

나노스케일 질화규소 멤브레인의 기계적, 열적 특성 분석

장용주¹ · 신현진² · 위성주² · 김하늘² · 이기성³ · 안진호^{1,2,*}

¹한양대학교 나노반도체공학과
²한양대학교 신소재공학과
³나노융합기술원 나노소자공정팀

Investigation of the Mechanical/Thermal Properties of Nano-Scale Silicon Nitride Membranes

Yong Ju Jang¹, Hyeon-Jin Shin², Seong Ju Wi², Ha Neul Kim², Gi Sung Lee³, and Jinho Ahn^{1,2,*}

¹Division of Nanoscale Semiconductor Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

²Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

³Department of Nano Device and Process, National Nanofab Center, Daejeon 34142, Republic of Korea

Abstract: In micro/nano electro-mechanical system, silicon nitride (SiN_x) membrane has been widely used in sensors, energy harvesting and optical filters because of its mechanical/chemical stability. However, it is necessary to verify mechanical and thermal properties of nanoscale SiN_x membranes to ensure the desirable reliability and durability of a device because the properties of nanoscale films vary with thickness which is severely depending on changes in density, grain size, and crystallinity. In this paper, SiN_x membranes were fabricated by low pressure chemical vapor deposition followed by reactive ion etching and KOH wet etching. The composition, surface roughness, thickness uniformity and residual stress of the deposited SiN_x films were measured to confirm the reliability of the deposition process. Plane-strain modulus, failure stress and emissivity were evaluated by bulge test and heat load test. As a result, the failure stress of the membrane was enhanced by decreasing SiN_x thickness while the plane-strain modulus was insensitive to the thickness variation. Through the UV laser heat-load test, it was found that the thermal durability of the thinner membrane deteriorated due to decreased emissivity. To investigate the emissivity depending on membrane thickness, a finite element method simulation was performed based on the experimental results. The calculated emissivity of each membrane coincided with the reported values within 8% difference.

(Received December 26, 2018; Accepted December 27, 2018)

Keywords: membrane, silicon nitride, mechanical properties, emissivity, chemical vapor deposition, stress-strain curve

1. 서 론

초소형 정밀 기계 기술 (micro/nano electro-mechanical system, M/NEMS)은 마이크로미터 이하의 미세 크기에서 구조체 제작 기술을 지칭하며 물질 및 구조 설계를 통해 센서, 에너지 하베스팅, 광학 필터 등 다양한 분야에서 활용되고 있다 [1-5]. 특히, 질화규소 (silicon nitride)는 우

수한 기계적 특성, 화학적 안정성과 공정 제어의 용이성으로 M/NEMS를 설계함에 있어 자주 사용되는 멤브레인 소재이다. 최근 질화규소의 안정성을 활용하여 수십 나노미터 이하의 멤브레인을 요구하는 극자외선 노광기술용 펠리클(pellicle)을 개발하는데 있어 기반막 또는 보호층으로 사용되고 있다 [6-8].

M/NEMS에서 기계적, 열적 특성은 장치의 수명 및 신뢰성에 직접적인 영향을 미치기에 구성 물질의 물성을 명확히 파악해야 한다. 박막의 두께가 수십 나노미터 이하로 얇아질 경우 밀도, 결정립 크기, 결정성 등이 변화하면서 다양한 물성에 대한 size effect가 발생하여 M/NEMS 설

- 장용주 · 위성주: 박사과정, 신현진: 학사연구원, 김하늘: 석사과정, 이기성: 연구원, 안진호: 교수

*Corresponding Author: Jinho Ahn

[Tel: +82-2-2220-0407, E-mail: jhahn@hanyang.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

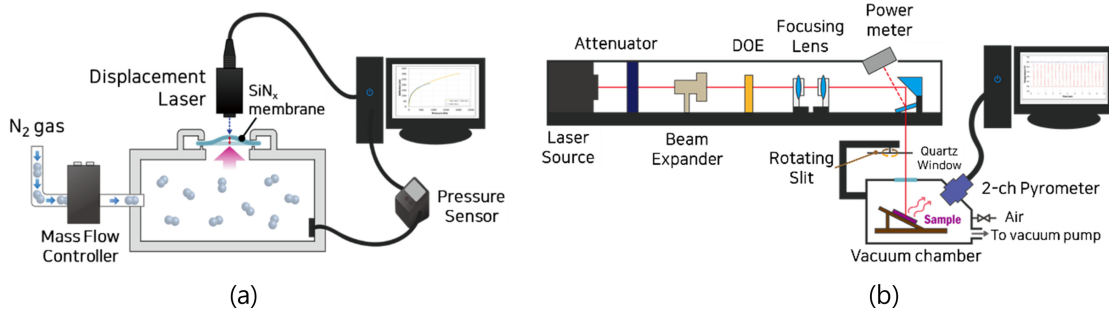


Fig. 1. Schematics of (a) bulge test and (b) heat load test equipment

계 시 두께에 따른 물성 변화를 필수적으로 고려해야 한다. 물질의 가소성 (plasticity)은 일반적으로 온도에 의존적인 물성으로 알려져 있으나 비정질 금속에서 나노기둥 (nanopillar)의 지름이 일정 수준 이하로 얇아질 경우 취성에서 연성으로 전이된다는 결과가 보고되었다 [9,10]. 또한, 고온에서 지배적인 냉각 메커니즘인 열 방사와 직접적인 연관이 있는 열 방사율의 경우에도 마찬가지로 물질에 따라 두께 별 변화 경향성을 가진다 [11]. 질화규소 멤브레인에 대한 기계적 특성에 대한 평가가 이루어지고 있지만 일정 수준 이하의 두께에서는 평가 결과가 부재한 상황이며 멤브레인 상에 계량된 열 하중에 따른 내구성 평가 결과는 보고되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 질화규소 멤브레인의 기계적, 열적 특성에 대한 두께 의존성을 확인하기 위해 두께 별 질화규소 멤브레인을 구현하고 팽출 (bulge) 및 열 부하 시험을 통해 plane-strain modulus, 파괴 응력 및 열 방사율을 평가하였으며 응력-변형률 곡선 추출 및 유한 요소법 시뮬레이션을 활용하여 멤브레인의 두께 별 물성 비교를 진행하였다. 해당 결과를 통해 질화규소 멤브레인의 두께 별 물성 변화 경향성을 파악하고 그리피스 이론 (Griffith's criterion) 및 열 방사 기반 이론에 근거한 해석을 진행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 저압화학기상증착 (low pressure chemical vapor deposition, LPCVD) 공정을 이용하여 800 °C의 온도에서 질화규소의 조건 별 증착을 진행하였다. 8인치 크기의 (100) 면 방향을 가지는 규소 (Si) 웨이퍼를 사용하였으며 반응 기체는 디클로로실란 (dichlorosilane, SiH₂Cl₂)과 암모니아 (ammonia, NH₃)를 사용하여 각각 100–200 sccm, 50–100 sccm의 유량 범위에서 증착 조건

을 제어하였다. 증착된 질화규소의 조성비, 두께 균일도, 표면 거칠기 및 잔류 응력을 각각 X선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), 타원계측법 (ellipsometry), 원자력 현미경 (atomic force microscopy) 와 응력 게이지 (stress gauge)를 통해 측정하였다. 이후 목표 멤브레인 크기 (0.25 × 1 cm², 1 × 1 cm²)에 대한 패터닝을 위해 한쪽 면에 DPD-200 감광제 도포 후 노광 및 현상을 진행하였고 CF₄, CHF₃, O₂를 반응 기체로, Ar을 전달 기체로 사용하여 반응성 이온 식각 (reactive ion etching, RIE)를 진행하였다. 이후 수산화칼륨 (KOH) 용액을 통해 규소에 대한 습식 식각 공정을 수행하여 패터닝이 완료된 시편에 대한 멤브레인화를 진행하였다. 질화규소 멤브레인의 기계적, 열적 특성 평가를 위해 팽출 시험과 자외선 레이저를 활용한 열부하 시험 (heat load test)을 각각 진행하였다 (그림 1). 팽출 시험은 멤브레인 양 단에 인위적으로 압력 차이를 통한 기계적 외력을 발생시켜 박막 중앙부의 휨 (deflection)을 측정하는 장비를 제작하고, 압력 차이에 따른 휨 측정 결과로부터 응력-변형 곡선 (stress-strain curve)을 도출하여 영률 (Young's modulus) 및 잔류 응력 (residual stress)을 계산하였다. 열부하 평가는 광원에서 발진된 자외선 레이저가 광학계를 통과하여 고진공 챔버 내부의 멤브레인 시편을 가열하여 흡수된 열 하중 (heat load)에 따른 온도 (T)를 측정하며 진행하였다. 또한 온도 측정에 사용된 2-채널 파이로미터 (pyrometer)는 고온 측정용 장비로 섭씨 400 °C 이상, 1500 °C 이하의 측정 범위를 ±2% 정확도로 측정하였다. 자외선 분광계 (spectrophotometer)를 통해 355 nm 파장에서 멤브레인 두께 별 흡광도를 측정하여 입사하는 흡수되는 열 하중을 계산하였다. 흡수된 열 하중에 따른 측정 온도를 기반으로 ABAQUS/CAE 6.12 시뮬레이션 툴을 통해 멤브레인의 두께에 따른 열 방사율을 계산하였다.

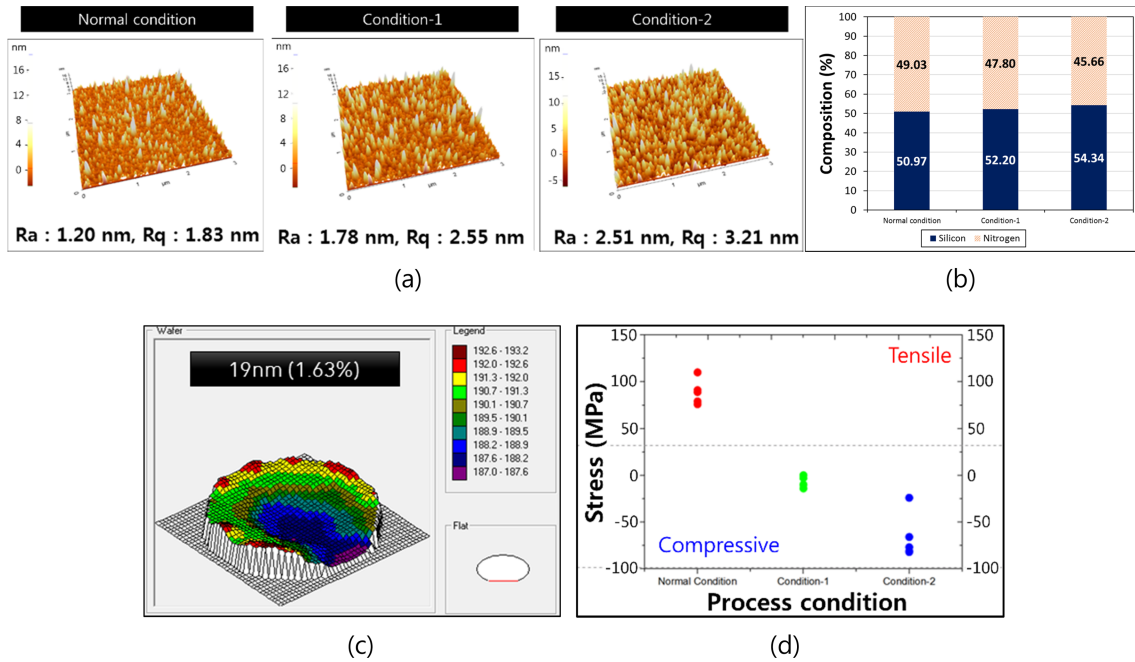


Fig. 2. (a) Surface roughness, (b) Si/N ratio and (c) residual stress of silicon nitride film depending on the process condition. (d) thickness uniformity of 19 nm silicon nitride

3. 결과 및 고찰

공정 조건 별 표면 거칠기, 조성비, 잔류 응력과 두께 균일도는 그림 2와 같다. 질화규소 내 규소의 조성비가 50% 이상인 박막을 증착하였으며 조성비에 따른 막질 변화를 관찰하기 위해 XPS를 통해 각 공정 조건에서 질소와 규소의 비율을 측정하였다. 규소 비율이 높아질수록 표면 거칠기가 증가하며 잔류 응력이 인장 응력에서 압축 응력으로 변화한다. 잔류 응력이 압축 응력을 보일 경우 멤브레인 상에 원하지 않는 주름이 발생하게 되며 인장 응력을 보일 경우 기계 및 열 하중이 발생하는 습식 식각 공정 시 멤브레인이 파괴될 가능성이 높아 본 연구에서는 최대 15 MPa의 인장 잔류 응력을 보이는 조건에서 두께 별 질화규소 증착을 진행하여 멤브레인화를 진행하였다. 해당 조건에서 19 nm의 질화규소 박막을 증착하여 8인치 규소 웨이퍼 상에서 1.63% 이내의 두께 균일도를 확보하였다.

먼저, 멤브레인의 기계적 특성을 평가하기 위한 팽출 시험 결과에 대한 신뢰성 확보를 위해 계산 결과와 측정 결과의 비교를 진행하였다. 0.25 × 1 cm² 크기의 24 nm 질화규소 멤브레인의 물성 및 두께 별 멤브레인과 챔버 내부의 압력 차이에 따른 휨 및 응력-변형률 곡선을 계산하기 위해 식 1, 2에 나타난 후의 법칙을 기반으로 한 일반화된 수식을 활용하였다 [12,13].

$$P = \frac{2ht}{a^2} \times \sigma_0 + \frac{4Eh^3t}{3a^4(1-\nu^2)} \quad (1)$$

$$\epsilon_{xx} = \frac{2h^2}{3a^2} + \epsilon_0 \quad \sigma_{xx} = \frac{Pa^2}{2ht} \quad (2)$$

식 1에서 P는 멤브레인과 챔버 내부 사이의 압력 차이를, h는 박막 중앙부에서 박막면과 수직인 방향으로의 변형을, t는 박막의 두께를, a는 직사각형 멤브레인의 단축의 절반을, σ_0 는 박막의 잔류 응력을 의미한다. 또한 E와 ν 는 각각 박막의 영률과 포아송 비 (Poisson's ratio)를 나타낸다. 박막 두께와 잔류 응력, 포아송 비는 측정 값과 문헌 상으로 알려진 값을 사용하였다 [14]. 식 2는 1:4 이상의 종횡비를 가지는 멤브레인에 대한 응력-변형률 곡선을 도출하기 위한 수식으로 잔류 응력으로 인한 초기 변형률인 ϵ_0 을 추가적으로 고려하여 σ_{xx} , ϵ_{xx} 를 도출한다. 특히, 응력-변형률 곡선을 도출함으로써 멤브레인의 가소성, plane-strain modulus와 파괴 응력 값을 확인할 수 있으며 이를 기반으로 멤브레인의 두께 별 기계적 물성을 비교하였다.

시험 결과의 신뢰성 확보를 위해 식 1을 기반으로 멤브레인의 압력 차이에 따른 휨을 계산한 결과 영률 및 멤브레인의 두께가 증가할수록 변형에 대한 저항성이 커져 동일 압력 차이에서도 보다 낮은 휨 값을 가진다 (그림 3).

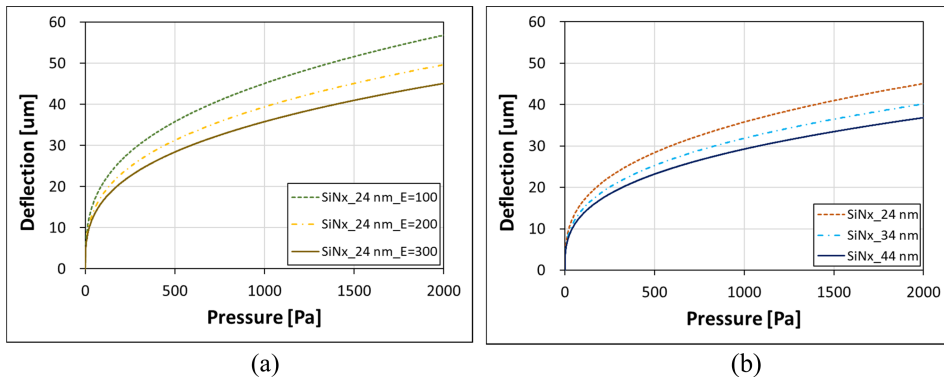


Fig. 3. Theoretical deflection vs. pressure curve for membranes with $0.25 \times 1 \text{ cm}^2$ size for (a) 24 nm silicon nitride with difference Young's modulus and (b) silicon nitride with different thickness

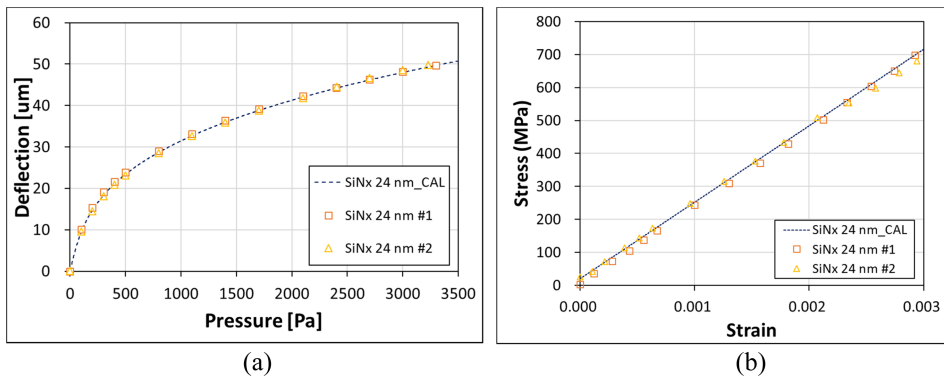


Fig. 4. (a) Experimental deflection vs. pressure curve for 24 nm-thick silicon nitride membranes with $0.25 \times 1 \text{ cm}^2$ size (b) Stress-strain curve extracted from deflection-pressure curve in (a)

또한 24 nm 질화규소에 대한 팽출 시험 결과와 계산 결과를 비교하였을 때 압력 차이에 따른 휨 및 응력-변형률 곡선의 경향성이 계산 결과와 유사하게 나타나며 해당 계산식을 통해 영률을 계산하였을 때 200 GPa로 알려진 질화 규소 멤브레인의 값과 거의 유사하게 나타났다 (그림 4) [13]. 또한, 24 nm까지 멤브레인의 두께가 얇아지더라도 벌크의 특성과 동일한 취성을 띠는 것을 확인하였다.

확보된 기계적 물성 평가 장비를 바탕으로 멤브레인의 두께 별 압력 차이에 따른 휨을 측정하고 응력-변형률 곡선을 도출하여 기계적 물성을 분석하였다 (그림 5). 24, 29, 34, 54, 94 nm의 질화규소 멤브레인 평가 결과 가스성에 대한 두께 의존성은 나타나지 않는 것을 확인하였다. 두께 별 멤브레인의 plane-strain modulus를 비교했을 때 최대 10%의 차이를 보이며 이는 멤브레인 제작 시 증착 공정에서 위치 별 두께 및 조성비 차이와 측정 장비의 오차로 인해 발생하는 것으로 예상되지만 문헌 상의 물성 값과 큰 차이를 보이지는 않는다 [15]. 반면, 멤브레인의 두께 별 파괴 응력을 비교하였을 때 멤브레인의 두께가 얇아

질수록 증가하는 결과를 보였다. 일반적으로 취성 물질의 파괴는 그리피스 이론을 기반으로 예측하며 평판 구조에서 미세 균열 (micro-crack)이 존재할 경우의 파괴 강도는 식 3과 같다 [16].

$$\sigma_m^f = \alpha E \phi, \phi = \sqrt{\gamma / (Et)} \quad (3)$$

식 3에서 σ_m^f 는 파괴 강도를, α 는 균열의 형태에 따라 결정되는 상수를, γ 와 t 는 표면 에너지, 평판의 두께를 나타낸다. 그리피스 이론에 의하면 외력이 가해질 경우 물질 내 존재하는 균열의 선단에서 응력 집중 현상이 일어나 부분적으로 응력이 항복 강도 이상으로 증가하며 균열이 전파되어 파괴가 일어나게 된다. 하지만, 식 3에 의하면 평판의 두께가 얇아질수록 균열 선단의 응력 집중이 감소함에 따라 파괴 강도가 증가한다. 멤브레인의 두께 별 팽출 시험을 통해 파괴 응력을 도출하였을 때 식 3과 부합하는 결과를 보였다.

열부하 장비를 활용하여 질화규소 멤브레인의 흡수한 열 하중에 따른 멤브레인의 두께 별 열 특성을 측정하였

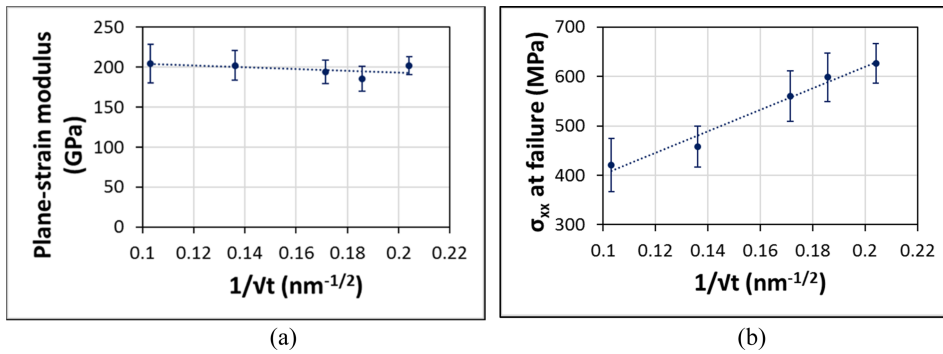


Fig. 5. (a) Plane-strain modulus and (b) lateral stress (σ_{xx}) at failure depending on the membrane thickness

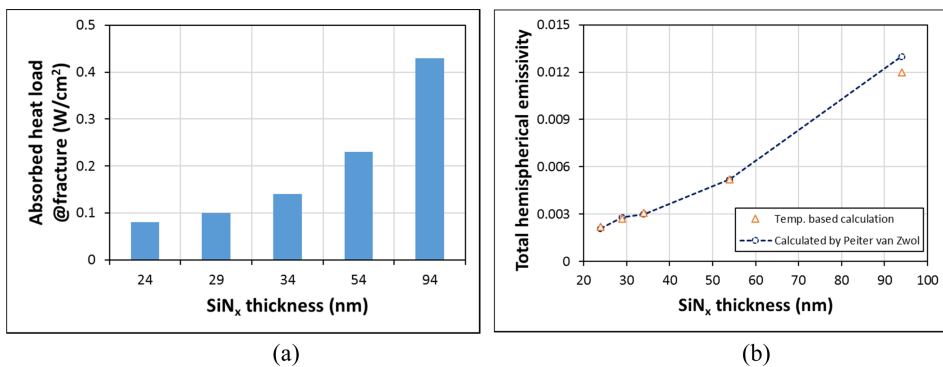


Fig. 6. (a) Absorbed heat load at membrane fracture and (b) calculated emissivity depending on the membrane thickness

다 (그림 6). 고진공 챔버 및 수십 나노미터 멤브레인에서 평가가 진행되어 열 전도 및 대류를 통한 냉각이 극히 제한적이기에 해당 평가 환경에서 열 방사율에 대한 직접적인 평가가 가능하였다. 먼저, 입사하는 355 nm 파장의 레이저 광원 출력에 따라 흡수되는 열 하중을 계산하기 위해 질화규소 두께 별 흡광도를 측정하였다. 이를 기반으로 질화규소 멤브레인의 두께 별 흡수된 열 하중에 따른 온도를 측정하였으며 각 두께 별 멤브레인이 파괴되는 열 하중 및 열 방사율을 계산하였다 (그림 6). 24, 29, 34, 54, 94 nm의 멤브레인에 대한 열 하중 시험 결과 각각 0.08, 0.10, 0.14, 0.23, 0.43 W/cm²의 열 하중에서 섭씨 1400도 내외의 온도를 보이며 파괴되었다. 멤브레인의 두께가 두꺼워질수록 보다 높은 열 방사율을 보이며 냉각 효율이 개선된 것으로 예상되며 상대적으로 높은 열 하중에서도 파괴되지 않는 결과를 나타낸다. 이를 검증하기 위해 흡수된 열 하중에 따른 온도 측정 결과를 활용하여 두께 별 열 방사율을 계산하였으며 기반 수식인 열 전도와 대류를 배제한 열 전달 방정식은 식 4과 같다 [17].

$$\frac{dT}{dt} = [A * H * S - \epsilon * k * S * (T^4 - T_s^4)] / (c * m) \quad (4)$$

식 4에서 T 는 멤브레인의 온도를, t 는 시간을, A 는 흡광도를, H 는 열부하를, ϵ 은 열 방사율을, k 는 볼츠만 상수를, S 는 열부하가 입사하는 단면적을 나타낸다. 또한 T 와 T_s 는 각각 멤브레인 및 주변부의 온도를, c 와 m 은 각각 멤브레인의 비열과 질량을 의미한다.

시뮬레이션 결과 24, 29, 34, 54, 94 nm의 질화규소 멤브레인에 대해 각각 0.0022, 0.0027, 0.0031, 0.0052, 0.0120의 열 방사율이 계산되었으며 두께가 두꺼워질수록 증가하는 경향성을 가진다. 해당 결과를 문헌 상에서 자외선, 적외선 영역의 흡광도를 바탕으로 계산된 값과 비교하였을 때 8% 이내의 오차로 거의 일치하는 결과를 보임으로 해당 평가 결과의 신뢰성을 확인하였다 [18]. 열 방사율은 물질 고유의 표면 특성으로 알려져 있으나 나노미터 단위로 두께가 감소할 경우 부피 특성으로 전이되어 동일 물질에서도 두께에 따라 변화하게 된다. 이는 키르히호프의 법칙 (Kirchhoff's law)과 플랑크 법칙 (Planck' law)에 기인하는 것으로 각 파장에서 물질의 열 방사율은 흡수율과 비례 관계를 가지는데 질화규소 멤브레인이 사용되는 온도 범위에서 열 방사 에너지의 99% 이상을 차지하는 적외선 영역의 흡광도가 두께에 따라 변화하기 때문이다.

나노미터 단위에서 질화 규소는 타 물질에 비해 상대적으로 낮은 열 방사율을 보이며 열전달 프로세스가 열 방사로 극히 제한되는 환경에서 단일막으로의 활용이 어려울 것으로 판단된다. 따라서 덮개층을 포함한 다층 구조 멤브레인 설계를 통해 열 방사율 특성을 개선함으로써 동일 환경에서 멤브레인의 활용이 가능할 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 질화규소 멤브레인의 두께 별 팽창 및 열 부하 시험을 통해 나노미터 단위에서 두께에 따른 물성 변화를 평가하였다. 질화규소 증착 공정 조건 제어를 통해 저응력의 균일한 박막을 제작하였으며 두께 별 박막을 증착 후 건식, 습식 식각 공정을 통해 멤브레인을 구현하였다. 질화규소 멤브레인의 가소성 및 plane-strain modulus의 경우 두께 의존성이 나타나지 않으나 파괴 응력을 계산하였을 때 두께가 얇아질수록 증가하는 결과를 보였다. 이는 두께가 얇아지면서 취성 물질의 파괴에 기여하는 미세 균열 선단의 응력 집중이 완화됨에 따른 결과로 예상된다. 또한 열 전도 및 대류로 인한 냉각이 제한된 환경에서 열 부하 시험을 통해 멤브레인의 두께 별 파괴가 일어나는 열 하중을 확인한 결과 두께가 두꺼워질수록 보다 높은 열 하중에서 파괴되는 것을 확인하였다. 열 하중에 따른 측정 온도 결과를 토대로 유한 요소법 시뮬레이션을 이용하여 멤브레인의 두께 별 열 방사율을 계산한 결과 두께가 두꺼워질수록 보다 높은 열 방사율을 가지는 것을 확인하였으며 이는 두께가 두꺼워질수록 열 방사 에너지의 99% 이상을 차지하는 적외선 영역의 흡광도가 낮아짐에 따른 결과로 문헌 상의 계산 결과와 비교하였을 때 유사한 결과를 보였다. 나노스케일 질화규소의 낮은 열 방사율로 동 환경에서의 활용을 위해서는 낮은 열 방사율 개선을 위한 물질 및 구조적인 변화가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 한국 정부 (MSIP)에서 후원하는 한국연구재단 (National Research Foundation of Korea, NRF) 의 기초연구 사업 (Grant No. NRF-2015M3A7B7045353)에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

1. F. Khoshnoud and C. W. de Silva, *IEEE Instrum. Meas. Mag.* **15**, 14 (2012).
2. M. G. Kim and T. W. Hong, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 406 (2018).
3. L. M. Miller, E. Halvorsen, T. Dong, and P. K. Wright, *J. Micromech. Microeng.* **21**, 045029 (2011).
4. G. Mohammadmir and F. W. Reinoud, *J. Phys. Conf. Ser.* **757**, 012032 (2016).
5. K. Kim, *Met. Mater. Int.* **23**, 326 (2017).
6. J. S. Kim and J. Ahn, *Electron. Mater. Lett.* **14**, 533 (2018).
7. P. J. van Zwol, M. Nasalevich, W. P. Voorthuijzen, E. Kurganova, A. Notenboom, D. Vles, M. Peter, W. Symens, A. J. M. Giesbers, J. H. Klootwijk, R. W. E. van de Kruijs, and W. J. van der Zande, *Proc. SPIE Photomask Technology* (eds. P. D. Buck, E. Gallagher) 10451O, SPIE, Monterey, California (2017).
8. J. Hong, C. Park, C. Lee, K. Nam, Y. Jang, S. Wi, and J. Ahn, *Proc. SPIE Photomask Technology + Extreme Ultraviolet Lithography* (eds. K. G. Ronse, E. Hendrickx, P. P. Naulleau, P. A. Gargini, T. Itani), 108090R, SPIE, Monterey, California (2018).
9. J. R. Greer, W. C. Oliver, and W. D. Nix, *Acta. Mater.* **53**, 1821 (2005).
10. D. Jang and J. R. Greer, *Nat. Mater.* **9**, 215 (2010).
11. S. Edalatpour and M. Francoeur, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **118**, 75 (2013).
12. J. J. Vlassak and W. D. Nix, *J. Mater. Res.* **7**, 3242 (2011).
13. Y. Xiang, X. Chen, and J. J. Vlassak, *J. Mater. Res.* **20**, 2360 (2011).
14. R. L. Edwards, G. Coles, and W. N. Sharpe, *Exp. Mech.* **44**, 49 (2004).
15. B. Merle and M. Goken, *Acta. Mater.* **59**, 1772 (2011).
16. H. Gao, B. Ji, I. L. Jager, E. Arzt, and P. Fratzl, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100**, 5597 (2003).
17. H. C. Lee, E. J. Kim, J. W. Kim, and H. K. Oh, *J. Korean Phys. Soc.* **61**, 1093 (2012).
18. P. J. van Zwol, D. F. Vles, W. P. Voorthuijzen, M. Péter, H. Vermeulen, W. J. van der Zande, J. M. Sturm, R. W. E. van de Kruijs, and F. Bijkerk, *J. Appl. Phys.* **118**, 213107 (2015).