

비정질 실리콘의 ELC 공정에 대한 광학적 연구

김우진 · 윤창환 · 박승호* · 김형준**

홍익대학교 대학원 기계공학과

*홍익대학교 기계시스템디자인공학과

**홍익대학교 신소재공학과속

An Optical Study on ELC Process of Amorphous Silicon

W. J. Kim, Y. C. Hwan, S. H. Park, H. J. Kim*

Dept. of Mechanical Engineering, Hongil Graduate School

*Dept. of Mechanical & System design Engineering, Hongik Univ.

**Dept. of Advanced Materials Engineering, Hongik Univ.

Abstract

Due to the heat confinement in the shallow region of the target for a short time scale, pulsed laser annealing has received an increasing interest for the fabrication of poly-Si thin film transistors(TFTs) on glass as a low cost substrate in the flat panel displays. The formation and growth mechanisms of poly silicon(poly-Si) grains in thin films are investigated using an excimer laser crystallization system. To understand the crystallization mechanism, the grain formations are observed by FESEM photography. The optical reflectance and transmittance during the crystallization process are measured using HeNe laser optics. A two-step ELC(Excimer Laser Crystallization) process is applied to enhance the grain formation uniformity.

Key Words : Excimer Laser Crystallization, Super Lateral Growth, Amorphous Si, Polycrystalline Si

1. 서 론

레이저 공정은 미세 기계 장치, 새로운 구조물, 고성능 전자회로등의 제작에 있어서 중요성이 더욱 커지고 있는 실정이다. 1960년대에 루비 레이저가 나온 뒤로 레이저는 아주 작은 영역으로의 에너지 집중성 때문에 우수한 재료 가공 도구로서 인식되어 오고 있으며, 실리콘(Si)이나 게르마늄(Ge)같은 재료의 전기적 성질을 향상시키는 목적을 위해서 반도체 재료 결정화에 이용된다.

비정질 실리콘의 UV파장대에서의 높은 광학적 흡수와 레이저 펄스 동안의 짧은 열확산 거리는 기판에는 가열을 하지 않은 채, 실리콘의 표면을 가열시켜서 용융 상태로 만들 수 있다. 엑시머 레이저를 이용한 결정화 방법은 열적취약성이 있는 기판에는 영향을 끼치지 않고 비정질 실리콘만 선택적으로 가열시킬 수 있는 장점이 있다^{1,2)}.

박막트랜지스터(TFT)에서 전자 이동도는 입자의 크기와 비례하여 증가하기 때문에 SLG(Super lateral growth)영역에서의 결정화 공정이 바람직하다. 그러나, 일반적인 ELC 공정으로 형성되는 다결정 실리콘(poly-Si)은 SLG라는 독특한 현상으로 인해 입자는 크지만 협소한 레이저 플루언스(Laser fluence)의 영역과 레이저 플루언스에 민감하지 않은 입자구조를 보여주는 영역에서 각각 제조될 수 있다. 따라서 우수한 품질의 TFT 특성을 유지하기 위하여 많은 노력이 경주 되고 있다³⁻⁴⁾.

이러한 단점을 극복하기 위한 많은 연구들이 보고 되어져 왔는데, 그 중에서 결정화되어진 막의 균일성을 증가시키고 입자 크기를 최대화시키기 위한 노력들은 적당한 빔 형상(Beam profile)을 이용한 결정

화, SPC(Solid phase crystallization)와 ELC의 조합, 그리고 측면성장제어(Lateral growth control)의 세 가지 범위로 나눌 수 있다⁵⁻⁷⁾.

첫 번째의 빔 형상(Beam profile)을 이용한 결정화는 반 가우시안 빔(Semi-Gaussian beam)을 사용하여 균일성을 향상시킴에 따라 비교적 높은 전계 이동도를 보여주며, 이것은 가우시안 빔 모서리(Gaussian beam edge)에서 일어나는 현상에 기인한 것이다. 빔 형상 피크(Beam profile peak)부분에서 SLG 현상이 일어나는 에너지 조건에서 조대한 입자가 형성된다면, 다음에 조사되는 작은 레이저 플루언스(Laser fluence)에서는 부분용융(Partial melting)만 발생할 것이므로 조대한 입자 크기에는 영향을 주지 못하기 때문이다. 균질 빔 형성(Homogeneous beam profile)을 이용할 경우에는 일반적으로 SLG영역에서 레이저 플루언스(Laser fluence)를 증가시킴으로서 균일한 막을 형성할 수 있다.

두 번째의 SPC와 ELC를 조합한 경우에 있어서는 먼저 LPCVD(Low pressure chemical vapor deposition)를 이용하여 조대하고 결함이 많이 있는 다결정 막을 형성시키고 난 후, ELC로 부분 용융(Partial melting)을 형성시켜서 하지층의 입자로부터 Epitaxial growth를 유도하는 것을 말한다. 이러한 공정은 두 결정화 방법의 장점을 이용한 것으로써, 조대하고 결함이 없는 막을 형성시킬 수 장점이 있다. 하지만 LPCVD으로 증착한 후 결정화시키는 열처리 시간이 장시간을 필요로 하는 단점이 있다.

마지막으로, 전하의 흐름에 수직적인 입자 경계의 수를 하나 혹은 없게 하는 SLG 현상의 제어 방법이 현재 가장 많이 연구되어 지고 있다. 이러한 측면 고형(Lateral solidification)을 제어하는 방법 중에서 가장 발전된 형태로는 SLS(Sequential

lateral solidification)라 불리는 방법이 있는데, 이러한 기술은 완전 용융(Complete melting)과 레이저 펄스간 미세한 기계적 움직임의 간격이 $1\mu\text{m}$ 이하로 제한되어지는 것이 요구되어진다.

본 연구에서는 전기전도도에 밀접한 영향을 미치는 입자크기 분포를 제어하여 가장 크면서 균일한 입자크기 분포를 형성할 수 있는 ELC공정의 조건을 찾기 위해 실리콘에서 ELC공정에 의한 입자의 형성에 대해 레이저 플루언스의 변화와 레이저 조사 방법의 변화에 따른 입자 형성의 변화 및 실리콘 박막 표면의 용융 상태를 알 수 있는 광학적 성질을 조사하였다. FESEM으로 ELC공정을 거친 실리콘 박막 입자 구조의 사진을 촬영하여 ELC공정에서 최적 조건을 찾아내기 위해서 비정질 실리콘 박막의 엑시머 레이저 결정화 실험을 진행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험재료

엑시머 레이저 결정화 공정에 사용된 실험 재료로는 0.7mm 유리기판(Glass substrate) 위에 SiO_2 3000Å을 증착시키고, SiO_2 층 위로 500Å의 비정질 실리콘 박막을 420°C 에서 PECVD(Plasma enhanced chemical vapor deposition)에 의해 증착되어진 재료를 사용했다. 실험 재료 표면의 이물질은 엑시머 레이저 공정에서 불순물로 작용하므로 매탄올, 아세톤 및 탈이온수(DI water)에 세척 과정을 거쳐 재료 표면의 이물질을 제거한다. FESEM촬영을 하기 위해 시편을 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 의 크기로 자른 후 ELC공정을 거쳐서 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: HF : DI water (4g:10cc:300cc)를 균일하게 혼합한 Secco-etchant 용액에 결정립계만을 40초 동

안 식각 하였다. 이것은 결정립계 부분이 Dangling bond가 많아 에너지가 높기 때문에 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 과 반응하여 산화물을 생성시키고, HF가 이들 산화물을 제거시킴으로써 결정립계 부분이 선택적으로 에칭 되기 때문이다. 식각된 시편은 건조기에서 상온으로 7시간 동안 건조를 거친 후 전자의 충전(Charging)을 방지하기 위해 표면에 백금 코팅(Pt coating)을 함으로써 FESEM촬영을 위한 시편 준비를 완료하였다.

2.2 실험장치

어닐링 장비로 모델명Complex-201인 LAMBDA PHYSIK사의 XeCl 엑시머 레이저를 사용하였다. 가공 재료에 입사되는 레이저빔의 크기는 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 이며, 레이저의 펄스 반복률은 1Hz~10Hz까지 변화가 가능하고 펄스 지속시간(FWHM)은 25ns이다. Fig. 1에서 보면 엑시머 레이저의 출력은 빔 스프리터를 이용하여 레이저빔의 10%를 파워미터가 연결되어 있는 칼로리미터로 반사시켜서 레이저 출력값을 구한다. 실리콘 박막의 광학적 성질을 측정하기 위해서 재료의 앞면과 뒷면에 파장 633nm인 헬륨네온 레이저와 광검출기를 설치하였다. 헬륨네온 레이저 빔은 실리콘 재료와 15° 각도로 엑시머 레이저빔의 입사 지점으로 입사되고 반사되거나 투과되어 나온 빔은 집광 렌즈(Concentration lens)를 통과하여 광검출기로 들어간다. 광검출기에는 필터를 달아서 재료로부터 방사열의 입사를 차단하며, 광검출기로 들어오는 신호는 연결되어 있는 오실로스코프로 측정한다. ELC공정 후 실리콘 박막에서 입자 형성의 거동을 살펴보기 위해 Philips사의 XL30 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy)분석을 실시하였다.

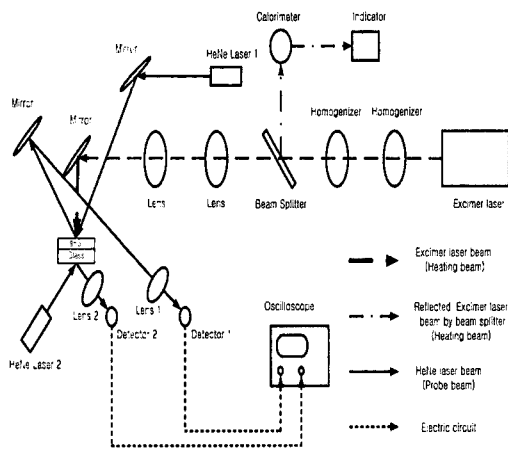


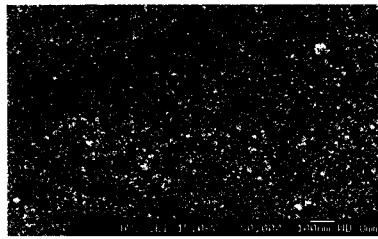
Fig. 1 Experimental setup for excimer laser crystallization process and optical measurement.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 FESEM분석

Fig. 2(a)는 레이저 어닐링 전 비정질 실리콘의 FESEM 평면 사진으로 매우 미세한 조직의 형태를 갖고 있음을 보인다. Fig 2(b)~(e)는 레이저 어닐링 후의 FESEM 평면 사진으로 레이저 에너지 밀도에 따른 입자 크기의 변화를 보여준다. 낮은 에너지 밀도 조건에서는 실리콘 박막 표면 일부만이 용융되는 부분 용융이 일어난다. 부분 용융영역에서 비정질 실리콘 박막의 상부 일부는 용융된 상태이며, 나머지는 고상으로 남아 있어 고상과 액상의 경계가 박막 내에 존재하고 그 경계가 비정질 실리콘 박막의 표면으로 진행하면서 결정이 성장하여 미세한 입자들이 형성되는데, Fig. 2(b), (c)는 미세한 입자 크기가 에너지 밀도에 비례해서 커지는 경향을 보여준다. Fig. 2(b)에서 입자 크기가 가장 큰 것은 97nm정도이며 작은 것은 14.5nm크기의 입

자들이 생성되어 있다. 그리고 일반적인 입자의 크기는 72nm와 25nm정도의 입자들이 섞여 있음을 알 수 있다. Fig. 2(c)에서는 전체적인 입자 크기가 Fig. 2(b)보다는 조금 더 커져 있음을 알 수 있다. 가장 큰 입자크기는 약 170nm이고, 가장 작은 입자크기는 20nm정도이다. 전체적으로 보면 110nm크기의 입자들이 많이 형성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 2(d)에서 입자 크기는 Fig. 2(b)와 (c)보다 훨씬 크고, 가장 큰 입자 크기는 240nm정도이다. 전체적으로는 140nm~170nm정도 크기의 입자들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이 영역이 SLG영역으로 사료된다. SLG영역은 실리콘 박막의 대부분이 용융되고 일부가 녹지 않고 남아 결정핵으로 작용하거나 결정핵 형성 시간이 짧은 결정핵으로부터 결정이 성장하여 실리콘 박막의 두께보다 큰 입자의 수평 성장이 가능한 범위이다. SLG영역으로 들어서는 과정을 보면, 초기에 두 층이 존재하게 되고, 레이저에 의해 용융이 발생하여 큰 입자가 존재하는 층과 열전달이 비정질 실리콘 층으로 급격하게 일어남에 따라 폭발적인 결정화(Explosive crystallization)가 일어나는 층으로 나눌 수 있다. 레이저의 에너지 밀도가 증가할수록 입자크기는 계속적으로 증가하며, 실리콘 막이 거의 다 용융되어지고 공간적으로 적당히 떨어져서 고상으로 남아 있게 되는 결정이 존재할 때 입자 크기는 최대가 된다. 이러한 특별한 영역을 흔히 SLG영역이라 부르는데, 남아 있는 고상의 결정핵(Seed crystal)주위로 측면 성장이 일어나면서 입자간의 충돌이 있을 때까지 성장하게 된다. 에너지 밀도가 증가함에 따라 완전 용융 영역에서는 모든 실리콘 막이 전부 용융되면서 기관 쪽으로의 급격한 과냉이 이루어지게 된다. 그이후 Homogeneous



(a) Before laser irradiation

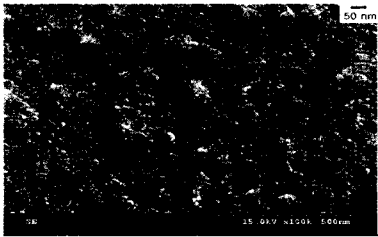
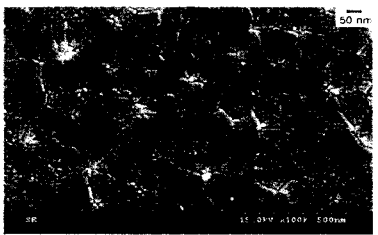
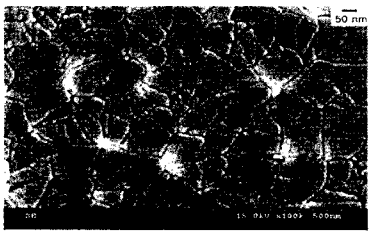
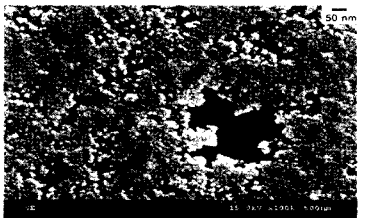
(b) 230mJ/cm²(c) 280mJ/cm²(d) 320mJ/cm²(e) 340mJ/cm²

Fig. 2 FESEM picture for various laser fluence.

nucleation이 발생하면서 입자 성장이 일어나게 되며, 결과적으로 아주 작은 입자 크기를 갖는 구조가 형성된다[8,9]. Fig. 2(e)는 에너지 밀도가 더욱 증가하여 실리콘 박막의 일부에서 어블레이션(Ablation)이 발생하고, 입자의 크기는 17nm 정도로 매우 작아진 것을 알 수 있다.

용융된 실리콘 하지 층의 결정 핵의 존재로 인하여 Epitaxial growth가 형성됨을 알 수 있다. 따라서 결정립 조대화과 입자 크기의 분포에 있어서 균일성을 구현하기 위해서 다음과 같은 공정을 실시하였다. 실리콘 박막의 하지 층에 결정 핵 층 형성을 목적으로 첫 번째 레이저 빔을 유리기관면으로 조사하여 실리콘 박막의 하지 층에 다결정 실리콘을 형성한 다음에, 두 번째 레이저 빔은 실리콘 박막의 표면으로 조사하여 실리콘 박막의 표면을 용융시켜 미리 형성된 하지 층의 다결정 실리콘층 으로부터 Epitaxial growth를 유도하였다.

Fig. 3에서 보이는 것처럼 2단계(Two-step)공정으로 형성되는 다결정 실리콘의 경우 입자크기의 분포가 일반적인 ELC공정으로 얻어지는 입자크기 분포보다 더 균일한 것을 볼 수 있다. Fig. 3(a)에서 입자의 크기는 100nm~150nm정도이고, Fig. 3(b)에서는 200nm~250nm정도의 크기이다. Fig. 3(c)에서는 100nm크기 이하의 입자들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이 경우들 중 Fig. 3(c)에서는 입자의 크기가 비교적 작는데, 이것은 첫 번째 조사된 에너지 밀도 350mJ/cm²인 레이저 빔에 의해 형성되는 다결정 실리콘 하지 층의 두께가 표면까지 이르게 되어서, 두 번째 레이저 빔에 의한 영향이 작은 것으로 보인다.

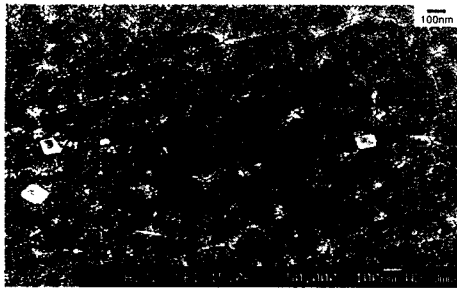
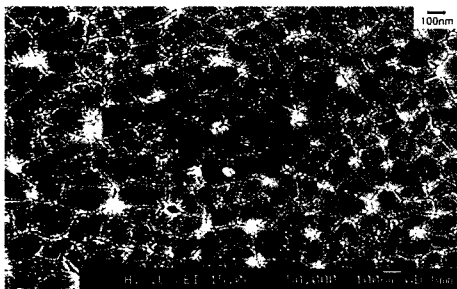
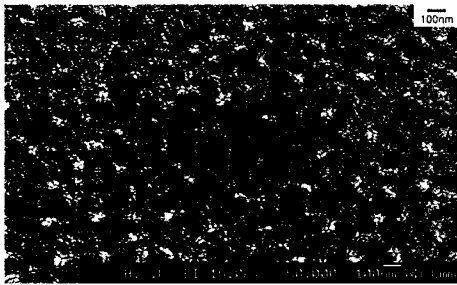
(a) 1st: 230mJ/cm² and 2nd: 280mJ/cm²(b) 1st: 280mJ/cm² and 2nd: 280mJ/cm²(c) 1st: 350mJ/cm² and 2nd: 280mJ/cm²

Fig. 3 FESEM pictures for two step ELC.

3.2 광학적 분석

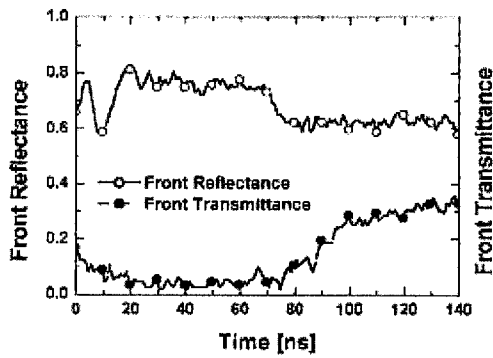
Fig. 4는 레이저 에너지 밀도를 300mJ/cm²와 280mJ/cm²로 실리콘 재료에 조사하였을 때 전면 반사율과 투과율을 측정된 데이터이다. 고체 상태의 비정질 실리콘 박막이 레이저 어닐링에 의해 액체 상태로 변하고 금속성의 반사율을 나타내면서 전면 반사율이 급격히 증가하는 경향을 보이며 투과율은 감소하는 경향을 알 수 있다. 또한, 다결정 실리

콘 필름의 굴절율은 온도에 따라 단조롭게 변하기 때문에, 박막 구조물에서는 20ns 전에서 발생하는 전면 반사율의 급격한 변화는 He-Ne 레이저의 간섭 영향 때문에 일어난다고 이해되고 있다⁵⁾. Fig. 4(a)에서는 실리콘의 반사율이 광검출기에 들어오는 신호의 변화가 생길 때(0ns)부터 약 70ns까지 유지되지만 Fig. 4(b)에서는 반사율이 20ns를 지나면서 계속적으로 감소하는 경향을 알 수 있다. 투과율은 반사율과 반대로 감소했다가 다시 증가한다. 이는 에너지 밀도가 증가하면 실리콘 박막의 표면에서부터 용융되는 깊이가 커지고 액체 실리콘 층의 유지 시간이 길어지므로 금속성의 반사율이 유지되는 시간도 길어지게 된다고 사료된다.

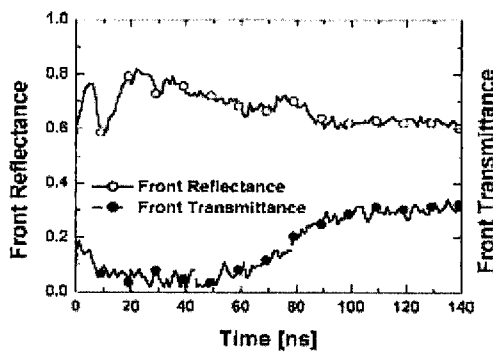
Fig. 4(b)에서는 레이저 밀도가 Fig. 4(a)보다 작으므로 실리콘 박막 표면으로부터의 용융 두께가 작아지고 액상 실리콘 층의 존재 시간이 짧아지므로 초기에 20ns정도에서 전면 반사율이 증가하였다가 지속적으로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 전면 투과율도 실리콘 박막 표면의 용융 깊이에 따라 Fig. 4(a)에서는 감소한 투과율이 20ns~70ns정도까지 유지되다가 전면 반사율이 감소하는 경향에 맞추어서 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 4(b)는 에너지 밀도가 작아져서 전면 반사율의 경향이 변하는 것과 비슷하게 전면 투과율도 약 50ns에서부터 다시 증가하는 경향을 볼 수 있다. 전면 투과율도 실리콘 박막 표면으로부터의 용융되는 깊이에 따라 영향을 받는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 에너지 밀도에 따른 전면 반사율과 후면 반사율의 변화를 나타낸다. 모든 반사율에서 헬륨네온 레이저의 얇은 박막 구조에서의 간섭 효과와 전면 실리콘 용융시 발생하는 액상의 실리콘의 미세파동 현상 때문에 20ns이전에 급격한 반사율의 감

소 현상이 발생한다¹⁰⁾. 액상 실리콘인 상태에서 Fig. 5(b)의 전면 반사율이 Fig. 5(a)의 전면 반사율보다 약 15ns정도 일찍 감소하는 경향을 볼 수 있다. 후면 반사율은 Fig. 5(a)에서는 0.7~0.8정도를 유지하다가 85ns를 지나면서 감소하는 경향을 보이지만, Fig. 5(b)에서는 10ns~20ns에서 약 0.75정도를 유지하다가 20ns이후로는 0.6이하로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 실리콘 박막에 조사되는 에너지 밀도에 따른 실리콘 박막의 용융 깊이 변화 때문이다.

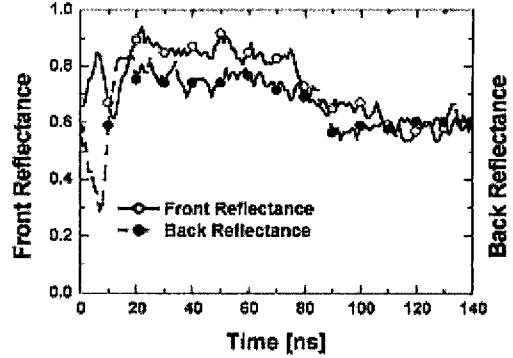


(a) 300 mJ/cm²

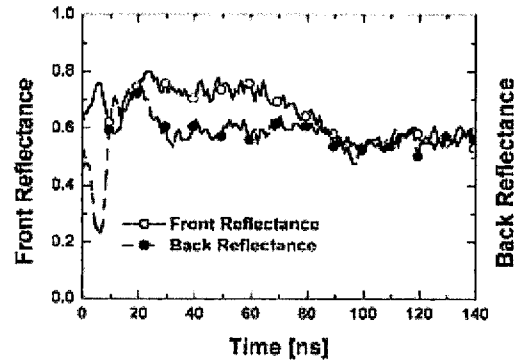


(b) 280 mJ/cm²

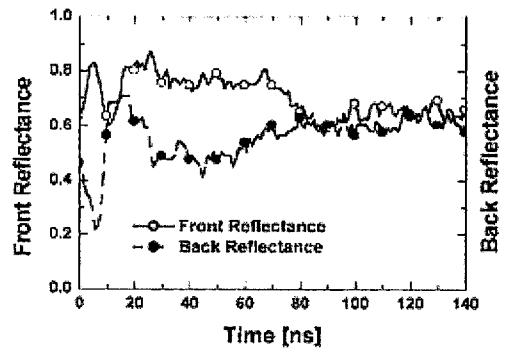
Fig. 4 Front reflectances and front transmittances at $\lambda=633\text{nm}$ for different excimer laser fluences.



(a) 300 mJ/cm²



(b) 280 mJ/cm²



(c) 250mJ/cm²

Fig. 5 Front and back reflectances at $\lambda=633\text{nm}$ for different excimer laser fluences.

Fig. 5(c)는 250mJ/cm²의 출력으로 실리콘 박막을 어닐링 했을 때의 반사율이다. Fig. 5(a)와 (b)와는 다르게 후면 반사율이 20ns에서 급격히 감소했다가 점점 증가하는

경향을 보여 준다.

엑시머 레이저 에너지 밀도가 작으면, 실리콘 박막 표면에서부터 용융되는 깊이가 작아진다. 실리콘 박막 표면 근처에서 형성되는 미세한 용융 층은 재응고되는 시간이 매우 짧으므로, 후면에서 반사되는 헬륨네온 레이저의 반사율에 영향을 미치지 못하고, 온도의 증가로 인하여 후면 헬륨네온 레이저 반사율이 급격히 감소한다. 40ns 후에는 실리콘 박막이 냉각되면서 후면의 반사율이 다시 증가한다.

Fig. 5와 Fig. 2를 연관하여 보면 SLG를 형성 할 수 있는 레이저 플루언스 일 때 전면과 후면 반사율의 경향은 비슷하나 SLG 영역이 조성 되기 전에는 후면 반사율이 전면부와는 다른 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

연구에서는 엑시머 레이저 결정화 공정에서 레이저 에너지 밀도의 변화 및 레이저 조사 방법의 변화에 따른 입자 크기의 변화 및 광특성의 변화를 FESEM 분석 및 헬륨네온 레이저를 이용하여 측정하였다.

일반적인 ELC 공정에서 형성되는 입자는 SLG이전의 영역에서는 미세한 크기로 형성되며 레이저 에너지 밀도가 증가하면서 입자 크기도 증가한다. 입자의 생성은 불균일하게 나타나는 것을 볼 수 있었으며, 입자 크기는 일정한 레이저 에너지 밀도 영역에서 다양하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. SLG 영역에서는 형성된 입자가 급격하게 성장하는 현상을 확인하였다.

2단계(Two-step)결정화 레이저 공정에서 생성되는 입자는 1단계(Single step)에서 형성되는 입자들보다 전체적으로 균일함을 FESEM분석을 통해 알 수 있었다.

실리콘 박막 표면의 반사율은 실리콘이 용융 상태가 되면 증가하였고, 실리콘 박막 후면부의 반사율은 실리콘 박막 표면의 용융 상태에 따라 영향을 받으며, 전면부의 용융 깊이가 매우 작아지면 온도의 영향을 크게 받는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단에서 지원하는 특정기초연구(1999-1-304-002-5)의 지원을 받았습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S.J. Moon, M.H. Lee, M. Hatano, and C.P. Grigoropoulos, 2000, "Interpretation of optical diagnostics for the analysis of laser crystallization of amorphous silicon films," *Microscale thermophysical engineering*, Vol. 4, pp. 25-38.
2. 김도훈, 1996, "레이저가공학," 경문사, pp. 124-127.
3. L. Mariucci, R. Carluccio, A.Pecora, V. Foglietti, G. Fortunato, P. Legagneux, D. ibat, D. Della Sala, and J. Stoemenos, 1999, "Lateral growth control in excimer laser crystallized polysilicon," *Thin solid films*, Vol. 337, pp. 137-142.
4. G. Fortunato, L. Mariucci, R. Carluccio, A.Pecora, and V. Foglietti, 2000, "Excimer laser crystallization techniques for

- polysilicon TFTs," Applied surface science, Vol 154, pp. 95-104.
5. X.F. Xu, 1994, "Thermal analysis of excimer laser interaction with thin polycrystalline silicon films," Ph.D dissertation University of California, Berkeley, pp. 51-79.
 6. M. Hatano, S.J. Moon, M.H. Lee, K. Suzuki, and C. P. Grigoropoulos, 2000, "Excimer laser-induced temperature field in melting and resolidification of silicon thin films," Journal of applied physics, Vol. 87, No. 1, pp. 36-43.
 7. P. Baeri and E. Rimini, 1999, "Laser annealing of silicon," Materials chemistry and physics, Vol 46, pp. 169-177.
 8. E. Fogarassy, S. de Unamuno, P. Legagneux, F. Plais, D. Pribat, B. Godard, and M. Stehle, 1999, "Surface melt and super lateral growth regime in long pulse duration excimer laser crystallization of amorphous Si films," Thin solid films, Vol. 337, pp. 143-147.
 9. S.R. Sposili, M.O. Thompson, and P.S. Percy, 1988, "Supercooling and nucleation of silicon after laser melting," Physical review letters, Vol 60, pp. 2519-2522.
 10. F.C. Voogt, R. Ishihara, 2001, "A combined TEM and time-resolved optical reflectivity investigation into the excimer-laser crystallization of a-Si films," Thin solid films, Vol 383, pp 45-47.