

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

以快速熱退火法加強金屬側向
誘發結晶速率之研究



Enhancement of Metal-induced Lateral Crystallization

Growth Rate by Rapid Thermal Annealing

研究生：鍾思行

指導教授：吳耀銓 博士

中華民國 九十六年 十二月

以快速熱退火法加強金屬側向誘發結晶速率之研究
Enhancement of Metal-induced Lateral Crystallization
Growth Rate by Rapid Thermal Annealing

研究生：鍾思行

Student: Szu-Hsing Chung

指導教授：吳耀銓

Advisor: YewChung Sermon 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

December 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年十二月

以快速熱退火法加強金屬側向誘發結晶速率之研究

研究生：鍾思行

指導教授：吳耀銓 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘 要

在本論文中，主要由二種退火方向探討低溫複晶矽(Low Temperature Poly Silicon, LTPS)薄膜成長的方式。

在低溫製程上採用的是金屬側向誘發結晶(Metal-induced Lateral Crystallization)方式，此方式是使用鎳(Ni)降低製程的溫度以及生長時間，原理主要是藉由鎳與矽(Si)之間的反應產生二矽化鎳(NiSi_2)，進行退火後可產生金屬誘發結晶與金屬側向誘發結晶兩種結構，再進行其微結構觀察。

本實驗主要利用快速熱退火爐(Rapid Thermal Annealing, RTA)系統成長方式，一方面與高溫退火爐管製作的複晶矽比較，另一方面觀察製作在不同參數下之複晶矽的研究。

Enhancement of Metal-induced Lateral Crystallization

Growth Rate by Rapid Thermal Annealing

Student: Ssu-Hsing Chung Advisor: YewChung Sermon Wu

Institute of Material Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Two annealing methods of fabricating low temperature poly Silicon(LTPS) thin film transistor (TFT) were discussed in this study. In order to achieve the low temperature process, we used metal-induced lateral crystallization(MILC) to fabricate it. Ni can lower the temperature of process and annealing time because the reaction between Ni and Si of forming Nickel Disilicide(NiSi_2) which lowers the annealing time in further process. In this experiment, the annealing were most achieved in rapid thermal annealing chamber(RTA), and several parameters were designed to change. The other annealing method is furnace annealing(FA). The samples fabricated by those ways would be compared in this research.

誌謝

在此論文完成的同時，首先想到的就是要感謝指導教授吳耀銓老師，在這段時間內不間斷的指導與鼓勵，才使得研究和論文能順利完成。在這段期間中做了各種不同方向的研究，這也使得我能獲得更多在材料上的知識。

同時要感謝的是，本校材料系的陳智教授、電子系的林鴻志教授，於百忙之中抽空指導與指正本論文，使論文能更加的完善。接著要感謝幾位學長：胡晟民、侯智元，以及龔君偉等，在實驗室內 RTA 和 SEM 的協助，還有 NDL 實驗過程中的幫助，真的很感謝。還有感謝林博文、張志榜、廖崢等幾位學長，在實驗室生活上的幫忙。

接著還要感謝實驗室的其他學長、同學和學弟：王寶明、黃秉緯、鄭季豪、胡國仁等學長；彭顯智、陳一凡、林其慶、徐志偉、吳騏廷，以及陳建誌、曾卿杰、謝承佑、邱偉哲、陳奕宏等同學和學弟們，有了你們使得實驗室的碩士生涯能更加的多采多姿。

最後，我要感謝我的家人：爸爸、媽媽、弟弟、姑姑們。因為你們對我學業與生活的關心與支持，才能順利完成這個碩士學位的求學過程，在此謝謝大家。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
一. 緒論	
1.1 前言	1
1.2 薄膜電晶體 TFT	1
1.2.1 TFT 在液晶 LCD 上之應用	1
1.2.2 非晶矽薄膜電晶體	2
1.2.3 複晶矽薄膜電晶體	4
1.3 複晶矽的結晶方式	5
1.3.1 直接沈積法	5
1.3.2 固相結晶法(SPC)	5
1.3.3 準分子雷射退火(ELA)	5
1.3.4 金屬誘發結晶/金屬側向誘發結晶(MIC/MILC)	7
1.4 金屬側向誘發結晶之製作	12

1.4.1 爐管(FA)退火	12
1.4.2 快速熱退火爐(RTA)退火	12
1.5 快速熱退火爐(RTA)退火	13
1.5.1 快速熱退火爐的原理	13
1.5.2 快速熱退火爐的優點	14
1.6 研究動機	15

二. 實驗

2.1 快速熱退火(RTA)對金屬側向誘發結晶的影響	16
2.1.1 利用快速熱退火製作金屬側向誘發結晶	20
2.1.2 利用爐管製作金屬側向誘發結晶	21
2.2 RTA 載具基材對退火之影響	21
2.3 RTA 溫度對退火之影響	22
2.4 RTA 升降溫速率對退火之影響	24
2.5 RTA 持溫時間對退火之影響	25

三. 實驗結果與探討

3.1 FA 與 RTA 退火方式比較	26
3.1.1 SPC 出現與抑制現象之熱力學因素	29

3.2 RTA 載具基材比較	31
3.3 RTA 最高溫度	34
3.4 RTA 升降溫速率	38
3.5 RTA 持溫時間	41
3.5.1 650° C 下之不同持溫時間之 MILC 現象	41
3.5.2 550° C 下之不同持溫時間之 MILC 現象	46

四. 結論與未來工作

4.1 總結	49
4.2 Future Work	50



參考文獻

Reference	51
-----------------	----

表目錄

表 1-1 數種用於製作複晶矽的方法	11
表 2-1 RCA Clean 基本流程	17
表 2-2 RTA 退火參數設置	20
表 2-3 550 °C 之 RTA 退火參數設置	22
表 2-4 600 °C 之 RTA 退火參數設置	22
表 2-5 650 °C 之 RTA 退火參數設置	22
表 2-6 以不同載具為基材所得之 MILC 速率和長度	23
表 3-1 在 550° C 下 RTA 與 FA 方式之 MILC	26
表 3-2 以不同載具為基材所得之 MILC 速率和長度	33
表 3-3 MILC 在不同的 RTA 溫度下之成長速率和飽和長度	34
表 3-4 650° C 下不同升溫速率之 MILC	38
表 3-5 RTA550° C 之修正生長速率	40
表 3-6 RTA650° C 之修正生長速率	40

圖目錄

圖 1-1 非晶矽薄膜電晶體側面圖	3
圖 1-2 非晶矽整合閘極驅動電路示意圖	3
圖 1-3 準分子雷射退火法步驟圖	6
圖 1-4 Si與NiSi ₂ 的晶體結構	7
圖 1-5 Ni-Si 反應自由能圖	8
圖 1-6 金屬側向誘發結晶(MILC)的機制	9
圖 1-7 MILC 的優選成長方向	10
圖 1-8 快速熱退火爐(RTA) 外部圖	12
圖 1-9 RTA 之內部原理	13
圖 2-1 快速熱退火爐(RTA)機台	16
圖 2-2(a) 實驗試片圖	16
圖 2-2(b) 實驗流程圖 步驟 1	17
圖 2-2(c) 實驗流程圖 步驟 2	18
圖 2-2(d) 實驗流程圖 步驟 3	18
圖 2-2(e) 實驗流程圖 步驟 4	19
圖 2-2(f) 實驗流程圖 步驟 5	19
圖 2-3 RTA 升溫曲線設定圖	20
圖 3-1 在 550° C 下 RTA 與 FA 方式之 MILC 速率	26

圖 3-2	550°C 之 MILC 在 OM 下影像	27
圖 3-3(a)	550°C MILC 未飽和 SEM 影像	28
圖 3-3(b)	550°C MILC 飽和 SEM 影像	28
圖 3-4	MILC 之成長速率與溫度之關係圖	30
圖 3-5	在 700°C 退火時，MILC 與 RTA 的分別飽和長度	31
圖 3-6(a)	以 Silicon 為基材載具之 RTA 升溫曲線圖	32
圖 3-6(b)	以 Quartz 為基材載具之 RTA 升溫曲線圖	32
圖 3-6(c)	以 Carbon 為基材載具之 RTA 升溫曲線圖	32
圖 3-7	MILC 在不同的 RTA 最高溫度下之成長速率	34
圖 3-8(a)	RTA 550° C 之 SEM 影像	36
圖 3-8(b)	RTA 600° C 之 SEM 影像	36
圖 3-8(c)	RTA 650° C 之 SEM 影像	37
圖 3-9	不同升溫速率下之 MILC 生長速率	38
圖 3-10	實際 MILC 生長溫度之示意圖	39
圖 3-11(a)	650° C 下 pulse 時間 60 秒與 20 秒之 MILC 速率	41
圖 3-11(b)	650° C 下 pulse 時間 20 秒與 5 秒之 MILC 速率	42
圖 3-12(a)	650° C，持溫時間 5 秒之 SEM 影像	43
圖 3-12(b)	650° C，持溫時間 60 秒之 SEM 影像	44
圖 3-13(a)	550° C，持溫時間 60 秒之 OM 影像	46

圖 3-13(b) 550° C，持溫時間 600 秒之 OM 影像46

圖 3-13(c) 550° C，持溫時間 60 秒之 SEM 影像.....47

圖 3-13(d) 550° C，持溫時間 600 秒之 SEM 影像47



一. 緒論

1.1 前言

隨著時代的演進，各種顯示器被大量的應用在我們的生活各方面，例如筆記型電腦、液晶電視等，薄膜電晶體液晶顯示器（TFT-LCD）已經幾乎取代了傳統的陰極射線管螢幕(CRT)。這些平面液晶顯示器具有較 CRT 更高的畫質、亮度和對比，並且不會放出對人體有害的電磁波。

在 2003 年台灣政府提出了「兩兆雙星」計畫，足見對 LCD 產業的重視。目前 LCD 的技術方面，有許多廠商著重在低溫複晶矽 (Low-Temperature Polycrystalline Silicon, LTPS) 這個技術上，可以製作出比一般非晶矽薄膜電晶體更好品質的薄膜電晶體。

1.2 薄膜電晶體(TFT)簡介

薄膜電晶體的出現，是由 1947 年貝爾實驗室(Bell Lab.) 的 Bardeen、Brattain 和 Shockley 等人為了尋找出替代真空管的元件，而無意間所發現出來的。到了 1951 年貝爾實驗室舉辦世界第一個電晶體的研討會，從此讓世界進入另一個世代。

1.2.1 TFT 在液晶 LCD 上之應用

在目前常見的顯示器(Display)種類上，約可分為三類：

- 1: 映像管顯示器
2. 發光二極體顯示器
3. 液晶顯示器。

而液晶顯示器又可細分為靜態驅動、單純矩陣驅動、主動矩陣驅動

等，主要是因為驅動方式不同的差異。

主動驅動的方式目前又以薄膜電晶體液晶顯示 (TFT-LCD) 為主流。其中 TFT 是液晶顯示器(LCD)中的一個元件，用來控制液晶的狀態，TFT-LCD 面板的組成，是兩片玻璃基板中間夾著一層液晶，上層的玻璃基板是與彩色濾光片(Color Filter)、而下層的玻璃則有 TFT 電晶體。電流通過電晶體時，產生電場變化而造成液晶分子偏轉，藉以改變光線的偏極性，再利用偏光片決定畫素(Pixel)的明暗狀態。而上層玻璃因與彩色濾光片貼合，故形成每個畫素(Pixel)各包含紅藍綠三顏色，進而構成了面板上的畫素與影像。。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。薄膜液晶顯示器具有短小輕薄、低輻射低耗電、全彩與色度柔和等優點。薄膜電晶體又可以進一步分為非晶矽薄膜電晶體與複晶矽薄膜電晶體兩種。



1.2.2 非晶矽薄膜電晶體

薄膜電晶體(TFT)是在基板上沉積一層薄膜當做通道區。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，讓閘極和通道這兩部份分開，當閘極沒有外加一個電壓時，就沒有電流從源極流向汲極（此時通過的電流稱為漏電流）。當我們在閘極上施加一個正電壓時，在通道部分會感應出電子，此時若在汲極部分加一電壓，將使得大量電子經由源極流向汲極，使薄膜電晶體從原本的” Off” 變為” On” 的狀態。所以薄膜電晶體可以被視為一個開關。

圖 1-1 非晶矽整合閘極驅動電路示意圖

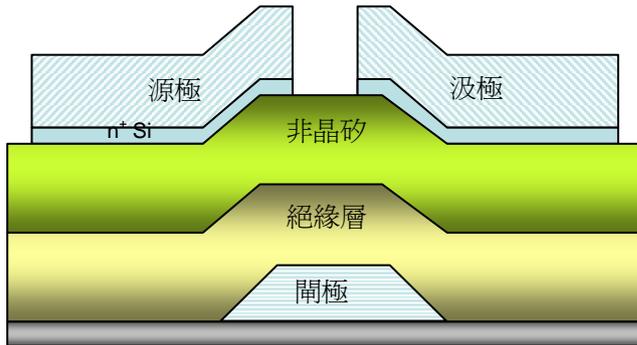


圖 1-1 非晶矽薄膜電晶體側面圖

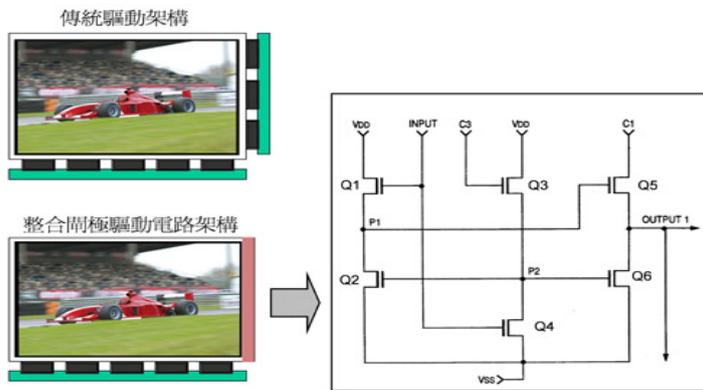


圖 1-2 非晶矽整合閘極驅動電路示意圖

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：

(1) 低溫製程 (<350°C)

對於一般使用的玻璃基板較為適用

(2) 連續製程

簡化的製程程序，成本較低

此外，非晶矽 TFT 也有著以下的缺點

低電子遷移率 (mobility)、低開啟電流 (on-current) 等。因此也使得非晶矽 TFT-LCD 的解析度較低與反應時間較長... 為了改善以上幾個缺點，故複晶矽 TFT-LCD 也逐漸開始被使用。

1.2.3 複晶矽薄膜電晶體

電子元件反應速度的快慢，主要取決於電子在材料內遷移率的大小。而由半導體物理中，我們知道電子在材料內的遷移率速度如下：單晶矽 (c-Si) > 複晶矽 (poly-Si) > 非晶矽 (a-Si)。

由於複晶矽分子結構的排列狀況是整齊有方向性的，與非晶矽的雜亂排列方式不同，故可提高數百倍的電子遷移率 (速度快)。另外，因電子遷移率高，所以可將週邊驅動電路製作在玻璃基板上，以減輕重量，同時將驅動 IC 整合在面板內亦可降低 IC 成本，減少 IC 週邊接腳數，降低因 PIN 腳接觸不良產生的不良率。

目前因為玻璃基板的溫度的限制，因此製程溫度大多以不超過 600°C 為主。目前的製作複晶矽技術約可分為三種：固相結晶法、準分子雷射退火法、金屬誘發結晶及金屬側向誘發結晶等方法。

1.3 低溫複晶矽的結晶方式

1.3.1 直接沈積法

這個方式主要是利用電漿輔助化學氣相沈積法(PE-CVD)或熱燈絲化學氣相沈積法(HW-CVD)，在低於玻璃軟化的溫度下，直接將複晶矽沈積於玻璃基板上。由於整個製程溫度可以低於 350° C，因此這個方式也可以利用在塑膠基板。此法的缺點是所沈積出的複晶矽晶粒較小同時電性方面也不如之後提出的幾種方法理想。

1.3.2 固相結晶法 (SPC)

固相結晶法 SPC 這種方式，首先是將已沈積好的非晶矽放至石英爐管進行退火，溫度在 550~600°C 之間，而退火時間在 24~72 小時不等。在退火過程中共有兩個步驟：成核和成長。以固相結晶法來說，由於非晶矽中的晶體缺陷自由能較高，較容易吸附溶質原子造成原子聚集，形成異質成核而成長；少部分的成核是以均質成核進行，然後再進行成長。固相結晶法的缺點是退火時間太長，且得到的晶粒較小，晶界與缺陷較多，因此最後所做出的薄膜電晶體特性並不好。

1.3.3 準分子雷射退火 (ELA)

Excimer 準分子技術是這樣的：為 excited 和 dimer 的組合，工作物為準分子氣體，為一種處於激發態的複合粒子(例如 ArF, KrCl, KrF, XeBr, XeCl, XeF)，是由一個惰性氣體原子如 He, Ne, Ar, Kr 與化學活性較活潑的鹵素原子如 F, Cl, Br 組成。

準分子雷射發射的脈衝週期 (10~30ns) 雷射波段在紫外線區域，而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 ELA 退火方式時，可以達到對矽晶圓的表面加熱造成非晶矽融化，而不會對基板造成熱變形或熱效應的破壞效果。另外 ELA 還有一個優點是能夠成長出結晶性很好的複晶矽，有

很少的缺陷，因此成為目前部分工業界製作 LTPS 採用的製程方法。

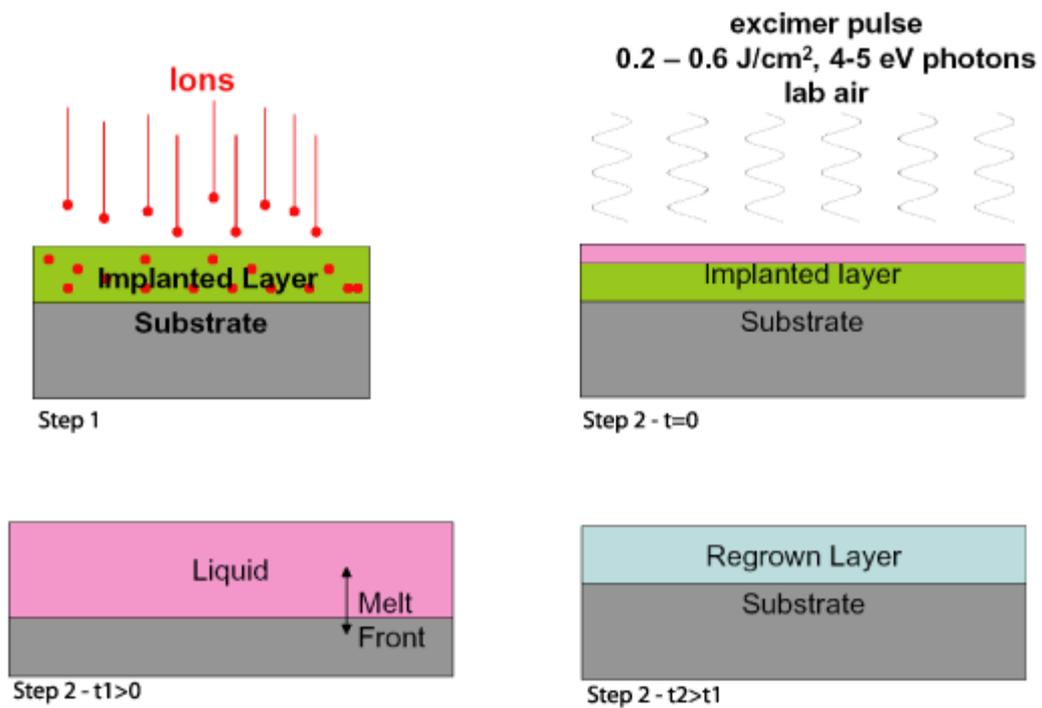


圖 1-3 準分子雷射退火法步驟圖 [1]

不過準分子雷射退火的方式也存在著缺點，那就是需要的設備較為昂貴，同時所加工而成的複晶矽晶粒均一性不佳，因此接下來要再介紹另一種方式。

1.3.4 金屬誘發結晶/金屬側向誘發結晶 (MIC/MILC)

1963年時，由Wagner和Ellis^[2]發現了少數的特定元素可以幫助矽結晶。其中一種金屬誘發結晶方式是利用金屬與矽反應成介穩定的矽化物(例如： $\text{Ni}^{[3,4]}$ 、 $\text{Pd}^{[4,5]}$ 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^[6]，在靠近a-Si區域的地方會產生Si-rich的 NiSi_2 。

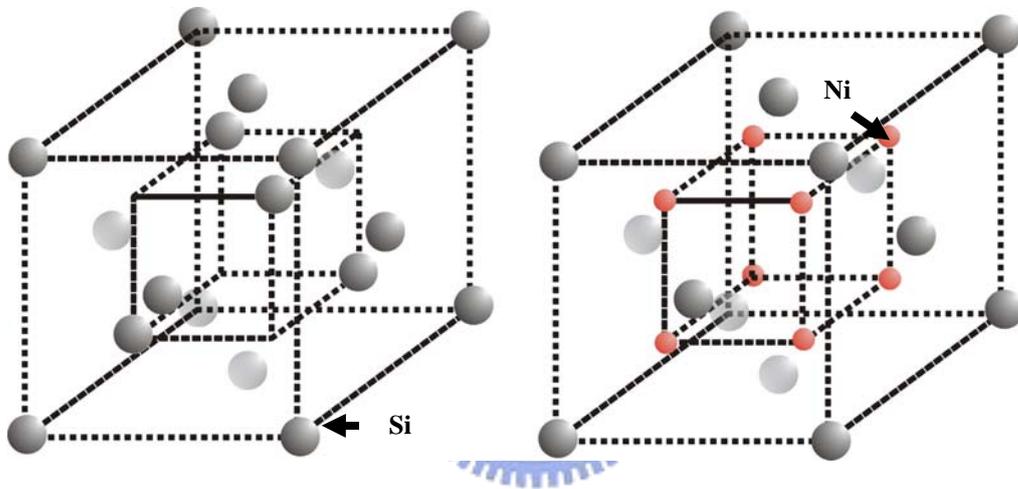


圖 1-4 Si與 NiSi_2 的晶體結構^[5]

由圖 1-5 的Ni-Si反應自由能圖中可知，在 NiSi_2 中的Ni原子在 NiSi_2 與a-Si界面的自由能比在 NiSi_2 與poly-Si界面處低，這個自由能差會使Ni原子往a-Si層移動；反之，在 NiSi_2 中的Si原子在 NiSi_2 與a-Si界面的自由能比在 NiSi_2 與poly-Si界面處高，使得Si原子會往poly-Si的方向擴散。這結果會使得 NiSi_2 持續的往a-Si延伸，而所經之處產生Si結晶。

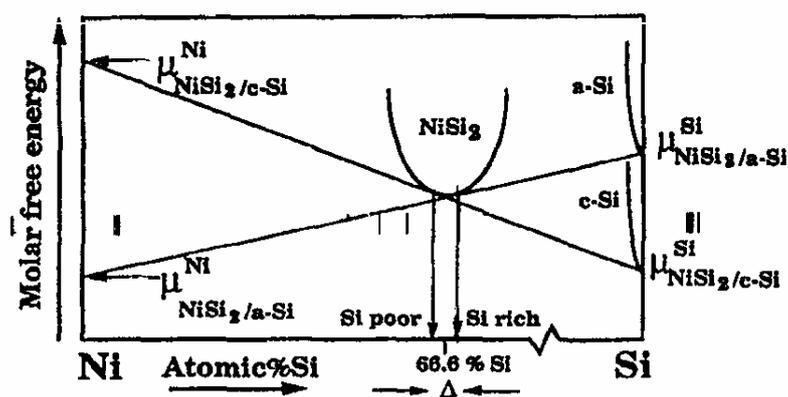


圖 1-5 Ni-Si間反應自由能圖^[8]

而金屬誘發結晶的原理，主要是在Ni-Si的反應中，藉由Ni原子的擴散。在約 200°C時開始產生 δ -Ni₂Si，之後隨著退火溫度的提高，在 500°C時Ni₂Si逐漸被NiSi相所取代，在 650°C左右慢慢形成NiSi₂。NiSi₂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NiSi₂，而會先反應形成NiSi的介穩定相^[6]，再由NiSi與Si反應而得到NiSi₂。在NiSi與Si的反應機制裡，NiSi與a-Si反應形成NiSi₂是屬於擴散控制在 350°C左右就可以形成NiSi₂；而NiSi與c-Si反應形成NiSi₂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NiSi₂來誘發結晶並不需要很高的溫度。

而在金屬側向誘發結晶方面，首先是在非晶矽上們看到在非晶矽上面鍍上一層鎳金屬(利用sputter或是無電鍍方式)，接著在適合溫度下進行退火(350°C~550°C)，此時鎳金屬與a-Si間會形成一層薄薄的NiSi₂，隨著上述的機制，NiSi₂向下移動，成金屬誘發結晶(MIC)，接著NiSi₂向旁移動，形成金屬側向誘發結晶(MILC)。這就是MILC的成長機制(如下圖所示)。

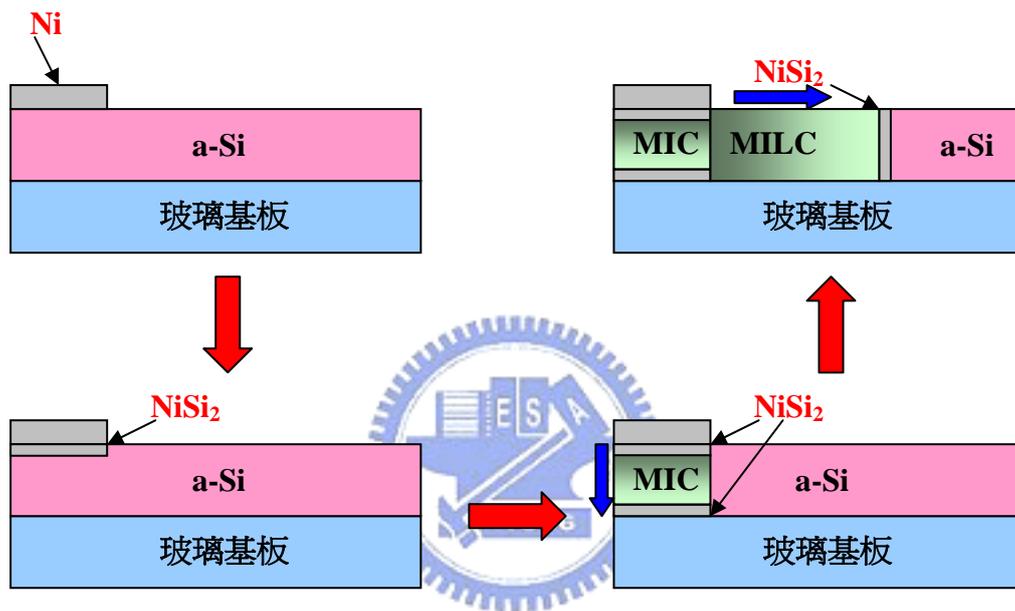


圖 1-6 金屬側向誘發結晶(MILC)的機制

而 MILC 方法與上面幾種方法相較之下的優點，就是具有方向性。由於NiSi₂ (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NiSi₂{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。如圖 1-7 所示

在軸向為 $\langle 110 \rangle$ -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 $\langle 100 \rangle$ -或 $\langle 111 \rangle$ -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 $\langle 110 \rangle$ -而優選成長方向為 $\langle 111 \rangle$ -。

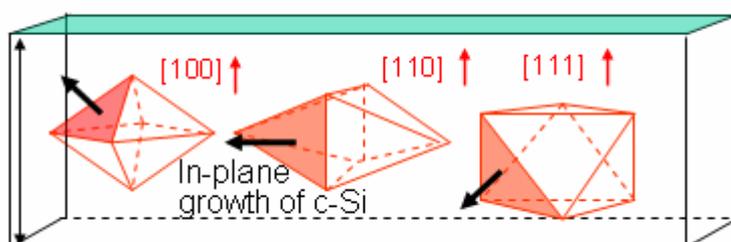


圖 1-7 MILC的優選成長方向^[8]



	主要優點	主要缺點
直接沈積法	低溫	晶粒較小
固相結晶法(SPC)	結晶性不錯	高溫，時間長
準分子雷射退火 (ELA)	時間短，結晶性佳	均一性不好
金屬(側向)誘發結晶 (MIC/MILC)	時間短，均一性佳， 可用於玻璃基板	(後續討論)

表 1-1 數種用於製作複晶矽的方法

1.4 金屬側向誘發結晶之製作

1.4.1 爐管(FA)退火

一般用於退火的方式，將元件送入高溫爐管中進行 24~72 小時不等時間，而溫度範圍在 350° C 至 600° C 之間的退火過程。

1.4.2 快速熱退火爐(RTA)退火

此快速熱退火爐方式為本篇論文主要之實驗方向。

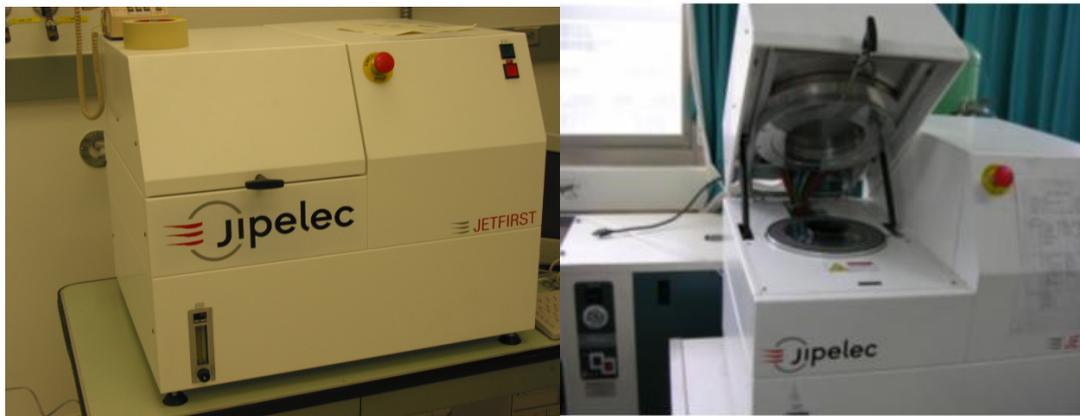


圖 1-8 快速熱退火爐(RTA) 外部圖

而快速熱退火爐(RTA)機台如上圖所示。此機台為利用鹵素燈照射所放出的紅外線光，照射矽晶片進而產生快速加熱的效果。同時也利用氮氣氣冷以及水冷機兩個冷卻方式，達到能夠快速升溫和降溫的目的，如此一來將可以實現實驗所需要的快速升降溫目的。

1.5 快速熱退火爐(RTA)退火

1.5.1 快速熱退火爐的原理

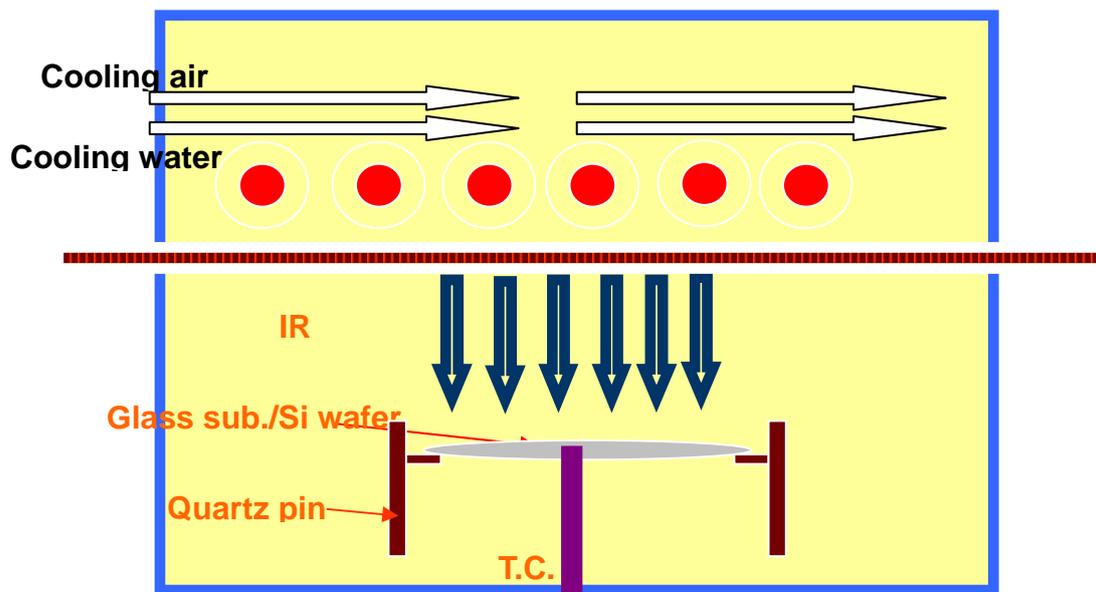


圖 1-9 RTA 之內部運作原理

一般的快速熱退火爐是以鹵素燈的紅外線照射為主，為了讓 Si 能順利吸收光，故所放出的紅外線光能量必須大於矽的能帶間隙(Energy Gap)，也就是 1.12eV，如此方能讓 Si 進行反應。而為了不讓二氧化矽產生反應，紅外光的能量則必須小於其能隙 8eV 才行。

符合以上條件的能量若轉換為波長的話，則約在 0.15~1.10 微米之間，而紅外線光所提供的波長在 0.75~1000 微米之間，正好能與 Si 進行反應，而不會與二氧化矽進行反應。由於所產生的紅外線光波長並不會對不鏽鋼內腔以及石英載具等起反應，因此整個機台內唯一受到加熱的就是矽元件，如此一來將可達到極快的升溫效果。

1.5.2 快速熱退火爐的優點

大致上來說在爐管中需要 24 小時的退火過程，在 RTA 機台內可以在短短的幾分鐘內就完成同樣的退火效果。

而 RTA 與準分子雷射退火比較的話，則具有分子均一性較佳的優點，對於做成元件的後的品質會比較平均。

由於在工業上效率與預算是一個重要的考量，因此採用快速熱退火爐就有這些優點。



1.6 研究動機

本實驗動機主要是在利用數種退火方式來製作複晶矽之比較。首先是採用之前提到的 MILC 方法，可以較 SPC 法時間更節省，且較準分子雷射法有更均勻的晶粒。之後再採用 RTA 快速退火法與 FA 爐管退火法做比較，驗證時間與成長速度的差異性。

藉由 RTA 這個方法可以實現高溫快速的製程，再經由實驗步驟找出適合的參數後，能夠適用於玻璃或塑膠基板。而所得複晶矽的品質與差異等，亦為本實驗要探討的主要目標。



二. 實驗

2.1 快速熱退火 (RTA) 金屬側向誘發結晶之實驗流程



圖 2-1 快速熱退火爐(RTA)機台

RTA 快速退火爐

首先是介紹本次 RTA 實驗所用的機台。本實驗室使用的是 JIP. ELEC 的 JetFirst 100 機台，升溫速度最快可達 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ ，最高容許溫度則是 1300°C 。在加熱方面使用鹵素燈所放出的紅外線光加熱，而冷卻則是包含氣冷和水冷兩種系統，使用的載具則是 4 吋的晶圓。而在實驗進行時，是透過由機台下方置入的熱電偶去做溫度的調整。

實驗試片

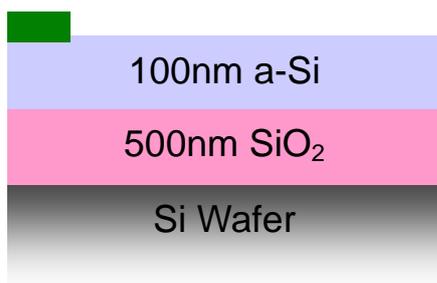


圖 2-2(a) 實驗試片圖

本實驗所使用之試片如上圖所示。最底部是 100 的 4” 矽晶圓，之後成長一層 SiO₂，然後在其上沈積一層非晶矽，之後鍍上 20Å Ni 作為 MILC 的主要來源。

實驗流程

1. 首先拿一片 4” 的矽晶圓，使用 RCA 清潔流程如下

DI Water 沖洗五分鐘 硫酸：雙氧水 = 3：1 (75~85°C) 10~15 分鐘
DI Water 沖洗五分鐘 氫氟酸：去離子水 = 1：100 (dip 15 秒)
DI Water 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
DI Water 沖洗五分鐘 鹽酸：雙氧水：去離子水 = 6：1：1 (75~85°C) 10~15 分鐘
DI Water 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 基本流程

Si Wafer

圖 2-2(b) 實驗流程圖 步驟 1

2. 成長一層氧化層 Oxide

3. 利用低壓化學氣相沈積法(LPCVD)在其上沈積一層 100nm 的 a-Si



圖 2-2(c) 實驗流程圖 步驟 2

4. 利用黃光微影製程開 pattern，選擇特定區域之後，之後再利用 E-gun 鍍上一層 Ni

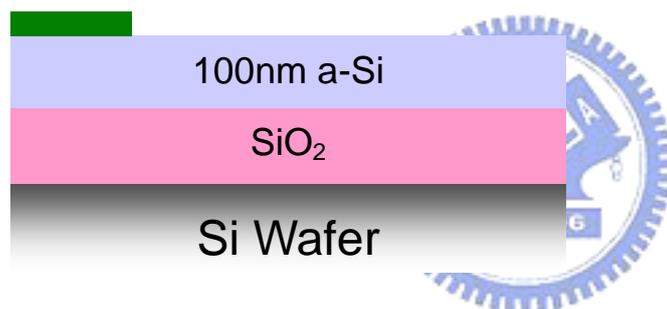


圖 2-2(d) 實驗流程圖 步驟 3

5. 之後便對此試片進行不同的退火條件。

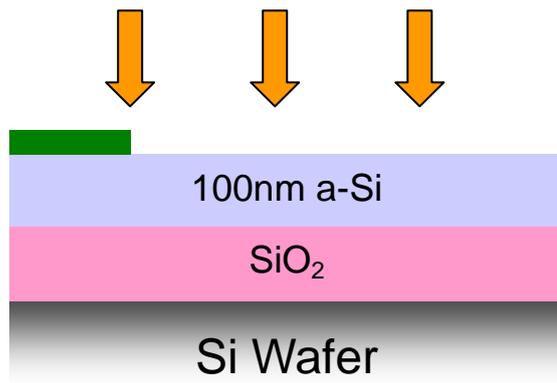


圖 2-2(e) 實驗流程圖 步驟 4

6. 之後鎳會與非晶矽進行反應，而形成 MIC/MILC 區域。

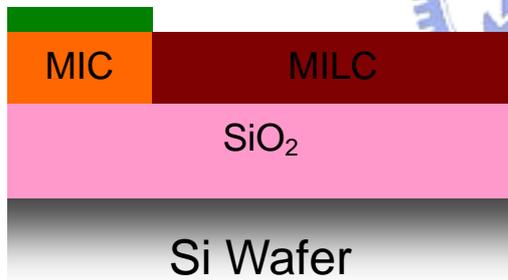


圖 2-2(f) 實驗流程圖 步驟 5

2.1.1 利用快速熱退火製作金屬側向誘發結晶

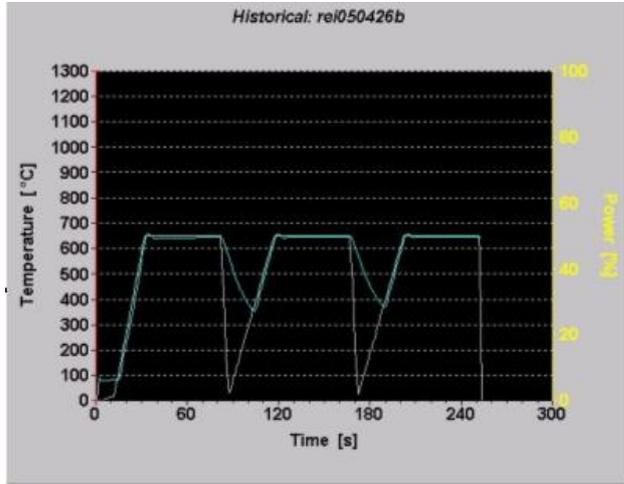


圖 2-3 RTA 升溫曲線設定圖

以上的試片製備完成之後，接下來分別進行 RTA 與 FA 方式的退火。在 RTA 的參數上採用 pulse 加溫法，也就是升到一個溫度之後，持溫一段時間，之後冷卻後繼續升溫，以此方式來降低熱對基板可能造成的傷害。至於退火時間的計算，是以超過 500° C 的時間來計算。此種考慮時間的方式比較準確，若只是單純計算持溫的區段的話，則無法兼顧到升降溫時間的退火效應。

整個退火時間如上圖的曲線所示，參數則如下：

升溫區段	20→550°C @ 26sec
持溫區段	550°C @ 20sec
降溫區段	15sec

表 2-2 550 °C之RTA退火參數設置

持續以上的步驟並累計其時間。

2.1.2 利用爐管製作金屬側向誘發結晶

為了比較爐管和快速熱退火爐的差異，採用同樣的退火溫度並計算成長速率。

2.2 RTA 載具基材對退火之影響

由於 RTA 的原理是用鹵素燈所放出的紅外線光能量讓材料吸收所致，因此若改變不同的載具基材的話，對於光能量的吸收也會有影響。在這個部分我採用：

1. 一般的 Si 晶圓
2. 石英 Quartz
3. Graphite

三種不同的載具作為基材，並且觀察其對 MILC 長度和成長速率的影響為何。



2.3 RTA 溫度對退火之影響

在 RTA 機台中的氮氣氣氛下退火，採用不同溫度的比較。

550°C

升溫區段	20→550°C @ 26sec
持溫區段	550°C @ 20sec
降溫區段	15sec

表 2-3 550 °C之RTA退火參數設置

600°C

升溫區段	20→600°C @ 29sec
持溫區段	600°C @ 20sec
降溫區段	15sec

表 2-4 600 °C之RTA退火參數設置

650°C

升溫區段	20→650°C @ 31sec
持溫區段	650°C @ 20sec
降溫區段	15sec

表 2-5 650 °C之RTA退火參數設置

採用同樣的升溫速率，但改變不同的持溫溫度以做比較。

Sub.	Lowest-Temp	Sat. Length	Growth Rate
Quartz	280	42um	0.9um/min
Si Wafer	370	30um	5.5um/min
Graphite	580	15um	>20um/min

表 2-6 以不同載具為基材所得之 MILC 速率和長度



2.4 RTA 升降溫速率對退火之影響

在 2.1 實驗項目中採用了 RTA 和 FA 兩種退火方式的比較，得到了明顯不同的成長速率。其中 RTA 與 FA 的最大差別，主要就在於升降溫的快慢，以及熱源的不同。

因此在此就採用了第一個因素，試著調整 RTA 的升溫速率，來看看對 MILC 的成長速率會造成何種影響。而降溫速率則是由 RTA 機台和所決定的氣冷水冷系統所決定，一般較難以調整，但仍可以計算其降溫時間。



2.5 RTA 持溫時間對退火之影響

這部份是調整持溫時間的不同。由於 RTA 的優勢即在於快速的升降溫，還有短暫的持溫時間，由此來減少對玻璃基板的傷害。每次升溫-持溫-降溫的步驟亦可稱為一個 pulse。

從 pulsed-RTA 的方式可研究持溫時間的長短對於 MILC 的影響，同時這也是 RTA 與 FA 主要的不同因素之一。



三. 實驗結果與探討

3.1 FA 與 RTA 退火方式比較

實驗結果顯示，MILC 在 RTA 方式具有比 FA 更快的成長速率，如下圖所示：

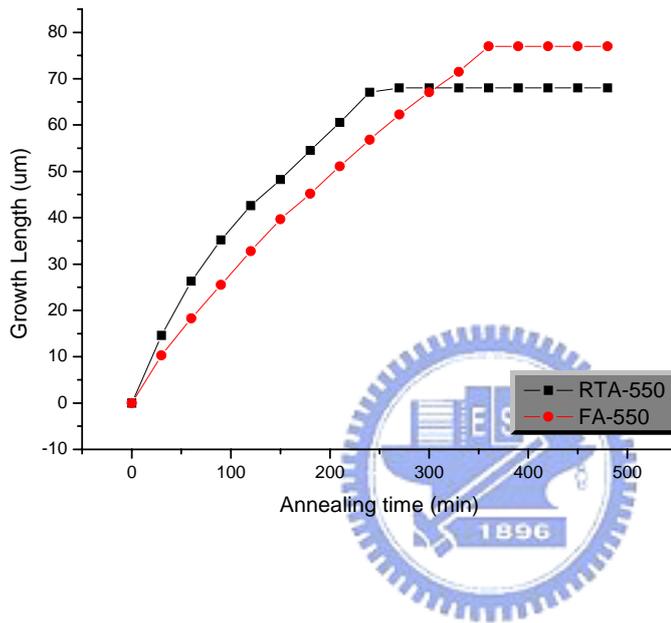


圖 3-1 在 550° C 下 RTA 與 FA 方式之 MILC 速率

	飽和長度	升溫速率
550° C RTA	68um	0.16um/min
550° C FA	77um	0.12um/min

表 3-1 在 550° C 下 RTA 與 FA 方式之 MILC

會導致此種差異的情形，主要因為 SPC(Solid Phase Crystallization) 出現的時機所致。在 RTA 方式中，升溫速率為每秒 20° C，而在 FA 中則為每秒 1° C，而 RTA 的加溫方式是藉由光加熱，FA 則是直接加熱。在 RTA 方式中由於較快出現 SPC 結構，阻擋了 MILC 的生長，因此飽和長度較短。

而為何會出現此種RTA與FA間對於MILC的速率差異呢？本實驗室認為一方面可能是因為RTA中利用IR快速的升降溫，而光子可能具有幫助MILC生長的作用。另一方面則是由於熱所產生的應力所致，因為RTA是在短時間內升溫降溫，如此將可能使得Si與SiO₂層間由於熱膨脹係數不同的緣故，而產生瞬間不同的巨大熱應力，據文獻^[13]顯示，張應力(Tensile Stress)有助於幫助MILC生長，而壓應力(Compressed Stress)則會抑制MILC的生長，因此由於熱所產生的應力的確可能是影響RTA與FA中MILC成長速率的一個因素。

圖 3-2 到 3-3 即為 RTA 中 SPC 阻擋 MILC 的情形。

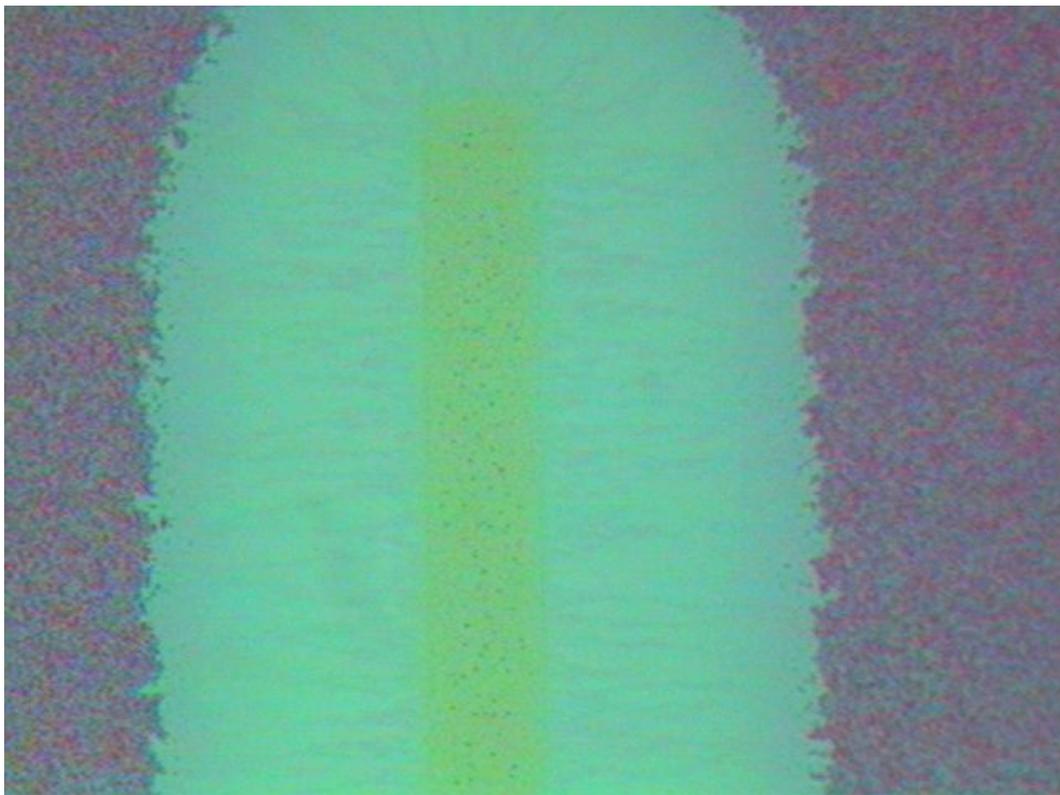


圖 3-2 550°C 之 MILC 在 OM 下影像

從經過 secco-Etching 的 OM 圖中，可以看出 MILC 的針狀生長結構方向，以及在飽和時 MILC 末端遭到 SPC 抑制生長之情形。

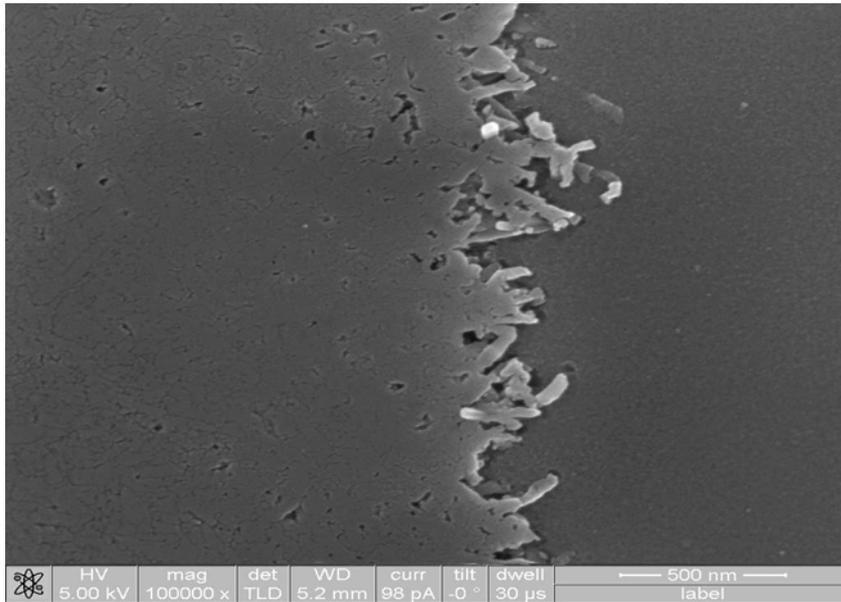


圖 3-3(a) 550°C MILC 未飽和 SEM 影像

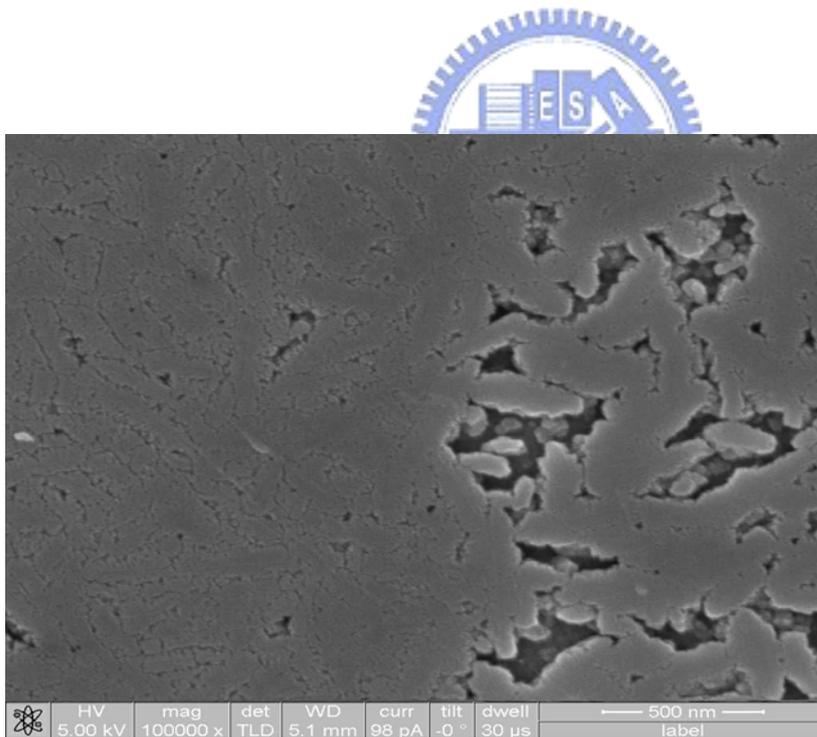


圖 3-3(b) 550°C MILC 飽和 SEM 影像

3.1.1 SPC 出現與抑制現象之熱力學因素

而從圖 3-1 中我們可以發現一個現象，就是不論在 RTA 與 FA 兩種方式時，溫度提高時 MILC 成長速率也會跟著提高。另外有一個現象，就是在升溫初期時的成長速率都會比較快，而在中期之後則呈現減緩的趨勢。

這個原因可以從圖 3-2 與 3-3 中的 SEM 影像中看到，就是當在一定的溫度和時間以上，將提供給 SPC 足夠成核的能量，而 SPC 的產生就會減緩 MILC 生長的速率（或稱為抑制）。MILC 的飽和現象則是由於最終 SPC 的佈滿所致。



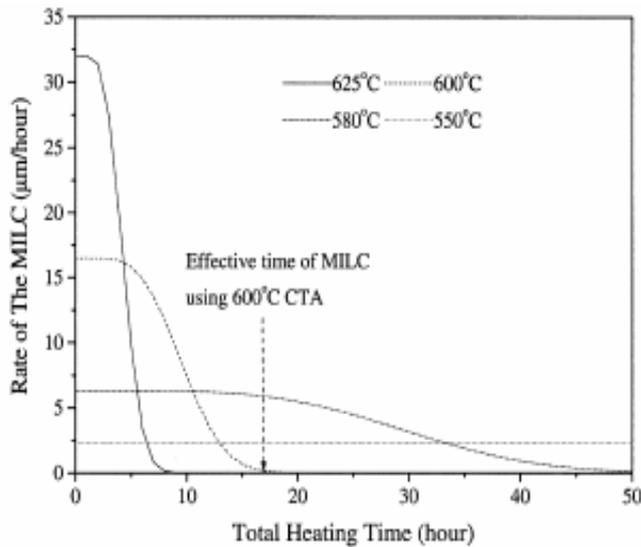


圖 3-4 MILC之成長速率與溫度之關係圖^[10]

從上圖 3-4 則可以看到文獻中所發現的成長速率與溫度的關係圖，的確是在初期會比較快，中期會慢慢減緩而至最終的飽和。

而這個由於SPC的出現而導致MILC停止生長的現象，可以用第一章中提到的熱力學機制來解釋。由於MILC成長的驅動力是NiSi₂移動所導致的，而NiSi₂兩邊界面分別為複晶矽和非晶矽，在熱力學上Ni原子傾向從NiSi₂/複晶矽介面擴散到NiSi₂/非晶矽介面，而Si原子正好相反，傾向從NiSi₂/非晶矽介面擴散到NiSi₂/複晶矽介面。這樣的擴散使NiSi₂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，NiSi₂兩邊的介面均為複晶矽，以致於MILC成長的驅動力消失，因此這也使得抑制MILC的成長現象產生。

而由熱力學方面來解釋SPC是如何產生的，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^[10]。利用RTA方式的用意就在於將試片停留在高溫的時間降至較SPC成核所需時間更低，因此可使得SPC的出現降至最低，同時也使得MILC能更

順利生長。由圖 3-5 顯示，在PRTA(pulsed-RTA，停留時間極短的RTA)下，此種方式能確實降低SPC出現的機會。

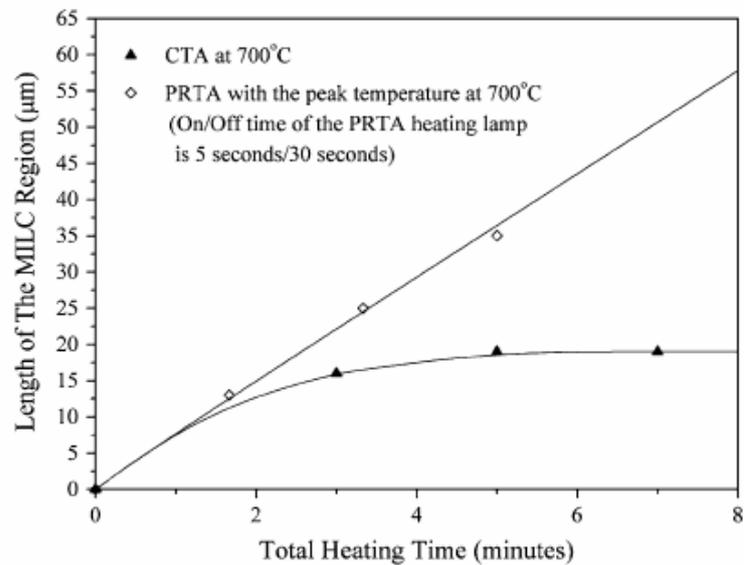


圖 3-5 在 700°C 退火時，MILC 與 RTA 的分別飽和長度

3.2 RTA 載具基材比較

為了找出最適合 RTA 的載具基材，本實驗採用 Si/Quartz/Carbon 等三種材料，在 650° C 下進行退火。

藉由 RTA 的熱電偶測量，可以得到三種不同材料對於 RTA 所造成的影響。

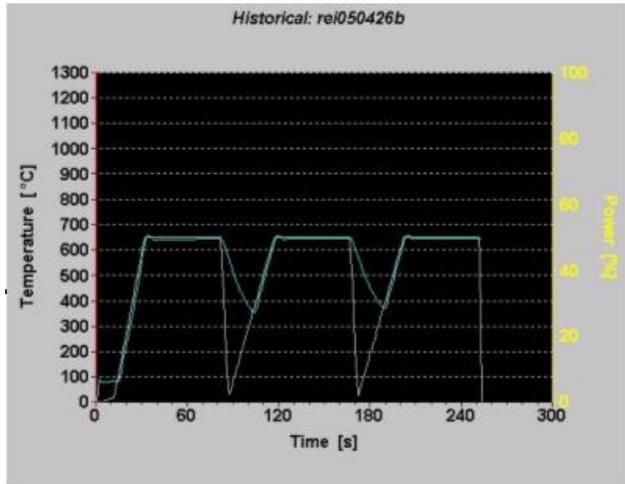


圖 3-6(a) 以 Silicon 為基材載具之 RTA 升溫曲線圖

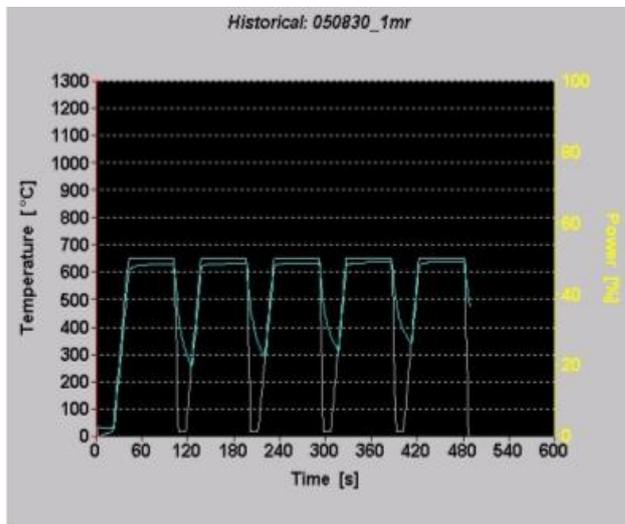


圖 3-6(b) 以 Quartz 為基材載具之 RTA 升溫曲線圖

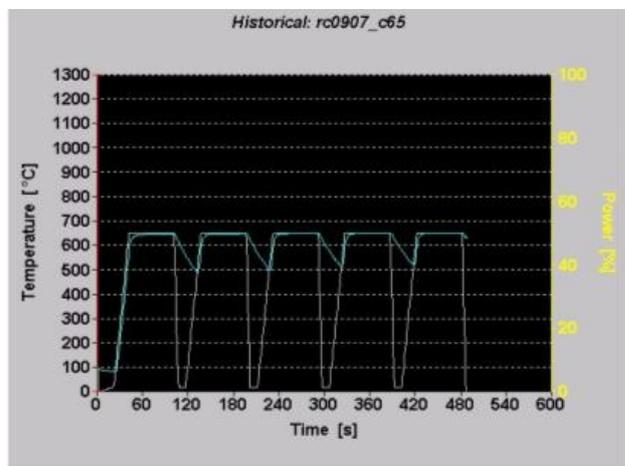


圖 3-6(c) 以 Carbon 為基材載具之 RTA 升溫曲線圖

Sub.	Lowest-Temp	Sat. Length	Growth Rate
Quartz	280	42um	0.9um/min
Si Wafer	370	30um	5.5um/min
Graphite	580	15um	>20um/min

表 3-2 以不同載具為基材所得之 MILC 速率和長度

RTA 的原理是利用紅外線光的能量，來使得非晶矽吸收能量，進而快速反應生長 MILC。而在生長 MILC 的過程中，藉由水冷跟氣冷來達成快速退火。我們可以看到當採用石英基板當載具時，由於配合的散熱較快，因此在降溫時有極快的速率，相反的石墨基板則具有較慢的散熱降溫速率。



由於石墨基板的散熱，導致試片處於 500° C 以上（一般 MILC 開始快速生長的溫度）的時間較長，因此對於實驗觀察操作上較為不利。相反的石英基板則過慢，若在 550° C 下進行實驗時，可能需要超過十個小時才能完成退火，也不利於觀測。因此最後我們採用 Si 基板作為 RTA 機台中的載具材料。

3.3 RTA 最高溫度

在 RTA 反應中，溫度是主要影響速率的一個因素，由以下公式可得出。

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

此實驗步驟採用 550° C ~650° C 的三個溫度做 RTA，把持溫時間都定在 20 秒，升溫速率則是 20° C /秒之後，得到以下的圖表：

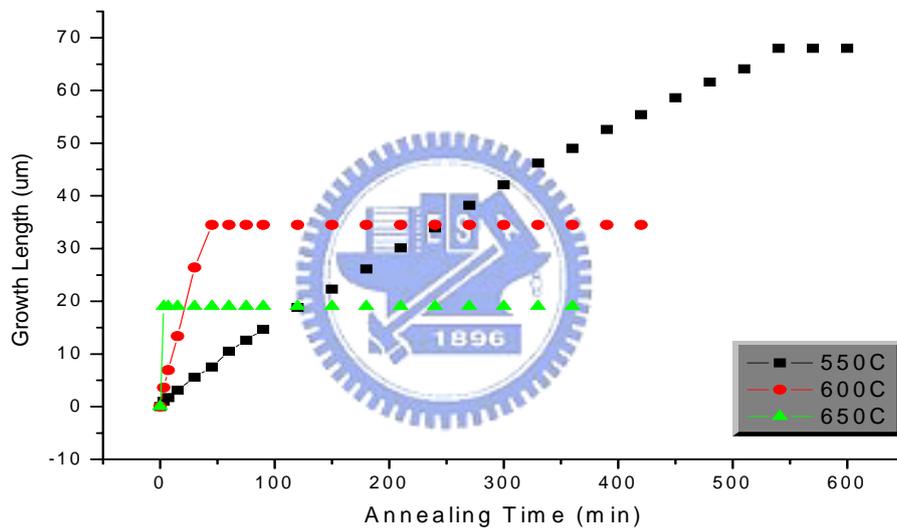


圖 3-7 MILC 在不同的 RTA 溫度下之成長速率和飽和長度

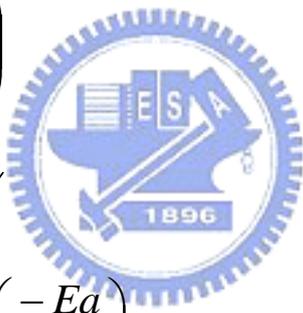
	飽和長度(μ)	成長速率
550-20s	68	0.16 μ/min
600-20s	34.5	1.02 μ/min
650-20s	19	4.50 μ/min

表 3-3 MILC 在不同的 RTA 溫度下之成長速率和飽和長度

在飽和長度上，隨著溫度的升高而降低。而在 MILC 成長速率上，則隨著溫度的升高而升高。速率的因素主要是決定在上面所提之反應式，在同一個 RTA 實驗試片內，有相同的活化能，因此在高溫下有較高的速率。飽和長度則是因為 SPC 的產生所致，SPC 成核需要克服一個能障，而在高溫下 SPC 的成核速率要比低溫時來得快太多，因此會較快生成，影響 MILC 的生長。這個現象除了在 RTA 中出現之外，在 FA 爐管退火中也有同等現象。而稍後的實驗步驟中將會提到如何克服的方式。

另外，由 RTA 的溫度和生長速率圖，可以得出 RTA 機台對 MILC 的活化能大小：

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

$$\frac{R_{650}}{R_{550}} = \frac{\exp\left(\frac{-Ea}{923k}\right)}{\exp\left(\frac{-Ea}{823k}\right)}$$


$$Ea_{My RTA} \sim 1.79\text{eV}$$

而一般文獻中的 FA 活化能約為 1.86eV，RTA 約為 1.75eV
(在 10nm Ni 為 MILC 的情形下)。

在不同溫度下所產生的 MILC 晶粒大小也有明顯的不同，如下圖：

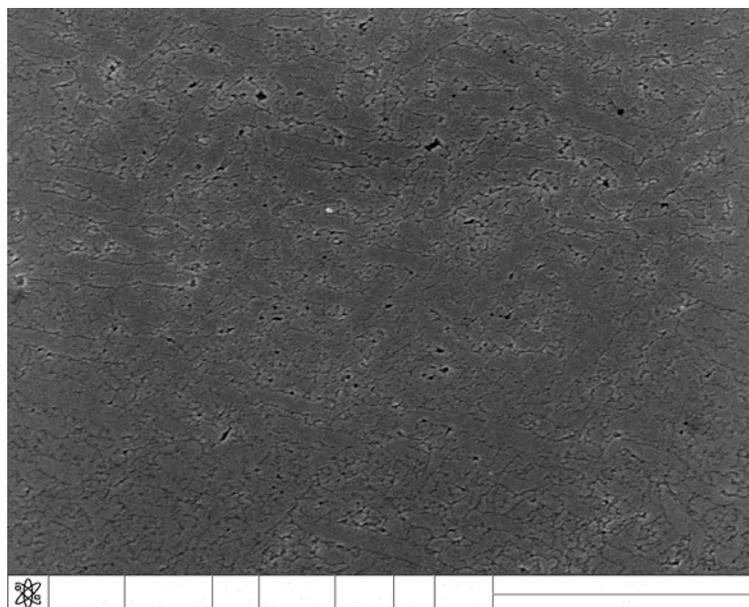


圖 3-8(a) 550° C 之 SEM 影像

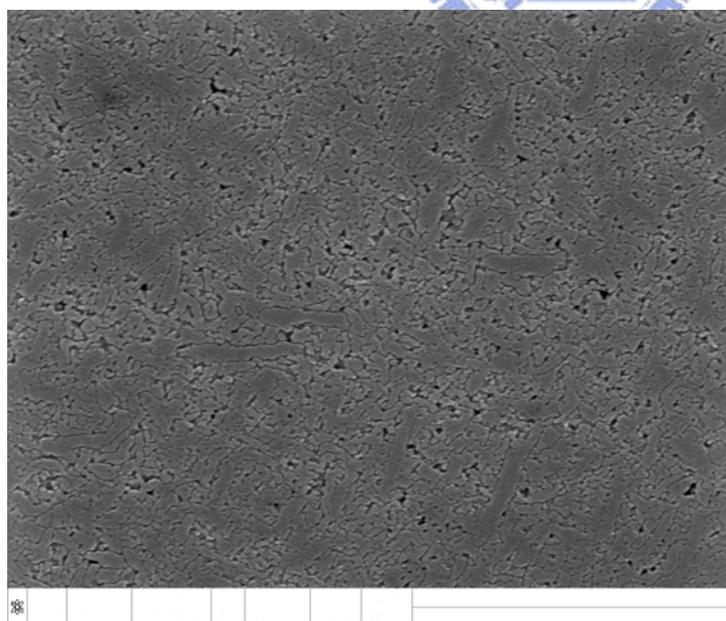


圖 3-8(b) 600° C 之 SEM 影像

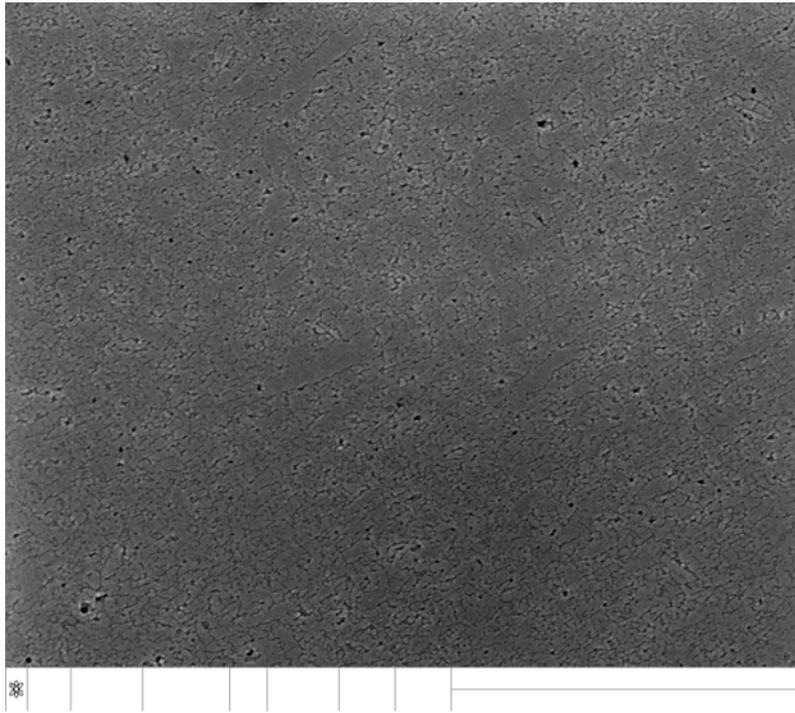


圖 3-8 (c) 650° C 之 SEM 影像

隨著溫度的上升，晶粒大小隨之下降。會造成這種現象可能的原因是因為 MILC 的生長機制，在前端生長出有方向性的 needle-like 結構，而在高溫時由於針狀結構的出現較快，更容易互相干擾而形成較為破碎、較小型的晶粒。

3.4 RTA 升降溫速率

除了溫度影響 MILC 的生長之外，升降溫速率也是猜想中可能影響的一個因素。

在考慮升降溫速率影響之前，先要固定持溫時間的影響。如果在同一個持溫時間下，改變升降溫速率，則由於 MILC 的實際反應時間（這裡我假設在 500°C ）也會隨著改變，因此在計算上也要做修正，如此才可得到真正的成長速率。

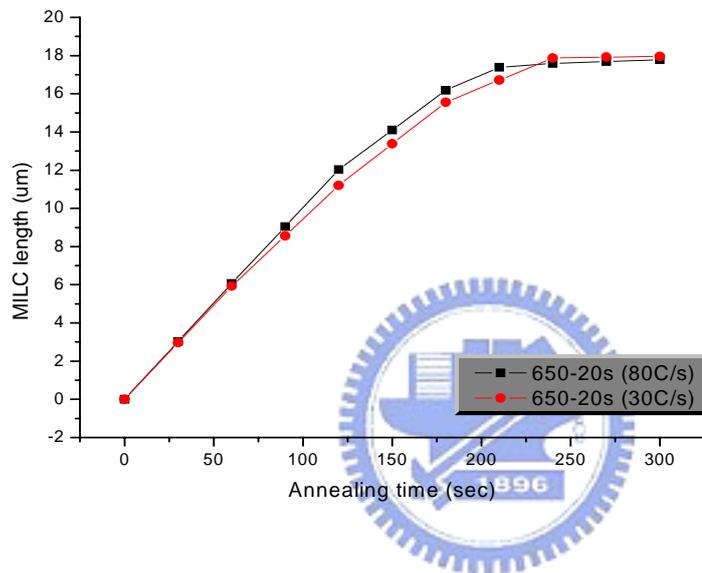


圖 3-9 不同升溫速率下之 MILC 生長速率

	飽和長度	升溫速率
650°C (80°C/s)	18.5um	6.2um/min
650°C (30°C/s)	18.6um	6.0um/min

表 3-4 650°C 下不同升溫速率之 MILC

在修正以上的因素後，可以發現升溫速率實際上對於 MILC 的成長速率幾乎是零。

計算正確的升溫時間，需要假設 MILC 成長的時間。

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

由此生長速率公式，並假設 MILC 從 500° C 下開始成長速率較為明顯，則在最高溫 550° C 和升溫速率為 20° C/sec 情況下計算，如下圖圈內的區域即為實際加熱時間：

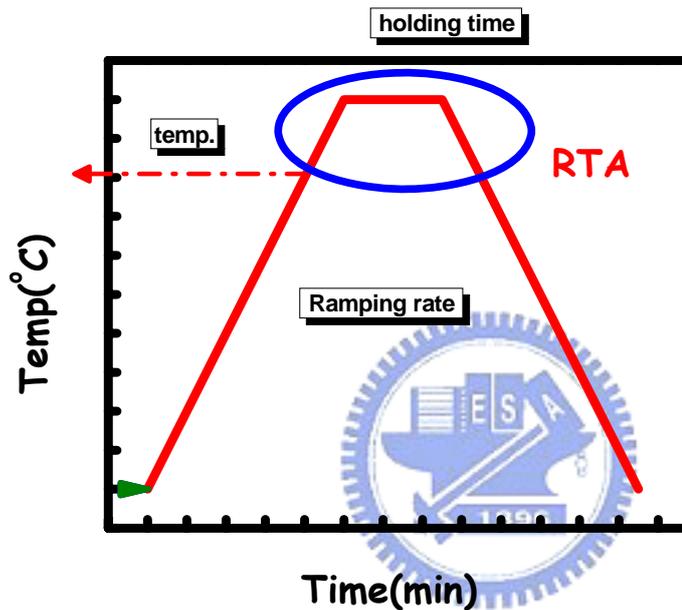


圖 3-10 實際 MILC 生長溫度之示意圖

在 550° C 且持溫時間為 60 秒時，經由實驗可得出 MILC 速率是 0.4um/sec，而在 500° C 以上的實際時間除了持溫的 60 秒之外，還需要加上升溫的 2.5 秒以及降溫的 1.5 秒(此降溫時間隨著 RTA 機台以及持溫的時間和溫度會有所改變)。因此在換算之後，MILC 在持溫時間 60 內實際的生長長度就會較所測量的為低，而若以持溫時間的累計來計算 MILC 長度時，如此才能得到正確的速率，否則在持溫時間極短時，就會受到升降溫時段過大的影響而導致不正確的結果。

	550° C -60s	550° C -20s
Total pulse time 1min	0.39 um	0.41 um
Heating time	0.005 um	0.015 um
Cooling time	0.003 um	0.009 um
Heat + Cool %	0.2%	0.59%
Growth rate times	1.02 times	1.06 times
Experimental MILC rate modified	0.39 / 1.02 =0.382	0.41 / 1.06 =0.386

表 3-5 RTA550° C 之修正生長速率

	650° C -20s	650° C -5s
Total pulse time 1min	6.4 um	6.4 um
Heating time	0.13 um	0.52 um
Cooling time	0.38 um	1.52 um
Heat + Cool %	7.4%	24.2%
Growth rate times	1.08 times	1.32 times
Experimental MILC rate modified	6.4 / 1.08 =6.0	8.3 / 1.32 =6.2

表 3-6 RTA650° C 之修正生長速率

改變升溫速率得到的 MILC 生長長度其實一開始並不一致，但經過換算正確的 MILC 生長時間後，得到的結果其實是差不多的。

3.5 RTA 持溫時間

持溫時間的改變，可以使得 RTA 達成 pulsed 的要素(稱為 p-RTA)，也就是利用 RTA 的快速升降溫優點，使得對於基板的傷害降到最小。在不同的持溫時間對 MILC 的生長影響，可以得到以下的圖形

3.5.1 650° C 下之不同持溫時間之 MILC 現象

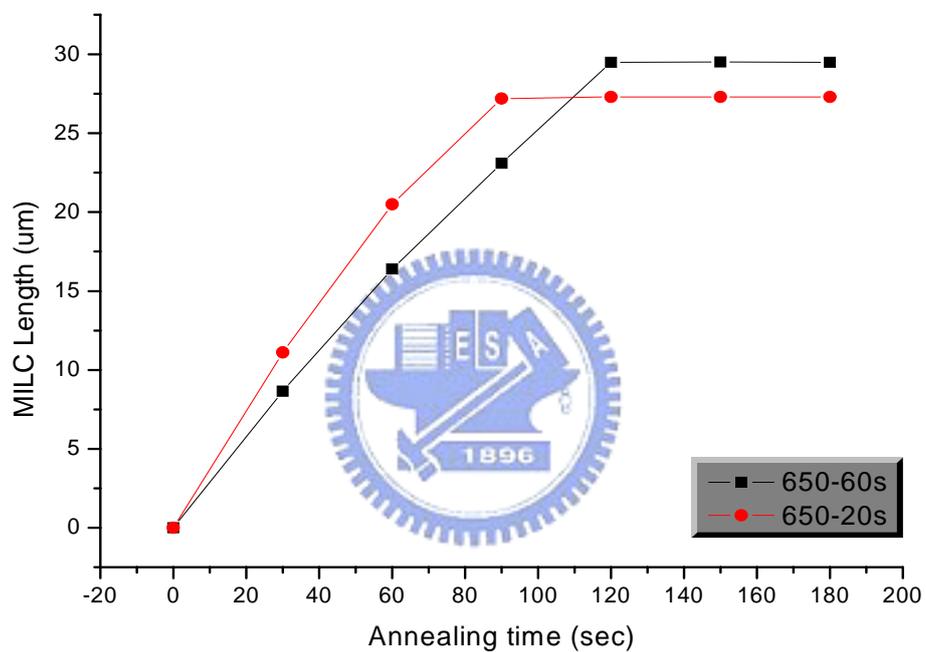


圖 3-11(a) 650° C 下 pulse 時間 60 秒與 20 秒之 MILC 速率

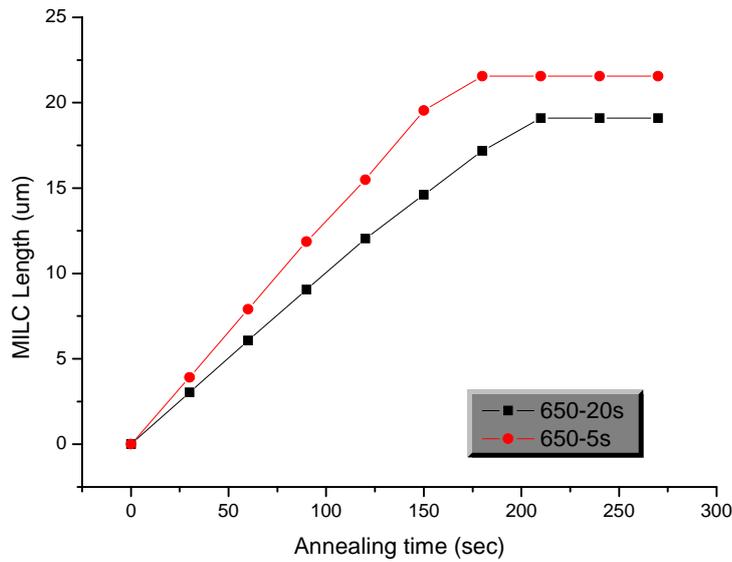


圖 3-11(b) 650° C 下 pulse 時間 20 秒與 5 秒之 MILC 速率

之前在溫度影響RTA的要素時，提到SPC影響MILC生長的概念。而在5s這個短時間的pulse持溫時間時，出現了飽和長度反高於20s的現象。會導致這個現象可能是因為在高溫持溫時間極短時(<5s)，SPC未能有足夠的時間/能量成核，因此並未很快的出現，使得在持溫時間5s時能夠保持大的飽和長度。而在20s與60s的比較之下，則無法抑制SPC的生長，因此出現此種情形。本實驗室認為有一個SPC成核的critical time存在，我們稱之為 t_{inc} 。當持溫時間小於這個時間時，SPC便無法開始生長，從而使MILC的飽和長度增加。

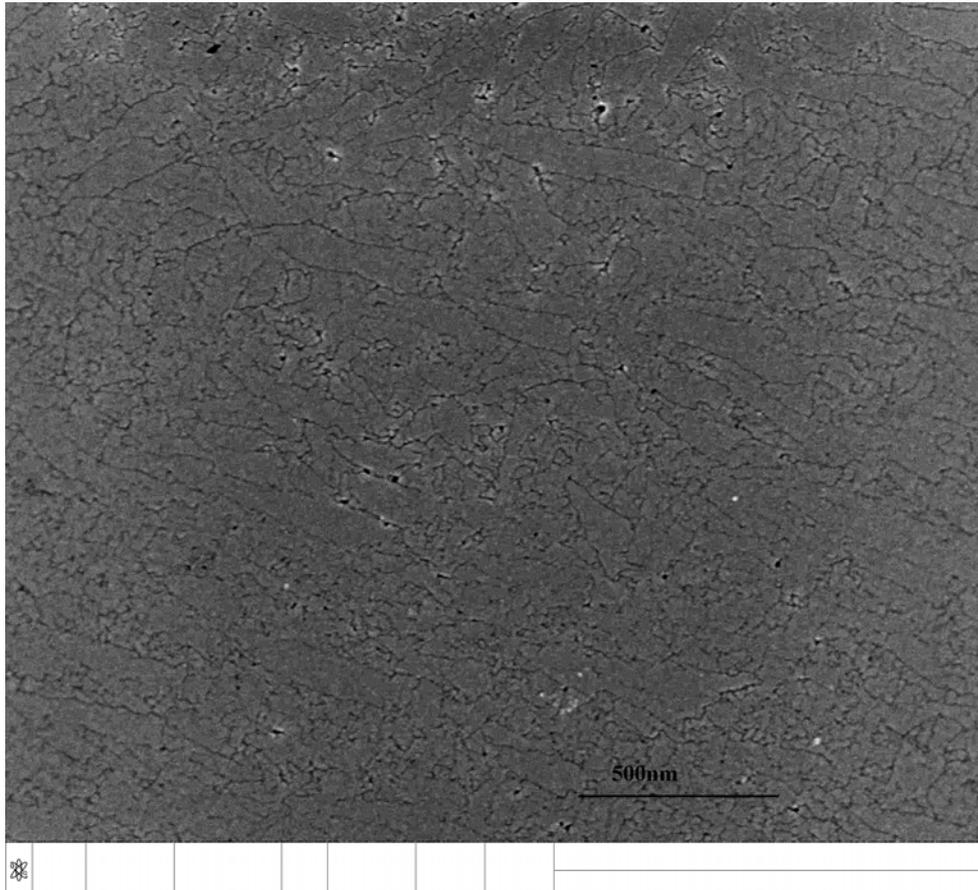


圖 3-12(a) 650° C，持溫時間 5 秒之 SEM 影像

本頁與下頁的兩張圖則是分別於 650° C 下 5 秒與 60 秒持溫時間之比較

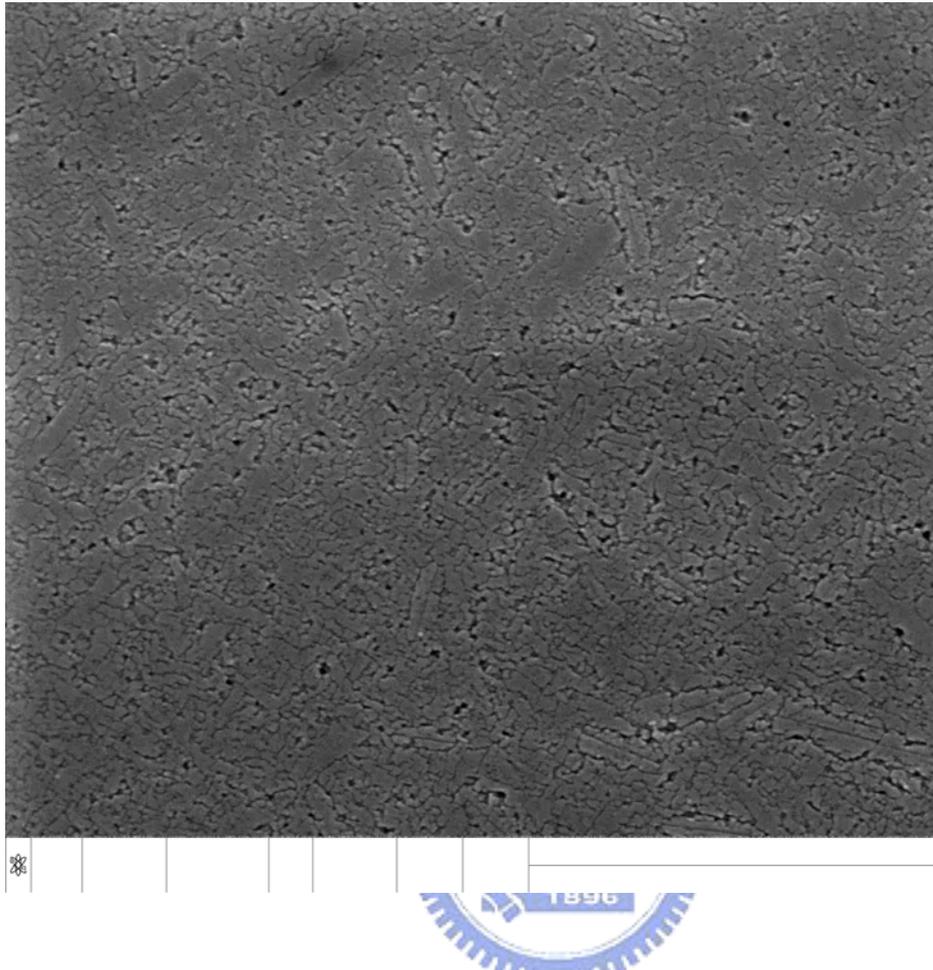


圖 3-12(b) 650° C，持溫時間 60 秒之 SEM 影像

從這兩張圖可以發現在 $t=5$ 秒時，呈現了較大的晶粒，故我們認為 5 秒可能就是小於 t_{incu} (孕核時間)。

而若是 t 大於孕核時間的話，則會由 pulse 數來決定 MILC 的成長快慢。因為較小的 t 意味著較高的 pulse 數，因此會因為光和熱應力的因素，達成較快的 MILC 生長速率與較低的飽和長度。而至於晶粒大小的話，當持溫時間上升時，晶粒大小會出現較多的破碎的趨勢。而我認為這可能的原因是因為當持溫時間足夠時，一方面是 MILC 的針狀結構能快速生長，另一方面則是 SPC 也同時出現，因此影響了整個晶粒的大小會呈現較多的碎形，因此變的較小。

簡言之也就是說

若 $t < t_{\text{incu}}$

持溫時間下降則飽和長度上升

(SPC 將會在此退火時間中被抑制)。

若 $t > t_{\text{incu}}$

持溫時間下降則飽和長度下降

(因為在同樣的退火時間下，低持溫時間等於高的 Cycle 數，這使得 MILC 受到 RTA 中光的影響因素增加)



3.5.2 550° C 下之不同持溫時間之 MILC 現象

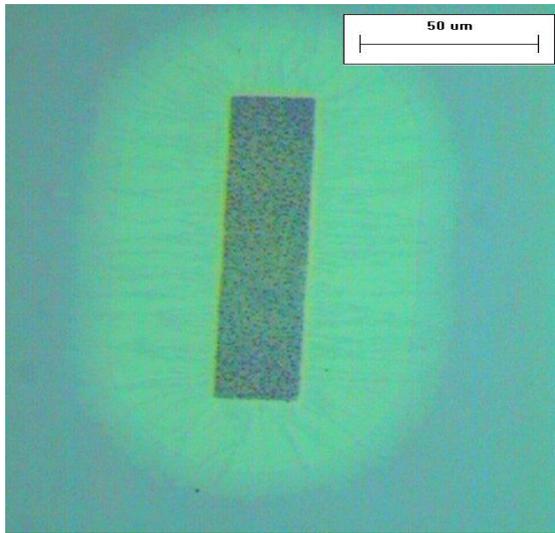


圖 3-13(a) 550° C，持溫時間 60 秒之 OM 影像

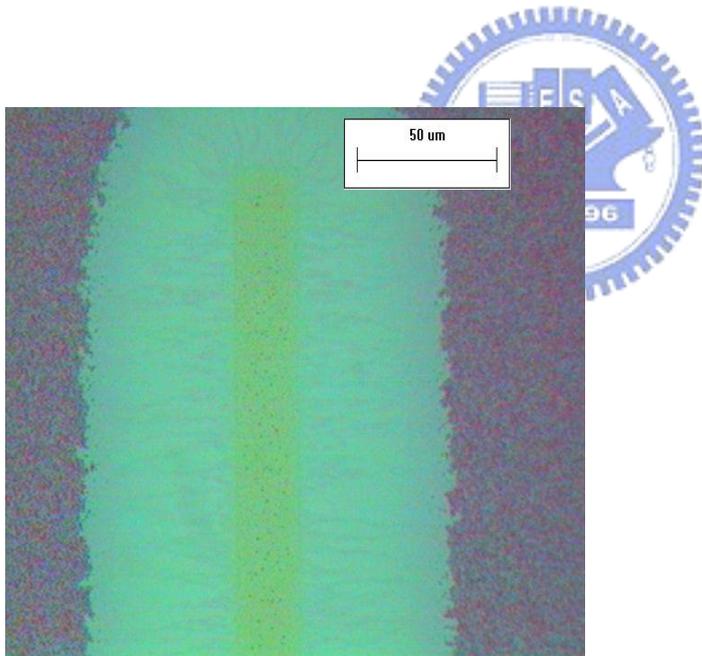


圖 3-13(b) 550° C，持溫時間 60 秒之 OM 影像

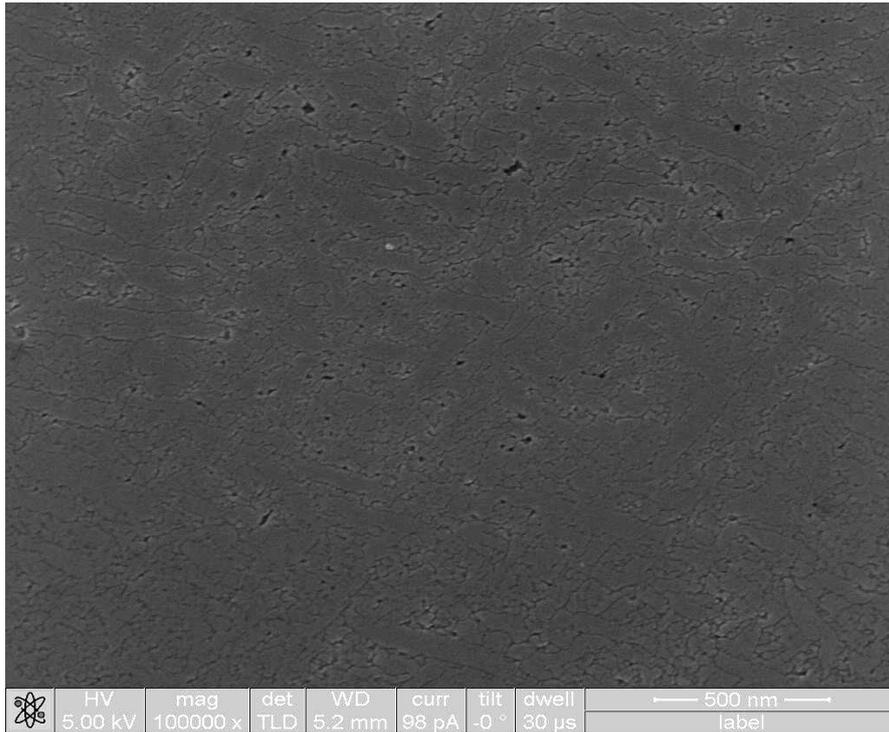


圖 3-13(c) 550° C，持溫時間 60 秒之 SEM 影像

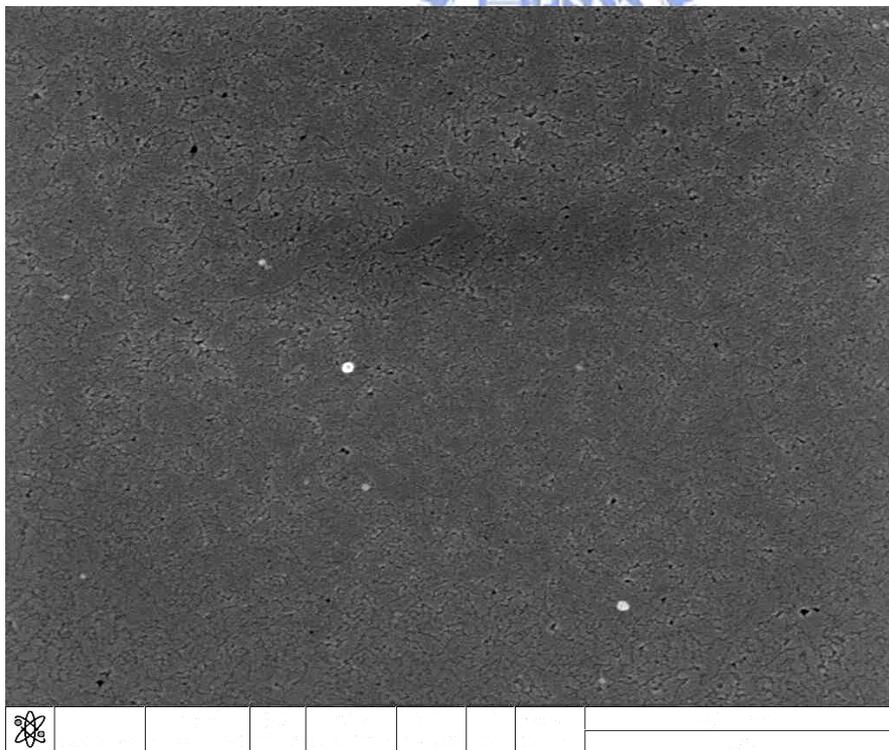


圖 3-13(d) 550° C，持溫時間 600 秒之 SEM 影像

總結之下可以說持溫時間影響 MILC 速率，一般情況是如下所示：

當持溫時間 $>$ SPC 孕核時間，則
時間下降 \rightarrow 成長速率上升
飽和長度下降

當持溫時間 $<$ SPC 孕核時間，則
時間下降 \rightarrow 成長速率上升
飽和長度上升
晶粒大小增加

在持溫時間足夠短的時候，則由於 SPC 被抑制產生，反而會有飽和長度上升的相反情形。



四. 總結與未來工作

4.1 總結

從一開始的 RTA 與 FA 兩種退火方式的比較之下，我們得到了 RTA 的初步特性：退火時間極短、MILC 速率快、飽和長度較 FA 低。而在進行 SEM 分析時，在 RTA 的試片上發現在飽和時會有許多的 SPC 出現，這也影響了晶粒的大小。而在 FA 退火時，則有較少的 SPC 與較大的晶粒，而根據電性的理論來說，RTA 的小晶粒與較低飽和長度對於元件是一個比較負面的影響條件。

為了減少這種 SPC 的產生，在實驗變數的最後一部份：持溫時間時，我們找出了一個解決的方式，也就是在低於 5 秒的退火持溫時間下進行 pulse-RTA 時，能夠有效抑制 SPC 的產生，同時也能提高飽和的長度，這點對於原先 RTA 的 MILC 結晶有很大的幫助。



4.2 Future Work

然而，由於 RTA 機台本身的降溫機制受限，所以在低於 5 秒的持溫時間很難控制在定溫，往往會有爆衝的現象，這點在未來如果有機會的話，也是可以更進一步研究的部分。

而在 RTA 真正機制的部分，為何 RTA 能夠有比 FA 快上數倍的 MILC 生長速率，這點一直是值得探討的一個部分。本實驗室認為 RTA 中 IR 光的照射是主要的一個原因，而因快速升降溫所導致的熱應力也可能是另一個值得考慮的部分。未來如果要繼續研究 RTA 的話，可以朝這個方向努力。



参考文献

1. www.mse.berkeley.edu/groups/dubon/laser.html
(Materials Science and Engineering Department at UC Berkeley)
2. R.S. Wanger, W.C. Ellis, J. Appl. Phys. ,vol. 4, (1964) 89
3. S. Yoon, K.H. Kim, C.O. Kim, J.Y. Oh and J. Jang, J. Appl. Phys., vol. 82, (1997) 5865
4. F.A. Quli and J. Singh, Materials Science and Engineering, vol.B67, (1999) 139
5. S.W. Lee, Y.C. Jeon and S.K. Joo, Appl. Phys. Lett., vol. 66, (1995) 1671
6. J. Jang, S.Y. Yoon, International Journal of High Electronics and systems, vol. 10, (2000) 13
7. C.F. Cheng, T.C. Leung, M.C. Poon, C.W. Kok, IEEE trans Electron Devices, vol.51 No. 12 , (2004) 2205
8. C. Hayzelden , J.L. Batstone, J. Appl. Phys. Vol. 73, (1993) 8279
9. C.F. Cheng, T.C. Leong, M.C. Poon, M. Chan, IEEE Electron Device Letters, Vol.25, No.8 (2004) 553
10. James S. Im, H.J. Kim, Michael O. Thompson, Appl. Phys, vol.63, (1963) 1969

11. James S. Im, H. J. Kim, Appl. Phys. Lett, vol. 64, (1994) 2303

12. J. D. Hwang, J. Y. Chang, G. J. Chen, Journal of Electrochemical Society, vol. 152(6), (2006) G487

13. N. K. Song, M. S. Kim, S. H. Han, Journal of Electrochemical Society, vol. 154(5), (2007) H370

14. Z. Meng, M. Wang, M. Wong, IEEE Trans. Electron Device 47 (2000) 404

15. G. B. Kim, Y. G. Yoon, M. S. Kim, H. J. Jung, S. W. Lee, S. K. Joo, IEEE Trans. Electron Device 50 (2003) 2344

