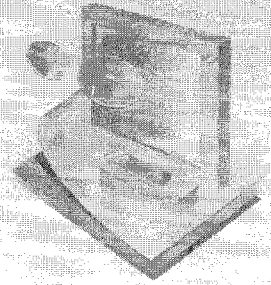


반도체용 실리콘 개발 동향



김시준 석사과정 (연세대 대학원 전기전자공학과) | 김현재 교수 (연세대 전기전자공학과)

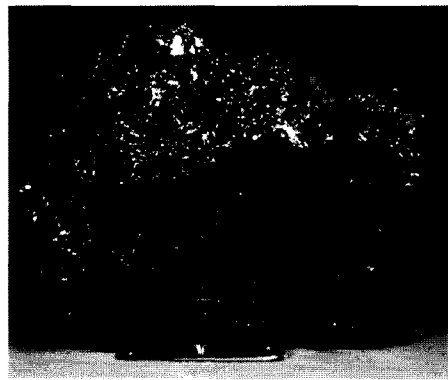
1. 서론

우리가 일반적으로 말하고 있는 실리콘이란 물질은 크게 Silicon과 Silicone 두 가지로 구분이 될 수 있다.

실리콘 (Silicon)은 석영암의 미세 잔여물인 모래로 규토라고도 불리며, 지각에 존재하는 가장 풍부한 원소 가운데 하나이다. 지각 내의 질량비는 27.7%로 산소에 이어 두 번째로 많은 비중을 차지하고 자연 상태에서는 실리카 (Silica)나 규산염 (Silicate)과 같은 무기물의 형태로 존재하고 있다. 실리콘은 인류의 역사에서 기술적으로 중요한 물질로 간주되어 왔고, 초기에 석영과 규토 기반의 암석은 오래 보존할 수 있도록 만들어졌으나 그 이후에는 유리와 세라믹 기술이 개발되었고 현대의 반도체 공업에서 가장 많이 사용되는 물질로 자리 잡게 되었다. 그 이유는 열적, 기계적 안정성이 우수하며, 도핑에 의해 전기적 특성의 변화가 쉽고, 풍부하며, 산화를 통해 우수한 절연막을 형성할 수 있다는 많은 장점을 가지고 있기 때문이다. 기술 발전의 역사와 경향을 바탕으로 실리콘 (Silicon)기술은 앞으로도 지속적인 발전을 해 나갈 것으로 기대되고 있다.

그림 1은 실리콘의 모습을 보여준다.

반면, 실리콘 (Silicone)은 유기기를 함유한 규소 (Organo-silicone)와 산소 등이 화학결합으로 서로 연결된 모양의 폴리머를 의미한다. 실리콘 (Silicone)



(a)



(b)

그림 1. 실리콘 ((a) Silicon, (b) Silicone).

은 무기성과 유기성을 겸비한 독특한 화학재로서 여러 형태로 응용되고 있으며, 대부분의 산업분야에서 필수적인 고기능재료로써 쓰이고 있다. 19세기 후반 합성된 실리콘 (Silicone)의 화학식 R_2SiO 가 케톤의 R_2CO 와 유사했던 관계로 Silico-Ketone (규소케톤)이라 불렀으며, 이것이 다시 줄어 Silicone (실리콘)이라 명명하게 되었다. 여기서, 케톤은 저분자량의 유기화합물이지만, 실리콘 (Silicone)은 폴리머이고 화학구조상의 유사성은 없다.

2. 유기 실리콘 기술 개발 동향

실리콘 (Silicon)에 관한 연구는 거의 막바지에 이르고 있는 실정이다. 실리콘에 관한 전기적 특성을 비롯하여, 유기기가 결합되어 있는 규소가 실록산 결합 (Si-O-Si)에 의해 연결돼 생긴 폴리머인 실리콘 (Silicone)의 다양한 응용까지 많은 연구가 되었고, 이미 상용화되어 우리 곁에서 알게 모르게 많은 것들이 이용되고 있다.

앞으로 전개될 내용은 이 중에서도 가장 많이 응용되고 있는 분야인 반도체 분야에서 사용되는 실리콘 기술에 대해 언급할 것이다. 따라서 지금부터 언급되는 실리콘은 Silicon을 의미하는 것으로 통일한다.

자연 상태에 존재하는 실리카 (Silica)는 여러 가지 화학 반응을 거쳐서 반도체 공정에서 사용 가능한 실리콘 물질로 변환된다. 현재 반도체 공정에서 사용되고 있는 실리콘 물질들은 일반적으로 실리카 등의 물질들을 금속 실리콘 (Metallurgical-grade Silicon : MGS)으로 제작한 다음에 이것을 순화하기 쉬운 화합물로 바꾸어 정제한 후, 고순도의 실리콘을 얻는 방식으로 제작되고 있고 일반적인 방법은 다음과 같다. 먼저, 실리카와 탄소를 섞은 뒤 전기로에서 가열하여 탄소가 실리콘을 치환하면서 95-98% 이상의 순도를 갖는 금속 실리콘을 얻는다. 그것을 염화수소 기체와 반응시켜 $SiHCl_3$ 를 얻는 과정이 수행되고 이는 실리콘 프리커서로 널리 이용되는 물질 가운데 하나로, 높은 온도에서 수소와 반응하여 고순도의 다결정 실리콘으로 변환한다. 이 다결정 실

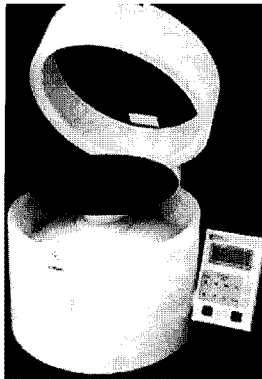
리콘은 Electronic-grade 실리콘 (EGS)으로 불리고 이것은 단결정 실리콘 및 실리콘 박막의 성장에 필요한 프리커서 물질의 제조에 이용되고 있다.

단결정 실리콘 기판을 형성하는 방법으로 대표적인 것은 Czochralski 성장법을 들 수 있고, 이것은 EGS 물질을 도가니에서 녹인 뒤 단결정 시드에 접촉시켜 인상시키는 방법으로 결합이 없는 실리콘 잉곳을 형성하는 방법이다. 이를 통하여 제작된 단결정 실리콘 반도체는 $1360 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 이동도를 보이는 등 우수한 특성을 지닌 반도체 소자를 제작하는데 이용되고 있다. 하지만 이러한 성장법은 박막 형태의 실리콘 반도체를 제작하기 위한 방법으로 사용될 수 없다는 단점을 가지고 있다. 따라서 현대에 널리 사용되는 디스플레이 응용 가능한 박막 형태의 실리콘 반도체는 Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD) 등의 증착 장비를 통해 제작된다. 실리콘 박막의 제조에 이용되는 프리커서는 대표적으로 모노실레인 (Monosilane : SiH_4), SiH_2Cl_2 , SiH_4 등을 들 수 있다. 모노실레인은 CVD 내에서 열분해 반응을 통해 실리콘 박막으로 변환된다. 하지만, 이러한 방법은 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온을 필요로 하며, 저압 분위기를 만들기 위한 진공 장비를 필요로 하는 단점을 지니고 있다.

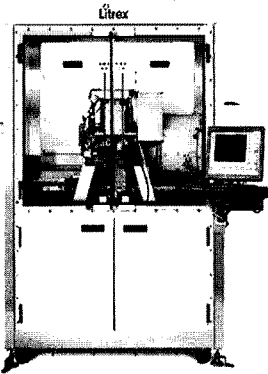
따라서 실리콘 연구 중 하나로 실리콘의 액상 제조 공정에 대한 연구가 국내의 기관에서 진행되고 있다. 이는 기존 고가의 진공 장비를 이용한 것에 비하여 단순한 공정이고 그에 따라 가격도 저렴할뿐더러, 상대적으로 높은 생산율을 얻을 수 있는 등 큰 장점을 가지고 있다. 그럼에도 불구하고 액상 제조 공정에서 핵심 기술이라고 할 수 있는 Si-Si 결합을 기본으로 하는 여러 종류의 Polysilane 물질로부터 실리콘 (Silicon)만을 얻는 방법이 매우 어렵다보니, 세계적으로 연구 성과는 아직까지 미흡한 실정이다.

그림 2는 액상 제조 공정 기술에서 이용될 수 있는 장비들의 사진이다. 그림 2의 좌측은 스펀코터이고, 우측은 잉크젯 법을 이용할 수 있는 장비이다. 이들 장비를 통하여 빠르고 간편하게 박막을 제작할 수 있다.

기존의 실리콘 액상 제조 공정은 Tetraethoxysilane (TEOS) 등의 실리콘 알콕사이드 (Silicon



(a)



(b)

그림 2. 액상 제조 공정 기술에 이용되는 장비 ((a) 스피너 코터, (b) 잉크젯).

Alkoxide) 물질을 프리커서로 사용하여 이산화규소 (SiO₂) 박막을 제작하는 데에 초점이 맞춰져 있었다. 또한, 최근에는 다양한 폴리실레인을 이용하여 절연막 (Insulator)을 제작하고 이를 이용한 TFTs 특성을 확인한 결과들도 보고되고 있다. 하지만, 아직까지 그 특성은 기존의 진공장비를 이용한 고가의 공정에 비해 좋지 않으므로 더 많은 연구가 필요하다. 더구나 액상 제조 공정을 이용하여 TFTs 채널 층의 제작은 그 특성이 완벽하지는 않지만 현재까지 일본의 시모다 그룹만이 성공을 한 것으로 알려져 있다. 그림 3은 현재까지 보고된 액상 제조 기술을 이용한 SiO₂ 제작에 이용된 프리커서들과 공정에 대한 간략

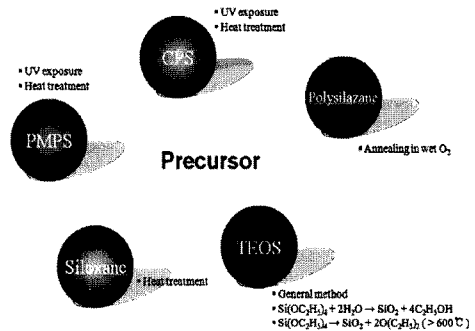


그림 3. 현재까지 보고된 SiO₂ 제작에 이용되는 프리커서들.

한 설명들이다. 이 그림에서 Polymethylphenylsilane (PMPS)는 본 연구실에서 액상 제조 공정을 이용한 TFTs 제작을 위한 프리커서로 개발되고 있는 것으로 순수한 실리콘과 SiO₂ 절연막층을 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

3. 유기 실리콘 국의 개발 동향

일본에서는 세이코 엡슨 (Seiko Epson)社의 시모다 (Shimoda) 그룹이 Polysilane을 이용한 TFT의 액상 제조 공정에 대한 연구를 진행하고 있다. 그 결과로 2004년에 [-SiH₂NH-]를 기반으로 하는 Polysilazane을 프리커서로 하는 연구를 통하여 이산화규소 (SiO₂)와 유사한 박막을 얻을 수 있었다 [2]. 그 후, 시모다 그룹은 2006년 네이처 (Nature)지에 실린 논문을 통하여 새로운 프리커서 물질로 TFT의 특성 결과를 얻는 데에 성공하였음을 보였다 [3]. 그들은 그림 4와 같은 구조로 TFT를 제작하였다. 그림 4(a)을 보면 액상 제조 공정 기술의 하나라고 할 수 있는 잉크젯 법을 사용하였음을 쉽게 알 수 있다. 이 논문에서는 최초로 솔루션 공정을 사용하여 실리콘 반도체 물질을 제작하였으며, 이를 채널층으로 활용한 비정질 실리콘 박막 트랜지스터를 제작하였다고 보고하였다. 이 연구에서는 실리콘과 수소만을

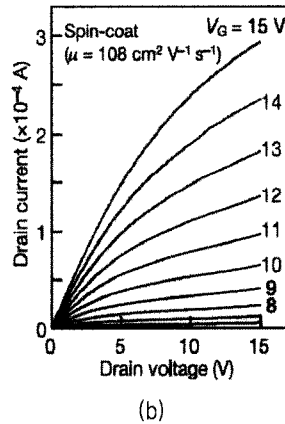
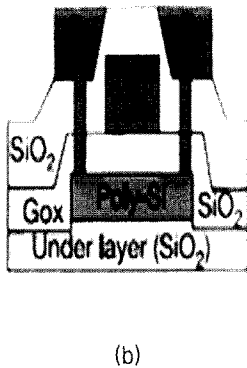
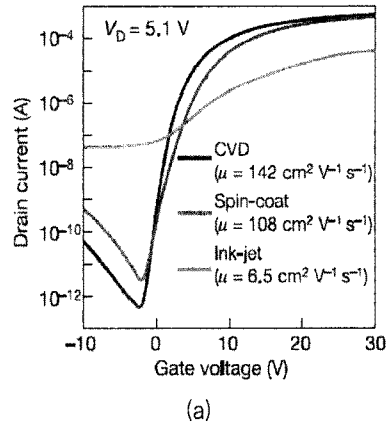
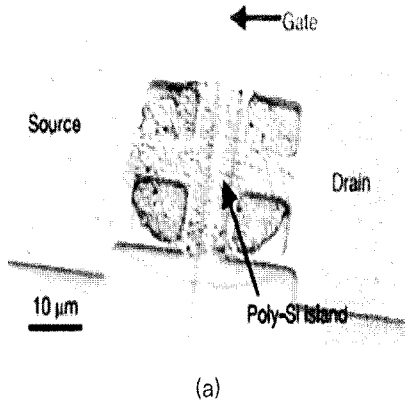


그림 4. 잉크 제팅 액상 공정으로 제작된 LTPS TFTs의 구조 (자료 : [3] 2006 Nature).

그림 5. 액상 공정으로 제작된 LTPS TFT의 전기적 특성 (자료 : [3] 2006 Nature).

포함하는 Cyclopentasilane (CPS) 물질을 Precursor (앞에서 언급한 새로운 프리커서)로 사용하여 실리콘 박막을 형성하였으며, 레이저 어닐링을 통해 다결정 실리콘 (poly-Si) 박막을 형성하여 박막 트랜지스터의 채널 층으로 사용하였다.

이 논문에서 제작된 박막 트랜지스터는 6.5 cm²/Vs의 이동도와 10³에 이르는 on/off 비율을 보여주고 있다. 이는 그림 5(a)에 나와 있는 TFT Transfer 곡선을 통하여 구해질 수 있는 값들이다.

성공적인 실리콘 반도체 물질의 제작에도 불구하고 시모다 그룹의 연구는 CPS를 통해 제작된 반도체 물질 자체의 물성에 대한 연구가 충분히 이루어 지

지 못하였으며, 또한 공기 중의 산소와 쉽게 반응하여 발화하는 불안정한 특성을 지닌 CPS를 프리커서로 사용하였기 때문에 공정상의 어려움이 존재하며, CPS 물질의 제작이 용이하지 않다는 단점을 가지고 있다.

CPS를 이용하여 그들은 2007년 SiO₂를 제작하였고, 이를 이용하여 절연막 층을 모두 액상 제조 공정을 이용하여 제작한 TFT의 전기적 특성을 얻을 수 있었다. 하지만, 이 역시도 기존의 공정에 의한 것에 비하여 그 특성은 좋지 못하였다. 그림 6은 2007년 발표된 액상 제조 공정에 의한 SiO₂가 생성되었음을 보이는 사진이다.

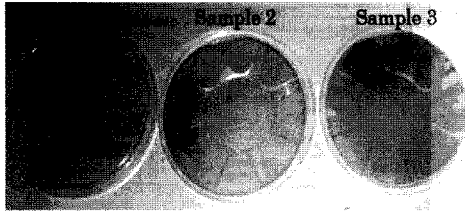


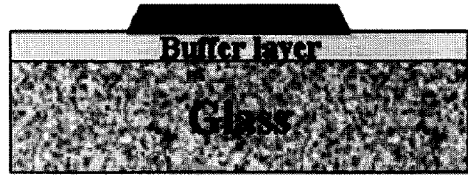
그림 6. 액상 공정으로 제작된 SiO₂ Sample (자료 : [4] 2007 SID).

시모다 그룹 외에도 와타나베 (A. Watanabe) 그룹 역시 2000년에 SiCl₄ 프리커서를 이용하여 실리콘 클러스터 (Silicon Cluster)를 제작했다는 결과를 보고하였다 [5]. 그들은 a-Si:H에 수소 원자를 노출시킴으로써 탈수소화가 일어났고, 그 결과 Si 네트워크가 재배열되었다고 보고하였다.

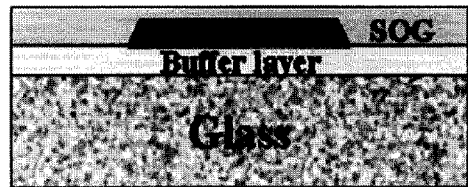
4. 유기 실리콘 국내 개발 동향

액상 제조 공정을 이용한 실리콘 기술은 현재까지는 대부분 일본에서 선두에서 이끌고 있으며, 국내에서는 최근에 몇몇 결과들이 보고되고 있는 실정이다. 그 중에서도 2008년 IEEE에 장진 그룹에서 실록산 (Siloxane)을 이용하여 SiO₂와 유사한 결과를 얻었음을 보고하였다 [7]. 그들은 MICC (Metal Induced Crystallization Using a Cap Layer) 방법을 이용하여 TFT의 채널 층을 결정화하였으나, 여전히 액상 제조 공정을 포함하여 제작된 TFT의 전기적 특성은 기존 공정에 비하여 뒤처지고 있음을 확인하였다. 그림 7은 게이트 절연막을 액상 제조 공정을 이용한 Inverted-staggered poly-Si TFTs의 제작 과정을 표현한 것이다.

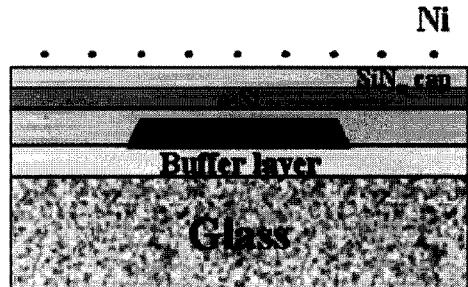
한편, 본 연구실에서도 액상 제조 공정에 관한 연구를 진행하고 있다. 일본의 시모다 그룹과 동일한



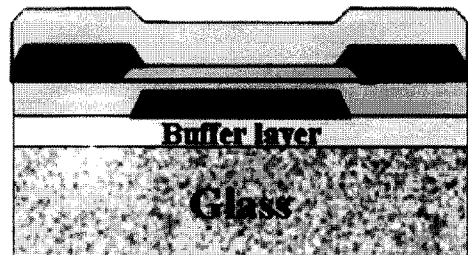
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 7. 액상 제조 공정을 이용한 poly-Si TFT 제작 과정 (자료 : [7] 2008 IEEE).

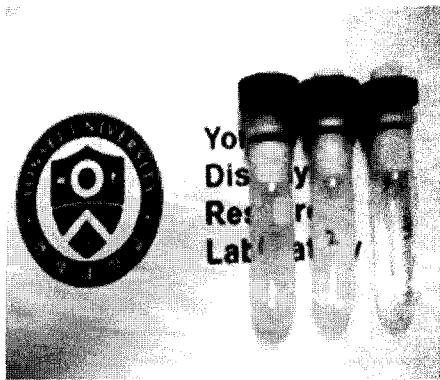


그림 8. 광중합에 따른 CPS 변화 (자료 : 본연구실).

프리커서인 CPS에서부터 새로운 프리커서를 이용하여 TFT 액상 제조 공정 연구를 활발히 진행하고 있다. 그림 8은 본 연구실에서 얻은 CPS의 광중합에 따른 특성의 결과를 보여주는 사진이다. CPS 외에 액상 상태의 폴리실레인을 얻는 것에는 성공하였고, 그 물질을 이용하여 순수한 실리콘과 절연막 역할을 할 수 있는 SiO₂를 얻기 위한 연구가 지속되고 있다. 그리하여 현재 Applied Physics Letter (APL), European Materials Research Society (EMRS) 등에 결과를 보고 할 예정이다. 게다가 본 연구실에서는 더 나아가 모든 TFT 공정을 액상 제조로 하는 소자 개발을 최종 목표로 하고 있다.

아직까지 국내에서는 TFT의 채널 영역까지 액상 제조 공정을 이용하여 제작하는 실리콘 기술이 보고 되고 있지는 않지만, 최근 들어서 그 연구 성과가 조금씩 보고되고 있다. 머지않아 국내 기술 수준도 TFT를 액상 제조 공정이 가능한 데까지 도달하게 될 것으로 여기며, 더 나아가 기존 공정에 비하여 뒤쳐 지지 않는 전기적 특성을 얻어 내어 향후 몇 년 내에 액상 제조 기술의 상용화를 이루길 바란다.

참고 문헌

[1] <http://www.dowcorning.co.kr/>
 [2] T. Shimoda et al., "Poly-Si Thin-Film Transistors

Using Polysilazane-Based Spin-On Glass for All Dielectric Layers" SID, 2004.

[3] T. Shimoda et al., "Solution-processed silicon films and transistors" Nature, 2006.
 [4] T. Shimoda et al., "Solution-Processed SiO₂ Films Using Hydrogenated Polysilane Based Liquid Materials" SID, 2007.
 [5] A. Watanabe et al., "Effect of Hydrogen Plasma Treatment of Formation of Amorphous Silicon Film Using Organosoluble Silicon Cluster as a Precursor" JJAP, 2000.
 [6] <http://www.litrex.com/>
 [7] J. Jang et al., "Inverted Staggered Poly-Si Thin-Film Transistor With Planarized SOG Gate Insulator" IEEE, 2008.

저자|약력



성 명 : 김시준

- ◆ 학 력
- 2008년
- 연세대 전기전자공학과 공학사
- 현재
- 연세대 대학원 전기전자공학과 석사과정



성 명 : 김현재

- ◆ 학 력
- 1991년
- 연세대 세라믹공학과 공학사
- 1993년
- Columbia 대학 전자재료공학과 공학석사
- 1996년
- Columbia 대학 전자재료공학과 공학박사

◆ 경 력

- 1996년 - 2005년 삼성전자 LCD총괄 수석연구원
- 2004년 - 2005년 프랑스 Ecole Polytechnique 조빙교수
- 2004년 - 현재 SID (Society for Information Display) 학술위원
- 2005년 - 현재 연세대 전기전자공학과 부교수
- 2006년 - 현재 한국정보디스플레이학회 (KIDS) 총무이사
- 2006년 - 현재 대학전기학회 (KIEE) 편집위원
- 2007년 - 현재 한국전기전자재료학회 (KIEEME) 편집위원