

CMP 가공된 사파이어웨이퍼의 웨이퍼내 표면전위에 관한 연구

황성원*, 신귀수**, 김근주#

A Study on the Zeta-potential of CMP processed Sapphire Wafers

Sung Won Hwang*, Gwisu Shin** and Keunjoo Kim#

ABSTRACT

The sapphire wafer was polished by the implementation of the surface machining technology based on nano-tribology. The removal process has been performed by grinding, lapping and chemical-mechanical polishing. For the chemical mechanical polishing process, the chemical reaction between the slurry and sapphire wafer was investigated in terms of the change of Zeta-potential between two materials. The Zeta-potential was -4.98 mV without the slurry in deionized water and was -37.05 mV for the slurry solution. By including the slurry into the deionized water the Zeta-potential -29.73 mV, indicating that the surface atoms of sapphire become more repulsive to be easy to separate. The average roughness of the polished surface of sapphire wafer was ranged to 1~4 Å.

Key Words : Blue-LED sapphire wafer(청색 광소자 사파이어웨이퍼), Full width at half maximum(반치폭), CMP(화학적기계적연마), Zeta-potential(표면전위), Slurry(슬러리)

1. 서론

GaN계 화합물반도체는 청색 광소자 제작에 있어 사파이어 기판을 필요로 한다.¹ GaN은 육방정의 울짜이트(Wurtzite)구조로 $C_{6V}^4(P6_3mc)$ 의 공간 결정군을 갖는다. 울짜이트 구조의 적층 순서는 Ga 원자와 N 원자가 boat-shape 상으로 결합되어 GaN, GaNb, GaNa로 2종류 층이 교번한다. Ga 원자는 (0,0,0)와 (2/3,1/3,1/2), N 원자는 (0,0,u)와 (2/3,1/3,1/2+u)에 위치하며 u=3/8이다. GaN의 격자상수는

a=3.186 Å, c=5.182 Å이다.² GaN 결정 박막은 사파이어 c(0001) 결정면과 큰 격자 부정합을 형성한다. Fig. 1은 사파이어 c(0001)면 위에 GaN(0001)면이 성장 될 때의 원자 배치를 나타낸다. Hexa-Rhombo R3c 대칭성을 갖는 사파이어 기판의 격자상수는 a=4.758 Å, c=12.991 Å을 갖는다.³ 육방밀집 구조의 1개 격자점에 Al 원자가 비어 있는 형태로 Al-O 원자층이 6번 적층되는 반복 구조를 갖게 된다. 따라서, a축 방향 격자 부정합이 16.1%가 생기게 된다. GaN 결정의 열팽창 계수는 a=5.59×10⁻⁶/K, c=7.75×

접수일: 2004년 7월 2일; 게재승인일: 2004년 11월 19일

* 전북지방 중소기업청

** 전북전략산업기획단

교신저자: 전북대학교 기계공학과, 공업기술연구소

E-mail kimk@chonbuk.ac.kr. (063) 270-2317

$10^{-6}/K$ 이고, 사파이어 결정의 열팽창 계수는 $a=7.5 \times 10^{-6}/K$, $c=8.5 \times 10^{-6}/K$ 을 가진다. 이러한 열팽창 부정합은 a축 방향으로 -25.5%, c축 방향으로 -8.8%를 갖게 된다. 큰 격자 및 열팽창 부정합은 사파이어 결정 기판위에 1,050°C의 GaN 단결정 박막을 형성하는데 어려움을 주며, 따라서 사파이어 기판위에 GaN 완충층을 500°C 근처의 낮은 온도에서 성장하여 초기 결정의 기하학적 결함을 유도하게 된다. 이러한 광소자 제작에 필요한 사파이어 기판은 Czocralski (CZ)법으로 성장한다.⁴ 이러한 이중 결정 접합에 필요한 결정면은 공극을 갖는 Al 원자층 표면으로 노출되는 것이 바람직하며 이에 따른 표면 광택 공정의 선택이 매우 중요하다.

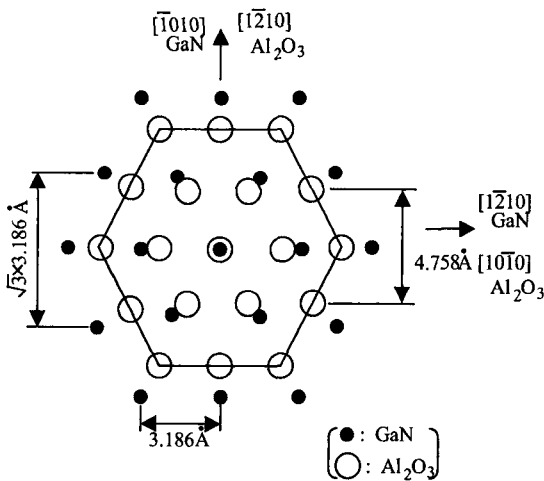


Fig. 1 Schematic diagram of GaN growth onto $Al_2O_3(0001)$ surface

사파이어 기판은 재료의 특성상 특별한 메카니즘을 갖고며 웨이퍼의 정밀한 광역 평탄화를 위해서 화학기계적 연마(chemical mechanical polishing, CMP)기술이 널리 확산되어 사용되었고,⁵⁻⁸ Lee⁹등은 CMP 연마에 초음파 진동을 적용하여 최적조건을 연구하였고, Cho¹⁰등은 알루미늄 박막의 미세한 표면을 연는 패턴을 연구하였다. 그리고, Kim¹¹⁻¹²등은 CMP 연마 공정에서 미소 스크래치 저발생화를 위한 가공기술을 연구하였다.

본 연구에서는 GaN계 화합물반도체 웨이퍼용으로 부가가치가 높은 사파이어웨이퍼 가공기술 개발을 위한 기판의 기계적 특성을 조사하기 위해

CMP 공정과 이때 사용되는 슬러리와 패드의 영향 특성을 확인하기 위하여 슬러리를 분석하고 웨이퍼의 표면전위 특성을 파악하였다.

2. 폴리싱 공정

사파이어 웨이퍼 제작에 있어서 기판의 연마공정이 마무리된 후에 겉보기에는 거울 면의 광택이 나더라도 미세한 흠집(scratch)이 표면식각(etching)공정을 수행하여 보면 검출되는 등, 사파이어 기판위에 증착되는 반도체 박막의 초기 상태의 결정성장에 영향을 미치게 된다. 반도체 단결정 박막이 형성되려면 원자층 형태의 성장에 있어서 사파이어 웨이퍼의 가공면이 원자층 수준의 평탄면을 필요로 하며 따라서 초정밀 평탄화 기술이 반도체 박막성장에서 중요하게 인식되고 있다. 초정밀 평탄한 왜곡면이 없는 표면을 얻기 위한 공정으로는 연삭, 래핑, 폴리싱 공정이 수행된다.

CMP 연마방식이 1980년 대 말 IBM사를 통해서 도입되었으며, CMP 연마 가공 원리는 Fig. 2와 같이 웨이퍼는 패드와 슬러리에 의해 연마되어지고 패드가 부착되어진 연마 테이블은 단순 회전운동을 하고 헤드부는 회전운동과 요동운동을 동시에 실시하며 일정한 압력으로 가압을 하게 된다. 웨이퍼는 표면장력 또는 진공에 의해서 헤드부에 장착이 되어지고 헤드부의 자체하중과 가해지는 압력에 의해 웨이퍼 표면과 패드는 접촉하게 된다.

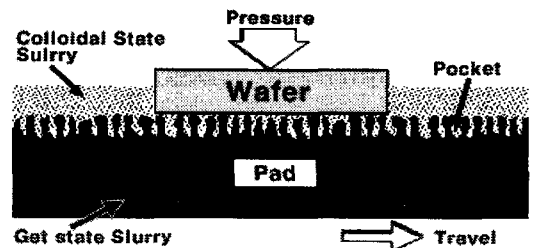


Fig. 2 Schematic of conventional CMP process

이 접촉면사이의 미세한 틈 사이로 가공액인 슬러리가 유동하게 되어 슬러리 내의 연마입자와 패드의 표면돌기에 의해 기계적인 제거작용이 이루어지고 슬러리 내의 화학성분에 의해서 화학적인 제거작용이 이루어진다. CMP 공정에서는 패드와 웨이퍼간의 가압력에 의해 디바이스 돌출부의 상부에서

부터 접촉이 이루어지고 이 부분에 압력이 집중되어 상대적으로 높은 표면제거 속도를 가지게 되어 가공이 진행되어질수록 돌출부가 줄어들어 웨이퍼 전체표면에 걸쳐 균일한 평탄화가 진행되어진다.¹³

연질의 연마입자를 함유한 화학액을 첨가시킨 CMP 메카니즘을 간단히 요약하면,

- 1) 슬러리와 공작물의 실제 접촉점에서 고상반응이 생기고 이 반응층이 마찰력으로 인해 탈락한다.
- 2) 가공분위기에 의해 급속히 반응하여 웨이퍼 표면에 산화층 또는 수화층이 형성되고 이 생성층 위에서 1)과 마찬가지로 고상반응과 반응층 제거가 이루어진다.
- 3) 연질의 연마입자가 촉매로 작용을 하여 웨이퍼 표면의 산화를 촉진하고 이 산화층이 연마입자의 마멸현상에 의해 제거된다.

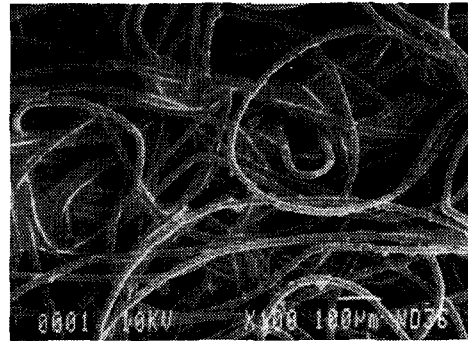
3. 결과 및 고찰

3.1 CMP 연마패드

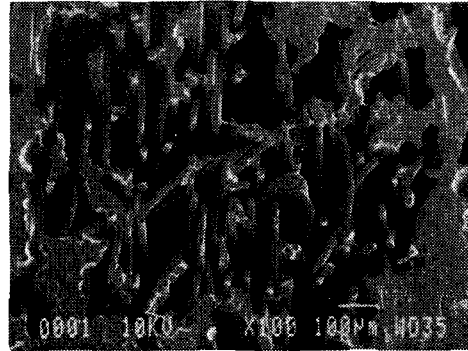
표면광택의 폴리싱(polishing) 공정은 기계적으로 래핑된 표면의 조도를 원자적으로 평탄하게 하기 위한 경우로 폴리우레탄 정반위에서 표면흡착성이 우수한 수용액(surfactant)을 이용하여 화학반응을 고려한 CMP 공정을 수행한다. 본 연구에서는 현탁 수용액(slurry)속에 500 Å 크기의 silica(SiO₂) 콜로이드(colloid)상태의 미립 연마제(abrasive particle) 2~10 wt%와 증류수(de-ionized water), pH stabilizer, 계면활성용 surfactant를 넣어 가공하였다.

경도, 균일성, 순도, 입도(particle)등을 크게 개선한 IC1000 패드는 독립 거품을 갖는 딱딱한 폴리우레탄(polyurethane) 발포체로서 단차가 있는 웨이퍼 표면에 직접 작용하며 CMP 전용을 목적으로 개발된 고기능 패드이다.

Fig. 3은 본 연구에서 사용된 폴리우레탄 패드의 SEM 사진으로서 직경 20-25 μm의 세사를 압착시킨 패드이다. 와이어 사이에 있는 공극사이로 절삭된 칩이나 슬러리가 침투되어 표면접촉율을 감소시키게 되며 일정기간 사용후에는 컨디셔닝(conditioning)을 요한다. 사용하는 슬러리가 염기성이어서 사파이어표면에서 화학반응을 일으키고 연마될 때 떨어져 나온 칩이나 미립자와 착염을 형성할 수도 있어 알갱이를 형성하게 된다.



(a) Image of a plane



(b) Image of a section

Fig. 3 SEM image of the surface of poly-urethane pad

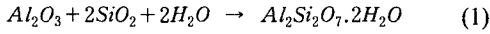
3.2 슬러리 특성

CMP 시스템에서 필수적인 요소는 연마패드와 슬러리이다. 사파이어 웨이퍼의 래핑공정은 미세하고 단단한 다이아몬드 연마제를 직물포나 연한 동정반에 넣어 고정시키고 단단한 사파이어웨이퍼를 마찰시키면 가공면의 표면이 미소량 제거되어 표면 다듬질되어진다. 연한 랩 재료는 연마제와 상대운동이 없어 마모되지 않으며 두 소재가 분질러지면 연한 면이 랩을 형성하고 단단한 가공면이 연삭된다.

본 연구에서는 연마에 주로 사용되는 알루미늄나(Al₂O₃)보다도 경도가 낮으며 평균 입자 크기도 작은 콜로이드 실리카(colloidal SiO₂)를 연마제로 이용하는 CMP 연마 가공법이 미소 스크래치를 줄이는 방법으로 가능한 지를 실험으로 알아보았다.

Fig. 4는 본 연구에 사용한 슬러리를 EDX 성분분석시 실리콘과 산소원자 피크를 확인하였고, 용액 상태에서 FT-IR로 측정된 결과 암모늄 영역과 실리카 영역이 측정되었으며, 슬러리를 분말상태로

한 XRD 측정결과 2θ 값이 19° 영역에서 SiO₂ 성분이 측정되었다. 결과적으로 슬러리 조성은 암모늄염 용액속에 실리콘겔 상태로 조성되어 있다는 것을 알 수 있었다. 즉 본 실험에서는 pH 11의 암모늄계열 그란족스를 사용하였으며, 콜로이드실리카 슬러리와 사파이어 표면사이의 다음과 같은 화학반응이 일어난다.¹⁴⁻¹⁶

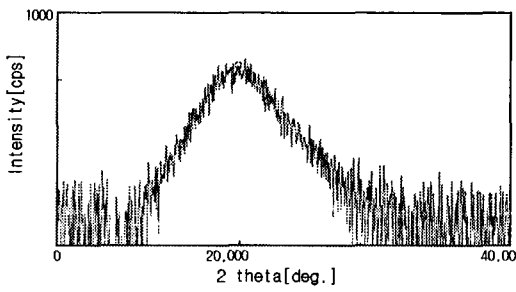
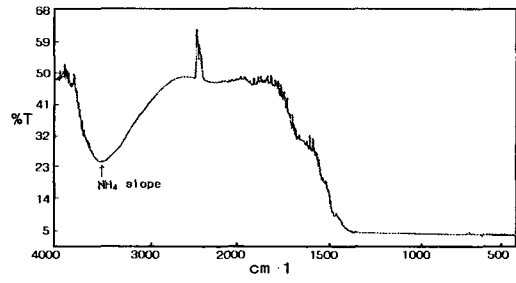
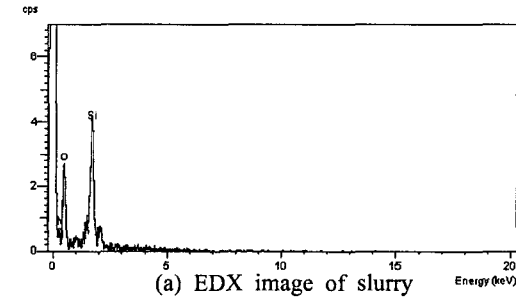


이때에 알루미늄 실리사이드 디하이드레이트 (Al₂Si₂O₇·2H₂O)의 수운층이 형성되며 활성화에너지는 0.64 eV이다.

웨이퍼 표면의 볼록 부위가 화학반응에 참여하게 되고 콜로이드 상태로 기계적 마찰에 의해 제거됨으로써 1 Å의 평균조도로 정밀 가공할 수 있게 된다. 하지만 웨이퍼 전체적인 굴곡상태를 나타내는 waveness는 측정되지 않았다. Table 1에는 본 연구에서 수행한 시험장치의 조건을 나타내었으며, 폴리우레탄 패드 정반에 SiO₂가 혼합된 슬러리와 3개의 캐리어에 각 6장씩 18장의 웨이퍼를 폴리싱하였다. 폴리싱 공정에서 나타난 웨이퍼의 가공속도는 100 Å/min 이었다.

Table 1 The optimal process condition in the polishing equipment of the polyurethane plate

Section	Requirement of equipment
polishing drug slurry	SiO ₂ mixing liquid of colloid
The flat value of polyurethane pad plate	± 1 μ m
Equipment size	0.8×0.8×1.2 m ³
Wafer count	6×3 Jigs (18 wafers)
Plate rpm	100 rpm
Plate pressure	2.5 kPa
Removal rate	100 Å/min
The particle flat value of the wafer process	100 Å



한편 슬러리의 입자 특성을 확인하기 위하여 입자크기분석(particle size analyse)을 수행하였다. 그림 Fig. 5와 같이 가공전의 슬러리용액의 입자 크기가 대략 45nm에서 가공 후 화학 작용에 의해 55nm로 변한 영향을 볼 수 있다.

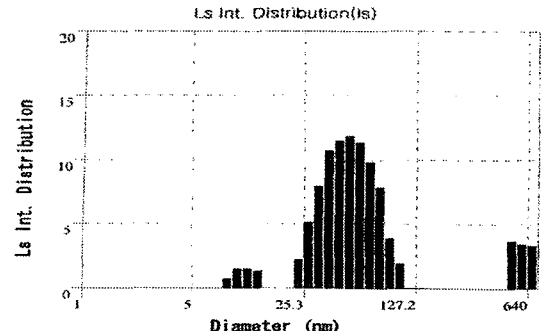
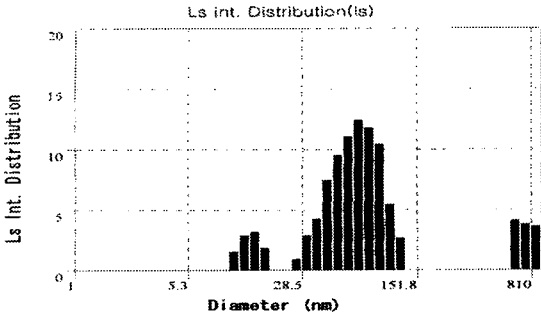


Fig. 4 Images of slurry by various measurements



(b) after polishing

Fig. 5 Particle size of slurry solution

3.3 표면 전위(Zeta-potential) 특성

Fig. 6은 전기영동 광산란 레이저도플러법의 광학계 개략도로서 10mW He-Ne 레이저를 광원으로 하며, 거울면 M1, M2와 편광 P1, P2는 전기영동 셀 C를 중심으로 회전하는 고니오미터상에 있다 (ELS 8000, OTSUKA). 산란각은 스텝모터에 의해 5~22°의 범위안에서 0.1°의 정밀도로 스캔 가능하다. 기준광은 반투과 거울 HM1에서 반사되어 모듈 레이저 거울 MD에서 반사하여 회전되는 거울 M3 및 반투과 거울 HM2에서 산란광과 혼합되어 광전자 증배관 PM에 의해 검출된다.¹⁷

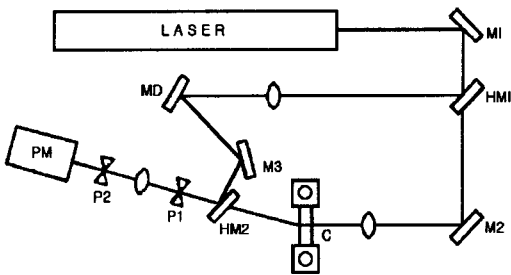


Fig. 6 Schematic diagram of optical measurement system.

전기장에 의해 영동하고 있는 입자에 레이저 광을 쏘면 입자로부터 산란광은 도플러 효과에 의해 주파수가 천이하며 이는 입자의 속도에 비례하고 영동속도를 측정하게 된다. 측정된 산란광의 천이로부터 입자가 갖는 표면 전위(Zeta potential: ζ)의 분포를 구할 수 있다. 실제 입자는 전기장 방향으로 직진하는 것이 아니며 브라운 운동을 하며 영동하고 있다.

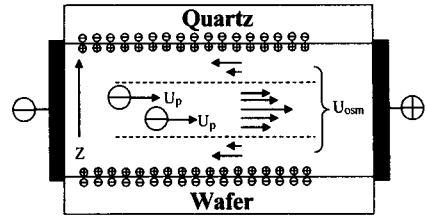
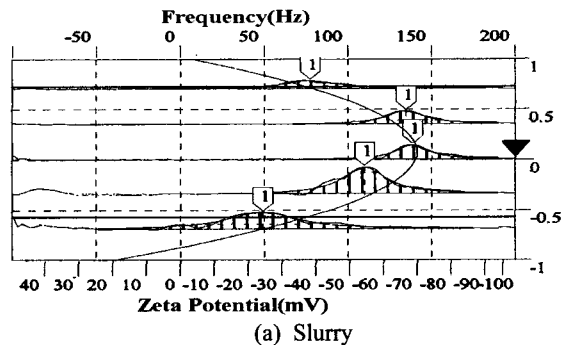


Fig. 7 Model of ion current flow at the interface between solid and solution : electrophoresis

Fig. 7은 전기영동산란에 의한 제타전위의 분포를 나타낸 것으로서 표면에 전기 이중층을 가지는 고체 표면에 외부에서 전기장을 계면에 평행하게 작용시키면 이때 고체표면은 정지하고 있으며 용액 측에 층류가 발생하여 유량속도 분포가 발생하게 된다. 이때에 전기력과 점성력은 균형을 잃게 되어 전기 침투류에 효과가 나타난다.

Fig. 8은 CMP 연마가공에서 웨이퍼 및 슬러리의 표면 전위를 전기영동 광산란법으로 측정된 결과로서 슬러리의 표면전위는 -37.05mV이며, 폴리싱된 사파이어 표면의 표준 전위는 -4.89mV이다. 염기성인 슬러리를 이용하여 표면의 폴리싱 공정을 수행한 경우의 사파이어의 표면전위는 대략 -29.73mV로 음이온 전위를 갖는 웨이퍼 면에서 양이온 활성제를 첨가하면 해리된 활성제 양이온이 고체면에 흡착되기 시작하여 흡착층을 형성하고 표면전위가 감소되는 현상을 갖는다. 따라서 폴리싱 공정에서 슬러리 용액 pH를 안정화시켜, 연마입자가 갖는 표면 전위의 음이온 장벽의 크기를 극대화함으로써 전기적 반발력에 의해 입자들의 분산을 촉진시킬 수 있다. 실리카 콜로이드 경우 NaOH, KOH, NH₄OH, NaOCl 등의 염기성의 물질이 분산을 촉진하며 주로 사용된다.



(a) Slurry

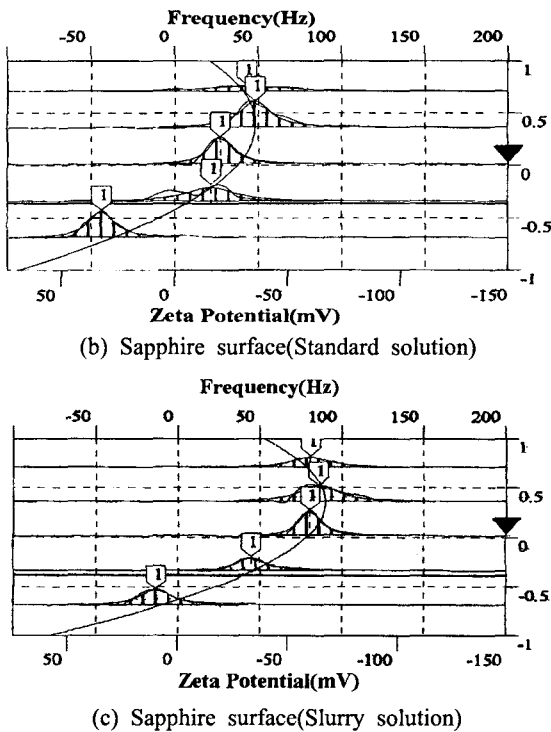


Fig. 8 Electrophoretic Zeta-potentials for slurry and standard solutions

이러한 슬러리와 연마패드를 이용한 CMP 공정을 수행함으로써 사파이어 기판의 광택 표면을 확보 하였다. 시편의 국소적인 미소부분에 대한 SEM 사진에 의한 웨이퍼 표면은 경면화되어 Fig. 9과 같이 흠집이 없는 양호한 상태를 보이며 웨이퍼의 중앙 및 상하좌우 가장자리부분에서 모두 양호한 상태를 보이고 있다.

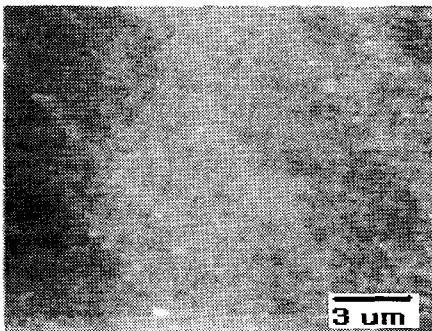


Fig. 9 SEM image of sapphire wafer by polished polyurethane pad

Fig. 10은 폴리싱 된 사파이어 웨이퍼의 원자력 간 현미경(AFM)으로 관찰된 표면조도로서 스캔 면적이 대략 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 으로 피크 대 피크는 3.28 \AA , 국소적인 표면 평균조도는 1 \AA 정도의 면을 얻을 수 있었다.

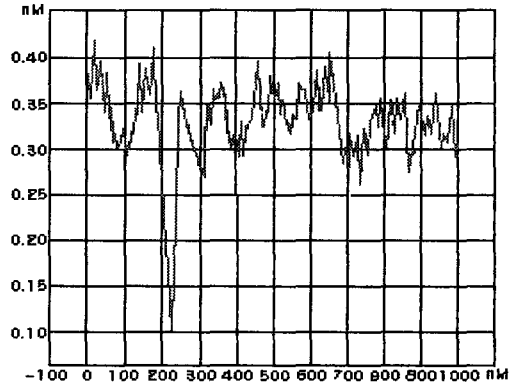


Fig. 10 AFM image of the surface of sapphire wafer

4. 결론

광반도체용 기판으로 사용하기 위한 사파이어 웨이퍼의 표면을 CMP 공정을 수행하였고 웨이퍼와 슬러리의 결합메카니즘을 확인하였다.

본 연구에서 사용한 슬러리를 용액 상태에서 FT-IR로 측정된 결과 암모늄 영역과 실리카 영역이 측정되었으며, 슬러리를 분말상태로 XRD 측정된 결과 SiO_2 성분이 측정되었다. 가공전의 슬러리의 입자 크기가 45 nm 에서 가공 후 55 nm 로 증가하였다. 이는 슬러리의 착염화에 따른 흡착 영향으로 크기가 증가한다. pH를 조절하는 암모늄은 알칼리상의 흡착제로 사파이어 표면의 알루미늄 원자층과의 화학반응을 촉진시킨다. 이러한 흡착효과는 식각과정의 부식과는 다르게 기계적인 표면 강도를 약화시키지 않으며 사파이어 표면의 원자구조의 응집력을 감소시킨다.

CMP 공정에서 슬러리와 사파이어의 화학반응은 두 매질 사이의 표면전위(Zeta-potential)에 관계가 깊으며 고체-수용액 계면의 전하분포에서 사파이어와 실리콘의 전자 교환이 우세한 전하밀도를 형성하기 때문이다.

또한 CMP 공정 후 사파이어 웨이퍼의 평균조도는 1 \AA 정도의 면을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Amano, H., Sawaki, N., Akasaki, I. and Toyoda, Y., "Metalorganic vapor phase epitaxial growth of high quality GaN films using an AlN buffer layer," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 48, No. 5, pp. 353-355, 1986.
2. Strite, S. and Morkocs, H. J. of *Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 10, No. 4, pp. 1237-1266, 1992.
3. Nakamura, S. and Fasol, G., "The Blue Laser Diode," Springer, Berlin, pp. 23, 1997.
4. Kh. S., Bagdasarov, "Synthesis of large single crystals of corundum," from "Ruby and sapphire" edited by. L. M. Belyaev (Nauka Pub. Moscow 1974), pp. 15-38.
5. Kim, S. Y., Seo, Y. Jin., Kim, T. H., Lee, W. S., Kim, C. I. and Chang, E. G., "A Study for Global Planarization of Multilevel Metal by CMP," *Trans. on EEM*, Vol. 11, No. 12, pp. 1084-1090, 1998.
6. Hwang, S. W., Shin, G. S., Kim, K. and Suh, N. S., "A Study on the Micro-lapping process of Sapphire Wafers for optoelectronic devices," *J. of the KSPE*, Vol. 21, No. 2, pp. 218-223, 2004.
7. Jeong, H. D., "A Global Planarization of Interlayer Dielectric Using Chemical Mechanical Polishing for ULSI Chip Fabrication," *J. of the KSPE*, Vol. 13, No. 11, pp. 46-56, 1996.
8. Jeong, H. D. and Kim, K. J., "Effect of Slurry pH on CMP Characteristics," *Proceedings of the KSPE*, spring, Vol. 2, No. 1, pp. 963-966, 1998.
9. Lee, S. H., kim, H. J., Ahn, D. G. and Jeong, H. D., "A Study on Novel Conditioning for CMP," *J. of the KSPE*, Vol. 16, No. 5, pp. 40-47, 1999.
10. Cho, W., Ahn, Y. M., Baek, C. W. and Kim, Y. K., "Chemical Mechanical Polishing of Aluminum Thin Films," *J. of the KSPE*, Vol. 19, No. 2, pp. 49-57, 2002.
11. Kim, S. J., Ahn, Y. M., Kim, Y. K. and Baek, C. W., "Study on Chemical Mechanical Polishing for Reduction of Micro-Scratch," *J. of the KSPE*, Vol. 19, No. 8, pp. 134-140, 2002.
12. Kim, C. B., Kim, S. Y. and Seo, Y. J., "Characteristics of Slurry Filter for Reduction of CMP Slurry induced Micro-scratch," *Trans. on EEM*, Vol. 14, No. 7, pp. 557-565, 2001.
13. Pohl, M. C. and Griffiths, D. A., "The Importance of Particle Size to the Performance of Abrasive Particle in the CMP process," *J. of Electric Materials*, Vol. 25, No. 10, pp.1612-1616, 1996.
14. Yu, C. C., Doaa, T. T. and Laulusa, A. E., "Method of Chemical Mechanical Polishing Aluminum Containing Metal Layers and Slurry for Chemical Mechanical Polishing," US Patent, 5209816, 1993.
15. Papoulis, A., "Probability, Random Variables and Stochastic Processes," McGraw-Hill, New York, 1965.
16. Gutsche, H. W. and Moody, J. W., "Polishing of sapphire with colloidal silica," *J. Electrochem. Soc.* Vol. 125, 136, 1978.
17. OTSUKA ELECTRONICS, "Electrophoretic Light Scattering Spectrophotometer," Technical report LS-1003, 1998.