

準分子雷射退火鍺膜之再結晶特性研究

Characterization of Polycrystalline Germanium Thin Films Produced by Excimer Laser Annealing

郭啟全 葉文昌 蕭致平 鄭正元

Chil-Chyuan Kuo Wen-Chang Yeh Chih-Ping Hsiao Jeng-Ywan Jeng

摘要

本研究運用線上光學檢測技術於準分子雷射退火鍺膜期間之再結晶特性研究。研究發現，於超級橫向晶粒成長區域內，發現直徑約 $1\mu\text{m}$ 圓盤狀晶粒，其熔化時間約 141~250 ns。於光學檢測過程中，藉由穿透率的明顯變化，可以判定所照射準分子雷射能量密度已經大於鍺膜產生剝落門檻值。另外，本研究亦對鍺膜與矽膜之再結晶特性進行比較與分析。

關鍵詞：鍺膜、再結晶、準分子雷射退火。

ABSTRACT

XeF excimer laser-induced melting and recrystallization dynamics of amorphous germanium (a-Ge) were investigated using time-resolved optical reflection and transmission (TRORT) measurements. Field-emission scanning electron microscopy and TRORT investigations revealed that the disc-shaped grain with a diameter of approximately $1\mu\text{m}$ is located in the super lateral growth regime with the melt phase duration of proximately 141~250 ns. The significant change of transmissivity is a key phenomenon revealing the excessive excimer laser fluence during excimer laser crystallization by in-situ optical measurements. Difference in the melting and recrystallization phenomenon between Si and Ge thin films is also discussed.

Keywords : germanium thin films, recrystallization, excimer laser annealing

一、前言

運用雷射結晶技術(Laser Crystallization, LC)於低溫多晶矽薄膜電晶體製作已經實施多年[1]，主要原因為雷射結晶技術能應用於玻璃或塑膠基板上，製作出高品質之薄膜。在各種積體電路應用上，以多晶鍺膜取代傳統多晶矽膜之可行性，近年來已經引起廣泛研究。由於多晶鍺膜與傳統矽膜製程技術具有相容性，相較於矽膜，鍺膜的沉積、結晶、與摻雜質活化可在較低製程溫度下完成；因此，多晶鍺已經被應用於製程溫度低於 550°C 之低溫薄膜電晶體的製造[2]。在低電場，鍺的電子遷移率(electrons mobility)是矽的兩倍、電洞

遷移率(holes mobility)是矽的四倍[3]，因此多晶鍺薄膜電晶體(Poly-Ge TFTs)，可運用於玻璃基板上之高速度運算電路上[4]。

至目前為止，雖然有一些文獻運用雷射結晶技術於鍺的研究，但大部分的 文獻均使用連續雷射(continuous wave laser) [5]、長脈衝(ms 等級)波長雷射[6]或使用 GaAs 當基板[7]。很少文獻運用短脈衝(ns 等級)雷射於玻璃基板上之非晶鍺，進行再結晶特性研究。此外，由於非晶鍺膜厚度僅約數百至數千埃 ($\text{\AA}$)，從準分子雷射照射後到鍺膜完全凝固，整個相變化過程僅約數十至數百奈秒(ns)，於如此短暫的時間內，運用傳統量測方法準確的檢測出鍺膜再結晶特性，顯然是無法勝任。

郭啟全 臺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 臺灣科技大學電子系助理教授

蕭致平 臺灣科技大學機械系研究生

鄭正元 臺灣科技大學機械系教授

因此，本研究運用 XeF 準分子雷射(脈衝持續時間 25 ns)為非晶鍺膜退火熱源，並運用線上光學檢測技術[8~11]於準分子雷射退火鍺膜期間，進行再結晶特性研究。退火後試片再運用場發射電子顯微鏡與微拉曼光譜儀(micro-Raman)來分析多晶鍺膜微結構特性。

二、實驗程序

本研究首先運用 AKT 1600 Cluster Tool 電漿輔助化學氣相沉積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)機台，於玻璃基板(厚度 0.7 mm)上沉積厚度 300 nm 之 SiO_2 ，沉積條件如表 1 所示。爾後再運用 3"鍺靶材在磁控鍍機台，沉積厚度 90 nm 非晶鍺膜，沉積條件如表 2 所示。圖 1 為鍺膜再結晶特性之光學檢測系統與試片結構示意圖。

表 1 SiO_2 之沉積條件

沉積壓力	0.2 Torr
載台溫度	250 °C
RF 功率	20 W
O_2 流量	56.25 sccm
TMS 流量	4.5 sccm
沉積時間	9 min. 20sec.

表 2 非晶鍺膜之沉積條件

待機壓力	2.2×10^{-6} torr
反應壓力	6m Torr
Ar 流量	9.8 sccm
載台溫度	200 °C
沉積速率	32.96 Å/s
功率	100 W

試片於大氣與室溫條件下，藉由 XeF 準分子雷射(波長=351nm、脈衝持續時間= 25ns、脈衝頻率=1Hz)照射。退火後試片，以金相顯微鏡觀察。藉由蝕刻液(50% HF : H_2O : CrO_3 = 200 cc : 100 cc : 1.5g)蝕刻晶界後，再運用高解析度場發射電子顯微鏡(JEOL JSM-6500)觀察多晶矽之晶粒尺寸。另外，於室溫條件下運用微拉曼光譜儀(檢測光源為波長 514 nm 之 Ar^+ 綠光雷射、焦點尺寸 $\sim 3 \mu\text{m}$ 、解析度 $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$)分析多晶鍺膜之結晶度(crystallinity)。

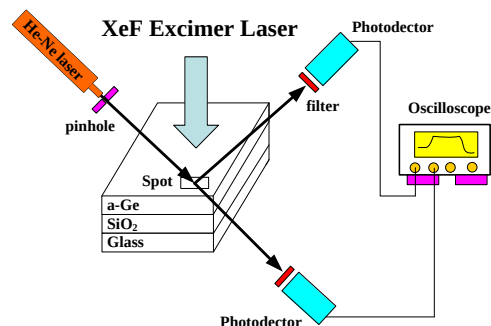


圖 1 鍺膜再結晶特性之光學檢測系統與試片結構示意圖

三、結果與討論

圖 2 為不同準分子雷射能量密度照射鍺膜之反射率變化與時間關係圖。當鍺膜經過準分子雷射能量密度低於 70 mJ/cm^2 照射後，反射率(reflectivity)無明顯變化，如非晶鍺(amorphous germanium, a-Ge)一樣，此結果代表鍺膜無相變化產生，僅加熱與冷卻。當鍺膜經過準分子雷射能量密度 70 mJ/cm^2 照射後，反射率明顯增加[12]，此結果代表鍺膜已經產生熔化[13]，此試片經過金相顯微鏡觀察後，判定此時準分子雷射能量密度為鍺膜表面產生熔化之門檻值。此值明顯比矽膜表面產生熔化之門檻值低[8]，主要因為非晶鍺膜之熔點低於非晶矽膜之熔點。此外，當非晶鍺膜經過大於鍺膜表面熔化之準分子雷射能量密度門檻值照射後，Leamy 等人[14]發現鍺膜於的再結晶過程亦有爆炸結晶現象(explosive crystallization)[15]，此結果表示，鍺膜與矽膜[10]於準分子雷射退火過程中，均有爆炸結晶之再結晶機制。

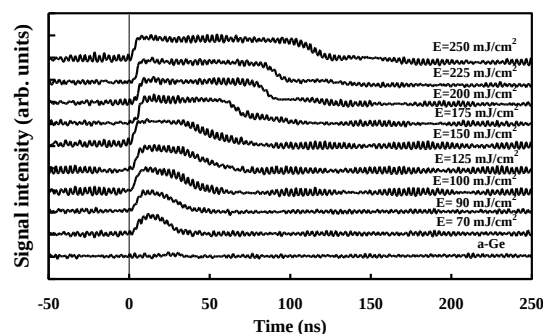


圖 2 不同準分子雷射能量密度照射鍺膜之反射率變化與時間關係

圖 3 為非晶鍺與受準分子雷射能量密度 150 mJ/cm^2 照射後多晶鍺之拉曼光譜圖。由圖中可以觀察出非晶鍺之拉曼位移(Raman shift)峰值位於約 280 cm^{-1} [16]，此波形為一個寬廣波形(broad signal)，半波高寬(FWHM)約為 12.146 cm^{-1} ，當鍺膜經過 XeF 準分子雷射退火後，多晶鍺之拉曼位移峰值位於約 $295\sim 296 \text{ cm}^{-1}$ [17]，此波形為一個尖銳波形(sharp signal)並呈現對稱現象，其 FWHM 約為 $6\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ 。由以上結果顯示，運用 XeF 準分子雷射退火後之多晶鍺膜，其結晶品質非常接近單晶鍺，因為 poly-Ge 拉曼位移峰值非常接近單晶鍺(c-Ge)之拉曼位移中心 300 cm^{-1} ，但仍然有 $4 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ 差值，主要原因為有限的結晶材料(finite crystallite material)[18]與應力(stress)因素[19]。

於文獻中，Mulato 等作者[17]運用 Nd:YAG 雷射($\lambda = 532 \text{ nm}$ 、FWHM = 7 ns)於厚度 $200 \sim 400 \text{ nm}$ 非晶鍺進行再結晶特性研究，發現鍺膜表面熔化之雷射能量密度門檻值僅為 36 mJ/cm^2 ，鍺膜產生剝落(ablation)之雷射能量密度僅為 66 mJ/cm^2 ，此結果與本研究結果有所差異，主要原因為 Mulato 等人所使用之 Nd:YAG 雷射之 FWHM 僅 7 ns ，明顯小於本研究所使用 XeF 準分子雷射之 25 ns ，因為當 FWHM 越短，造成薄膜表面熔化之雷射能量密度門檻值與產生剝落之雷射能量密度門檻值將會越低。

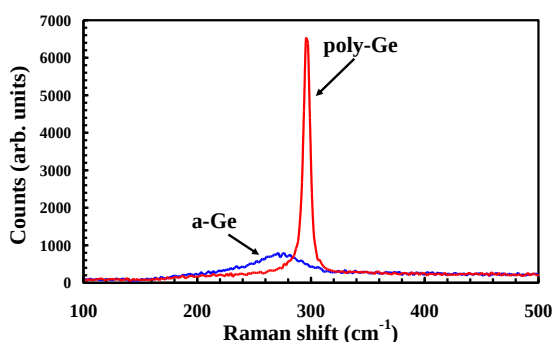


圖 3 非晶鍺與多晶鍺之拉曼光譜圖

圖 4 為鍺膜受準分子雷射能量密度 100 mJ/cm^2 照射後之反射率與穿透率變化，由圖可以觀察出，鍺膜本身不管非晶或多晶，其穿透率均非常差，因此穿透率訊號於鍺膜再結晶過程中均無明顯變化，此點與準分子雷射退火矽膜所檢測出穿透率波形變化，有明顯差異[8~11,20]，因為 Chaoui 等

人[21]研究指出，多晶鍺之反射率高於多晶矽之反射率。此外，Vina 等作者[22]雖然可以決定鍺膜於固相時之溫度與光學常數關係，但是當鍺膜接近於熔點時之反射率卻無法得知。

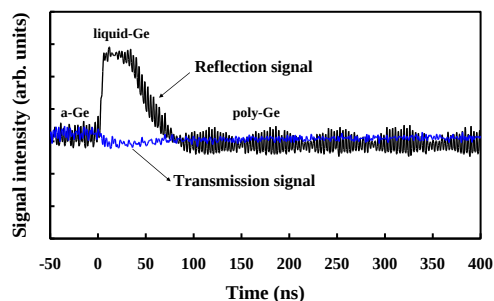


圖 4 鍺膜受準分子雷射能量密度 100 mJ/cm^2 照射後之反射率與穿透率變化

圖 5 為鍺膜受準分子雷射能量密度 200 mJ/cm^2 照射後之反射率與穿透率變化，由圖中可以明顯發現反射率有兩個平台，此結果代表鍺膜已經達到全熔，並且由於鍺膜底部凝固所釋放之潛熱，造成鍺膜表面溫度上昇情形，此結果與 Boneberg [23] 等作者運用雙倍頻之 Q-switched Nd-YAG 雷射($\lambda = 561 \text{ nm}$, FWHM = 7 ns)照射 125 nm 厚多晶矽膜之結果吻合。經由金相顯微鏡觀察，鍺膜全熔之準分子雷射能量密度為 $200 \text{ mJ/cm}^2 \sim 250 \text{ mJ/cm}^2$ ，製程窗口(process window)約 50 mJ/cm^2 。

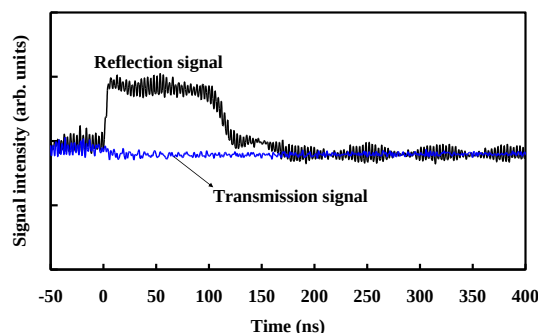


圖 5 鍺膜受準分子雷射能量密度 200 mJ/cm^2 照射後之反射率與穿透率變化

圖 6 為鍺膜受準分子雷射能量密度 275 mJ/cm^2 照射後之反射率與穿透率變化，於鍺膜受準分子雷射照射 100 ns 之後，由圖中可以明顯發現穿透率逐漸上升，於 250 ns 時達到飽和，由此結果可以推論，鍺膜經準分子雷射照射後 100 ns ，開始產生

剝落(即部份鍺膜產生蒸發),並於 250 ns 時剝落完畢,剝落時間約 150 ns。此結果與試片運用金相顯微鏡觀察結果相符,如圖 7 所示,因此準分子雷射能量密度 275 mJ/cm^2 被定義為鍺膜產生剝落之門檻值。綜觀上述結果,可以歸納出,當穿透率上升並高於初始值時,即代表此時之準分子雷射能量密度已達到鍺膜產生剝落之門檻值。

鍺膜產生剝落之準分子雷射能量密度如與矽膜比較,明顯比 Sputtering 矽膜(550 mJ/cm^2)與 PECVD 矽膜(600 mJ/cm^2)低,主要因為鍺膜之熔點(非晶鍺熔點約為 714°C ,多晶鍺熔點約為 937°C)低於矽膜。

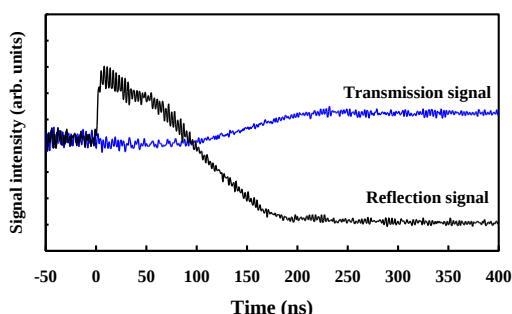


圖 6 鍺膜受準分子雷射能量密度 275 mJ/cm^2 照射後之反射率與穿透率變化

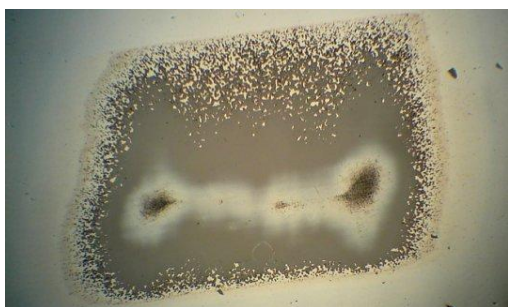


圖 7 準分子雷射能量密度 275 mJ/cm^2 照射鍺膜後之巨觀形貌

圖 8 為鍺膜液相持續時間之定義圖,由圖可以發現,鍺膜液相持續時間之定義為 $T_b - T_a$,其中 T_a 為鍺膜達到最大反射率之時間, T_b 為鍺膜反射率下降至最低點之時間。如圖 9 所示為準分子雷射能量密度與鍺膜液相持續時間關係圖,由圖中可以明顯觀察出,隨著準分子雷射能量密度(250

$\text{mJ/cm}^2 > E > 70 \text{ mJ/cm}^2$ 的增加與鍺膜液相持續時間隨之增長。由於鍺膜受準分子雷射照射後,其材料結構變化與準分子雷射能量密度大小息息相關[24]。圖 10(a)、(b)、(c)、(d)分別為準分子雷射能量密度為 100 mJ/cm^2 、 150 mJ/cm^2 、 200 mJ/cm^2 、 250 mJ/cm^2 之巨觀形貌。由圖可以觀察出,當準分子雷射能量密度越高,試片中間之黑點數量將隨之增加,待黑點轉變如圖 7 中間白色區塊時,即代表鍺膜已經產生剝落。

圖 11 為鍺膜受準分子雷射能量密度 250 mJ/cm^2 照射後,於全熔區域所發現之細小多晶鍺晶粒。圖 12 為於超級橫向晶粒成長(Super lateral Growth, SLG)區域[25],發現直徑約 $1 \mu\text{m}$ 之圓盤狀(disk grain)晶粒,從圖中可以觀察出,晶粒邊界有明顯亮點,此為晶粒相互碰撞(impingement)所產生之突出物(protrusion),但缺點為晶粒邊界並未很蝕刻明顯,原因為退火後之鍺膜存在氧化鍺,氧化鍺會阻礙蝕刻液之蝕刻效果,如能夠於蝕刻前,運用臭氧水來清洗試片,再進行蝕刻,其效果應該可以明顯改善,因為臭氧水會與氧化鍺產生反應並溶於水。

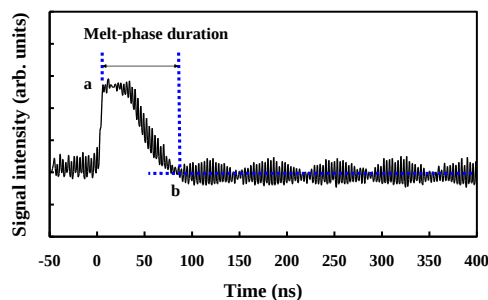


圖 8 鍺膜液相持續時間之定義圖

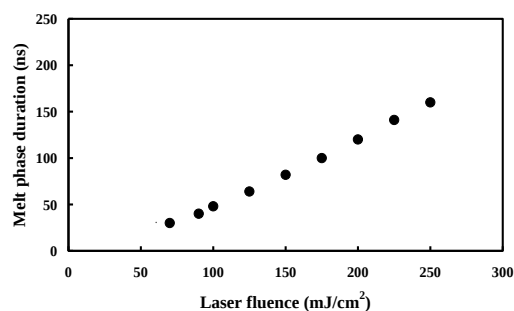


圖 9 準分子雷射能量密度與鍺膜液相持續時間之關係

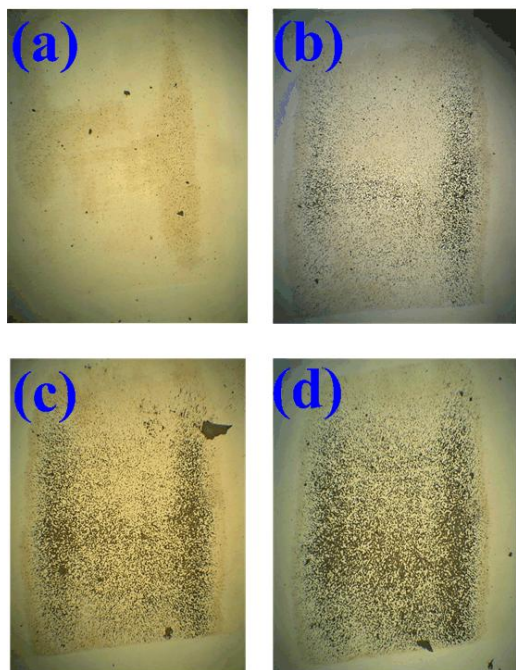


圖 10 多晶鍺之巨觀形貌。(a)、(b)、(c)、(d)之準分子雷射能量密度分別為 100 mJ/cm^2 、 150 mJ/cm^2 、 200 mJ/cm^2 、 250 mJ/cm^2

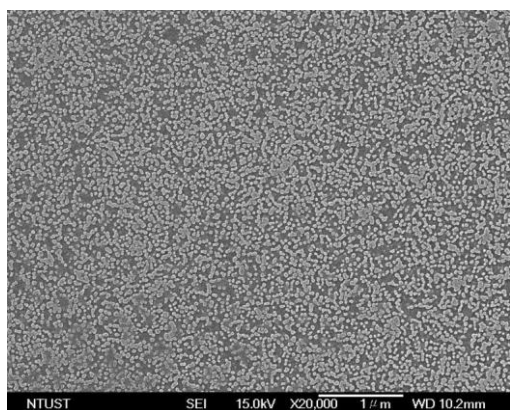


圖 11 鍺膜全熔之細小多晶鍺

對於厚度 90 nm 之非晶矽鍺，所製作出最大晶粒尺寸與相同厚度之非晶矽膜，經過準分子雷射退火後[8]所製作出晶粒尺寸相同，初步推論應該是，兩種材料雖然不一樣，但是厚度相同，因此所製作出最大晶粒尺寸相同。於蒐集文獻中，Mulato 等作者[26]運用 Nd:YAG 雷射($\lambda=532\text{nm}$ 、 $\text{FWHM}=7 \text{ ns}$)於厚度 $1\mu\text{m}$ 之非晶鍺膜進行研究，其結果僅能製作出最大粒徑 $\sim 10 \text{ nm}$ 之多晶鍺；此外，Santos 等作者[27]也是運用 Nd:YAG 雷射($\lambda=532 \text{ nm}$ ， $\text{FWHM}=7 \text{ ns}$)於厚度 100 nm 之非晶鍺膜進行研究，其結果僅能製作出最大粒徑 ~ 80

nm ，最大橫向長晶尺寸 $\sim 170 \text{ nm}$ 。由以上結果顯示，雖然以上研究所使用之鍺膜厚度比本研究厚，但是所製作出最大多晶鍺尺寸卻遠小於本研究之 $1 \mu\text{m}$ ，初步推論為雷射波長與脈衝持續時間與本研究不同。因此，雷射波長、脈衝持續時間、能量密度與非晶鍺膜厚度，為影響準分子雷射退火鍺之晶粒尺寸重要因素。

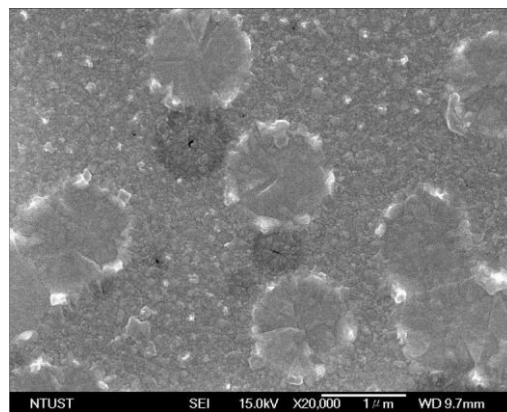


圖 12 直徑約 $1 \mu\text{m}$ 之圓盤狀晶粒

四、結論

本研究運用準分子雷射於厚度 90 nm 之非晶鍺膜進行再結晶特性研究，準分子雷射退火期間運用線上光學檢測技術來量測鍺膜之熔化時間與相變化，並運用金相顯微鏡、電子顯微鏡與微拉曼光譜儀進行多晶鍺之微結構分析。研究結論如下所示：

1. 當穿透率上升並高於初始值時，即代表此時之準分子雷射能量密度已達到鍺膜產生剝落之門檻值。
2. 鍺膜表面熔化與剝落之準分子雷射能量密度門檻值分別為 70 mJ/cm^2 與 275 mJ/cm^2 ，製程窗口 $\sim 50 \text{ mJ/cm}^2$ ，最大多晶鍺之晶粒尺寸 $\sim 1\mu\text{m}$ ，其熔化時間約 $141\sim 250 \text{ ns}$ ，結晶品質非常接近單晶鍺。

參考文獻

- [1] J. S. Im and H. J. Kim, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2303.
- [2] T. J. King, J. R. Pfister, J. D. Shott, J. P. Mcc

- Vittie, and K. C. Saraswat, IEDM Tech. Digest, 253 (1990).
- [3] H. Watakabe, T. Sameshima, H. Kanno, and M. Miyao, Thin Solid Films 508 (2006) 315.
- [4] S.Uchikog, N. Ibaraki, Thin Solid Films 383 (2001) 19.
- [5] R.L. Chapman, J.C.C. Fan, H.J. Zeiger, and R.P. Gale, Appl.Phys. Lett. 37 (1980) 292.
- [6] R.K. Sharma, S.K. Bansal, R. Nath, and G.P. Srivastava, Thin Solid Films 97(1982)1.
- [7] P. V. Santos, A. R. Zanatta, F. Dondeo, A. Trampert, U. Jahn, D. Comedi, M. A. A. Pudenzi, and I. Chambouleyron, J. Non-Cryst. Sol. 299 (2002) 137.
- [8] C. C. Kuo, W. C. Yeh, C. B. Chen, and J. Y. Jeng, Thin Solid Films 515 (2006) 1651.
- [9] C. C. Kuo, W. C. Yeh, C. B. Chen, and J. Y. Jeng, Mat. Sci. Forum 505 (2006) 337.
- [10] C. C. Kuo, W. C. Yeh, C. B. Chen , and J. Y. Jeng, Thin Solid Films 515 (2006) 1651.
- [11] C. C. Kuo, W. C. Yeh, C. P. Hsiao, and J.Y. Jeng, Optoelectronics and Advanced Materials ---Rapid Communications 1 (2007) 25.
- [12] J. Siegel, J. Soils, and C. N. Afonso, J. Appl. Phys. 84 (1998) 5531.
- [13] D. Agassi, J. Appl. Phys. 55 (1984) 4376
- [14] H. J. Leamy, W. L. Brown, G. K. Celler, G. Foti, and G. H. Gilmer, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 137.
- [15] J. E. Greene, K. C. Cadien, D. Lubben, G. A. Hawkins, G. R. Erikson, and J. R. Clarke, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 232.
- [16] D. Bermejo and M.Cardona, J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 421.
- [17] M.Mulato, D. Toet, G. Aichmayr, A. Spangeberg, P. V. Santos, and I. Chambouleyron, J. Non-Cryst. Sol. 227 (1998) 930.
- [18] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, Solid State Commun. 58 (1986) 739.
- [19] E. Anastassakis and E. Liarokapis, J. Appl. Phys. 62 (1987) 3346.
- [20] F. C. Voogt , R. Ishihara, and F. D. Tichelaar, J. Appl. Phys. 95 (2004) 2873.
- [21] N. Chaoui, J. Solis, and C. N. Afonso, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3763.
- [22] L. Vina, S. Logothetidis, and M. Carodona, Phys. Rev. B 30 (1984) 1979.
- [23] J. Boneberg and P. Leiderer, Phys. Stat. Sol. (a) 166 (1988) 643.
- [24] P.V. Santos, A. Trampert, F. Dondeo, D. Comedi, H.J. Zhu, K.H. Ploog, A.R. Zanatta, and I. Chambouleyron, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2575.
- [25] J. S. Im, H.J. Kim, and M. O. Thompson, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1969.
- [26] M. Mulato, D. Toet, G. Aichmayr, and P. V. Santos, and I. Chambouleyron, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 3570.
- [27] P.V. Santos, A.Trampert, F.Dondeo, D. Comedi, H. J. Zhu, K. H. Ploog , A.R. Zanatta, and I. Chambouleyron, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2575.