

第六章 NILC 過濾基板的研究

-結合晶圓接和技術與 Ni 的誘發結晶製造大晶粒的多晶矽

6.1 簡介

由於鎳誘發結晶技術是一種可以得到高品質的多晶矽薄膜的技術，因此鎳誘發結晶技術目前被熱烈的研究中。鎳誘發技術的研究一直以來朝著如何加快結晶速率、改善結晶品質及增大晶粒尺寸與減少鎳污染的目標進行，因此有各種的新方法被提出，接下來簡述一下各種改善結晶速率的方法。

首先在 1998 年由 Jang[82]提出利用加上電場 (80V/cm) 的方式可以讓退火的時間從 25 小時節省至 10 分鐘，如圖 6.1 的 TEM 照片所示，在 500°C 退火 5 分鐘已經有部分結晶，但退火到 10 分鐘已經可完全結晶，這結晶速率是非常快的，在文獻中提到為什麼電場會提升鎳誘發結晶的速率[112]，這是由於在偏壓的作用下，電子很容易移動到 NiSi₂ 與非晶矽的介面中，並累積在介面處，因此在 NiSi₂ 處形成一個局部電場，在此局部電場的作用下，NiSi₂ 中帶正電荷的 Ni 原子移動時就因為此電場的作用而加速，而加快移動速率，因此在 500°C 下，外加 4V/cm 的電場，可得到 11μm/hr 的結晶速率[112]。

另外，在 2000 年由 Bae 等人[113]提出利用壓印方法來進行鎳誘發結晶，其主要過程如圖 6.2 所示：首先在玻璃基板上鍍覆氮化矽 (SiN_x) 薄膜，接著沈積一層 1000Å 非晶矽，另外準備一片壓印板，在壓印板上鍍覆上 500Å 的 Ni，再將 Ni 圖形化接著進行壓印退火的動作，結果發現在 550°C 的退火溫度下，其結晶速率可以達到 8μm/hr，這比一般的 NILC 結晶速率快上 2 倍以上。此文獻中有提到當壓印退火後會有大量的鎳轉移至結晶薄膜上，這將會造成嚴重的鎳污染。根據另一篇的文獻報導[114]，壓印技術能有效的減少 NILC 的成核時間，這是由於壓印造成膜中存在著拉應力的關係。而在 2003 年由 Choi 等人[115]提出加大 NILC 晶粒的方法，即將非晶矽薄膜鍍覆在二氧化矽基材上接著將氮化矽 (SiN_x) 薄膜沈積在非晶矽薄膜上如圖 6.3 所示，再用濺鍍的方式鍍覆 0.5nm Ni 膜在 SiN_x 上，最後將此試片在快速退火爐 (RTA) 中進行退火，結果發現得到的平均晶粒尺寸為 20~90μm 的晶粒(圖 6.3)，文獻中提到利用 SiN_x 薄膜當作過濾器(filter)能有效的過濾鎳原子的數目，而控制 Ni 在非晶矽中的濃度，進而減少鎳誘發結晶的成核點，因而得到較大尺寸的鎳誘發結晶的晶粒，。

由以上的文獻報導引發了我的研究動機，為了得到較大的晶粒以及較快的結晶速率我們採用矽晶圓 (Si) 當作過濾基板來進行鎳誘發非晶矽結晶的研究。

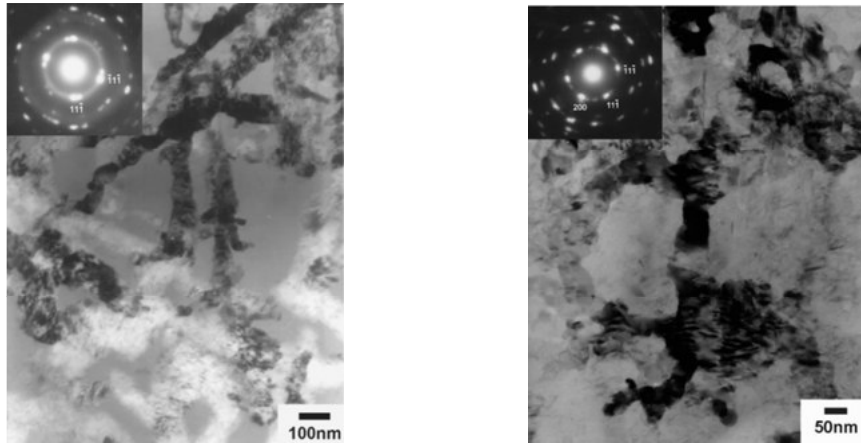


圖 6.1 利用電場 (80V/cm) 幫助鎳誘發結晶，在 500°C 下退火 5 分鐘及 10 鐘分別得到 (a) 部分結晶(b)完全結晶的 TEM 照片及繞射圖形[82]

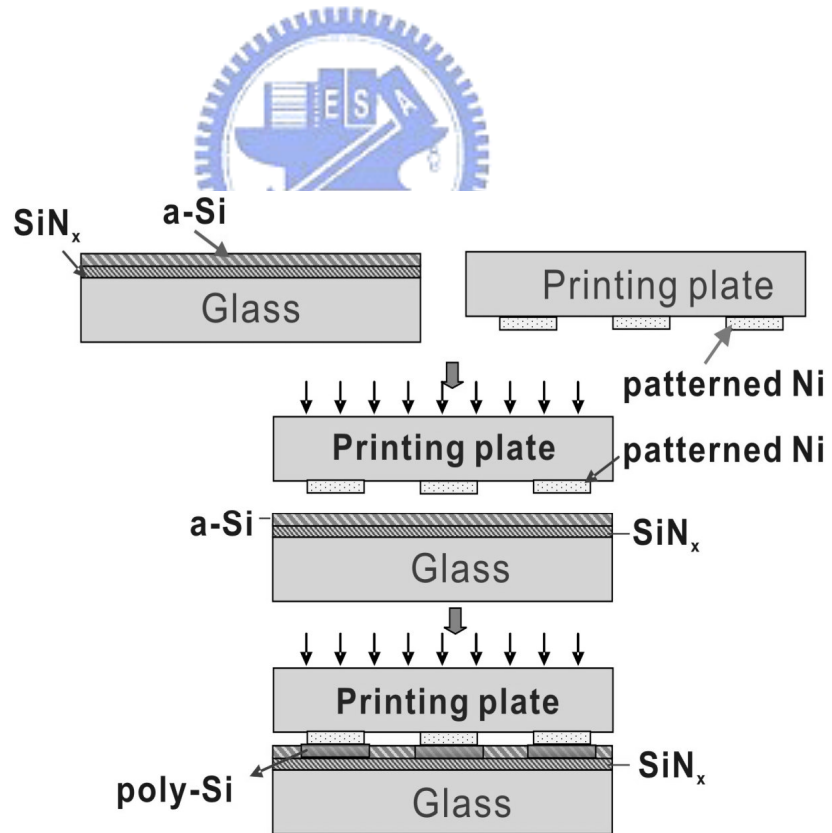


圖 6.2 壓印技術流程圖[113]

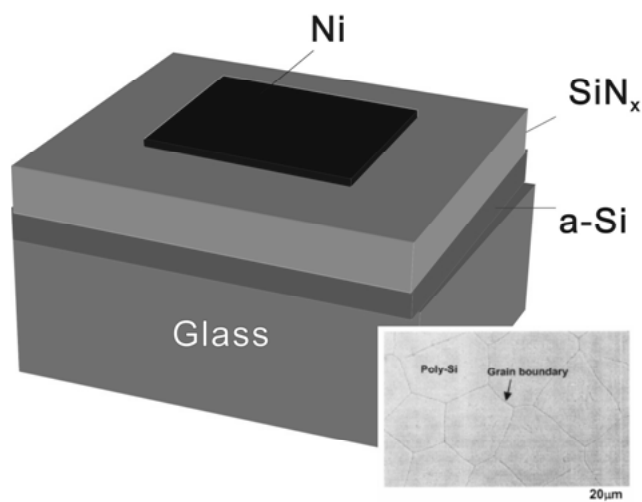


圖 6.3 Choi 等人所提出的大晶粒的製作示意圖及其 SEM 結果[114]

6.2 研究動機



在一些文獻中曾經提出利用 MBE (非超高真空) 在較厚的 silicide 層 ($\sim 1000\text{\AA}$) 成長磊晶 Si/silicide/Si 結構，而其中以 CoSi_2 及 NiSi_2 在 (111) 的矽晶圓上長磊晶的結果最好[116],[117]。而且在 Si(111) 的晶圓上，低溫下 (500°C) 即可得到磊晶的 NiSi_2 [118]，很適合用於低溫多晶矽的製程，因此想用一種新的方式成長出具有磊晶效果的多晶矽薄膜。

由前面的介紹引發了新的想法，提出了一種新的結晶技術，即利用矽晶圓當過濾基板進行鎳誘發結晶。簡單說明一下實驗的設計，首先在 Si wafer 背面鍍覆鎳金屬，並且與另一片已利用微影 (photolithography) 與蝕刻方式來製作完成圖形 (pattern) 的非晶矽膜接觸後，進行退火誘發結晶 (如圖 6.4)。由於鎳不需直接鍍覆在非晶矽薄膜上，可避免鎳金屬直接轉移到非晶矽上。又因鎳金屬鍍覆在另一晶圓背面所以可藉由晶圓當做一過濾之媒介，進而減少鎳金屬的殘留。另外，利用矽晶圓的單晶特性可以讓所誘發的多晶矽會有磊晶 (epitaxy) 的特性，進而改善結晶品質，並改善一般 NILC 結晶在晶粒間會有殘留非晶矽的現象，得到具有優選方向的結晶。

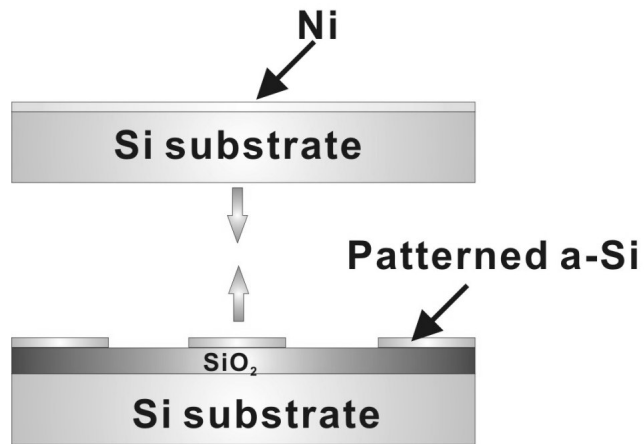


圖 6.4 本研究的主要結構示意圖



6.3 研究方法

方法一：

首先在矽晶圓上鍍覆一層氧化層來模擬玻璃基板(圖 6.5 a)，再利用 LPCVD 沈積一層非晶矽層(圖 6.5 b)，準備另一片當過濾基板的矽晶圓，接著進行微影蝕刻將矽晶圓蝕刻出圖形(圖 6.5 c)，所使用的是反應性離子蝕刻機台進行蝕刻，接著在其背面利用 e-gun 鍍上金屬鎳(圖 6.5 d)，接著將欲接合的兩試片進行一連串的丙酮、去離子水及稀釋的氫氟酸清洗，最後進行加壓退火的動作(圖 6.5 e 及 f)，如圖 6.7 所示加壓的工具是利用不銹鋼和鉬螺帽、鉬螺棒，在加熱時利用他們的熱膨脹係數不同(不銹鋼的熱膨脹係數大於鉬螺帽、鉬螺棒)，所以在加熱後會對試片進行加壓的動作。在兩片試片上墊有石墨墊片是為了避免試片與不銹鋼直接接觸而受污染。最後將試片放入真空爐管(圖 6.8)中退火。

方法二：

首先在矽晶圓上鍍覆一層氧化層來模擬玻璃基板(圖 6.6 a)，再利用 LPCVD 沈積一層非晶矽層(圖 6.6 b)，接著進行微影蝕刻將非晶矽蝕刻出圖形(圖 6.6 c)，另外，準備另一片當過濾基板的矽晶圓在其背面鍍上一層薄薄的 Ni(圖 6.6 d) 接著將其與已圖形化的非晶矽進行表面的清洗，試片清洗先用丙酮在超音波震盪器中清洗，將表面有機物去除，接著再用 dilute HF(HF:H₂O=1:100)將表面自然形成的氧化層(native oxide)去除後，最後進行加壓退火的動作(圖 6.6 e 及 f)，將試片放入真空爐管中退火。

所用的退火爐管如圖 6.8 所示，先做兩次 purge 的動作(通 Ar 氣體，再抽掉)，再通入 Ar 氣體，升溫至 200°C 時再將氣體抽掉，因為這時可以把一些揮發出來的雜質抽掉，最後再通入一次 Ar 氣體，升溫至所要的溫度。

本實驗有分一次退火及二次退火，二次退火的第一階段仍然是使用真空爐管退火，而第二階段是在一般通氮氣的石英爐管中退火。

6.3.1 材料分析

1. 光學顯微鏡(OM)：

利用 OM 來觀察其結晶大小，及結晶狀況

2. 二次電子顯微鏡(SEM)：

利用 SEM 觀察結晶的微結構，試片在 SEM 觀察前需先進行 Secco etching 處理。

3. 穿透式電子顯微鏡(TEM)：

利用穿透式電子顯微鏡觀察結晶的微結構，並判斷結晶的好壞。

4. Raman 光譜儀：

利用 Raman 光譜儀檢測結晶狀態



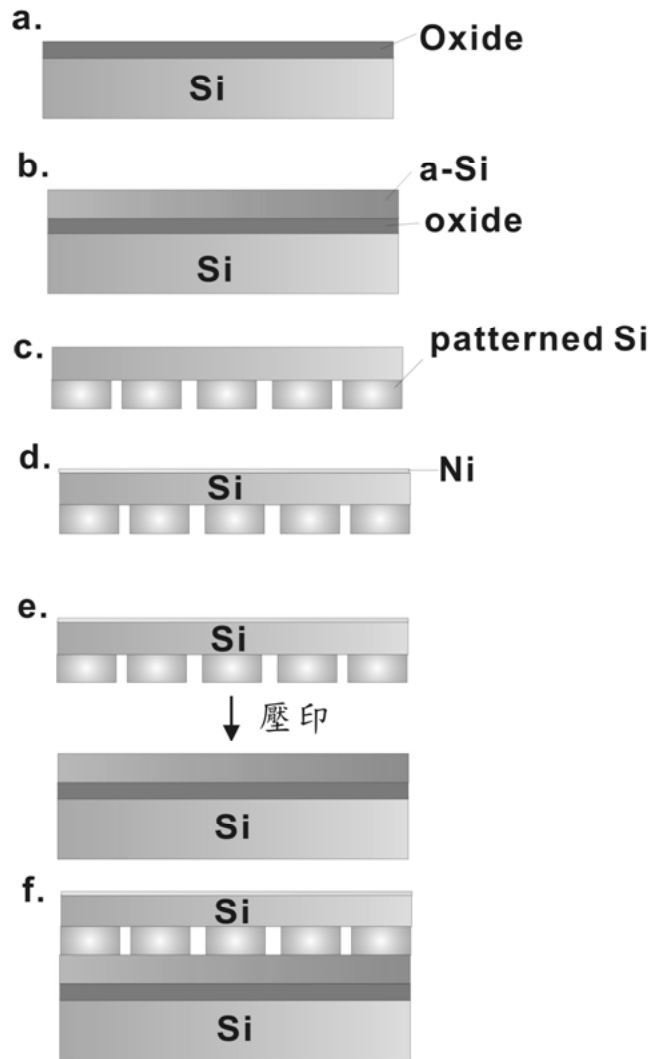


圖 6.5 利用 Si 當過濾基板進行 Ni 誘發結晶的壓印流程(a)沈積氧化層，
 (b)LPCVD 沈積非晶矽薄膜，(c) 將另一片矽晶圓蝕刻出圖形，(d)在另一片矽
 晶圓背面鍍上鎳 (Ni)，(e)將兩片晶圓做壓印的動作，(f) 放至爐管中進行
 退火

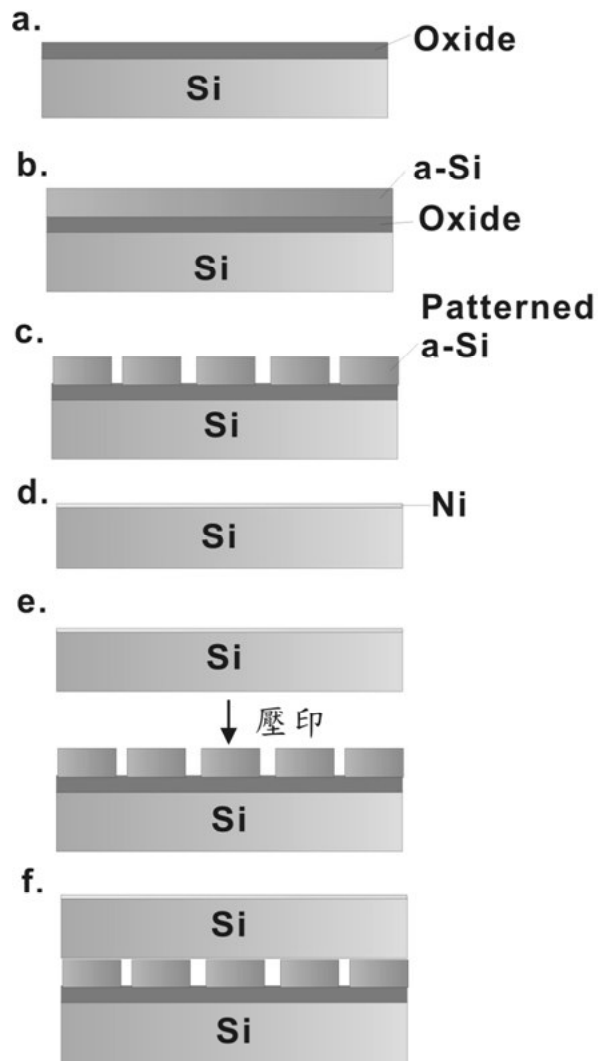


圖 6.6 利用 Si 當過濾基板進行 Ni 誘發結晶的壓印流程(a)沈積氧化層，
 (b)LPCVD 沈積非晶矽薄膜，(c) 將非晶矽膜蝕刻出圖形，(d)在另一片矽晶圓
 背面鍍上鎳 (Ni)，(e)將兩片晶圓做壓印的動作，(f) 放至爐管中進行退火

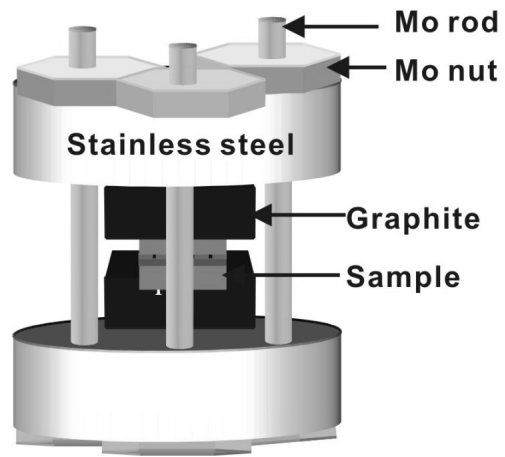


圖 6.7 壓印過程中所使用的夾具構造圖

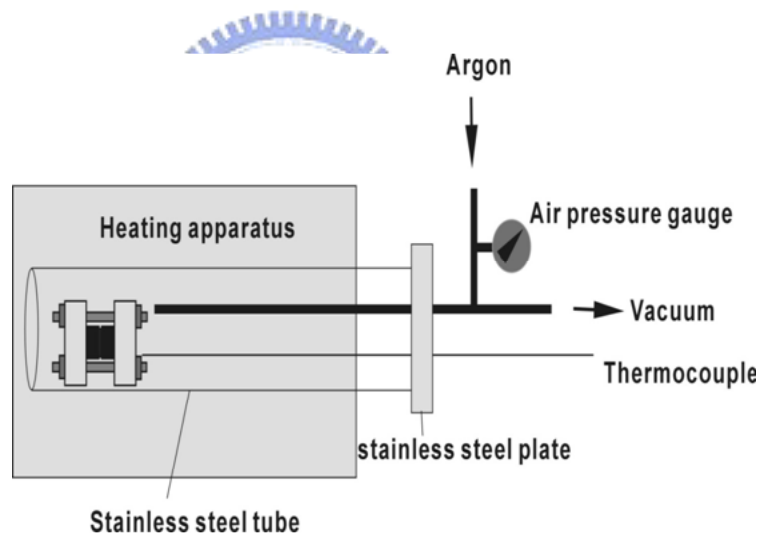


圖 6.8 真空爐管示意圖

6.4 結果與討論

6.4.1 一次退火(背鍍 Ni 20Å)

先利用方法一，如圖 6.5 的流程，即在過濾基板端蝕刻出圖形，然後進行過濾基板誘發結晶的實驗。先來看一下得到的實驗結果，在矽晶圓背面鍍覆 20Å 的 Ni 誘發結晶情形，圖 6.9 是試片在 550 °C 下直接接合退火 12 小時的 OM 照片，試片有經過 Secco etching 處理，由圖 6.9 (a) 有多處剝落的情形，這可能是因為退火過程中 Ni 與 Si 反應形成強的鍵結，因此在分開試片時造成膜的剝離，而由圖 6.9 (b) 的 OM 圖中可看得出來，我們會很容易的發現鎳在晶粒的邊界聚集的現象(圖 6.9(b)中的黑點) 我們再利用 SEM 觀察其微結構，發現照片中的黑點是一些孔洞，這是因為太多的 NiSi₂ 形成聚集在晶粒的邊界處，所以為了減少鎳的污染，因此之後會利用二次退火來改善一次退火的鎳污染嚴重的情形。

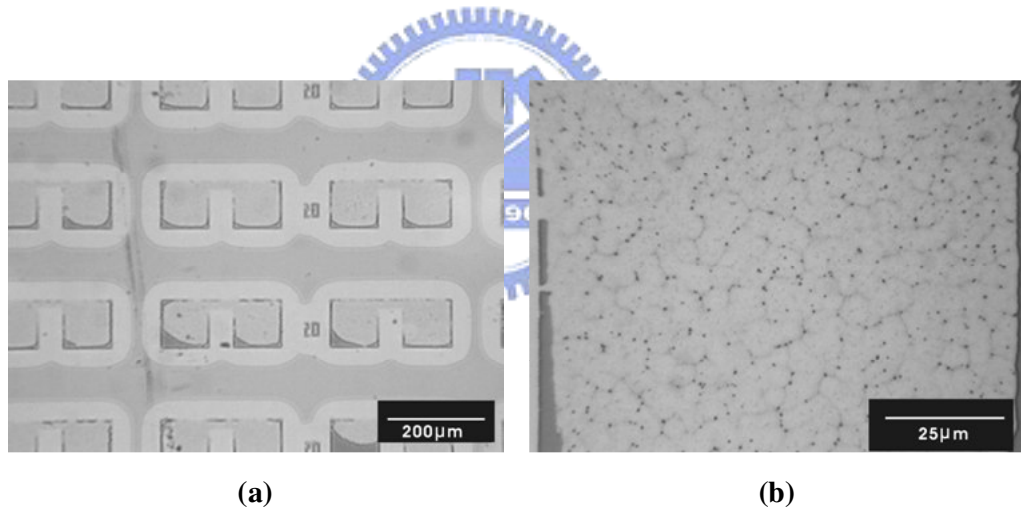


圖 6.9 一次退火的結晶的 OM 影像(a)主動層區域 (b)局部放大圖

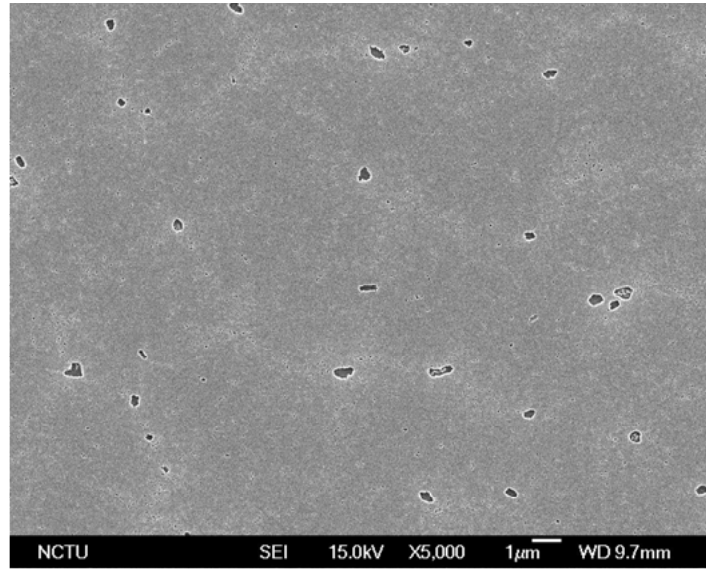


圖 6.10 一次退火的 SEM 影像



6.4.2 二次退火

而在此利用如圖 6.6 所示的方法二來進行，其示意圖如圖 6.11 所示，為了製作元件方便，我們在非晶矽端蝕刻出主動層的形狀，來進行結晶的研究。由於方法一提到的鎳污染的問題，因此在方法二直接採用二次退火進行研究，所謂的二次退火就是將接合的試片先在短時間退火後，再將其分開，將非晶矽端的試片再放到爐管中退火。另外，由於文獻上[116]-[118]提出利用(111)的矽晶圓在 500°C 時就可在磊晶的 NiSi₂ 上成長出磊晶矽，因此先使用(111)矽晶圓當作過濾基板進行誘發結晶的研究。

圖 6.12 的 OM 照片是兩段式退火的結果，第一階段先在真空爐管中退火 3 hr，接著試片分開後，將非晶矽端的試片繼續退火 18 小時，從圖中發現整個主動層已完全結晶，而且晶粒尺寸非常大，大約有 50μm 左右。此外，此過濾基板誘發結晶跟傳統的 NILC 結晶比較，製程時間可縮短，一般 NILC 要製作元件需退火至 48 小時以上。我們利用 Raman 光譜來看其結晶性，並與傳統的 NILC 結晶比較，如圖 6.13 所示。由圖中很明顯的發現，用矽晶圓當過濾基板的方法所得到的結晶的 peak high 遠大於傳統的 NILC 結晶，另外，再利用 TEM 觀察其微結構，由 TEM 影像及其繞射圖形中發現其結晶具有非常好的方向性，而且有比較少的側枝產生，如圖 6.14 所示。由以上的分析結果證明用過濾基板來誘發結晶所得到的結晶品質遠比傳統的 NILC 結晶好。但是，利用 SIMS 分析來量測多晶矽膜中的 Ni 含量時，結果發現用過濾基板的方式所製作的多晶矽膜的 Ni 含量都比傳統的 NILC 多，不管是一次退火還是二次退火大約都多出一個等級(圖 6.15)，可見得太多的 Ni 從矽晶圓過濾基板通過，接下來計算 Ni 在單晶矽中的擴散速率到底有多快。

從文獻中[119]發現 Ni 在單晶矽中的擴散係數如下式：

$$D_{c-Si} = 2 \times 10^{-3} \times e^{-0.47 \text{ eV} / kT} \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

$$k : 8.625 \times 10^{-5} \quad \text{eV/k}$$

在 550°C 下， $D_{c-Si} = \sim 2.66 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，而單晶矽厚度約 525μm，而擴散距離 $L = (Dt)^{1/2}$ ，將 L 和 D 代入後得到時間約 17 分鐘，所以 Ni 在 550°C 下，只需 17 分鐘即可擴散到非晶矽表面，這表示 Ni 在單晶矽中的擴散速率是非常快的，因此第一階段退火 3 小時已有太多 Ni 擴散至非晶矽表面，造成複晶矽薄膜中 Ni 的含量比傳統 NILC 高，另外又因為非晶矽的主動層已定義出來，所以 Ni 擴散時沒地方跑，只能被 trap 在多晶矽薄膜中，這也是造成 Ni 含量高的原因，因此為了減少 Ni 的污染，採取了幾個方式，一是減少矽

晶圓背面的厚度至 3\AA ，另外，非晶矽端不先蝕刻出圖形，以讓 Ni 可以擴散出去，再來就是降低退火的溫度以降低 Ni 的擴散係數，另外，也找其他方向的矽晶圓當過濾基板，以找到最適合誘發結晶的條件。

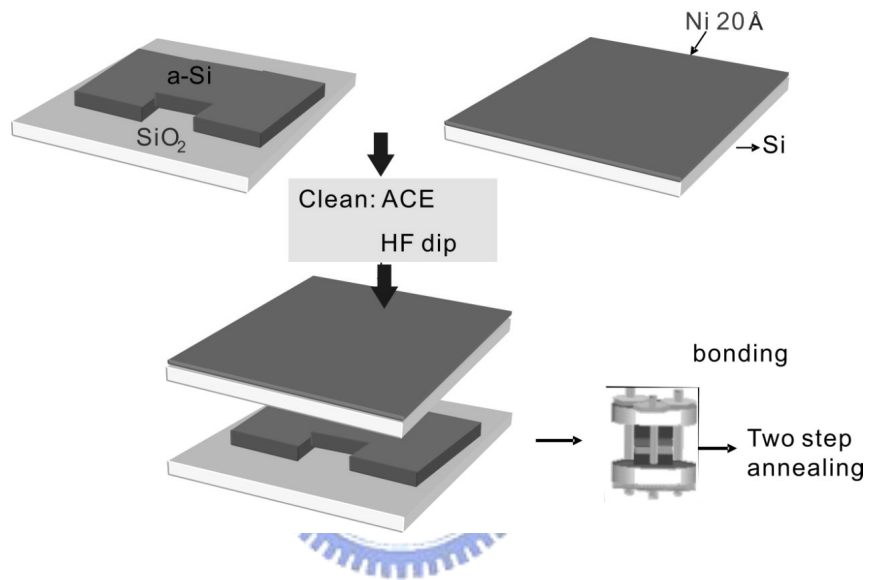


圖 6.11 方法二實驗設置圖

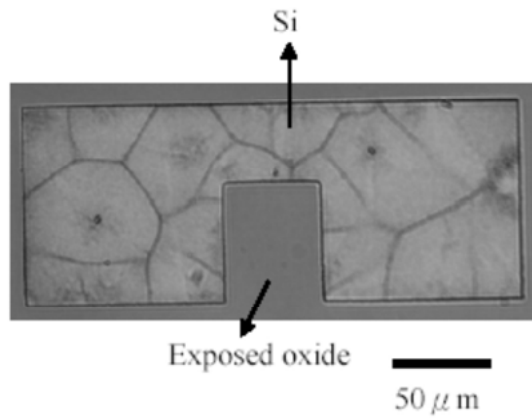


圖 6.12 過濾基板誘發結晶的 OM 影像，兩階段退火 (3hr+18hr)

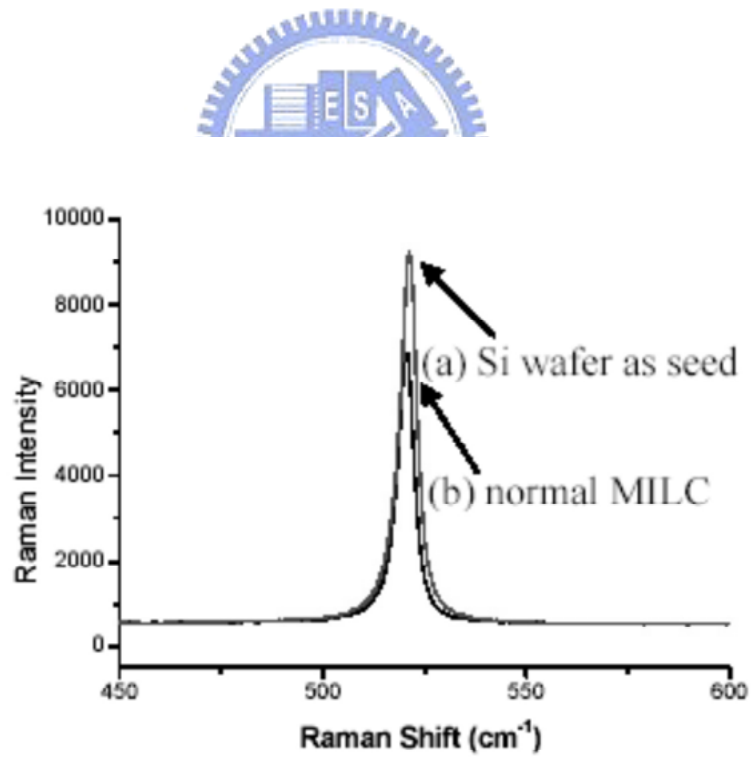


圖 6.13 傳統NILC 結晶與矽晶圓過濾基板誘發結晶的 Raman 光譜比較

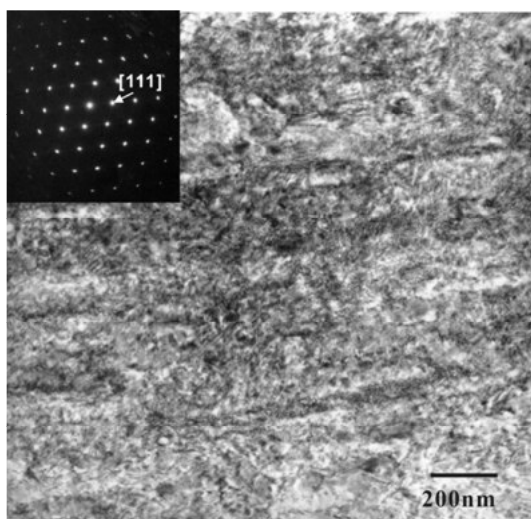


圖 6.14 過濾基板誘發結晶的 TEM 影像及其繞射圖

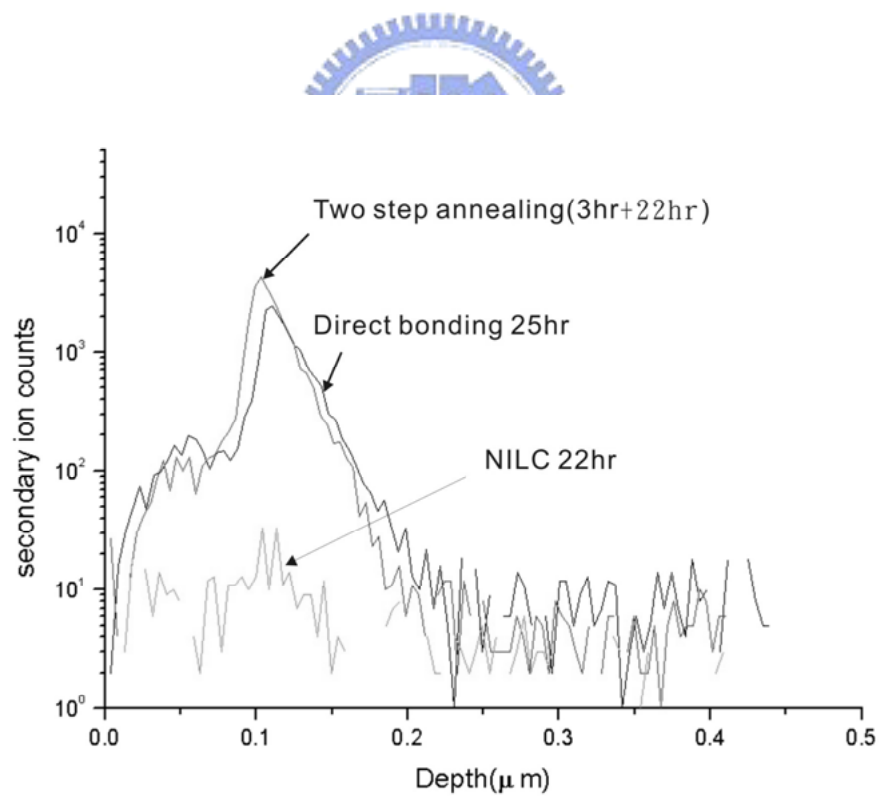


圖 6.15 過濾基板誘發結晶與傳統 NILC 結晶中的 Ni 含量的 SIMS 分析

6.4.3 不同方向的矽晶圓過濾基板誘發結晶的研究

為了避免 Ni 的污染，因此將實驗的裝置重新設計，如圖 6.16 所示，只鍍 3Å 的 Ni 在過濾基板的背面，而且在非晶矽端不蝕刻出圖形，退火方式也是採用兩階段退火。

首先比較一下不同的方向的矽晶圓過濾基板對鎳誘發結晶速率的影響，圖 6.14 的 OM 圖是利用不同指向的矽晶圓當過濾基板所得到的結晶，矽晶圓背面 Ni 的厚度是 3Å (圖 6.16)，將試片接合後在 550°C 下退火 30 分鐘，之後分開試片，將非晶矽端的試片利用 OM 進行觀察。由圖中可以看出得來 Ni 在 (100) 的矽晶圓的擴散速率是最快的，因此也得到最大的結晶晶粒，其晶粒尺寸約 20μm，而 Ni 在 (110) 矽晶圓中的擴散速率是最慢的，其得到的晶粒尺寸約有 10μm，而(111)約有 15μm。再利用 SEM 來看一下結晶結構，試片有經過 Secco etching 處理，圖 6.18(a)是利用(111)矽晶圓過濾基板進行誘發結晶得到的晶粒結構，而圖 6.18 (b) 為其放大圖，由圖中可發現其結構並不完美，有很多孔洞在其中，這些孔洞有兩種原因，一個是因為退火時間太短，所以非晶矽並未完全結晶，另一個是 NiSi₂ 的形成造成的。因此我們將同樣製程參數的試片繼續退火，來觀察其微結構的變化。

圖 6.19 是不同指向的過濾基板所誘發的結晶再繼續退火第二階段的 OM 圖。由圖中很明顯的看出第一階段的成核結晶的地方還可以很清楚的分辨出來。我們利用 SEM 觀察其第一階段結晶區域經過第二階段退火後微結構上的變化，如圖 6.20 所示。結果發現原來的孔洞依然存在，而且第一階段時的成核結晶區域越大時，則孔洞越多。這是因為當 Ni 擴散到 a-Si 表面時，與 Si 反應所形成的 NiSi₂ 太多造成的[120]，因此除了誘發結晶的前端有 NiSi₂ 之外，還有很多殘留在原處，所以試片經過 Secco etching 處理後，就發現孔洞的出現，而此 NiSi₂ 的存在將會減損 TFT 的特性，NiSi₂ 會扮演捕陷(trap)的角色，而且形成再結合中心(recombination center)而產生漏電流[121]，因此 NILC TFT 元件在關閉時，大量的漏電流產生是由於在高電場下，汲極(drain)端的捕陷(trap)造成的，所以 NiSi₂ 的存在將造成 on current 降低及增加漏電流，因此必須要減少第一階段成核結晶的區域，我們由圖 6.17 發現(110)過濾基板的第一階段成核結晶部分是最少的，因此之後的結晶研究就選擇此過濾基板進行。

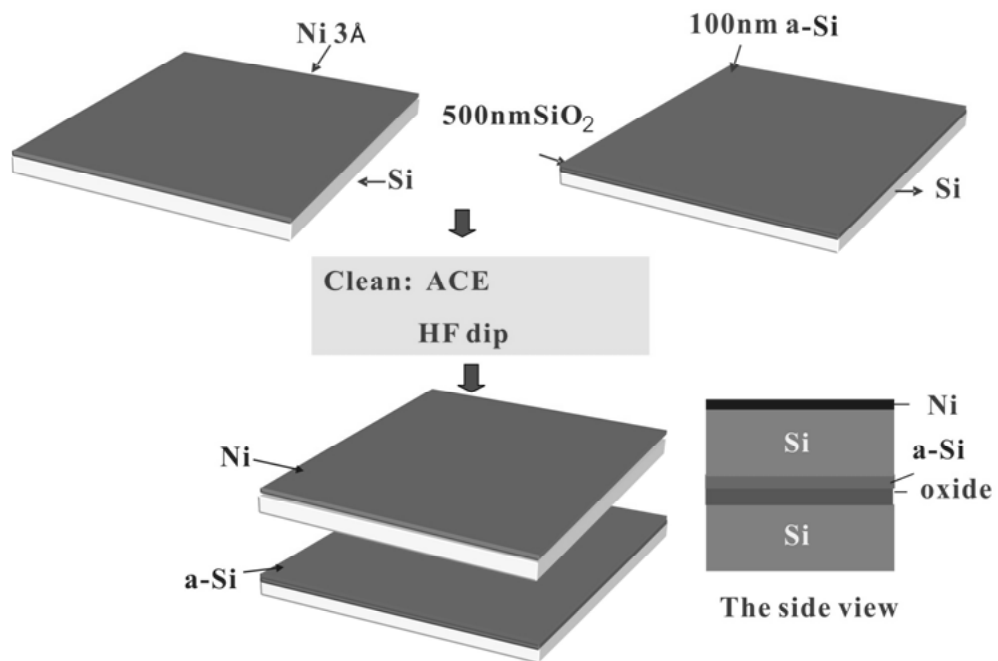
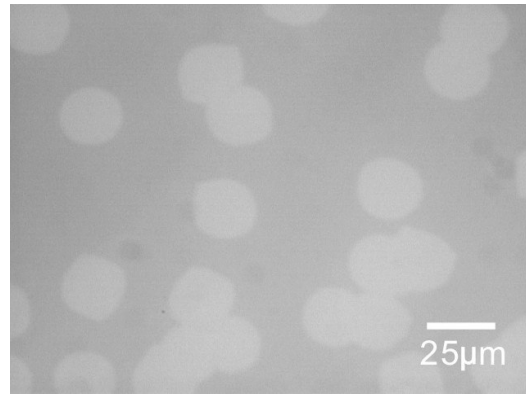
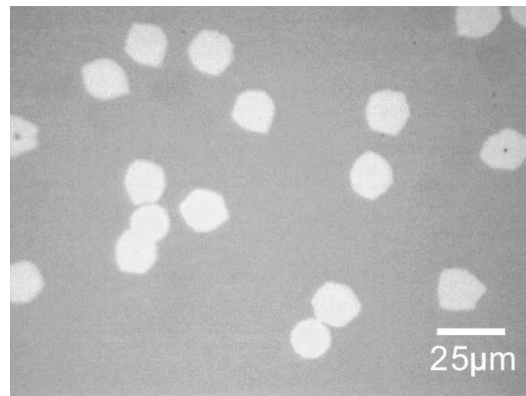


圖 6.16 實驗設置圖

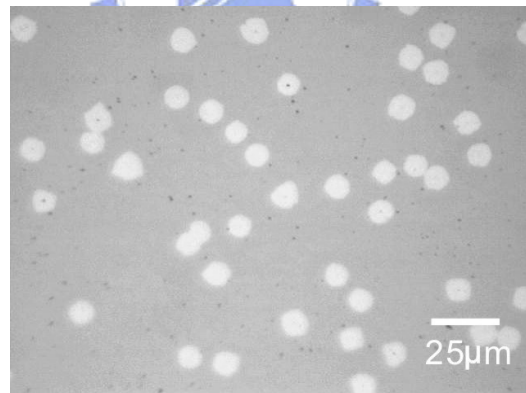




(a)

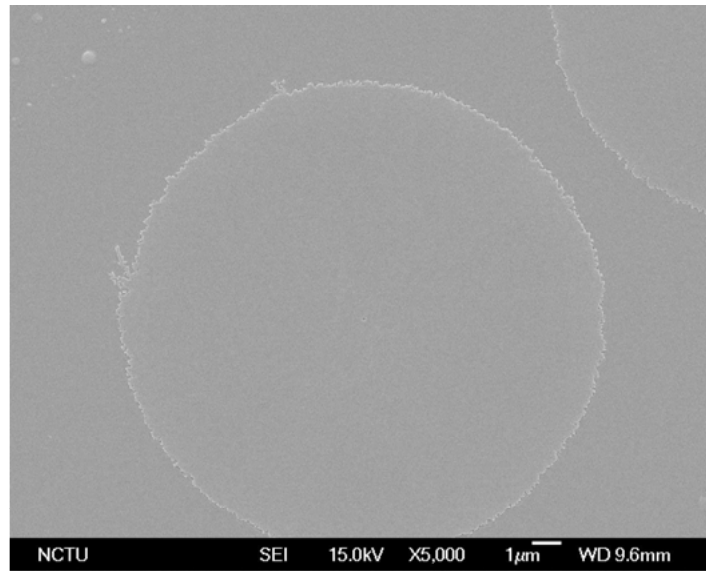


(b)

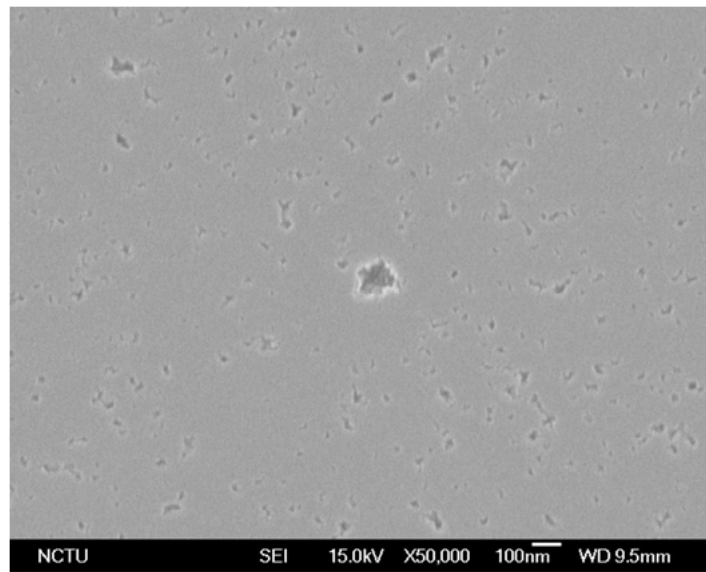


(c)

圖 6.17 分別是利用(a).(100) (b).(111) (c).(110)矽晶圓當過濾基板進行鎳誘發結晶的 OM 照片



(a)



(b)

圖 6.18 為(111)Si 過濾基板誘發結晶的 SEM 照片，退火參數為 550°C 30 min，試片經過 Secco etching 處理

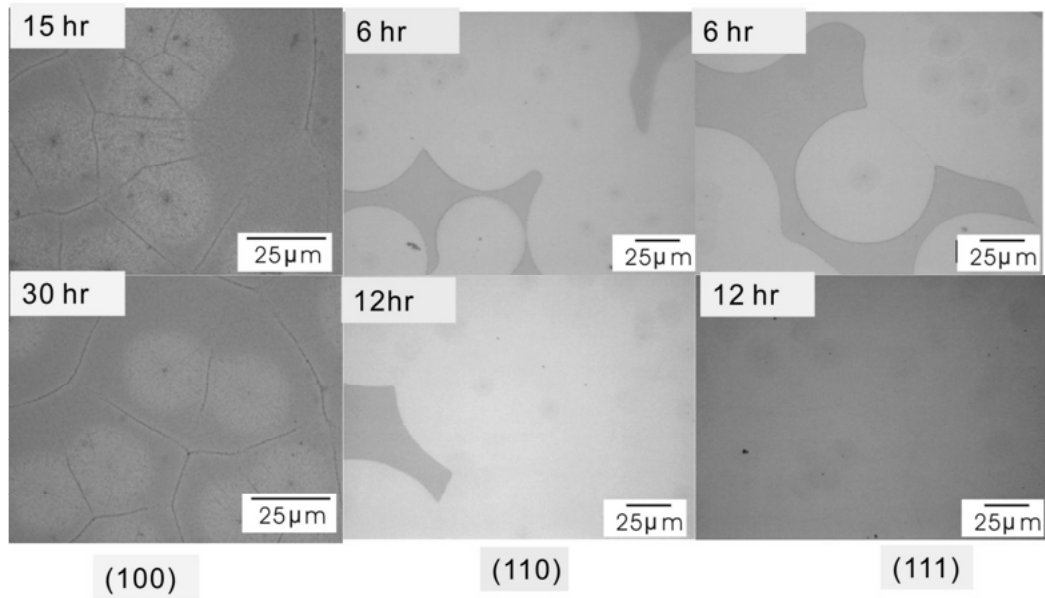


圖 6.19 不同指向的過濾基板所誘發的結晶再繼續退火第二階段的 OM 圖

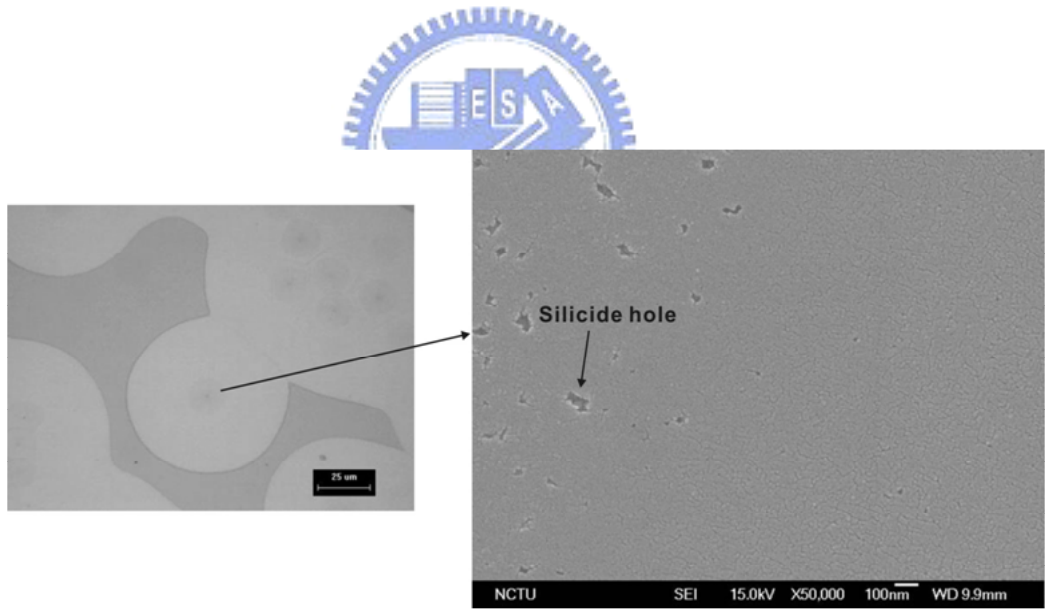


圖 6.20 退火 12hr 後第一階段成核結晶區域微結構變化的 SEM 圖，使用(111)Si 的過濾基板

6.4.4 減少晶粒邊界處的 Ni 污染

如圖 6.21 所示，晶粒邊界在 Secco etching 處理過後也會出現一些孔洞，而這些孔洞是因為 NiSi_2 誘發結晶時，結晶前端與其他結晶前端相遇時所造成的，而晶界往往是減損 TFT 特性的主要的缺陷，所以為了提升 TFT 的特性，就要想辦法減少晶界缺陷，因此我們採用了兩階段的退火來減少晶界處的 Ni 污染。

首先，第一階段退火採用 500°C 2hr，這是因為 550°C 溫度下，Ni 的擴散速率太快，會有太多的 Ni 跑到 a-Si 表面造成 Ni 污染，因此才把第一階段溫度降到 500°C 。之後再將試片在 550°C 進行第二階段退火 12hr。另外有一組實驗對照組，直接在 550°C 下接合退火 12hr，結果如圖 6.22 的 SEM 照片所示。試片有經過 $\text{NH}_4\text{F}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=10:50:400$ 配方的蝕刻液進行處理，此蝕刻液只會對 NiSi_2 進行蝕刻而不會傷害非晶矽及多晶矽膜。由圖中可看出明顯的差別，圖 6.22 (a) 的對照組，晶粒邊界的洞又多又大，而我們採用的兩階段退火的晶粒邊界已經幾乎看不到洞了，這是因為兩階段退火的確可適當的控制第一階段的成核結晶部分，避免成核點太多，因此誘發結晶時 Ni 也會剛好消耗完，可避免晶界處的 NiSi_2 聚集，而影響結晶性。

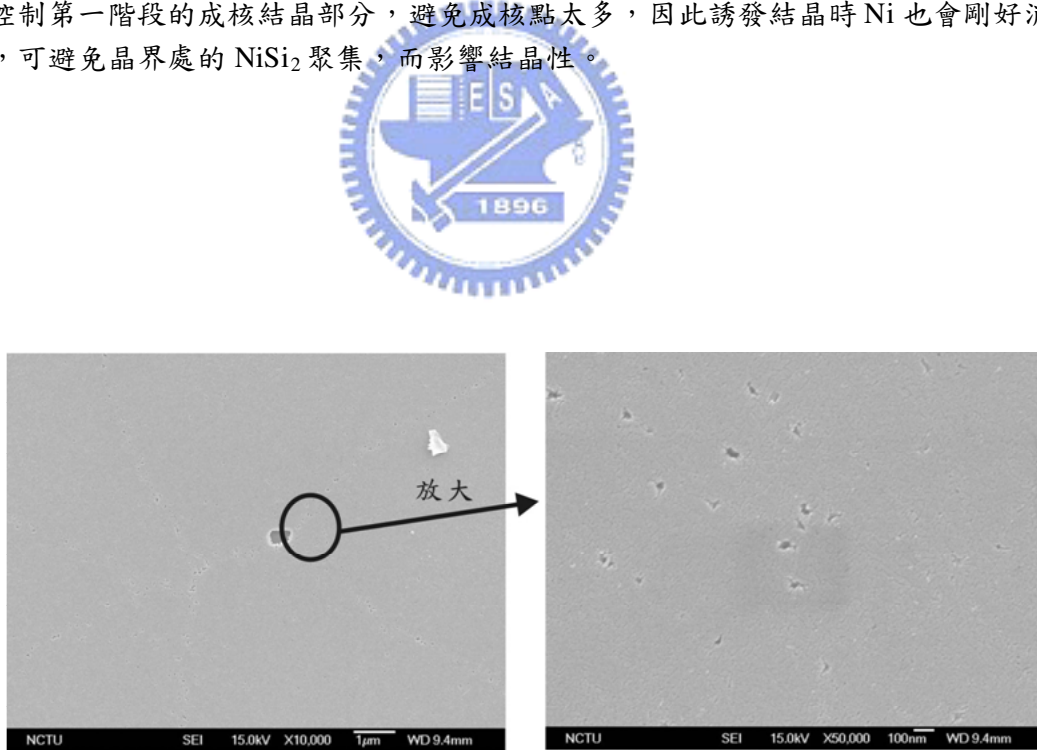
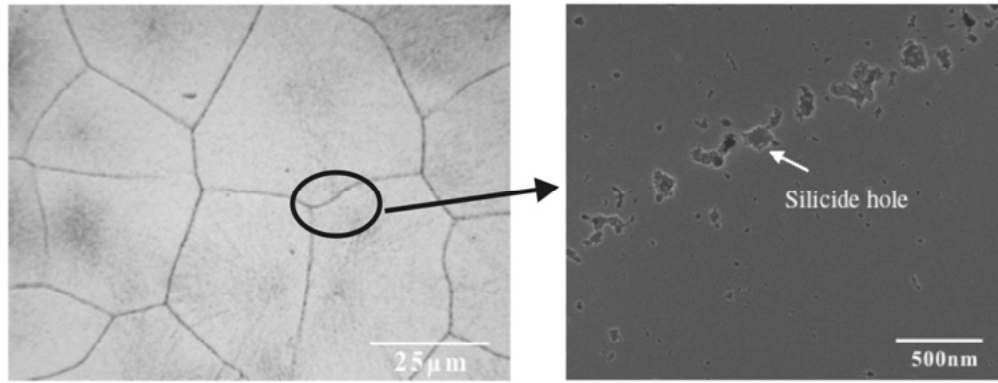
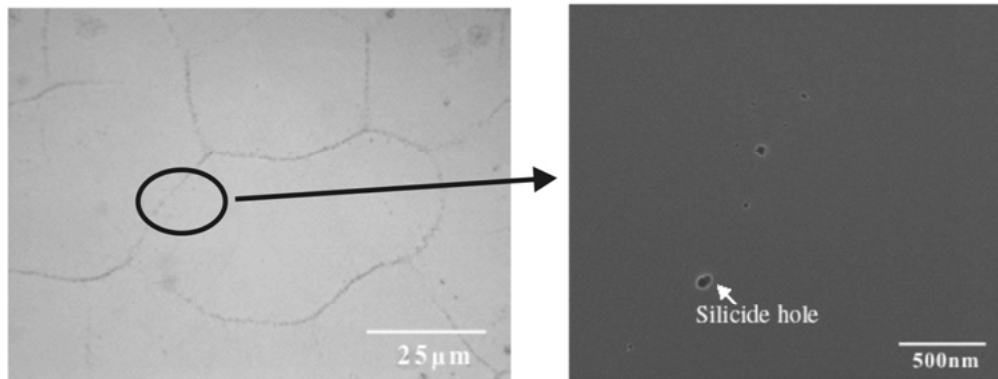


圖 6.21 晶粒邊界 SEM 影像



(a)



(b)

圖 6.22 (a)直接接合退火與 (b) 兩階段退火結晶微結構的 SEM 照片

6.4.5 過濾基板誘發結晶機制探討

在2003年由Choi提出利用 SiN_x 當filter進行誘發結晶的機制[114]，他提到在 850°C 時因為Ni在 SiN_x 中的擴散係數約 $4.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，與在 450°C 時Ni在非晶矽中的擴散係數差不多，所以 SiN_x 可以當作一個很好的擴散阻障層，而因此可以控制Ni在a-Si上的成核數目，以得到較大的結晶晶粒，如圖6.230示意圖所示。而我們研究中是利用矽晶圓當filter，Ni在 550°C 時，在矽晶圓中的擴散係數是 2.66×10^{-6} ，遠大於 SiN_x ，因此Ni的擴散是非常快的，但因為矽晶圓本身也會和Ni反應形成其他的金屬矽化物的相[121]，如圖6.24所示，而我們去針對矽晶圓過濾基板在接合退火分開後，用x-ray來分析過濾基板表面的金屬矽化物相，結果如圖6.25所示，Ni在退火過程中的確會跟c-Si反應，因此也會過濾掉一些Ni，而且只要利用兩段式退火，也可控制成核數目，並可得到大的晶粒，所以矽晶圓也是一個很好的過濾器。而Ni也是經由矽晶圓擴散至a-Si表面形成NiSi₂的核，所以適當的利用退火溫度及時間來控制成核數目，就可得到大的高品質的晶粒。

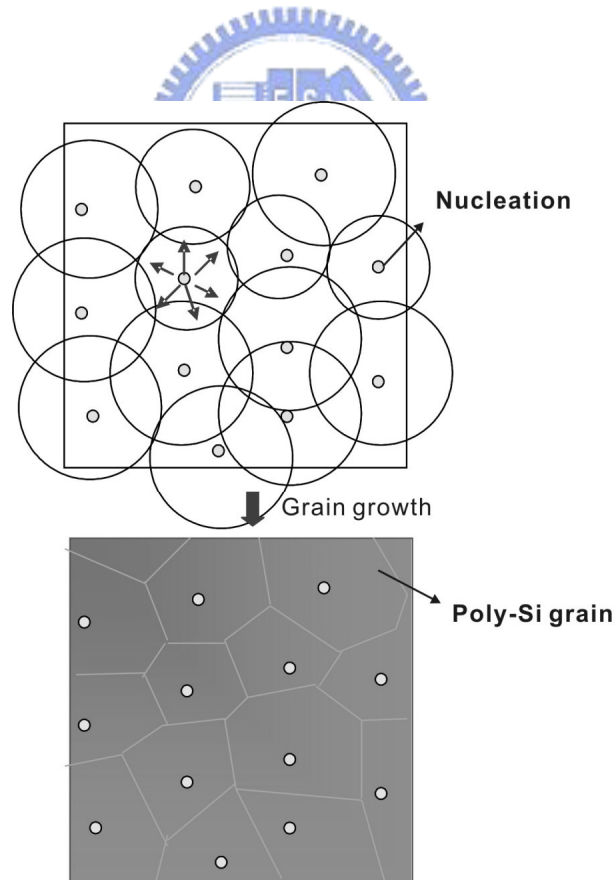
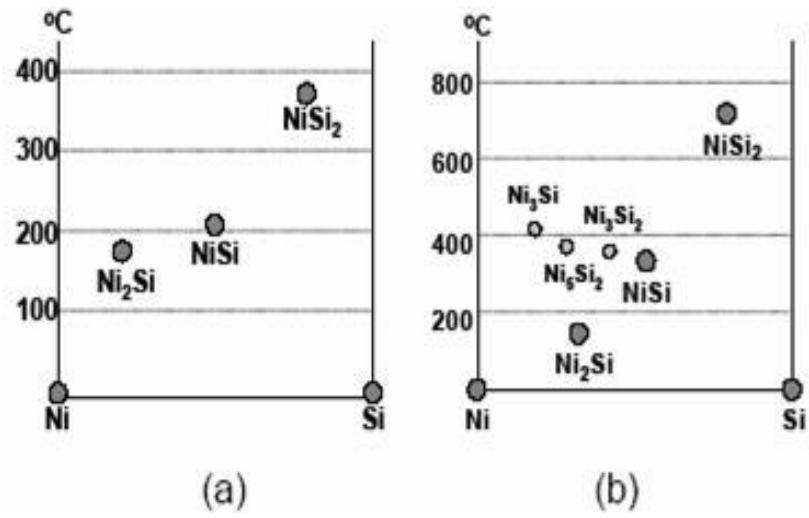


圖 6.23 Ni 經由 SiN_x 過濾器(filter) 誘發結晶的示意圖[114]



a-Si

c-Si

圖 6.24 Ni 與 a-Si 及 c-Si 在不同溫度下形成的相[121]

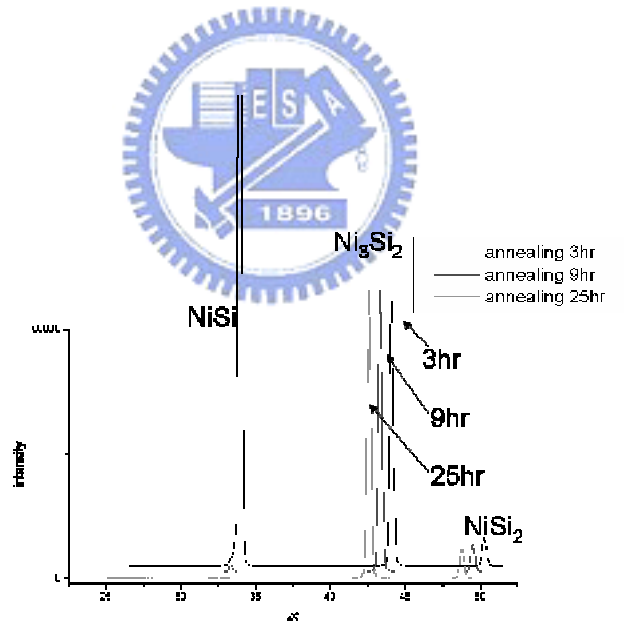


圖 6.25 Ni 與矽晶圓在 550°C 時反應形成的相

6.5 結論

利用矽晶圓當過濾基板來進行誘發結晶的研究第一次被提出來。利用兩階段退火方法可得到 $50\mu\text{m}$ 的大晶粒，而且經由 Raman 及 TEM 分析，證實其結晶品質相當好。而利用適當的控制第一階段的退火溫度及時間，即能控制成核數目，以得到大的晶粒。

另外，由於 NiSi_2 存在於多晶矽膜中會造成 on current 降低及漏電流增加，因此利用 (110) 的過濾基板進行結晶的研究，可以減少 NiSi_2 的污染。第一階段的退火溫度控制在 500°C 時能夠有效的減少成核點並減少晶界處的污染，而提升結晶的品質。

