

Characterization of Silicon Nitride Coating Films

Cheolho Go, Bongseob Kim, Jondo Yun,*[†] and Kwangho Kim**

Department of Materials Engineering, Graduate School of Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

**Division of Materials Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received March 14, 2005; Accepted April 6, 2005)

Si-N 코팅막의 기계적 물성 및 구조 분석

고철호 · 김봉섭 · 윤준도*[†] · 김광호**

경남대학교 대학원 재료공학과

*경남대학교 신소재공학부

**부산대학교 재료공학부

(2005년 3월 14일 접수; 2005년 4월 6일 승인)

ABSTRACT

Silicon nitride coating films with various ratios of nitrogen to silicon contents were prepared and characterized. The film was coated on silicon substrate by sputtering method with changing nitrogen gas flow rate in a chamber. The nitrogen to silicon ratio was found to have values in a range from 0 to 1.4. Coated film was characterized with scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, electron probe microanalysis, nanoindentation scanning probe microscopy, x-ray photon spectrometry, and Raman spectrometry. Silicon nitride phase in all samples showed amorphous nature regardless of N/Si ratio. When N/Si ratio was 1.25, hardness and elastic modulus of silicon nitride film showed maximum with 22 GPa and 210 GPa, respectively. Those values decreased, when N/Si ratio was higher than 1.25. Raman spectrum showed that no silicon phase exist in the film. XPS result showed that the silicon-nitrogen bond was dominant way for atomic bonding in the film. The structure and property was explained with Random Bonding Model(RBM) which was consistent with the microstructure and chemistry analysis for the coating films.

Key words : Silicon nitride, Hardness, Elastic modulus, Non-stoichiometry, Nanoindentation

1. 서 론

질화규소는 다양한 기판상에 다양한 방법으로 증착이 가능하고 두께 및 질소 함량 조절에 의하여 전기적 성질을 제어할 수 있어서 마이크로전자소자의 층간 유전층, 패시베이션층, 박막트랜지스터의 게이트 유전체, 반도체의 산화공정 마스크, 광전소자의 브래그반사체 등에 사용된다.^{1,2)} 물리적 또는 화학적 방법으로 코팅된 질화규소막은 성막조건과 구조에 대하여 많은 연구가 진행된 바는 있지만³⁻¹¹⁾ 기계적 물성과 구조와의 관련성에 대한 이해는 아직 부족한 편이다.

질화규소는 절삭공구에 사용되는 질화 티타늄(TiN) 코팅막에 첨가되어 사용되기도 한다. 질화규소를 첨가하면 코팅막의 경도가 증가하는데 TiN 코팅막의 경도가 20 GPa

인데 반하여 Ti-Si-N 코팅막의 경도는 40 GPa 이상으로 나타났다. 경도 증가의 이유는 Ti-Si-N 코팅막의 미세구조가 입도가 작은 나노결정질의 TiN 입자로 구성되어 있기 때문이다.¹²⁻¹⁸⁾ Ti-Si-N과 TiN 각각의 코팅막을 투과전자현미경으로 관찰한 결과(Figs. 1, 2) 모두 TiN 결정질로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 여러 가지 규소함유량을 갖는 Ti-Si-N 코팅막의 경도를 측정된 결과(Fig. 3), 경도는 함유량 증가에 따라 증가하였으며 7.7%에서 최대값을 보이고 나서 점차 감소하였다. 규소 함유량의 증가에 따른 경도의 증가는 코팅막에 포함되어 있는 결정질 TiN 입자의 크기 감소로 설명할 수 있으며 7.7% 이상에서의 경도 저하는 입계 영역과 매트릭스를 차지하는 질화규소의 영향의 증가로 설명할 수 있을 것이다. 하지만, 매트릭스 효과를 이해하고 정량화하려면 질화규소 코팅막의 화학과 역학, 즉, 질화규소에서 질소의 함량과 기계적 물성과의 관계가 충분히 이해되어야 한다. 하지만 아직 이에 대한 연구가 부족한 편이다.

본 연구에서는 다양한 질소 대 규소(N/Si)비를 갖는 질

[†]Corresponding author : Jondo Yun
E-mail : jdyun@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2697 Fax : +82-55-248-5033

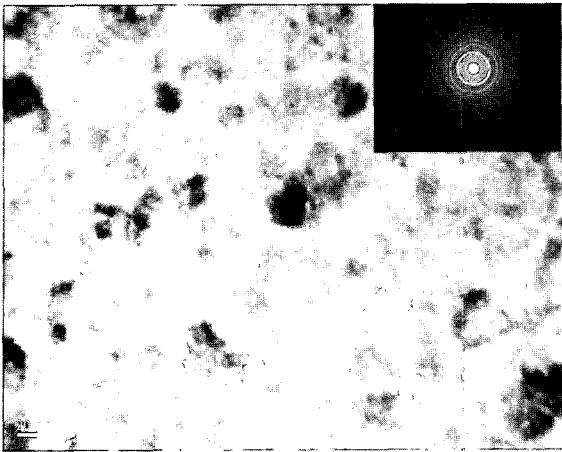


Fig. 1. TEM micrograph of Ti-Si-N coating film. Inset is a diffraction pattern from the film.

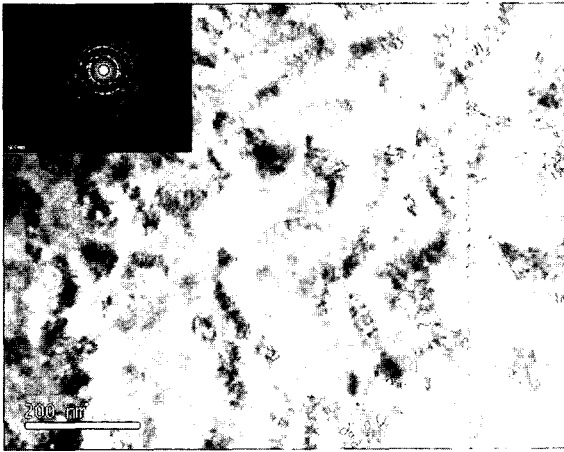


Fig. 2. TEM micrograph of TiN coating film. Inset is a diffraction pattern from the film.

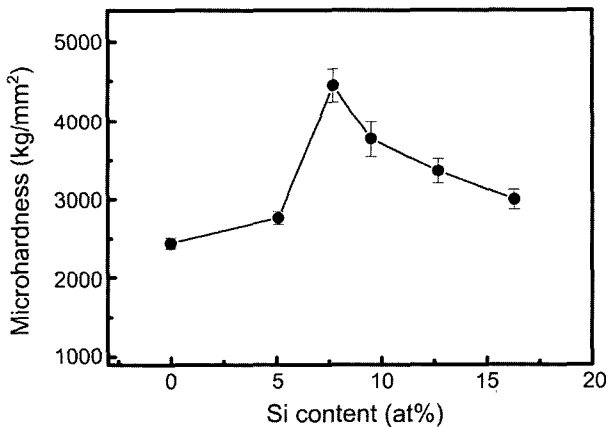


Fig. 3. Change in hardness of Ti-Si-N thin film with silicon content.

화규소 박막을 제조하였고 그 물성과 구조를 조사하였다. 특히 질화규소 박막의 결정성, 정량성, 유리(free) 규소의 존재유무, 기계적 성질, 등에 주의를 기울이며 물성과 구조와의 상관관계를 연구하였다.

2. 실험 방법

여러 가지 질소 대 규소(N/Si) 비를 갖는 질화규소 박막을 규소 기판 상에 스퍼터링 방법으로 코팅하였다. 진공 챔버 내에서 규소 타겟과 낮은 압력의 질소 분위기를 사용하며 300°C의 기판 온도와 -100 V의 바이어스 전압의 조건으로 1시간 동안 코팅공정을 실시하였다. 질소 함량을 조절하기 위하여 챔버 내의 질소와 아르곤의 비를 두 가지 방법으로 변화시키며 코팅하였다. 첫째 방법은 아르곤을 20 sccm으로 고정하면서 질소를 0에서 60 sccm까지 변화시키는 것이었으며 둘째 방법은 전체 유량을 80 sccm으로 고정하면서 질소 대 아르곤 비를 0에서 3.0까지 변화시키는 것이었다. 후자의 방법에 의하면 질소가 0에서 60 sccm, 아르곤이 80에서 20 sccm까지 변화되었다.

코팅된 질화규소 박막은 전계방사형 주사전자현미경분석(FESEM), 투과전자현미경분석(TEM), 전자프로브 미세분석(EPMA), 나노인덴테이션분석(NI), 원자간력 현미경분석(AFM), 엑스선광전자분광분석(XPS), 라만분광분석(Raman)의 다양한 방법으로 특성평가를 실시하였다. 주사전자현미경으로는 박막의 단면과 표면을 관찰하였으며 투과전자현미경으로는 단면과 계면 내부를 관찰하였다. EPMA로 박막의 성분을 조사하였으며 나노인덴테이션 분석으로 박막의 경도와 탄성계수를 조사하였다. 원자 결합상태를 보기 위하여 XPS와 라만분석을 행하였으며 원자간력 현미경분석으로 50 × 50 μm² 크기의 표면 영역을 관찰하고 표면 거칠기를 조사하였으며 압흔 형상을 관찰하였다.

3. 결 과

스퍼터링 공정중에 챔버내 질소와 아르곤 가스의 유속비(또는 혼합비, flow rate)를 여러 가지로 다르게 하여 다양한 질소 대 규소(N/Si)비를 갖는 박막의 제조를 시도하였다. 제조한 박막의 질소와 규소 성분을 전자탐침현미경(EPMA)으로 정량 분석하였다. 분석 결과, 제조한 박막의 질소/규소 성분비는 가스 총량의 유속을 일정하게 하면서 질소 유속을 바꾸든 아르곤 유속을 일정하게 하면서 질소 유속을 바꾸든 상관없이 공정 중의 질소/아르곤 유속비의 함수인 것이 밝혀졌다(Fig. 4). 정량분석으로 결정된 질소/규소 성분비는 0.01 - 1.42의 범위로 나타났다. 질소와 규소 사이의 정량화합물은 질화규소(Si₃N₄)로 질소/규

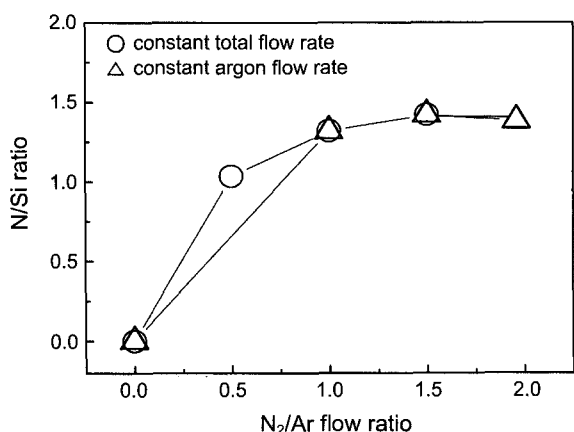


Fig. 4. Change in the ratio of nitrogen to silicon contents in silicon nitride films with changing ratios of N₂/Ar flow rate for sputtering process.

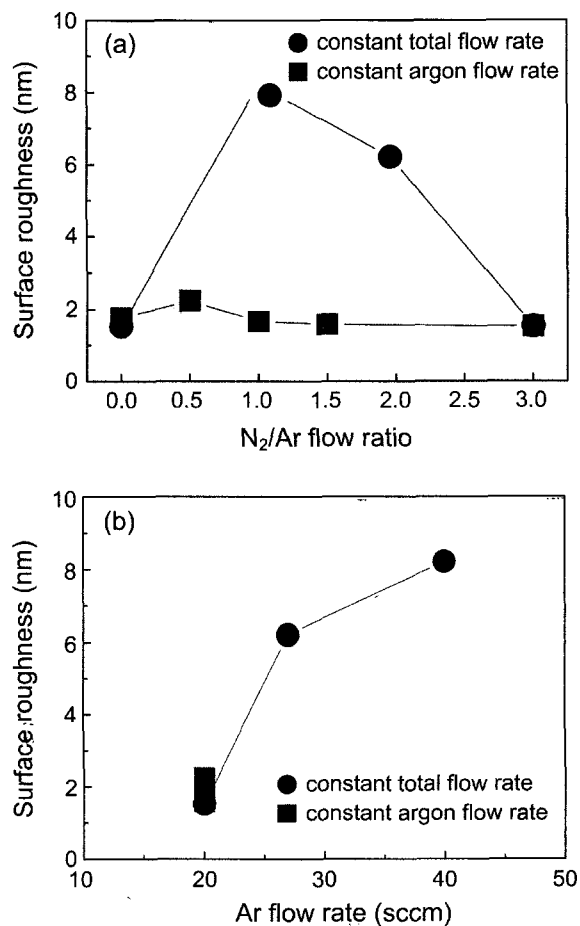


Fig. 5. Change of surface roughness of silicon nitride coating films with a change of ratio of nitrogen to argon flow rate.

소 성분비가 1.33에 해당하므로 제조한 박막은 비정질성을 갖고 있으며 SiN_x의 화학식으로 표현할 수 있을 것이다.

다양한 질소 대 아르곤 가스 유속비에 따라 제조된 질화규소 박막의 표면 거칠기는 Fig. 5에 나타내었다. 아르곤 유속을 20 sccm으로 고정한 박막이 전체 유속을 80 sccm으로 고정한 박막보다 더 평평한 것으로 나타났다. 이 데이터를 Fig. 5(b)와 같이 재배열하여 보면 표면 거칠기는 아르곤 유속의 함수인 것을 알 수 있었다. 즉 아르곤 유속이 20 sccm에서 40 sccm으로 증가할 경우 표면 거칠기는 2 nm에서 8 nm로 증가하여 아르곤 유속이 증가하면 스퍼터링 공정이 불안정해진다는 것을 보여주고 있다.

제조한 박막의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다 (Fig. 6). 제조한 박막은 1-2 nm의 두께를 하고 있었고 질소나 아르곤의 유속과 상관없이 모든 파단면은 전형적인 취성파괴의 모습을 하고 있어서 박막이 비정질인 것을 암시하고 있다. Fig. 6(a)와 (b)의 물결 무늬는 파괴가 아래쪽 기판에서 시작되어 박막으로 전파되었기 때문에 기판인 규소 단결정이 파괴될 때 균열이 취약한 결정면을 따라 비스듬히 전파하면서 발생하는 벽개면을 따라 형성되었기 때문인 것으로 보인다. 제조한 박막의 단면을 투과전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 7에 N/Si 성분비가 1.03인 박막의 미세구조, 전자회절도형 및 EDS 스펙트럼을 실었다. 박막의 내부에 콘트라스트가 전혀 존재하지 않았고 회절도형이 퍼진 환상을 하고 있으므로 박막은 비정질이며 결정질 규소는 존재하지 않는 것으로 분석되었다.

Fig. 8은 나노인덴테이션 방법으로 분석한 박막의 탄성계수와 경도를 질소/규소 성분비의 함수로 나타낸 것이다. 질소/규소 성분비가 증가하면 기계적 물성도 증가하다가 1.25에서 최대를 나타내고 그 이상에서는 감소함을 보여주고 있다. 질소/규소비가 1.25일 때, 탄성계수와 경도값은 각각 207과 22 GPa이었다.

박막내의 원자 결합상태를 조사하기 위하여 엑스선 광전자 분광분석(XPS)을 하였다. Fig. 9는 박막에서 얻은 규소 피크를 나타낸 것으로 0.01에서 1.42로 질소/규소비가 증가함에 따라 규소의 원자간 결합력이 99 eV에서 101.5 eV로 증가하는 모습을 보이고 있다. 99 eV는 규소-규소 결합력에 해당하며 101.5 eV는 규소-질소 결합력에 해당하므로 원자 결합이 Si-Si에서 Si-N 형태로 전환되었음을 의미한다.

4. 고 찰

N/Si 성분비가 0.01일 경우는 규소에 해당하므로 Fig. 8의 기계적 물성은 규소의 탄성계수 144 GPa과 경도 10.3 GPa의 값을 따라가고 있다. 비정질 규소의 경우 규소 5개로 이루어진 Si-Si₄ 사면체 구조를 단범위 규칙성 기본요소로 갖고 있는데 질화규소도 같은 기본구조를 갖고 있으

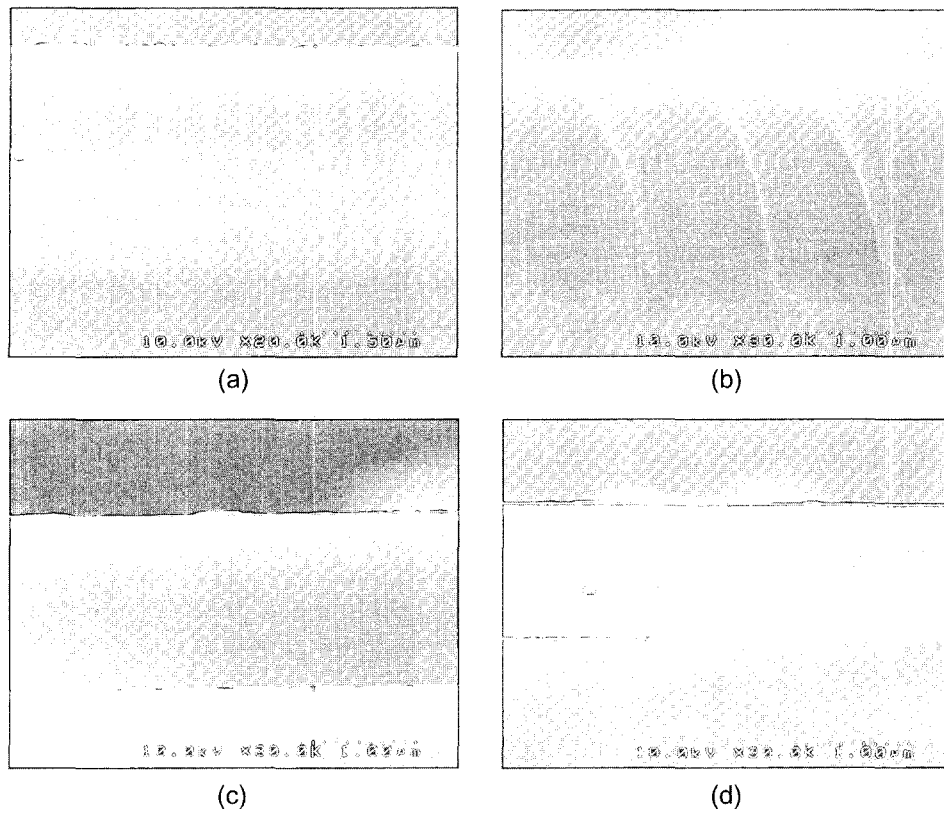


Fig. 6. SEM micrographs of silicon nitride films with various ratios of nitrogen to argon gas flow rate : (a) 0:20, (b) 30:20, (c) 40:40, (d) 53:27.

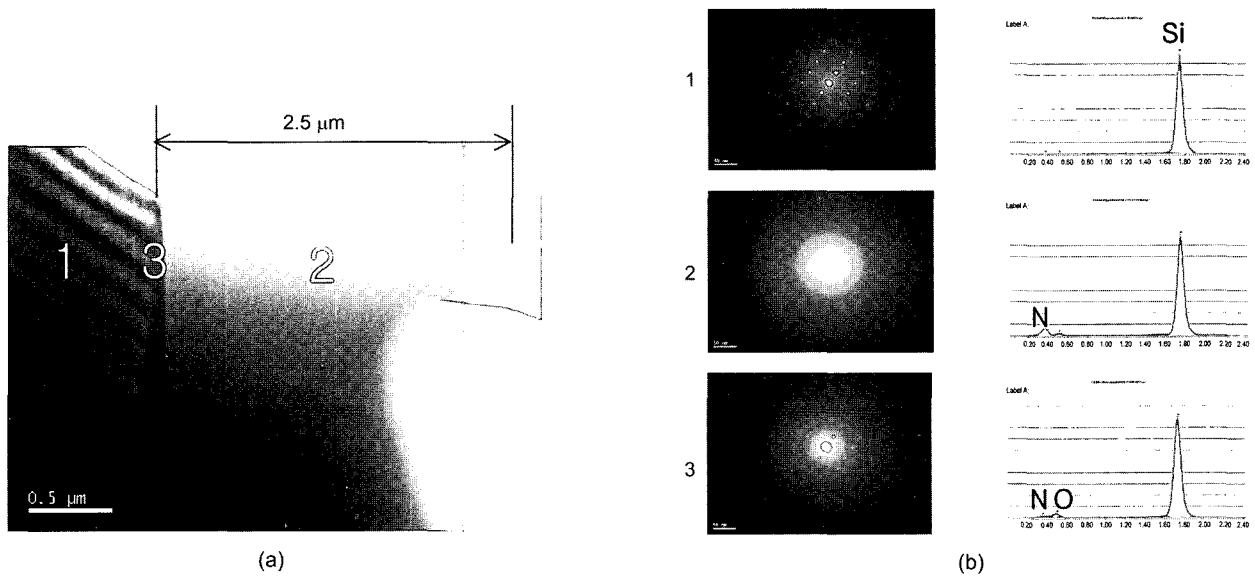


Fig. 7. (a) TEM micrographs of cross-section of silicon nitride thin film (N/Si=1.03) and (b) selected area diffraction pattern and energy dispersive x-ray spectrometry (EDS) spectrum of three areas, 1: substrate, 2: film, 3: interface.

므로 질소량이 증가하면 사면체 꼭지점에 있는 규소원자가 질소원자로 대체된다.¹⁹⁾ 그러면 규소-규소 결합보다 더

강한 규소-질소 결합의 개수가 증가하고 Fig. 9의 결합에너지 증가에서 보이고 있듯이 결합력이 증가하여 기계적

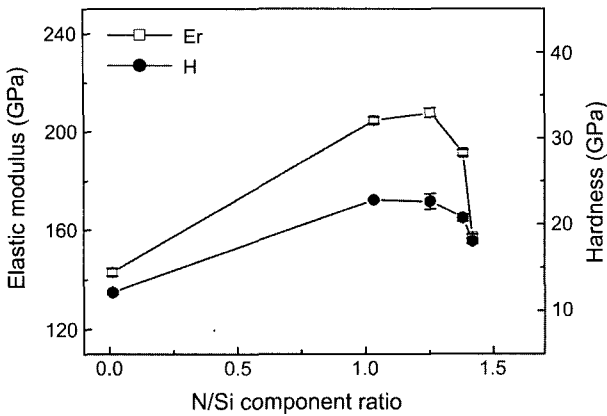


Fig. 8. Change in hardness(H) and reduced elastic modulus(Er) of silicon nitride films with changing ratio of N/Si contents in the film.

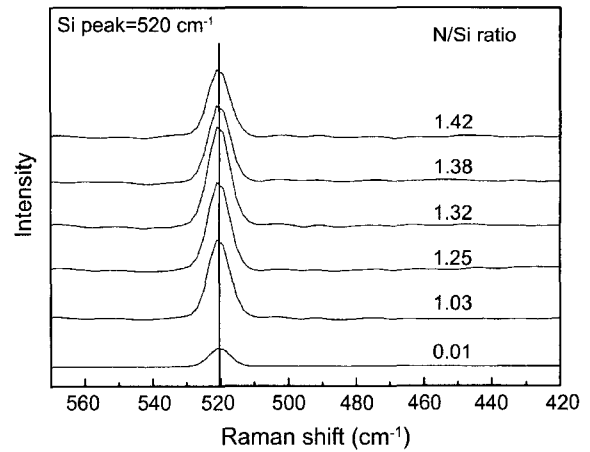


Fig. 10. Silicon peaks at 520 cm^{-1} obtained by Raman spectrometry for Si-N films with a various ratios of N/Si content showing no shift of peak from the original position.

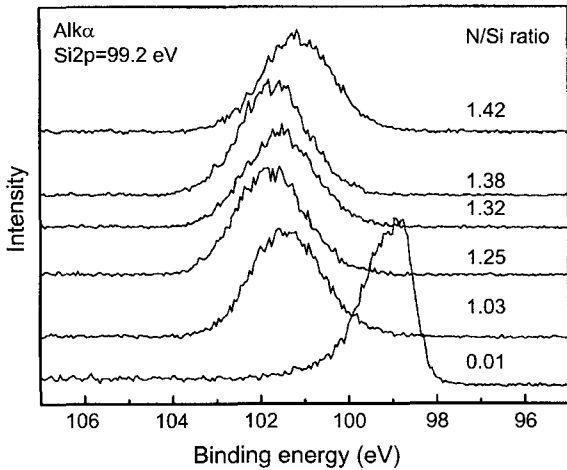


Fig. 9. Peaks obtained by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for silicon nitride film with various N/Si ratios from 0.01 to 1.42.

물성값의 증가를 가져오게 된다. 질소/규소비가 결정질 질화규소(Si_3N_4)의 정량비 1.33에 도달하면 규소 원자 주변에는 질소만이 존재하게 되고 결국 규소-규소 결합이 없이 규소-질소 결합만이 존재하게 될 것이다. 따라서 이 근방에서 기계적 물성값은 최대를 갖게 될 것이다. 정량비 1.33을 넘게 되면 규소 자리가 질소로 채워지고 규소-질소 결합이 일부 질소-질소 결합으로 바뀌면서 결합력의 급격한 약화를 가져오게 되고 기계적 물성도 급격히 저하한다. Fig. 8의 나노인덴테이션 결과에서 성분비가 1.33이 아니라 1.25에서 최대값을 나타내는 것은 박막이 스퍼터링 공정으로 제조하여 비평형 상태일 가능성이 높고 또한 결정구조도 비정질 상태이므로 1.33의 성분비하에서도 모든 결합이 Si-N으로만 이루어지지 않고 부분적으로 Si-N 결합이 N-N 결합과 Si-Si 결합으로 대체될 가능성이 있

기 때문으로 여겨지며 따라서 1.33 보다 낮은 값에서 최대값을 나타내는 것으로 생각된다.

N/Si 성분비가 1.33 보다 작을 때는 규소-규소 결합이 존재하므로 비정질 SiN_x 의 가능성 이외에도 나노 크기의 유리(free) 규소상이 존재할 가능성이 있다. 필립²⁰⁾의 랜덤결합 모델(RBM: Random Bonding Model)은 기본요소를 $\text{Si-Si}_{4-n}\text{N}_n$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$)으로 표시하며 Si-Si_4 , $\text{Si-Si}_3\text{N}$, $\text{Si-Si}_2\text{N}_2$, Si-SiN_3 , Si-N_4 와 같이 규소 주변에 질소와의 다양한 결합배위수를 가정하는 것과는 달리 템킨²¹⁾의 정량통계모델(SSM: Stoichiometric Statistical Model)에서 Si와 Si_3N_4 의 원자적 혼합물로 가정할 때의 경우를 예상해 볼 수 있다. 이 가능성은 기계적 물성 데이터와 부합하는 부분이 있는데 N/Si 비가 증가할 때 Si-N 원자 결합 배위수의 증가 때문으로 보아도 그렇지만 나노 결정 규소의 감소 때문으로 보아도 N/Si 성분비가 1.25 이하에서 기계적 물성이 저하할 것으로 예상되기 때문이다. 이 부분에 대한 확인을 위하여 투과전자현미경 분석을 시행하였다. TEM 분석에서 규소 회절도형은 존재하지 않으므로 나타나 마이크로 규모의 규소는 존재하지 않으므로 확인되었다. 하지만 TEM으로 확인할 수 없는 중범위의 규칙성을 갖는 나노 크기의 규소상이 존재할 가능성은 여전히 있을 것이다. 나노 크기의 규소상의 존재의 가능성을 라만 분광분석을 통하여 조사하였다.²²⁻²⁵⁾ 각각의 질화규소 박막에 대하여 라만 분석한 결과(Fig. 10), 기판으로부터 발생한 규소피크가 520 cm^{-1} 의 제 위치에서 관찰되었다. 나노크기의 규소가 존재할 경우는 피크의 이동이 예상되는데 반하여 본 결과에서는 피크의 이동이 전혀 없으므로 박막에 나노 크기의 규소가 존재하지 않음을 확인할 수 있었다. 결국 질화규소의 원자적 구조는 질

소와 규소가 다양한 배위수를 갖는 랜덤결합모델과 부합하며 N/Si비의 증가에 따른 기계적 물성증가는 Si-N 결합의 증가로 설명할 수 있었다.

5. 결 론

여러 가지 질소/아르곤 유속비에서 스퍼터링으로 질화 규소 박막을 제조하였고, 그 특성을 평가하였다.

1. 제조한 박막은 질소/규소 비가 정량비 1.33을 벗어나 0.01에서 1.42의 범위의 값을 갖는 비정량성을 나타내었으며 질소/규소 비에 관계없이 비정질이었다.

2. 질소/규소 성분비가 증가하면 박막의 탄성계수와 경도가 증가하였고 성분비가 1.25에 도달하였을 때 최대값인 207 GPa과 22 GPa을 갖고 그 이상에서는 감소하였다.

3. 기계적 물성의 변화는 필립의 랜덤결합모델(RBM)과 부합하였다. 질소량 증가에 따른 기계적 물성의 향상은 약한 Si-Si 결합이 강한 Si-N 결합으로 전환되었기 때문이다. TEM과 라만 분석을 통하여 박막내 유리(free) 규소는 존재하지 않음을 밝혀 내었고 따라서 템킨의 정량통계모델(SSM)은 적용될 수 없음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2004학년도 경남대학교 학술논문게재연구비 지원으로 이루어졌음. 또한 본 논문의 XPS 분석에 기술적 지원을 해 준 부산 기초과학지원연구원의 원미숙 박사께 감사드립니다.

REFERENCES

- J. Finster, E.-D. Klinkenberg, and J. Heeg, "ESCA and SEXAFS Investigations of Insulation Materials for ULSI Microelectronics Vacuum," *41* [7-9] 1586-89 (1990).
- V. Gottschalch, R. Schmidt, B. Rheinlander, D. Pudis, S. Hardt, J. Kvietkova, G. Wagner, and R. Franzheld, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ Bragg Reflectors," *Thin Solid Films*, **416** 224-32 (2002).
- G. M. Ingo, N. Zaccchetti, D. della Sala, and C. Coluzza, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on the Chemical Structure of Amorphous Silicon Nitride (a-SiN_x)," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A7** [5] 3048-55 (1989).
- R. Padmanabhan and N. C. Saha, "X-Ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopy Studies of Photochemical Vapor Deposition Silicon Nitrides," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A6** [4] 2226-31 (1988).
- I. Umezu, T. Yamaguchi, K. Kohno, M. Inada, and A. Sugimura, "Preparation of SiN_x Film by Pulsed Laser Ablation in Nitrogen Gas Ambient," *Appl. Surf. Sci.*, **197-198** 376-78 (2002).
- E. Dehan, P. Temple-Boyer, R. Henda, J. J. Pedroviejo, and E. Scheid, "Optical and Structural Properties of SiO_x and SiN_x Materials," *Thin Solid Films*, **266** 14-9 (1995).
- H. Matsuki, K. Hoshino, T. Taguchi, Y. Ueno, and T. Hattori, "Analysis of Plasma-Deposited SiN_x Films Using XPS," *Techn. Report Inst. Electronics, Information, and Comm. Engr.*, **93** [46] 25-30 (1993).
- J. Masek and J. J. Mares, "Model of Inactive Nitrogen Incorporation in Amorphous Silicon: Nitridated Vacancy," *Phys. Status Sol. B*, **135** [1] K33-K38 (1986).
- H. Kakinuma, M. Mohri, M. Sakamoto, and T. Tsuruoka, "Structural Properties of Polycrystalline Silicon Films Prepared at Low Temperature by Plasma Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **70** [12] 7374-81 (1991).
- G. M. Ingo and N. Zaccchetti, "XPS Investigation on the Growth Model of a-SiN_x and Silicon and Nitrogen Chemical Bondings," *High Temp. Sci.*, **28** 137-51 (1990).
- J. Robertson, "The Electronic Properties of Silicon Nitride," *Phil. Mag. B*, **44** [2] 215-37 (1981).
- S. Veprek and A. S. Argon, "Mechanical Properties of Superhard Nanocomposites," *Surf. and Coat. Tech.*, **146-147** 175-82 (2001).
- N. Niederhofer, P. Nesladek, H. D. Mannling, K. Moto, S. Veprek, and M. Jilek, "Structural Properties, Internal Stress and Thermal Stability of nc-TiN/a-SiN , nc-TiN/Ti-Si_x and $\text{nc-(Ti}_{1-y}\text{Al}_y\text{Si}_x\text{)N}$ Superhard Nanocomposite Coatings Researching the Hardness of Diamond," *Surf. and Coat. Tech.*, **120-121** 173-78 (1999).
- J. Patscheider, T. Zehnder, and M. Diserens, "Structure-Performance Relations in Nanocomposite Coatings," *Surf. and Coat. Tech.*, **146-147** 201-08 (2001).
- M. Diserens, J. Patscheider, and F. Levy, "Improving the Properties of Titanium Nitride by Incorporation of Silicon," *Surf. and Coat. Tech.*, **108-109** 241-46 (1998).
- F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, T. Gnardeau, J. Pacaud, J. P. Riviere, and A. Traverse, "Structural Transitions in Hard Si-Based TiN Coatings: The Effect of Bias Voltage and Temperature," *Surf. and Coat. Tech.*, **146-147** 274-79 (2001).
- F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J. P. Riviere, A. Cavaleiro, and E. Alves, "Characterization of $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$ Nanocomposite Films," *Surf. and Coat. Tech.*, **133-134** 307-13 (2000).
- S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H. D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger, and A. Bergmaier, "Composition, Nanostructure, and Origin of the Ultrahardness in $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4/\text{a-}$ and nc-TiSi_2 Nanocomposites with $H_v = 80$ to ≥ 105 GPa," *Surf. and Coat. Tech.*, **133-134** 152-59 (2000).
- J. Petalas and S. Logothetidis, "Tetrahedron-Model Analysis of Silicon Nitride Thin Film and the Effect of Hydrogen and Temperature on their Optical Properties," *Phys. Rev. B*, **50** [16] 11801-16 (1994).
- H. R. Philipp, "Optical and Bonding Model for Non-Crystalline SiO_x and SiO_xN_y Materials," *J. Non-Crystalline Solids*, **8-10** 627-32 (1972).
- R. J. Temkin, "An Analysis of the Radial Distribution Function of SiO_x ," *J. Non-Crystalline Solids*, **17** [2] 215-30 (1975).
- V. A. Volodin, M. D. Efremov, V. A. Gritsenko, and S. A.

- Kochubei, "Raman Study of Silicon Nanocrystals Formed in SiN_x Films by Excimer Laser or Thermal Annealing," *Appl. Phys. Lett.*, **73** [9] 1212-14 (1998).
23. J. Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Lduwing, K. Zhang, and X. Xie, "Raman Shifts in Si Nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, **69** [2] 200-02 (1996).
24. H. Hayashi, K. Wakita, Y. Nakayama, and T. Kawamura, "Nano-Crystalline Silicon in a- SiN_x :H Films," *Tech. Report Inst. Electronics, Infomation, and Comm. Eng.*, **91** [362] 45-9 (1991).
25. Z. Igbal, S. Vepick, A. P. Webb, and P. Capezzuto, "Raman Scattering from Small Particle Size Polycrystalline Silicon," *Solid State Comm.*, **37** 993-96 (1981).