

線上即時檢測技術於準分子雷射退火非晶矽膜

Observation of Crystallization Phenomena during Excimer Laser Annealing using in situ Optical Reflectivity and Transmissivity Measurement

郭啟全 葉文昌 陳佳斌 鄭正元

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

摘要

本研究建立奈秒(ns)解析度之光學檢測技術於矽膜在準分子雷射結晶化期間，即時進行反射率及穿透率量測來診斷矽膜熔化與凝固之再結晶行為，並藉由 SEM 觀察矽膜結晶後之顯微組織。實驗結果發現，於 25ns 脈衝持續時間(pulse duration)之 XeF 準分子雷射退火 90nm 厚之非晶矽膜同時，可以運用 CW He-Ne 雷射檢測出爆炸結晶(explosive crystallization, EC)現象，此技術將可使準分子雷射於矽膜結晶化過程具操控性並即時診斷出矽膜結晶化品質。

關鍵詞：準分子雷射退火、線上檢測技術、爆炸結晶、結晶機制

ABSTRACT

XeF excimer laser induced melting and recrystallization of amorphous silicon has been investigated by means of in-situ on-line nanosecond time-resolved reflectivity and transmission measurements with nanosecond time resolution. The explosive crystallization phenomena are observed for 90nm thick amorphous silicon on SiO₂ deposited on non-alkali glass substrate by CW He-Ne probe laser upon 25ns pulse duration of excimer laser. Three distinct regrowth regimens are elucidated in terms of different excimer laser fluence. The microstructure analysis of the excimer laser irradiated region was performed via scanning electron microscopy.

Keywords : excimer laser crystallization 、in situ optical reflectivity and transmissivity measurement 、explosive crystallization 、crystallization mechanism

一、前言

多晶矽薄膜電晶體(poly-Si TFTs)顯示器優點涵蓋：高開口率(high aperture ratio)、高解析度(high resolution)、消耗電源低(low power consumption)以及整合週邊控制電路[1~3]。運用脈衝之準分子雷射退火矽膜來製作高效能之多晶矽薄膜電晶體是一個很有效率之方法[4-8]。於文獻中已有許多方法被提出來增加多晶矽薄膜之晶粒尺寸，例如：J. S. Im 等作者提出之 sequential lateral solidification (SLS) [9,10]、C. H. Oh 等作者提出之 optical phase shift mask [11]、J. H. Jeon 等

作者提出之 pre-patterned laser mask [12]，其中 SLS 技術已經成功研發出數 μ m 之晶粒尺寸。

能量密度(Fluence)三個重要臨界點[9]：(1)完全融化之能量密度(Complete Melting Fluence，簡稱 Fc)、(2)臨界融化之能量密度(Threshold Melting Fluence，簡稱 Ft)、(3)部分融化之能量密度(Partial Melting Fluence，簡稱 Fa)。當能量密度略低於完全融化之能量密度時，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融化之能量密度與臨界融化之能量密度時，熔融矽之結晶模式屬於三維

郭啟全 國立台灣科技大學 機械系研究生

明志科技大學 機械系講師

葉文昌 國立台灣科技大學 電子系助理教授

陳佳斌 國立台灣科技大學 機械系研究生

鄭正元 國立台灣科技大學 機械系教授

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融化之能量密度時，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。

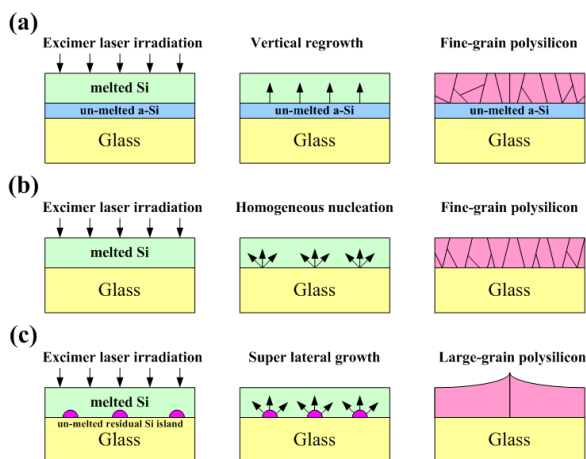


圖 1 能量密度三個重要臨界點之晶粒成長示意圖

由於準分子雷射退火矽膜之再結晶機制與成長之晶粒尺寸具有關聯性，D. H. Auston 等作者 [13] 提出運用 Time-resolved reflectivity (TRR) 方法於矽膜在雷射退火期間進行結晶機制之研究與分析。此外，爆炸結晶是一種矽膜在準分子雷射退火結晶時一種熱效應(thermal effect)，因此於短脈衝持續時間之準分子雷射退火厚度很薄之矽膜，很難運用光學檢測系統檢測出爆炸結晶現象，於文獻中 J.J. P. Bruines 等作者 [14] 以及 P. S. Peercy 等作者 [15] 運用小於 10ns 脈衝持續時間之雷射退火矽膜無法發現爆炸結晶現象，因此 Kouichi Murakami 等作者 [16] 提出運用 65ns 至 200ns 長脈衝持續時間來進行雷射退火矽膜，進而發現爆炸結晶現象；此外，M. Hatano 等作者 [17] 運用 He-Ne 雷射為檢測光源於 50nm 厚之矽膜於準分子雷射退火期間無法檢測出爆炸結晶現象，因此 F.C. Voogt [18] 等作者提出運用半導體固態雷射 (diode pumped laser, $\lambda=635\text{nm}$, 5mW) 取代 He-Ne 雷射為檢測光源並以準分子雷射 56ns 脈衝持續時間於 200nm 厚之矽膜於準分子雷射退火期間檢測出爆炸結晶現象。

所以於準分子雷射退火矽膜期間影響檢測

爆炸結晶現象因素有：(1) 準分子雷射脈衝持續時間，(2) 檢測光源之選擇，(3) 矽膜之厚度.....等等。為了觀察矽膜在準分子雷射退火之相變化過程以及驗證影響爆炸結晶現象之相關因素，因此本研究建構出奈秒解析度之反射率(Time-resolved Optical Reflectivity, TROR) 以及穿透率 (Time-resolved Optical Transmissivity, TROT) 之光學檢測系統，此系統係運用連續波長之 He-Ne 雷射($\lambda=632.8\text{nm}$)為檢測光源，搭配光偵測器(Si PIN photodiode)以及數位示波器(Lecroy WS-454)。研究結果發現，矽膜在準分子雷射退火之相變化過程可由 TROR/TROT 波形來解析，此外於 25ns 脈衝持續時間之 XeF 準分子雷射退火 90nm 厚之非晶矽膜同時，可以運用 CW He-Ne 雷射測出爆炸結晶現象。

二. 實驗程序

2.1 試片準備

本研究所採用之試片結構，如圖 2 所示，於玻璃基板上鍍 900Å 厚之非晶矽膜(amorphous silicon)。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 300nm 厚之 SiO₂ 膜。(3)沉積 a-Si 膜：運用 PECVD(AKT 1600)進行 90nm 厚之非晶矽膜蒸鍍。



圖 2 試片之結構

2.2 準分子雷射退火矽膜之線上檢測系統

本研究採用之 XeF 準分子雷射(LAMBDA PHYSIK COMPex102)，波長為 351nm，脈衝之間穩定度 $\leq\pm 12\%$ ，脈衝持續時間 25ns、脈衝重複率 1 Hz、光罩為 4 mm \times 15 mm 之長方形，準分子雷射輸出後傳至分光鏡(beam splitter)，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(UV fused silica, 1" \times 1" \times 95)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(specimen holder)所夾持，整個準分子雷射退火矽膜過程於常溫常壓(25 $^{\circ}$ C, 1 atm)之大氣環境下進行。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 photodiode)以及數位示波器(Lecroy)進行非晶矽膜再結晶機制之探討。準分子雷射退火後試片之微觀結構，可藉由 secco etching 約 90 秒，進行蝕刻晶粒邊界(grain boundary)後，再運用高解析熱電子型場發射掃描電子顯微鏡(FE-SEM)來觀察矽膜表面微觀結構。準分子雷射退火矽膜之線上檢測示意圖，如圖 3 所示。

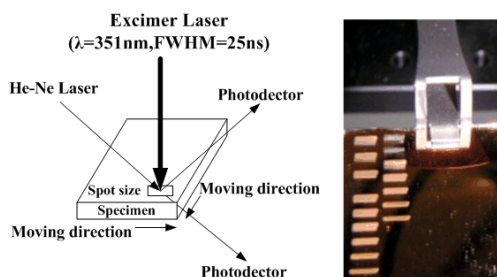


圖 3 準分子雷射退火矽膜之線上檢測示意圖

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[19]。準分子雷射之脈衝頻率為 1Hz。如圖 4 所示為準分子雷射能量密度 75mJ/cm²之 TROR/TROT 訊號圖，由反射與穿透波形來判斷，準分子雷射能量密度 75mJ/cm²為低於門檻值(Threshold laser fluence, F_{th})，此時所照射之準分子雷射能量密度幾乎不會造成非晶矽膜產生熔融，此能量密度只是對於非晶矽膜產生加熱後即迅速冷卻，而無法將非晶矽膜融化變成多晶矽膜，因此所擷取到之 He-Ne 雷

射穿透以及反射能量波形，並無實質上的物理意義，因為這一些波形變動所代表之意義僅是 He-Ne 雷射穿透率與非晶矽膜之光學常數之間一個關係[20,21]。

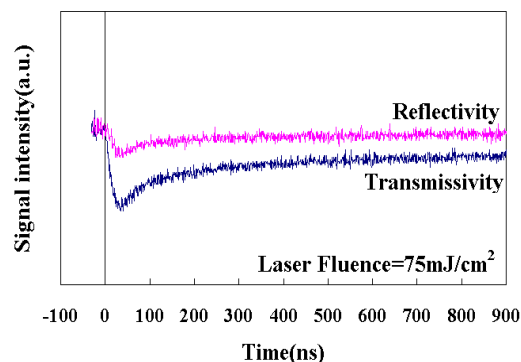


圖 4 準分子雷射能量密度 75mJ/cm²之 TROR/TROT 訊號圖

如圖 5 所示為準分子雷射能量密度 100mJ/cm²之 TROR/TROT 訊號圖，於反射波形中觀察出一個小凸波(peak)，造成反射波形有小凸波原因為矽膜於熔融期間對於 He-Ne 雷射(波長 632.8nm)之反射率會從固態矽之約 33%上升到液態矽之約 74%[22]，因此準分子雷射能量密度 100mJ/cm²已經高於門檻值，此時準分子雷射能量密度並定義為矽膜部份融化之能量(partial melt laser fluence, F_{pt})，由反射波形中發現非晶矽膜經過準分子雷射照射後於 14ns 開始於表面產生熔融，並於 20ns 開始以未熔融之非晶矽為結晶核(nuclei)產生非均質成核(inhomogeneous nucleation)凝固至 29ns，熔融矽並逐漸變成多晶矽(polysilicon)，矽膜熔融時間(melt duration)定義為小凸波之寬度，因此矽膜熔融時間為 15ns，最後反射波形隨著熔融矽變成多晶矽而驅於水平(flatten out)；由穿透波形觀察出，整體矽膜於 31ns 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 11ns，當整體熔融矽膜逐漸變成多晶矽後，穿透波形即驅於水平。

由於非晶矽膜對準分子雷射有較高的吸收係數，因此準分子雷射結晶過程中，大部分的雷射能量都在非晶矽膜表面約 20 nm 被吸收，而且非晶矽之熱擴散長度約 100 nm [23]，當溫度高於非晶矽之熔點 1510 K 則會造成非晶矽的熔融

[15]，再凝固結晶成為多晶矽，凝固速率高達 10^{10} K/s[24]。晶粒大小會隨著準分子雷射能量增加而漸漸大，在近乎全熔能量時會得到最大晶粒尺寸，超過這個能量晶粒尺寸又將變小，表面粗糙度也是有相同結果[25]。

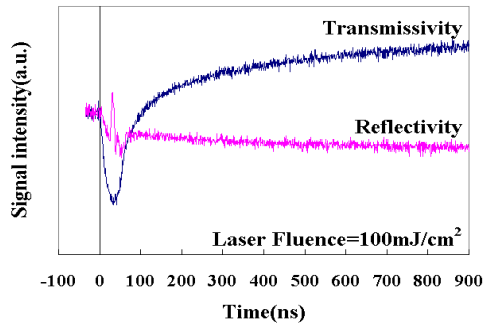


圖 5 準分子雷射能量密度 100mJ/cm^2 之 TROR/TROT 訊號圖

如圖 6 所示為準分子雷射能量密度 175mJ/cm^2 之 TROR/TROT 訊號圖，於反射波形中觀察出有 2 個凸波出現，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，並於 14ns 第一個凸波出現， 37ns 出現第二個凸波，產生此現象原因為表面矽膜中受到準分子雷射照射後，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(a-Si)產生熔融，此現象稱為爆炸結晶(explosive crystallization) [26,27]。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。

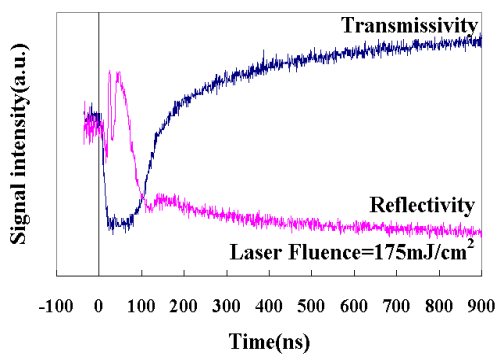


圖 6 準分子雷射能量密度 175mJ/cm^2 之 TROR/TROT 訊號圖

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，M. Hatano 等作者[17]提出所需溫度大約 1500K ，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。

如圖 7 所示為準分子雷射能量密度 190mJ/cm^2 之 TROR/TROT 訊號圖，於反射波形中觀察出，非晶矽膜經過準分子雷射照射後於 6ns 開始於表面產生熔融，並於 12ns 第一個凸波出現， 36ns 出現第二個凸波後並開始凝固成多晶矽，矽膜熔融時間為 112ns ，由穿透波形觀察出，整體矽膜於 94ns 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 58ns ，當整體熔融矽膜逐漸變成多晶矽後，穿透波形即驅於水平。此一階段由於潛熱釋放所產生之能量能夠將熔融之矽再度加熱，此現象稱為復輝效應 (recalescence effect) [28]，復輝效應之潛熱釋放能全部將矽膜再度完全熔化並防止磊晶現象持續產生，當準分子雷射能量提高可以防止均質成核 (homogeneous nuclei) 產生，因此提高此一階段之準分子雷射能量能夠產生之晶粒尺寸將達到最大值。經由 SEM 觀察出 SLG(super lateral growth)晶粒大小，如圖 8 所示為 $0.8\mu\text{m}$ 之 disk grain，因此準分子雷射能量密度 190mJ/cm^2 被定義為矽膜近乎全熔融能量 (near complete melt laser fluence, F_{nc})。

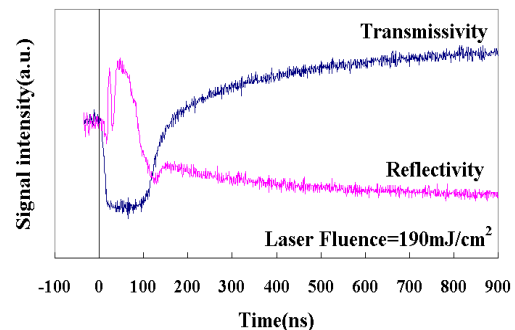
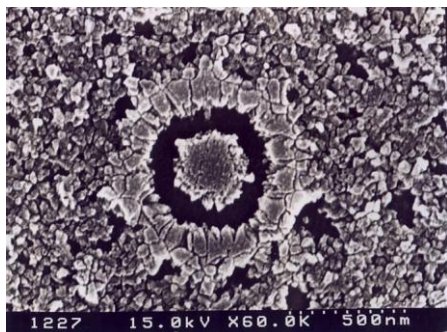
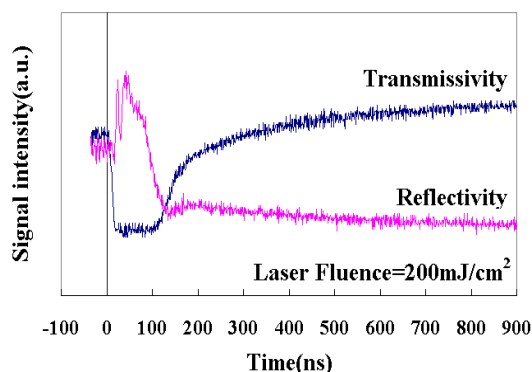


圖 7 準分子雷射能量密度 190mJ/cm^2 之 TROR/TROT 訊號圖

圖 8 0.8 μm 之 disk grain

如圖 9 所示為準分子雷射能量密度 200 mJ/cm^2 之 TROR/TROT 訊號圖，於反射波形中觀察出，非晶矽膜經過準分子雷射照射後於 6 ns 開始於表面產生熔融，並於 14 ns 第一個凸波出現， 32 ns 出現第二個凸波後並開始凝固成多晶矽，此時矽膜已達到全部熔化，矽膜熔化深度並且達到最深，矽膜熔融時間長達 119 ns ，因此準分子雷射能量密度 200 mJ/cm^2 被定義為矽膜全熔融能量 (complete melt laser fluence, F_{cm})。由於熔融矽之結晶模式屬於三維的生長模式，熔融矽在極大過冷度 (supercooling) 下產生均質成核 (homogeneous nucleation)，而造成晶粒尺寸快速的遞減 [29,30]，而且矽膜於熔融與凝固的相變化過程中，受到固/液體積改變的影響而產生毛細作用，因而產生凸脊 (ridge) [31,32]。由穿透波形觀察出，由於整體矽膜已達到全部熔化，整個矽膜內均無晶核，當整體矽膜低於 undercooled 溫度以下時有結晶核產生時，並於 102 ns 後開始凝固成多晶矽，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 70 ns ，當整體熔融矽膜逐漸變成多晶矽後，穿透波形即驅於水平。

圖 9 準分子雷射能量密度 200 mJ/cm^2 之 TROR/TROT 訊號圖

當準分子雷射能量密度提高到 250 mJ/cm^2 ，此時矽膜由於受到高能量之準分子雷射能量密度照射後，部分矽膜造成光化學斷鍵的燒蝕作用，而由基板被剝落 (ablation)，部分的矽膜甚至被蒸發，如圖 10 所示，可以觀察出非晶矽膜一但受到高於剝落之準分子雷射能量密度照射後，矽膜表面將變成非常粗糙。

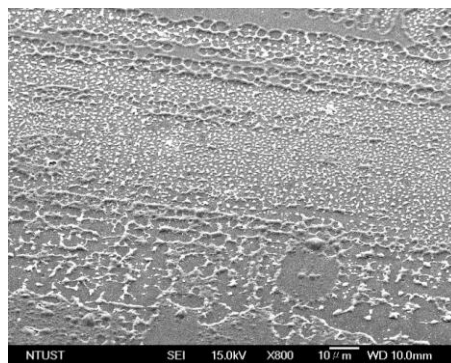


圖 10 矽膜剝落後之表面粗糙度

四.結論

本研究提出光學檢測技術於非晶矽膜再結晶機制之探討，實驗結果證實，於 25 ns 脈衝持續時間之 XeF 準分子雷射退火 90 nm 厚之矽膜同時，可以運用 CW He-Ne 雷射檢測出爆炸結晶現象以及矽膜之結晶機制。此技術將可使準分子雷射於非晶矽膜退火製程中之再結晶行為具操控性。

參考文獻

1. R. S. Sposili, and J. S. Im, Appl. Phys. Lett., 69, (1996) 2864.
2. C. H. Oh et al., Jpn. J. Appl. Phys., 37, (1998) L492.
3. M. Hatano et al., SID'02 Digest, (2002) 158.
4. J.S. Im, H.J. Kim, and M.O. Thompson, Appl. Phys. Lett., 63, 1969 (1993)
5. G. K. Giust, and T. W. Sigmon, Appl. Phys. Lett., 70, 767 (1997)
6. S.D. Brotherton, D.J. McCulloch, J.P.Gowers, J.R. Ayres, and M.J. Trainor, J. Appl.

- Phys., 82, 4086 (1997)
7. 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)
 8. A.T. Voutsas, *Applied Surface Science*, 208, 250 (2003)
 9. J. S. Im, R. S. Sposili, and M. A. Crowder, vol. 70, no. 25, pp.3434–3436, 1997
 10. M. A. Crowder, P. G. Carey, P. M. Smith, R. S. Sposili, H. S. Cho, and J. S. Im, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 19, pp.306–308, Aug. 1998
 11. C. H. Oh and M. Matsumura, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 22, pp. 20–22, Jan. 2001
 12. J. H. Jeon, M. C. Lee, K. C. Park, S. H. Jung, and M. K. Han, in *IEDM Tech. Dig.*, 2000, pp. 213–216
 13. D. H. Auston, C. M. Surko, T. N. C. Venkatesan, R. E. Slusher, and J. A. Golovchenko, "Time-resolved reflectivity of ion-implanted silicon during laser annealing," *Applied Physics Letters* 33, pp.437 (1978).
 14. J.J. P. Bruines, R.P. M. van Hal and M.J. Boots, "Direct observation of resolidification from the surface upon pulsed-laser melting of amorphous silicon," *Applied Physics Letters* 48, pp.1252 (1986).
 15. J. M. Poate, Michael O. Thompson and J. Y. Tsao, "Surface solidification and impurity segregation in amorphous silicon," *Applied Physics Letters* 48, pp.1651 (1986).
 16. Kouichi Murakami, Osamu Eryu, KoKi Takita and Kohzoh Masuda, "Explosive Crystallization starting from an amorphous-silicon surface region during long-pulse laser irradiation," *Physical review letters*, Volume 59 Number 19, November 1987.
 17. 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.
 18. F.C. Voogt and R. Ishihara, "Melting and crystallization behavior of low-pressure chemical-vapor-deposition amorphous Si films during excimer-laser annealing," *Journal of applied physics* Volume 95, Number 5 March 2004
 19. 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
 20. J. Boneberg and P. Leiderer, *Phys. Status Solidi A* 166, 643, 1998.
 21. J. Boneberg, J. Nedelcu, H. Bender, and P. Leiderer, *Mater. Sci. Eng.*, A 173, 347, 1993.
 22. S.A. Wode, K. Dettmer, F.R. Kessler, "Transformation of amorphous Si_{0.9}Ge_{0.1} and Si films by laser annealing," *Thin solid films* 266(1995) P.78–P.82.
 23. Kee-Chan Park, Jae-Hong Jeon, Cheol-Min park, Min-Cheol Lee and Min-Koo Han, "The Grain Growth Blocking Effect of Polycrystallization Silicone Film by Thin Native Silicon Oxidation Barrier During the Excimer Laser Recrystallization," *Applied Physics Letters*, Vol. 75, No.4, pp.460–462, 1999.
 24. P. Ch. Van Der Wilt and R. Ishihara, "Grain Location Control in Excimer-Laser

- Crystallization of Thin Silicon Films,” *phys. stat. sol.(a)*, Vol. 166, pp.619-627, 1998
25. A.Pecora , R.Carluccio , L. Mariucci, G Fortunato , D. Murra, S.Bollanti , P. Di Lazzaro , “Observation of super lateral growth in long pulse (170 ns) excimer laser crystallization of a-Si films,” *Thin Solid Films Volume: 427* , Issue: 1-2 , March 3 , 2003 , pp. 319-323
26. 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
27. S. Loreti, D. della Sala and M. Garozzo, “ Morphological and Structural Effects of Excimer Laser Treatment of Amorphous Silicon,” *Micron*, Vol. 31, pp.299-307, 2000
28. L. Mariucci, A. Pecora, G. Fortunato, C. Spinella, C. Bongiorno,” Crystallization mechanisms in laser irradiated thin amorphous silicon films,” *Thin Solid Films 427 (2003)* 91–95 .
29. G. Aichmayr, D. Toet, M. Mulato, P. V. Santos, A. Spangenberg, S. Christiansen, M. Albrecht and H. P. Strunk, “ Lateral Grain Growth during the Laser Interference Crystallization of a-Si,” *phys. stat. sol.(a)*, Vol. 166, pp.659-666, 1998.
30. M. Nerding, S. Christiansen, J. Krinke, R. Dassow, J. R. Kohler, J.-H. Werner and H.-P. Strunk, “ Grain Populations in Laser-Crystallised Silicon Thin Films on Glass Substrates,” *Thin Solid Films*, Vol.383, pp.110-112, 2001.
31. R. Carius , A. Wohllebe , L.Houben and H. Wanger , ”Pulsed Laser Crystallization of a-Si : H on Glass : A Comparative Study of 1064 and 532 nm Excitation” , *phys. Stat. sol.(a)* Vol.,166 , pp.635~641 , 1998
32. 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

