

극저온(150°C)에서 ICP-CVD로 증착한 Nanocrystalline-Si 박막

박상근, 한상면, 신광섭, 한민구  
서울대학교 전기컴퓨터 공학부

Nanocrystalline-Si Thin Film Deposited by  
Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition (ICP-CVD) at 150°C

Snag-geun Park, Sang-Myeon Han, Kwang-Sub Shin and Min-Koo Han  
School of Electrical Engineering ,Seoul National University

Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition(ICP-CVD)를 이용하여 공정온도 150°C에서 Nanocrystalline silicon (nc-Si) 박막을 증착하였다. 실험에서 헬륨(He)가스, 수소(H<sub>2</sub>)가스 그리고 헬륨(He)과 수소(H<sub>2</sub>)의 혼합가스로 희석한 사일렌(SiH<sub>4</sub>)을 반응가스로 이용하였다. 이 혼합가스는 3sccm의 사일렌(SiH<sub>4</sub>)에 헬륨(He)과 수소(H<sub>2</sub>)의 주입율을 20sccm에서부터 60sccm까지 변화시켜 조건을 달리하여 사용했다. 증착한 Nc-Si 박막을 X-ray diffraction (XRD)으로 분석하여 각각의 조건에 대한 Nc-Si박막의 속성을 연구하였다. 헬륨(He) 또는 수소(H<sub>2</sub>) 혼합가스의 주입율이 커지면서 <111>과 <222>의 최고점(peak)이 더 높아졌으며 결정화 되지 않고 비결정질로 남아 있는 성장층(incubation layer)이 얇아졌다. 이 결과는 nc-Si를 증착할 때 사용한 수소(H<sub>2</sub>) 플라즈마와 헬륨(He) 플라즈마의 효과로 설명할 수 있다. 실험을 통해 ICP-CVD로 증착한 nc-Si 박막을 박막 전계효과트랜지스터(TFT)에서 우수한 특성의 전자수송층(active layer)으로 사용할 수 있는 것을 확인하였다.

1. 서 론

최근 구부릴 수 있는 화면등과 같이 구부릴 수 있는 전기 소자에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 플라스틱과 같이 구부릴 수 있는 기판에 전기 소자를 제작하기 위해서는 소자를 만들 때 공정온도가 200°C를 넘어서는 안 되지만 200°C를 넘지 않고 소자를 제작하기 위해서는 매우 복잡하고 섬세한 공정이 필요하다. nc-Si 박막은 poly-Si 박막보다 제작이 간단하고 쉬우면서도 a-Si 박막보다 훨씬 우수한 특성을 가지므로 디스플레이 등 많은 기기에 응용될 것으로 기대된다. 기존에는 nc-Si 박막을 만들기 위해서 plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD)를 주로 사용하였다. 그러나 PE-CVD는 반응가스의 사일렌(SiH<sub>4</sub>)과 수소(H<sub>2</sub>)의 희석률이 매우 낮아서 증착 속도가 느리고 nc-Si의 결정립(grain)크기도 크지 않았다. 본 연구에서 200°C미만 극저온에서 ICP-CVD로 nc-Si 박막을 증착하였다. ICP-CVD에는 remote plasma를 이용하므로[1-3] 이온의 충돌 때문에 생기는 손상을 줄일 수 있다[4]. 또한 ICP-CVD는 고밀도의 plasma를 이용하기 때문에 효과적으로 반응가스를 분해한다[1-2]. 따라서 ICP-CVD는 PE-CVD보다 박막의 증착률이 빠르고 결정화가 더 잘 된다는 이점이 있다.

2. 본 론

2.1 실험 내용

4인치 유리기판과 산화막을 입힌 <100>실리콘 웨이퍼에 ICP-CVD를 이용하여 Si 박막을 증착했다. 이때에 온도 조건과 반응가스 조건 등을 여러 가지로 변화해 가며 실험을 수행하였다. PE-CVD나 ICP etcher등으로 공정할 때와는 달리 기판에 바이어스(bias)를 걸지 않았으며 공정온도는 150°C였다. 반응가스로는 99.999%의 순수 사일렌(SiH<sub>4</sub>)을 수소(H<sub>2</sub>)로 희석한 것, 헬륨(He)으로 희석한 것, 수소(H<sub>2</sub>)와 헬륨(He)의 혼합가스로 희석한 것 세 가지를 사용하였고 희석한 가스의 혼합률은 20:3[sccm]에서 60:3[sccm]까지 달리 하였다. 반응기의 기본 압력은 1 mTorr 미만이었으며, 공정 때의 압력은 20-35mTorr였다. 공정시 RF파워는 400W이다. 이렇게 증착한 nc-Si 박막의 X-ray 회절 무늬를 분석하였다. 결정립 orientation의 분포를 연구하기 위해 고정된 경사각  $\theta$ 에 대한  $n-2\theta$  구조를 Cu K $\alpha$  방사선을 이용하는 XRD로 분석하였다[5]. 이러한 측정 방식을 이용하면 x-ray의 투과 깊이를 감소시켜서 기판에서의 회절을 줄여 주므로 작은 최고점(peak)도 검출이 쉬어진다[6]. 일반적으로 이렇게 입사각을 고정시키는 방법은 x-ray의 최고점을 넓게 퍼지게 하므로 결정립 크기를 측정할 때는 이용하지 않는다. 이번 XRD측정에는 Philips X'pert MPD를 사용하였다. Cu K $\alpha$  방사선은 40kV, 30mA에서 작동시켰다. X-ray의 입사각은 1.0도로 고정시키고 변화각도는 0.2도로 하였다.

2.2 실험결과및토의

XRD분석을 하기 위해 산화막을 입힌 <100> 실리콘 웨이퍼위에 Si박막을 증착하였다. 웨이퍼의 산화막 두께는 100nm였으며 Si의 증착 온도는 150°C였다. XRD분석 데이터에서 <100>웨이퍼기판의 영향을 구별하기 위해 산화막만 올린 실리콘 웨이퍼를 먼저 XRD로 분석하여 그림 1에 나타냈다. Si를 증착하기 전에도 <100>평면 orientation이 측정되었다. 또한 56.121도 근처의 <311>평면 최고점도 관측되었다. 실리콘에서 <100> 평면과 <311> 평면은 25.2도를 이룬다. 따라서 x-ray의 입사각을 <100>평면에 1도로 고정하면 <311>평면에 대한 입사각은 26.2도가 되고 회절된 x-ray의 각은 52.4도가 된다. 이 최고점은 그림 1의 그래프에 나타나 있다. 결과적으로  $\theta/2\theta$  방식의 XRD측정에서 일반적인 <100> 실리콘 웨이퍼에 나타나는 강함<400>orientation peak이  $n-2\theta$  구조에서는 관측되지 않았다. 그러므로 실리콘 증착 박막을 XRD로 분석할 때는 <100>orientation에 영향을 받지 않는 <111>평면 최고점( $2\theta=25.442$ 도)과 <220>평면 최고점( $2\theta=47.302$ 도)을 중심으로 분석해야 한다.

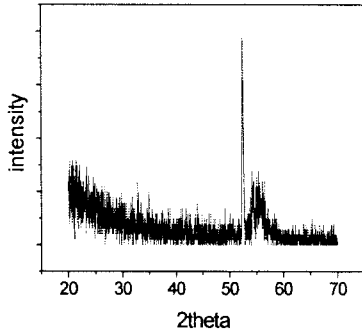


그림 1 산화막을 100nm 올린 <100> 실리콘 웨이퍼의 XRD 분석 스펙트럼.  $2\theta=56.121^\circ$  근처에서 결정화 최고점 (peak)이 나타난다.

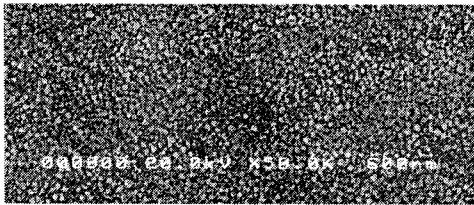
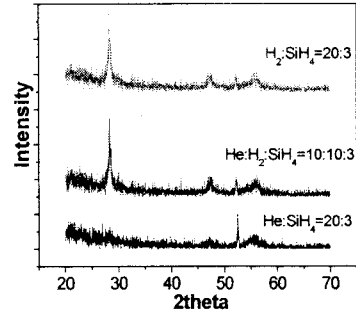
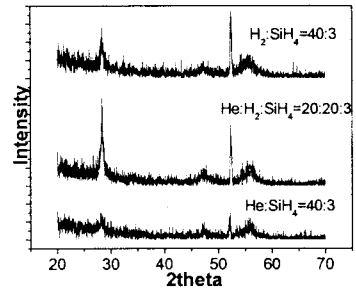


그림 2 반응가스의 희석비를 He:SiH<sub>4</sub> = 20 : 3 sccm로 하여 400W에서 증착한 nc-Si 박막의 SEM 사진.

그림 2는 ICP 파워 400W, 150°C에서 반응가스의 희석비를 He:SiH<sub>4</sub> = 20 : 3 [sccm]로 하여 증착한 nc-Si 박막의 Secco-etched SEM 측정 사진이다. nc-Si 박막의 결정립 크기는 약 40~50nm 이다. 그림 3은 각각의 반응가스를 이용하여 ICP-CVD로 증착한 nc-Si 박막의 XRD 분석 스펙트럼이다. 박막의 두께는 100nm이며 이전 연구에서 라만 스펙트럼으로 분석하였을 때 실리콘의 결정화도는 70% 이상이였다[7]. 그림 3 (a)는 반응가스의 희석률을 20:3[sccm]으로 고정시키고 가스의 종류를 다르게 하여 증착한 nc-Si 박막의 XRD 분석 스펙트럼이다. 수소(H<sub>2</sub>)나 수소/헬륨(H<sub>2</sub>/He)의 혼합가스로 희석하였을 때 <111>평면 결정화 각도에 해당하는  $2\theta=28^\circ$ 에서 날카로운 최고점이 나타나는데 비해 헬륨(He)을 희석 가스로 사용할 때는 이 최고점이 나타나지 않았다. 그림 3(b)는 희석률을 40:3으로 고정하고 여러 반응가스를 사용하여 증착했을 때의 결과다. 희석률이 20:3일 때와 비슷하게 헬륨/수소(He/H<sub>2</sub>)혼합 가스나 수소(H<sub>2</sub>)로 희석시켰을 때는 <111>평면의 최고점이 분명하게 나타난다. 따라서 수소(H<sub>2</sub>) 플라즈마를 이용한 증착과정이 <111>평면이나 <220>평면의 결정화를 촉진 시키는 것을 알 수 있다. 수소 원자는 nc-Si 박막 증착에 중요한 영향을 주며[8] 이에 대한 결정화 과정 모델이 많이 발표되어 왔다 [9-12].: (1)수소·원자의 SiH<sub>x</sub> 라디칼(radicals)의 표면 확산 촉진 (2) 수소 원자에 의한 a-Si의 약한 Si-Si 결합 분해 (3) 1nm표면까지의 수소원자 확산 (4) 결정 영역에서 수소원자로 인한 결정의 화학적 강화 등이다. 이번 실험에서도 수소(H<sub>2</sub>)플라즈마로 공급된 수소 원자가 nc-Si 박막의 증착에 영향을 주었으며 결정화의 질을 높였다.



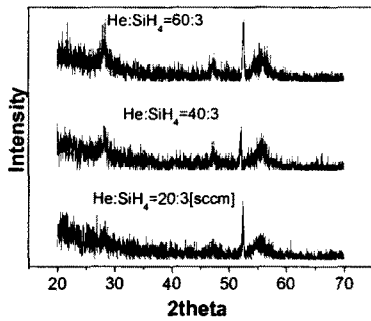
(a)



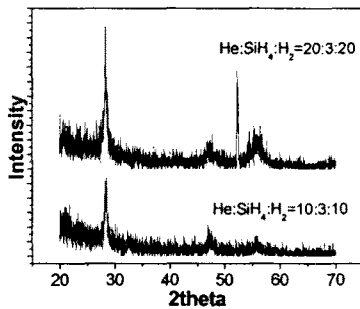
(b)

그림 3. (a) 반응가스의 희석률을 20:3[sccm]으로 고정시키고 가스의 종류를 달리하여 증착한 nc-Si 박막의 XRD 분석 스펙트럼 (b) 반응가스의 희석률을 40:3[sccm]으로 고정시키고 가스의 종류를 달리하여 증착한 nc-Si 박막의 XRD 분석 스펙트럼

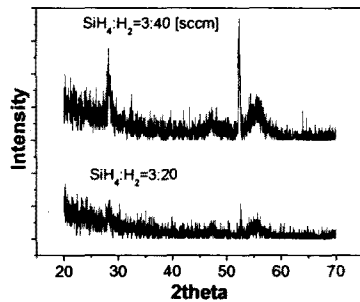
그림 4에서는 반응가스에서 헬륨(He), 헬륨/수소(He/H<sub>2</sub>), 수소(H<sub>2</sub>)의 희석률을 달리하여 Si 박막을 증착했을 때 XRD 분석 결과이다. 그림 4(a),(b),(c)에서 보듯이 헬륨(He), 헬륨/수소(He/H<sub>2</sub>), 수소(H<sub>2</sub>) 희석가스의 주입률이 커질수록 <111>평면 orientation 최고점도 높아지는 것을 알 수 있다. 이를 통해 희석가스의 희석률이 증가할수록 nc-Si 박막이 Si 결정립으로부터 주도적으로 더 잘 자란다는 것을 알 수 있다. 그림 4(d)는 <111>/<220>평면의 최고점의 크기비를 보여준다. 희석가스 비율이 높아질수록 <111>/<220>평면 최고점 크기비도 높아진다. 또한 헬륨/수소(He/H<sub>2</sub>) 혼합가스를 희석가스로 사용했을 때가 한 가지 가스만 사용할 때 보다 크기비가 더 높으며 증가하는 기울기도 커진다. 이번 실험에서 <220>평면 최고점에 변화가 거의 없으므로 결정화는 <111>평면 orientation에서 일어난다는 것을 알 수 있다. 헬륨(He) 희석가스를 주입하면 플라즈마에 비활성 가스를 주입할 때 관측되는 Penning 이온화현상을 만들어 내며[13] 헬륨(He)플라즈마는 전자 농축과 전자붕괴 시간을 줄여서 사일렌(SiH<sub>4</sub>)의 분해를 효과적으로 촉진시킨다[14]. 플라즈마 소스의 헬륨(He)과 수소(H<sub>2</sub>)의 주입률을 높여서 반응기에 수소 원자를 늘리면 이 수소 원자가 사일렌(SiH<sub>4</sub>)의 분해를 도와주어 Si 박막의 결정화를 높일 수 있다. 헬륨(He)플라즈마와 수소(H<sub>2</sub>)플라즈마의 혼합가스로 희석한 반응 가스는 한 가지 가스로 희석한 반응가스로 공정할 때 보다 더 날카롭고 높은 <111>평면 XRD 최고점을 형성해 냈다.



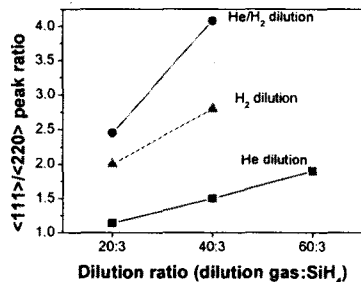
(a)



(b)



(c)



(d)

그림. 4 (a) 헬륨/사일렌(He/SiH<sub>4</sub>)의 희석률을 다르게 하여 Si 박막을 증착한 웨이퍼의 XRD 분석 스펙트럼  
(b) 헬륨/사일렌/수소(He/SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)의 희석률을 다르게 하

여 Si 박막을 증착한 웨이퍼의 XRD 분석 스펙트럼.  
(c) 사일렌/수소(SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)의 희석률을 다르게 하여 Si 박막을 증착한 웨이퍼의 XRD 분석 스펙트럼.  
(d) 희석률을 달리하여 Si 박막을 증착한 웨이퍼의 <111>/<220> 평면 최고점 크기비 그래프

### 3. 결 론

Inductively coupled plasma chemical vapor deposition (ICP-CVD)를 사용하여 150°C 극저온에서 반응가스의 종류와 희석률을 변화 시켜가며 nc-Si 박막을 증착하였다. 이렇게 증착한 nc-Si 박막을 XRD로 그 특성을 분석하였다. 헬륨/수소(He/H<sub>2</sub>)의 혼합가스를 희석가스로 사용하고 그 희석률을 높일 때 <111> 평면과 <220> 평면 최고점이 커지고 <111>/<220> 최고점의 밀도 또한 커졌다. 이러한 결과는 nc-Si 박막 증착 과정에서 수소(H<sub>2</sub>)의 영향으로 설명할 수 있다. 헬륨/수소(He/H<sub>2</sub>) 혼합가스로 그 비율을 높여서 희석시켰을 때 박막의 결정화정도가 좋아졌다. 이 실험 결과를 통해 ICP-CVD로 증착한 nc-Si 박막을 nc-Si TFTs의 전공수송층(active layer)으로 사용할 수 있다는 것을 알 수 있다.

### [참 고 문 헌]

- [1] Masashi Goto, *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.36, pp.3714-3720 (1997).
- [2] J. Hopwood, *Plasma Sources Sci. Technol.* 1, 109 (1992).
- [3] J. H. Keller, *Plasma Sources Sci. Technol.* 5, 166 (1996).
- [4] Michio Kondo, *et al*, *Thin Solid Films*, 430, pp.130-134 (2003).
- [5] H. Kakinuma, *et al*, *J. Appl. Phys.*, Vol. 70 (12), pp.7374-7381 (1991).
- [6] R. Bisaro, *et al*, *J. Appl. Phys.*, Vol. 59 (4), pp.1167-1178 (1986).
- [7] S. M. Han, *et al*, *Proceedings of the IDW*, pp.505-506 (2004).
- [8] J. C. Knights and R. A. Lujan, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 35, 244 (1979).
- [9] K. Nomoto, *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 29, 1372 (1990).
- [10] S. Veprek, *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, 952 (1972).
- [11] M. Otobe, *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 31, 533 (1992).
- [12] N. Shibata, *et al*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 64, 1024 (1994).
- [13] John L. Vossen, Werner Kern, *"Thin Film Processes II, Academic Press* (1991).
- [14] C. Mukherjee, *et al*, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 17(6), pp. 3202-3208 (1999).