

Fourier transform infrared spectroscopy를 이용한 SiNx박막의 수소농도 연구

이석열 · 최재하 · 제지홍 · 이임수 · 안병철

LG 디스플레이 분석기술팀, 구미 730-030

(2008년 4월 4일 받음)

실리콘 웨이퍼 위에 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) 방법으로 증착 된 SiNx 박막의 수소 함량을 측정하였다. 제작된 SiNx 박막은 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) 사용하여 박막의 수소함량과 결합상태를 확인하였으며, Atomic Force Microscopy (AFM) 측정을 통하여 박막의 표면 거칠기를 비교, 시료의 조성비 평가를 위하여 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)을 사용하였다. 또한 SiNx박막의 조성확인을 위하여 Photoluminescence(PL)를 이용하여 FT-IR spectrum의 결과와 비교 해석하였다. FT-IR에서 NH의 수소함량(at%)이 0.92 %에서 0.64 %로 낮아질 수록 AFM을 이용한 표면 거칠기는 12.8 Å에서 10.8 Å로 낮아지고, Si양이 상대적으로 많아지는 것을 PL에서 확인하였으며, RBS에서도 시뮬레이션을 통해 비슷한 결과를 얻을 수 있었는데, 이는 FT-IR을 사용함으로써 SiNx 박막의 수소 함량의 측정이 가능하다는 것을 보여주므로 단위공정에서 신속하게 SiNx 박막 분석이 가능함을 알 수 있었다.

주제어 : SiNx, fourier transform infrared spectroscopy, photoluminescence

I. 서 론

SiNx는 반도체 및 평면 Display 산업분야에서 뛰어난 절연 효과와 H₂O에 대한 barrier역할로 다양하게 응용되고 있으며, 많은 연구자들에 의해서 디바이스의 효율 개선과 생산비용을 줄이기 위해 활발한 연구가 진행되고 있다. SiNx는 경질로 투과성이 우수하며, 화학적 불활성인 특성으로 다양한 반도체 디바이스의 보호막(Passivation)과 게이트 통로(Gate insulate)로 사용되며 이러한 효과는 증착 조건에 따른 막의 조성 및 두께, 표면형상에 영향을 받는다. SiNx박막에서 수소는 Si와 N에 화학적으로 결합되어 있으며, 수소는 막을 만들 때 반응물인 NH₃, SiH₄에 의해 생성되며 수소의 함량에 따라 막 구조, 에칭속도, 응력 등에 영향을 미친다[1]. 또한 Dangling 결합과 같이 디바이스의 특성을 개선하기 위해 수소가 요구되는 경우도 있다 [2]. 본 연구에서는 SiNx박막들의 Si-H 및 N-H의 결합구조 분석을 통한 수소 함량 및 Si/N의 조성비를 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR)방법을 이용하여 분석하였다. FT-IR로 분석된 Si/N 조성비를 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS),

Photoluminescence (PL)방법을 이용한 분석 결과와 비교하였으며 SiNx박막들의 증착 조건에 따른 시료의 표면 거칠기(morphology)는 Atomic force microscopy (AFM)방법을 이용하여 분석하였다.

II. 실 험

본 연구에서는 현재 TFT-LCD산업에서 널리 사용되고 있는 Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) 방법을 이용하여 실리콘 나이트라이드(SiNx)박막들을 Si 웨이퍼 위에 증착하였으며 상세한 증착조건은 Table. 1과 같고, 동일 조건에서 multi chamber내 각 호기별 SiNx 박막 특성을 비교 하였다. PECVD 법은 낮은 온도 조건에서 처리되며, 여기에 사용된 SiNx박막은 약 340 °C의 온도 조건에서 증착하였다. SiNx박막의 PECVD 증착 반응은 SiH₄ + NH₃ → Si_x N_y H_z + H₂이고, SiH₄, NH₃과 N₂ 등의 혼합가스에 의해 막이 증착되며, 가스 유량비, 유속, Power, 압력, 주파수 및 온도 조건에 따른 막의 특성들이 연구되어져왔다[3-4]. 실험은 Bio-red Fourier Transform Spectrometer FTS-60A

Table 1 Conditions used for deposition parameters

Parameter	Condition
Thickness(Å)	3000
NH ₃ (sccm)	4290
SiH ₄ (sccm)	1170
N ₂ (sccm)	13000
RF Power(W)	6000
RF Power Density(W/cm ²)	0.50
Depo. rate(Å/sec)	37.5
Pressure(mtorr)	1200
Spacing(mils)	1000

(Globar source, KBr beam splitter, MCT detector, Resolution 8 cm⁻¹)를 사용하였으며, SiN_x박막의 정확한 수소 량과 결합 정보를 얻기 위해서 Sample(SiN_x박막 + 실리콘 웨이퍼)의 흡수스펙트럼을 측정 후 시료 제작에 사용된 동일한 웨이퍼의 흡수스펙트럼을 측정하여 그 차이 값을 계산하였다. 측정된 IR Spectrum의 수소 함량 결과를 대략적인 Si/N 비로 확인하기 위해서 Rutherford backscattering spectro-metry(RBS)와 Photo-luminescence를 이용하여 데이터의 경향성을 확인하였다. SiN_x박막의 표면 형상은 Tapping mode의 Veeco multi-mode AFM을 사용하였다. RBS는 National Electrostatics Corporation의 장비를 사용하였으며, 시료 표면에 2 MeV He⁺이온을 충돌시켜 분석하였다. 시료의 발광(photo luminescence, PL)측정을 위해 실온에서 여기 광원으로는 325 nm 파장을 갖는 10 mW의 He-Cd 레이저를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

SiN_x박막의 특성은 증착에 사용되는 가스유량에 영향 받으며 SiH₄/NH₃비가 증가 될수록 굴절율과 Si/N비가 증가되고, NH₃의 유량이 일정 할 때 SiH₄의 유량이 증가 할 수 록 막의 조성은 N-rich에서 Si-rich로 변한다고 알려져 있다[5]. Fig. 1은 PECVD로 증착된 Si-wafer기판 위에 성장된 SiN_x박막의 IR spectrum을 보여준다. SiN_x박막은 stretching의 강한 흡수 피크인 Si-N (830-850 cm⁻¹)와 약한 흡수 피크인 Si-H (2160 cm⁻¹), N-H (3340 cm⁻¹), 그리고 bending의 N-H (1150 cm⁻¹)로 측정되었다. 수소 함량은 2160과 3340 cm⁻¹영역의 Si-H와 N-H 피크로부터 계산되었다[6-8]. FT-IR측정에서 모든 시료는 Si-rich로

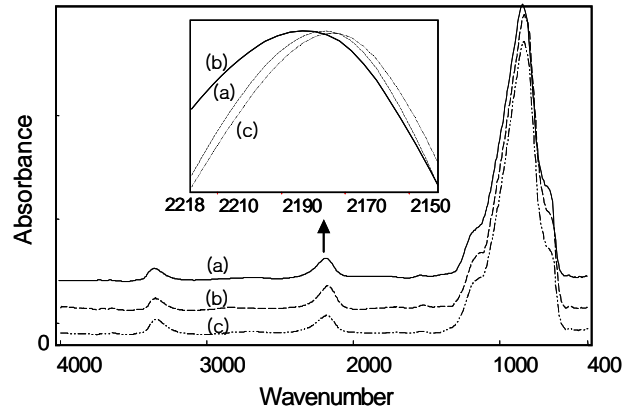


Fig 1. IR absorption of sample (a) multi chamber A, (b) multi chamber B and (c) multi chamber C in the same conditions.

분석되었으며, Si:H=1일 때 N-H의 수소함량(at%)은 (c) 0.92% > (a) 0.83 % > (b) 0.64% 순 이었다. SiH₄/NH₃의 유량비가 증가 할 때 Si-H의 Peak는 증가되고, N-H의 Peak는 감소되며, Si-H의 함량과 굴절률과는 관련성이 있다고 보고되어 있다[5]. N-H의 함량이 감소할 수 록 상대적으로 Si-H의 함량이 증가하는데, Si-H의 함량이 증가 할 수 록 Si-H의 피크가 FT-IR의 낮은 파장으로 shift 한다는 결과와 일치함을 알 수 있었다[9]. Fig. 2의 AFM 이미지에서 SiN_x박막의 표면 형태는 시료 (b)의 RMS 값이 약 10.8 Å으로 낮은 거칠기(roughness)로 측정되었으며, 시료 (a)가 12.3 Å, 시료 (c)가 12.8 Å 이었다. 실리콘 웨이퍼의 표면 거칠기는 2.5 Å으로 측정되었으며, 실리콘 웨이퍼의 표면형상은 SiN_x박막 형성에 영향을 주지 않는

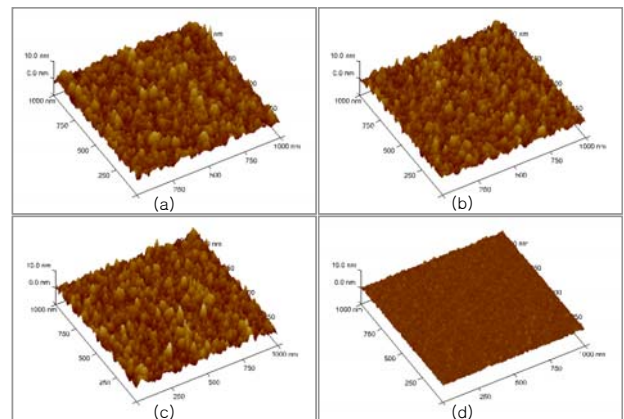


Fig 1. Three-dimensional AFM images with RMS value of the surface roughness for the deposited SiN_x film. (a) multi chamber A, (b) multi chamber B and (c) multi chamber C in the same conditions.

것으로 판단된다. 여기에서 N-H의 수소함량이 높으면 SiNx 박막 표면 거칠기가 커지며, Si-H의 수소함량이 높으면 막 표면 거칠기가 작아짐을 확인 할 수 있었는데, 이것은 SiNx박막 증착 조건에 따른 표면의 접촉각 측정으로 표면에너지의 증가에 따라 거칠기가 증가된다는 결과와 일치함을 알 수 있었다[12]. Si와 N의 상대적인 조성비는 RBS로 측정되며, SiNx 박막의 밀도와 굴절율의 관계에 대해서는 이미 많은 연구가 진행되었다[11]. Fig. 3은 SiNx박막의 RBS의 결과이며 Si₃N₄를 기준으로 하였을 때 모든 시료는 Si-rich 경향이였으며, 원래 데이터의 두께와 밀도 등을 이용한 RBS RUMP 시뮬레이션 한 결과 FT-IR에서와 유사한 결과를 얻었다.

PL특징은 SiNx 박막에서 구조적 형상과 Si clusters의 양자구조와 밀접한 관계가 있다[12]. Fig. 4에서는 증착된 SiNx 박막들의 상온 photoluminescence (PL) 특성을 보여주고 있다. SiNx는 박막내의 Si 조성비에 따라 상온에서도 red 및 blue영역까지 강한 luminescence를 보여준다고 알려져 있다[12]. Fig. 4에서의 SiNx박막들은 대부분 PL Peak 위치가 red영역(~600 nm) 인 luminescence 특성을 보여 주고 있으며 이것은 Si 조성비가 N조성비 대비 많은 것을 의미한다. SiNx박막의 잉여 Si들에 의한 luminescence가 주로 red영역에 속하며 박막내의 잉여 Si양이 적을 수록 blue 영역의 luminescence를 보여준다[13]. FT-IR측정에서 Si-H와 N-H의 함량은 반비례 관계에 있음을 알 수 있었고, SiNx박막에서 Si:H=1일 때 N-H의 수소함량은 (c)>(a)>(b)순 이었다. Fig.4에서 red영역인 600 nm에서 (b)의 luminescence가 가장 강하며 그 다음으로

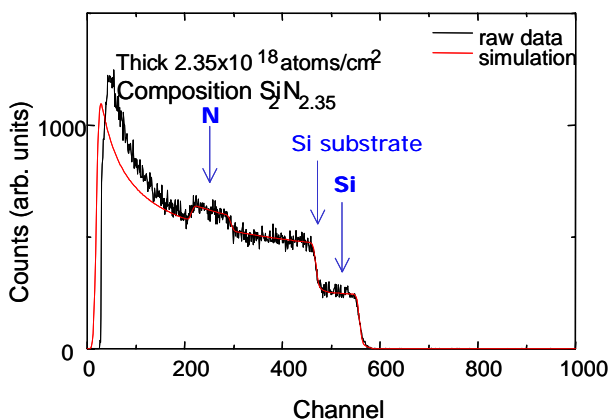


Fig 3. Composition of a SiNx thin film by using a RBS analysis.

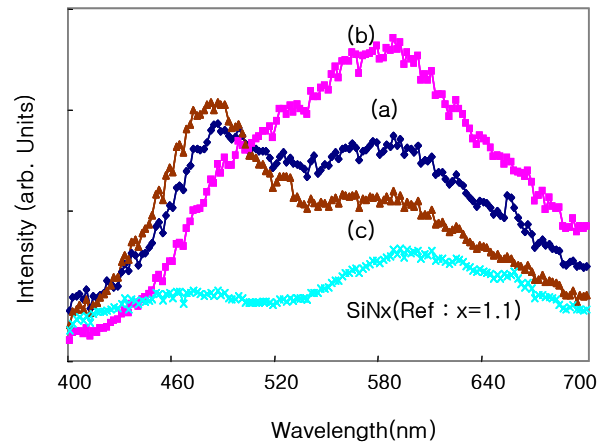


Fig 4. Photoluminescence spectra of SiNx film. (a) multi chamber A, (b) multi chamber B (c) multi chamber C in the same conditions.

(a)와 (c)의 luminescence를 보여준다. 따라서 FT-IR에서 N-H 수소함량이 감소할 수록 PL에서는 Si의 함량이 증가하는 것을 알 수 있었고, FT-IR과 PL에서 유사한 결과를 얻었다.

IV. 결 론

PECVD 방법으로 Si-wafer위에 SiNx박막을 증착하였으며, 이들 SiNx박막 시료의 수소함량 및 조성분석을 연구하였다. FT-IR의 결과에 따른 비교 분석을 위해서 PL, RBS 그리고 표면형상 확인을 위해 AFM을 이용하여 조사하였다. FT-IR에서 SiNx박막 측정 결과 시료의 N-H 수소함량이 낮아 질 수록 Si-H 피크가 낮은 파장으로 이동하였고, FT-IR의 가장 낮은 파장 시료에서 Si의 함량이 가장 많다는 것을 PL로 확인 하였다. RBS에서도 시뮬레이션을 통해 비슷한 결과를 얻을 수 있었고, AFM 분석에서 Si함량이 많은 시료에서 거칠기가 작아지는 것으로 측정되었다. 이들 결과로부터 FT-IR을 이용한 SiNx박막 분석에서 SiH와 NH의 함량 평가를 상대적으로 측정 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

[1] Hui Lin, Liqiang Xu, Xiang Chen. Thin Solid Films

- 333, 71 (1998).
- [2] I. Jonak-Auer, R. Meisels, F. Kuchar, *Infra Phys & Tech.* **38**, 223 (1997).
- [3] Young-Gae, Xiaodong Li, Shi-Woo Rhee, *J. phys. Appl. Phys.* **32**, 1955 (1999).
- [4] T. Oh, J. W. Kim, *J. Korean. Vac. Sci.* **17**, 117(2008)
- [5] H. Kakiuchi, Y. Nakahma, H. Ohmi, K. Yasutake, *Thin Solid Films* **479**, 17 (2005).
- [6] Giuliana Morello, *J. Non-Crys. Sol.* **187**, 308 (1995).
- [7] J. W. Lee, R. Ryoo, M. S. Jhon, K. I. Cho, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 293 (1995).
- [8] J. B. Park, S. J. Kyung, K. Y. Yeom, *J. Korean. Vac. Sci.* **15**, 374 (2006)
- [9] Y. Xin, Y. Shi, H. Liu, Z. X. Hung, L. Pu, *Thin Solid Films* **516**, 1130 (2008).
- [10] Y. B. Park, S. W. Rhee, *Sur. Coat. Tech.* **137**, 265 (2001).
- [11] M. S. Yang, J. H. Shin, *J. Kor. Phys.* **48**, 1291 (2006).
- [12] J. M. Lackner, W. Waldhauser, R. Berghauser, R. Ebner, M. Beutl, G. Jakopic, G. Leising, H. Hutter, M. Rosner, T. Shcoberl, *Sur. Coat. Tech.* **192**, 225 (2005).
- [13] Y. Liu, Y. Zhou, W. Shi, L. Zhao, B. Sun, T. Ye, *Mat. Lett.* **58**, 2397 (2004).

Study of the hydrogen concentration of SiNx film by Fourier transform infrared spectroscopy

Seokryoul Lee, Jaeha Choi, Jihong Jhe, Limsoo Lee, Byungchul Ahn

Analytical Technology Team, LG Display, Gumi 730-030

(Received April 4, 2008)

The bonding structure and composition of silicon nitride (SiNx) films were investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). SiNx films were deposited on Si substrate at 340°C using a conventional PECVD system. The compositions of Si and N in SiNx films were confirmed by using Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and photoluminescence (PL) analysis. The surface morphology of SiNx films was also analyzed by using atomic force microscopy (AFM). It was found that the contents of NH(at. %) is the reverse related with those of SiH corresponding to the result of FT-IR. we conclude that a quantitative analysis on SiNx films can be possible through a precise detection of the contents of H in SiNx films with a FT-IR analysis only.

Keywords : SiNx, Fourier transform infrared spectroscopy, photoluminescence

* [E-mail] lsr@lgdisplay.com