

第三章 氧對鎳誘發結晶之影響

3.1 前言

金屬誘發結晶/金屬誘發側向結晶技術 (MIC/MILC) 是一個低成本 (和 SPC 相比) 及結晶品質佳的技術, 一般用來誘發結晶的金屬有 Pd[17],[18]、Ni[76]-[78]及 Al[79]、Au[80]等, 但基於成本、低污染及結晶品質的考量, Ni 是最被廣泛使用的金屬。所以 MIC/MILC 也常被寫成 NIC/NILC, 即鎳誘發結晶/鎳誘發側向結晶。接下來介紹什麼是 NIC/NILC。

在非晶矽上擇區的鍍覆 Ni 膜, 則在 Ni 膜下方的結晶一般稱為 NIC, 而側向成長出去結晶的部分稱為 NILC, 其示意圖如圖 3.1 所示。因為 NIC 所得到的晶粒較小, 且金屬污染較嚴重, 所以一般製作元件都會選擇 NILC 的部分[81], 因為此區域的結晶性較佳、晶粒較大且金屬污染較少。

3.1.1 Ni 誘發結晶的機制



Ni 金屬誘發結晶機制在 1993 年由 Hayzelden[20]所提出的, 其結晶的機制是這樣的, Ni 與 Si 反應先形成 NiSi_2 , 之後再藉由 NiSi_2 的移動來誘發結晶。而一開始結晶的成核會在 NiSi_2 的 8 個 {111} 面處形成, 而往垂直 NiSi_2 的 {111} 面的 $\langle 111 \rangle$ 的方向成長。一般 NiSi_2 是呈八面體形狀 (如圖 3.2 所示) 主要有三個與表面垂直軸向的 NiSi_2 形成, [100]、[111]及[110], 而由於[100]與[111]的 NiSi_2 成長出來的結晶都很容易碰觸到膜的上下表面而不容易觀察到, 所以一般成針狀結晶狀成長出來的結晶都是由[110]的 NiSi_2 所誘發出來的結晶。另外, 如圖 3.3 所示, 因為 NiSi_2 的晶體結構是螢石 (fluorite) 結構與 c-Si 的鑽石(diamond)結構很類似, 而且晶格匹配(lattice mismatch)只有 0.4%, 所以由 NiSi_2 所誘發出來的結晶具有磊晶的特性, 所以結晶品質很好。鎳誘發結晶的結晶形狀成針狀, 結晶間有一個 70.5° 夾角(如圖 3.4), 這是由於[110]方向的 NiSi_2 的 {111} 面間的夾角也是 70.5° 所致[20]。

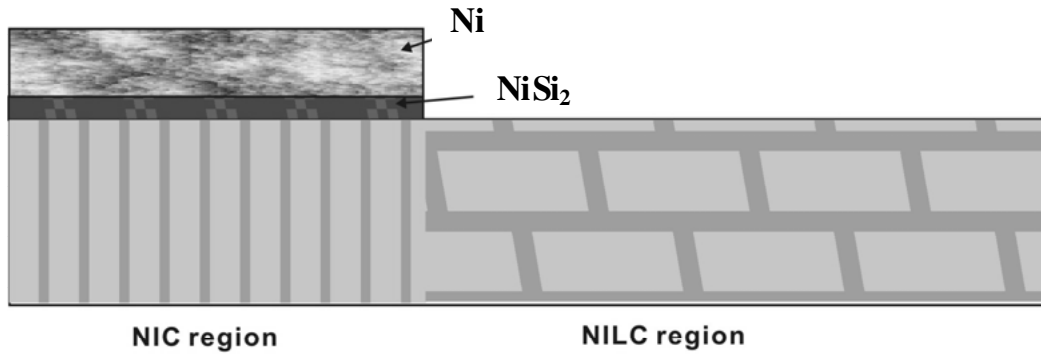


圖 3.1 鎳誘發結晶/鎳誘發側向結晶(NIC/NILC)示意圖

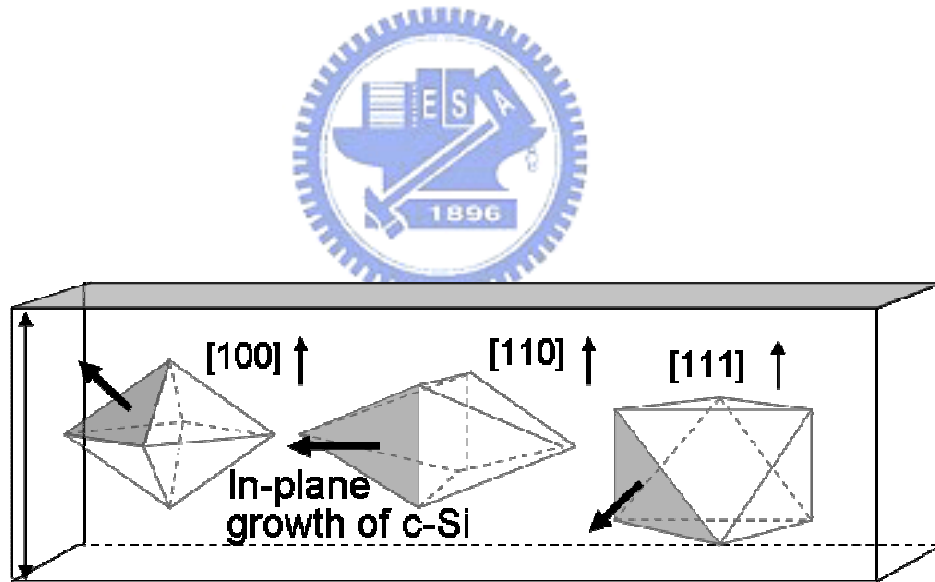
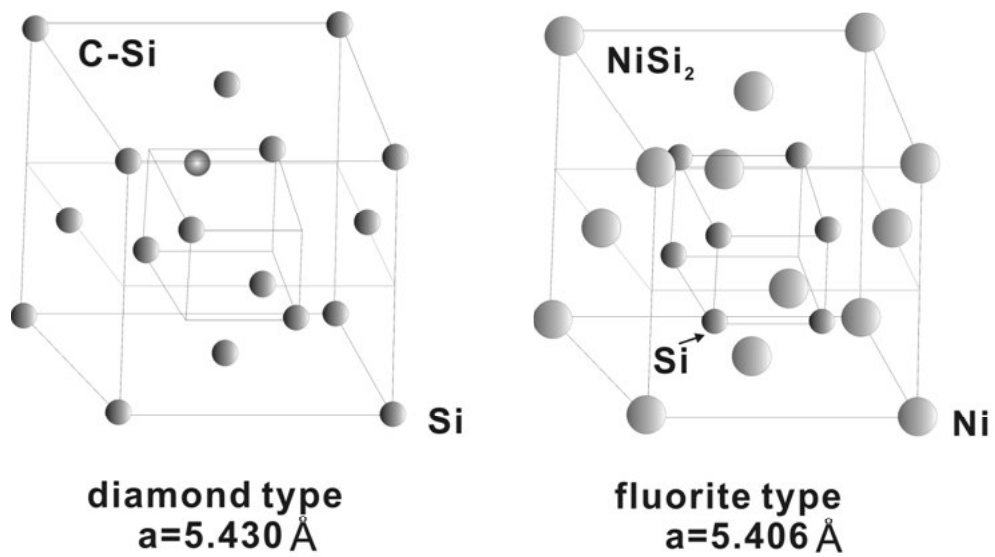


圖 3.2 八面體結構的 NiSi_2 ，形成的 NiSi_2 主要有三個方向，分別是 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 與表面垂直



(a)

(b)

圖 3.3 (a)Si 的結晶結構和(b)NiSi₂ 的結晶結構

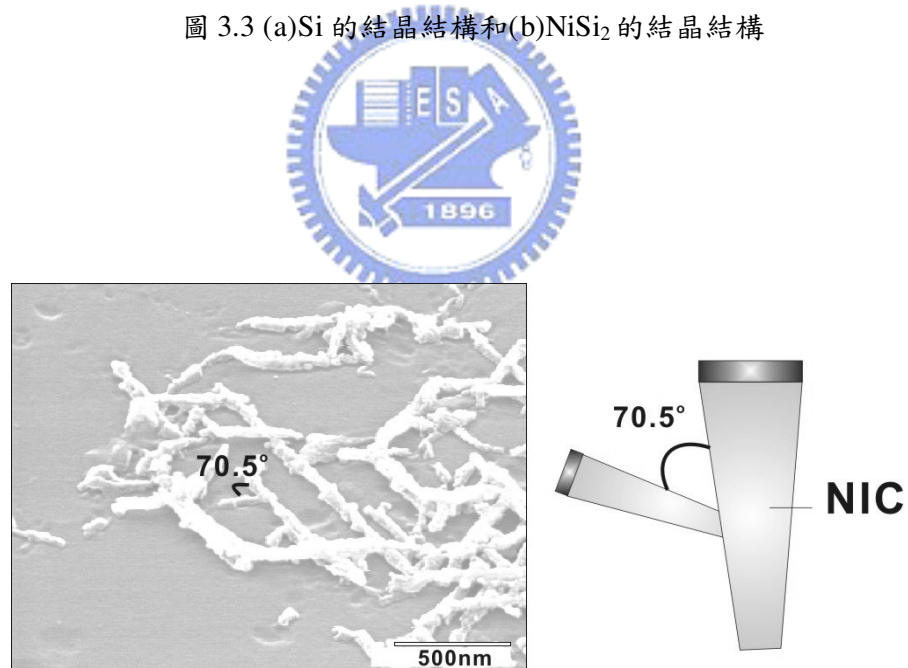


圖 3.4 Ni 誘發結晶(網狀分佈)，針狀結晶間夾 70.5°

3.2 實驗動機

和 ELA 的結晶方式比較，NILC 有結晶品質較均勻及成本較低的優點，但缺點是退火時間較長，這對業界來說，要量產所必須克服的問題。因此有很多的研究相繼的提出如何縮短結晶時間的方法，例如 FALC[82]及 imprint 技術[83],[84]，但是究竟有什麼因素會影響 NILC 結晶的速率還不是很清楚，因此本研究設計一連串的實驗來找出影響結晶速率的原因。另外，進行 NILC 的結晶最重要的就是 Ni 的鍍覆，而一般都要在超高真空或高真空下才能鍍覆[85]-[88]，而抽真空的時間也是影響量產的一個因素，因此在此考量下，使用較低真空的 NiO_x 膜是否對結晶速率會有影響，在本實驗中進行探討。

3.3 研究方法

主要的實驗流程圖如圖 3.5 所示,主要實驗分成三個大方向:

- 1.退火氣氛對 NILC 結晶速率的影響
 - 1.1 不同的 a-Si 厚度的影響
 - 1.2 oxide/Si 介面對結晶速率的影響
- 2.鍍膜中氧的存在對結晶的影響,即 NiO_x 誘發結晶的研究
- 3.Ni/a-Si 介面的原生氧化層存在對 Ni 及 NiO_x 誘發結晶的影響

接下來分別詳述實驗的方法:

3.3.1 基材的製備

首先在(100)的矽晶圓上沈積二氧化矽層,利用高溫爐管通以 H₂/O₂ 之混和氣體在 1050°C 下沈積 5000Å 的二氧化矽層以模擬成玻璃基板。接著利用低壓化學氣相沈積系統(LPCVD)沈積出不同厚度的 a-Si 薄膜。

3.3.2 金屬的鍍覆(Ni、NiO)

利用 DC 濺鍍系統來鍍覆金屬，Ni 的鍍覆是利用高真空濺鍍系統，腔體壓力抽至 2×10⁻⁶torr 開始鍍覆 Ni，膜的厚度為 10nm。另外,NiO 的鍍覆是利用 DC 濺鍍機在通空氣下鍍覆 NiO_x 膜，膜厚為 10nm。利用 lift off 的方式來進行 Ni 的鍍覆，鍍覆完後將上面光阻利用丙酮在超音波器中震盪，直到光阻完全去除。鍍覆金屬的示意圖如圖 3.6 所示。

3.3.3 結晶的進行

將鍍覆 Ni 及 NiO_x 膜的非晶矽在爐管中退火,退火時通以 N₂ 或 O₂ 氣氛,比較退火氣氛對結晶行為的影響。而試片參數如表 3.1 所示,沈積 Ni 金屬膜的試片,分別在 N₂ 及 O₂ 的氣氛下退火,其試片參數代號分別為 Ni-N 及 Ni-O,而沈積 NiO_x 的試片分別在 N₂ 及 O₂ 的氣氛下退火,其退火參數代號分別為 NiO-N 及 NiO-O。

3.3.4 分析

1. 光學顯微鏡(OM)分析:

利用 OM 觀察側向結晶成長的情形,並利用 image pro 的軟體進行側向結晶的量測。

2. 二次電子顯微鏡 (SEM) 分析:

利用 SEM 進行為結構的觀察並比較差異性。在進行 SEM 分析前,試片需先經由 Secco 蝕刻液[88]進行蝕刻數秒鐘,而 Secco 蝕刻液對 a-Si 及 poly-Si 有選擇性蝕刻,a-Si 及品質較差的 poly-Si 以及 silicide 會被蝕刻掉,而留下品質較好的 poly-Si。

3. 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析:

利用 TEM 進行結晶微結構的觀察。

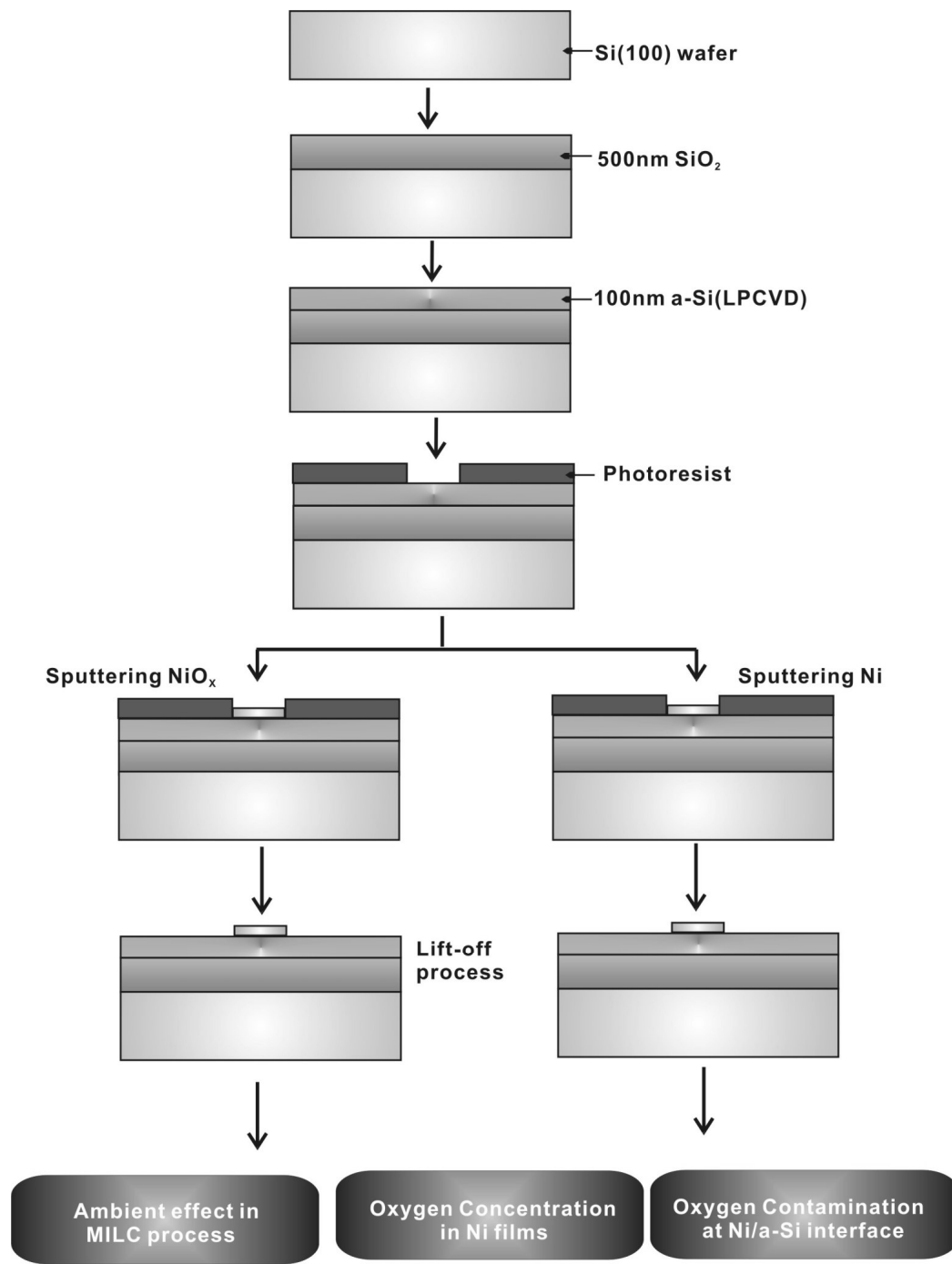


圖 3.5 實驗流程圖

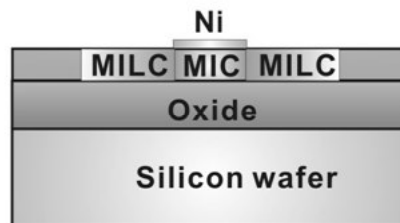
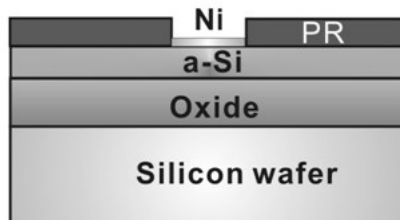
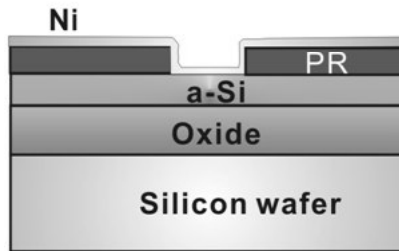
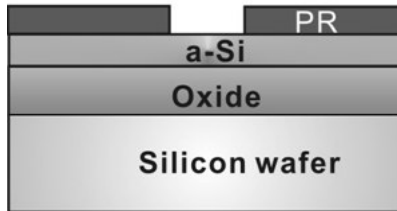
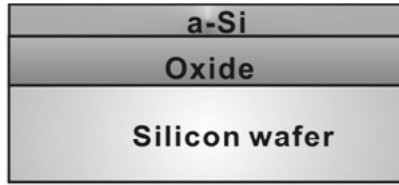


圖 3.6 NILC 製作過程示意圖

表 3.1 試片準備參數

	Ni-N	Ni-O	NiO-N	NiO-O
Deposition metal	Ni	Ni	NiO	NiO
Annealing ambient	Nitrogen	Oxygen	Nitrogen	Oxygen



3.4 結果與討論

圖 3.7 是 Ni 與 NiO 誘發側向結晶的 OM 圖。圖中較亮的區域是側向結晶的區域，明顯的看得出來在相同退火時間下 Ni 誘發側向結晶的速率比 NiO 誘發結晶快一些。來比較一下 Ni 誘發結晶與 NiO 誘發結晶之間微結構的差別，圖 3.8 是 Ni 及 NiO 誘發側向結晶的 SEM 照片，使用的退火參數條件是 550°C 12 小時，試片先浸到 Secco solution[89]中幾秒鐘以加深其對比，由圖 3.8 的 SEM 照片看得出一樣在通氮氣的氣氛下退火，兩者在微結構上幾乎沒什麼差別。另外，一般的 NILC 的針狀結晶的 TEM 照片如圖 3.9 所示，其結晶寬度約 50nm 左右。

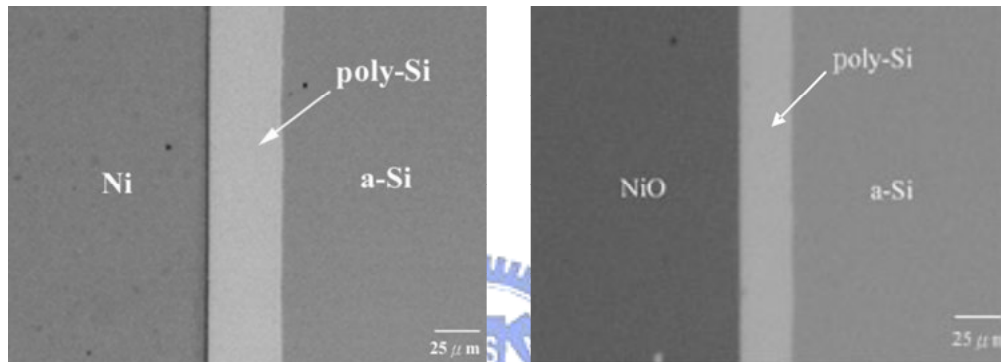


圖 3.7 (a)Ni 及(b)NiO 在 500°C 下退火 12 小時誘發側向結晶的 OM 照片

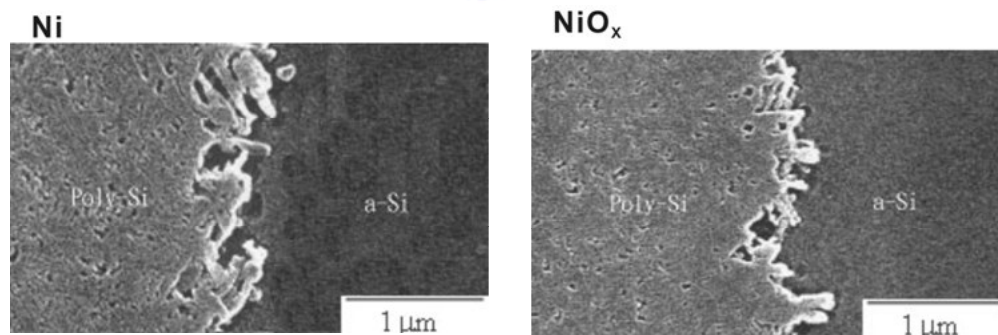


圖 3.8 Ni 及 NiO_x NILC 的 SEM 照片

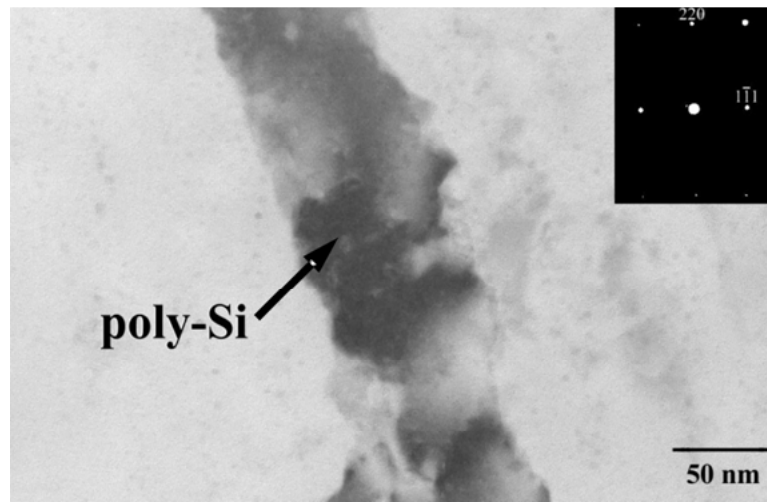


圖 3.9 NILC 的針狀結晶的 TEM 照片及其繞射圖形

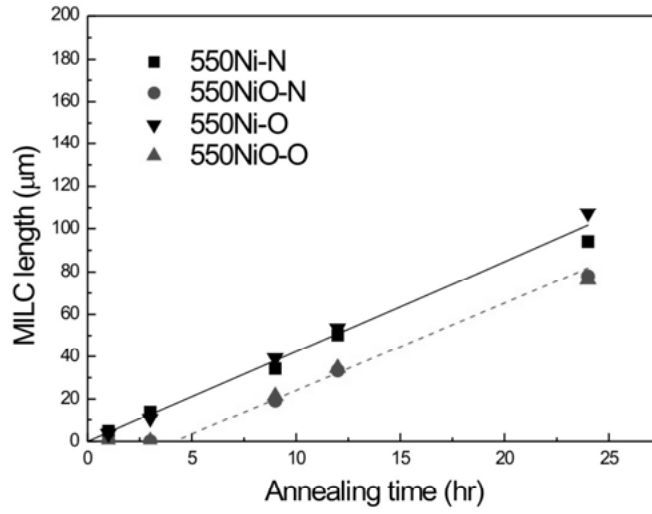


3.4.1 退火氣氛對 NILC 結晶速率影響的探討

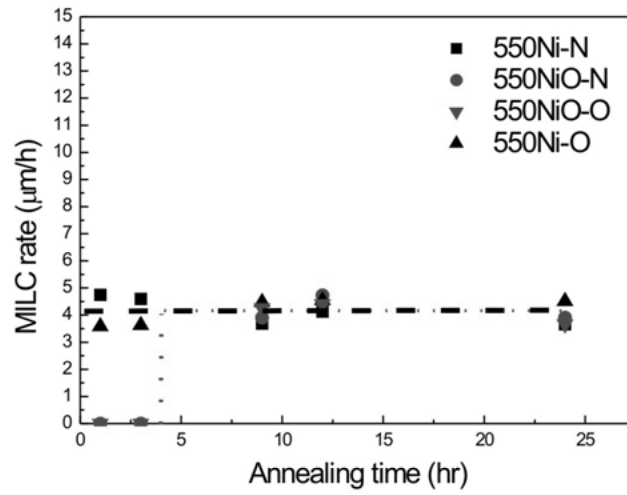
圖 3.10 是 Ni 及 NiO 在 550°C 下誘發側向結晶的長度及速率圖，在退火過程中我們通以 N₂ 及 O₂ 氣氛，觀察 N 及 O 對 NILC 速率的影響。由圖 3.10 中可以發現結晶長度在任何時間下都比 NiO 結晶長度長，而通 N₂ 及 O₂ 氣氛似乎對結晶速率上沒什麼影響，兩者的速率平均大約為 4μm/hr 左右。由圖 3.10 中可觀察到 NiO 誘發側向結晶比 Ni 誘發側向結晶慢形成，表示 NiO 誘發結晶的成核時間較長，是什麼原因造成 NiO 比 Ni 慢形成側向結晶呢？因此利用 TEM 觀察其微結構來找出原因。

在退火氣氛的研究中，從 TEM 的分析上發現在 Si 膜的表面多了 2nm 厚度的氧化層，這一層氧化層的形成可能會造成 (a)a-Si 厚度的減少及 (b) 建立一個 oxide/a-Si 的界面，但是這些結構上的改變並不會影響 NILC 的成長速率，接下來，從以上兩個觀點，我們將更詳細的討論此 2nm 厚的氧化層會對結晶速率造成什麼影響。





(a)



(b)

圖 3.10 Ni 及 NiO 在不同退火氣氛中及不同退火時間下的誘發側向結晶的(a) 長度及(b)速率圖 (退火溫度 550°C)

3.4.1.1 a-Si 厚度對 NILC 結晶速率的影響

a-Si 厚度與 NILC 結晶速率的關係在 2002 年由 Ma [85] 等人報導過，如圖 3.11 所示，在 550°C 下退火 24 小時，結果發現當 a-Si 的膜厚從 100nm 減少到 30nm 以下時，其結晶速率下降極快，這是因為 Ni 在誘發結晶過程中，NiSi₂ 容易 trap 在非晶矽膜的上下表面，當厚度越薄時，trap 的機會就越高，在結晶過程中就容易受到阻礙，因此大大的降低了誘發結晶的速度[90]。如圖 3.12 是 NILC 結晶的 TEM 截面圖，而為了便於瞭解，將其畫成如圖 3.13 的示意圖。由示意圖中可了解，當 a-Si 厚度越薄時，碰到 a-Si 薄膜上下表面的機會就越多，因此 NiSi₂ 越容易 trap 在上下表面，結晶速率會因此而減慢。而我們的研究中，氧化層形成的厚度約為 2nm 左右，所以 a-Si 厚度的變化不大，因此結晶速率的差別不大。

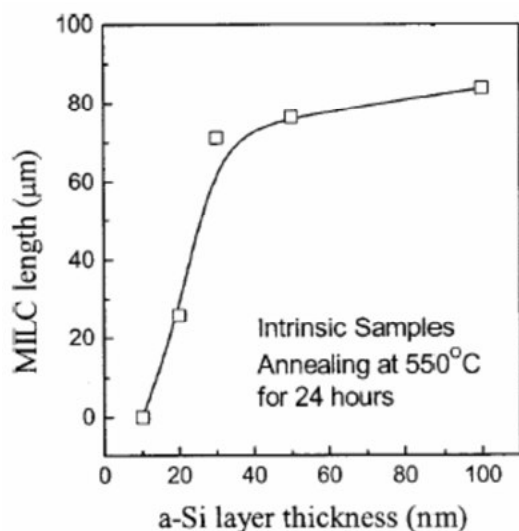


圖 3.11 a-Si 厚度與 MILC 長度的關係(550°C 退火 24hr) [85]

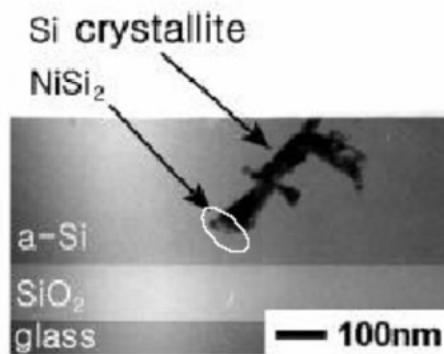


圖 3.12 NILC TEM 橫截面圖[90]

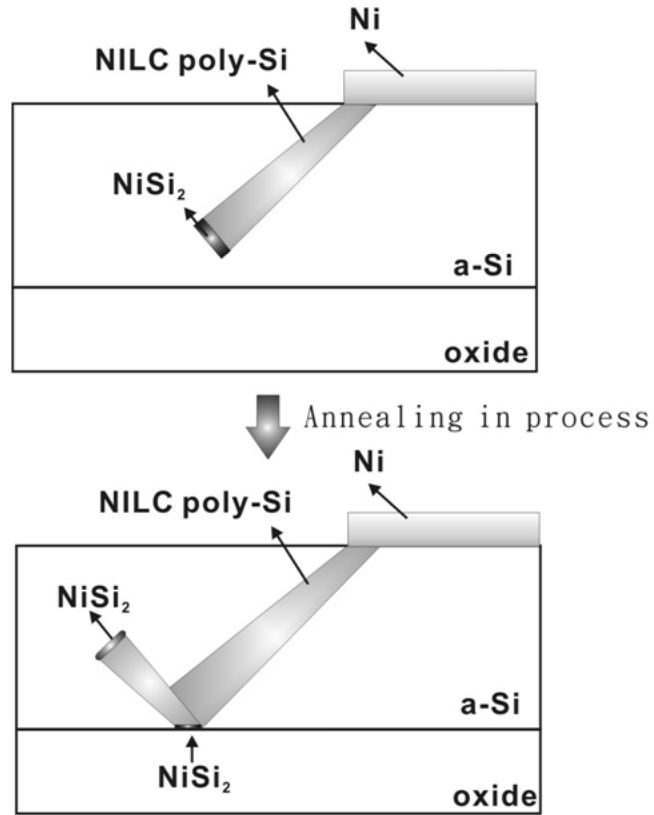


圖 3.13 NILC 結晶過程示意圖



3.4.1.2 oxide/a-Si 界面的影響

Jin 等人[20]曾經報導過 oxide/a-Si 介面對結晶速率的影響。在他們的研究中，使用兩種結構來進行 NILC 結晶的研究，一種是厚度為 100nm 的 a-Si 膜，另一種是上面還有沈積一層低溫氧化層(LTO)的 a-Si 薄膜，厚度也為 100nm，其結構示意圖如圖 3.14 所示。結果發現經過 550°C 70 小時的退火後，兩組試片的結晶速率是一樣的，如圖 3.15 所示，這意味著在 Ni 以外的地方多一層氧化層對結晶速率是沒有影響的，所以多出來 2nm 氧化層，並不會影響到結晶的速率。由以上的討論，在此下一個結論，就是退火氣氛對 NILC 的結晶速率是沒有影響的。

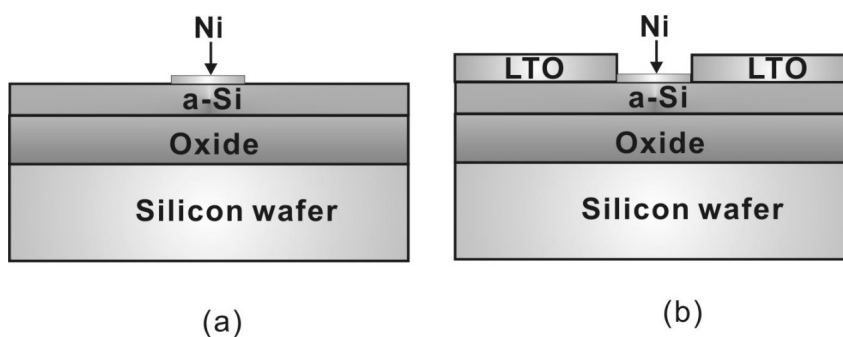


圖 3.14 不同的 NILC 實驗結構

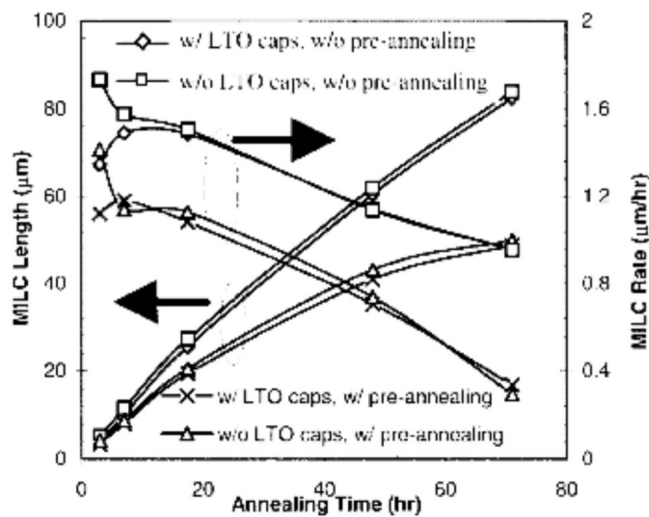


圖 3.15 MILC 長度與速率對時間的關係圖，有無沈積 oxide 及有無預先退火對結晶速率的影響[91]

3.4.2 Ni膜中的氧對NILC結晶的影響

為了瞭解Ni膜中的氧會對側向結晶有何影響，因此做了一連串的退火實驗，如圖3.16及3.17分別是在500°C及600°C下進行Ni及NiO誘發側向結晶研究，然後根據不同的退火時間去量測側向結晶的長度，首先來看在500°C退火的情形，如圖3.16，NiO誘發側向結晶在退火25小時後仍然觀察不出來，這表示在500°C下，NiO很難誘發結晶，這表示在500°C下，NiO沒有足夠的能量克服能障而誘發結晶。而Ni誘發側向結晶則在退火3小時時已經產生，而且其側向結晶的長度會隨著時間增加而增加。另外，如圖3.6及3.17所示，當退火溫度為550°C及600°C，其Ni及NiO誘發側向結晶已經都可觀察到。而且Ni及NiO誘發結晶的速率也差不多，在550°C時約為4 $\mu\text{m/hr}$ ，而在600°C時結晶速率會隨時間的增加有下降的趨勢，這是因為在600°C下有SPC晶粒產生，而此SPC產生會降低Ni誘發結晶的驅動力，而造成結晶速度減慢。

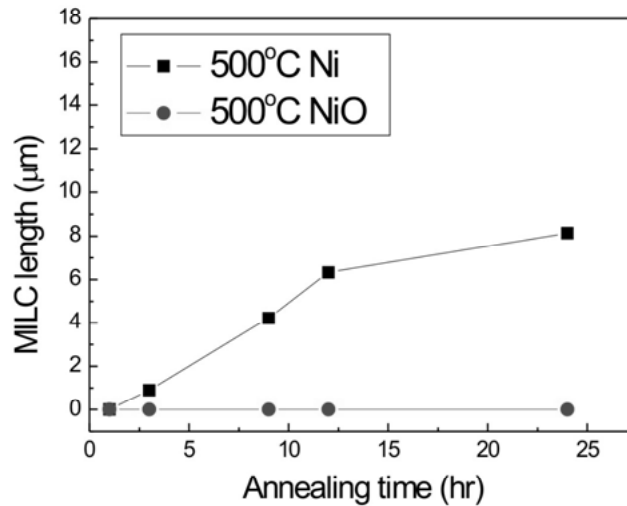


圖 3.16 Ni 及 NiO 誘發側向結晶的結晶長度對退火時間的關係圖(退火溫度:500°C)

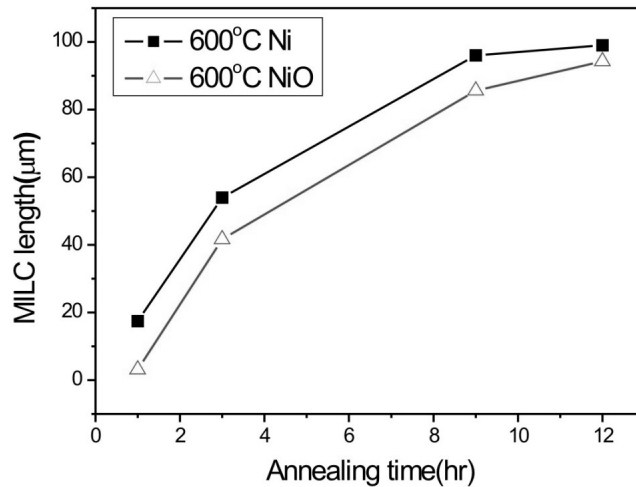
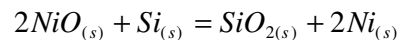


圖 3.17 Ni 及 NiO 誘發側向結晶的結晶長度對退火時間的關係圖(退火溫度:600°C)

由圖 3.10、3.16 及 3.17 都顯示 NiO 誘發側向結晶都會比 Ni 誘發側向結晶慢形成。但是，在 550°C 退火條件下，Ni 或 NiO 不管是在 N₂ 氣氛或著在氧氣氛中，其結晶速率大約都在 4μm/hr 左右。他們唯一的差別只有在 NiO 誘發結晶時需要 4 小時的孕核期 (incubation period) 但是 Ni 誘發結晶並不需要。換句話說，Ni 膜中的氧會阻礙複晶的成核，但對成長的速率影響不大。到底鍍膜中的氧對誘發結晶的影響為何呢？接下來做探討。

Ni 誘發結晶必須先由 Ni 與 Si 反應形成 NiSi₂，而由 NiSi₂ 當作成核的位置而經由 NiSi₂ 的遷移進行誘發結晶。而因為 NiO 則無法直接與 Si 反應，必須先還原成 Ni 才能與 Si 反應，所以就必須多花了一些還原的時間，因此在 NiO 誘發結晶過程中所需要的成核時間遠比 Ni 誘發結晶長。

為了更瞭解 NiO 中氧對結晶在成核階段所造成的影響，所以我們再從熱力學上來探討，NiO 與 Si 的反應式可寫成下式：

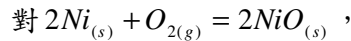


而一般自然界的反應都會傾向於最低能量，最大亂度的狀態。也就是 Gibbs 自由能 (ΔG^0) 要負的，反應才會進行。而此自由能與形成自由能相等。

由 $Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)}$ 反應式，計算其反應形成自由能[92]

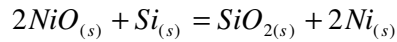
SiO₂ 的標準自由能為:

$$\Delta G_{SiO_2}^0 = -907,000 + 175T \quad \text{joules}$$



$$\Delta G_{NiO}^0 = -471,2000 + 172T \quad \text{joules}$$

此反應的 Gibbs 自由能改變為:



$$\Delta G^0 = \Delta G_{SiO_2}^0 - \Delta G_{NiO}^0 = -435,900 + 3T \quad \text{joule}$$

at 550°C

$$\Delta G_{550^\circ C}^0 = -433,431 \quad \text{joules}$$

由於得到的 ΔG^0 是負的，所以 NiO 還原成 Ni 的反應是會進行的。而 NiO 誘發結晶整個比 Ni 誘發結晶晚了 4 個小時才開始進行是因為經過還原的 Ni 還要累積到一定的程度才會跟 Si 反應成 NiSi₂ 而誘發結晶。

在 4 小時的孕核期後，NiO 誘發結晶的成長速率就跟 Ni 是一樣的。這是因為在 NILC 過程只有 5Å 的 Ni 與 Si 反應進行誘發結晶[49]。因為反應的副產物 SiO₂ 會留在 NiSi₂ 後面，不會影響到接下來的結晶成長。

圖 3.18 是 NiO 在 550°C 下退火到 169 小時的試片，從圖中可以看出其結晶速率的變化，在退火 72 小時前其結晶速率約為 3.9μm/hr，而在退火 72 小時之後結晶速率變慢，而且已經有飽和的現象產生，我們去觀察結晶的微結構變化來找出原因。圖 3.19 是在 550°C 下分別退火 12 及 24 小時的 NiO 誘發結晶的 SEM 照片，為了方便觀察，試片有經過 Secco etching 處理。照片所拍的位置是 NILC 前端，很明顯的在退火 12 小時左右，已經有 SPC 的晶粒形成，而退火至 24 小時後則 SPC 晶粒大量的形成。圖 3.20 說明 SPC 晶粒的形成會阻礙 NILC 的 NiSi₂ 誘發結晶的進行，由於當 NiSi₂ 碰到 SPC 的晶粒時，Ni 在 SPC 晶粒與 NILC 晶粒間的驅動力會比在非晶矽與 NILC 晶粒間小，因為 Ni 誘發結晶的驅動力降低了，因此造成其結晶速率變慢。

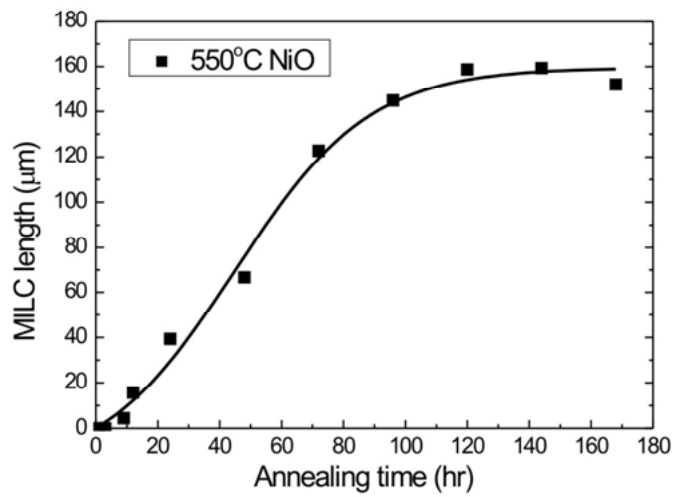


圖 3.18 NiO 在 550°C 下退火不同時間的 NILC 長度圖

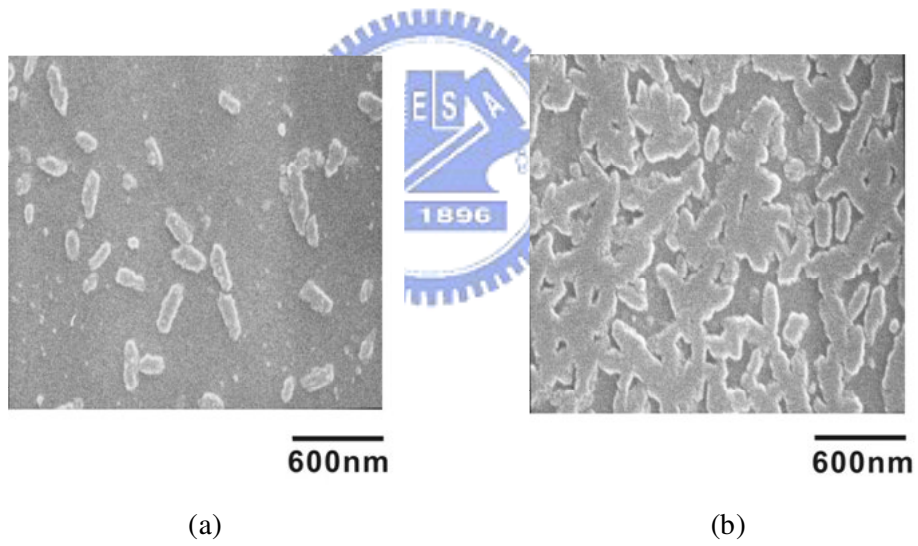


圖 3.19 NiO 誘發結晶在 550°C 退火(a)12 小時及(b)24 小時，前端 SPC 區的 SEM 照片

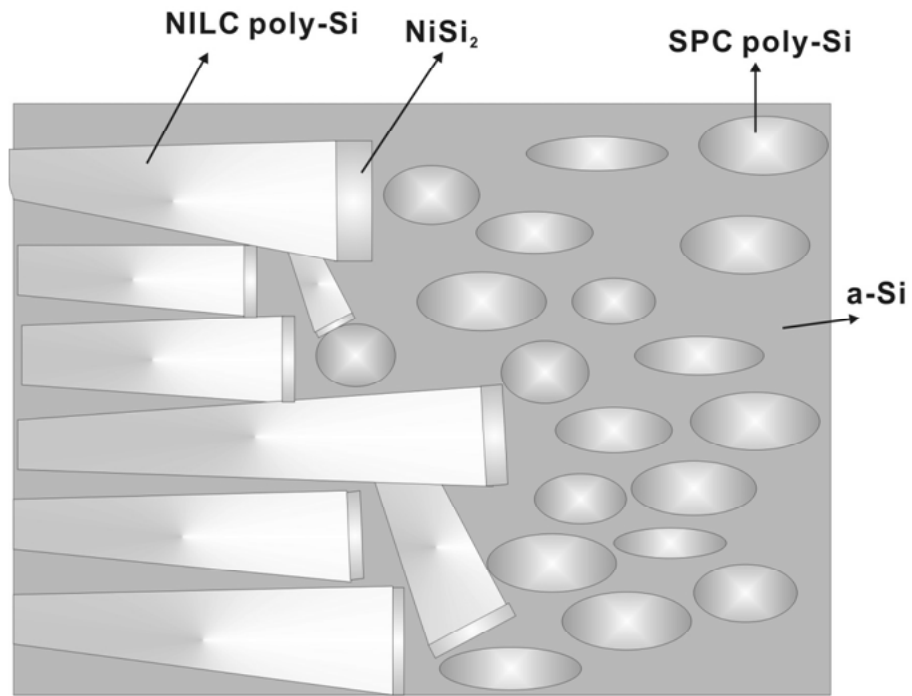


圖 3.20 SPC 晶粒形成阻礙 NILC 結晶示意圖



3.3 在 Ni/a-Si 界面的原生氧化層 (native oxide) 的影響

實驗設置如圖 3.21，準備兩組試片，一組在鍍 NiO 前先將表面的原生氧化層 (native oxide) 去除，去除的方式是將試片放到稀釋的氫氟酸溶液 ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:100$) 中直到試片表面不沾水，另一組就不做此動作，然後將 NiO 鍍覆至兩組試片上，隨後在 550°C 下進行退火。將其退火的結果整理如圖 3.22 所示，由圖中可以很明顯的看出來沒有去除原生氧化層的試片，結晶速率明顯的有變慢，而且成核時間有明顯的拉長，大約需要 6.1 個小時。為什麼會造成成核時間拉長，我們用圖 3.23 來說明。沒有去除原生氧化層的試片，在 a-Si/NiO 的介面會有一層多孔性的氧化層存在，而造成了極少的 NiO 與 a-Si 接觸，所以沒有足夠的 Ni 與 a-Si 反應形成 NiSi_2 ，因此造成了成核時間必須拉長到 6.1 個小時。所以當進行 NILC 的研究時，原生氧化層的去除是非常重要的，他會阻礙誘發結晶的進行，而且成核時間會相對的拉長，由我們的研究中發現當 a-Si/NiO 介面存在著原生氧化層時，結晶速率會從 $4\mu\text{m/hr}$ 降到 $2.36\mu\text{m/hr}$ ，而成核時間延遲至 6.1 小時。

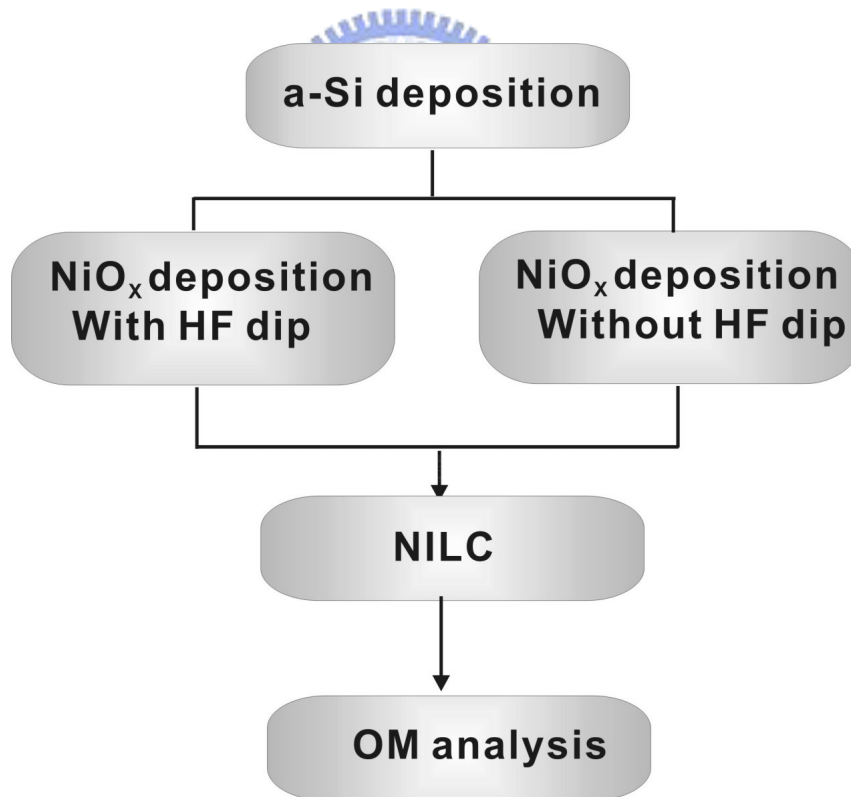


圖 3.21 原生氧化層對 NILC 的影響研究的實驗流程圖

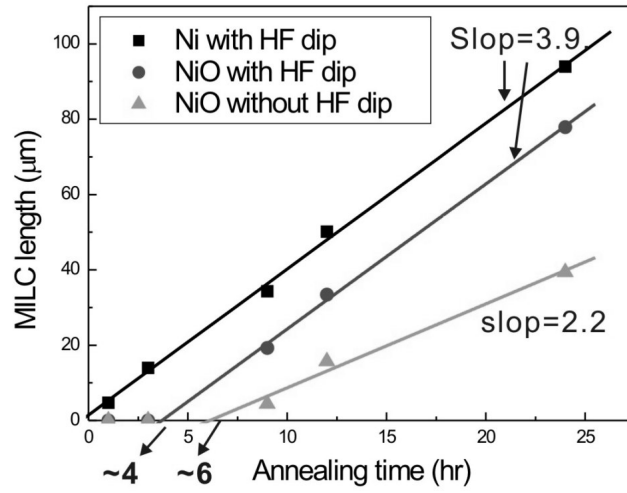


圖 3.22 原生氧化層對結晶影響研究的 NILC 長度與退火時間關係圖

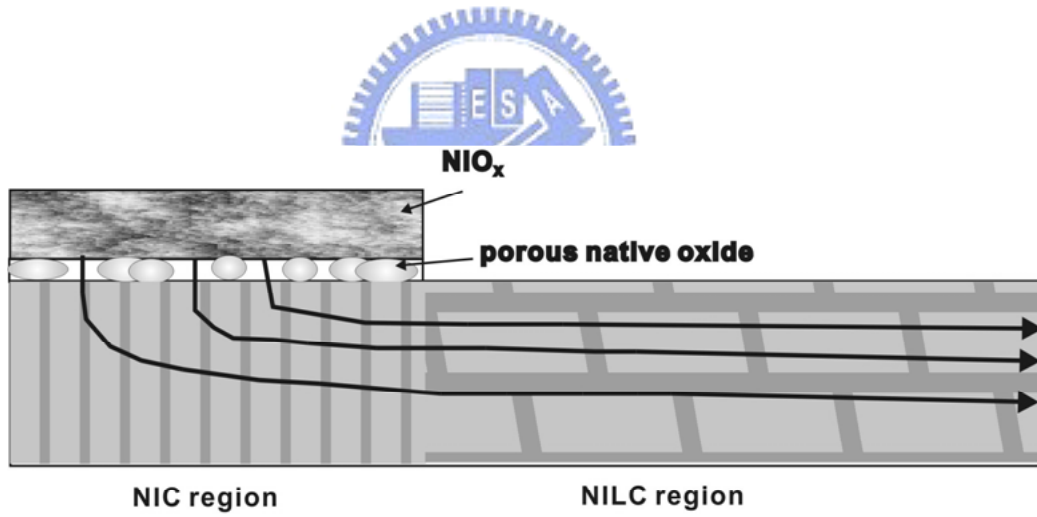


圖 3.23 原生氧化層對誘發結晶影響的示意圖

3.4 結論

O_2 與 N_2 退火氣氛不管是對 Ni 或 NiO 的 NILC 結晶速率是沒有差別的。只是 NiO 的孕核時間較長，需較久的時間才開始側向結晶。

在 500°C 下退火，NiO 沒有足夠的能量克服能障誘發結晶，因此沒有觀察到側向結晶，而 Ni 則在 3 小時後開始側向結晶。而 550°C 及 600°C 退火 Ni 及 NiO 都會產生側向結晶且結晶速率一樣。

Ni 膜中含有氧不會影響 NILC 結晶的速率，但是結晶的成核時間卻有受到影響，需要較長的成核時間約為 4 個小時，這是因為含有氧的 Ni 膜 (NiO) 必須先還原成 Ni 才能與 Si 反應形成 $NiSi_2$ 來誘發結晶。

另外，原生氧化層的存在對結晶速率有很大的影響，它使得結晶速率從 $3.9\mu\text{m/hr}$ 變成了 $2.2\mu\text{m/hr}$ ，明顯的讓結晶速率下降，而且原生氧化層的存在也延遲了結晶的成核時間到 6.1hr，這是因為由於多孔性的原生氧化層存在於 NiO/a-Si 介面處，因而降低了 Ni 與 a-Si 接觸的面積，要有足夠的 Ni 與 a-Si 反應進行誘發結晶需要經過兩個步驟，先要讓 NiO 與 Si 還原成 Ni，之後再由 Ni 與 Si 反應形成 $NiSi_2$ ，所以才需要更多的時間成核。因此為了避免結晶速率下降，原生氧化層的去除是非常重要的。