

저온공정에 의한 자기이온주입된 비정질 실리콘 박막의 재결정화

이 만 형 · 최 덕 균 · 김 정 태*

한양대학교 무기재료공학과

*현대전자(주) 반도체연구소

Low Temperature Recrystallization of Self-Implanted Amorphous Silicon Films

Man-Hyeong Lee, Duck-Kyun Choi, and Chung-Tae Kim*

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University

*Semiconductor R & D Lab., Hyundai Electronics Co., Ltd.

초 록 저압화학기상증착(LPCVD)법에 의해 비정질 실리콘 박막을 증착한 후, 자기 이온주입(self-implantation)과 저온 열처리에 의해 결정화와 입자성장을 유도하였다. 그리고 여러가지 공정 변수의 변화에 따른 결정화 양상을 관찰함으로써 최적의 물리적 성질 즉, 입자크기 및 분포를 갖는 공정조건을 도출하였다. 다결정 성장막의 균일성은 광학현미경 분석에 의존하였으며, 이를 위해 KOH : (IPA) : H₂O : K₂Cr₂O₇ 에칭용액을 개발하였다. 비정질 박막의 결정화 양상에 있어서는 XRD와 TEM 분석결과 결정들이 (111) 우선방위를 갖고 수지상(dendrite) 형태로 성장하였으며, 이온 주입량의 증가에 따라 입자 크기는 증가하였다. 최대 입자는 3×10¹⁵/cm²의 농도로 Si 이온주입한 비정질 Si 박막을 550°C에서 40시간 이상 결정화시켜 얻었으며, 이때의 최대 입자크기는 3.2μm로 측정되었다.

Abstract Silicon ion implantation was performed to LPCVD amorphous Si films and the low temperature annealing process followed with various conditions to find the optimal physical properties by studying recrystallization behavior. The uniformity of the recrystallized films was inspected by optical microscopy and for this purpose, new KOH : (IPA) : H₂O : K₂Cr₂O₇ etchant was developed. XRD and TEM results showed that the crystallites were grown as a form of dendrite with (111) preferred orientation, and the grain size was increased with dose concentration. The maximum grain size was obtained when the 3×10¹⁵/cm² implanted amorphous Si film was recrystallized at 550°C for more than 40 hrs and at this condition the grain size was 3.2μm.

1. 서 론

최근들어 초고집적 반도체 소자 기술의 급속한 발전과 더불어 다결정 실리콘 박막이 여러 분야—SRAM의 load resistor, TFT LCD, 소자간 배선(interconnection), gate electrode 등에 응용되고 있다. 하지만 집적도가 증가함에 따라 단위 소자당 면적이 작아짐으로써 다결정 박막의 물리적·전기적 특성에 미치는 입도분포 및 입자크기의 영향이 부각되고 있다. LPCVD법에 의한 Si 박막에 관하여 일부 연구자들에 의해 보고된 바¹⁻³⁾에 의하며, 600°C 이상의 증착 온도에서는 성장막에 충분한

열에너지가 공급되므로 다결정 형태로 존재하며, 580°C 이하에서는 비정질 형태로, 그리고 그 사이에서는 부분 결정질 형태로 존재한다고 알려져 있다. 이와 같이 증착된 박막에 재결정화를 위한 후속 열처리공정을 거치게 되면, 핵생성과 결정성장 과정에 의해 고상성장(solid phase growth; SPG)을 일으키게 된다. 일반적으로 intrinsic 다결정 실리콘(poly-Si) 내에는 dangling bond를 포함하고 있는 입계가 존재하는데, 이는 carrier trap의 center로 작용하며 transport 특성의 저하를 가져오기 때문에 입계 영역을 감소시키기 위하여 핵생성에 필요한 활성화에너지를 증가시킴으로써

핵생성을 억제하고 입자성장을 상대적으로 증진시키는 공정조건이 필요하다. Y. Uemoto와 E. Fujii 등⁴⁾은 핵생성 속도가 입자성장속도에 비해 온도 의존성이 훨씬 크다는 이론적 근거를 바탕으로, 증착온도가 감소할수록 입자성장속도에는 큰 변화가 없는 반면, 초기 핵생성속도가 감소함으로써 입자밀도의 상대적 감소에 의해 SPG이후 비교적 큰 결정립도 (grain size)가 얻어진다고 보고하였다. 또한 T. Noguchi 등⁵⁾은 다결정 실리콘 박막을 증착하고 자기 이온주입에 의해 완전히 비정질화시킨 다음, 열처리에 의해 결정화를 유도하였다. 여기서 이온주입된 비정질 박막은 무질서 상태(disordered state)로 존재하며 박막내에는 많은 dangling bond가 유기되어, 그로 인해 핵생성속도는 감소하고 최종적으로 큰 입자가 얻어졌다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 주로 LCD용 다결정 실리콘 박막제조를 목표로, 위에서 제시한 두가지 방법을 동시에 시도하여 저온에서 보다 큰 결정립도 (grain size)를 얻기 위한 공정조건을 확립하고자 하였다. 이를 위해 먼저 낮은 온도(520°C)에서 비정질 박막을 증착하고, dangling bond를 인위적으로 형성시키기 위해 주입량과 에너지 조건을 변화시켜 가면서 Si⁺ 이온을 주입했다. 이와같이 준비된 시편을 LCD용 유리기판의 연화점 이하인 520~600°C의 온도 범위에서 열처

리하여 SPG를 유도하였고, 공정조건과 결정화 양상과의 상관 관계를 고찰하였다. 결정의 관찰은 XRD, TEM, Ellipsometry 등의 방법을 이용하였으며, 특히 다결정 실리콘 박막내 입자분포의 균일성 및 표면 전체의 형상(morphology)을 광학현미경으로 손쉽게 관찰하기 위하여 반응속도의 조절이 쉽고, 선택도(selectivity)가 우수한 에칭용액을 찾고자 시도하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편준비 및 결정화 어닐링

1,000 Å의 열산화막을 성장시킨 p-type (100) Si wafer 위에 source gas로서 SiH₄를 사용하여 520°C, 0.3Torr의 조건하에서 LPCVD법에 의해 1,500 Å의 비정질 실리콘 박막을 증착하였다. 이와같이 준비한 박막에 손상(damage) 및 recoiled 산소 원자의 영향을 관찰하기 위해 주입량을 3.0×10^{14} , 7.0×10^{14} , 1.0×10^{15} , $3.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 주입에너지를 70KeV와 90KeV로 하여 Si⁺ 이온을 주입하였다. 그리고 520~600°C의 온도범위에서 최대 150 시간까지 N₂ 분위기로 재결정화를 시도하였다. 시편들의 공정 조건은 Table 1에 나와 있는 각 조건의 조합에 의해 표기된다. 예를들어 SKO8은 Si⁺ 이온을 $3.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ dose, 90KeV energy로 주입한 후 600°C에서 어닐링한 시편을 의미한다.

Table 1. Sample Notation

Implantation Species		Recrystallization Temperature(°C)		Ion Implantation condition (dose, energy)	
S	Si	A	500	00	None
		B	510	01	$3.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, 90KeV
		C	520	02	$7.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, 90KeV
X	None	D	530	03	$1.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 90KeV
		E	540	04	$3.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 90KeV
		F	550	05	$3.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 70KeV
		G	560	06	$7.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, 70KeV
		H	570	07	$1.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 70KeV
		I	580	08	$3.0 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 70KeV
		J	590		
		K	600		

2-2. 다결정 실리콘 박막의 에칭용액 선택

다결정 박막의 에칭조건 설정을 위해 사용된 에칭용액으로는 실제 실리콘 반도체 제조

공정에 널리 이용되고 있는 것들을 선택하였으며, Table 2에 그 종류 및 에칭조건 즉, 조성, 에칭 온도 및 속도 등을 열거하였다. 이들

Table 2. Silicon Etchants

Etchant	Composition	Etch rate(Å/sec)	Etching conditions
Planar Etchant ⁶⁾	75 HNO ₃ -8 HF-17 CH ₃ COOH	833	S, ie, RT
B-Etchant ⁶⁾	40 HNO ₃ -1 HF-15 CH ₃ COOH	25 (111) 33 (100)	S, ie, RT
KOH-Solution ⁷⁾	23.4w% KOH-63.3w% H ₂ O- 13.3w% IPA(or alcohol)	167 (100) 10 (111)	S, ae, 80°C
Yang Etchant ⁸⁾	1 CrO ₃ (1.5M)-1 HF(49%)	250	S, pe, RT
Schimmel Etchant ⁹⁾	2 HF-1 CrO ₃ (1M)	283~533	S, pe, ag, RT
Secco Etchant ¹⁰⁾	2 HF-1 K ₂ Cr ₂ O ₇ (0.15M)	250	S, pe, ag, RT
New KOH	95% KOH solution- 5% K ₂ Cr ₂ O ₇	12	P, pe, 80°C

*ie : isotropic etching, ae : anisotropic etching, Rt : room temperature
pe : preferential etching, ag : ultrasonic agitation
S : single crystal, P : polycrystal

에칭용액으로부터 에칭조건을 바꿔가면서 광학현미경 분석을 함으로써 적합한 에칭용액을 모색하고 최적의 에칭조건을 도출하고자 하였다.

2-3. 미세구조 및 결정화 양상 관찰

2-3-1. 미세구조 관찰

비정질(a-Si)에서 다결정(poly-Si)으로의 결정화에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 투과전자현미경(TEM; Transmission Electron Microscope, JEOL JEM-2000EX II) 분석을 하였다. 관찰에 앞서 박편(thin foil)을 제조하기 위해 먼저 wafer backside를 약 60μm 정도까지 lapping한 후 90 HNO₃(61%)+10HF(48%) 용액을 사용하여 chemical polishing 하였다. 그리고 200KV의 가속전압과 10,000배의 배율로 박막내 형상을 관찰하였다. 또한 이로부터 결정립도를 계산하기 위해 F. C. Hull와 W.J. Howk¹¹⁾가 제안한 입계 교차법(grain-boundary-crossing technique)에 의해 주어지는 다음의 실험식,

$$d=1.5 \ell /mn \tag{1}$$

을 사용하였다. 여기서 1.5는 grain을 구형입자로 가정할 경우의 기하학적 보정인자이고, ℓ 은 현미경사진상의 line length, m은 배율, n은 선과 교차하는 입계의 수이다.

2-3-2. 결정화 양상 관찰

초기 비정질상태로부터 열처리에 의한 박막내 결정화에 따른 결정화도 및 성장양상등 결정성의 변화를 알아보기 위해 $\theta-2\theta$ 방식에 의한 X선 회절 분석(XRD; X-ray Diffraction,

Rigaku Diffractometer)과 TEM에 의한 전자회절 분석(TED; Transmission electron diffraction)을 하였다. 그리고 파장 6328Å의 beam을 사용한 Ellipsometer(AutoEL-II)에 의해 굴절률의 변화를 관찰함으로써 결정화 정도를 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

다결정 실리콘 박막의 물성 분석에 대한 결과를 에칭용액의 선택 및 미세구조 관찰, 결정화 양상에 대한 이온 주입, 시간, 온도 효과의 순서로 살펴보면 다음과 같다.

3-1. 다결정 실리콘 박막의 에칭용액 선택

Si 박막의 재결정화와 관련된 대부분의 연구들은 결정화 양상의 분석을 위해 TEM을 이용하고 있다. 그러나 이 방법은 시편 준비가 까다로울 뿐만 아니라 한정된 부분의 정보만 가능하기 때문에 전체적인 결정화도 및 박막의 균일성등을 비교적 손쉽게 관찰하기 위해서는 광학현미경 또는 SEM을 통한 관찰이 효과적이다. 광학현미경을 이용하여 박막의 결정화도와 입도 분포를 관찰하기 위해서는 입계를 따라 선택적 에칭이 선행되어야 하는데, 본 연구에서 처럼 불순물이 첨가되지 않은 순수한 실리콘 박막의 경우 선택적 에칭을 위하여 적합한 에칭용액의 선택에 세심한 주의를 기울여야 한다.

대부분의 Si 에칭용액은 Si을 산화시키는 HNO₃, CrO₃, K₂Cr₂O₇ 등의 산화제와 이온인해 형성된 산화층(SiO₂)을 HF로 에칭하는 기구를 이용하고 있다. 따라서 각각의 에칭용액에

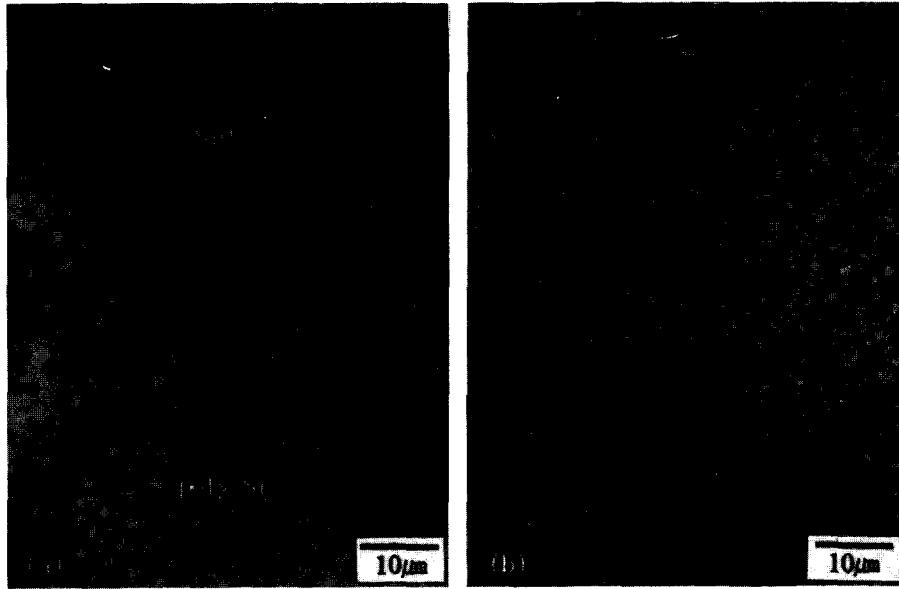


Fig. 1. Etching morphologies of poly-Si films (SK04) with (a) pre-existing KOH etchant for 5 seconds and (b) new KOH etchant for 80 seconds at 80°C.

따라 차이는 있으나 반응기구는 산화속도 및 SiO_2 의 에칭속도를 조절하기 위한 화학조성의 변화가 그 핵심이 되고 있다. 또한 반응속도는 결정성 및 에칭조건 즉, 온도, 시간, 교반 상태 등의 영향을 받기 때문에 주어진 시편에 따라 올바른 에칭용액을 선택해야 원하는 물리적인 성질 즉, 입자크기와 분포를 관찰할 수 있다. Si의 에칭용액으로 널리 알려져 있는 Secco, planar, Yang, KOH 용액(Table 2)은 현장에서 주로 Si 단결정의 에칭을 위해 사용되고 있으나 2000Å 이하의 두께를 갖는 다결정 박막에서는 에칭속도가 약 500-1500Å/sec로 너무 빠르기 때문에 Fig. 1(a)에 나타난 것처럼 국부적으로 과다 에칭되어 수초만에 다결정 Si 박막층 아래에 존재하는 SiO_2 영역까지 에칭이 되는 등 시편 전체에 걸쳐 균일한 에칭이 어려움을 알 수 있다. 따라서 다결정 박막의 경우에는 입자내부에 비해 에너지적으로 높은 상태에 있는 입계의 성질을 이용, 에칭속도를 조절하여 입계에서 부터의 우선적인 에칭 즉, 선택도를 극대화시킬 수 있는 에칭용액을 선택하여야 한다. 이와 같은 이유로 각 에칭용액에 대해 조성을 변화시켜 가며 시편을 에칭한 결과, KOH: (IPA): H_2

O: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0.15\text{M})$ 계의 새로운 용액이 우수한 에칭 용액임을 입증하였다. KOH: (IPA): H_2O : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0.15\text{M})$ 계 용액은 HF계 에칭용액과는 달리 표면 실리콘 층을 수용성 규산화물로 만들어 반응표면으로부터 제거하는 기구를 따르고 있다. 이 용액은 SiO_2 에 대한 반응속도가 아주 느리기 때문에 이러한 특성을 이용, 소량의 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0.15\text{M})$ 성분을 첨가하여 표면 산화를 유도하여 에칭속도를 조절하

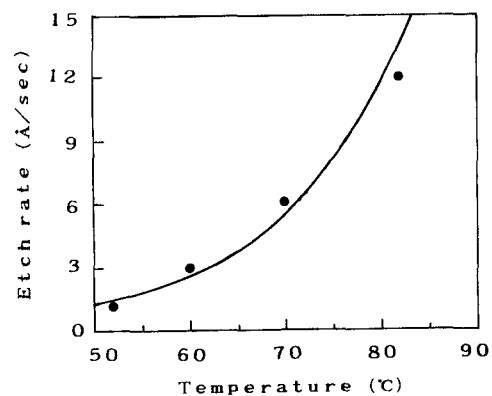


Fig. 2. Temperature dependence of poly-Si etch rate for new KOH etchant.

였다. 온도에 따른 에칭속도의 결과를 Fig. 2에서 보여주고 있는데, 기존의 KOH 용액과 비교해 볼 때, 80°C 정도에서도 보다 더 에칭양상의 조절이 쉬웠으며 약 12 Å/sec의 에칭속도를 나타내었다. 이에 대한 광학현미경 분석 사진을 Fig. 1(b)에서 보여주고 있는데, 1,000배로 확대했을 때의 형상으로서, 균일한 에칭결과 미세한 결정립들이 전면에 걸쳐 분포하고 있음을 알 수 있다.

3-2. TEM에 의한 박막내 미세구조 관찰
재결정화 초기단계에 있는 실리콘 박막의

미세구조를 Fig. 3에 보여주고 있는데, 수지상의 형태로 성장이 진행되고 있음이 관찰되었다. 일반적으로 단일 성분계 금속의 액상이 과냉(supercooling)되어 결정화가 진행되는 과정에는 수지상 성장(dendritic growth)을 일으키는데¹²⁾, 마찬가지로 완전비정질 Si 박막이 결정화가 일어나는 경우도 동일한 이유로 설명될 수 있음이 보고^{4,13)}되어 있다. 즉 비정질 Si 박막의 경우에는 열처리하게 되면 그 온도에서는 열역학적으로 결정질상(crystallite)이 안정하게 되므로 비정질상 자체는 상대적으로

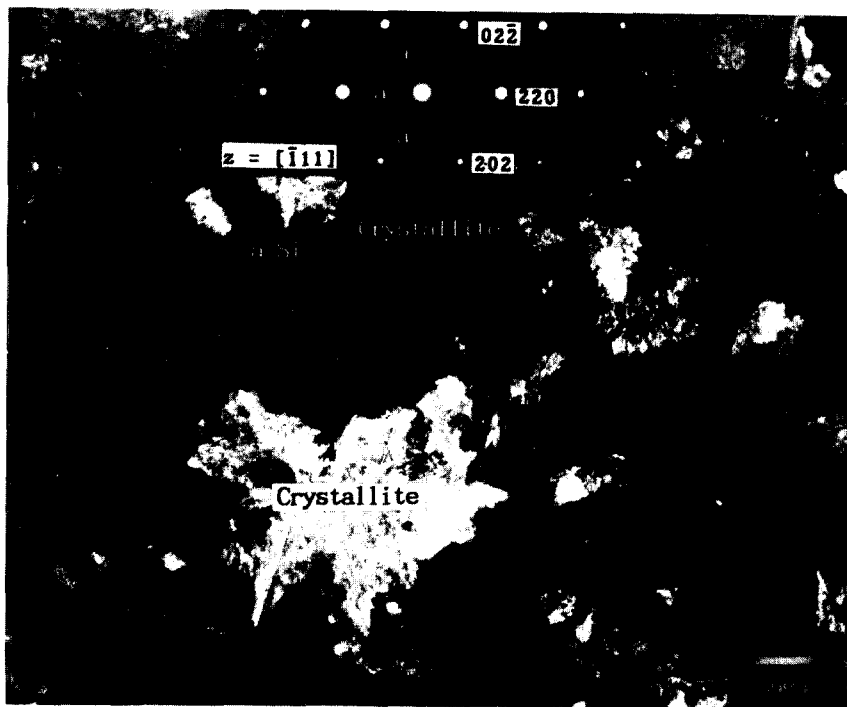


Fig. 3. TEM micrograph from an early stage of recrystallized Si film (SF04).

과냉된 준안정 상태에 놓이게 된다. 그러므로 여기서 생성된 핵은 결정/비정질간 계면에너지가 낮은 결정학적인 방위로 결정화의 잠열(latent heat of crystallization)을 방출함으로써 우선적인 성장을 일으켜 수지상을 형성한다.

3-3. 재결정화에 관한 이온 주입 효과

일반적으로 이온주입시 손상이 유기하는 결합에 의한 변형(strain)이나 원자결합의 파괴에 의해 생긴 dangling bond에 의한 cluster의 변형 에너지(strain energy) 증가와 a-Si/SiO₂

의 계면 에너지 증가로 핵생성의 활성화 에너지가 증가하고, 따라서 핵생성이 지연되는 것으로 보고^{5), 14-16)}되고 있는데, 이온주입이 결정화도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 주입량과 에너지를 변화시켜 보았다. 대표적으로 600°C에서 150시간 어닐링한 시편들에 대해서 식 (1)을 적용시켜 결정립도의 변화를 추적해 보았는데, Fig. 4에서 보는 바와 같이 자기 이온주입을 하지 않은 시편(SK00)의 최종 평균 입자크기가 약 0.5 μm에 그치고 있는

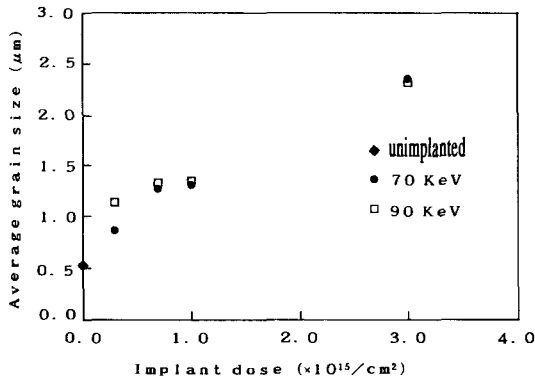


Fig. 4. The effect of implant dose and energy on the average grain size.

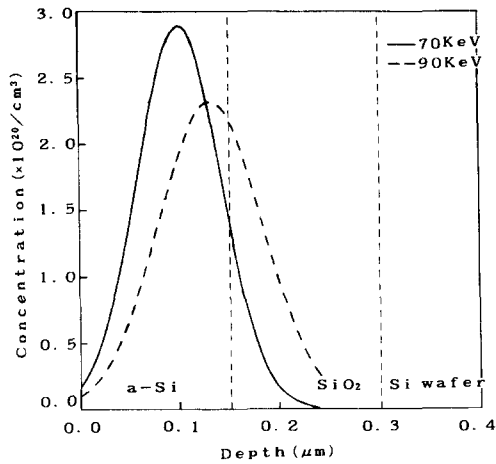


Fig. 5. Gaussian profiles of self-implantation silicon atoms at different implantation energy.

반면, 동일 온도에서 충분한 어닐링시 이온주입량이 증가함에 따라 입자크기가 약 $2.4\mu\text{m}$ 까지 증가함을 알 수 있다. 한편 주입에너지 효과에 대하여 I.W. Wu와 A. Chiang 등¹³⁾은 Si/SiO₂ 계면 이상의 깊은 영역까지 이온주입시 발생하는 recoiled 산소 원자들로 인하여 초기 핵생성이 이루어진다고 생각되는 Si/SiO₂ 계면의 에너지가 증가하거나 혹은 부피 자유에너지 감소 등의 화학적 영향 때문에 핵생성 활성화 에너지가 증가되어 핵생성이 지연되고 상대적으로 입자성장이 촉진된다고 하였다. 본 연구에서는 70KeV와 90KeV의 두가지 주입 에너지를 선택하여 recoiled 산소 원자의 영향 및 손상의 영향을 관찰하였다. 70KeV로

투사할 경우 수직 투사거리(R_p)와 표준절차(ΔR_p)가 각각 997\AA 와 414\AA 로서 주입 이온 농도는 Si 박막의 약 2/3 부분에서 최대를 보이며, 90KeV의 경우에는 1309\AA 와 517\AA ¹⁴⁾로서 주입 이온 농도의 최대점이 Si/SiO₂ 계면에 가까와 진다. 주입 이온의 농도에 대한 Gaussian 분포는 Fig. 5에서 보여주고 있다. 실험결과 두조건 하에서는 최종 결정립도가 거의 비슷했으며, 이로 부터 oxygen recoil의 효과가 거의 동일했거나 큰 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다. 이는 일반적으로 손상의 분포가 주입 이온 농도 분포와 형태는 비슷하지만 왼쪽으로 20%정도 이동하여 나타나게 된다는 사실로 부터 recoiled 산소 원자의 양이 두가지 조건의 경우 크게 상이하지 않았기 때문으로 해석되어 진다.

3-4. 재결정화 시간의 영향

Fig. 6은 이온주입 조건에 따른 분석 결과로부터 결정화시 가장 큰 결정립도를 얻을

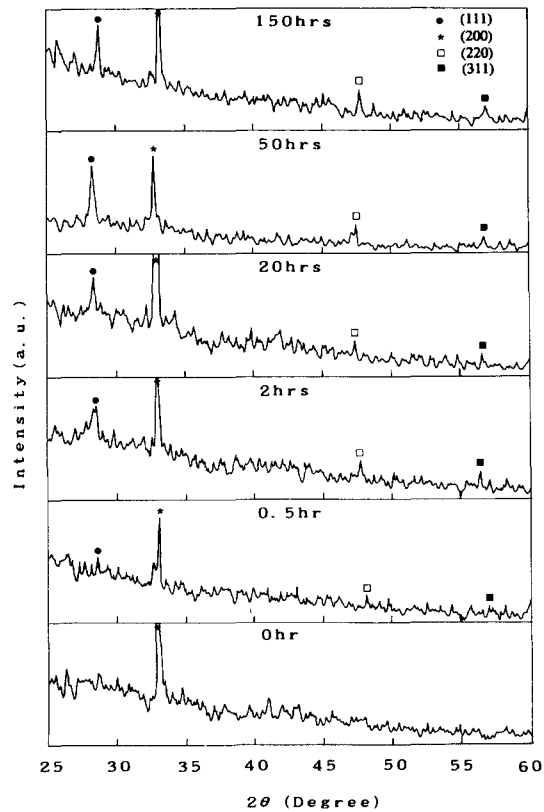


Fig. 6. XRD patterns for the sample SK08 at various annealing times.

수 있을 것으로 예상되는 SK08 시편에 대해, 등온 결정화 어닐링에 있어 시간의 영향을 고려한 XRD 자료로서, (111), (220), (311) 회절 성분이 관찰되었다. 또한 $2\theta=32.96^\circ$ 에서 (200) 회절 peak도 보이는데 이는 다이아몬드 입방구조의 회절조건에 어긋난 것으로 Si 기판에서 발생한 {111} 면간의 이중회절(double diffraction)

에 기인한 것이다¹⁷⁾. 여기서 주 결정방위는 (111)로서 시간이 경과함에 따라 회절강도의 증가를 보이고 있으며, (220), (311) 결정방위를 갖는 재결정 등도 소수 존재한다. TEM 분석 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에서 보여주고 있는데, 어닐링 시간에 따른 결정화 정도가 XRD 결과와 잘 일치한다. TED pattern에 의하면

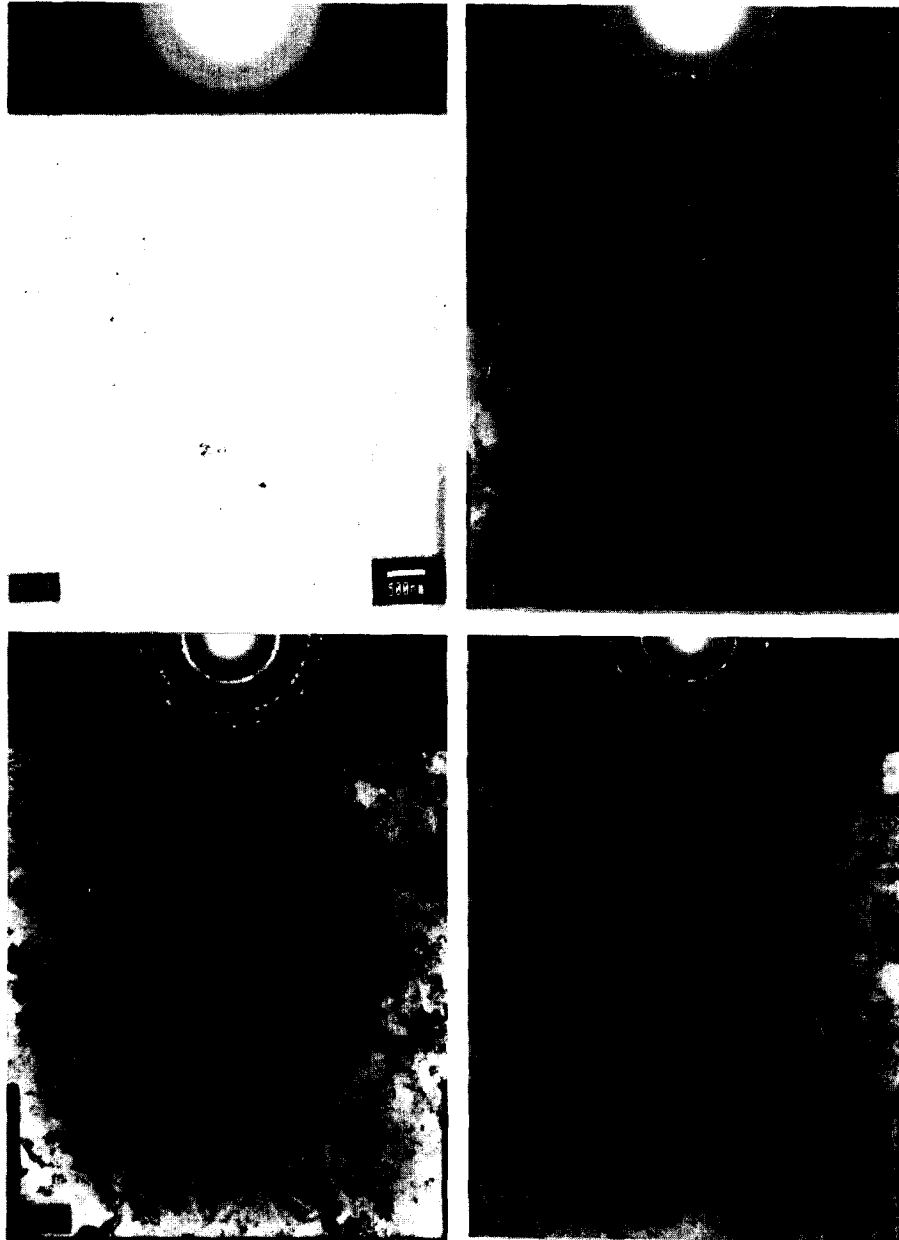


Fig. 7. TEM micrographs of the sample SK08 after annealing for (a) 0 hr, (b) 0.5 hr, (c) 20 hrs, and (d) 150 hrs.

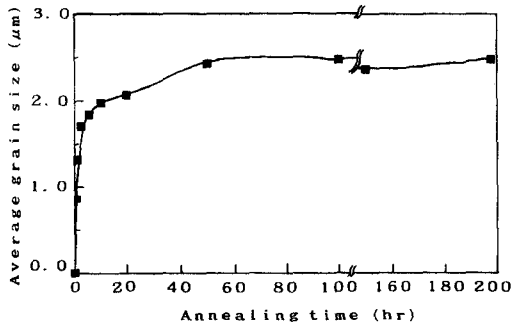


Fig. 8. The average grain size versus annealing time for the sample SK08.

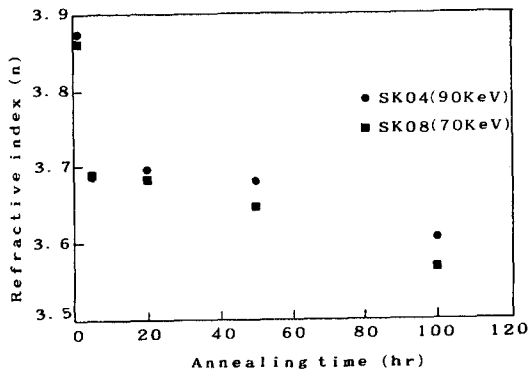


Fig. 9. Refractive index versus annealing time for the samples, SK04 and SK08.

결정화 초기에는 부분 결정화된 비정질 matrix를 나타내는 diffuse ring으로 부터 결정화가 진행됨에 따라 다른 거리를 갖는 두개의 제2근접 원자(second nearest neighbor)들이 뚜렷이 구별됨으로 인해 ring pattern이 분리됨을 볼 수 있는데, 이것으로 결정화 양상과 시간 경과에 따른 입자성장을 알 수 있다. 한편 Fig. 9은 Ellipsometer로 측정된 시편의 굴절률 변화를 보여주고 있는데, 결정화가 진행됨에 따라 박막내 밀도의 증가로 인한 빛의 투과속도 증가로 굴절률은 상대적으로 감소하는 경향(Snell's law)¹⁸⁾을 나타내고 있다. 그리고 XRD와 TEM 분석과 마찬가지로 결정화 시간이 어느 정도 경과하고 나면 굴절률이 감소함으로써 입자성장이 포화되고 있음을 보여 준다.

이러한 분석 결과 박막 결정화에 대한 핵생성 잠복기(nucleation incubation time)는 기존에 보고된 결과^{5),13)}인 3~5시간보다 짧은 30분 이하로 관찰되었다. 이와같이 잠복기가 짧으면서도 성장이 포화되었을 경우의 박막 결정성은 우수하였다.

3-5. 재결정화 온도의 영향

어닐링 온도에 따른 박막의 결정화 양상 관찰에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 10에서 보여주고 있다. 여기서도 열처리 온도에 관계없이 주 결정방위가 (111)로서 온도에 따라 peak 강도만 변화하고 있으며 이로부터 결정화된 박막의 입자성장 양상을 추론할 수 있다. 입자크기는 550°C 부근에서 최대값이 관찰되었으며 온도가 증가하거나 감소할 경우 감소함을 알 수 있다. 이에 대한 이론적 근거

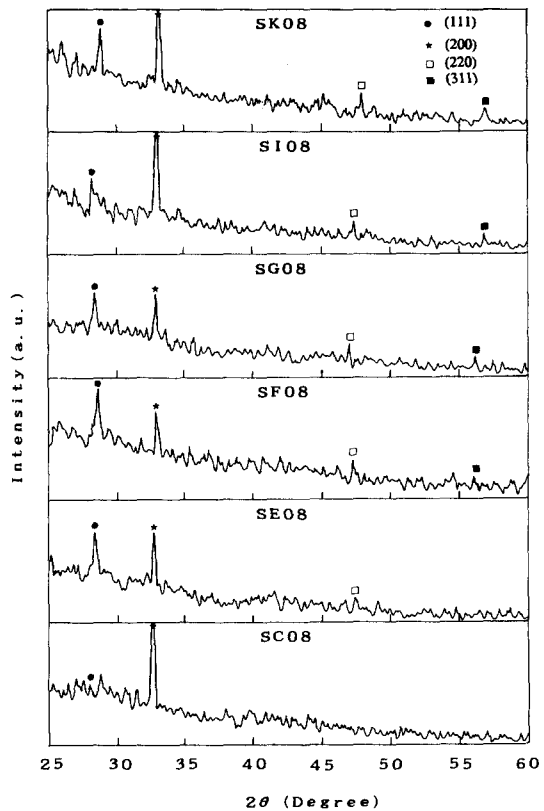


Fig. 10. XRD patterns of 150 hrs annealed samples at various temperatures.

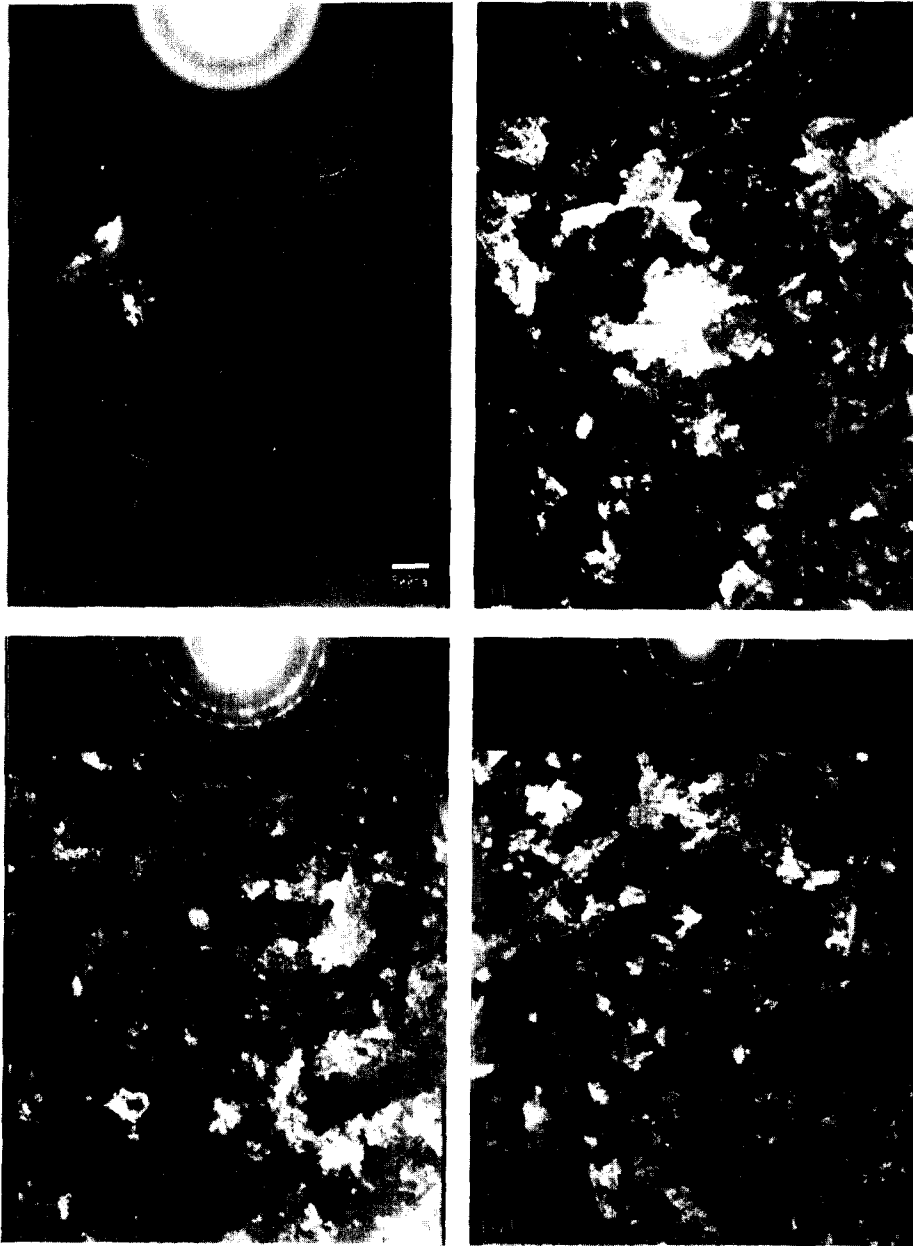


Fig. 11. TEM micrographs of 150 hrs annealed samples at (a) 520°C (SC08), (b) 550°C (SF08), (c) 580°C (SI08), and (d) 600°C (SK08).

는 R.B. Iverson과 R. Reif에 의해 제안된 식¹⁶⁾을 살펴봄으로써 알 수 있는데,

$$d_g = [(4/\pi)A_g]^{1/2} \propto \text{X-ray intensity} \quad (2)$$

$$A_g = \frac{(\pi/3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{v_g}{t\Gamma_n} \right)^{2/3} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} r_n &\propto (1/\sqrt{T}) \exp[-(\Delta G_m + \Delta G_n)/kT] \\ v_g &\propto \exp[-(\Delta G_m - \Delta G'/2)/kT] \\ \Delta G' &= 2(\Delta G_g - \Delta G_m), \Delta G_n > \Delta G_m \\ \therefore \Delta G_m + \Delta G_m &> \Delta G_m - \Delta G'/2 \end{aligned} \right\} (4)$$

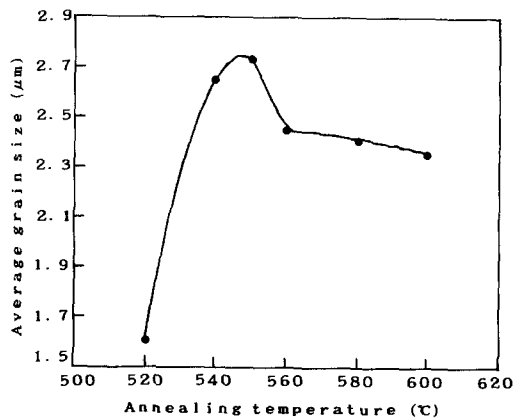


Fig. 12. Temperature dependence of the average grain size.

여기서 d_g 는 최종 입자직경, A_g 는 최종 입자면적, r_n 는 핵생성속도(nucleation rate), v_g 는 성장속도(growth rate), t 는 박막의 두께, ΔG_m 은 a-Si에서 자기확산의 활성화에너지($\sim 2.8 \pm 1.5\text{eV}$), ΔG_n 은 핵생성의 활성화에너지($\sim 4.9\text{eV}$), $\Delta G'$ 은 비정질/결정간 Gibbs 자유에너지 차이, 그리고 ΔG_g 는 성장속도의 활성화에너지($\sim 3.2\text{eV}$)이다. $\Gamma(4/3)$ 은 α 가 4/3인 감마함수(gamma function) $\Gamma(\alpha)$ 를 의미한다. 식 (4)로부터 알 수 있듯이 핵생성속도는 입자성장속도보다 활성화 에너지가 크기 때문에 온도의존성이 더 크므로 재결정화 온도가 낮아질수록 핵생성빈도가 감소하여 최종 결정립도는 증가하나, 아주 저온에서는 결정화에 관한 활성화장벽을 극복할 만큼의 열에너지를 공급받지 못하기 때문에 kinetics가 동결되어 입자크기가 감소한다. 따라서 이 두가지 효과가 타협을 이루는 온도에서 최대 입자크기를 얻을 수 있었다. TEM 분석 결과는 Fig. 11과 Fig. 12에 보여 주고 있으며 XRD 자료(Fig. 10)와 잘 일치함을 알 수 있다. 결과로서 520°C에서 600°C까지 재결정화 온도를 변화시켜 본 바에 의하면, 550°C에서 최대 입자 크기(약 3.2 μm)가 얻어졌고, 그 이상의 온도에서도 대체로 2.4 μm 이상의 평균 입자 크기를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

다결정 실리콘 박막의 표면 미세구조 관찰

에 있어서 입계의 우선적인 에칭에 의한 입자형상의 delineation은 적합한 에칭용액의 선택 및 에칭조건의 확립을 우선으로 한다. KOH:(IPA): H₂O: K₂Cr₂O₇(0.15M)계 용액을 사용한 광학현미경 분석 결과에 의하면 반응속도의 조절이 가능하였고 선택도도 높아 우수한 표면 에칭양상을 보여 주었다. 한편 광학현미경, XRD, TEM, 등의 분석결과를 종합해볼 때 비정질로부터 다결정으로의 결정화에 따른 박막 morphology의 양상은 이온의 주입량이 증가할수록, 그리고 어닐링온도(540-550°C까지)가 감소할수록 핵생성 지연 효과에 의해 입자성장이 촉진되어 보다 큰 최종 결정립을 얻을 수 있었다. 본 실험의 목적인 600°C 이하의 저온공정에 의한 결정립의 극대화는 550°C의 재결정화시 얻어졌으며, 그 이상의 온도에서도 비교적 큰 입자(약 2.4 μm)로 성장함이 확인되었다. 결론적으로 핵생성을 억제할 수 있는 저온에서 박막을 증착하고 high dose로 이온 주입을 한 다음, kinetic적으로 입자성장이 가능할 정도의 저온에서 열처리함으로써 평균치가 2.7 μm (max.: 3.2 μm)의 입자 크기를 갖는 다결정 실리콘 박막을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장연구센터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. T.I. Kamins, J. Electrochem. Soc., **125**(6), 927 (1978).
2. T. Aoyama, G. Kawachi, N. Konishi, T. Suzuki, Y. Okajima and K. Miyata, J. Electrochem. Soc., **136**(4), 1169 (1989).
3. G. Harbeke, L. Krausbauer, E.F. Steigmeier, A.E. Widmer, H.F. Kappert and G. Neugebauer, Appl. Phys. Lett., **42**, 247 (1983).
4. Y. Uemoto, E. Fujii, A. Nakamura and K. Senda, 1990 Symposium on VLSI Technology, 21 (1990).
5. T. Noguchi, H. Hayashi and T. Ohshima, J. Electrochem. Soc., **134**(7), 1771

- (1987).
6. K.E. Bean, IEEE Trans. Electron. Devices, **ED-25**, 1185 (1978).
 7. J.B. Price, Semiconductor Silicon-1973 Eds H. F. Huff and R. R. Burgess, 339 (1973).
 8. K.H. Yang, J. Electrochem. Soc., **131**, 1140 (1984).
 9. D.G. Schimmel, J. Electrochem. Soc., **126**, 479 (1979).
 10. F. Secco d'Aragona, J. Electrochem. Soc., **119**, 948 (1972).
 11. F.C. Hull and W.J. Howk, J. Metals, **5**, 565 (1953).
 12. Shewmon, Transformation in Metals, McGraw-Hill, 172 (1969).
 13. I.W. Wu, A. Chiang, M. Fuse, L. Ovecoglu and T.Y. Huang, J. Appl. Phys., **65(10)**, 4036 (1989).
 14. J.F. Gibbons, W.S. Johnson and S.W. Mylroie, Projected Range Statics, Semiconductors and Related Materials, 2nd Ed., Halstead Press, (1975).
 15. R.B. Iverson and R. Reif, J. Appl. Phys., **57(12)**, 5169 (1985).
 16. R.B. Iverson and R. Reif, J. Appl. Phys., **62(5)**, 1676 (1987).
 17. G. Thomas and M.J. Goringe, Transmission Electron Microscopy of Materials, 88 (1979).
 18. S.P. Parker, McGraw-Hill Encyclopedia of Physics, 950 (1983).