

## LPCVD P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 집적광학박막의 제작 및 특성연구(1) - TEOS와 TMPite의 LPCVD\* -

정 환 재

전남대학교 물리교육과

이형종 · 임기건 · 전은숙 · 정이선

전남대학교 물리학과

김 진 승

전북대학교 물리학과

양 순 철

목포대학교 물리학과

(1993년 8월 5일 받음)

Si 기판 위에 low pressure chemical vapor deposition 방법에 의해 TEOS (tetraethylorthosilicate)와 TMPite (trimethylphosphite)를 재료로하여 집적광학용 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 박막을 만들고 그 특성을 조사하였다. TEOS의 반응에 TMPite가 참여함으로써 반응활성화에너지는 54.6 kcal/mole에서 39.2 kcal/mole로 크게 낮아졌으며 박막의 증착속도와 P 농도는 TMPite의 유량에 비례하여 증가하였다. 또한 증착온도가 높을수록 박막의 증착속도는 증가하나 P 농도는 감소하였다. 제작된 박막의 굴절률은 P 농도 1 wt% 당 0.0019로 P 농도에 비례하여 증가하였다. 측정된 박막 불균일도는 두께  $\pm 7\%$  및 P 농도  $\pm 0.5 \text{ wt}\%$  정도로서 이러한 불균일성은 주로 TMPite의 불균일한 수송에 기인함을 보였다. 또한 P 농도가 10 wt% 이상인 박막을 대기중에 장시간 노출하면 표면에 인산이 석출됨을 확인하였다.

### I. 서 론

PSG (phosphosilicate glass; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>)는 실리콘 집적회로의 절연, dopant의 확산원, 식각마스크 등의 전자소자용 박막재료로 널리 사용되어 왔으며,<sup>[1]</sup> B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 및 GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>와 더불어 광섬유의 구성재료로 연구되어 왔다.<sup>[2]</sup> 최근 PSG는 실리콘 전자소자의 박막공정 기술을 이용할 수 있다는 장점으로 인하여 광집적회로의 박막으로 응용되기 시작하였다.<sup>[3]</sup> PSG 내의 P는 박막의 굴절률을 증가하게 하며<sup>[4]</sup> 박막의 유화온도(flow temperature)를 800~1000°C 정도로 낮게 하여준다.<sup>[5]</sup> 따라서 P의 도우핑으로 박막의 굴절률을 조절하여 도파로를 만든 후 광섬유의 인출공정과 유사하게 도파로를 유화

(flow)시켜 도파로의 광손실을 0.03 dB/cm 정도로 크게 낮출 수 있다.<sup>[6]</sup> 또한 PSG 도파로는 광섬유와 재질이 유사하여 광섬유와의 물리적인 또는 광학적인 결합특성이 매우 좋다.<sup>[7]</sup> 이와같은 장점으로 인하여 PSG 광도파로는 최근 광가입자망, 광 LAN (local area network) 등의 상용화되고 있는 광선로망과 광 정보처리분야의 실용적인 광회로소자로 연구되고 있다.<sup>[8]</sup>

실리콘 전자소자 기술에서 PSG 박막은 보통 SiH<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub> 등을 O<sub>2</sub>와 반응시켜 400°C 정도의 온도와 상압 또는 저압조건 하에서 CVD (Chemical Vapor Deposition) 방법으로 만든다.<sup>[9,10]</sup> 이 방법은 현재 PSG의 CVD에 주로 사용되는 방법으로서 반응기 내에 실리카 입자가 다량으로 발생하여 웨이퍼가 오염되기 쉽고, 박막 내에

\*본 연구는 교육부 기초과학 학술연구조성비(BSRI-91-212)의 연구비 지원을 받아 이루어졌음.

PH<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P-Si 등의 화학적으로 불안정한 분자 또는 결합이 존재하며, 증착공정이 반응기 내의 습기에 매우 민감한 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위하여 TEOS (tetraethylorthosilicate; (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si)를 사용하는 SiO<sub>2</sub> 박막공정에 PH<sub>3</sub>를 도판트로 첨가하는 방법이 연구되었다.<sup>[1,11]</sup> TEOS와 PH<sub>3</sub>를 사용하는 PSG 공정은 주로 저압의 관상로에서 증착되며 700°C 정도의 비교적 높은 반응온도를 필요로 한다. 이 방법은 실리카 입자의 발생률이 적으므로 박막의 결함이 크게 줄며, 공정당 웨이퍼 수를 크게 늘릴 수 있고, 유전파괴전압이 향상되며, 요철면의 등방증착성(conformal deposition)이 개선된다고 알려져 있다.

이 연구는 일반적으로 사용되는 SiH<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub> 등의 독성과 인화성이 매우 큰 PSG의 기체 재료를 훨씬 더 안전한 TEOS와 TMPite (trimethylphosphite; (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P) 또는 TMPate (trimethylphosphate; (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PO)와 같은 유기 액체 재료로 대체한 LPCVD (low pressure chemical vapor deposition) PSG 집적광학 박막의 공정에 관한 것이다. 이같은 PSG 박막의 제작방법은 Tanikawa와 Sugawara에 의하여 처음으로 시도되었으며<sup>[12]</sup> 지금까지 Becker, Adams, Williams 등에 의하여 보고되었다.<sup>[1,13,14]</sup> Becker는 PSG 도우핑 재료로서 TMPite와 TMPate의 특성을 PH<sub>3</sub>와 비교하였는데 TMPite는 PH<sub>3</sub>에 비해 박막의 균일성 면에서 떨어지며, TMPate는 균일도는 매우 우수하나 박막의 증착속도와 P의 농도가 비교적 낮고, 실리카 입자의 반응관벽에 대한 점착성이 나쁘다고 보고하였다. 그리고 Williams 등은 TMPite를 사용하여 5%의 두께 균일도를 갖는 PSG를 제작하였으며 자세한 공정 자료를 함께 보고하고 있다.

본 연구의 유기재료를 사용한 PSG 박막은 전자소자용 박막재료로의 실제적 응용을 위해서는 아직 그 공정특성의 개선 여지가 있으며 더 많은 연구가 필요하다고 하겠다. 또한 이와같이 보다 안전한 재료를 사용하는 CVD 방법에 의한 PSG 집적광학박막의 제작에 관한 연구는 아직 보고된 바 없다. 따라서 이 연구에서는 TEOS, TMPite 또는 TMPate 등을 사용하여 LPCVD PSG 박막의 증착조건, 굴절률 특성, 균일도, 표면특성 등의 집적광학 박막에 응용하기 위한 박막특성을 연구하고자 하며 본 논문에서는 TMPite를 사용하는 PSG의 공정특성을 기술한다.

## II. 실험

### 1. CVD 장치

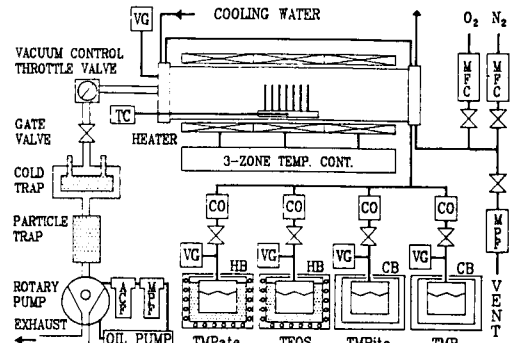


그림 1. Schematic diagram of LPCVD reactor: TC thermocouple, VG vacuum gauge, HB heat bath, CB cold bath, CO control orifice, MFC mass flow controller, MPF micro particle filter and ACF activated carbon filter.

그림 1과 같은 LPCVD 장치를 제작하여 본 연구에 사용하였다. LPCVD 전기로는 5 kW의 관상 물입형 발열체(내경 180 mm, 길이 350 mm, 두께 25 mm) 3개로 구성하였다. CVD 반응관은 석영관(길이 160 cm, 내경 155 mm, 두께 3 mm)을 사용하였으며 석영관 내의 중앙 온도평탄영역은 온도 범위 ±5°C 내에서 15 cm이다. 반응관 내의 웨이퍼에 대한 온도 균일성을 optical pyrometer로 측정하였으며 800°C에서 웨이퍼 중앙이 가장자리에 비하여 10°C 가량 높다. LPCVD 장치의 진공배기계에는 모터로 구동되는 throttle 밸브를 사용하여 반응관 내의 진공도가 자동제어 되도록 하였으며 장시간 유기 재료의 배기로 인한 진공펌프의 오염을 막기 위하여 냉각 트랩과 미립자 트랩을 설치하고 진공펌프 외부에 오일 펌프와 필터계를 두어 진공펌프 오일을 여과 및 냉각하였다.

TEOS, TMPite, TMPate 및 TMB(trimethylborate; (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>B)는 액상의 유기화합물로서 그 포화증기압은 그림 2와 같다. 일반적으로 이러한 액상재료를 반응로까지 운송하는 방법은 재료 내에 수송기체를 흘려넣어 기포를 발생시키고 그 기포에 재료를 기화시켜 운송하는 방법이 주로 사용된다. 그러나 여기서는 용기를 진공밀폐하고 적당한 온도를 유지하게 함으로서 용기 내부의 기화 압력이 반응로 내부의 압력보다 높게하여 압력차를 이용하여 운송하는 방법을 사용하였다. 이 방법은 수송기체를 사용하지 않으므로, 수송기체에 의한 반응관 내의 불필요한 진공도의 저하를 막을 수 있는 장점이 있다. 그러나 기화장치와 반응관 사이의 압력차가 작으므로

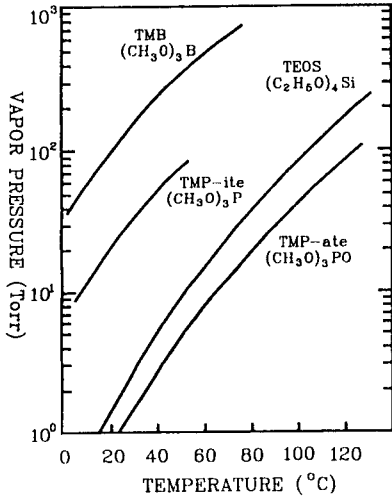


그림 2. Vapor pressures of TEOS, TMB, TMPite and TMPate.

MFC(mass flow controller)나 부유식 유량계(floating ball type)와 같은 일반적으로 사용되는 큰 압력차가 필요한 유량기기를 쓰기가 어렵다. 따라서 여기서는 기화기에서 반응로로 유입되는 기체의 유량을 마이크로미터가 부착된 Nupro SS-4BMG 밸브를 control orifice로 써서 조절하였다. 기화기에서 반응실까지의 배관에는 온도의 하강에 의한 기체의 액화가 일어나지 않도록 열선을 감아 보온 처리하였다.

마이크로미터 밸브의 수치를 유량으로 환산하기 위하여 진공펌프에 연결된 배기밸브를 닫고 재료기체의 유입밸브를 열음과 동시에 반응로 내부로 들어오는 재료 기체에 의한 압력변화율을 측정하고 이로부터 유량을 계산하였다. 그림 3은 기체유입에 따른 반응로 내부의 압력 변화를 나타내는 예로서 보일-샤를 법칙  $dn/dt = (V/RT) dp/dt$  ( $n$ ; mole 수, 부피;  $V$ , 온도;  $T$ , 기체상수;  $R$ , 시간;  $t$ )에 의하여 압력변화율로부터 유량을 계산할 수 있다. 이와같은 유량측정법의 정확도를 조사하기 위해서 질소를 MFC로 통과하게 하여 반응로로 주입시키고, 이때 반응로 내부의 압력증가로부터 구한 유량과 MFC의 지시유량을 비교하였으며 그 결과 차이가 5% 이하임을 확인하였다.

### 2. 박막의 증착과 특성측정

먼저 전기로의 온도가 안정되어 평형상태를 이루게 한 다음 석영 시료대에 세워진 Si wafer를 전기로의 중앙부로 이동시킨다. 재료기체를 유입시켜 일정시간

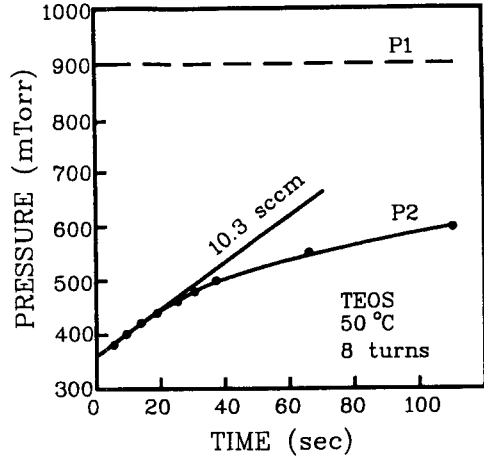


그림 3. Flow measurement of LPCVD by the pressure rise of the reaction tube: P1 and P2 are the vapor pressures of the evaporator and the reaction tube.

동안 박막을 증착한다. 증착이 끝나면 재료의 유입밸브와 진공 배기밸브를 닫고 질소를 주입시켜 서서히 웨이퍼를 꺼낸다. 여기서 사용된 웨이퍼 받침대는 길이 10 cm의 용융석영 가공품이며 받침대 중앙에 5인치 웨이퍼를 세워두고 박막을 증착하였다.

박막의 두께와 굴절률은 633 nm 파장에서 타원편광 측정기(ellipsometry)와 프리즘커플링(prism coupling) 방법으로 측정하였다. 타원편광측정법은 박막의 두께가 수백 nm 또는 그 이하인 얇은 박막의 두께를 정확히 측정할 수 있다. 이 방법은 빠르고 간편하므로 증착속도나 균일도 등의 박막의 증착조건을 조사할 때 사용하였다. 박막의 두께가 1  $\mu\text{m}$  이상이거나 굴절률을 정밀 측정할 때에는 프리즘커플링법을 사용하였다.<sup>[4]</sup> 프리즘커플링법에 의한 굴절률 측정은 박막두께가 1  $\mu\text{m}$  정도일 때 상대적 정밀도가  $1 \times 10^{-4}$  정도로서 매우 정확하다. 프리즘커플러의 프리즘은 굴절률이  $n=1.96517$  ( $\lambda=633$  nm)인 GGG(Gadolinium Gallium Garnett) 프리즘을 사용하였다.

PSG 박막의 P 농도는 도파로 제작시에 유화온도, 굴절률, 식각률, 변형력 특성 등에 영향을 주는 CVD 박막의 중요한 변수이다. 따라서 박막 내의 P를 빠르고 정확하게 정량할 필요가 있다. 이를 위하여 지금까지 EPMA (electron probe micro analysis), 굴절률, IR흡수, 식각률, 습식식각에 의한 발색법 (colorimetry), ICPAES (inductively coupled plasma emission spectroscopy) 등의 여러가지 방법이 연구되어왔다. 이들 방법 중의 EPMA,

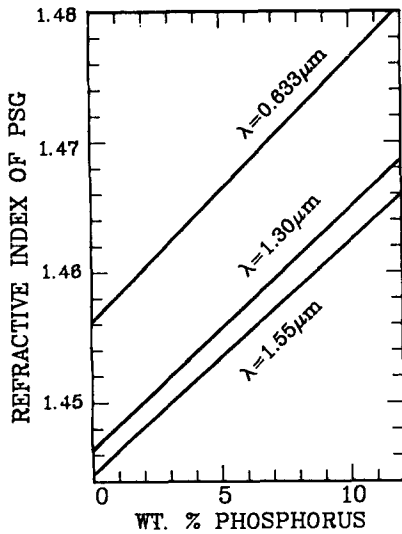


그림 4. Refractive index versus P concentration of PSG for the wavelength of 0.633 μm, 1.30 μm, and 1.55 μm.

굴절률, IR, 식각률 등은 표준시료에 대한 P 농도의 상대적 농도를 측정하는 방법으로서 표준 P 농도의 박막 시료가 필요하다. 한편 발색법이나 ICPAES는 인산염 용액에 의해 정량 표준을 정하는 방법으로서 P 농도의 1차 표준시료를 정하는데 주로 쓰이며 세심한 주의가 요하고 번거롭다는 점이 있다. 이 연구에서는 EPMA, 굴절률, IR, 식각률, 등의 여러 방법을 사용하여 구한 P 농도의 결과들을 서로 비교해 보았으며 그 결과 PSG 시료를 열처리 한 다음 프리즘커플러로 굴절률을 측정하여 굴절률과 P 농도의 알려진 관계로부터 P 농도를 구하는 방법이 가장 정밀하고 편리였다. 따라서 이 연구에서는 이와같은 굴절률 측정에 의한 P 농도 측정법을 사용하였으며 그림 4는 800°C에서 1시간 열처리한 PSG 박막의 굴절률과 P 농도의 관계이다.<sup>[4]</sup>

박막의 불균일도는 2cm 간격의 수직축 방향(웨이퍼 받침대에 대한) 5개점 또는 수평축 방향 9개점을 선택하여 측정하였다. 두께 불균일은 측정치 중 최대치로부터 최소치를 뺀 차이의 절반을 평균치에 대한 %비율로 나타내었다. P 농도의 불균일은 프리즘커플러의 측정에서 P 농도를 구한 다음 P 농도 측정치 중에서 최대치로부터 최소치를 뺀 차이의 절반으로 나타내었다.

### III. 실험결과 및 검토

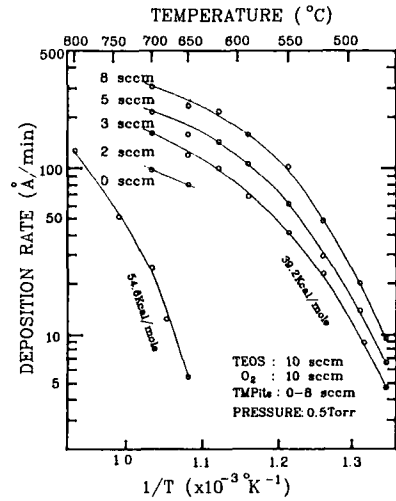


그림 5. Temperature dependence of the deposition rate of PSG for the TMPite flows of 0, 2, 3, 5, and 8 sccm.

#### 1. 증착 속도

그림 5는 PSG 박막 증착속도의 온도 의존성을 조사한 것이다. 일반적으로 온도가 낮으면 재료기체들은 수송량에 비하여 반응률이 작으며 따라서 증착속도가 주로 반응속도에 의해 결정되는 반응제한과정(reaction limited process)이 된다. 이러한 반응제한과정에서의 증착 속도는 Arrhenius의 식  $r = a \exp(-E/RT)$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 r은 증착속도, a는 상수, E는 반응활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도이다. 그림 5로부터 Arrhenius 식을 써서 TEOS의 반응활성화에너지를 구하면 54.6 kcal/mole로 계산된다. 그러나 TEOS의 반응에 TMPite를 3, 5, 8 sccm 등으로 첨가하면 반응활성화 에너지는 각각 39.0, 39.2, 40.8 kcal/mole로서 TEOS의 반응활성화에너지 보다는 15.3 kcal/mole 정도로 매우 낮고 TMPite의 유량에 대해서는 거의 변화가 없는 값으로 계산된다. 이로부터 미량의 TMPite가 반응에 참여함으로써 박막증착의 반응기구를 크게 달라지게하며 TMPite에 의하여 증착이 활성화됨을 알 수 있다.

이같은 도판트에 의한 활성화에너지의 차이는 Adams에 의한 TEOS의 반응에 PH<sub>3</sub>가 참여하는 PSG의 증착반응에서도 14.5 kcal/mole 정도의 활성화에너지의 감소를 나타내고 있고 Williams에 의한 B-TEOS와 P-TEOS의 반응에서도 이와 유사한 13 kcal/mole의 활성화에너지의 차이를 보여준다. 반면에 여기서 구한 활성화에너지 값은 Adams에 의한 TEOS의 46.5 kcal/mole,

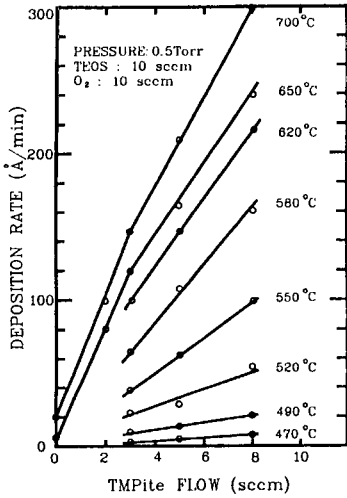


그림 6. TMPite flow dependence of the deposition rate of PSG for the temperature from 470°C to 700°C.

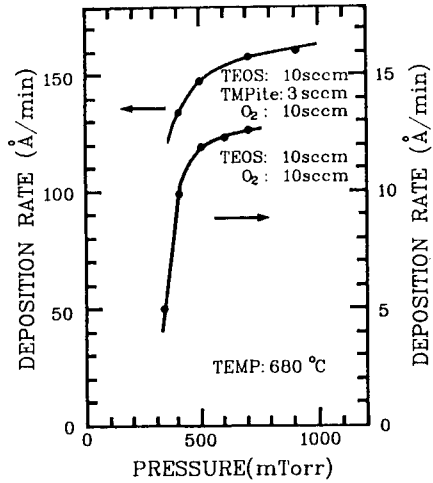


그림 7. Pressure dependence of the deposition rate of TEOS and P-TEOS glass.

Williams에 의한 P-TEOS의 47 kcal/mole와 다소 차이가 있다. 그러나 P 도우핑 여부에 따라 구한 활성화에너지의 차이는 서로 비교하기에 적합하며, 이와같은 비교로부터 PH<sub>3</sub>와 TMPite에 의한 P의 도우핑은 PSG의 증착온도를 크게 낮추고 활성화시킴을 알 수 있다.

증착온도가 높아지면 반응속도는 충분히 커지는 반면에 반응재료 및 반응생성물들의 확산속도는 T<sup>1.5-2</sup>로서 비교적 완만히 증가한다. 따라서 증착온도가 높으면 증착속도가 주로 분자들의 수송속도에 의하여 결정되는 수송제한과정(transport limited process)이 된다. 700°C 부근에서의 증착속도는 T<sup>3.5</sup> 정도로서 수송제한과정의 T<sup>1.5-2</sup>보다 다소 크며 반응과정이 점점 수송제한과정에 가까워짐을 나타내고 있다.

그림 6은 TMPite의 유량변화에 대한 증착속도의 변화를 조사한 것이다. 박막의 증착속도는 TMPite의 유량에 비례하여 증가하고 있다. 이로부터 PSG의 증착과정은 TMPite가 웨이퍼 표면에서 활성화된 다음 TEOS와 반응하여 증착이 일어난다고 생각되며, TMPite가 증착 반응을 결정하는 인자임을 알 수 있다. 이와같은 PSG의 도우핑의 특성을 이해하기 위하여 P의 재료에 대한 화학적 특성을 살펴볼 필요가 있다. TMPite는 PH<sub>3</sub>와 유사한 P의 결합구조를 가지고 있으며 P의 산화도가 3가로서 2개의 전자가 비결합상태이고 따라서 화학적 활성도가 높다. 그러나 TEOS는 TMPite에 비하여 안정적인 물질로서 TEOS SiO<sub>2</sub>의 증착온도는 750°C 정도이다.

이와같은 화학적 활성도의 차이는 이미 SiH<sub>4</sub>/PH<sub>3</sub> CVD에서도 PH<sub>3</sub>가 SiH<sub>3</sub> 보다 높은 반응전환율(conversion efficiency)을 갖는다고 논의된 바 있다.<sup>[15]</sup> 또한 P와 Si는 유리의 좋은 network former로서 PSG에서는 P와 Si가 O를 다리로 연결하는 유리의 망목구조를 형성한다. 따라서 TMPite의 반응이 기판 표면에 활성화된 P를 유기하고 여기에 TEOS가 반응하여 박막증착이 이루어진다고 생각된다. 실제로 PSG 증착과정에서 TEOS의 증착온도보다 크게 낮은 500°C 정도에서도 TEOS의 분해 및 증착이 일어나며 이때에도 박막의 증착속도는 TMPite의 유량에 비례하여 증가하고 있다.

그림 7은 재료기체의 유량을 고정하고 반응로의 배기속도를 변화시킬때 반응로 내부의 압력에 대한 증착속도의 변화를 조사한 것이다. 그림 7에서 반응로 내부의 압력이 감소하면 증착속도가 급격히 감소하며 또한 압력이 증가하면 증착속도가 포화상태에 도달한다. 이와같은 현상은 압력이 감소하면 반응기체들의 분압이 감소하여 웨이퍼 표면으로 재료기체의 수송량이 감소하며, 압력이 증가하면 재료기체의 유입량이 일정하므로 반응관 내의 기체들의 반응잔여물의 분율이 커지고 따라서 재료기체의 수송 과정이 포화가 되는 수송제한 반응으로 설명할 수 있다.

## 2. P 농도와 굴절률

그림 8은 TMPite의 유량과 증착온도를 달리하면서 제작한 PSG의 P 농도를 측정된 결과이다. 그림 8에서

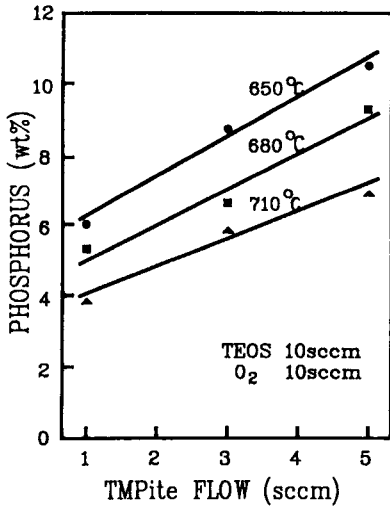


그림 8. P concentration versus TMPite flow of PSG for three deposition temperature of 650, 680 and 710°C.

증착온도가 낮아질수록 P 농도가 증가하는데 이는 증착과정 표면화학적 자세한 과정은 알려져 있지 않으나 앞에서 논의한 바와 같이 저온에서는 TMPite의 반응이 먼저 활성화되며 TEOS의 분해 및 증착이 TMPite에 의하여 유기되기 때문으로 생각되며, 같은 이유로 TMPite의 유량이 증가할수록 박막 내의 P 농도가 증가한다고 생각된다. TMPite-TEOS 반응에서의 이와같은 경향은 TEOS-PH<sub>3</sub>의 반응에서도 유사하게 나타난다.<sup>[11]</sup>

프리즘커플링법으로 굴절률을 측정하여 박막의 P 농도를 측정하는 방법의 타당성을 시험하기 위하여 EPMA 방법에 의한 P 농도의 측정결과와 비교하였다. 여기서 사용한 EPMA 방법은 방출되는 특성 X-선의 PSG에 의한 흡수를 계산에 의한 자체보정(ZAF correction)을 하여 P 농도를 구하는 방법으로서 정확도는 떨어지나 표준 시료를 사용하지 않고서 P 농도를 구할 수 있다. EPMA 분석은 전자현미경의 EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하였다.<sup>[16]</sup> 전자현미경은 전자의 가속에너지에 따라서 특성 X-선이 나오는 시료의 깊이 범위가 달라진다. 즉 가속에너지가 적으면 PSG 박막의 표면 근처에서 그리고 가속에너지가 너무 크면 Si 기판에서 X-선이 발광될 수 있다. 따라서 이를 고려하여 여기서는 전자현미경의 전자빔을 10 kV, 0.2 μA로 고정하고 시료의 두께는 2 μm 이상인 박막을 사용하였다. 표 1로부터 두 방법에 의해 측정된 PSG 시료들의 P 농도는 비교적 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다.

표 1. P concentrations of PSG measured by the method of refractive index and EDXS.

증착온도	TMPite 유량 (TEOS, O <sub>2</sub> ; 각 10 sccm)	P 농도 (wt%)	
		프리즘커플링	EDXS
650°C	5 sccm	10.5	10.4
650°C	3 sccm	8.7	8.2
680°C	5 sccm	9.3	9.0
680°C	1 sccm	5.4	4.8
710°C	5 sccm	6.9	6.1

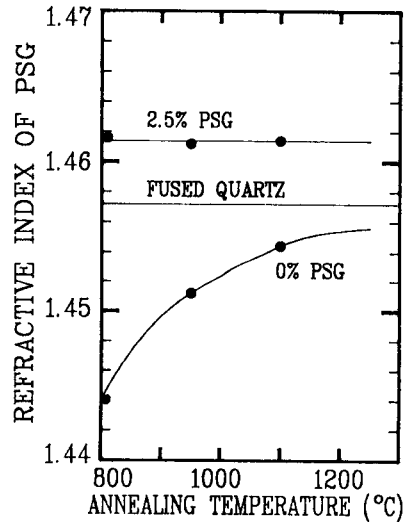


그림 9. Refractive index versus annealing temperature of doped and undoped PSG.

CVD 박막은 공정중에 수소, 산소, 물, 탄화수소 등의 여러 종류의 분자들이 증착에 참여한다. 따라서 박막은 이들 불순물들 중의 일부를 함유할 수 있다. 또한 CVD 증착과정은 화학적 비평형 과정으로서 박막의 미세적 구조가 치밀하지 못하며 증착조건에 따라 달라진다. 이와같은 박막을 광학박막으로 사용하기 위해서는 반드시 열처리를 하여 박막조직을 재구성할 필요가 있으며 박막조직의 상태를 굴절률을 측정함으로써 간접적으로 알 수 있다. 그림 9는 PSG 시료를 1시간 열처리할 때 열처리 온도에 따른 박막굴절률의 변화를 나타낸 것이다. 그림 9에서 TEOS SiO<sub>2</sub> (0% PSG) 박막의 굴절률은 1.444로 1100°C에서 열처리함으로써 굴절률이 증가하며 용융석영의 굴절률에 가까워진다. (여기서의 P 농도 %는

원자중량 퍼센트임) 그러나 2.5% PSG 박막은 800~1100 °C에 걸쳐서 열처리 온도를 변화시켰을 때 굴절률의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 P 농도가 0%에 가까울수록 높은 온도에서 열처리하여야 하며, P가 박막에 첨가됨으로서 보다 낮은 열처리 온도에서도 박막 조적이 쉽게 재구성되어 박막이 평형상태에 도달함을 알 수 있다.

**3. 적외선 흡수와 식각특성**

PSG 박막의 적외선 흡수 조사는 시료를 손상시키지 않으면서 쉽게 박막의 화학적 조성 및 결합상태를 알 수 있는 방법이다. PSG의 Si-O와 P-O 결합은 각각 450, 810, 1100와 1330  $cm^{-1}$ 에서 흡수를 나타낸다. IR 흡수 스펙트럼의 측정에는 일반적으로 사용되는 회절격자 분광기와 FTIR (Fourier Transform IR spectroscopy) 분광기를 사용했는데 동일한 결과를 얻었다. 시료 제작후 시간이 지남에 따라 박막은 미세한 조직상의 변화나 공기 중 수분 등의 흡수로 인하여 IR 스펙트럼이 변할 수 있으므로 박막증착 후 1시간 내에 IR 측정을 하였다. 측정시 Si 기판에 의한 효과를 제거하기 위하여 측정된 IR 스펙트럼에서 Si 기판의 IR 스펙트럼을 빼주었다. 그림 10은 제작된 PSG박막의 적외선 투과스펙트럼으로서 PSG 박막이 제작되었음을 알 수 있다. 또한 동일한 유량조건하에서 증착온도가 증가할 경우 P-O 흡수의 상대적인 크기가 감소하고 있으며 이로부터 반응온도가 증가할수록 박막 내의 P 함량이 감소함을 확인할 수 있다.

PSG 박막의 식각률은 광회로의 식각시 중요한 공정

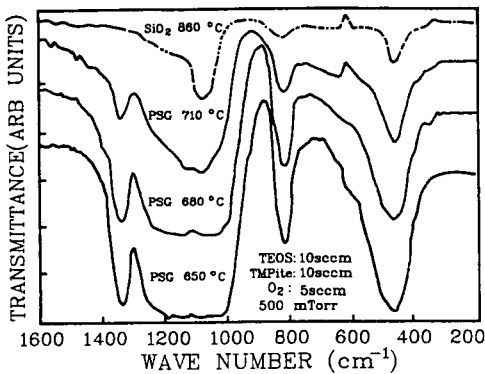


그림 10. Infrared transmittance spectra of the PSG films: Broken line is for the undoped SiO<sub>2</sub> and three solid lines are for the doped SiO<sub>2</sub> with different deposition temperatures.

변수로서 P 농도에 따른 식각률을 정확히 알 필요가 있다. 여기서 사용된 식각액은 20°C의 P-식각액(2 HNO<sub>3</sub> (70%) : 3 HF (49%) : 60 H<sub>2</sub>O)이며, 식각에 의한 박막 두께의 변화를 프리즘커플러로 제어 단위시간당 식각속도를 구하였다. 식각속도는 박막의 증착후 1시간 이내에 조사하였으며 또한 박막을 850°C로 1시간동안 열처리한 다음 식각률을 다시 측정하고 그 결과를 비교하였다. 그림 11은 TMPite의 유량 및 증착온도와 열처리 여부에 따른 PSG 박막의 식각률을 나타내고 있다. 그림 8과 11

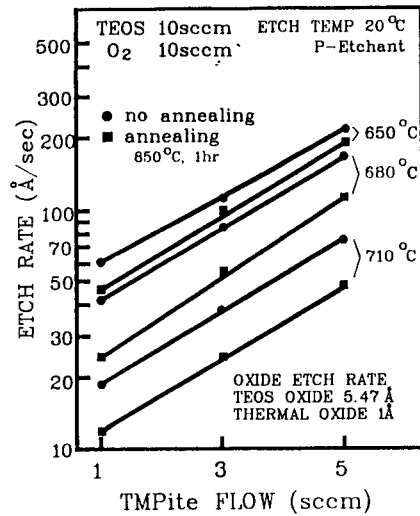


그림 11. Etch rate versus TMPite flow for the PSG of three deposition temperatures and with or without annealing.

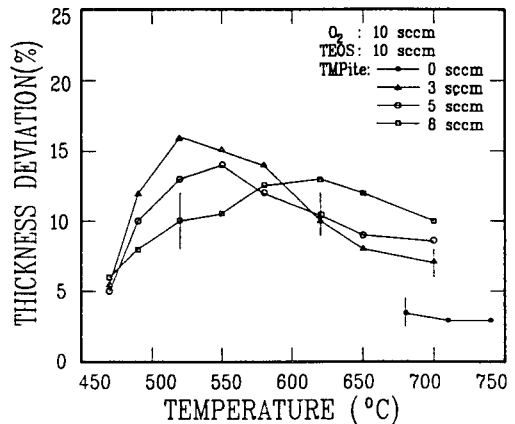


그림 12. Thickness deviation versus deposition temperature for the variation of the TMPite flow rates.

로부터 식각률은 P 농도에 비례하며 열처리한 박막의 식각률은 열처리하기 전의 박막에 비하여 작음을 알 수 있다.

4. 균일성

그림 12는 증착온도의 변화에 따른 박막의 두께편차의 변화를 나타내고 있다. 일반적인 TEOS는 증착온도가 750°C 정도이며 박막균일도가 2% 정도로 매우 좋다. 이와같은 TEOS의 매우 좋은 박막균일성을 그림 12에서도 볼 수 있다. 그러나 P-TEOS의 두께 편차는 TEOS에 비하여 훨씬 크며 온도가 증가함에 따라서 커졌다가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있으며 700°C의 온도대역에서는 TMPite의 유량이 클수록 불균일이 커지고 있다. 이와같은 경향은 앞절의 PSG의 증착과정에 대한 TMPite의 역할에 대한 논의로부터 주로 TMPite의 수송 균일성으로 해석할 수 있다. 즉 증착온도가 낮을 경우에는 전체적인 증착속도는 낮고 따라서 TMPite의 결핍이 없으므로 TMPite의 수송 균일성이 좋은 반면, 증착온도가 증가하면 TMPite의 결핍상태가 커져서 수송 불균일이 커지므로 증착의 불균일이 증가하고 온도가 700°C를 넘어서면 TEOS의 증착반응이 활발해지므로 균일도가 개선된다고 해석된다. 이와같은 PSG 증착 균일도의 경향은 온도에 따른 P 농도의 변화 경향과 일치하며, 500~700°C의 온도에서는 TMPite 수송의 균일성이 박막 증착두께의 균일성에 큰 영향을 미치며 온도가 높아질수록 TEOS의 증착이 활성화되고 TMPite는 결핍현상이 일어나 두께의 균일성이 향상되는 것으로 생각된다.

그림 13은 웨이퍼 각 부위별 박막두께와 P 농도의

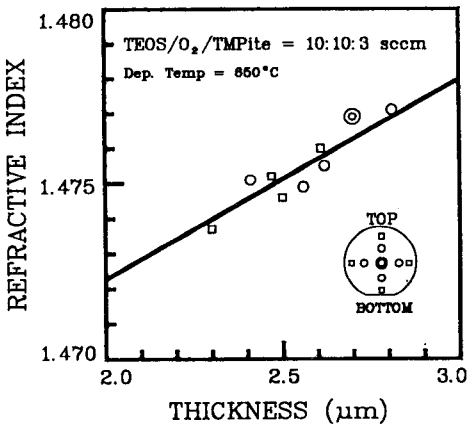


그림 13. Relation between the thickness and refractive index of the PSG within a wafer.

상관관계를 조사한 것이다. 박막이 두꺼우면 박막의 굴절률 즉 P 농도가 큼을 알 수 있으며 이로부터 TMPite의 수송과정이 박막불균일의 중요한 요인임을 알 수 있다. 기판의 하단부 즉 시료대에 가까운 부분은 웨이퍼 받침대에 의한 효과로 인하여 TMPite의 결핍이 커지고 그 결과 P 농도와 두께가 감소함을 알 수 있다. 따라서 균일도를 증가시키기 위하여 TMPite의 결핍이 생기지 않도록 tray의 구조와 전체적인 유량조건을 개선할 필요가 있다. PH<sub>3</sub>의 도우핑에 의한 PSG 박막제작시에도 이와같은 개선을 통하여 30% 정도에 이르는 두께 편차를 3% 정도로 줄일 수 있음이 보고되고 있다.<sup>[11]</sup> 그러나 아직까지 이와같은 tray 개선을 통한 TMPite-PSG의 균일성 개선은 보고되지 않고 있으며, 균일성 개선에는 재료분자의 확산도가 중요한데 TMPite는 PH<sub>3</sub>에 비하여 질량이 크므로 확산도가 작고 따라서 PH<sub>3</sub>의 경우보다 그 개선의 폭이 다소 작으리라 예상된다.

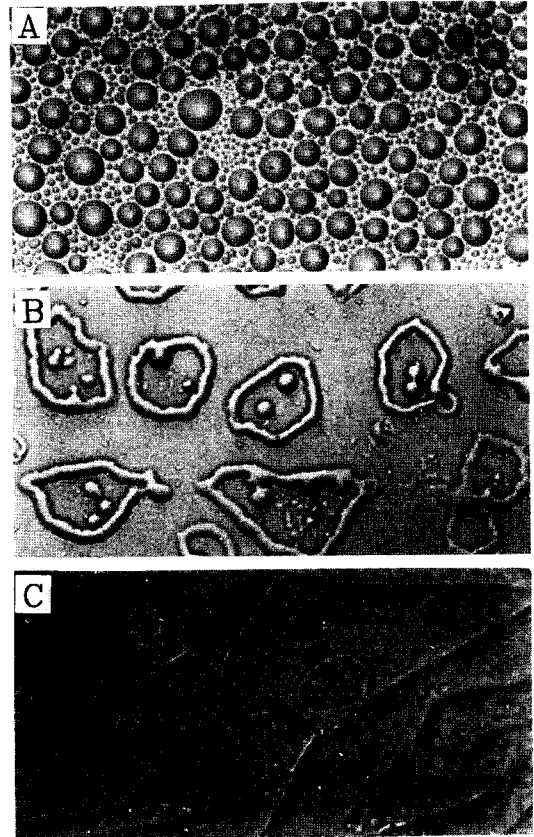


그림 14. Surface of highly doped PSG layer; A. exposed in air for 24 hr., B. baking at 200°C for 1 hr., and C. baking at 500°C for 1 hr.



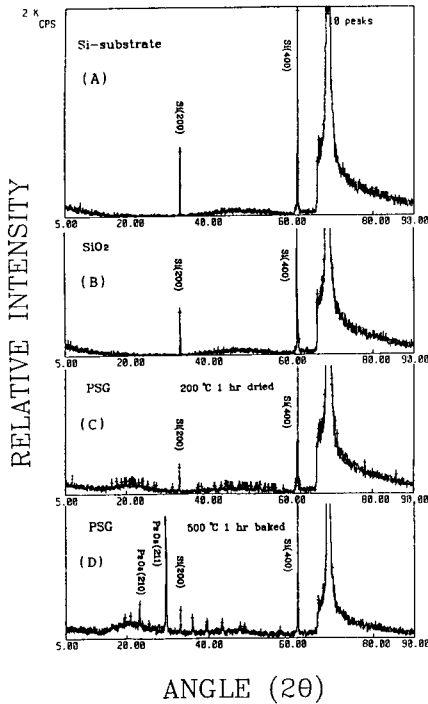


그림 15. X-RAY diffraction patterns of highly doped PSG; A. silicon substrate, B. TEOS-SiO<sub>2</sub>, C. baking at 200°C for 1 hr., and D. baking at 500°C for 1 hr.

5. 표면특성

P 농도가 높은 PSG 박막은 흡습성이 있으며 대기 중에 장시간 노출하면 표면의 안정성이 나쁘다고 알려져 있다.<sup>[6]</sup> 여기서는 이와같은 박막의 안정성을 조사하기 위하여 P 농도가 10% 이상인 PSG 박막을 실온의 대기중에 장시간 방치하고 표면을 관찰하였다. 제작한 직후에 PSG 박막 표면은 깨끗하나 시간이 경과하면서 그림 14(A)와 같은 표면에 미세한 물방울이 발생하며, 이를 200°C 와 500°C 에서 1시간 동안 가열하면 그림 14(B) 및 그림 14(C)와 같이 된다. 이들 시료의 X-선 분석을 하였으며 그 결과는 그림 15와 같다. PSG의 열처리 온도가 200°C 에서는 회절각 2θ가 20° 및 50° 부근에서 많은 작은 피크들이 나타나며 온도가 500°C 로 증가하면서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 주요 회절선들이 나타났다. 그림 15(C) 및 그림 15(D)의 작은 피크들은 일부가 (HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 부분탈수된 인산결정의 피크의 일부로 확인되었다. 이 분석으로 PSG 박막의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 공기 중의 H<sub>2</sub>O와 반응하여 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 형성하였으며, 이를 열처리함으로써 탈수인산 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성되었음을 보여주고 있다.

V. 결 론

집적 광회로 소자용 박막제작을 위하여 LPCVD 장치를 자체 제작하였으며 이를 이용하여 TEOS, TMPite와 같은 유기 액체재료를 사용하는 LPCVD의 공정특성을 연구하였으며 그 결과는 다음과 같다.

(1) TEOS의 증착과정에 TMPite가 참여함으로써 반응의 활성화에너지는 54.6 kcal/mole에서 39.2 kcal/mole로 크게 변하였으며 TMPite의 유량에 비례하여 박막의 증착속도와 박막의 P 농도가 증가하였다. 또한 박막의 증착온도가 높을수록 박막 성장율은 증가하나 박막 내의 P 농도는 감소하였다.

(2) 박막의 굴절률은 P 농도가 2% 이상일 때는 P 농도 1% 당 0.0019로 P 농도에 비례하여 증가하였다. 그러나 0%의 TEOS 박막은 굴절률이 1.444 정도로서 용융석영의 굴절률 1.457보다 크게 작았으며 고온에서 열처리할수록 용융석영의 굴절률에 가까워졌다.

(3) 제작된 박막은 두께 ± 7% 및 P 농도 ± 0.5%의 불균일 정도를 나타냈다. 이러한 불균일은 웨이퍼의 각 부위에 TMPite가 불균일하게 수송되기 때문임을 밝히고 균일성의 개선 가능성을 제시하였다.

(4) P 농도가 10% 이상인 박막을 대기중에 장시간 노출하면 표면에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 수화물이 석출됨을 X-선 분석으로 직접 확인하였다.

참 고 문 헌

[1] F. S. Becker, D. Pawlik, H. Sch fer and G. Staudigl, J. Vac. Sci. Technol. B 4(3), 732 (1986).  
 [2] C. R. Hammond, Optical and Quantum Electronics 10, 163 (1978); Masaharu Horiguchi, Yasuji Ohmori, Takao Edahiro and Hisao Takana, The Transactions of the IECE of Japan E 64(2), 49 (1981).  
 [3] S. Valette, J. P. Jadot, P. Gidon, S. Renard, A. Fournier, A. M. Grouillet, H. Denis, P. Philippe and E. Desgranges, Solid State Tech. 32(2), 69 (1989).  
 [4] H. J. Lee, C. H. Henry, K. J. Orlowsky, R. F. Kazarinov and T. Y. Kometani, Appl. Opt. 27(19), 4104 (1988).  
 [5] R. A. Levy and K. Nassau, Solid State Technol. 29(10), Oct., 123 (1986).  
 [6] R. Ader, Y. Shani, C. H. Henry, R. C. Kistler, G. E. Blonder and N. A. Olsson, Appl. Phys. Lett. 58, 444 (1991); T. Kominato, Y. Ohmori and K.

- Onose, *Electron. Lett.* **26**, 327 (1990); 이형중, 임기건, 정창섭, 정환재, 김진승, *한국광학회지* **3**(4), 258 (1992).
- [7] Y. Yamada, F. Hanawa, T. Kitoh, N. Takato, and T. Maruno, *OFC 93' Technical Digest WH3*, 112 (1993).
- [8] Masao Kawachi, *Optical and Quantum Electronics* **22**, 391 (1990).
- [9] W. Kern, W. A. Kurylo and C. J. Tino, *RCA Review* **46**, 117 (1985).
- [10] W. Kern and G. L. Schnable, *RCA Review* **43**, 423 (1982); W. Kern and R. K. Smeltzer, *Solid State Technol.* June 1985, 171p.  
11. R. M. Levin and A. C. Adams, *J. Electrochem. Soc.* **129**(7), 1588 (1982).
- [12] E. Tanikawa, O. Takayama and K. Maeda in "Chemical Vapor Deposition, Fourth International Conference," G. F. Wakefield, and J. M. Blocher, Editors, p.261, (Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1973); K. Sugawara, T. Yoshimi and H. Sakai, in %Chemical Vapor Deposition, Fifth International Conference, % J. M. Blocher, H. E. Hilterman, and L. H. Hall, Editors, p.407, (Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1975).
- [13] A. C. Adams and C. D. Capio, *J. Electrochem. Soc.* **126**(6), 1042 (1979).
- [14] D. S. Williams, E. A. Dein, *J. Electrochem. Soc.* **134**(3), 657 (1987).
- [15] W. Kern and V. S. Van, in *Thin Film Processes*, ed. by J. L. Vossen and W. Kern, (Academic Press, New York, 1978) p.257-331.
- [16] A. C. Adams and S. P. Murarka, *J. Electrochem. Soc.* **126**(2), 334 (1979).
- [17] R. A. Bowling and G. B. Larrabee, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 141 (1985).

**Fabrication and Characterization of LPCVD  $P_2O_5-SiO_2$  Films for Integrated Optics (1)**  
-LPCVD of TEOS and TMPite-

Hwanjae Jung

*Department of Physics Education, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*

Hyung Jong Lee, Kiegon Im, Eun Suk Jeon and Yisun Chung

*Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*

Jin Seung Kim

*Department of Physics, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea*

Soon Chul Yang

*Department of Physics, Mokpo National University, Chonnam Muan 534-729, Korea*

(Received: August 5, 1993)

We made  $P_2O_5-SiO_2$  films on silicon for integrated optics application by low pressure chemical vapor deposition using TEOS (tetraethylorthosilicate) and TMPite (trimethylphosphite) and studied the deposition characteristics. The activation energy of the reaction was changed from 54.6 kcal/mole to 39.2 kcal/mole by incorporating the TMPite into the reaction of TEOS. The deposition rate and the P concentration of films increased in proportion to the flow of TMPite. As the deposition temperature increased, the deposition rate of the films increased but the P concentration decreased. The fabricated films showed the increase of refractive index of 0.0019 per 1 wt% of P concentration. The nonuniformity of films was  $\pm 7\%$  in thickness and  $\pm 0.5\text{ wt}\%$  in P concentration and we showed this nonuniformity is due to the nonuniform transport of TMPite. The films of more than 10 wt% P concentration developed phosphoric acid on its surface when exposed to air for long time.