

# Inductively Coupled Plasma에 의한 fluorocarbon 가스 플라즈마의 실리카 표면 반응 연구

논문  
11-6-9

## The Study of Silica Surface Reaction with Fluorocarbon Plasma Using Inductively Coupled Plasma

박상호\*, 신장욱\*, 정명영\*, 최태구\*, 권광호\*\*

(Sang-Ho Park\*, Jang-Uk Shin\*, Myung-Young Jung\*, Tae-Goo Choy\*, Kwang-Ho Kwon\*\*)

### Abstract

The surface reactions of silica film( $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ) with fluorocarbon plasma has been studied by using angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy(XPS). It has been confirmed that residual carbon consists of C-C and C-CFx bonds and fluorine mainly binds silicon in the case of etched silica by using  $\text{CF}_4$  gas plasma.

The surface reaction of silica with various fluorocarbon gases, such as  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , and  $\text{CHF}_3$  were investigated. XPS results showed that though the etching gases were changed, the elements and binding states of the residual layers on the etched silica by using various fluorocarbon gas plasma were nearly the same. This seems to be due to the high volatility of byproducts, that is,  $\text{SiF}_4$  and  $\text{CO}_2$  etc..

**Key Words(중요 용어)** : Silica Waveguide(실리카 도파로), Plasma Etching(플라즈마 식각), Residual Layer(잔류막), X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis(XPS 분석)

### 1. 서론

고속, 대용량의 광통신 시스템을 위해서는 광커플러, 광스위치, 광증폭기, WDM/FDM 등 각종 광부품을 필요로 한다. 이러한 다양한 기능을 갖는 광부품을 하나의 단일 기판상에서 구현하기 위한 평면형 광소자 기술이 개발되고 있으며, 그 중 실리카를 기반으로 한 평면형 광소자는 경제성, 광섬유와의 접

속의 용이성 및 성능면에서 향후 상용화의 가능성이 가장 높은 기술로 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이 경우 저손실 평면형 실리카 도파로를 제작하기 위한 플라즈마를 이용한 실리카 도파로의 식각 공정이 필수적이다.

실리카 광도파로를 이용한 평면형 광소자는 광섬유와의 접속 손실을 줄이기 위하여 도파로의 크기를 광섬유의 코어 직경과 비슷한 크기로 제작한다. 따라서 평면형 도파로를 제작하기 위해서는  $8\mu\text{m}$  이상을 식각 할 수 있는 높은 식각속도 및 식각 후 도파로 표면에 형성되는 식각 잔류막에 의한 오염을 줄일 수 있는 식각공정을 필요로 한다.

지금까지 도파로를 제작하기 위한 실리카막의 식각 방법으로서 RIE(Reactive Ion Etching)를 이용한

\* : 한국전자통신연구원 통신부품연구실  
(대전광역시 유성구 가정동 161, Fax: 042-861-6880  
E-mail : shpark@etri.re.kr)  
\*\* : 한서대학교 전자공학과  
1997년 12월 26일 접수, 1997년 5월 2일 심사완료

식각이 주로 사용되고 있다.<sup>3,4)</sup> 그러나 RIE를 이용하는 방법은 식각속도가 낮아 8 $\mu$ m 이상의 실리카막을 식각 하는데 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 밀도가 높고, 고진공에서도 고밀도 플라즈마를 유지 할 수 있는 ICP(Inductive Coupled Plasma)<sup>5,6)</sup>를 사용하여 실리카(SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>)로 구성된 막을 식각 한 후 fluorocarbon 가스 플라즈마에 의한 실리카의 표면 반응을 조사하였다. 또한 식각특성에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 식각가스의 종류이다. 따라서 식각기술의 개발을 위해서는 식각가스의 선정이 선결되어야 한다. 이를 위해 CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> 등의 식각 가스 종류에 따른 실리카 막의 표면 반응의 차이를 조사하였다.

**2. 실험 방법**

본 실험에서는 P형 (100)면, 0.85-1.15  $\Omega$ cm인 3인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. 실리카도파막은 10:1 HF 용액에 세척된 기판 위에 FHD(Flame Hydrolysis Deposition)<sup>4)</sup>법을 이용하여 실리카 미립자를 형성 한 후 고온(1,200 - 1,300  $^{\circ}$ C)에서 열처리(consolidation) 과정을 거쳐 30 $\mu$ m 두께의 buffer clad층을 형성하고, 그 위에 다시 8 $\mu$ m의 코아(SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>)층을 형성하였다. 한편 코아층의 막내에 존재하는 P, B 및 Ge성분은 1% 이내이다.

실험에 사용한 ICP 식각 장비는 상부 전극에 형

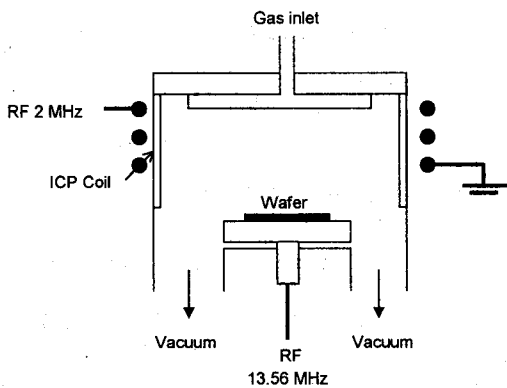


그림 1. ICP 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic of ICP etching system.

성된 inductive coil을 통하여 radio frequency power를 공급하고 하부전극을 통하여 bias power를 공급하는 그림 1과 같은 구조이다. 시료는 water

cooling방식에 의해 20  $^{\circ}$ C 로 유지되는 하부 전극 위에 설치한다. 식각 가스는 turbo pump를 이용하여 5x10<sup>-5</sup> Torr의 진공에 도달한 후 챔버내로 유입되도록 하였다. 동일한 식각 조건에서 식각 가스의 차이에 따른 표면 반응을 조사하기 위하여 ICP 식각 조건을 고정하였다. ICP source power는 800 watts, bias power는 30 watts였으며, 식각 챔버의 압력은 10 mTorr였으며, 5분동안 식각을 실시한 후 시료의 표면에 형성된 잔류막을 분석 하였다.

시료분석을 위한 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석은 VG Scientific의 ESCALAB 200-R System을 사용하였으며, X-ray source로는 250 watts의 Mg K $\alpha$  (1253.6 eV)가 사용되었다. 검출되는 원소에 대한 narrow scan분석에는 20 eV의 pass energy를 사용하였다. 잔류막 원소의 상대적인 분포를 조사하기 위하여 angle-resolved 분석을 take-off angle 20  $^{\circ}$ , 50  $^{\circ}$  및 80  $^{\circ}$  에서 각각 행하였다.

**3. 실험 결과 및 고찰**

**3.1 표면 잔류막의 구성**

Fluorocarbon 가스 플라즈마에 따른 실리카 막의 식각 표면 반응을 조사하기 위하여, 실리카 막을 식각후 실리카 막의 표면을 XPS로 분석하였다. Fluorocarbon 가스 플라즈마에 의해 실리카의 표면에 형성되는 잔류막내의 원소 분포를 조사하기 위하여 take-off angle에 따른 각 원소의 atomic % 변화를 조사하였다. 실리카에 포함되어 있는 P, B,

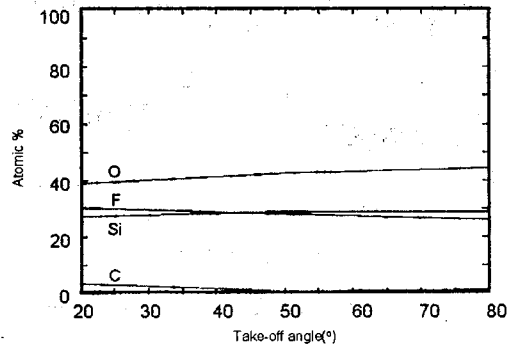


그림 2. CF<sub>4</sub> 가스 플라즈마에서의 Take-off 변화에 따른 Atomic % 변화

Fig. 2. Atomic % variation with take-off angle using CF<sub>4</sub> gas plasma

Ge 원소는 XPS의 검출한계 이내로 존재하여 본 시료의 분석시 검출되지 않은 것으로 판단된다.

그림 2는 CF<sub>4</sub> 가스를 사용하여 실리카막을 식각하는 경우, 시료의 표면에 형성되는 잔류막에서 검출되는 원소들의 함량 변화를 take-off angle 변화에 따라 나타낸 것이다. 탄소 및 불소의 atomic %는 take-off angle이 증가됨에 따라 감소하고, 산소 및 실리콘의 경우에는 증가함을 알 수 있다. 이는 탄소 및 불소가 산소 및 실리콘 위에 위치하여 잔류막을 형성하고 있음을 나타낸다.

그림 3은 CF<sub>4</sub> 가스에 의한 실리카의 식각의 경우, 시료 표면에서 검출되는 C 1s narrow scan spectra를 take-off angle에 따라 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 C 1s 피크는 C-C와 C-CFx 결합으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이때 C-C 결합은 284.5 eV의 binding energy에서 검출되며, C-CFx 결합은 286.7 eV의 binding energy에서 검출된다.<sup>7)</sup> 또한 take-off angle이 증가함에 따라 C-CFx 피크가 상대적으로 감소됨을 알 수 있다. 이는 잔류막의 표면에 C-CFx 결합이 존재하며, 그 아래에 C-C 결합이 존재함을 의미한다.

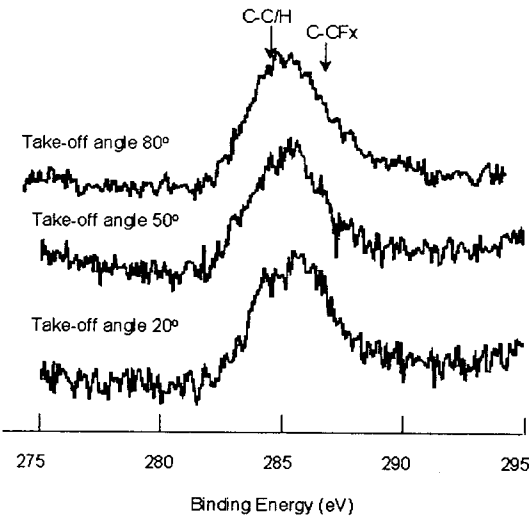


그림 3. Take-off angle 변화에 따른 C 1s spectra 변화

Fig. 3. C 1s variation with take-off angle

그림 4는 시료 표면에서 검출되는 F 1s narrow scan spectra를 take-off angle의 변화에 따라 나타낸 것이다. 실리카를 fluorocarbon 가스 플라즈마로

식각하는 경우 잔류막내에 존재하는 불소는 F-Si 및 F-C 결합을 형성하고 있음 보여준다. F-Si 결합은 687.1 eV의 binding energy에서 검출되고, F-C 결합은 688.8 eV의 binding energy에서 검출된다. 그림에서 take-off angle이 증가함에 따라 F-C 결합이 감소함을 알 수 있다. 이는 잔류막의 표면에 F-C 결합이 존재하며, F-C 결합보다 상대적으로 아래에 F-Si 결합이 존재함을 의미한다. 이는 take-off angle 변화에 따른 C 1s narrow scan spectra의 변화에서 나타난 바와 같이 C-CFx 결합이 잔류막의 표면에 존재하여 나타난 현상으로 해석된다. 한편 F-Si 결합은 상대적으로 F-C 결합보다 아래에 위치하는데 이는 실리카를 구성하고 있는 실리콘과 불소가 결합하여 SiF<sub>4</sub> 화합물의 형태로 시료의 표면에서 이탈되는 과정에서 형성된 Si-F 결합으로 해석된다.

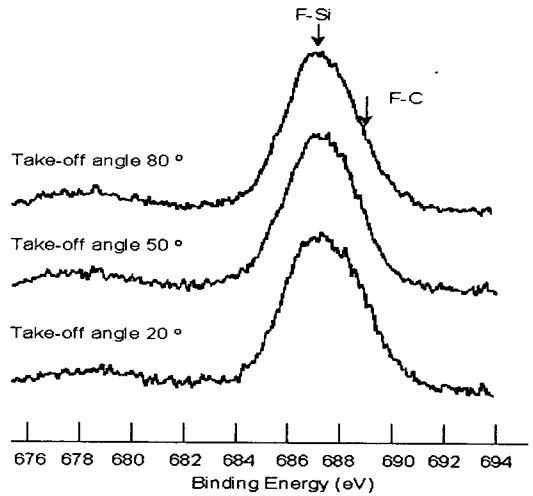


그림 4. Take-off angle 변화에 따른 F 1s spectra 변화

Fig. 4. F 1s variation with take-off angle

그림 5는 표면에서 검출되는 O 1s narrow scan spectra를 take-off angle의 변화에 따라 나타낸 것이다. 시료의 표면에서 검출되는 산소의 경우에는 전형적인 Si-O 및 O-F 결합으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 대부분 532.7eV의 binding energy에서 검출되는 Si-O 결합이며, O-F 결합은 534.8 eV에서 극히 적게 검출되는데 이는 산소와 불소가 모두 electronegative한 성질을 가지고 있어 반응이 어렵기 때문이다.

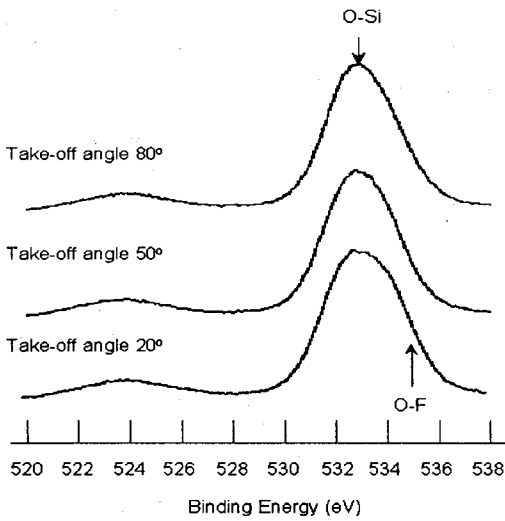


그림 5. Take-off angle 변화에 따른 O 1s spectra 변화

Fig. 5. O 1s variation with take-off angle

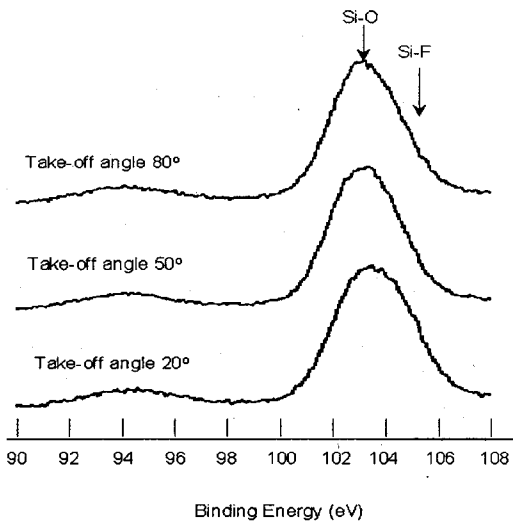


그림 6. Take-off angle 변화에 따른 Si 2p spectra 변화

Fig. 6. Si 2p variation with take-off angle

그림 6은 Si 2p narrow scan spectra를 take-off angle의 변화에 따라 나타낸 것이다. take-off angle이 감소함에 따라 Si-O 결합 에너지 102.6eV 보다 높은 에너지 위치에서 피크가 약간 증가함을 보

인다. 이는 잔류막의 극 표면에 또 다른 결합이 존재함을 의미한다. 이 결합은 산소보다 electronegativity가 큰 원소와의 결합에 기인하며, 플라즈마 내에 공급된 가스를 고려하여 볼 때 불소에 의한 Si-F 결합으로 여겨진다. 이러한 Si-F 결합은 실리카 표면에 존재하는 Si가 플라즈마내에서 형성된 불소 라디칼과 반응하여  $\text{SiF}_4$  화합물을 형성하는 과정에서 형성되는 것으로 판단된다. 한편 Si-F 결합에 의한  $\text{SiF}_4$ 는 vapor pressure가 커서 시료의 표면에서 쉽게 이탈되므로 극히 적은 양이 시료의 표면에서 검출된다.

### 3.2 식각 가스에 따른 잔류막의 변화

식각 가스에 따라 실리카의 표면에 형성되는 잔류막의 조성을 분석한 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1. 식각 가스의 종류에 따른 잔류막의 atomic % 변화

Table 1. Atomic % variation of residual layer with various etching gases

가스 종류 \ 원소	C	F	O	Si
$\text{CHF}_3$	4	30	39	27
$\text{C}_2\text{F}_6$	4	30	39.5	26.5
$\text{CF}_4$	4	29	39.5	27.5

실리카를 fluorocarbon gas 플라즈마를 이용하여 식각하는 경우 실리카의 표면에 형성되는 표면 잔류막의 조성은 거의 변화가 없었다. 한편 탄소의 함량은 약 4 atomic %로 나타났다. 일반적으로 식각 공정이 진행되지 않은 실리콘 웨이퍼를 XPS 분석하면 약 4 - 5% 정도의 탄소가 검출된다. 한편 fluorocarbon 플라즈마에 노출되지 않은 시료에서 검출되는 탄소는 대기중에서 physisorption된 C-C 결합으로 이루어져 있다. 그러나 그림 3에 나타난 바와 같이 C 1s narrow scan spectra를 살펴보면 C-F 결합이 존재함을 알 수 있고, 이러한 C-F 결합은 fluorocarbon 플라즈마에 의해 형성되었음을 의미한다. 시료의 표면에서 검출되는 Si와 O의 함량을 비교해 보면 약 1:1.46 정도의 비를 유지하고 있음을 알 수 있다. 식각 전의 실리카의 경우 실리 콘과 산소의 비는 약 1:2이므로 식각전에 비해 식각 된 표면에서는 실리 콘의 농도가 증가되었음을 알 수 있다.

그림 7은 식각 가스에 따른 C 1s 및 F 1s

narrow scan spectra 를 나타낸 것이다. 그림 7의 (a)는 식각 가스의 종류에 따른 실리카 표면에서 검출되는 C 1s narrow scan spectra를 나타내었고,

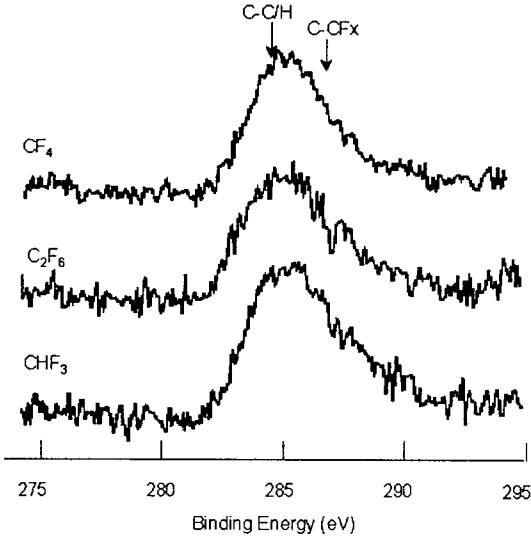


그림 7(a). Etching gas 변화에 따른 C 1s spectra 변화

Fig. 7(a). C 1s variation with etching gas

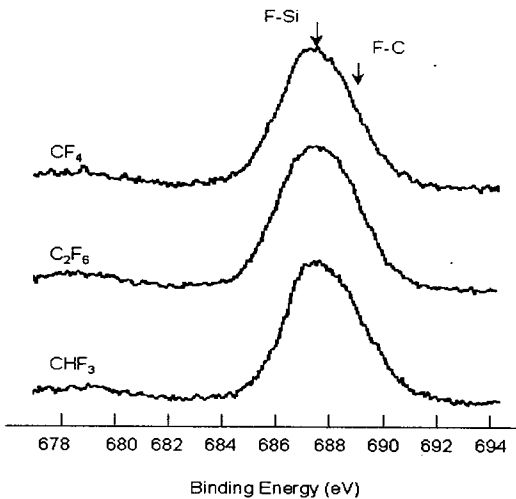


그림 7(b). Etching gas 변화에 따른 F 1s spectra 변화

Fig. 7(b). F 1s variation with etching gas

그림 7의 (b)는 F 1s narrow scan spectra를 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 및 CHF<sub>3</sub>의 식각 가스를 이용하여 실리카를 식각하는

경우, 시료의 표면에 잔류하는 탄소 및 불소의 결합 상태는 거의 변화가 없었다. 이러한 현상은 fluorocarbon 가스 플라즈마를 이용하여 실리카를 식각하는 경우 시료 표면에 생성되는 화합물(즉, CO<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub>등)이 비교적 쉽게 시료의 표면에서 이탈되어 나타나는 현상으로 해석된다.

#### 4. 결 론

실리카 fluorocarbon 가스 플라즈마로 식각하여 시료의 표면에 형성되는 식각 잔류막을 angle resolved XPS로 분석하였다.

CF<sub>4</sub> 가스를 이용하여 실리카를 식각하는 경우, 실리카의 표면에서 잔류막은 주로 탄소와 불소로 구성되어 있음을 확인하였고, 시료의 표면에는 carbon 막 아래에 잔류막을 구성하고 있는 탄소는 C-C 및 C-CFx 결합을 하고 있으며, 불소는 주로 F-Si 결합을 형성하고 있으며 약간의 O-F 결합도 검출되었다.

한편 CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>등의 가스에 따른 식각 잔류막을 비교한 결과 실리카의 표면에 형성되는 잔류막은 거의 변화가 없었다. 이는 fluorocarbon 플라즈마와 실리카의 표면반응에 의해 형성되는 화합물이 쉽게 시료의 표면에서 이탈되어 나타난 현상으로 해석된다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Kawachi, "Integrated Silica Waveguide Technology," OFC '96 Tutorial, pp. 271-287 1996
2. Y. P. Li and C. H. Henry, "Silica-Based Optical Integrated Circuits," Proc.-Opto electron., Vol. 143, No. 5, pp. 263-280, 1996
3. N. Sharch, E. M. Starr, "Integrated Optic 1X4 Splitter in SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub>," Electronics Letters., Vol. 25, No. 15, pp.981-982, 1989
4. M. Kawachi, "Silica Waveguide on Silicon and Their Application to Integrated-Optic Components," Optical and Quantum Electronics, Vol.22, pp.391-416, 1990
5. D. Henry, J. M. Francou, and A. Inard, "Resonant Inductive Plasma Etching Evaluation of an Industrial Prototype," J. Vac. Sci. Technol., A10(6), pp. 3426-3429, 1992
6. J. Hopwood, C. R. Guarnieri, S. J. Whitehair, and J. J. Cuomo, "Electromagnetic Fields in a Radio-Frequency Induction Plasma," J. Vac. Sci. Technol., A11(1), pp. 147-151, 1993
7. 권광호, 박형호, 이수민, 강성준, 권오준, 김보우, 성영권, "CHF<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마에 의한 실리콘 표면 잔류막의 특성", 한국진공학회지, 제 1권, 제 1호, pp. 145-152, 1992