≪연구논문≫ The Journal of Optical Society of Korea (Korean Edition) Volume 6, Number 3, September 1995

LPCVD P_2O_5-SiO_2 집적광학박막의 제작 및 특성연구(2): TMPate와 PH_3의 비교*

정 환 재
전남대학교 사범대학 물리교육과

이형종 · 이용태 · 전은숙
전남대학교 자연과학대학 물리학과

김순창 · 양순철
목포대학교 자연과학대학 물리학과

(1994년 12월 27일 받음)

Low Pressure Chemical Vapor Deposition으로 TEOS, TMPate, PH_3을 이용하여 Si을 기판으로한 집적광학용 P_2O_5-SiO_2(PSG)박막을 만들었으며 P 첨가제인 TMPate와 PH_3의 사용에 따른 증착률, 굴절률, 균일도 등의 특성을 조사 및 비교하였다. TMPate에 의한 PSG 박막은 증착률이 55 Å/min으로 PH_3에 의한 PSG 박막의 값인 90 Å/min 보다 작았으며, 상대적으로 TMPate-PSG의 두께 균일도는 2%로 PH_3-PSG의 값인 4.5%보다 작아 균일도면에서 훨씬 우수하였다. TMPate-PSG의 굴절률은 파장 633 nm에서 1.445~1.468이였으며, PH_3-PSG는 1.459~1.476으로 TMPate-PSG 보다 높은 굴절률 값을 얻을 수 있었다.

I. 서 론

최근 PSG(phosphosilicate glass: P_2O_5-SiO_2)는 실리콘 전자소자의 박막공정 기술을 이용할 수 있다는 장점으로 인하여 광집적회로의 박막으로 응용되기 시작하였다.[1] 광회로 소자용 박막은 조성이 균질하고, 두께가 일정해야 하며 굴절률이 제작조건에 의해 조절이 용이해야 한다. PSG에서의 굴절률은 P의 농도에 따라 조절되므로 P 첨가재료에 따른 광학적 특성에 대한 여러 연구가 필요하다. 지금까지 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD) 등의 방법에서 Si 재료인 TEOS(tetraethylorthosilicate,$(C_2H_5O)_4Si$), O_2와 결합되어 사용되어진 P 첨가재료로는 TMPite(trimethylphosphite,$(CH_3O)_3P$), TMPate(trimethylphosphate,$(CH_3O)_3PO$), Phosphine(PH_3) 등이 있다.[2,3] PSG의 제작에서 독성과 인화성이 큰 phosphine을 대신하여 유기화합물인 TMPite, TMPate를 P의 재료로 사용하면 안전상의 큰 장점이 있다. 그러나 P의 재료로 TMPite를 사용할 경우 phosphine에 비해 두께 및 P 농도의 균일도가 낮다고 알려져 있다.[4] 또한 TMPate의 경우도 phosphine에 비해 균일도는 매우 우수하나 증착속도가 낮으며 P의 도우핑을 4% 이상 높일 수 없고, 실리카 입자의 반응기벽 내에 점착성이 나쁘다고 보고되고 있다.[4] 그러나 이와 같은 TMPite 또는 TMPate를 이용한 PSG의 공정특성에 관한 연구는 전자소자용 박막재료로의 응용을 위한 것으로 집적광학박막에의 실제적 응용에 대해서는 극히 일부만 보고되었을 뿐이다. 저자들은 LPCVD(low pressure chemical vapor deposition) 방법으로 TEOS, TMPite, O_2를 사용하여 증착한 PSG 박막의 증착조건, 굴절률 특성, 균일도 등의 집적광학 박막에 응용하기 위한 박막 특성을 연구하여 보고한 바 있다. 본 논문은 후속 연구로 P 첨가재료인 TMPate(trimethylphosphate), Phosphine(PH_3)에 따른 PSG 박막의 증착 조건에 따른 두께, 굴절률 및 균일도 등을 조사하고 비교하였다.

II. 실 험

실험장치와 제반 조건은 논문(1)과 같다.[5] TMPate는 TMPite와 같이 일정온도를 유지하기 위해 항온조에 설치되었으며 사용된 phosphine은 15% PH_2/H_2이였다. 회

석된 phosphine의 사용은 순수한 phosphine을 사용하는 경우에 발생되는 안전성의 문제를 약화시킬 수 있으며, 두께 및 굴절률 등의 균일성을 크게 심화시키지 않는 장점을 갖는 것으로 보고되고 있다.[6] mass flow controller에 의해 phosphine의 유량을 정밀하게 제어하였으며 완전 연소 후 외부로 배출되도록 하였다. 박막의 두께와 굴절률은 633 nm 파장에서 타원편광해석법(ellipsometry)과 프리즘커플링(prism coupling)법으로 측정하였으며, 사용된 박막의 두께는 2~3 μm였다. phosphine(PH_3)은 TMPate($(CH_3O)_3PO$)에 비하여 P의 산화도가 3가인 TMPite($(CH_3O)_3P$)와 유사하여 화학적으로 더 활성화되어 있다. 즉, 이들은 서로 P의 결합전자수가 다르므로 화학반응의 성질도 다르리라 예측할 수 있다.

III. 실험결과

1. TMPate-PSG(TEOS/O_2/TMPate 공정)

Fig. 1은 TEOS/O_2=5/10 seem일 때 증착온도와 TMPate의 유량에 따른 증착률의 변화를 나타낸 것이고, Fig. 2는 TEOS/O_2=5/15 seem일 때의 값이다. 증착온도는 700℃, 750℃, 800℃였으며, TMPate의 유량은 5, 8, 12 seem이였다. TEOS/O_2의 비율이 1:2인 경우 조사된 조건 중에서 증착률이 가장 높은 조건은 증착온도 750℃, TMPate의 유량이 8 seem이였고, 이때 증착률은 약 40 Å/min이였다. 또한 증착온도의 변화와 TMPate 유량의 변화에 대해 증착률이 비례적인 특성을 나타내지 않고 있다. 다만 증착온도 750℃에서는 TMPate 유량 각각에 대해 700℃, 800℃에서 보다 증착률이 높을 뿐이다. TEOS/O_2의 비율이 1:3인 경우는 800℃, TMPate 12 seem의 조건에서 증착률이 약 55 Å/min으로 가장 크게 나타났다. 또한 증착온도가 커질수록, TMPate 유량이 증가할수록 증착률이 커짐으로써 증착률은 증착온도, TMPate 유량 각각에 대해 비례특성을 나타내었다.

TEOS/O_2의 비율이 1:2, 1:3인 두 경우에서 높은 증착률을 얻기 위해서는 반응이 750~800℃ 정도의 비교적 높은 온도가 필요하다. 이는 TEOS/TMPite/O_2의 반응온도 600~700℃에 비교하여 높고 TEOS/O_2의 공정온도 780℃와 거의 같다. 이로부터 TMPite는 TEOS의 반응에 영향을 주어 그 증착속도를 높여주나, TMPate는 TEOS의 증착에 영향이 적음을 알 수 있다. TMPate에 의한 증착률이 TMPite를 사용하는 경우보다 1/5배 정도로 낮아 제작에 장시간을 요하며, 실리카 입자의 반응기 내벽에 점착성이 좋지 않으므로 자주 반응기의 세척이 필요한 점이 불편하였다.

Fig. 3, 4는 TEOS/O_2=1:2, 1:3의 각각에 대한 증착온도, TMPate 유량의 변화에 따라 측정된 굴절률을 나타낸 것이다. TEOS/O_2=1:2인 경우 800℃, TMPate 8 seem의 조건에서 1.468의 가장 높은 굴절률 값을 갖는다.

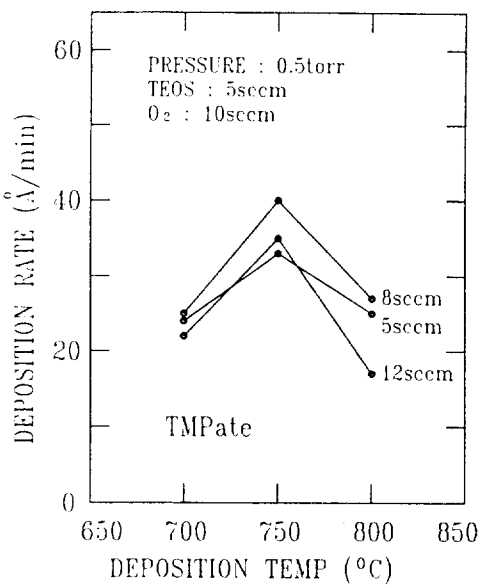

Fig. 1. Deposition rate of TEOS/TMPate versus temperature with oxygen flow of 10 seem.

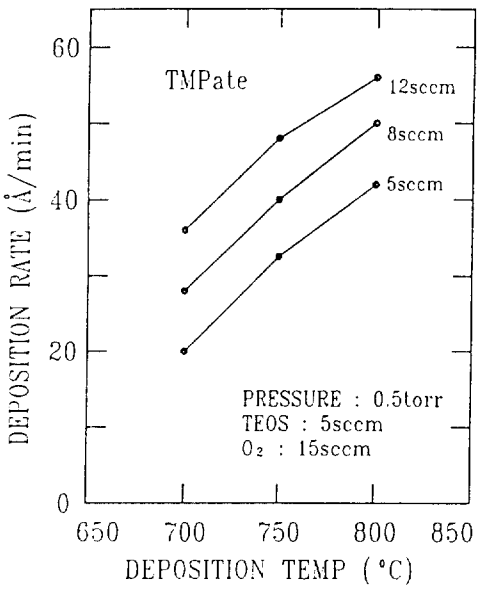

Fig. 2. Deposition rate of TEOS/TMPate versus TMPate flow with oxygen flow of 15 seem.

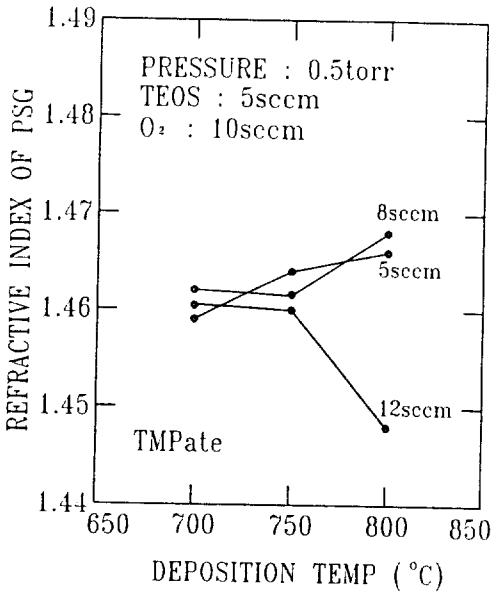

Fig. 3. Refractive index of TEOS/TMPate versus temperature with oxygen flow of 10 sccm.

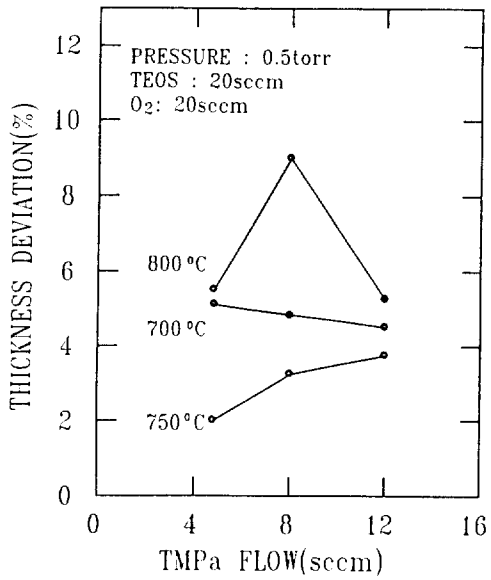

Fig. 5. Thickness deviation versus TMPate flow for the variation of deposition temperturerates.

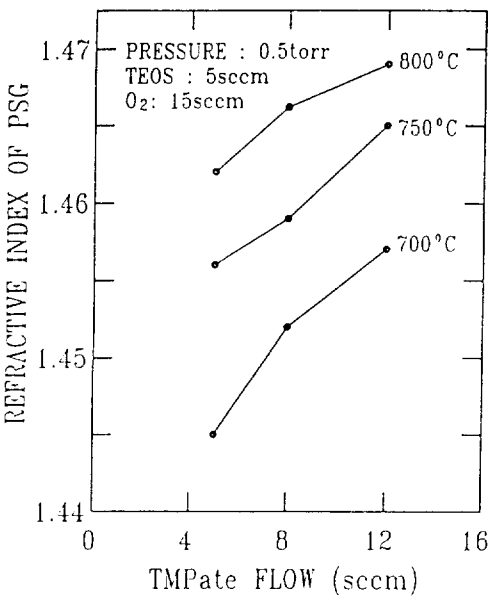

Fig. 4. Refractive index of TEOS/TMPate versus TMPate flow rate with oxygen flow of 15 sccm.

증착률에서와 마찬가지로 굴절률 또한 경향을 찾을 수 없었다. TEOS/O_2=1:3인 경우는 800℃, TMPate 12 seem의 조건에서 1:2에서와 같은 굴절률 값인 1.468을 나타내었다. 또한 증착온도가 높을수록 증착되는 박막의 굴절률이 커지는 보편적인 경향과 일치하였으며, TMPate의 유량 증가에 대해서도 굴절률이 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 반응에 참여하는 산소량의 10에서 15 seem으로의 증가는 굴절률의 최대값은 무변, 증착률의 최대값은 40에서 55 Å/min으로의 증가를 나타내었다. 결국 산소량의 증가는 증착률과 굴절률이 증착온도와 TMPate 유량에 대해 비례적인 특성을 갖도록 함으로써 반응을 안정화시켰음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 TEOS/O_2=1:3인 경우, TMPate의 유량과 증착온도의 변화에 대한 두께 불균일도를 나타낸 것이다. TMPate의 유량 5 seem, 증착온도 750℃일 때 약 2%의 균일도를 보였다. 예상했던 바와 같이 화학적으로 더 활발한 TMPite의 700℃에서의 7% 균일도보다 훨씬 우수하였다.

2. PH_3-PSG(TEOS/O_2/PH_3 공정)

Fig. 6은 TEOS/O_2=20/20 seem에 대해 증착온도와 phosphine의 유량에 따른 증착률의 변화이다. 증착온도는 600℃, 650℃, 700℃였으며, phosphine의 유량은 9, 16, 22 seem이였다. 조사된 조건 중에서 증착온도 650℃, phosphine 유량 22 seem일 때 90 Å/min의 가장 높은 증착률을 나타내었다.

Fig. 7은 같은 조건인 TEOS/O_2=20/20 seem에 대해 증착온도와 phosphine의 유량에 따른 굴절률의 변화이

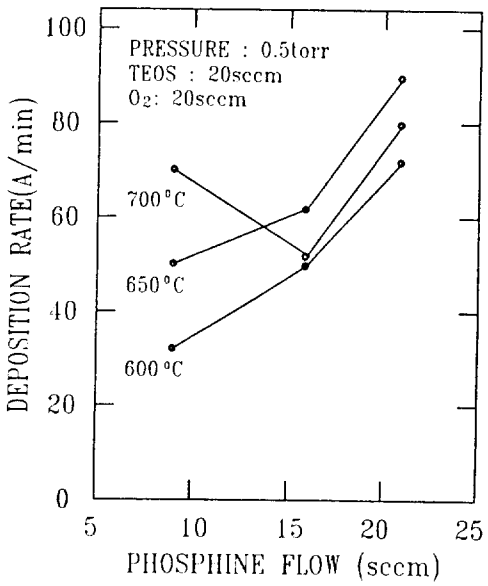

Fig. 6. Deposition rate of TEOS/PH_3 versus PH_3 flow for the variation of deposition temperturerates.

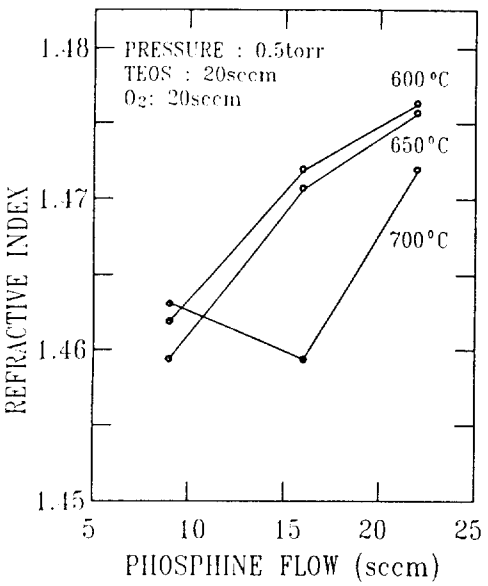

Fig. 7. Refractive index of TEOS/PH_3 versus PH_3 flow for the variation of deposition temperturerates.

다. 증착온도 600℃, phosphine 유량 22 seem일 때 1.476의 높은 굴절률을 얻었다. Fig. 6과 7을 살펴보면 증착온도 700℃일 때 증착률과 굴절률 모두 일반적인 경향에서 벗어나 있다. 이로부터 활성도가 높은 phosphine의

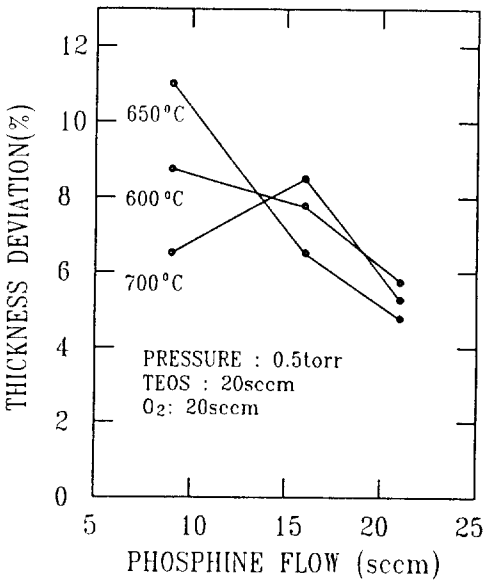

Fig. 8. Thickness deviation versus PH_3 flow for the variation of deposition temperturerates.

반응온도가 높아짐에 따라 수송이 불균일함을 알 수 있다. 증착온도 600℃, 650℃인 경우에 증착률은 증착온도 및 phosphine 유량의 증가에 비례적으로 증가하지만, phosphine의 유량의 증가함에 따라 증착온도는 낮아짐에 따라 굴절률이 높아짐을 알 수 있었다.

Fig. 8은 TEOS/O_2=1:1인 경우, phosphine의 유량과 증착온도의 변화에 대한 두께 불균일도를 나타낸 것이다. phosphine의 유량 22 seem, 증착온도 650℃일 때 약 4.5 %의 균일도를 보였다. TMPate-PSG가 750℃에서 좋은 균일도를 갖는 반면, PH_3-PSG는 상대적으로 낮은 온도인 650℃에서 좋은 값을 가졌다.

3. TMPate와 phosphine 비교

LPCVD법으로 제작된 PSG에서 굴절률을 조절하기 위해서 P의 농도를 조절하기 위한 첨가재료로는 TMPate와 phosphine을 사용한 결과, 두 재료 모두 두께 균일도면에서 TMPite보다 우수함을 알 수 있었다.

TMPate-PSG 공정상의 특징은 반응시 산소의 유량을 많이 필요로 하는 점이다. Na D line의 광원에서의 굴절률이 TMPate는 1.3967, TMPite는 1.4080으로 재료자체가 가지는 굴절률이 다름으로 인하여 PSG의 첨가재료로 사용되어 도달될 수 있는 굴절률이 TMPite의 경우에 더 커짐을 예상할 수 있었으며 이는 실험결과와 일치하였다. PH_3-PSG는 굴절률 조절 범위가 1.459~

1.476으로 그 값이 1.460～1.475인 TMPite에 의한 PSG와 차이가 없었으며, 두께 및 조성의 균일성이 TMPite를 사용하는 경우보다 우수하였다.

IV. 결 론

Low Pressure Chemical Vapor Deposition으로 TEOS, TMPate, phosphine을 이용하여 Si을 기판으로한 집적광학용 P_2O_5-SiO_2(PSG)박막을 만들었다. P 첨가제인 TMPate와 phosphine의 사용에 따른 증착률, 굴절률, 균일도 등의 특성을 타원편광해석법과 프리즘 커플링법을 이용하여 조사하였다.

TMPate에 의한 PSG 박막은 TEOS/O_2의 비율이 1:3인 경우에 800℃, TMPate 12 seem의 조건에서 증착률이 약 55 Å/min으로 가장 크게 나타났다. 또한 증착온도가 커질수록, TMPate 유량이 증가할수록 증착률이 커짐으로써 증착률은 증착온도, TMPate 유량 각각에 대해 비례특성을 나타내었다. phosphine에 의한 PSG 박막은 TEOS/O_2의 비율이 1:1인 경우에 증착온도 650℃, phosphine 유량 22 seem의 조건에서 90 Å/min의 가장 높은 증착률을 나타내었다.

PH_3-PSG 박막의 증착률이 TMPate-PSG 박막의 값보다 크지만 상대적으로 TMPate-PSG의 두께 균일도는 2%로 PH_3-PSG의 값인 4.5%보다 작아 균일도면에서 훨씬 우수하였다. TMPate-PSG의 굴절률은 파장 633 nm에서 1.445～1.468이였으며, PH_3-PSG는 1.459～1.476으로 TMPate-PSG 보다 높은 굴절률값을 얻을 수 있었다. 향후 PH_3-PSG의 두께 및 굴절률의 균일성을 향상시키기 위하여 반응 기체가 반응관 내에서 안정한 흐름을 유지하기 위한 삽입관[7] 등을 연구하고자 한다.

참 고 문 헌

[1] 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).

[2] 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. Hinterman, and L. H. Hall, Editors, p. 407,(Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1975).

[3] R. M. Levin and A. C. Adams, J. Electrochem. Soc. **129**(7), 1588(1982).

[4] F. S. Becker, D. Pawlik, H. Sch fer and G. Staudigl, "Process and film characterization of low pressure tetraethylorthosilicate-borophosilicate glass," J. Vac. Sci. Technol. **B4**(3), 732(1986).

[5] 정환재, 이형종, 임기건, 전은숙, 정이선, 김진승, 양순철, "LPCVD P_2O_5-SiO_2 집적광학박막의 제작 및 특성연구(1): -TEOS와 TMPite의 LPCVD," 한국광학회지 4(3), 266(1993).

[6] R. M. Levin and A. C. Adams, J. Electrochem. Soc. **129**(7), 1588(1982).

[7] James A. Amick, George L. Schnable and Johm L, Vossen, "Deposition techniques for dielectric films on semiconductor devices," J. Vac. Sci. Tech. **14**(5), 1953(1977).

Fabrication and Characterization of LPCVD P_2O_5-SiO_2 Filmsfor Integrated Optics (2): —Comparison Between TMPate and PH_3 as a Dopant of P in PSG Films—

Hwan Jae Jung
Department of Physics Education, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

Hyung Jong Lee, Yong Tai Lee and Eun Suk Jeon
Department of Physics, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

Soon Chul Yang and Soon Chang Kim
Department of Physics, Mokpo National University, Chonnam Muan 534-729, Korea

(Received: December 27, 1994)

We made P_2O_5-SiO_2 films on silicon for integrated optics application by low pressure chemical vapor deposition using TEOS(tetraethylorthosilicate), TMPite(trimethylphosphite) and phosphine(PH_3). And We studied and compared between TMPite and PH_3 as a dopant of P in PSG films in the aspect of the deposition characteristics. Deposition rate of TMPate-PSG films was 55 Å/min which was smaller than 90 Å/min , that of PH_3-PSG films. Thickness deviation of TMPate-PSG films was 2% and that of PH_3-PSG was 4.5%. So TMPate-PSG films had a good quality in thickness uniformity. The range of refractive index was controlled from 1.445 to 1.468 at 633 nm in TMPate-PSG films and it was controlled from 1.456 to 1.476 in PH_3-PSG films.