

## 기계적 손상이 비정질 규소박막의 결정화에 미치는 영향

문권진\*, 김영관, 윤종규\*

인천대학교 재료공학과, 인천, 402 - 749

\*서울대학교 금속공학과, 서울, 151 - 742

## Effect of mechanical damage on the crystallization of amorphous silicon thin film

G.J. Moon, Y.K. Kim\* and J.K. Yoon

*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151 - 742, Korea*

*\*Department of Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 402 - 749, Korea.*

요 약 비정질 규소가 결정질로 되기 위해서는 활성화가 필요하다. 이 활성화는 레이저 및 로 내에서의 열처리로 열에너지를 가하면 달성될 수 있다. 이때 이 열에너지 외에 기계적 에너지 등을 가하면 활성화에 도움이 될 수 있을 것이다. 본 연구에서는 습식연마와 자기이온주입 등의 방법으로 기계적 손상을 주어서 이것이 LPCVD로 증착된 비정질 규소 박막의 결정화에 미치는 영향을 조사하였다. 결정성 확인을 위해서는 XRD와 라만분석법을 사용하였다. 본 연구의 결과, 기계적 손상이 비정질 규소 박막의 결정화를 증진시키는 것을 확인하였다.

Abstract Crystallization of the amorphous silicon needs activation. Thermal energy through laser annealing, furnace annealing and rapid thermal process (RTP) has been convinced to crystallize the amorphous silicon thin film. It is expected that some other type of energy like mechanical energy can help to crystallize the amorphous silicon thin film. In this study, mechanical energy through wet blasting of silica slurry and silicon ion implantation has been applied to the amorphous silicon thin film deposited with LPCVD technique. RTP was employed for the annealing of this mechanically-damaged amorphous silicon thin film. For the characterization of the crystallized silicon thin film, XRD and Raman analysis were conducted. In this study, it is shown that the mechanical damage is effective to enhance the crystalliza-

tion of amorphous silicon thin film.

## 1. 서 론

평판표시소자에 응용하기 위해 비정질 규소 박막의 전기적 성질을 향상시키려는 노력의 일환으로 비정질 규소 박막의 다결정화에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[1, 2].

다결정 규소박막을 얻는 방법은 크게 다결정(polycrystalline)박막 증착과 비정질막 증착 후 재결정화(recrystallization) 방법으로 구분할 수 있다. 다결정 박막을 바로 증착하기 위해서는 기판의 온도가 600°C 이상이 되어야 하기 때문에 유리기판을 사용할 수 없다. 비정질박막을 재결정화하려는 노력은 크게 고상결정화(SPC), 레이저 어닐링 액상결정화(LPC), 금속결정화(RTP) 및 금속원소 유입 고상결정화(MIC)등으로 분류할 수 있다[3-5]. 고상결정화 연구는 열처리를 통해 증착된 비정질막을 재결정화하거나 증착된 다결정박막에 이온주입을 통해 비정질화 한 후 다시 다결정화하는 방법 등이 제안되었다. 비교적 저렴한 열처리 비용과 낮은 표면조도(surface roughness) 특성 및 고품위 결정화가 가능하다는 장점이 있지만 CORNING 변형점 이하의 저온 결정화는 장시간(최소 20 시간) 열처리에 의한 낮은 생산성 문제가 있다[6]. LPC 다결정막의 경우 상대적으로 좋은 물성을 보여주고 있으나 대면적 평판표시소자에 응용시 균일성과 결정화 정도 등에 문제점을 갖고 있다.

반도체 공정에서 불순물을 활성소자층으로부터 제거하는 방안으로 뒷면에 손상을 주는 방안이 활용되고 있다. 실리콘 웨이퍼의 뒷면에 손상을 주는 방법은 레이저 스크래치, 다결정 규소박막증착, 기계적 스크래치, 인

(phosphorous)증착 등이 제시, 활용되고 있다. 이 중에 청정도나 제어도면에서 가장 널리 사용되고 있는 방법은 silica slurry를 이용한 습식연마(wet blasting)방법과 여러 종류의 원자를 이용한 이온주입방법이다. 이들 기계적 손상은 단결정 규소의 후열처리 시에 OSF(Oxidation-Induced Stacking Faults)를 야기시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[7]. 이 현상에 대하여 제시된 이론은 이 기계적 손상이 전위의 반응을 조장시켜서 적층결합의 구속전위인 Frank type  $a/3\langle 111 \rangle$  전위의 생성을 야기시킨다는 것과 공공의 과포화를 조장시켜서 적층결합을 조장시킨다는 두 가지로 압축되고 있다. 어느 이론이던 기계적 손상은 규소의 결정의 격자에 영향을 주고 있음이 확인되고 있다. 또한 이온주입 역시 규소의 격자에 손상을 남겨서 향후의 열처리 시에, 결합의 원인을 제공하는 것으로 밝혀져 있다. 이들 두 가지의 결과에 기초하면 기계적 손상은 결정질 규소의 격자에 영

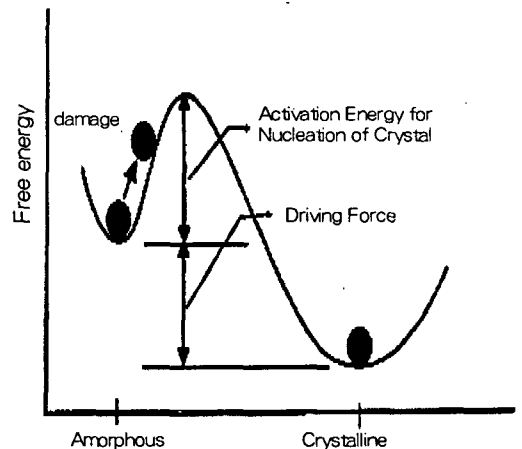


Fig. 1. Nucleation energy level for crystallization.

향을 주어서 결합을 야기시키는 역할을 하고 있음을 알 수 있는데 거꾸로 비정질 규소에 적용하게 되면 결정화를 촉진할 수 있을 것으로 유추할 수 있다.

본 실험에서는 기계적 손상을 비정질 규소 박막에 행하여 고상결정화를 촉진시키고 결정화도를 향상시키려 하였다. 기계적 손상의 효과는 Fig. 1에서 보듯이 재결정화의 활성화 에너지를 낮추고 구동력을 크게 하는 데 있다. 활성화 에너지를 낮춤으로써 재결정화에 필요한 온도와 시간을 줄이는 효과가 있을 것이라 판단된다. 기계적 손상은 거시적 손상을 주기 위해 반도체공정의 금속불순물 포집 방법인 기계적 습식연마(mechanical wet blasting)를 응용하였고 미시적 손상을 주는 방법으로 Si 자기이온주입을 행하였다. 열처리 방법으로는 상대적으로 높은 온도에서 열처리를 행하지만 단시간에 열처리를 행하여 기판이 연화되거나 CORNING기판의 불순물이 박막으로 확산되기 이전에 결정화를 끝낼 수 있는 급속열처리법을 이용하였다.

2. 실험 방법

disilane( $Si_2H_6$ )을 이용하여 485°C의 온도에서 저압화학기상증착(LPCVD)으로 3" 석영기판 위에 비정질 규소박막을 증착하였다. 박막의 두께는 3000 Å이고 증착압력은 0.25 torr이다. 기계적 습식연마는 현재 반도체 웨이퍼 제작 공정에서 사용되고 있는 (주)실트론의 연마기계를 이용하여 입자 크기  $3.4 \pm 0.4 \mu m$ 의  $SiO_2$  (>99.9 %) slurry를 사용하여  $2 \pm 0.5 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 행하였다. Si 자기이온주입은 250 KeV의 에너지로  $10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $10^{14} \text{ ions/cm}^3$ 으로 주입량을 변화시켰다. 자기이온주입은 한국자원연구소의 이온주입기를

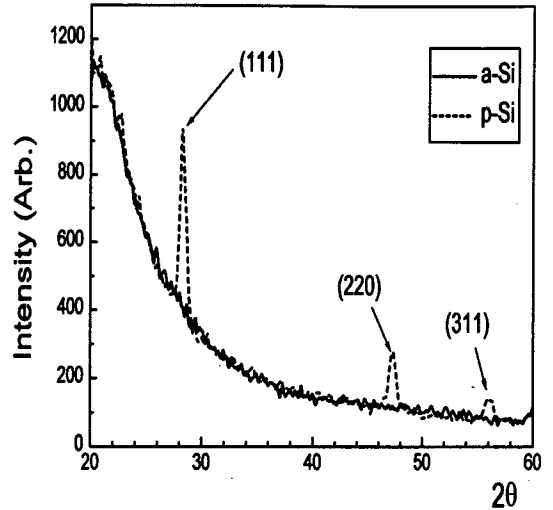


Fig. 2. XRD patterns a-Si; amorphous, p-Si; polycrystalline silicon thin film.

이용하였다.

이렇게 준비된 시편에 할로겐 램프를 이용하여 급속열처리를 행하였다. 규소 웨이퍼의 표면에 K-type 열전대를 사용하여 온도를 측정하였다. 시편의 표면온도를 직접 측정하지 않은 이유는 뒤에서 설명하겠지만 비정질에서 다결정으로 결정화가 진행됨에 따라 흡수도가 변화하여 시간에 따른 온도의 균일성을 보장할 수 없기 때문이다. 시편과 웨이퍼는 석영기판 위에 올려놓았다. 700°C, 750°C, 800°C 세 온도에서 열처리 시간을 달리하여 시편을 만들었다. 노내는  $10^{-2}$  torr 이하의 진공분위기를 유지하였다.

이렇게 재결정화된 박막을 평가하기 위해 XRD분석과 라만 분석을 행하였다. XRD 측정은 Cu target을 사용하여 50 KV, 100 mA로 20°에서 60°까지 분당 5°의 스캔속도로 측정하였다. Thin film mode를 이용하여 1°의 각도로 측정하였다. Fig. 2에 비정질 규소박막과 결정질 규소박막의 XRD 피크를 비교했다. 결정화가 진행되었을 경우, (111), (220), (311) 피크를 관찰할 수 있었고, 이중

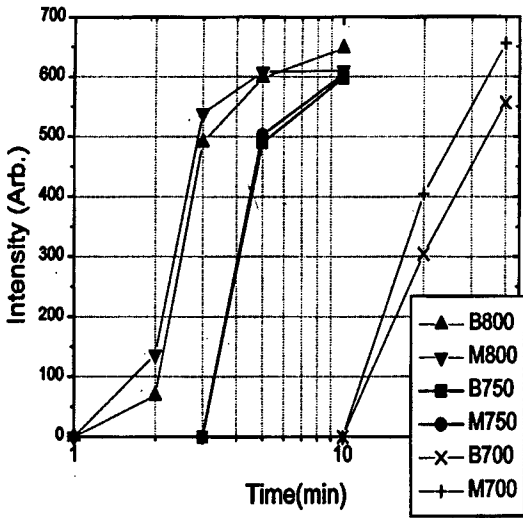


Fig. 3. XRD (111) peak intensity, M - wet blasted sample, B - no-damaged sample, (the number is the heat treated temperature).

(111) 피크강도가 가장 크기 때문에 이를 결정화의 기준으로 삼았다. 라만 분석은 아르곤 레이저(514.5 nm)를 사용하였다. 400-600  $cm^{-1}$ 까지 분당 120  $cm^{-1}$ 의 속도로 측정하였다. 3회 측정하여 평균값을 데이터로 취하였다.

### 3. 결과 및 고찰

XRD 분석결과를 Fig. 3에 온도와 시간에 따른 (111) 피크강도로 나타내었다. 시간이 증가할수록 피크강도는 강해지나 포화점이 존재함을 알 수 있다. 800°C에서는 3분, 750°C에서는 5분, 700°C에서는 약 20분이면 피크강도가 포화점 근처에 다다름을 알 수 있다. 습식연마를 행한 시편의 경우 같은 온도, 같은 시간에서 더 강한 (111) 피크강도를 나타내고 있다. 특히 저온에서 기계적 손상의 효과가 두드러짐을 알 수 있다. 이 기계적 손상을 이용하면 저

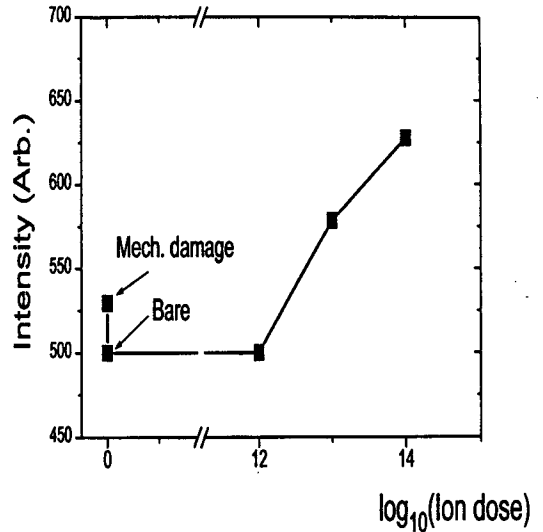


Fig. 4. XRD (111) peak intensity of ion-implanted samples.

온에서 임계크기가 조대한 고품질의 결정립을 획득할 수 있는 가능성을 높여준다. 즉 기계적 손상을 가한 후에 저온에서 열처리를 행하면 기계적 손상을 받은 부위에 결정화를 위한 핵생성이 타 지역보다 앞설 수 있고 따라서 타 지역보다 성장 단계로의 진입이 빠를 수 있는 가능성을 보여준다. 또한 이 결과에 의하면 기계적 손상, 저온 열처리 후의 고온 열처리 등의 조합으로 단시간에 조대한 결정립을 갖는 결정화 공정의 가능성도 낮지 않음을 보여준다.

Fig. 4는 이온주입을 한 시편을 800°C 3분에서 열처리를 했을 때의 XRD분석 비교결과를 보여주고 있다. 이온주입량이 증가함에 따라 (111) 피크강도가 증가했다. 즉 기계적 손상이 결정화를 촉진시킴을 확인할 수 있다. 이 그림에서 습식연마와 이온주입의 효과를 정량적으로 비교할 수 있다. 이온 주입의 효과는 800°C의 비교적 고온에서 효과가 저하되고 있지 않고, dose양이  $10^{12} / cm^3$  이상이면 결정화 정도는 dose양에 비례함을 보여준다. 즉 dose양이 어느 임계값 (예로  $10^{12} / cm^3$ ) 이상이 되어야

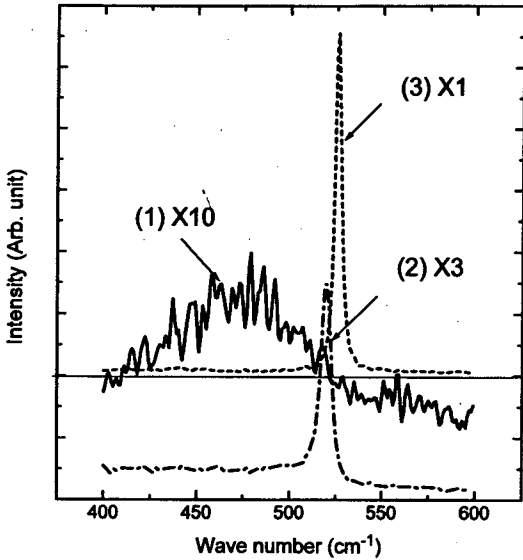


Fig. 5. Raman spectrums of (1) amorphous Si film, (2) polysilicon film, (3) single crystal.

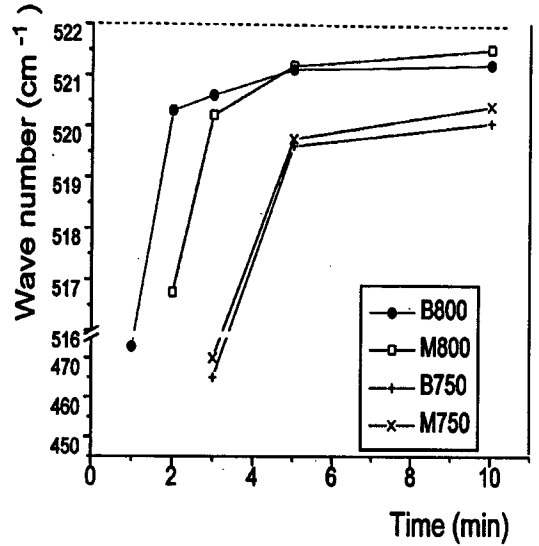


Fig. 6. Raman shift, M-wet blasted sample, B-no-damaged sample, (the number is the heat treated temperature).

결정화를 증대시키는 효과를 야기시킴을 보여 준다. 결정질 규소 표면에 존재하는 규소원자의 수는  $10^{14} / \text{cm}^2$  정도이다. 주입된 자기이온의 농도가  $10^{12} / \text{cm}^3$ 인 경우엔 결정화의 핵으로 작용할 수 있도록 충분히 격자에 손상을 주고 있지 못함을 유추하게 된다. 또한 고온에서도 자기 이온 주입의 효과가 큰 사실은 손상의 존재가 습식연마의 경우처럼 표면에만 존재하여 고온에서 쉽게 어닐링되지 않고, 격자 깊이 존재하여 작용하고 있음을 예상케 한다.

Kakkad[8]는 기계적 손상을 주지 않은 비정질 규소박막을 급속열처리로 재결정화시킬 경우  $700^\circ\text{C}$  3분이면 재결정화가 이루어진다고 보고하였다. Fig. 3의 결과에서 손상을 주지 않은 시편의 경우  $700^\circ\text{C}$ 에서 20분의 시간이 걸렸다. Kakkad의 결과와 차이가 나는 이유는 증착조건과 분위기의 차이라고 생각된다. 우선 증착조건의 경우 Kakkad는 PECVD를 이용  $250^\circ\text{C}$ 에서 증착하였다. 증착온도가 낮아지면 박막 내

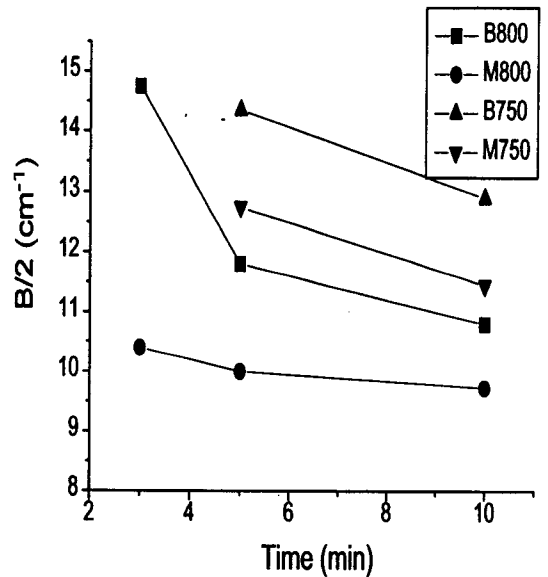


Fig. 7. B vs. Time, M-wet blasted sample, B-no-damaged sample, (the number is the heat treated temperature).

부에 응력등 잔류에너지가 많아 활성화에너지

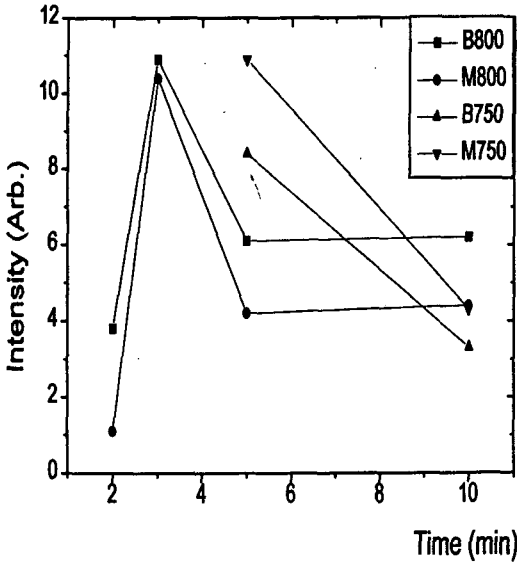


Fig. 8. Raman intensity, M- wet blasted sample, B- no- damaged sample, (the number is the heat treated temperature).

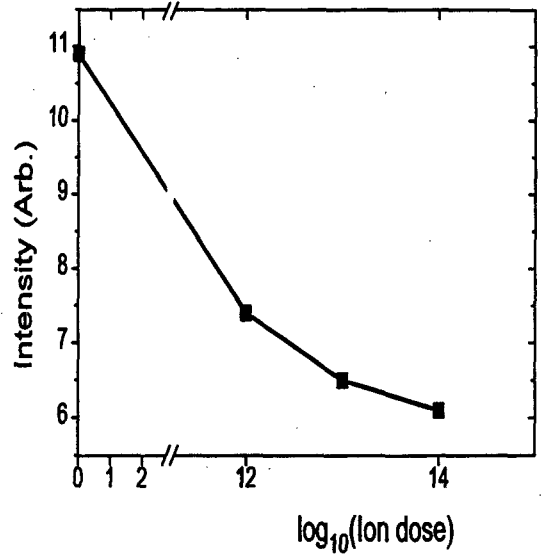


Fig. 9. Raman intensity of ion-implanted samples.

를 낮추고 재결정화 구동력은 더 크게 만들 것이다. 또한 분위기가 진공인 경우와 아르곤 분위기인 경우 측정되는 온도가 다를 것으로 판단된다. 같은 일률을 주었을 경우, 진공의 경우가 더 빨리 승온되고 늦게 냉각됨을 볼 수 있다. 열전대가 표면에 접촉되어 있다 하더라도 아르곤 분위기인 경우에는 주변으로 냉각효과가 크기 때문에 실제 표면온도보다 낮게 평가될 가능성이 있다.

박막의 물성평가 방법으로 라만 분석이 많이 사용된다. Fig. 5는 비정질 규소박막, 다결정 규소박막, 단결정 웨이퍼의 라만 스펙트럼을 보여주고 있다. 비정질 규소의 경우 480 cm<sup>-1</sup> 근처에서 최고점을 나타내고 단결정 웨이퍼의 경우에는 522 cm<sup>-1</sup>에서 강한 피크를 나타낸다. 다결정 규소박막의 경우 522 cm<sup>-1</sup>에서 낮은 파장수쪽으로 약간 벗어난 피크를 나타내고 있다.

본 실험에서는 이 피크의 중심값을 k<sub>0</sub>로 정

의하고, k<sub>0</sub>를 정확히 평가하기 위해 Lorentz fitting을 행하였다. k<sub>0</sub>값이 522 cm<sup>-1</sup>에서 벗어난 정도(라만 편차)로부터 재결정화된 규소박막의 결정품위를 간접적으로 평가할 수 있다 [9]. 편차는 결정내부의 변형이나 결정립계등의 결함에 기인한다고 알려져 있다. 박막의 품질을 평가할 수 있는 또 하나의 기준은 피크의 너비이다[10]. 이를 비교하기 위해 최고 피크강도를 1로 정규화 시킨 후 상대피크강도가 0.2가 되는 지점에서 낮은 파장수쪽에서의 피크폭을 B라 정의했다. 높은 파장수쪽으로는 단결정 웨이퍼와 큰 차이가 없었다. B값이 클수록 내부변형이나 결정결함이 많다고 볼 수 있다. 라만 편차의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 시간이 지남에 따라 단결정의 피크 중앙값인 522 cm<sup>-1</sup>로 근접함을 알 수 있다. 그러나 라만 편차로부터 기계적 손상의 효과를 보기는 어려웠다.

기계적 손상의 효과는 B의 비교에서 확연히 드러났다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 손

상을 주지 않은 시편에 비해 기계적 손상을 준 시편은 B가 더 작음을 알 수 있다. 여기서부터 기계적 손상된 시편이 더 결정성이 좋음을 알 수 있다. 단결정 웨이퍼의 B값은  $8 \text{ cm}^{-1}$ 이었다.

라만 분석에서 피크 중앙값을 이용한 결정성 분석보다는 피크폭을 이용한 방법이 기하학적으로 보다 정확하다고 볼 수 있다. 기계적 손상을 가한 시편에서 단결정의 품질에 근접하는 결과를 보여준 것은 결정립의 크기가 보다 조대하기 때문으로 예상된다. 이것은 기계적 손상을 받은 지역에서의 핵생성율이 타 지역에서보다 높아 결정립의 조대화를 가져오게 됨을 보여준다.

본 연구에서는 라만 피크의 강도를 이용한 결정분석도 행하였다. 이 결과는 Fig. 8과 Fig. 9에 나타나 있다. 이 결과에서 보여지듯이 라만 피크강도를 비교하는 것도 분석의 틀이 될 수 있으나 비정질과 결정질 Si의 가시광선 영역에서 흡수도( $\alpha$ )가 다르기 때문에 정확한 비교가 어렵다. 흡수도의 역수로 표현되는 투과깊이는 비정질의 경우 100 nm 정도이고 다결정 Si의 경우 이의 10배가 넘는  $1 \mu\text{m}$  정도이다[10]. 따라서 두께가  $1 \mu\text{m}$  이하인 박막에서는 직접적인 피크강도비교가 어렵다. 본 시편의 박막두께가 300 nm인 것을 감안한다면 결정화가 진행될 수록 피크강도는 강해지겠지만 또한 투과깊이가 커지기 때문에 평가되는 부피가 작아진다. 따라서 피크강도는 시간이 지남에 따라 증가하다가 감소하고 결국 결정화가 포화되면 일정해지는 경향을 나타내게 된다. 따라서 라만 피크강도의 정량적 분석을 위해서는 Ar 레이저의 파장(514.5 nm)에서 결정화가 진행됨에 따라 흡수도가 어떻게 변하는지에 대한 연구가 필요하다. 라만 분석결과 이온주입량이 증가함에 따라 결정화가 많이 진행되고 투과깊이가

커지기 때문에 피크강도가 작아지는 경향이 이온주입 시편에도 나타나고 있다.

#### 4. 결 론

이상의 실험으로부터 얻어낸 결론은 다음과 같다.

- 1) 비정질 규소 박막의 표면에 가해지는 기계적 손상은 결정화를 증진시키는 역할을 한다.
- 2) 습식연마에 의한 방법보다 자기이온주입에 의한 방법이 열처리 중에 손상효과의 상실이 적다. 이것은 자기이온주입이 습식연마보다는 표면에서부터 더욱 깊은 곳에 작용하고 있음을 예상케 한다.
- 3) 자기이온주입의 경우엔  $10^{12} / \text{cm}^3$  이상의 농도가 되어야 결정화에 기여하는 효과가 있다.
- 4) 라만 스펙트럼을 규소박막의 결정화 분석에 이용할 경우엔 라만 피크의 크기나 피크 위치보다는 피크폭을 분석하는 것이 더욱 결정성 분석에 용이하다.
- 5) 비정질 규소박막의 표면에 가하는 기계적 손상은 결정의 품질 향상에도 기여하는데 이것은 기계적 손상을 받은 지역이 타지역에 비하여 핵생성이 조속히 일어나기 때문이다. 즉 차등 핵생성이 가능하기 때문이다.

#### 참 고 문 헌

[1] T. Yamashita, T. Matsumoto, Shimada, Y. Akebi, M. Kubo and K. Fujioka, SID '94 Digest (1994) 83.  
 [2] M. Matsuo, T. Hashizume, S. Inoue, M. Miyasaka, S. Takenaka and H.

- Ohshima, SID '94 Digest (1994) 87.
- [ 3 ] S. Takenaka, M. Kunii and H. Oka, H. Kurihara, Jpn. J. Appl. Phys. 29(12) (1990) 2380.
- [ 4 ] 이상도, 김형준, 한국진공학회지 4(1) (1995) 77.
- [ 5 ] 이은구, 박진성, 이재갑, 한국재료학회지 5(2) (1995) 197.
- [ 6 ] Michael Hack, 1st TFT LCD international workshop, RETCAM, SNU, Korea (1995) 147.
- [ 7 ] R.H. Finch and H.J. Queisser, Appl. Phys. 34 (1963) 406.
- [ 8 ] R. Kakkad, J. Smith, W.S. Lau and S. J. Fonash, J. Appl. Phys. 65(5) (1989) 2069.
- [ 9 ] T. Motooka and O.W. Holland, Appl. Phys. Lett. 58(21) (1991) 2360.
- [10] G. Harbeke, L. Krausbauer, E.F. Steigmeier, A.E. Widmer, H.F. Kappert and G. Neugebauer, Appl. Phys. Lett. 42(3) (1983) 249.