

스퍼터링 및 저압화학기상증착 비정질 실리콘 박막의  
고상 결정화 특성

Characterization of Solid Phase Crystallization in  
Sputtered and LPCVD Amorphous Silicon Thin Film

김형택\*

인천대학교 공과대학  
재료공학과

Hyung-Taek Kim

Dept. of  
Materials Science and Engineering  
University of Incheon

Abstract

Effects of hydrogenation in amorphous silicon film growths on Solid Phase Crystallization(SPC) was investigated using x-ray diffractometry, energy dispersive spectroscopy, and Raman spectrum. Interdiffusion of barium(Ba) and aluminum(Al) compounds of corning substrate was observed in both of rf sputtering and LPCVD films under the low temperature(580°C) annealing. Low degree of crystallinity resulted from the interdiffusion was obtained. Highly applicable degree of crystallinity was obtained through the mechanical damage induced surface activation on amorphous silicon films. X-ray diffraction intensity of (111) orientation was used to characterize the degree of crystallinity of SPC. Nucleation and growth rate in SPC could be controllable through the employed surface treatment. Hydrogenated LPCVD films showed the superior crystallinity to non-hydrogenated sputtering films. Insignificant effects of activation treatment in sputtered film was observed on SPC.

1. 서론

현재 가장 많이 응용 되고 있는 비정질(amorphous) 실리콘(silicon) 박막 트랜지스터(thin film

transistor) 액정 표시 소자(liquid crystal display)의 경우, 비정질 결정 특성으로 인 한 표시 화소(pixel) 구동 소자의 전기적 특성, 신뢰성 저하 및 표시 소자 대면적화에 어려움이 있다[1-3]. 대면적, 저소비 전력, 투사형 및 패널 주변 구동회로 일체형 액정 표시 소자 개발은 고품위의 결정성(조대 결정립 구조 및 낮은 결정결합 전위)을 갖는 다결정(polycrystalline) 실리콘 박막 트랜지스터 응용을 요구 하고 있다[4-6]. 액정 표시 소자 응용을 위한 다결정 실리콘 박막 형성은 비정질 선행막 증착 후 결정화 방법과 다결정 실리콘 환성막 증착으로 구분 될수있다 [7,8]. 현재 국내에서 진행되고 있는 다결정 실리콘 형성 연구는 주로 비정질 선행막에 대한 저온 결정화 노력으로 한정되고 있다. 또한 비정질 실리콘 선행막은 대부분 silane(SiH<sub>4</sub>), disilane(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 저압, 플라즈마 화학기상증착(chemical vapor deposition)에 의한 수소화(hydrogenated) 박막이며 결정화 연구는 고온 혹은 장시간 저온 고상 결정화(solid phase crystallization) 및 레이지 이턴링에 의한 액상 재결정화(liquid phase recrystallization), 급속 열처리 결정화(rapid thermal crystallization), 금속 원소(Au,Ag,Cu,Al,Pt)의 실리콘 박막 확산 유입 결정화(metal induced crystallization)등에 의한 저온 결정화 연구로 구분 되고 있다[9-11]. 결정화 거동에 대한 비정질 실리콘 선행 박막의 수소화 영향은

일반적으로 tetrahedral 비정질 실리콘의 부유결합(dangling bond)에 대한 보상효과로 알려져 있으나[12], 결정화 후 결정 입계에 실리콘 원자 불포화 결합으로 인한 캐리어 포획 준위 밀도 변화 및 고상 결정화 시 비정질 지지대의 결정핵 생성, 성장에 대한 비정질 선행막의 수소화 정도 및 비수소화(hydrogen free) 영향 비교 연구는 아직 실험이 요구되는 것으로 판단된다. 일반적으로 스퍼터링(sputtering)은 화학기상증착에 비해 반응 가스 분압 및 증착 온도에 따른 수소화, 비수소화 성막 및 배깅 진공도에 의한 박막 불순물 조절이 용이하며, 스퍼터링에 의한 고분위 다결정화 성막 혹은 스퍼터링 비정질 선행막의 고상 결정화에 의한 결정화 거동 관찰은 다결정 액정 표시 소자의 스퍼터링 공정 적용 및 게이트 절연막 형성의 연속 공정 응용 가능성을 제시 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 스퍼터링의 실리콘 다결정화 응용에 대한 실험으로써, 화학기상증착(수소화) 및 스퍼터링(비 수소화) 비정질 실리콘 박막에 대한 고상 결정화 특성 비교를 통한 결정화에 대한 박막의 수소화 영향을 관찰 하고자 한다. 아울러 수소화, 비 수소화 비정질 성막의 결정 활성화 에너지 변화에 대한 핵 생성 및 성장 속도 영향등의 고상 결정화 거동도 관찰 하고자 한다.

## II. 실험

RF 스퍼터링에 의한 비수소화 및 disilane( $Si_2H_6$ ) LPCVD로 수소화 비정질 실리콘 선행막이 성막 되었다. 실리콘 웨이퍼의 표면 금속 불순물 gettering에 응용되는 기계적 입자 연마(mechanical particulate blasting) 효과를 비정질 박막의 결정 활성화 에너지 변화로 적용 하였다. 활성화 정도는 hard, soft, bare로 구분 하였으며, hard damage 강도는 막의 박리 상태를 기준으로 정립 하였다. 표면 damage 정도에 따른 시료별 결정화 거동 특성을 관찰 하였다. 고상 열처리는 지향 열선의 관상로에서 아르곤 가스 분위기로 실험 되었으며, 관상로의 설정 열처리 온도에 대한 균일도는  $\pm 5$  °C로 유지 되었다. 고상 열처리 온도 875 °C는 결정화 온도에서 결정화 거동에 대한 시료별 표면 결정 활성화 에너지 변화 영향을 관찰 하고자 선정 되었으며, 580 °C는 결정화에 대한 corning 7059 기판 응용 가능성 관찰을 위해 corning 의 용집 온도 근접 기준으로 선정 하였다. 열처리 시간 변화는 스퍼터링 비수소화 비정질 박막의 결정전이 특성 관찰과 표면 활성화 효과에 대한 핵 생성율, 결정 성장 속도 특성 및 공정

적용 가능성 관찰을 위해 장시간(3 시간, 24 시간) 및 단시간(30 분, 1 시간)으로 구분 하였으며, 급속 열처리의 결정화 특성을 급속 승온 조건에서 30분 열처리로 관찰 하였다. 실험 시료별 표면 활성화 정도 및 고상 열처리 조건은 Table 1에 나타 내었다.

Table 1. 시료별 표면 활성화 에너지 변화 및 고상 열처리 조건  
(Mechanical Wet Blasting and Solid Phase Annealing Conditions)

## III. 결과 및 고찰

선행 실리콘 증착막의 결정 구조는 X선 회절의 비정질 패턴으로 확인 되었다 (Figure 1-a). Corning 기판의 용집 근접 온도(580 °C)에서의 결정화 열처리 시간에 대한 현상 관찰을 위해 아르곤 분위기에서 8시간 열처리 된 corning 시료의 결정 구조 및 성분 분석이 있었다. Figure 1-b, 2의 X선 회절 및 EDAX 분석에 나타난 바와 같이 8시간 열처리 환경은 선행 비정질 막의 증착 방법에 관계없이 corning 기판의 barium(Ba), aluminum(Al) 성분의 실리콘 막내 확산 유입에 의한 비정질 결정 특성을 보여 주고 있다. 이는 corning 기판 응용에서는 결정화가 595 °C이하에서 가능하더라도 장시간(본 실험에서는 약 3 시간이 확산 임계 시간으로 관찰 되었음) 열처리 환경에서는 확산 저지 하지막 형성 혹은 석영 기판 응용이 요구 되는 것으로 판단 된다. 열처리에 의한 석영 기판 비정질 선행막의 결정화 정도가 X선 회절로 분석 되었다.

Figure 1. XRD Pattern : as-deposited a-Si film

Figure 2. EDAX Characteristic : post-annealed Si film on corning

(111), (110), (311) 결정 배향성 정도가 전 응용 시료에서 표면 활성화 효과, 열처리 환경 및 증착 방법에 따른 성막 수소화 정도에 따라 상대 강도 변화로 관찰 되었다. 특히, Figure 3, 4에 나타난 hard damaged 활성화 시료의 뚜렷한 (111) 배향 회절은 결정화에 대한 선행막의 표면 활성화 효과를 나타내고 있다. 이는 활성화 효과에 의한 핵 생성 억제 및 낮은 성장 속도로 조대 결정립 결정화

기동을 보이 주는 것으로 판단 된다. 소자 응용을 위해 요구되는 다결정 실리콘의 전기적 특성 향상은 낮은 결정결함 전위 및 조대 결정립의 고품위 결정화 정도로 비교할 때, 결정화 촉진에 대한 표면 활성화 효과는 관찰된 것으로 사료 된다.

Figure 3. XRD Pattern : Hard Damaged CVD Film

Figure 4. XRD Pattern : Hard Damaged CVD Film

활성화 강도 및 유무에 관계없이 석영 기판의 수소화 시료 경우 설정된 열처리 환경에서 모두 (111) 방향 결정 특성이 관찰되고 있으며(Figure 5, 6), 활성화 강도에 의한 결정화 영향 이외에 열처리 환경에 의한 시료별 결정화 특성변화는 미미한 것으로 나타나고 있다. 다만, hard damaged 시료 경우 열처리 온도 및 시간 환경에 따른 결정화 특성이 비교적 구분되게 나타나는 것으로 보이지만, 이는 열처리 조건에 의한 영향보다는 선행막의 표면 활성화 강도 영향에 기인하는 것으로 생각 된다. 580 ℃, 1 시간 및 875 ℃, 3 시간 시료에서의 결정화는 수소화 막의 표면 활성화에 의한 지온 및 급속 열처리 결정화 촉진 응용 가능성을 보여주고 있다.

활성화 강도 변화에 관계없이 수소화 화학기상증착 막의 경우 비 수소화 스퍼터링 막에 비해 낮은 결정결함(전위) 특성 및 조대한 결정립 형성의 고품위 결정화 기동을 보여 주고 있다. 이는, 결정화 기동에 대한 수소화 영향을 보이 주는 것으로 비수소화 스퍼터링 선행막에 의한 결정화는 증착 다결정 성막에서 관찰된 것과 같은 불안정 결정 구조 및 미세 결정립 특성으로 나타나고 있다.

Figure 5. XRD Pattern : Soft Damaged CVD Film

Figure 6. XRD Pattern : Bare CVD Film

Figure 7. XRD Pattern : Sputtered Film

또한, 스퍼터링 시료의 경우 결정화에 고온(875℃), 장시간(24 시간)의 열처리 환경을 요구하는 것으로 관찰 되었으며, 저온(580℃), 급속(30분) 열처리 시료는 거의 비정질 회절 특성으로 분석 되었다 (Figure 7). 결정구조, 입계특성 및 결정화 정도에 대한 Raman 스펙트럼 분석에서 고온 열처리(875℃) hard damaged 시료는 거의 단결정 피크 파장에 가까운 517-519/cm 범위에서 phonon Stokes 피크를 나타내었으며(Figure 8), 이는 결정화 막의 균일한 결정격자 상수 특성 및 미미한 결정화 응력의

고품질 결정성을 보이는 것으로 생각된다. 저온(580℃) hard damaged 시료의 Raman 결정 피크는 불안정 결정화 특성을 보이고 있으며 이는 X선 회절분석과도 일치하고 있다. 비수소화 스퍼터링 시료의 경우는 X선 회절에서 나타난 막과 같이 저온 열처리의 경우 거의 비정질 Raman 피크로 관찰 되었고(Figure 9), 고온 시료의 결정화도 비정질 혼재 특성으로 분석 되었다.

Figure 8. Raman Spectrum Characteristic

Figure 9. Raman Spectrum Characteristic

#### IV. 결 론

수소화, 비수소화 비정질 실리콘 막의 고상 결정화 기동에 대한 선행 성막의 수소화 영향 및 선행막의 표면 활성화 효과에 대해서 연구 하였다. Corning 기판에 대한 결정화 실험에서 기판 성분(Ba, Al)의 막내 확산 유입 현상 및 저온(580℃) 열처리 시 확산 임계 열처리 시간(3 시간)을 알수 있었다. Corning 시료의 경우 표면 활성화에 관계없이 장시간 열처리 시 확산에 의한 고품위 결정화 어려움과 저온 결정화 최저 시간(1 시간)에서의 불안정 결정 특성을 관찰 할 수 있었다. Corning 기판 음집 이하 온도에서의 결정화는 가능 하였으나, 구동소자 전기적 특성 응용을 위한 실리콘 결정성은 개선 실험이 요구 되는 것으로 사료 된다. 석영 기판 수소화 실리콘 시료의 경우 표면 활성화 영향으로 조대 결정립 형성과 낮은 결정결함 전위의 안정적 결정성을 얻을수 있었으며, 수소화 막의 표면 활성화에 의한 저온(580℃) 결정화 및 고온 급속(30분) 결정화 기동도 관찰 할 수 있었다. 그러나, 표면 활성화 정도에 따른 수소화 시료의 결정화 특성을 상대 비교할 때, hard damaged 이외의 시료에서 저온, 급속 결정화에 대한 활성화 영향은 미미한 것을 알수 있었다. 또한, 고온 단시간 및 저온 열처리에서 분석된 광폭의 Raman phonon 피크 특성은 실리콘 원자의 불포화 결합특성을 나타내었고, 표면 활성화와 열처리 환경에 관계없이 관찰된 비수소화 스퍼터링 막의 비정질 혼재 및 미세 결정립 특성의 Raman 결정 피크는 고상 결정화에 있어 선행막의 수소화 영향을 보여주고 있다.

참고 문헌

[1] P.G. Le Comber, W.E. Spear, A.Ghaith, 1979, "Amorphous Silicon Field Effect Device and Possible Application", Electron Letters vol. 15, pp. 179-181

[2] T. Yamashita, T. Matsumoto, Shimada, Y. Akebi, M. Kubo, K. Fujioka, 1994, "A Very Small Ploy-Si TFT-LCD for IIDTV Projectors", SID '94 Digest, pp. 83-86

[3] M. Matsuo, T. Hashizume, S. Inoue, M. Miyasaka, S. Takenaka, H. Ohshima, 1994, "1.3-in. Full-Color VGA Poly-Si TFT-LCDs with Completely Integrated Drivers", SID '94 Digest, pp. 87-90

[4] J.I. Woo, H.J. Ihm, J. Jang, 1994, "Polycrystalline Silicon Thin Film Transistors Deposited at Low Substrate Temperature by Remote Plasma Chemical Vapor Deposition Using SiF4/H2", Appl. Phys. Lett. vol. 65, pp. 1644-1646

[5] Y.H. Kim, 1995, "Characteristics of Low-Temperature Polysilicon Thin Film Transistors", 한국재료학회지 vol. 5, no. 2, pp. 203-207

[6] R. Tarao, H. Saito, S. Sawada, Y. Goto, 1994, "Advances in Liquid Crystals for TFT Displays", SID '94 Digest, pp. 233-236

[7] T.Y. Ma, M. Racanelli and D.W. Greve, 1990, "Characteristics of TFTs Fabricated from Polycrystalline UHV/CVD Si and Ge-Si Films", Electrochemical Society Fall Meeting, Oct., pp. 192-207

[8] T.Y. Ma, K.C. Park, S.H. Kim, 1991, "Fabrication and Characteristics of Low Temperature Polycrystal Silicon Thin Film Transistors for Displays", 대한전자공학논문지, vol. 28, no. 2, pp. 67-72

[9] N. Ibaraki, 1992, "Future of Amorphous Si TFTs and Their Fabrication Technologies", Japan Display '92, pp. 205-208

[10] K. Nakazawa, K. Tanaka and N. Yamauchi, 1989, "Polycrystalline Silicon Film Formation at Low Temperature Using a Microcrystalline Silicon Film", Jpn J. Appl. Phys. vol. 28, no. 4, pp. 569-572

[11] R. Kakkad, J. Smith, W.S. Lau, and S.J. Fonash, 1989, "Crystallized Si Films by Low-Temperature Rapid Thermal Annealing of Amorphous Silicon", J.

Appl. Phys. vol. 65, no. 5, pp. 2069-2072

[12] S.K. Joo and S.W. Lee, 1995, "Metal Induced Lateral Crystallization of Amorphous Silicon Films", 1st TFT LCD international workshop SNU, Jan., pp. 308-319

	Annealing Temp.	Annealing Time	Hard CVD	Hard Damaged CVD	Soft Damaged CVD	Sputtering	Ambient Gas
Solid Phase Crystallization (SPC)	875 °C	24 hr	●	●	●	●	Ar
		3 hr	●	●	●	●	Ar
		1 hr	●	●	●	●	Ar
Rapid Thermal Process (RTT)	875 °C	30 min	●	●	●	●	Ar
		1 hr	●	●	●	●	Ar

Hard CVD : CVD a-Si sample without wet blasting  
 Hard Damaged CVD : CVD a-Si sample with hard wet blasting  
 Soft Damaged CVD : CVD a-Si sample with soft wet blasting  
 Sputtering : sputtered a-Si sample

Table 3. 시료별 표면 활성화 에너지 범위 및 고상 열처리 조건 (Mechanical Wet Blasting & Solid Phase Annealing Conditions)

No.	Sample	Int.	W/BPA	h	E (eV)	No.	Sample	Int.	W/BPA	h	E (eV)
1	SPC	27	0.650	0.000	70	2	SPC	13	0.700	0.007	99
2	SPC	28	0.650	0.000	70	3	SPC	12	0.680	0.171	97
						4	SPC	10	0.680	0.220	75
						5	SPC	10	0.750	0.220	75

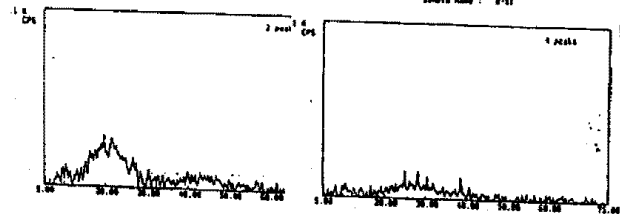


Figure 1. XRD Pattern  
(a) as-deposited a-Si film on corning  
(b) post-annealed a-Si film on corning (580C, 8hrs)

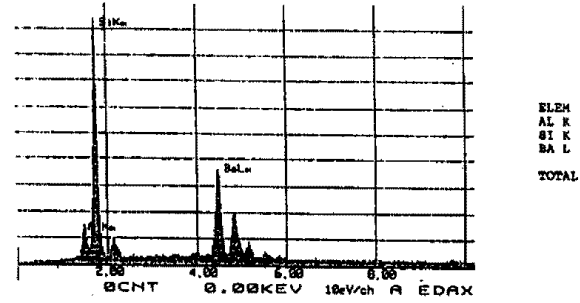
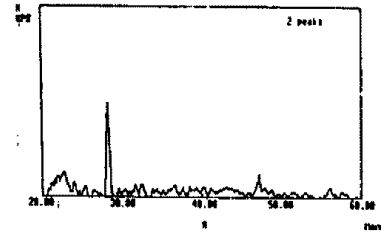


Figure 2. EDAX Characteristic : post-annealed Si film on corning (580C, 8hrs, Ar atmosphere)

No.	Z-Filter	Int.	W/BPA	h	E (eV)
1	20.200	86	0.600	0.000	70
2	47.200	9	0.600	0.000	70

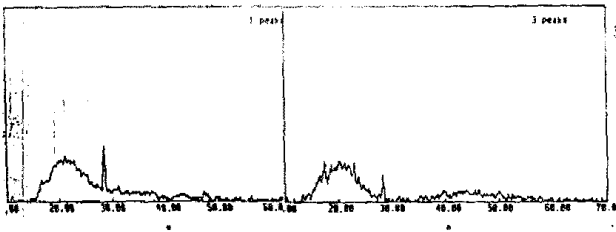


(1) SPC (875C, 24hrs)

Figure 3. XRD Pattern : Hard Damaged CVD

No.	2-Theta	INT.	WIDTH	#	1-10
1	24.390	24	0.440	3.142	94
2	27.920	18	0.420	3.877	61
3	29.270	17	0.497	3.144	64

Sample Name : HD-5      Sample Name : CVD Hard

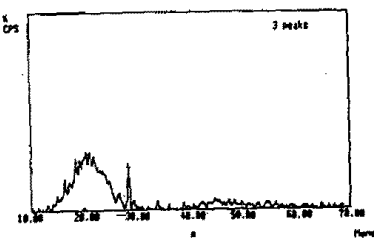


(1) SPC (875°C, 30min)      (2) SPC (580°C, 1hr)

Figure 4. XRD Pattern : Hard Damaged CVD Film

No.	2-Theta	INT.	WIDTH	#	1-10
1	14.340	14	0.400	3.414	37
2	18.440	24	0.430	4.808	100
3	28.260	22	0.810	3.155	90

Sample Name : SO-1



(1) SPC (875°C, 30min)

Figure 5. XRD Pattern : Soft Damaged CVD Film

No.	2-Theta	INT.	WIDTH	#	1-10
1	18.920	21	0.430	4.687	98
2	28.320	14	0.750	3.149	45

Sample Name : CVD Soft

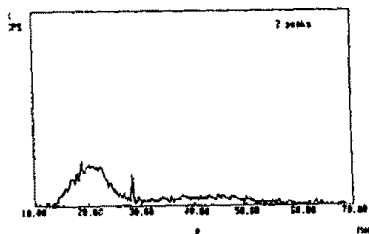


Figure 6. XRD Pattern : Bare CVD Film

Peak search result  
Intensity unit : cps

No.	2-Theta	INT.	WIDTH	#	1-10
1	27.920	18	0.420	3.877	61
2	29.270	17	0.497	3.144	64

Sample Name : CVD

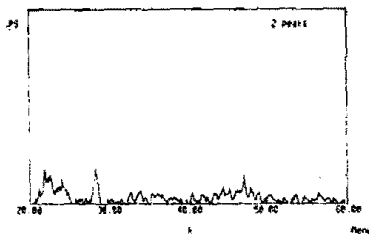


Figure 7. XRD Pattern : Spattered Film

(1) SPC (875°C, 24hrs)

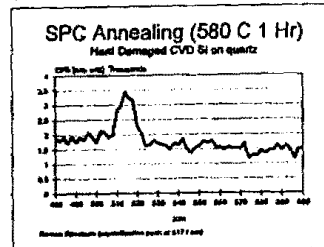
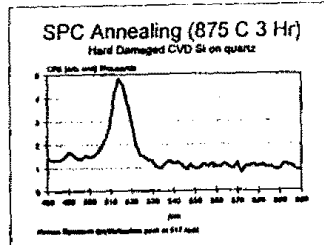
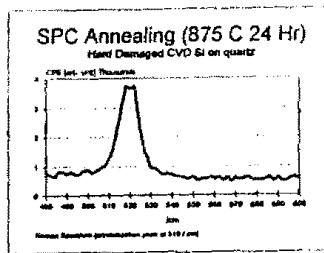


Figure 8. Raman Spectrum Characteristics

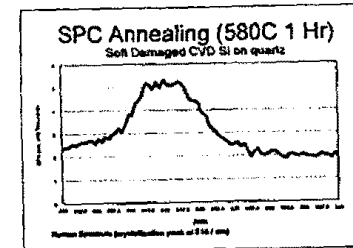
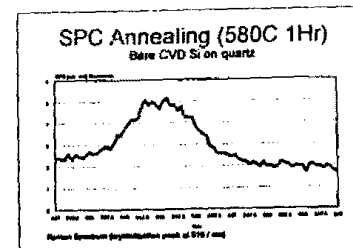
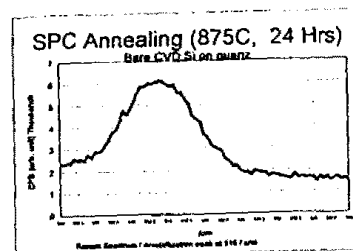


Figure 9. Raman Spectrum Characteristics