

구리 흡착에 의한 비정질 실리콘 박막의 저온 결정화 거동

조성우 · 손동균 · 이재신* · 안병태

한국과학기술원 재료공학과

*울산대학교 재료공학과

Low-Temperature Crystallization of Amorphous Si Films by Cu Adsorption

Seong Woo Cho, Dong Kyun Sohn, Jae Shin Lee* and Byung Tae Ahn

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan, 680-749

(1996년 6월 19일 받음, 1997년 1월 17일 최종수정본 받음)

초 록 비정질 실리콘 박막 위에 구리용액을 스펀코팅하여 구리이온을 흡착시킨 후 이를 표면 핵생성 site로 이용하는 새로운 저온 결정화 방법에 관하여 연구하였다. 구리 흡착으로 LPCVD 비정질 실리콘 박막의 결정화온도를 500°C까지 낮출 수 있었고 결정화시간도 크게 단축되었다. 530~600°C에서 어닐링시 구리가 흡착된 비정질 실리콘 막은 나뭇가지 형태의 fractal을 이루며 결정화되었다. 이때 fractal 크기는 구리용액의 농도에 따라 30~300 μm 로 성장하였다. Fractal의 내부는 새 털 모양의 타원형 결정립으로 구성되어 있으며 TEM에 의한 최종 결정립의 크기는 0.3~0.4 μm 로 intrinsic 비정질 실리콘 박막을 600°C에서 어닐링하였을 때와 크기가 비슷하였다. 구리용액의 농도 증가에 따라 핵생성 활성화 에너지와 결정성장 활성화 에너지가 감소하였다. 결과적으로 구리 흡착이 표면에서 우선 핵생성 site를 증가시키고 핵생성 및 fractal 성장에 필요한 활성화 에너지를 모두 낮추어 저온에서도 결정화가 촉진되었음을 알 수 있었다.

Abstract Copper ions were adsorbed on amorphous Si films by spin-coating of Cu solutions and were employed as surface nucleation sites for low-temperature crystallization. The crystallization temperature can be lowered down to 500°C and the crystallization time can be shortened by Cu adsorption. The Cu-adsorbed amorphous films were crystallized by fractal growth with the shape of tree branches. The fractal size ranged from 30 to 300 μm , depending on the Cu solution concentration. The fractals consisted of feather-like elliptical grains with the size of 0.3~0.4 μm , which was comparable to that of the intrinsic films crystallized at 600°C. Both the nucleation activation energy and growth activation energy decreased as the Cu concentration in the solution increased. The results suggest that the adsorbed Cu increases preferred nucleation sites at the surface and enhances crystallization by reducing the activation energies of nucleation and growth.

1. 서 론

다결정 실리콘 박막 트랜지스터는 액정 화면의 스위칭 소자 활상 소자, static random access memory(SRAM)의 부하 트랜지스터 등에 응용되고 있다. 다결정 실리콘 박막 제조를 위해 널리 연구되고 있는 방법은 다음과 같다. 첫째, laser 열처리 방법으로 laser에 의해 부분 용융된 실리콘 막을 결정화시키면 결정립이 매우 커서 전자 운반자들의 이동도는 좋으나 표면이 거칠고 불균일한 전기적특성을 나타내는 단점이 있다^{1,2}. 둘째, Si⁺ 이온주입 방법으로 이는 다결정 실리콘 막의 일부 seed crystal만을 남기고 나머지 부분을 비정질화시켜 이후 어닐링에 의해 seed crystal의 성장으로 다결정립의 다결정 박막을 얻는 방법이다^{3,4}. 셋째, 화학증착법으로 비정질 실리콘 막을 증착한 후 어닐링에 의해 결정화시키는 고상결정화(solid phase crystallization)방법이다⁵⁻⁷. 이들 방법중 특히 고상결정화 법에 관한 연구는 좋은 소자 특성을 유지하면서 공정시간을 줄이고 공정온도를 낮추는데 많은 관심을 보여 왔다. 후자에 대한 노

력은 값싼 유리기판을 사용하여 제조단가를 낮출 수 있으므로 중요하다. 그러나 비정질 실리콘 막을 증착한 후 600°C 이상에서 수 십 시간 어닐링 하여 결정화시키는 고상결정화법의 경우 유리기판을 사용하기에는 여전히 높은 온도이다.

저온 고상결정화를 위한 한가지 방법으로 비정질 실리콘 막이 금속층과 접촉하여 있는 경우 낮은 온도에서도 계면에서 silicide가 형성되는 공정반응(eutectic reaction)을 이용하는 것이다⁸⁻¹². Russel 등은 비정질 실리콘 막과 구리의 다층구조의 경우 485°C에서 반응이 일어난다고 보고한 바 있다⁸. 그러나 이 경우를 포함하여 비정질 실리콘 막과 금속막의 다층구조에서는 반응시 silicide 또는 alloy가 형성되어 TFT(Thin Film Transistor)의 channel 영역으로 적용할 수는 없다.

위의 비정질 실리콘 막과 금속의 공정반응 개념을 도입하되 박막 전체가 silicide를 형성시키지 않는 방법이 Sohn 등에 의해 제안되어 TFT를 제조한바 있다¹³. Sohn 등은 금속용액을 비정질 실리콘 막에 스펀코팅시켜 금속을 표면 흡착시켜 저온 고상결정화를 유도하는 방법을 제안하였다.

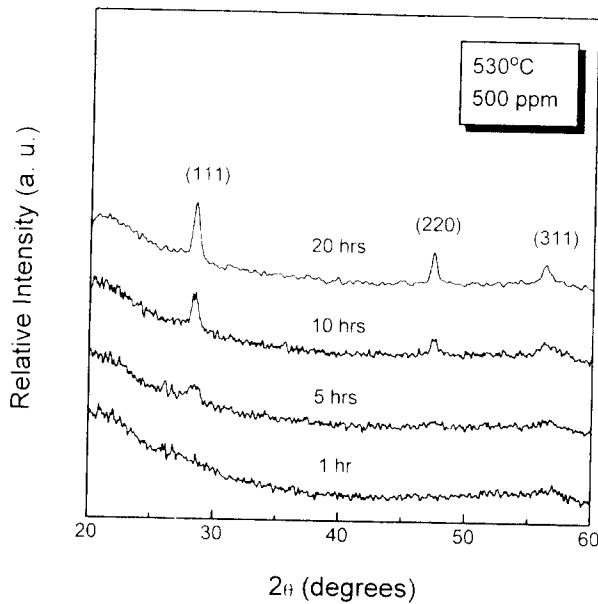


Fig. 1. XRD patterns of the Si films, spin-coated from 500ppm Cu solution and annealed at 530°C.

여러 가지 금속용액을 사용한 결과 Cu와 Au를 비정질 실리콘 막 위에 흡착시켜 어닐링 하였을 경우 금속흡착을 하지 않은 경우보다 결정화가 50°C 이상 낮은 530°C 이하의 온도에서도 일어남을 보여주었다. 본 연구는 이 아이디어의 연속실험으로 구리용액의 농도를 10ppm부터 1000ppm까지 변화시켜 온도와 시간에 따른 결정화거동을 관찰하고 결정화된 다결정 실리콘 박막의 특성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 비정질 실리콘 막은 350sccm SiH_4 과 400sccm H_2 혼합기체를 사용하여 LPCVD법에 의해 750nm두께의 열산화막이 입혀진 (100) n-type Si기판 (5" wafer) 위에 150nm두께로 증착하였다. 증착온도와 증착압력은 각각 545°C와 0.5 Torr이었다. 비정질 실리콘 막이 증착된 wafer를 $2 \times 2\text{cm}^2$ 의 크기로 절단하여 isopropanol과 황산으로 10분간 세척하여 불순물과 유기물을 제거한 뒤 10:1로 희석된 HF용액에 10초간 담구어 산화막을 제거하였다. 구리용액은 1000ppm 구리 표준용액(CuCl_2 in 1N HCl)을 D.I. water로 희석하여 각각 10ppm, 100ppm, 500ppm과 1000ppm의 네 가지 농도로 만들었다. 비정질 실리콘 막 위에 구리용액을 떨어뜨린 후 3000~5000rpm으로 spin coating하여 구리이온을 흡착시켰다. 구리가 흡착된 비정질 실리콘 막 시편을 고순도 Ar을 200cc/min의 유량으로 흘려주어 어닐링 하였다. 어닐링온도는 530~600°C로, 어닐링시간은 각 어닐링온도에 따라 15분에서 20시간까지 변화시켰다.

어닐링한 박막의 결정화 정도와 결정방위를 알아보기 위해 X선 회절 분석을 하였고 결정화 분율을 알아보기 위해 Raman spectroscopy 분석을 하였다. 어닐링한 박막의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM과 TEM 분석을 하였다.

SEM용 시편은 Si defect etchant로 처리하여 비정질 상을 선택식각한 후 결정화된 부분과 단차를 형성시켜 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

미세구조

그림 1은 500ppm 구리용액을 비정질 실리콘 박막 위에 스피코팅한 후 530°C에서 시간에 따라 열처리한 실리콘 박막의 X선 회절 pattern이다. 금속을 흡착시키지 않은 intrinsic 비정질 실리콘 박막은 530°C에서 20시간이상 어닐링하여도 결정화가 일어나지 않지만 그림에서와 같이 500ppm구리용액을 스피코팅한 경우 5시간의 어닐링 후 약한 (111) peak이 관찰됨에 따라 결정화가 시작되었음을 알 수 있다. 이는 intrinsic 박막과 비교하여 구리 흡착에 의해 결정화 시간이 감소함을 나타내는 결과이다. 그림에서 보듯이 (111) 우선배향을 보이며 결정화가 진행되고 그 후 (200)과 (311)이 나타나는데 copper silicide와 같은 다른 상의 peak은 관찰되지 않았다. 이는 흡착된 Cu의 양이 표면농도가 약 $\sim 1 \times 10^{14}$ atoms/ cm^2 로 박막형태의 Cu 층에 비하여 아주 낮아 silicide가 형성되지 않은 것으로 추정된다¹⁴⁾.

그림 2는 열처리시간에 따른 Si 박막의 결정성장의 SEM 표면사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 결정화된 부분이 나뭇가지 모양으로 자라고 있는데 이러한 성장형태는 fractal growth로 알려져 있으며¹⁵⁾ fractal growth는 a-Si/Cu, a-Si/Au 다층 박막구조의 결정성장시 관찰된다고 보고되어 있다^{8,11)}. 그러나 이경우 fractal의 크기는 1/ μm 이하인 반면 그림2에서 관찰되는 크기는 약 20/ μm 이상임을 알 수 있다. 초기에 균일하게 생성된 fractal은 시간이 지남에 따라 가지를 뺀어 성장해가며 10시간 가량 지난 후에는 결정화 체적분율이 70~80%가량 되고 이웃하는 fractal이 서로 충돌할 정도로 자라며 fractal 가지들이 두꺼워졌음을 알 수 있다. 20시간 지난 후에는 완전히 결정화되어 각 fractal을 구별할 수 없다. 균일하게 퍼져있는 void는 미처 결정화되지 못한 비정질 상을 나타내는 것이다. 한편 그림 (a)와 (b)를 비교해보면 fractal의 크기는 증가하지만 fractal의 숫자는 거의 일정함을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 증착온도인 545°C 보다 낮은 530°C에서 intrinsic a-Si의 결정성장은 20시간 열처리시까지 관찰되지 않고¹³⁾ intrinsic한 a-Si 박막의 고상결정화시 fractal 성장은 보고된바 없으므로 이 온도에서 생성된 결정핵 생성 및 결정성장은 흡착된 Cu에 의한 것임을 알 수 있다.

그림 3은 결정성장의 fractal 가지의 끝단 부분을 확대한 단면 SEM 및 TEM 사진이다. Fractal은 침상 (needlelike) 모양과 구형, 타원형의 크고 작은 결정립들로 구성된 random한 구조를 가지고 있으며 fractal의 내부와는 달리 침상의 결정립들이 random하게 얽힌 loose한 그물형태의 구조를 갖는 것을 알 수 있다. 이때 침상의 성장 방향은 $\langle 111 \rangle$ 과 90° 를 이루는 $\langle 112 \rangle$ 따라 성장하는 것으로 추정되는데 이는 twin 뿐만아니라 {111} 면을 따라 $\langle 112 \rangle$ 방

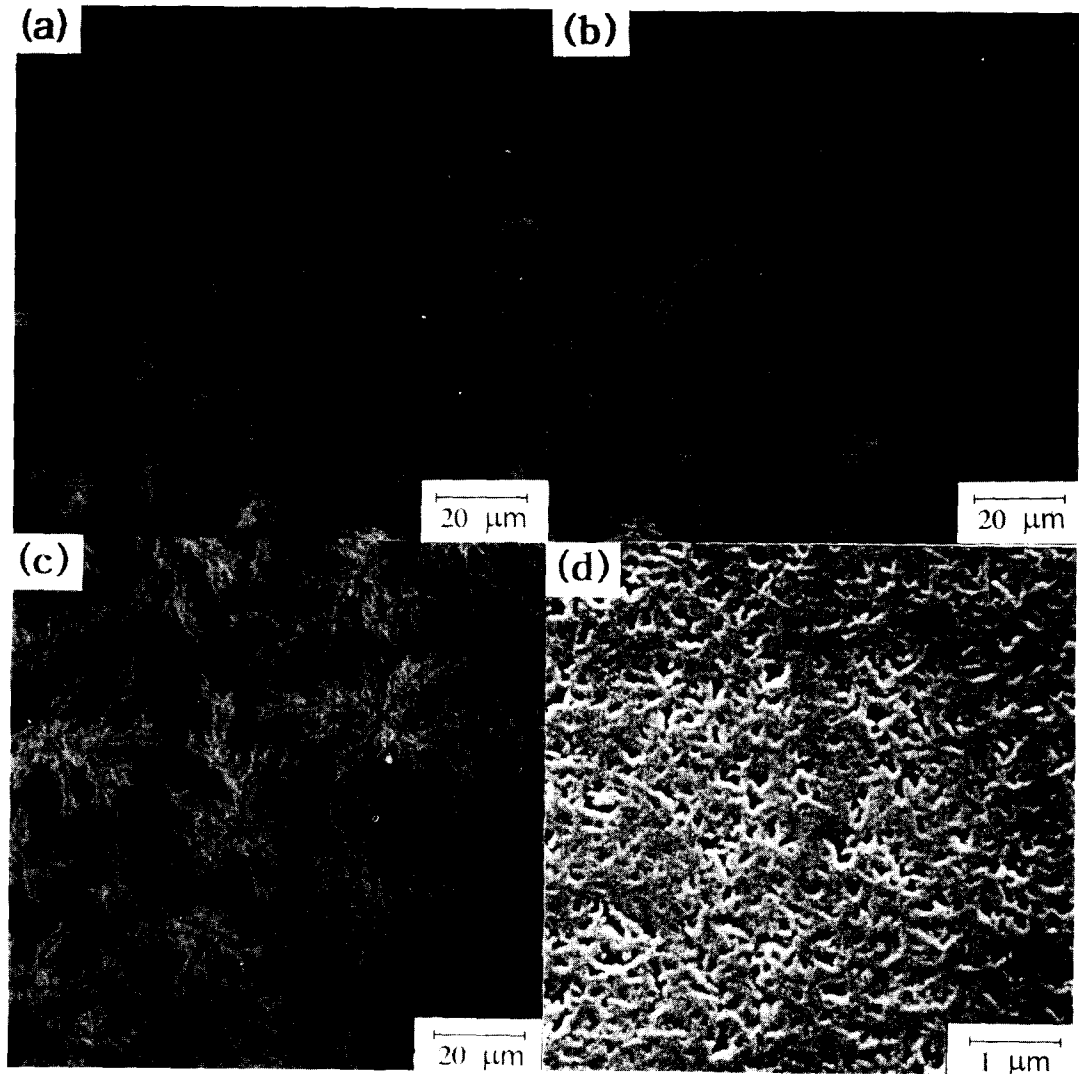


Fig. 2. SEM surface micrographs of the Si films, spin-coated from 500 ppm Cu solution and annealed at 530°C for (a) 1 (b) 5 (c) 10 and (d) 20 h.

향의 stacking fault에 의해서 결정성장이 가속된다는 연구결과¹⁵⁾를 고려해 볼 때 Cu가 stacking fault를 따라 확산하면서 침상의 결정화가 진행되는 것으로 추정된다. 한편 fractal 침단의 돌출된 침상 모양의 결정립들은 주변의 결정화되지 않은 비정질 matrix로부터 Si 원자를 쉽게 포획하여 loose한 그물구조를 메꿔나가며 좀 더 바깥쪽에 또 다른 침단 그물구조를 형성시킨다. 이러한 과정을 반복해가며 빠른 속도로 성장하는 것으로 추정된다.

그림 4는 구리용액의 농도에 따른 각 fractal 중심간의 거리를 저 배율 SEM사진을 통해 관찰하여 나타낸 것이다. 구리용액의 농도가 증가할수록 fractal 중심간의 거리는 감소한다. 10ppm 구리용액을 스핀코팅한 시편의 경우 결정화 초기에 fractal 중심간의 평균거리는 200 μ m 정도로 매우 크며 1000ppm 구리용액을 스핀코팅한 시편의 경우 평균 거리는 20 μ m 정도로 줄었다. 이 사실로부터 결정화 초기에 구리가 핵생성과 관련하여 seed를 형성하는데 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 구리용액 농도가 클수록 비정질 실리콘 박막 위에 흡착되는 Cu의 양이 상대적으로 많아지

고 열처리시 결정핵의 seed로 작용하는 Cu간의 거리는 감소하여 각 fractal 중심간의 거리는 감소하는 것으로 생각된다.

그림 5는 각 (a)(b) 10ppm과 (c)(d) 1000ppm의 구리용액 시편을 (a)(c) 530°C와 (b)(d) 600°C에서 20시간 열처리후 박막의 표면 TEM 암시상이다. Twin에 의해 성장한 새 텀 모양의 타원형 결정립 관찰되었으므로 초기 막대모양의 결정립은 microtwin의 성장으로 유추되고 시간이 지나면서 microtwin을 중심으로 결정립이 성장하여 타원형이 된 것 같다. 결정립의 크기는 TEM 암시상에서 관찰되는 큰 grain의 장축과 단축의 길이를 측정하여 이들의 평균값을 취한 후 다음 식으로부터 구하였다¹⁶⁾.

$$D = \frac{\sqrt{\pi ab}}{2} \quad (1)$$

수식에서 a는 장축의 길이, b는 단축의 길이이며 결정립의 모양은 타원으로 가정하였다. 어닐링온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 다소 증가하는 경향을 보였다. 결정립의

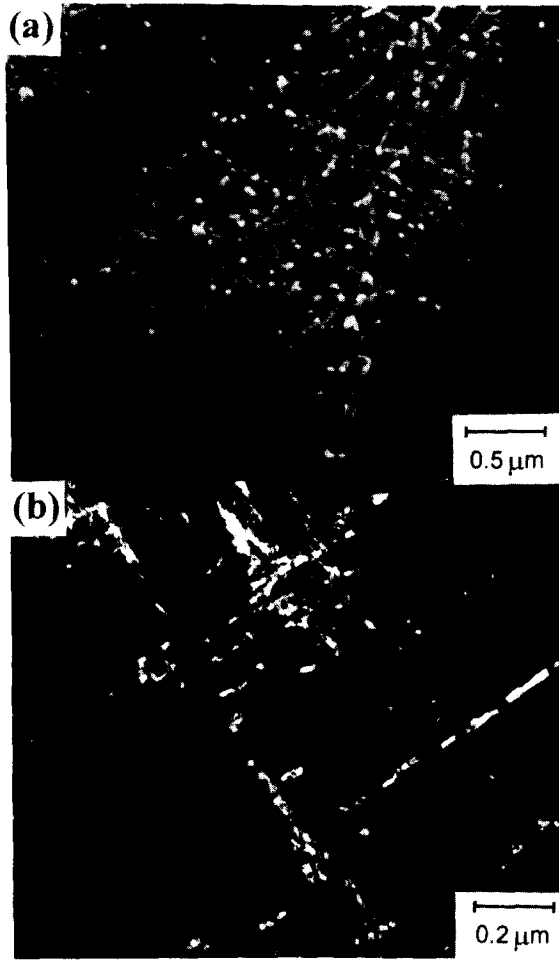


Fig. 3. (a) SEM and (b) dark-field plane-view of TEM micrographs of front part of fractal of the Si films, spin-coated from 500ppm Cu solution and annealed at 530°C for 5 h.

크기는 10ppm 구리용액 시편의 경우에는 530°C에서는 0.27 μm, 600°C에서는 0.37 μm이었고 1000ppm 구리용액 시편의 경우에는 530°C에서는 0.32 μm, 600°C에서는 0.4 μm이었다. 일반적으로 결정화 속도가 빠르면 최종 결정립의 크기가 감소한다고 알려져 있다. 그러나 본 연구의 결과로는 구리 흡착으로 결정화 온도가 낮고 시간이 감소하였음에도 불구하고 530°C에서의 결정 입자크기는 intrinsic 비정질 실리콘 박막을 600°C에서 20시간 열처리 하였을때의 0.3 μm보다 비슷하거나 더 큰 입자크기를 나타내는 것이다. 그 원인은 Cu에 의한 결정입자의 장축방향으로 빠른 성장을 보인 그림 3의 긴 막대 성장에 기인한 것으로 생각된다.

Fractal에 의한 결정화 kinetics

그림 6은 500ppm 구리용액을 비정질 실리콘 박막 위에 스핀코팅한 후 530°C에서 열처리 시간에 따른 실리콘박막의 Raman spectra이다. 그림에서 알 수 있듯이 어닐링 시간이 증가함에 따라 480cm⁻¹을 중심으로 한 비정질의 broad peak은 점차 감소하며, 반면에 520cm⁻¹ 부근에서 결정질의 sharp peak의 강도가 증가한다. 20시간 어닐링 시에는 결정질 peak만 나타나는데 앞의 그림2와 비교하면 90% 이상 결정화가 되었음을 알 수 있다. Raman 분석결

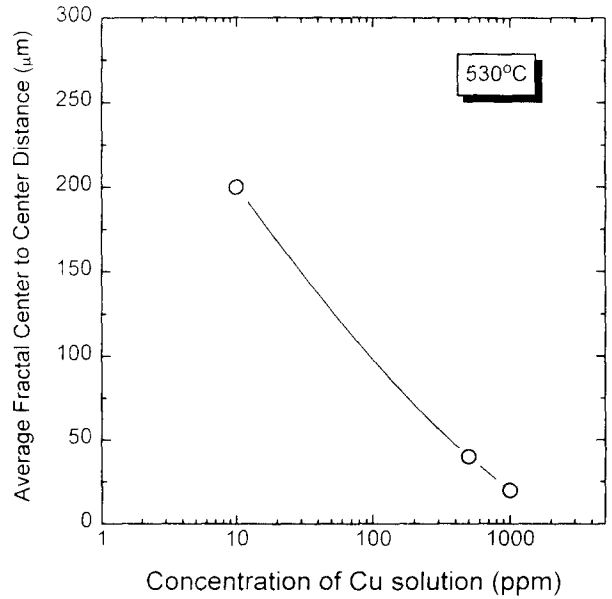


Fig. 4. Average fractal center-to-center distance.

과로부터 480cm⁻¹에서 나타나는 비정질 peak을 적분하여 I₁를 구하고 520cm⁻¹에서 나타나는 결정질 peak을 적분하여 I₂를 구한 뒤 이들의 상대적인 비 [I₂/(I₁+I₂)]로부터 결정화된 체적분율을 구하여 이를 결정화도의 척도로 삼았다. 비정질 peak의 높이와 폭이 확실하지 않아 이 방법에 의한 체적분율은 20% 정도의 오차가 있을 수 있으나 결정화 경향은 명확히 알 수 있다. 또한 SEM 사진으로부터 결정화 분율을 확인하였다.

그림 7은 10, 100, 500, 1000ppm 구리용액 농도에 대해 어닐링온도 530°C에서 시간에 따른 결정화 분율을 나타낸 것이다. 전반적인 결정화 양상은 구리용액 농도가 증가함에 따라 잠복기가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 구리 흡착을 이용하여 표면에서 우선 핵생성을 유발시키려는 아이디어가 잘 적용됨을 보여주는 것이라고 생각된다. 단, 10ppm 구리용액을 사용한 경우에는 100ppm 구리용액을 사용한 경우보다 구리용액의 농도가 낮지만 잠복기가 더 짧으며 이 결과는 재현성이 있었다. 이는 구리용액의 농도를 10ppm으로 낮추기 위해 초순수를 첨가함에 따른 용액의 pH 값의 증가에 의한 것으로 해석할 수 있다¹⁴. 즉 본 연구에서 사용한 Cu 용액은 1 N 농도의 CuCl₂를 HCl에 녹인후 초순수로 희석하여 1000ppm의 표준용액으로 10~500ppm의 농도조절은 초순수를 첨가하여 조절하였다. 따라서 용액의 농도가 감소할수록 pH는 0.1에서 1.5로 증가하고 pH의 증가는 Si 표면에서의 전자방출을 촉진시켜 Cu²⁺ 이온은 이 전자를 받아들여 Si 박막위에 흡착되는 양을 증가시킨다. 따라서 용액의 농도뿐만 아니라 용액의 pH가 Cu 용액의 흡착에 영향을 미치게 되어 10ppm의 용액의 경우 100ppm 보다 더 많은 양의 Cu가 a-Si 박막위에 흡착되는 현상이 관찰되었다¹⁴. 100ppm을 제외한 나머지 구리 농도 시편에서는 20시간 어닐링했을 경우 80% 이상 결정화가 거의 완료되었음을 알 수 있으며 SEM 분석으로 확인하였다.

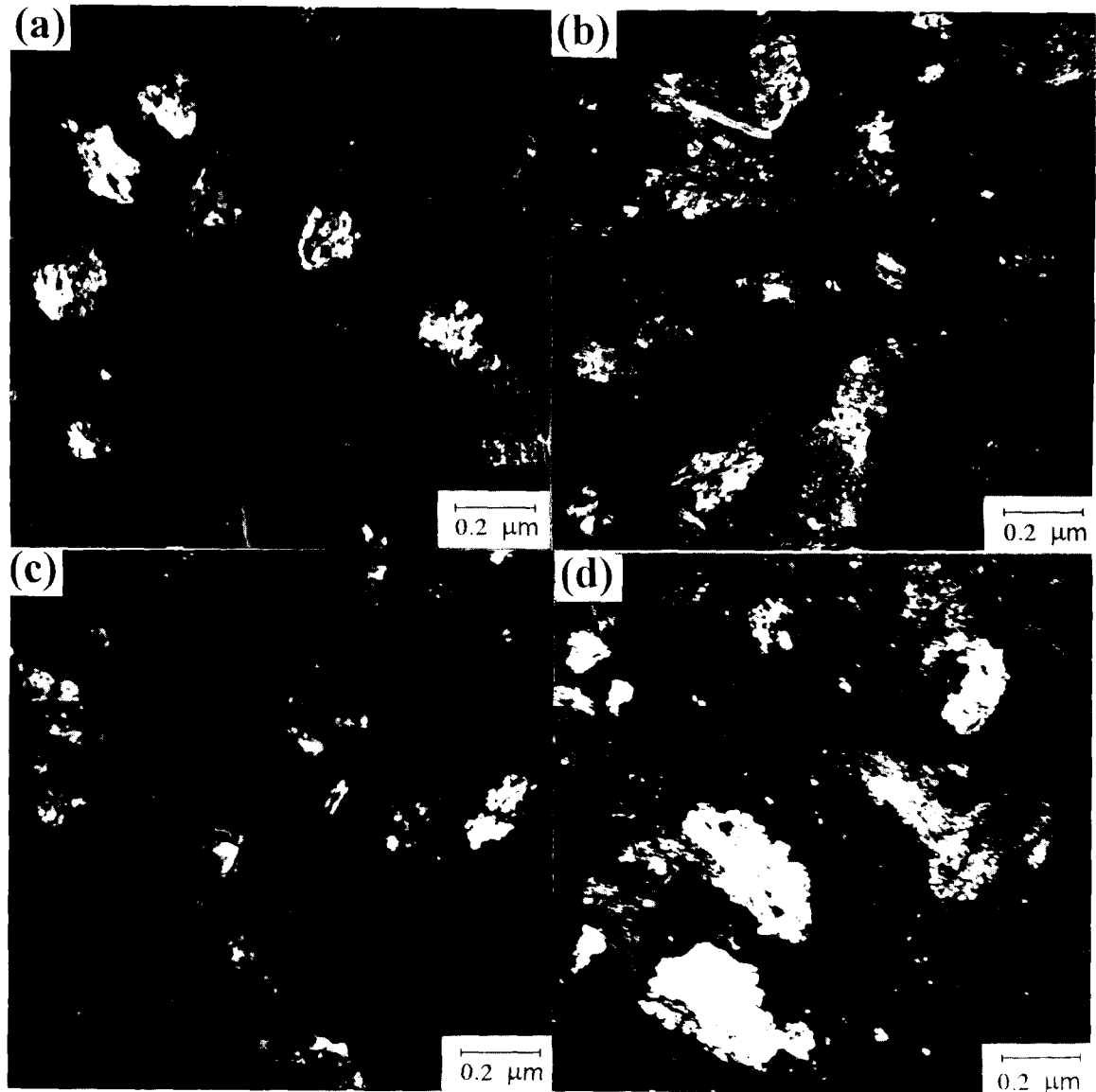


Fig. 5. TEM dark field images of the Si films, spin-coated from (a),(b) 10 and (c),(d) 1000ppm Cu solutions and annealed at (a),(c) 530°C and (b),(d) 600°C for 20 h.

시간의 변화에 따른 결정화 분율은 다음과 같이 Avrami 식으로 표현될 수 있다¹⁷⁾.

$$X = 1 - \exp[-(t-t_0)^n/t_c^n] \quad (1)$$

여기서 X는 결정화 분율, t는 어닐링 시간, t_0 는 잠복기 (incubation time), t_c 는 특성 결정화 시간 (characteristic crystallization time)이다. 지수 n은 핵생성 메카니즘, 핵의 성장 형태에 따라 다르다. 일반적으로 silane gas를 사용한 LPCVD 비정질 실리콘의 경우 Si/SiO₂ 계면에서 우선 핵생성이 일어나고 결정립이 원형이나 타원형으로 이차원 성장을 하며 이 경우에는 n=2의 값을 갖는다¹⁸⁾.

그림 7의 500ppm 구리용액을 스펀코팅한 시편으로 부터 $\ln[\ln(1/(1-X))]$ vs $\ln t$ 에 대한 지수는 n=1.03으로 1의 값에 가깝다. 즉, 핵생성 및 성장 메카니즘이 구리 흡착에 의해 크게 변화하였음을 알 수 있다. 본 연구에서는 결

정화가 결정립의 성장이 아닌 fractal에 의한 성장으로 Avrami식에서 n=1로 부터 마치 일차원 성장 형태를 하고 있음을 알 수 있다.

Avrami 식에서 잠복기(t_0)는 핵생성에 필요한 시간으로 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$t_0 = A N_0 \exp(-E_f/kt) \quad (2)$$

여기서 A는 상수, N_0 는 우선 핵생성 site, E_f 는 핵생성 성화 에너지이다. N_0 는 흡착된 구리의 농도에 의해 결정이 된다.

특성 결정화 시간(t_c)은 잠복기(t_0) 시간부터 시편의 63%가 결정화되는데 걸리는 시간으로 다음과 같이 표시된다.

$$t_c = (\pi d N_0)^{1/2} v_k \quad (3)$$

여기서 d는 박막의 두께, N_0 는 우선 핵생성 site, v_k 는

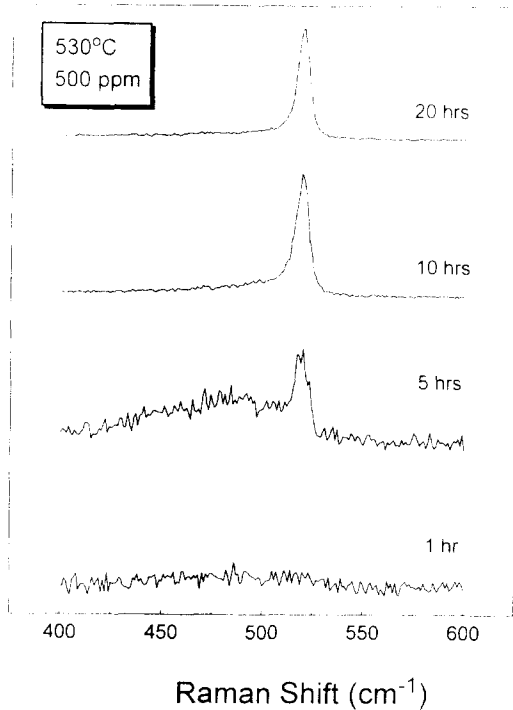


Fig. 6. Raman spectra of the Si films, spin-coated from 500ppm Cu solution and annealed at 530°C for various times.

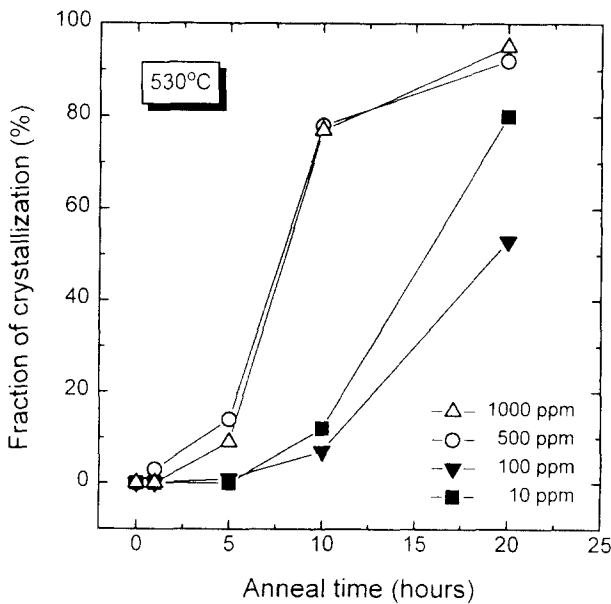


Fig. 7. Crystalline fraction versus annealing time at 530°C.

fractal의 성장속도이다. N_c 는 잠복기 직후에는 온도에 상관없이 고정된 값이다. 본 연구에서는 결정화 메카니즘이 fractal 성장이므로 일반적으로 알려진 결정립의 성장속도 (v_r) 대신에 fractal의 성장속도가 실제 물리적 의미를 갖는다.

핵생성 및 결정성장 활성화 에너지를 구하기 위하여 결정화 거동을 비교하기가 좋은 구리용액 농도 10ppm과 1000ppm 시편에 대해 어닐링온도를 530°C, 560°C, 580°C, 600°C로 변화시켜 가며 Raman 분석으로부터 결정화 분율을 구

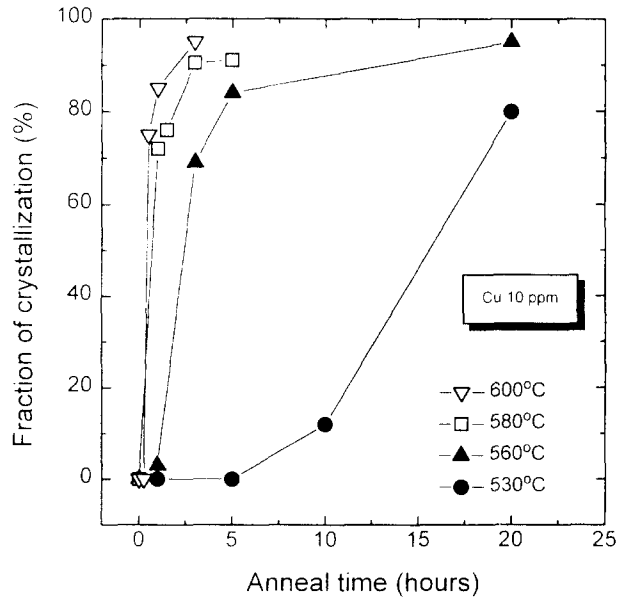


Fig. 8. Crystalline fraction in the Si films, spin-coated from 10ppm Cu solution and annealed at various temperatures.

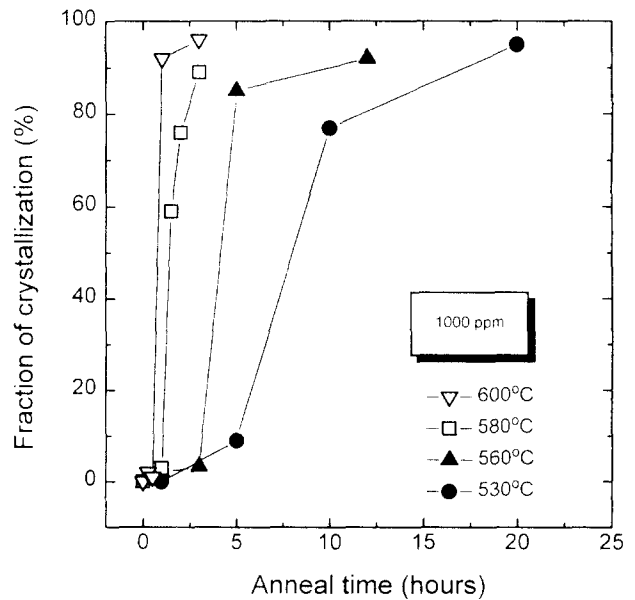


Fig. 9. Crystalline fraction in the Si films, spin-coated from 1000ppm Cu solution and annealed at various temperatures.

하여 그림 8과 그림 9에 나타내었다. 어닐링온도가 증가함에 따라 잠복기가 감소하고 결정화 시간이 감소함을 알 수 있다.

그림 10은 어닐링온도에 따른 잠복기(t_0)의 Arrhenius plot이다. 잠복기는 Raman spectra에서 최초의 결정질 peak이 나타날 때의 시간과 X선 회절 패턴에서 (111) 회절 선이 나타날 때의 시간을 기준으로 하여 구하였다. Arrhenius plot의 기울기로부터 구한 활성화 에너지는 10ppm 구리용액 시편의 경우 2.9 eV, 1000ppm 구리용액 시편의 경우 1.9 eV이었는데 이는 intrinsic 박막의 경우 3.6 eV 값을 보인것과 비교하여 볼 때 Cu 용액의 농도가

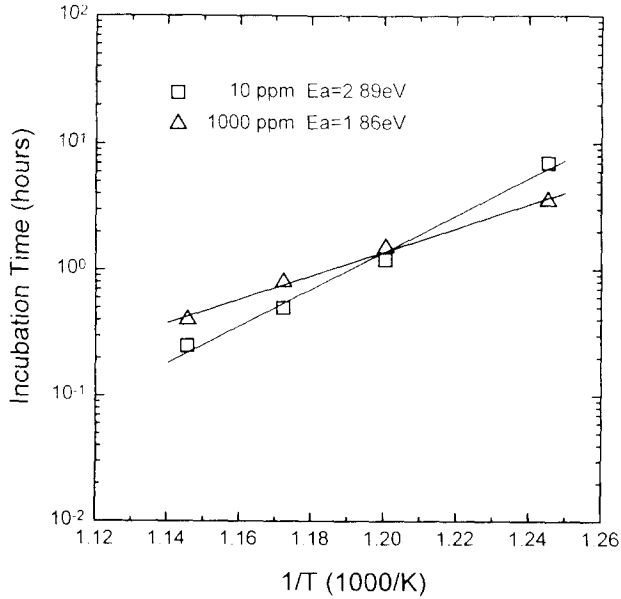


Fig. 10. Arrhenius plot of the incubation time.

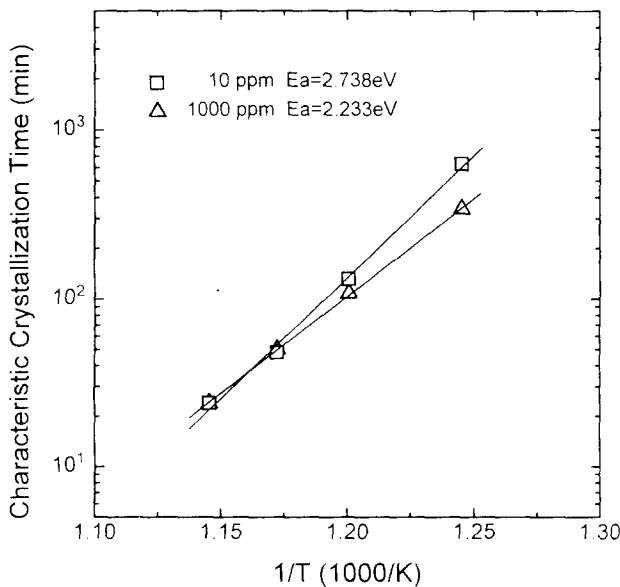


Fig. 11. Arrhenius plot of characteristic crystallization time.

증가할수록 그 값이 감소하는 경향을 나타낸 것이다. 잠복기 활성화 에너지는 실리콘 표면 우선 핵생성 site에서 핵생성에 필요한 에너지인데 구리 흡착에 따라 그 값이 감소한다는 것은 그만큼 핵생성이 쉽게 이루어 지는 것을 의미하는 것이다. 활성화 에너지가 더 크다는 것은 잠복기의 온도 의존성이 더 크다는 의미로 해석된다. 그 예로, 560°C 이하의 열처리온도에서는 1000ppm 구리용액 시편에서 핵생성 시간이 짧았으나 560°C 이상에서는 반대로 10ppm 구리용액 시편의 핵생성 시간이 더 짧음을 알 수 있다.

그림 11은 어닐링온도에 따른 특성 결정화 시간을 Arrhenius plot한 것이다. 특성 결정화 시간의 활성화 에너지는 10ppm 구리 시편의 경우 2.7 eV이고 1000ppm 구리 시편의 경우 2.2 eV이다. 특성 결정화 시간의 활성화 에

너지는 식 2에서 보듯이 fractal에 의한 결정성장 활성화 에너지에 해당된다. 구리흡착이 우선 핵생성 site(N_0)도 증가시킬 뿐만 아니라 활성화 에너지를 낮추어 주어 결정성장을 촉진시킴을 알 수 있다.

결과적으로 구리 흡착이 표면에서 우선 핵생성 site를 증가시키고 핵생성 활성화 에너지와 fractal 성장에 필요한 활성화 에너지를 모두 낮추어서 저온에서도 결정화가 촉진되었음을 알 수 있다. 그이유는 Cu-Si의 반응으로 결정화가 촉진되거나^{19,20} 금속이 비정질 실리콘 원자들에 전자들을 공급하여 뒤뜰린 결합을 쉽게 재배열 시켜주는 촉매 역할을 하는 것으로 생각되어지나 자세한 메커니즘에 대해서는 좀 더 연구가 필요한 것으로 생각된다.

4. 결 론

구리용액을 스피코팅한 비정질 실리콘 박막은 intrinsic 비정질 실리콘 박막에 비하여 낮은 온도에서 결정화가 진행되었으며 구리용액의 농도가 증가함에 따라 잠복기와 결정화 시간이 감소하였는데 이 결과로부터 흡착된 구리가 핵생성뿐만 아니라 결정화도 촉진시켰음을 알 수 있었다.

구리 흡착에 의한 비정질 실리콘 박막의 저온 결정성장은 수 십 내지 수 백 μm 크기의 나뭇가지 모양의 fractal 성장을 하였다. 최종 결정입자 크기는 0.3~0.4 μm 저온에서 빠른 성장에도 불구하고 600°C에서 intrinsic 비정질 실리콘을 결정화하였을 때와 비슷하였다. 10ppm과 1000ppm 구리용액 시편의 경우, 비정질 실리콘 박막의 핵생성에 필요한 활성화 에너지는 2.9와 1.9 eV, fractal 성장에 필요한 활성화 에너지는 각각 2.7과 2.2 eV 이었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원(951-0803-023-02)으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. S. Shirai and T. Serikawa, IEEE Trans. Electron Devices, ED-39, 258 (1992).
2. I.W. Wu, International Workshop on AM-LCD '95 Digest, 7 (1995).
3. R.B. Iverson and R. Reif, J. Appl. Phys. Vol. 62, 1675 (1987).
4. N. Yamauchi, J.J.J. Hajjar, and R. Reif, IEEE Electron Devices Lett. EDL-11, 15 (1990).
5. T. Aoyama, G. Kawachi, N. Konishi and K. Miyata, J. Electrochem. Soc. Vol. 136, 136 (1989).
6. K. Nakazawa, J. Appl. Phys. Vol. 69, 1703 (1991).
7. A. Kohno, T. Sameshima, N. Sano, M. Sekiya and M. Hara, IEEE Trans. Electron Devices ED-42, 251 (1995).
8. S.W. Russel, Jian Li and J. W. Mayer, J. Appl. Phys. Vol. 70, 5153 (1991).
9. B. Bian, J Yie, B. Li and Z. Wu, J. Appl. Phys. Vol.

- 73, 7402 (1993).
10. S.R. Herd, P. Chaudhar and M.H. Brodsky, *J. Non-Cryst. Solids* Vol. **7**, 309 (1972).
 11. L. Hultman, A. Robertson, H.T. G. Hentzell, I. Engstrom and P.A. Psaras, *J. Appl. Phys.* Vol. **62**, 3647 (1987).
 12. A. Hiraki, *Surface Science Reports*, Vol. **3**, 357-412 (1984).
 13. D.K. Sohn, J.N. Lee, S.W. Kang and B.T. Ahn, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. **35**, 1005 (1996).
 4. 손동균 "금속흡착에 의한 LPCVD 비정질 실리콘박막의 저온결정화에 관한 연구" 박사학위 논문, 한국과학기술원 ch.4 (1997).
 15. J.H. Kim, J.Y. Lee and K.S. Nam, *J. Appl. Phys.* Vol. **79**, 1794 (1996).
 16. L.M. Sander, *Nature. Rev.* Vol. **322**, 789 (1986).
 17. M.K. Hatalis and D.W. Greve, *J. Appl. Phys.* Vol. **63**(7), 2260 (1988).
 18. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* Vol. **7**, 1103 (1939).
 19. 이재갑, 진원화, 이은구, 임인권, *한국재료학회지*, 6권 3호, **309** (1996).
 20. C.A. Achete, L. Berardino, F.L. Freirs Jr, I.G. Mariotto and H. Niehus, *Mat. Res. Soc. Proc.* Vol. **321**, 591 (1993).
 21. S.W. Lee, Y.C. Jeon and S.K. Joo, *Appl. Phys. Lett.* Vol. **66**, 1671 (1995).