

스퍼터링 및 화학기상 증착 비정질 수소화 실리콘박막의 고상결정화

논문
11-4-1

Solid Phase Crystallizations of Sputtered and Chemical Vapor Deposited Amorphous Hydrogenated Silicon (a-Si:H) Thin Film

김형택*
(Hyung-Taek Kim)

Abstract

Behavior of solid phase crystallizations (SPC) of RF sputtered and LPCVD amorphous hydrogenated silicon film were investigated. LPCVD films showed the higher degree of crystallinity and larger grain size than sputtered films. The applicable degree of crystallinity was also obtained from sputtered films. The deposition method of amorphous silicon film influenced the behavior of post annealing SPC. Observed degree of crystallinity of sputtered films strongly depended on the partial pressure of hydrogen in deposition. The higher deposition temperature of sputtering provided the better crystallinity after SPC. Due to the high degree of poly-crystallinity, the retardation of larger grain growth was observed on sputtering film.

Key Words(중요용어) : Silicon thin film(실리콘박막), Sputtering(스퍼터링), LPCVD(저압화학기상증착), SPC(고상결정화)

1. 서 론

정보화시대에 박형,경량,고밀도,고정세 평판 액정 표시소자(LCD)가 큰부피 음극선관 정보표시기를 대체하고 있다. 현재 상품화되고 있는 대부분의 액정 표시소자는 표시화소의 구동소자로 수소화 비정질실리콘 박막트랜지스터(a-Si:H TFT)를 응용하고 있다. 이 박막트랜지스터의 활성박막인 실리콘의 비정질특성은 소자의 전기적특성 및 신뢰성을 저하시키고 있으며 대화면 액정표시소자 구동의 어려움으로 보고되고 있다^{1,2)}. 대면적, 저소비전력, 투사형 및 패널 구동회로 집적형 액정표시소자는 고품위 결정성(조대결정립 및 낮은 결정결함)의 다결정(polycrystalline) 실리콘 박막트랜지스터 응용을 요

구하고 있다^{3,4)}. 액정표시소자 응용을 위한 다결정 실리콘박막 형성은 비정질막 증착 후 결정화 방법과 다결정막 증착으로 보고되고 있다^{5,6)}. 다결정 성막의 경우 구동소자의 문턱전압, 이동도에 있어 성막시 저품위 결정특성으로 비정질 결정화박막보다 소자 응용특성이 떨어지는 것으로 관찰되고 있다^{7,8)}. 현재 다결정연구는 주로 비정질막에 대한 저온결정화 노력으로 한정되고 있다. 또한 비정질 실리콘막은 대부분 silane(SiH₄), disilane(Si₂H₆) 저압, 플라즈마 화학기상증착에 의한 수소화박막이며 결정화연구는 고온 혹은 장시간 저온 고상결정화 및 레이저어닐링에 의한 액상결정화, 급속열처리 결정화, 금속원소(Au,Ag,Cu,Al,Pt)의 실리콘박막 유입결정화등으로 보고되고 있다⁹⁻¹¹⁾.

결정화거동에 대한 비정질 실리콘박막의 수소화영향은 일반적으로 부유결합에 대한 보상효과로 알려져 있다¹²⁾. 그러나, 고상결정화 시 실리콘원자 불포화 결합으로 인한 전송자 포획준위 밀도 및 비정질기내의 결정핵 생성,성장특성에 대한 비정질막의 증착

* : 인천대학교 공대 재료공학과
(인천광역시 남구 도화동 177, Fax: 032-761-6658
E-mail : kim95118@ion.inchon.ac.kr)
1998년 2월 7일 접수, 1998년 4월 1일 심사완료

기구에 따른 성막, 박막물성 영향은 아직 실험이 요구된다. 일반적으로 스퍼터링(sputtering)은 화학기상증착에 비해 물리증착으로 박막성장 물성변화가 수월하며 또한 수소화 성막에 대한 반응가스분압, 증착 온도 및 배경진공도등의 증착변수 제어가 용이하다. 스퍼터링에 의한 고품위 다결정실리콘 성막 혹은 스퍼터링 실리콘 비정질막의 고상결정화 거동관찰은 박막트랜지스터 공정에 스퍼터링 응용 및 게이트 절연막 증착에 대한 연속공정 가능성도 제시할 수 있다. 따라서 본 연구는 고품위 다결정실리콘 박막을 위한 스퍼터링 증착기구의 응용실험으로써, 화학기상 및 스퍼터링 증착 비정질실리콘 박막에 대한 고상결정화 특성 비교를 통해 결정화에 대한 증착기구 성막, 박막물성 영향 및 최적 스퍼터링 증착조건을 조사하고자 한다.

2. 실험

비정질 실리콘박막의 고주파 반응성 스퍼터링 및 저압화학기상 증착조건은 표 1, 2에 정리되었다. 스퍼터링 장치는 약 500 Gauss 영구자석 (3" Nd/Fe/B)의 마그네트론 상향식스퍼터링이며, Cerac 99.999 % 순도의 3"(반경)X0.25"(두께) 원형 실리콘 타겟으로 실리콘웨이퍼 및 코닝(Corning) 7059 유리 (9X9 cm, 1.1 mm)에 증착되었다. 반도체공정용 고순도(99.999 %) 아르곤 및 수소가스의 유량은 5-8 mTorr의 증착압력 범위로 조절되었다. 액체질소(LN₂) 포획냉매를 사용 한 유확산 펌프로 증착 배경압력을 10⁻⁷ Torr 범위로 유지하여 성막시 불순물오염을 최소화하였다. 습식세정 장치된 기판은 챔버 내에서 약 80℃, 15분 예비가열 된 후 분당 약 10℃ 승온비율로 증착온도에 도달되었다. 성막 전 예비스퍼터링이 약 20분간 선행되었으며, 박막두께는 소자 공정 응용범위로 약 3000Å으로 증착되었다. 증착속도는 5-7Å/분로 관찰되었고, 박막두께 및 증착속도는 후막계산으로 실시간 측정되어 증착 후 표면단차기로 오차 확인되었다. 스퍼터링 증착온도는 비정질 증착막의 고상결정화거동에 대한 영향변수로 설정하여 실리콘의 결정화 임계온도(580-590℃) 이하로 조절되었다¹³⁾. 또한 다결정 스퍼터링 증착막의 결정특성 관찰을 위해 실리콘웨이퍼에 고온(600℃) 증착시료도 준비되었다. 결정화에 대한 성막 수소화영향을 조사하기 위해 수소분압이 아르곤가스에 대한 유량비로 조절되었다. 특히 고온에서의 수소 반응성스퍼터링 증착의 경우는 주입 및 배기유량의 균형조절에 특별한 장치가 요구되었다. 수소화 실리콘박막의 스

퍼터링은 매우 낮은 증착속도를 보여주었으며 증착비 및 수소분압 조절에 있어 일반적 반응성스퍼터링보다 세심한 주의가 요구되었다. 저압화학기상증착시료는 국내 액정표시소자 제조업체의 연속공정 라인에서 제작되었으며, disilane(Si₂H₆) 가스에 의한 485℃ 증착온도로 비정질실리콘이 증착되었다. 증착된 실리콘박막의 색깔은 응용기판에 관계없이 짙은 적갈색이었으며, 진공보관에서도 색깔의 경시변화가 없는 갈색(yellowish)으로 관찰되었다. 코닝유리 기판의 세척은 표면에 있는 유기물제거를 위해 TCE(trichloroethylene)용액에 침전세정 후 아세톤, 초순수 2단계 저주파(30kHz) 초음파세정 및 질소(N₂) 건조를 실시하였다.

표 1. 스퍼터링 시료 증착조건

Table 1. Sputtering deposition conditions

| | |
|--------------------------------|-----------------------|
| RF Power | 300 W |
| Depo. Pressure | 5 - 8 mTorr |
| Depo. Temperature | 200, 350, 485, 600 °C |
| Ar : H ₂ Flow Ratio | 2 : 1, 1 : 2, 1 : 3 |
| Thickness | 3000 Å |
| Substrate | Si-wafer, Corning7059 |
| Heating Element | halogen lamp |

표 2. 저압화학기상 시료 증착조건

Table 2. Low pressure chemical vapor deposition conditions

| | |
|-------------------|---|
| Source Gas | diluted disilane(Si ₂ H ₆) |
| Depo. Pressure | 0.25 Torr |
| Depo. Temperature | 485 °C |
| Thickness | 3000 Å |
| Substrate | Si-wafer, Corning 7059 |
| Reactor | horizontal |
| Heating Element | induction heating |

증착시료의 고상열처리는 저항열선의 관상로에서 아르곤가스 분위기로 실험되었으며, 관상로의 열처리에 대한 설정온도 균일도는 ±3 °C 이내로 유지되었다. 고상열처리 조건은 코닝유리의 연화온도(585 °C)와 보고된 화학기상증착시료의 결정화온도를 기준으로 580, 600, 650, 680, 700℃에서 최대 3시간으로 설정되었다. 각 열처리환경에 대한 스퍼터링시료의 결정화거동이 화학기상증착시료 및 스퍼터링증착 다결

정박막과 비교되었고, 스퍼터링 증착변수 영향이 관찰되었다. 580°C 열처리환경에서는 스퍼터링 증착에 대한 코닝 7059 기판의 응용가능성을 관찰하고자 하였다. $\theta-2\theta$ (1° /분) 스캔된 X선 회절(Rigaku, Cu target, Ni filter 50kV-100mA) 패턴으로 시료의 결정성이 분석되었다. 결정화정도 및 결정결함 평가를 위해 라만(Raman)분광분석(SPEX 1404)이 응용되었다. 결정화에 대한 조사 포논(phonon)피크 파장범위를 480-600/cm로 설정하여 실리콘 비정질상(480/cm)의 다결정 전이정도를 단결정 피크파장(520/cm)을 기준으로 관찰하였다. 또한 분광피크의 상대강도 및 최대반치폭(FWHM)으로 결정화 격자결함정도를 유추하였다. 얻어진 결정화시료에 대한 결정립크기 및 미세구조 관찰을 위해 투과전자현미경(TEM) 분석을 수반하였다.

3. 결과 및 고찰

결정화 전이온도이하(485°C)로 증착된 스퍼터링 및 화학기상 실리콘시료의 결정구조는 X선회절의 비정질상으로 확인되었다(그림 1-a). 코닝기판의 연화근접온도(580 °C)에서 3시간 열처리된 스퍼터링 코닝시료는 이미 보고한 바처럼 코닝유리의 barium (Ba), aluminum(Al) 성분의 실리콘막내 확산유입에 의한 비정질 결정상이 재관찰되었다¹⁴⁾. 웨이퍼에 증착된 실리콘막의 고상결정화에 대한 증착기구영향이 X선 회절상으로 분석되었다. 실험시료 중 680°C에서 3시간 열처리된 시료에서 (111), (220), (311) 배향성의 다결정상이 관찰되었다. 결정화거동에 대한 증착기구 영향(그림 1-c,d) 및 다결정 증착시료(600°C 증착)의 결정특성(그림 1-b)이 실리콘 다결정화 박막의 주회절상인 (111) 배향피크의 상대강도로 비교되었다. 고상결정화에 대한 증착기구영향은 화학기상증착 시료가 스퍼터링시료에 비해 고품위 결정특성을 보여주고 있다. 이는 관찰된 (111) 결정상의 상대비교와 스퍼터링시료에서 상대적으로 높게 나타난 (220), (311) 회절피크로 설명되고 있다. 그림 2에 보여진 결정구조, 입계특성 및 결정화분율에 대한 라만분광분석에서도 실험된 화학기상증착 시료들은 거의 단결정에 가까운 516-519 /cm 범위로 포논 스토크 피크가 관찰되었다. 이는 화학기상증착시료에서 상대적으로 강하게 나타나고 있는 X선 분석의 (111) 회절피크에도 일치하고 있다. 스퍼터링시료의 결정화 피크파장 이동(510-515/cm)은 X선회절에서 나타난 바와같이 높은 다결정성에 기인한 결정격자상수의 불균일성에 의한 것으로 판단된다. 결정립의

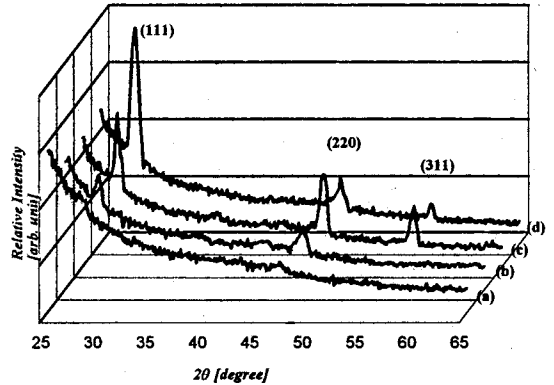


그림 1. 증착 및 열처리 실리콘박막 시료의 X선 회절패턴
(a) 비정질 스퍼터링 시료 (b) 다결정 스퍼터링 시료 (c) 열처리 스퍼터링 시료 (d) 열처리 화학기상증착 시료

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of as-deposited and post-annealed silicon film samples
(a) amorphous sputtering sample (b) poly-crystalline sputtering sample (c) post-annealed sputtering sample (d) post-annealed LPCVD sample

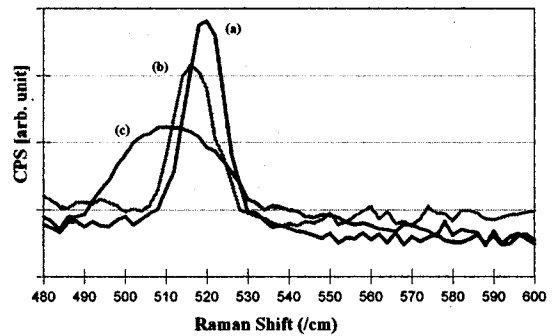


그림 2. 증착 및 열처리 실리콘박막 시료의 Raman 스펙트럼
(a) 열처리 화학기상증착 시료 (b) 열처리 스퍼터링 시료 (c) 다결정 스퍼터링 시료

Fig. 2. Raman spectra of as-deposited and post-annealed silicon film samples
(a) post-annealed LPCVD sample (b) post-annealed sputtering sample (c) poly-crystalline sputtering sample

크기를 유추할 수 있는 (111) 방향 X선 회절피크 및 라만스펙트럼의 상대강도를 비교할 때 결정립의 조대성에 있어 화학기상증착시료의 상대적우위는 관찰되나, 스퍼터링시료의 결정성도 비교적 우수한 것으로 확인되었다. 결정결함정도에 있어 얻어진 화학기상증착(약 4.5/cm) 및 스퍼터링(약 6.3/cm) 시료의 분광피크 최대반치폭은 비교적 낮은 결정결함의 고품위의 결정성을 보여주고 있다. 다결정 증착 스퍼터링시료의 X선회절 및 라만분광 분석은 불완전 결정화상태를 나타내고 있다. 부유결합 구조에 기인한 결정화막의 높은 응력에 의한 불안정 결정화 및 상변태상태의 비정질상 존재 결정특성이 광폭의 라만 분광피크로 관찰되었다.

고상결정화 열처리온도에 따른 시료별 (111) X선 피크의 평균강도 변화를 그림 3에 나타내었다. 화학기상증착시료는 600-650°C 온도에서 높은 결정성장이 유지되어 680°C에서 최대결정립 성장 후 그 이상의 온도에서는 높은 핵생성률에 의한 결정립크기의 감소가 관찰되었다. 스퍼터링시료의 결정성은 열처리온도의 상승에 따라 향상되었으나 (220) 및 (311) 방향의 다결정성장 영향으로 결정 포화온도가 680°C에서 관찰되었다. 예상된대로 조대결정립 성장을 위한 다결정증착 시료의 증착 후 열처리 영향은 미비한 것으로 나타나고 있다.

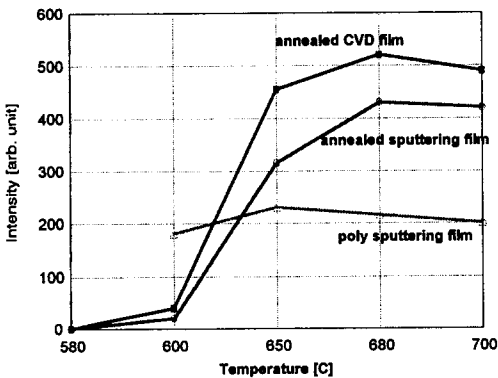


그림 3. 열처리 온도에 따른 실리콘박막 시료의 X선 (111) 회절피크의 평균 상대강도

Fig. 3. Average intensity of Si (111) XRD peak versus post-annealing temperatures

그림 4, 5에 보이는 바와 같이 고상결정화에 대한 스퍼터링시료의 증착온도 영향은 고온증착 시료의 고품위결정성으로 관찰되었다. 이는 높은 증착온도에 의한 흡착 실리콘원자의 이동도 증대에 기인한

것으로 판단된다. 200°C 증착시료는 결정화 열처리에도 다결정증착 스퍼터링시료와 유사한 불완전 결정특성을 라만분석에서 보여주고 있다. 200°C로 증착된 스퍼터링시료의 결정화는 얻어졌으나 결정화전이 및 결정성에 대한 증착온도 영향은 큰 것으로 확인되었다.

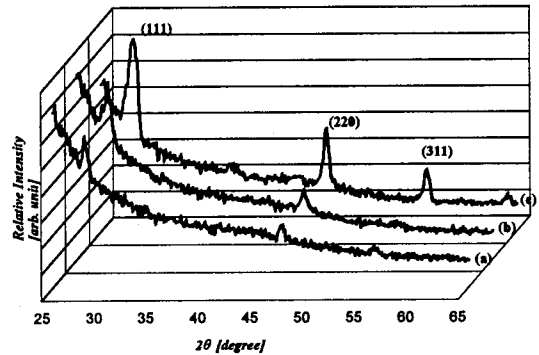


그림 4. 스퍼터링 증착온도에 따른 열처리(680°C, 3시간) 스퍼터링 시료의 X선 회절패턴 (a) 200°C (b) 350°C (c) 485°C

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of post-annealed sputtering samples as a function of sputtering deposition temp.

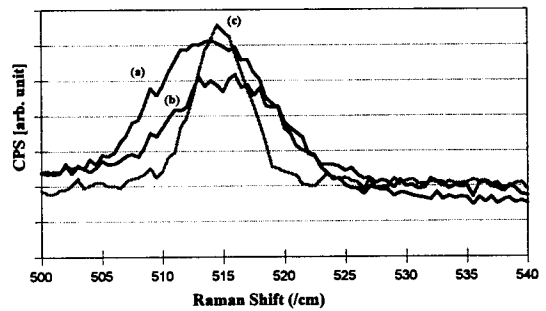


그림 5. 스퍼터링 증착온도에 따른 열처리(680°C, 3시간) 스퍼터링 시료의 Raman 스펙트럼 (a) 200°C (b) 350°C (c) 485°C

Fig. 5. Raman spectra of post-annealed sputtering samples as a function of sputtering deposition temp.

(a) 200°C (b) 350°C (c) 485°C

결정화에 대한 스퍼터링 수소분압에 의한 성막의 수소화 영향은 매우 큰 것으로 나타나고 있다. 그림 6의 라만분광에 나타난 바와 같이 수소유량비(약

12-15sccm) 3:1 (H₂:Ar)의 시료에서 최적결정성을 관찰하였다. 낮은 수소유량의 고온(485°C) 증착시료에서 얻어진 라만분광의 비정질상과 수소유량의 증가에 따른 결정성향상을 고려할 때 고상결정화거동에 대한 수소분압 영향은 증착온도보다 매우 크며 직접적인 것으로 확인되었다.

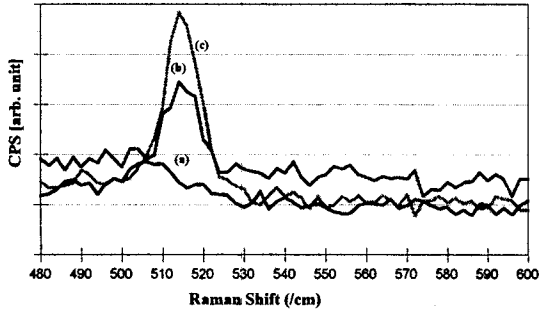


그림 6. 수소가스 유량비(Ar:H₂)에 따른 열처리 스퍼터링시료의 Raman 스펙트럼

(a) 2:1 (b) 1:2 (c) 1:3

Fig. 6. Raman spectra of post-annealed sputtering samples as a function of Ar:H₂ flow ratio

(a) 2:1 (b) 1:2 (c) 1:3

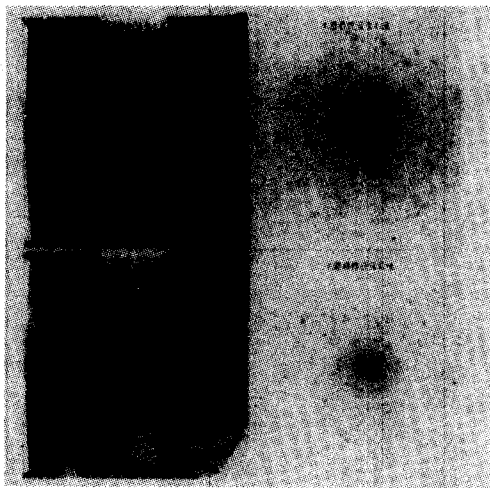


그림 7. 열처리 (a) 저압화학기상증착 및 (b) 스퍼터링시료의 TEM 표면미세구조 및 회절패턴

Fig. 7. TEM plane-view micrograph and diffraction patterns of post-annealed (a) LPCVD and (b) sputtering samples

그림 7은 화학기상증착 및 스퍼터링 결정화시료에 대한 투과전자현미경의 암시야상 표면미세구조 및 회절패턴을 나타낸다. 미세쌍정 중심의 결정립성상으로 유추되는 깃털모양의 타원형 결정립이 증착기구에 관계없이 관찰되고 있으며 이는 직경 100nm 범위에서 나타난 제한시야 회절패턴의 다결정성으로도 확인되고 있다. 결정화 스퍼터링 및 화학기상증착시료의 결정립크기는 약 0.25 μ m, 0.32 μ m 으로 관찰되었으며 이는 X선 회절분석에서도 나타난 스퍼터링시료의 높은 다결정성에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결론

스퍼터링 및 저압화학기상증착 수소화비정질 실리콘박막의 고상결정화거동에 대한 증착기구 및 스퍼터링 증착변수 영향을 조사하였다. 비정질막의 증착기구에 대한 고품위결정성에 있어 화학기상증착이 스퍼터링보다 우수한 것으로 관찰되었고 이는 화학기상증착 시 수소화성막에 대한 낮은 수소유량에 기인한 것으로 판단된다. 얻어진 화학기상증착의 고품위결정성은 X선 회절분석 및 TEM 시야상의 조대결정립특성 및 거의 단결정 분광파장에 근접한 라만분석으로 관찰되었다. 본실험으로 스퍼터링 증착 수소화비정질 실리콘박막의 고상결정화는 확인되었고 라만분석에 나타난 결정성 또한 다결정 스퍼터링 증착 실리콘박막보다는 우수하며 소자용용도 가능할 것으로 사료된다. 그러나, 스퍼터링박막은 상대적으로 높은 다결정성으로 조대결정립 형성에는 어려움이 있는 것으로 판단된다. 스퍼터링시료의 결정화 열처리 온도는 650°C이하로 관찰되었으나 비정질 혼재 결정상으로 확인되었다. 스퍼터링시료의 최적결정성은 680°C에서 3시간의 열처리로 얻어졌다. 고상결정화에 대한 스퍼터링 수소분압 영향은 매우 큰 것으로 관찰되었고 수소화 성막물성 제어에 대한 스퍼터링 증착변수 조절의 어려움이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 시립인천대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. P.G. Le Comber, W.E. Spear, A.Ghaith, "Amor-

- phous Silicon Field Effect Device and Possible Application", *Electron Letters* Vol. 15, pp. 179-181, 1979
2. T. Yamashita, T. Matsumoto, Shimada, Y. Akebi, M. Kubo, K. Fujioka, "A Very Small Ploy-Si TFT-LCD for HDTV Projectors", *SID '94 Digest*, pp. 83-86, 1994
 3. M. Matsuo, T. Hashizume, S. Inoue, M. Miyasaka, S. Takenaka, H. Ohshima, "1.3-in. Full-Color VGA Poly-Si TFT-LCDs with Completely Integrated Drivers", *SID '94 Digest*, pp. 87-90, 1994
 4. J.I. Woo, H.J. Ihm, J. Jang, "Polycrystalline Silicon Thin Film Transistors Deposited at Low Substrate Temperature by Remote Plasma Chemical Vapor Deposition Using SiF_4/H_2 ", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 65, pp. 1644-1646, 1994
 5. Y.H Kim, "Characteristics of Low-Temperature Polysilicon Thin Film Transistors", *한국재료학회지* Vol. 5, no. 2, pp. 203-207, 1995
 6. R. Tarao, H. Saito, S. Sawada, Y. Goto, "Advances in Liquid Crystals for TFT Displays", *SID '94 Digest*, pp. 233-236, 1994
 7. T.Y. Ma, M. Racanelli and D.W. Greve, "Characteristics of TFTs Fabricated from Polycrystalline UHV/CVD Si and Ge-Si Films", *Electrochemical Society Fall Meeting*, Oct., pp. 192-207, 1990
 8. T.Y Ma, K.C. Park, S.H. Kim, "Fabrication and Characteristics of Low Temperature Polycrystalline Silicon Thin Film Transistors for Displays", *대한전자공학회논문지*, Vol. 28, no. 2, pp. 67-72, 1991
 9. N. Ibaraki, "Future of Amorphous Si TFTs and Their Fabrication Technologies", *Japan Display '92*, pp. 205-208, 1992
 10. K. Nakazawa, K. Tanaka and N. Yamauchi, "Polycrystalline Silicon Film Formation at Low Temperature Using a Microcrystalline Silicon Film", *Jpn J. Appl. Phys.* Vol. 28, no. 4, pp. 569-572, 1989
 11. R. Kakkad, J. Smith, W.S. Lau, and S.J. Fonash, "Crystallized Si Films by Low-Temperature Rapid Thermal Annealing of Amorphous Silicon", *J. Appl. Phys.* Vol. 65, no. 5, pp. 2069-2072, 1989
 12. S.K. Joo and S.W. Lee, "Metal Induced Lateral Crystallization of Amorphous Silicon Films", *1st TFT LCD international workshop SNU, Jan.*, pp. 308-319, 1995
 13. 김성기, 박규창, 황명학, 장진, "RF전력과 수소화 석이 RP-CVD에 의한 저온 다결정 실리콘의 특성에 미치는 영향", *Korean Appl. Phys.* Vol. 7, no. 1, pp. 19-25, 1994
 14. 김형택, 김영관, "기계적 damage 활성화효과에 대한 수소화 및 비수소화 비정질규소박막의 고상결정화 거동", *한국재료학회지*, 제6권, 4호, pp 436-445, 1996