

## PECVD법에 의해 증착된 SiO<sub>2</sub> 후막의 광학적 성질 및 구조적 분석

조성민<sup>†</sup> · 김용탁 · 서용곤\* · 윤형도\* · 임영민\* · 윤대호

성균관대학교 신소재공학과

\*전자부품연구원 광부품연구센터

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 4월 23일 승인)

## Optical Properties and Structural Analysis of SiO<sub>2</sub> Thick Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

Sung-Min Cho<sup>†</sup>, Yong-Tak Kim, Yong-Gon Seo\*, Hyung-Do Yoon\*,  
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 April 19, 2002; Accepted April 23, 2002)

### 초 록

저온(320°C)에서 SiH<sub>4</sub>와 N<sub>2</sub>O 가스의 혼합을 통해 플라즈마화학기상증착(PECVD)법을 이용하여 실리카 광도파로의 클래딩막으로 사용되는 SiO<sub>2</sub> 후막을 제조하였으며, 공정변수로는 N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비와 RF power에 변화를 주었다. 증착된 시편은 N<sub>2</sub> 분위기의 열처리로에서 1050°C에서 2시간동안 열처리하였다. N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비가 증가함에 따라 증착속도는 9.4~2.9 μm/h까지 감소하였으며, RF power가 증가함에 따라 증착속도는 4.7~6.9 μm/h까지 증가하였다. 두께 및 굴절률은 Prism Coupler를 이용하여 분석하였다. 화학적 성질 및 구조적 성질은 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)와 Fourier Transform-Infrared Spectroscopy(FT-IR)를 이용하여 분석하였으며, Scanning Electron Microscopy(SEM)를 이용하여 시편의 단면을 관찰하였다.

### 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 (SiH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>O) gas mixtures. The effects of deposition parameters on properties of SiO<sub>2</sub> thick films were investigated by variation of N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> flow ratio and RF power. After the deposition process, the samples were annealed in a furnace at 1150°C, in N<sub>2</sub> atmosphere, for 2 h. As the N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> flow ratio increased, deposition rate decreased from 9.4 to 2.9 μm/h. As the RF power increased, deposition rate increased from 4.7 to 6.9 μm/h. The thickness and the refractive index measurements were measured by prism coupler. X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) and Fourier Transform-Infrared Spectroscopy(FT-IR) were used to determine the chemical states. The cross-section of films was observed by Scanning Electron Microscopy(SEM).

**Key words :** PECVD, Optical waveguide, Silicon dioxide, PLC

### 1. 서 론

높은 전송효율을 갖는 광통신 시스템의 구현을 위해서는 SiO<sub>2</sub> 광도파로를 기초로 하는 PLC(Planar Lightwave Circuit)의 제작이 필수적이다. 이러한 PLC의 도파로로 고려되는 여러 가지 재료중에서 SiO<sub>2</sub>는 낮은 광손실 특성, 광섬유와의 높은 접속효율 등으로 광통신 디바이스에서 가장 널리 쓰이는 재료이다.<sup>1,2)</sup>

SiO<sub>2</sub> 후막을 제작하는 방법으로는 주로 Flame Hydrolysis

Deposition(FHD)<sup>3,4)</sup>와 Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD)<sup>5,6)</sup> thermal CVD법이 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. 그러나 도펀트 및 화염의 조절이 용이하지 않아 재현성에 어려움이 있으며, 실리카 입자의 형성 후, 1300°C 정도의 고온에서 고밀화 공정이 필요하다는 단점이 있다. PECVD의 경우 FHD 보다 낮은 온도에서 양질의 막을 얻을 수 있고 균일도가 좋다. 또한, 장비의 조절이 용이하고 재현성이 좋으며 저온에서 증착하기 때문에 thermal CVD에서 발생하는 응력문제 외에도 습기나 나트

<sup>†</sup>Corresponding author : smcho@mail.skku.ac.kr  
Tel : 82-31-290-7388 Fax : 82-31-290-7371

륨 이온의 침투를 막아주는 장점이 있어 광도파로 제작에 널리 사용되고 있다.

PECVD의 경우 막의 성장이 낮은 온도에서 이루어지므로 Si-OH와 Si-H 결합이 일어날 수 있으며, O-H기의 광흡수에 의하여 광손실의 우려가 있다.<sup>7-9)</sup> 본 연구에서는 저온에서 높은 증착속도를 갖는 SiO<sub>2</sub> 후막을 증착하기 위해 PECVD법을 이용하였으며, Si-OH 결합 방지와 굴절률을 낮추기 위하여 증착 후에 열처리를 행하였다.<sup>10)</sup> SiO<sub>2</sub> 후막 특성을 관찰하기 위하여 N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비와 RF power에 변화를 주어 증착변수에 따른 특성을 고찰하였으며, 열처리에 따른 막의 광학적 성질과 구조적 성질의 변화를 고찰하였다.

## 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.

SiO<sub>2</sub> 막을 증착시키기 위해 기판으로 p-type Si(100) 웨이퍼가 사용되었으며, 시편의 준비는 일반적인 RCA 공정으로 각각의 시편을 90°C의 piranha(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=4:1)용액에 침전 후 D.I. Water에서 초음파 세정, 마지막으로 1% HF(hydrofluoric acid)용액을 통하여 자연 산화막을 제거하였다. SiO<sub>2</sub> 막을 증착하기 전에 시편의 예열을 통해 표면의 수분을 증발시켰고, 시편 표면의 불순물 및 표면의 산화층 제거를 위해 N<sub>2</sub> plasma cleaning을 행하였다. 기판 위에 SiO<sub>2</sub> 막을 성장시키기 위하여 silane(SiH<sub>4</sub>, 90% dilution H<sub>2</sub>)과 고순도의 nitrous oxide(99.999% N<sub>2</sub>O)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<sup>-6</sup> torr까지 배기하였다. 증착된 시편은 N<sub>2</sub> 분위기의 열처리 로에서 1050°C에서 2시간동안 열처리하였다. 증착변수 및 열처리에 따른 SiO<sub>2</sub> 후막의 구조적 성질 및 광학적 성질은 Prism-coupler, FT-IR, XPS, SEM을 사용하여 분석하였으며, 본 연구에서 고려한 증착변수들은 Table 1에 명시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비의 변화에 따른 증착속도의 변화를 열처리 전과 후로 비교하여 나타내었다. 열처리 한 결과 N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비가 증가함에 따라 증착속도

Table 1. Deposition Condition of the Studied Samples

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

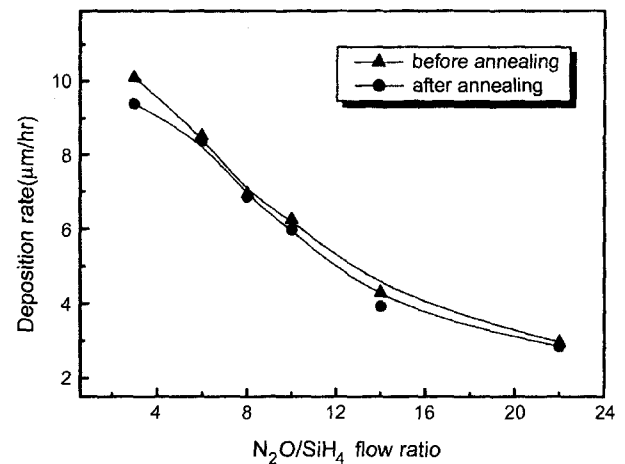


Fig. 1. Deposition rate of SiO<sub>2</sub> films as a function of N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> flow ratio.

는 9.4~2.9 μm/h까지 감소하였으며, 열처리 전과 후의 증착속도의 두드러진 변화는 관찰되지 않았다. N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비에 따른 증착속도는 gas phase에서 SiH<sub>4</sub>과 반응할 oxygen content의 부족으로 처음에는 현저하게 감소하다가 유량비가 더 증가함에 따라 많은 양의 active oxygen의 보상효과<sup>11)</sup>에 기인하여 gas phase에서 oxygen content가 더 증가하게 되어 증착속도의 기울기가 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 2에서는 N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비의 변화에 따른 굴절률의 변화를 나타내었는데, 열처리 전의 시편에서는 유량비가 증가함에 따라 처음에는 굴절률이 감소하다가 유량비가 더욱 증가함에 따라 굴절률이 다시 증가되는 것이 관찰되었다. 열처리 후의 시편의 경우 N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비가 3에서 1.4946의 굴절률을 갖는 것을 제외하고는 6에서 22로 변화함에 따라 thermal oxide(n=1.46)의 굴절률과 근접하는 1.4600 ± 0.0020의 굴절률을 갖는 것이 관찰되는데, 이는 열처리를 함에 따라 O-H, Si-OH, Si-H 등의 결합이

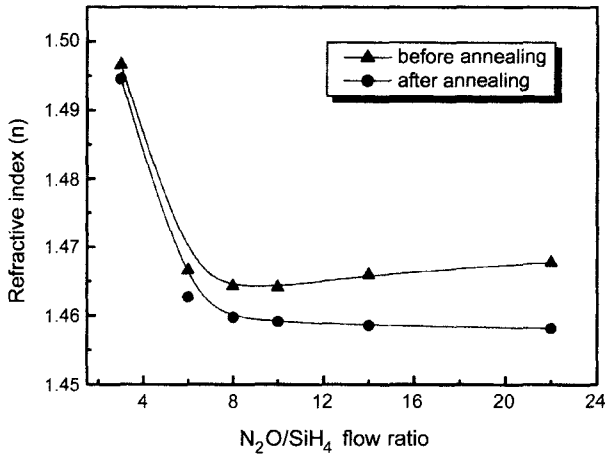


Fig. 2. Refractive index of SiO<sub>2</sub> films as a function of N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> flow ratio.

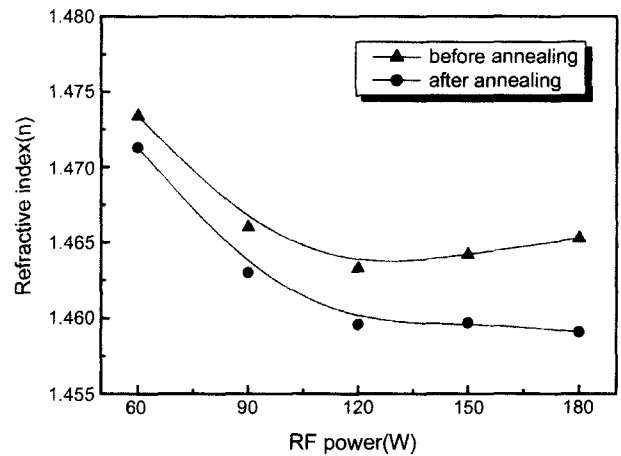


Fig. 4. Refractive index of SiO<sub>2</sub> films as a function of RF power.

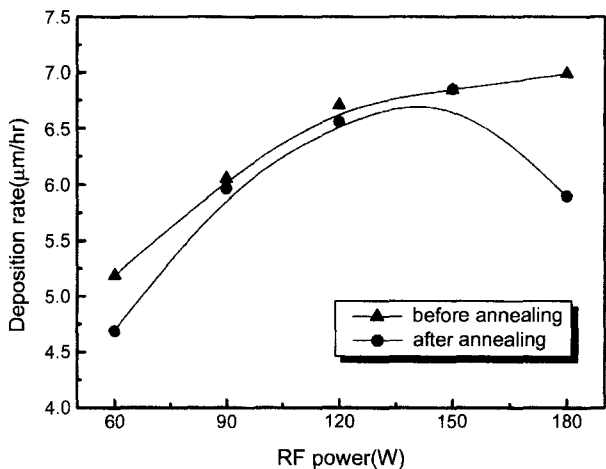


Fig. 3. Deposition rate of SiO<sub>2</sub> films as a function of RF power.

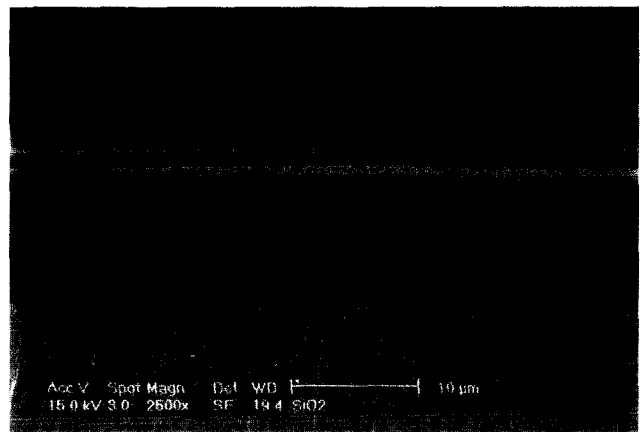


Fig. 5. SEM photograph of SiO<sub>2</sub> thick film.

배제되고 Si-O-Si 결합이 증가하여 stoichiometric 조성을 갖는 막이 형성된 것으로 사료된다.<sup>10)</sup>

Fig. 3에서는 RF power 변화에 따른 증착속도의 변화를 열처리 전과 후로 비교하여 나타내었다. 열처리 전의 시편의 경우 RF power가 증가함에 따라 증착속도는 증가하였는데, SiO<sub>2</sub> 막의 성장을 위한 반응가스들의 이온화 분율과 플라즈마의 밀도가 증가한 것에 기인하여 증착속도가 증가된 것으로 사료된다. 열처리 후의 시편의 경우 RF power가 증가함에 따라 증착속도가 증가하다가 180 W의 경우 증착속도가 감소하였는데, 이는 다음과 같이 설명될 수 있다. RF power가 더 증가함에 따라 SiH<sub>4</sub> 라디칼과 반응할 oxygen 라디칼이 모두 소비되어 SiH<sub>4</sub> 라디칼이 Si-N, Si-H 결합 등을 형성하였는데,<sup>12)</sup> 열처리를 함에 따라 막내에 혼입되어 있던 Si-N, Si-H 결합들이 사라짐에 따라 막의 증착속도가 감소하였다.

Fig. 4에서는 RF power 변화에 따른 굴절률의 변화를

열처리 전과 후로 비교하여 나타내었는데, 열처리 전의 시편의 경우 RF power가 증가함에 따라 굴절률이 감소하였다가 RF power가 더 증가함에 따라 위의 증착속도 변화의 결과처럼 Si-N, Si-H 결합 등에 의해서 굴절률이 증가하였다. 열처리 후의 시편의 경우 Si-N, Si-H 결합들이 열처리를 함으로써 막 외부로 방출됨에 따라 120 W 이상에서는 굴절률이 1.46 ± 0.005의 값을 가졌다.

Prism coupler 분석 결과를 통하여 N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> 유량비와 RF power가 각각 8과 120 W일 경우 높은 증착속도와 thermal oxide의 굴절률을 갖는 SiO<sub>2</sub> 후막을 성장시킬 수 있는 최적의 조건임을 확인하였으며, 열처리를 통하여 고밀화된 SiO<sub>2</sub> 후막의 단면을 Fig. 5에 나타내었다.

O-H, Si-OH, Si-H 등의 결합이 광도파로막의 내부에 혼입되어 있을 경우 광손실등의 광학적 특성 저하를 가져오는데, 이러한 결합의 존재여부는 IR spectrum을 통해 확인되어진다. Fig. 6에서는 열처리 전과 후의 IR spectrum을 나타내었는데, 열처리를 하지 않은 (a)시편의 경우

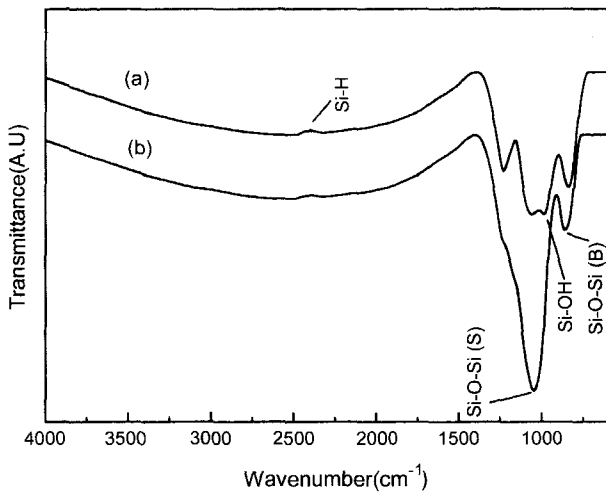


Fig. 6. IR spectrum of SiO<sub>2</sub> films. (a) before annealing and (b) after annealing.

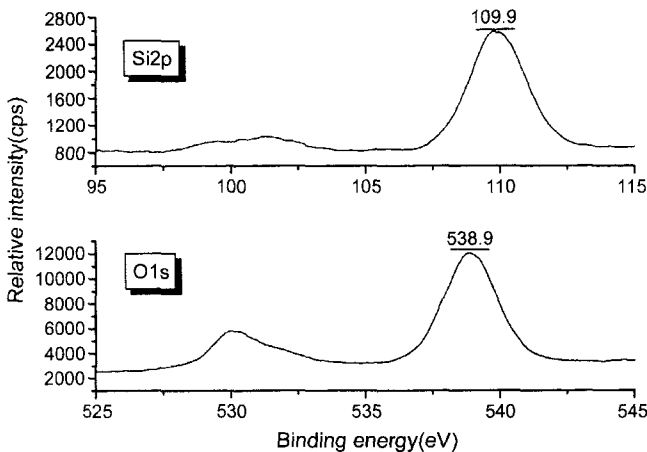


Fig. 7. XPS Si2p and O1s line shape of SiO<sub>2</sub> films.

2300 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H 결합, 960 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-H 결합이 존재하는 것이 관찰되었다. N<sub>2</sub> 분위기의 열처리 로에서 1150°C에서 2시간동안 열처리를 한 (b)시편의 경우 Si-H, Si-O-H 결합이 나타나는 범위에서 어떠한 흡수도 관찰되지 않았으며 1068 cm<sup>-1</sup>, 845 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si stretching, bending mode가 관찰되는 것으로 보아 거의 stoichiometric 조성을 갖는 것으로 사료되며, 이는 위의 유량비의 변화에 따른 굴절률 변화의 결과와도 일치한다.

IR 이외에도 막의 stoichiometric은 XPS에 의해 확인될 수 있는데, 원자의 내각전자의 결합에너지는 고유한 값을 갖기 때문에 구성원소를 분석할 수 있다. silicon 원자가 4개의 oxygen 원자들로 둘러 싸여져 있는 SiO<sub>2</sub> 막의 경우 Si2p와 O1s는 각각 103.6 eV와 533 eV의 결합에너지를 갖는다. Fig. 7에서는 열처리 한 SiO<sub>2</sub> 후막의 XPS spectrum을 나타내었는데, Si2p와 O1s의 결합에너지는 109.9 eV와 538.9 eV으로 위에서 정의된 결합에너지 보다 높은 값을

가졌다. 이는 SiO<sub>2</sub>와 같은 절연체의 경우 광전자의 방출에 의한 전자부족으로 하전 현상이 일어나 모든 peak들이 더 높은 결합에너지로 이동한 것으로, 공기 오염에 의한 C1s peak 위치(284.8 eV)를 이용하여 보정하여 본 결과 Si2p와 O1s가 SiO<sub>2</sub>에서 나타나는 고유의 peak에 위치해 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 화학기상증착법을 이용하여 SiO<sub>2</sub> 후막을 증착하였으며, 열처리에 따른 광학적, 구조적 성질의 변화를 고찰하여 보았다. 열처리를 함에 따라 SiO<sub>2</sub> 막 내부에 존재하던 Si-N, Si-H, Si-OH와 같은 결합들이 막 내부에서 사라진 것에 기인하여 증착속도가 약간 감소하였으며, 굴절률은 thermal oxide의 굴절률(n=1.46)에 근접하는 값을 나타내었는데, IR spectrum과 XPS 분석결과, Si-H, Si-OH와 같은 hydrogen을 포함한 결합들이 사라진 것으로 보아 거의 stoichiometric 조성을 갖는 SiO<sub>2</sub> 후막이 증착되었음을 확인할 수 있었다. 위의 결과로부터 광도파로용 SiO<sub>2</sub> 후막 제작 시 열처리를 통하여 굴절률의 제어와 stoichiometric 조성을 갖는 치밀한 막을 증착시킬 수 있음을 확인하였다.

#### REFERENCES

1. S. C. Deshmukh and E. S. Aykil, "Investigation of SiO<sub>2</sub> Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Through Tetraethoxysilane Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 13** 2355-67 (1995).
2. 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** 1003-10 (1988).
3. J. K. Sim, Y. H. Lee, H. K. Sung and T. G. Choi, "The Effective P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Doping into B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> Silica Layer Fabrication by Flame Hydrolysis Deposition(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [4] 364-70 (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** 1268-74 (1995).
5. E. M. Yeatman, M. M. Ahmad, O. McCarthy, A. Vannucci, P. Gastaldo, D. Barbier, D. Mongardien and C. Moronville, "Optical Gain in Er-doped SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Waveguide Fabricated by the Sol-gel Technique," *Opt. Commun.*, **164** 19-25 (1999).
6. Y. Kuo, "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Silicon Nitride as a Gate Dielectric Film for Amorphous Silicon Thin Film Transistors," *Vacuum*, **51** 741-45 (1998).
7. Pereyra and M. I. Alayo, "High Quality Low Temperature DPECVD Silicon Dioxide," *J. Non-Crystalline Solids*, **212** 225-31 (1997).
8. J. T. Fitch, S. S. Kim and G. Lucovsky, "Thermal Sta-

- bilization of Device Quality Films Deposited at Low Temperatures," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8** [3] 1871-77 (1990).
9. A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford and N. Maley, "Infrared Absorption Strength and Hydrogen Content of Hydrogenated Amorphous Silicon," *Phys. Rev. B*, **45** 13367-77 (1992).
  10. C. Tosello, F. Rossi, S. Ronchin, R. Rolli, G. C. Righini, F. Pozzi, S. Pelli, M. Fossi, E. Moser, M. Montagna, M. Ferrari, C. Duverger, A. Chiappini and C. D. Bernardi, "Erbium-activated Silica-titania Planar Waveguides on Silica-on-silicon Substrates Prepared by RF Sputtering," *J. Non-Cryst. Solids*, **284** 230-36 (2001).
  11. J. Zhang, Z. Ren, R. Liang, Y. Sui and W. Liu, "Planar Optical Waveguide Thin Films Grown by Microwave ECR PECVD," *Surface and Coating Technol.*, **131** 116-20 (2000).
  12. S. M. Cho, Y. T. Kim, Y. G. Seo, Y. M. Im and D. H. Yoon, "Effects of N<sub>2</sub>O/SiH<sub>4</sub> Flow Ratio and RF Power on Properties of SiO<sub>2</sub> Thick Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 1037-41 (2001).