

### 고상결정화된 비정질 Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>과 Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si 이층박막의 미세구조

김 태 훈 · 김 기 범 · 김 창 수\*

#### Microstructure of Solid Phase Crystallized Amorphous Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub> and Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si Bilayer

Tae Hoon Kim · Ki Bum Kim · Chang Soo Kim\*

Seoul National University, Metallurgical Engineering

\*Korea Research Institute of Standards Science, Materials Evaluation Center

#### 1. 서론

차세대 영상표시기로 각광받고 있는 TFT-LCD(Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display)에 있어서 고화질, 대면적의 영상표시기를 위해서는 높은 전계효과 이동도(Field effect mobility)를 갖는 다결정질(polycrystalline) silicon의 제작이 필수적이다. 그러나 값싼 유리기판을 사용하기 위해서는 공정온도가 600 °C 이하로 제한되므로, Si의 경우 장시간의 열처리를 통해서만 결정화(crystallization)가 가능하며 또한 결정화가 완료된 이후에도 결정립 내부에 무수히 많은 결함(defect)이 존재하게 되어 전기적 성질의 개선에는 많은 어려움이 따른다. 따라서 thermal budget과 재료내부의 결함밀도를 줄이는 방법으로 비정질 Si 대신 비정질 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 합금박막의 결정화에 대한 연구가 집중되고 있는양상이다. 그러나 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>의 경우 전기적성질의 개선이 아직까지는 불투명한 단계이므로 본 실험에서는 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>은 결정화에 있어서 seed layer로써만 사용하고 전기적성질은 Si가 담당하는 Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>과 Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si 이층박막(fig. 1)을 제안하고자 한다.

이제까지 발표된 바 있는 Si 또는 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 단일박막의 결정화 거동을 살펴보면 핵생성 및 초기의 결정화 거동이 박막과 기판 (SiO<sub>2</sub>) 사이의 계면에서부터 시작된 것으로 알려져 있다. 이것은 박막과 기판사이의 계면이 불균일 핵생성위치(heterogeneous nucleation site)로써 핵생성의 kinetics의 관점에서 보다 유리하기 때문인데 이러한 사실은 이번에 소개하는 Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>의 경우에 있어서도 마찬가지이다. 그러나 Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si의 경우에는 결정화의 구동력이 훨씬 큰 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> 층이 박막의 위층에 위치해 있기 때문에 박막과 기판사이의 계면을 불균일 핵생성위치로써 가질 수 없게되므로 유일한 불균일 핵생성위치로는 자유표면(surface)만이 존재하게 된다. 이번 실험에서는 이러한 서로다른 핵생성위치를 가지는 두가지 박막의 결정화된 미세구조에 대해서 알아 보고자한다.

#### 2. 실험방법

LPCVD(Low Pressure Chemical Deposition)를 이용하여 증착하였으며 source gas로는 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>와 GeH<sub>4</sub>가 사용되었다. 증착온도는 425 °C이며 증착압력은 1 Torr이다. 증착된 박막중 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>의 조성은 x=31%로 고정하였으며 증착된 박막의 두께는 Si/Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>와 Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si 모두 1000 Å /1000 Å였다. 열처리는 질소(N<sub>2</sub>)분위기에서 550 °C의 온도로 고정하였다.

#### 3. 실험결과

Fig. 1은 서로다른 증착순서를 가진 이층박막의 구조를 나타낸 것이다. Fig. 5는 이러한 두가지 박막의 열처리 시간에 따른 결정화 분율을 Avrami's plot으로 나타낸 것인데 Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>의 경우에는 550 °C로 열처리할 경우 초기에는 비정질이던 박막이 약 2시간 후에는 결정화가 시작되고 이것은 약 20 시간 정도면 결정화가 완료되는 것을 알 수 있다. Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si의 경우에는 이와는 대조적으로 약 20 시간 정도면 결정화가 시작되며 약 70 시간 정도면 결정화가 완료되는 것을 알 수 있다. 부분적으로 결정화된 박막의 미세구조를 살펴보면 Fig. 3에서 알 수 있는바와 같이 Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>의 경우 타원형태의 모양으로 결정립(grain)이 성장하며 결정립의 길이방향으로

미세쌍정(microtwin)이 잘 발달되어 있는 반면  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$ 의 경우에는 결정립이 등근모양(equiaxed)으로 성장하며 결정립 내부에도 결함이 매우 적고 결정립의 크기에 있어서는  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 보다 무려 20배이상 큰것을 확인할 수 있다.

이러한 두가지 이층박막의 차이는 집합조직(texture)에 있어서도 나타나는데 Fig. 4를 살펴보면  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$ 의(111) peak intensity가  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 의 경우보다 훨씬 강한 것을 알 수 있다. 이것을 보정(normalization)해본결과  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 은 약한 (311) 또는 random한 집합조직을 나타내는 반면  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$ 의 경우는 강한 (111) 집합조직을 나타내는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 토의

결정화된 박막의 미세구조 즉, 결정립의 크기와 형상 그리고 결함밀도는 핵생성과 성장기구에 의해 지배되는데, 특히 결정립의 크기는 결정립 성장속도에 대한 핵생성속도가 감소할수록 증가하며 결정립 내부에 결함은 초기 핵생성 과정에서부터 이미 존재하는 것으로 알려져있다. 이러한 이론들을 종합해 보면 핵생성 과정은 결정화된 박막 전체의 미세구조에 있어서 지배적인 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다.

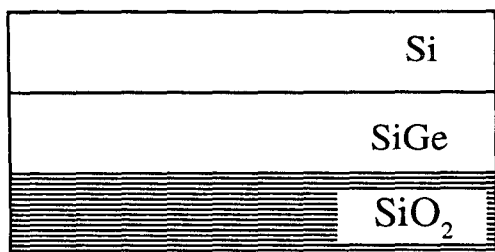
기존의 고상결정화(Solid Phase Crystallization, SPC)에서는 대부분의 핵생성이 기판과 박막사이의 계면(interface)에서부터 시작되는데 이것은 계면이 균일핵생성(homogeneous nucleation)보다 kinetics의 측면에서 유리한 불균일핵생성(heterogeneous nucleation)의 장소이기 때문이다.  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 은 동일한 온도에서 보다 큰 결정화의 구동력을 가진  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 층이 이러한 계면을 불균일 핵생성위치로 가지므로 초기의 핵생성 및 결정성장이 박막과 기판사이의 계면에서 일어나게 된다(Fig. 2). 반면  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$ 의 경우에는  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$  층이 기판과의 계면을 가지지 않으므로 박막과 대기사이의 자유표면(surface)이 유일한 불균일 핵생성위치로써 작용하게 되어 핵생성과 초기의 결정성장은 자유표면에서부터 일어나게 된다(Fig. 2). 이러한 두가지 경우에 있어서의 핵생성 장벽은 박막과 기판 (또는 박막과 대기)사이의 계면에너지(또는 표면에너지)에 의해서 결정되므로 계면에너지와 표면에너지 사이의 차이는 핵생성 장벽의 차이를 가져오게 된다. 결국 핵생성 위치의 차이는 동일한 결정립 성장속도에 대하여 서로다른 핵생성 속도를 가지게 되어 결정립의 크기에 변화가 나타나는 것으로 생각되어진다.

집합조직의 측면에서 살펴보면 고상결정화의 경우에 있어서 기존의 Si박막은 (111) 집합조직을 가지며  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  박막의 경우는 germanium의 함량이 증가함에 따라 (311) texture 경향이 증가하는것으로 알려져 있다. 그러나  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$ 의 경우에는 핵생성이  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$  층에서부터 시작되었음에도 불구하고 (111) texture를 나타내는데 이것은 초기의 핵생성과정에서 표면에 존재하는 원자들이 최저의 표면 에너지를 갖는 (111)면으로 배열되면서 핵생성이 일어났기 때문인 것으로 생각된다.

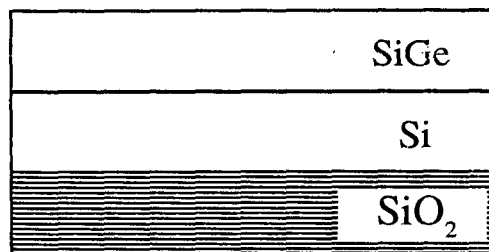
이러한 서로다른 결정화 거동과 이에따른 미세구조의 차이는 초기 증착상태인 비정질상태의 차이에 의해서도 영향을 받을것으로 생각되는데 본 실험에서는 핵생성이 시작되는  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  층이 서로다른 기판역할을 하는 비정질 Si와  $\text{SiO}_2$ 위에 증착됨으로써 초기 상태에 이미 서로다른 비정질  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  층을 형성하였을 가능성이 있다. 그러나 이러한 증착상태가 결정화기구에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 연구가 이루어지지 않은 상황이며 차후에 이에대한 정확한 고찰이 필요하다고 본다.

#### 5. 결론

본 실험에서는 동일한 증착조건과 열처리조건을 가진  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 과  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$  이층박막의 결정화 거동 및 미세구조를 살펴보았다. 결정립 크기에 있어서는 후자의 경우가 전자의 경우보다 20배이상 컸으며 결정립 내부의 결함도 적었다.  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 의 경우 약한 (311) 또는 random한 집합조직을 나타낸 반면  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$ 은 강한 (111) 집합조직을 나타냄을 알 수 있었다. 완전한 결정화에 필요한 시간은  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$ 이 20시간  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$ 이 70 시간이었으며 이러한 서로다른 결정화 거동 및 미세조직의 차이는 핵생성 위치 및 초기 비정질 상태에 의해서 나타난 것으로 생각된다.

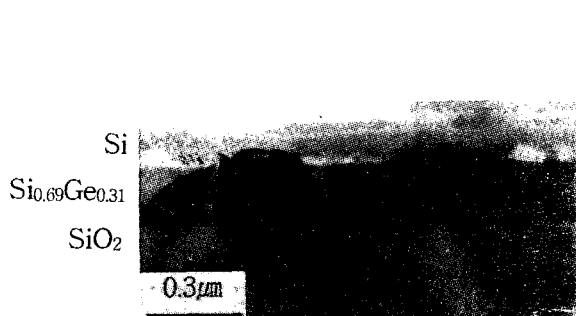


(a) Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>



(b) Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si

Fig. 1 Schematic diagram of Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub> and Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si

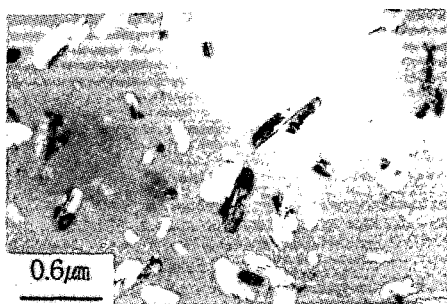


(a) Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>



(b) Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si

Fig. 2 Cross-sectional TEM of Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub> and Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si



(a) Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>



(b) Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si

Fig. 3 Plan-view TEM of Si/Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub> and Si<sub>0.69</sub>Ge<sub>0.31</sub>/Si

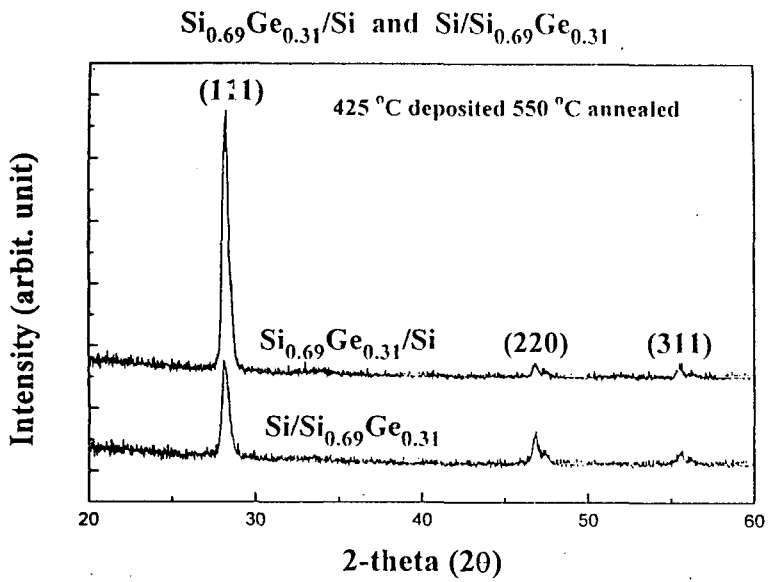


Fig. 4 XRD data of  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$  and  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$

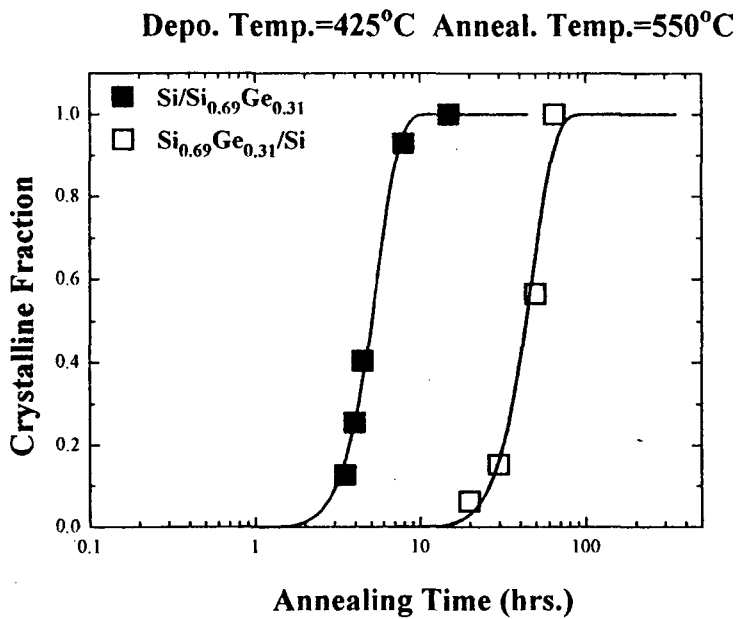


Fig. 5 Avrami's plot of  $\text{Si}/\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}$  and  $\text{Si}_{0.69}\text{Ge}_{0.31}/\text{Si}$