

급속열처리와 엑시머 레이저에 의해 형성된 다결정 실리콘 박막에서 열처리 방법에 따른 박막의 특성변화

이창우 · 고민경 · 이상록 · 고석중* · 이정용** · 최광렬*** · 최영석****

국민대학교 자연과학대학 물리학과

**한국 과학기술원 전자재료공학과

***현대전자LCD사업부

****LG전자연구소

Comparison of the Characteristics of Polycrystalline Silicon Thin Films Between Rapid Thermal Annealing and Laser Annealing Methods

Chang Woo Lee, Min Kyung Ko, Sang Lok Woo, Seok-Jung Gho*, Jeong Yong Lee**,

Kwang-Yeol Choi*** and Young-Seok Choi****

Dept. of Physics, Kookmin University, 861-1, Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul 136-702, Korea (E-mail : cwlee@phys.kookmin.ac.kr)

*Home address: Chamsil-dong, Songpa-gu, Chamsil-APT. 271-404, Seoul, Korea

**Department of Electronic Materials Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O. Box 305-701, Taejeon

***Hyundai Electronics, LCD team, Ami-ri, Pubal-up, Yichon-Si, Kyongki-do, San 136-1

****LG R&D Center, 533 Hgae-dong, Dongan-ku, Anyang-shi, Kyongki-do, 430-080

(1997년 7월 11일 받음, 1997년 8월 28일 최종수정본 받음)

초 록 플라즈마 화학 증착 방법에 의해 corning 7059 유리기판위에 비정질 실리콘 박막을 만들고 고온열처리, 다단계급속열처리, 일차원 선형빔(line shape beam)의 가우스 분포를 가지는 엑시머 레이저 열처리를 이용하여 고상 및 액상의 재결정화를 통해 다결정 실리콘 박막을 제작하였다. 편광된 라만 분광학(Raman spectroscopy)을 통하여 여러 가지 열처리 방법과 기판온도에 따른 다결정 실리콘 박막의 잔류응력을 조사하였다. 레이저 열처리에 의하여 결정화된 실리콘 기판의 경우, 높은 결정화된 체적량과 잔류응력을 갖고며 equiaxial결정성을 가진다. 그러나 고온열처리나 다단계급속열처리에 의해 결정화된 기판의 경우 열적인 완화에 의해 낮은 응축압력과 dendritic결정성을 갖는다. 그러나 이러한 고상 재결정화된 다결정 실리콘 박막은 라만스펙트럼에서 480cm^{-1} 주위에 넓게 퍼져있어 비정질상(amorphous phase)이 함께 존재함을 알 수 있다. 고온열처리와 다단계급속열처리의 경우 잔류응력의 크기는 각각 4.07×10^9 과 $4.46 \times 10^9 \text{dyne/cm}^2$ 이다. 또한 엑시머레이저 열처리의 경우 기판온도가 상온에서 400°C 로 증가할수록 열적인 완화에 의해 잔류응력이 1.35×10^{10} 에서 $8.58 \times 10^9 \text{dyne/cm}^2$ 으로 감소하는 것을 알 수 있다.

Abstract Characteristics of polycrystalline silicon films crystallized by using furnace annealing (FA), multistep rapid thermal annealing (MSRTA), and excimer laser annealing (ELA) methods with line shape gaussian distribution have been investigated. In order to characterize the residual stress in plasma as-deposited and solid phase and liquid phase recrystallized polycrystalline silicon (poly-Si) on corning 7059 glass, polarized raman spectroscopy were measured at various annealing methods and substrate temperatures. We observed that the polycrystalline Si films, crystallized by ELA, have a high crystalline volume fraction, residual stress, and equiaxial crystal growth. On the other hand, silicon films crystallized by FA and MSRTA have a low compressive stress and dendritic structure, which are due to thermal relaxation. And these Si films have a broad hump around 480cm^{-1} which indicates the existence of amorphous phase silicon. The magnitudes of stresses of FA and MSRTA treated samples are 4.07×10^9 and $4.46 \times 10^9 \text{dyne/cm}^2$, respectively. And the magnitude of stress of ELA treated sample decreases from 1.35×10^{10} to $8.58 \times 10^9 \text{dyne/cm}^2$ with increasing the substrate temperature from room temperature to 400°C .

1. 서 론

다결정 실리콘 박막 트랜지스터는 높은 전자이동도를 갖기 때문에 고속소자뿐만아니라 고화질 TV 등의 구동소자로 많이 쓰여왔다^{1,2)}. 한편, 일반적인 방법으로 만드는 다결정 실리콘박막의 경우에는 고온에서 제작되기 때문에 실리콘기판이나 quartz기판에 제작하였으며 유리기판에는 적용

할 수가 없었다. 예를들면 저온화학증착법(low pressure chemical vapor deposition)은 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 의 증착온도가 필요하며, 비정질 실리콘박막을 다결정화하기 위한 방법중의 하나인 고상결정화(solid phase crystallization)에는 $600\text{--}700^\circ\text{C}$ 의 온도가 필요하기 때문이다^{3,4)}. 이들의 방법은 time-consuming process이므로 기판인 corning glass가 열적인 손상을 회복할 수가 없게 된다. 이러한 고온의

방법에는 유리기판이 휘어지거나 깨어지는 등 열적인 손상을 받기 때문에 사용할 수가 없고 값비싼 석영유리(Quartz glass)를 써야만 한다. 그래서 유리기판에 열적인 손상을 줄일 수 있는 다단계 급속열처리법(multi-step rapid thermal annealing method)⁴⁾을 개발했으며, 또한 대면적을 다결정화시킬 수 있는 엑시머레이저 열처리법을 사용하였다^{5~7)}. 이 방법은 국소화된 부분만 다결정화가 가능하기 때문에 하나의 기판에 트랜지스터와 구동회로를 동시에 만들 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 엑시머레이저로는 대면적화하는데에 여러 가지 문제점을 가지고 있으나 본 실험실에서는 스캔(scanning)방법을 통하여 한번 스캔으로 7×7cm² 이상의 면적을 다결정화시킬 수가 있었다.

일반적으로 X-선 회절, Raman spectroscopy 또는 Newton ring method를 이용하여 stress를 측정할 수 있다. X-선 회절 방법에 의하여 strain과 격자상수가 직접적으로 구해지며 그 물질의 탄성계수를 사용하여 stress를 계산할 수가 있다^{8,9)}. 한편, Raman spectroscopy 실험에 의해 실리콘이 외부의 힘을 받을 때에 포논진동수(phonon frequency)의 변화로부터 deformation potential constant를 결정할 수 있고 이로부터 물질의 구조를 파괴시키지 않으면서 다결정 박막의 stress를 직접적으로 구할 수 있다. 따라서 내부의 residual stress를 Raman signal의 주파수 변화로부터 구할 수 있는 방정식은 다음과 같이 주어진다^{10,11)}.

$$\begin{aligned} \Delta\omega(\text{cm}^{-1}) &= \Omega - \omega_0 \\ &= \frac{pS_{12} + q(S_{11} + S_{12})}{\omega_0} \sigma \\ &= -\sigma \times 4.01 \times 10^{-9} (\text{dyne/cm})^{-1} \end{aligned}$$

이때 σ 는 stress로써 dyne/cm² 단위를 갖는다. 그리고 S_{11} , S_{12} , p , q 의 값은 각각 다음과 같다¹²⁾.

$$\begin{aligned} p &= -1.43 \times 10^{28} \text{ s}^{-2}, \quad q = -1.89 \times 10^{28} \text{ s}^{-2} \\ S_{11} &= 76.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{dyne} \\ S_{12} &= -21.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{dyne}. \end{aligned}$$

또한 다결정 실리콘 박막의 경우 결정의 체적밀도(volume fraction)를 구하는 것은 다음과 같다. 결정성의 비를 S 라하고, 480-500cm⁻¹ 위치의 비정질 부분과 520cm⁻¹ 위치의 결정질 부분의 흡수계수를 각각 a_s ($\cong 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), a_c ($\cong 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)이며, 또한 그때의 peak intensity를 각각 I_s , I_c 라하면 그 값은 다음과 같다¹³⁾.

$$\begin{aligned} I_c &= \sum_c S [1 - \exp(-a_c d)] \\ I_s &= \sum_s (1-S) [1 - \exp(-a_s d)] \end{aligned}$$

여기에서 비록 I_s , I_c 가 두께 d 에 의존하지만 $\sum_c S$ ($\equiv I'_c$), $\sum_s (1-S)$ ($\equiv I'_s$)는 두께가 두껍다고 가정할 때 두께 d 에 무관하게 된다. 그러나 박막의 경우에 backscattering cross-section의 비 y ($\equiv \sum_c S / \sum_s (1-S) \cong 0.8$ ¹⁴⁾)를 고려하면 다

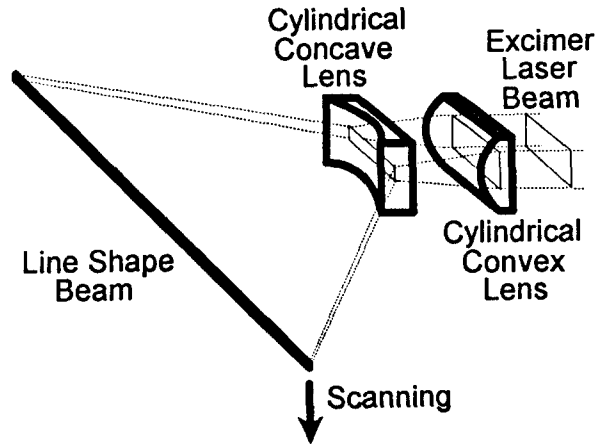


Fig. 1. Schematic diagram of the lens system to produce line shape beam.

결정 실리콘 박막의 체적밀도(volume fraction)는 다음과 같이 쓸 수 있다. 즉,

$$S = I'_c / (I'_c + y I'_s)$$

본 연구에서는 유리기판위에 비정질 실리콘 박막을 증착한 후에 고온열처리, 다단계급속열처리, 레이저열처리등 여러 가지 열처리 방법을 이용하여 다결정 실리콘 박막을 제작하여 주로 결정성과 stress의 변화, 표면거칠기 등을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 잘 세척된 코닝사의 유리기판(Corning 7059)과 300nm 두께의 SiO₂기판을 사용하였다. 플라즈마 화학 증착을 하는 반응로(SCP-300-5S, Samhan Co.)는 자체 설계·제작하여 사용하였으며⁴⁾ 반응기 내부의 압력은 diffusion pump 및 rotary pump와 cold trap을 사용하여 초기의 진공을 5×10⁻⁷ Torr이하로 하였다. 박막의 전체 증착 공정 단계에 0.5 torr의 압력 하에서 SiH₄와 H₂의 분압을 각각 5×10⁻²과 4.5×10⁻¹ Torr(H₂/SiH₄의 유량비=9)로 유지시켰으며, rf power는 30mW/cm², 증착온도는 250℃로 유지시켰다⁴⁾. 300nm두께의 SiN_x박막을 증착한 뒤 50nm두께의 비정질 실리콘을 플라즈마 방법으로 증착하였다. 그리고 모든 열처리를 하기전에 반응로 내에서 질소 분위기 하에서 420℃의 온도로 3시간 정도 초기 열처리를 실시하여 수소가 천천히 빠져나가도록 하였다¹⁵⁾. 고온 열처리는 아르곤 분위기 하에서 600℃에서 20시간 열처리를 하였으며, 다단계 급속열처리는 730℃의 고온에서 10초간씩 6회 열처리를 실시하였다⁴⁾. 또한 엑시머레이저 열처리를 하는데 사용된 레이저(248nm, 20ns)는 그림 1에 보는 바와 같이 원통 볼록렌즈와 원통 오목렌즈를 사용하여 1mm(FWHM)×70mm 가우스 분포(Gaussian Profile)를 가지는 일차원 선형빔(line shape beam)을 갖는 KrF 엑시머 레이저를 사용하여 결정화를 시켰다. 두께는 a -step을 사용하였고, 표면거칠기는 AFM(atomic force mi-

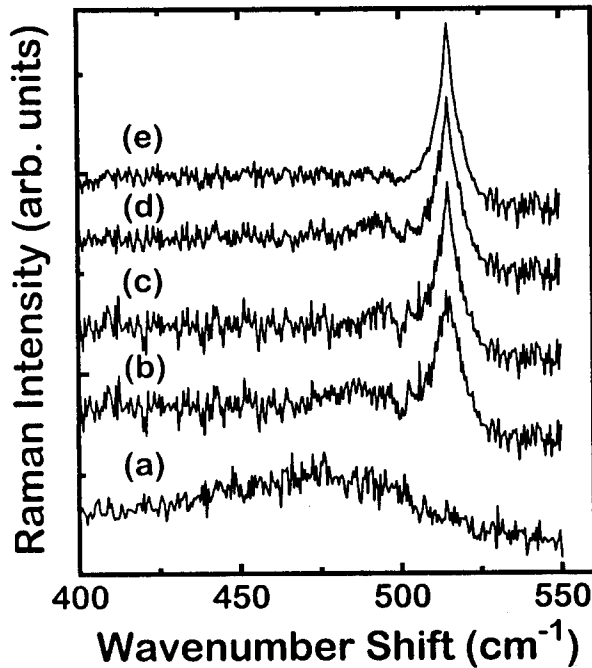


Fig. 2. Raman spectra of recrystallized poly-Si films for various annealing methods. (a) furnace annealing, (b) multistep rapid thermal annealing, (c) excimer laser annealing at energy density of 300 mJ/cm^2 at room temperature, (d) excimer laser annealing at energy density of 300 mJ/cm^2 at 400°C .

crosscopy)을, 결정구조와 결정성을 측정하기 위하여 투과 전자현미경사진(transmission electron microscopy (TEM))을, 그리고 결정의 체적밀도는 Raman spectroscopy와 Backman사의 DU-65 spectro-photometer를 사용하여 측정하였다. 반응로내의 시료표면의 반응온도를 알기 위하여 직경 0.01 in.의 K-type 열전대를 monitoring Si기판의 cavity(width ; 1mm, depth ; $400\mu\text{m}$)내에 세라믹 본드로 seal을 한 뒤에 사용하였으며 RF noise를 차단하기 위하여 metal tube로 포장한 뒤 metal tube를 접지하였다⁴⁾.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 열처리 방법과 기판의 온도에 따른 다결정실리콘 박막의 결정성에 대하여 라만스펙트럼으로 조사한 것이다. 그림 2(a)와 2(b)는 고온열처리와 급속열처리를 한 경우로 480cm^{-1} 근처의 넓은 peak으로부터 고상결정화를 하는 경우에는 비정질상이 섞여 있음을 알 수 있다. 그림 2(c)와 2(d)는 기판의 온도가 각각 상온과 400°C 에서 레이저열처리를 실시한 후의 라만스펙트럼이다. 기판의 온도가 400°C 로 증가할 때 박막의 결정성이 대단히 좋아지는 것으로부터 액상결정화가 일어나는 엑시머레이저열처리가 다른 열처리방법보다는 박막이 재결정화되는데 더 효과적임을 알 수 있다.

그림 3은 여러 가지 열처리 방법에 따른 박막의 결정성의 체적량을 나타낸다. 박막의 결정성은 520cm^{-1} 의 크기를 $480\text{--}500\text{cm}^{-1}$ 에 있는 비정질의 크기로 나눈 값으로부터 구

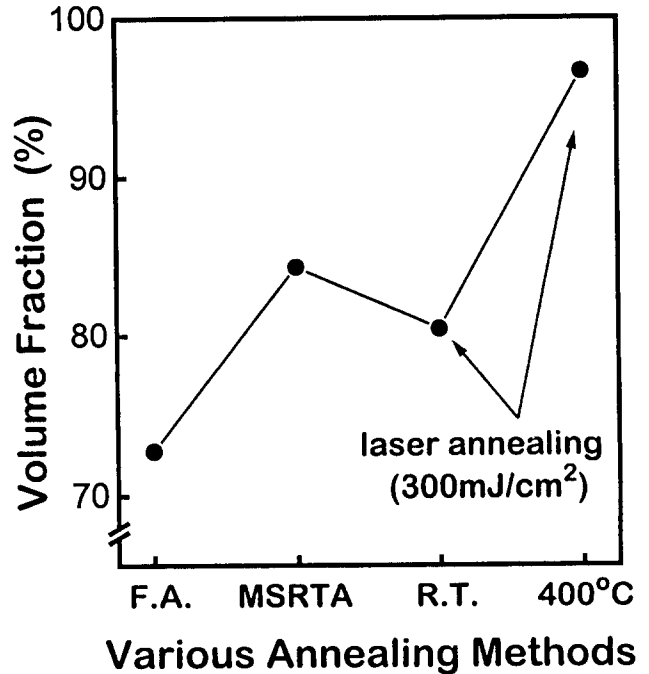


Fig. 3. Crystalline volume fraction of recrystallized poly-Si films for various annealing methods.

할 수 있다^{13,14)}. 유리기판에 있어서 실리콘 박막의 결정성은 고온열처리, 다단계급속열처리, 상온에서 레이저열처리한 경우에 결정체적량이 73, 84, 80%로 각각 나타났다. 그러나 기판의 온도가 400°C 로 증가하면 결정체적량이 97%로 거의 완전하게 재결정화가 일어났음을 알 수 있고, 액상결정화에서는 다시 응고되는 시간이 길수록 재결정화가 많이 일어남을 알 수 있다.

그림 4는 여러 가지 열처리 방법에 따른 박막의 표면을 AFM(atomic force microscope)사진으로 조사한 것이다. 그림 4(a)와 4(b)로부터 고상결정화의 경우에는 표면거칠기가 아주 작음을 알 수 있으며 평균표면거칠기는 각각 16과 13\AA 정도로 아주 표면이 깨끗함을 알 수 있다. 또 그림 4(c)로부터 상온에서 레이저열처리를 하는 액상결정화의 경우 평균표면거칠기가 30\AA 정도로 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 그림 4(d)처럼 기판의 온도가 400°C 로 증가하면 평균표면거칠기가 110\AA 정도로 급격하게 증가함을 알 수 있고 이는 결정성이 증가할 때 나타나는 것과 일치한다. 한편 고상결정화와 액상결정화가 일어날 때에 평균표면거칠기가 다르게 나타나는 이유는 다음과 같다. 고온열처리나 다단계급속열처리의 두 경우 모두 고상결정화로서 이들의 경우에는 오랜 시간에 걸쳐 결정 핵들이 서로 결합함으로써 서서히 결정화가 되어 가는 반면에 액상결정화의 경우에는 수십 ns동안에 엑시머레이저의 출력에 의해 실리콘박막자체가 완전히 녹았다가 다시 결정화되는 액상결정화가 일어나게 됨으로서 액상결정화와 고상결정화때의 결정성장의 방향이나 모양이 판이하게 다르기 때문이다. 이를 확인하기 위하여 위의 서로 다른 열처리의 경우에 각각 평면투과현미경사진으로 조사하여 그림 5

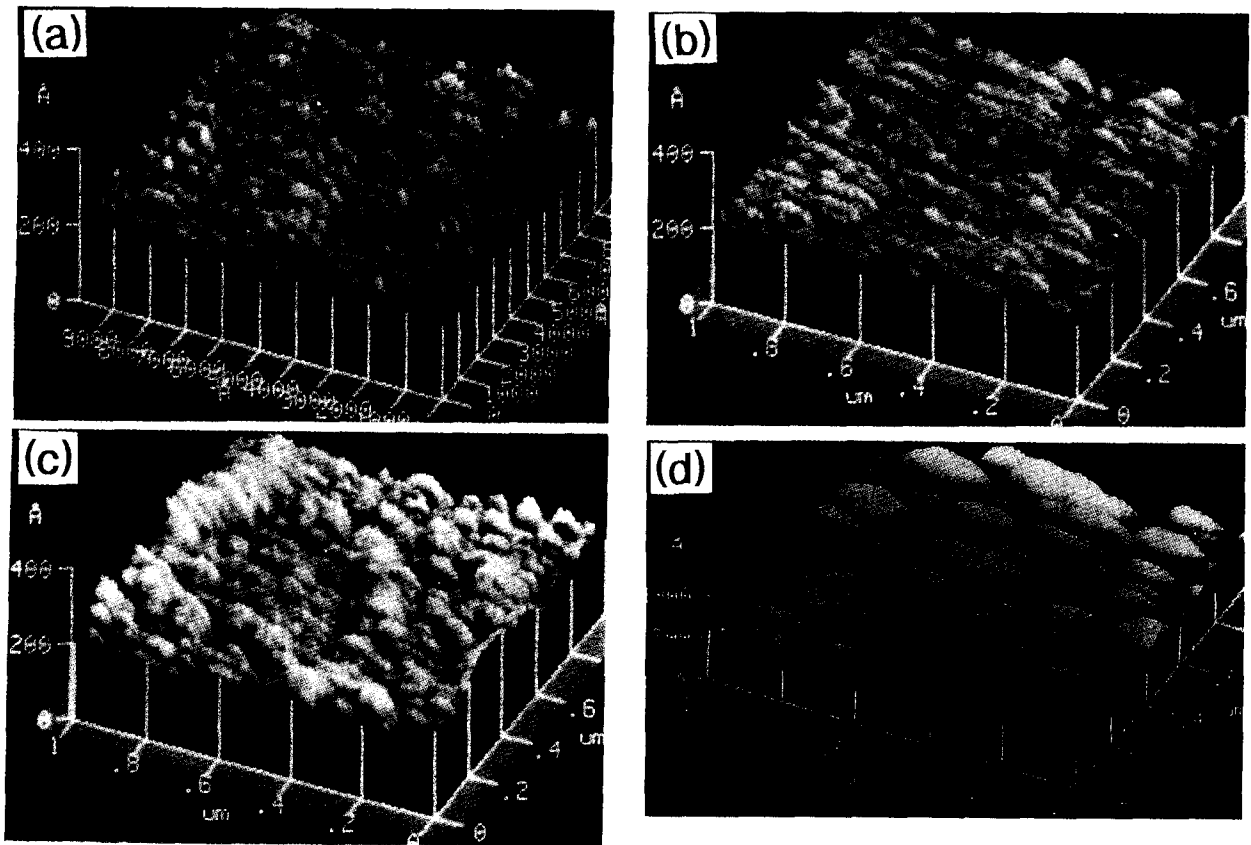


Fig. 4. AFM photographs of recrystallized poly-Si films for various annealing methods. (a) furnace annealing, (b) multistep rapid thermal annealing, (c) excimer laser annealing at energy density of 300 mJ/cm² at room temperature, (d) excimer laser annealing at energy density of 300 mJ/cm² at 400°C.

에 나타내었다. 그림 5(a)는 고온열처리에 의해 재결정화된 다결정실리콘박막의 평면투과현미경사진이다. 결정은 나뭇잎 모양(dendritic)을 가지며 결정의 크기는 약 500-2000 Å 정도가 되는 것을 알 수 있다. 또한 그림 5(b)는 다단계급속열처리에 의해 재결정화된 경우의 평면투과현미경 사진이다. 고온열처리에서는 결정의 크기나 방향성 등이 무작위로 생겼으나 이 경우에는 급속열처리의 장점인 결정의 크기가 아주 비슷하게 자라나는 것을 알 수 있다. 또한 결정의 크기는 약 1000 Å 정도가 되는 것을 알 수 있다. 한편 엑시머레이저 열처리를 한 경우는 그림 5(c)와 같이 결정의 모양이 등축방향(equiaxial)구조를 가지는 것을 알 수 있고 결정이 아주 균일하며 결정의 크기는 약 700-1000 Å 정도가 되는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 그림 2의 라만스펙트럼과 일치함을 알 수 있다.

한편, Dutta et al.¹⁵⁾에 따르면 박막의 잔류응력은 표면의 거칠기가 증가할수록 감소한다고 보고하였다. 따라서 우리는 다결정 실리콘 박막의 잔류응력의 변화를 재결정화하는 방법에 따라 조사하여 그림 6에 나타내었다. 고상재결정화가 일어나는 고온열처리와 다단계급속열처리의 경우에 잔류응력의 크기가 각각 4.1×10^9 과 4.5×10^9 dyne/cm²으로 나타났다. 이 결과로부터 고온열처리의 경우가 표면거칠기가 다단계급속열처리의 경우보다 큰데도 불구하고 잔류응력의 크기는 오히려 감소함으로써 위의 결과¹⁵⁾는 맞지 않는다.

그 이유는 다단계급속열처리의 경우, 고상재결정화의 시간이 고온열처리에 비하여 아주 짧은 시간동안에 일어나기 때문에 박막의 잔류응력이 표면거칠기에 의존하기 보다는 오히려 열처리의 온도와 시간에 의존하는 것을 알 수 있다. 또한 액상재결정화가 일어나는 엑시머레이저열처리의 경우 기판의 온도가 상온에서 400°C로 증가할 때 1.4×10^{10} 에서 8.6×10^{10} dyne/cm²으로 감소하였다. 여기에서도 평균표면거칠기는 온도가 증가할수록 30에서 110 Å 정도로 평장히 증가함에도 불구하고 오히려 박막의 잔류응력이 감소하는 것은 Dutta et al.의 결과처럼 표면거칠기에 의존하는 것이 아니라, 기판의 온도가 400°C로 증가하게 되면 재결정화되는 온도와 기판과의 온도차이가 작아지기 때문이다. 따라서 액상재결정화를 하는 경우 박막의 잔류응력을 줄이기 위하여 기판이 열적으로 손상을 당하지 않는 조건하에서는 기판의 온도를 증가시키는 것이 필수적이라 하겠다.

4. 결 론

플라즈마 화학 증착 방법에 의해 대면적의 corning 7059 유리기판위에 비정질 실리콘 박막을 만들고 고상재결정화 방법인 고온열처리와 다단계급속열처리, 그리고 액상재결정화방법인 일차원 선형빔(line shape beam)의 가우스 분포를 가지는 엑시머레이저 열처리를 이용하여 다결정 실리콘 박막을 제작하였다. 레이저 열처리에 의하여 결정화

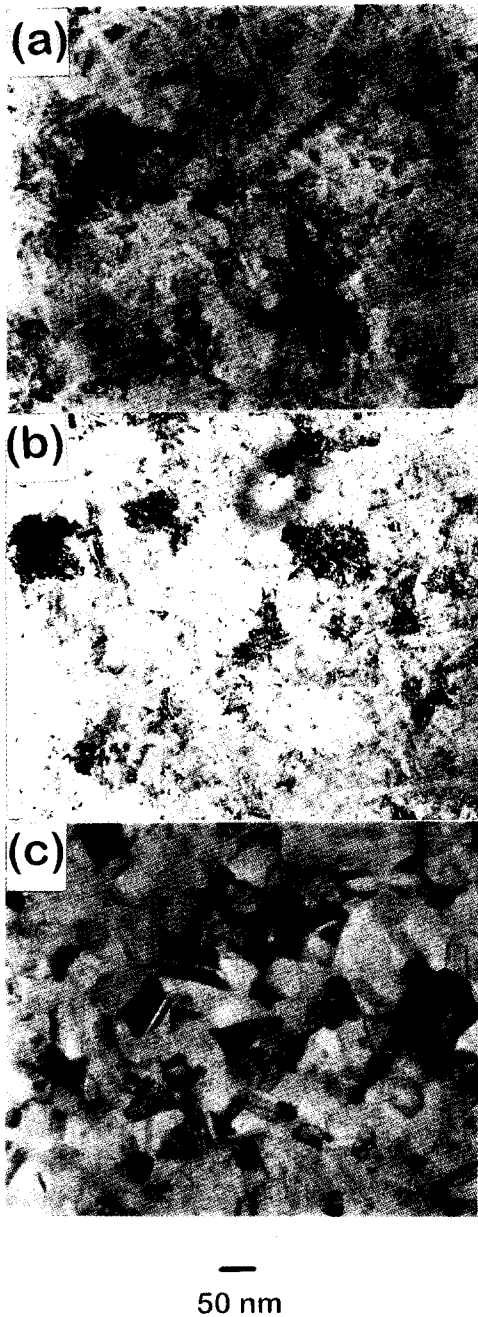


Fig. 5. Planar TEM of recrystallized poly-Si films for various annealing methods (a) furnace annealing, (b) multistep rapid thermal annealing, (c) excimer laser annealing at energy density of 300 mJ/cm² at 400°C.

된 실리콘 기판의 경우, 높은 결정화된 체적량과 잔류응력을 갖으며 equiaxial 결정성을 가진다. 그러나 고온열처리나 다단계급속열처리에 의해 결정화된 기판의 경우 열적인 완화에 의해 낮은 압축응력과 dendritic 결정성을 갖는다. 그러나 이러한 고상 재결정화된 다결정 실리콘 박막은 라만스펙트럼에서 480cm⁻¹ 주위에 넓게 퍼져있어 비정질상(amorphous phase)이 함께 존재함을 알 수 있다. 고온열처리와 다단계급속열처리의 경우 잔류응력의 크기는 각각 4.07 × 10⁹과 4.46 × 10⁹ dyne/cm²이다. 또한 엑시머레이저 열처리의 경우 기판온도가 상온에서 400°C로 증가할수록 열적인

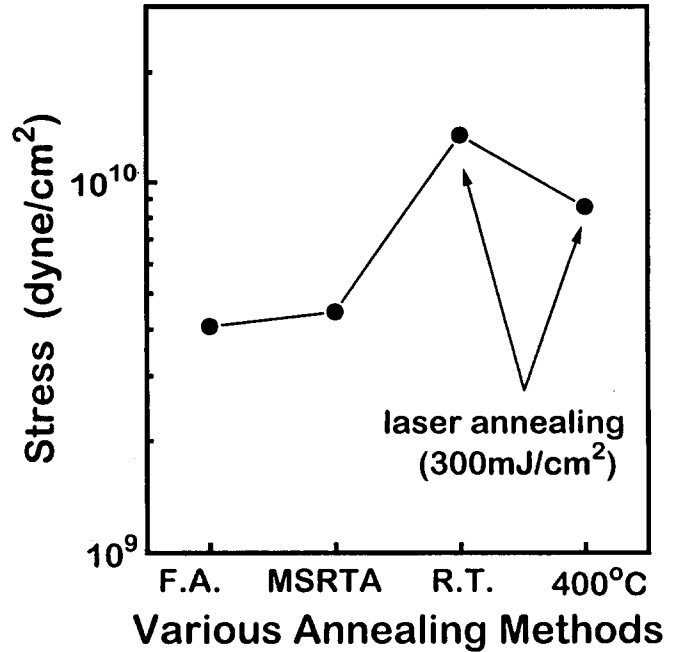


Fig. 6. Stresses of recrystallized poly-Si films for various annealing methods

완화에 의해 잔류응력이 1.35 × 10⁹에서 8.58 × 10⁹ dyne/cm²으로 감소하는 것을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음

참고문헌

1. Y. Oana, H. Kotake, N. Mukai and K. Ide, Jpn. J. Appl. Phys. **22**(1), 493 (1982).
2. M. Matsui, J. Owada, Y. Shiraki, E. Maruyama and H. Kawakami, Jpn. J. Appl. Phys. **22**(1), 497 (1982).
3. M. Hatalis and D. Greve, J. Appl. Phys. **63**, 2260 (1988).
4. C.W. Lee, C. Lee and Y.T. Kim, Appl. Phys. **A56**, 123 (1993).
5. Y.M. Jhon, D.H. Kim, H. Chu, C.W. Lee and S.S. Choi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **354**, 647 (1995).
6. K. Shimizu, O. Sugiura and M. Matsmura, IEEE Trans. Electron Devices **ED-40**, 112 (1993).
7. S.D. Brotherton, D.J. McCulloch, J.B. Clegg and J. P. Gowers, IEEE Trans. Electron Devices **ED-40**, 4017 (1993).
8. A. Abuhasan, C. Balasingh and P. Predecki, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 2474 (1990).
9. C.W. Lee and Y.T. Kim, Appl. Phys. Lett. **65**, 965 (1994).

10. T. Englert, G. Abstreiter and J. Pontcharra, Solid-state Electron. **23**, 31 (1980).
11. G. Kolb, Th. Salbert and G. Abstreiter, J. Appl. Phys. **69**, 3387 (1991).
12. M. Chandrasekhar, J.B. Renucci, M. Cardona, Phys. Rev. **B17**, 1623 (1978).
13. H. Kakinuma, M. Mohri, M. Sakamoto and T. Tsuruoka, J. Appl. Phys. **70**, 7374 (1991).
14. T. Okada, T. Iwaki, H. Karasawa and K. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 161 (1985).
15. J. Dutta, U. Kroll, P. Chabloz, A. Shah, A.A. Howling, J.-L. Drier and Ch. Hollenstein, J. Appl. Phys. **72**, 3220 (1992).