

PECVD로 증착된 a-Si 박막의 고상결정화에 있어서 기판 온도 및 수소희석의 효과

이 정 근

전북대학교 물리학과
(1997년 7월 14일 접수)

Effect of substrate temperature and hydrogen dilution on solid-phase crystallization of plasma-enhanced chemical vapor deposited amorphous silicon films

Jung-Keun Lee

Department of Physics, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea
(Received July 14, 1997)

요 약 - PECVD 방법으로 증착된 비정질 실리콘(a-Si) 박막이 고상결정화되고 x-선 회절(XRD) 방법으로 조사되었다. a-Si 박막들은 기판 온도 120-380°C 사이에서 Si(100) 웨이퍼 위에 SiH₄ 가스 혹은 수소희석된 SiH₄ 가스로 증착되고, 600°C로 가열되어 결정화되었다. 고상화 되었을 때(111), (220), (311) XRD 피크들이 나타났고 (111) 우선방위가 두드러졌다. 고상결정화된 다결정 실리콘(poly-Si) 박막들의 XRD 피크의 세기는 기판온도가 낮아짐에 따라 증가되었고, 수소희석은 고상화 효과를 감소시켰다. XRD로 측정된(111) 결정립의 평균 크기는 기판온도가 낮아짐에 따라 약 10 nm에서 30 nm로 증가하였다. 기판온도가 낮아질수록 증착속도는 증가하였으며, 결정의 크기는 증착속도와 밀접한 관계가 있었다. Si계의 구조적 무질서도가 클수록 고상화에 의한 결정립의 크기도 커지는 것으로 생각된다.

Abstract - The solid-phase crystallization (SPC) of plasma-enhanced chemical vapor deposited (PECVD) amorphous silicon (a-Si) films has been investigated by x-ray diffraction (XRD). The a-Si films were prepared on Si (100) wafers using SiH₄ gas with and without H₂ dilution at the substrate temperatures between 120°C and 380°C, and then annealed at 600°C for crystallization. The annealed samples exhibited (111), (220), and (311) XRD peaks with preferential orientation of (111). The XRD peak intensities increased as the substrate temperature decreased, and the H₂ dilution suppressed the solid-phase crystallization. The average grain size estimated by XRD analysis for the (111) texture has increased from about 10 nm to about 30 nm, as the substrate temperature decreased. The deposition rate also increased with the decreasing substrate temperature and the grain size was closely dependent on the deposition rate of the films. The grain size enhancement was attributed to an increase of the structural disorder of the Si network.

1. 서 론

다결정 실리콘(poly-Si)은 결정립(grain)들과 결정경계들로 이루어지는데, 결정경계의 결함들은 TFT(thin-film transistor)와 같은 소자 응용에 있어서 전기전도도를 낮추는 역할을 하게 된다. LPCVD(low pressure chemical va-

por deposition)나 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법으로 비정질 실리콘(a-Si)을 증착시키고 고상결정화(SPC: solid phase crystallization)시켜 poly-Si을 얻는 것은 결정립들의 크기를 증가시켜 결정경계의 영향을 줄일 수 있는 좋은 방법으로 알려져 있다[1-4]. 특히 PECVD는 비교적 낮은 온도에서 a-Si 박막을 증착시

킬 수 있을 뿐만 아니라, 고상결정화되어 얻어진 poly-Si 은 PECVD나 LPCVD로 직접 증착시켜 얻은 poly-Si보다 결정립의 크기가 더 크고 표면 거칠기도 향상되는 것으로 알려져 있다[5].

우리는 PECVD 방법으로 a-Si 박막을 증착시키고, 고상결정화 방법으로 다결정화 시켰으며, 그 결정성과 결정립의 평균적인 크기 등을 XRD(x-ray diffraction) 방법으로 조사하였다. 특히 PECVD 증착시 기판온도와 수소희석이 고상화에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

2. 실험

PECVD로 증착된 a-Si 박막들을 고상결정화하여 poly-Si 박막의 제조를 시도하였다. 본 PECVD 장치는 터보펌프를 사용하여 기지진공이 2×10^{-5} torr에 이르렀다. 기판은 Si(100) 웨이퍼를 사용하고 기판의 세척은 Si 표면의 산화막 제거와 수소 흡착을 위하여 표준 세척 방법으로 하였다. 기판 온도는 전기 카트리지 히터를 사용하여 120-380°C 사이에서 변화되었다. 증착 가스는 SiH₄ 가스를 사용했으며 유량속도는 6 sccm 이었다. 수소 희석의 경우에는 SiH₄과 H₂을 1:5의 비율로 혼합하여 사용하였다. 증착 압력과 r.f. 전력은 각각 약 2.5×10^{-1} torr와 3 W로 일정하게 하였다. 샘플들의 증착속도는 1-7 Å/s, 두께는 0.3-1.7 μm 정도이었다. 자세한 증착조건 및 박막 두께들은 표 1에 나타내었다. 증착된 a-Si 박막들은 고상결정화를 위해 600°C, N₂ 분위기에서 24시간동안 가열되었고, 고상결정화된 Si 박막들의 결정성 및 결정립의 크기는 XRD 측정으로 구하였다. XRD 측정은 CuK_α 선을 사용하였고 측정 샘플의 크기는 1 cm × 1 cm로 일정하게 하였다.

표 1. 샘플들의 증착 조건 및 두께

No.	SiH ₄ (sccm)	H ₂ (sccm)	기판 온도 (°C)	증착 속도 (Å/s)	박막 두께 (nm)
1	6	0	120	7.4	880
2	6	0	160	7.3	880
3	6	0	200	5.4	810
4	6	0	200	7.4	1,300
5	6	0	200	4.8	1,700
6	6	0	240	6.0	1,100
7	6	0	380	5.8	870
8	6	30	240	1.4	310
9	6	30	380	1.3	500

3. 결과 및 고찰

주어진 기판온도 범위(120-380°C)에서 Si(100) 웨이퍼 위에 PECVD 방법으로 증착된 Si 샘플들은 수소희석 여부에 관계없이 모두 a-Si 상태인 것으로 나타났다. 이것은 샘플들이 XRD로 측정되었을 때 Si 기판에 의한 피크 외에는 아무런 다른 결정성 피크를 보여주지 않는 것으로 부터 확인할 수 있었다. 그림 1에서 Si(100) 웨이퍼 기판에 의한 XRD 스펙트럼을 아래쪽에 나타내었다. $2\theta=33^\circ$, 69° 부근에서(200), (400) 피크들을 보여주고 있다. 증착 직후의 상태에서는 표 1의 모든 샘플들이 기판온도에 관계없이 또 H₂ 희석 여부에 관계없이 모두 이러한 a-Si 상태의 결과를 보여주었다. 그러나 샘플들이 N₂ 분위기에서 24시간 동안 가열되었을 때, Si(111), (220), (311)의 새로운 XRD 피크들을 보여주었다. 그리고 이 피크들은 증착온도 및 수소희석 여부와 관련이 있었다. 그림 1 위쪽의 스펙트럼은 200°C에서 증착되고 600°C에서 24시간 가열된 후 결정화된 샘플(No. 4)에 대한 XRD 스펙트럼이다. Si 기판에 의한 피크 외에 (111), (220), (311) 세 가지 피크가 나타나고 있는데, 이는 a-Si 박막이 poly-Si으로 고상결정화하였음을 나타낸다. 그 외에 왼쪽 끝의 피크는 단순히 샘플 지지대에 의한 배경 신호이다. LPCVD 방법으로 SiO₂/Si 혹은 석영(quartz) 기판 위에 증착된 a-Si의 고상결정화 경우에도

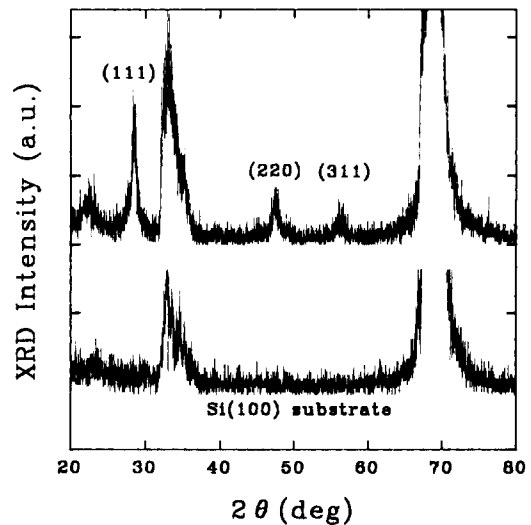


그림 1. 위: 600°C에서 24시간 가열되어 고상결정화된 poly-Si 샘플(No. 4)에 대한 XRD 스펙트럼. 아래: Si(100) 기판에 의한 XRD 스펙트럼.

(111), (220), (311) 세 가지 피크들이 보고되고 있으며, (200), (400) 방위의 결정화는 없는 것으로 알려져 있다 [3, 6-9].

Poly-Si 박막에서의 (111) XRD 피크의 세기는 TEM 으로 조사된 poly-Si 결정립의 크기에 비례하는 것으로 알려져 있다[10]. 곧 XRD(111) 피크 세기의 증가는 결정화된 poly-Si 박막에서 결정립의 크기의 증가를 의미한다. 그러나 결정립의 크기와 관련지어서 XRD 피크 강도의 상호 비교를 할 때에는 박막의 두께 및 회절각도에 대한 XRD 피크 강도의 의존성이 고려되어야한다. 측정된 XRD 피크의 세기(I)는 일반적으로 다음 관계 식으로 주어질 수 있다[11,12].

$$I = I_0 \frac{1}{2\alpha} [1 - \exp(-2\alpha/\sin\theta)] \quad (1)$$

여기에서 I_0 는 샘플에서 x-선 흡수가 없다고 가정할 때 반사된 x-선의 강도이고, α 는 Si의 흡수 계수(152.2/cm), t 는 박막의 두께, 그리고 θ 는 각 피크들의 회절각도이다. XRD 측정시 샘플들의 크기는 1 cm × 1 cm 이었고 두께는 대체로 880 nm 정도로 일정하였으나, 두께가 다른 샘플들에 대해서는 두께에 대한 보정이 필요하였다. 그림 2는 명목상 동일 조건에서 증착되고 600°C에서

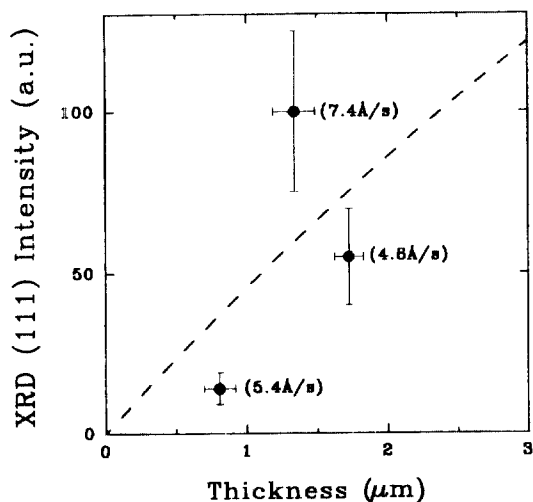


그림 2. 명목상 동일 조건에서 증착되고 고상결정화된 서로 다른 두께를 가진 poly-Si 샘플들(No. 3,4,5)에 대한 XRD(111) 피크들의 세기. 그림에서 오차막대(error bar)는 측정값의 상대적인 오차의 정도(95% 신뢰도)를 나타내고, 점선은 반사된 x-선 세기의 두께 의존성을 고려하는 관계식(1)에 대한 최적 계산치이다. 주어진 두께 범위에서는 거의 직선적인 비례관계를 보이고 있다.

24시간 동안 가열된 샘플들(No. 3,4,5)에 대하여 측정된 (111) XRD 피크 강도의 두께의존성을 보여준다. 그림에서 오차막대(error bar)는 측정값의 상대적인 오차의 정도를 나타낸다. 그림에서 박막의 두께가 증가함에 따라 XRD(111) 강도도 대체로 증가함을 알 수 있다. 두께가 증가함에 따라 XRD 피크의 세기가 증가하는 것은 두 가지 면을 고려해야 한다. 첫째, 샘플 두께 증가에 의한 회절된 x-선 강도의 증가, 둘째는 박막 두께 증가에 따른 결정립 자체의 크기 증가이다. 박막 두께 증가에 따른 결정립 크기의 증가는, LPCVD 방법으로 증착되어 고상결정화된 poly-Si 박막들(두께 약 50-500 nm)의 경우에 보고된 바 있다[11,13]. 그러나 여기에서 주어진 두께 변화 범위(0.8-1.7 μm)에서는 결정립 크기의 증가가 무시될 수 있다고 가정하고 두께효과만을 고려하였다. 그림 2에서 점선은 반사된 x-선 세기의 두께의존성을 고려하는 관계식에 대한 최적 계산치이다. 명목상 같은 증착조건에서 준비된 샘플들인데도 결과상의 변화폭이 큰 것은 일단 증착속도의 변화와 관계가 있는 것으로 여겨진다. 본 PECVD 장치는 반응실 내의 r.f. 발생 부분 고정장치가 좀 불안정하고, 일련의 샘플들의 증착시 증착초기단계와 마지막 증착단계에서 같은 r.f. 전력(3 W)에 대해서도 약간의 고려할 만한 증착속도의 차이를 보였다. 그림에서 괄호 안에는 증착속도를 표시하였다.

기판온도의 변화가 고상화된 Si 박막의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, poly-Si 박막에서 나타나는 XRD(111), (220), (311) 피크들의 세기를 식(1)을 사용하여 박막의 두께와 Bragg 각에 대해 보정하고 그림 3에 기판온도의 변화에 대해서 나타내었다. 200°C의 경우에는 세 개 샘플들(No. 3,4,5)에 대한 평균 값을 오차막대와 함께 표시하였다. 그림에서(111) XRD 피크는 기판온도가 380°C에서 120°C로 낮아짐에 따라 증가하였음을 보여준다. 또한(220), (311) 피크들도 모두 기판온도가 낮아짐에 따라 증가하였으나, 고상화된 poly-Si 막은(111) 우선 방위를 갖는 것을 알 수 있다. LPCVD 로 증착된 a-Si 막이 poly-Si으로 고상결정화하는 경우에도 poly-Si 막은 강한(111) 우선 방위를 갖는 것으로 알려져 있다[1,2]. 결과적으로 고상결정화된 poly-Si 박막의 결정립의 크기는 기판온도가 낮아짐에 따라 증가하였다. 제일 아래 쪽(두 개의 빈 원)은 증착가스가 수소희석되었을 때의 결과를 나타낸다. 이 것은 SiH₄+H₂ 혼합가스를 사용하여 증착된 경우에는 결정화되지 않고 여전히 a-Si 상태로 남아있기 때문에 XRD 피크가 거의

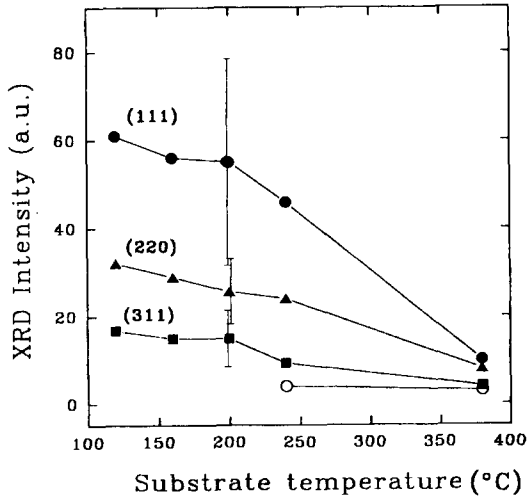


그림 3. 고상결정화된 poly-Si 박막에서 나타나는 XRD (111), (220), (311) 피크들의 세기를 박막의 두께와 Bragg 각에 대해 보정하고 기판온도의 변화에 대해서 나타내었다. 200°C의 경우에는 3개 샘플들에 대한 평균 값을 오차막대와 함께 표시하였다. 제일 아래 쪽(두 개의 빈 원)은 증착가스를 수소 희석했을 때의 결과임.

나타나지 않음을 나타낸다.

Poly-Si 박막의 결정립의 평균적 크기는 XRD 측정으로부터 산출될 수 있다. 박막에 수직인 방향의 결정립의 크기, δ 는 다음과 같은 Scherrer 식으로 주어진다[14].

$$\delta = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

여기에서 λ 는 x-선 파장의 길이 ($CuK\alpha: 1.54 \text{ \AA}$)이며, B는 XRD 피크의 FWHM 값이고, θ 는 Bragg 각이다. 우리는 그림 4에 박막 두께와 회절각도에 대해 보정된 XRD 강도를 $FWHM \cdot \cos \theta$ 값에 대하여 그래프로 나타내었다. 여기에서 불균일한 변형(strain)에 의한 FWHM의 변화는 무시될 수 있으므로 고려되지 않았으며[15], 그림에서 원은(111), 세모는(220), 네모는(311) 피크에 대한 값들을 나타낸다. 결과는 XRD 피크들의 세기와 $FWHM \cdot \cos \theta$ 값이 서로 반비례 함을 보여주고, 또 평균적인 반폭치는 (111)이 가장 작고(220), (311)이 될수록 커지고 있음을 알 수 있다. 그림에서 점선은 반비례 관계를 만족시키는 최적 계산치이다. 우리는 그림 4의 결과로부터(111) 방위 결정립의 세로방향의 평균적 크기는 기판온도가 380°C에서 120°C로 낮아지면서 약 10 nm에서 30 nm로 증가했음을 추정할 수 있다.

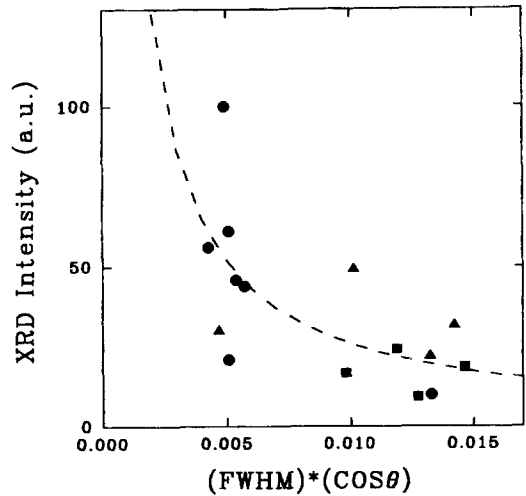


그림 4. XRD 피크들의 보정된 세기와 $FWHM \cdot \cos \theta$ 와의 관계. 그림에서 원은 (111), 세모는 (220), 네모는 (311) 피크에 대한 값들을 나타내고, 점선은 반비례 관계를 보여주고 있음.

또한 그림 5에는 기판온도의 변화에 대한 a-Si 박막의 증착속도를 나타내었다. 크게 두드러지는 않으나 120-380°C 범위에서 기판온도가 낮아질수록 증착속도는 대체로 증가되었음을 알 수 있다. 기판온도 200°C의 경우에는 세 개의 샘플들에 대한 증착속도의 평균치를 오차막대와 함께 표시하였다. 아래 쪽 빈 네모는 증착가스가 수소 희석되었을 때를 나타내고 있음.

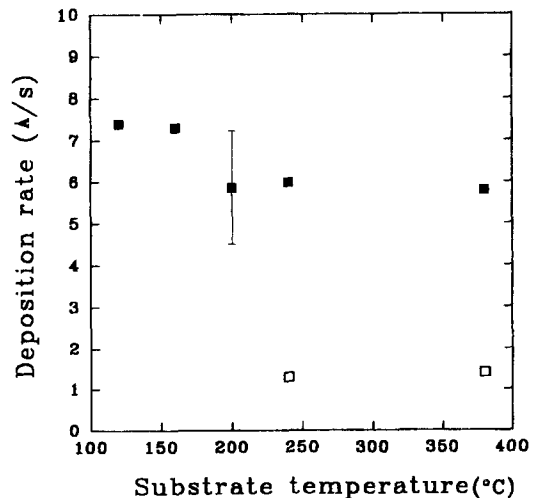


그림 5. 기판온도 변화에 따른 a-Si 박막의 증착속도의 변화. 200°C의 경우에는 3개 샘플들에 대한 평균 값을 오차막대와 함께 표시하였고, 아래 쪽 빈 네모는 증착가스가 수소 희석되었을 때를 나타내고 있음.

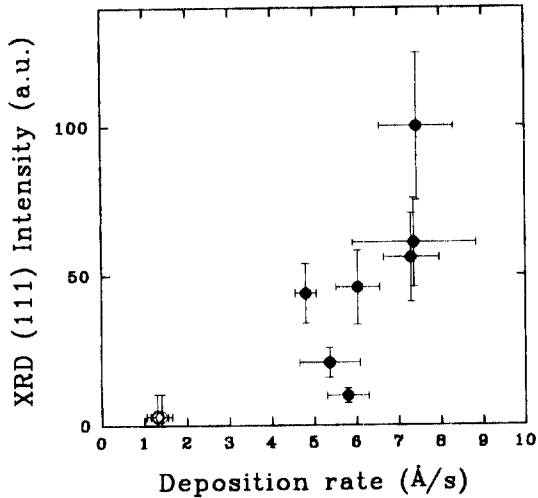


그림 6. 보정된(111) 피크 세기와 증착속도와의 관계가 오차막대(95% 신뢰도)와 함께 표시되었다. 빈 원은 수소희석의 경우임.

수소 희석되었을 때를 나타내고 있으며 수소희석의 경우에는 증착속도가 훨씬 줄어들었음을 나타낸다.

증착속도와 고상화된 poly-Si 박막에서의 결정립 크기와의 관계를 알아보기 위하여, 보정된(111) 피크의 세기를 증착속도에 대해서 그림 6에 오차막대들과 함께 나타내었다. 빈 원은 수소희석의 경우이다. 그림에서 증착속도가 빠를수록, 고상화된 결정립의 크기는 대체적으로 커지는 것으로 볼 수 있는데, 이것은 다른 보고들과 일치한다[4,10]. 수소희석 정도나 증착속도는 대체적으로 증착된 Si계의 구조적 무질서도와 관계가 있다. 고상화하지 않고 PECVD 방법으로 직접 결정성 Si 박막을 증착할 때는 낮은 r.f. 전력과 높은 수소희석이 더 좋은 결정성을 준다고 알려져 있다[16]. 수소희석된 SiH₄ 가스를 사용한 증착은 a-Si 계의 비공유결합(dangling bond) 들을 수소로 채워서 구조적 질서도를 높이는 반면, 낮은 기판온도에서의 증착은 빠른 증착속도와 함께 Si계의 구조적 무질서도를 높이는 것으로 간주된다. 아울러 핵형성도는 증착속도가 증가하면 줄어드는 것으로 보고되고 있다[4,5,17]. 결국 순수한 SiH₄ 가스를 이용한 증착과, 온도변화 등에 따른 빠른 증착 속도는 더 큰 구조적 무질서도를 만들고 아울러 핵형성도는 작아지며, 고상화시 결정립의 크기는 커지는 것으로 생각된다. Poly-Si 박막에서 좋은 전하 이동도를 얻기 위하여는 크기가 큰 결정립이 요구되는데, r.f. 전력, 공정압력 등과 같은 다른 증착변수들과 관련지어 증착속도와 결정립의

크기를 증가시킬 수 있을 것으로 보이며, 이에 대해서 연구가 더 진행 중이다.

4. 결 론

PECVD로 증착된 a-Si 박막들의 고상결정화에 있어서 기판온도 및 수소희석이 poly-Si의 결정성에 주는 영향이 XRD로 조사되었다. Poly-Si 박막의 XRD 피크는 Si(111)의 우선방위가 두드러지고 (220), (311) 피크는 상대적으로 약하였다. Poly-Si 결정립의 크기는 기판온도가 380°C에서 120°C로 낮아짐에 따라 점차로 증가되었고, XRD로 측정된(111) 방위 결정립의 최대 크기는 약 30 nm 정도이었다. 수소희석된 SiH₄ 가스로 증착된 a-Si 박막들은 가열 후에도 고상화 되지 않고 비정질로 남아 있었다. 고상화된 결정립의 크기는 대체로 증착속도가 빠를수록 큰 것으로 나타났다. 수소희석 정도가 낮고, 증착속도가 빠를수록 a-Si 박막에서의 구조적 무질서도가 커지고 핵형성도가 작아지며, 결정립의 크기는 커지는 것으로 간주된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구과제(961-0209-049-1)와 교육부 기초과학연구소(BSRI-96-2433)의 지원을 받았음.

참고문헌

1. K. Nakazawa, J. Appl. Phys. **69**, 1703 (1991).
2. C.H. Hong, C.Y. Park and H.-J. Kim, J. Appl. Phys. **71**, 5427 (1992).
3. Y.-H. Song, S.-Y. Kang, K.I. Cho, h. J. Yoo, J.H. Kim and J.Y. Lee, MRS Symposium Proceedings **424**, 243 (1997).
4. R. Kingi, Y. Wang, S. Fonash, O. Awadelkarim and Y.-M. Li, MRS Symposium Proceedings **424**, 249 (1997).
5. K. Nakazawa and K. Tanaka, J. Appl. Phys. **68**, 1029 (1990).
6. S.-C. Lee, J. Cryst. Growth, **150**, 974 (1995).
7. G.Q. Di, Appl. Phys. Lett. **68**, 69 (1996).
8. 김태훈, 한국진공학회지, **5**, 77 (1996).
9. 최태희, 한국진공학회지, **5**, 239 (1996).
10. 이상도, 김형준, 한국진공학회지, **4**, 77 (1995).

11. K. Kobayashi, J. Nijs and R. Mertens, *J. Appl. Phys.* **65**, 2541 (1989).
12. C.W. Hwang, M.K. Ryu, K.B. Kim, S.C. Lee and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.* **77**, 3042 (1995).
13. M.K. Hatalis and D.W. Greve, *J. Appl. Phys.* **63**, 2260 (1988).
14. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison Wiley, Reading, MA, 1956).
15. S. Hasegawa, S. Watanabe, T. Inokuma and Y. Kurata, *J. Appl. Phys.* **77**, 1983 (1995).
16. C.-H. Chen, C.-M. Wan, T.-R. Yew, M.-D. Shieh, C.-Y. Kung, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3126 (1993).
17. I.-W. Wu, A. Chiang, M. Fuse, L. Ovecoglu and T. Y. Huang, *J. Appl. Phys.* **65**, 4036 (1989).