

유리 기판을 이용한 비정질 실리콘 박막의 결정화

김필규*, 문승재**, 정성호*

*광주과학기술원 기전공학과, **한양대학교 기계공학과

Laser Induced Crystallization of Amorphous Si Films on Glass Substrates

P. K. Kim*, S. J. Moon** and S. H. Jeong*

*Department of Mechatronics, Gwangju Institute of Science & Technology

**School of Mechanical Engineering, Hanyang University

Abstract

Crystallization of 100 nm thick amorphous silicon (*a-Si*) films on glass substrates was carried out by using a double laser irradiation method. Depending on *a-Si* deposition method or glass types, the quality of crystallized silicon film varies significantly. For *a-Si* films deposited with high concentration of impurities, large grains or high crystallinity can not be achieved. Crystallization with different *a-Si* deposition methods confirmed that for the polycrystallization of *a-Si* films on glass substrates, controlling the impurity density during substrate preparation is critical.

Key words: Laser induced crystallization, Glass substrate, Diffusion, Impurity effects

1. 서론

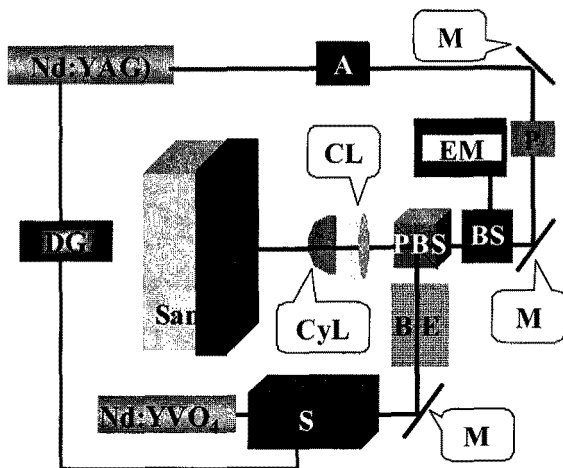
실리콘 박막 트랜지스터는 태양전지, 적외선 측정기, 평판 모니터 등의 기기 제조 시 스위칭 소자로 사용되는데 비정질 혹은 결정질 실리콘 박막으로 구분되며, 비정질 실리콘 박막 트랜지스터(amorphous silicon thin film transistor)의 경우 이미 액정 모니터 등에 적용되어 상업화가 이루어졌다.¹ 한편, 최근에는 다결정질 실리콘(polycrystalline silicon)을 기반으로 하는 박막 트랜지스터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는데 그 이유는 다결정질 실리콘이 비정질 실리콘에 비해 전자의 이동성(mobility)이 높아 박막 트랜지스터의 전기적 성능을 개선시킬 수 있기 때문이다.^{2,4} 다결정질 실리콘 박막은 비정질 실리콘을 진공챔버 내에서 약 873K의 온도로 6-8시간 동안 가열해 성장시킬 수 있지만 이 방법의 경우 공정을 진공에서 실시해야 하는 단점이 있으며,⁵ 이런 단점을 극복하기 위한 방안으로 대기 중에서 비정질 실리콘에 엑시머 레이저를 조사하여 결정화시키는 공정에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔는데,⁶ 최근에는 엑시머 레이저 보다 취급이 용이하고 안전성면에서 유리한 가시광선 레이저

를 이용한 결정화기술에 대한 연구들이 이루어지고 있다.¹ 레이저를 이용한 비정질 실리콘의 결정화 공정은 지금까지 대부분 석영(quartz)을 기판으로 사용하고 있다. 석영은 고온에서도 안정적이므로 기판으로 적절한 재료이기는 하나 높은 단가로 인해 경제성이 떨어지므로, 유리를 기판으로 사용하는 레이저 결정화에 대한 연구들이 최근 관심을 끌고 있다.

본 연구에서는 가시광선 영역의 레이저를 이용하여 유리 기판 위에 다결정질 실리콘을 성장시키는 공정에 대한 연구결과를 보고한다. 특히, 기판으로 유리를 사용할 경우, 유리 내부의 불순물이 실리콘 박막 내부로 확산되어지는 현상을 방지하는 방법에 대해 설명하고, 불순물과 결정화의 상호관계에 대한 실험결과를 제시하였다.

2. 실험장치

본 실험에서는 레이저 결정화 실험을 위한 시편으로 100nm 두께를 갖는 비정질 실리콘 박막을 700 μ m 두께의 파이렉스 유리 기판 위에 Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD)와 Low



(S: shutter, BS: beam splitter, DG: delay generator, A: aperture, EM: energy meter, BE: beam expander, PBS: polarized beam splitter, P: polarizer, M: mirror, CL: convex lens, CyL: cylindrical lens)

Fig. 1 Schematic of the experimental set-up.

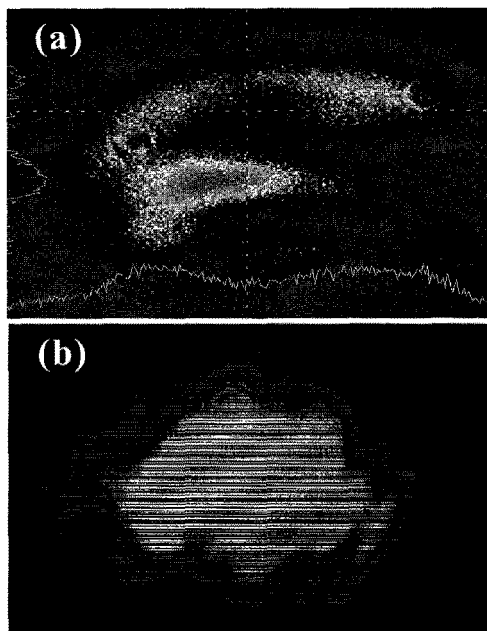


Fig. 2 Laser energy distribution of the (a) original and (b) apertured Nd:YAG laser beam.

Pressure Chemical Vapor Deposition(LPCVD)의 두 가지 다른 방법으로 증착하였다. 증착된 비정질 실리콘은 이차 이온 질량 분석기(SIMS; Secondary Ion Mass Spectrometry)를 이용하여 박막의 순도, 즉 이물질 농도를 측정하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용한 실험장치를 보여주고 있는데, 시편의 예열(preheating)을 위해 Nd:YVO₄ 연속 레이저(파장 = 532 nm, Gaussian, 최대출력 = 8 W)가 사용되었으며 결정화를 유도하기 위해 예열용 레이

저 조사에 바로 이어 Nd:YAG 펄스 레이저(파장 = 532 nm, 펄스폭 = 5 ns)가 사용되었다. Nd:YVO₄ 레이저의 조사 시간은 셔터를 이용해 제어하며, Nd:YVO₄ 레이저와 Nd:YAG 레이저 빔 사이의 시간은 시간지연 발생기(delay generator)로 제어하였다. 시편에 조사되는 레이저 빔은 집속 길이가 각각 400mm 및 50mm 인 볼록렌즈와 원통형 렌즈 두 개를 사용하여 집속하였으며 실제 집속된 Nd:YVO₄ 레이저 빔의 크기는 약 216 μ m × 15 μ m이며, Nd:YAG 레이저 빔 크기는 약 420 μ m × 200 μ m이다. 레이저 조사가 완료된 시편의 표면형상은 전자현미경 이용하여 측정하였으며, 라만 분광기를 이용하여 성장된 폴리실리콘 그레인(grain)의 결정도를 평가하였다.

본 연구에서와 같은 레이저 유도 결정화는 상변화(phase transformation)에 근거한 공정으로 실리콘 박막이 용융된 후 상대적으로 낮은 온도를 갖는 액상 실리콘의 가장자리에서부터 결정화가 시작되어서 가장 높은 온도를 갖는 중심방향으로 결정이 성장되도록 유도한다. 따라서 이러한 공정에 적합하도록 레이저빔 내 에너지가 균일하게 분포되는 것이 요구된다. Fig. 2(a)는 본 실험에 사용된 Nd:YAG 레이저 빔 출력단에서의 에너지 분포를 보여주고 있는데 빔 내부에 다수의 열점(hot spot)이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 문제를 해소하기 위해 본 실험에서는 2mm 크기의 조리개(aperture)를 사용하여 Nd:YAG 레이저 빔의 가운데 부분만 선택하여 Fig. 2(b)와 같이 비교적 균일한 에너지 분포를 갖도록 한 후 시편에 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 공정 조건에 따른 비정질 실리콘 박막의 오염도 변화

Fig. 3(a)는 LPCVD 공정으로 파이렉스 기판 위에 증착된 비정질 실리콘 박막의 깊이별 성분을 SIMS측정을 통해 얻은 결과이며, Fig. 3(b)는 동일한 파이렉스 기판 위에 PECVD 공정을 이용하여 증착한 비정질 실리콘의 SIMS 측정 결과를 나타낸다. 각 시편에 증착된 박막의 두께는 100nm로 동일하다. 각 시편에서 측정된 금속 불순물, 즉 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al)의 평균농도는 LPCVD로 증착된 파이렉스 기판의 경우 각각 2.7×10^{19} , 2.9×10^{19} , 3.1×10^{18} 이고(Fig. 3(a)), PECVD로

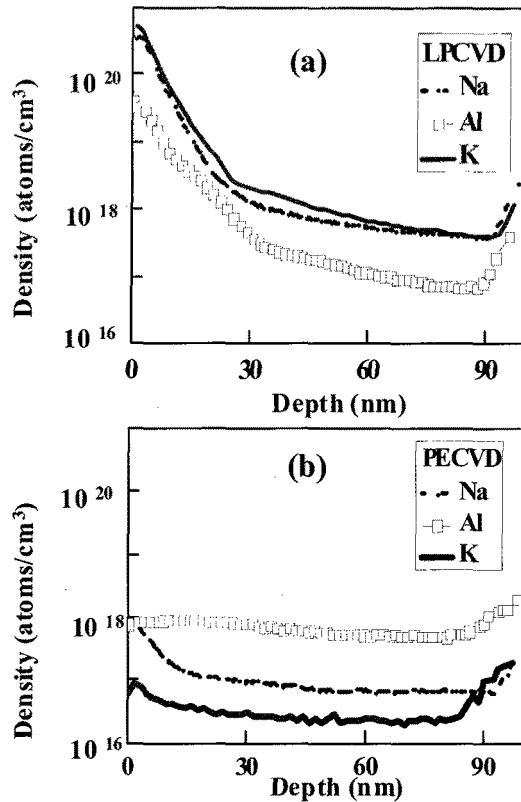


Fig. 3 Impurity density of the amorphous silicon film deposited using (a) LPCVD and (b) PECVD methods.

증착된 파이렉스 기판의 경우는 1.7×10^{17} , 4×10^{16} , 7.3×10^{17} 이다(Fig. 3(b)). 실리콘 박막의 증착 과정 중에는 실리콘 공급원이 되는 재료 이외에 다른 금속성 재료는 공급되지 않으므로, 위의 SIMS 측정에서 나타난 비정질 실리콘 박막내부의 나트륨, 칼륨, 알루미늄 원자는 증착과정에서 기판으로 사용된 유리에서 확산을 통해 이동한 것으로 판단된다. 실제로 파이렉스 유리의 경우 SiO_2 외에 나트륨, 알루미늄 등의 알칼리 금속을 다량 함유하고 있는 것으로 알려져 있다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)의 비교에서, 같은 기판(파이렉스)을 사용했음에도 불구하고 불순물의 농도차이가 나는 데, 이는 증착온도에 따른 결과라고 생각된다. LPCVD의 경우 823K에서 박막 증착이 이루어지지만 PECVD의 경우 상대적으로 낮은 638K에서 증착이 이루어지는데, 물질의 확산 이동 계수는 온도에 함수이므로 온도가 높은 LPCVD 공정에서 더 많은 불순물이 확산에 의해 박막으로 이동한 것으로 추정된다.

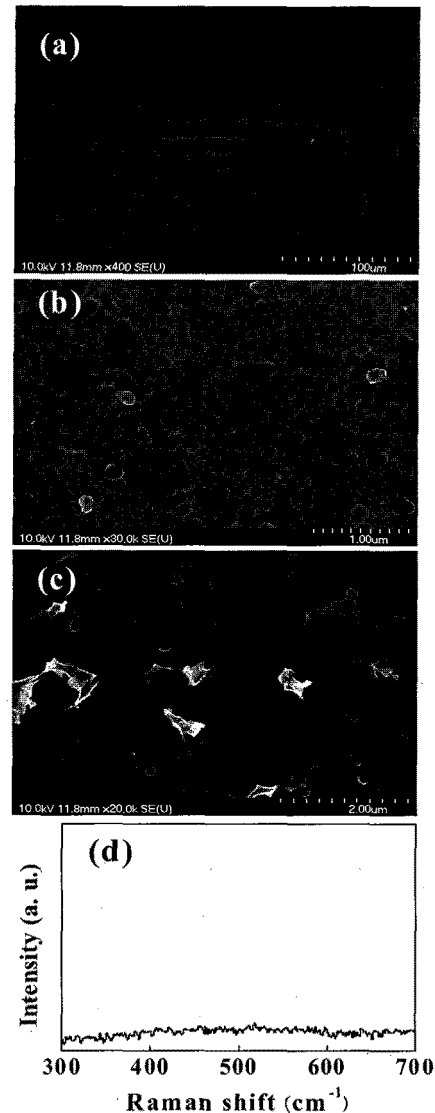


Fig. 4 (a) Overall and (b) enlarged images of the irradiated area of LPCVD sample. (c) Impurities over the irradiated surface. (d) Raman spectra of the LPCVD sample.

3.2 LPCVD 공정으로 증착된 비정질 실리콘의 결정화

Fig. 4(a)는 LPCVD 공정으로 증착한 비정질 실리콘에 Nd:YVO₄ 레이저 1.6W를 2ms동안 조사 한 후, Nd:YAG 레이저 85 μ J을 조사하여 성장된 결정의 표면 형상을 보여주고 있다. Fig. 4(b)에서 보듯이 수백 나노미터 크기를 갖는 그레인들이 관측되고 있으며, Fig. 4(c)에서는 불순물로 보이는 이물질들이 그레인 위로 떠오른 것을 관찰할 수 있다. 같은 예열 조건에서 Nd:YAG 레이저의 펄스 에너지를 증가시켜도 그레인의 크기는 더 이상 증가하지 않았는데 이는 불순물에 의한 결과라고 사료된다. LPCVD로 증착된 기판의 경

우 위에서 언급한 것처럼 10^{18} 또는 10^{19} 의 불순물 농도를 갖고 있다. 불순물은 흔히 결정화 씨앗(nucleation seed)의 역할을 한다고 알려져 있는데, 수 마이크로미터 또는 그 이상 크기의 그레인을 얻기 위해서는 결정화가 씨앗으로부터 지속적으로 성장이 진행되어야 하는데, 결정화 씨앗이 너무 많이 형성되었을 경우에는 각 씨앗이 성장할 수 있는 공간이 제한됨으로 인해 큰 그레인이 성장될 수 없는 결과를 초래한다. 한편, 다결정질 실리콘의 경우 520cm^{-1} 위치에서 라만 신호(peak)가 관찰되는 것으로 알려져 있는 반면, Fig. 4(a)에서 그레인처럼 보이는 영역의 라만 분광을 측정한 결과 Fig. 4(d)에서처럼 아무런 신호가 존재하지 않음을 보이고 있다. 즉 LPCVD로 증착된 비정질 실리콘의 경우 그레인의 크기도 제한되고, 라만 결과가 증명하듯이 전자현미경으로 관찰된 작은 그레인들은 온전한 다결정질 구조를 갖지 못함을 알 수 있다.

3.3 PECVD 공정으로 증착된 비정질 실리콘의 결정화

Fig. 5는 파이렉스 기판 위에 PECVD 공정으로 증착한 비정질 실리콘에 Nd:YVO₄ 레이저를 1W 출력으로 2ms 동안 조사 한 후, Nd:YAG 레이저를 펄스에너지 $104\mu\text{J}$ 로 조사한 실험 결과이다. Fig. 5(a)에서 2-3 μm 크기를 갖는 그레인이 성장됨이 관측되었으며, 이렇게 성장된 그레인의 라만 분광측정 결과 Fig. 5(b)에서 보듯이 520cm^{-1} 위치에서 라만 신호가 분명하게 나타나는 것을 통해 우수한 결정성을 갖고 있음을 알 수 있다. Fig. 4의 LPCVD 시편의 경우와 라만 분광측정에서 결정성이 관찰되지 않은 반면, 비정질 실리콘의 증착과정에서 불순물의 농도를 약 100배-1000배(불순물의 농도 : 10^{16} 또는 10^{17}) 정도까지 감소시켰을 경우 Fig. 5에서 보는 바와 같이 결정성이 관찰되었는데, 이는 위에서 설명한 것처럼 불순물 농도를 감소시킴으로써 결정화 씨앗의 개수가 줄어들고 따라서 결정화된 그레인들이 성장할 수 있는 공간이 더 많이 확보됨으로 인해 수 마이크로 크기의 그레인 성장이 가능하게 된 것으로 판단된다.

본 연구결과는 유리를 기판으로 사용하는 비정질 실리콘의 결정화 공정에서 비정질 실리콘 박막의 불순물 농도를 제어하는 것이 그레인 성장에 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다. 그러나 PECVD

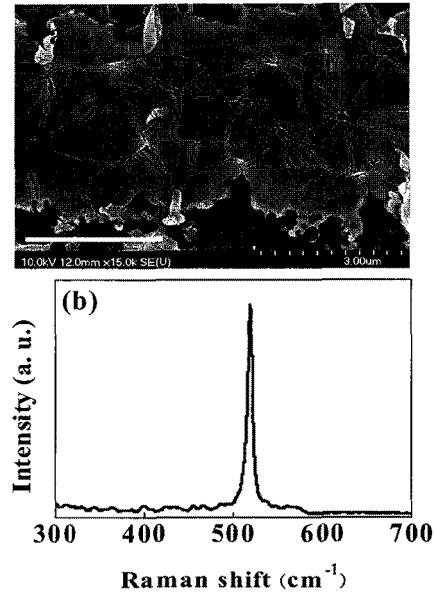


Fig. 5 (a) Grains produced on PECVD sample and (b) its Raman spectra.

공정으로 증착된 시편의 경우에도 Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 여전히 불순물로 보이는 이물질들이 관측되며 수 마이크로미터 이상의 크기로 그레인을 성장시키는 것이 매우 힘든 것을 알 수 있다. 따라서 유리 기판 위에 결정성이 우수하며 수 마이크로미터 이상 크기의 그레인을 성장시키기 위해서는 비정질 실리콘의 증착과정에서 불순물이 최소화 될 수 있도록 기판 및 공정을 최적화 할 필요가 있으며, 기판으로 파이렉스 보다 불순물 함량이 낮은 디스플레이급 유리 기판을 사용하거나 증착공정 중에 유리 기판에서 비정질 실리콘 박막으로의 불순물 확산을 억제시키기 위한 방안으로 유리 기판 위에 SiO₂와 같은 확산억제층(diffusion barrier)을 추가하는 방법 등을 통해 가능하다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 일반 유리를 기판으로 사용하는 비정질 실리콘의 레이저 유도 결정화에 대한 실험을 통해, 유리 기판 내부에 존재하는 불순물이 비정질 실리콘 박막으로 확산된다는 것과 불순물의 농도에 따라 최종적으로 생성된 다결정질 실리콘의 품질이 크게 좌우된다는 것을 확인하였다. 불순물을 다량 함유하고 있는 비정질 실리콘의 경우 작은 크기의 그레인만이 성장되고 결정

성이 거의 관찰되지 않는 반면, 불순물의 농도를 감소시킬 경우 그래인이 수 마이크로미터 크기까지 성장하였으며 높은 결정성을 보이는 것을 확인하였다. 이를 통해 비정질 실리콘의 결정화에 유리 기판을 사용할 경우 유리 기판으로부터 확산되는 금속성 불순물을 제어하는 것이 원하는 크기 및 품질의 그래인을 성장시키는 데 핵심적이라는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 극초단 광양자빔 이용개발 사업과 교육과학기술부 BK21 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) C. Grigoropoulos, M. Rogers, S. H. Ko, A. A. Golovin, B. J. Matkowsky, "Explosive crystallization in the presence of melting," *Physical Review B*, Vol. 73, pp. 184125, 2006.
- 2) I. C. Hsieh, S. Y. Lien, D. S. Wu, 2005, "Transformation of microcrystalline silicon films by excimer laser induced crystallization," *Thin Solid Films*, Vol. 473, pp. 169-175, 2005.
- 3) A. Valletta, A. Bonfiglietti, M. Rapisarda, L. Mariucci, G. Fortunato, S. D. Brotherton, "Grain boundary evaluation in sequentially laterally solidified polycrystalline silicon devices," *Journal of Applied Physics*, Vol. 101, pp. 094502, 2007.
- 4) H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, H. Hosono, "Amorphous oxide channel TFTs," *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 1516-1522, 2008.
- 5) S. Moon, "Effectiveness of optical diagnostics in unraveling the silicon thin film crystallization mechanism," *Journal of the Korea Physical Society*, Vol. 45, No. 6, pp. 1644-1654, 2004.
- 6) F. C. Voogt, R. Ishihara, 2001, "A combined TEM and time-resolved optical reflectivity investigation into the excimer laser crystallization of *a-Si* films," *Thin Solid Films*, Vol. 383, pp. 45-47, 2001.
- 7) M. Lee, S. Moon, M. Hatano, C. P. Grigoropoulos, "Ultra-large lateral grain growth by double laser recrystallization of *a-Si* films," *Applied Physics A*, Vol. 73, pp. 317-322, 2001.
- 8) M. Lee, S. Moon, M. Hatano, K. Suzuki, C. P. Grigoropoulos, "Relationship between fluence gradient and lateral grain growth in spatially controlled excimer laser crystallization of amorphous silicon films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, No. 9, pp. 4994-4999, 2000.
- 9) J. S. Im, H. J. Kim, M. O. Thompson, "Phase transformation mechanisms involved in excimer laser crystallization of amorphous silicon films," *Applied Physics Letters*, Vol. 63, No. 14, pp. 1969-1971, 1993.