실리카졸의 이온전도도 변화에 따른 사파이어 웨이퍼의 연마 특성

나호성^{1,2} · 조경숙¹ · 이동현¹ · 박민경¹ · 김대성¹ · 이승호^{1†}

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부, ²성균관대학교 신소재공학과

Characteristics of Sapphire Wafers Polishing Depending on Ion Conductivity of Silica Sol

Ho Seong Na^{1,2}, Gyeong Sook Cho¹, Dong-Hyun Lee¹,
Min-Gyeong Park¹, Dae Sung Kim¹ and Seung-Ho Lee^{1†}

¹Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology(KICET) Seoul 153-801, Korea

²School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University(SKKU), Suwon 440-746, Korea

(Received November 6, 2014 : Received in revised form December 2, 2014 : Accepted December 4, 2014)

Abstract CMP(Chemical Mechanical Polishing) Processes have been used to improve the planarization of the wafers in the semiconductor manufacturing industry. Polishing performance of CMP Process is determined by the chemical reaction of the liquid sol containing abrasive, pressure of the head portion and rotational speed of the polishing pad. However, frictional heat generated during the CMP process causes agglomeration of the particles and the liquidity degradation, resulting in a non-uniform of surface roughness and surface scratch. To overcome this chronic problem, herein, we introduced NaCl salt as an additive into silica sol for elimination the generation of frictional heat. The added NaCl reduced the zeta potential of silica sol and increased the contact surface of silica particles onto the sapphire wafer, resulting in increase of the removal rate up to 17 %. Additionally, it seems that the silica particles adsorbed on the polishing pad decreased the contact area between the sapphire wafer and polishing pad, which suppressed the generation of frictional heat.

Key words CMP(Chemical Mechanical Polishing), silica sol, removal rate, frictional heat, ion conductivity, zeta potential.

1. 서 론

사파이어는 알루미늄 분말이 2050 °C 이상의 온도에서 녹은 후 응고되는 과정에서 육각형 격자 형태의 결정 구조를 가지고 한 방향으로 응고된 상태로 단결정화된 물질이며, 광물명은 코런덤(Corundum)이라 한다.¹⁻²⁾ 사파이어는 높은 경도(모스 경도: 9) 및 투과도, 열 전도성 및 내식성이 우수한 특성을 가지며 GaN계 LED(Light Emitted Diode)의 기판 재료로 사용되고 있다.³⁻⁵⁾ 이 사파이어 기판의 표면 거칠기는 LED 성능에 영향을 미치는 중요한 요소이다.⁶⁻⁷⁾ 예를 들어, 사파이어 기판 위에 성장되는 GaN은 사파이어의 표면 평탄화 및 결정질 면에 따라 광 산란 손실을 줄일 수 있으며 발광효율을 향

상시킬 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 이를 위해 사용되는 표면 평탄화 기술은 CMP(Chemical Mechanical Polishing) 공정으로 높은 연마율을 유지하면서 표면 결함을 최소화하는데 목적이 있다.¹¹⁾ CMP 공정은 Fig. 1¹²⁾과 같이 웨이퍼가 부착된 캐리어를 사용하여 연마패드 위에 압력을 가하고, 동시에 캐리어와 정반이 회전하는 기계적 요소와 연마 시 공급되는 연마 입자로 구성된 졸의 화학적 요소가 적용되는 복합적인 공정이며, 이 공정을 통하여 웨이퍼 혹은 소자의 정밀 가공에서 우수한 연마 막의 품질을 제 공하기 때문에 사파이어를 포함한 실리콘, 텅스텐, 구리 등의 소재 가공이 필요한 반도체 산업에서 널리 이용되고 있다.^{3,13)}

CMP 공정 중 영향을 미치는 인자들은 매우 다양하며

[†]Corresponding author

E-Mail : shlee@kicet.re.kr (S.-H. Lee, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Fig. 1. Schematic illustration of CMP equipment.

이러한 인자들은 기계적 인자와 연마에 사용되는 화학적 물성에 의한 인자들로 구분될 수 있다. 기계적 인자는 연마 압력, 상대속도 및 연마 온도 등이 있으며, 화학적 인자는 졸 내 연마 입자의 크기 및 분포, 졸의 함량, 졸 안정성, 유량 속도 등이 있다.¹⁴⁻¹⁵⁾ 특히 웨이퍼와 패드, 연마졸은 연마 중 상호 간의 인력으로 발생하는 전단력에 의해 마찰열이 발생하고 연마 졸의 온도가 상승하게 된다.¹⁶⁻¹⁷⁾ 일반적으로 마찰열이 상승함에 따라 패드와 웨이퍼 사이의 접촉면적이 증가되며 재료의 연마 속도가 상승하게 된다.^{14,17)} 또한 연마패드의 종류에 따라 압축률이 상이하여 마찰열을 더욱 극대화시키게 된다.^{14,16)} 그러나 한계 온도를 초과할 경우 연마 졸의 입자 간의 응집(Agglomeration)을 일으키며, 유동성을 저하시키게 된다.¹⁸⁾ 따라서 표면 거칠기의 불균일화 및 표면 스크래치를 발생시켜 웨이퍼의 평탄화에 영향을 미치게 된다.^{11,18)} R. K. Singh 등은 안정한 연마 졸을 위해 이온의 종류 및 이온 강도가 졸 내 입자와 실리콘 웨이퍼의 계면에서 입자 간 상호작용에 미치는 영향에 대해 논의한 바 있다.¹⁹⁻²⁰⁾ 이러한 상호작용에 대한 현상은 실리카졸의 종류에 따라 다르게 나타날 것으로 예상되었다.

따라서 본 연구에서는 특성이 다른 2 종류의 실리카졸에 NaCl의 첨가 및 제거를 통하여 졸의 이온전도도를 변화시키고, 이온전도도 변화에 따른 졸의 제타전위, 사파이어 웨이퍼 연마율 및 연마온도를 각각 측정하고 실리카졸의 안정성이 마찰열 혹은 웨이퍼 연마에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 모든 연마 공정은 CMP 장비(POLI-380, G&P Tech, Korea)로 진행하였으며, 연마 패드(SUBA 600, Rohm&Haas, USA)를 부착하여, 사파이어 웨이퍼(2in, C-plane (0001) dummy grade ILJIN display, Korea)를 Table 1의 조건으로 연마를 진행하였다. 연마 중 시

Table 1. CMP process condition.

Type	Condition
Polishing pad type	SUBA 600
Flow	1000 ml/min
Pressure	400 gf/cm ²
Carrier Speed	45 rpm
Plate Speed	45 rpm
Polishing Time	3 h

간에 따라 순환되는 졸의 온도는 프로브(pt 100 Ω)가 연결된 온도 측정기(TC200P, MISUNG, Korea)를 이용해 실시간으로 측정하였다.

실리카졸은 A-80을 사용하였고, 상대비교를 위해 일본 Fujimi사의 COMPOL80을 사용하였다. 각각의 실리카졸에 1M-NaCl(Ardrich, USA)을 첨가하여 이온전도도를 조절하였으며, 0.5N-NaOH(Daejung, Korea)를 첨가하여 pH를 조절하였다. COMPOL80은 2.3 mS/cm의 높은 이온전도도를 낮추기 위해서 Molecular porous membrane tubing(Spectra/Por® 4, MWCO 12-14 000, USA)을 사용하여 이온을 제거하였다. 연마 전, 후 사파이어 웨이퍼의 세정은 증류수에서 30분, 아세톤에서 30분 동안 초음파 처리하여 60 °C에서 1시간 동안 건조하였다. 건조된 웨이퍼는 정밀저울(± 0.0001 g)을 이용하여 무게를 정확히 측정하고, 아래의 수식을 통해 연마율을 계산하였다.

$$\text{Removal rate} = \frac{W_{\text{before}} - W_{\text{after}}}{D \times A}$$

여기서 W_{before} 와 W_{after} 는 연마 전, 후 웨이퍼의 무게, D 는 웨이퍼의 밀도(Al_2O_3 : 4.1 g/cm³), A 는 웨이퍼의 단면적을 나타낸다.²¹⁾ 입자의 형상 및 크기는 TEM(Transmission Electro Microscopy, JEM-2000EX, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였고, 입자의 평균입경 및 제타전위는 동적광산란(Dynamic Light Scattering) 및 전기영동광산란(Electrophoretic Light Scattering) 방식의 측정장비(ELS-Z, Otsuka Electronics, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 고형분 함량은 수분함량측정기(MX-50, and)를 사용하여 측정하였다. 또한 연마 전, 후의 표면 형상 및 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscopy, JSPM-5200, JEOL, Japan)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 2 종의 실리카졸에 대하여 입자 크기, pH, 이온전도도, 연마율을 Table 2에 나타내었다. Fig. 2는 입자의 표면 형상을 보여주는 TEM 이미지도. Fig. 2(a)의 COMPOL80 입자는 약 100 nm 크기로

Table 2. Physical properties and removal rate of silica sol.

Sample name	Particle Size	pH	Ion conductivity (mS/cm)	Removal rate ($\mu\text{m/h}$)
	DLS(nm,vol%)			
COMPOL80	89	9.85	2.3	1.29
A-80	84	9.80	0.8	1.05

*Concentration of silica sol: 20 wt%

Fig. 2. TEM images of silica sol ; (a) COMPOL80, (b) A-80. **Fig. 3.** Correlation between the zeta potential and the removal rate for ion conductivity.

비교적 균일한 입도 분포를 나타내고 Fig. 2(b)의 A-80은 입자 크기가 대부분 80 nm이지만 일부 30 nm의 작은 입자가 혼합되어 있다. COMPOL80의 이온전도도는 2.3 mS/cm로 A-80의 0.8 mS/cm보다 약 3배 높다.

실리카졸의 이온전도도에 대한 제타전위와 연마율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 실리카졸의 이온전도도가 높아질수록 제타전위는 감소하였다. COMPOL80의 연마율은 이온전도도가 0.8 mS/cm인 경우 가장 낮은 연마율을 보였으나, 1.5 mS/cm에서 4.8 mS/cm까지 연마율 변화는 적었다. 반면에 A-80의 경우는 초기 0.8 mS/cm에서 3.6 mS/cm까지 연마율이 약간 상승하는 것으로 관찰되며, 이온전도도가 4.8 mS/cm에서 연마율이 급격히 감소하였

다. COMPOL80이 낮은 이온전도도에서 연마율이 급격히 감소한 것은 실리카 입자 표면의 전기이중층을 구성하고 있는 상대 이온이 부족하여 입자의 안정성이 저하된 것으로 보이고 A-80이 높은 이온전도도에서 연마율이 급격히 감소한 것은 실리카 입자 표면의 전기이중층 두께의 축소로 입자의 응집성을 증가시킨 것으로 보인다. 그러므로 실리카졸의 종류에 따라서 이온전도도에 대한 졸의 안정성이 다르게 나타나고, 이는 연마율에 직접적인 영향을 주고 있다.

실리카졸의 이온전도도에 대한 연마 중 온도변화를 Fig. 4에 나타내었다. COMPOL80은 이온전도도가 증가함에 따라 온도 변화가 적었으나, A-80은 온도 변화가 큰 것을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 A-80은 COMPOL80에 비해 입자 크기가 작은 것이 다소 존재하는데 이러한 작은 입자는 연마패드의 asperity 피크에 흡착할 확률보다 asperity 골에 누적될 확률이 높아지며 사파이어 웨이퍼와 패드 간의 접촉면적이 증가하여 온도 상승에 영향을 준 것으로 생각된다. 한편, A-80 실리카졸의 이온전도도가 높은 0.8 mS/cm에서 4.6 mS/cm까지는 연마 시간에 따라 온도증가율이 전반적으로 감소하였다. 이는 Na 혹은 Cl 이온이 실리카 입자의 안정성을 약간 낮추면서 입자 간의 약한 응집을 유발하고, 이러한 응집 입자가 연마 중에 연마패드의 asperity의 표면에 쉽게 흡착됨으로써 연마패드와 웨이퍼 간의 직접 접촉을 억제하는 흡착층이 잘 형성되어 마찰열이 억제된 것으로 보인다. 그러나 NaCl이 많이 첨가된 4.8 mS/cm에서는 다시 온도가 상승하였다. 이는 고 전해질

Fig. 4. Polishing temperature variation for the ion conductivity of the silica sol.

Fig. 5. AFM images of sapphire wafer for ion conductivity.

농도에서 입자의 안정성이 크게 감소하여 큰 응집 입자가 많이 생성되고, 생성된 큰 입자가 연마패드의 asperity의 골에 많이 흡착됨으로써 asperity의 피크에 실리카 입자의 흡착층이 감소되어 마찰열이 상승된 것으로 설명될 수 있다. 따라서 NaCl 농도가 연마온도 및 연마율에 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 한편, 실리카졸의

종류에 따라 연마 상승 온도 차이가 발생하는데, 이러한 원인으로서는 두 가지를 제시할 수 있다. 하나는 앞에서 설명한 COMPOL80과 A-80의 입자의 크기분포가 차이가 나서 웨이퍼와 패드간의 접촉면의 차이가 발생하여 마찰열이 다르다. 다른 하나는 연마 과정에서 실리카 입자들 사이에 가해지는 강한 전단력이 실리카 입자

Fig. 6. Schematic illustration of frictional heat generation for ion conductivity.

표면의 Si-OH간의 condensation에 의한 입자의 응집을 형성하는데, 실리카의 종류에 따라 입자의 표면 활성도가 달라서 상호 응집 차이 때문에 마찰열 차이에 영향을 미친 것으로 보인다. 그러므로 실리카졸의 연마온도의 억제를 위하여 실리카의 크기 및 표면특성에 따라 적절한 이온전도도 제어가 필요하다고 판단된다.

연마 전 후 사파이어 웨이퍼의 AFM 이미지를 Fig. 5에 나타내었다. 좌측의 이미지에서 보는 바와 같이 표면에 많은 스크래치가 보이고, 3 시간 연마 후의 우측 이미지는 웨이퍼에서 스크래치가 모두 제거되었으며, COMPOL80과 A-80의 표면 거칠기는 각각 $R_a = 0.45$ nm, $R_a = 0.22$ nm 이다.

이온전도도 크기에 따른 실리카졸의 마찰열 발생의 모식도를 Fig. 6에 나타내었다. 실리카졸 내에 전해질이 많거나 적다면 연마가 진행됨에 따라 입자의 응집이 많이 발생하여 유동성을 저하시키고 입자가 패드 asperity의 피크에 존재할 확률이 낮아지고 골에 응집 입자가 누적될 확률이 높아진다. 따라서 연마 패드와 웨이퍼 간의 접촉면이 증가하여 마찰열 발생이 증가한다. 반면에 실리카졸 내에 전해질이 적절하다면 연마 입자가 패드 asperity의 피크에 많이 흡착하여 마찰열을 억제한다. 또한 사파이어 막 표면이 연마 입자의 강한 전단력에 의하여 연마되기 쉬운 수화물인 $Al(OH)_3$ 로 변질되는데 이 또한 실리카 입자의 응집 및 마찰열에 영향을 주는 것으로 생각되며 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

사파이어 웨이퍼의 CMP 공정 중 발생하는 마찰열 발생을 감소시키기 위해 2 종류의 실리카졸에 NaCl을 첨가하여 연마 중 발생하는 실리카졸의 온도 변화를 관찰하고 연마율을 비교하였다. 이온전도도가 증가함에 따라 COMPOL80은 연마온도의 변화가 적었으나 A-80은 온도의 변화가 컸다. COMPOL80은 낮은 이온전도도에서 연마율이 감소한 반면에 A-80은 높은 이온전도도에서 연마율이 감소하였다. 이는 표면 특성이 다른 실리카졸에서 이온전도도는 입자의 제타전위와 응집성에 차이를 주어 연마패드의 asperity의 피크와 골에 흡착되는 실리카 입자의 면적이 달라짐으로써 연마온도와 연마율의 커브 패턴이 다르게 나타났다. 실리카졸에 적절한 양의 NaCl 첨가를 통하여 실리카 입자의 응집성과 안정성을 제어함으로써 연마율 개선과 연마온도 상승을 억제할 수 있게 하였다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원에서 시행한 세라믹 실용화 기술개발사업으로 수행되었습니다.

References

1. H. C. Lee, Korean. J. Ceram., **14**(5), 7 (2011) (in

- Korean).
2. H. Tang, H. C. Li and J. Xu, InTech., 308 (2013).
3. W. Xu, X. Lu, G. Pan, Y. Lei and J. Luo, Appl. Surf. Sci., **257**(7), 2905 (2011).
4. H. Aida, T. Doi, H. Takeda, H. Katakura, S. W. Kim, K. Koyama, T. Yamazaki and M. Uneda, Curr. Appl. Phys., **12**, S41 (2012).
5. P. Kumar, J. Lee, G. Lee, S. Rao, D. Singh and R. K. Singh, Appl. Surf. Sci., **273**, 58 (2013).
6. A. Tamhankar and R. Patel, ICALEO, (2010).
7. Z. Zhang, W. Yan, L. Zhang, W. Liu and Z. Song, Microelectro. Eng., **88**(9), 3020 (2011).
8. X. Hu, Z. Song, Z. Pan, W. Liu and L. Wu, Appl. Surf. Sci., **255**(19), 8230 (2009).
9. L. Yuling, T. Baimei, N. Xinhuan and Z. Haitao, 1 (2009).
10. H. Zhu, L. A. Tessaroto, R. Sabia, V. A. Greenhut, M. Smith and D. E. Niesz, Appl. Surf. Sci., **236**(1), 120 (2004).
11. G. B. Basim, I. U. Vakarelski, and B. M. Moudgil, J. Colloid. Interf. Sci., **263**(2), 506 (2003).
12. http://www.displaybank.com/contents_img/296975.gif
13. H. S. Hwang, J. H. Park, J. G. Park, M. C. Jeon, S. S. Lee, J. Y. Kim and H. R. Kim, J. Korean. Inst. Met. Mater., **25**(2), 17 (2012). (in Korean)
14. H. J. Kim, H. Y. Kim, H. D. Jeong, E. S. Lee and Y. J. Shin, J. Mater. Process. Tech., **130-131**, 334 (2002).
15. M. H. Choi, N. H. Kim, S. Y. Kim and E. G. Chang, J. KIEEME., **18**(1), 24 (2005).
16. N. Chandrasekaran, S. Ramarajan, W. Lee, G. M. Sabde and S. Meikle, J. Electrochem. Soc., **151**(12), G882 (2004).
17. L. Borucki, L. Charns and A. philipossian, J. Electrochem. Soc., **151**(12), G809 (2004).
18. G. B. Basim and B. M. Moudgil, J. Colloid. Interf. Sci., **256**(1), 137 (2002).
19. F. C. Chang, P. Kumar, R. Singh, K. Balasundaram, J. Lee, J. Lee, R. K. Singh, Colloid Surface. Physicochem. Eng. Aspect., **389**(1), 33 (2011).
20. W. Choi, U. Mahajan, S. M. Lee, J. Abiade and R. K. Singh, J. Electrochem. Soc., **151**(3), G185 (2004).
21. N. G. Cha, Y. J. Kang, I. K. Kim, K. C. Kim and J. G. Park, Kor. J. Mater. Res., **16**(12), 731 (2006).