

논문 95-4-2-09

a-SiN_x:H 박막의 제조 및 특성

박 옥 동*, 김 영 진**, 김 기 완**

Fabrication and Characteristics of a-SiN_x:H Thin Films

Wug-Dong Park, Young-Jin Kim, and Ki-Wan Kim

요 약

SiH₄와 NH₃의 RF 글로우방전 분해에 의한 PECVD법으로 a-SiN_x:H박막을 제조하고 기판온도, RF 전력, 그리고 NH₃/SiH₄ 유량비 등의 변화에 따른 a-SiN_x:H박막의 유전상수와 광학적 밴드갭 등을 조사하였다. a-SiN_x:H막의 유전상수와 광학적 밴드갭은 기판온도, RF 전력 및 NH₃/SiH₄ 유량비 등의 증착변수에 따라 크게 변화하였다. 기판온도가 증가할수록 a-SiN_x:H막의 유전상수는 증가하였으며 광학적 밴드갭은 감소하였다. 기판온도, RF 전력, 가스압력, NH₃/SiH₄ 유량비 및 두께를 각각 250 °C, 20 W, 500 mTorr, 10 및 1500 Å로 하였을 때 a-SiN_x:H막의 유전상수, 절연파괴전장 및 광학적 밴드갭은 각각 4.3, 1 MV/cm 및 2.9 eV로 나타났다.

Abstract

The effects of substrate temperature, RF power, and NH₃/SiH₄ gas flow ratio on the dielectric constant and optical bandgap of amorphous silicon nitride (a-SiN_x:H) thin films prepared by PECVD method using RF glow discharge decomposition of SiH₄ and NH₃ gas mixtures have been studied. The dielectric constant and optical bandgap of a-SiN_x:H thin films were greatly exchanged as by increasing substrate temperature, RF power, and NH₃/SiH₄ gas flow ratio. The dielectric constant of a-SiN_x:H films was increased and optical bandgap of a-SiN_x:H films was decreased as the substrate temperature was increased. When the substrate temperature, RF power, gas pressure, NH₃/SiH₄ gas flow ratio, and thickness were 250 °C, 20 W, 500 mTorr, 10 and 1500 Å, respectively, the dielectric constant, breakdown field and optical bandgap of a-SiN_x:H film were 4.3, 1 MV/cm, and 2.9 eV, respectively.

I. 서 론

비정질 실리콘 질화막(a-SiN_x:H)은 각종 소자의 보호막^[1,2], 박막트랜지스터의 게이트 절연막^[3,4], MNOS (metal-nitride-oxide-silicon)비휘발성 메모리의 전하축

적막^[5], 태양전지의 반사방지막^[6,7], 그리고 영상센서의 정공차단막^[8-10] 등에 널리 이용되고 있다.

a-SiN_x:H박막은 스퍼터링법과 진공증착법에 의해 제조될 수 있으나 CVD(chemical vapor deposition)법이 가장 널리 이용되고 있다. CVD법은 대기압력에서의 APCVD(atmospheric pressure CVD)법과 0.1 Torr와 1 Torr 사이의 압력에서의 LPCVD(low pressure CVD)법, 그리고 PECVD(plasma-enhanced CVD)법 등으로 나눌 수 있다.^[11] CVD법의 증착온도 범위가 700 ~ 900 °C인데 비해 SiH₄와 NH₃의 RF 글로우방전 분해를 이용한 PECVD법으로 제조한 비정질 실리콘 질화막은 습기와 알칼리 이온의 확산을 차단할 뿐 아니

* 동양공과대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics, Dongyang Univ. of Technology)

** 경북대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics, Kyungpook Nat'l University)

<접수일자 : 1995년 3월 15일>

라 저온공정 (< 400 °C)의 장점이 있다.^[12-16]

그러나 사일렌과 암모니아의 혼합가스 분위기에서의 RF 글로우방전 분해를 이용한 PECVD법으로 제조한 a-SiNx:H막의 특성은 기판온도, RF 전력, 가스 압력 그리고 NH₃/SiH₄ 유량비 등의 증착변수에 따라 크게 변화한다.^[15-17]

본 연구에서는 기판온도, RF 출력, NH₃/SiH₄ 유량비 등의 증착변수를 변화시키면서 a-SiNx:H막을 제조하고 유전상수와 광학적 밴드갭 등의 특성을 조사하였다. 또한 a-SiNx:H막을 절연막으로 이용한 MNS (metal-nitride-silicon) 커패시터의 C-V특성으로부터 a-SiNx:H막의 유전상수와 절연파괴전장을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

a-SiNx:H막의 기판으로는 유리(Corning 7059)와 비저항이 13~19 Ω·cm인 p형 (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼는 초기세척으로 아세톤에 10분간 초음파 세척을 한 다음 100 °C의 H₂SO₄:H₂O₂ (4:1) 용액에 10분간 담근 후, 10:1 HF 용액에 20초간 담궈서 자연산화막을 습식식각하였다. 이 기판위에 RF(13.56 MHz) 글로우방전장치(Anelva SPF-210B)를 이용하여 SiH₄와 NH₃의 혼합가스를 분해시키는 PECVD법으로 a-SiNx:H막을 제조하였다. 이 때 SiH₄ 가스는 Ar 가스에 10 %로 희석된 것을 사용하였으며 a-SiNx:H막의 증착조건은 표 1과 같다.

표 1. a-SiNx:H막의 증착조건

Table 1. Deposition conditions of a-SiNx:H films.

Deposition parameters	Range
Substrate temperature	25~300 °C
RF power	10~40 W
Gas pressure	500 mTorr
SiH ₄ flow rate	40 sccm
NH ₃ /SiH ₄ gas flow ratio	2~10
Thickness	1500 Å

a-SiNx:H막의 특성을 조사하기 위한 MNS (metal-nitride-silicon) 커패시터의 구조와 제조공정은 각각 그림 1과 그림 2에서와 같다. MNS 커패시터는

먼저 실리콘 웨이퍼위에 a-SiNx:H막을 증착한 후 상부전극을 위해 2000 Å 두께의 Al을 진공증착하였다. 다음으로 사진식각방법을 이용하여 직경 0.8 mm인 원형 전극의 패턴을 형성하였다. 또한 MNS 커패시터의 뒷면전극은 H₂O:HF(10:1)용액으로 실리콘 웨이퍼 뒷면의 자연산화막을 제거한 후에 Al을 증착하여 형성하였다.

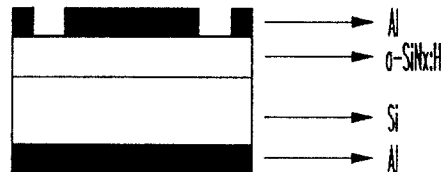
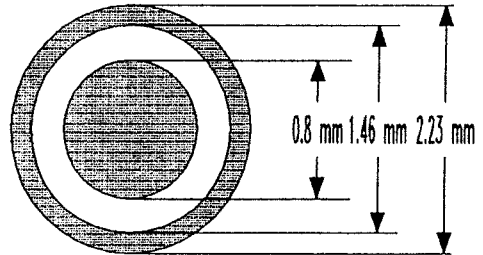


그림 1. MNS 커패시터의 구조

Fig. 1. Structure of MNS capacitor.

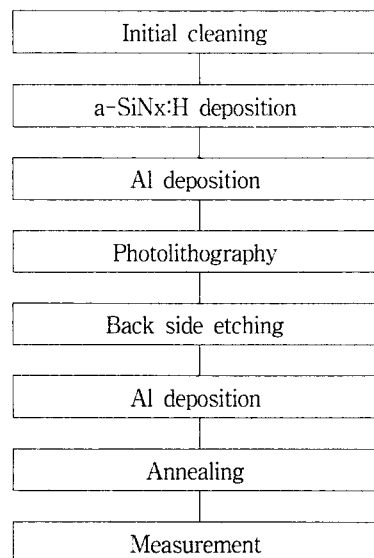


그림 2. MNS 커패시터의 제조공정

Fig. 2. Fabrication process of MNS capacitor.

증착된 a-SiNx:H 박막의 두께는 α -step(Tencor 100) 및 ellipsometer(Gaertner L116B)로 측정하였다. a-SiNx:H박막을 이용하여 제조한 MNS 커패시터의 C-V특성은 1 MHz C meter/C-V plotter(HP 4280)로 측정하였다. a-SiNx:H박막의 광학적 밴드갭을 구하기 위한 투과율은 분광광도계(Pye Unicam PU 8800)를 이용하여 측정하였으며 a-SiNx:H막의 조성비는 AES (Auger electron spectroscopy, Perkin-elmer PHI 4300)를 이용하여 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

자외선과 가시광선 영역에서의 a-SiNx:H막의 흡수단(absorption edge) 또는 광학적 밴드갭의 위치는 막의 특성을 비교하는데 매우 유용한 양으로 광학적 밴드갭은 다음 식에 흡수 데이터를 적용시킴으로써 구할 수 있다.^[1]

$$(ah\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_g) \quad (1)$$

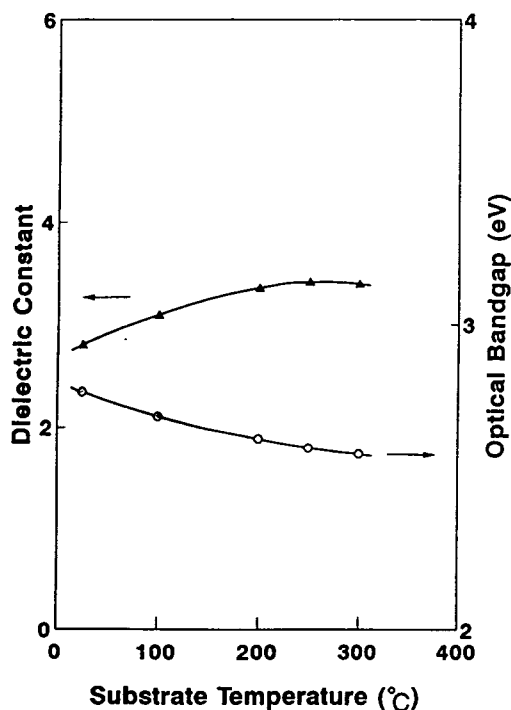


그림 3. 기판온도의 변화에 따른 유전상수와 광학적 밴드갭

Fig. 3. Dependence of dielectric constant and optical bandgap on substrate temperature.

여기서 a 는 흡수계수, $h\nu$ 는 광자에너지, E_g 는 광학적 밴드갭 또는 흡수단의 에너지 그리고 B 는 상수이다.

기판온도의 변화에 따른 a-SiNx:H박막의 유전상수와 광학적 밴드갭의 변화는 그림 3과 같다. 기판온도를 변화시키면서 제조한 a-SiNx:H박막의 유전상수는 250 °C에서 가장 높게 나타났다.

한편 기판온도가 증가함에 따라 광학적 밴드갭은 감소하였으며, 이는 수소량의 감소로 인한 덩굴링 본드(dangling bond)의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 화학양론적인 a-SiNx:H박막의 광학적 밴드갭은 약 5 eV이며 그렇지 않은 경우 막내의 실리콘의 양에 따라 3-4 eV사이의 낮은 광학적 밴드갭을 갖는다.^[1]

RF 전력의 변화에 따른 a-SiNx:H박막의 유전상수와 광학적 밴드갭의 변화는 그림 4와 같다. 유전상수와 광학적 밴드갭은 RF 전력이 20 W일 때 각각 3.4와 2.6 eV로 가장 높게 나타났다.

NH₃/SiH₄ 유량비를 변화시키면서 제조한 a-SiNx:H박막을 이용한 MNS커패시터의 C-V특성은 그림 5와 같다. 이 때 C-V특성은 1 MHz의 주파수에서

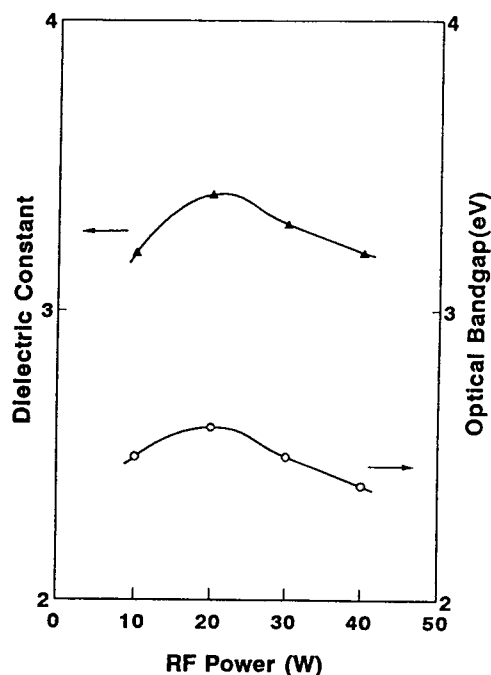


그림 4. RF 전력의 변화에 따른 유전상수와 광학적 밴드갭

Fig. 4. Dependence of dielectric constant and optical bandgap on RF power.

측정하였으며 NH_3/SiH_4 유량비가 증가함에 따라 MNS 커패시터의 최대용량은 증가하였으며 최소용량은 거의 일정하게 나타났다.

NH_3/SiH_4 유량비를 변화시키면서 제조한 a-SiNx:H박막의 유전상수와 광학적 밴드갭의 변화는 그림 6과 같다. NH_3/SiH_4 유량비가 증가함에 따라 a-SiNx:H박막의 유전상수와 광학적 밴드갭은 증가하였으며 이것은 a-SiNx:H박막내에 포함된 질소량이 증가된 때문으로 생각된다.^[18] NH_3/SiH_4 유량비가 10일 때 a-SiNx:H박막의 유전상수와 광학적 밴드갭은 각각 4.3과 2.9 eV로 나타났다.

기판온도, RF 출력, 가스 압력 및 NH_3/SiH_4 유량비를 각각 250 °C, 20 W, 500 mTorr 및 10으로 하여 제조한 a-SiNx:H박막을 깊이방향으로 AES 분석한 결과는 그림 7과 같다. a-SiNx:H막내에는 미량의 산소가 불순물로 존재함을 알 수 있다. PECVD법에 의한 a-SiNx:H막내에 불순물로 존재하는 산소의 농도는 대개 2~6 at. %이며 이것은 반응챔버(chamber)벽에 흡착된 산소 또는 수증기와의 반응에 의한 것이다.^[1] AES 깊이방향 분석결과 N/Si 원자비는 약 1정도로 나타났다.

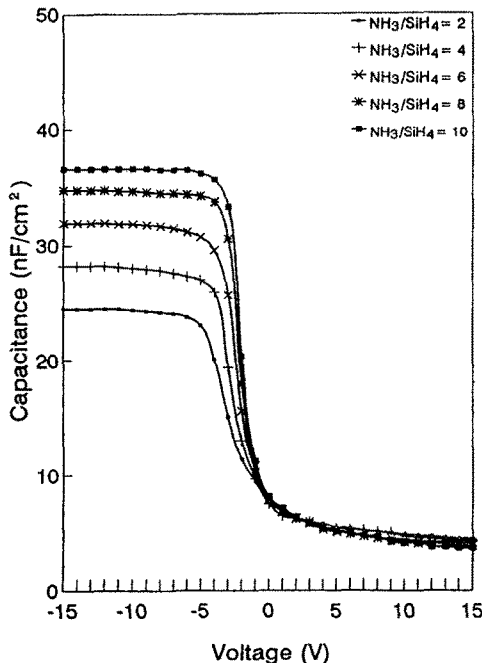


그림 5. NH_3/SiH_4 유량비의 변화에 따른 C-V특성
Fig. 5. Dependence of C-V characteristics on NH_3/SiH_4 gas flow ratio.

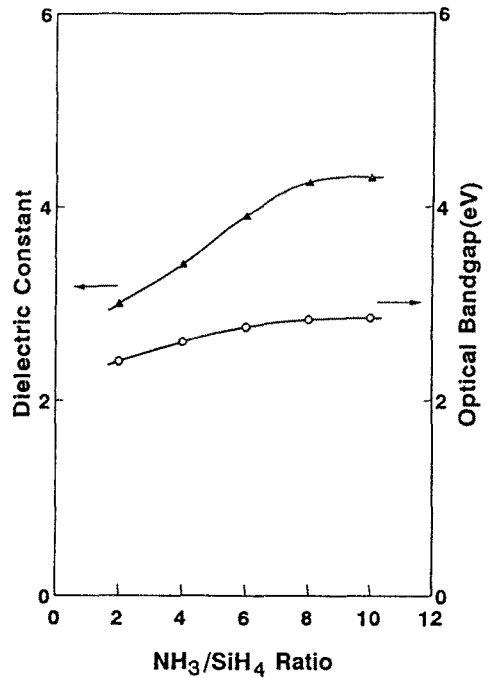


그림 6. NH_3/SiH_4 유량비의 변화에 따른 유전상수와 광학적 밴드갭

Fig. 6. Dependence of dielectric constant and optical bandgap on NH_3/SiH_4 gas flow ratio.

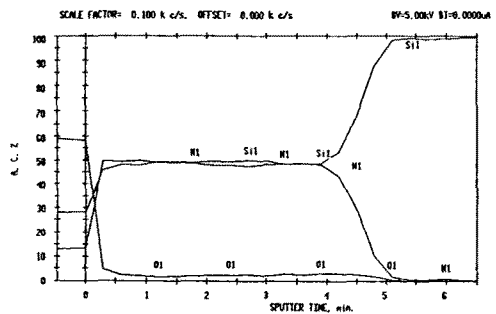


그림 7. a-SiNx:H박막의 AES 깊이방향분석
Fig. 7. AES in-depth analysis of a-SiNx:H film.

NH_3/SiH_4 유량비를 변화시키면서 제조한 a-SiNx:H박막의 N/Si 원자비 및 절연파괴전장의 변화는 그림 8과 같다. PECVD법에 의해 증착된 a-SiNx:H 박막은 비화학양론적으로 NH_3/SiH_4 유량비가 증가함에 따라 N/Si 원자비는 증가하였다. 한편 절연파괴전장은 누설전류가 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 일 때의 전장으로 정의된다.^[12]

NH₃/SiH₄ 유량비가 증가함에 따라 절연파괴전장은 증가하였으며 NH₃/SiH₄ 유량비가 10일 때 절연파괴전장은 약 1 MV/cm로 나타났다.

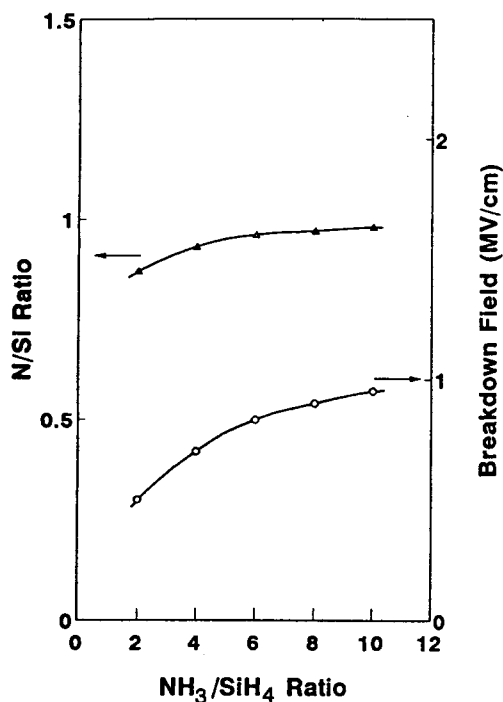


그림 8. NH₃/SiH₄ 유량비의 변화에 따른 N/Si 원자비 및 절연파괴전장

Fig. 8. Dependence of N/Si atomic ratio and breakdown field on NH₃/SiH₄ gas flow ratio.

IV. 결 론

본 연구에서는 사일렌과 암모니아의 혼합가스를 RF 글로우방전으로 분해시키는 PECVD법으로 a-SiN_x:H박막을 제조하고 유전상수, 광학적 밴드갭 등의 특성을 조사하였다. 기판온도가 증가할수록 a-SiN_x:H박막의 유전상수는 증가하였으며 광학적 밴드갭은 감소하였다. RF 전력을 변화시켰을 때 a-SiN_x:H박막의 유전상수와 광학적 밴드갭은 20 W에서 가장 높게 나타났다. 또한 NH₃/SiH₄ 유량비가 증가할수록 a-SiN_x:H박막의 유전상수와 광학적 밴드갭은 증가하였다. 기판온도, RF 전력, 가스압력, NH₃/SiH₄ 유량비 및 두께를 각각 250 °C, 20 W, 500 mTorr, 10 및 1500 Å로 하였을 때 a-SiN_x:H박막의 유전상수, 절

연파괴전장 및 광학적 밴드갭은 각각 4.3, 1 MV/cm 및 2.9 eV로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] J. Mort and F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Films*, CRC Press, Florida, pp. 129-145, 1986.
- [2] J. W. Osenbach and W. R. Knolle, "A model describing the electrical behavior of a-SiN:H alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 4, pp. 1408-1416, 1986.
- [3] J. Jang *et al.*, "Electrical characteristics and thermally induced metastability in an amorphous-silicon ambipolar transistor," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 36, no. 12, pp. 2928-2933, 1989.
- [4] J. Kanicki *et al.*, "Performance of thin hydrogenated amorphous silicon thin-film transistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 4, pp. 2339-2345, 1991.
- [5] C. Kaya *et al.*, "Properties of plasma-deposited Si-rich silicon nitride films in current enhancement injectors," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 8, pp. 3958-3964, 1988.
- [6] J. Mort and F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Films*, CRC Press, Florida, pp. 169-174, 1986.
- [7] N. Shibata, "Improvement of solar cell performance using plasma-deposited silicon nitride films with variable refractive indices," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 4, pp. 480-484, 1988.
- [8] S. Oda *et al.*, "The role of the blocking structure in hydrogenated amorphous silicon vidicon targets," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 12, pp. 7275-7280, 1981.
- [9] Y. Hamakawa, *Amorphous Semiconductor Technologies and Devices*, OHM and North-Holland, Tokyo, Osaka, Kyoto, Amsterdam, New York, and Oxford, pp. 264-276, 1982.
- [10] P. Ciureanu and S. Middelhoek, *Thin Film Resistive Sensors*, IOP Publishing Ltd., Bristol,

- Philadelphia, and New York, pp. 94-112, 1992.
- [11] D. A. Bonnell and T. Y. Tien, *Preparation and Properties of Silicon Nitride Based Materials*, Trans Tech Publications, Zurich and Brookfield, pp. 228-247, 1989.
- [12] T. Makino and M. Maeda, "Bonds and defects in plasma-deposited silicon nitride using $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-Ar}$ mixture," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 9, pp. 1300-1306, 1986.
- [13] Y. K. Sung *et al.*, "Characterization of silicon oxynitride film by plasma CVD," *KITE Journal of Electronics Engineering*, vol. 3, no. 2, pp. 34-39, 1992.
- [14] C. W. Nam *et al.*, "Effect of diluent gas and rapid thermal annealing on the properties of plasma deposited silicon nitride films," *ICVC 91*, Seoul, pp. 356-359, 1991.
- [15] H. J. Stein *et al.*, "Properties of plasma-deposited silicon nitride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 10, pp. 1750-1754, 1979.
- [16] C. H. Ling *et al.*, "Silicon nitride films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of $\text{SiH}_4\text{/NH}_3\text{/N}_2$ mixtures : some physical properties," *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 25, no. 10, pp. 1490-1494, 1986.
- [17] T. Yoshimi *et al.*, "Analysis of hydrogen content in plasma silicon nitride film", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 8, pp. 1853-1854, 1980.
- [18] G. Sasaki *et al.*, "Properties of chemically vapor-deposited amorphous SiN_x alloys," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 10, pp. 1394-1399, 1982.

 著 者 紹 介

朴 昱 東

『센서학회지 제1권제1호』 논문 92-20, p.181 참조.
 현재 동양공과대학교 전자공학과 전임강사.

金 基 完

『센서학회지 제1권제1호』 논문 92-01, p.95 참조.
 현재 경북대학교 전자공학과 교수.

金 永 振

『센서학회지 제2권제1호』 논문 93-13, p.99 참조.
 현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정.