

플렉서블 디스플레이 적용을 위한 저온 실리콘 질화막의 N₂ 플라즈마 처리 영향

김성종¹, 김문근¹, 권광호¹, 김종관^{2,a}

¹ 고려대학교 제어계측공학과

² 안양대학교 전기·전자공학과

Influence of Nitrogen Plasma Treatment on Low Temperature Deposited Silicon Nitride Thin Film for Flexible Display

Seongjong Kim¹, Moonkeun Kim¹, Kwang-Ho Kwon¹, and Jong-Kwan Kim^{2,a}

¹ Department of Control and Instrumentation Engineering, Korea University, Sejong 339-700, Korea

² Department of Electrical and Electronic Engineering, Anyang University, Anyang 430-714, Korea

(Received October 8, 2013; Revised December 9, 2013; Accepted December 11, 2013)

Abstract: Silicon nitride thin film deposited with Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition was treated by a nitrogen plasma generated by Inductively Coupled Plasma at room temperature. The treatment was investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Atomic Force Microscopy on the surface at various RF source powers at two RF bias powers. The amount of hydrogen was reduced and the surface roughness of the films was decreased remarkably after the plasma treatment. In order to understand the causes, we analyzed the plasma diagnostics by Optical Emission Spectroscopy and Double Langmuir Probe. Based on these analysis results, we show that the nitrogen plasma treatment was effective in the improving of the properties silicon nitride thin film for flexible display.

Keywords: Plasma nitridation, Silicon nitride, Thin film, Low temperature, Flexible display, ICP, PECVD, FT-IR, AFM, OES, DLP

1. 서론

박막 트랜지스터 (thin film transistor, TFT)는 박막 디스플레이의 제작을 위한 필수 소자이며, 박막 트랜지스터의 절연체 층으로 실리콘 질화막 (silicon

nitride, SiN)가 많이 활용되고 있다. 실리콘 질화막은 TFT array가 있는 유리 기판과 color filter가 있는 유리 기판 사이에 적용되며 [1,2], 양질의 실리콘 질화막은 일반적으로 SiH₄, SiCl₂H₂ 그리고 NH₃를 사용하여 고온 (700~800°C)에서 만들어진다.

현재 디스플레이용 기판은 대부분 유리를 사용한다. 그러나 최근 주목받고 있는 플렉서블 디스플레이는 얇고 유연한 기판을 통해 휘거나, 구부릴 수 있는 기판을 요구한다. 이와 같은 조건을 충족시키기 위해 적합한 기판의 소재가 필요하며, 기존 사용되어오던 유리 기판의 한계에 따라 플라스틱 기판을 이용한 연

a. Corresponding author: jkkim@anyang.ac.kr

구가 활발히 진행되고 있다 [3,4].

플라스틱 기판에 소자를 안정적으로 제작하기 위해서 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 방법을 통해 제작된 실리콘 질화막이 많이 사용된다. PECVD는 저온에서 빠른 증착이 가능하고 단차 피복 (step coverage)이 좋은 장점을 가진다 [5]. 그러나 플렉서블 디스플레이에 사용되는 실리콘 질화막은 300°C 이하에서 PECVD 방법으로 만들어지고, 플라스틱 기판은 유리 (690°C)에 비해 유리전이 온도 (glass transition temperature)가 낮아 저온 공정이 필요하다. 따라서 이러한 저온 공정에서의 실리콘 질화막 표면 특성 연구가 활발히 진행되고 있다 [6-9]. 저온 공정 시, SiH_4 와 NH_3 혼합 가스를 사용하면 Si-H 결합과 N-H 결합의 형태를 지닌 비정질 (amorphous) 구조를 갖게 되어 박막에 많은 양의 수소 결합을 갖게 된다. [10]. 많은 양의 수소 결합은 소자 특성 저하의 원인이 되므로 이를 제거하기 위하여 플라즈마 처리 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [11-13].

초기 플라즈마 처리 실험은, 실리콘 질화막을 높은 온도에서 다양한 질소 함유 가스 (NO , N_2O , NH_3 , N_2)에 노출시켰고, 기판을 높은 온도에서 유지시켰기 때문에 저온 공정 시, 플라즈마 가열 (plasma heating)은 고려되지 않았다 [14]. 그리고 저온에서 낮은 에너지를 갖는 N_2 이온을 이용한 후처리 방식으로는 많은 땀글링 본드 (dangling bond)를 제거하지 못하며 이러한 결과, 박막의 특성 개선 효과가 미미하다 [14,15]. 그러나 플라스틱 기판에 RF source power (W_{source})와 RF bias power (W_{dc})를 증가시켜 주며 공급할 때, 열 효과와 이온 충격 (ion bombardment)이 발생되어 위의 문제를 개선할 수 있다.

본 연구에서는 기판이 플라즈마에 의해 가열되는 것을 고려하여, 상한점 온도 한계성과 상온에서 실리콘 질화막 표면의 유도 결합 플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP) 효과를 연구하였다. W_{source} 와 W_{dc} 가 플라즈마의 밀도와 에너지를 제어하는데 사용될 수 있기 때문에, W_{source} 와 W_{dc} 를 외부 변화 변수로 사용하였다. 이러한 결과를 기반으로 박막 표면 특성의 변화를 설명하였다.

2. 실험 방법

실리콘 질화막은 p형 (100) 실리콘 웨이퍼 조각에

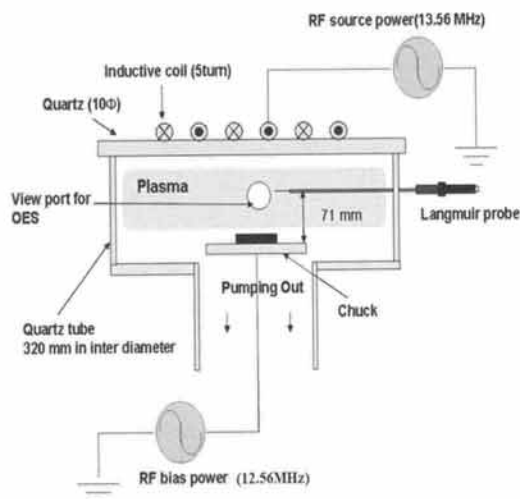


Fig. 1. Schematic ICP system.

증착하였고, 표준 RCA 세정을 진행하였다. 반응로에 넣어 증착하기 전, 실리콘 표면에 존재하는 산화막을 제거하기 위해 불산 (5% HF)으로 식각하였다. 공정 조건은 400 mTorr의 반응로 압력, 500 W의 Input power, 상온에서 $\text{SiH}_4:\text{NH}_3:\text{N}_2=10:160:100$ 가스 비율로 PECVD 방법을 이용하여 실리콘 질화막을 증착하였고, 특성 분석을 위해 20 nm로 동일하게 증착하였다. Spectroscopic ellipsometer와 두께 측정기를 사용하여 박막의 두께를 측정하였다.

플라즈마 처리 및 진단 실험은 그림 1과 같이 원통형 석영 평면 유도 결합 플라즈마 반응로에서 수행되었다 [16]. 플라즈마는 5차례 감긴 구리 코일에 연결된 13.56 MHz의 전원 공급 장치를 사용하였다. 코일은 반응로의 상단에 위치하였고, 10 nm 두께의 수평 석영 창으로 플라즈마 영역으로부터 분리되었다. 약 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 샘플은 negative dc bias를 제어할 수 있는 12.56 MHz의 전원 공급 장치에 연결된 전극 바닥에 배치했다. 실험은 입력 변수의 고정 세트로 실행되었다. 10 mTorr의 가스 압력 (p), 400~800 W의 W_{source} , 60 W와 120 W의 W_{dc} , 50 sccm의 총 가스유량, 2분의 총 공정시간, N_2 를 이용한 유도 결합 플라즈마는 N-H 결합을 줄이고 박막의 표면 거칠기를 개선하기 위해 사용되었다. 박막의 결합 구조는 FT-IR (fourier transform infrared spectrometer)로 분석하였다. 반응로 내의 플라즈마 활성종을 분석하기 위해 0~1,000 nm의 파장 범위의 OES (optical emission spectroscopy)를 사용하였다. DLP (double langmuir

probe)를 사용하여 플라즈마 내의 양이온 밀도 (positive ion density, N_p) 및 전자 온도 (electron temperature, T_e)를 측정하였다. 박막의 거칠기는 AFM (atomic force microscope)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

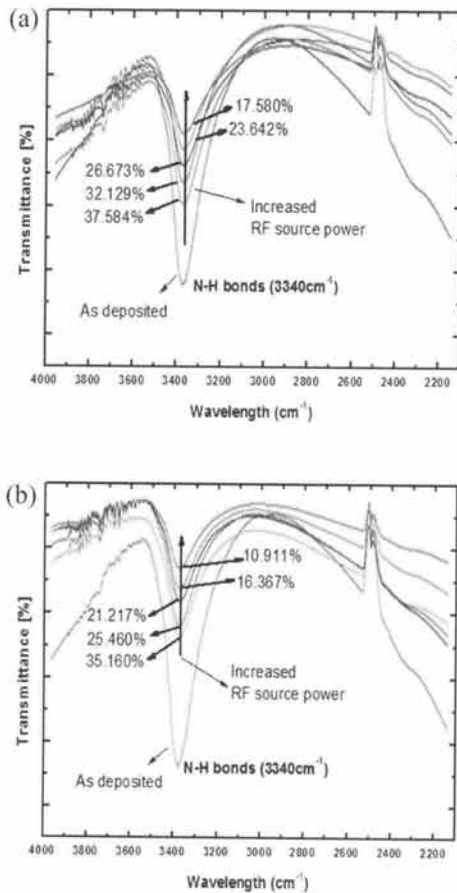


Fig. 2. FT-IR spectrum of variation of RF power increased at (a) fixed bias power 60 W and (b) fixed bias power 120 W.

W_{source} 를 증가시키면 플라즈마가 활성화 되어 N_2^+ 및 N^+ 계열 종들이 증가하여 화학적인 결합이 늘어나고, W_{dc} 를 증가시키면 물리적인 이온 충격의 힘이 강해진다. 고정된 W_{dc} 가 60과 120 W일 때, W_{source} 를 400, 500, 600, 700, 그리고 800 W로 변화시켜 실리콘 질화막 처리를 하였다. W_{dc} 가 120 W를 초과하면, 너무 많은 에너지가 박막에 전달되어 박막의 특성을 저

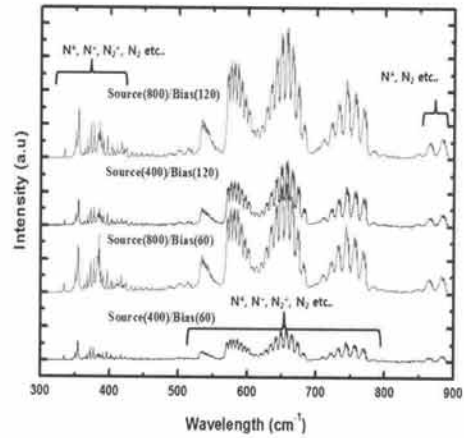


Fig. 3. OES spectrum as function of source and bias power variation.

하시키기 때문에 W_{dc} 의 한계는 120 W로 두었다. 그림 2의 (a)와 (b)는 FT-IR 장비를 이용하여 RF power 변화에 따른 N-H 결합 ($3,340\text{ cm}^{-1}$)과 Si-H 결합 ($2,190\text{ cm}^{-1}$)의 투과율을 분석하였다. W_{source} 와 W_{dc} 가 증가하면 N-H 결합과 Si-H 결합이 감소하는 것을 알 수 있다. N-H 결합과 Si-H 결합이 감소하면 상대적으로 N-N 결합, N-Si 결합, Si-Si 결합이 증가할 것으로 판단된다. W_{source} 와 W_{dc} 의 변화에 따른 N-H 결합과 Si-H 결합의 감소는 저온 범위의 실리콘 질화막 특성에 대한 중요한 결과이다 [17-19].

그림 3은 W_{source} 와 W_{dc} 가 증가할 때의 N_2 플라즈마의 OES 스펙트럼을 보여준다. W_{dc} 가 고정되었을 때, W_{source} 의 증가하면 N^+ , N_2^+ 의 피크 강도 (peak intensity)가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 W_{source} 가 고정되었을 때, W_{dc} 가 증가하면 약간의 피크 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 피크 강도 증가 경향은 고밀도 플라즈마 발생에 기인 한 것으로 설명할 수 있고 N-H 결합과 Si-H 결합 감소에 영향을 주는 것을 알 수 있다. 활성화된 플라즈마는 반응 입자를 더 발생시키고, 반응 입자는 박막에 영향을 끼친다. N_2 분자와 N 원자 종으로부터 방출된 N_2^+ 및 N^+ 계열 종들이 많아진다는 것은 실리콘 질화막과 반응할 확률이 높아진다는 것을 의미한다 [20-24].

N_2 플라즈마 내의 분석을 위해서, 플라즈마 매개 변수 및 활성종 특성에 대한 자료가 필요하다. 그러나 OES는 플라즈마 내 입자 움직임의 수량적 정보를 분석할 수 없기 때문에 DLP를 사용하여 양이온 밀도와 전자 온도 변화에 대해 분석하였다.

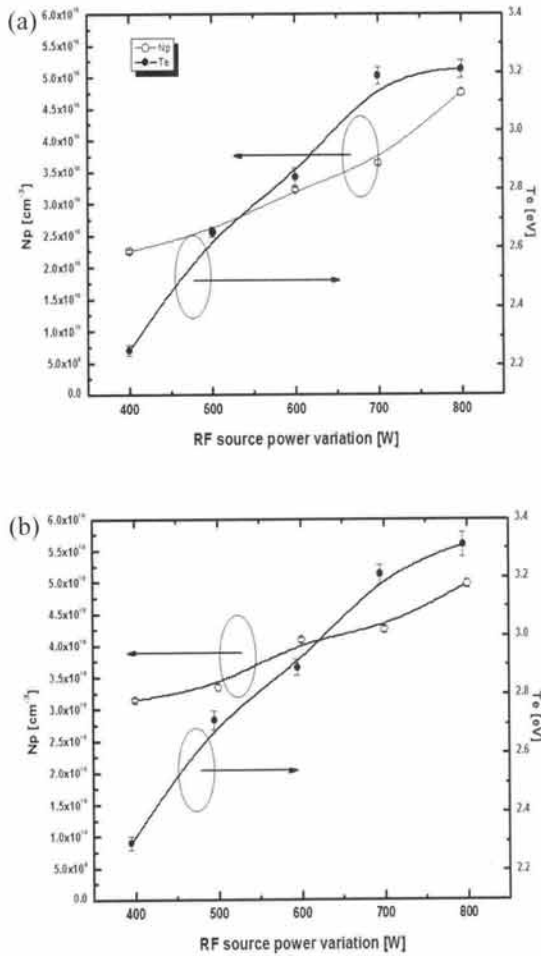


Fig. 4. Measured total positive ion density and electron temperature as function of RF source and bias power variation in N_2 plasma ((a) $W_{dc}=60$ W, (b) $W_{dc}=120$ W).

그림 4는 W_{source} 와 W_{dc} 에 증가에 의한 플라즈마 내 입자의 특성을 보여준다. W_{source} 가 800 W까지 증가할 때, 양이온 밀도와 전자 온도가 일정하게 증가했다. 고정 W_{dc} 가 60 W와 120 W에서 W_{source} 의 범위가 400~800 W일 때, 두 곡선이 매우 비슷한 경향을 갖는다. 위의 경향은 다음과 같이 설명할 수 있다. W_{source} 의 증가는 N_2 분자의 분리를 촉진시키기 때문에 플라즈마 내에 많은 양의 분리된 입자를 갖는다. N 계열이 풍부한 플라즈마 (nitrogen-rich) 내에서 가장 중요한 분리 입자는 N_2 에 비해 높은 여기 및 이온화와 낮은 단면도를 갖는 중성 질소 (neutral nitrogen)이다. RF power 증가 효과와 유사하게, 질소 함량의 증가 (nitrogen-rich)는 충돌 전자 에너지

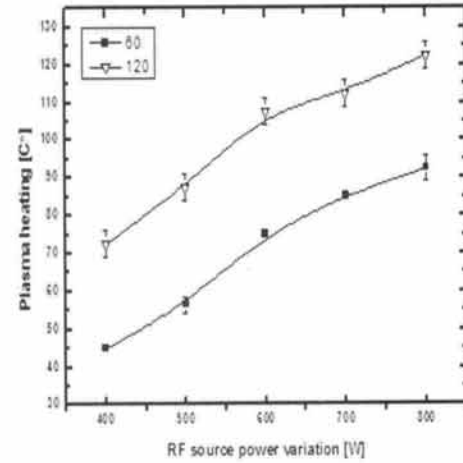


Fig. 5. Measured real heating (plasma heating) as function of RF source and bias power variation.

손실을 감소시키고 전자 온도를 증가시킨다 [25-30]. 플라즈마가 더 활성화 되면, 더 많은 입자가 플라즈마 복사 방출에 의해 이온화 및 들뜬 상태가 된다. 그러나 가스 유량이 고정 상태고, W_{source} 가 일정하게 증가할 때, W_{dc} 증가는 양이온 밀도와 전자 온도에 눈에 띄는 변화를 주지 못했다. 이 사실은, W_{dc} 의 변화는 입자의 분리 및 이온화 반응 속도에 영향을 주지 않다는 것을 의미한다.

그림 5는 W_{source} 와 W_{dc} 에 의한 하단 전극의 플라즈마 가열을 보여준다. RF power가 증가할 때, 플라즈마 가열에 의해 기판의 온도가 상온에서부터 약 50°C 증가되었다. 플라즈마 가열은 고온 어닐링 (thermal annealing) 효과를 줄 수 있다. 이러한 효과는 그림 2에서의 N-H 결합과 Si-H 결합 감소를 설명할 수 있다. 일반적으로 실리콘 질화막의 N-H 결합과 Si-H 결합 감소는 어닐링 과정에 의해 발생한다. 실리콘 질화막을 저온에서 증착시키면 멩글링 본드에 의해 수소 결합이 증가하기 때문에, 상온에서 플렉서블 디스플레이 용 실리콘 질화막의 수소 결합을 줄이는 것이 중요하다. 그림 2와 그림 5를 통해 플라즈마 가열이 실리콘 질화막의 N-H 결합과 Si-H 결합을 감소시킨 것을 확인할 수 있었다.

그림 6은 $1 \mu m \times 1 \mu m$ 스캔 범위를 가진 모든 샘플의 AFM 사진이다. AFM 사진은 박막의 표면 형태와 거칠기를 연구할 수 있다. W_{source} (800 W)와 W_{dc} (120 W)일 때, 표면의 거칠기가 가장 낮아지는 것을 볼 수 있다. 그림 6에서 본 것처럼 W_{source} 와 W_{dc} 가 증가할

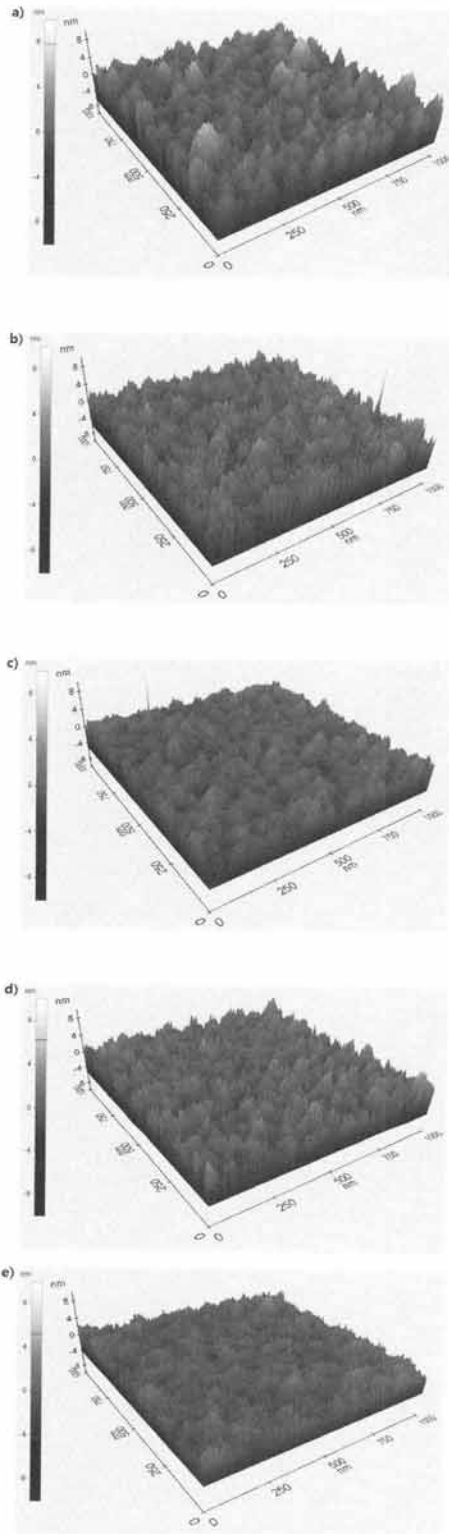


Fig. 6. AFM images of variation of RF source power increased at fixed bias power 60 W and 120 W. ((a) as deposited, (b) 400~60 W, (c) 400~120 W, (d) 800~60 W, and (e) 800~120 W.

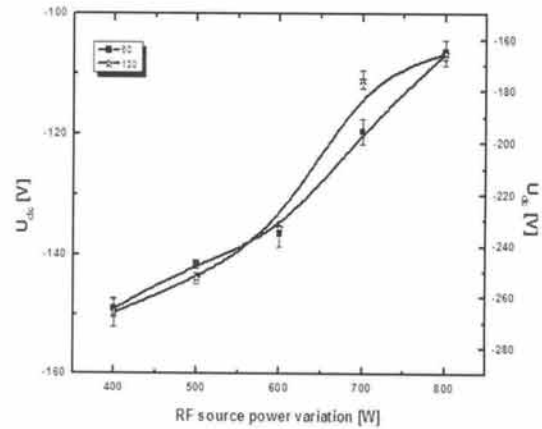


Fig. 7. Measured DC bias voltage as function of RF source and bias power variation at bottom electrode.

수록 표면의 거칠기는 감소한다. 이러한 특성은 하단 전극의 전압 (U_{dc}) 변화로 설명할 수 있다.

그림 7은 W_{source} 와 W_{dc} 에 증가에 의한 U_{dc} 변화를 보여준다. 고정 W_{dc} 가 60 W와 120 W에서 W_{source} 의 범위가 400~800 W일 때, 두 곡선이 매우 비슷한 경향을 갖는다. W_{source} 가 800 W까지 증가할 때, 전극의 전압은 감소하는 것을 볼 수 있다. 전극 전압의 감소는 이온 충격의 힘이 줄어들었다는 것을 의미하고, 이는 이온이 박막 표면을 때리는 힘이 줄어들어 박막 표면 거칠기는 개선되는 것을 의미한다.

4. 결론

본 연구에서 실리콘 질화막 특성 향상을 위하여 유도 결합 플라즈마를 이용하여 저온 N_2 플라즈마 처리를 하였다. RF power 증가를 통한 플라즈마 가열과 N^+ , N_2^+ 와 같은 N 계열 활성종의 화학적 반응을 이용하여 실리콘 질화막 표면에 많이 존재하는 N-H 결합과 Si-H 결합을 감소시켰다. 이것은 플라즈마가 활성화 되면, 플라즈마 내 양이온 밀도와 전자 온도가 증가하여 실리콘 질화막과 N 계열 활성종들이 화학적 반응이 일어나게 될 확률이 증가하게 되는 질소 함량 증가 상태가 된다는 것을 의미한다. 그리고 실리콘 질화막 표면의 거칠기를 AFM 데이터와 전극의 전압 분석을 통해 표면 거칠기가 개선되었음을 확인할 수 있다. 이것은 RF power가 증가하게 되면 전극의 전압이 감소하여 물리적인 이온 충격이 약해지게 되므

로 표면의 거칠기가 감소한다. 이러한 결과에 의해 N₂ 플라즈마 처리는 실리콘 질화막의 특성을 향상시키는데 적합한 방법이라 생각된다. 따라서 실리콘 질화막의 N₂ 플라즈마 처리는 플렉서블 디스플레이에 적용 가능한 TFT 게이트 절연막으로 사용 가능할 것이다.

REFERENCES

- [1] Y. Kuo, *The Electrochemical Society Interface*, (Pennington, New Jersey, 2013).
- [2] K. Fukuda and N. Ibaraki, *Electronics and Communications in Jpn*, **76**, 12 (1993).
- [3] J. Jang, *Materialstoday*, **9**, 46 (2006).
- [4] W. A. McDonald, *J. Mater. Chem*, **14**, 4 (2004).
- [5] T. Wang, *CS Mantech Conference* (Tampa, Florida, 2009).
- [6] C. M. Huang, L. C. Chen, K. W. Cheng, and G. T. Pan, *J. Mol. Catalys., A*, **261**, 218 (2007).
- [7] F. Alonso, M. Rinner, A. Loinaz, J. I. Onate, W. Ensinger, and B. Rauschnbach, *Surf. Coat. Technol.*, **93**, 305 (1997).
- [8] M. R. Sanchis, O. Calvo, O. Fenollar, D. Garcia, and R. Balart, *Polym. Test.*, **27**, 75 (2008).
- [9] S. Rauf, S. W. Lim, and P. L. G. Ventzek, *J. Appl Phys.*, **98**, 024305 (2005).
- [10] G. Santana, J. Fandino, A. Ortiz, and J. C. Alonso, *J. Non-crystalline Solids*, **351**, 922 (2005).
- [11] S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid and Interface Science*, **244**, 336 (2001).
- [12] D. Ikeda, M. Ogawa, Y. Hara, Y. Nishimura, O. Odusanya, K. Azuma, S. Matsuda, M. Yatsuzuka, and A. Murakami, *Surf. Coat. Technol.*, **156**, 301 (2002).
- [13] N. S. McIntyre, R. N. S. Sodhi, and D. H. Hunter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1903 (1990).
- [14] E. P. Gusev, H. C. Lu, E. L. Garfunkel, T. Gustafsson, and M. L. Green, *IBM J. Res. Dev.*, **43**, 265 (1999).
- [15] C. H. Chen, Y. K. Fang, C. W. Yang, S. F. Ting, Y. S. Tsair, M. C. Yu, T. H. Hou, M. F. Wang, S. C. Chen, C. H. Yu, and M. S. Liang, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **22**, 378 (2001).
- [16] Y. H. Ham, A. M. Efremov, S. J. Yun, J. K. Kim, N. K. Min, and K. H. Kwon, *Thin Solid Films*, **517**, 4242 (2009).
- [17] R. Chen, D. F. Qi, Y. J. Ruan, S. W. Pan, S. Y. Chen, S. Xie, C. Li, H. K. Lai, and H. D. Sun, *Appl. Phys.*, **106**, 251 (2012).
- [18] D. M. Schneider, A. Ersoy, J. Maibach, D. Schneider, and E. Obermeier, *Sens. Master.*, **7**, 121 (1995).
- [19] J. Kanicki and M. S. Crowder, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1723 (1991).
- [20] Y. B. Park and S. W. Rhee, *J. Mater. Sci.*, **9**, 515 (2001).
- [21] Y. Manabe, *J. Appl. Phys.*, **66**, 2475 (1989).
- [22] Y. Hirohata, N. Shimamoto, T. Hino, T. Yamashima, and K. Yabe, *Thin Solid Films*, **253**, 425 (1994).
- [23] E. David, Kotechki, and Jonathan D. Chapple-Sokol, *J. Appl. Phys.*, **77**, 1284 (1995).
- [24] M. C. Hugon, B. Agius, F. Abel, J. L. Courant, and M. Puech, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 2900 (1995).
- [25] G. B. Zhao, S. V. B. Janardhan Garikipati, X. Hu, M. D. Argyle, and M. Radosz, *AIChE Journal* (2005).
- [26] G. H. Kim, A. M. Efremov, D. P. Kim, and C. I. Kim, *Micro. Engr.*, **81**, 96 (2005).
- [27] T. Kimura and H. Kasugai, *J. Appl. Phys.*, **108**, 033305 (2010).
- [28] K. Tao, D. Mao, and J. Hopwood, *J. Appl. Phys.*, **91**, 4040 (2002).
- [29] E. G. Thorsteinsson and J. T. Gudmundsson, *Plasma Source. Sci. Technol.*, **18**, 045001 (2009).
- [30] Y. Tanaka and T. Sakuta, *J. Phys. D.*, **35**, 468 (2002).