

## O<sub>3</sub>/TEOS를 이용한 후막 SiO<sub>2</sub>의 성장특성 연구

이우형 · 최진경 · 김현수\* · 유지범

성균관대학교 재료공학과  
삼성전자 정보통신연구소 광통신연구그룹\*

### Growth Characteristics of Thick SiO<sub>2</sub> Using O<sub>3</sub>/TEOS APCVD

Woo-Hyoung Lee, Jin-Kyung Choi, Hyoun-Soo Kim\* and Ji-Beom Yoo

Department of Materials Engineering, Sungkyunkwan University 300,  
Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Kyungki-do 440-746, Korea  
E-mail address : woos@nature.skku.ac.kr

\*Samsung Advanced Institute of Technology San 14-1,  
Nongseo-ri, Kiheung-eup, Yongin-shi, Kyungki-do 449-900, Korea  
E-mail address : gator@khgw.info.samsung.co.kr

(1998년 9월 17일 받음, 1998년 12월 8일 최종수정본 받음)

**초 록** O<sub>3</sub>/TEOS APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)를 이용하여 Si 기판 위에 후막 SiO<sub>2</sub>를 증착시켰다. Showerhead와 기판간의 거리, 증착온도, TEOS 유량, O<sub>3</sub>/TEOS 비율 등의 공정변수가 성장속도 및 증착된 막질특성에 미치는 영향을 조사하였다. 증착온도를 높일수록 성장속도는 감소하지만 표면상태와 기판간의 밀착력은 향상되었고, showerhead와 기판간의 간격은 좁을수록 성장속도는 빨라짐을 알 수 있었다. 또 BOE를 이용한 etching rate는 반응가스의 유량이 많을수록 증가하였으나 O<sub>3</sub>/TEOS 비율에는 크게 영향을 받지 않았다. Showerhead와 기판간의 간격이 5mm, 증착온도를 370°C로 한 조건에서 5 $\mu$ m/hr의 SiO<sub>2</sub>를 증착시킬 수가 있었다.

**Abstract** We have studied the deposition characteristics of thick silicon dioxide film on Si substrate by O<sub>3</sub>/TEOS APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition). The effect of deposition parameters such as the distance between showerhead and substrate, deposition temperature, TEOS flow rate and O<sub>3</sub>/TEOS ratio on deposition rate, surface morphology, and properties of films as investigated. As deposition temperature increased, deposition rate decreased but the surface morphology and adhesion of film to substrate improved. As the distance between showerhead and substrate decreased, the deposition rate increased. Etching rate using the BOE increased as TEOS flow rate increased, but was independent of O<sub>3</sub>/TEOS ratio. Deposition rate of 5 $\mu$ m/hour was obtained under the condition that the distance between showerhead and substrate was 5mm and the deposition temperature was 370°C.

### 1. 서 론

광통신기술의 발전은 지금까지의 음성, 팩스 중심의 저밀도 정보통신으로부터 데이터나 멀티미디어와 같은 다양한 정보들을 포함한 종합 광정보통신으로 향하고 있다. 종합광정보통신의 구현을 위해서는 여러 개의 파장을 이용하여 광정보를 전송 처리하는 WDM (Wavelength Division Multiplextion) 광통신시스템의 개발이 필요하며, WDM 시스템의 구현을 위해서는 이를 구성하는 다양한 소자가 요구된다. 수동광소자는 광통신시스템의 성능에 중요한 영향을 미치는 핵심소자로서 그 중요성이 크게 부각되고 있으며, 평면도파로형 광소자는 광섬유형, bulk형 수동광소자에 비해 소형화, 집적화, 다기능화 및 저가격화의 장점을 가지므로, 향후 통신용 수동광소자 개발에 있어 중요한 역할을 담당할 것이다.

평면 도파로형 수동광소자의 제작을 위해서는 도파로의 형

성을 위해 후막 SiO<sub>2</sub>의 성장과 도핑이 필요로 된다.<sup>1,2)</sup> 후막 SiO<sub>2</sub>를 제작하는 방법으로 그 동안 주로 FHD법 (Flame Hydrolysis Deposition)과 LPCVD법 (Low Pressure Chemical Vapor Deposition)이 사용되어왔다. FHD는 증착속도가 빠르고 현재 그 기술이 확립되어 상용화되어 있는 상태지만 soot 형성공정의 제어가 용이하지 않으며, 도파로 형성시 고온에서의 고밀화 (Consolidation) 과정이 별도로 필요하다는 단점이 있다. 특히 고온에서의 고밀화과정은 형성되는 waveguide 내에 응력을 유발하여 상대적으로 복굴절을 발생시키게 되어 소자의 성능에 문제를 일으킨다고 보고된다.<sup>3,4)</sup> 이에 반하여 LPCVD는 고밀도 박막이 바로 증착되어 고온에서의 고밀화 공정이 필요 없으므로 공정의 단순화와 제어가 용이하며, 다량의 웨이퍼를 동시에 생산할 수 있고 상대적으로 낮은 온도에서 증착하기 때문에 응력 문제를 해소시킬 수 있다는 장점이 있지만 분당 100 A 정도로 증착속도가 너무 낮은 단점이 있다.<sup>5,6)</sup> 본 연구에서는

이들 두 방법을 서로 보완 할 수 있는 방법인 O<sub>3</sub>/TEOS<sup>7)</sup>를 이용한 상압화학증착방법을 사용하여 400℃의 저온에서 높은 증착속도를 갖는<sup>8-12)</sup> SiO<sub>2</sub> 성장에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 화학증착시 반응기내의 구조, 유량, 성장온도와 같은 성장변수가 후막 SiO<sub>2</sub> 성장에 미치는 영향을 비교분석하였다.

2. 실험방법 및 분석방법

SiO<sub>2</sub>의 증착을 위한 APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) 시스템은 자체 설계, 제작된 것으로 APCVD system의 개략도가 그림 1에 나타나있다. 그림 1에 보여지는 바와 같이 APCVD system은 가스 주입부와 반응기, 반응가스처리 장치의 세부분으로 구성되는데 가스주입부는 Si 공급원인 TEOS [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sub>4</sub>Si가 이송가스인 N<sub>2</sub>에 의해 bubbling 되어 주입된다. Oxygen의 공급원으로 O<sub>3</sub> generator (Ozonia, Type CF-0B)에서 발생된 O<sub>3</sub>을 사용하였으며, 반응기에 주입되는 가스는 mass flow controller에 의해 조절하였다. 반응기는 heating element, substrate holder, showerhead로 구성되며, 700℃까지 가열이 가능한 SiC heating 방식을 사용하였고, 주입된 반응가스가 기상반응에 의해 SiO<sub>2</sub>를 형성하고 이것이 기판으로 떨어져 성장되는 후막의 특성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 up stream 방식을 채택하였으며, showerhead는 50~60℃로 냉각이 가능하고 substrate와의 간격이 조절 가능하도록 설계 제작하였으며, substrate holder는 최대 4"까지 기판의 장입이 가능하였다. 반응 후 잔류가스의 처리를 위해서 2단계의 처리과정을 갖는 아크릴 재질의 wet scrubbing system을 자체 제작하여 사용하였다.

SiO<sub>2</sub> 후막 제작을 위해서 사용된 substrate는 Si (100) 이고 그 전처리로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 : 1으로 혼합된 Pirana 용액을 사용하여 90℃에서 10분간 끓임으로 세척한 후 18.2MΩ의 DI water으로 rinse과정을 거치고, H<sub>2</sub>O : NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 : 1 : 1 (by volume)으로 혼합된 용액을 사용하여 80℃에서 15분간 끓임으로 유기물을 제거한 뒤 동일한 DI water를 사용하여 rinse를 하였다. 그리고 H<sub>2</sub>O와 HF가 6 : 1로 혼합된 용액에 10초간 담겨 native oxide를 제거하고 마찬가지로 DI water로 rinse하였다. 각각 과정이 끝나면 DI water rinse처리를 하였다. Substrate가 반응온도까지 이르는 시간동안 rotary pump를 이용하여 진공상태 10<sup>-2</sup>Torr에서 baking을 하여 잔류수분을 제거하고 증착온도에 도달하면 N<sub>2</sub>로 반응기내를 760torr가 되게 한 후 일정시간동안 온도안정화를 이루도록 반응기를 purging하고, 증착을 수행하였다. 증착이 끝난 뒤 N<sub>2</sub> purging을 충분히 수행하고, 반응기 온도가 상온(24℃)에 이른 뒤에 시편을 꺼내었다.

성장된 SiO<sub>2</sub>후막의 특성 분석을 위하여 표면형상과 두께, 굴절률, etching rate를 측정하였다. 표면형상은 광학현미경과 SEM을 이용하고, 두께는 주사전자현미경 (SEM)과 α-step 및 λ = 633nm를 이용한 prism coupler를 이용하였

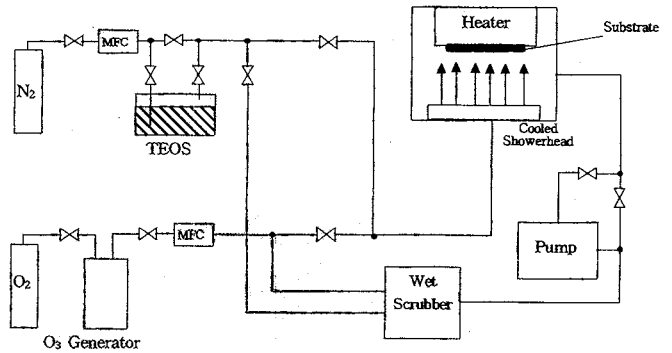


Fig. 1. Schematic diagram of APCVD system.

으며, 굴절률은 prism coupler<sup>13)</sup>를 사용하였고, etching rate는 H<sub>2</sub>O와 HF의 6 : 1 비율로 혼합된 용액을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

O<sub>3</sub>/TEOS 상압화학증착법을 이용한 후막 SiO<sub>2</sub>의 성장에 있어 중요한 공정변수는 성장온도, 기판과 shower-head와의 거리, TEOS의 유량, O<sub>3</sub>/TEOS의 비율 등이며 표 1에 후막 SiO<sub>2</sub>의 성장을 위해 사용된 대표적인 공정조건이 나타나있다. 본 연구에서 이들 성장변수가 후막 성장특성에 미치는 영향을 조사 분석하였다.

기판과 showerhead와의 간격을 8mm로 하면서 성장온도를 300~430℃로 변화시키면서 성장되는 SiO<sub>2</sub>의 특성을 조사하였다. 사용한 TEOS의 유량은 26.3sccm이었으며, O<sub>3</sub>/TEOS는 6이었다.

$$\frac{\text{TEOS vapor pressure}}{1\text{기압}} \times \text{carrier gas flow (sccm)} = \text{TEOS flow (sccm)}$$

성장온도가 340℃이하인 경우 성장속도가 매우 빨라서 두꺼운 후막이 얻어지지만 그림 2에서 볼 수 있듯이 표면특성

Table 1. Typical growth condition for SiO<sub>2</sub> by APCVD.

Parameter	Value	Unit
TEOS Bubbler Temp.	52.4~65	℃
TMPi Bubbler Temp.	19~30	℃
Deposition Temp.	300~430	℃
TEOS <sup>(a)</sup> Flow Rate	10~65	sccm
O <sub>2</sub> Flow Rate	2~5	slm
O <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	6~8	%
O <sub>3</sub> /TEOS	3~9	%
TMPi <sup>(b)</sup> Flow Rate	2~8	sccm
Distance <sup>(c)</sup>	5~18	mm
Pressure	760	Torr

(a) Tetraethylorthosilicate (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si  
 (b) Trimethylphosphite (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P  
 (c) Distance between showerhead & substrate

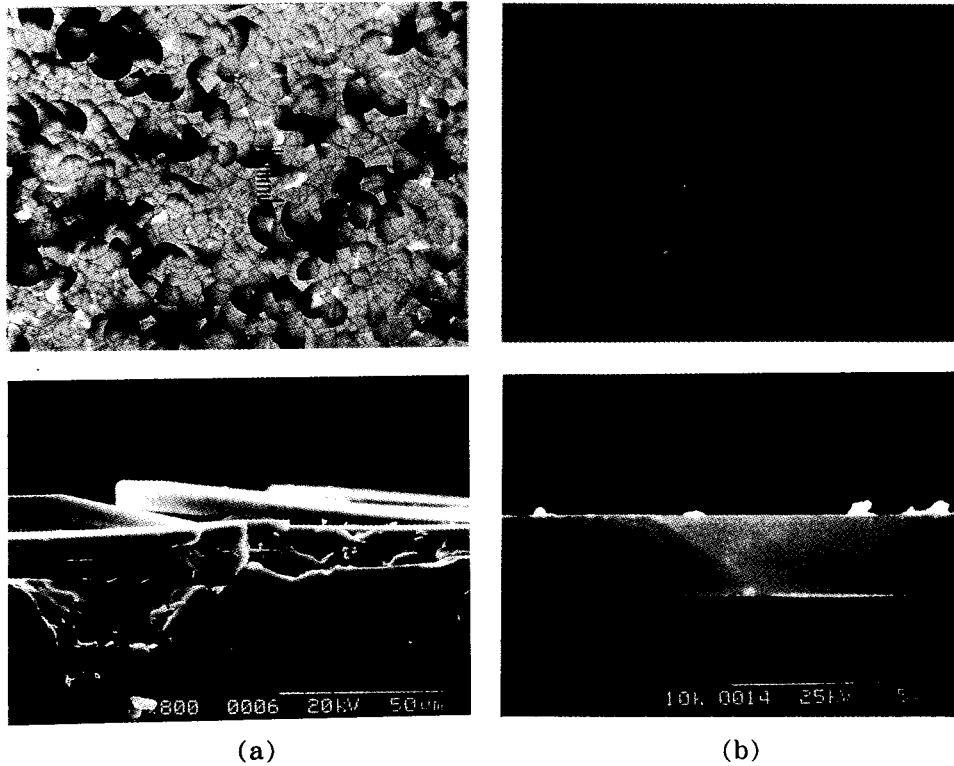


Fig. 2. Surface morphology and cross-sectional photographs of SiO<sub>2</sub> deposited at (a) 330 °C and (b) 370 °C.

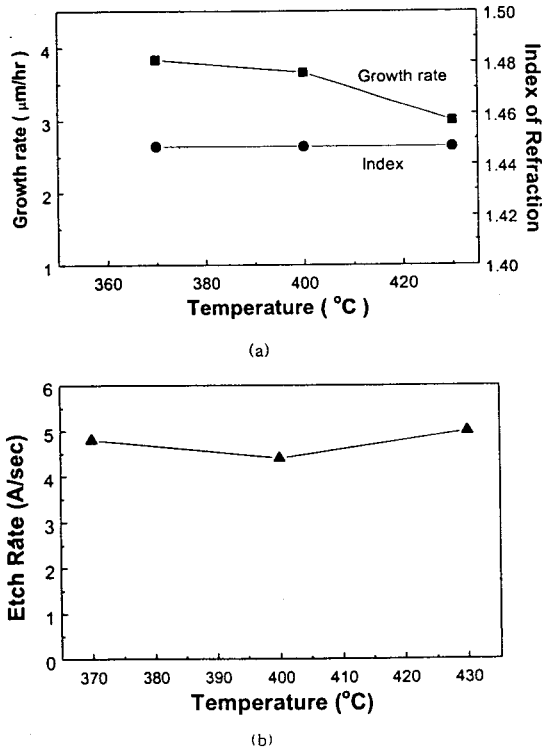


Fig. 3. Effect of temperature on the growth rate and index of refraction(a), and etching rate(b) at N<sub>2</sub>(TEOS):2000(26.3) sccm, O<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>):2630(157.8)sccm, TEOS:O<sub>3</sub> = 1:6, Distance: 8mm.

이 매우 거칠어져서 도파로로 사용할 수 없을 정도였으므로 성장온도를 350 °C 이상으로 하여야 함을 알 수 있었다. 성

장온도를 370 °C에서 430 °C로 증가시키에 따라, 그림 3에서 보여지는 바와 같이 성장속도가 3.8 μm/hr에서 3 μm/hr로 감소하였는데, 이는 성장온도의 상승으로 인하여 주입된 반응가스가 기판에 도달하기 전에 기상에서 화학반응을 일으키게 되어 기판에 도달하는 반응가스의 유량의 감소가 이루어져 성장속도가 감소하거나,<sup>14,15)</sup> 기판 온도의 증가에 의하여 열영동 효과가 증가하여 기판표면에 도달하는 반응가스의 감소가 일어나는 것에 의하여 성장속도가 감소하는 것으로 생각된다. 열영동은 운반가스의 확산으로, 기판온도의 증가에 따라 ΔT감소로 인하여 기판까지 도달하지 못하는 현상을 의미한다. 비록 O<sub>3</sub>의 열분해가 온도 상승에 따라 증가하지만 TEOS에 비하여 충분한 양의 오존이 공급되었으므로 O<sub>3</sub> 부족에 의한 성장속도의 감소는 없을 것으로 생각된다. 성장된 표면의 특성은 고온이 될수록 좋은 것으로 나타났다으나, 성장온도가 430 °C에서 370 °C로 감소할 때 굴절률은 1.45, 에칭속도는 약 4.5~5 Å/min으로 크게 변화가 없었다.

기판과 showerhead와의 거리를 5~18mm까지 변화시키면서 SiO<sub>2</sub>의 성장속도와 에칭속도를 비교하여 그림 4에 나타내었다. 기판과의 거리가 8mm까지 감소함에 따라 성장속도는 증가하였으나 그 이하에서는 성장속도가 크게 변화하지 않음을 볼 수 있었다. 이는 동일 증착온도에서 기판과의 거리가 감소함에 따라 앞서 언급한 바와 같이 기상반응의 감소로 인하여 기판에 도달하는 반응가스의 유량이 증가하는 효과가 나타나서 성장속도의 증가를 이루지만,<sup>14,15)</sup> 일정 거리 이하로 줄어들면 기판과 showerhead 간의 온도 구배가 증가함에 따라 열영동 효과가 증가하여 기판에 도달

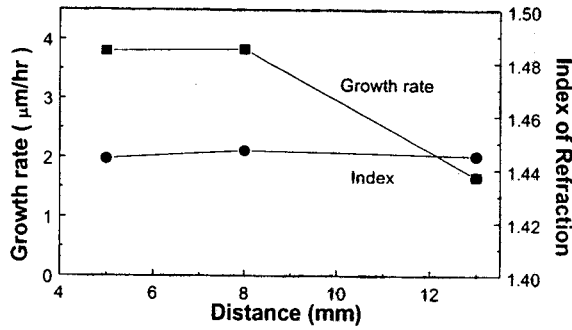
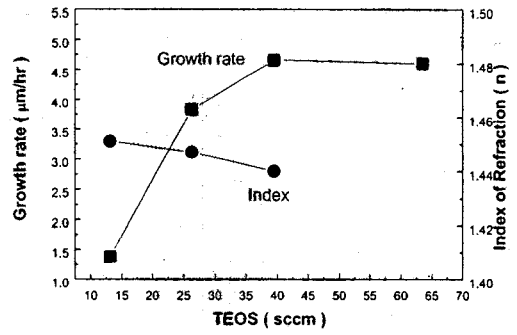


Fig. 4. Effect of distance between showerhead and substrate on the growth rate and index of refraction at temperature : 370°C, N<sub>2</sub>(TEOS) : 2000(26.3)sccm, O<sub>3</sub>(O<sub>3</sub>) : 2630(157.8)sccm, TEOS : O<sub>3</sub> = 1 : 6.

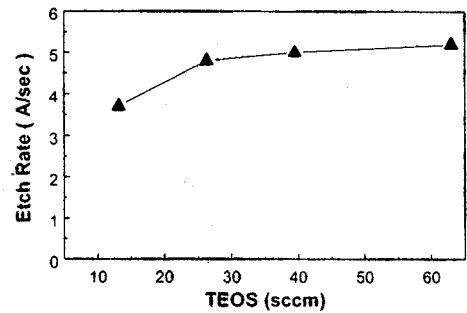
하는 반응가스의 감소로 인해 성장속도가 증가하지 못하는 것으로 생각된다. 또한 기관과의 거리가 감소함에 따라 동일한 양의 주입가스를 사용하더라도 주입가스에 의한 기관 표면온도의 변화가 일어나므로, 기관거리와 함께 기관온도의 영향을 함께 고려하여야 최적의 성장조건을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 기관과의 거리가 변화하더라도 굴절률의 변화는 거의 없었다. 370°C의 성장온도에서는 기관과의 거리가 5~8mm일 때, 약 4μm/hr의 성장속도를 얻을 수 있었다.

TEOS의 유량에 따른 성장속도와 에칭속도를 조사하여 그림 5에 나타내었다. TEOS의 유량을 약 13sccm(이송가스 N<sub>2</sub> : 1000sccm)에서 63sccm(이송가스 N<sub>2</sub> : 4800sccm)으로 변화시켰으며, 다른 성장조건은 동일하게 하였다(성장온도 370°C, 기관과의 거리 8mm, O<sub>3</sub>/TEOS=6:1). TEOS의 유량이 13sccm에서 63sccm으로 증가함에 따라 성장속도는 1.5μm/hr에서 4.7μm/hr로 증가하였는데, TEOS의 유량이 40sccm 이상인 경우 성장속도가 포화하는 현상이 나타났으며, 유량의 증가에 따라 표면특성이 저하되었음을 알 수 있었다. TEOS의 유량이 증가함에 따라 기관으로 유입되는 반응물질의 증가가 이루어져서 성장속도의 증가가 이루어지지만 유량 40sccm 이상에서는 속도의 증가를 나타내기보다 오히려 그 막의 표면특성을 떨어뜨리는 효과가 나타나게 되는데, O<sub>3</sub>/TEOS의 비율 일정하게 유지하였으므로, TEOS의 증가에 따른 O<sub>3</sub>의 부족은 아닐 것으로 판단된다. 에칭속도는 TEOS양이 13sccm에서 63sccm으로 증가함에 따라 3.7 Å/sec에서 5.2 Å/sec로 증가하였는데 초기의 TEOS양의 증가에 따라 급격히 증가하다가 일정하게 포화되는 형태를 보였다. 에칭속도의 증가는 성장속도의 증가에 따른 막질의 저하와 연관이 있을 것으로 판단된다.

O<sub>3</sub>/TEOS의 비가 성장속도와 에칭속도에 미치는 영향을 O<sub>3</sub>/TEOS비율 4.5~7.5로 변화시키며 실험을 수행하여 그림 6에 나타내었다. O<sub>3</sub>/TEOS의 비율 변화 뿐 아니라 TEOS유량은 일정하고 O<sub>3</sub>양을 증가시킴으로 인해 전체 유량의 증가에 의한 효과를 조사할 수 있었다. 전체 유량이 증가하면서 showerhead를 통해 나오는 유속이 증가함으로

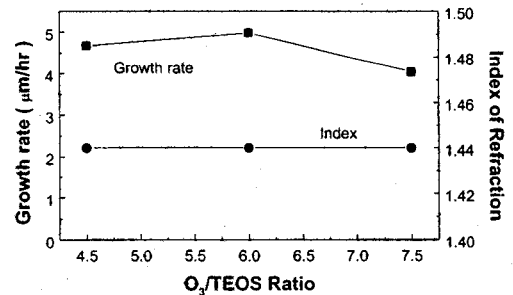


(a)

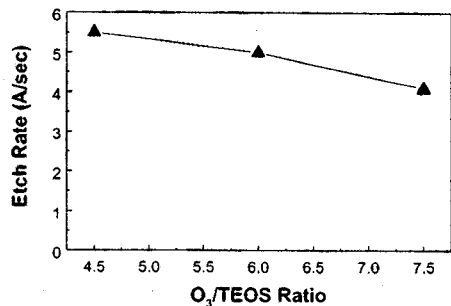


(b)

Fig. 5. Effect of TEOS flow on the growth rate and index of refraction(a), and etching rate(b) at temperature : 370°C, O<sub>3</sub>/TEOS = 6, distance : 8mm.



(a)



(b)

Fig. 6. Effect of O<sub>3</sub>/TEOS ratio on the growth rate and index of refraction(a), and etching rate(b) at temperature : 370°C, N<sub>2</sub>(TEOS) : 3000(39.5)sccm, distance : 8mm.

열영동효과가 감소하여 성장속도가 증가하여야 하나 그림 6에서와 같이 성장속도의 변화가 거의 없는 것으로 보아 이 경우에는 열영동 감소의 효과가 성장속도에 크게 영향을 미

치지 못하는 것으로 생각된다. 반응에 필요한 TEOS와 O<sub>3</sub>의 비율이 4.5이상인 경우 이미 성장에 필요한 O<sub>3</sub>은 충분하여 그 이상의 O<sub>3</sub>이 유입된다 해도 TEOS와 반응을 일으킬 수가 없기에 성장속도의 증가가 나타나지 않는 것으로 생각된다. TEOS양을 고정시킨 상태에서 O<sub>3</sub>/TEOS의 비를 변화함으로써 유량의 증가와 O<sub>3</sub>/TEOS비는 성장속도와 에칭 속도에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이는 다른 연구자들의 연구결과인 O<sub>3</sub>/TEOS비는 성장속도 보다는 도판트의 incorporation에 영향을 준다는 것과 일치한다.

#### 4. 결 론

O<sub>3</sub>/TEOS APCVD를 이용하여 Si기판 위에 후막 SiO<sub>2</sub>의 성장특성을 조사하였다. 낮은 증착온도인 370°C에서 성장속도 5 $\mu$ m/hr를 얻을 수 있었다. Showerhead와 기판과의 거리는 5~13mm의 변화를 주었을 때 그 거리가 좁을수록, 성장온도는 370~430°C의 변화에서 낮을수록, TEOS유량은 13~62sccm의 변화일 때 많을수록 후막 SiO<sub>2</sub>의 성장속도는 향상된다는 것을 알 수 있었다. 그러나 TEOS유량이 40sccm 이상인 경우, 주어진 성장조건에서 SiO<sub>2</sub>의 성장속도가 포화됨을 알 수 있었다. Etching Rate는 온도가 낮을수록, 유량이 적을수록 줄어들고, O<sub>3</sub>/TEOS의 비에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. Thermal oxide의 etching rate는 13Å/sec<sup>16)</sup>로 본 실험에서 O<sub>3</sub>/TEOS APCVD로 증착된 SiO<sub>2</sub>보다 etching rate가 빠른 것으로 나타난다.

#### 감사의 글

본 연구는 정통부 국책과제와 삼성전자의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Takato, T. Kominato, A. Sugita, K. Jinguji, H. Toba, M. Kawachi, IEEE J. Selected Areas in Communications, **8** (6), 1120 (1990).
2. A.K. Dutta, J. Electrochem. Soc., **144** (3), 1073

- (1997).
3. Y.T. Lee, Y.Y. Chun and H.J. Lee, Optics for Sci. and New Tech., SPIE **2778**, 971, 1996
4. T. Hanada, T. Shimoda, M. Kitamura, S. Nakamura, IEICE Transactions on Electronics, **V. E80-C**, N.1, 130 (1997)
5. M. Huffman, A. Navandra, J. Electrochem. Soc., **133** (1), 164 (1986).
6. I.A. Shareef, G.W. Rubloff, M. Anderle, W.N. Gill, J. Cotte, D.H. Kim, J. Vac. Sci. Technol. **B 13** (4), 1888 (1995).
7. D.M. Dobkin, S. Mokhtari, M. Schmidt, A. Pant, L. Robinson, and A. Sherman, J. Electrochem. Soc., **142** (7), 2332 (1995).
8. K. Fujino, Y. Nishimoto, N. Tokumasu and K. Maeda, J. Electrochem. Soc. **137**, 2883 (1990).
9. Y. Ikeda, Y. Numasawa and M. Sakamoto, J. Electron. Master. **19**, 45 (1990).
10. T. Kawahara, A. Yuuki, and Y. Matsui, Jpn. Appl. Phys. **31**, 2925 (1992).
11. Z. Yuan, S. Mokhtari, A. Ferdinard, J. Eakin and L. Bartholomew, Thin Solid Films, **290-291**, 422 (1996)
12. I.A. Shareef, G.W. Rubloff, W.N. Gill, J. Vac. Sci. Technol. **B 14** (2), 772 (1996)
13. A.C. Adams, D.P. Schinke, and C.D. Capio, J. Electrochem. Soc., **126** (9), 1539 (1979).
14. E.J. Kim and W.N. Gill, J. Cryst. Growth, **140**, 315 (1994).
15. E.J. Kim and W.N. Gill, J. Electrochem. Soc. **141**, 3462 (1994).
16. Larry Bartholomew and Joseph Sisson, 3rd Annual Dielectrics and CVD Metallization Symposium Schumacher, February 11-12 (1991).