

Crystallization of a-Si:H thin films deposited by RF plasma CVD method

Y.T. Kim[†], G.E. Jang*, B. Hong**, S.J. Suh and D. H. Yoon

School of Metallurgical & Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

**Department of Materials Science & Materials Engineering, Chungbuk University, Cheongju 361-763, Korea*

***School of Electrical & Computer Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea*

(Received November 14, 2000)

Abstract Thin films of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) of different compositions were deposited on Si(100) wafer and glass by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). In the present work, we have investigated the effect of the rf. power on the properties, such as optical band gap, transmittance and crystallinity, of crystalline silicon thin films. Raman data show that the material consists of an amorphous and crystalline phase for the co-presence of two peaks centered at 480 and 520 cm^{-1} . X-ray spectra confirmed of crystallites with (111) orientation at 300W. The transmittance of thin films was measured by UV-VIS spectrophotometer. In addition, Si-H chemical bondings were studied by Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy.

플라즈마 화학기상증착법으로 성장시킨 수소화 비정질 규소박막의 결정화

김용탁[†], 장건익*, 홍병유**, 서수정, 윤대호

성균관대학교 금속·재료 공학부, 수원, 440-746

*충북대학교 금속·재료 공학부, 청주, 361-763

**성균관대학교 전기전자컴퓨터 공학부, 수원, 440-746

(2000년 11월 14일 접수)

요 약 RF plasma CVD법에 의해 증착된 비정질 실리콘 박막은 Si(100) 웨이퍼와 유리에 각각 증착되었다. 본 연구에서는 RF power가 미세결정 실리콘 박막의 광학적 밴드갭(E_g), 투과도 그리고 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. 라만 분광분석 결과 미세결정 실리콘은 480 과 520 cm^{-1} 에서 두개의 피크 즉, 비정질과 미세결정의 혼상으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었고, XRD 분석에서도 (111) 방향의 피크가 RF power 300 W에서 관찰되었다. 또한, 박막의 투과도는 자외/가시부 분광 광도계를 이용하였으며, 적외 흡광 스펙트럼을 사용하여 실리콘과 결합하고 있는 수소의 형태를 고찰하였다.

1. 서 론

디지털 산업의 시대로 예견되는 21세기에 있어 소형·다기능 소자의 제조 산업은 반도체 산업 중에서 차세대 정보 표시기로 기존의 음극선관(CRT)을 대체할 정보 표시 소자로 박형, 경량, 고밀도, 고정세 평판표시소자(flat panel display) 개발이 최근 활발히 진행되고 있다. 현재 상용화되고 있는 대부분의 액정 표시 소자는 표시 화소의 구동소자로 수소화 비정질 실리콘 박막 트랜지스터(a-Si:H TFT)

를 응용하고 있다. 이 박막 트랜지스터의 활성 박막인 실리콘의 비정질 특성은 소자의 전기적 특성 및 신뢰성을 저하시키고 있으며 대화면 액정 표시소자 구동의 어려움으로 보고되고 있다[1, 2]. 대면적 저소비전력, 투사형 및 패널 구동회로 집적형 액정 표시 소자는 고품의 결정성(조대결정 및 낮은 결정결함)의 다결정(polycrystalline) 실리콘 박막트랜지스터 응용을 연구하고 있다[3, 4]. 현재 비정질 박막을 재결정화하는 방법으로는 크게 관상료에 의한 고상 결정화(SPC), 레이저 어닐링 액상결정화(LPC), 급속결정화(RTP) 및 급속원소 유입 고상결정화(MIC) 등으로 분류할 수 있다[5-7].

본 연구는 고품위 다결정 실리콘 박막을 위한 플라즈마 화학기상 증착기구의 응용실험으로써 저온(<200°C)에서

[†]Corresponding author

Tel: 031-290-7388

Fax: 031-290-7371

E-mail: ytkim@mail.skku.ac.kr

RF power에 의해 비정질 실리콘에서 결정화되는 정도를 관찰하였으며, 증착전 수소 플라즈마 처리를 통하여 비정질 실리콘 박막의 결정화 특성 비교를 통해 결정화에 대한 증착기구 성막, 박막물성 영향 및 최적 플라즈마 화학 기상 증착 조건을 연구하고자 한다.

2. 실험 방법

비정질 실리콘 박막에 결정화를 시키기 위한 장비로 플라즈마 화학기상 증착(PECVD)법을 이용하였으며 증착 조건은 Table 1에 정리 되었다. 본 장비는 증착을 위한 reaction chamber와 시편 취조실인 load/unload chamber로 구성되어 있다[8]. 13.56 MHz의 RF power source를 사용하였으며 평행 평판형 전극구조로 막을 균일하게 성장시키기 위하여 마주보는 전극으로부터 샤워 형태로 원료 기체를 분사하였다. 또한 막 부착면이 아래를 향한 depo-up 방식으로 되어 있다. 증착을 위한 시편으로 p형 Si 웨이퍼 (100)와 soda 유리가 사용되었으며, 증착을 하기에 앞서 비정질 규소 박막의 결정화를 촉진시키기 위한 방법으로 수소 플라즈마 전처리를 행하였다. 전처리 압력은 0.5 torr를 유지하며 20 sccm이 주입되었고 전처리 시간은 60분간 행하였다. 실리콘 웨이퍼 기판의 세척은 황산용액으로 90°C에서 10분간 침전 후 D.I. water로 초음파 세정 후 HF (hydrofluoric acid)용액으로 SiO₂를 식각하였다. 유리 기판의 세척은 표면에 있는 유기물제거를 위해 D.I. water, 아세톤, 메탄올의 순으로 각각 10분씩 초음파 세정 및 질소(N₂) 건조를 실시하였다.

결정화의 기준으로는 XRD 분석을 통해 얻었으며, 40 KV, 300 mA로 20°에서 60°까지 8°/min의 스캔속도로 측정하여 시료의 결정성이 분석되었다. 결정화정도 및 결정결합평가를 위해 라만 분광분석이 응용되었고 Ar 레이

저(514.5 nm)를 사용하였다. 결정화에 대한 조사 포논(phonon)피크 파장범위를 400~600/cm로 설정하여 실리콘 비정질상(480/cm)의 다결정 전이정도를 단결정 피크파장(520/cm)을 기준으로 관찰하였다. 자외/가시부 분광 광도계(UV/VIS spectrophotometer)를 이용하여 측정된 박막의 투과도로 Tauc plot을 이용하여 관찰되는 광학적 밴드갭(E_g)을 비정질 실리콘과 비교 분석하였다. 또한 적외 흡광 스펙트럼을 사용하여 실리콘과 결합하고 있는 수소의 형태를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 저온에서 RF power 변화에 따라 RF plasma CVD법으로 증착된 비정질 실리콘 박막(a)과 미세결정 실리콘 박막의 결정화(b)에 대한 증착기구 영향이 X 선 회절상으로 분석되었다. 온도는 150°C, RF power의 범위는 10~400 W로 변화를 주었으며, 300 W에서 Si(111) 배향

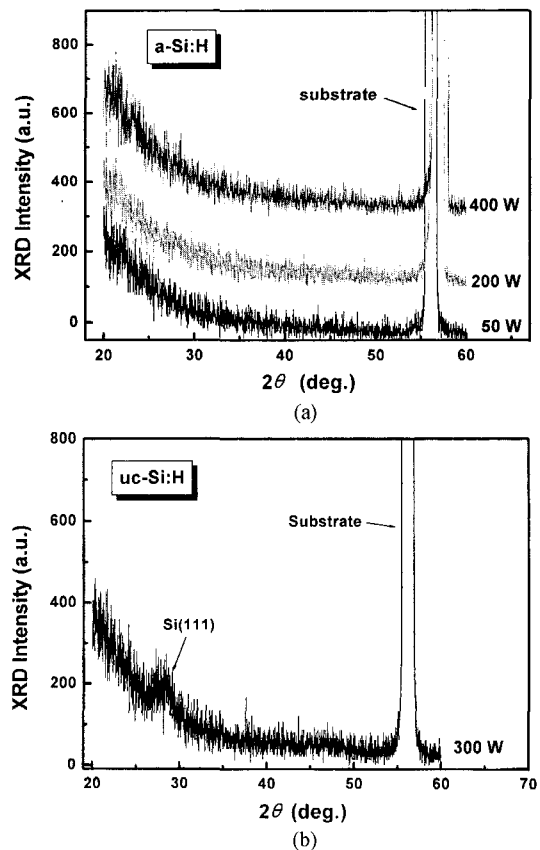


Fig. 1. XRD peaks of amorphous silicon film (a) and crystallized silicon film (b).

Table 1
Range of deposition parameter for investigation of process parameter effects

Parameter	Range
Base pressure	$<2 \times 10^{-5}$ torr
RF frequency	13.56 MHz
RF power	5~400 W
Substrate temperature	150~400°C
Working pressure	1.6~2.4 torr
Excitation gas	H ₂ (100~500 sccm)
Reaction gas	SiH ₄ (10 % in H ₂ , 10~30 sccm)
Deposition time	30 min
Deposition ratio	35.3~42.3 Å/min
Thickness	1060~1270 Å

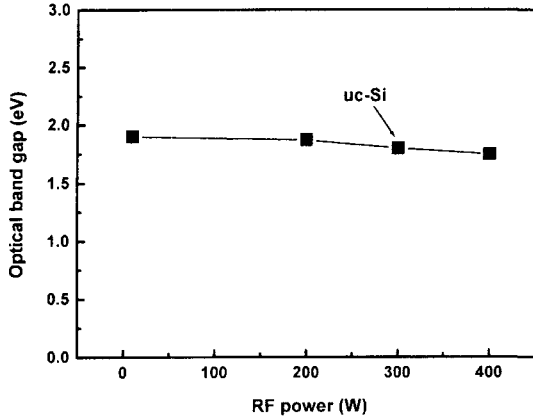


Fig. 2. Optical band gap of amorphous and crystallized silicon films.

성의 결정상이 관찰되었다(Fig. 1(b)). 따라서 RF power가 증가함에 따른 미세결정화의 진행여부를 알 수 있으며, 또한 증착전에 수소 플라즈마 전처리가 비정질 실리콘 박막의 결정화에 긍정적인 영향을 미친 것으로 사료된다. 이러한 결정성에 대하여는 라만 산란으로부터도 같은 경향이 얻어지고 있다. 다른 배향성을 갖는 (220)($2\theta = 47.2$)와 (311)($2\theta = 55.8$)는 관찰되지 않았다.

RF plasma CVD 법으로 증착 되어진 실리콘 박막의 E_g 를 구하기 위해 UV-VIS spectrophotometer로 유리에 성장시킨 박막을 300~1100 nm까지의 범위에 걸쳐 투과도를 측정하였다. 측정 결과로부터 구해지는 박막의 투과도를 이용하여 흡수계수를 구할 수 있었다. Fig. 2에는 Fig. 1의 증착 조건과 동일한 조건에서 증착되었고, 흡수계수를 이용하여 Tauc's plot[9]을 이용하여 RF power 변화에 따라 형성된 비정질 실리콘과 미세결정 실리콘에서의 E_g 를 나타내었으며, 비정질 실리콘의 E_g (1.75 eV)과 미세결정 실리콘의 E_g (1.80 eV)이 큰 변화가 없음을 확인할 수 있

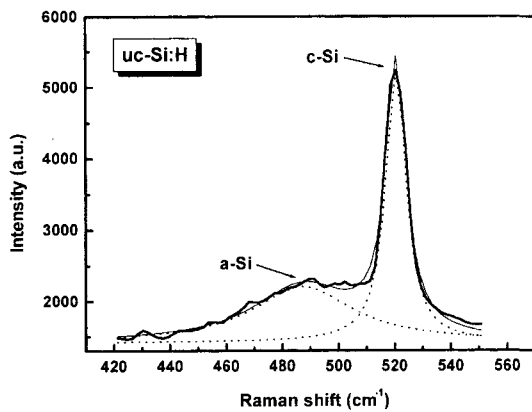


Fig. 3. Raman spectra of crystallized silicon film.

었다.

Fig. 3은 온도 150°C, $\text{SiH}_4:\text{H}_2 = 1:10$, RF power 300 W, 압력 2.4 torr에서 제조된 미세결정 실리콘 막의 결정구조, 입계특성 및 결정화 분율에 대한 라만 분광 분석을 나타내었다. 단결정 실리콘은 파장이 520 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타나고, 비정질 실리콘은 480 cm^{-1} 에서 넓은 피크[10]가 나타난다. 이때 미세결정 자리로 피크가 480 cm^{-1} 부근에서 봉우리 형태를 취하고 있는데 그 이유는 미세결정 실리콘에 비정질성의 요소가 남아서 라만신호에 기여한 것으로 판단된다. 이와 같은 특징은 X선 분석의 (111) 회절피크(Fig. 1(b))에도 일치하고 있다. 한편 성장된 결정이 다결정으로 나타날 경우 결정격자 상수의 불균일성에 의해 결정화 피크 파장 이동(510~515 cm^{-1})이 발생하는데 본 연구에서는 피크 파장 이동이 관찰되지 않았다. 따라서 Fig. 3으로부터 미세결정 실리콘은 비정질 실리콘 네트워크에 국부적으로 결정화된 구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다.

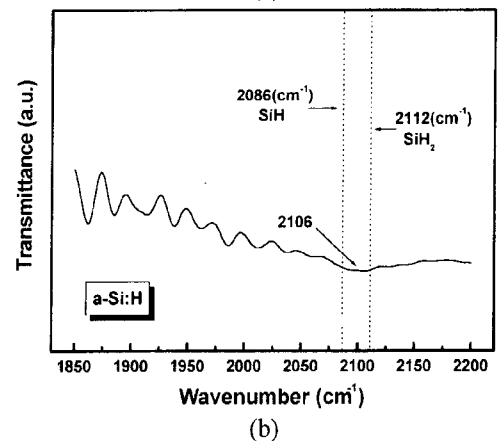
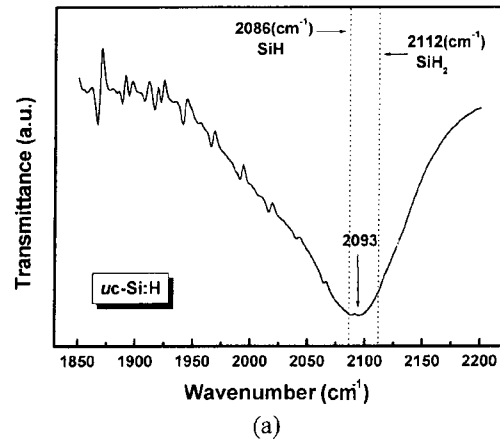


Fig. 4. Infrared spectra of $\mu\text{c-Si:H}$ film (a) and a-Si:H film (b).

비정질 실리콘의 경우 실리콘 원자가 random network를 이루고 그속을 수소가 결합하여 dangling bond(미결합수)의 많은 부분을 보상하고 있다. Dangling bond 모두가 Si-H 결합으로 보상되어 있는 것이 바람직하나 그 외에 SiH₂ 등의 결합이 포함되어 있다. 또한 적외흡광 스펙트럼의 측정으로부터 미세결정 실리콘 막 중에는 SiH₂ 결합이 많이 존재하는 것으로 알려져 있다[11].

Fig. 4는 미세결정 실리콘(a)과 비정질 실리콘(b)의 적외흡광 스펙트럼을 나타내었다. 막 특성과 관련이 있는 피크는 2086 cm⁻¹의 SiH에 의한 흡수와 2112 cm⁻¹의 SiH₂에 의한 흡수 크기의 비로 이 값이 클수록 일반적으로 광전도도가 높은 것으로 알려져 있다[12].

Fig. 4(a)에 미세결정 실리콘의 SiH, SiH₂ 스펙트럼을 나타내었으며 결정화가 생성되면서 넓은 피크 영역을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서, 미세결정 실리콘은 미세결정립이 비정질 네트워크중에 존재하고 그 미세결정립의 주변을 수소가 둘러싼 구조라고 사료된다. Fig. 4(b)의 비정질 실리콘의 경우는 피크가 작게 관찰되는데 이와 같은 이유는 수소의 결합 상태에 대하여 살펴보면 기판온도가 높게 될수록(300°C까지), 그리고 RF 전력이 작게 될수록 SiH 결합이 SiH₂ 결합보다도 지배적으로 된다. 이러한 경향은 저온영역에서는 SiH_x로 표시되는(성막에 기여하는 활성종) 성분의 흡착에 의해 표면 확산 계수가 감소하고, 고온영역에서는 수소의 탈리[13]에 의해 표면확산계수가 감소하여 결정화가 방해됨과 동시에 SiH, SiH₂ 피크가 사라진다. 그러므로 RF 전력은 비정질 네트워크에서 미세결정화에 크게 영향을 미치며 미결정화를 생성시키기 위한 RF 전력의 하한, 상한이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 미세결정화에 대한 온도 의존성에 대하여는 K. Prasad [14]이 보고하고 있으며 glow discharge 법에 있어서도 같은 효과가 검토되고 있다.

4. 결 론

화학기상 증착법으로 성장시킨 미세결정 실리콘의 증착변

수의 영향을 실험한 결과 300 W에서 Si(111) 배향성의 결정상이 관찰되었으며, 증착전에 수소 플라즈마 전처리과 비정질 실리콘 박막의 결정화에 긍정적인 영향을 미친 것으로 사료된다. 이때의 E_g은 비정질과 비슷한 1.8 eV를 나타내었다. 라만 분광 분석에서 비정질과 미세결정의 혼상을 관찰하였으며, 이와 같은 특징은 X선 분석의 (111) 회절 피크에도 일치하고 있다. 따라서 비정질 실리콘의 결정화에 대한 영향으로 증착변수 중 RF power 의존성의 조절이 확인되었다.

참 고 문 헌

- [1] P.G. Le Comber, W.E. Spear and A. Ghaith, *Electron Letters* 15 (1979) 179.
- [2] T. Yamashita, T. Matsumoto, Shimada, Y. Akebi, M. Kubo and K. Fujioka, *SID '94 Digest* (1994) 83.
- [3] M. Matsuo, T. Hashizume, S. Inoue, M. Miyasaka, S. Takenaka and H. Ohshima, *SID '94 Digest* (1994) 87.
- [4] J.I. Woo, H.J. Ihm and J. Jang, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1644.
- [5] S. Takenaka, M. Kunii and H. Kurihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29,12 (1990) 2380.
- [6] 이상도, 김형준, *한국진공학회지* 4, 1 (1995) 77.
- [7] 이은구, 박진성, 이재갑, *한국재료학회지* 5, 2 (1995) 197.
- [8] Y.T. Kim, W.S. Yang, H. Lee, B. Hong and D.H. Yoon, *J. Kor. Asso. Crystal Growth* 10, 1 (2000) 1.
- [9] J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627.
- [10] S. Takenaka, M. Kinil, H. Oka and H. Kurihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L2380.
- [11] K. Tanaka, K. Nakagawa, A. Matsuda, M. Matsumura, H. Yamamoto, S. Yamasaki, H. Okushi and S. Tizima, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 Suppl. 20-1 (1981) 267.
- [12] Denise C. Marra and Erik A. Edelberg, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16(6) (1998) 3199.
- [13] J.-L. Guizot, K. Nomoto and A. Matsuda, *Surface Science* 244 (1991) 22.
- [14] K. Prasad, Ph. D. thesis, Institute of Microtechnology, University of Neuchatel (1991).