

論文97-34D-5-6

금속 유도 결정화에 의한 저온 불순물 활성화

(Low Temperature Activation of Dopants by Metal Induced Crystallization)

印 泰 炯 *, 申 晋 旭 *, 李 炳 一 *, 朱 承 基 *

(Tae-Hyung Ihn, Jin-Wook Shin, Byung-Il Lee, and Seung-Ki Joo)

요 약

이온 질량 도핑법에 의해 비정질 실리콘에 불순물을 주입한 뒤 저온에서의 활성화 거동을 조사하였다. 비정질 실리콘막에 20Å의 니켈막을 입힌 경우에는 불순물의 활성화 온도가 500°C이하로 감소하였다. 니켈 막을 비정질 실리콘에 증착한 뒤에 도핑한 경우(후도핑)에는 도핑을 하고 니켈막을 증착한 경우(선도핑)에 비해 활성화 시간이 감소하는 것으로 나타났다. 도핑되는 도판트의 질량이 증가함에 따라 선도핑인 경우에는 도판트의 활성화에 필요한 시간이 증가하는 것으로 나타났다. 선도핑인 경우에 도판트의 활성화 시간이 증가하는 것은 금속 유도 결정화를 진행시키는 니켈 실리사이드의 형성이 지연되기 때문인 것으로 나타났다. 반면에 후도핑인 경우에는 니켈과 비정질 실리콘막의 계면에서 니켈과 비정질 실리콘의 혼합이 촉진되고 따라서 니켈 실리사이드의 형성이 증가되어 활성화 시간이 감소하는 것으로 나타났다.

Abstract

Low temperature activation of dopants which were doped using ion mass doping system in amorphous silicon(a-Si) thin films was investigated. With a 20Å-thick Ni film on top of the a-Si thin film, the activation temperature of dopants lowered to 500°C. When the doping was performed after the deposition of Ni thin film on the a-Si thin films(post-doping), the activation time was shorter than that when the doping was performed before the deposition of Ni thin films(pre-doping). With the increases of dopants mass, the activation time of the dopants doped by 'pre-doping' method increased. It turned out that the increase of activation time in the pre-doping process was due to the retardation of the NiSi₂ formation, while the decrease of activation time was mainly due to the enhancement of the NiSi₂ formation by mixing of Ni and a-Si at the interface of Ni and a-Si thin films during the ion doping process.

I. 서 론

능동 영역 액정 표시 소자(Active matrix liquid crystal display : poly-Si TFT AMLCD)의 화소 구동 회로나 주변 회로의 스위칭 소자로 사용되는 저온 다결정 실리콘 TFT (Thin Film Transistor)를

제작하기 위해 여러 가지 연구가 진행되고 있다. 특히 트랜지스터의 채널 영역을 형성하는 결정질 실리콘을 낮은 온도에서 제작하기 위한 방법이 집중적으로 연구되었고 고상 결정화^[1], 레이저 결정화 (Laser Crystallization : LC)^[2] 등이 개발되었다. 저온 다결정 실리콘 TFT의 제작을 위해서는 채널 영역 비정질 실리콘의 결정화와 소오스/드레인 영역의 활성화도 저온에서 수행되어야 한다. 기존의 보고에 의하면 다결정 실리콘에서의 불순물 활성화는 대개 600°C 정도의 온도에서 열처리하는 것을 필요로 하고 있다.^[3,4] 그러나

* 正會員, 서울대학교 材料工學部

(Division of MS & E, College of Engineering Seoul National University)

接受日字:1997年3月6日, 수정완료일:1997年5月2日

유리기판에 적용하기 위해서는 전 공정의 온도가 500°C 이하로 낮아져야만 한다.

비정질 실리콘에 얇은 금속막을 입히는 경우 비정질 실리콘의 결정화 온도가 감소하는 현상이 관찰되었고 이를 금속 유도 결정화 (MIC ; Metal Induced Crystallization)^{15, 71} 라고 명명하였다. 금속 유도 결정화는 특정한 종류의 금속을 비정질 실리콘과 접촉하게 되면 비정질 실리콘의 결정화 온도가 500°C 이하로 현저하게 낮아지는 현상인데 비정질 실리콘의 결정화를 유도하는 기구로는 금속과 실리콘의 반응에 의해 결정질 실리콘의 격자 구조와 유사한 격자구조를 갖는 금속 실리 사이드의 형성에 의해 비정질 실리콘의 결정화가 유도된다고 보고되어지고 있다. 최근에 MIC 현상 뿐 아니라 금속이 증착 되지 않은 영역으로 결정화가 진행되는 금속 유도 측면 결정화 (MILC ; Metal Induced Lateral Crystallization)¹⁸¹ 현상이 발견되었고, MILC를 저온 다결정 실리콘 TFT에 적용하여 우수한 특성을 갖는 TFT 제작에 성공하였다.¹⁹¹

본 논문에서는 대면적의 Panel에 적용하기 위한 TFT의 소스/드레인 형성에 필수적인 이온 질량 도핑 장치를 이용하여 비정질 실리콘에 불순물을 도핑한 후 열처리 시간이나 온도에 따른 면저항의 변화와 결정성의 변화를 관찰하였다. 이때 불순물의 주입은 니켈 층을 증착하기 전이나 후에 행하였고, 주입되는 불순물의 종류에 따른 면저항의 변화 및 결정성의 변화를 도핑 차례의 변화에 따라 조사하였다.

II. 실험 방법

열산화법에 의해 (100) 실리콘 웨이퍼에 5000 Å의 산화막을 형성한 후 이를 기판으로 사용하였다. 실험에 사용된 비정질 실리콘을 형성하기 위해 저압 화학 증기 증착법에 의해 480°C에서 디아실레인(Si₂H₆) 가스를 원료 가스로 사용하여 1000 Å의 비정질 실리콘을 형성하였다. 결정질 실리콘 박막 내에서의 도판트 활성화 속도를 측정하기 위해 비정질 실리콘을 600°C에서 20시간 동안 열처리하여 고상결정화된 다결정 실리콘 박막을 제작하였다. 이온 질량 도핑의 소스 가스는 수소에 희석된 5% PH₃ 가스와 역시 수소에 희석된 B₂H₆ 가스를 이용하여 n 형과 p 형의 도핑을 행하였고, 이하 모든 실험에서 가스의 유량은 5 SCCM으로 고정하였다. 도핑시의 압력은 3.5×10⁻⁴Torr를 유지하

였다. 도핑시의 RF는 200W로 고정하였고, 이온을 가속시키기 위해 D. C.를 인가하였고 이를 1~18KV로 변화시켰다. 비정질 실리콘이 금속 유도에 의해 결정화될 때 이에 따른 도판트의 활성화 경향을 조사하기 위해 비정질 실리콘 박막표면에 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 10~20 Å 정도의 니켈을 증착시켰다. 불순물의 도핑은 니켈을 증착하기 전이나 후에 행하여 도핑차례에 따른 효과도 관찰하였다. 도핑 후의 열처리는 금속열처리 장치와 노를 이용하여 행하였다. 열처리에 따른 시편의 면저항의 변화는 4탐침법을 이용하여 측정하였고, 결정화도의 변화는 광학 현미경을 이용하여 평가하였다.

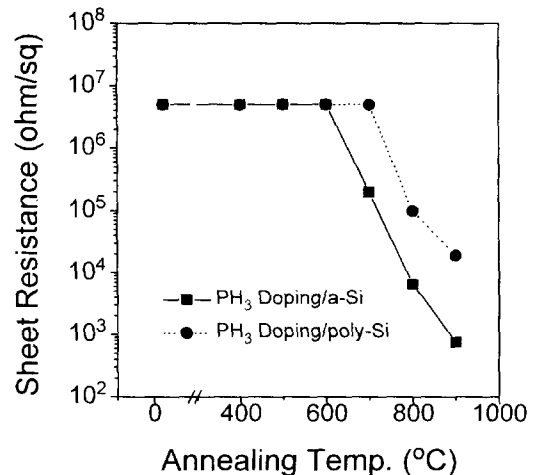


그림 1. 이온 질량 도핑법에 의해 6KV의 인가 전압과 200W의 R. F.에서 1분 동안 수소에 희석된 PH₃를 도핑한 비정질 실리콘과 다결정 실리콘 박막에서의 불순물의 활성화 거동. 면저항은 노에서 60분 동안 열처리한 뒤에 측정하였다.

Fig. 1. Comparison of dopants activation in a-Si and poly-Si thin films which were doped by ion mass doping system at 6KV of D.C bias and 200W of R.F power for 1 minute. Sheet resistance was measured after furnace annealing for 60 minutes.

III. 결과 및 고찰

비정질 실리콘과 다결정 실리콘에 각각 같은 시간 동안 불순물을 주입한 후 열처리 온도에 따른 면저항의 변화를 관찰하였다. 비정질 실리콘에 불순물을 주입

한 경우에는 약 600°C부터 면저항의 감소가 나타나기 시작하였다. 반면에 다결정 실리콘 박막에 불순물을 주입한 경우에는 그 보다 100°C 정도 높은 온도인 700°C에서 부터 면저항의 감소가 나타나기 시작하였다. 불순물의 활성화는 불순물이 실리콘의 치환형 자리로 들어간 후에 잉여 전자나 정공을 제공하게 되는데 그림 1에서 보여지는 결과에 의하면 불순물이 치환형 자리로 들어가는 것은 비정질 실리콘 내에 주입된 경우가 더 용이한 것으로 나타났고 이러한 결과는 이온 주입된 불순물의 활성화에서도 보고되었다.^[10] 유리 기판의 AMLCD를 제작하기 위해서는 다결정 실리콘 박막 트랜지스터의 모든 공정이 500°C 이하의 온도에서 진행되도록 요구되므로 그림 1의 결과, 즉 600°C의 활성화 온도보다 좀더 낮은 온도에서 불순물의 활성화가 일어나야만 한다.

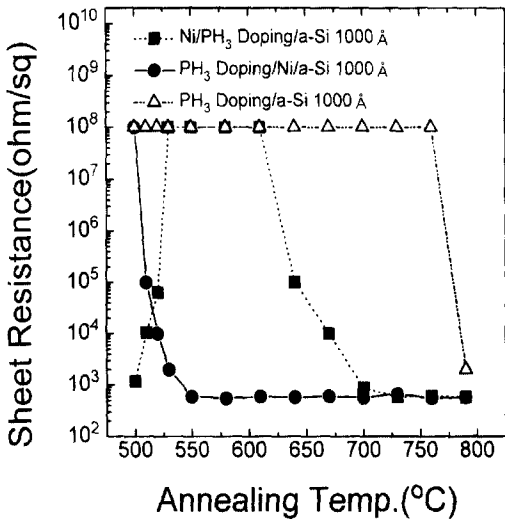


그림 2. 인이 도핑된 비정질 실리콘 막의 열처리 온도에 따른 면저항의 변화. 열처리는 급속 열처리 장치에 의해 각각의 열처리 온도에서 5분 동안 실시하였다.

Fig. 2. Sheet resistances of P doped a-Si films with respect to annealing temperature. Annealing was carried out by rapid thermal annealing for 5 minutes at each temperatures. P was doped in ion mass doping system for 1 minute at 200W of RF power and 18KV of D. C. bias.

그림 2는 PH₃ 가스를 이용하여 이온 질량 도핑법에 의해 200W의 RF에서 플라즈마를 발생시킨 뒤에 17KV의 D. C.를 인가하여 1분 동안 불순물을 주입하

고 20 Å 두께의 니켈박막을 비정질 실리콘 표면에 증착한 뒤에 급속 열처리 장치에 의해 열처리하면서 열처리 온도에 따른 면저항의 변화를 관찰한 것이다. 각각의 온도에서 열처리 시간은 5분으로 고정하였다. 이 온도평시에 니켈 막의 존재 유무에 따른 도핑 경향의 차이를 분리해 내기 위해 두 종류의 시편을 제작하였다. 즉 이온 질량 도핑을 행한 뒤에 니켈을 증착한 시편(이하 본 논문에서는 이를 선도핑이라고 함)과 니켈을 증착한 뒤에 이온 질량 도핑을 행한 시편(이하 본 논문에서는 이를 후도핑이라고 함)을 제작하였다. 불순물의 활성화는 선도핑이나 후도핑 모두 니켈을 입힌 경우가 입히지 않은 경우에 비해 훨씬 낮은 온도에서 일어났다. 더욱이 후도핑의 경우에는 550°C에서 5분간의 열처리로도 면저항의 급격한 감소가 나타난다. 선도핑인 경우에는 열처리를 행하기 전에 수백 Ω/□의 낮은 면저항값을 나타내고 있는데 이는 비정질 실리콘에 증착된 니켈 박막에 의한 저항이다. 반면에 후도핑인 경우에는 니켈만에 의한 저항은 나타나지 않았다.

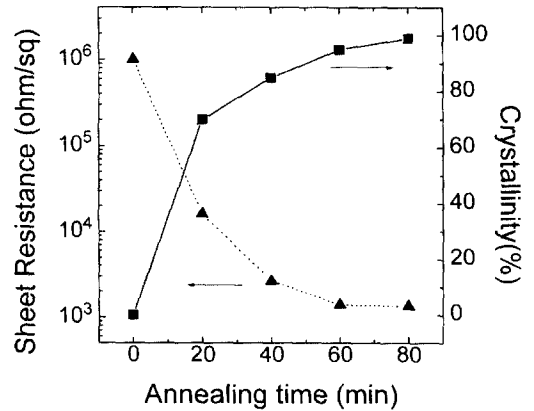
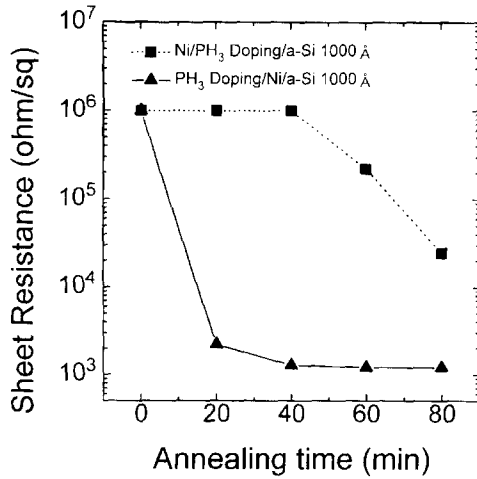


그림 3. 실리콘막의 결정성에 대한 면저항의 의존성. B₂H₆ 가스는 니켈을 증착한 후에 도핑하였고 불순물을 도핑한 뒤에 500°C에서 열처리하였다.

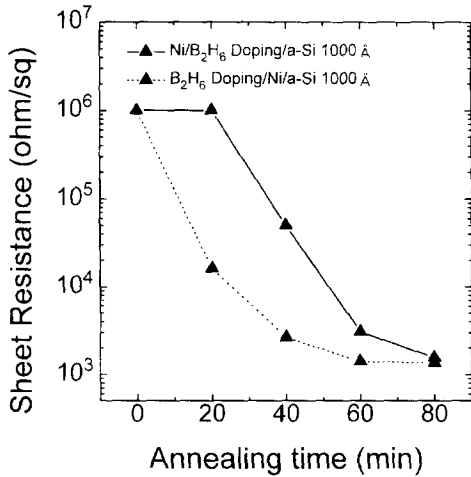
Fig. 3. Sheet resistance dependency on crystallinity of Si films. B₂H₆ was doped after the deposition of Ni thin films and it was annealed at 500°C.

그림 3은 B₂H₆를 후도핑한 경우의 면저항의 변화와 그때의 결정성의 변화를 동시에 도시한 그림이다. 면저항의 변화와 결정성의 증가가 거의 완전한 대칭성을 보여주고 있음을 볼 수 있다. 즉 이는 비정질 실리콘에 도핑된 도판트의 활성화가 비정질 실리콘의 결정화와

동시에 나타나고 있음을 보여주고 있다.



(a)



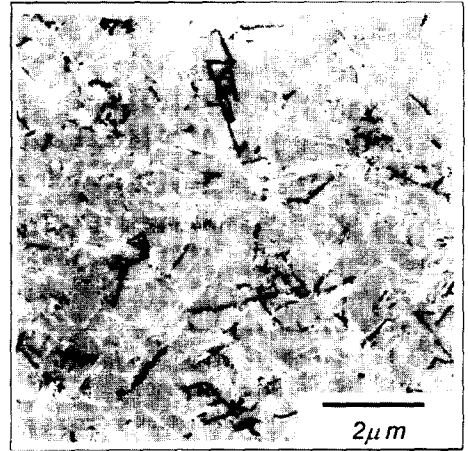
(b)

그림 4. 선도핑(불순물을 도핑한 뒤에 니켈을 입힌 경우)과 후도핑(불순물을 도핑하기 전에 니켈을 입힌 경우)한 경우의 면저항의 변화. 이온 질량 도핑법을 이용하여 200W의 RF와 18KV의 인가 전압에서 1분간 (a) PH₃ (b) B₂H₆ 도핑하였다.

Fig. 4. Comparison of sheet resistances of 'pre-doping' (Ni was deposited after doping) and 'post-doping' (Ni was deposited before doping). (a) PH₃ and (b) B₂H₆ was doped by ion mass doping system for 1 minute at 200W of RF power and 18KV of D. C. bias.

앞에서도 언급한 바와 같이 비정질 실리콘의 경우가 다결정 실리콘에 도핑된 경우에 비해서 더 낮은 온도

에서 불순물의 활성화가 진행되는 이유도 비정질 실리콘이 재배열하여 다결정 실리콘으로 변태 하면서 불순물의 재배열도 쉽게 진행되기 때문인데, 결국 비정질 실리콘에 초박막의 니켈을 증착한 경우에 도펀트의 활성화 온도가 낮아지는 이유도 니켈의 도움으로 인해 비정질 실리콘의 결정화 온도가 감소하므로 불순물의 활성화 온도도 감소하는 것이다.



(a)



(b)

그림 5. 500°C에서 열처리한 후의 Ni/a-Si/SiO₂막 구조의 TEM의 명시야상. 다결정 실리콘 박막의 결정화도는 (a) 20%와 (b) 100%이다

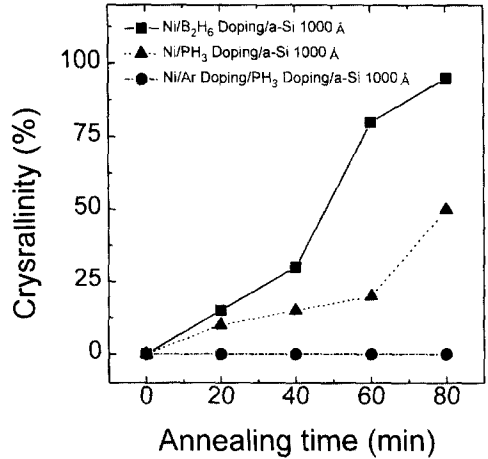
Fig. 5. TEM bright field image of Ni/a-Si/SiO₂ after annealing at 500°C. The crystallinity of poly-Si thin film is measured to be (a) 20% and (b) 100%.

그림 4는 열처리 온도를 500°C로 고정하고 열처리 시간에 따른 면저항의 변화를 측정된 결과이다. n 형

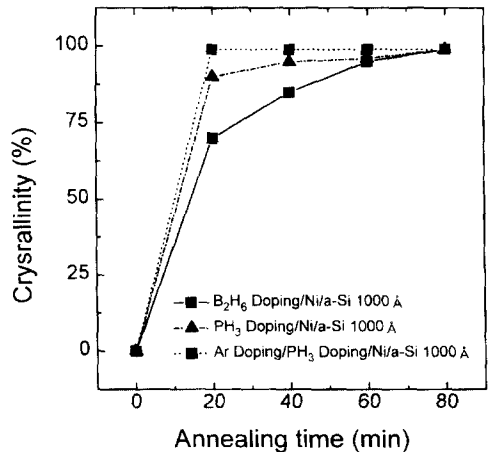
(그림 4 (a)) 과 p 형(그림 4 (b))의 불순물 활성화 거동을 비교하기 위해 각각 PH₃과 B₂H₆ 가스를 RF=200W에서 플라즈마를 발생시킨 뒤에 17KV의 전압으로 이온을 가속시켜 1분 동안 불순물을 주입하였다. 두 경우 모두 후도핑의 경우에는 500℃에서 20분간 열처리한 후에 면저항의 급격한 감소가 나타났다. 그러나 선도핑의 경우에는 후도핑과 비교해 2~3배정도 느린 활성화 거동을 나타내었다. B₂H₆를 도핑한 경우보다 PH₃를 도핑한 경우 도핑과 니켈 증착 순서에 따라 결정화 시간의 차이가 크게 나타났다. 그림 5 (a)와 (b)는 결정화도가 각각 20%와 100% 까지 진행되었을 때의 명시 야상 주사 전자 현미경 사진이다. 결정화도가 20%까지 진행된 경우에는 결정립들이 연결된 부분과 연결되지 않은 결정립 부분, 비정질 영역이 혼재하는 양상을 나타내는데, 면저항값의 증가는 주로 결정립들이 서로 서로 연결되면서 감소되는 것을 쉽게 예상할 수 있다. 결정화도가 100%까지 진행된 경우에는 모든 결정립들이 서로 연결되어 최종적인 포화된 면저항값을 나타내게 된다.

불순물 활성화 속도에 미치는 불순물의 질량과 도핑 순서 효과를 조사하기 위해 Ar을 PH₃와 B₂H₆를 주입한 조건과 같은 R. F. 와 D. C. 전압으로 이온 주입하였다. 그림 6 (a)에서 보는 결과와 같이 후도핑한 경우에는 도핑 되는 불순물의 질량이 증가하는 순서에 따라서 비정질 실리콘의 결정화 속도가 점차 증가하여 B₂H₆보다는 PH₃의 경우가 결정화가 더 빠르고, Ar의 경우는 다른 두 불순물 도핑과 비교해서도 월등히 빠른 결과를 나타내었다. 반면에 그림 6 (b)에서 보는 바와 같이 선도핑한 경우에는 (a)의 결과와는 반대로 B₂H₆가 PH₃에 비해 더 빠르게 결정화가 진행되고 Ar의 경우는 2시간 동안 열처리해도 전혀 비정질 실리콘의 결정화가 진행되지 않았다. 이는 도핑되는 불순물의 질량이 증가함에 따라 같은 크기의 D.C. 전압이 인가될 경우에도 불순물이 갖게 되는 에너지가 불순물의 질량에 따라 증가하고, 이러한 불순물의 에너지 차이로 인해서 도핑시 불순물에 의해서 생성되는 기관, 즉, 비정질 실리콘 내에서의 도판트의 농도가 달라지게 된다. 또한 이온 충돌에 의해서 나타나는 비정질 실리콘 표면의 니켈 층과 비정질 실리콘 층과의 반응이나 또는 상호 혼합도 또한 도판트의 에너지가 증가하면서 촉진될 것이다. 금속 유도 결정화에 의해 비정질 실리콘의 결정화 온도가 감소되는 이유는 낮은 온도에서 생성된

니켈 실리 사이드의 형성과 이에 따라 니켈 실리 사이드와 정합을 이루는 결정질 실리콘으로 비정질 실리콘이 변태 되는 것으로 보고되고 있다^[10]. 따라서 니켈과 비정질 실리콘의 혼합도가 증가하게 될 경우에는 니켈 실리 사이드를 형성하는 자리가 증가될 것으로 생각되고, 결국 전체적인 변태량도 증가되는 것이다.



(a)



(b)

그림 6. PH₃와 B₂H₆ 가스는 각각 N형과 P형의 도핑을 위해 사용되었고, Ar가스는 PH₃을 도핑한 뒤에 같은 조건에서 2분간 도핑하였다. (a) 선도핑 (b) 후도핑

Fig. 6. PH₃ and B₂H₆ gas were used for N and P-type doping and, in case of Ar doping, it was performed after PH₃ doping for 2 minutes. Variation of crystallinity of Si films doped by (a) pre-doping and (b) post-doping.

선도핑의 경우에 결정화 속도가 후도핑에 비해 감소되는 이유는 그림 6 (b)에서 보는 결과로부터 유추할 수 있는데, 일반적으로 도핑되는 불순물의 질량이 증가하면서 비정질 실리콘에서의 Rp 값은 지수적으로 감소하는 것으로 알려져있다. 또한 같은 크기의 R. F. 와 D. C. 전압하에서 도핑 되는 불순물의 농도는 거의 유사할 것으로 생각되고, 단지 도핑 되는 불순물의 도핑 깊이에만 차이가 있을 것이다. 즉 도핑 되는 도판트의 질량이 증가하면서 비정질 실리콘의 표면에서의 불순물 농도가 지수적으로 증가하기 때문에 불순물의 활성화 즉 비정질 실리콘의 결정화가 일어나기 위해서는 표면에 증착된 니켈이 비정질 실리콘과 반응하여 니켈 실리 사이드를 형성하고 비정질 실리콘의 결정화가 진행되어야 하는데 도판트의 질량이 증가하면서 점차로 비정질 표면에 도판트의 농도가 증가하고 이에 따라 니켈 실리 사이드 형성을 방해하고 결국 비정질 실리콘의 결정화를 방해하는 쪽으로 작용하게 되는 것이다.

IV. 결 론

비정질 실리콘에 20Å의 니켈을 증착한 후 이온 질량 도핑 장치에 의해 불순물을 주입한 후 열처리하면 니켈을 입히지 않은 경우에 비해 훨씬 낮은 온도에서 면저항의 감소가 나타나는데, 이는 금속 유도 결정화에 의해 비정질 실리콘의 결정화 온도가 감소하여 나타난 것으로 밝혀졌다.

열처리에 따른 면저항의 감소 속도는 불순물의 주입과 니켈 층을 증착하는 순서에 의존해서 다르게 나타났는데, 니켈 층을 증착한 뒤에 불순물을 주입한 경우(후도핑)가 불순물을 주입하고 니켈 층을 증착한 경우(선도핑)에 비해 열처리 시간에 따라 면저항의 감소가 빠르게 나타났다. 선도핑의 경우에는 니켈과 접하는 비정질 실리콘 표면에 집중된 도판트로 인해 니켈 실리 사이드 반응이 지연되어 결정화 속도가 느려진 것으로 밝혀졌고, 반면에 후도핑의 경우에는 주입되는 이온에 의해 니켈과 비정질 실리콘의 혼합도가 증가함으로 인해 결정화가 촉진되는 것으로 밝혀졌다.

감사의 글

본 연구는 디스플레이 연구조합과 서울대학교 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터의 연구비지원으로

수행되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T. Aoyama, G. Kawachi, N. Konishi, T. Suzuki, Okajima, and K. Miyata, "Crystallization of LPCVD silicon films by low temperature annealing," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 4, pp. 1169-1173, 1989.
- [2] H. Kuyama, S. Kiyama, S. Noguchi, T. Kuwahara, S. Ishida, T. Nohda, K. Sano, H. Iwata, S. Tsuda, and S. Nakano, "High mobility poly-Si TFT by a new laser annealing method for large area electronics", *IEDM 1991 Tech Dig.*, pp. 563-566, 1991.
- [3] T. Aoyama, G. Kawachi, N. Konishi, T. Suzuki, Y. Okajima, and K. Miyata, *J. Electrochem. Soc.* 136, 1169, 1989.
- [4] K. Nakazawa, *J. Appl. Phys.* 69, 1703, 1991.
- [5] G. Ottaviani, D. Sigurd, V. Marrello, J. W. Mayer, and J. O. McCaldin, *J. Appl. Phys.* 45, 1730, 1974.
- [6] T. J. Konno and R. Sinclair, *Mat. Sci. Eng.* A179/A180, 426, 1994.
- [7] S. F. Gong, H. T. G. Hentzell, A. E. Robertsson, L. Hultman, S. -E. Hornstrom, and G. Radnoczi, *J. Appl. Phys.* 62, 3726, 1987.
- [8] S. W. Lee, Y. C. Jeon and S. K. Joo, "Pd induced lateral crystallization of amorphous Si thin films", *Appl. Phys. Lett.*, 66(13), pp. 1671-1673, 1996.
- [9] Seok-Woon Lee and Seung-Ki Joo, "Low Temperature Poly-Si Thin Film transistor Fabrication by Metal-Induced Lateral Crystallization", *IEEE Electron Device Letters*, vol. 17, no. 4, pp. 160-162, 1996.
- [10] Seok-Woon Lee, Tae-Hyung Ihn and Seung-Ki Joo, "Low-temperature dopant activation and its application to polycrystalline silicon thin film transistors". *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69(3), pp. 380-382, 1996.

— 저 자 소 개 —

印 泰 炯(正會員) 第 33卷 A編 第 9號 參照

李 炳 一(正會員) 第 33卷 A編 第 9號 參照

申 晉 旭(正會員)

1970 년 11월 18일생, 1996년 2월 경북대학교 금속공학과 졸업(공학사), 1996년 3월 ~ 현재 서울대학교 재료공학부(전자재료) 석사과정 재학중, 주관심 분야는 TFT-LCD, 반도체 소자 제조 공정, 박막 밧데리, electrochromism등임

朱 承 基(正會員) 第 31卷 A編 第 9號 參照