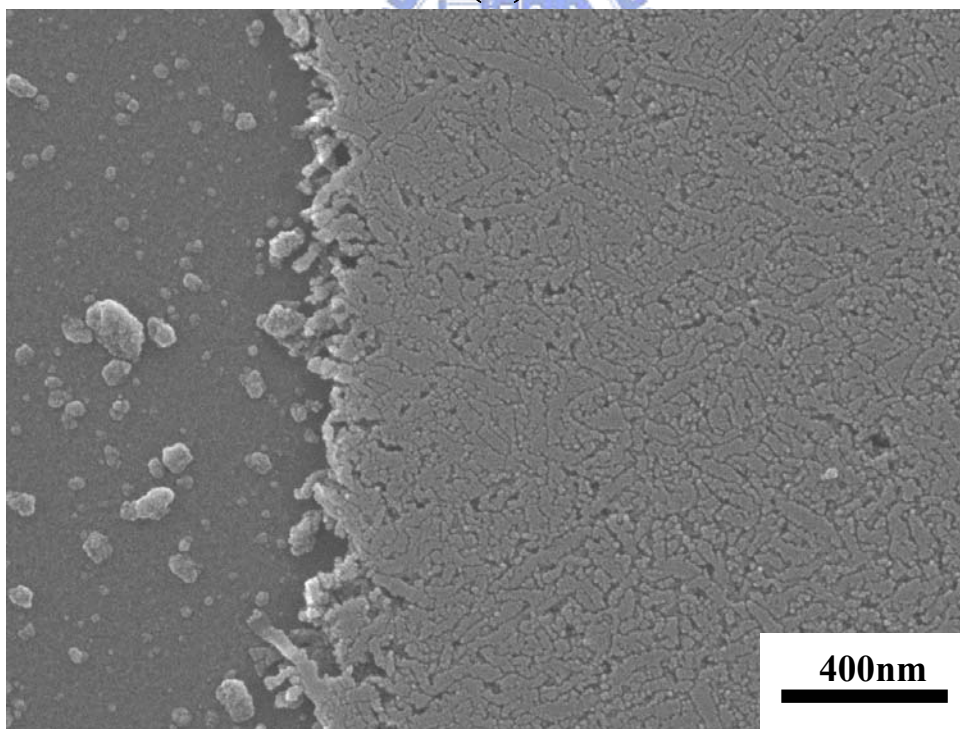
(b)

圖 3-5 (a) FA550°C-9hrs 試片 SEM 影像

(b) RTA550°C 1min\*48 試片 SEM 影像



(a)

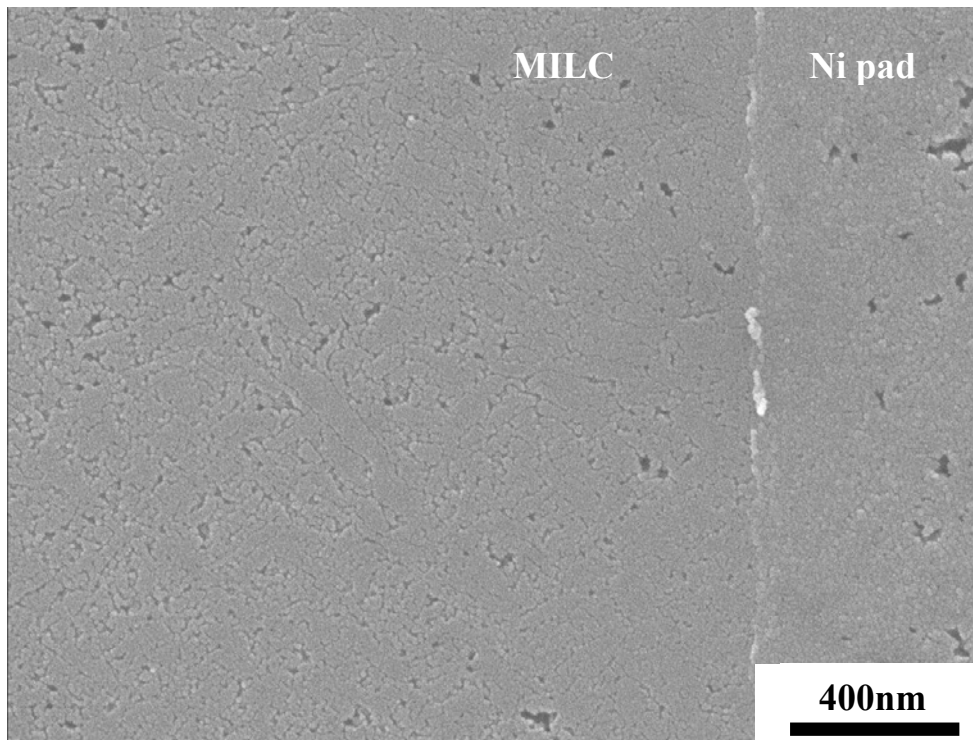


(b)

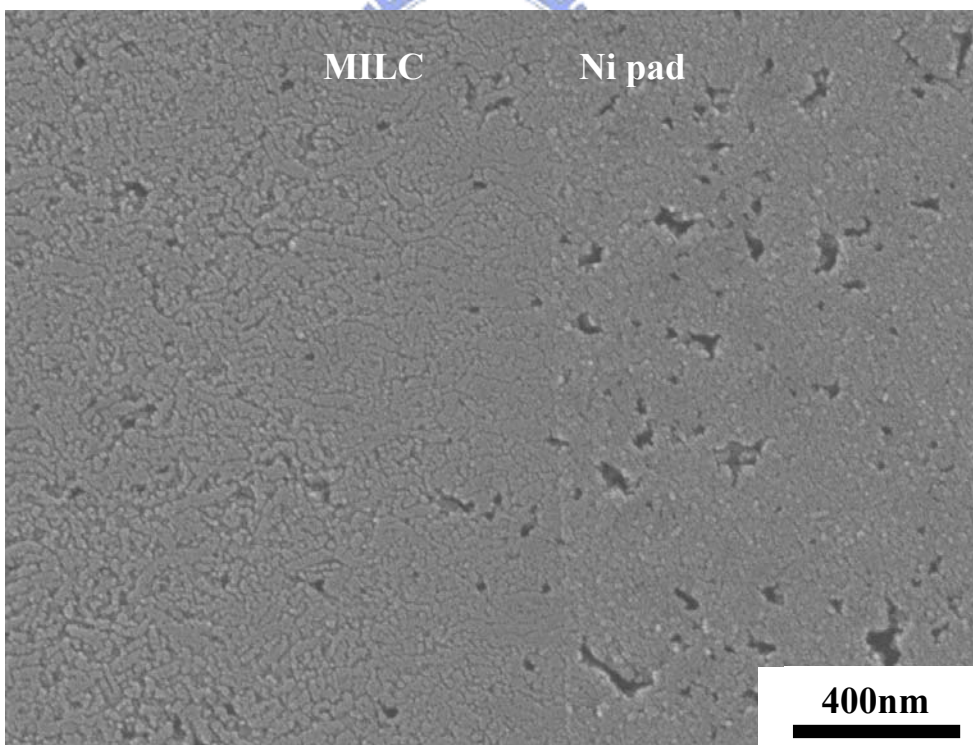
圖 3-6 (a) FA600°C-10mins 試片 SEM 影像

(b) RTA600°C1min\*10 試片 SEM 影像





(a)



(b)

圖 3-7 (a) FA650°C-10min 試片 SEM 影像

(b) RTA650°C 1min\*1 試片 SEM 影像

我們從圖中看出，在同樣的退火溫度下，利用 RTA 進行退火的晶粒寬度，都比利用 FA 退火的來的小。可以從微結構的分析作一個結論，利用 RTA 的製程成長 MILC，會影響 MILC 中 NiSi<sub>2</sub> 成核的步驟。我們知道，在成核的過程中，如果成核的數量多，核會彼此侷限，導致核的尺寸比較小。我們知道複晶矽是從 NiSi<sub>2</sub> 的 (111) 面成長出來，而 NiSi<sub>2</sub> 的核變小，也就代表著說成長出來的複晶矽晶粒寬度會比較小，從 SEM 中看到這個現象，所以我們得出一個結論，利用 RTA 進行 MILC 退火，會影響到 NiSi<sub>2</sub> 成核的步驟。

### 3.1.2 快速熱退火 (RTA) 技術對複晶矽成核與成長的影響

這部分主要是討論兩段式退火的方法，FA+RTA 與 FA+FA 的比較。這個實驗主要是要去探討 RTA 對 MILC 的影響是在哪一個步驟上。在第一章有提到，MILC 主要分成三個步驟，NiSi<sub>2</sub> 成核、c-Si 成核、c-Si 的成長。我們將兩段的溫度都設定在 550°C，第一段 FA 退火 9 小時成長 MILC 39μm，而第二段分成 RTA 550°C-1min 退火使 MILC 成長至飽和和 FA 550°C 退火至飽和。我們將實驗結果結果記錄在圖 3-9，對 MILC 成長的總長度對第二階段的退火時間作圖，並作比較。

先將 FA 550°C 9 小時+RTA 550°C 1min\*24 的試片，經過 secco etching 7 秒，用 OM 觀察之。如圖 3-8。我們從看出，兩段退火經 secco etching 後，可以看到兩層不同的顏色，這代表兩段退火所形成的結構或是結晶度有不同，所以侵蝕後，會產生不同顏色。但從 SEM 圖中不易分別出介面處，所以僅以 OM 圖表示。

接著看圖 3-9，有兩條曲線一條是 FA 550°C 9 小時後續接 RTA 550°C 退火至飽和，而另一條是用以對照的 FA 550°C 9 小時後續接 FA 550°C 退火至飽和。從圖中的結果，做以下的討論。

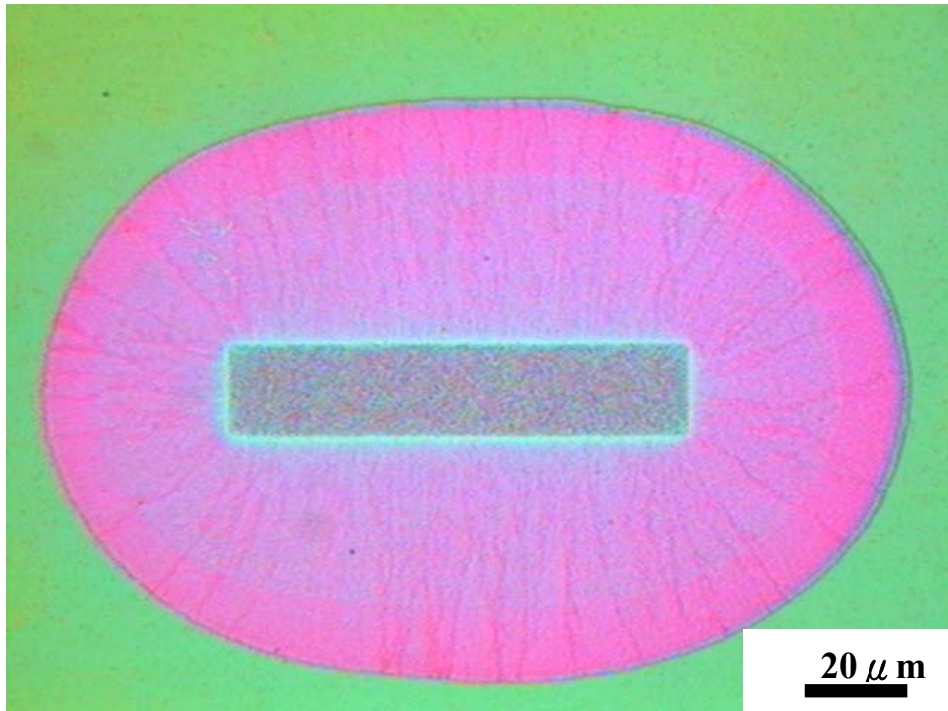


圖 3-8 FA550°C 9 小時+RTA550°C 1m\*24

經 seccco etching 7 秒的 OM 圖形

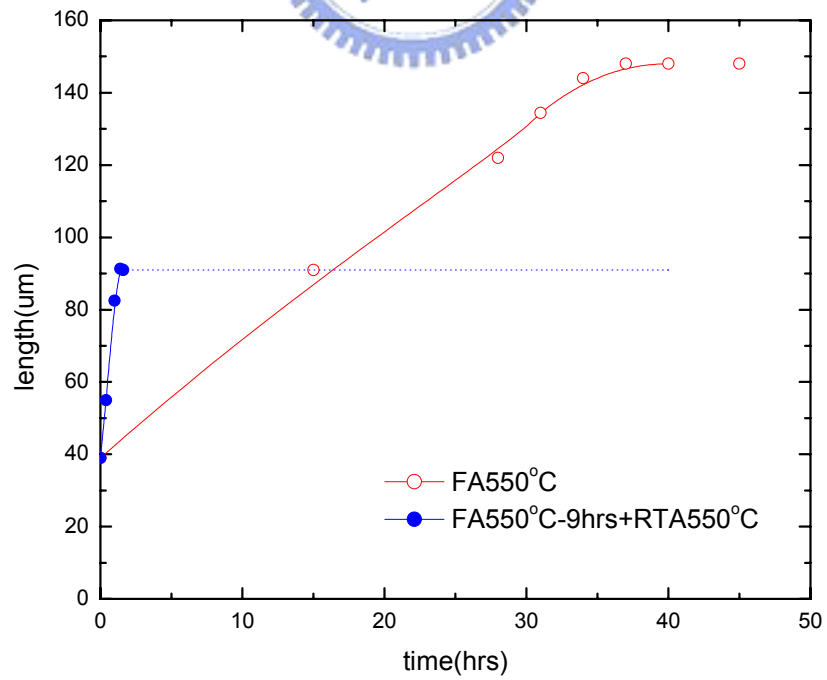


圖 3-9 FA+RTA 與 FA+FA 的退火曲線

我們想知道的是 RTA 能有爐管數倍的 MILC 速率，原因為何？將 MILC 的過程分為成核跟成長兩個部分。從圖 3-9 的兩條曲線討論。先以 FA 成長的  $39\mu\text{m}$ ，所以起點就是從  $39\mu\text{m}$  開始。而所謂的成核步驟，皆發生在此一階段，我們選用兩階段式退火，主要目的就是要避開成核步驟，只討論成長步驟。兩組兩階段退火的成核步驟皆相同 (FA $550^{\circ}\text{C}$ 9 小時)，但是可以從圖 3-9 看出，第二階段以 RTA 進行退火的，比第二階段以爐管退火的進行退火，MILC 的速率快上許多，所以可以得知，扣除成核的影響，利用 RTA 進行 MILC 的成長速率還是比利用 FA 進行 MILC 速率快的多。所以可以得到一個結論，利用 RTA 成長 MILC，會影響到 MILC 中 c-Si 成長的這個階段，而且影響很大，可以從圖 3-9 中看到速率差很多。

### 3.2 改變 RTA 的退火溫度進行 MILC 結晶的比較

這部分是以 RTA 的退火溫度作為實驗上的變因，分別以  $550^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $650^{\circ}\text{C}$  三個溫度進行退火，結果如圖 3-10：

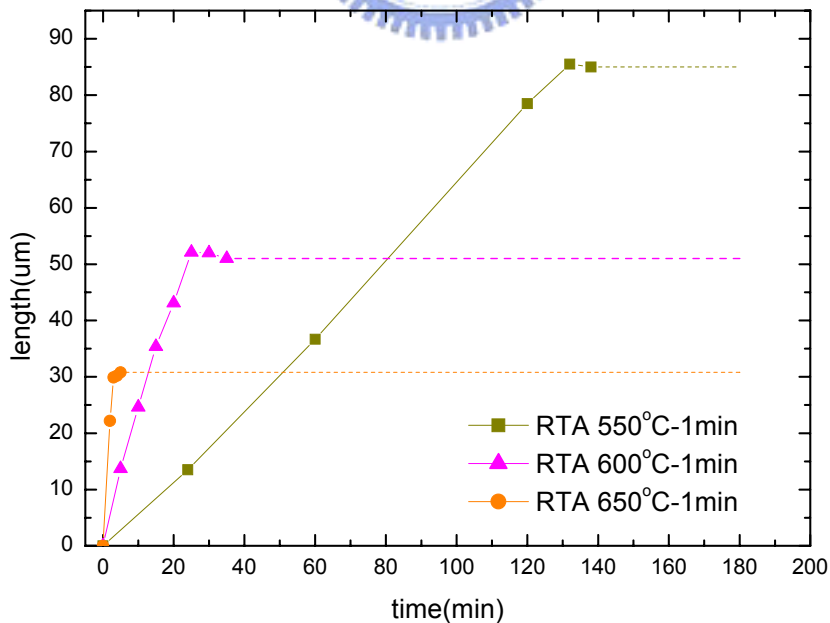


圖 3-10 以  $550^{\circ}\text{C}$ 、 $600^{\circ}\text{C}$ 、 $650^{\circ}\text{C}$  三個不同溫度進行 MILC 結晶



從圖 3-10 中，可以很清楚的看到，溫度越高，MILC 成長的速率越快。在此參數下，550°C 的速率約為 0.654μm/min，600°C 約為 2.34μm/min，而 650°C 約為 10μm/min。但是可以觀察到的另一個現象，當溫度越高，飽和長度就越短。550°C 的飽和長度約為 85μm，600°C 的飽和長度約為 50μm，而 650°C 的飽和長度為 30μm。從元件製作的觀點來看，這是一個嚴重的問題，如果 MILC 沒有辦法達到一定的長度，元件的通道部分將不是由 MILC 複晶矽所組成，可能是被 SPC 更或者是非晶矽所組成。這樣將會影響 TFT 元件的特性。由此實驗結果可以知道，隨著 RTA 退火溫度的增加，MILC 達到飽和的時間越短，也就是說 SPC 成長速率會隨著退火溫度而增加。所以在 RTA 退火下，MILC 成長速率隨溫度增加而增加，但飽和長度會隨溫度而減少。這個情形和爐管退火是一樣的，可以從圖 1-9 中看到<sup>[14]</sup>。

### 3.2.1 以 RTA 成長 MILC 之活化能的計算

先以熱力學角度探討一下 RTA 對 MILC 的影響。從熱力學方程式 (3-1)

$$R = A_0 \exp\left(\frac{-Ea}{kT}\right) \dots\dots\dots (3-1)$$

R 為 MILC 成長的速率，A<sub>0</sub> 為 MILC 成長的常數，Ea 為 MILC 成長的活化能，k 為波茲曼常數，T 為絕對溫度(k)，我們把方程式 3-1 做各整理，得到方程式 3-2：

$$\ln R = \frac{-Ea}{kT} + \ln A_0 \dots\dots\dots (3-2)$$

利用這一個方程式可以得到以 RTA 進行 MILC 結晶的活化能。從圖 3-11 中知道，斜率估計值大約是 -20608.19321，把斜率帶入 -Ea/KT，可以得到 Ea≐1.777eV，這個值是對 RTA 1 個週期持溫時間 1 分鐘的參數而言。而從舊的文獻中知道，利用爐管成長 MILC，其活化能為 1.86 電子伏特，而利用 RTA 進行 MILC (10nm Ni)，活化能為 1.75 電子伏特<sup>[14]</sup>。而我們計算出來的 1.777eV 這個值，和文獻上的有些差異，可能是因為參數的不同，但是很明顯的比爐管退火的 1.86eV 小。所以可以得知，以分別以

RTA 和爐管退火進行 MILC，MILC 成長的活化能是不同的，以 RTA 退火的有比較小的活化能，代表著反應更容易進行，但是 RTA 和 FA 的機制應該有些不同，導致有不一樣的活化能。

圖 3-12 是不同 RTA 退火溫度的 15 萬倍 SEM 影像，一樣都是 etching 7 秒，觀察地方都取在 MILC 與 Ni line 的交界處。從這就可以很清楚的看出，RTA 的溫度參數越高，所形成的 MILC 晶粒越小。也就是說高溫退火下，NiSi<sub>2</sub> 的成核數目是較多的。

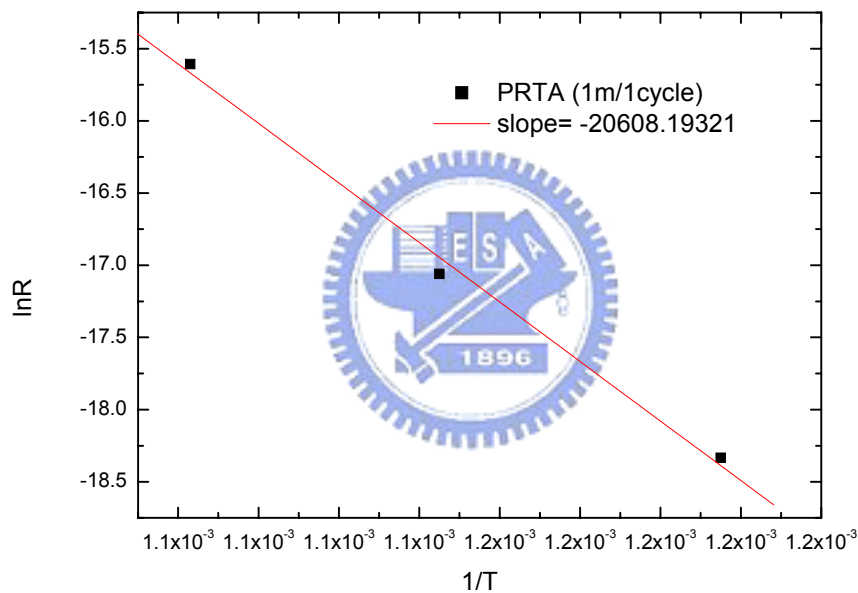
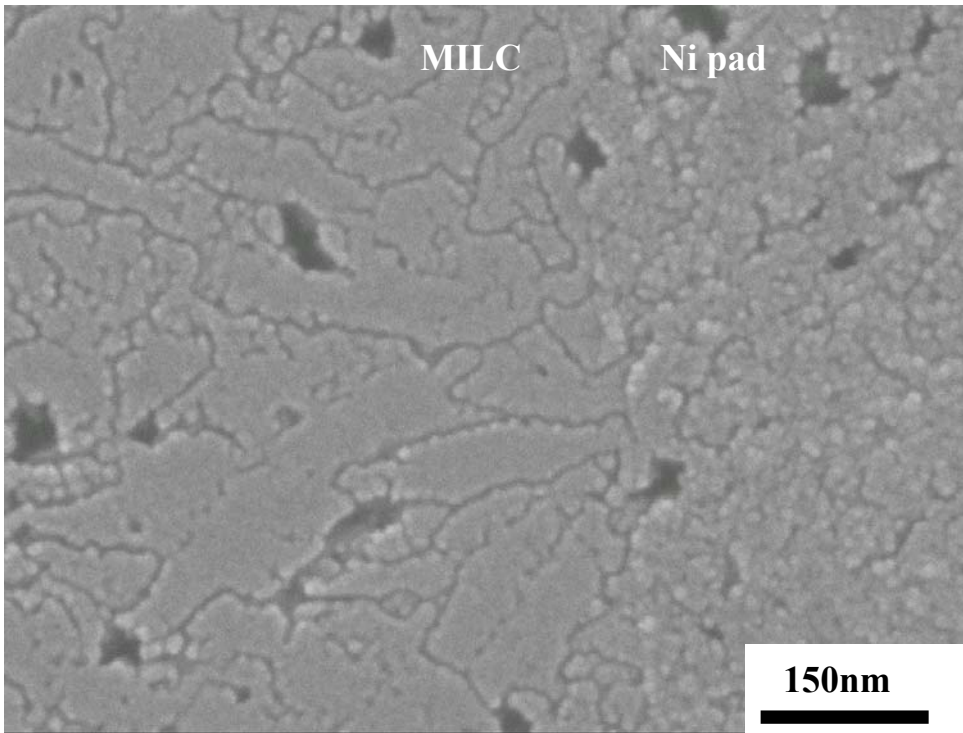
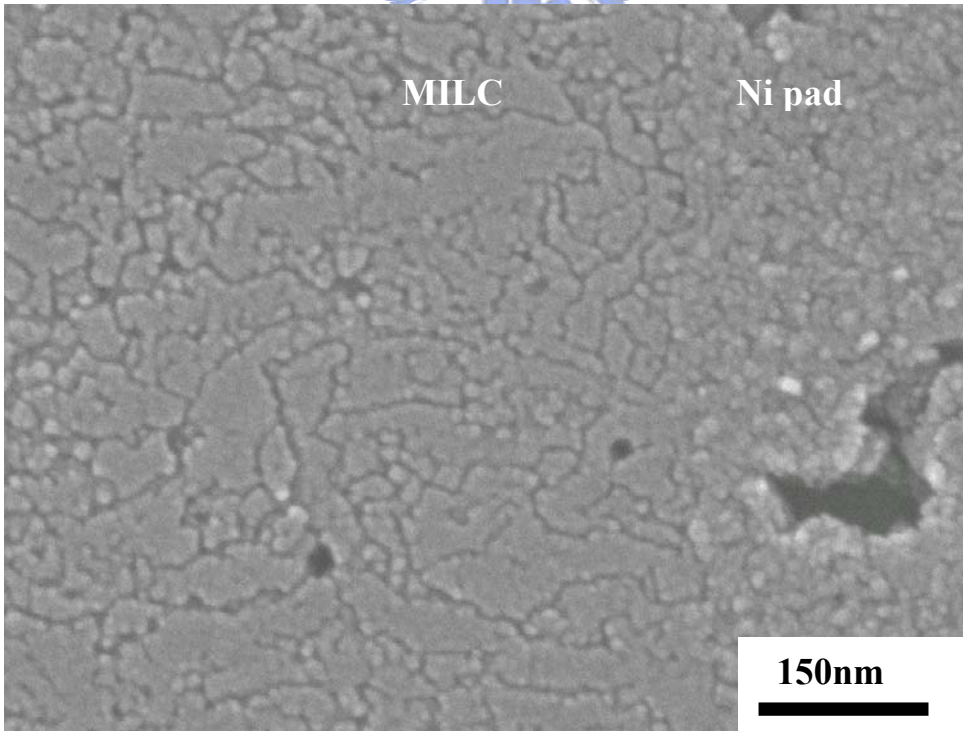


圖 3-11 lnR 對 1/T 作圖



(a)



(b)

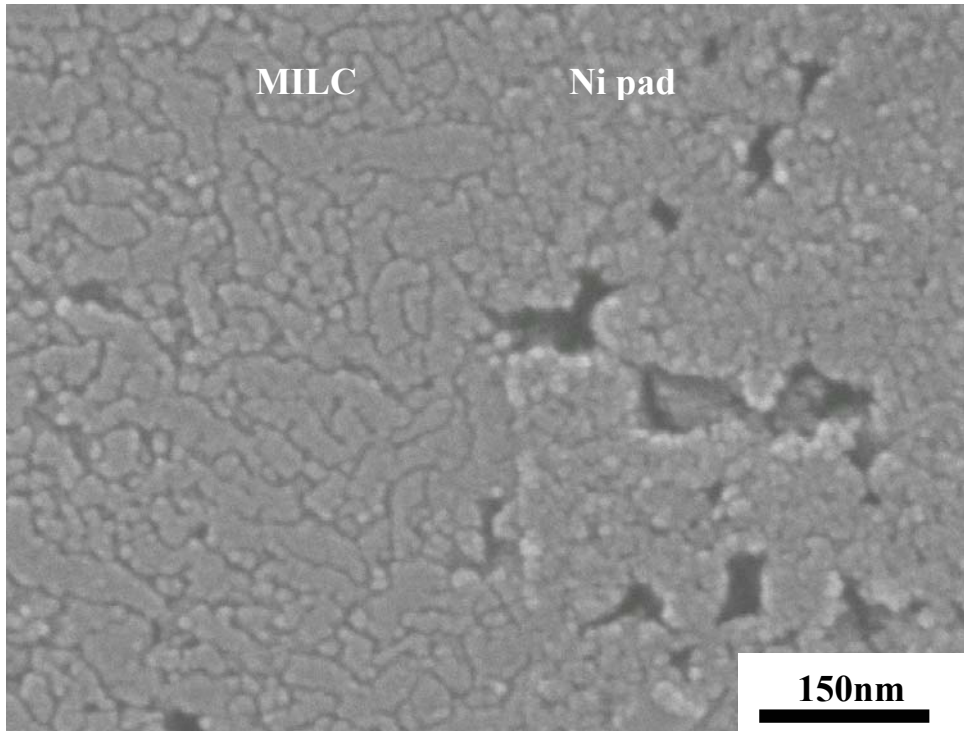


圖 3-12 SEM 倍率 150k 影像 (a) RTA550°C 1min\*48

(b) RTA600°C 1min\*10 (c) RTA650°C 1min\*1



### 3.3 RTA 不同退火持溫時間的比較

我們在上一節的討論比較了 RTA 不同溫度參數的差異，現在討論不同持溫時間所造成的的差異。在這個部分使用了不同的持溫時間，如 10 分鐘或 10 秒，其他部分參數如升溫速率則不改變。在 RTA550°C 的條件下，我們使用持溫時間 10 分鐘，與之前 RTA550°C-1min 做比較；而 RTA600°C 和 RTA650°C 的條件下，我們選擇了 10 秒的持溫時間，再與之前的 RTA600°C-1min 和 RTA650°C-1min 分別做比較。改變了持溫時間這個參數，在相同的持溫時間下，會有不同的退火週期數。舉例而言，如在 RTA550°C 的條件下，在總持溫時間 60 分鐘時，RTA550°C-1min 需要 60 各週期，而 RTA550°C-10min 只有 6 個週期。得到的結果如圖 3-13。

從圖 3-13 中得到一些資訊，討論 MILC 速率的部分。在圖中很清楚的看到不管是 550°C、600°C 或是 650°C，持溫時間比較短的參數，都會

得到比較快的 MILC 速率。用比較短的持溫時間，在實驗上計算的退火時間一樣的狀況下，會有比較多的退火週期。

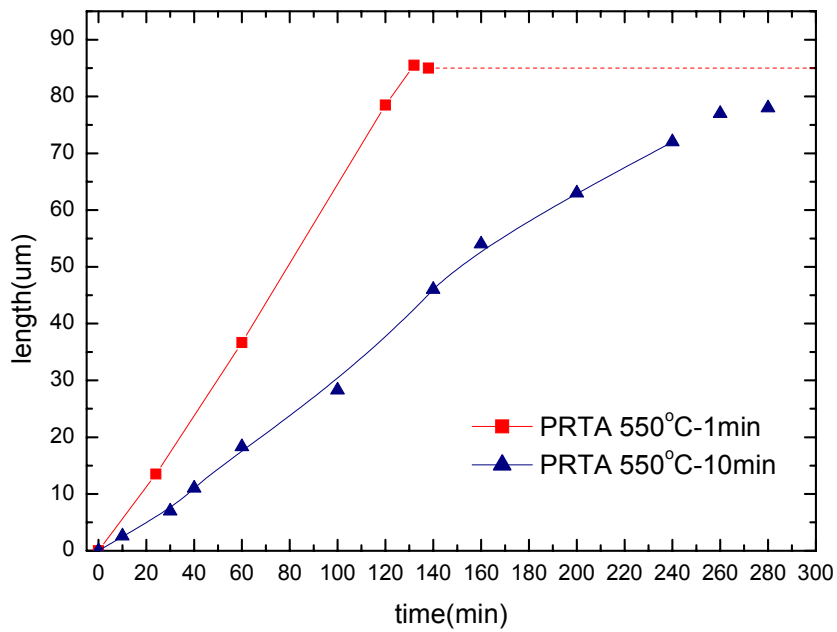
先考慮週期不同會造成哪些影響。首先要考慮的是多出來升溫降溫的時間。以 RTA550°C-1min 和 RTA550°C-10min 這兩個參數來說明，當退火時間為一小時，RTA550°C-1min 需要 60 個退火週期，而 RTA550°C-10min 需要 6 個週期。也就是會多出 54 個升溫降溫過程，這些升溫降溫過程在實驗上是忽略不記，現在把這些被忽略掉的熱貢獻做個討論。

RTA 退火參數	溫度超過 500°C 的退火時間
550-10min	607sec/10min
550-1min	65sec*10/10min
600-1min	69sec/1min
600-10sec	19sec*6/1min
650-1min	73sec/min
650-10sec	23sec*6/min

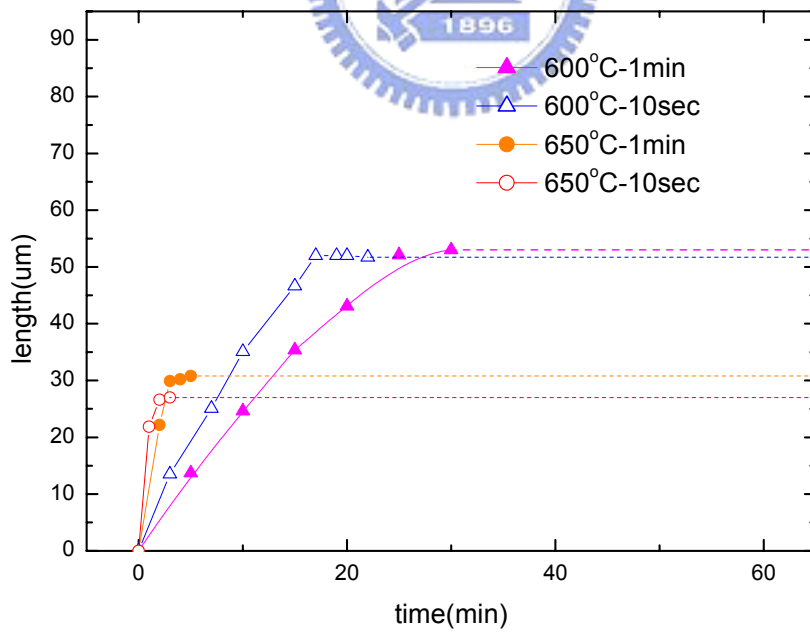
表 3-1

從表 3-1 來看。左邊是 6 個退火時間不同的參數，右邊則是考慮在退火過程中，實際上超過溫度 500°C 的時間。因為 MILC 在低於 500°C 的溫度下，成長速率非常慢，所以在考慮升降溫的過程，只考慮溫度超過 500°C 以上的時間。從表 3-1 看到，以 RTA550°C 為例，在相同 10 分鐘的退火中，RTA550°C-1min 超過 500°C 的時間有 650 秒，而 RTA550°C-10min 有 607 秒，大約為 1.07 倍。但從速率上來看 RTA550°C-1min 的 MILC 成長速率大概是 0.654 $\mu$ m/min，而 RTA550°C-10min 的平均速率大概為 0.296 $\mu$ m/min，速率為 2.2 倍，所以我們可以得到，減少持溫的時間，也就是說增加退火的週期數，可以增加 MILC 成長速率。





(a)



(b)

圖 3-13 (a) RTA550°C (b) RTA600°C與 RTA650°C

而造成速率加快的原因，不完全是因為退火時間上的增加，顯然還有其他因素，我們會在後面的章節詳細的討論這個部分。

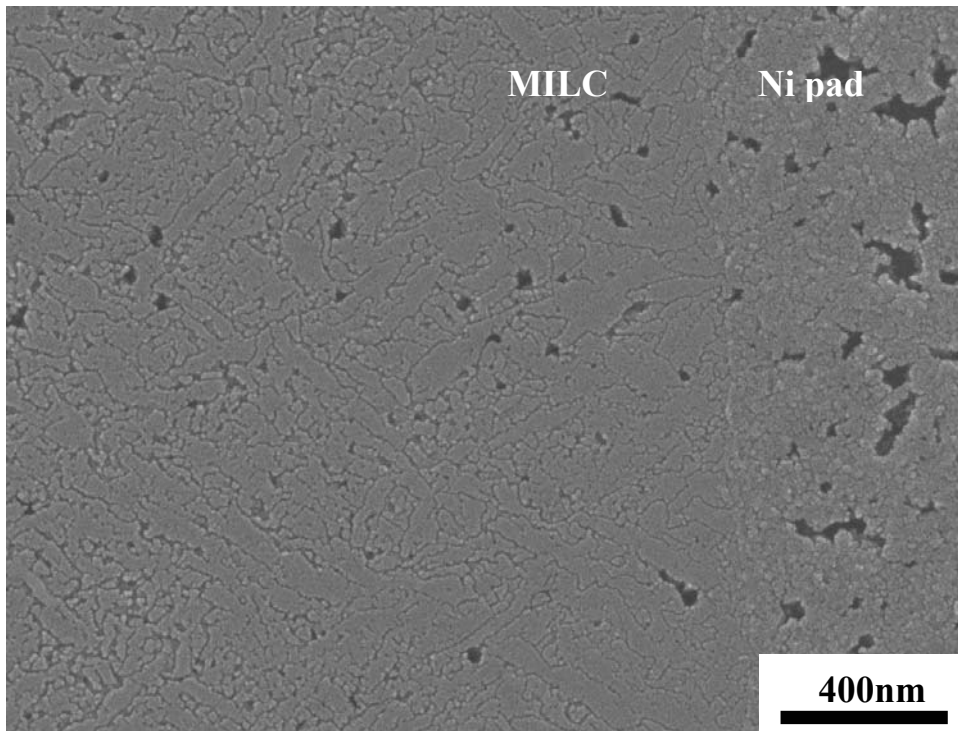
圖 3-14 和圖 3-15，分別是 RTA550°C 和 RTA600°C，改變持溫時間的顯微結構。可以看出，其實在微結構上，並沒有太大的不同，MILC 晶粒的寬度也差不多，包括變化比較大的 RTA550°C-1min 和 RTA550°C-10min，在巨觀上，兩者的速率差異有一倍以上，但在微結構上，也並沒有很大的差異，所以可以推測說，增加退火週期數會使 MILC 速率增快的影響可能是在 MILC 成長機制中，複晶矽成長的步驟，而不是在複晶矽成核的步驟，在這個部分我們在後面章節在做詳細討論。

### 3.4 升溫速率對結晶速率的影響

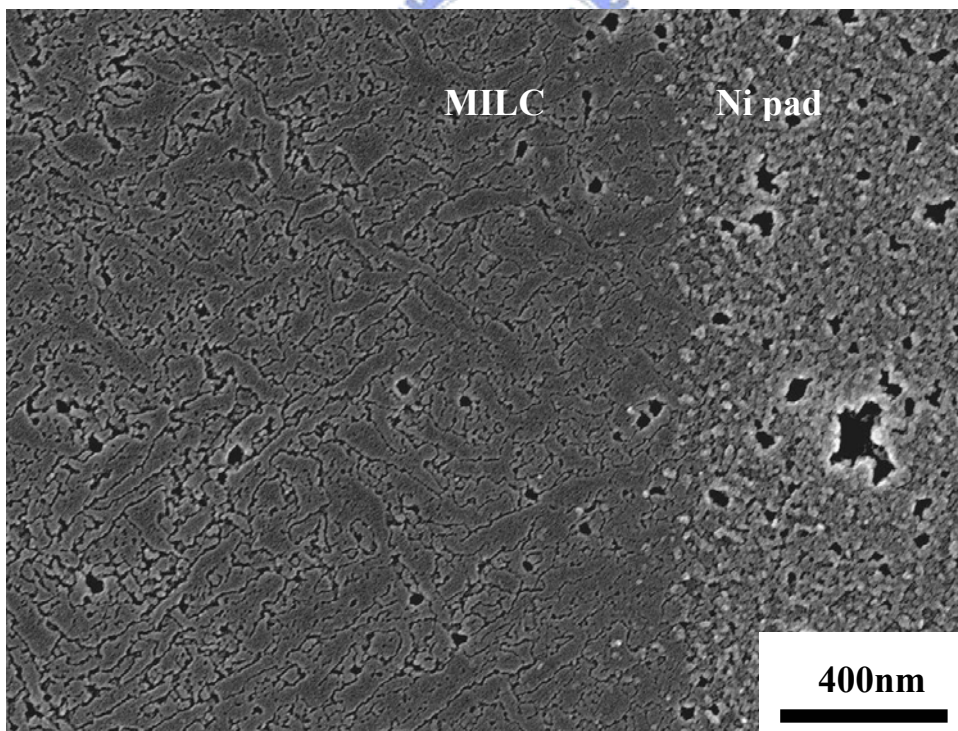
RTA 一個很大的優勢就是在於升降溫速率很快，我們設計了這部分的實驗，探討升溫速率對 MILC 成長的影響。我們選擇 600°C-1min 這個退火參數，改變這個參數的升溫速率，有 20°C/sec、40°C/sec、80°C/sec 三個不同條件。忽略升溫所需要時間不同影響，把 3 個退火參數做成圖 3-16。

可以看到當升溫速率改變的時候，MILC 成長的速率並沒有太大的改變，而從微結構來觀察，圖 3-17 為升溫速率 20°C/sec 和 40°C/sec 的 SEM 影像。從微結構來看，看起來也沒有明顯的差異，所以從實驗上數據來看，改變升溫速率，在巨觀或微觀上來看，對 MILC 並沒有太明顯的影響。





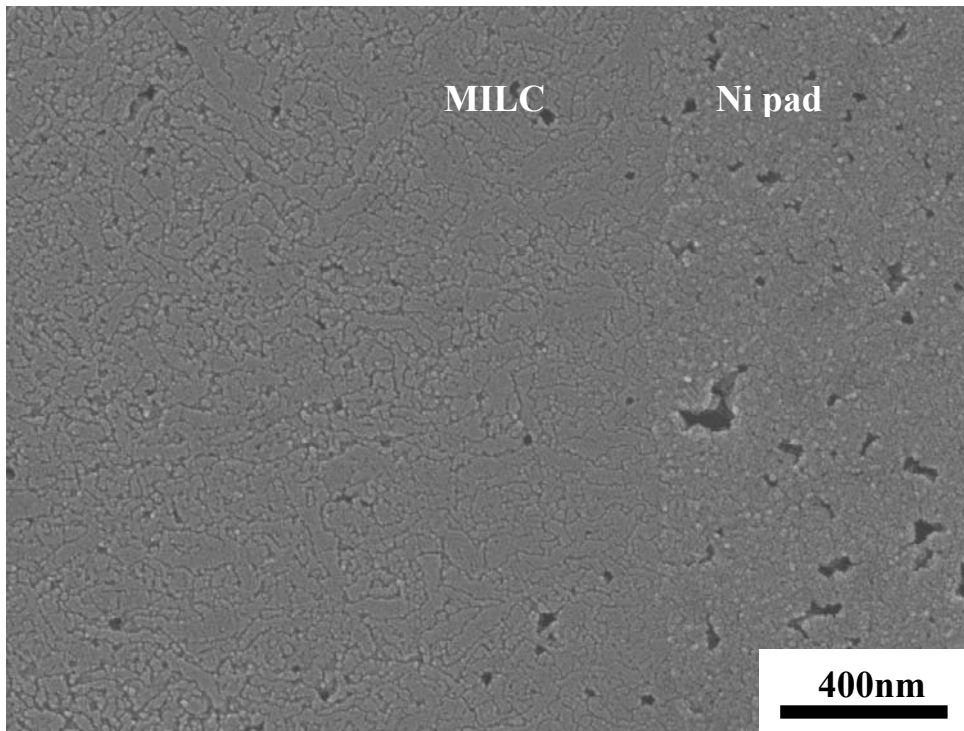
(a)



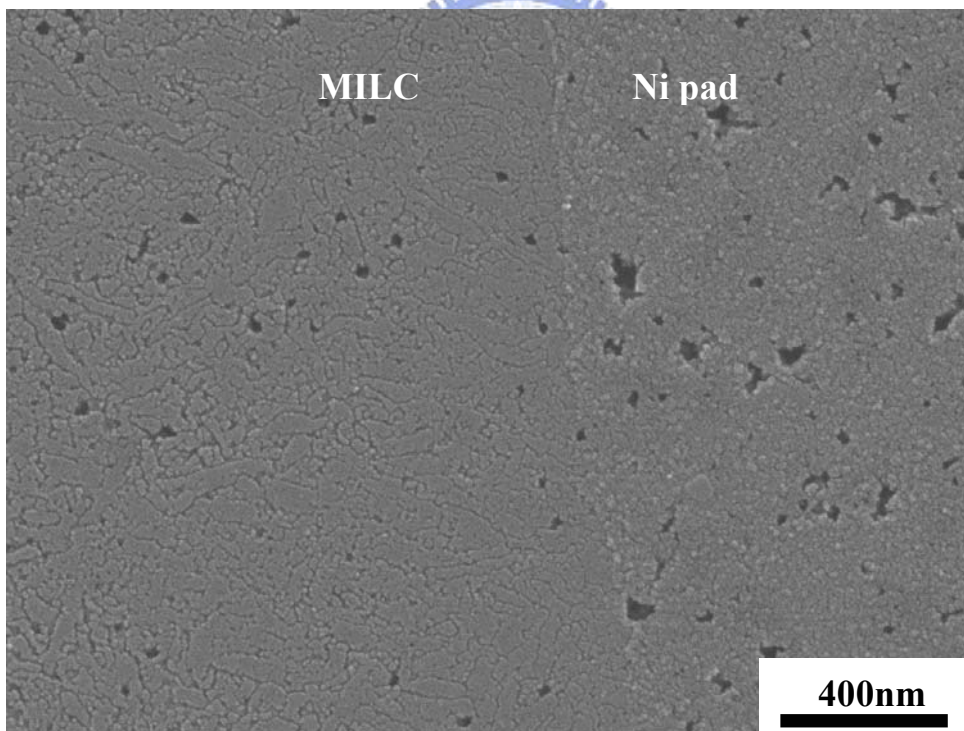
(b)

圖 3-14 (a) PRTA 550°C-1min\*48 試片 SEM 影像

(b) PRTA 550°C-10min\*16 試片 SEM 影像



(a)



(b)

圖 3-15 (a) PRTA 600°C-1min\*10 試片 SEM 影像

(b) PRTA 600°C-10sec\*6 試片 SEM 影像

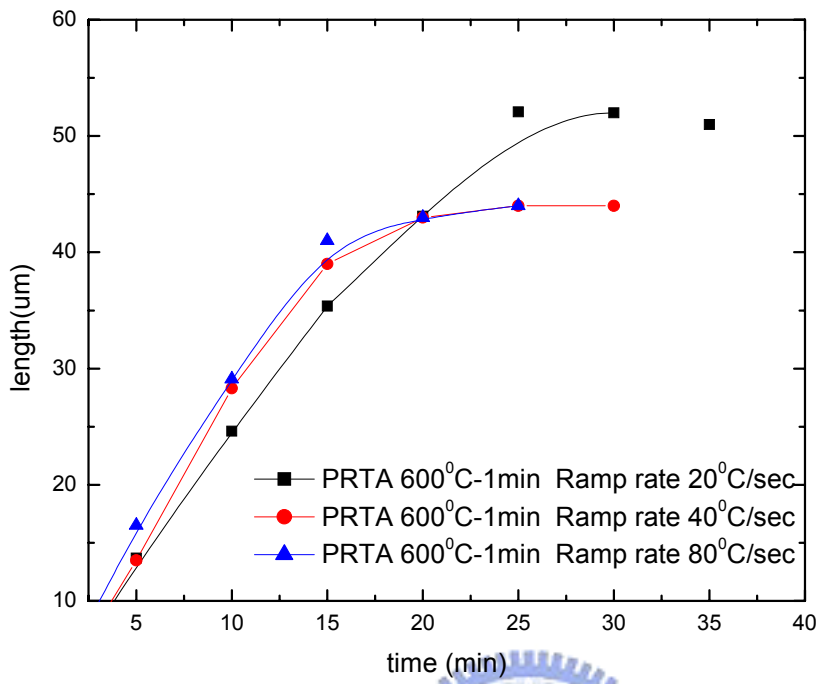
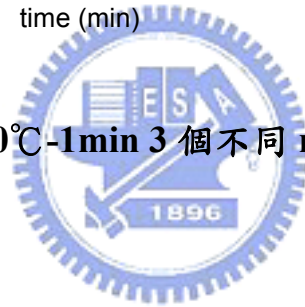
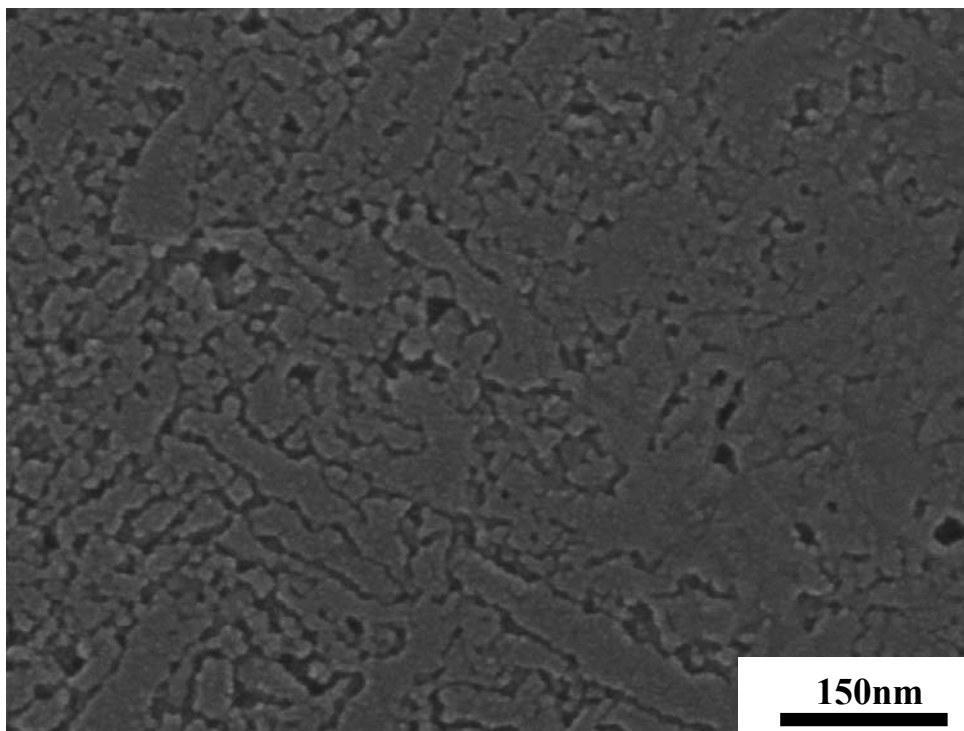


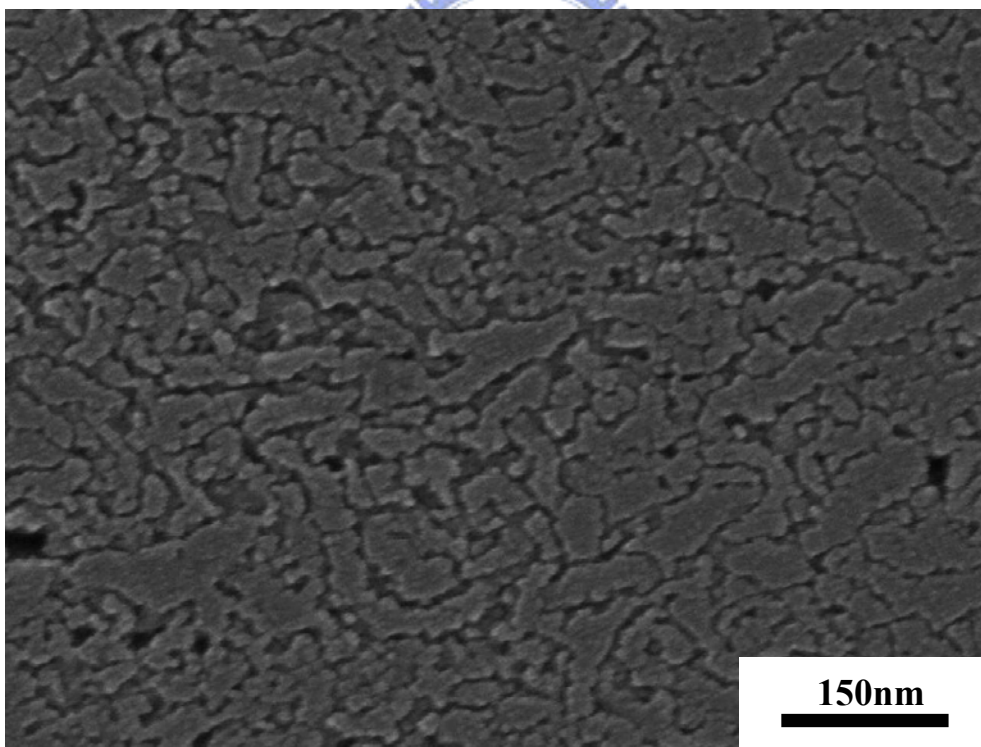
圖 3-16 PRTA600°C-1min 3 個不同 ramp rate 的比較







(a)



(b)

圖 3-17 PRTA600°C-1min (a) 升溫速率 20°C/sec 試片 SEM 影像

(b) 40°C/sec 試片 SEM 影像

### 3.5 電性分析與探討

我們在上面的討論把 RTA 各個改變的參數皆做討論，並以材料觀點去做探討。現在我們選擇兩個條件來製作元件。一個是 FA550°C 在氮氣氣氛中退火 24 小時，而另一組是 RTA550°C-1m 在氮氣退火至飽和，退火時間為 144 分鐘。這兩組 MILC 都成長至 85μm，所以可以拿這兩組元件來做比較。

實驗參數 W=40 L=40	FA550°C-24hr	RTA550°C-1m
電子遷移率(cm <sup>2</sup> /Vs)	90.4	55.85
次臨界斜率(V/dec)	0.73	0.92
臨界電壓(V)	4.7	8
開/關電流比(x10 <sup>5</sup> )	8.3	7
最小電流/通道寬度(pA/μm)	2.2	1.4

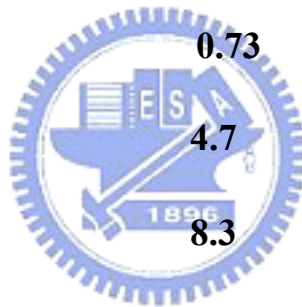


表 3-2 FA550°C 與 RTA550°C 電性的比較

從表 3-2 看到兩組元件電性上的比較，我們選擇的是 W=40μm、L=40μm 的元件部分。在開/關電流比和最小電流/通道寬度這兩個數據部份，我們是以操作電壓 (V<sub>d</sub>=5V) 的狀態下去做量測，而其他的三個參數部分是以 V<sub>d</sub>=0.1V 的狀態下去量測。而其中電子遷移率的公式如 3-3：

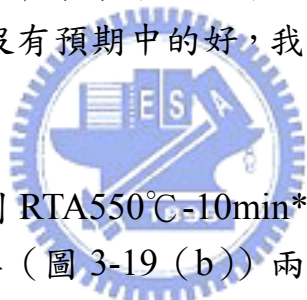
$$\mu_{fe} = \frac{L}{W} \times \frac{g_m}{C_{oxide} V_D} \dots\dots\dots (3-3)$$

而臨界電壓的計算方法如下，在  $V_D=0.1V$  的狀況下，選取一  $I_D$  值，其  $I_D$  值計算方式如 3-4，再將此值對應到相對的  $V_G$ ，此對應的  $V_G$  即所謂的  $V_{th}$ 。

$$I_d = \frac{W}{L} \times 10nA \dots\dots\dots (3-4)$$

而 on/off ratio 的部分，on 的部分是看  $V_d=5V$  的最大電流，而 off 部分是看最小電流，漏電流部分我們也是看  $V_d=5V$  的最小電流。

從圖 3-18 中，可以看到兩個參數的  $I_d-V_g$  圖型，一樣是  $W=40\mu m$ 、 $L=40\mu m$  的元件。從表 3-2 和圖 3-18 可以看到，FA550°C 的元件在電性上略優於 RTA550°C，只有在漏電流部分，RTA550°C 略低於 FA550°C 的元件。而其他如電子遷移率等等部分，都是 FA550°C 的略優於 RTA550°C，RTA 的電性沒有預期中的好，我們從材料觀點去探討這個問題。



從圖 3-19，我們看到 RTA550°C-10min\*16 的 SEM 圖形，有低倍率（圖 3-19 (a)）跟高倍率（圖 3-19 (b)）兩種，我們可以從低倍率看到 SPC 的分佈，從高倍率看到 MILC 與 SPC 的分別。先從低倍率來看，可以觀察到 MILC 和 SPC 的介面，而 SPC 尚未完全結晶，還有許多非晶矽部分。在 RTA550°C-10min\*16 這個試片中，MILC 的長度為  $54\mu m$ ，而這個退火參數的飽和長度為  $78\mu m$ ，也就是說退火 160 分鐘並未達到飽和長度，而現在出現在 MILC 前端外面的 SPC 結構會隨著 MILC 的成長，而被包附在 MILC 裡面，也就是說在達到飽和長度的 MILC，至少在外圍  $20\mu m$  中，MILC 結構是摻雜著 SPC 結晶。而在高倍率的 SEM 中，的確可以看到在 MILC 中摻雜著 SPC 的晶粒。

接下來看 TEM 的分析，從圖 3-20 看到，這是一個 MILC 區域，我們可以看到針狀結構，而外面白色的區域，其實也是 MILC 結構，只是不同方向，所以在我們所選取的軸向下，沒有清晰的對比。而在這 MILC 的區域中，可以清楚的看到一顆 SPC 的晶粒，摻雜在 MILC 裡面，而這個地方，大約離 Ni line 十幾  $\mu m$  左右，也就是說在離 MIC 十幾  $\mu m$  的

地方開始，MILC 就摻雜著 SPC 了。而圖 3-18 是這邊的繞射圖形，是為了證明此小晶粒為 SPC 的晶粒。我們圈以大小不同的光圈，圖 3-21 (a) 為大光圈，位置是圈在了 SPC 並包含外面部分的 MILC 區域，而圖 3-21 (b) 為，小光圈我們只取 SPC 的區域。

比較這兩張繞射圖形，可以看到有些在圖 3-21 (a) 出現的繞射點，在圖 3-21(b)中看不到，由於我們把 SPC 採到正極軸位置，而由於 MILC 與 SPC 方向不同，不是在正極軸位置，所以只會有一些強度不強的繞射點出現而且與 SPC 的繞射點不同，而當縮小光圈，只圈到 SPC 時，MILC 所造成的繞射點就消失了，所以可以從圖 3-20 中看出，我們所圈的那一顆晶粒，與外面的 MILC 晶粒方向是不同的，所以可以證明這是一顆 SPC。我們從圖 3-21 來看，這是 RTA650°C-1min\*2，雖然溫度比較高，但是退火時間非常短，我們可以從圖 3-19 (a) 中看出，在 MILC 中夾雜的一個物體，從放大圖形圖 3-19 (b) 中，我們可以很清楚的看到這個晶粒，有雙晶結構，明顯是 SPC 晶粒，而非 MILC。

可以從圖 1-12 知道，利用爐管要成長 SPC 所需要的時間 RTA 可以得到 SPC 結晶的時間多了數十倍，所以亦可以從這邊證明利用 RTA 退火，SPC 的成核跟成長都非常快速。而既然我們的 MILC 當中混雜著許多的 SPC 晶粒，而 SPC 的結構與 MILC 相比，存在著許多的缺陷，而且也沒有 MILC 的優選方向性。缺陷在能帶上來說是一個能障，會阻礙電子的移動。沒有晶粒的方向性，電子在移動的時候可能就會遇到許多的晶界，晶界是許多缺陷聚集的地方，再加上 SPC 本身具有較多的缺陷，因此利用 RTA 退火的 MILC 區域摻雜著許多的 SPC 晶粒，因此會造成電性上表現比較差是可以預期的。



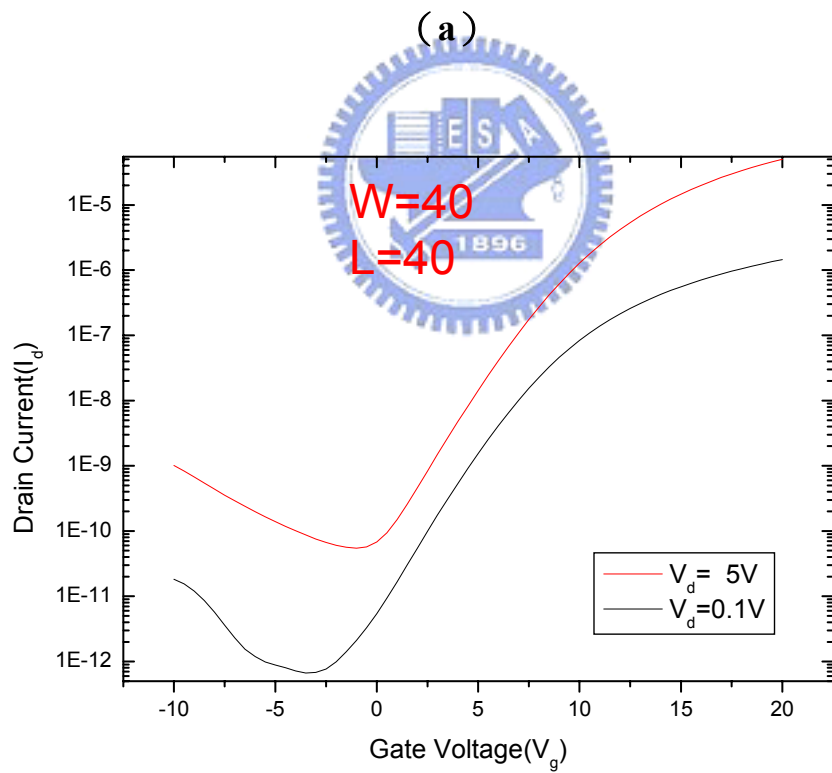
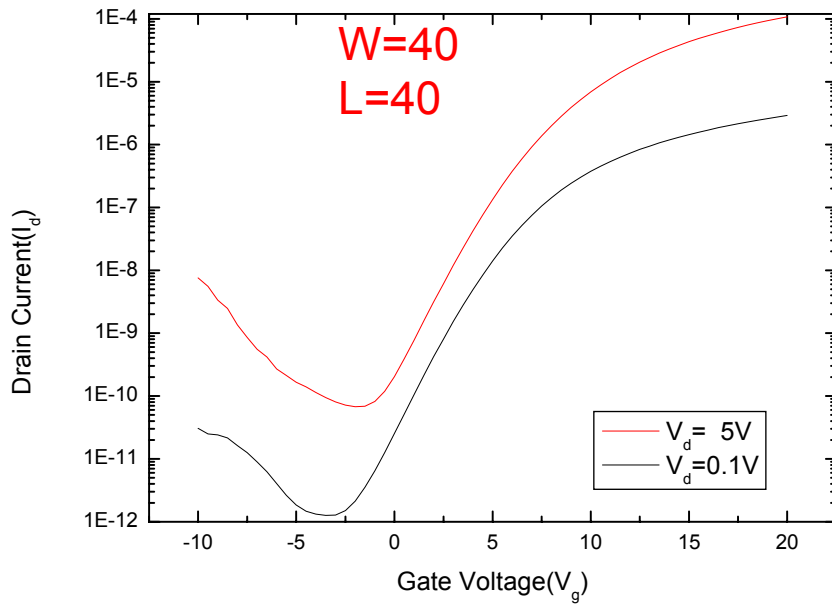
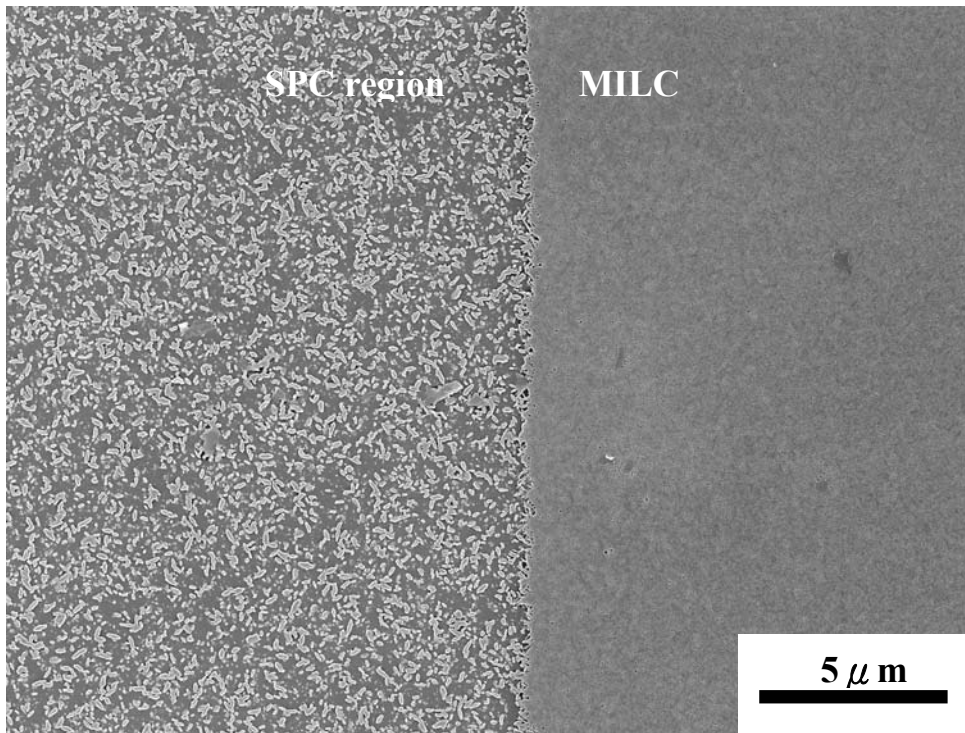
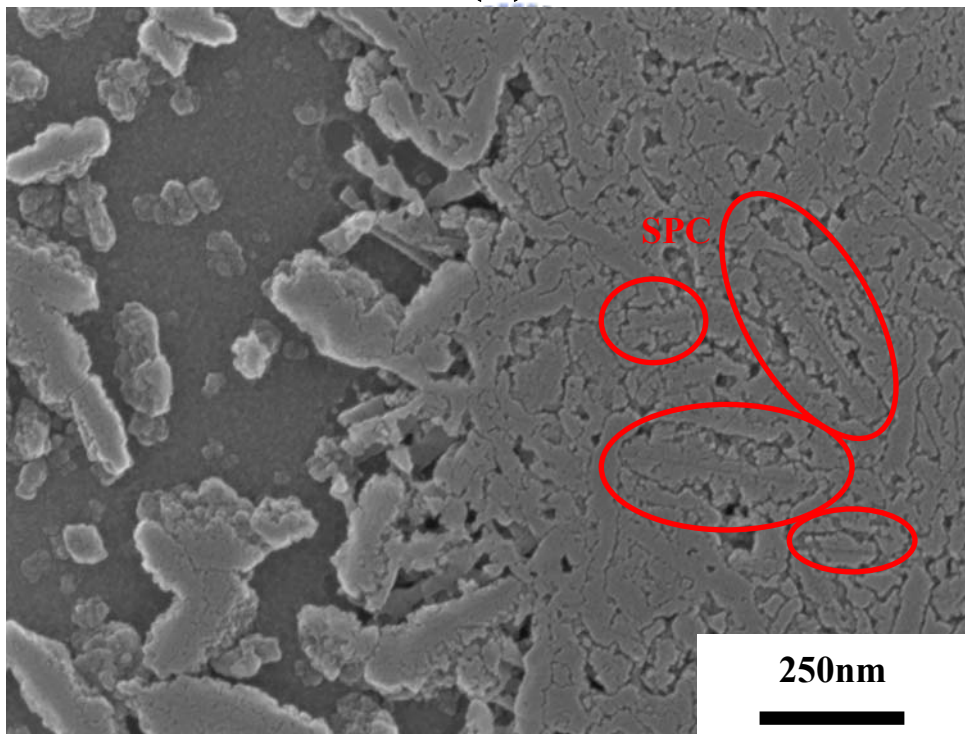


圖 3-18  $I_d$ - $V_g$  curve (a) FA550°C 24hrs (b) RTA550°C -1min → 飽和



(a)



(b)

圖 3-19 RTA550°C-10min\*16

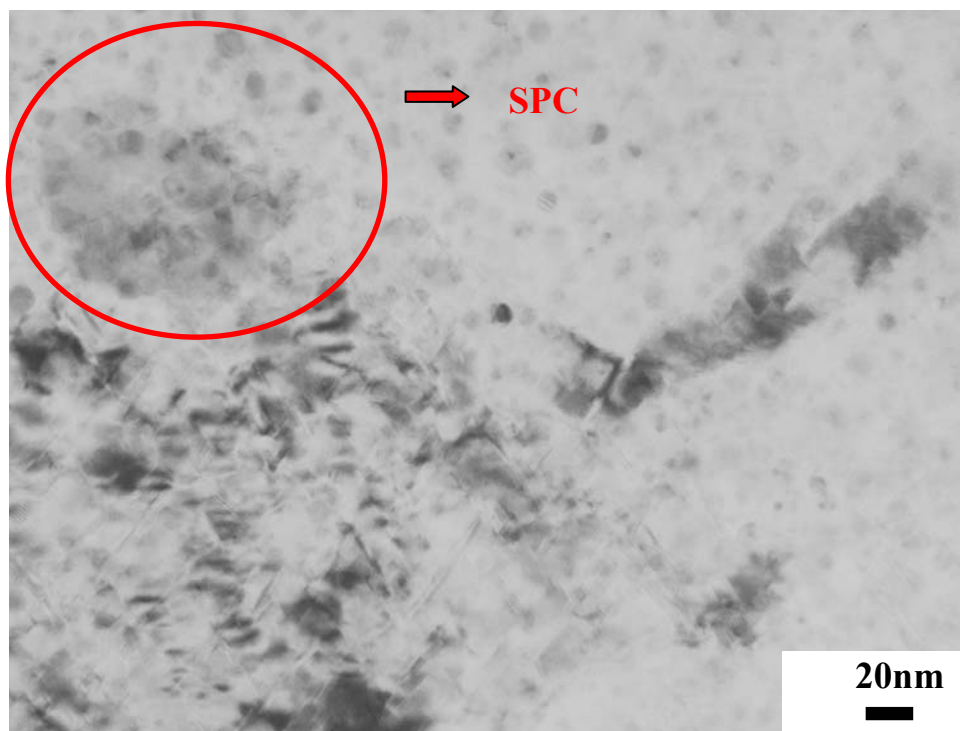
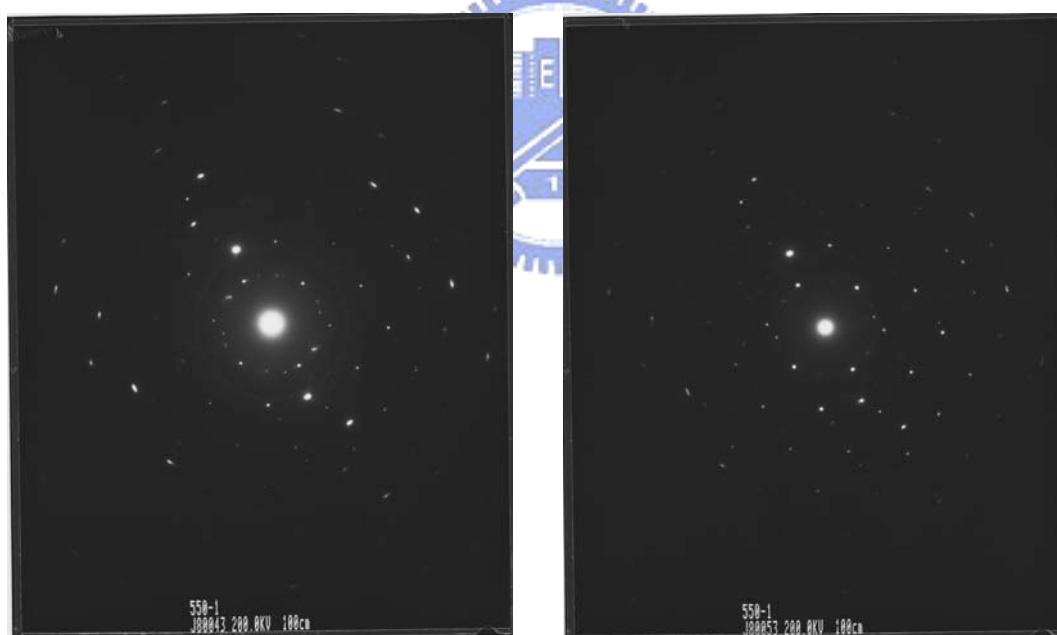


圖 3-20 RTA550°C-1min\*48 的 TEM

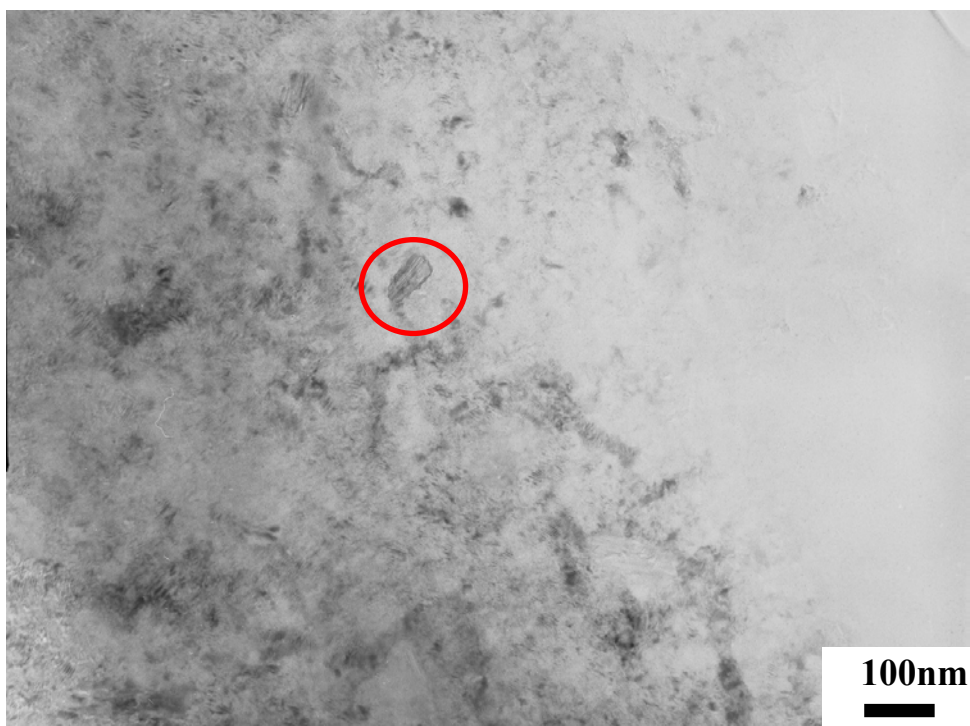


(a)

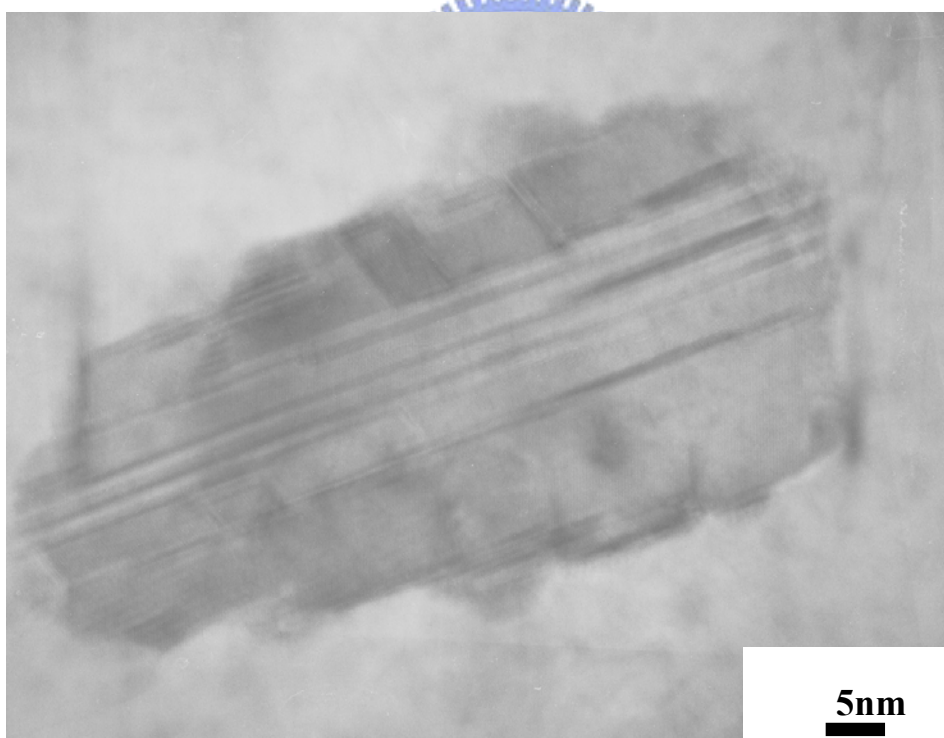
(b)

圖 3-21 RTA550°C-1min\*48 繞射圖形

(a) 大光圈 (b) 小光圈



(a)



(b)

圖 3-22 RTA650°C-1min\*2 的 TEM 圖形

(a) 低倍率 (b) 高倍率



### 3.6 RTA 影響 MILC 機制的討論

從上述的實驗中，我們可以猜測 RTA 影響 MILC 的原因。回到章節 3-2，那個部分是改變 RTA 持溫時間的參數，而結論是，越短的持溫時間，也就是越多的退火週期，會得到越快的 MILC 速率，但是在顯微結構上，並沒有看到明顯的改變。那我們可以猜測改變持溫時間，影響 MILC 是在哪一個步驟？先複習一下 MILC 的機制，我們可以分為三個步驟。NiSi<sub>2</sub> 的成核、c-Si 的成核和 c-Si 的成長。從顯微結構沒有改變的這一點，可以知道應該不是影響成核步驟，而是 c-Si 成長步驟。接下來探討 c-Si 步驟的決定因素，從文獻上知道，因為 Ni 原子在複晶矽中的擴散很快，所以在 c-Si 成長的步驟中，決定速率的因素是來自於 Ni 擴散過去 MILC 前端的 NiSi<sub>2</sub><sup>[20]</sup>。

而越多的退火週期如何影響 Ni 擴散過 NiSi<sub>2</sub> 呢？再從文獻中知道，當在退火的一個過程中，oxide 層會帶給非晶矽層一個拉應力<sup>[21]</sup>，在文獻中，他們以拉曼分析證明了這一點。也就是說在退火過程中，非晶矽薄膜會承受一個拉應力的彈性變形。在退火的過程中，主要決定 c-Si 成長因素的 NiSi<sub>2</sub> 這一層，在受到一個拉應力的彈性變形狀況下，晶格距離會被拉開，這點是有助於 Ni 擴散的。但是如果這樣的一個情況下，爐管退火跟 RTA 退火有一樣的應力，應該會有一樣的結果。而現在兩者 MILC 的速率是不同的？

仔細考慮 RTA 和爐管的差異性。爐管是一個長時間持溫的退火動作，而 RTA 通常是短時間的持溫動作。長時間的應力作用之下，會產生一個潛變 (creep) 的效應。潛變就是受到一彈性變形的應力，受力時間一長，可能會轉變成塑性變形，藉著塑性變形釋放掉應力。而爐管是長時間的退火，所受的彈性拉應力可能會被釋放掉，也就沒有應力的作用。而 RTA 的持溫時間短，並且不斷的升溫和降溫，應力雖然在降溫的時候被釋放掉，但 MILC 過程主要是在持溫的動作中進行，在持溫之前的升溫動作會不斷產生新的應力，也就是說在 MILC 動作發生的持溫情況下，是一直有應力存在的。這符合了退火週期越短，MILC 速率越快的結論，因為持溫時間短，潛變來不及發生，彈性拉應力能完全幫助 MILC 的成長，所以退火週期數越多，速率越快。而從這個觀點來看，週期變

短速率上升應該是有一個極限的，當週期已經比潛變發生的時間更短時，這時縮短持溫時間應該就不會有作用了，這也許能解釋

RTA600°C-1min 和 RTA600°C-10sec

還有 RTA650°C-1min 和 RTA650°C-10sec 這兩組實驗 MILC 速率差異都不大的原因。

### 3.7 結論

我們在實驗中嘗試各個 RTA 不同的變數，其中以溫度還有退火週期數的改變造成的影響比較大。溫度是很重要的一個變數，越高的溫度，MILC 成長的速率就越快，但飽和長度較短。而退火週期數增加，MILC 的速率會跟著增加。從數據上看起來，利用 RTA 成長 MILC 在速率上的表現非常不錯，這可以減少製程時間，而且 RTA 也可以避免造成玻璃損壞，是各相當有潛力的技術。但是飽和長度上卻比爐管短了許多。這個問題讓我們在元件製作上有了許多限制。

我們選擇了可以長到最長長度的 RTA 退火參數，去製作我們的元件，並與爐管退火的參數做比較。從電性表現上，我們可以看到爐管各方面都略優於 RTA 退火的元件，這是比較可惜的地方，RTA 製造出來的薄膜電晶體不如預期，從微結構上看來，利用 RTA 成長的 MILC 中參雜了許多的 SPC 晶粒，這點造成了電性上不如爐管的 MILC 好。

但從節省時間成本來考量，RTA 退火有其優異的表現，在 MILC 結晶的應用上，RTA 確實可比爐管退火的方式節省將近十倍的時間。

不論是飽和長度或是電性表現，RTA 最大的問題就是 SPC 的出現。雖然 RTA 可以使 MILC 有極快速的成長，但也同樣使 SPC 有極快速的成長，這是 RTA 退火技術目前需要克服的一點。

RTA 為什麼可以使 MILC 成長速率增加許多，我們猜測是退火產生的應力所造成的，這仍是有待研究的地方。



#### 四.未來工作

目前我們的研究都是利用成長一層 wet oxide 做為玻璃基板的模擬，而 RTA 對玻璃基板的 TFT 是否也會有同樣的效應，這點仍需要用實驗來證明。而 RTA 高溫的應用方面，在我的實驗中並沒有提到，但是利用 RTA 做活化或是 post annealing 的動作，這些都是 RTA 可以應用的部分，這在提升電性方面，值得去研究。

而上述 PRTA 的部分，SPC 的出現是一個很嚴重的問題，這問題大大的限制了 RTA 的表現，如何抑制 SPC 的出現，這點仍有待去改進，相信還有很大的研究空間可以去努力。



## 五. 参考文献

1. James S. Im, H.J. Kim, and Michael O. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, p. 1969 (1993)
2. James S. Im, H.J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, p. 2303 (1994)
3. R.S. Wanger, W.C. Ellis, *J. Appl. Phys.*, vol. 4, pp. 89, 1964
4. M. S. Haque, H. A. Naseem, and W. D. Brown, *J. Appl. Phys.*, vol. 79, pp. 7529-7536, 1996
5. L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engström, and P. A. Psaras, *J. Appl. Phys.*, vol. 62, pp. 3647-3655, 1987
6. SY Yoon, KH Kim, CO Kim, JY Oh and J. Jang, *J. Appl. Phys.*, vol. 82, pp. 5865-5867, 1997
7. F. A. Quli and J. Singh, *Materials Science and Engineering*, vol. B67, pp. 139-144, 1999
8. S.-W. Lee, Y.-C. Jeon and S.-K. Joo, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, pp. 1671-1673, 1995
9. EA Gulians, WA Anderson, LP Guo, VV Gulians, *Thin Solid Films*, vol. 385, pp. 74-80, 2001
10. C. Hayzelden, J. L. Batstone, *J. Appl. Phys.* Vol. 73, pp. 8279-8289, 1993
11. S.Y. Yoon, S.K. Kim, J.Y. Oh, Y.J. Choi, W.S. Shon, C.O. Kim and J. Jang, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. 7193-7197, 1998
12. JIN JANG, SOO YOUNG YOON, *International Journal of High*

Electronics and systems, vol. 10, pp. 13-23, 2000

13. A. Yu. Kuznetsov and BG Svensson, Appl. Phys. Lett, vol. 66, pp. 2229-2231, 1995
14. C.F. Cheng et al. , **IEEE trans Electron Devices**,vol.51 No. 12 (2004)
15. C.F. Cheng et al. , **IEEE trans Electron Devices**,vol.25 No. 8 (2004)
16. Lawrence K. Lam et al. , Appl. Phys. Lett, vol 74 No.13(1999)
17. F. Secco d' Aragano:J. Electro. Soc. 119(1972)948.
18. R. Kakkad , J. Smith , W. S. Lau and S. J. Fonash J. Appl. Phys. Vol. 65, pp. 2069~2072, 1989
19. 陳文照，鎳金屬薄膜與矽晶之界面反應研究，國立清華大學博士班論文
20. C. Klinke , J.M. Bonard , K.Kern , Sur. Sci. , 492 , 191 ( 2001 )
21. Yasuo Kimura , Masato Kishi , Takashi Katoda , vol. 86 , no. 4(1999)2278

