

PECVD법에 의해 증착된 SiO₂ 후막 특성에서 N₂O/SiH₄ Flow Ratio와 RF Power가 미치는 영향

조성민[†] · 김용탁 · 서용곤* · 임영민* · 윤대호

성균관대학교 신소재공학과

*전자부품연구원 광부품연구센터

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 10월 19일 승인)^{††}

Effects of N₂O/SiH₄ Flow Ratio and RF Power on Properties of SiO₂ Thick Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Sung-Min Cho[†], Yong-Tak Kim, Yong-Gon Seo*, Young-Min Im* and Dae-Ho Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Optical Telecommunication Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Pyungtaek 451-865, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted October 19, 2001)^{††}

초 록

저온(320°C)에서 SiH₄와 N₂O 가스의 혼합을 통해 플라즈마화학기상증착(PECVD)법을 이용하여 실리카 광도파로의 클래딩막으로 사용되는 SiO₂ 후막을 제조하였다. 증착변수가 SiO₂ 후막의 특성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 N₂O/SiH₄ flow ratio와 RF power에 변화를 주었다. N₂O/SiH₄ flow ratio가 감소함에 따라 증착속도는 2.9 μm/h에서 최대 10.1 μm/h까지 증가하였다. RF power가 증가함에 따라 증착속도는 증가하였으며(5.2~6.7 μm/h), 굴절률은 thermal oxide의 굴절률(n=1.46)에 근접하였다.

ABSTRACT

Silicon dioxide thick film using silica optical waveguide cladding was fabricated by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) method, at a low temperature (320°C) and from (SiH₄+N₂O) gas mixtures. The effects of deposition parameters on properties of SiO₂ thick films were investigated by variation of N₂O/SiH₄ flow ratio and RF power. As the N₂O/SiH₄ flow ratio decreased, deposition rate increased from 2.9 μm/h to maximum 10.1 μm/h. As the RF power increased from 60 W to 120 W, deposition rate increased (5.2~6.7 μm/h) and refractive index approached at thermally grown silicon dioxide (n=1.46).

Key words : PECVD, Waveguide, Silicon dioxide

1. 서 론

최근 광통신기술의 발전과 함께 초대용량 고속 광통신 시스템의 구현을 위해서 여러 가지 광통신시스템이 제안되고 있다. 다양한 종류의 광소자 중에서 평면 광도파형 수동광소자는 광대역 대용량 광통신기술에 필수적인 부품이다.¹⁾

이러한 평면 광도파형 수동광소자의 제작을 위해서는 SiO₂ 후막 도파로의 형성기술이 필수적인데, SiO₂ 후막을 제작하는 방법으로는 주로 Flame Hydrolysis Deposition (FHD)^{3,4)}와 Chemical Vapor Deposition(CVD)^{2,5)} 법이 사용되고 있다. FHD 공정은 비교적 두꺼운 막을 짧은 시간

내에 제조할 수 있고 저 손실의 후막을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 광섬유와의 연결이 비교적 용이하다는 장점을 가지고 있다.^{3,4)} 그러나 도펀트 및 화염의 조절이 용이하지 않아 재현성에 어려움이 있으며, 실리카입자의 형성 후, 1300°C 정도의 고온에서 고밀화 공정이 필요하다는 단점이 있다. CVD의 경우 FHD 보다 낮은 온도에서 양질의 막을 얻을 수 있고 균일도가 좋으며 장비의 조절이 용이하고 재현성이 좋으며, 낮은 온도에서 증착하기 때문에 응력 문제를 해소시킬 수 있다는 장점이 있지만 증착속도가 느리다는 단점 또한 가지고 있다.

본 연구에서는 저온에서 높은 증착속도를 갖는 SiO₂ 후막을 증착하기 위해 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)법을 이용하였으며, SiO₂ 후막 특성을 관찰하기 위하여 N₂O/SiH₄ flow ratio와 RF power에 변화를 주어 증착변수에 따른 특성을 고찰하였다.

[†]Corresponding author : smcho@mail.skku.ac.kr

^{††}This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 PECVD법은 13.56 MHz의 RF(Radio Frequency) power supply를 사용하며, 평행평판형 전극구조로 전극의 크기는 20 cm×20 cm이고 막을 균일하게 성장시키기 위하여 마주보는 전극으로부터 사위형태로 원료 기체를 분사하였다. 또한 막 부착면이 아래를 향한 deposition-up 방식으로 되어 있어 불순물의 영향을 최소화하였다.⁶⁾

SiO₂ 막을 증착시키기 위해 기판으로 p-type Si(100) 웨이퍼가 사용되었으며, 시편의 준비는 일반적인 RCA 공정으로 각각의 시편을 90°C의 piranha(H₂SO₄/H₂O₂=4:1) 용액에 침전 후 D.I. Water에서 초음파 세정, 마지막으로 1% HF(hydrofluoric acid)용액을 통하여 자연 산화막을 제거하였다. SiO₂ 막을 증착하기 전에 시편의 예열을 통해 표면의 수분을 증발시켰고, 시편 표면의 불순물 및 표면의 산화층 제거를 위해 N₂ plasma cleaning을 행하였다. 기판 위에 SiO₂ 막을 성장시키기 위하여 silane(SiH₄, 90% dilution H₂)과 고순도의 nitrous oxide(99.999% N₂O) 가스를 사용하였다. 가스 주입은 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 조절하였고, 증착하는 동안 로터리 펌프와 부스터 펌프를 이용하여 배기하였으며, 초기 배기는 확산 펌프를 이용하여 1×10⁻⁶ torr까지 배기하였다. PECVD의 경우 막의 성장이 낮은 온도에서 이루어지므로 Si-OH와 Si-H 결합이 일어날 수 있으며, 이러한 O-H기의 광흡수에 의하여 광손실의 우려가 있다.^{7,8)} 이러한 Si-OH 결합을 방지하기 위한 최적의 온도인 320°C로 고정하였으며, 다른 증착변수들은 Table 1에 명시하였다. 성장된 막의 두께와 굴절률은 prism-coupler를 이용하여 측정하였고, 표면조도는 Atomic Force Microscopy(AFM)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 N₂O/SiH₄ flow ratio에 따른 증착속도와 굴절률

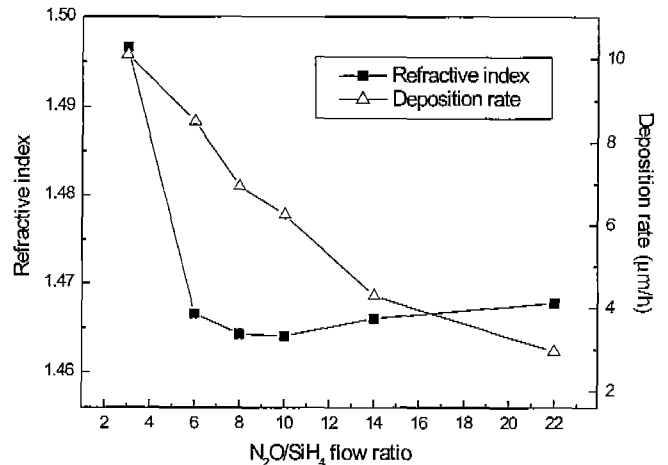


Fig. 1. Refractive index and deposition rate of SiO₂ films as a function of N₂O/SiH₄ flow ratio.

의 변화를 나타내었다. N₂O/SiH₄ flow ratio 변화에 따른 SiO₂ 막의 특성을 고찰하기 위해 N₂O/SiH₄ flow ratio는 3~22까지 변화를 주었으며 RF power, 증착온도, 압력은 150 W, 320°C, 0.9 torr로 각각 고정하였다. N₂O/SiH₄ flow ratio가 3~22로 증가함에 따라 증착속도는 10.1 μm/h에서 2.9 μm/h로 감소하는 것이 관찰되는데, 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다.

첫째, N₂O/SiH₄ flow ratio가 증가함에 따라 N₂O 가스의 농도가 높아지는데, SiH₄ 라디칼과 반응 후 남은 여분의 oxygen 원자가 표면에서 제철합을 이루어 증착속도가 감소하는 것으로 사료된다. 둘째 이유는 homogeneous 반응을 들 수 있다.⁹⁻¹¹⁾ Solid phase에서 형성되는 SiO₂ 막의 precursor로 silanol(H₃SiOH)과 disiloxane(Si₂H₆O)가 제시되는데, 이러한 precursor들의 homogeneous 반응을 통해 형성된 미립자가 반응기 벽에 증착하게 되어 증착속도의 감소를 가져온 것으로 사료된다. N₂O/SiH₄ flow ratio변화에 따른 굴절률의 변화를 살펴보면, N₂O/SiH₄ flow ratio가 3에서 1.4966의 굴절률을 갖는 것을 제외하고는 flow ratio가 6~22로 변화함에 따라 굴절률은 1.4641~1.4678의 범위를 가지며 thermal oxide의 굴절률(n=1.46)에 근접한 값을 나타내었다. 낮은 flow ratio의 경우 oxygen 라디칼당 SiH₄ 라디칼의 수가 증가하게 되고,^{12,13)} oxygen의 부족으로 인하여 Si-N, Si-H 반응이 일어나게 되어 굴절률이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 2는 RF power에 따른 증착속도와 굴절률의 변화를 나타내었다. RF power는 60~180 W까지 변화를 주었으며, N₂O/SiH₄ flow ratio, 증착온도, 압력은 8, 320°C, 0.9 torr로 각각 고정하였다. RF power가 증가함에 따라 증착속도는 60 W의 경우 5.2 μm/h에서 180 W의 경우 최대 6.9 μm/h까지 증가하였다. SiH₄ 라디칼은 낮은 RF power에서도 분해가 용이하여 oxygen 라디칼과의 반응을 통하여 높은 성장속도를 갖는 SiO₂ 막을 성장시킨다고 보고된 바 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾

Table 1. Deposition Condition of the Studied Samples

Sample	Temp. (°C)	Deposition pressure (torr)	RF power (W)	N ₂ O/SiH ₄ flow ratio	Variable constant
SO-1	320	0.9	150	3	N ₂ O/SiH ₄ flow ratio
SO-2				6	
SO-3				8	
SO-4				10	
SO-5				14	
SO-6				22	
SO-7			60	8	RF power
SO-8			90		
SO-9			120		
SO-10			180		

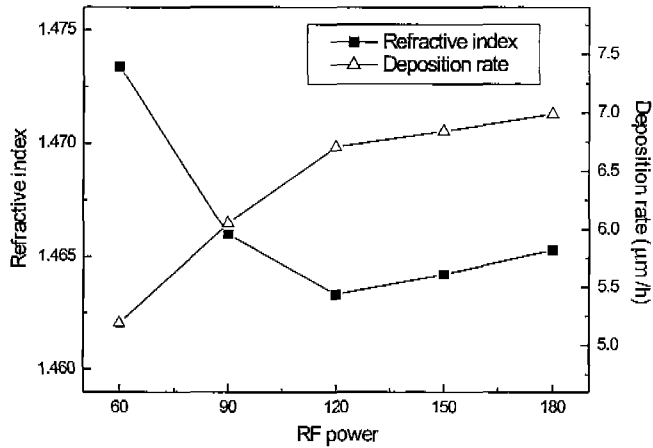
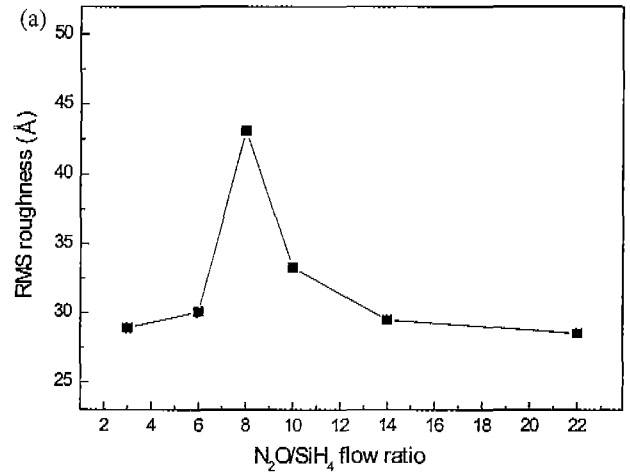


Fig. 2. Refractive index and deposition rate of SiO₂ films as a function of RF power.

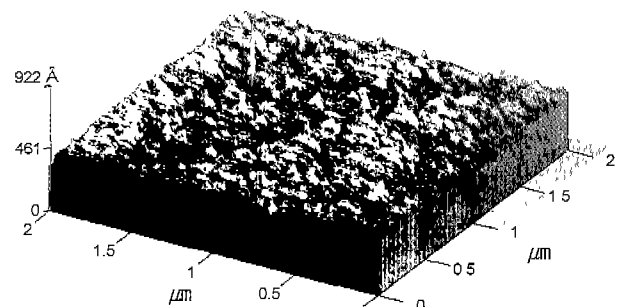
따라서 RF power가 증가함에 따라 SiO₂ 막의 성장을 위한 SiH₄ 라디칼과 N₂O 라디칼의 해리가 더 활발하게 일어나며, 해리된 SiH₄ 라디칼과 oxygen 라디칼의 반응이 활발히 이루어져 증착속도가 증가하는 현상을 나타내었다. 한편, 120 W 이상에서는 증착속도의 증가율이 감소되는데, 이와 같은 현상은 SiO₂ 막의 성장을 위한 라디칼들이 반응을 통하여 모두 소비되므로 RF power가 증가하여도 증착속도의 증가율이 감소하는 것으로 사료된다. RF power에 따른 굴절률의 변화를 살펴보면, 120 W까지는 RF power의 증가에 따라 굴절률은 감소하여 thermal oxide의 굴절률(n=1.46)에 근접하게 된다. 그 이상의 RF power에서 굴절률이 증가한 이유는, RF power의 증가에 따라 N₂O의 해리가 더 활발히 이루어지며, 이에 따라 SiH₄ 라디칼과 반응할 oxygen 라디칼이 모두 소비되어 SiH₄ 라디칼이 solid phase에서 Si-N, Si-H, N-H 결합을 형성하였기 때문이다.

Fig. 3(a)는 N₂O/SiH₄ flow ratio 변화에 따른 표면조도의 변화를 나타내었는데, N₂O/SiH₄ flow ratio가 3~8의 경우 SiH₄ 라디칼들이 oxygen 원자들 외에 원자 반경이 oxygen 보다 작은 nitrogen 또는 hydrogen과 반응하여 표면조도가 N₂O/SiH₄ flow ratio 3에서 가장 낮은 값을 나타내고, 8에서 가장 높은 값을 나타내었다.

이와 같은 결과를 Fig. 1의 굴절률 결과와 비교해 보면 N₂O/SiH₄ flow ratio가 3일 경우 Si-N, Si-H 등의 결합으로 인해 높은 굴절률을 나타내다가 flow ratio가 8일 경우 Si-N, Si-H 결합 등이 배제되고 원자 반경이 nitrogen 보다 큰 oxygen과 결합함으로써 굴절률은 감소하고 표면조도는 증가하는 현상을 나타낸 것이다. N₂O/SiH₄ flow ratio가 8 이상의 경우도 마찬가지로 Si-N, Si-H 결합이 증가하면서 표면조도는 감소하고 굴절률이 증가하는 현상을 나타내었다. 이와 같은 결과로 N₂O/SiH₄ flow ratio를 변수로 하여 SiO₂ 막을 증착시킨 경우 flow ratio가 8일 경우가 양질의 SiO₂ 막을 증착시킬 수 있는 최적의 조건임을 굴절률과 표



(b)



(c)

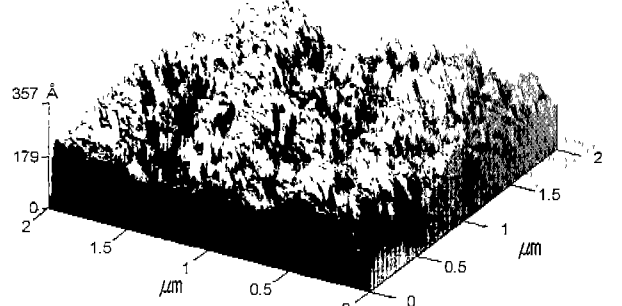


Fig. 3. RMS roughness (a) of SiO₂ films as a function of N₂O/SiH₄ flow ratio and AFM image of the SiO₂ film deposited at N₂O/SiH₄ flow ratio of (b) 3 and (c) 8.

면조도의 값으로 확인할 수 있었다. Fig. 3(b),(c)는 N₂O/SiH₄ flow ratio가 각각 3(RMS roughness:28 Å)과 8(RMS roughness:43 Å)에서의 표면 형상을 나타낸 것으로 flow ratio가 증가함에 따라 표면조도의 차이가 현저히 나타남을 확인할 수 있었다.

Fig. 4(a)는 RF power 변화에 따른 표면조도의 변화를 나타내었다. RF power가 120 W를 전후로 표면조도가 감소하는 현상을 보이며, Fig. 3의 결과와 마찬가지로 Fig. 2의 굴절률과 비교해 보면 120 W에서 가장 낮은 굴절률과 높은 표면조도가 나타남을 확인할 수 있다. Fig. 4(b),(c)에서는

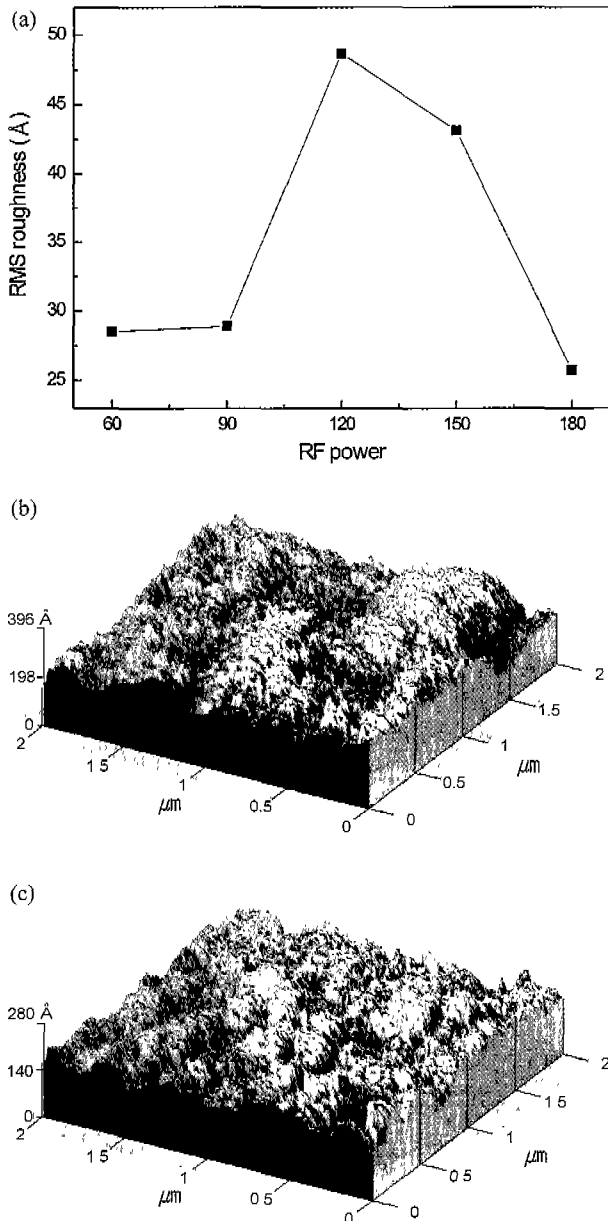


Fig. 4. RMS roughness of (a) SiO₂ films as a function of RF power and AFM image of the SiO₂ film deposited at RF power (b) 60 W and (c) 120 W.

RF power가 각각 60 W(RMS roughness:29 Å)와 120 W(RMS roughness:49 Å)에서의 표면 형상을 나타내었다.

N₂O/SiH₄ flow ratio와 RF power가 각각 8과 120 W일 경우, 양질의 SiO₂ 막을 성장시킬 수 있는 최적의 조건임을 본 연구를 통하여 확인하였으며, 위의 조건에서 270 min 동안 성장시킨 SiO₂ 후막의 단면을 Fig. 5에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 광도파로의 클래딩

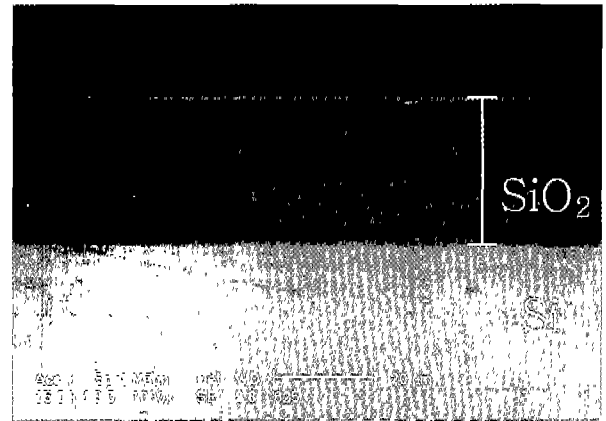


Fig. 5. SEM photograph for a SiO₂ thick film.

막으로 이용되는 SiO₂ 후막을 제작하였다. 성장된 막의 굴절률은 증착변수에 따라 1.4633~1.4966의 범위를 나타내었으며, 증착속도는 2.9 μm/h에서 최대 10.1 μm/h까지 우수한 특성을 나타내었다. N₂O/SiH₄ flow ratio가 8이고 RF power가 120 W인 증착조건에서 굴절률이 1.4633이고 증착속도가 6.7 μm/h인 양질의 SiO₂ 후막을 제작하였다. N₂O/SiH₄ flow ratio와 RF power의 변화에 따른 SiO₂ 후막의 특성에 관하여 평가한 결과, 증착변수에 따라 굴절률과 성장속도의 제어가 가능하며 광도파로에 응용시 굴절률과 막의 두께 조절이 가능함을 확인하였다. 또한, homogeneous 반응을 최소화하고 양질의 막을 성장시키기 위한 증착변수의 최적의 조건을 확립하였다.

REFERENCES

1. N. Takato, K. Jinguji, M. Yasu, H. Toba and M. Kawachi, "Silica-based Single-mode Waveguide on Silicon and their Application to Guided-wave Optical Interferometers," *J. of Lightwave Technol.*, **6**, 1003-1010 (1988).
2. M. Kawachi and M. Yasu, *et al.*, "Flame Hydrolysis Deposition of SiO₂-TiO₂ Glass Planar Optical Waveguide on Silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 1932 (1983).
3. J. K. Sim, Y. H. Lee, H. K. Sung and T. G. Choi, "The Effective P₂O₅ Doping into B₂O₃-P₂O₅-SiO₂ Silica Layer Fabrication by Flame Hydrolysis Deposition," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(4), 364-370 (1998).
4. E. S. Bulat, M. Tabasky and B. Tweed, *et al.*, "Fabrication of Waveguide using Low-temperature Plasma Processing Technique," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**, 1268-1274 (1995).
5. C. E. Viana, N. I. Morimoto and O. Bonnaud, "Annealing Effects in the PECVD SiO₂ Thin Films Deposited using TEOS, Ar and O₂ Mixture," *Microelectronics Reliability*, **40**, 613-616 (2000).
6. Y. T. Kim, *et al.*, "Surface Analysis of a-SiC:H Deposited by RF Plasma-enhanced CVD," *J. Kor. Asso. Crystal Growth*, **10**(1), 1-4 (2000).

7. Pereyra and M. I. Alayo, "High Quality Low Temperature DPECVD Silicon Dioxide," *J. Non-Crystalline Solid*, **212**, 225-231 (1997).
8. J. T. Fitch, S. S. Kim and G. Lucovsky, "Thermal Stabilization of Device Quality Films Deposited at Low Temperatures," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(3), 1871-1877 (1990).
9. M. I. Alayo, I. Pereyra and M. N. P. Carreno, "Thick SiO_xN_y and SiO₂ Films Obtained by PECVD Technique at Low Temperatures," *Thin Solid Films*, **332**, 44-45 (1998).
10. G. P. Raupp and T. S. Cale, "The Role of Oxygen Excitation and Loss in Plasma-enhanced Deposition of Silicon Dioxide from Tetraethylorthosilicate," *J. Vac. Sci. Technol.*, **B10**, 37-45 (1992).
11. Y. B. Park, J. K. Kang and S. W. Rhee, "Effects of N₂O/SiH₄ Ratio on the Properties of Low-temperature Silicon Oxide Films from Remote Plasma Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **280**, 43-50 (1996).
12. C. H. Ling, C. Y. Kwok and K. Prasad, "Silicon Nitride Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) of SiH₄/NH₃/N₂ Mixture : Some Physical Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(10), 1490-1494 (1986).
13. S. S. Kim, D. J. Stepleen and G. Lucovsky, "Substrate Temperature Dependence of Subcutaneous Oxidation at Si/SiO₂ Interfaces Formed by Remote Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(3), 2039-2045 (1990).
14. C. Cobian and C. Pavelescu, "Silane Oxidation Study : Analysis of Data for SiO₂ Films Deposited by Low Temperature Chemical Vapour Deposition," *Thin Solid Films*, **117**, 211-216 (1984).
15. G. Lucovsky, S. S. Kim and J. T. Fitch, "Formation of Device Quality Si/SiO₂ Interfaces at Low Substrate Temperature by Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of SiO₂," *J. Vac. Sci. Technol.*, **B8**(4), 822-831 (1990).
16. D. L. Smith and A. S. Alimonda, "Chemistry of SiO₂ Plasma Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(5), 1496-1503 (1993).
17. J. K. Choi, D. H. Kim, J. L. and J. B. Yoo, "Effects of Process Parameters on the Growth of Thick SiO₂ using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition with Hexamethyldisilazane," *Surface and Coating Technology*, **131**, 136-140 (2000).