[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 7, No. 2 (1997)

Micro Gas Sensor의 Membrane용 SiN_x막과 $SiN_x/SiO_x/SiN_x$막의 응력과 굴절율

이재석 · 신상모* · 박종완
한양대학교 금속공학과
전자부품종합기술연구소*

Stress and Relective Index of SiN_x and $SiN_x/SiO_x/SiN_x$ Films as Membranes of Micro Gas Sensor

Jae-Suk Lee, Sang-Mo Shin* and Jong-Wan Park
Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791
**Korea Electronics Technology Institute*

(1996년 10월 24일 받음, 1996년 12월 16일 최종수정본 받음)

초 록 박막형 접촉연소식을 포함한 마이크로 가스센서에서 membrane은 Si 식각시 식각정지용으로서 또 센서 소자를 지지하는 층으로서 응력이 없어야 하며 이는 응력이 membrane 파괴의 주 원인으로 작용하기 때문이다. 이에 따라 본 연구에서는 증착조건이 low pressure chemical vapor deposition(LPCVD)법과 sputtering법으로 제작된 SiN_x과 $SiN_x/SiO_x/SiN_x$(NON)막의 응력과 굴절율 변화에 미치는 효과에 대한 실험을 행하였다. LPCVD의 경우 단일막인 SiN_x의 압축응력과 굴절율은 7.6×10^9dyne/cm^2와 2.05이었으나, 3중막인 NON은 3.3×10^9dyne/cm^2와 1.52로 각각 낮아진 압축응력 및 굴절율을 나타내었다. Sputtering의 경우 SiN_x는 공정압력이 1mtorr에서 30mtorr까지 증가할수록 인가전력밀도가 2.74W/cm^2에서 1.10W/cm^2으로 감소할수록 응력값은 압축에서 인장으로 전환되었으며 본 실험에서 응력이 가장 낮게 나온 시편의 경우 압축응력으로 $1.2X10^{11}$dyne/cm^2가 공정압력 10mtorr, 인가전력밀도 1.37W/cm^2에서 얻어졌다. 굴절율은 공정압력이 1mtorr에서 30mtorr까지 증가할수록 인가전력밀도가 2.74W/cm^2에서 1.10W/cm^2으로 감소할수록 감소하여 2.05에서 1.89의 변화를 보였다. LPCVD와 sputtering으로 증착된 막들은 모두 온도가 증가함에 따라 응력이 감소하였으며 온도감소시 소성적인 특성을 나타내었다.

Abstract Micro gas sensors including thin film catalytic type require stress-free membranes for etch stop of Si anisotropic etching and sub-layer of sensing elements because stress is one of the main factors affecting breakdown of thin membranes. This paper reports the effects of deposition conditions on stress and refractive index of SiN_x and $SiN_x/SiO_x/SiN_x$(NON) films deposited by low pressure chemical vapor deposition(LPCVD) and reactve sputtering. In the case of LPCVD, the stresses of SiN_x and NON films are 7.6×10^9dyne/cm^2 and 3.3×10^9dyne/cm^2, respectively, and the refractive indices are 2.05 and 1.52, respectively. In the case of the sputtered SiN_x, compressive stress decreased in magnitude and then turned to tensility as increasing process pressure by 1mtorr to 30mtorr and dcreasing applied power density by 2.74W/cm^2 to 1.10W/cm^2. The best value of film stress obtained under condition of 10mtorr and 1.37W/cm^2 in this experiment was $1.2X10^{11}$dyne/cm^2 compressive. The refractive index decreased from 2.05 to 1.89 as decreasing applied power density by 1mtorr to 30mtorr and increasing process pressure by 2.74W/cm^2 to 1.10W/cm^2. Stresses of films deposited by both LPCVD and sputtering decreased as increasing temperature and showed plastic behavior as decreasing temperature.

1. 서 론

최근 들어 반도체 공정과 마이크로머시닝(micromachining)기술을 응용한 마이크로 센서에 대한 관심이 고조되어 가고 있는 가고 있다. 이중 빈발하는 가스 누출사고등으로 인하여 가스센서에 대한 관심이 집중되고 있다[1~4]. 마이크로 가스센서는 그 검출방식에 따라 반도체산화물식, CMOS식, 접촉연소식등으로 나뉠 수 있으며 이들은 모두 Si 식각과정을 이용하여 형성된 membrane위에 센서회로가 구성되어 있어 열손실을 극미화시키는 구조로 되어있다. 이에 따라 가스센서용 membrane은 충격에 강해야 하므로 탄성이 좋고 응력이 매우 작아야 한다. 또 센서가 저전력에서 충분한 온도를 얻어야 하므로 센서 동작시 발생되는 열을 외부로 잘 전달하지 않기 위해서 열전달계수가 낮아야 할 뿐만 아니라 충분히 작은 부피를 지녀서 열함량을 최소화시켜야만 한다. 이러한 조건을 충족시키는 membrane으로서 주로 LPCVD SiN_x막이 주로 쓰여져 왔으나 반도체 공정중 planarized dielectic layer등에 서 이용되는 SiN_x/

Table 1. Specimen classification of LPCVD SiN_x and NON films

Specimen no.	Film structure	Thickness (Å)	Substate temperature (℃)	Process pressure (mtorr)	Gas flow rate (sccm)
LP-1	SiN_x	1500	800	450	DCS/NH_3 :50/150 TEOS:90
LP-2	SiN_x	6000	800		
LP-3	$SiN_x/SiO_x/SiN_x$	1500/2000/1500	800/700/800		
LP-4	$SiN_x/SiO_x/SiN_x$	1500/6000/1500	800/700/800		

Table 2. Specimen classification of sputtered SiN_x films

Specimen no.	Process pressure (mtorr)	Applied power density (W/㎠)	Deposition conditions
S11	1.0	1.10	Substrate not heated Carrier gas :Ar
S12		1.37	
S13		2.19	
S14		2.74	
S21	5.0	1.10	
S22		1.37	
S23		2.19	
S24		2.74	
S31	10.0	1.10	
S32		1.37	
S33		2.19	
S34		2.74	
S41	30.0	1.10	
S42		1.37	
S43		2.19	
S44		2.74	

SiO_x/SiN_x[5]의 삼중막 구조를 형성함으로서 더욱 낮은 응력의 막을 얻고자 하였으며 또한 공정변수를 조절함으로서 sputtering으로도 낮은 응력을 갖는 막을 형성하고자 하였다.

2. 실 험 방 법

비저항 5-10Ωcm의 p-type(100) Si wafer를 buffered HF(NH_4F:HF=9:1) 용액을 이용하여 30초간 자연 산화막을 제거하고 DI water로 세정한 후 Table 1과 Table 2에 나타낸 4가지 및 16가지 조건의 SiN_x막 및 NON막을 준비하였다. LPCVD SiN_x막은 기판온도 800℃에서 dichlorosilane(DCS:SiH_2Cl_2)을 50sccm, NH_3을 150sccm 흘려 450mtorr의 압력하에서 증착하였다. LPVCD SiO_x막은 기판온도 700℃에서 Tetraethylorthosilicate (TEOS:$Si(OC_2H_5)_4$)를 90sccm흘려 450mtorr에서 증착하였다. SiN_x막을 sputtering으로 증착하기 위하여 Ar플라즈마를 이용하여 공정압력을 1, 5, 10, 30mtorr로 인가전력밀도를 1.10, 1.37, 2.19, 2.74W/㎠로 바꾸어 가면서 상온 증착하였다.

이상과 같이 증착된 막은 Dektak사의 stylus를 이용하여 두께를, Rudolph사의 ellipsometer를 이용하여 굴절율을, Tencor사의 FLX 2320 stress measurement system을 이용하여 670nm의 파장의 레이저로 기판에 대한 박막의 상대적 곡률을 측정하여 박막응력 σ_f를 계산하였으며 아래에 그 관계식을 나타내었다[6].

$$\sigma_f = [E_s t_s^2]/[6(1-\nu)t_f R]$$

여기서 Es, ν, ts는 각각 기판의 Young's modulus, Poisson's ratio 및 두께이고 t_f는 증착막의 두께, R은 측정된

Table 3. Refractive indices and stresses of SiN_x and NON films deposited by LPCVD

Specimen	R.I.	Stress(dyne/㎠)
LP-1	2.03	-8.9×10^{9}
LP-2	2.05	-7.6×10^{9}
LP-3	1.76	-5.7×10^{9}
LP-4	1.32	-3.3×10^{9}

곡률 반경이다. 이 때 온도증가에 따른 응력변화의 관찰은 승온 및 냉각속도를 분당 5℃로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 3에 LPCVD로 증착한 silicon nitride막과 NON막의 두께와 굴절율 및 응력값을 나타내었다. LP-1 및 LP-2 시편은 silicon nitride단일막으로서 증착시간을 달리하여 두께를 각각 1500Å과 6000Å으로 한 경우로서 굴절율값은 각각 2.03과 2.05를 나타내었고 응력값은 압축으로 각각 $8.9X10^{9}$과 $7.6X10^{9}$dyne/㎠을 나타내었다. 두께가 증가함에 따라 다소 박막응력이 감소한 것은 LP-2가 LP-1에 비해 상대적으로 표면대 체적비가 감소하였기 때문인 것으로 생각된다. LP-3과 LP-4시편은 NON의 삼중막으로서 중간층인 silicon oxide막의 두께를 증착시간을 달리하여 각각 2000Å과 6000Å으로 한 경우로서 굴절율값은 1.76과 1.32였으며 응력값도 압축으로 각각 $5.7X10^{9}$과 $3.3X10^{9}$dyne/cm^2으로 LP-1과 LP-2에 비해서 다소 감소하였다. 이와 같이 삼중막을 형성하였을 때 단일막에 비해서 낮은 굴절율값과 낮은 응력값을 보이는 것은 SiO_x막이 SiN_x막에 비해 상대적으로 낮은 굴절율값과 응력값을 가지기 때문으로 생각된다. 또한 LP-3에 비해서 LP-4가 더욱 낮은 값을 보인 것은 전술한 바와 같이 두께 증가에 따른 표면에 대한 부피의 증가 효과에 의한 것으로 생각된다. 또한 SiN_x막이나 SiO_x막들은 그 조성에 따라서 응력 값이 민감한 변화를 나타내는 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 공정 조건이 고정 되어 있었기 때문에 이러한 효과는 매우 작을 것으로 생각된다.

Fig. 1에 공정압력과 인가전력밀도의 변화에 따라 sputtering된 SiN_x박막의 두께 변화를 나타내었다. 1.10W/㎠과 1.37W/㎠에서는 10mtorr의 공정압력에서 가장 증착속도가 컸으며 2.19W/㎠과 2.74W/㎠에서는 5mtorr의 공정압력에서 가장 큰 증착속도를 나타내었다. 전반적으로 인가전력밀도가 증가함에 따라 최고 증착속도를 나타내는 공정압력은 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 인가전력밀도가 낮을 때는 공정압력이 충분히 작아서 mean free path (MFP)가 충분히 커야만 증착속도가 증가할 것으로 생각되었으나 반대의 결과가 나왔으며 이는 저전력에서는 플라즈마의 밀도를 증대시키기 위해서는 충분한 압력이 되어야 했기 때문으로 생각된다. 인가전력밀도가 증가하면 공정압력에 비해 인가전력 밀도가 증착속도를 증가시키는데 더욱

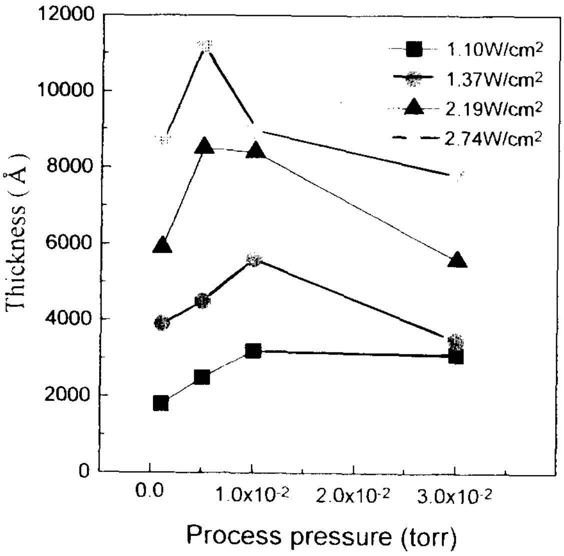

Fig. 1. Thickness variation of sputtered SiNx films as a function of process pressure and applied power density

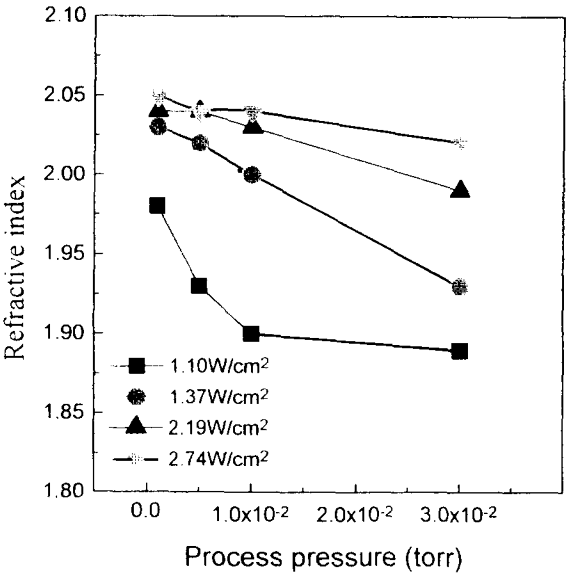

Fig. 2. Refractive index variation of sputtered SiN_x films as a function of process pressure and applied power density

많은 공헌을 하기 때문에 플라즈마 밀도형성을 위해 필요한 공정압력은 저전력에 비해 줄어든 것으로 생각된다.

공정압력과 인가전력밀도의 변화에 따라 sputtering된 SiN_x박막의 굴절율 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 인가전력

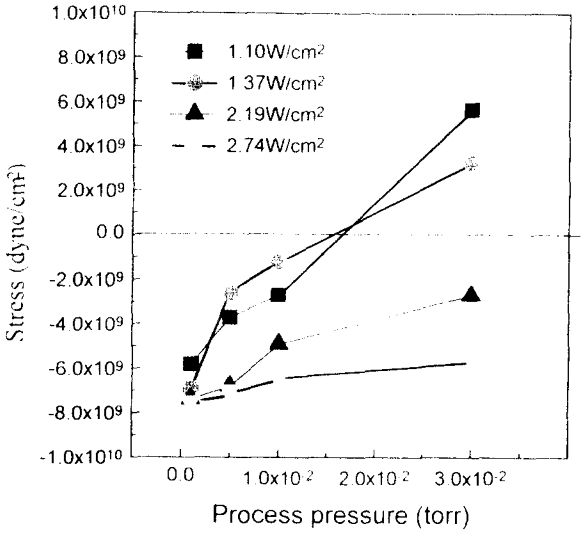

Fig. 3. Stress variation of sputtered SiN_x films as a function of process pressure and applied power density

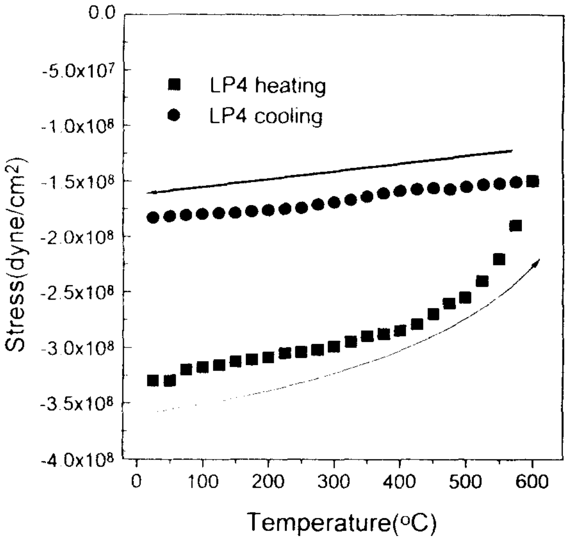

Fig. 4. Stress behavior of LPCVD NOX film(LP-4) to temperature variation

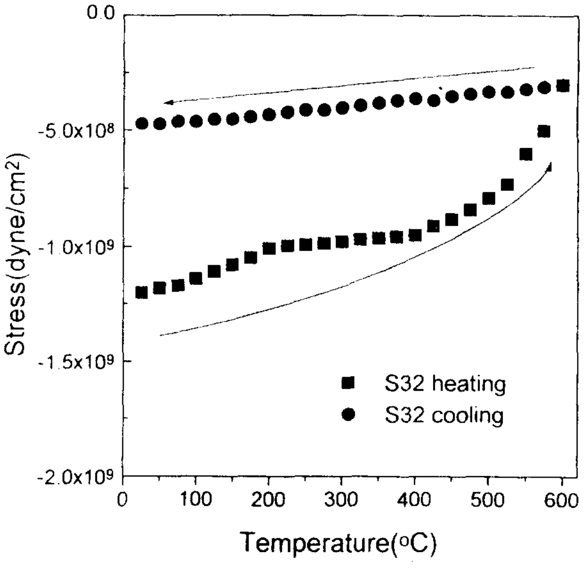

Fig. 5. Stress behavior of sputtered SiNx film(S-32) to temperature variation

밀도가 증가할수록 굴절율 값은 증가하는 경향을 보였으며 이는 박막밀도 증가에 의한 효과로 여겨진다. 또 공정압력이 증가함에 따라 굴절율값은 감소하였는데 이는 MFP가 짧아짐에 따라 느슨한 구조의 박막을 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3에 공정압력과 인가전력밀도의 변화에 따라 sputtering된 SiN_x박막의 응력변화를 나타내었다. 공정압력이 10mtorr이하에서는 인가전력밀도에 상관없이 모두 압축응력을 나타내었으며 1.10W/㎠과 1.37W/㎠의 낮은 인가전력밀도에서는 공정압력이 30mtorr로 증가함에 따라 인장응력으로 바뀌었다. 전반적으로 인가전력이 증가할 수록 또 공정압력이 증가할수록 응력은 압축에서 인장으로 전환되었다. 이는 인가전력이 증가하면 증착속도가 증가하여 증착물이 기판에서 확산하여 조밀한 박막을 형성하기 전에 기판에 수직한 방향으로 성장하기 때문에 박막의 밀도가 감소하여 인장응력이 발생하며 공정압력이 증가하면 mfp가 짧아져서 증착물의 에너지가 감소함에 따라 증착후 확산에 필요한 구동력을 얻을 수 없게 되어 인장응력이 발생된다.

이와 같이 박막의 증착속도, 굴절율 및 응력값은 증착조건인 인가전력밀도와 공정압력에 대해 상호 밀접한 함수관계를 가진다. 특히 굴절율과 박막의 응력의 경우, 굴절율이 작은 박막이 압축응력을 굴절율이 큰 박막이 인장응력을 갖는 경향을 나타내었으며 이는 박막의 성장시 증착조건에 따라 박막구조 및 밀도의 차이가 발생됨에 따라 형상되어진다고 생각되어지나 스퍼터링의 경우 한 증착변수의 변화는 다른 여러가지 상황을 동시에 변화시키기 때문에 좀 더 복잡한 기구를 통해 이러한 경향을 나타내는 것으로 본다. 또한 전술한 바와 같이 공정 조건이 바뀜에 따라 SiN_x막의 조성이 다소 변화하기 때문에 이러한 영향도 있을 것으로 생각된다.

Fig. 4와 5에 LPCVD에서 가장 낮은 응력값을 보인 LP-4시편과 스퍼터링 시편중에서 가장 낮은 응력값을 보인 S-32시편에 대한 온도에 대한 응력변화를 나타내었다. 열응력값은 진성응력과는 달리 증착막의 상태보다는 기판과 증착막의 열팽창계수의 차이가 더욱 중요하다. LP-4와 S-32시편 모두 비슷한 경향을 보였다. 가열시에는 400℃까지 압축응력이 직선적으로 서서히 감소하다가 600℃까지 포물선적으로 감소하였다. 냉각시에는 상온까지 직선적으로 매우 서서히 감소하였다. 이러한 현상은 SiN_x박막이나 SiO_x박막에서 나타나는 일반적인 현상으로[10] 400℃ 이상의 고온에서 기판과 박막의 열팽창계수 차이로 인한 비가역적 변환이 일어난 것으로 P. A. Flinn등은 세라믹 박막에

서의 이러한 현상을 수분의 확산에 의한 효과로도 설명하였다[11].

4. 결 론

Low Pressure Chemical Vapor Deposition(LPCVD)법과 sputtering법으로 SiN_x과 $SiN_x/SiO_x/SiN_x$(NON)막을 증착하여 응력과 굴절율 변화에 미치는 효과에 대한 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LPCVD의 경우 SiN_x막에 비해 NON막이 작은 응력값을 나타내었으며 1500Å/6000Å/1500Å NON막의 경우 3.3×10^{8}dyne/㎠의 압축응력값을 나타내었다. 굴절율에 있어서는 SiN_x단일막이 2.03에서 2.05의 값을 가졌으나 NON막은 SiO_x막의 두께가 두꺼워 짐에 따라 1.76과 1.52로 감소하였다.

2) Sputtering의 경우 최저 인가전력 밀도와 공정압력을 변화시키므로서 인가전력 밀도 1.37W/㎠, 공정압력 10mtorr에서 $1.2X10^{9}$dyne/㎠의 압축응력을 갖는 박막을 얻을 수 있었다. 굴절율에 있어서는 인가전력밀도가 증가할수록 공정압력이 감소할수록 증가하는 경향을 보였다.

3) LPCVD막과 sputtering막 모두 온도가 증가함에 따라 압축응력은 감소하였으며 온도감소시 소성적인 특성을 보였다.

참 고 문 헌

1. F. Nuscheler, Sensors and Actuators, 17(1989)593
2. M. Gall, Sensors and Actuators B, 4(1991)533
3. A.W. van Herwaarden, P.M. Sarro, J.W. Gardner, P. Bataillard, Digest of Technical Papers 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducer '93), (1993)411
4. P. Krebs and A. Grisel, Sensors and Actuators B, 13(1993)555
5. P.E. Riley, K.K. Young and C.C. Liu, J. Electochem., Soc., 139(1992)2613
6. J.C. Bravman, W.D. Nix, D.M. Barnett, D.A. Smith, "Thin films : Stresses and Mechanical properties", MRS, 1989, Pittsburgh, Pennsylvania
7. J. Smith, "The Basics of Thin films", MRC
8. D. Kouvatsos, J.G. Huang, V Saikumar, P.J. Macfarlane and R.J. Jaccodine, J. Electochem. Sco., 139(1992)2322
9. K. Ramkumar, S.K. Ghosh and A.N. Saxena, J. Electrochem., Soc., 140(1993)2669
10. D. Temple, A. Reisman, G.G. Fountain, M. Walters and S.V. Hattangady., J. Electro. Chem. Soc., 140 (1993)564
11. K. Ramkumar and A.N. Saxena, J. Electrochem., Soc., 139(1992)1437
12. E.J. McInerney and P.A. Filnn, Proceedings of the 20th Annual International Reliability Symposium, IEEE (1982)2874