

Pd enhanced Ni-MILC에서 doping 이 결정화 속도에 미치는 영향에 관한 연구

최성희, 이세광, 주승기

서울대학교 재료공학부

초록

본 연구에서는 Nickel-Metal Induced Lateral crystallization(Ni-MILC)에 dopant에 따른 영향을 관찰함에 있어 Nickel에 Palladium Metal을 인접시켜(Pd assisted Ni-MILC) 그 결정화 속도를 향상시키는 방법을 제안하였다. a-Si에 Phosphorous가 doping 되어 있는 경우 Ni-MILC의 성장은 intrinsic에 비해 2.5배 감소되는 반면, Boron을 doping한 경우 Ni-MILC의 성장은 intrinsic의 경우보다 5배 이상의 성장을 보이게 되는데, well type의 Pd를 인접시킨 경우 Pd에 의해 유도된 tensile stress가 각 doping에 따른 성장 속도를 더욱 증대시키는 것을 확인할 수 있었으며, 이와 같은 현상을 MILC mechanism으로 설명하였다. 이는 Ni-MILC를 이용하여 다결정 실리콘 TFT 제작 시 결정화 속도로 인하여 문제가 되었던 N-type에서의 적용이 가능함과 동시에 contact MILC 등의 방법에도 이용가능성을 의미한다.

1. 서론

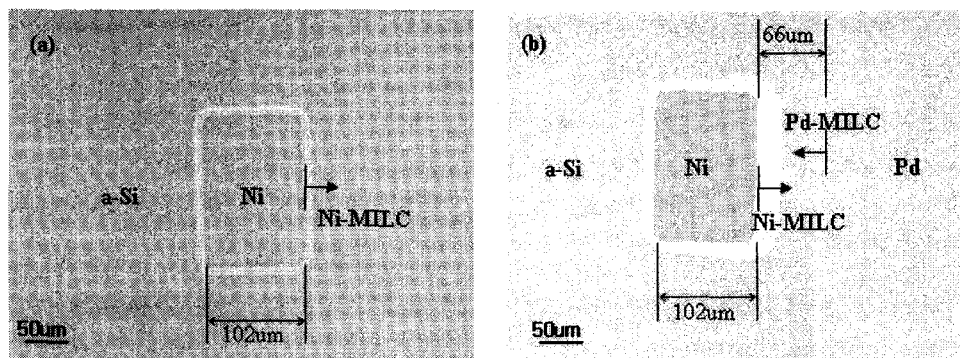
반도체 및 디스플레이 강국으로 자리 매김을 하면서, 평판디스플레이에 관한 연구는 고화질, 고해상도, 빠른 응답속도 등을 요구하는 LCD 및 OLED 등에 대한 연구가 끊임없이 이루어지고 있다. 이러한 연구의 일환으로 현재 상용화되고 있는 비정질 실리콘 TFT 대신에 전계 효과 이동도가 커서 주변 구동회로 일체형 또는 고밀도 디스플레이 제작에 적합한 다결정 실리콘 TFT의 필요성을 실감하고 있다. 다결정 실리콘 TFT는 구동회로 IC 추가 공정에 따른 생산비의 절감과 수율 향상을 가져 올 수 있다¹⁾. 이를 위해 저가의 유리 또는 고분자막에도 사용이 가능하도록 저온의 실리콘 결정화 방식 중 하나인 금속 유도 측면 결정화(MILC, Metal Induce Lateral Crystallization) 기술은 TFT 성능이나 가격 및 생산성에서 월등함을 보이고 있다²⁾.

이러한 MILC를 일으키는 금속에는 대표적으로 Ni²⁾, Pd³⁾가 보고되었으나 이중에서도 현재까지 TFT 소자로 연구되고 있는 대부분 Ni-MILC를 이용한 것으로 알려져 있다. 이는 Pd-MILC를 이용한 결정화의 경우에는 결정질 내에 무수히 많은 쌍정 결함이 존재하기 때문에 TFT 특성이 좋지 않은 반면, Ni-MILC에 의해 결정화된 다결정 실리콘은 쌍정이 거의 없어 우수한 특성의 다결정 실리콘 TFT 소자를 제작할 수 있기 때문이다⁴⁾⁻⁶⁾. 또한 Pd-MILC는 Ni-MILC의 속도 향상에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며⁷⁾, TFT의 타입에 연관하여 Ni-MILC에 불순물을 첨가함에 따라 결정화 속도가 B도핑 시 증가하고, P도핑 시 감소한다 보고된 바 있다⁸⁾⁻⁹⁾.

본 연구에서는 Pd 이 Ni 에 근접하여 위치할 때 Pd-MILC 에 의해 영향을 받는 Ni-MILC 의 결정화 속도가 크게 향상되는 현상을 이용하여, 이에 도펀트의 종류가 결정화에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 또한 이러한 현상을 MILC 특유의 결정화 현상에 적용하여 설명하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 4" corning 1737 유리기판상에 a-Si막으로의 불순물 확산을 방지하기 위해 3000Å의 실리콘 산화(SiO₂)막을 PECVD(Plasma enhanced Chemical Vapor Deposition)법을 이용해서 형성하였고, Si₂H₆ 가스를 소스로 사용하여 LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition)법으로 450°C, 증착 시 공정압력 200mTorr 조건에서 비정질 실리콘(a-Si)막을 600Å 증착하였다. 이 막 위에 IMD(Ion Mass Deposition)법을 이용하여 150W의 RF에 의해 플라즈마를 형성하고, DC전압에 의해 양이온들을 가속되도록 하였다. 이 때, 소스 가스는 수소로 희석된 5% PH₃가스 또는 3% B₂H₆ 가스를 15sccm을 이용하였으며 초기 진공 2x10⁻⁶Torr, 공정압력 1.5mTorr로 유지하고 도핑조건은 B 도핑의 경우 가속전압은 10kV로 고정하고 1~5분의 도핑시간으로 하였으며, P 도핑의 경우 도핑시간을 고정하고 가속전압을 달리하였다. 도핑하지 않은 비정질 실리콘 막(intrinsic) 및 B(P-type) 또는 P(N-type)로 도핑한 실리콘 막 위에 사진 식각법(Photo Lithography)을 이용하여 금속 첨가물이 증착될 영역 이외의 영역은 감광막으로 가려준 주어 Fig. 1 (a)와 같이 island type의 Ni 또는 Pd을 패터닝하여 대조군으로 하였고, island type의 Ni을 패터닝 한 후 일정한 간격을 두고 well type의 Pd을 나란히 위치시켜 Fig. 1의 (b)와 같이 패터닝하였다. 기저압력 3x10⁻⁶Torr, Ar 5sccm, 공정압력 5mTorr에서 RF magnetron sputter 장비를 이용하여, Ni 또는 Pd을 100Å을 증착한 후, 리프트오프(Lift-off)법을 이용하여 패턴형성을 마친 Intrinsic, N-type(P 도핑), P-type(B 도핑)의 각각에 대한 (a), (b)시편을 진공 급속열처리(Vacuum RTA; Vacuum Rapid Thermal Annealing)법을 이용하여 550°C에서 2시간 동안 또는 450°C에서 2시간 동안 행하여 결정화하였다. Pd이 인접하지 않은 쪽과 Pd에 인접해 있는 쪽의 Ni-MILC길이를 normal한 방향으로 색의 대조로써 Nomarski 광학 현미경을 이용하여 측정하였다.



(a) Intrinsic Ni-MILC (b) Intrinsic Pd assisted Ni-MIL
Fig. 1. Schematic diagram of experiment. (550°C, 2hr Vacuum RTA)

3. 실험결과 및 고찰

Table 1에 도핑하지 않은 일반적인 경우(intrinsic)와 비교한 B(boron)이 도핑되어 경우와 P(phosphorous)가 도핑되어 있는 경우의 각 실리콘에서의 Ni에 의한 금속측면유도결정화(Ni-MILC)에 속도를 Nomarski 현미경을 이용하여 측정된 MILC growth length의 비교를 나타내었다. 일반적으로 B이 도핑된 경우의 Ni에 의한 MILC(48-56 μm)는 intrinsic(10 μm)에 비해 약 5배 이상의 빠른 성장 속도를 보임에 반해, P를 도핑한 경우(2-4 μm)에서는 intrinsic(10 μm)보다도 1/2.5배 이하의 느린 성장을 보였다. 이러한 현상은 도핑의 농도에 비례하며, P 도핑의 경우는 5×10^{14} 의 농도에서는 intrinsic에 근접한 결정화 속도를 볼 수 있는 것으로 보아 그 이하의 도핑 농도 조건에서는 그 효과가 없음을 알 수 있다.

Table 1. Ni-MILC growth length with dopant (550°C, 2hr at Vacuum RTA)

Doping Conc. / Doping Type	lightly \longrightarrow Heavily		
Intrinsic	10 μm		
Phosphorus (PH_3)	PH_3 5×10^{14}	PH_3 5×10^{14}	PH_3 5×10^{14}
	10 μm	4 μm	2 μm
Boron (B_2H_6)	B_2H_6 1min	B_2H_6 3min	B_2H_6 5min
	48 μm	52 μm	56 μm

Table 2. Pd-assisted Ni-MILC growth length with dopant (550°C, 2hr at Vacuum RTA)

Doping Conc. / Doping Type	Lightly \longrightarrow Heavily		
Intrinsic	25 μm		
Phosphorus (PH_3)	PH_3 5×10^{14}	PH_3 5×10^{14}	PH_3 5×10^{14}
	25 μm	7 μm	6 μm
Boron (B_2H_6)	B_2H_6 1min	B_2H_6 3min	B_2H_6 5min
	Full	Full	Full

Table 1에서 P 도핑에 의해 Ni-MILC이 저해되는 것을 확인하였으며, 그에 대한 영향에 있어 Pd이 인접해 있는 경우의 Ni-MILC의 영향을 Table 2를 통해 확인하였다. 도핑을 하지 않은 경우는 Pd이 인접해 있는 경우(25 μm)에 Ni only(10 μm)보다 2배 이상의 결정화 속도를 나타냄을 관찰할 수 있었다. 반면, P가 도핑되어 있는 경우는 도핑이 Ni only MILC 속도를 저해했던 영향을 포함하여 Pd이 인접해 있는 경우에도 동일하게 영향을 미쳤으나, 도핑하지 않은 경우에 비교하여 Pd에 의해 Ni-MILC가 향상되는 경향성은 미력하나 나타났다. 이 경우에 있어서도 본 실험에서 행한 5×10^{14} P의 농도에서는 그 영향이 없음을 동일하게 관찰할 수 있었다. 또한, B 도핑에 의한 Ni-MILC의 성장속도가 확연히 향상됨에 따라 P 도핑의 경우에 비해 더 낮은 온도인 450°C에서 550°C와 같은 속도로 성장함도 확인할 수 있어 이를 이용하여 낮은 온도에서도 다결정 실리콘 TFT의 제작 가능성이 충분하다고 할 수 있다.

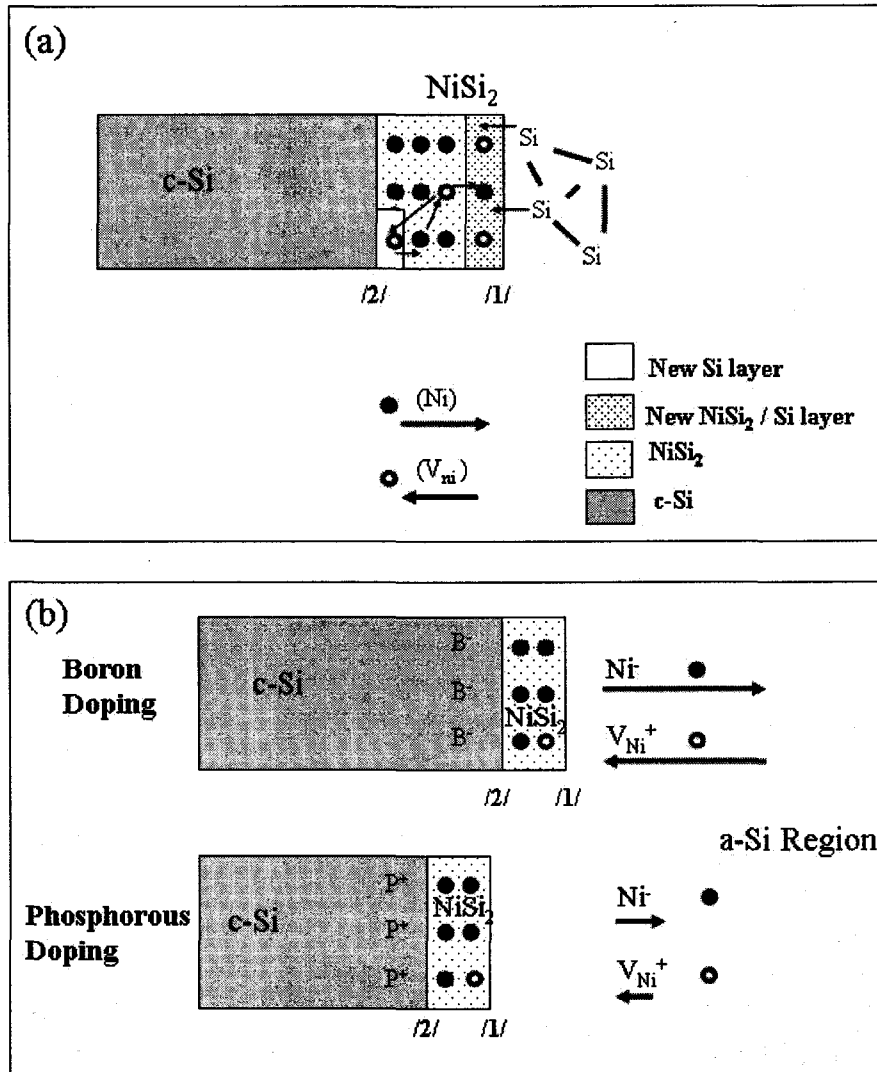


Fig. 2. A Schematic drawing of the MILC reaction model in the case of P-type and N-type

- (a) 3 Step MILC mechanism by Ni atom and Ni vacancy hopping
- (b) Ni-ion and Ni⁺ vacancy hopping

Ni-MILC 성장 시 결정선단에 존재하는 NiSi₂상은 비정질 실리콘 영역으로 계속적으로 이동하면서 뒤쪽으로 c-Si을 형성하며⁵⁾, 이를 Fig. 2(a)에 도시하였다. 이와 같은 결정성장은 실리사이드와 비정질 실리콘 사이의 /1/계면에서 비정질 실리콘이 Si-Si 결합을 끊고 실리사이드 표면으로 이동 및 흡착하는 과정인 flux(F1), 그 다음으로 실리사이드 내에서의 Ni이온과 vacancy hopping에 의한 coupling에 관련된 flux(F2), 실리사이드와 결정질 실리콘 사이의 /2/계면에서 실리콘 원자가 결정질 실리콘의 dangling bond와 epitaxially 결합하는 실리콘 원자 재배열 flux(F3)로 구분할 수 있다. NiSi₂상은 c-Si과 정합 계면을 형성할 수 있으며 전기적으로 Schottky contact를 형성하는 것으로 알려져 있으며¹⁰⁾, Ni원자는 c-Si상 내에서 억셉터로 작용하여 음전하를 띠며¹¹⁾, NiSi₂상 내

에서도 낮은 전기음성도를 가진 Ni이 Mulliken charge에 의하여 음전하를 띠 것으로 판단된다¹²⁾. 이 경우 Schottky contact에 의하여 발생된 공핍영역 내의 억셉터 B와 도너 P는 각각 Ni 이온에 인력 또는 척력을 작용함으로써 Ni-MILC의 성장 속도에 영향을 주게 됨의 설명이 가능하다.

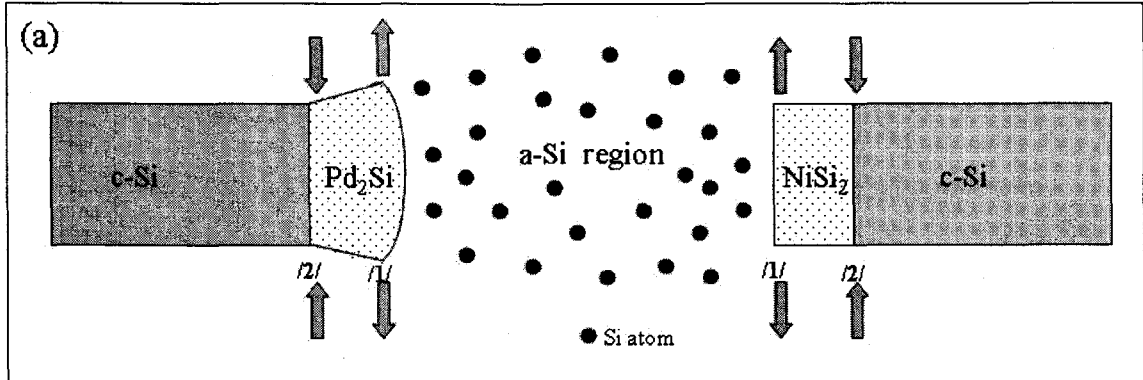


Fig. 3. A novel mechanism model of Pd assisted Ni-MILC phenomena

Pd MILC가 Ni-MILC rate을 향상시키는 mechanism은 Fig. 2과 같이 3개의 flux를 통해서 이루어진다고 생각할 수 있는데, 이를 Fig. 3에도 그대로 적용할 수 있다. Ni-MILC 현상에서 NiSi₂가 형성되어¹³⁾ 결정질 실리콘을 형성하는 것과 마찬가지로 Pd-MILC 현상은 Pd₂Si라는 실리사이드가 형성¹⁴⁾되는데, 이 때 Pd₂Si 내에 존재하는 실리콘의 atomic density는 $2.363 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 이고, 결정질 실리콘의 atomic density는 $4.993 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 으로, 결정질 실리콘 내의 단위 부피당 실리콘의 개수가 Pd₂Si의 절반 수준이다. 따라서 실리사이드 내의 Pd atom들이 /2/계면으로부터 비정질 실리콘 방향으로 전진 후 남겨진 실리콘 원자들이 결정질 실리콘에 재배열되는 과정에서 큰 부피 수축을 일으키면서 /2/계면에서 큰 compressive stress가 발생되어, 그 결과 /1/계면에 tensile stress가 걸리게 된다. /2/계면에서 유발된 stress의 존재는 Pd-MILC가 진행될 때 선단의 Pd₂Si가 초승달 형태로 휘어져 있음이 Lee et al. 에 의해 이미 관찰된 바 있기에 그 가능성이 충분하다고 할 수 있다¹⁵⁾.

이처럼 Pd-MILC에서 발생한 stress가 Ni-MILC rate을 결정하는 단계로 볼 수 있으며, Pd-MILC /1/계면에 의해 발생한 tensile stress가 인접한 Ni-MILC의 /1/계면에서의 F1에 영향을 줌으로써 NiSi₂ 앞의 비정질 실리콘간의 결합이 더 쉽게 끊어지게 도와주어 실리콘 원자의 /1/계면의 반응을 향상시켜 Pd enhanced Ni-MILC rate을 빠르게 한다고 생각한다. 앞서 본 것과 같은 volume change로 인하여 Pd assisted Ni-MILC는 only Ni-MILC보다 빠른 결정화 속도를 보이게 되는데, 이에 Ni-MILC에 Pd가 인접해 있음으로 인해 MILC growth rate을 B 도핑의 경우 증폭시키며, P 도핑에 의한 억제도 어느 정도 상쇄시킨다고 보여진다.

4. 결론

한국반도체및디스플레이장비학회 2005년도 춘계학술대회용 논문집

본 연구에서는 Boron 도핑 시 Ni-MILC의 성장속도가 빨라지며, Phosphorus 도핑 시 Ni-MILC의 성장속도가 느려지는 현상이 도핑농도에 비례함을 알고, 이에 Pd이 인접해 있을 때 Ni-MILC의 향상을 접목하여 그에 관한 영향을 고찰하였다. Ni과는 달리 Pd이 island/well 구별이 있는 것에 대해, Pd이 island type시 자라지 않으나 B 도핑 시 성장 속도가 더 빠름을 확인하였다. 이는 Pd의 경우 Ni에 비해 /2/계면에서의 반응이 느리기 때문에 B으로 도핑하는 경우 /2/계면의 반응이 촉진되어 island의 경우에도 10um나 성장함이 관찰되었다. 또한, Pd assisted Ni-MILC rate의 향상은 B 도핑이나 P 도핑 시에 모두 MILC 성장 양상을 보였다. Pd가 well type으로 되어있는 경우 /1/계면의 tensile stress가 반응에 영향을 주게 되어 그 반응을 증폭시키는 역할을 한다. 이는 Si 원자의 흡착이 /1/계면에 많이 되도록 하는 동시에 vacancy 역시 많아지게 되어 그 농도 구배에 의해서 /2/계면의 반응이 촉진된다.

이로써 기존의 Ni-MILC에 있어 P-type에의 적용 시에는 문제가 없었으나, N-type으로 할 경우 MILC 성장속도가 매우 감소하여 offset 길이만큼의 결정화를 위해서는 장시간이 소요되었기 때문에 offset을 주기에 곤란하였던 문제를 본 연구에서 이용한 Pd assisted Ni-MILC를 이용하여 극복할 수 있다고 본다. 또한 channel 영역의 금속 불순물의 위험을 줄이고자 행하여 졌던 Contact MILC에도 Pd를 이용하여 Ni-MILC rate을 증대시키는 촉매 역할로 사용함으로써 다결정 실리콘 TFT에 P-type 뿐만 아니라 N-type에도 적용할 수 있어 산업적으로 큰 영향을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

후기-감사의 글

본 연구는 NEOPOLY(주) 의 재정적인 지원과 공정 도움으로 수행되었으며 이에 감사 드리는 바입니다.

참고문헌

- [1] T. J. King and K.C. Saraswat, IEEE Electron Device Lett., Vol. 13, pp. 309, 1992
- [2] S. W. Lee, B. I. Lee, T. K. Kim, and S.K. Joo, "Low Temperature Poly-Si Thin-Film Transistor Fabrication by Metal-Induced Lateral Crystallization", IEEE Electron Device Lett., Vol.17, No.14, pp. 160-162, 1996
- [3] S. W. Lee, B. I. Lee, T. K. Kim, and S. K. Joo, "Pd induced lateral crystallization of amorphous Si thin films", Appl. Phys. Lett., Vol.66, No.13, pp. 1671-1673, 1995
- [1] T. J. King and K.C. Saraswat, IEEE Electron Device Lett., Vol. 13, pp. 309, 1992
- [4] Z. Meng, M. Wang, and M. Wong, "High Performance Low Temperature Metal-Induced Unilaterally Crystallized Pole-crystalline Silicon Thin Film Transistors for System-on Panel Applications", IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 47, No. 2, pp. 404-09, 2000
- [5] M. Wong, Z. Jin, G.A. Bhat, P. C. Wong, and H. S. Kwok, "Characterization of the MIC/MILC Interface and Its Effects on the Performance of MILC Thin-Film Transistors", IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 47, No. 5, pp. 1061-1067, 2000

- [6] T. H. Inn, T. K. Kim, B. I. Lee, and S. K. Joo, "A Study on the Leakage Current of Poly-Si TFTs Fabricated by Meta Induced Lateral Crystallization", *Microelectronics Reliability*, Vol. 39, No. 53-58, 1999
- [7] Y. S. Kim, M. S. Kim, H. U. Ohn, S. H. Choi, and S. K. Joo, "Effect of A diacent Pd on Ni-MILC", *Journal of the Korea Ceramic Society*, Vol.41, No.8, pp.598-581, 2004
- [8] G. B. Kim, Y. G. Yoon, M. S. Kin, H. J. Jung, S. W. Lee, and S. K. Joo, "Then Electrical Characteristics of MILC Poly-Si TFTs with Long Ni-Offset Structure", *IEEE Trans Electron Devices*, Vol. 50, No. 12, pp. 2344-2347, 2003
- [9] Tianfu Ma and Man Wong, "Dopant and thickness dependence of metal-induced lateral crystallization of amorphous silicon films", *J. Appl. Phys.* Vol. 91, No. 3 pp. 1236, 1993
- [10] D. Cherns, G. R. Anstis and J. L. Hutchinson, *Phil. Mag. A*, Vol. 46, No. 5, pp. 849, 1982
- [11] S. M. Sze, *Physics of semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1981
- [12] J. Jang, J. Y. Oh, S. K. Kim, Y. J. Choi, S. Y. Yoon and C. O. Kim, "Electric-field-enhanced crystallization of amorphous silicon", *Nature*, Vol. 395, Oct., pp. 481, 1998
- [13] C. Hayzenlden, and J. L. Batstone, "Silicide formation and silicide-mediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin films", *J. Appl. Phys.* Vol.73, No.12, pp. 8279-8289, 1993
- [14] R. J. Nemanich, C. C. Tsi, M. J. Thompson, and T. W. Sigmon, "Interface Enhanced Raman Scattering Study of the Interfacial Reaction of Pd on a-Si:H," *J. Vac. Sci, Tech*, Vol. 19, pp. 685-688, 1981
- [15] S. W. Lee, B. I. Lee, T. K. Kim, and S. K. Joo, "Pd₂Si-Assistend Crystallization of Amorphous Silicon Thin Films at Low Temperature", *J. Appl. Phys.*, vol. 85, No. 10, pp. 7180-7184, 1999