

SiO₂ 위에 MBE(Molecular Beam Epitaxy)로 증착한 비정질 Si_{1-x}Ge_x 박막의 결정화거동

황장원 · 류명관 · 김진원 · 김기범 · 이승창* · 김창수**

서울대학교 금속공학과

*한국전자통신연구소 반도체연구단

**한국표준과학연구원 소재특성평가센터

Crystallization Behavior of Amorphous Si_{1-x}Ge_x Films Deposited on SiO₂ by Molecular Beam Epitaxy(MBE)

Chang-Won Hwang, Myung-Kwan Ryu, Jin-Won Kim, Ki-Bum Kim,
Seung-Chang Lee*, and Chang-Soo Kim**

Dept. Metallurgical Eng., Seoul National University, Seoul 151-742

*Unit Process Research Section, Electronics and Telecommunications Research Institute, Chungnam, 305-606

**Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards Science, Chungnam, 305-606

초 록 비정질 Si_{1-x}Ge_x(X=0, 0.14, 0.34, 0.53)합금박막의 결정화거동을 X-ray diffractometry (XRD)와 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 조사하였다. 비정질 박막은 열산화막(thermal oxide, SiO₂)이 입혀진 Si 기판위에 MBE(Molecular Beam Epitaxy)를 이용하여 300°C에서 증착하였으며 각 Ge 조성에 해당하는 시편들을 500°C~625°C에서 열처리한 다음 XRD를 이용하여 결정화분율과 결정화후 박막의 우선방위(texture)경향을 조사하였다. 또한 TEM을 사용하여 열처리한 박막의 미세구조를 분석하였다. XRD 분석결과 박막내의 Ge함량의 증가는 결정화에 대한 열처리시간을 크게 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 또한 결정화후 강한 (111)우선방위를 나타내는 Si 박막과는 달리 Si_{1-x}Ge_x 합금박막은 (311)우선방위를 가지는 것을 알았으며 이는 비정질 Si 박막과 Si_{1-x}Ge_x 박막의 결정화기구에 현저한 차이가 있음을 암시한다. TEM 관찰에서, 순수한 Si박막은 결정화후 결정립이 타원형이나 수지상(dendrite)형태를 취하고 있었으며 결정립내부에 미세쌍정이나 적층결함들의 많은 결정결함들이 존재하고, 결정립의 성장이 이들 결함을 따라 우선적으로 성장함을 알 수 있었다. 반면에 Si_{0.47}Ge_{0.53}의 경우에는 결정립모양이 원형에 가까운 등축정(equiaxed)형상을 하며 결정립내부의 결함밀도도 매우 낮았다. 특히 Si에서 보았던 결정립성장의 방향성은 관찰되지 않았다. 이상의 결과에서 비정질 Si_{1-x}Ge_x 합금박막의 결정화는 Ge이 포함되지 않은 순수한 Si의 twin-assisted growth mode에서 Ge 함량의 증가에 따라 방향성이 없는 random growth mode로 전개되어간다고 결론지을 수 있다.

Abstract The solid phase crystallization behavior of undoped amorphous Si_{1-x}Ge_x (X=0 to 0.53) alloy films was studied by X-ray diffractometry(XRD) and transmission electron microscopy(TEM). The films were deposited on thermally oxidized 5" <100> Si wafer by MBE(Molecular Beam Epitaxy) at 300 °C and annealed in the temperature range of 500°C~625°C. From XRD results, it was found that the thermal budget for full crystallization of the film is significantly reduced as the Ge concentration in the film is increased. In addition, the results also shows that pure amorphous Si film crystallizes with a strong (111) texture while the Si_{1-x}Ge_x alloy film crystallizes with a (311) texture suggesting that the solid phase crystallization mechanism is changed by the incorporation of Ge. TEM analysis of the crystallized film show that the grain morphology of the pure Si is an elliptical and/or a dendrite shape with high density of crystalline defects in the grains while that of the Si_{0.47}Ge_{0.53} alloy is more or less equiaxed shape with much lower density of defects. From these results, we conclude that the crystallization mechanism changes from twin-assisted growth mode to random growth mode as the Ge cocentration is increased.

1. 서 론

다결정질 Si 박막트랜지스터(Polycrystalline Silicon thin film transistor, Poly-Si TFT)구조를 채용한 능동행렬액정디스플레이(active matrix liquid crystal display, AMLCD)의 제작은, $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 내외의 전계효과이동도(field effect mobility)를 보이는 비정질 Si(a-Si)에 비해, 수십~수백 cm^2/Vs 의 전계효과이동도를 갖는 poly-Si을 TFT의 활성층(active layer)로 사용하므로 디스플레이패널에 구동회로를 집적할 수 있어 외부회로와 연결되는 배선수를 줄일수 있다는 장점때문에 최근 많은 관심이 모아지고 있는 분야이다.¹⁻³⁾ 그러나 구동회로를 디스플레이패널에 집적하기 위해서는 대면적 및 고해상도 화면에 적합한 고주파특성을 낼 수 있는 높은 전계효과이동도와, pixel switching 소자로 쓰이기 위한 필수요건인 낮은 누설전류(leakage current)를 갖는 고품질의 Si 박막이 요구된다. Poly-Si내에 존재하는 결정입계나 결정립내의 결함은 상기한 박막트랜지스터의 소자성능을 저하시키는 주요한 원인이 되므로,⁴⁻⁶⁾ 결정립이 크고 결정립내에 보다 낮은 결함밀도를 갖는 다결정 Si 박막을 얻을 수 있는 방법에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다. 결정립크기면에서는 이온주입단계를 거친 비정질 Si 박막이나⁷⁾ 그렇지 않은 경우라도⁸⁾ 비정질 Si 박막을 증착한후 고상결정화공정에 의해 얻어진 박막은 결정립크기가 비교적 큰(수 μm 이상)결과를 보였지만 비정질 박막을 완전히 결정화시키기위해 600°C 에서도 수십시간이 소요된다는 점과, 결정립내에 존재하는 많은 결정결함들은, 연화온도가 600°C 내외인 값싼 유리기판위에 성공적으로 poly-Si TFT를 제조하기 위해 해결해야할 주요한 과제로 여전히 남아있다.

한편, TFT의 활성층에 poly-Si_{1-x}Ge_x 박막을 사용할 경우 고상결정화에 드는 열처리온도를 낮추고 시간을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 잠재적으로 전계효과이동도도 증가시킬 수 있다는 연구결과가 최근 보고된 바가 있다.^{9,10)} 이러한 발표에 따르면, Ge을 20% 함유한 활성층을 써서 최대공정온도 550°C 에서 합당한 소자특성을 보여주었다고는 하나 아직 비정질 Si_{1-x}Ge_x 박막의 결정화기구와 그에 따른 미

세구조에 대한 체계적인 연구는 이루어지지 않은 상황이다. 따라서, 본 논문에서는 비정질 Si_{1-x}Ge_x 합금박막의 고상결정화기구를 미세구조관점에서 조사하고 순수한 비정질 Si 박막의 결과와 비교하고자 한다.

2. 실험 방법

Ge 조성 $X=0, 0.14, 0.34$, 그리고 0.53 인 비정질 Si_{1-x}Ge_x 박막을 MBE를 이용하여 300°C 에서 약 1000\AA 증착하였다. 기판은 $800\text{\AA} \sim 1000\text{\AA}$ 의 열산화막(SiO_2)이 입혀진 5인치 $\langle 100 \rangle$ Si웨이퍼를 사용하였으며, 초기진공과 증착시 MBE챔버내의 진공은 각각 10^{-10} Torr와 10^{-9} Torr였다. 증착 속도는 $30\text{\AA}/\text{min}$ 으로 고정하였다.

위와 같은 방법으로 증착한 각 조성의 시편을 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 크기로 잘라 관상로(tube furnace)에 장입하여 고순도(5N)질소분위기하에서 열처리시켰다. 이때 질소의 유량은 240sccm 이상으로 하였으며 $500^\circ\text{C} \sim 625^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 실험하였다.

증착한 Si_{1-x}Ge_x 박막의 조성과 두께를 알아보기위해서 Rutherford backscattering spectroscopy(RBS) 분석을 하였다. 분석에 이용된 입사빔은 2.2 MeV 의 $^4\text{He}^{++}$ 이었고, $30\mu\text{C}$ 의 dose로 시편에 수직하게 입사시켰다. 이때, backscattered된 He 이온은 시편의 수직방향에서 15° 벗어난 위치에서 검출하였다.

열처리시간에 따른 결정질분율과 각 시편의 우선방위를 조사하기위해 XRD측정을 하였다. X-선 회절 측정은 θ - 2θ 방식으로 행하였으며 이때 power는 5kW 로 고정하였다. 타겟은 Cu를 사용하였고 발생된 X-선은 모노크로미터를 통하여 1.542\AA 의 파장을 갖는 Cu $K\alpha$ 로 시편에 입사되도록 하였다.

결정화후 각 시편의 미세조직의 변화를 관찰하기위해서 Philips 사의 CM20/STEM Electron Microscope를 이용하였으며, 200KeV 의 가속전압하에서 작업하였다. TEM 시편은 dimpling과 ion-milling과정을 거쳐서 제작되었다.

3. 실험 결과

3.1 Si_{1-x}Ge_x 박막의 조성 및 두께

Si을 제외한 as-deposited 상태의 세가지 Si_{1-x}Ge_x ($X=0.14, 0.34, 0.53$) 시편에 대한

RBS 스펙트럼을 그림 1의 (a),(b),(c)에 각각 나타내었다. Channel 290과 420 근처에서 나타나는 피크들은 각각 표면쪽의 Si_{1-x}Ge_x층에 있는 Si와 Ge에 의한 것들이다. 그리고,

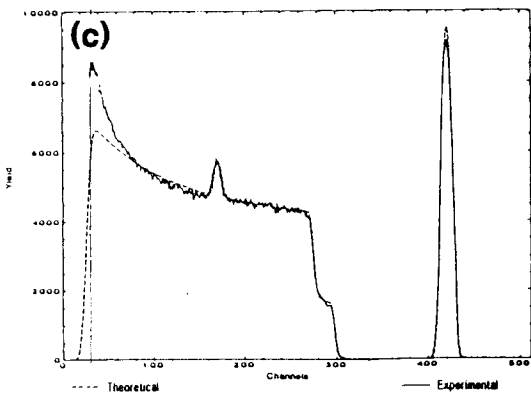
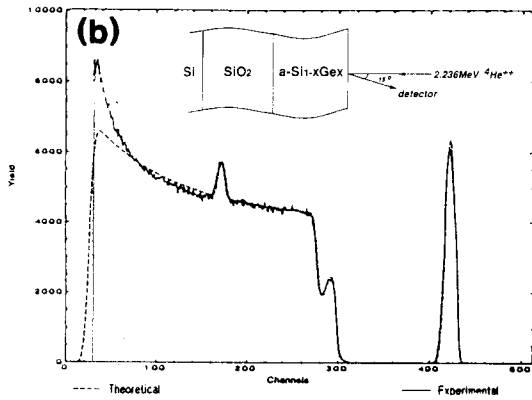
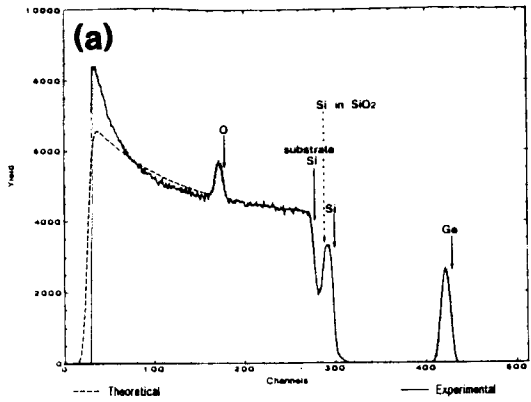


Fig. 1. Rutherford backscattering spectra of as-deposited (a) a-Si_{0.86}Ge_{0.14}, (b) a-Si_{0.66}Ge_{0.34}, (c) a-Si_{0.47}Ge_{0.53}.

SiO₂ 층에 존재하는 O 원자에 의한 피크는 channel 170 부근에서 관측되었다. SiO₂ 층은 Si_{1-x}Ge_x 층과 Si 기판 사이에 위치하므로 SiO₂ 층의 Si 원자들로부터 나오는 피크는 기판 Si 층과 Si_{1-x}Ge_x 층의 Si 원자에 의해 발생하는 피크들의 중간위치에서 나타나야 하는데 그림에서는 이들 두 피크가 서로 겹쳐서 확실히 구분되지는 않는다.

RBS 스펙트럼에서 피크의 높이는 그 피크를 발생시키는 원자의 함량에 직접적으로 비례하고, 피크의 폭은 박막의 두께에 비례한다. 각 층의 두께와 조성을 변수로 하여 시뮬레이션한 결과 SiO₂와 Si_{1-x}Ge_x의 두께는 각각 800 Å, 1000 Å 이었고, Si_{1-x}Ge_x 층에서 Ge의 조성은 (a), (b), (c)의 경우 각각 14, 34, 53at%로 계산되었다.

3.2 결정화 분율, 시간 및 박막의 우선방위 경향

그림 2는 600°C에서 열처리한 Si_{1-x}Ge_x 박막의 XRD 측정결과이다. 각각의 조성별로 결정화과정을 알아보기 위해서 열처리시간을 달리해서 실험하였다. 2θ가 28°, 47°, 55° 근방에서 나타나는 피크들은 각각 (111), (220), (311) 면에서 회절된 피크들이며 69° 위치에 있는 큰 피크는 Si 기판에서 나오는 (400) 피크이다.

증착된 시편들의 XRD 패턴을 보면 Si, Si_{0.86}Ge_{0.14} 그리고 Si_{0.66}Ge_{0.34} 박막은 Si 기판에서 나오는 피크를 제외하고 어떠한 피크들도 관측되지 않는 것으로 보아 비정질상태로 증착되었음을 알 수 있다. 그러나 Si_{0.47}Ge_{0.53} 박막의 경우 2θ=28° 부근에서 약한 피크가 관찰되고 있는데 이는 증착과정에서 이미 박막내에 결정질상이 존재하기 시작했음을 암시하는 것이다. 또한 열처리한 시편들에 대한 XRD 측정결과를 살펴보면 순수한 Si 박막의 경우 열처리한지 5시간동안은 피크가 나오지 않다가 10시간 열처리한 시편에서 약한 피크가 나오기 시작하는 것으로 보아 결정화가 열처리 후 5시간에서 10시간 사이의 어느 시점에서 시작됨을 알 수 있다. Si_{0.86}Ge_{0.14} 경우도 5시간에서 10시간 사이에서 결정화가 시작되고 있음을 보여주고 있고 Si_{0.47}Ge_{0.53}은 열처리한지 불과 1~2분 후부터 결정화가 시작되고 있다.

이와같은 결과는 확실히 박막내의 Ge 농도

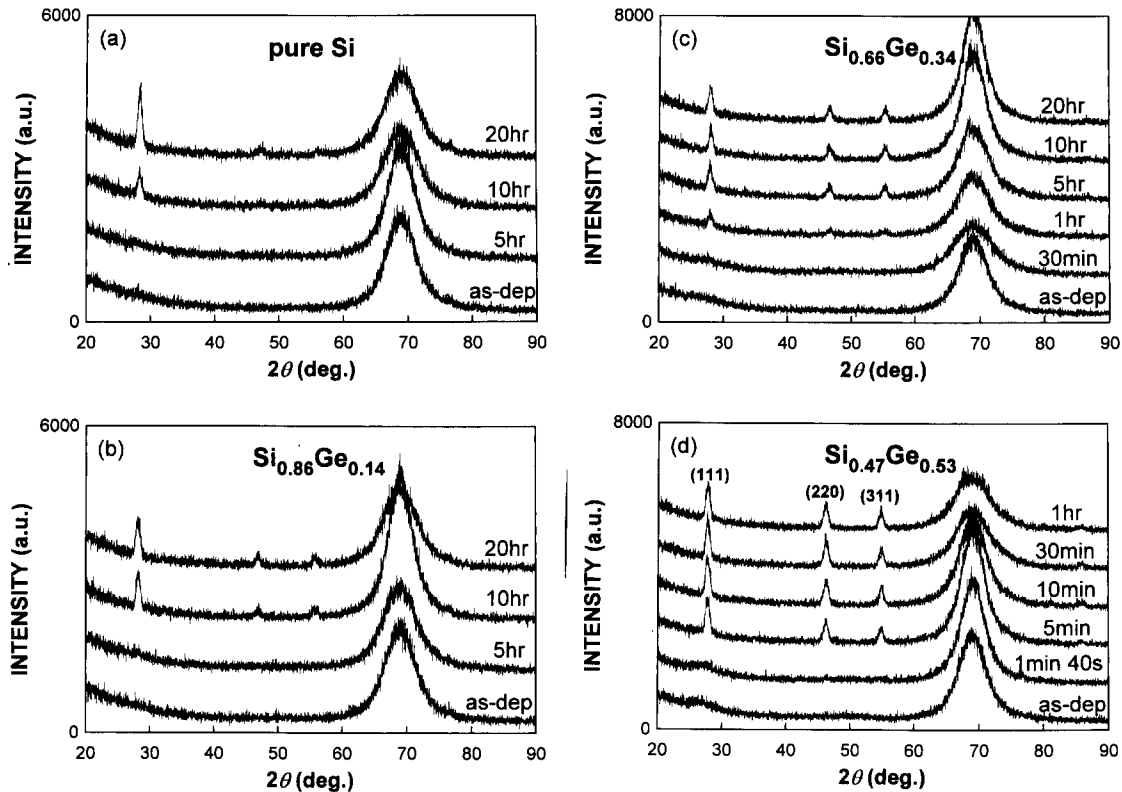


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films annealed at 600°C as a function of annealing time : (a) $X=0$, (b) $X=0.14$, (c) $X=0.34$, and (d) $X=0.53$.

가 증가할수록 결정화에 필요한 시간은 현저히 감소하고 있음을 보여준다. 550°C 에서 열처리한 시편들에 대해서도 비슷한 경향이 관찰되고 있는데(그림 3), 이 온도에서는 순수한 Si와 $\text{Si}_{0.86}\text{Ge}_{0.14}$ 박막에 대해서는 40시간 열처리해도 어떠한 결정화 조짐도 보이지않는 반면 $\text{Si}_{0.66}\text{Ge}_{0.34}$ 경우 5시간 그리고 $\text{Si}_{0.47}\text{Ge}_{0.53}$ 경우는 약 20분 열처리한후에 결정화가 시작되고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 각 열처리온도에 대해 (111) 피크강도에서 얻은 결정질분율의 열처리시간에 따른 변화이다. 박막의 결정화 완료시간은 (111) 회절강도가 더이상의 열처리시간에 대해 증가하지 않는 시점으로 정의하였다. 그림 4를 보면 비정질 Si, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 박막의 고상결정화가 식(1)처럼 상변화에 대한 전형적인 Avrami equation의 형태로 표시된다는 것을 알 수 있다.

$$f = 1 - \exp[-K(t - \tau_0)^n] \quad (1)$$

여기서 f 는 생성상이 차지하는 분율이고, K 생성상의 핵생성 및 성장속도에 관계되는 상수, 그리고 τ_0 는 모상기지에서 최초의 생성상 핵이 나오기까지의 시간을 말하며 incubation time이라고 한다 n 은 상변태 방식에 의존하는 상수로서 일반적으로 박막에서는 3으로 취한다. 그림 4의 각 plot을 K 와 τ_0 를 미지수로 놓고 (1)식 ($n=3$)에 fitting하여 결정화가 완료되는 시간($f=1$ 이 될 때의 시간, full crystallization time)을 얻었다. 그림 5에 결정화완료시간에 대한 Arrhenius plot을 나타내었다. 그림의 기울기는 결정화과정에 대한 활성화에너지 장벽이며 pure Si와 $\text{Si}_{0.47}\text{Ge}_{0.53}$ 에 대해 각각 3.29eV 와 1.85eV 로 얻었다. 이 결과는 Si 박막내에 Ge의 첨가가 결정화과정에 대한 에너지 장벽을 낮춰서 결정질상의 핵생성 및 성장과정을 용이하게 하고 결과적으로 결정화완료시간이 단축되고 있음을 말한다. 이는 다른 연구자들에 의해서 보고되었듯이 Si 박막내에

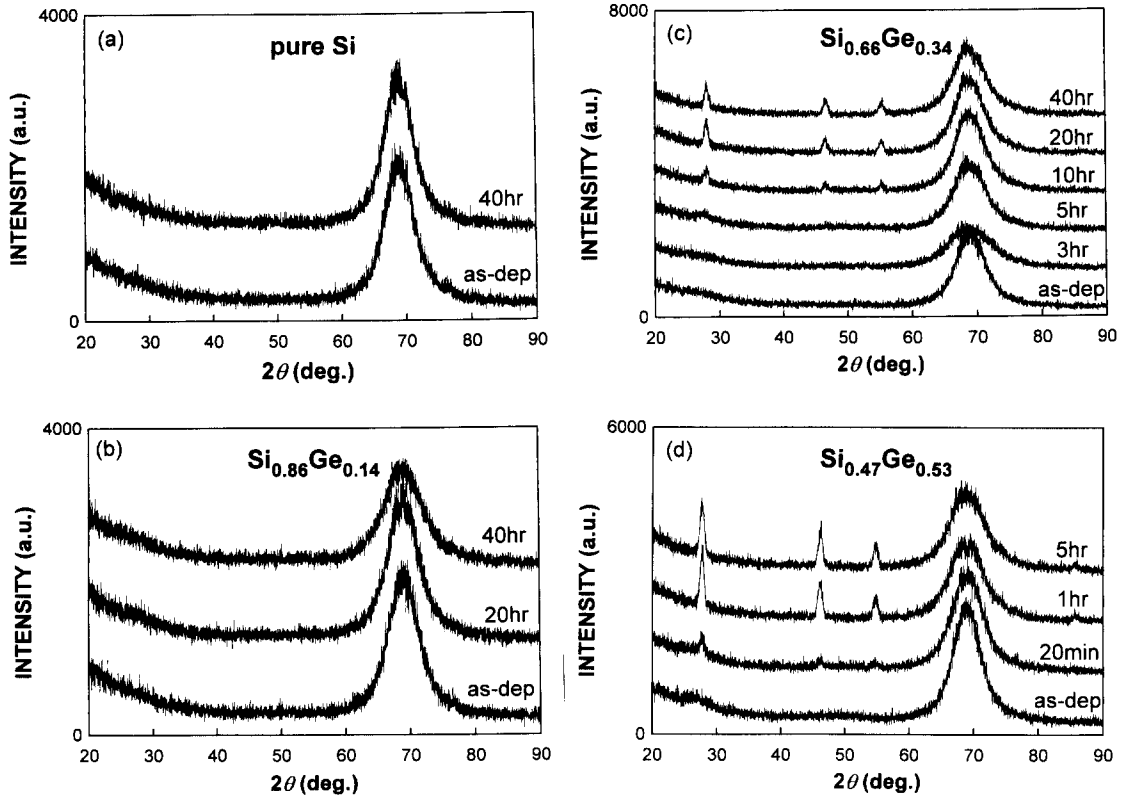


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Si_{1-x}Ge_x films annealed at 550°C as a function of annealing time : (a) X=0, (b) X=0.14, (c) X=0.34, and (d) X=0.53.

Ge 함량의 증가는 결정립의 성장을 촉진시킬 뿐만 아니라¹¹⁾ 고상결정화과정에서도 Si에 비해 Ge의 경우가 낮은 온도에서도 쉽게 결정 질핵이 생겨나기 때문이다.¹²⁾

3.3 Si_{1-x}Ge_x의 우선방위(texture)경향

X선 측정결과를 살펴보면 Ge 함량의 증가는 열처리시간을 줄일 뿐만 아니라 박막의 우선방위에도 변화를 가져옴을 알 수 있다. 예를 들어 600°C에서 완전히 결정화된 순수한 Si 박막은 그림 1(a)에서 보는 것과 같이 (111) 피크가 다른 피크들에 비해 훨씬 강하게 나타나며 이는 박막내에 강한 (111)우선방위가 형성되어있음을 시사한다. 그러나 Ge이 첨가되면 (220), (311)과 같은 다른 피크들에 대한 (111)의 상대강도가 줄어들고 있다(그림 2(b)~(d)). 각각의 조성들에 대해 우선방위 경향을 밝혀내기위해 (111), (220), (311) 피크들의 상대강도를 측정한 후 다음의 보정인자 G_x¹³⁾로 정규화하여 우선방위경향을 알아

보았다.

$$G_x = 1 - \exp(-2\mu t / \sin\theta) \quad (2)$$

여기서 μ 는 흡수계수, t 는 박막의 두께, 그리고 θ 는 각 피크에 해당하는 X선 회절각이다. 합금박막의 흡수계수는 식(3)과 같이 박막내의 Ge 조성에 따라 Si 흡수계수와 Ge 흡수계수를 weight averaging하여 얻었다.

$$\frac{\mu_{Si-xGeX}}{\rho_{Si-xGeX}} = \omega_{Si} \left(\frac{\mu_{Si}}{\rho_{Si}} \right) + \omega_{Ge} \left(\frac{\mu_{Ge}}{\rho_{Ge}} \right) \quad (3)$$

(3)식에서 ρ 와 ω 는 각각 밀도와 weight%를 나타낸다. 이렇게 해서 구한 각 피크들의 정규강도를 (111)피크에 대한 상대적인 값으로 환산하여 Ge 함량에 따라 그림 6에 도시하였다. 그림에서 순수한 Si 박막은 (111)우선방위를 나타내고 그밖의 것들은 대체로 (311)우선방위경향을 보이고 있다. 고상결정화된 poly-Si이 강한 (111)우선방위경향을 띠는 것은 잘 알려진 사실이다.^{14,15)} 그러나 Ge의 첨

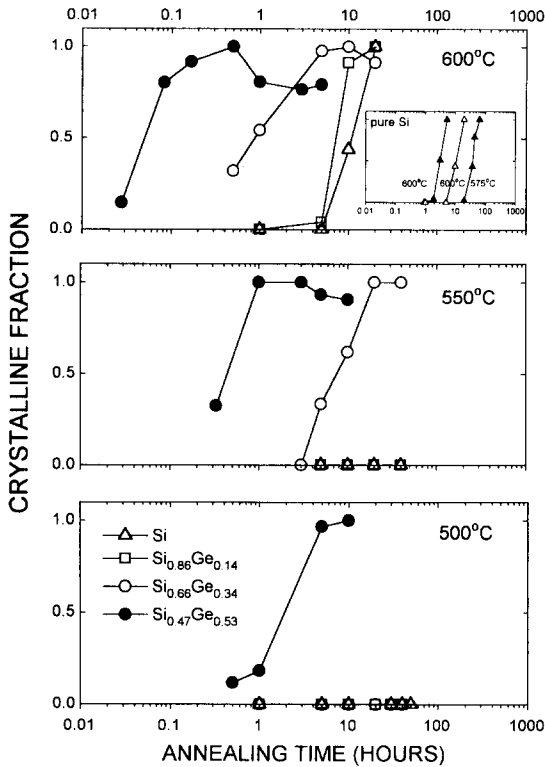


Fig. 4. The variation of X-ray (111) peak intensity of the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ films annealed at 600°C (top), 550°C (middle), and 500°C (bottom) with annealing time.

가가 우선방위에 어떠한 변화를 주는가에 대한 것은 아직 알려진 바가 없다. 고상결정화된 poly-Si 박막의 우선방위가 정확히 어떠한 과정을 통해 생겨나는가에 대해서는 아직까지 잘 이해되지는 않았다하더라도 결정화후 박막내의 우선방위와 미세구조가 연관이 있는 점을 생각해 볼때 그림 6의 결과는 Ge의 첨가가 기존의 비정질 Si 박막의 결정화거동기구에 변화를 가져왔음을 암시하는 것이라 하겠다.

3.4 TEM관찰결과

그림 7에 600°C에서 열처리한 순수한 Si 박막의 결정화과정을 TEM 사진으로 보였다. 그림에서 보는바와 같이 결정화초기단계에서는 비정질기지내에서 어느 한쪽방향으로 늘어난 타원형의 결정립이 형성되기 시작하고 있으며 결정화가 진행됨에따라 이러한 결정립들은 여러방향으로 뻗어나간 가지를 갖는 수지상 (dendrite) 형태로 발전하고 있음을 알 수 있

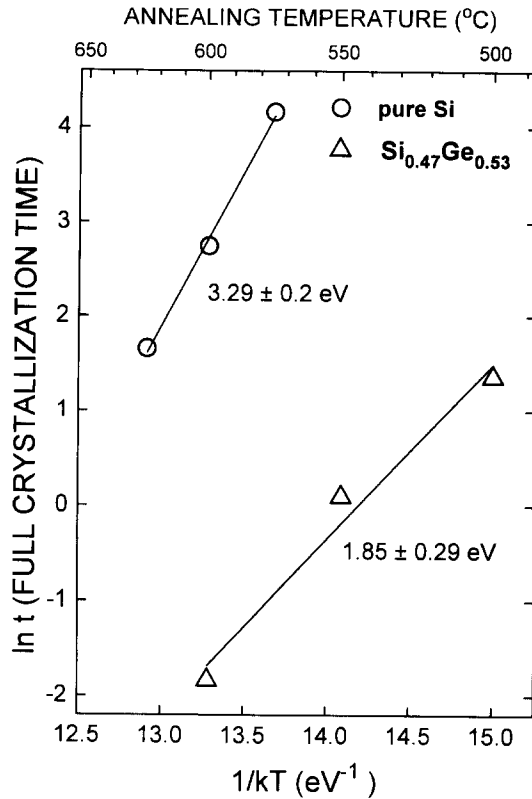


Fig. 5. The Arrhenius plot for the full crystallization time of a- $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin film.

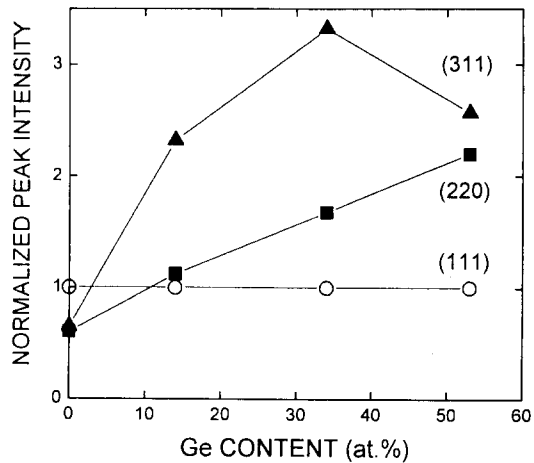


Fig. 6. The variation of normalized X-ray peak intensity with Ge content in the film annealed at 600°C. The peak intensity was normalized to the (111) intensity after thin film calibration.

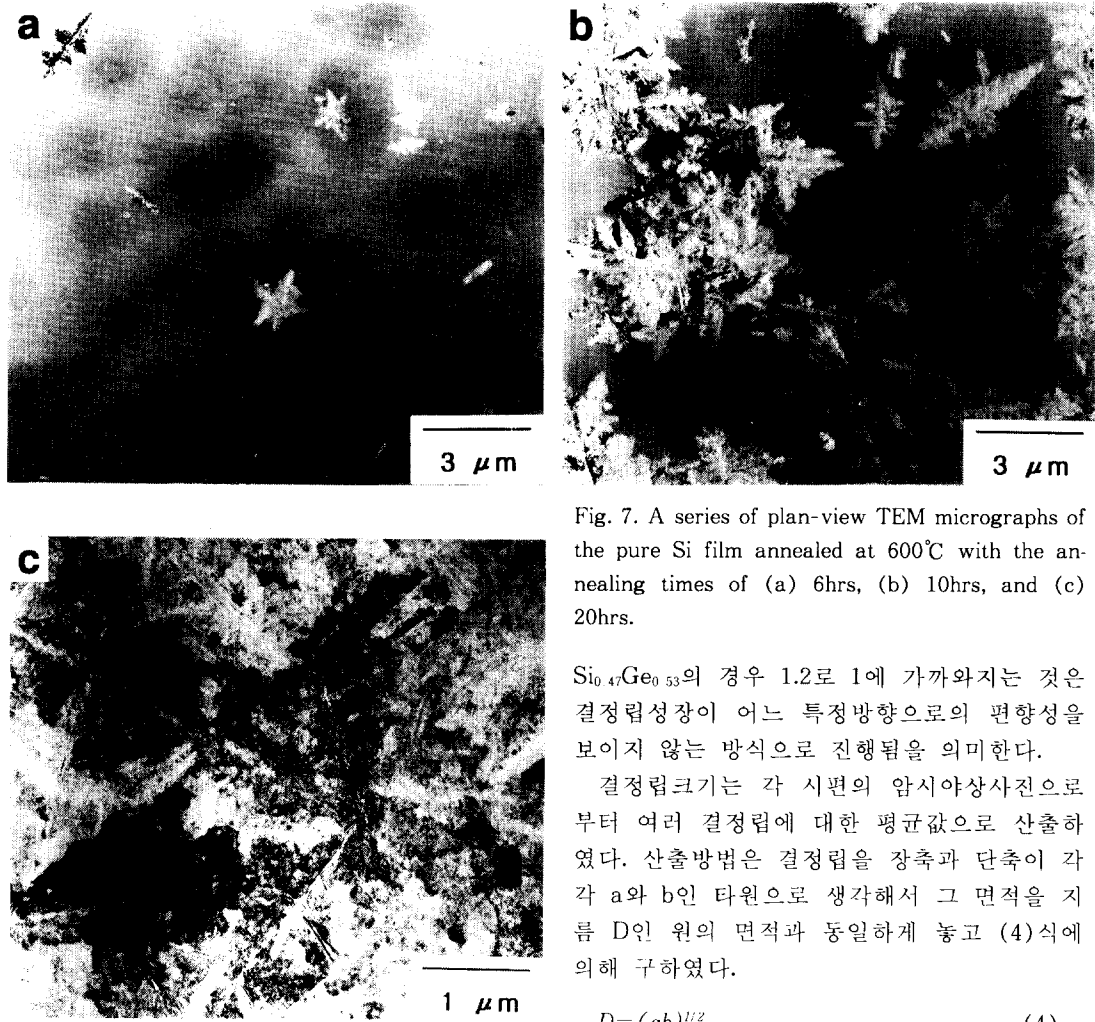


Fig. 7. A series of plan-view TEM micrographs of the pure Si film annealed at 600°C with the annealing times of (a) 6hrs, (b) 10hrs, and (c) 20hrs.

Si_{0.47}Ge_{0.53}의 경우 1.2로 1에 가까워지는 것은 결정립성장이 어느 특정방향으로의 편향성을 보이지 않는 방식으로 진행됨을 의미한다.

결정립크기는 각 시편의 암시야상사진으로부터 여러 결정립에 대한 평균값으로 산출하였다. 산출방법은 결정립을 장축과 단축이 각각 a와 b인 타원으로 생각해서 그 면적을 지름 D인 원의 면적과 동일하게 놓고 (4)식에 의해 구하였다.

$$D = (ab)^{1/2} \quad (4)$$

완전히 결정화된 시편들의 결정립크기를 Ge 함량에 따라 그림 10에 나타내었다. 순수한 Si 박막의 경우 평균결정립크기는 5μm이며 Ge 함량이 증가할수록 결정립크기는 줄어들어서 Ge이 53%인 경우 약 1μm로 감소함을 보여준다.

4. 고 찰

Si_{1-x}Ge_x 합금박막이나 Ge에 대한 열처리 온도 및 시간이 Si의 경우에 비해 현저히 감소된다는 것은 잘 알려져 왔으며,^{11,12} 본 연구 결과에서 이를 확인할 수 있었다. 실제로 이러한 점은 Si_{1-x}Ge_x 박막을 AMLCD용 TFT의 활성층으로 사용할 수 있을 것이라는 데 주요한 이유중의 하나가 된다.^{9,10} 또한, 본 실험을 통해서 Ge의 첨가가 결정질박막의 우선방

다. 또한 타원형 결정립의 장축을 따라서 그리고 수직상 결정립의 가지 중간부를 따라 많은 미세쌍정과 적층결함이 존재하고 있는 것이 관찰된다. 한편 550°C에서 열처리한 Si_{0.47}Ge_{0.53} 박막의 결정립형상은 그림 8의 결정화과정에서 보듯이 순수한 Si 박막의 경우와는 사뭇 다른 양상을 띠고 있다. 결정화초기에 형성된 결정립은 다소 원형에 가까운 모양을 하고있으며 결정화가 끝날 때까지 계속 원형을 유지하고 있음을 보여준다. 그리고 결정립 내부에 결함이 존재하지만 결함밀도는 Si 박막의 경우보다 현저히 낮음을 알 수 있다. 그림 9는 박막내의 Ge 함량에 따른 결정립의 장축과 단축비(이심률)를 나타낸 것이다. 여기서 순수한 Si 박막의 경우 2.6으로 결정립의 형상이 원형에서 크게 벗어남을 의미하고

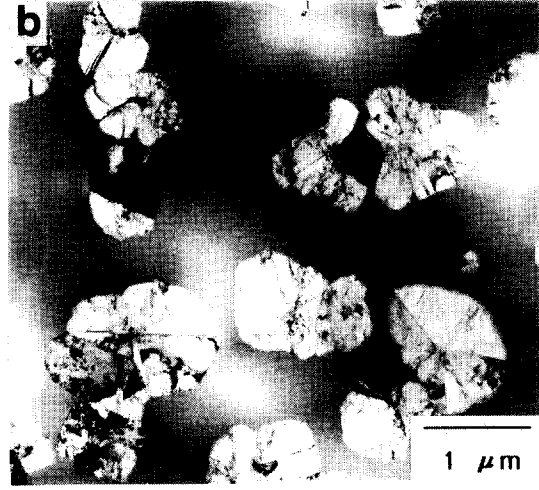


Fig. 8. A series of plan-view TEM micrographs of the $\text{Si}_{0.47}\text{Ge}_{0.53}$ film annealed at 550°C with the annealing times of (a) 10min, (b) 30min, and (c) 1hr.

위와 미세구조에도 변화를 가져움을 알아내었다. 순수한 Si 박막의 경우 고상결정화후 강한 (111) texture 경향을 보이며 결정립형상에 있어서도 많은 결정결합을 갖는 타원형내지는 수지상형태를 가짐은 여러 문헌을 통해 익히 알려진 사실이다.^{13~20)} 한 예로 Köster는¹⁶⁾ $550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 에서 비정질 Si 박막을 열처리하여 TEM으로 결정질박막내의 미세구조를 관찰한 결과, 결정립들은 수지상형태를 취하고 결정립의 성장은 주로 적층결합다발이나 결정립성장속도가 빠른 $\langle 211 \rangle$ 방향에 평행한 미세쌍정을 따라 우선적으로 진행된다는 것을 보고한 바있다. 수지상 결정립의 형성기구는 Hamilton과 Seidensticker¹⁷⁾에 의해 설명되었는데 그들은 과냉된 Ge용탕내에서 긴 선반형 (lathlike)의 수지상 결정립을 관찰하였고 결

정화초기에 결정립내부에 생기는 2개이상의 미세쌍정이 성장계면의 모든 방향으로 ledge나 step을 제공함으로써 결정립성장을 촉진시킨다고 하였다. 최근에 Nakamura등은¹⁸⁾ 비정질 Si의 고상결정화를 관찰한 논문에서 비교적 낮은 온도에서 결정립의 형성은 미세쌍정의 도움을 받아 진행된다고 하였다. 이러한 모든 연구결과들을 종합해 보면 Si과 Ge의 결정립 성장은 모상이 액상이나 고상에 관계없이 미세쌍정의 도움으로 진행되고 그결과 결정립의 형상이 타원형이나 수지상형태를 취한다고 말할 수 있다. 결정립의 형상에 대해서는 열처리온도의 영향도 고려해야만 하는데, Kamins 등은¹³⁾ Si의 고상결정화시 800°C 에서는 수지상결정립이 형성되고 1200°C 에서는 등축정(equiaxed)형태의 결정립을 관찰하였음을 보고하였으며, Nagashima등도¹⁹⁾ 비슷한 경향 즉 700°C 에서는 침상형의 결정립이 1100°C 에서는 등축정 결정립이 형성되는 것을 보고하였다. 마찬가지로 Anderson은²⁰⁾ 600°C 에서 열처리한 결과 수지상형태의 결정립을 1040°C 에서 열처리한 Si 박막에서는 등축정형태의 미세구조를 관찰하였다고 하였다. 이상의 연구결과들에서 알 수 있는 사실은, 비정질 Si 박막의 고상결정화기구는 열처리온도에 따라 변화한다는 것이며 그 이유를 다음과 같이 설명할 수 있다.

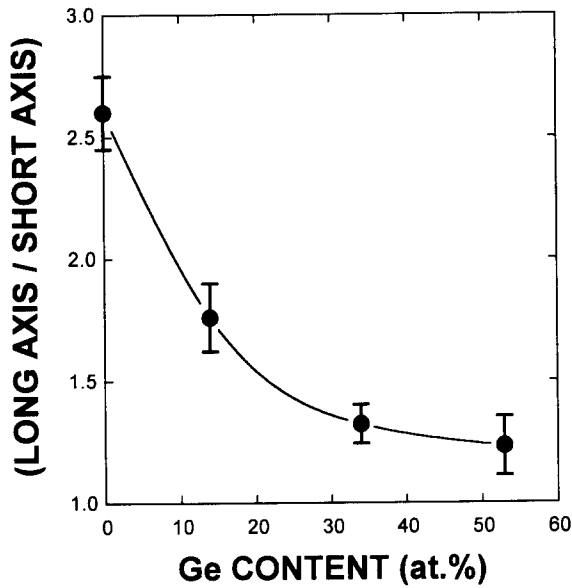


Fig. 9. The ratio of long axis length to that of the short axis of the grains as a function of Ge content in the film. The sample was annealed at 600°C.

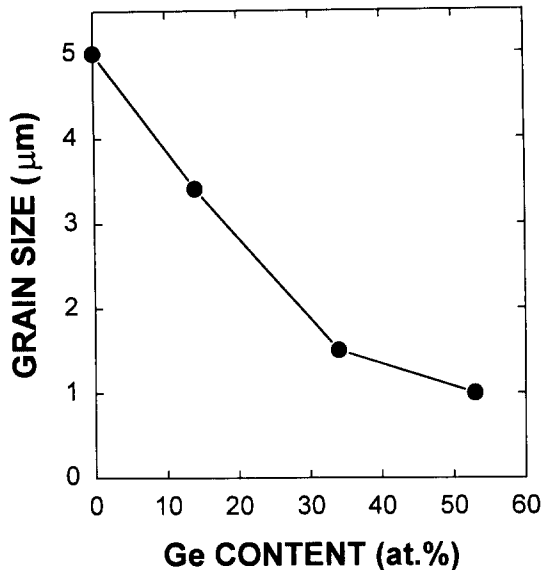


Fig. 10. Average grain size of the film versus Ge content of the samples annealed at 600°C.

열처리온도가 비교적 낮을 때에는 원자들이 결정질내에서 낮은 에너지상태를 갖는 적절한 장소를 찾기에 충분한 열진동에너지를 갖고 있지 못한다. 따라서, 결정성장이 일어나기 위해서는 ledge나 step 같은 defect site의 존재

가 필수적이다. 그러나, 고온에서는 대부분의 원자들이 안정한 에너지상태를 찾아갈 정도로 충분한 열진동에너지를 갖고 있기 때문에 결정립성장에 있어서 ledge나 step의 존재는 상대적으로 그 중요성을 잃게된다. 이러한 이유로, 열처리온도가 높을때는 결정립형상이 등축정을 보인다고 생각할 수 있다. 또한 결정립성장이 random하게 일어나므로 저온에서 열처리한 것들에 비해 결정립내부의 결함밀도가 현저히 낮으며 결정립계 면적도 적게된다.

지금까지의 설명에서 순수한 Si과 Si_{1-x}Ge_x 박막의 결정립모양의 차이를 말할 수 있다. Si 박막에서는 600°C의 온도가 원자들의 충분한 열진동에 의한 결정립성장이 일어나기엔 상대적으로 낮은 온도이므로 결정립의 성장이 낮은 열에너지로도 가능하도록 쌍정같은 매개체를 통해 진행하려한다고 생각할 수 있다. 이는 그림 7의 TEM 사진에서 보듯이 Si 박막내의 결정립성장에 미세쌍정이 중요한 역할을 하고 있는 것에서도 유추할 수 있으며, 실례로 Drosd와 Washburn²¹⁾은 단결정 Si 위에 형성된 비정질 Si 박막의 고상결정화를 연구한 논문에서 쌍정의 형성이 결정화를 촉진시키는 역할을 함을 도식적으로 설명한 바가 있다.

Si_{0.47}Ge_{0.53} 합금박막의 경우(그림 8)는 결정립내부에 쌍정이 존재하지만 쌍정에 의존하는 성장거동은 관찰되지 않는다. 이는 결정립들이 대체적으로 둥글다는 사실에서 알 수 있다. 즉, Si_{0.47}Ge_{0.53}합금박막에 대해서는 600°C 내외의 온도범위가 쌍정의 도움없이도 결정립의 성장이 원활하게 진행할 정도로 원자들이 충분한 열진동에너지를 얻을 수 있어 결정립들이 임의의 방향으로 random하게 성장하여 등축정형상으로 된다고 볼 수 있다. Si-Ge 이원계 상태도를 보면 박막내에 Ge이 첨가될수록 용점이 감소하고 있음을 알 수 있는데²²⁾ 이는 Si에 Ge이 첨가될수록 결정화온도도 낮아지며 동일한 열처리온도에서도 순수한 Si에 비해 결정화에 필요한 시간이 단축될 수 있다는 것을 보여주는 것으로 본 연구결과를 뒷받침해주는 자료라 하겠다.

미세구조와 우선방위경향의 관계를 알아보는 것도 흥미롭다. Kamins 등은¹³⁾ 600°C에서

열처리한 비정질 Si 박막이 (111) texture를 보이고 800°C 이상의 고온에서 열처리한 시편은 (311) texture 경향을 나타낸다고 보고하였다. 이러한 보고는 앞서 언급한 온도범위에 따른 결정립형상의 변화와 연관지어 생각해 볼 때 박막의 우선방위가 결정립성장방식과 밀접한 관련이 있음을 알려주는 것이다. 본 실험결과에서도 600°C 이내에서 열처리한 시편들의 TEM 사진에서 Si 결정립의 성장이 결정립 내부의 쌍정을 따라 진행하였고 그 결과 (111) texture를 나타내는 수직상결정립을 형성하였다. 반면 $\text{Si}_{0.47}\text{Ge}_{0.53}$ 의 경우는 미세조직이 마치 Si을 800°C~1000°C의 고온에서 열처리한 것처럼 등축정형상을 하였고 (311) texture 경향을 보였다. 이상의 보고들과 본 실험결과에서, 결정립이 주로 twin-assisted growth mode로 자랄때는 전형적인 (111) texture를 보이는 반면 random growth mode로 성장할 때는 (311) texture 경향을 나타낸다고 할 수 있다.

5. 결 론

본 논문에서는 비정질 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 합금박막의 고상결정화기구에 대해 연구하였다. 여기서는 Ge의 첨가가 결정화온도 및 시간을 감소시킬 뿐만 아니라 결정화기구에도 변화를 가져옴을 밝혔다. TEM 분석을 통해, 600°C에서 열처리한 순수한 Si 박막내의 결정립들은 내부에 많은 미세쌍정과 적층결함을 갖는 타원형이나 수직상형태를 취하고 있음을 알았다. 반면에 $\text{Si}_{0.47}\text{Ge}_{0.53}$ 합금박막에서는 550°C에서 열처리한 시편의 경우 결함밀도가 매우 낮은 등축정 형태의 결정립형상을 관찰할 수 있었다.

Ge의 첨가에 따른 녹는점의 감소는 결정화기구를 twin-assisted growth mode에서 random growth mode로 전환하는 역할을 하였음을 알 수 있었으며, 박막의 우선방위가 순수한 Si에서는 (111)을 나타내다가 $\text{Si}_{0.47}\text{Ge}_{0.53}$ 에서는 (311)이 우세한 경향으로 바뀌어짐을 밝혔다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자(주)의 연구비지원으로

수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W.G. Hawkins, IEEE Tans. Electron. Dev. **ED-33**, 477 (1986).
2. T. Katoh, IEEE Trans. Electron. Dev. **35**, 923 (1988).
3. M. Takabatake, J.-I. Owada, Y.A. Ono, K. Ono, A. Mimura, and N. Konishi, IEEE Trans. Electron Dev. **38**, 1303(1991).
4. M.K. Hatalis and D.W. Greve, J. Appl. Phys. **63**, 2260(1988).
5. I.-W. Wu, A. Chiang, M. Fuse, L. Overcoglu, and T.Y. Huang, J. Appl. Phys. **65**, 4036 (1989)
6. N. Yamauchi, J.J. Hajjar, and R. Reif, IEEE Trans. Electron Dev. **38**, 55(1991).
7. R.B. Iverson and R. Reif, J. Appl. Phys. **62**, 1675(1987).
8. Y. Masaki, P.G. LeComber, and A.G. Fitzgerald, J. Appl. Phys. **74**, 192(1993).
9. T.-J. King and K.C. Saraswat, **IEDM91**, 567 (1991).
10. T.-J. King, K.C. Saraswat, and J.R. Pfister, IEEE Elect. Dev. Lett. **12**, 584 (1991).
11. M. Mäenpää and S.S. Lau, Thin Solid Films **82**, 343 (1981).
12. F. Edelman, Y. Komem, M. Bendayan, and R. Beseraman, J. Appl. Phys. **72**, 5153 (1992).
13. T. I. Kamins, M. M. Mandurah, and K.C. Saraswat, J. Electrochem. Soc. **125**, 927 (1978).
14. T. Aoyama, G. Kawachi, N. Konish, T. Suzuki, Y. Okajima, and K. Miyata, J. Electrochem, Soc. **136**, 1169(1989)
15. K. Kobayashi, J. Nijs, and R. Mertens, J. Appl. Phys. **65**, 254 (1988).
16. U. Köster, Phys. Stat. Sol. **48**, 313 (1978).
17. D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, J. Appl. Phys. **34**, 1165 (1960).
18. A. Nakamura, F. Emoto, E. Fujii, A. Yamamoto, Y. Uemoto, K. Senda, and G.

- Kano, J. Appl. Phys. **66**, 4248 (1989).
19. N. Nagashima and N. Kubota, J. Vac. Sci. and Technol. **14**, 54 (1977).
20. R. M. Anderson, J. Electrochem. Soc. **120**, 1540(1973).
21. R. Drosd and J. Washburn, J. Appl. Phys. **53**, 397 (1982).
22. "*Binary Alloy Phase Diagrams*" edited by T. B. Massalski, 2nd Edition.