

XeF 準分子雷射退火之低溫多晶矽薄膜再結晶特性研究與分析

Characteristic Analysis of Low Temperature Polycrystalline Silicon Thin Films Prepared by XeF Excimer Laser Annealing

郭啟全 葉文昌 鄭正元 陳佳斌

Chil-Chyuan Kuo Wen-chang Yeh Jeng-Ywan Jeng Chia-Bin Chen

摘要

本研究針對 900Å 厚之非晶矽薄膜，於 XeF 準分子雷射($\lambda=351\text{nm}$, pulse duration=25ns, frequency= 1Hz) 退火期間之矽薄膜相變化特性之探討，並藉由 AFM 原子力顯微鏡觀察退火後多晶矽薄膜之表面形貌，研究結果發現，於矽膜近乎全熔時，矽薄膜之表面粗糙度 RMS 達最大值；當矽膜達到全熔時，矽薄膜之表面粗糙度又下降。此結果與運用 FE-SEM 觀察之晶粒大小分佈趨勢以及運用線上光學診斷技術於矽薄膜相變化機制之分析結果相符合。

關鍵詞：XeF 準分子雷射退火、相變化、表面形貌

ABSTRACT

XeF excimer laser-induced melting and recrystallization of 900Å thick amorphous silicon is investigated using robust in-situ time-resolved optical reflection and transmission measurements (TRORT) with nanosecond time resolution. Three distinct regrowth regimes are found using various excimer laser fluences. These phase transformations are consistent with the recrystallized polycrystalline silicon morphologies. The correlation between surface roughness and grain size is also determined. The microstructure analysis of the irradiated region is studied with field emission scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and atomic force microscopy.

Keywords : XeF excimer laser annealing, phase transformation, surface morphology

一、前言

非晶矽薄膜受到準分子雷射照射後會產生薄膜的熔化與再結晶，依照準分子雷射能量密度(Fluence)大小，有三個重要臨界點：(1)完全熔化之能量密度(Complete Melting Fluence，簡稱 Fc)、(2)臨界熔化之能量密度(Threshold Melting Fluence，簡稱 Ft)、(3)部分熔化之能量密度(Partial Melting Fluence，簡稱 Fp)。當能量密度略低於完全熔化之能量密度時，非晶矽薄膜處於幾乎完全被熔融的狀態，晶界會隨著固/液介面往平行薄膜方向形成側向結晶而獲得最大的結晶晶粒；若能量密度

介於完全熔化之能量密度與臨界熔化之能量密度時，熔融矽之結晶模式屬於三維的成長模式，且結晶晶粒尺寸則會隨能量密度的增加而增加；若是能量密度遠大於完全熔化之能量密度時，非晶矽薄膜會完全被熔融，熔融矽則在極大過冷度下產生均質亂度成核，造成晶粒尺寸快速的變小。如圖 1 所示，(a)為部分熔融區域晶粒成長示意圖、(b)為完全熔融區域晶粒成長示意圖、(c)為近乎全熔融區域晶粒成長示意圖。

目前於低溫多晶矽薄膜電晶體(LTPS TFTs)的製程中，已有高溫爐管回火、光熱回火之固相結晶法[1~2]，另外還有運用 Argon 雷射或準分子雷射為熱源之液相結晶法[3-4]，其中準分子雷射再結晶

郭啟全 國立台灣科技大學機械工程系研究生
明志科技大學機械工程系講師
葉文昌 國立台灣科技大學電子工程系助理教授
鄭正元 國立台灣科技大學機械工程系教授
陳佳斌 國立台灣科技大學機械工程系研究生

法(Excimer Laser Annealing, ELA) 優點為, 可以有效減少晶粒內部缺陷密度而消除自由載子傳導的限制, 並提升電子移動率(electron mobility), 但是表面粗糙度將是一個重要的議題[5], 因為它將降低閘極絕緣膜可靠度。本研究運用 XeF 準分子雷射為加熱熱源, 直接於 900Å 之非晶矽薄膜進行退火, 並運用光學檢測技術, 即時線上觀察其相變化機制, 並運用 AFM 原子力顯微鏡, 觀察矽薄膜之表面形貌變化, 並分析其結果。

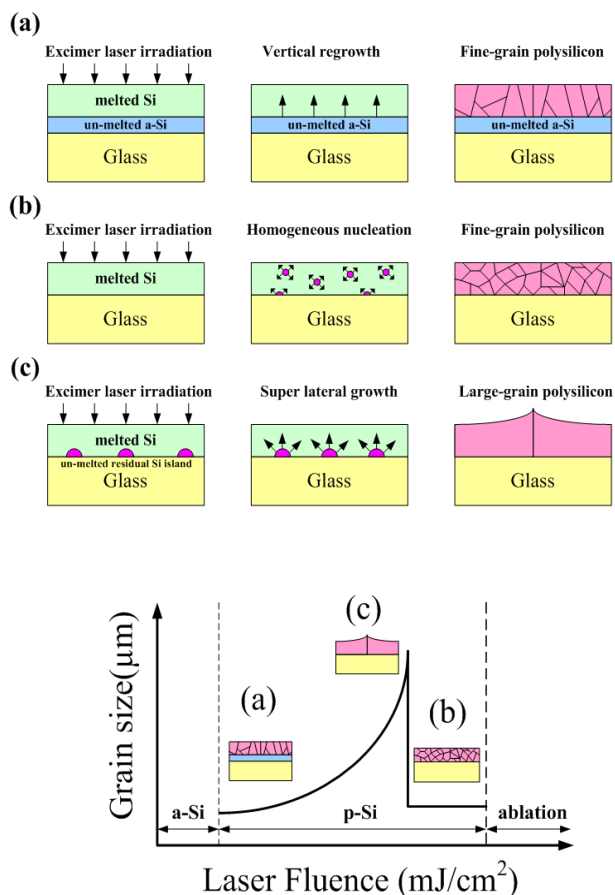


圖 1 三種晶粒成長之二維示意圖

二、實驗程序

本研究之試片結構, 為玻璃基板上鍍 900Å 厚之非晶矽膜。玻璃基板規格: 康寧 1737、厚度為 0.7 mm, 尺寸為 20mm×20mm。試片準備過程: (1)清洗玻璃基板: 去離子水超音波洗淨 3 次(1 分鐘/次)、煮沸丙酮 5 分鐘、丙酮超音波洗淨 2 分鐘、去離子水超音波洗淨 3 次(1 分鐘/次)、介面活性劑 3 次(2 分鐘/次)、去離子水超音波洗淨 3 次(1 分鐘/次); (2)沉積 SiO₂ 膜: 運用 PECVD(AKT 1600)進行 3000Å 厚之 SiO₂ 膜。(3)沉積 a-Si 膜: 運用

PECVD(AKT 1600)進行 900Å 厚之非晶矽膜蒸鍍。

本研究運用 XeF 準分子雷射為加熱熱源 (波長 351nm, 脈衝持續時間 25ns、脈衝重複率 1 Hz), 準分子雷射輸出後傳至分光鏡, 10%準分子雷射穿透分光鏡並提供觸發之光偵測器觸發使用, 90%準分子雷射經過平凸透鏡聚焦於非晶矽薄膜表面處, 試片藉由鎖於精密移動平台上懸臂樑之試片夾所夾持, 整個準分子雷射退火矽膜製程於常溫常壓之大氣環境下進行。藉由調整不同之準分子雷射能量進行矽膜退火同時, 運用 He-Ne 雷射為檢測光源, 搭配反射以及穿透之光偵測器(Si PIN photodetector)以及數位示波器進行非晶矽膜再結晶機制之探討。

為了防止準分子雷射進入光偵測器, 因此於光偵測器前面加裝 633 nm 之濾鏡, He-Ne 雷射與試片夾角為 45 度、距離 150mm, 波長 633nm、輸出功率 0.8mW、光束直徑 0.48mm、光束模式 TEM₀₀。光偵測適合波長範圍 400~900 nm 之訊號量測, 受光面積直徑為 ϕ 0.4mm, 所偵測到之訊號, 可透過 BNC 接線將準分子雷射退火矽膜期間, He-Ne 雷射透過試片之穿透與反射光訊號傳輸至示波器進行解析。示波器為 Lecroy, 頻寬為 500MHz, 取樣率為 2GS/sec。

準分子雷射退火後之試片可藉由金相顯微鏡來進行初步觀察, 並判定準分子雷射能量密度門檻值、矽膜部分熔融之準分子雷射能量密度、矽膜完全熔融之準分子雷射能量密度、矽膜近乎完全熔融之準分子雷射能量密度、矽膜剝落之準分子雷射能量密度以及晶粒之大約尺寸, 並以原子力顯微鏡 (Digital Instruments NanoScope AFM) 之輕拍 (tapping mode) 方式觀察退火後多晶矽膜之表面形貌(surface morphology)。此外, 為了進一步了解矽膜表面之微觀結構, 準分子雷射退火後之試片可藉由 secco etching 約 90 秒, 進行蝕刻晶粒邊界後, 再運用高解析熱電子型場發射掃描電子顯微鏡(Oxford JEOL JSM-6500F FE-SEM)來觀察矽膜表面微觀結構。

三、結果與討論

本研究運用單發準分子雷射進行矽膜退火, 主要原因是為了避免多發數準分子雷射退火矽膜時產

生光學干涉效應之缺失[6]。矽膜經過 XeF 準分子雷射照射後，僅有最上層 200Å 左右厚之非晶矽直接吸收準分子雷射能量[7]，但非晶矽之熱擴散長度約 100 nm[8]，所以入射薄膜之準分子雷射能量幾乎全部集中於矽薄膜表面而造成表面局部高溫。當溫度高於非晶矽之熔點 1143 °C 則會造成非晶矽的熔融，再凝固結晶成為多晶矽[9]。經過單發之 XeF 準分子雷射退火區域之巨觀形貌，如圖 2 所示。藉由巨觀表面形貌的觀察定義其能量密度門檻值 F_t 為 100 mJ/cm²，完全熔融之能量密度 F_c 為 200mJ/cm²，能量密度介於 F_t 與 F_c 之間為部分熔融之能量密度 F_p 。運用原子力顯微鏡觀察之準分子雷射退火區域之表面粗度，如圖 3、4 所示，當準分子雷射能量超過矽膜表面熔化之門檻值後至矽膜近乎完全熔化區段(100mJ/cm²~190mJ/cm²)，矽膜表面粗糙度之均方根值(RMS)將隨著準分子雷射能量密度的增加有跟著增加的趨勢，於矽膜近乎全熔之準分子雷射能量密度 190mJ/cm²時，矽膜表面粗糙度 RMS 達最大值 8.282nm，但是當準分子雷射能量密度超過 200 mJ/cm² 至矽剝落之準分子雷射能量密度 225 mJ/cm² 期間，矽膜表面粗糙度 RMS 又降為 6.552nm 左右，主要原因為矽膜表面粗糙度與多晶之晶粒大小有關聯性。如圖 4 所示，晶粒尺寸變大當然矽膜表面粗糙度會跟著增加，晶粒尺寸變小當然矽膜表面粗糙度會跟著降低。造成矽膜表面粗糙度增大的因素包括：(1) 在電漿輔助化學氣相沈積非晶矽膜時，氫原子會與非晶矽之鍵結產生結合而存在薄膜之中，準分子雷射能量則會打斷 Si-H 之鍵結，使氫原子相互結合成為氫分子，最終由薄膜表面溢出[10]；(2) 矽膜在熔融與凝固的相變化過程中，受到固態矽與液態矽之 10%密度變動(固態密度為 2.53 g/cm³，液態密度為 2.3 g/cm³) 提供驅動力的影響而產生毛細作用波[11]。

如圖 5 所示為運用線上光學檢測技術於準分子雷射能量密度為 175 mJ/cm² 照射矽膜後所截取之 TRORT 訊號圖，於反射波形中觀察出有 2 個凸波(peak)出現，非晶矽膜經過準分子雷射照射後於 8ns 開始於表面產生熔融 (a 點)，並於 14ns 第一個凸波出現 (c 點)，37ns 出現第二個凸波 (e 點)，產生此現象原因為表面矽膜中受到準分子雷射造射後，產生熔融並於凝固後釋放出潛熱(latent heat)而引起下面部份非晶矽產生熔融，此現象稱

為爆炸結晶(explosive crystallization, EC) (b~e 點)。爆炸結晶是被用來形容固/液結晶界面快速前進或遠離熱、光或機械源頭的物理現象。1984 年由學者 Narayan[12]提出薄膜在雷射或是電子束的照射(加熱)條件下，有兩種爆炸結晶模式同時發生：(1)XCR-1：結晶速度約 2m/s，會對液相結晶造成影響；(2)XCR-2：結晶速度約 12m/s，初期推測是發生於固相，但近期已確定是發生於液相。相對於 XCR-2 而言，XCR-1 會形成較粗大的結晶晶粒。

矽膜熔融時間為 92ns，最後反射波形隨著熔融矽變成多晶矽而驅於水平；由穿透波形觀察出，整體矽膜於 69ns 有結晶核產生時，並開始凝固成多晶矽，因此整體矽膜之開始凝固時間比表面矽膜之開始凝固時間延遲 32ns，當整體熔融矽膜逐漸變成多晶矽後，穿透波形即驅於水平。當準分子雷射能量密度提高到能夠將爆炸結晶所引起之小晶粒再一次熔化，並進入主要熔化(primary melt)階段，於液相/固相之交界面處，小晶粒會有磊晶現象產生，此階段之結晶機制將由小晶粒以緩慢速度結以本質非均質成核結晶至表面，而導致表面有粗糙的多晶矽產生，此外磊晶成長所產生之晶界可以在矽膜完全熔化區域視為橫向長晶或晶粒成長之來源。

當準分子雷射能量密度提高至 190 mJ/cm²，由於此能量可以防止均質成核產生，並產生之晶粒尺寸將達到最大值，此能量密度之矽膜結晶機制示意圖，如圖 6 所示：(a)試片未經過準分子雷射照射之前情形；(b)試片經過準分子雷射能量 190mJ/cm² 照射，矽膜產生爆炸結晶情形(FG poly-Si)；(c)後續之準分子雷射照射；(d)矽膜上面變成 coarse-grained polycrystalline silicon，矽膜下面仍是 fine-grained polycrystalline silicon。經由 SEM 觀察準分子雷射能量密度 190 mJ/cm² 試片，發現有晶粒直徑將近 1μm 之 SLG(super lateral growth)晶粒，如圖 7 所示。並經拉曼光譜光譜儀(Raman Spectroscopy)評估多晶矽之品質，如圖 8 所示，多晶矽之拉曼位移(shift)中心位於 510~520 cm⁻¹ 間且 FWHM 僅 7cm⁻¹，因此可以判定準分子雷射退火後之多晶矽品質非常優良。矽膜部分熔化至完全熔化之反射率強度波形，如圖 9 所示，矽膜部分熔化至完全熔化之穿透率強度波形，如圖 10 所示。

當準分子雷射能量低於爆炸結晶門檻值能量 175 mJ/cm^2 ，由反射波形可以判斷出準分子雷射能量 100 mJ/cm^2 、 150 mJ/cm^2 均只產生一個 peak，當準分子雷射能量高於爆炸結晶能量 175 mJ/cm^2 ，反射波形即會出現兩個 peak，而且由波形可以觀察出第二個 peak 會隨著準分子雷射能量增加，而產生波形寬度加大現象，因此波形有向右偏移趨勢，並於準分子雷射能量 200 mJ/cm^2 達到最寬。於穿透波形可以觀察出，準分子雷射能量從 100 mJ/cm^2 至 200 mJ/cm^2 ，可以觀察出隨著準分子雷射能量之增加，矽膜之熔融時間會增長，因此波形有向右偏移趨勢，此趨勢與反射波形之變化趨勢相符合。如圖 11 所示為矽膜熔融持續時間及晶粒大小與準分子雷射能量關係圖，由圖中可以觀察出從矽膜部份熔融能量至矽膜全部熔化能量，矽膜之熔融時間隨著準分子雷射能量密度的增加而增加，當能量密度超過矽膜全部熔化能量到矽膜剝落能量，矽膜之熔融時間將隨著準分子雷射能量密度的增加而減少，其中準分子雷射能量密度 200 mJ/cm^2 之矽膜熔融時間長達 119 ns ，此結果與運用 SEM 所觀察之晶粒大小以及運用 AFM 量測出之

多晶矽膜表面粗糙度值，結果相符合，並且符合 J. S. Im 等作者所提出之矽膜再結晶機制相關特性 [13~14]。

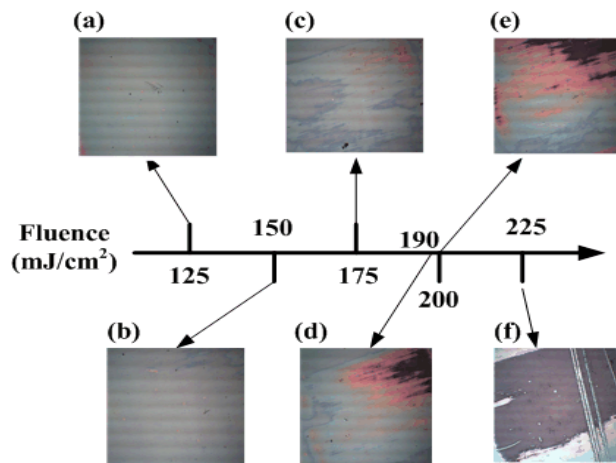


圖 2 單發之 XeF 準分子雷射退火 900Å 厚矽膜之巨觀形貌

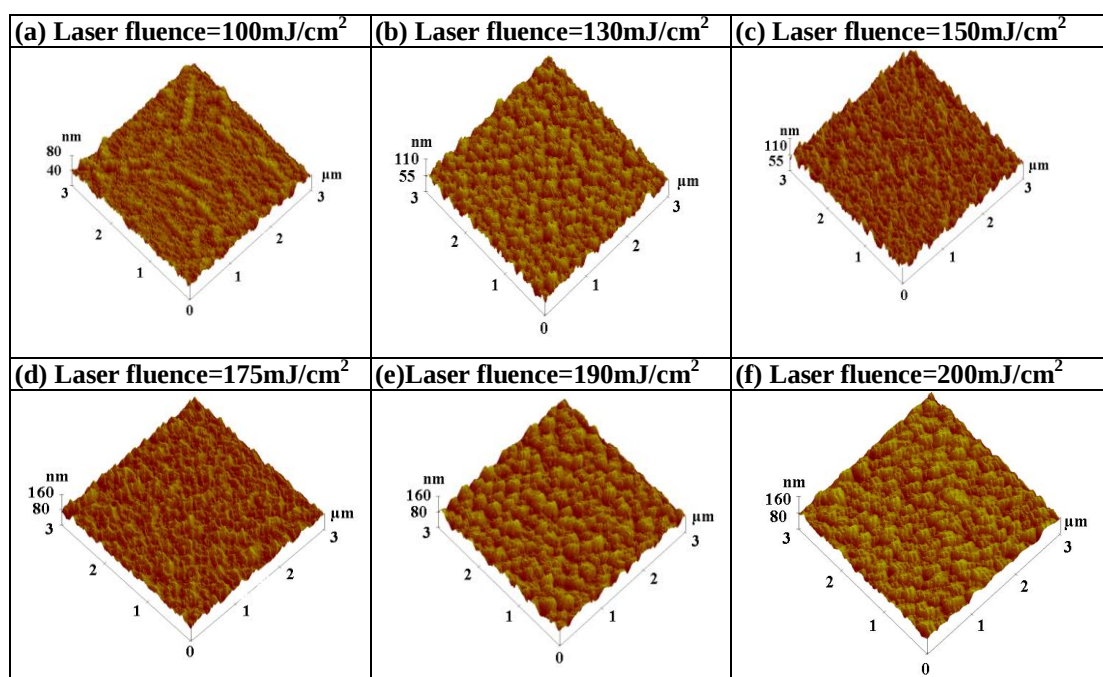


圖 3 運用原子力顯微鏡觀察準分子雷射退火區域之表面粗糙度

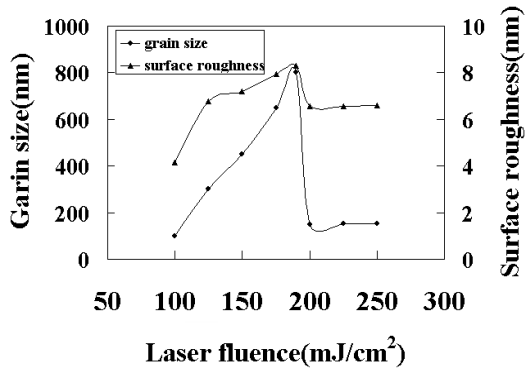


圖4 矽膜表面粗糙度及晶粒大小與準分子雷射能量關係圖

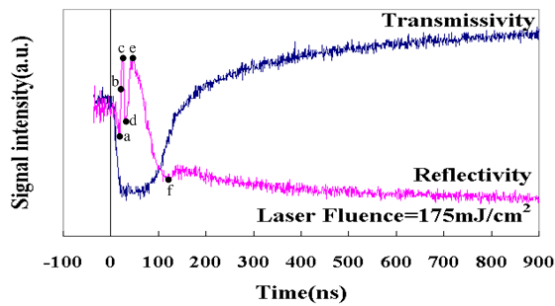


圖5 準分子雷射能量密度 175 mJ/cm² 之 TRORT 訊號圖

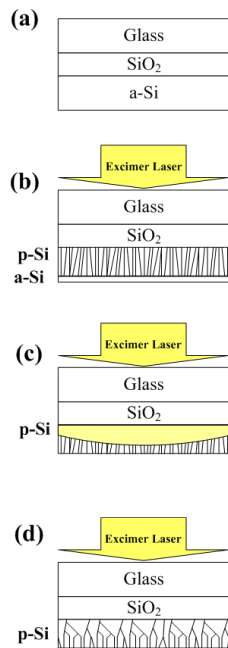


圖6 準分子雷射能量 190 mJ/cm² 之矽膜結晶行為示意圖

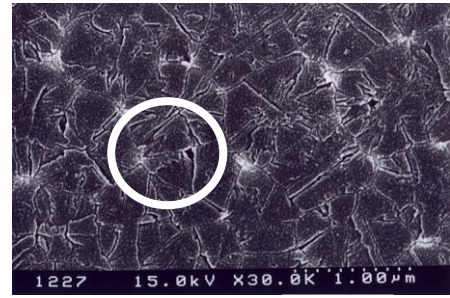


圖7 SLG 之晶粒大小

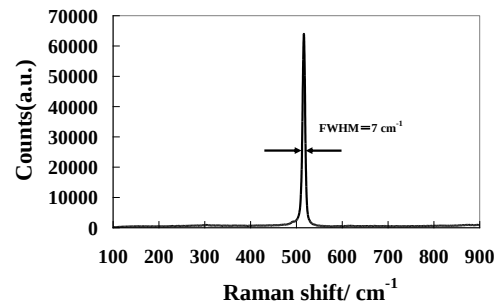


圖8 多晶矽之拉曼光譜圖

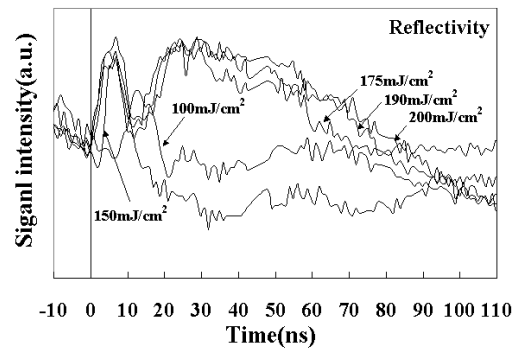


圖9 矽膜部分熔化至完全熔化之反射率強度波形

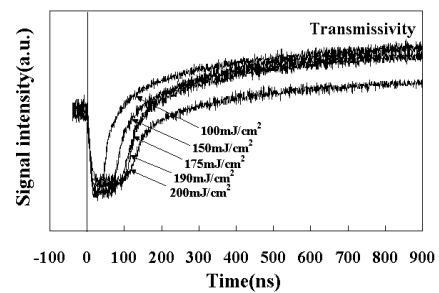


圖10 矽膜部分熔化至完全熔化之穿透率強度波形

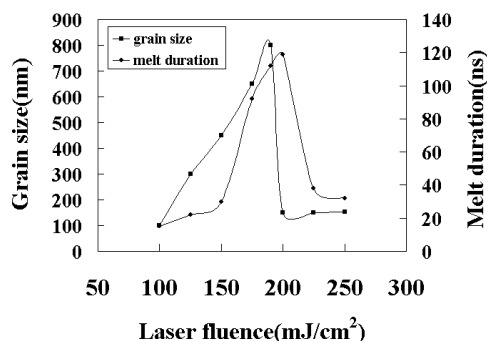


圖11 矽膜熔融持續時間及晶粒大小與準分子雷射能量關係圖

四、結論

本研究針對900Å厚之非晶矽膜，經XeF準分子雷射退火時之相變化機制探討，並藉由AFM原子力顯微鏡觀察退火後多晶矽膜之表面形貌，研究結果發現，於矽膜近乎全熔時，矽膜之表面粗糙度RMS達最大值，當矽膜達到全熔時，矽薄膜之表面粗糙度又下降，此結果與運用SEM觀察之晶粒大小分佈趨勢以及運用光學檢測技術於矽膜相變化機制之分析結果相符合。此技術將可使準分子雷射於低溫多晶矽膜退火製程中(LTPS Technology)之再結晶行為具操控性，並提昇低溫多晶矽膜電晶體(LTPS TFTs)之製程良率，並期待加速LTPS-OLED大型面板技術成熟。

【參考文獻】

- [1]G. Fortunato, L. Mariucci, R. Carluccio, A. Pecora and V. Foglietti, " Excimer Laser Crystallization Techniques for Polysilicon TFTs," *Applied Surface Science*, Vol. 154-155, pp.95-104, 2000.
- [2]Song Jia, Huichun Ge, Xinhua Geng and Zongpan Wang, " Preparation of Thin Film Polycrystalline Silicon on Glass by Photo-Thermal Annealing," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.62, pp.201-205, 2000.
- [3]G. Andra, J. Bergmann, F. Falk and E. Ose, " Preparation of Thick Polycrystalline Silicon Layers on Glass by Laser Irradiation," *Thin Solid*

Films, Vol. 318, pp.42-45, 1998.

- [4]J. S. Im, M. A. Crowder, R. S. Sposili, J. P. Leonard, H. J. Kim, J. H. Yoon, V. V. Gupta, H. Jin Song and H. S. Cho, " Controlled Super-Lateral Growth of Si Films for Microstructural Manipulation and Optimization," *phys. Stat. sol.(a)*, Vol. 166, pp.603-617, 1998.
- [5]Dyer T. E., Marshall, J. M. Pickin, W. Hepburn, A. R. Davies and J. F. Davies, " Optoelectronic and Structural Properties of Polysilicon Produced by Excimer Laser and Furnace Crystallization of Hydrogenated Amorphous Silicon (a-Si:H)," *IEE Proceedings: Circuits, Devices and Systems*, Vol. 141, No. 1, pp.15-18, 1994.
- [6]An Shih, Chao-Yu Meng and Si-Chen Lee and Ming-Yau Chern, " Mechanism for Pillar-Shaped Surface Morphology of Polysilicon Prepared by Excimer Laser Annealing," *Journal of Applied Physics*, Vol. 88 No. 6, pp.3725-3733, 2000.
- [7]G. D. Cody, B. Abeles, C. Wronski, C. R. Stephens, and B. Brooks, *Sol. Cells* 2, 227 (1980).
- [8]R. B. Bergmann, J. Kohler, R. Dassow and C. Zaczek, " Nucleation and Growth of Crystalline Silicon Film on Glass for Solar Cells," *phys. Stat. sol.(a)*, Vol.166, pp.587-601, 1998.
- [9]Mutsuko Hatano, Seungjae Moon, Minghong Lee, Kenkichi Suzuki and Costas P. Grigoropoulos, " In Situ and Ex Situ Diagnostics on Melting and Resolidification Dynamics of Amorphous and Polycrystalline Silicon Thin Films during Excimer Laser Annealing," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 266-269, pp.654-658, 2000.
- [10]S. Schelz, P. Rocai Cabarrocas, H. Estrade-Szwarckopf and B. Rousseau, " Role of the Surface Roughness in Laser Induced Crystallization of Nanostructured Silicon

Films,” J. Vac. Sci. Technol., A 18(2), pp.529-535, 2000.

- [11]D. K. Fork, G. B. Anderson, J. B. Boyce, R. I. Johnson and P. Mei, “ Capillary Waves in Pulsed Excimer Laser Crystallized Amorphous Silicon,” Applied Physics Letters, Vol. 68, No. 15, pp.2138-2140, 1996.
- [12]J. Narayan, S. J. Pennycook, D. Fathy, and O. W. Holland, “ Explosive Recrystallization During Pulsed Laser Irradiation,” J. Vac. Sci. Technol., A2(4), pp.1495-1497, 1984.
- [13]J. S. Im, R. S. Sposili, and M. A. Crowder, vol. 70, no. 25, pp.3434–3436, 1997.
- [14]J.S. Im, M.A. Crowder, R.S. Sposili, J.P.Leonard, H.J. Kim, J.H. Yoon, V.V. Gupta,H.J. Song, and H.S.Cho. Phys. Stat. Sol. A.166, 603 (1998).

