

플렉서블 디스플레이의 적용을 위한 저온 실리콘 질화물 박막성장의 특성 연구

임노민¹, 김문근¹, 권광호¹, 김종관^{2,a}

¹ 고려대학교 제어계측공학과

² 안양대학교 전기·전자공학과

The Characteristics of Silicon Nitride Films Grown at Low Temperature for Flexible Display

Nomin Lim¹, Moonkeun Kim¹, Kwang-Ho Kwon¹, and Jong-Kwan Kim^{2,a}

¹ Department of Control and Instrumentation, Korea University, Sejong 339-700, Korea

² Department of Electrical and Electronic Engineering, Anyang University, Anyang 430-714, Korea

(Received September 2, 2013; Revised September 30, 2013; Accepted October 24, 2013)

Abstract: We investigated the characteristics of the silicon oxy-nitride and nitride films grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at the low temperature with a varying $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ mixing ratio and a fixed SiH_4 flow rate. The deposition temperature was held at 150°C which was the temperature compatible with the plastic substrate. The composition and bonding structure of the nitride films were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Nitrogen richness was confirmed with increasing optical band gap and increasing dielectric constant with the higher NH_3 fraction. The leakage current density of the nitride films with a high NH_3 fraction decreased from 8×10^{-9} to 9×10^{-11} (A/cm^2 at $1.5 \text{ MV}/\text{cm}$). This results showed that the films had improved electrical properties and could be acceptable as a gate insulator for thin film transistors by deposited with variable $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ mixing ratio.

Keywords: TFT, Low temperature, PECVD, SiN_x , Flexible display

1. 서론

최근, 플렉서블 디스플레이를 위한 박막 트랜지스터 (TFT) 백플레인 기술은 유망산업으로 성장하고 있다. 현재의 실리콘 질화물 박막의 증착공정은 350°C 이상

의 온도에서 증착이 이루어지고 있다. 박막 증착 시 고온의 온도를 사용한 수소량 최소화가 실리콘 질화막의 절연특성을 상승시키기 때문이다 [1]. 플렉서블 디스플레이에 적용하기 위한 플라스틱 기판은 유리에 비해 소재적 강점이 있지만, 기존의 유리 기판에서 문제가 되지 않았던 내열성, 내화학성 등의 많은 문제점을 가지고 있다 [2]. 따라서 플렉서블 디스플레이에 쓰일 플라스틱 기판의 공정을 위해서는 200°C 이하의 저온 공정 연구가 필요하다.

실리콘 질화물 (SiN_x)과 실리콘 산질화물 (SiO_xN_y)

a. Corresponding author; jkkim@anyang.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 저온공정이 가능하고, 대면적에 사용이 용이하다는 장점이 있기 때문에 대부분의 TFT 공정은 실리콘 질화물과 산질화물을 게이트 절연체로 사용한다 [3]. 실리콘 질화막과 실리콘 산질화막을 증착하기 위해서 대부분 플라즈마 화학 기상증착 (PECVD)을 사용한다 [4-6]. PECVD는 넓은 지역에 균일한 박막을 증착할 수 있지만, 실리콘 질화막과 실리콘 산질화막은 Si-H, O-H와 N-H 결합과 같은 수소결합이 들어가기 때문에 저온에서 좋지 않은 전기적 특성을 보여 주었다 [7,8].

본 연구는 PECVD를 이용한 저온공정에서 실리콘 산질화물과 질화물 박막의 특성을 개선하기 위하여 $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ 의 혼합비를 조절하여 저온에서의 Si-O 결합과 Si-N결합의 상관관계를 연구하고 이를 이용하여 실리콘 질화막과 실리콘 산질화막의 구조적, 전기적 특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막 증착

실리콘 질화막의 증착은 수평 실린더 쿼츠 튜브로 구성된 PECVD reactor system (Plasma term 760)을 이용하여 수행되었다 [9,10]. 전극은 각 균일한 플라즈마 환경과 웨이퍼의 균일한 박막 형성을 보장하기 위해 설계되었다. 전극은 단일 증착에서 최대 125 mm × 125 mm 웨이퍼를 고정할 수 있다. SiH_4 , He, N_2 가스는 각각 10 sccm, 90 sccm, 100 sccm 으로 고정하여 사용하였고, SiH_4 가스와 He가스는 1:9 = SiH_4 :He로 희석시켜 사용하였다. $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ 혼합가스의 유량은 160 sccm으로 고정시키고, 가스 혼합비를 변화 시키면서 실험하였다. 이때 source power는 500 W, 공정 압력은 400 mTorr, 기판의 온도는 150°C, 플라즈마 주파수를 13.56 MHz로 고정하였다. PECVD를 사용하여 p형 실리콘 (100) 웨이퍼와 유리기판 위에 박막을 증착하였다. 증착 전 기판은 플루오린화 수소 (HF) 용액으로 자연 산화막을 제거 후 하였고, 탈이온수 (deionized water)로 세척하였다.

2.2 샘플 측정

증착된 박막의 증착률 측정을 위해 표면측정기를 사용하였다. (Alpha-Step 500, KLA-Tencor) 0~

100%로 NH_3 비율을 변화시켰을 때 123.02~41.05 nm/min로 증착률이 감소됨을 확인할 수 있었다. 균일한 특성 평가를 위해 박막은 약 200 nm로 균일하게 증착되었다.

박막 특성 분석을 위해 광 밴드 갭 (optical band gap)을 UV-visible spectrometer (V-570, Jasco)로 측정하였다. 웨이퍼의 결정구조와 결합에너지를 측정하기 위해 FTIR (fourier transform infrared spectroscopy)와 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)을 이용하였다. 전기전도도는 semiconductor parameter analyzer를 이용하여 측정하였다. (HP4284A) 유전 상수는 LCR-미터 (HP4156C)로 캐패시턴스 값을 얻은 후 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ 의 비율 변화에 따른 PECVD를 이용한 실리콘 기판 위에 질화막 증착 후 FTIR을 이용하여 특성을 나타낸 그림이다.

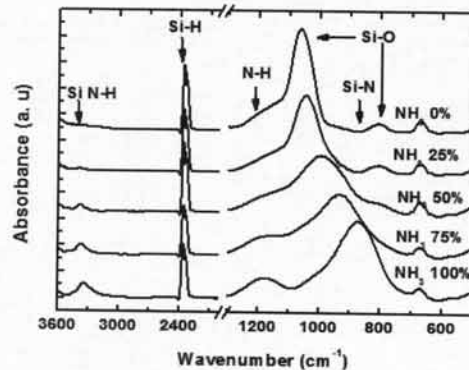


Fig. 1. FTIR spectra for samples deposited at different $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ flow ratios.

Si-N은 890 cm^{-1} 의 파상수 (wavenumber)를 가진다 [11]. NH_3 의 비율이 높아질 때 Si-O의 픽이 Si-N의 픽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이에 따라 NH_3 의 비율이 감소되면, 박막에 산소가 섞여있기 때문에 800~1,080 cm^{-1} (Si-O의 파상수)의 밴드가 있다는 것을 알 수 있다 [11-13]. Si-O와 Si-N 밴드의 변화는 실리콘에서의 질소 원자 수의 변화와 관계가 있다 [14]. 또한 NH_3 의 비율이 높아질수록 Si-N-H의 밴드

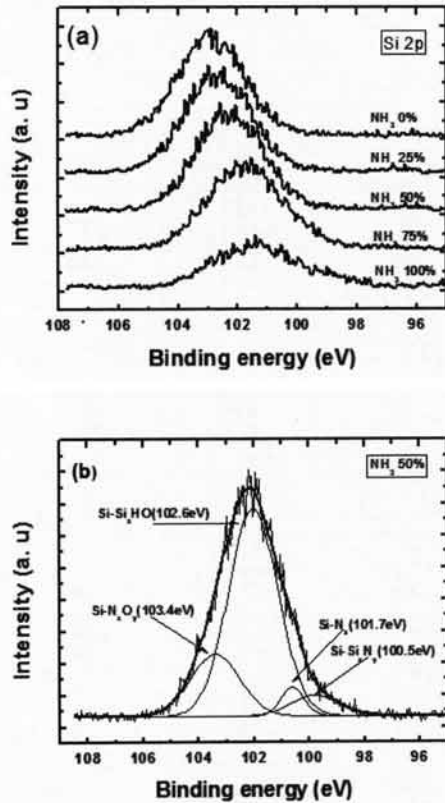


Fig. 2. X-ray photoelectron spectra of (a) Si 2p and (b) Si 2p deconvolution of the films deposited at NH_3 fraction in $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$.

의 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 Si-H 결합이 nitrogen-rich가 될수록 수소 결합에 질소 패시베이션이 된다는 것을 의미한다. NH_3 의 비율이 높아질수록 박막에는 질화물이 더 많이 증착되는 것을 알 수 있다 [15]. 한편, SiH_4 가스로 인해 Si-H 밴드는 항상 존재함을 볼 수 있다. 따라서 실리콘 위에 증착한 결과물에는 항상 Si-H 밴드가 포함되어 있음을 알 수 있다. NH_3 의 분율에 따른 실리콘 질화막의 화학적 결합 상태를 알아보기 위해 XPS를 이용하였다. 일반적으로 실리콘 표면에는 실리콘 산화물과 탄소가 표면을 오염시키고 있어, XPS 분석을 하기 전에 30초 동안 Ar^+ 스퍼터링 식각을 진행하였다. 그림 2(a)는 NH_3 의 분율에 따른 박막의 Si 2p를 보여주는 XPS 스펙트럼이다. NH_3 의 분율이 증가할 때 Si 2p에서의 결합에너지는 103.8 eV에서 100.5 eV로 이동하였다. Si 2p의 결합에너지의 변화는 N 원자의 변화에 의해

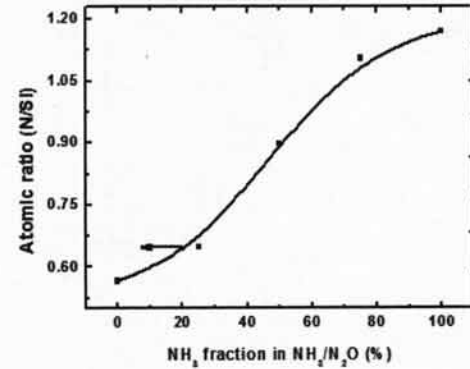


Fig. 3. Atomic ratio of N/Si as a function of NH_3 fraction in $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$.

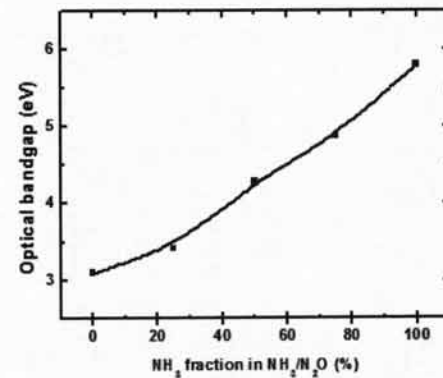


Fig. 4. Optical band gap of silicon oxynitride and nitride films deposited as a function of the NH_3 fraction in $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$.

설명할 수 있다. 그림 2(b)는 NH_3 50%일 때 각각 100.5, 101.7, 102.6, 103.4 eV일 때의 Si 2p의 디콘볼루션이다. 네 개의 구성은 각각 $\text{Si-Si}_x\text{N}_y$, Si-N_x , $\text{Si-Si}_x\text{H}_y\text{O}$, $\text{Si-N}_x\text{O}_y$ 의 구성을 보여준다 [16-19]. 위의 결과로, 결합에너지가 작을 때 더 많은 $\text{Si-Si}_x\text{N}_y$, Si-N_x 결합이 있다는 것을 알 수 있다.

이러한 결과로 우리는 NH_3 분율이 증가할 때 질화막의 화학결합 상태가 변화한다는 것을 알 수 있었다. NH_3 의 문턱에너지는 N_2O 보다 낮다. 따라서 우리는 NH_3 가스는 N_2O 가스보다 이온화가 될 가능성이 높다 [20]. 또한 박막에서 Si-N 본드를 형성하기 위해 NH_3^+ 이온은 가장 중요한 요인이다. NH_3^+ 이온은 다른 종에 비해 플라즈마에서 Si와 쉽게 결합된다 [20,21].

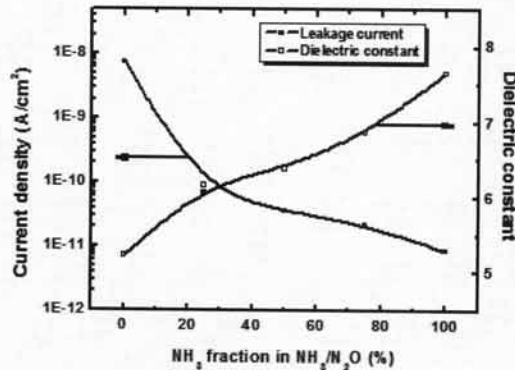


Fig. 5. Leakage current density and dielectric constant of silicon oxynitride and nitride films deposited as a function of NH_3 fraction in $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$.

따라서 NH_3 의 유량이 증가했을 때 Si-N 결합도 증가하였다.

그림 3은 Si 2p, N 1s, C 1s와 O 1s픽에서 계산된 원자 농도를 보여주는 그림이다. NH_3 의 분율이 0%에서 100%까지 증가할 때 N/Si의 비율은 0.56에서 1.17로 증가하였다. 일반적으로 NH_3 의 분율이 증가할 때 N/Si의 원자비도 증가한다 [22]. N/Si의 원자비가 증가한다는 것은 Si-Si 결합보다 Si-N의 결합 상태가 더 많다는 것을 의미한다.

그림 4는 NH_3 분율에 따른 실리콘 질화막 증착에 대한 광 밴드 갭을 보여준다. NH_3 의 분율이 0%에서 100%로 증가할 때 광 밴드 갭은 각각 3.095에서 5.797 eV로 증가하였다. NH_3 분율의 증가와 함께 광 밴드 갭도 증가하였기 때문에 갭의 변화는 질화막의 질소함량과 연관되어 있다는 것을 알 수 있었다. 이 결과로 NH_3 의 비율이 높을수록 질화막에 nitrogen-richness가 된다는 것을 확인하였다. 광 밴드 갭은 증착법에 따라 조금 다르다. 일반적으로 실리콘 산질화물과 질화물의 밴드 갭은 각각 3-6과 4-8을 나타낸다 [23]. NH_3 의 비율이 증가할 때 밴드 갭이 증가하는 것은 Si-N 클러스터의 형성이 상승되는 것을 의미한다.

그림 5는 NH_3 분율의 변화에 따른 실리콘 질화막의 유전상수와 누설전류밀도를 보여준다. 이 전의 연구에 의해 보고된 실리콘 질화막의 누설전류밀도의 범위는 10^{-9} 에서 $10^{-11}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 이다 [24]. 우리는 NH_3 분율을 0%에서 100%로 증가시킬 때 1.5 MV/cm으로 측정하였을 때 누설전류밀도는 8×10^{-9} 에서 $9 \times 10^{-11}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 로 감소하였다. 그 이유는 산질화막과 질화막이 변화할 때 oxygen-rich에서 nitrogen-rich 박막으로 변화하고, 많은 수소가 Si-N이나 Si-O으로 패시베이션되어 비활성화되었기 때문이다. 일반적인 실리콘 산질화물과 실리콘 질화물의 유전상수의 범위는 각각 4-8, 6-12이다 [25,26]. NH_3 의 분율이 0%에서 100%로 증가하였을 때 실리콘 질화막의 유전상수는 5.22에서 7.65로 증가하였다 [27]. 그 이유는 질소 함량이 증가함에 따라 유전상수도 증가하기 때문이다. NH_3 의 분율이 증가함에 따라 실리콘 질화막의 전기적 특성이 향상되었다. 결과적으로 저온 공정의 실리콘 질화막의 수소결합을 산소로 패시베이션 보다는 질소로 패시베이션 하는 것이 더 나은 절연 특성을 가진다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 저온 (150°C) PECVD와 $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ 혼합가스를 이용한 실리콘 질화막과 산질화막의 특성을 분석하였다. 먼저 FTIR과 XPS를 이용하여 실리콘 질화막과 실리콘 산질화막의 결합구조를 분석하였다. 그 결과 $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ 에서 NH_3 의 비율이 증가되면서, Si-N 결합 픽이 증가되었다. 그러나 Si-O 결합 픽은 감소되었다. 그리고 N-H 결합 픽은 NH_3 분율이 증가함에 따라 더 크게 나왔고, 수소 결합도 증가하였다. XPS 분석에서는 Si 2p, N1s, C1s와 O1s 픽으로부터 원자의 농도가 계산되었다. N/Si의 비율은 NH_3 가 0%에서 100%로 증가할 때 0.56에서 1.17로 증가하였고, 이는 NH_3 의 비율이 높을 때 nitrogen-rich한 질화막이 증착된다는 것을 의미한다. $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ 에서 NH_3 가 증가할 때 광 밴드 갭과 유전상수는 증가했다. 이는 질화막에서 더 많은 질소가 더욱 풍부해진다는 것을 의미한다. 질화막의 누설전류밀도는 높은 NH_3 의 비율과 nitrogen-richness 때문에 8×10^{-9} 에서 $9 \times 10^{-11}(\text{A}/\text{cm}^2)$ at 1.5 MV/cm로 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 저온 증착 공정에서 산소를 이용한 패시베이션 보다 nitrogen-richness의 영향이 더 나은 전기적 특성을 가질 수 있는 것을 보여줄 수 있었다.

REFERENCES

- [1] W. D. Park and K. W. Kim, *Electronic Technology*

- Reports*, 14, 103 (1993).
- [2] G. H. Kim and K. S. Suh, *Electronics and Telecommunications Trends*, 5, 129 (2006).
- [3] H. S. Joo and S. K. Joo, *Journal of the Metal Finishing Society of Korea*, 22, 215 (1989).
- [4] V. Teixeira, P. Soares, A. Martins, J. Carneiro, and F. Cerqueira, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 8079 (2011).
- [5] T. Cavallin, N. E. Habra, M. Casarin, F. Bordin, A. Sartori, M. Favaro, R. Gerbasi, and G. Rossetto, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 8079 (2011).
- [6] C. K. Wong, H. Wong, V. Filip, and P. S. Chung, *J. Appl. Phys.*, 46, 3202 (2007).
- [7] J. Kanicki and N. Voke, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 68, 167 (1986).
- [8] D. A. Spee, V. D. Werf, C. H. M. J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11, 8202 (2011).
- [9] M. I. Alayo, I. Pereyra, W. L. Scopel, and M. C. A. Fantini, *Thin Solid Films*, 402, 154 (2002).
- [10] M. N. P. Carreno, J. P. Bottechia, and I. Pereyra, *Thin Solid Films*, 308, 219 (1997).
- [11] S. H. Mohamed, *Physica*, B406, 211 (2011).
- [12] H. J. Schliwinski, U. Schnakenberg, W. Kindbracke, H. Neff, and P. Lange, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1730 (1992).
- [13] V. S. Nguyen, S. Burion, and P. Pan, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2348 (1984).
- [14] A. Gupta, S. Toby, E. P. Gusev, H. C. Lu, Y. Li, M. L. Green, T. Gustafsson, and E. Garfunkel, *Prog. in Surface Science*, 59, 103 (1998).
- [15] G. N. Parsons, J. H. Souk, and J. Batey, *J. Appl. Phys.*, 70, 1553 (1991).
- [16] M. C. Poon, C. W. Kok, H. Wong, and P. J. Chan, *Thin Solid Films*, 462, 42 (2004).
- [17] B. S. Sahu, A. Kapoor, P. Srivastava, O. P. Agnihotri, and S. M. Shivaprasa, *Semicond. Sci. Technol.*, 18, 670 (2003).
- [18] S. P. Singh, P. Srivastava, S. Ghosh, S. A. Khan, and G. V. Prakash, *J. Phys. Condens. Mater.*, 21, 095010 (2009).
- [19] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, 1995) p. 43.
- [20] J. L. Bahr, A. J. Blake, J. H. Carver, J. L. Gardner, and V. Kumar, *Quonr. Spectrosc. Radiative Transfer.*, 12, 59 (1972).
- [21] H. Ohta, A. Nagashima, M. Hori, and T. Goto, *J. Appl. Phys.*, 89, 5083 (2001).
- [22] D. A. Shutov, S. Y. Kang, K. H. Baek, K. S. Suh, and K. H. Kwon, *J. J. Appl. Phys.*, 47, 6970 (2008).
- [23] S. C. Baylissts and S. J. Gumant, *J. Phys.*, 6, 4961 (1994).
- [24] V. I. Kubrin, V. F. Korzo, E. G. Dorofeeva, and M. V. Kacharava, *Russian Physics Journal*, 26, 1014 (1983).
- [25] L. D. S. Zambom and P. Verdonck, *Thin Solid Films*, 515, 596 (2006).
- [26] J. H. Liao, J. Y. Hsieh, H. J. Lin, W. Y. Tang, C. L. Chiang, Y. S. Lo, T. B. Wu, L. W. Yang, T. Yang, K. C. Chen, and C. Y. Lu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 175102 (2009).
- [27] X. Guo and T. P. Ma, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 19, 207 (1998).