

고주파 반응성 스퍼터링법에 의한 SiO_xN_y 박막의 제작

조승현 · 최영복

한국통신 가입자망연구소

김덕현 · 정성훈 · 문동찬

광운대학교 전자재료공학과

김선태

대전산업대학교 재료공학과

(1999년 8월 6일 받음, 2000년 1월 14일 수정본 받음)

$\text{Si}(100)$ 위에 RF 스퍼터링법으로 SiO_xN_y 박막을 제작하였다. 제작 조건은 반응 가스 비율에 따른 증착율과 RF 출력으로 하였다. XRD, XPS, n&k analyzer 그리고 FTIR로 SiO_xN_y 박막의 특성을 조사하였다. XRD 측정 결과 SiO_xN_y 박막은 비정 질이었으며, XPS와 n&k analyzer 측정 결과 SiO_xN_y 박막의 질소성분이 증가할수록 굴절률은 증가함을 알 수 있었다.

I. 서 론

실리카 평면도파로의 제작에는 Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD)^[1], Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)^[2], Flame Hydrolysis Deposition (FHD)^[3], Ion Exchange^[3] 방법 등이 사용되고 있다. 이러한 제작법들 중에서도 FHD 방법에 의해 우수한 특성을 지닌 평면도파로를 제작할 수 있으나 FHD법의 경우 공정 특성상 고온의 열을 이용해야 하므로 Opto-Electronic Integrated Circuits (OEIC) 기판재료로 많이 사용되는 GaAs, InP, 소다유리 등을 기판으로 사용할 경우에는 고온에서의 열분해 현상으로 기판 사용이 제한되는 단점이 있다^[2]. 또한 CVD법은 제작과정 중에 반응 가스로서 SiH_4 또는 NH_3 등을 사용하게 되므로 수소 첨가에 따른 흡수 손실에 의해 동작 특성이 나빠지고 박막의 증착속도가 감소하는 단점이 있다. 그러나 저온 증착법인 반응성 스퍼터링법은 FHD 방식의 단점을 어느 정도 극복할 수 있고 수소를 반응 가스에 포함하지 않는다면 수소첨가에 따른 CVD 방식의 단점을 극복할 수 있는 장점이 있다.

지금까지 실리카 계열 도파로의 코어층으로 사용되는 물질은 SiO_2 에 Ge나 P, Ti 등을 불순물로 사용하여 매질의 굴절률을 높여 사용하였으나^[4], 질소를 불순물로 사용할 경우 제작비가 저렴하고, 그 제작이 비교적 용이하므로 향후 평면 도파로 제작에 있어 그 응용 가능성이 상당히 크다.

II. 실험

2.1. SiO_xN_y 박막 제작

본 연구에서는 고주파 스퍼터링 장치(ANELVA, SPF-210)를 이용하여 SiO_xN_y 박막을 제작하였다. 99.99% 순도의 디스크형 Si 타겟(target)(diameter; 4 inch)을 사용하였고, 글로우 방

전 가스로는 99.999%의 아르곤, 산소, 질소 가스를 사용하였다. 아르곤 가스는 타겟의 불순물과 산화막을 제거하기 위하여 사용하였고, 질소와 산소 가스는 실리콘과의 반응가스로 사용하였다. 기판으로는 $\text{Si}(100)$ 을 2 cm×2 cm의 크기로 사용하였고, 기판을 지지대에 장착하기 전에 TCE(trichloroethylene), 아세톤, iso-prophanol, 증류수 순으로 각각 5분 동안 초음파 세척기를 사용하여 4단계 세척하였다. 증류수와 불산이 1:1로 혼합된 용매를 사용하여 화학 에칭한 후 4단계 세척을 다시 반복하고, iso-propanol에 담근 후 질소층으로 송풍 건조하였다. 스퍼터링을 수행하기 위하여 진공조를 2×10^{-6} Torr 이하로 배기시킨 후에 아르곤 가스를 5×10^{-4} Torr가 되도록 주입하여 글로우 방전을 형성하였다. 이때 아르곤 방전 동안 타겟의 불순물과 산화막 및 전 실험에서 타겟에 증착된 막을 제거하기 위하여 고주파 출력 180 W, 증착 압력 5 mTorr의 스퍼터링 조건에서 2시간여 동안 pre-sputtering을 수행하였다.

이 때 아르곤으로 방전된 상태의 진공조에, 질소와 산소 가스를 주입하면서 SiO_xN_y 박막을 증착하였으며, 이 때 원하는 스퍼터링 조건으로 고주파 출력, 증착 압력을 조절하였다. SiO_xN_y 박막의 스퍼터링 조건을 표 1에 나타내었다.

2.2. 측정

제작된 SiO_xN_y 박막의 굴절률은 굴절률 및 소광계수 측정기(n&k analyzer; NKT 1200, n&k Techonology)^[5,6]를 이용하여 측정하였으며, 푸리에 변형 적외선 분광분석기(FTIR; MAGNA-IR550, Nicolet)와 X선 광전자 분광(XPS; 10 MCD150, VSW) 분석을 이용해 성분 조성비와 화학적 특성을 조사하였다. 한편 스퍼터링 조건에 따른 SiO_xN_y 박막의 구조적 특성을 확인하기 위해 X선 회절(XRD; 2025B4, Rigaku) 분석을 하였고, 증착율은 스퍼터링 시스템 내에 장착된 두께 측정장치(thickness monitor; TM 200R MAXTEK, INC.)로 조사하였다.

표 1. SiO_xN_y 박막의 스퍼터링 조건

Target	Si (99.99%)
Substrate	Si(100) (2 cm×2 cm)
Substrate temperature	Room Temperature
Base pressure	2×10 ⁻⁶ Torr
Total pressure	5 mTorr
RF power	60 W~180 W
Reactive gas	Ar, O ₂ , N ₂ , (99.999%)
Reactive gas ratio	N ₂ /O ₂ ratio=0%~100%
Target etching	Ar (2 h), Ar+N ₂ +O ₂ (2 h)
Sputtering time	1~3 h

III. 결과 및 고찰

3.1. 구조적 특성

3.1.1. 결정성

고주파 반응성 스퍼터링법으로 제작된 SiO_xN_y 박막의 X선 회절도를 그림 1에 나타내었다.

SiO_xN_y 박막의 X선 회절도에 의해 2θ=69°에서 Si(400)을 나타내는 강한 피크를 관찰할 수 있었고, 다른 모든 부분에서는 비정질 막을 나타내는 완만한 피크를 확인 할 수 있었다. 제작된 모든 SiO_xN_y 박막이 비정질이므로 복굴절이나 광산란¹² 등이 일어나지 않기 때문에 양호한 광학적 재료로 응용이 가능함을 알 수 있었다.¹⁷

3.1.2. 증착율

스퍼터링 진행시 안정한 방전상태의 유지를 위해 일정한 양의 아르곤 분위기에서 고주파 출력은 일정하게 하고, 질소 대 산소 가스의 비를 변화시켜 얻은 증착율을 그림 2에 나타내고 있다.

질소 대 산소 가스의 비율이 1:1인 점(질소 또는 산소 함량 50%)을 기준으로 질소 또는 산소의 양이 점차 증가할수록 증

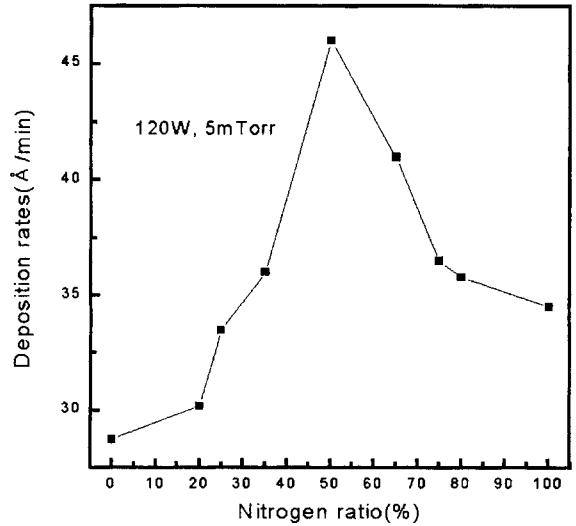


그림 2. 질소 대 산소의 비율에 따른 증착율.

착율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 반응가스로서 산소에 의해 스퍼터링을 수행했을 경우 28.86 Å/min 이고, 질소로 스퍼터링을 수행했을 경우에는 34.2 Å/min의 증착율을 보이고 있다. 이처럼 질소 대 산소 가스의 비율이 1:1일 때 최대의 증착율을 보이고, 질소 혹은 산소의 유량이 증가하면서 증착율이 감소하는 것은 방전 가스로 질소 및 산소 가스와 함께 사용한 아르곤 가스의 유량과 관계되어 나타난 현상으로 사료된다. 질소, 산소 아르곤가스 각각의 스퍼터링 수율은 아르곤 가스가 가장 높고, 질소 가스, 산소 가스의 순서로 수율이 낮아진다. 즉 질소 대 산소가스의 유량비가 1:1일 때, 진공조에 잔류하는 아르곤 가스의 양이 가장 많으므로 이 때의 증착율이 가장 높게 나오는 결과를 얻을 수 있었던 것이고, 질소 및 산소의 유량이 점차 증가하면서 진공조 내에 잔류하는 상대적인 아르곤의 양이 점차 감소하게 되므로 증착율이 낮은 값을 갖게되는 것으로 보인다. 또한 산소의 함량이 증가하면

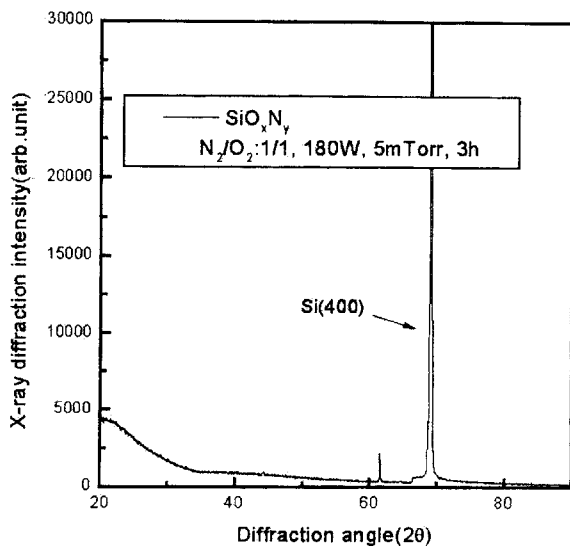


그림 1. SiO_xN_y 박막의 X-선 회절도.

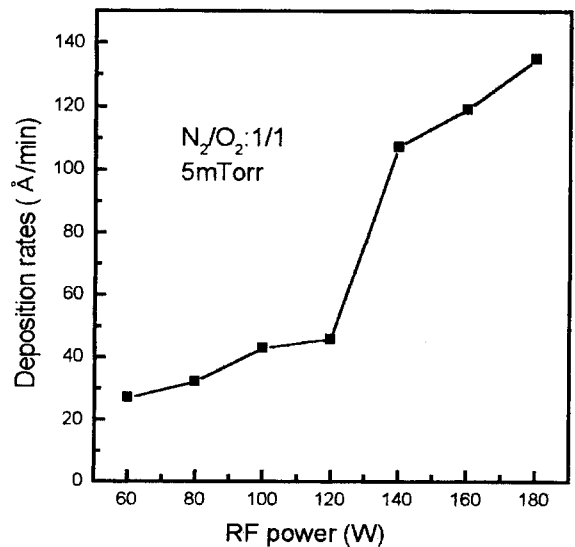


그림 3. 인가되는 고주파 출력에 따른 증착율.

서 나타나는 증착율은 질소의 함량이 증가하면서 나타나는 증착율보다 더 낮은 값을 나타내는데¹⁰ 이것은 산소가 질소보다 스퍼터링 수율이 더 낮기 때문인 것으로 생각된다.

질소 대 산소가스의 비율은 일정하게 유지하고, 스퍼터링 수행시에 인가되는 고주파 출력에 따른 증착율의 변화를 그림 3에 보였다.

고주파 출력이 증가할수록 증착율은 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 고주파 출력이 140 W 이상인 점에서 증착율의 급격한 증가를 나타내었는데, 이는 타겟 물질인 Si 입자가 반응가스와 미처 반응하지 못하고 순수한 Si 입자가 직접 기판에 증착되는 양이 늘어남으로써 나타나는 현상으로 사료된다.

3.1.3. 원소 결합 특성

SiO_xN_y 박막을 구성하는 각 원소의 결합 구조 특성을 알아보기 위해 고주파 출력을 120 W로 일정하게 하고, 질소 대 산소 가스의 비율에 따라 제작된 SiO_xN_y 박막의 FTIR 흡수 분광선을 그림 4에 나타내었다.

1075 cm⁻¹과 810 cm⁻¹의 파수 근처에서 발생한 밴드는 각각 Si-O-Si 결합의 스트레칭(stretching)과 벤딩(bending) 결합을 나타내며 820 cm⁻¹의 밴드는 Si-N-Si 결합의 스트레칭 현상을 나타낸다.¹⁰⁻¹² 약 900 cm⁻¹과 1000 cm⁻¹의 파수 사이 영역에서 Si-O-N의 결합이 존재하게 된다.^{14, 13} 또한 질소 비에 따른 FTIR 분광으로부터 질소량이 증가함에 따라 1075 cm⁻¹에서 발생한 주 흡수 피크의 위치가 약 1050 cm⁻¹까지 이동함을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 질소 함유량이 증가하면서 Si-O 결합이 감소하고 Si-N 또는 Si-O-N 등의 결합이 증가하고 있음을 의미한다.

질소 대 산소의 비에 따라 주 흡수 피크의 파수가 이동한 위치를 그림 5에 나타내었다.

질소 대 산소 가스의 비율은 일정하게 하고, 고주파 출력을 변화시킨 시료에 대한 FTIR 분광선을 그림 6에 나타내고 있다.

고주파 출력이 60 W에서 120 W까지는 고주파 출력이 증

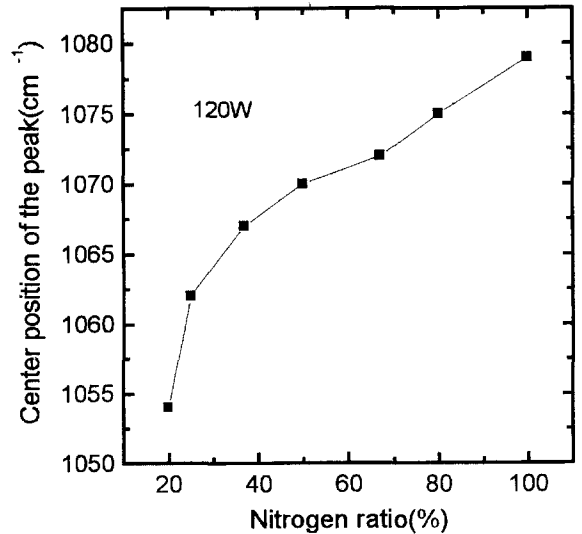


그림 5. 푸리에 변형 적외선 분광에서 질소 비에 따른 주 흡수 피크의 위치.

가할수록 뚜렷한 변화를 관찰할 수는 없었으나, 140 W 이상에서는 주 흡수 피크의 위치가 낮은 파수로 이동하는 경향을 나타내고 있을 뿐 아니라 약 460 cm⁻¹의 파수에서 발생한 피크의 크기가 점차 증가하는 경향을 보이고 있다.¹⁷ 이는 다음의 두 가지 원인으로부터 발생한 결과라고 생각된다. 첫 번째는 140 W 이상으로 고주파 출력이 증가하면서 반응가스인 질소(N₂)의 이온화 정도가 급격히 증가하여 진공조 내에 잔류하는 질소 이온의 수가 늘어나게 되고, 결국 잔류 질소 이온과 Si과의 반응이 보다 활발하게 일어나 Si-N으로 결합된 분자들이 기판으로 증착되는 확률이 증가하면서 이와 같은 현상이 나타난 것으로 생각된다. 이것은 460 cm⁻¹의 파수에서 발생하는 Si-N의 wagging mode 피크의 크기가 증가하는 현상으로도 충분히 증명된다. 두 번째로는 140 W 이상의 고주파 출력이 인가될 경우 타겟 표면에서 Si이 O나 N과 미처 반응

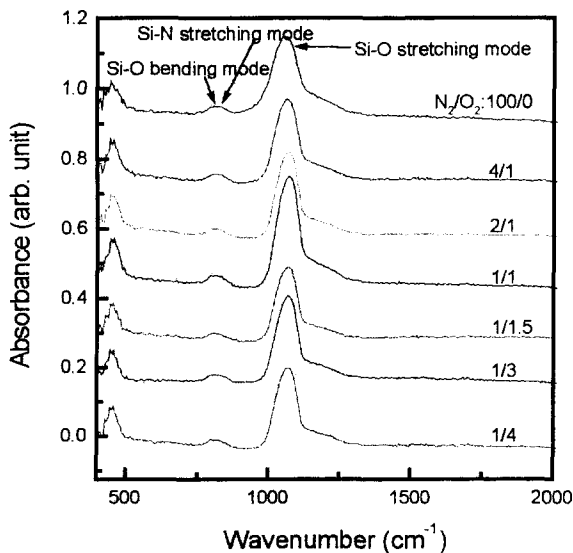


그림 4. 질소 대 산소의 비율에 따른 FTIR 흡수 분광선.

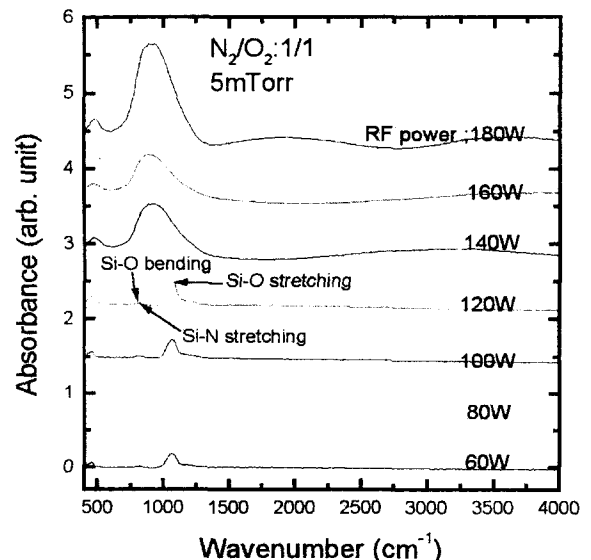


그림 6. 인가되는 고주파 출력에 따른 FTIR 분광선.

을 하지 못하고 순수한 Si에 가까운 형태로 기판에 증착되므로써 Si-Si 흡수 밴드(phonon-phonon interaction; 610 cm^{-1})의 발생이 증가하면서 이와 같은 현상이 나타난 것으로 사료된다.^[13, 14]

3.2. 광학적 특성

인가되는 고주파 출력은 일정하게 하고, 질소 대 산소의 비율을 변화시켜 제작한 SiO_xN_y 박막의 굴절률을 그림 7에 나타내었다.

고주파 출력은 일정하게 하고 단지 산소와 아르곤만을 방전 가스로 사용한 경우 제작된 SiO_xN_y 박막의 굴절률은 파장이 633 nm 일 때, 1.454이었다. 질소의 비율을 증가시키에 따라 굴절률 값은 점차 증가하는 경향을 나타내었고,^[7, 15] 질소와 아

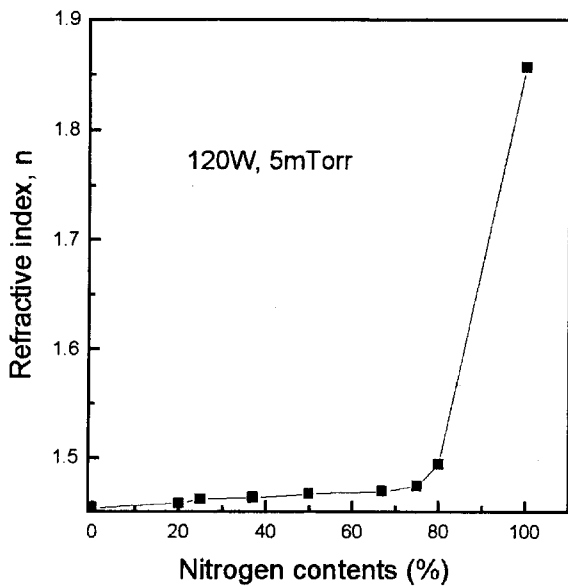


그림 7. 질소 대 산소의 비율에 따른 굴절률.

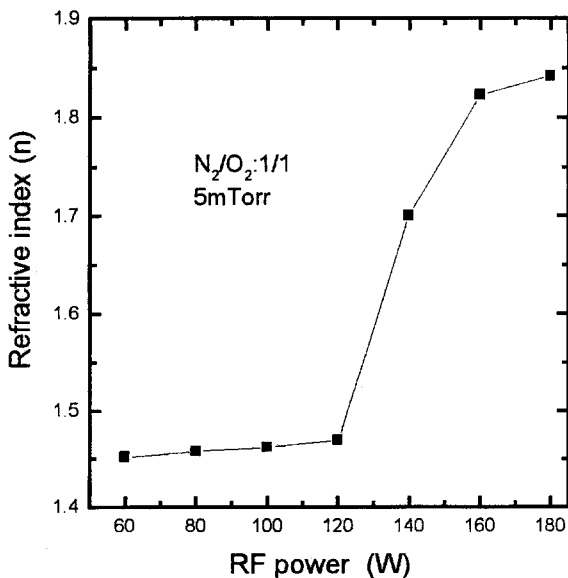


그림 8. 인가되는 고주파 출력에 따른 굴절률.

르곤 만으로 방전시켜 제작된 SiO_xN_y 박막은 1.857의 값을 나타내었다. 이런 현상은 진공조내로 유입되는 질소량이 증가함에 따라 Si과 질소의 결합율이 Si과 산소와의 결합율보다 더 높아짐으로서 나타나는 결과이다.

또한 진공조내로 유입되는 질소와 산소의 양은 일정하게 유지시키고, 인가되는 고주파 출력을 변수로 제작한 막의 굴절률을 그림 8에 나타내고 있다.

고주파 출력이 증가할수록 굴절률 값이 증가하는 경향을 보였으며, 특히 140 W 이상에서는 굴절률이 급격하게 증가하였는데, 이는 140 W 이상의 고주파 출력에서 제작된 시료의 FTIR 측정 결과에서도 볼 수 있듯이 고주파 출력이 140 W 이상인 조건에서 제작된 막에는 Si과 질소의 반응이 급격히 증가하면서 Si-N으로 결합된 분자들의 수가 증가해, 막 자체가 Si_3N_4 막에 가까운 특성을 나타내기 때문으로 생각되며, 또한 산소나 질소와 미처 반응하지 못한 순수한 Si이 일부 포함되면서 이러한 현상이 나타난 것으로 생각된다.

3.3. 화학적 특성

진공조내로 유입되는 질소 대 산소의 비율을 변화시켜 제작한 SiO_xN_y 박막의 X선 광전자 분광선을 그림 9에 나타내었다. 그림 10은 X선 광전자 분광 측정 결과 중, 각각의 시료의 N 1s 피크만을 따로 추출하여 나타내었다. SiO_xN_y 박막은 405 eV 근처에서 N 1s의 피크가 나타나고, 540 eV 근처에서 O 1s 피크가 나타나며, 110 eV 근처에서 Si 2p 피크가 나타난다.^[1] 질소 함량이 점차 증가할수록 N 1s 피크의 강도가 점차 증가하며, 피크의 위치가 높은 결합 에너지 쪽으로 천이하고 있음을 보이고 있으며, 이는 질소의 함량이 증가함에 따라 Si과 질소의 결합이 활발해 진다는 것을 나타낸다. 이 때 O 1s 피크의 크기는 점차 감소하는데, 이것은 막 내에 포함되는 산소의 함량은 점차 감소하며 질소의 함량이 증가하는 것으로 볼 수 있으며 이는 굴절률과 FTIR 분석에서 얻은 결과와 일치한다. 한편 Si 2p 결합에너지는 질소 함량이 증가하면서, 약 111.5 eV(20% 질소)에서 110.3 eV(80% 질소)

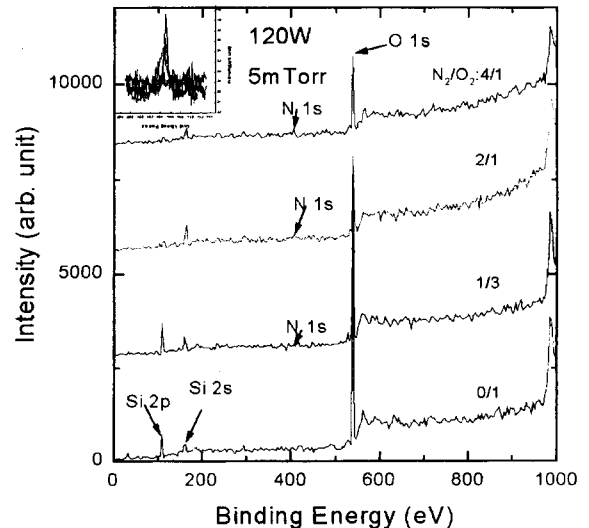


그림 9. 질소 대 산소의 비율에 따른 X선 광전자 분광 스펙트럼.

쪽으로 감소하고 N 1s 피크의 결합에너지는 404.5 eV에서 405.1 eV 쪽으로 증가함을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상은 Si과 질소보다는 Si와 산소의 결합력이 더 강하기 때문에 SiO_xN_y 박막에 포함되는 질소함량이 증가하면, Si과 산소의 결합이 점차 감소하면서 Si 2p 결합에너지 값도 감소하는 것으로 해석된다. 결국 진공조 내로 유입되는 질소량이 증가하면 Si과 산소의 결합율은 감소하고, Si과 질소와의 결합율은 증가하는 것으로 사료된다.

IV. 결 론

본 실험에서는 고주파 반응성 스퍼터링법으로 굴절률을 조절하여 평면도파로의 코어층에 이용할 수 있는 SiO_xN_y 막을 제작하였다. 진공조내로 유입되는 질소와 산소의 양을 조절하여 제작한 막의 경우 XRD 분석을 통해 비정질 막임을 확인하였고, 증착율은 질소는 없이 산소와 아르곤 가스만으로 증착한 경우에는 28.86 Å/min, 산소는 없이 질소와 아르곤만으로 증착한 경우 34.2 Å/min를 얻을 수 있었다. 굴절률 값은 질소 없이 증착할 경우와 질소만으로 증착한 경우 각각 1.454와 1.857을 얻을 수 있었다. 또한 질소량이 증가함에 따른 막의 화학적 조성변화를 FTIR과 X선 광전자 분광으로 조사하여 굴절률 증가에 대한 원인을 확인 할 수 있었다. 한편, 질소와 산소의 비는 일정하게 하고, 스퍼터링 수행시에 인가되는 고주파 출력을 변화시켜 제작한 막의 경우 증착율은 60 W에서 27 Å/min, 180 W에서는 134 Å/min을 얻을 수 있었고, 굴절률 값은 60 W에서 1.451, 180 W에서 1.842를 얻을 수 있었다.

이상과 같이 제작된 SiO_xN_y 박막의 굴절률 값은 1.45에서부터 약 1.8까지, 질소대 산소의 유량비나 시스템에 인가되는 고주파 출력을 변화시키면서 자유자재로 얻을 수 있는 특징을 갖고 있다. 따라서, 평면 도파로 설계 및 제작시에 신중하게 고려해야 하는 도파로 구조 변수중의 하나인 굴절률 제어를 상당히 자유롭게 할 수 있는 이점이 있다. 또한 저온 증착법인 스퍼터링 증착법을 사용하여 제작하였으므로 여러 종류의 다양한 재료들을 기판 재료로 사용할 수 있으며, 수소가 포함

된 가스를 사용하지 않으므로 OH기의 흡수손실에 대한 염려도 없고, 값이 싼 질소를 사용하므로 저렴한 비용으로 제작이 가능하다. 따라서, 적절한 설계와 시뮬레이션을 통하여 우수한 특성을 나타내는 평면 도파로의 코어층으로서 SiO_xN_y 박막의 사용이 가능함을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

- [1] E. M. Galant, R. R. Kharapko, A. S. Kurkov and A. L. Tomashuk, *J. Light. Tech.* **13**, 1471 (1995).
- [2] F. Bruno, M. del Guidice, R. Recca and F. Testa, *Appl. Opt.* **30**, 4560 (1991).
- [3] M. C. Gupta, *Handbook of Photonics* (CRC Press LLC, 1997).
- [4] 이형중, *전기전자재료학회* **11**, 240 (1998).
- [5] J. Szczyrbowski, K. Schmalzbauer and H. Hoffmann, "Optical properties of rough thin films", *Thin Solid Films.* **130**, 57 (1985).
- [6] A. R. Forouhi and I. Blooma, *Phys. Rev. B.* **34**, 7018 (1987).
- [7] 조현주, 박홍진, 황보창권, *응용물리.* **10**, 377 (1997).
- [8] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of Sputtering Deposition Technology* (NOYES 1990).
- [9] A. D. Yadav and M. C. Joshi, *Thin Solid Films.* **91**, 45 (1982).
- [10] T. S. Eriksson and C. M. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **60**, 2081 (1986).
- [11] H. T. Tang, W. N. Lennard, M. Zinke-Allmang, I. V. Mitchell, L. C. Feldman, M. L. Green and D. Brasen, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3473 (1994).
- [12] M. K. Lee, B. H. Lei and C. H. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, Part 2, L971 (1997).
- [13] J. A. Diniz, P. J. Tatsch and M. A. A. Pudenzi, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2214 (1996).
- [14] 정성훈, 김영호, 문동찬, 김선태, *전기전자재료학회지* **10**, 706 (1997).
- [15] D. S. A. Scharmann and R. Wolfart, *Thin Solid Films.* **155**, 301 (1987).

The preparation of SiO_xN_y thin films by reactive RF sputtering method

Seung Hyun Cho and Young Bok Choi

Access Network Lab, Korea Telecom, Taejon 305-348, Korea

Duck Hyun Kim, Sung Hoon Chung and Dong Chan Moon,

Dept. of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

Sun-Tae Kim

Dpet. of Materials Engineering, Taejon National University of Techonology, Taejon 300-717, Korea

(Received August 6, 1999, Revised manuscript received January 14, 2000)

The SiO_xN_y thin films were prepared on Si(100) by reactive RF sputtering method. The reactive gas ratio and the power were used as parameters for depositing SiO_xN_y thin flms. The properties of SiO_xN_y thin films were investigated by XRD, XPS, refractive index and extinction coefficient analyzer (n&k analyzer), and FTIR. It was found by the results of the x-ray diffraction measurement that SiO_xN_y thin films were grown to an amorphous structure. From the results of the XPS, and the n&k analyzer, it was found that refractive index was intended to increase with the increasement of the relative nitrogen contents of the SiO_xN_y thin films.