

## Effects of pH level and slurry particle size on the chemical mechanical planarization of langasite crystal wafer

Hyun Cho<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Kyungnam 627-702, Korea

(Received January 4, 2005)

(Accepted January 25, 2005)

**Abstract** Effects of pH level and slurry particle size on material removal rate and planarization of langasite single crystal wafer have been examined. Higher material removal rate was obtained with lower pH level slurries while the planarization was found to be determined by average particle size of colloidal silica slurries. Slurries containing 0.045  $\mu\text{m}$  amorphous silica particles showed the best polishing effect without any scratches on the surface. Effective particle number has a strong effect on the surface planarization and the removal rate, so that the lower effective particle numbers produced low removal rate but the better planarization results.

**Key words** Langasite wafer, Chemical mechanical planarization, Colloidal silica slurry, pH level, Slurry particle size, Material removal rate, Planarization effect

## pH level 및 slurry 입도가 langasite wafer의 chemical mechanical planarization에 미치는 영향

조현<sup>†</sup>

밀양대학교 신소재공학부, 경남, 627-702

(2005년 1월 4일 접수)

(2005년 1월 25일 심사완료)

**요약** Langasite 단결정 wafer의 chemical mechanical planarization 공정에서 pH level 및 slurry 입도가 가공속도 및 평탄화도에 미치는 영향을 조사하였다. 낮은 pH level 조건하에서 더 높은 가공속도 값이 얻어진 반면에 평탄화도는 colloidal silica slurry의 평균입경에 의해 좌우됨을 확인하였다. 0.045  $\mu\text{m}$ 의 비정질 silica 입자를 함유한 슬러리를 사용하였을 때 표면에 잔류 scratch 형성이 없이 가장 좋은 가공성을 확보할 수 있었다. 가공속도와 평탄화도는 effective particle number에 대한 강한 의존성을 나타내었으며, effective particle number가 낮은 조건하에서 가공속도는 더 낮은 분포를 나타내었으나 평탄화도는 더 우수한 경향성을 확인하였다.

### 1. 서론

최근 전자기술의 발전과 정보통신산업의 비약적인 발전에 따라 고주파를 이용한 전자부품의 사용이 급속히 증가하고 있으며 세라믹 압전재료를 이용한 필터나 공진자 등의 전자부품은 그 가격과 성능상의 이점 때문에 중파 및 단파영역의 정보통신기기에 널리 응용되고 있다. 특히, 원거리통신용(TV, 전화, 위성 등)으로의 응용을 위해서 더 높은 주파수영역에서의 안정성과 더 빠른 정보

전달속도를 위한 넓은 pass band width와 감쇠손실이 작은 필터를 실현하기 위하여 주파수의 온도안정성이 우수하고 높은 전기기계결합계수를 가지는 새로운 세라믹 압전재료에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다[1, 2].

기존의 광대역(wide band) 표면탄성파(surface acoustic wave, SAW) 필터 재료로는 quartz, lithium tantalate ( $\text{LiTaO}_3$ ), lithium niobate( $\text{LiNbO}_3$ ) [3-6] 단결정을 이용해 왔으며, 그 중 quartz는 가장 보편적으로 활용되고 있다. 그러나 quartz의 경우 상대적으로 적은 값의 전기기계결합계수를 가지기 때문에 소자 제작 과정에서 이를 보상하기 위하여 많은 단결정 unit 및 transformer 들을 사용해야 하므로 비교적 크기가 크고 무거운 대형의 불연속형(discrete type) SAW filter 소자를 제조해야 되는

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

단점을 가져 전체 소자의 크기를 소형화, 경량화 하는 것이 거의 불가능한 한계를 가지고 있다. 뿐만 아니라 quartz, LT 그리고 LN 등의 소재를 활용한 SAW filter의 경우 고온 및 고주파 영역에서 압전특성의 안정성이 떨어짐에 기인하여 소자 특성이 열악해지는 문제점이 발견되었다[6-8]. 이러한 기존 SAW filter 재료의 문제점이 대두됨에 따라 최근에 더 넓은 주파수 영역(> 1 GHz) 및 고온 영역에서 더 안정한 압전특성과 더 높은 전달속도(baud rate)를 갖는 표면탄성과 필터용 세라믹 압전재료 개발에 대한 관심이 급증해 왔다.

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS),  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$ (LTGA),  $\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ta}_{0.55}\text{Ga}_{5.45}\text{O}_{14}$ (LBTG)로 대표되는 Langasite 계열 압전재료는 기존 quartz와  $\text{LiTaO}_3$  사이의 중간 영역의 압전특성을 가지는 동시에 기존의 quartz filter에 비해 3배 정도의 더 큰 pass band 특성을 나타내는 우수한 물성을 가진다. 또한, quartz와 달리 용융온도에 도달할 때까지 상변태를 일으키지 않기 때문에 더 우수한 고온 및 고주파 영역에 대한 안정성을 가져 차세대 표면탄성과 필터용 재료로서 지대한 관심을 끌고 있으며, 이들 재료를 활용한 SAW filter 제조 및 특성 평가에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[7, 8].

Langasite 계열의 단결정 재료를 이용한 SAW filter 제조 시 우수한 압전 특성을 확보하기 위해서는 매우 평활한 표면특성과 parallelism을 갖는 단결정 wafer를 확보하는 것이 매우 중요한데 이는 SAW filter 소자 제조 공정 중 형성되는 blank의 깊이 및 표면상태가 소자의 성능을 좌우하는 매우 중요한 인자이기 때문이다. 현재까지 이러한 blank 제조 공정은 거의 대부분 chemical mechanical planarization 공정을 적용하여 이루어지고 있다[9-13].

본 연구에서는 고온 및 고주파 영역용 표면탄성과 필터 소재로서 응용 또는 많은 관심을 끌고 있는 LGS, LTGA, LBTG 등 3종의 langasite 계열 단결정 wafer의 "surface finish"를 위한 chemical mechanical planarization (CMP) 공정을 수행하였으며 특히, slurry의 pH level, 입도 및 slurry 농도가 가공속도(material removal rate)와 평탄화도에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 Czochralski법으로 c-축 방향으로 육성된  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS),  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{14}$ (LTGA),  $\text{La}_{2.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ta}_{0.55}\text{Ga}_{5.45}\text{O}_{14}$ (LBTG) 단결정 wafer를 사용하였다. 3종의 단결정 wafer들을 일정한 크기( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )로 가공한 후 SiC 연마제(#2000, #4000, #6000)와 diamond suspension( $3 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$ ,  $0.25 \mu\text{m}$ )을 이용하여

경면 연마 가공을 하였다. CMP 가공 후 가공속도 및 평탄화도 분석을 용이하게 하기 위하여 경면 연마한 wafer를 patterning 하였다. 먼저 rf/dc magnetron sputtering법으로  $\sim 1000 \text{ \AA}$  두께의  $\text{SiO}_2$  mask층을 wafer 상에 증착하였고, 그 위에 spin coater를 이용하여 photoresist 층을 형성하였다. 두 층이 증착된 wafer를 UV광에 노출시켜 1차 pattern을 형성하였고, HF :  $10\text{H}_2\text{O}$  용액을 이용하여  $\text{SiO}_2$  mask층을 제거한 후 HCl :  $10\text{H}_2\text{O}$  용액을 이용한 wet etching으로 단결정 wafer에 규칙적인 step을 갖는 trench 들을 형성하였다. Pattern을 형성한 wafer 들은 8" wheel size의 Struers사의 polishing station (RotoPol-25 & RotoForce-4, Rohm & Hass사 Suba600 pad)을 이용하여 CMP 가공하였다. CMP 가공을 위하여 각각 0.045, 0.07,  $0.25 \mu\text{m}$ 의 평균입경을 갖는 colloidal silica slurry를 de-ionized(DI) water로 희석하여 사용하였으며,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 와  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 각각 사용하여 pH level을 조절하였다. 또한, 회전속도 및 인가한 load는 각각 80 rpm과 4 lbs로 고정하였다. CMP 가공 전후의 trench profile을 Alpha step profilometry를 이용하여 측정함으로써 가공속도와 평탄화도를 조사하였으며, 입도분석기, atomic force microscopy를 이용하여 slurry 내 silica particle의 입도와 wafer 표면양상을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에  $0.045 \mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 colloidal silica slurry의 pH level에 따른 LGS, LTGA, LBTG wafer들의 CMP 가공속도(material removal rate) 결과를 도시하였다. Fig. 1에서 보듯이 CMP 가공속도에 있어서 LGS, LTGA, LBTG 등 wafer 종류에 따른 주목할 만한

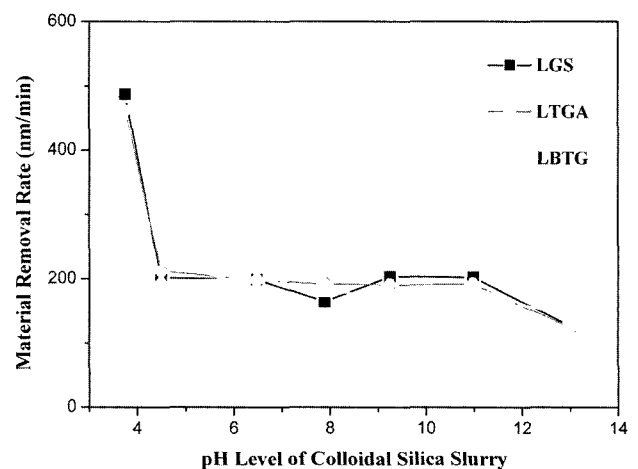


Fig. 1. Material removal rates of LGS, LTGA and LBTG crystal wafers CMP-processed with  $0.045 \mu\text{m}$  colloidal silica slurry as a function of pH level of slurries.

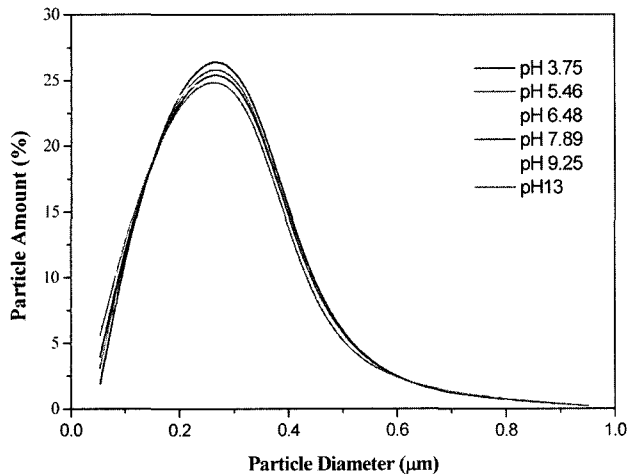


Fig. 2. Particle size distribution profile of  $0.045\ \mu\text{m}$  colloidal silica slurries after pH level adjustments.

차이는 나타나지 않음에 따라 거의 1에 가까운 선택도 (selectivity)를 얻을 수 있었다. 이는 세 종류의 단결정 wafer들이 거의 유사한 구조적 및 기계적 특성(trigonal structure, Moh's hardness ~6)을 가져 가공속도에 있어서 큰 차이점을 유발할 인자가 존재하지 않는 점에 기인한 현상으로 판단된다. 또한, 세 종류의 wafer 모두 pH level이 각각 3.5, 13인 조건을 제외하고는 CMP 가공속도가 거의  $180\sim 200\ \text{nm/min}$  범위 내에 분포하는 경향성을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 본 연구에서 조사한 조건하에서는 CMP 가공속도가 예상과는 달리 colloidal silica slurry의 pH level에 거의 영향을 받지 않음을 확인하였다. 이러한 결과는 Nelsen 등에 의해 발표된 연구 내용[14]과 일치하는 것으로서, 이들은 CMP 가공속도가 온도 및 slurry의 pH level에 의해 지배되는 함수가 아님을 보고한 바 있다.

Fig. 2는  $0.045\ \mu\text{m}$ 의 입도를 갖는 colloidal silica slurry의 pH level을 조정된 이후 측정된 입도 분포를 나타낸 그래프이다. Slurry의 pH level 조정 이후 silica particle 간에 2차 응집반응이 진행됨에 따라 slurry 내 particle size 분포가 현저하게 higher value 영역으로 shift 되었음을 알 수 있다. 한 가지 흥미로운 것은 서로 다른 slurry의 pH level 영역 하에서도 slurry particle 입도 분포에 있어서 현저한 차이가 존재하지 않는다는 사실이다. 이러한 사실은 Fig. 1에서 관찰된 결과와 매우 긴밀한 연관성을 갖는 것으로 대부분의 pH level 영역에서 CMP 가공속도가 pH level의 지배적인 영향을 받지 않고 일정한 범위 내에 분포하고 있는 것이 실제 slurry 내에 존재하는 silica particle의 입도분포에 있어서 큰 차이가 없기 때문일 가능성이 높을 것으로 해석된다.

서로 다른 silica particle 평균입경을 갖는 colloidal

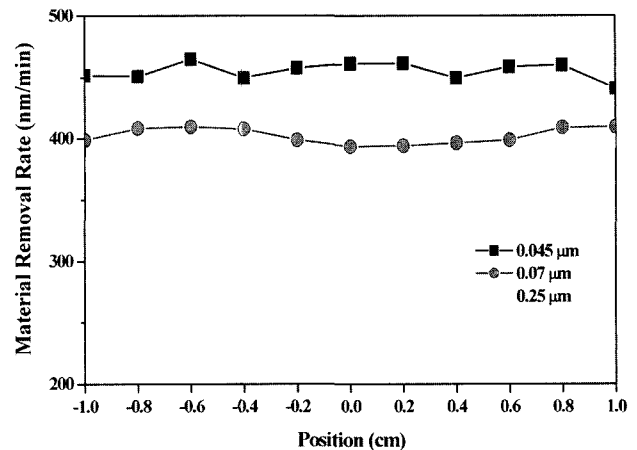


Fig. 3. Material removal rate of LGS wafers as a function of average particle size of colloidal silica slurries.

silica slurry를 사용하여 LGS wafer를 동일한 실험조건 하에서 CMP 가공한 후 측정된 가공속도 profile을 Fig. 3에 도시하였다. CMP 가공속도는 Alpha step profilometry를 이용하여 wafer의 중심에서부터 각각  $0.2\ \text{cm}$  간격으로 규칙적으로 형성된 trench들의 높이에 있어서 CMP 가공 전 및 가공 후 측정치 차이를 비교하여 구하였다. 더 낮은 평균입경을 가지는 colloidal silica slurry를 사용하였을 때 더 높은 CMP 가공속도 뿐만 아니라 더 균일한 평탄화도(planarization effect)를 확보할 수 있음을 확인하였다.  $0.045\ \mu\text{m}$ 의 평균입경을 갖는 colloidal silica slurry를 사용하였을 때 최대  $\sim 450\ \text{nm/min}$ 의 CMP 가공속도를 얻을 수 있었고 wafer 전면에서 측정된 trench의 높이가 거의 일정한 분포를 나타낸 반면에  $0.07, 0.25\ \mu\text{m}$  colloidal silica slurry로 평균입경이 커질수록 CMP 가공속도가 감소함은 물론 wafer 중앙부보다는 외곽부가 우선적으로 가공되는 양상을 나타내었다. 이러한 현상은 slurry 내 silica particle들의 평균입경이 미세해질수록 wafer 중앙부로의 공급이 원활해지고 LGS wafer 표면과 pad 사이에서 chemical reaction과 mechanical removal 간의 균형을 유지하는 것이 용이하여 wafer 전면에서 동일한 가공속도를 확보할 수 있기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 4는  $0.07\ \mu\text{m}$  colloidal silica slurry에서 CMP 가공시간에 따른 LGS wafer의 CMP 가공속도 변화를 보여주는 그래프이다. CMP 가공시작부터 30분이 경과할 때까지는 가공시간이 증가함에 따라 가공속도가 급격히 감소하고 30분 이후부터는 약  $40\ \text{nm/min}$  정도의 일정한 값을 유지하고 있음을 알 수 있는데, 이는 CMP 가공시간이 경과함에 따라 인가해준 force에 의해 pad의 물리적인 변형에 의하여 CMP 가공효율이 감소하기 때문인 것으로 보인다[15-17]. 따라서 효율적인 CMP 가공을 위해서는 가공시간을 30분 이내로 유지하는 것이 필요하다.

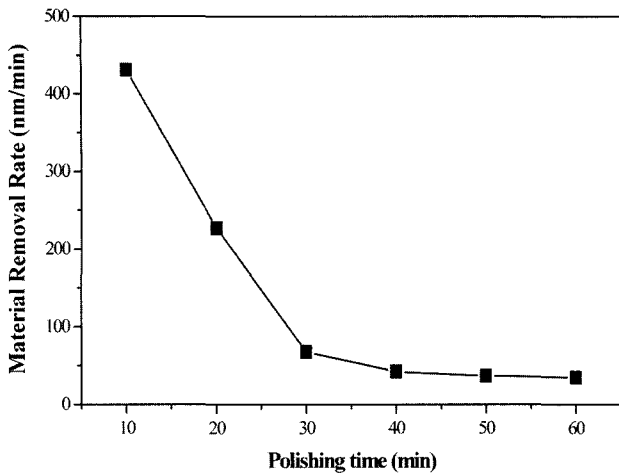


Fig. 4. Material removal rate of LGS wafer CMP-processed with 0.07 μm colloidal silica slurries a function of polishing time.

을 확인하였다.

각각 0.045, 0.07, 0.25 μm의 평균입경을 갖는 colloidal silica slurry를 사용하여 CMP 가공한 LGS wafer의 표면양상을 AFM 분석한 결과를(조사면적 10×10 μm<sup>2</sup>) Fig. 5에 나타내었다. CMP 가공 후 광학현미경을 이용하여 wafer 표면에 scratch 존재 여부 관찰을 시도하였으나 광학현미경상으로 관찰하는 것은 불가능하였고 AFM surface scan 이미지로부터는 미세한 잔류 scratch가 존재함을 알 수 있었다. Silica particle의 평균입경이 증가함에 따라 LGS wafer 표면이 거칠어지고 미세 잔류 scratch의 양도 증가하는 양상을 관찰하였다.

Fig. 6은 희석된 colloidal silica slurry 내에 함유된

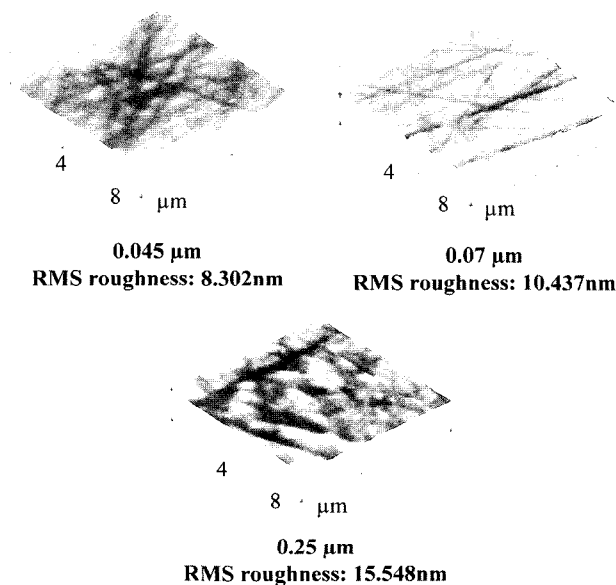


Fig. 5. AFM surface scans of LGS wafers CMP-processed with 0.045, 0.07 and 0.25 μm colloidal silica slurries.

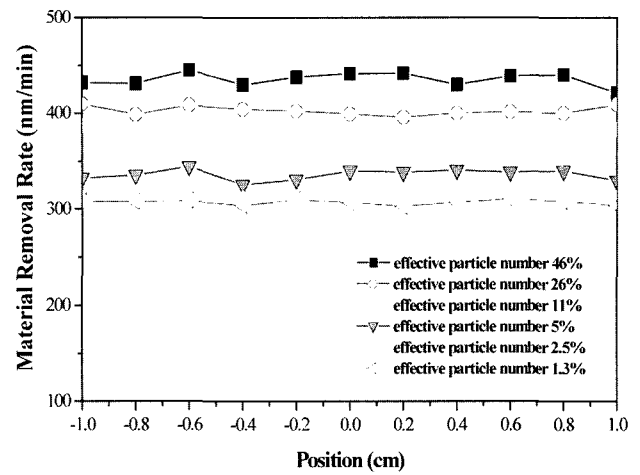


Fig. 6. Material removal rate of LGS wafers as a function of particle concentration in 0.045 μm colloidal silica slurries.

0.045 μm silica particle들의 농도에 의해 결정되는 effective particle number에 따른 CMP 가공속도 profile 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 effective particle number(EPN)가 10% 이상일 때 EPN 값이 높아질수록 더 높은 CMP 가공속도를 얻을 수 있으나 평탄화도의 균일성은 조금 떨어지며, effective particle number가 5% 이하인 영역에서는 그 차별성이 둔화되는 양상을 보였다. 반면에 effective particle number가 1.3 또는 2.5%일 때 가장 우수한 평탄화도 결과를 얻을 수 있었으며 CMP 가공속도에 있어서의 큰 차이는 나타나지 않았다. 이러한 결과를 통하여 평탄화도와 CMP 가공속도는 effective particle number에 대한 강한 의존성을 가지며, effective particle number에 따라 CMP 가공속도와 평탄화도 간에 trade-off 관계가 존재함을 확인하였다.

#### 4. 결 론

각각 0.045, 0.07, 0.25 μm의 평균 입경을 갖는 colloidal silica slurry를 사용하여 La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>(LGS), La<sub>3</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ga<sub>5.4</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>14</sub>(LTGA), La<sub>2.9</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ta<sub>0.55</sub>Ga<sub>5.45</sub>O<sub>14</sub>(LBTG) 단결정 wafer의 chemical mechanical planarization(CMP) 공정을 수행하였으며 slurry의 pH level, 입도 및 slurry 농도가 가공속도(material removal rate)와 평탄화도에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서 조사한 조건하에서는 LGS, LTGA, LBTG 등 wafer 종류에 따른 CMP 가공속도에 있어서 주목할 만한 차이는 관찰되지 않았으며 CMP 가공속도가 colloidal silica slurry의 pH level에 거의 영향을 받지 않음을 확인하였다. 더 낮은 평균 입경을 가지는 colloidal silica slurry를 사용하였을 때 더 높은 CMP 가공속도 뿐만 아니라 더 균일한 평탄화

도(planarization effect)를 확보할 수 있었다. 또한 CMP 가공속도와 평탄화도는 silica particle 농도에 의해 결정되는 effective particle number에 대한 강한 의존성을 가짐을 조사하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2004년도 한국과학재단 지역대학 우수과학자 지원사업에 의해 수행되었으며(R05-2004-000-10952-0) 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [ 1 ] J. Pelton, "Telecommunications for the 21st century" (Scientific American, 1998) p.80.
- [ 2 ] A. El Habeti, A. Zacka and F. Bastien, "Physical limitation on the quality factor of quartz resonators", J. Acoust. Soc. Am. 94 (1993) 917.
- [ 3 ] Y. Xu, "Ferroelectric materials and their applications" (North Holland, Amsterdam, 1991) p.3.
- [ 4 ] 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.
- [ 5 ] 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.
- [ 6 ] M.F. Dubovik, I.A. Andreyev and Yu. S. Shamly, "Lan-gasite (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.
- [ 7 ] K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohno and T. Fukuda, "Growth and characterization of lanthanum gallium sili-cate La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub> single crystals for piezoelectric appli-cations", J. Crystal Growth 163 (1996) 388.
- [ 8 ] K. Hirade, "Present and future trend of cellular mobile communications", Processing on Int'l Symp. on SAW Devices for Mobile Communication (1992).
- [ 9 ] J.M. Steigerwald, R. Zirpoli, S.P. Murarka, D. Price and R.J. Gutmann, "Pattern geometry effects in the chemi-cal-mechanical polishing of inlaid copper structures", J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2842.
- [10] S.H. Li and R.O. Miller, "Chemical-mechanical polish-ing in Si processing, semiconductors and semimetals" Vol. 63 (Academic Press, New York, 2000).
- [11] C.S. Lee and C.H. Han, "A novel sub-micron gap fabri-cation technology using chemical-mechanical polishing (CMP): application to lateral field emission device (FED) Sensors and Actuators A 97-98 (2002) 739.
- [12] S. Laffey, M. Hendrickson and J.R. Vig, "Polishing and etching langasite and quartz crystals", IEEE Int'l. Freq. Control Symp. (1994) 245.
- [13] Y. Ogita, K. Kobayashi and H. Daio, "Photoconductiv-ity characterization of silicon wafer mirror-polishing subsurface damage related to gate oxide integrity", J. Crystal Growth 210 (2000) 36.
- [14] C.L. Nelsen, W.C. Mitchel and R.L. Hengehgole, "Effect of process parameter variations on the removal rate in chemical mechanical polishing of 4H-SiC", J. Electronic Materials 30 (2001) 1271.
- [15] H.J. Kim, H.Y. Kim, H.D. Jeong, E.S. Lee and Y.J. Shin, "Friction and thermal phenomena in chemical mechanical polishing", J. Materials Processing Technol. 130 (2002) 334.
- [16] S. Kishil, A. Ohishi, T. Muramatsu, M. Murazumi, F. Sugimoto and Y. Arimoto, "Polishing pads effects for tungsten polishing", June 27~29 VMIC Conference (1995).
- [17] C. Fruitman, M. Dwsai, "Wear mechanism in metals planarization by chemical mechanical polishing", June 27~29 VMIC Conference (1995).