

RF Sputter에 의한 SiNy막 제작에서의 산소 주입효과

Oxygen Effect of SiOxNy Films by RF Sputter

임성환 *

(Sung-Hwan, Im)

요 약

Silicon Nitride, Silicon OxyNitride, Silicon Oxide Film을 RF Sputter 법으로 제작하였다. RF power 1 kw에서 산소 공급량과 기판온도에 따라 제작된 막의 조성을 ESCA로 분석하였으며, 산소 공급량과 기판온도의 증가에 따라 막에서의 산소함량이 크게 증가하였다. 또한 막의 밀도, 굴절율, 유전율은 산소함량의 증가에 따라 감소하였고 분극율은 Clausius-Mossotti 방정식에서 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Silicon Nitride, Silicon Oxy-Nitride, and silicon oxide film layers have been fabricated by RF sputtering method. The composition of these layers fabricated at varying oxygen injection and substrate temperature have been analyzed at RF power 1kw. While the oxygen injection and substrate temperature increased, the oxygen content in these film layers increased considerably.

Furthermore the density, the refractive index and dielectric constant of the film layers decreased with the increasing oxygen content and the polarizability was obtained from the clausius-Mossotti equation

* 삼성종합기술원 소재부품연구소

1. 서 론

Silicon Nitride (SiN_y), Silicon Oxy-Nitride (SiO_xN_y), Silicon Oxide (SiO_x) 막들은 외기상태로 부터 내수성과 안전성이 우수하고 crack resistance가 강하다.¹⁾²⁾

특히 SiO_xN_y막은 부착력이 좋고 광흡수도가 적어 광학재료, 광전소자등에서 유전층, 보호층, 절연층으로³⁾⁴⁾ 널리 사용되며 본실험에서는 전장발광소자의 절연층으로 SiO_xN_y막을 사용하기 위해 유전율, 굴절율,막의 치밀성, 분극율의 특성을 살펴보았다.

SiO_xN_y막의 제작방법으로 CVD, Glow-Discharge Deposition, Sputtering, Evaporation, Ion-Implantation, Thermal Nitridation 등이 있으나 Sputtering법은 다층막제작과 대면적막제작이 가능하기 때문에 각종 Display의 응용소자 및 태양에너지의 응용소자제작에서 많이 이용되고 있으며 Evaporation막에서 나타나는 흑갈색현상이 없어 광학적으로도 우수성이 널리 알려지고 있다.⁵⁾

Sputtering 법은 gas 주입량, 기판온도, 전력밀도등의 제작조건들이 막특성에 직접적으로 영향을 미치기 때문에⁶⁾ 본실험에서는 고주파전력을 1kw로 고정하여 기판Arc 상태를 줄이고 증착속도를 향상시켰다. 이때의 전력밀도는 3.18W/cm²이었다. 한편 산소주입량을 0,1,2,3,4 sccm 기판온도를 상온, 150℃, 250℃로 변화시켜 이들 막에 대한 밀도, 굴절율, 유전율, 분극율등의 특성을 살펴보았다.

2. 실험

1) 제 작

본 실험에서는 8", 4N의 Si₃N₄ Target을 사용하여 RF Magnetron Sputter

(SBH 3308RDE, ULVAC社)로 막을 제작하였다. 기판과 Target사이 거리는 6cm로 하였으며 이때 전류는 0.45amp였고 전력밀도(power density)는 3.18W/cm²였다. 기판은 유전을 측정용으로 ITO(15Ω/□)가 증착된 corning 7059 glass, 굴절을 및 조성 측정용으로 순도 6N의 Silicon wafer를 사용하였다.

Ar, O₂공급량은 각각 MFC(Mass Flow Controller)로 조절하고, 총 가스공급량은 50 sccm으로 고정하였다.

작동진공도는 먼저 5 × 10⁻⁶ torr. 이하에서 Ar을 주입하여 8 × 10⁻³ torr.의 초기진공도에 도달한후 산소를 주입하여 일정하게 유지하였다. 증착은 Target표면의 오염을 제거하기 위해 10분동안 sputter cleaning한다음 실시하였고, 기판온도의 상승에는 Sputter에 장착된 IR lamp를 사용하였으며 막의 균일성을 높이기 위해 기판을 12 rpm으로 회전시켰다. 측정을 위한 배면전극으로는 5,000 Å의 Al을 DC Sputter법으로 형성하였다. Table 1은 세부 제작조건을 나타낸 것이다.

2) 측 정

막 조성 분석에는 측정 한계가 1 wt %인 Perkin-Elmer사의 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis PHI 5100)을 사용하였으며, 분석은 막 표면의 오염을 제거하기 위해 5분동안의 Sputter Cleaning 후 45° tilting하였고, Si, O, N의 Sensitivity Factor는 각각 0.27, 0.66, 0.42로 하였다.

막의 밀도는 Sputter의 Thickness Monitor (CRTM-1)에서 지시된 막의 두께를 이용하여 증착되는 기판면적은 일정하기 때

표 1. 제작조건

Table 1. Film Deposition Conditions

순서	A _r (sccm)	O ₂ (sccm)	초기진공도 (Torr.)	작동진공도 (Torr.)	기판온도 (℃)	막두께 (Å)	전력밀도 (W/cm ²)
1	50	0	2~5 × 10 ⁻⁶	8 × 10 ⁻³	상온	3,000	3.18
2	49	1	2~5 × 10 ⁻⁶	8.1 × 10 ⁻³	상온	3,000	3.18
3	48	2	2~5 × 10 ⁻⁶	8.2 × 10 ⁻³	상온	3,000	3.18
4	47	3	2~5 × 10 ⁻⁶	8.3 × 10 ⁻³	상온	3,000	3.18
5	46	4	2~5 × 10 ⁻⁶	8.4 × 10 ⁻³	상온	3,000	3.18
6	50	0	2~5 × 10 ⁻⁶	8 × 10 ⁻³	150	3,000	3.18
7	49	1	2~5 × 10 ⁻⁶	8.1 × 10 ⁻³	150	3,000	3.18
8	48	2	2~5 × 10 ⁻⁶	8.2 × 10 ⁻³	150	3,000	3.18
9	47	3	2~5 × 10 ⁻⁶	8.3 × 10 ⁻³	150	3,000	3.18
10	46	4	2~5 × 10 ⁻⁶	8.4 × 10 ⁻³	150	3,000	3.18
11	50	0	2~5 × 10 ⁻⁶	8 × 10 ⁻³	250	3,000	3.18
12	49	1	2~5 × 10 ⁻⁶	8.1 × 10 ⁻³	250	3,000	3.18
13	48	2	2~5 × 10 ⁻⁶	8.2 × 10 ⁻³	250	3,000	3.18
14	47	3	2~5 × 10 ⁻⁶	8.3 × 10 ⁻³	250	3,000	3.18
15	46	4	2~5 × 10 ⁻⁶	8.4 × 10 ⁻³	250	3,000	3.18

3. 결과 및 고찰

1) 막 증착율 (Deposition Rate)

산소 공급량 및 기판온도에 따른 막의 증착율과의 관계는 Fig.1에 나타내고 있다. 산소 공급량을 증가시키면 증착율은 급격히 감소하였으며, 기판온도의 상승도 막의 증착율을 감소시키고 있다. 이러한 현상은 일정한 작동진공도로 유지시켰기 때문에 산소량의 증가는 A_r량의 감소이므로 Target 충돌에 기여하는 A_r 입자수가 적어 실제 증착속도에 영향을 주는 이온충돌의 총에너지가 감소하는 것으로 설명할 수 있다.⁸⁾ 한편 기판온도의 증가에 따른 증착율의 감소는 Target에서 튀어나오는 입자가 가열온도에 의해 입자의 진동으로 기판에 도달된 일부입자는 다시 기판에서 뛰어 나오기 때문으로 알려져 있다.⁹⁾

문에 다음 관계식

$$\text{막의 밀도} = 3.0 \text{ g/cm}^3 \times \frac{\text{Monitor의 막두께}}{\text{실제 막두께}}$$

에서 간단히 얻었다.

이 값은 Microbalance (Starious)로 측정된 실제값과 비교하여 ± 5 %의 질량오차 범위에 있었으므로 본실험에서는 Thickness Monitor에서 얻은 값을 사용하였다.

여기서 3.0 g/cm³은 Si₃N₄ 막의 밀도이고,⁷⁾ 실제막 두께는 Ellipsometer, Taly step로 측정된 것이다. 굴절율의 측정은 Ellipsometer (Rudolph社 Auto EL-IV)로 하였으며, 유전율 ε_r은 LCR Meter (HP 4261A)로 1 KHz에서 측정하였다.

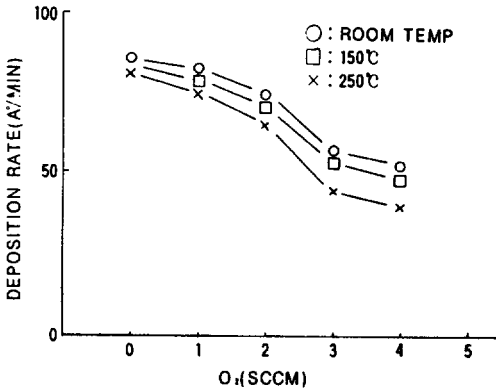


그림 1. 산소 주입량에 따른 막의 증착율 변화
Fig 1. Deposition for Oxygen Injection

2) 조 성

막 조성은 ESCA로 분석한 결과를 원자 백분율로 하여 Table 2에 나타낸 바와 같다. 주입 산소량을 각각 0, 1, 2, 3, 4 sccm로 하

였을때 막의 조성 형태는 SiNy에서 점차적으로 SiO_xN_y, SiO_x로 되어 막에서의 산소 함량 (x)은 증가하였으나 질소함량 (y)은 감소하였으며, 기판온도의 증가시에도 유사한 경향을 나타내어 상온, 150℃일때는 산소량 3 sccm부터 SiO_x 조성의 막이 형성되었으나 250℃일때는 2 sccm의 산소공급에도 SiO_x 조성을 가진 막이 만들어짐을 SAM분석결과 알 수 있었다.

Fig.2는 기판온도 250℃, 주입산소량이 각각 1 sccm, 2 sccm 일때 제작된 막을 SAM (Scanning Auger Microprobe :Perkin-Elmer PHI 610)으로 분석한 것이다. 1 sccm의 산소량에서는 N의 peak가 (a)와 같이 나타났으나 2 sccm 주입에서는 2(b)와 같이 N peak가 나타나지 않았다. 따라서 기

표 2. 제작 조건에 따른 조성

Table 2. Film Stoichiometry for Deposition Condition

A _r /O ₂ Flow 기판온도 (sccm)	50/0	49/1	48/2	47/3	46/4
상 온	SiN 1.32	SiO 1.28 N 0.46	SiO 1.56 N 1.17	SiO 1.62	SiO 1.72
150℃	SiN 1.3	SiO 1.11 N 0.46	SiO 1.83 N 1.15	SiO 1.72	SiO 1.86
250℃	SiN 1.26	SiO 1.48 N 0.28	SiO 1.64	SiO 1.76	SiO 2.23

판온도의 상승으로 막중 산소함량 (x)은 증가하고 반면 질소함량 (y)은 감소하였으며 이는 온도상승에 따라 증가하는 산소입자의 반응성이 질소 입자에 비해 높은 것을 나타내고 있다.

3) 막의 밀도와 산소량과의 관계

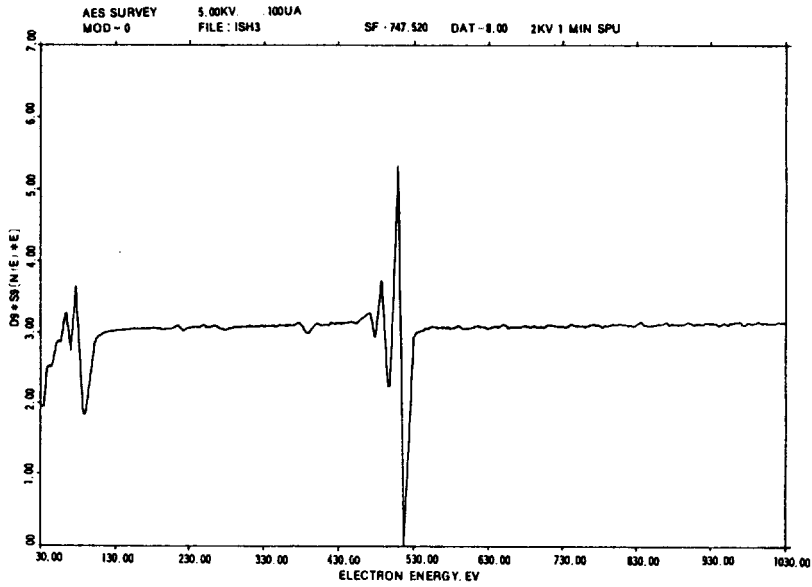
산소량에 따른 막의 밀도는 Fig.3에 나타난 것과 같다. 산소의 주입량이 증가함에 따라 막의 밀도가 감소하였으며, 이는 산소주입량이 증가함으로써 Target에 충돌하는 Ar 입자의 수가 적어 충돌에너지가 감소하기 때

문에 Target에서 튀어 나오는 입자들의 운동에너지가 감소하여 기판에 부착되는 입자들이 매우 느슨하게 형성되어 막의 밀도 즉 치밀성이 저하되는 원인으로 생각된다.

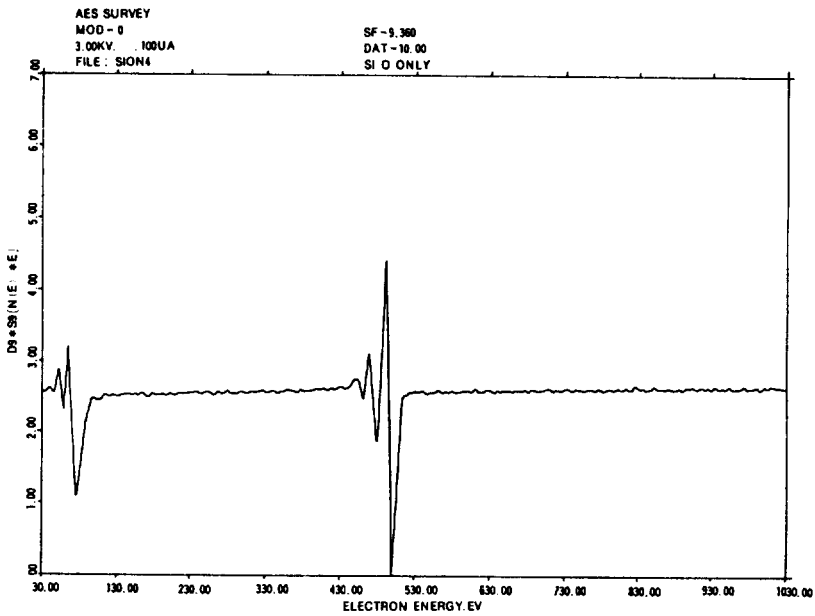
4) 굴절율과 산소량과의 관계

산소량에 따른 굴절율(n)의 변화는 Fig.4에 나타내고 있으며 산소 주입량이 증가하였을때 막의 굴절율은 감소하고 있다.

이러한 이유는 앞서 설명한 바와같이 산소량의 증가는 막의 치밀성을 저하시킴으로 막의 굴절율 감소의 원인으로 생각된다. SiNy



(a) 1 SCCM



(b) 2 SCCM

그림 2. 산소 주입량에 따른 막의 SAM 분석 결과
Fig 2. Auger Spectroscopy of Film for Oxygen Injection

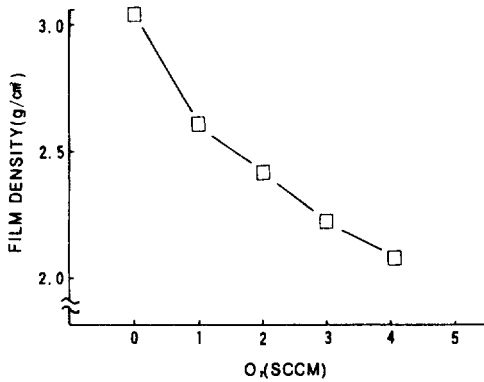


그림 3. 산소 주입량에 따른 막의 밀도변화
Fig 3. Film Density for Oxygen Injection

의 n은 2이상이고, SiO_x는 1.45~1.5이며, SiO_xN_y의 경우는 1.5~1.91로서 SiN_y와 SiO_x의 중간 범위의 n값을 얻었다. 이는 Si₃N₄의 n인 2.03±0.01,¹⁰⁾ SiO_xN_y의 1.45~1.9,¹¹⁾ SiO₂의 ¹²⁾1.45와 잘 일치하였다. 그리고 기판온도에 따른 굴절을 차

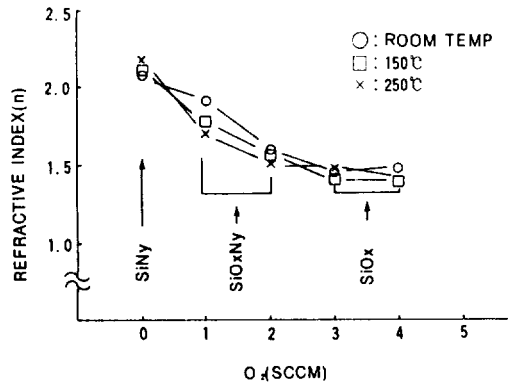


그림 4. 산소 주입량에 따른 굴절율변화
Fig 4. Refractive Index for Oxygen Injection

이는 별로 나타나지 않았다.

5) 산소량에 따른 유전율 변화

산소 주입량과 막의 유전율(ε_r)과의 관계는 Fig.5에 나타내고 있다. 산소공급량이 증가함에 따라 ε_r은 감소하였고, 또한 기판

표 3. ε_r 측정값

Table 3. Measured Dielectric Constants

제 작 조 건		막 조 성	ε _r	막 형태
A _r /O ₂ Flow (sccm)	기판온도			
50/0	상 온	Si ₃ N ₄ 1.32	8.1	
50/0	150 ℃	Si ₃ N ₄ 1.3	7.9	Si ₃ N ₄
50/0	250 ℃	Si ₃ N ₄ 1.26	7.5	
49/1	150 ℃	SiO _{1.11} N 0.46	7.7	
49/1	상 온	SiO _{1.28} N 0.46	7.2	
49/1	250 ℃	SiO _{1.48} N 0.28	7.3	SiO _x N _y
48/2	상 온	SiO _{1.56} N 0.17	5.6	
48/2	150 ℃	SiO _{1.83} N 0.15	5.46	
47/3	상 온	SiO _{1.62}	5.35	
48/2	250 ℃	SiO _{1.64}	5.3	
47/3	150 ℃	SiO _{1.72}	4.8	
46/4	상 온	SiO _{1.72}	4.7	SiO _x
47/3	250 ℃	SiO _{1.76}	5.15	
46/4	150 ℃	SiO _{1.86}	5.1	
46/4	250 ℃	SiO _{2.23}	4.9	

온도는 250 C인 경우에는 다소 감소하는 특성을 보이고 있다. 일반적으로 RF Sputter 법으로 제작된 Si₃N₄, Si_xO_xN_y, SiO₂의 유전율은 각각 8, 5.3~7.3, 4이며¹³⁾ Table 3은 본 실험에서 얻어진 ε_r이다.

여기에서 막중의 산소함량(x)이 증가함과 동시에 질소함량(y)의 감소는 ε_r을 감소시킨다는 것을 알 수 있다.

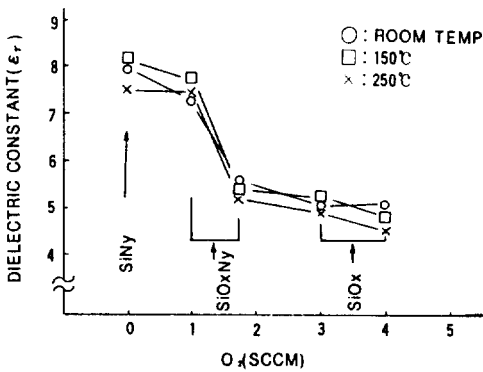


그림 5. 산소량에 따른 유전율의 변화
Fig 5. Dielectric Constants for Oxygen Injection

6) 산소량에 따른 분극율의 변화

산소 주입량에 따른 분극율의 변화는 Fig.6에 나타나고 있다.

본 실험에서는 Clausius-Mossotti 방정식으로부터 분극율을 구하기 위해 막 내부의 쌍극자에 의한 상호작용은 무시하였으며,

$$\frac{N_a}{3 \epsilon_0} \alpha = \frac{M}{\rho} \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad \text{관계를 이용하여 } \alpha \text{를 얻었다.}$$

- 여기서 N_a : Avogadro 수
- M : 막 분자량 (측정값)
- ρ : 막 밀도 (측정값)
- ε_r : 유전율 (측정값) 이다.

Fig.6에서 산소량을 1 sccm 공급하였을 때 제작된 막의 분극율은 크게 증가되었으며 1 sccm이상의 산소 공급부터는 분극율이 거의 포화상태가 되었다.

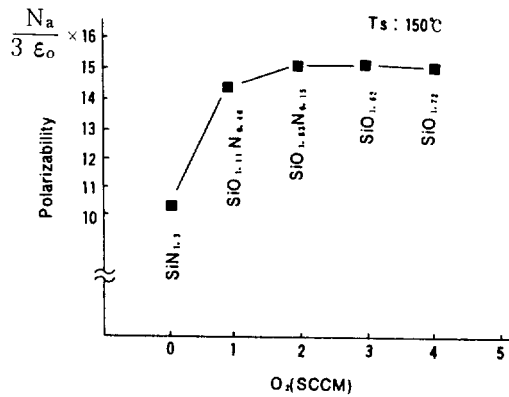


그림 6. 산소 주입량에 따른 분극율
Fig 6. Polarizability for Oxygen Injection

4. 결 론

본 논문은 Si₃N₄ Target을 이용하여 RF Sputter 법으로 제작한 막에 대한 조성, 밀도, 굴절율, 분극율을 측정된 결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 산소 주입량이 증가함에 따라 막의 조성 형태는 Si₃N₄에서 점차로 Si_xO_xN_y로, Si₃O₄가 되었고 또한 기판온도의 상승은 막중 산소함량을 더욱 증가시켰다.
- (2) 산소함량이 증가됨에 따라 막의 밀도, 굴절율, 유전율은 감소하였으며 산소주입량 1 sccm에서 제작된 막은 유전율, 굴절율, 밀도가 각각 7, 1.6, 3 g/cm³이상이므로 광전자 소자용으로 우수한 유전층인 Si_xO_xN_y 막이 제작되었다.
- (3) 본 실험에서 얻은 막의 밀도, 유전율, 분자량을 Clausius-Mossotti 방정식에 적

용하여 분극율은 증가하였으며 1 sccm 이상에서는 분극율이 $\frac{15 N_a}{3 \epsilon_0}$ 로 포화되었다.

이상의 결론과 같이 주입되는 산소량에 의해 막의 유전율, 굴절율, 밀도, 분극율들의 특성이 일관된 변화를 보였으며 따라서 전장발광소자의 절연층으로서 우수한 특성을 갖는 SiO_xNy 의 임의의 조성을 갖는 막을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) C.E. Morosanu; *Microelectron. Reliab* 20, 3 57 (1980)
 - 2) C.E. Morosanu; *Thin Solid Films* 65, 171 (1980)
 - 3) R. Bååk; *Appl. Opt.* 21, 1069, (1982)
 - 4) T.S.Eriksson and C.G.Granqvist; *J.Appl.* 60 (6), 2081, (1986)
 - 5) T.S.Eriksson and C. G. Granqvist; *Appl. Opt.* 22, 3204, (1983)
 - 6) R.K.Waits; *Thin Film Process.* 150~162, (1978)
 - 7) S.M.Ho and L.V. Gregor; *J.Electrochem. Soc.* 826 Aug. (1967)
 - 8) Brian Chapman; *Glow Discharge processes* (Book), 180 (1980)
 - 9) McCarroll, B, and G.Ehrlich; *J.Chem. phys.* 38, 523, (1963)
 - 10) M.Kuzuhara and T.Nozaki; *J.Appl. phy.* 58 (3), 1204~1209, (1985)
 - 11) D.M.Brown, P.V.Gray, F.K.Heumann, H.R. Phillip, and E.A.Taft; *J.Electrochem. Soc. March* 311~317 (1968)
 - 12) R.Hezel, T.Meisel, and W.Streb; *J.Appl. Phy.* 56 (6), 1756~1761 (1984)
 - 13) L.E.Tannas, Jr; *Flat Panel Display and CRTs* (Book), 250 (1985)
 - 14) D.Hardie and K.H.Jack; *Nature* 180, 332 (1957)
- (1988년 10월7일 접수)