[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 6, No. 6 (1996)

화학 증착기의 기초 진공도가 다결정 실리콘 박막의 물성과 전기적 특성에 미치는 영향에 관한 연구

백재철 · 박광현 · 이상도 · 인현만* · 남승의 · 김형준

홍익대학교 금속재료공학과
*대전산업대학교 금속공학과

Effects of the Base Pressure of Chemical Vapor Deposition System on the Structures and Electrical Properties of Polycrystalline Silicon Films

Jae-Cheol Paik, Kwang-Hyun Park Sang-Do Lee, *Hyun-Mahn Inn,
Seung-Eui Nam, and Hyoung-June Kim

Dep't. of Matallurgy & Material Science, Hong-Ik Univ., Seoul 121-791, Korea
**Dep't of Metallurgical eng. Tae-Jon National Univ. of Technology, Taejon 300-172, Korea*

초 록 화학증착기에 의한 실리콘막의 증착에서 증착기의 기초 진공도는 잔류가스로 부터 실리콘 막내로 유입되는 oxygen, carbon과 같은 불순물의 양을 결정하며, 따라서 증착 거동 및 막의 결정성에 영향을 줄 수 있는 공정 변수이다. 본 연구에서는 고진공 화학증착기를 이용하여 기초 진공도가 비정질 실리콘의 증착과 결정화에 미치는 영향을 조사하였다. 높은 기초 진공도는 비정질/결정질 천이 증착온도의 감소를 가져왔다. 또한 비정질 실리콘막의 결정화 속도 및 박막 결정성을 향상시키는 것으로 조사되었다. 이와같은 기초 진공도의 영향은 증착시 잔류가스에 함유되는 O, C과 같은 불순물의 영향으로 설명될 수 있었다. 기초 진공도에 따른 실리콘 막의 결정성 향상은 다결정 실리콘 박막 트렌지스터의 구동 특성을 향상시키는 것으로 조사되었다. 기초 진공도가 10^{-6}Torr에서 10^{-5}Torr로 증가함에 따라 전자 이동도는 17cm^2/V.s에서 25cm^2/V.s로 증가하였으며 누설전류는 감소하였다.

Abstract The base pressure of Si deposition system, which represents the amounts fo residual gas in the chamber, is an important process parameter for achievign high quality poly-Si films. The effects of base pressure on the characteristics of Si deposition and SPC were studied using a HVCVD. Lowered base pressure leads to decreased amorphous/crystalline transition temperature. Reduction of base pressure also increases the kinetics of SPC as well as the crystallinity of films after SPC. N-channel mobilities are increased from 17cm^2/V.s to 25cm^2/Vs by lowering P_b from 10^{-6}Torr to 10^{-5}Torr. The minimum leakage current is also reduced by lowering base pressure. This result indicates that control of base pressure during the deposition of active Si films is important for obtaining high crystallinity of poly-Si films and high TFT's performance. The effects of base pressure can be explained in terms of O or C impurities induced into Si films from residual gases during deposition.

1. 서 론

다결정 Si 박막은 배선 재료나 metal oxide semiconductor 트랜지스터의 게이트 전극, DRAM의 축전 전극, 바이 폴라 트랜지스터의 접합 재료뿐만 아니라 액정표시소자나 SRAM 등에 사용되는 박막 트랜지스터의 능동 재료등 고집적 반도체 공정의 필수 재료로 널리 사용되고 있다[1-3].

다결정 Si 박막의 전기적 성질과 소자의 전기적 특성은 Si 박막의 미세 구조에 의해 민감한 영향을 받으므로, 소자의 구동 능력을 향상시키기 위한 박막의 미세 구조 제어가 중요하다. 그 중에서도 다결정 박박에 존재하는

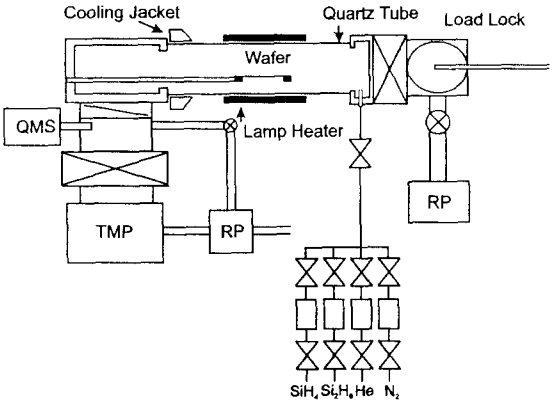


Fig. 1. Schematic diagram of High Vacuum Chemical Vapor Deposition system.

결정립계는 불순물의 편석이나 결정립 주위에 형성되는 에너지 장벽에 의해 자유 전자의 유효 농도 및 전자 이동도를 저하시킴으로서 박박 트랜지스터 소자의 구동 능력을 현저히 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다[4]. 따라서 소자의 구동 능력을 향상시키기 위해서는 다결정 Si 박막위 결정성을 증가(결정립 크기의 증가, 혹은 결정립내의 결함밀도 감소)시키는 것이 필요하다.

다결정 Si 박막의 결정성을 증가시키는 방법으로 고상결정화(solid phase crystallization(SPC))[4], seed selection through ion channelling(SSIC)[5], laser annealing[6] 등의 다양한 방법이 연구되고 있다. 이러한 공정들 중에서 Laser annealing은 기판유리의 열화 문제를 해결할 수 있고 구동회로의 구성에서 필요한 높은 이동도 특성을 쉽게 달성할 수 있는 장점이 있으나, 공정 균일도가 떨어지며 TFT를 제작할 경우 SPC 방법에 비해 높은 누설전류 특성이 나타나는 단점이 있다[7].

고상결정화법은 비정질 Si막의 증착 후 임계 결정화 온도 근처에서 장시간 결정화 열처리를 통해 조대한 결정립을 갖는 다결정 Si막을 형성하는 방법이다. SPC에 의한 결정화 거동 및 최종 결정립 크기는 증착 가스의 종류(SiH_4 vs. Si_2H_6), 증착속도, 그리고 증착 온도등에 의해 민감한 영향을 받는 것으로 알려져 있다[8,9]. 그러나 증착 반응로 내에 존재하는 잔류 가스로 부터 막 내로 유입되는 O과 C과 같은 불순물의 영향에 대해서는 거의 알려져 있지 않다. 증착 반응로내에는 상당한

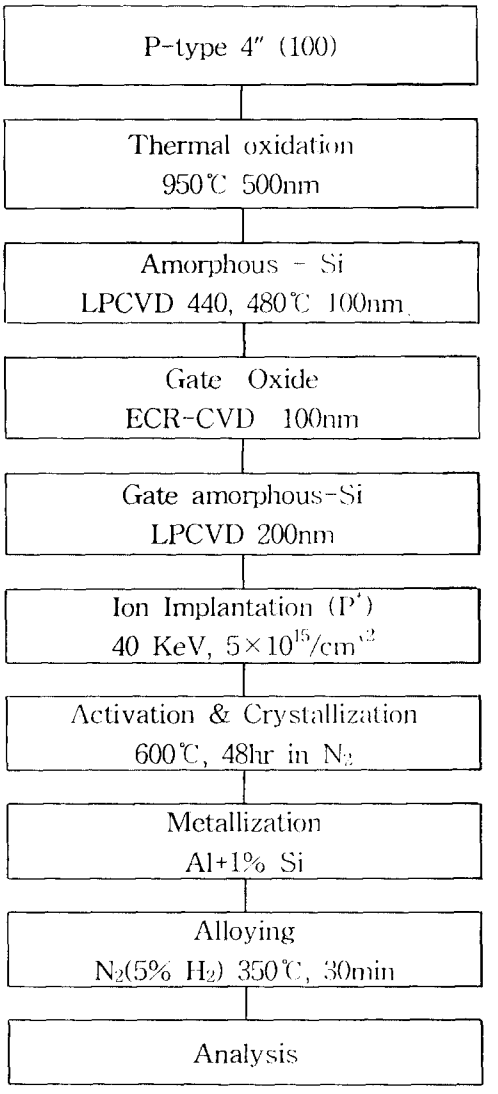


Fig. 2. Process flow of the fabrication of poly silicon thin film transistor.

양의 H_2O, O_2, CH_x와 같은 잔류가스가 존재하는 것으로 알려져 있으며, 따라서 상당한 양의 O, C 등이 증착시 막내로 유입될 수 있다[10]. 이러한 잔류가스의 양은 반응기의 기초 진공도에 의해 결정되며, 따라서 반응기의 기초 진공도는 막 내로 유입되는 불순물의 양을 결정하는 중요한 공정 변수로 사료된다.

본 연구에서는 고진공 화학증착기를 이용하여 기초 진공도의 변화가 Si막의 증착 및 고상결정화 거동에 미치는 영향을 X-선 회절법, 전자투과현미경, Raman spectroscopy를 이용

하여 조사하였다. 또한 LCD용 다결정 Si박막 트렌지스터의 제조를 목표로, 기초 진공도가 다결정 Si막 결정성 변화와 이에 따른 박막 트렌지스터의 구동 특성에 주는 영향을 조사하였다.

2. 실 험 방 법

연구에 사용된 cold wall 방식의 고진공 화학 증착기를 Fig. 1에 나타내었다. 외부로부터 차단 및 불순물의 오염을 최소화하기 위하여 반응실(reaction chamber) 및 예비실(load lock)로 구분되어 있다. 반응실은 터보 분자 펌프를 이용하여 최대 8×10^{-8}torr로 유지할 수 있으며, 반응기의 가스 압력은 가스 주입 유량과 트로틀 밸브로 조절된다. 기초 진공도에 따른 비정질 막의 결정화 거동에 변화를 관찰하기 위해 증착 전의 기초 진공도를 변화시켰다. 증착 전의 반응기 내의 진공도는 트로틀 밸브가 완전히 열렸을 때 8×10^{-8} Torr이나 증착시의 공정압력을 조절하기 위해 트로틀 밸브가 조절되는 상태에서의 진공도는 대략 $\sim10^{-8}$ Torr로 측정되었으며, 이를 기초 진공도로 표기하였다. 기초 진공도는 터보/로터리 펌프의 작동 시 10^{-5}Torr, 로터리 펌프만의 작동시 10^{-3} Torr였다. Si막의 증착을 위해 SiH_2와 Si_2H_6를 이용하여 0.1~0.25 Torr의 공정 압력과 440-510℃의 증착온도 영역에서 실험하였다. 증착된 비정질 Si 막의 고상결정화를 위해 증착된 시편을 N_2분위기 560~600℃로 결정화 열처리하였다. 결정성과 증착된 Si막의 결정립 구조를 조사하기 위하여 투과전자 현미경과 X선 회절 분석기를 사용하였다.

기초 진공도에 따른 Si막의 결정성 변화가 박막 트렌지스터의 구동 특성에 미치는 여향을 조사하기 위해 N 채널 다결정 Si박막 트랜지스터를 제작하였으며, 이에 대한 공정 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. P-type(100) Si 웨이퍼 위에 열산화 방법으로 5000Å의 Si산화막을 형성한 후 고진공 화학증착기를 이용하여 480℃에서 1000Å의 비정질 Si을 증착하여 활성영역층으로 사용하였다. 활성영역을 정의한 후 Si을 건식 식각 방법으로 식각하였다. 그리고 ECR-CVD를 이용하여 1000Å의 게이트 산화막을 증착하였으며 다결정 Si게이트 전극으로 다시 LPCVD를 이용하여 2000Å

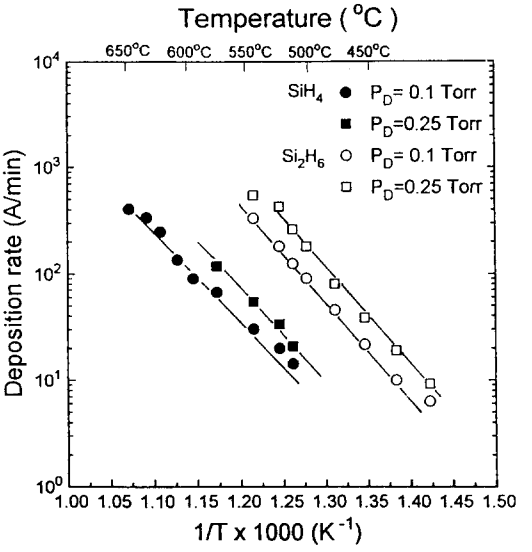


Fig. 3. Deposition rate as a function of reciprocal temperature.

두께의 gate 영역의 다결정 Si 막을 증착하였다. 게이트를 패터닝하여 식각한 후 자기 정렬 방법으로 소오스, 드레인, 게이트영역에 P를 40 KeV, $3\times10^{15}/cm^2$으로 이온 주입하였으며, 그 후 주입된 이온의 활성화와 비정질 Si의 고상결정화를 위하여 600℃질소 분위기에서 48시간 열처리하였다. 마지막으로 알루미늄(Al+1% Si)을 스퍼터링하여 전극을 형성하고 350℃에서 30분간 열처리하여 접합을 형성하였으며 H_2플라즈마에 의해 수소화 처리를 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에서 SiH_4와 Si_2H_6의 증착 가스에 대하여 증착 압력 0.1, 0.25 Torr와 증착 온도의 변화에 따른 증착 속도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Si_2H_6가스는 SiH_4에 비해 10배 정도의 높은 증착 속도를 갖는다. 측정된 활성화 에너지는 두 가스 모두 36-37Kacl/mol의 유사한 활성화 에너지 값을 보이고 있으며 이는 보고된 활성활 에너지와 일치한다[5,11]. SiH_4에 비해 Si_2H_6가스의 증착속도가 높은 것은 Si증착의 전구체로 알려진 SiH_2로의 분해 에너지가 낮은데 기인하는 것으로 알려져 있다[8].

비정질 Si막에서 다결정 Si막으로 증착되는 천이 증착온도는 증착된 Si막의 X-선(111)회

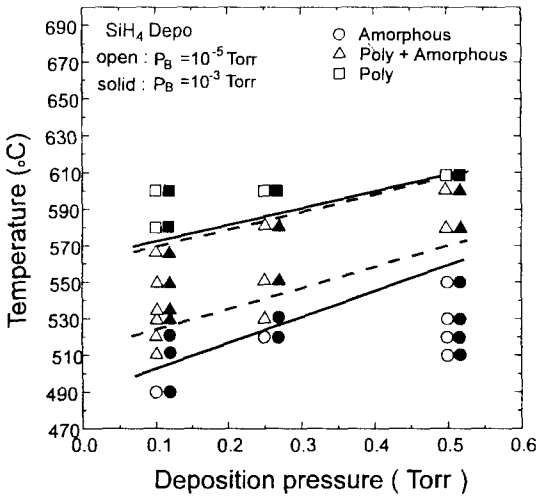


Fig. 4. Fomation of Si films with amophous, polycrystalline, and mixed phases for various deposition temperature, pressure and base pressure.

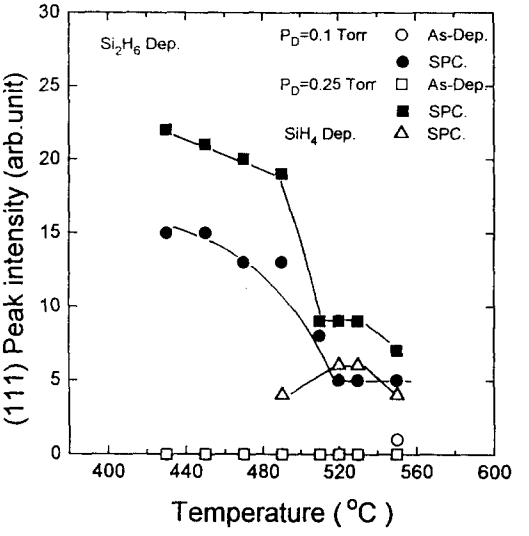


Fig. 5. (111) peak intensities before and after crystallizaton for films deposited at various temperatures using Si_2H_6 and SiH_4 gases.

절 피크를 이용하여 조사할 수 있었다. (111) 결정 회절 피크는 증착온도가 증가함에 따라 비정질에서 비정질과 결정질이 혼재하는 영역으로 변함에 따라 그 강도가 증가하며, 완전한 결정질로 천이가 일어나면 피크의 강도는 더 이상 변하지 않는다. Fig. 4에서 기초 진공도와 증착압력에 따른 천이온도의 변화를 나타내었다. 비정질에서 결정질로서 천이는 흡착원자가 뒤따르는 흡착원자의 방해 없이 표면이동하여 결정화 위치(kink 점)에 도달하는 시간적인 여유가 있을 때 일어나며, 따라서 흡착원자의 표면 이동도, 흡착원자의 유입속도에 의해 영향을 받을 것으로 사료된다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 증착압력의 증가에 따른 천이온도의 증가는 증착속도의 증가에 따라 흡착원자의 유입속도가 증가하고 결정화를 위한 흡착원자의 표면이동 전에 새로운 흡착원자와 반응하기 때문인 것으로 생각된다. 그림에서와 같이 천이온도는 기초 진공도에 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉, 기초 진공도 10^{-5} Torr일 때, 490℃일 때 천이가 시작되어 580℃에서 완성되는 것을 관찰하였다. 이는 기초 진공도가 10^{-3} Torr일 때에 비하여 40℃ 정도가 낮은 결과이다. 기초 진공도의 증가에 따른 천이온도의 감소는 증착시에 유입되는 O, C 등의 불순물 양의 감소에 기인한 것으로 사료된다. 즉, O, C 등의 불순물양이 감소되면 흡착원자의 표면 이동도는 증가하며, 따라서 결정화 온도는 낮은 온도에서 진행될 수 있다.

비정질 증착된 Si막을 600℃에서 고상결정화 하였으며 이에 대한 거동을 X선 회절 분석기로 조사하였다. 결정화가 진행됨에 따라 (111)피크의 강도는 우선적으로 증가하며 결정화 완결 후의 다결정 Si 박막은 강한 (111) 조직으로 나타낸다. 본 연구에서는 XRD조건과 시편의 크기를 고정시킴으로써 결정화이후의 결정립 크기를 (111)피크의 강도로 나타낼 수 있었다. 앞서 보고한 바와 같이(111) 피크의 강도는 결정립 크기와 선형적으로 비례하는 것으로 조사되었다[12, 13]. 기초 진공도가 10^{-5} Torr이고 증착 압력이 0.1 Torr, 0.25 Torr인 조건에서 Si_2H_6가스를 이용하여 증착된 시편의 결정화이후의 X선 분석 결과를 Fig. 5에 타나내었으며, SiH_4를 이용하였을 때보다 Si_2H_6를 사용하였을때 큰 값을 나타내었는데, 이는 보다 큰 결정립 크기를 반영하는 것이다[13].

Si_2H_6 gas를 이용한 경우에는 완전 결정화를 이루었을 때 510℃에서 (111)피크가 급격히 증가됨을 관찰하였다. 또한 430℃의 낮은 증착온도까지 계속적으로 결정립 크기가 증가하는 것을 확인하였다. 이같은 결과는 480℃에서 가장 큰 결정립이 관찰된다는 Nakazawa[8]와

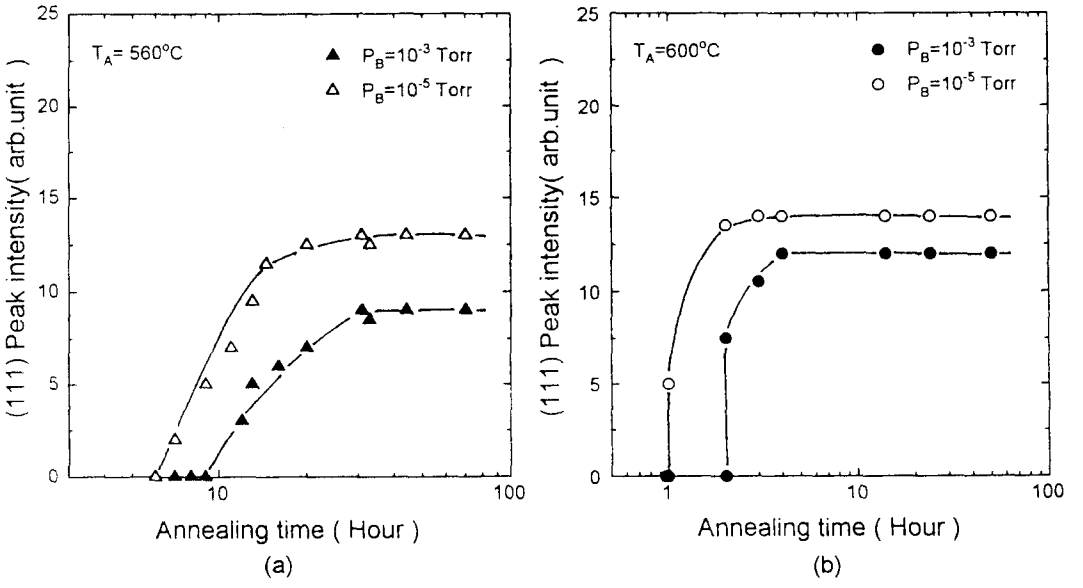
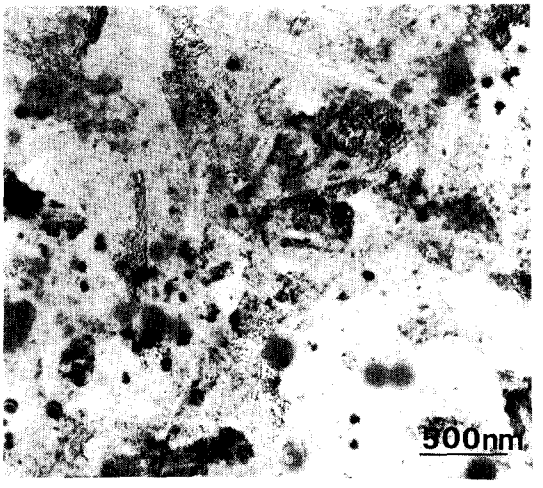


Fig. 6. (111) Peak intensities plotted against annealing time for different base pressure.

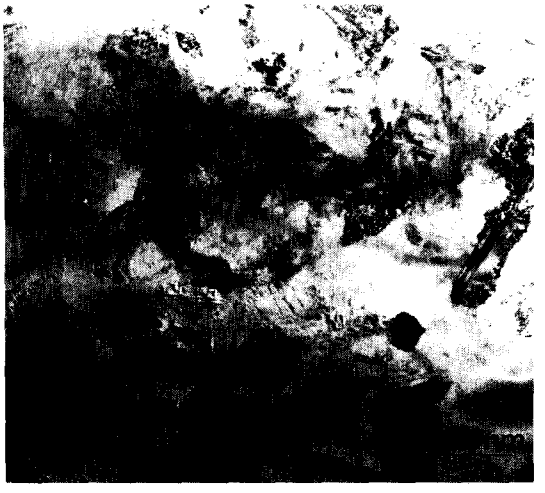
Voutas[4]의 실험결과와 대조적인 결과이다. 본 연구자는 Nakazawa과 관찰한 480℃이하에서의 결정립 크기 감소는 낮은 증착온도에서 증착 속도의 감소로 인한 O이나 C의 오염에 의한 것으로 설명하였다[9]. 일반적으로 낮은 증착 속도에 공정 영역에서 막내의 불순물 오염은 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 사용된 HVCVD의 기초 진공도는 10^{-5} Torr로 Nakazawa나 Voutas가 사용한 LPCVD의 10^{-3} Torr에 비해 현저히 높으며, 따라서 H_2O, O_2 등과 같은 오염 잔류 가스의 양을 줄일 수 있다.

불순물 유입에 대한 영향은 기초 진공도에 따른 잔류 가스의 양을 통하여 결정된다. 기초 진공도가 10^{-3}, 10^{-5} Torr이고 증착 압력이 0.25 Torr인 조건에서 Si_2H_6가스를 이용하여 480℃에서 증착된 비정질로 증착된 Si막을 560, 600℃에서 결정화하였으며 이에 대한 거동을 X선 회절 분석기로 조사하였다(Fig. 6). (111)피크의 강도는 결정화가 시작되는 점에서 증가하며 결정화가 완결되면 포화되는 경향을 보인다. 기초진공도가 10^{-3} Torr를 이용하였을 때보다 10^{-5} Torr를 사용하였을 때 핵생성의 잠복기는 감소하고 빠른 시간내에 결정화가 완결됨을 알 수 있다. 또한 결정화 후의 (111)피크의 강도는 현저히 증가함을 알 수 있다. 전술한 바와 같이 결정화 후의 (111) 피크의 강도는 결정립 크기와 비례한다. Fig. 7와 Si_2H_6를 이용하여 기초진공도를 달리 하였을 때의 증착한 시편의 최종 결정립 크기를 투과 전자현미경으로 관찰할 결과이다. 사진에서 보는 바와 같이 기초 진공도가 10^{-5} Torr에서의 결정립의 크기가 10^{-3} Torr에 비해 큰 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 XRD 결과와 일치한다.

기초 진공도에 따른 결정화 속도의 증가(즉, 잠복기의 감소 및 결정화 완료시간의 감소)는 O나 C의 유입, 불순물량의 감소에 따른 Si원자의 자기 확산 속도의 증가에 기인하는 것으로 해석될 수 있다. Iverson 등[15]은 CVD로 증착된 비정질 Si막의 결정화에 대한 이론과 실험적 검증을 통해, 핵생성 속도 $r_n \propto (1/T)\exp[-(E_d+\Delta G_n^*)/kT]$의 관계를 갖으며, 핵 성장속도 $v_g \propto \exp[-E_d-\Delta G'/2)/kT]$의 관계가 있음을 보고하였다. 여기서, E_d는 Si의 자기확산 활성화에너지이며, ΔG_n^*는 임계핵생성을 위한 에너지 벽이고 $\Delta G'$은 비정질상과 결정질상의 자유에너지 차이다. 따라서 본 실험에서 관찰된 핵생성 속도와 행성장 속도의 동시 증가는 E_d는 Si의 감소 혹은 자기확산률의 증가에 기인한 것으로 생각할 수 있다. Kennedy 등[16]은 Si막의 O이온 주입의 실



(a) 560℃, $P_B=10^{-3}$ Torr



(b) 560℃, $P_B=10^{-5}$ Torr

Fig. 7. TEM micrographs showing the grain structures after SPC(a) 560℃, $P_B=10^{-3}$ Torr (b) 560℃, $P_B=10^{-5}$ Torr

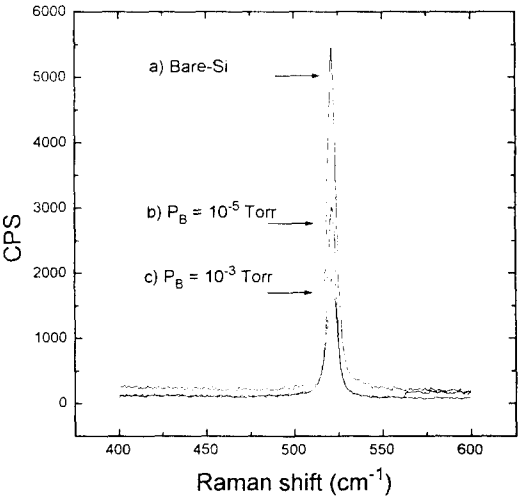


Fig. 8. Raman spectra of a) the silicon single crystal substrate reference b) $P_B=10^{-5}$ Torr and c) $P_B=10^{-3}$ Torr

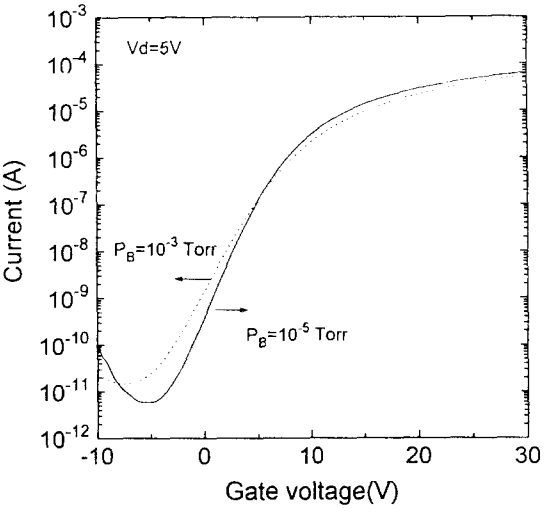


Fig. 9. I_D–V_G curves for poly-Si TFT's at different base pressures.

험에서 O은 비정질/결정질 계면의 이동 속도를 저하시키는 것으로 보고하였다.

기초 진공도에 따라 결정화 Si막의 결정성을 비교하기 위해 Raman분석을 시행하였으며, 이를 단결정 Si과 비교하였다. Fig. 8에서의 521cm^{-1}에서의 sharp한 피크는 전형적인 결정 Si의 피크이다. 그림에서 보는 바와 같이 기초 진공도가 10^{-5} Torr일때의 피크 강도는 10^{-3} Torr일 때 보다 높음을 알 수 있다. Raman 피크의 강도는 완전한 결정 결합의 변형도에 따라 떨어지며, 이러한 결합 변형은 결정립계와 결정립 내부 결함의 밀도에 의해 결정된다. 따라서 기초 진공도의 증가는 결정화된 Si막의 결정성을 증가시키는 것을 알 수 있으며, 이는 TEM결과와 일치한다.

최종적으로 기초 진공도에 따른 Si막의 결정성의 차이가 다결정 Si박막 트랜지스터의 구동 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 9는 제작된 소자의 I-V특성을 나타낸 것으로서 증착시 기초 진공도에 따라 소자의 스윗치 특성과 구동 전류, 누설전류에 큰 영향을

Table 1. Device parameters for various poly-Si TFTs

	$P_B=10^{-3}$Torr(LPCVD)	$P_B=10^{-5}$Torr(HVCVD)
$\mu(cm^2/Vs)$	17	25
I_{off}(leakage current)	2.485E-11	6.01E-12
V_T	4.7V	3.6V
S(V/dec)	1.82	2.32

나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 I-V 특성에서 추출된 구동 파라미터를 Table 1에 나타내었다. 기초 진공도의 증가는 전자이동도(μ)를 증가시키고 누설전류(I_{off})를 감소시키며, 전반적인 구동 특성을 향상시키는 것을 알 수 있다. 이 같은 결과는 우수한 박막트렌지스터의 구동 특성을 얻기위해 비정질 Si증착의 기초진공도가 중요한 공정 변수임을 보여주는 것이다.

4. 결 론

Si막의 화학증착에 있어서 반응기의 기초 진공도는 잔류 오염 가스의 양을 나타내며, 박막의 증착 및 결정화 거동, 고상 결정화 후의 막 결정성에 영향을 미치는 중요한 공정 변수인 것으로 조사되었다. 기초 진공도의 증가에 따라 비정질/결정질 Si막으로의 증착 천이 온도는 감소되었다. 또한 고상 결정화의 속도를 증가시키며 고상 결정화 후의 다결정 Si의 결정성도 향상되었다. 이 같은 기초 진공도의 영향은, 반응기에서 유입되는 O, C 등의 불순물에 따른 자기확산률의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 기초 진공도의 증가에 따른 다결정 Si막의 결정성 증가는 다결정 Si 박막 트랜지스터의 구동 특성을 향상시키는 것으로 조사되었다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터의 연구비와 교내 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. AmMimura, N. Knishi, K. One., J-I Ohwada, Y. Hosokawa, Y.A. Ono, T. Suzuki, K. Miyata, and H. Kawakami, IEEE Trans. Electron Devices, **Ed-36,** 351 (1989).
2. M. Matsumura and O. Sugiura, Extended Abstracts of 1992 conf. SSDM, **46,** (1992).
3. H. Oshima and S. Morozumi, kExtended abstracts of 1991 conf. SSDM, **557,** (1991).
4. N. Yamauchi, J. Hajjar, R. Reif, IEEE trans. Electron Devices, **38, 55** (1991)
5. H. Hayashi, T. Noguchi, T. Ohshima, M. Negishi, and Y. Hayashi, in extended abstracts of 1986 Conf. SSDM, **549** (1986).
6. P. Migliorato and D.B. Meakin, Appl. Surface Sci, **30, 353** (1987).
7. H. Kuriyama, S. Kiyama, Y. Kuwano et al., Jpn. J. Appl. Phys., **30-12B,** 3700 (1991)
8. K. Nakazawa, J. Appl. Phys **69, 1703** (1991)
9. C.H. Hong, C.Y. Park, and H.-J. Kim, J. appl. Phys. **71, 5427**(1992)
10. M.L. Green, D. Brasen, M. Geva, W. Reents, Jr., F. Steive and H. Temkin, J. Electron. Mater. **19, 1015** (1990).
11. G. Harkete, L. Krausbauer, E.F. Streigmeier, A.E. Wildmer, H.F. Kappert, and G. Neugebauer, J. Electrochem. Soc. **131, 675** (184).
12. T. Aoyama, G. Kawachi, N. Konishi, T. Suzuki, Y. Okajima, and K. Miyata, J. Electrochem. Soc., **136. 1169** (1989)
13. 이상도, 김형준, 한국진공학회지, vol. **4,** No. 1, 77 (1995).
14. A.T. Voutsas and M.K. Hatalis, J. Electrochem. Soc. **140, 871** (1993)
15. R.B. Iverson and R. Reif, J. of Appl. Phys. **62, 1675** (1987).