

## High density plasma etching of single crystalline $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ for wide band high temperature SAW filter devices

Hyun Cho<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Kyungnam 627-706, Korea

(Received October 21, 2005)

(Accepted November 25, 2005)

**Abstract** Effects of plasma composition, ion flux and ion energy on the etch rate, surface morphology and near surface stoichiometry of a single crystalline  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  wafer have been examined in  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  inductively coupled plasma (ICP) discharges. Maximum etch rate  $\sim 1600 \text{ \AA}/\text{min}$  was achieved either at relatively high source power ( $\sim 1000 \text{ W}$ ) or high  $\text{Cl}_2$  content conditions in  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  discharges. The etched surfaces showed similar or better RMS roughness values than those of the unetched control sample and the near surface stoichiometry was found not to be affected by ICP etching.

**Key words** High density plasma, Langasite, SAW filter devices,  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  inductively coupled plasma, Chemical mechanical planarization, Dry etching

## 광대역 고온용 SAW filter 소자용 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 단결정의 고밀도 플라즈마 식각

조현<sup>†</sup>

밀양대학교 신소재공학부, 경남, 627-706

(2005년 10월 21일 접수)

(2005년 11월 25일 심사완료)

**요 약**  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  유도결합 플라즈마(ICP) 내의 플라즈마 조성, 이온 flux 및 이온 에너지가  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  단결정 wafer의 식각속도, 표면 양상 및 화학량론적 조성에 미치는 영향을 조사하였다. 비교적 높은 ICP source power( $\sim 1000 \text{ W}$ ) 또는 높은  $\text{Cl}_2$  gas 유량 비율 조건으로부터 최고 약  $1600 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 실용적이고 조절이 용이한 식각속도를 확보하였다. 식각된  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  표면은 식각 이전과 비슷하거나 더 낮은 표면 조도 특성을 나타내었으며 식각 공정 전, 후 표면의 화학량론적 조성에 있어서의 변화는 없는 것으로 조사되었다.

### 1. 서 론

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS)는 기존의 표면탄성파(surface acoustic wave, SAW) 필터 재료로 사용되어 온 quartz, lithium tantalate( $\text{LiTaO}_3$ ), lithium niobate( $\text{LiNbO}_3$ )[1-4] 등의 압전 세라믹 재료들에 비해 더 우수한 고온 및 고주파 영역에 대한 안정성을 가져 저손실 공진자 및 고온용( $\leq 1000^\circ\text{C}$ ) 표면탄성파 필터용 재료로 응용되고 있다[5-7].

LGS 단결정을 이용한 고주파 및 고온용 표면탄성파 필터 소자를 제조하는 과정에서 우수한 압전 특성을 확보하기 위해서는 매우 평활한 표면특성을 갖는 LGS 기판을 확보하는 것이 매우 중요하다. 이는 표면탄성파 필

터 소자 제조공정 중 형성되는 blank의 깊이 및 표면 상태가 소자의 성능을 좌우하는 매우 중요한 인자이기 때문이다. 현재까지 이러한 blank 제조 공정은 거의 대부분 chemical mechanical planarization(CMP) 공정을 적용하여 이루어지고 있다[8-11].

그러나 최근에 CMP 공정은 그 대상 wafer 표면에 subsurface damage 형성을 유도하고 이러한 subsurface damage는 소자의 전기적 특성 저하를 유발하는 문제점을 초래하는 것으로 보고되었다[12, 13]. 따라서 고품위의 고주파 및 고온용 LGS 표면탄성파 필터 소자 제조를 위해서는 CMP 공정 중에 LGS 단결정의 표면 근처 영역에 형성되어 소자의 전기적 특성에 치명적인 악영향을 미치는 subsurface damage를 효율적으로 제거하는 공정을 개발하는 것이 매우 중요하다.

현재 LGS 단결정을 이용한 표면탄성파 필터 소자 제조 및 응용 분야에 관한 연구개발을 선도하고 있는 일본

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-55-350-5456  
Fax: +82-55-350-5459  
E-mail: hcho@mnu.ac.kr

Mitsubishi Materials Corp., TDK 등에서는 CMP 공정을 이용한 'surface finish' 과정에서 wafer 표면영역에 형성되는 subsurface damage를 wet chemical etching을 통해서 제거하고 있다. 그러나 산, 염기 등의 chemical polishing effect etchant를 이용한 wet chemical etching은 일반적으로 그 반응속도(etch rate)를 정밀하게 조절하는 것이 매우 어렵고 wafer의 구성 성분들 중 일부 성분만 선택적으로 etching이 되는 등 균일한 반응속도를 얻는 것이 용이하지 않으며, 잔류물 제거를 위한 표면 cleaning 및 건조 공정 등의 후속 공정이 필수적으로 동반되어야 하는 번거로움이 있다. 특히, 대부분의 경우 etching 이후 wafer의 표면 조도(surface roughness)가 etching 이전에 비해 현저히 나빠지는 한계를 가지기 때문에 CMP 공정을 적용한 'surface finish' 공정의 효과 자체가 상실되는 취약점도 있다[14].

본 연구에서는 각종 반도체 광소자 및 전자소자, 미세 전기기계소자(MEMS) 제조 분야 등에서 소자의 3차원 정밀 표면 가공 공정으로서 높은 정밀도, 공정 효율성 및 재현성을 충분히 검증받은 바 있는 고밀도 플라즈마(high density plasma)를 응용한 건식 식각 공정인 유도 결합 플라즈마(ICP) etching 공정을 적용하여 CMP subsurface damage 건식 제거 공정으로서의 응용성을 평가하고자 하였다. CMP 공정 이후에 얻어진 LGS 단결정의 표면 조도 특성을 그대로 유지하면서 subsurface damage의 효율적인 제거가 가능한 실용적인 식각 속도를 확보할 수 있는 post-CMP 건식 식각 공정을 확립하기 위하여  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  유도결합 플라즈마의 조성, 이온 flux 및 에너지가 LGS 단결정의 식각속도 및 표면 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 C-축 방향으로 성장된 후  $0.045\ \mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 colloidal silica slurry를 이용하여 CMP 공정을 진행한  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) 단결정 wafer를 사용하였다[15]. 각 wafer 시편들을 Apiezon wax 또는  $\text{SiO}_2$  박막으로 mask 층을 형성한 후  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  유도결합 플라즈마를 이용하여 건식 식각하였다. 건식 식각은 하부 전극에 13.56 MHz의 rf source와 chamber 측면에 2 MHz 주파수의 ICP source를 각각 장착한 Plasma-Therm사의 ICP 790 reactor 장비를 이용하여 진행하였다. LGS wafer 시편들은 He gas를 이용한 후면 냉각이 계속적으로 이루어지는 하부 전극에 부착된 Si carrier wafer 위에 위치하도록 하였으며, 식각 공정 중에  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  gas 조합의 총 유입량은 15 sccm, ICP power는 0~1000 W, rf power는 150~450 W, 압력은 2 mTorr로 유지하였다.

Mask 층 제거 후 각 공정 조건에 따른 LGS 단결정 wafer 시편의 식각 속도, 표면 특성 및 표면 영역의 화학적 조성 변동 유무를 stylus profilometry, 주사전자현미경(SEM), atomic force microscopy(AFM), auger electron spectroscopy(AES) 등의 분석 장비를 이용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  유도결합 플라즈마 내에서 플라즈마 gas 조성에 따른 LGS 단결정의 식각 속도 분포를 보여 주고 있다. 이때 ICP power는 750 W, rf power는 250 W, 공정 압력은 2 mTorr로 유지하였다. 그림에서 보듯이 LGS 식각 속도는 플라즈마 gas 조성에 대한 강한 의존성을 나타내고 있음을 알 수 있는데 이는 식각 기구(etch mechanism)의 화학적 요소(chemical component)가 LGS 식각 반응을 지배하고 있음을 의미한다. 즉  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  유도결합 플라즈마 내  $\text{Cl}_2$  gas 함량이 증가함에 따라 높은 반응성을 갖는 chlorine neutral 밀도가 증가하게 되고 이들이 LGS 표면과 활발한 반응을 통하여 식각 반응물을 생성함으로써 LGS의 식각 속도가 계속적으로 증가하는 경향성을 나타내게 되는 것이다. 순수한  $\text{Cl}_2$  플라즈마 gas 조성으로부터 최고 약  $1600\ \text{\AA}/\text{min}$ 의 높은 식각 속도를 확보할 수 있었다.

Fig. 2에 플라즈마 gas 조성을  $10\text{Cl}_2/5\text{Ar}$ , rf chuck power를 250 W로 고정한 조건하에서 ICP source power 변화에 따른 LGS 식각 속도 분포를 나타내었다. 일반적으로 rf power가 고정된 고밀도 플라즈마 조건 하에서 플라즈마 gas 종의 분해효율은 ICP source power에 의

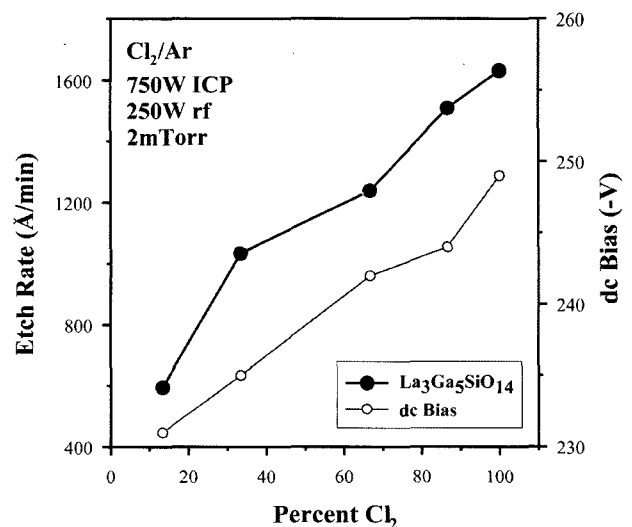


Fig. 1. LGS etch rate as a function of plasma composition (750 W source power, 250 W rf power, 2 mTorr).

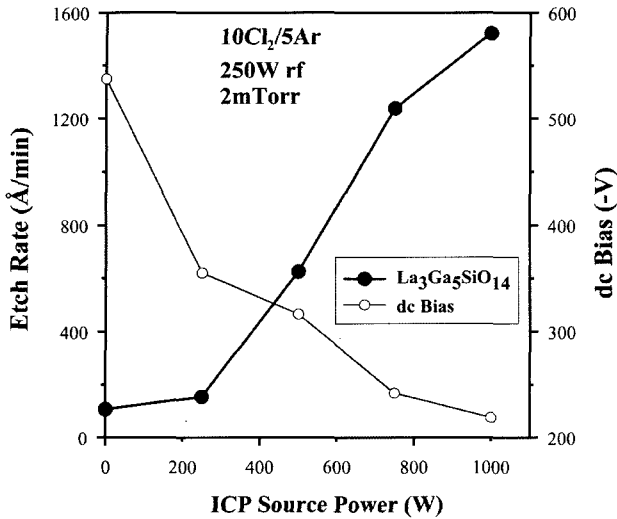


Fig. 2. LGS etch rate as a function of ICP source power (10Cl<sub>2</sub>/5Ar, 250 W rf power, 2 mTorr).

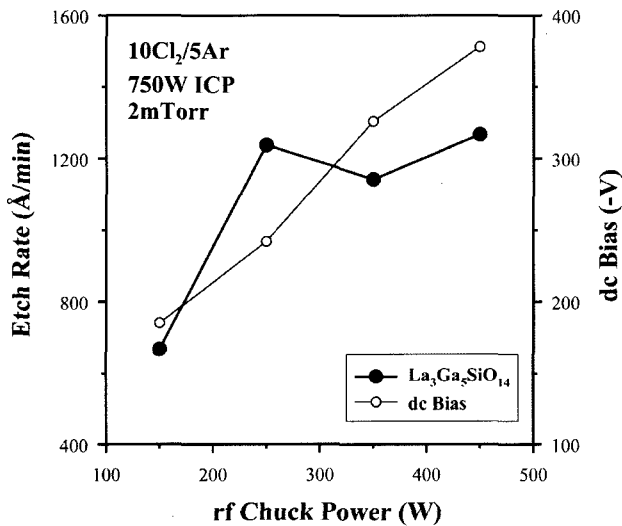


Fig. 3. LGS etch rate as a function of rf chuck power (10Cl<sub>2</sub>/5Ar, 750 W source power, 2 mTorr).

해 좌우되게 된다[16]. ICP source power가 증가하면 플라즈마 내의 ion flux는 증가하게 되는 반면에 Fig. 2에 표시된 dc self-bias와 플라즈마 전위차(본 연구에 사용된 시스템의 경우 약 25~30 eV임)의 합으로 정의되는 이온들의 평균 에너지는 감소하게 되어 LGS의 식각 속도 감소를 예상할 수도 있다. 그러나 그림에서 보듯이 ICP power가 증가함에 따라 LGS 식각 속도는 오히려 증가하는 경향성을 나타내었는데, 이는 ion들의 평균 에너지가 줄어든 조건하에서도 증가된 ion flux 및 chlorine neutral 밀도로 인해 LaCl<sub>x</sub>, GaCl<sub>x</sub>, SiCl<sub>x</sub> 및 O<sub>2</sub> 등의 식각 반응물 생성이 촉진되고 후속적인 제거 기구가 활성화되기 때문으로 이해할 수 있다.

LGS 식각 속도에 미치는 rf chuck power의 영향을 Fig. 3에 도시하였다. 플라즈마 gas 조성과 ICP power가

고정된 상태에서 250 W 구간까지는 rf chuck power가 증가함에 따라 LGS 식각 속도가 증가하다가 450 W까지의 영역에서는 식각 속도가 약간 감소 또는 포화되는 경향성을 나타내고 있다. 이러한 경향성은 Fig. 3에 제시된 공정 조건하에서 LGS 단결정의 식각 반응이 식각 반응물의 제거 기구에 의해 지배되지 않음을 보여주는 결과이다. 즉 어느 정도의 rf chuck power 영역까지는 증가된 ion 에너지에 의해 식각 반응이 촉진되나 그 이상의 높은 power 영역에서는 반응성이 높은 chlorine neutral들이 LGS 표면과의 반응을 통하여 식각반응물을 형성하기 이전에 높은 에너지를 가진 이온들에 의해 제거됨으로써 LGS 식각 속도 감소를 유발하게 되는 것으로 사료된다.

유도결합 플라즈마 식각 공정이 고온 및 고주파용 표면탄성과 필터 소자 재료인 LGS 단결정의 CMP 후속공정으로서의 높은 응용성을 가지기 위해서는 실용적이고 조절이 용이한 식각 속도를 확보하는 것뿐만 아니라 CMP 공정에 의해 확보된 표면 조도 특성을 그대로 유지할 수 있어야 한다는 전제 조건이 만족되어야 한다. 따라서 Cl<sub>2</sub>/Ar 유도결합 플라즈마 내에서 식각된 LGS

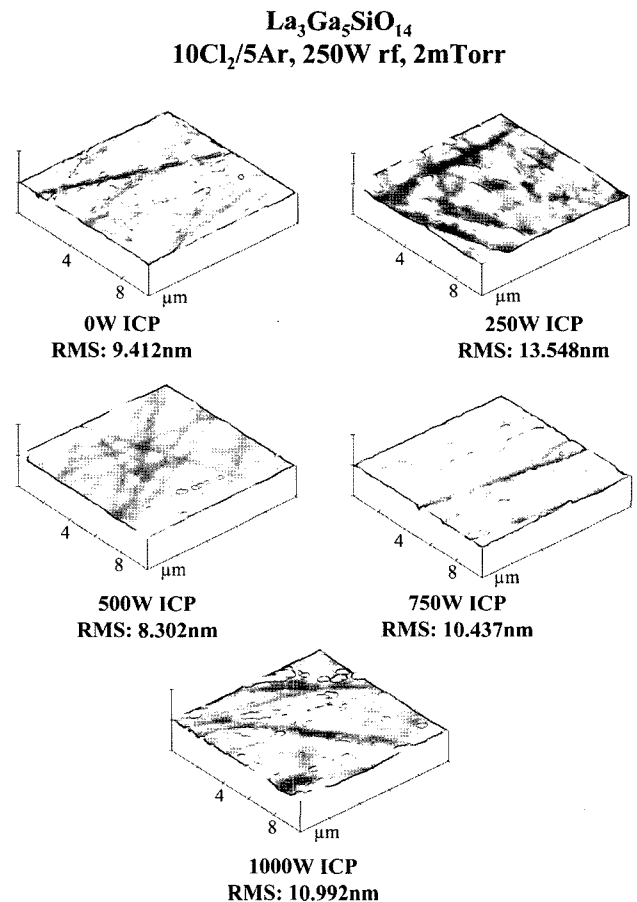


Fig. 4. AFM scans of LGS wafer etched in 10Cl<sub>2</sub>/5Ar ICP discharges (250 W rf power, 2 mTorr) as a function of ICP source power.

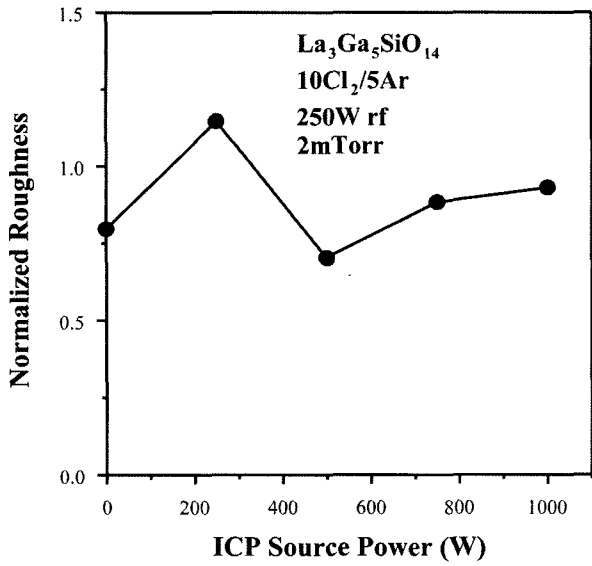


Fig. 5. Dependence of LGS normalized etched surface roughness on ICP source power in  $10\text{Cl}_2/5\text{Ar}$  ICP discharges (250 W rf power, 2 mTorr).

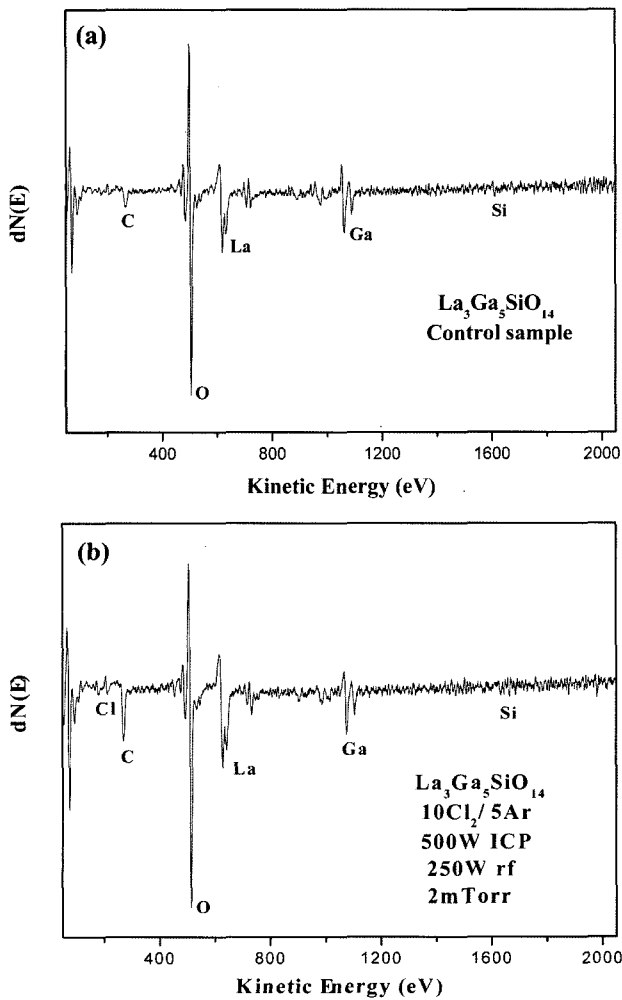


Fig. 6. AES surface scans of LGS (a) before and (b) after etching in  $10\text{Cl}_2/5\text{Ar}$  ICP discharges (500 W source power, 250 W rf power, 2 mTorr).

단결정 wafer 시편들의 표면 조도를 식각되지 않은 시편의 표면 조도 특성과 비교하였다. Fig. 4와 Fig. 5에 플라즈마 gas 조성을  $10\text{Cl}_2/5\text{Ar}$ , rf chuck power를 250 W로 고정한 조건하에서 ICP source power를 변화시키면서 식각한 LGS 시편을 AFM을 이용하여 조사한 이미지와 식각 이전에 측정된 표면 조도 측정치와 비교한 결과를 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ICP power가 250 W인 조건을 제외하고는 식각된 LGS 시편이 식각되지 않은 시편보다 더 낮거나 동일한 표면 조도 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  유도결합 플라즈마 식각 공정이 CMP 공정을 통하여 얻어진 표면 특성을 손상시키지 않고 subsurface damage를 제거할 수 있는 CMP 후속공정으로서의 응용가능성이 매우 높음을 확인하였다.

$\text{Cl}_2/\text{Ar}$  유도결합 플라즈마 식각에 따른 LGS 표면 영역에서 화학량론적 조성 변화 발생 여부를 확인하기 위하여 식각 전 후에 동일한 LGS 시편의 auger electron spectroscopy(AES) 분석을 실시하였고 그 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 식각 공정 전과 후에 얻어진 결과를 비교했을 때 화학량론적 조성에 있어서 주목할 만한 차이

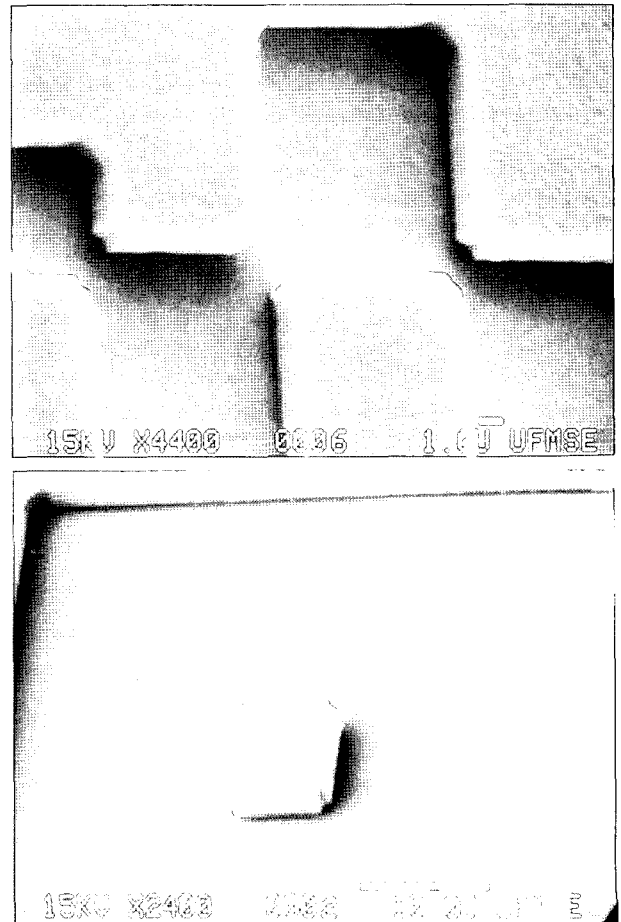


Fig. 7. SEM micrographs of the features etched into LGS using  $10\text{Cl}_2/5\text{Ar}$  ICP discharges.

가 없이 LGS 시편의 구성 원소들이 서로 동일한 비율을 유지하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 식각 공정 과정에서 LGS 구성 원소들 중 특정 원소에 대한 선택적인 제거가 일어남이 없이 모든 구성 원소들이 동일한 속도로 제거되었음을 의미한다. 따라서  $Cl_2/Ar$  유도결합 플라즈마 식각이 LGS의 화학량론적 조성에 특이한 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 7은  $Cl_2/Ar$  유도결합 플라즈마 식각 공정을 통하여 LGS 시편 내에 형성된 구조물의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 최초 pattern의 형태대로 이방성을 갖는 형상이 잘 형성되었고 식각된 LGS 표면도 AFM 분석 결과에서 이미 관찰된 바와 같이 평활한 표면 조도 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$Cl_2/Ar$  유도결합 플라즈마 식각 공정을 통하여 LGS 단결정 시편으로부터 실용적이고 조절이 용이한 식각 속도를 확보하였다. 약 1000 W 정도의 비교적 높은 ICP source power 또는 순수한  $Cl_2$  플라즈마 gas 조성으로부터 약 1600 Å/min의 높은 식각 속도를 확보할 수 있었다. 식각된 LGS 표면은 식각되지 않은 표면에 비해 더 낮거나 동일한 표면 조도 특성을 나타내고 화학량론적인 조성 변동도 일어나지 않았음을 확인하였다. 따라서 LGS 단결정을 이용한 고온 및 고주파용 표면탄성과 필터 소자 제조 시 고밀도  $Cl_2/Ar$  플라즈마 건식 식각 공정이 subsurface damage 제거를 위한 CMP 후속 공정으로 적용되기에 충분한 응용성을 가지는 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their applications" (North Holland, Amsterdam, 1991) p.3.
- [ 2 ] S.J. Kan, M. Sakamoto, Y. Okano and T. Fukuda, "LiNbO<sub>3</sub> single crystal growth by the continuous charging Czochralski method with Li/Nb ratio control", J. Crystal Growth 119 (1992) 215.
- [ 3 ] N. Iyi, K. Kitamura and S. Kimura, "Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions", J. Solid State Chem. 101 (1992) 340.
- [ 4 ] M.F. Dubovik, I.A. Andreyev and Yu. S. Shamly, "Langasite (La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>) an optical piezoelectric: Growth and properties", IEEE Int'l. Freq. Control Symp. (1994) 43.
- [ 5 ] K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno and T. Fukuda, "Growth and characterization of lanthanum gallium silicate La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> single crystals for piezoelectric applications", J. Crystal Growth 163 (1996) 388.
- [ 6 ] K. Hirade, "Present and future trend of cellular mobile communications", Processing on Int'l Symp. on SAW Devices for Mobile Communication (1992).
- [ 7 ] M. Honal, R. Fachberger, T. Holzheu, E. Riha, E. Born, P. Pongratz and A. Bausewein, "Langasite surface acoustic wave sensors for high temperatures", IEEE/EIA International Frequency Control Symposium (2000) 113.
- [ 8 ] J.M. Steigerwald, R. Zirpoli, S.P. Murarka, D. Price and R.J. Gutmann, "Pattern geometry effects in the chemical-mechanical polishing of inlaid copper structures", J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2842.
- [ 9 ] S.H. Li and R.O. Miller, "Chemical-mechanical polishing in Si processing, semiconductors and semimetals" Vol. 63 (Academic Press, New York, 2000) p.24.
- [ 10 ] C.S. Lee and C.H. Han, "A novel sub-micron gap fabrication technology using chemical-mechanical polishing (CMP): application to lateral field emission device (FED)", Sensors and Actuators A 97-98 (2002) 739.
- [ 11 ] S. Laffey, M. Hendrickson and J.R. Vig, "Polishing and etching langasite and quartz crystals", IEEE Int'l. Freq. Control Symp. (1994) 245.
- [ 12 ] Y. Ogita, K. Kobayashi and H. Daio, "Photoconductivity characterization of silicon wafer mirror-polishing subsurface damage related to gate oxide integrity", J. Crystal Growth 210 (2000) 36.
- [ 13 ] S.H. Li and R.O. Miller, "Semiconductors and semimetals", Vol. 63 (Academic Press, New York, 2000) p.73.
- [ 14 ] D.C. Hays, P. Leerungnawarat, S.J. Pearton, G. Archibald and R.C. Smythe, "Surface morphology and removal rate for dry- and wet-etched novel resonator materials", Appl. Surf. Sci. 165 (2000) 135.
- [ 15 ] H. Cho, "Effects of pH level and slurry particle size on the chemical mechanical planarization of langasite crystal wafer", J. Kor. Assoc. Crystal Growth 15 (2005) 34.
- [ 16 ] O.A. Popov, "High Density Plasma Sources" (Noyes Publications, Park Ridge, NJ 1995) p.113.