

## N<sub>2</sub>와 SiH<sub>4</sub> 가스를 사용하여 PECVD로 증착된 Silicon Nitride의 물성적 특성과 전기적 특성에 관한 연구

Physical properties and electrical characteristic analysis of silicon nitride deposited by PECVD using N<sub>2</sub> and SiH<sub>4</sub> gases

고재경, 김도영, 박중현, 박성현, 김경해, 이준신

(Jae-Kyung Ko, Do-Young Kim, Joong-Hyun Park, Sung-Hyun Park, Kyung-Hae Kim, Jun-Sin Yi.)

### Abstract

Plasma enhanced chemical vapor deposited (PECVD) silicon nitride (SiN<sub>x</sub>) is widely used as a gate dielectric material for the hydrogenated amorphous silicon(a-Si:H) thin film transistors (TFT's). We investigated SiN<sub>x</sub> films were deposited PECVD at low temperature (300°C). The reaction gases were used pure nitrogen and a helium diluted of silane gas(20% SiH<sub>4</sub>, 80% He). Experimental investigations were carried out with the variation of N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> flow ratios from 3 to 50 and the rf power of 200 W. This article presents the SiN<sub>x</sub> gate dielectric studies in terms of deposition rate, hydrogen content, etch rate and C-V, leakage current density characteristics for the gate dielectric layer of thin film transistor applications. Electrical properties were analyzed through high frequency (1MHz) C-V and current-voltage (I-V) measurements. The thickness and the refractive index on the films were measured by ellipsometry and chemical bonds were determined by using an FT-IR equipment.

**Key Words** : Silicon nitride, FT-IR, Refractive index, etch rate, Leakage current

### 1. 서론

실리콘 나이트라이드(SiN<sub>x</sub>)는 지난 수십 년 동안 반도체 산업에서 광범위하게 이용되어 왔다. 활용 분야로는 합금 절연(intermetallic insulation), passivation, 국부 산화(local oxidation)와 선택적 도핑(selective doping)을 위한 masking, 실리콘 KOH 에칭을 위한 masking 등에 다양한 쓰임을 가지고 있다[1]. 특히 최근에 비정질 실리콘 박막 트랜지스터(a-Si:H TFT)에 게이트 절연체로 사용에 함에 있어 그 관심이 모아지고 있다. Plasma

enhanced chemical vapor deposited(PECVD)를 사용하여 증착되는 SiN<sub>x</sub>의 경우 공정조건에 따라 박막 구성 원자비가 달라지므로 Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>H<sub>z</sub>와 같이 non-stoichiometric 한 화학적 결합식을 나타낼 수 있다[2]. 이처럼 수소화된 SiN<sub>x</sub>박막은 물리적, 전기적, 광학적 특성이 Si/N 원자비와 수소 농도에 따라 달라진다. 본 연구에서는 N<sub>2</sub>와 SiH<sub>4</sub> 가스의 혼합 비율 가변함으로써 SiN<sub>x</sub> 박막내에 Si, N 원자와 결합회는 H 원자의 결합 농도를 조절하였고 이에 따른 전기적 특성 변화를 살펴보았다. 박막에 함유된 수소 농도는 SiN<sub>x</sub>의 전기적 특성과 etch rate과 같은 물리적인 요소에 영향을 미친다. 박막에 포함된 수소결합 농도는 흡수 스펙트럼을 통해 2160 과 3350 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H, N-H 결합이 stretching frequency를 나타내는데, 이 peak의 분

석을 통해 알 수 있다. 또한 박막의 질을 평가하는 요소중의 한가지인 굴절률 측정을 통해 silicon 또는 nitrogen-rich의 여부를 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, 전기적 특성( dielectric constant, breakdown strength, etc.), 물리적, 화학적 특성(etch rate 등)과도 연관지어 분석할 수 있다[4].

## 2. 실험

본 연구에서는 SiNx 박막을 증착하는 장치로 planar coil형의 PECVD를 이용하였다. planar coil로부터 샘플까지의 거리는 14cm로 유지하였다. 실험에 사용된 실리콘 웨이퍼(p-type, (100), 25.5~40Ωcm)는 Methyl Alcohol, Aceton, D.I water에서 각각 10min 간 초음파 세척을 한 후 N<sub>2</sub> 가스로 blow dry를 하였다. SiNx 박막을 증착하기 전에 자연 산화막 제거를 위해 BHF(buffered HF) 처리를 하였다. SiNx 박막 증착시 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 가스비율을 3~50로 가변하면서 증착하였다. 가스비를 가변할 때 CVD chamber 압력은 20mTorr로 유지하였고, RF power(13.56MHz)와 기판온도는 각각 200W와 300℃로 고정하였다. 가스비 가변에 따른 SiNx 박막내의 실리콘, 질소, 수소 원자간의 결합을 살펴보기 위해 Fourier transformation infrared(FT-IR) spectra(450~4000 cm<sup>-1</sup>)를 통해 분석하였고, 박막의 두께와 굴절률을 측정은 ellipsometer로 측정하였다. Etch rate은 10:1(H<sub>2</sub>O:HF)의 buffered HF에 dipping한 후 etch 시간을 측정하여 구하였다. 누설전류와 유전률을 측정하기 위한 MIS 구조의 capacitor 제작은 thermal evaporation을 이용하여 후면에 1500Å 두께의 aluminum 박막을 증착하였다. Ohmic junction을 위해 rapid thermal annealing(RTA)에서 550℃로 15분간 열처리를 하였다. 상부 전극도 thermal evaporation으로 1000Å 두께로 aluminum 박막을 증착하였다. I-V 측정은 Keithley 617 multimeter와 Fluke 5100B voltage source를 사용하여 누설전류를 구하였고, C-V 측정은 1MHz의 HP 4192A impedance analyzer와 Fluke 5100B voltage source를 이용하여 유전상수를 결정하였다.

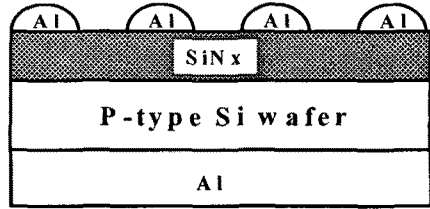


그림 1. SiNx가 증착된 MIS구조의 단면도  
Fig. 1. MIS structure of the deposited SiNx films on the Si wafer

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 가스비를 3~50로 변화시키면서 증착시킨 SiNx 박막의 굴절률과 증착률을 보여주고 있다. 가스비에 따라 SiNx 박막의 굴절률이 변하는데 n=1.74~2.04의 값을 얻었다. 박막 트랜지스터에 threshold voltage가 가장 낮게 나타나는 SiNx의 굴절률은 n=1.85~1.9의 값을 가진다 [1]. 실험을 통해 얻어진 결과 중 n=1.85~1.9의 굴절률에 가장 근사한 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 가스비는 10일때 1.84의 굴절률을 나타낸다. 가스비가 높아짐에 따라 작은 값의 굴절률을 갖는 nitrogen-rich 한 박막이 형성된다. 또한 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 가스비가 증가함에 따라 증착률이 감소하는 경향을 나타낸다. N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 가스비가 5에서 50으로 증가함에 따라 증착률이 11.34 nm/min에서 4.02 nm/min으로 감소한다.

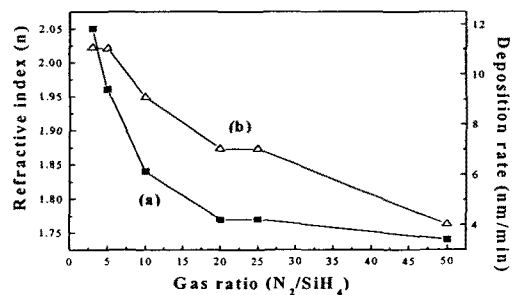


그림 2. 가스비에 따른 굴절률과 증착률  
(a) refractive index (b) deposition rate  
Fig. 2. Refractive index and deposition as a function of gas ratio

그림 3은 굴절률에 따른 wet etch rate를 나타내는데, 굴절률이 증가함에 따라 etch rate이 감소한

다. 일반적으로 박막 트랜지스터에 적용하기에 적합한 etch rate은 10:1(H<sub>2</sub>O:HF) buffered HF에서 120 nm/min로 보는데, n=1.74의 값에서 110 nm/min의 근사한 값을 보이고 있다. 굴절률이 증가함에 따라 etch rate이 감소하다가 n=1.84 이상이 되면서 etch rate가 일정해지는 경향을 보이고 있다. Silicon-rich 한 박막인 n=1.9의 값에 가까워 질수록 etch rate이 감소함을 볼 수 있다.

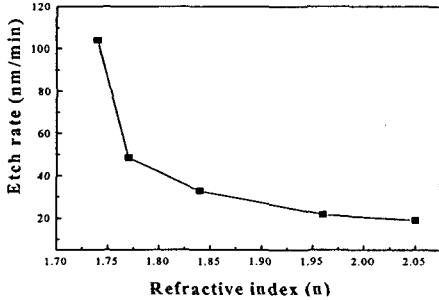


그림 3. 가스비에 따른 etch rate와 굴절률  
**Fig. 3.** Etch rate variation for different refractive index of SiNx

그림 4는 1MHz에서 측정된 C-V 결과값을 통해 계산된 유전상수  $\epsilon$ 과 etch rate의 관계를 나타내었다. 가스비 변화에 따른 유전상수 값은  $\epsilon=5.1\sim 6.4$ 을 얻었다. PECVD를 이용하여 300°C에서 증착할 때 얻어질 수 있는 유전상수( $\epsilon=6\sim 9$ )의 범위 안에 속하는 박막임을 확인할 수 있다[3].

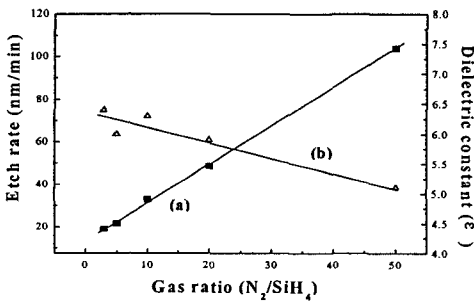


그림 4. 가스비에 따른 etch rate와 유전상수와의 관계 (a) etch rate (b) dielectric constant  
**Fig. 4.** Etch rate and dielectric constant changes with N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> gas ratio variation

그림 5는 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 가스비를 5에서 50까지 가변하면서 증착한 SiNx 박막의 FT-IR 스펙트럼을

보여주고 있다. Si-H와 N-H의 결합 농도는 약 2160 cm<sup>-1</sup>과 3300 cm<sup>-1</sup>의 파장에서 진동하는 Si-H와 N-H bond의 흡수 강도로부터 얻어지며, 그 값은 흡수 peak 위치에서의 흡수도와 Si-H bond의 분자 흡수 계수 5.7×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>와 N-H bond의 분자 흡수 계수 4.8×10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>를 이용하여 구할 수 있다[4]. N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 가스비가 증가함에 따라 Si-N bond의 peak는 증가하고 Si-H bond의 peak는 감소함을 알 수 있다. N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>의 가스비 조절로 SiNx 박막내에 존재하는 불안정한 bond를 감소시키고, 안정한 bond로 새롭게 결합될 수 있다. 이 결과 생성된 박막은 절연 특성이 우수한 성질을 가지게 될 것이다.

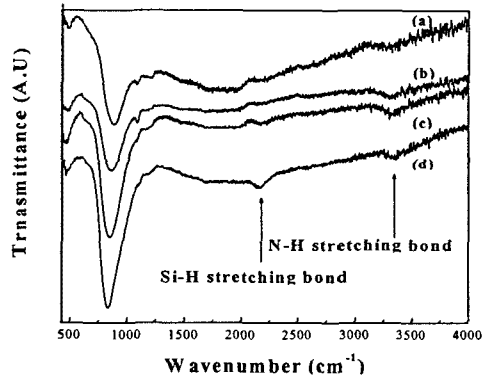


그림 5. 가스비에 따른 FT-IR 스펙트럼  
 (a) N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> ratio=50, (b) 20, (c) 10, (d) 5  
**Fig. 5.** FT-IR spectrum for the gas ratio of  
 (a) N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> ratio=50, (b) 20, (c) 10, (d) 5

표 1은 FT-IR 스펙트럼을 통해 N<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> 가스비가 3~50일 때 Si-H, N-H bond에서의 수소농도와 SiNx 박막에 포함된 전체 수소농도를 나타내었다. 박막 내에 존재하는 수소는 SiNx의 전기적 특성에 있어서 중요한 역할을 하는데, 박막의 bulk와 계면에 존재하는 dangling bond를 passivation 하는 역할을 한다[5]. 하지만 N-H bond와 Si-H bond 등은 절연막에서 계면 준위 밀도를 증가시켜, 에너지 밴드갭 내에 국부적인 에너지 준위를 형성하게 되어 절연막의 전기적 성질을 열화시키는 원인이 되

기도 한다.  $N_2/SiH_4$ 의 가스비가 증가함에 따라 Si-H bond에서의 수소 농도가 줄어들고 있다.  $N_2/SiH_4$ 의 가스비가 10부터는 Si-H bond에서의 수소 농도가 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 반면 N-H bond에서 수소 농도는 증가한다. 이러한 결과를 통해 가스비 증가에 따른 Si-H bond의 수소 농도 감소와 N-H bond에서의 수소농도 증가가 누설전류에 미치는 영향성을 확인할 수 있다.

표 1.  $N_2/SiH_4$  가스비에 따른 Si-H, N-H bond 내에 함유된 수소 농도

Table 1. Hydrogen concentration in Si-H, N-H bonds for the  $SiN_x$  film prepared by different  $N_2/SiH_4$  gas ratio

$N_2/SiH_4$ 가스비	Si-H bond ( $cm^2$ )	N-H bond ( $cm^2$ )	Total H content ( $cm^2$ )
3	$8.55 \times 10^{21}$	$1.32 \times 10^{22}$	$2.18 \times 10^{22}$
5	$7.77 \times 10^{21}$	$1.53 \times 10^{22}$	$2.31 \times 10^{22}$
10	$3.20 \times 10^{21}$	$1.68 \times 10^{22}$	$2.00 \times 10^{22}$
20	$1.47 \times 10^{21}$	$1.76 \times 10^{22}$	$1.91 \times 10^{22}$
25	$1.56 \times 10^{21}$	$1.74 \times 10^{22}$	$1.90 \times 10^{22}$
50	$1.20 \times 10^{21}$	$1.44 \times 10^{22}$	$1.56 \times 10^{22}$

그림 6는 가스 비율이 5, 10, 20, 50 일 때  $SiN_x$  박막의 누설전류 측정 결과이다. 가스 비율이 10일 때 3V에 대한 누설전류는  $2.12 \times 10^{-11}A$ 로 가장 낮은 값을 보이고, 5일 때는  $4.77 \times 10^{-11}A$ 의 값을 보이고 있다. 가스 비율이 20과 50으로 증가함에 따라 대해서 누설전류가 각각  $7.41 \times 10^{-11}A$ ,  $2.45 \times 10^{-10}A$ 로 증가한다. 이러한 경향을 그림 4에 나타낸 FT-IR 스펙트럼 분석과 통해 해석할 수 있는데, 가스 비율이 증가함에 따라 Si-H 본드가 줄어들고 N-H 본드가 증가함에 따라 누설전류도 감소한다. 하지만 가스비가 20을 넘어서면서부터 Si-N 결합을 이루지 못한 질소와 수소가 결합하고, 가스비 10이하에서 보이지 않던 불안정한 N-H bending bond도 생성된다. 이러한 불안정한 결합은 절연막의 계면 준위밀도를 증가로 인한 에너지 밴드갭 내의 국부 에너지 준위를 형성의 원인이 되고 따라서 절연막의 전기적 성질을 열화시키는 원인으로 사료된다.

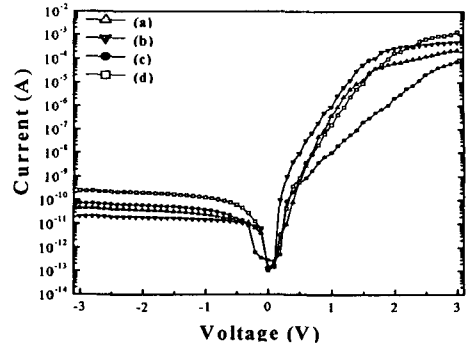


그림 6. 가스비에 따른 I-V 특성 곡선

(a)  $N_2/SiH_4$  ratio=5, (b) 10, (c) 20, (d) 50

Fig. 6. Current versus voltage characteristics of  $SiN_x$  films prepared by (a)  $N_2/SiH_4$  ratio=5, (b) 10, (c) 20, (d) 50

#### 4. 결론

본 연구에서는  $N_2/SiH_4$ 의 가스비를 조절하여 증착한 silicon nitride의 bond 구조, 굴절률, 증착률, etch rate의 변화 등을 살펴보았다. 또한  $SiN_x$  박막의 전기적 특성을 살펴보기 위해 누설전류와 C-V 측정을 통해 유전률을 구하였다. 누설전류의 증가와 감소의 원인을 알아보기 위해  $SiN_x$  박막의 물성과 bond 구조를 통해 해석하였다. 박막 트랜지스터의 게이트 절연막으로 사용하기에 적합한 전기적 특성을 갖는 조건은 가스비가 10일 때 약 같은 nitrogen-rich한 1.84의 굴절률을 가지며, 32.9nm/min의 etch rate을 가진다. 또한 박막내 수소 농도는  $2.0 \times 10^{22}cm^2$ 의 값을 포함하고 있다. 이때 누설 전류는 -3V의 전압을 인가할 때  $2.12 \times 10^{-11}A$ 의 측정값을 보인다. 이처럼 300°C의 저온 공정에서도  $N_2$ 와  $SiH_4$ 의 가스비를 조절함으로써 우수한 절연특성을 갖는 절연막을 얻을 수 있다.

#### [참고문헌]

- [1] Luis da Silva Zambom, "Silicon nitride deposited by inductively coupled plasma using silane and nitrogen", Vaccum, Vol. 0, 2001.
- [2] Joongwhan Lee, "Bond density and physicochemical properties of a hydrogenated

- silicon nitride film" J. Phys. Chem. Solids  
Vol. 56, No. 2, pp. 293-299, 1995
- [3] John L. Vossen, "Thin film processes"  
Academic press, pp. 344-350, 1978.
- [4] W. Lanford, "Hydrogen content of  
plasma-deposited silicon nitride", J. Appl.  
Phys. 49(4). pp. 2473-2477, 1978.
- [5] Yue Kuo, "Plasma enhanced chemical vapor  
deposited silicon nitride as a gate dielectric  
film for amorphous silicon thin film  
transistors-a critical review", Vacuum, Vol.1  
51, number 4, pp. 741-745, 1998.