

Crystallization behavior of Amorphous Silicon with Al and Ni

Soon-Gyu Kwon, Kyoong Choi,[†] Byung-Ik Kim, and Jin-Ha Hwang*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

*Department of Material Science and Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

(Received January 25, 2006; Accepted March 21, 2006)

Al과 Ni를 이용한 비정질 실리콘의 결정화 거동

권순규 · 최 균[†] · 김병익 · 황진하*

요업기술원

*홍익대학교 신소재공학과

(2006년 1월 25일 접수; 2006년 3월 21일 승인)

ABSTRACT

Metal-Induced Crystallization (MIC) of amorphous silicon (a-Si) using aluminum and nickel as catalysts were performed with a variation of metal thickness and temperature. Raman results showed that the crystallization of a-Si depended on the thickness of aluminum while not on nickel. Nickel that forms silicide nodules during annealing simply catalyzed the formation of crystalline silicon (c-Si) while aluminum was consumed and transferred during MIC, which resulted in more complex microstructural characteristics. Crystalline silicon after MIC had elongated shape with a twin along the long axis. Morphological change after Aluminum-Induced Crystallization (AIC) showed more equiaxial grains. The nucleation and growth mechanism of AIC was discussed.

Key words : MIC, AIC, Metal-induced, Crystallization

1. 서 론

결정질 실리콘(c-Si)은 비정질 실리콘(a-Si)에 비해 이송자의 이동도(carrier mobility)가 높고 온도에 대한 높은 안정성으로 인해 박막 트랜지스터 및 태양전지로서의 응용이 기대되고 있다.¹⁻³⁾ 일반적으로 비정질 실리콘은 600°C 이상에서 24시간 혹은 그 이상의 열처리를 통해서만 결정화가 일어나며 이는 생산성의 저하와 기판 유리의 손상을 가져오기 때문에 촉매 금속을 이용하여 저온에서 단시간에 열처리하여 결정화를 유도하는 방법이 많이 연구되고 있다.^{4,5)} 이를 금속 유도 결정화(Metal Induced Crystallization : MIC)라고 하는데 크게 안정적인 규화물을 형성하는 금속인 Ni, Pd 등과 규화물을 형성하지 않는 Al, Au, In 등으로 나뉘 수 있으며 각각에 대하여 결정화 기구 및 효율적인 소자의 제조에 관한 폭 넓은 연구가 진행되고 있다.^{6,7)}

AIC(Aluminum Induced Crystallization)는 NIC(Nickel Induced Crystallization)와는 다른 기구로 진행되는 것으로 알려져 있다. 니켈은 안정한 실리사이드를 형성하는 금속

으로 생성된 실리사이드가 결정화된 실리콘의 선단에 결정(nodule)을 형성하여 이 실리사이드를 통한 용해 재석출 과정이 결정화의 가장 중요한 기구로 보고되고 있다.⁸⁾ 반면, 알루미늄은 실리사이드를 형성하지 않으며 실리콘 내의 용해도도 낮아서 공융 온도인 577°C까지는 특별한 상(phase)을 형성하지 않는다. 단 알루미늄 내에서의 실리콘의 확산속도가 빨라서 알루미늄 내로의 용해 재석출 과정이 결정화의 주요 기구로 작용할 것으로 추정되고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 RTP(Rapid Thermal Processor)를 이용하여 550°C의 열처리 온도에서 10분간 열처리 함으로써 비정질 실리콘을 결정화 시켰다. 촉매 금속으로는 서로 다른 결정화 기구를 갖는 것으로 잘 알려진 Al과 Ni를 사용하여 열처리 시에 나타나는 미세조직의 변화를 관찰하였다. 또한 이와 관련된 데이터를 분석하여 결정질 실리콘의 생성 기구에 대하여 토론하였다.

2. 실험 방법

Corning 1737 유리를 기판으로 사용하였고 plasma-enhanced CVD (PECVD) 공정으로 2000 Å 두께의 SiO₂ 중간층(buffer layer)를 형성시키고 그 위에 500 Å의 비정질 실리콘 박막을 제조하였다. Fig. 1에 모식도로 표시된 RF-mag-

[†]Corresponding author : Kyoong Choi

E-mail : knchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2454 Fax : +82-2-3282-2419

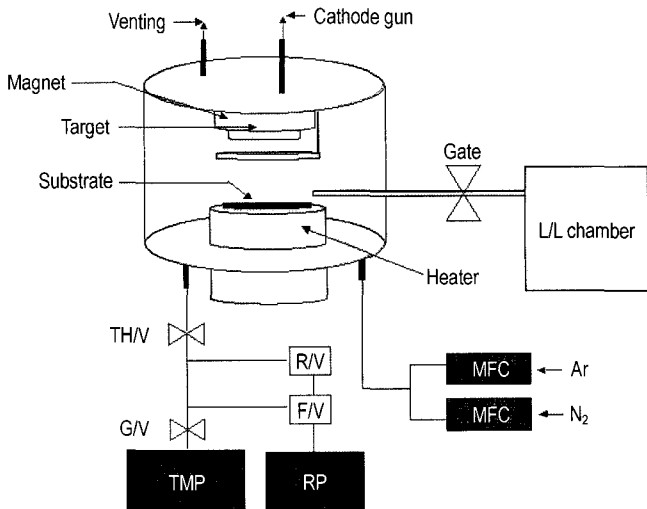


Fig. 1. RF magnetron sputtering system used in deposition of aluminum layer.

neutron sputtering 장치(Ultech Co., Ltd., Korea)를 이용하여 30~700 Å의 두께를 갖는 Ni 및 Al 층을 증착하였다. 제조된 시편의 단면 미세조직을 Fig. 2에 나타내었다. 결정화 공정은 rapid thermal processor(UTR, Ultech Co., Ltd., Korea)를 이용해서 550°C에서 600°C까지 5% H₂/N₂ 환원 분위기에서 열처리하였다.

AIC의 경우, 잔류하는 알루미늄을 50~55°C의 표준 식각 용액(인산 80%, 초산 5%, 질산 5%, 증류수 10%)에서 제거한 후 전기적 특성을 평가하였다. 박막의 두께는 단차측정기(Step Profilometer, Kosaka ET-3000, Kosaka Co., Ltd., Japan)로 측정하였다. 비정질 실리콘의 결정화 정도는 Raman Spectrometer(HORIABA, Jobin Co., Ltd., France)를 이용하여 평가한 후 'peakfit' 프로그램을 이용하여 결정화도를 정량화하였다. 미세구조는 원자간력 현미경(Atomic

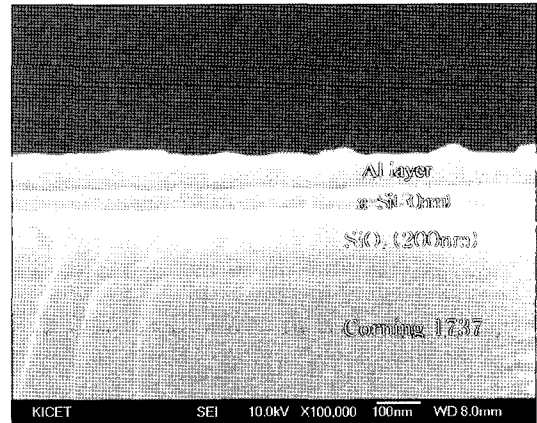


Fig. 2. Cross-sectional SEM micrograph of fractured sample before the heat-treatment.

Force Microscope, JSPM-5200, JEOL)과 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, JEM-2000EX, JEOL Co., Ltd., Japan)을 이용하여 관찰하였다. TEM 분석을 위하여 49% 불산에서 유리 기판을 제거하고 실리콘 박막을 카본 그리드 위에 올려 시편을 제작하였다. 전기적 특성은 4-point probe(CMT-SR1000N, AIT Co., Ltd., Korea)와 Hall effect measurement(HMS-3000, ECOPIA Co., Ltd., Korea)를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄과 니켈 박막을 각각 증착하여 RTP로 550°C에서 10분간 열처리한 시편의 라만 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. AIC 시편의 경우, 알루미늄 막의 두께가 30 Å 일 때 480~500 cm⁻¹에 걸쳐 강도가 낮고 넓은 피크를 보이다가 알루미늄 층이 두꺼워 질수록 520 cm⁻¹ 부근에서 강도가 크고 폭이 좁은 피크가 관찰되었다. 이와는 달리 NIC

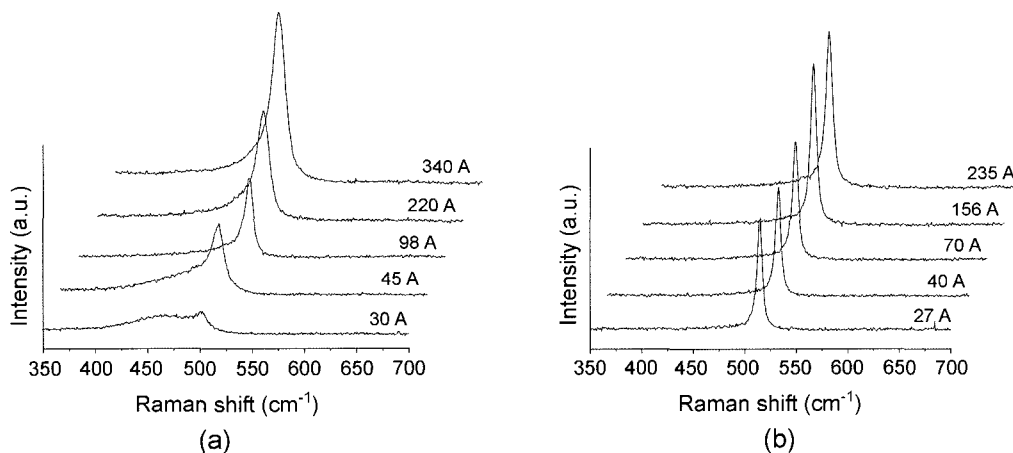


Fig. 3. Raman spectra of Si films annealed at 550°C for 10 min after deposition of (a) aluminum and (b) nickel.

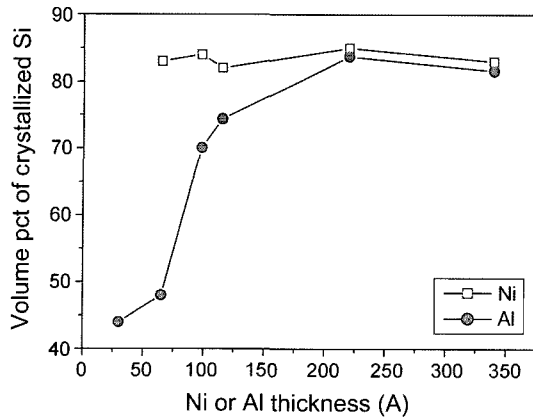


Fig. 4. Volume fraction of crystallized silicon after heat-treatment at 550°C for 10 min with the given metal thickness.

시편의 경우에는 니켈 층의 두께에 상관없이 520 cm^{-1} 부근에서 비교적 일정한 강도의 피크가 관찰되었다. 일반적으로 결정질 실리콘의 라만 피크는 520 cm^{-1} 에서 나타나는 것으로 알려져 있고 비정질 실리콘과 공존할 때 두 상의 분율은 라만 피크의 상대 강도 및 면적으로 나타낼 수 있다. 두 종류의 실리콘의 분율을 확인하기 위하여 'peakfit' 프로그램을 이용하여 상대적인 비율을 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. AIC의 경우, 결정질 실리콘의 비율은 Al 층의 두께가 증가함에 따라 급속히 증가하다가 Al 층과 a-Si 층의 비율이 0.4가 되는 지점을 지나면서 80% 내외의 결정화 분율을 나타내면서 포화되는 것으로 평가되었다. 한편, NIC의 경우에는 Ni 층의 두께에 상관없이 80% 이상의 결정화 분율을 보였다.

이처럼 Ni와 Al층의 두께가 결정화 거동에 있어서 다른 양상을 보이는 것은 서로 다른 결정화 기구를 갖고 있기 때문이다. 니켈은 안정한 실리사이드를 형성하는 금속으로 생성된 실리사이드가 결정화된 실리콘의 선단에 결정(nodule)을 형성하여 이 실리사이드를 통한 용해 재석출 과정이 결정화의 가장 중요한 기구이다.⁸⁾ 또한 실리콘 내에 니켈의 용해도가 거의 없어서 형성된 실리사이드 결정은 결정화가 진행되더라도 실리콘 결정의 선단에 남아 계속 비정질 실리콘을 결정화하는 역할을 한다. 이는 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 NIC에 의해 결정화가 유도된 실리콘의 미세 구조가 침상형으로 나타나는 원인이 된다. 따라서 NIC 과정에서는 규화물이 형성되는데 필요한 최소한의 Ni가 존재하면 Ni 층의 두께에 관계없이 결정화가 유도된다.

Ni와는 달리 Al은 안정한 규화물을 형성하지 않는다. Al과 Si의 상태를 살펴 보면 약 550°C에서 Al에서의 Si의 용해도는 약 2 at% 정도¹⁰⁾이고 Al 층 내에서 실리콘 원자들은 빠른 확산속도를 나타낸다.¹¹⁾ 따라서 결정질 실리콘

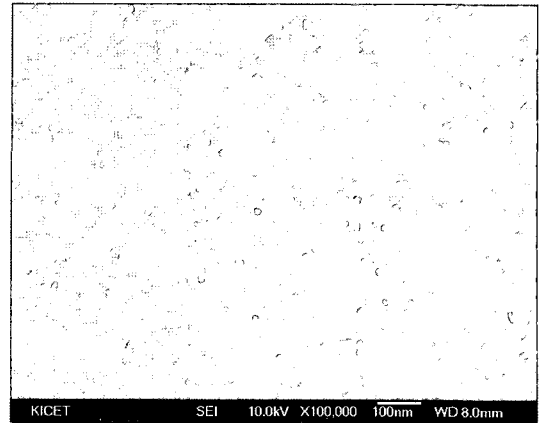


Fig. 5. SEM micrograph of Ni catalyzed crystallized silicon annealed at 550°C for 10 min.

과 비정질 실리콘 간의 알루미늄에 대한 용해도 차이에 의해 Al 층으로의 용해 확산 재석출의 과정을 거치면서 결정화가 진행된다. 그리고 결정화가 진행되는 동안 Si에서의 Al의 낮은 용해도(약 0.01 at%)¹⁰⁾ 때문에 결정화가 종료된 시점에서 두 상이 서로 공존하게 되며 남아있는 Al 층은 식각을 통해 제거될 수 있다.

알루미늄은 붕소와 함께 잘 알려진 p-type 도펀트이다. 따라서 AIC과정에서 생성된 결정질 실리콘은 p-type 특성을 나타내게 된다. Fig. 6는 표면에 남아있는 Al 층을 식각하기 전후의 면저항의 변화를 나타낸 것이다. 식각 전에는 열처리 온도 및 알루미늄 층의 두께가 증가함에 따라 면저항이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 잔류된 알루미늄을 식각한 후의 면저항은 약 $10\text{ k}\Omega/\text{sq}$ 로 거의 일정하게 나타났다. 이것은 앞서 말한 바와 같이 실리콘 내 Al의 용해도에 해당하는 수준으로 고용되었음을 의미한다.

10, 20, 25 nm 두께의 Al 층을 증착한 후 550°C에서 10분간 열처리한 시편의 TEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. AIC에 의해 결정화된 실리콘은 침상형의 미세구조를 갖는 NIC 실리콘과는 달리 비교적 등방형(equiaxed)의 입자 형상을 나타내었다. Fig. 7(a)의 시편은 그 회절 패턴에서도 알 수 있듯이 비정질 실리콘 및 나노결정 실리콘이 공존하는 것으로 판단되며 이는 Figs. 3 및 4의 Raman 결과와도 일치하는 것이다. Al 층의 두께가 증가할수록 결정화가 진행되면서 평균 입자크기도 증가하였는데 Fig. 7(a), (b), (c)의 각각의 평균 입자크기는 30 nm, 80 nm, 120 nm 정도이었다. Selected Area Electron Diffraction Pattern (SAEPD) 상의 모든 peak는 결정질 실리콘과 일치하였고 Fig. 7(b)와 (c)에서는 결정화가 거의 종료된 것으로 판단된다.

Fig. 7(b)와 (c)에서 void가 관찰되는데 이것이 TEM 시편의 제조 중에 생성된 것인지를 확인하기 위하여 같은

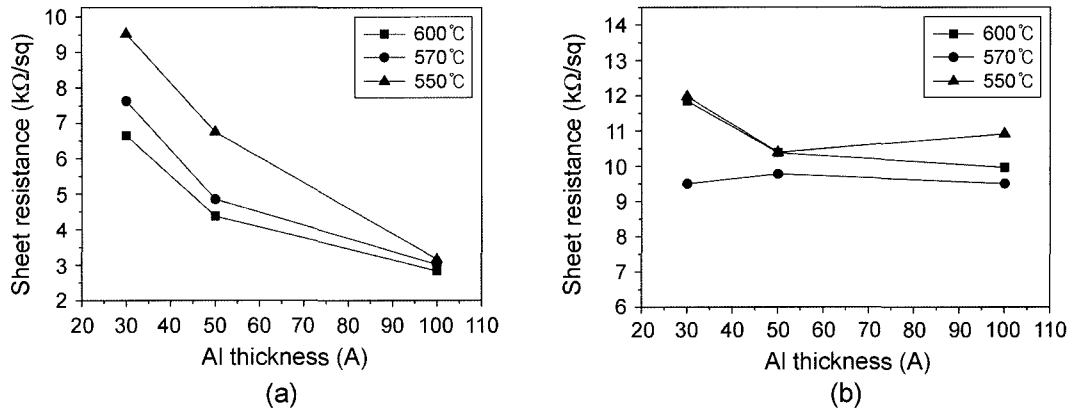


Fig. 6. Sheet resistance measured by four-point probe (a) before and (b) after etching of the residual Al as a function of Al layer thickness and annealing temperature.

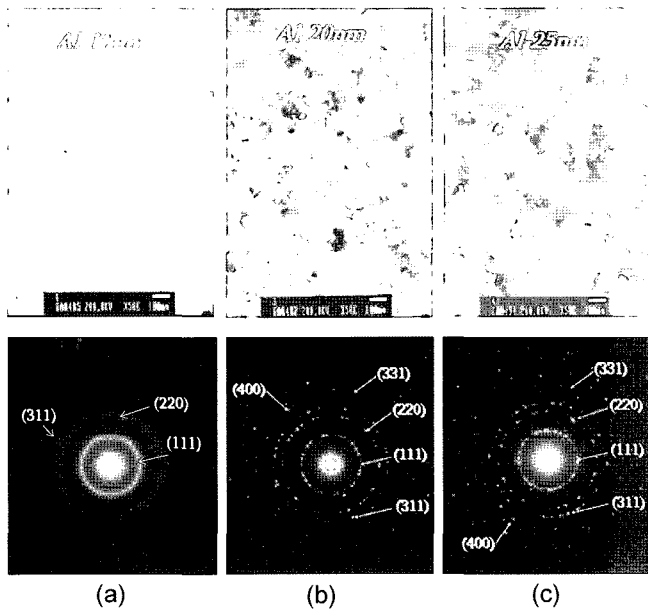


Fig. 7. TEM bright-field images and their SAEDPs of crystallized samples after annealing at 500°C for 10 min with (a) 10 nm, (b) 20 nm, and (c) 25 nm of aluminum thickness.

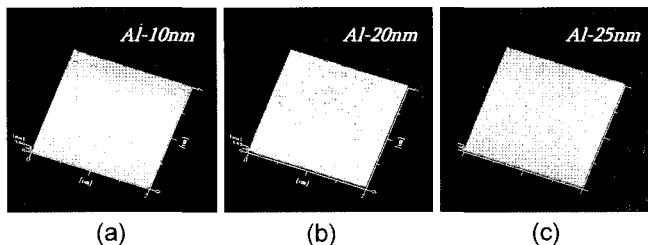


Fig. 8. Atomic force micrographs of crystallized samples after AIC annealing at 500°C for 10 min with (a) 10 nm, (b) 20 nm, and (c) 25 nm of aluminum thickness.

시편들을 원자간력 현미경(AFM)으로 관찰하여 Fig. 8에 나타내었다. 관찰 결과 Fig. 8에서 관찰되는 검은 점들은 깊이 50 nm 정도의 void임이 확인되었다. 이러한 void는 결정화 이후 실리콘 모상 내에 잔류하는 Al 입자가 에칭 과정에서 용해됨으로써 나타나는 것이라고 판단된다. Nast 등¹²⁾에 의하면, AIC 공정에서 결정화의 종결 여부는 void의 유무로 알 수 있으며, 500°C에서 결정화할 때 30분 이상의 유지시간이 필요하다고 보고하였다. 각 시편에서의 평균 조도(rms)는 6 nm에서 8 nm 정도로 측정되었다.

AIC 공정에서 결정화 기구는 다른 금속들(Au, Sb, In)에서 보고된 바와 같이 알루미늄 금속이 공유결합을 하고 있는 실리콘의 결합을 금속 결합성으로 바꾸면서 안정한 결정화 실리콘 상으로 전이되는 활성화 에너지를 낮추는 것으로 추정¹³⁾되고 있으나 아직 구체적인 모델은 제시된 바 없다. AIC를 이용하면 폴리 실리콘을 기판 위에 에피탁시로 성장시키는 것이 가능하므로 이 방법을 이용하여 p-형 실리콘 층을 제조하여 태양전지에 응용하려는 시도¹⁴⁾가 있었다. 특히 Al 층을 하부에 제조한 후 a-Si 층을 올려서 열처리하면 Al 층이 c-Si 층으로 치환되면서 치밀한 p-Si 층을 제조할 수 있으며 이를 층 교환(layer exchange)법이라고 한다.⁹⁾ 이는 결정질 실리콘의 핵생성이 알루미늄의 입계 근처에서 선택적으로 발생하며 입계를 통한 실리콘 원자의 확산에 의해 성장이 지배됨을 의미한다. 이런 층 교환 법은 제조과정이 간단하고 단시간에 좋은 품질의 결정질 실리콘을 제조할 수 있으나 결합의 조절, 표면 조도의 개선 등 해결해야 할 과제가 많이 남아있으며 이를 해결하기 위해서는 핵생성 및 성장 기구에 대한 연구가 선행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

알루미늄을 촉매 금속으로 이용하여 실리콘과의 공용

온도인 577°C 전후에서 10분간 열처리한 결과 Al 층의 두께에 따라 실리콘 결정의 크기와 결정화도가 다르게 나타났다. Al/Si 층의 두께비가 40% 이상일 경우에는 거의 결정화가 종결되었다. 실리콘 결정의 크기는 수 십에서 수 백nm 정도로 Al 층의 두께에 따라 성장하였고 알루미늄의 예칭 후에는 입자크기 정도의 void가 형성되었다. 또한 열처리 후 실리콘의 비저항은 $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로 측정되었고 캐리어(hole)의 농도는 $2.8 \times 10^{18} \cdot \text{cm}^{-3}$ 으로 나타났다.

REFERENCES

1. O. Nast, S. Brehme, D. H. Neuhaus, and S. R. Wenham, "Polycrystalline Silicon Thin Films on Glass by Aluminum-Induced Crystallization," *IEEE Trans. Electron Devices*, **46** [10] 2069-68 (1999).
2. Z. Jin, K. Moulding, H. S. Kwok, and M. Wong, "The Effects of Extended Heat Treatment on Ni Induced Lateral Crystallization of Amorphous Silicon Thin Films," *IEEE Trans. Electron Devices*, **46** [1] 78-82 (1999).
3. W. K. Kwak, B. R. Cho, S. Y. Yoon, S. J. Park, and J. Jang, "A High Performance Thin-Film Transistor Using a Low Temperature Poly-Si by Silicide Mediated Crystallization," *IEEE Electron Device Lett.*, **21** 107-09 (2000).
4. G. Radnoczi, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, S. F. Gong, and M. A. Hasan, "Al Induced Crystallization of a-Si," *J. Appl. Phys.*, **69** [9] 6394-99 (1991).
5. K. H. Kim, S. J. Park, A. Y. Kim, and J. Jang, "Growth of Large-Grain Poly-Si by FE-SMC," *J. Non-Cryst. Solid*, **299-302** 83-6 (2002).
6. F. A. Quli and J. Singh, "Transmission Electron Microscopy Studies of Metal-Induced Crystallization of Amorphous Silicon," *Mater. Sci. and Eng.*, **B67** 139-44 (1999).
7. J. B. Lee, C. J. Lee, and D. K. Choi, "Influences of Various Metal Elements on Field Aided Lateral Crystallization of Amorphous Silicon Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** 6177-81 (2001).
8. S. Y. Yoon, S. J. Park, K. H. Kim, and J. Jang, "Metal-induced Crystallization of Amorphous Silicon," *Thin Solid Films*, **383** 34-8 (2001).
9. O. Nast and S. R. Wenham, "Elucidation of the Layer Exchange Mechanism in the Formation of Polycrystalline Silicon by Aluminum-Induced Crystallization," *J. Appl. Phys.*, **88** [1] 124-32 (2000).
10. J. L. Murray and A. J. McAlister, "Aluminum-Silicon," in *Binary Alloy Phase Diagrams*, T. B. Massalski, Ed., p. 211, ASM Int., Materials Park, OH, 1990.
11. J. O. McCaldin and H. Sankur, "Diffusivity and Solubility of Si in the Al Metallization of the Integrated Circuits," *Appl. Phys. Lett.*, **19** [12] 524-27 (1971).
12. O. Nast, T. Puzzer, L. M. Koschier, A. B. Spruol, and S. R. Wenham, "Aluminum-Induced Crystallization of Amorphous Silicon on Glass Substrates Above and Below the Eutectic Temperature," *Appl. Phys. Lett.*, **73** [22] 3214-16 (1998).
13. J. H. Kim and J. Y. Lee, "Al-Induced Crystallization of an Amorphous Si Thin Film in a Polycrystalline Al/Native SiO₂/Amorphous Si Structure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** [4A] 2052-56 (1996).
14. S. Gall, *et al.*, "Large-Grained Polycrystalline Silicon on Glass for Thin-Film Solar Cells," *Thin Solid Films*, in press.