

Ni과 Pd을 이용한 비정질 실리콘의 저온 측면 결정화에 관한 연구

이병일 · 김광호 · 정원철 · 신진욱 · 안평수 · 주승기

서울대학교 재료공학부

Low Temperature Lateral Crystallization of Amorphous Silicon Films Induced by Ni and Pd.

Byung-Il Lee, Kwang-Ho Kim, Won-Cheol Jeong

Jin-Wook Shin, Pyung-Su Ahn and Seung-Ki Joo

Division of Materials Science and Engineering, Seoul National University

초 록 비정질 실리콘의 표면에 Ni과 Pd를 형성하여 측면으로의 결정화 속도를 향상시켰다. Ni에 의해 비정질 실리콘이 측면으로 결정화될 때 그 성장 속도는 500°C에서 3 μ m/hour였으며 이때의 활성화 에너지는 2.87eV로 나타났다. Pd의 경우는 Pd₂Si의 형성에 의해 압축 응력이 유발되어 Pd간의 간격이 좁아수록 측면으로의 결정화 속도가 증가되었다. Ni과 Pd을 각각 다른 부분에 증착시키고 결정화시키면 Ni에 의해 측면으로 결정화되는 속도가 Ni만으로 결정화시킬 때 보다 약 2배 이상의 측면 결정화 속도를 보였다.

Abstract Metal Induced Lateral Crystallization (MILC) rate of amorphous Si films was increased by Ni and Pd films. The growth rate by Ni only was measured to be as high as 3 μ m/hour at 500°C, and its growth activation energy was 2.87eV. In the case of Pd induced lateral crystallization, the shorter the distance between the Pd deposited area, the faster the lateral crystallization rate due to a compressive stress which is generated by formation of Pd₂Si. When Ni and Pd films were deposited on separated region on a-Si films, the growth rate of Ni induced lateral crystallization was increased more than two times.

1. 서 론

최근 LCD(Liquid Crystal Display)등의 평판 표시 소자나 SRAM등의 메모리 소자 등에서 사용되던 비정질 실리콘 TFT(Thin Film Transistor)를 집적도나 속도 면에서 유리한 다결정 실리콘 TFT로 대체하려는 노력이 집중되고 있다. 비정질 실리콘을 다결정화시키는 방법은 600°C 정도의 비교적 고온에서 장시간 열처리하는 고상 결정화(Solid Phase Crystallization, SPC)¹⁾와 레이저를 이용한 결정화(Laser Crystallization)²⁾등이 있으나 고상 결정화의 경우는 기존에 사용되던 저가의 유리 기판을 사용하기에는 불가능한 고온이 필요하고 레이저의 경우도 고가의 장비와 불균일성이 문제로 남아 있다. 따라서 다결정 실리콘 TFT를 형성하고자 하는 연구는 비정질 실리

콘의 결정화 온도를 낮추는데 집중되고 있다. 이러한 연구 중에 주목할 만한 것은 특정 금속을 비정질 실리콘과 반응시키면 결정화 온도를 낮출 수 있다는 것이며 이러한 현상을 유발하는 금속에는 Ag³⁾, Au⁴⁾, Pd⁵⁾, Ni⁶⁾, Ti⁷⁾등이 알려져 있다. 이를 금속 유도 결정화(Metal Induced Crystallization : MIC)라 하는데 이 방법은 실리콘 내부에 금속 이온이 함유되어 실리콘의 반도체적 특성을 열화시키는 단점을 갖고 있어 반도체 소자로 적용하지 못하고 있다. 최근 금속 유도 결정화와는 다른 '금속 유도 측면 결정화(Metal Induced Lateral Crystallization)'가 보고되었는데 이는 얇은 금속을 비정질 실리콘 표면에 형성시키고 열처리하면 금속을 입힌 부분뿐만 아니라 그 측면으로도 결정화가 진행되며 측면으로 성장한 결정은 금속 오염이 없는 우수한 결정 특성을

보여 이를 이용하여 박막 트랜지스터를 형성하였을 때 우수한 특성을 갖는다고 보고되었다⁸⁾.

본 연구에서는 금속 유도 측면 결정화를 유발하는 Ni과 Pd 각각의 특성에 대해 고찰하여 그 성장 기구를 규명하고자 하였고 이로부터 유리 기판에 다결정 실리콘을 형성시킬 수 있도록 비정질 실리콘의 결정화 온도를 낮추고 결정 성장 속도를 증가시킬 수 있는 방법을 연구하였다.

2. 실험 방법

표면에 열산화에 의해 1000Å 두께의 SiO_2 를 형성시킨 (100) Si wafer를 기판으로 하여 Si_2H_6 를 사용하여 480°C에서 LPCVD로 비정질 실리콘을 증착시켰다. Ni에 의한 측면 결정화 양상을 살펴보기 위해 Photoresist를 부분적으로 형성시키고 5–200Å의 Ni을 sputtering으로 전체 표면에 증착시켰다. 그 뒤 PR 제거제로 PR을 제거하였는데 이때 PR 표면에 증착된 Ni도 같이 제거시키는 방법을 사용하였다. 450°C–500°C의 온도 범위 내에서 Ar/ H_2 분위기로 각각의 온도에서 열처리한 후 Nomarski 광학현미경으로 측면 결정화 거리를 측정하였다.

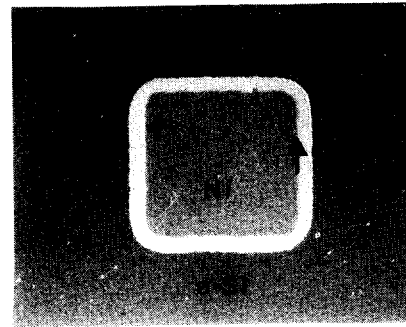
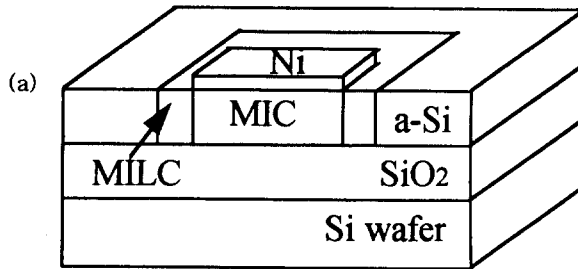
Pd의 경우도 Ni과 같은 방법을 사용하였고 이때 Pd이 증착된 간격을 여러 가지로 변화시켜 Pd간의 간격에 따른 측면 결정화 속도를 측정하였다. Ni과 Pd을 함께 이용하는 경우에는 먼저 Ni을 위와 같은 방법으로 형성시키고 난 뒤 사진 감광 작업이나 PR제거 공정 시 비정질 실리콘 표면에 형성된 산화막을 제거하기 위해 HF 용액을 사용하였고 이를 다시 사진 감광 작업으로 이미 증착된 Ni과 간격을 변화시켜 패턴을 형성한 뒤 Pd을 증착시키고 PR과 PR위의 Pd을 제거한 뒤 열처리하여 Ni과 Pd간의 간격에 따른 측면 결정화 속도를 측정하였다. 증착 순서를 바꾸는 경우도 동일한 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Ni에 의한 측면 결정화 양상

비정질 실리콘 위에 5–200Å 두께의 Ni을 부분적으로 형성하고 450°C–500°C까지 열처리하였을 때 Ni이 증착되지 않은 측면으로의

비정질 실리콘 결정화 양상을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 시편의 단면 구조를 도식적으로 나타낸 것이고 Fig. 1(b)는 이를 500°C에서 5시간 열처리하였을 때 화살표로 표시된 Ni이 증착된 영역으로부터 측면으로 결정화되는 양상을 Nomarski현미경으로 관찰한 것이다. Ni이 증착된 영역과 증착되지 않은



(b)

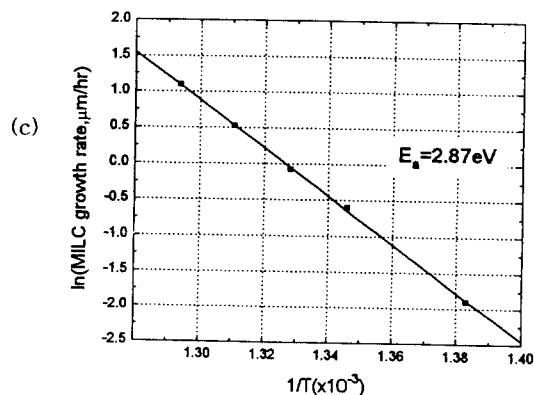


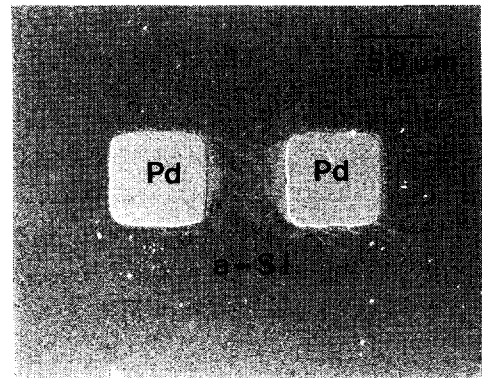
Fig. 1. Ni-induced lateral crystallization. (a) schematic cross-sectional diagram of a specimen. (b) Nomarski optical photograph showing lateral crystallization from Ni deposited area to a-Si film. (c) Growth rate with respect to annealing temperature.

영역으로 비정질 실리콘이 결정화된 영역, 그리고 아직 결정화되지 않고 비정질 실리콘으로 유지되고 있는 영역이 확연히 구분된다. Fig. 1(c)은 각 온도에서 측정한 측면으로의 결정화 속도를 나타내었다. 비정질 실리콘에 Ni을 이온 주입하고 열처리할 때 이온 주입된 Ni이 비정질 실리콘과 반응하여 작은 크기의 NiSi_2 석출물을 형성하고 이 NiSi_2 를 매개로 하여 비정질 실리콘을 결정화시키는데 그 성장하는 앞부분에는 얇은 NiSi_2 가 계속 존재하고 크기는 변하지 않으며 이때 성장 속도는 500°C 에서 $5\text{Å}/\text{sec}$ 로 결정화 속도는 Ni의 확산 속도에 의해 지배된다고 보고하고 있다⁹⁾. 그러나 이러한 결과는 Ni이 첨가된 영역에서의 부분적인 성장에 대한 것으로 측면으로의 성장은 보고된바 없다. 본 연구에서는 500°C 에서 측면으로의 성장 속도는 $8.3\text{Å}/\text{sec}$ 으로 약간 큰 값을 보였으며 $450^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$ 사이에서의 성장 활성화 에너지는 2.87eV 로 나타났다. 비정질 실리콘 위에 증착시킨 Ni의 두께를 변화시킬 경우 증착된 Ni의 두께에 따라 측면으로의 성장속도는 증가하다가 약 20Å 이상에서 일정하게 유지되었는데 Ni을 이온 주입하였을 때 일정한 이온 주입 양 이상에서 성장 속도는 일정하다는 보고와 유사한 결과를 보이고 있다. 이는 표면 혹은 내부에 많은 양의 NiSi_2 가 형성되더라도 비정질 실리콘으로 전진하면서 비정질 실리콘을 결정화시킬 수 있는 NiSi_2 는 Ni이 증착된 부분과 증착되지 않는 부분의 경계면, 즉 MILC에 의해 결정화된 면과 비정질 Si과의 계면 사이에 존재하는 NiSi_2 의 양에 의해 MILC가 유발되므로 표면에 증착시킨 Ni의 두께가 20Å 이상이면 그러한 NiSi_2 의 양이 포화되어 성장속도가 일정하게 되는 것으로 생각된다. 일정한 온도에서의 측면으로의 결정화 속도 또한 시간에 따라 일정한 것으로 나타났다. 비정질 실리콘을 결정화시키면서 전진하는 NiSi_2 의 두께는 변하지 않고 일정하게 유지되므로 이 얇은 NiSi_2 내에서의 Ni의 확산에 필요한 시간은 결정화 시간에 관계없이 일정하므로 측면 결정화 속도는 시간에 따라 일정하게 나타난다.

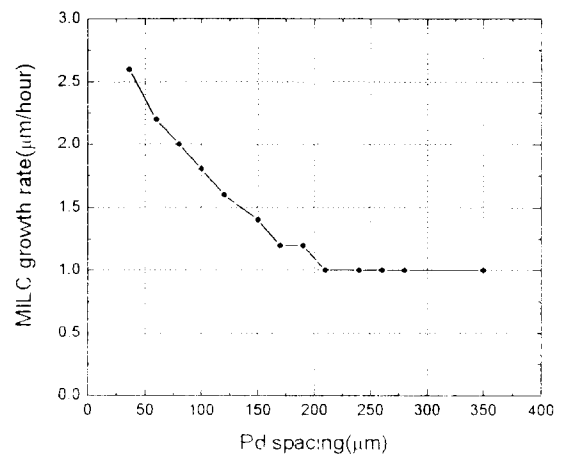
Pd에 의한 측면 결정화 양상

Ni에 의한 측면 결정화와 같은 방법으로 비정질 실리콘 위에 20Å 두께의 Pd를 부분적

으로 증착시키고 열처리하였을 때 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 Ni과는 다른 양상을 보이고 있다. 즉 평탄한 모습의 MILC 성장과 바늘모양으로 길게 불규칙적으로 성장하는 모습이 보이며 사각형 패턴의 Pd이 마주보고 있는 부분에서 결정화가 많이 일어난다. 증착시킨 Pd간의 거리에 따른 측면 결정화 속도를 Fig. 2(b)에 나타내었는데 Pd간의 거리가 짧을수록 측면 결정화 속도가 빨라지고 어느 일정한 거리(l) 이상에서는 결정화 속도가 Pd간의 거리와 무관한 일정한 성장 속도를 보이고 있다. 결정화 시간이 길어질수록 l 는 증가하고 있다. Ni의 경우와 같이 Pd두께에 따른 측면 결정화 속도는 증착된 Pd의 두께에 따라 증가하다가 20Å 이상에서 변화가 없



(a)



(b)

Fig. 2. Pd-induced lateral crystallization. (a) Nomarski optical micrograph after furnace annealing at 500°C for 5 hours. (b) crystallization rate with respect to Pd film space deposited on top of the a-Si. Annealing temperature was 500°C .

없으며 Pd간의 거리가 l' 이상일때 결정화 거리는 Ni과 같이 시간에 따라 직선관계를 유지하였다. Pd의 경우에도 비정질 실리콘을 결정화시킬 때 얇은 두께의 Pd₂Si가 선단에 존재하며¹⁰⁾ 이에 따라 l' 이상의 Pd간의 거리 이상에서 Ni의 경우에서 설명한 바와 같이 시간에 따라 일정한 성장 속도를 나타내는 것을 알 수 있다.

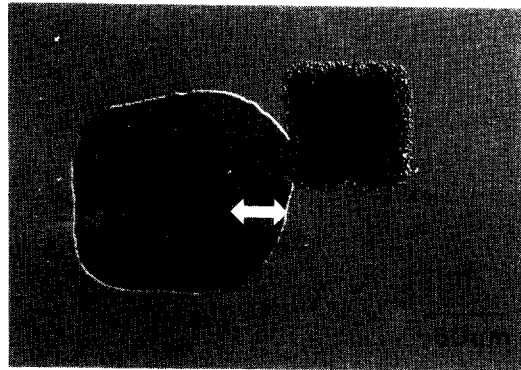
Pd간의 거리에 따라 측면으로의 결정화 속도가 빨라지는 것은 아직 명확하게 규명되고 있지 않으나 다음과 같은 설명할 수 있다.

첫째는 Pd이 비정질 실리콘으로 확산해 나가는데 일정한 농도 이상에서 Pd₂Si를 형성하는데 부분적으로 증착시킨 Pd간의 거리가 가까울수록 그 임계 농도에 빨리 도달하므로 측면으로의 결정 속도가 빨라진다고 생각할 수 있다. 이 가정에 의하면 Pd간의 간격이 좁은 부분에서 확산에 의한 Pd의 농도가 증가되면 Pd₂Si가 생성될 수 있어 불규칙적인 결정화가 일어날 수 있으나 그러한 양상은 관찰되지 않아 이 가정으로 설명하기 힘들다.

또 하나의 가능한 설명은 다음과 같다. TEM 관찰결과 Pd₂Si가 실리콘 박막 내부에 500Å 이상의 석출물 형태로 생성됨이 관찰되는데¹¹⁾ Pd이 실리콘과 반응하여 실리콘 박막 내부에서 단위체적의 Pd₂Si가 형성될 때 단위 체적의 0.47에 해당하는 실리콘만이 Pd₂Si에 포함되고 0.53만큼은 밀려나게 되는데 이양의 실리콘이 응력을 발생하게 된다. 약 4% 정도의 부피축소를 수반하는 비정질 실리콘의 결정화 과정에서 Pd₂Si 형성 시 발생한 압축 응력이 비정질 실리콘과 결정질 실리콘의 자유에너지 차이에 의한 결정화 구동력에서 더하여진다. 이러한 응력은 부분적으로 증착된 Pd간의 간격이 좁을수록 큰 값을 가지게 되며 더 빠른 측면 결정화 속도를 유발시킨다고 생각할 수 있다.

Ni과 Pd에 의한 측면 결정화

비정질 실리콘 위의 한 부분에 Ni을 증착시키고 Pd을 다른 부분에 증착시킨 뒤 결정화시켰을 때 Fig. 3(a)와 같이 측면으로의 결정화 양상이 위치에 따라 다르게 나타났다. Ni과 Pd이 마주보고 있는 면에서 Ni만에 의한 측면 결정화보다 2-3배 빠르게 일어나고 Pd을 마주하지 않는 면의 성장 속도는 Ni만



(a)

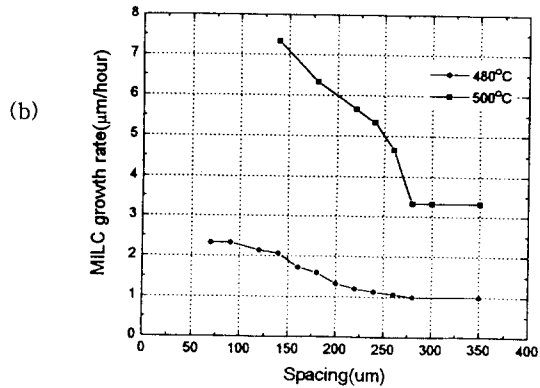


Fig. 3. Lateral crystallization of a-Si films induced by Ni and Pd. (a) Ni-induced Lateral crystallization rate is enhanced by Pd thin films. (b) Ni-induced lateral crystallization rate with respect to the space between the Pd and Ni films deposited on top of the a-Si.

에 의한 성장 속도와 동일하다. Ni과 Pd의 간격이 좁을수록 빠른 성장 속도를 보이는데 이를 Fig. 3(b)에 나타내었다. Fig. 2(b)와 비교하여 보면 거리에 따른 성장 속도가 매우 유사함을 알 수 있다. 이는 앞서의 Pd에 의한 비정질 실리콘의 결정화시 설명된 응력에 대한 영향으로 설명할 수 있다. NiSi₂의 경우는 단위 체적 당 Si원자의 개수가 실리콘 모체 내에서의 개수와 동일하여 아무런 응력이 발생하지 않고 오직 비정질 실리콘의 열역학적 안정화에 의해 결정화가 이루어진다. 그러나 어느 일정 거리 내에서 Pd과 Si이 반응하여 Pd₂Si가 형성되면서 유발된 응력이 열역학적 자유에너지에 더하여져 Pd에 의한 결정화와 동일한 양상으로 Pd과의 거리가 가까울수록 Ni에 의한 측면 결정화 속도가 빨라지게 된다. Fig. 1(b)와 Fig. 3(a)를 비교하여 보면 Ni

과 Pd를 이용하여 측면 결정화시킬 경우에 Ni에 의해 측면 결정화되는 구조는 Ni만 증착시키고 측면 결정화시킬 때와 동일한 모습을 갖는다. 즉 Pd에 의한 결정화와 같이 바늘 모양의 성장 모습은 보이지 않고 평탄한 성장 모습을 보인다. 이는 Pd에 의해 유발된 응력이 Ni에 의한 측면 결정화 속도를 증가시키지만 NiSi₂를 매개로 한 결정화 양상을 그대로 유지하는 것이다. Ni과 Pd를 이용하면 더 빠른 속도로 결정화시키면서 Ni에 의해 얻어진 실리콘과 동일한 특성을 가진 결정질 실리콘을 형성할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

Ni을 이용하여 비정질 실리콘을 금속 오염 없이 측면으로 결정화시킬 때 그 성장 속도는 500°C에서 시간당 3 μ m로 성장하였다. Pd를 함께 이용하여 결정화시키면 그 성장 속도는 Ni과 Pd를 입힌 거리에 따라 달라지게 되며 그 간격이 100 μ m일 때 시간당 7 μ m로 2배 이상 빨라졌다. Ni과 Pd의 거리에 따라 Ni에 의한 측면 결정화 속도가 달라지는 양상은 Pd만으로 측면 결정화시킬 때 Pd간의 간격에 따른 결정화 속도 양상과 비슷하며 이는 응력이 수반되는 Pd₂Si의 형성으로 발생한 응력이 Ni에 의한 측면 결정화 구동력에 더하여 지는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 우수연구센터의 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센

터의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. K. Nakazawa, J. Appl. Phys. 69(3), 1703 (1991)
2. H. Kuriyama, s. Kiyama, S. Noguchi, T. Kuwahara, S. Ishida, t. Nohda, K. Sano, H. Iwata, S.Tsuda and S. Nakano, IEDM 1991 Tech. Dig., l563(1991)
3. G. Ottaviani, D. Sigurd, V. Marrello, H. W. Mayer, and H. O. McCaldin, H. Appl. Pys. 45(4), 1730(1974)
4. L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, and I. Eugstrom, H. Appl. Phys. 62, 3647(1987)
5. R. H. Nemanichi, C. C. Tsai, M. H. Thompson, and T. W. Sigmon, J. Vac. Sci. Technol. 19, 685(1981)
6. Y. Kawazu, H. Kudo, S. Onari, and t. Arai, Jpn. J. Appl. Phys. 29, 2698(1990)
7. R. H. Nemanichi, R. T. fulks, B. L. Stafford, and H. A. Vanderplas, H. Vac. Sci. Technol. A3, 938(1985)
8. S. W. Lee, and S.-K. Joo, IEEE Electron device Lett. 17(4), 160, (1996)
9. C. Hayzelden, H. L. Batstone, J. Appl. Phys. 73(12), 8279, (1993)
10. C.-D. Lien, M.-A. Nicolet, S. S. Lau, Phys. Status Solidi A(Germany) 81, 123(1984)
11. 이석운, 서울대학교 박사학위논문, 43 (1996)