

DOI <https://doi.org/10.9725/kstle.2017.33.5.228>

염화칼륨 농도에 따른 사파이어 기판 CMP에 관한 연구

박철진¹ · 김형재^{1,*} · 정해도²

¹한국생산기술연구원, ²부산대학교 기계공학부

Study on Effect of KCl Concentration on Removal Rate in Chemical Mechanical Polishing of Sapphire

Chuljin Park¹, Hyoungjae Kim^{1,*} and Haedo Jeong²

¹Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

²Graduate School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received July 13, 2017; Revised August 31, 2017; Accepted August 31, 2017)

Abstract – Chemical Mechanical Polishing of chemically stable sapphire substrates is dominantly affected by the mechanical processing of abrasives, in terms of the material removal rate. In this study, we investigated the effect of electrostatic force between the abrasives and substrate, on the polishing. If potassium chloride (KCl) is added to slurry, water molecules are decomposed into H⁺ and OH⁻ ions, and the amount of ions in the slurry changes. The zeta potential of the abrasives decreases with an increase in the amount of H⁺ ions in the stern layer; consequently, the electrostatic force between the abrasives and substrate decreases. The change in zeta potential of abrasives in the slurry is affected by the slurry pH. In acidic zones, the amount of ions bound to the abrasives increases if the amount of H⁺ ions is increased by adding KCl. However, in basic zones, there is no change in the corresponding amount. In acidic zones, zeta potential decreases as molar concentration of potassium increases; however, it does not change significantly in basic zones. The removal rate tends to decrease with increase in molar amount of potassium in acidic zones, where zeta potential changes significantly. However, in basic zones, the removal rate does not change with zeta potential. The tendencies of zeta potential and that of the frictional force generated during polishing show strong correlation. Through experiments, it is confirmed that the contact probability of abrasives changes according to the electrostatic force generated between the abrasives and substrate, and variation in removal rate.

Keywords – chemical mechanical polishing(화학기계적 연마), removal rate(연마율), zeta potential(제타 포텐셜), contact probability(접촉 확률), potassium chloride(염화칼륨)

Nomenclature

ϵ : 유전율 (F/m)
R : 입자의 반경 (m)
E : 전위 (V)
 $1/\kappa$: 디바이 차폐 길이(m)
D : 입자와 기판 사이의 거리 (m)
A : 하마커 상수 (10^{-20} J)

1. 서 론

슬러리 중의 화학 첨가제는 화학기계적 연마(Chemical mechanical polishing; CMP) 공정에서 연마율, 재료 선택성 및 표면 품질을 제어하는 핵심 요소 중의 하나이다. 특히 구리, 알루미늄 및 텅스텐과 같은 금속의 CMP 공정에서는 금속과 화학적 반응성이 높은 첨가물이 많기 때문에 연마율을 조절할 수 있는 첨가제의 범위가 비교적 넓다. 그러나 화학적으로 안정한 사파이어, 혹은 탄화규소(SiC) 기판과 같은 재료의 경우, CMP 공정에서 화

*Corresponding author : hyjakim@kitech.re.kr
Tel: +82-51-974-9257, Fax: +82-51-974-9299

학 첨가제를 통한 제거 속도를 향상 시키는데 제약이 높다. 화학적으로 안정한 물질의 연마율을 제어하기 위해서는 CMP공정에서 다양한 변수의 제어가 필요하다 [1-4]. 그러나 현재 사파이어 혹은 탄화규소 등의 CMP 공정은 연마기구에 대한 이해가 낮은 상태에서 경험을 통한 공정 최적화를 하고 있으며, 따라서 기판의 연마 기구에 대한 연구를 통해 현재의 가공 공정보다 효율적인 연마공정의 개발이 가능할 것으로 기대할 수 있다.

일반적으로 CMP 공정에서 사파이어 기판의 연마는 기계적 요소와 화학적 요소로 분류 할 수 있다. 사파이어는 화학적으로 안정하기 때문에 화학적 방법을 통해 연마 효율을 높이는 데는 한계가 있다. 현재 연구된 결과를 보면 사파이어 기판의 표면은 수산화 이온(OH⁻)과의 반응에 의해 형성된 수화반응층의 형성에 의하여 연마율이 영향을 받는다[5-8]. CMP 공정 중에 발생하는 수화반응층은 수에서 수십 나노미터 두께로 형성이 되어 수화반응층의 효율적인 형성과 이 층의 신속한 제거를 통해 연마율을 제어할 수 있을 것으로 예상된다. Cook[9]의 연구에 따르면 수화층의 발생은 입자의 압입과 마찰 미끄럼 조건에서 발생하는 고온고압 분위기에서 형성되기 쉬우며, 따라서 입자의 활발한 압입 및 마찰조건을 유발하는 연마입자의 기계적 참여도가 연마율을 제어하는 핵심 요인 중의 하나로 판단된다. 이러한 입자의 참여율을 결정하는 인자 중 입자의 정전기적 특성을 규정하는 연마입자의 제타 전위가 입자의 참여확률에 대해 미치는 영향에 대한 연구는 상대적으로 적으며, 본 연구에서는 기판과 입자와 기판 사이에 작용하는 제타 전위가 연마율에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

연마입자의 정전기력을 조절 하는데는 다양한 방법이 있으나, 수소이온농도(pH)의 변화를 통해 입자의 전위를 변화시키는 방법은 수산화 이온의 농도도 동시에 변화시키기 때문에 수화층의 형성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 연구에서는 pH를 조절하여 입자의 정전기력을 조절하는 방법과 함께 수산화 이온의 변화 없이 제타 전위를 조절하기 위해 염을 추가하여 입자 정전기력을 조절하는 실험기법을 사용하고, 이를 위하여 염화칼륨을 이용하였다.

일반적으로, 슬러리에 첨가되는 염화 칼륨과 같은 염의 농도가 변할 때, 제타 전위 또한 변한다[10-13]. 따라서 사파이어 기판과 입자의 상호 전위작용이 연마율에 미치는 영향을 평가하기 위해, 슬러리의 염화칼륨 농도 값을 변화시켜 제타 전위와 연마율을 측정 하였

다. 수소이온농도(pH) 조건에 따라 슬러리와 사파이어 기판의 상태가 변하고[14], 이에 따라 염화칼륨 농도에 의한 입자의 접촉확률이 미치는 영향을 확인 하였다. pH에 따라 연마율에 영향을 미치는 요인을 분석하고, 연마에서 전위가 입자의 접촉확률과 연마율에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법 및 내용

본 연구에서 사용한 슬러리는 수소이온농도(pH)가 10.2인 콜로이드 실리카 슬러리(Compol-80, Fujimi Corporation, Japan)를 사용하였으며, 슬러리의 수소이온농도(pH)를 조절하기 위하여 HNO₃와 KOH를 사용하고 정밀 pH 측정기(Seven Multi, Mettler Toledo, Switzerland)를 이용하여 수소이온농도(pH)를 측정하였다. 슬러리의 염화칼륨을 0, 0.01, 0.1 mol의 농도로 첨가하였다. 가공 시 슬러리는 초순수(DI Water)와 1:1의 비율로 혼합하였다. 연마율 실험을 위해 CMP 장비 (POLI-500, G & P Technology, Korea)를 이용하여 4인치 사파이어 기판을 연마하였다. 연마율 실험의 공정 조건은 Table 1에 정리하였다. 또한, 연마 장비의 마찰력 모니터링 시스템을 이용하여 실시간으로 마찰력을 1분간 측정하였다.

입도를 측정한 결과 연마 입자의 평균 직경은 약 115 nm로 측정되었다. 제타 전위 분석기(ELSZ-2000, Otsuka, Japan)를 사용하여 입자와 기판의 제타 전위의 크기를 측정하였다. 연마에 영향을 줄 수 있는 입자 크기와 제타 전위 의 변화를 입도 및 제타 전위를 측정하여 입자의 응집을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 염화칼륨 농도에 따른 연마율

사파이어 기판의 경우 [OH⁻]이온에 의해서 표면에 수화반응층이 형성되어 연마에 영향을 준다[5-8]. 본 연구에서는 pH 6으로 산성에 대해 실험을 진행하였고, 염기성 영역에서의 수소이온 농도(pH)는 10으로 맞추었다. 염화칼륨을 첨가 할 때 연마에 영향을 미치는 요소는 입자의 응집과 pH변화, 제타 전위의 변화이다. 측정을 통하여 입자의 응집이 발생하지 않고, pH가 변하지 않는다는 것을 확인하였다. 그러므로 본 실험에서는 염화칼륨 물농도를 조절하여 연마율을 확인하고, 제타 전위가 연마에 영향을 미치는 요소를 중점적으로

Table 1. Experimental Condition

Variables	Units	Values
Pressure	g/cm ²	400
Velocity (Table/Head)	rpm	93/87
Flow rate	ml/min	400
Polishing Time	hr	1

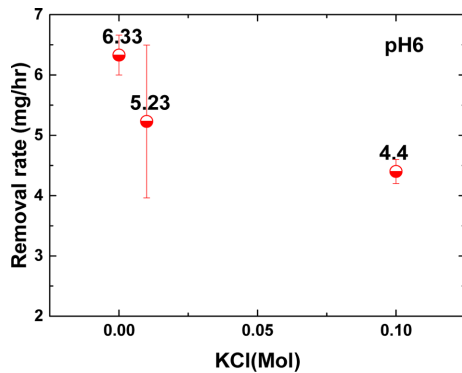


Fig. 1. Removal rate by molar concentration in acidic area (pH6).

확인하였다.

3-1-1. 산성 영역에서의 연마율

수소이온농도(pH) 6의 약산성 영역에서 염화칼륨 첨가 시 연마율에 미치는 영향을 평가하였다. 도표에는 도시되지 않았으나 추가적인 실험에서 염화칼륨의 농도변화에 따른 입자의 크기와 pH 변화를 측정된 결과 첨가된 염화칼륨 농도 범위에 따른 입자의 크기와 pH 변화는 측정오차 이내로 매우 낮았으며, 염화칼륨과 사파이어 기관은 별도의 반응생성층을 형성하지 않는 것으로 확인되었다. Fig. 1의 결과를 확인하면 산성 영역에서는 염화칼륨의 몰농도에 따라 연마율이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 염의 첨가에 의해 가장 큰 영향을 받는 부분은 입자 표면과 웨이퍼 표면의 정전기적 상태의 변화에 있으며, 이러한 입자표면과 웨이퍼 표면 사이의 정전기적 상호작용의 변화가 연마율에 지배적으로 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

3-1-2. 염기성 영역에서의 연마율

염기성 영역에서의 연마율은 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 10에서는 염의 첨가 몰농도에 따라 연마율이 크게 영향을 받지 않는다는 것을 확인할 수 있

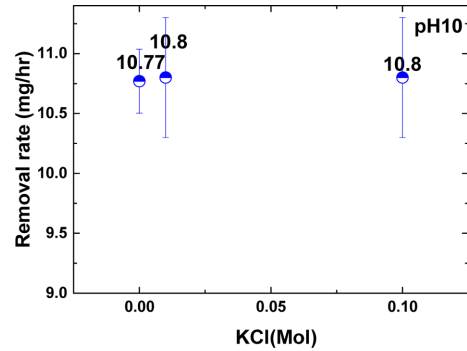


Fig. 2. Removal rate by molar concentration in basic area (pH10).

다. 연마율 크기는 평가된 산성영역인 pH 6에 비해 pH 10영역에서 1.7배 정도 높은 값을 보인다.

사파이어 CMP 공정에서 연마율은 [OH⁻]이온과 사파이어가 활발하게 반응하여 수화 반응생성층을 형성하는 것이 매우 중요하다. 이러한 이유는CMP공정 중 사파이어가 [OH⁻]이온과 결합하여 γ -Al(OH)₃ 구조를 가지는 형태인 Gibbsite, Boemite로 변하게 되며, 이로 인하여 사파이어 표면의 모스 경도가 9에서 3정도로 낮아지게 된다[5-8]. 이러한 표면의 변화는 사파이어 기관의 연마를 쉽게 이루어지게 한다. 그러므로 수산화 이온이 많은 염기성 영역에서는 염화칼륨에 의한 입자와 기관 표면의 정전기적 영향의 변화보다 기관의 수화반응이 연마에 주요한 영향을 미치게 되어 상대적으로 염의 첨가에 의한 영향이 낮게 나타나는 것을 알 수 있다.

3-2. 제타 전위

염화칼륨의 농도에 따른 입자의 제타 전위와 기관의 제타 전위를 측정 하였다. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 입자의 제타 전위는 산성 영역에서 염화칼륨의 몰농도에 따라 증가하지만, 염기성 영역에서는 염화칼륨의 첨가량에 큰영향을 받지 않음을 알 수 있다. 입자의 제타 전위는 용액의 이온 강도를 변화시킴으로써 변화 된다. 이온 강도의 증가는 입자 주변에 생성되는 전기 이중층을 압축하여 제타 전위를 감소시킬 수 있다. 슬러리에 염을 첨가 하였을 때, H⁺ 이온의 급격한 증가로 인하여 전기 이중층은 압축된다. 영역에서는 제타 전위에 염화칼륨을 첨가하여도 크게 변하지 않는다. 이온 강도의 증가는 입자 주변에 생성되는 전기 이중층을 압축하여 제타 전위를 감소시킬 수

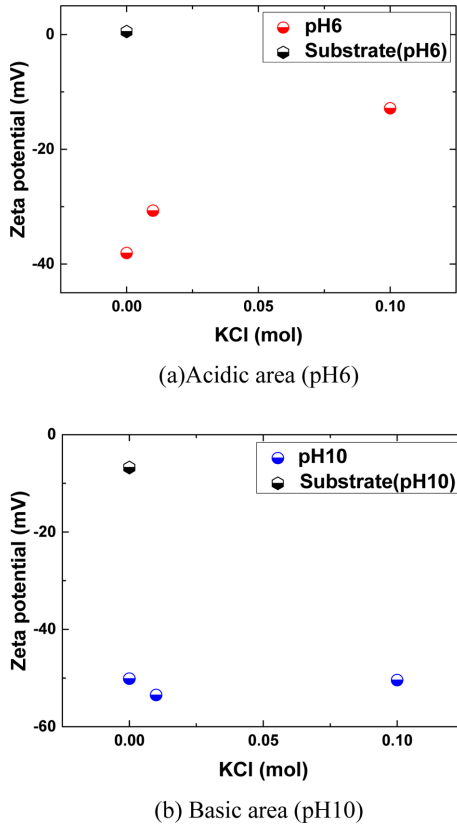


Fig. 3. Zeta potential of abrasives and substrate.

있다. 슬러리에 염을 첨가 하였을 때, $[H^+]$ 이온의 급격한 증가로 인하여 전기 이중층은 압축된다. 산성 영역에서는 이러한 $[H^+]$ 이온의 증가가 입자에 영향을 주지만 염기성 영역에서는 $[H^+]$ 이온이 증가하더라도 주변에 존재하는 $[OH^-]$ 이온에 의해서 입자의 전기 이중층에는 큰 영향을 주지 못한다. 따라서 입자의 제타 전위는 산성 영역에서 염의 첨가농도에 따라 증가하고, 염기성 영역에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있다[15-16].

제타 전위에 따라 입자와 기판 사이에 발생하는 정전기적 상호작용 힘의 크기가 달라지고, 이에 따라 입자가 연마에 참여할 접촉 확률이 변한다. 입자와 기판 사이의 정전기적 상호작용력은 전기이중층에 의한 쿨롱힘과 반데르발스 힘의 합력으로 결정되며, 식 (1)에 정의되어 있다[17].

입자와 기판 사이의 정전기력 = 전기 이중층 쿨롱 힘(Double layer coulomb force) + 반데르발스 힘(Van der waals force)

$$2\pi\epsilon_r \epsilon_0 RE_s E_s \exp(-\kappa D) - AR / (12D^2) \quad (1)$$

전기 이중층 쿨롱 힘은 입자와 기판 사이에 척력으로 작용하는 힘이고, 반데르발스 힘은 인력으로 작용하는 힘이므로 두 힘이 작용하는 방향이 달라 두 힘의 합력에서는 인력의 힘인 반데르발스 힘을 음의 값으로 하였다. 슬러리에 염화칼륨과 같은 염을 첨가 할 경우, 용매의 유전율 (ϵ_r), 유전율 (ϵ_0), 입자의 반경 (R), 디바이 차폐 길이(Debye screening length, $1/\kappa$) 및 하마커(Hamaker) 상수 (A)는 동일한 값을 갖는다. 그러므로 입자와 기판 사이에 작용하는 쿨롱힘과 반데르발스 힘에 의한 정전기력은 입자와 기판 사이의 거리(D)와 그 전위 (E_s, E_s)에 의해서 결정이 된다. 입자가 같은 거리에 있는 경우 입자와 기판의 전위 값이 정전기력을 결정하는 중요한 역할을 한다. 산성 영역에서는 입자와 기판의 제타 전위가 반대 극성으로 입자에 인력이 작용하여 많은 수의 입자들이 정전기적 저항이 낮은 상태에서 연마에 참여할 것으로 판단된다. 하지

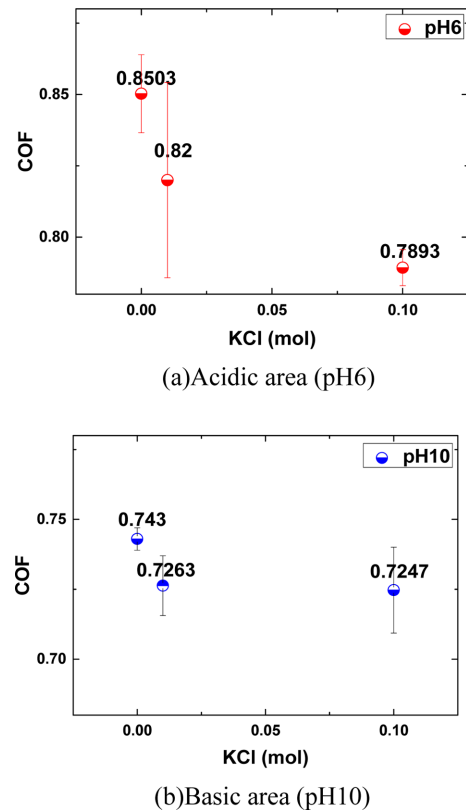


Fig. 4. Friction force by molar concentration.

Table 2. Zeta potential multiplication

KCl molar concentration	pH6	pH10
0	-19.80	338.45
0.01	-15.97	361.09
0.1	-6.68	340.40

만 염기성 영역에서는 입자와 기관은 같은 정전기적 극성을 가지는 것으로 측정되며, 따라서 실제 가공에 참여하는 입자의 수는 산성 영역에서보다 적을 것으로 판단된다. 이러한 결과는 입자의 참여도를 간접적으로 판단할 수 있는 마찰계수의 평가결과를 나타낸 Fig. 4에서 확인할 수 있으며, 전반적으로 pH 6에서의 마찰계수가 pH 10에서의 마찰계수보다 높은 것으로 측정된다.

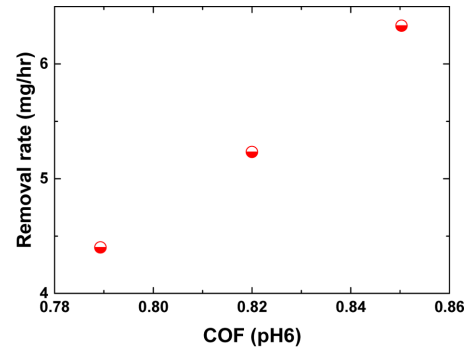
3-3. 마찰력

입자와 기관 사이의 접촉 확률의 변화는 마찰력의 측정을 통하여 추정할 수 있다. 일반적인 연구 결과에서 입자의 함유량 (Concentration)을 증가시키는 경우 CMP 가공 공정에서의 마찰계수가 높다[18-19]. Table 2에 입자와 기관의 제타 전위 값을 나타내었다. 입자와 기관 사이의 정전기력에 대한 식을 확인하였을 때, 제타 전위 값이 음인 경우 그 절대값이 클수록 입자와 기관 사이의 접촉확률이 높을 것으로 예상되며, 두 값이 양인 경우 척력이 작용할 것으로 판단할 수 있다.

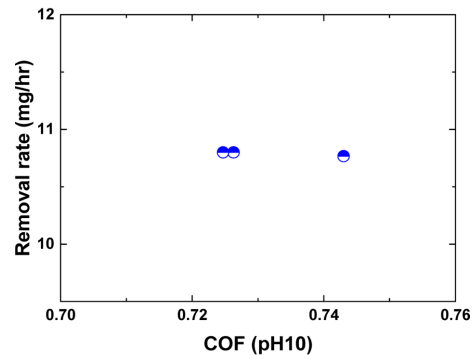
Fig. 4에서 확인할 수 있는 바와 같이 염화칼륨의 농도와 pH영역에 따라 마찰계수가 변하는 결과를 확인할 수 있다. Fig. 4의 마찰계수와 Table 2의 제타 전위의 값을 비교하는 경우, 인력이 작용하는 산성영역 조건에서 마찰력이 염기성 영역보다 높으며, 또한 산성영역에서 제타 전위 값의 절대값이 큰 경우 마찰력이 높은 것을 알 수 있다.

3-4. 마찰력에 따른 연마율

마찰력 값에 따른 연마율 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 산성 영역에서는 마찰력이 증가함에 따라 연마율이 비례하게 증가한다. 하지만 염기성 영역에서는 마찰력과 연마율이 비례한 관계를 가지지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 마찰력, 연마율 및 입자의 제타 전위 측정결과를 판단하였을 때, pH6의 산성영역에서는 염의 첨가에 의해 변화되는 상호 제타 전위가 입자의 연마 참여율에 영향을 미쳐 입자의 참여가 연마율에 지



(a) Acidic area (pH6)



(b) Basic area (pH10)

Fig. 5. Relation between removal rate and COF.

배적인 영향을 미치는 것으로 판단되며, pH10의 염기성 영역에서는 염의 첨가에 따른 제타 전위의 영향은 낮으며, 따라서 [OH⁻] 이온과의 반응생성층 형성에 의해 연마율이 지배적인 영향을 받는 것으로 판단된다.

5. 결 론

사파이어 CMP공정에서 입자의 정전기적 상태 변화가 연마율에 미치는 영향을 평가하는 실험을 수행하였다. 이를 위하여 슬러리 내의 입자 제타 전위의 크기를 조절 할 수 있는 염을 첨가하여 산성영역과 염기성 영역에서의 연마율 변화를 평가하였다. 또한 연마입자의 참여도를 간접적으로 평가 할 수 있는 마찰력을 측정하여 입자의 연마 참여상태를 간접적으로 평가하였다.

산성영역인 pH6과 염기성 영역인 pH10에서 염화칼륨의 농도를 0, 0.01, 0.1 mol로 변화시키면서 연마율의 변화와 입자의 제타 전위의 변화를 측정된 결과 입자와 기관 사이의 제타 전위가 반대인 산성영역에서는

염화칼륨의 농도가 증가할수록 입자와 기판 사이의 상호인력이 감소하여 연마율이 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 연기성 영역에서는 염의 첨가에 따른 제타 전위의 변화가 크지 않으며, 따라서 연마율은 입자의 참여도 보다는 사파이어 표면과의 반응생성층에 지배적인 영향을 받는 것으로 판단된다.

References

- [1] Hyunseop Lee, Dasol Lee, and Haedo Jeong, "Mechanical aspects of the chemical mechanical polishing process: A review", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 17, Issue 4, pp. 525-536, 2016.
- [2] Hyunseop Lee, David Alan Dornfeld, and Haedo Jeong, "Mathematical model-based evaluation methodology for environmental burden of chemical mechanical planarization process", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, Vol. 1, Issue 1, pp. 11-15, 2014.
- [3] Changsuk Lee, Jaehong Park, Masaharu Kinoshita, and Haedo Jeong, "Analysis of pressure distribution and verification of pressure signal by changes load and velocity in chemical mechanical polishing", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 16, Issue 6, pp. 1061-1066, 2015.
- [4] Changsuk Lee, Jaehong Park, Masaharu Kinoshita, and Haedo Jeong, "Development of intelligent pad monitoring system and application to analysis of pressure distribution in chemical mechanical polishing process", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol. 15, Issue 9, pp. 2005-2009, 2014.
- [5] Hyunseop Lee1, Hojun Lee, Hobin Jeong, Sungha Choi, Youngkyun Lee, "Macroscopic and Microscopic Investigation on Chemical Mechanical Polishing of Sapphire Wafer", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 12, pp. 1256-1259, 2012.
- [6] Hong Lei, Kaiyu Tong, Zhanyong Wang, "Preparation of Ce-doped colloidal SiO₂ composite abrasives and their chemical mechanical polishing behavior on sapphire substrates", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 172, pp. 26-31, 2016.
- [7] Ryan J. Kershner, Joseph W. Bullard, Michael J. Cima, "Zeta potential orientation dependence of sapphire substrates", *Langmuir*, Vol. 20, pp. 4101-4108, 2004.
- [8] Li Xu, Chunli Zou, Xiaolei Shi, Guoshun Pan, Guihai Luo, Yan Zhou, "Fe-Nx/C assisted chemical-mechanical polishing for improving the removal rate of sapphire", *Applied Surface Science*, Vol. 343, pp. 115-120, 2015.
- [9] Lee, M Cook, "Chemical processes in glass polishing", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 120, Issues 1-3, pp. 152-171, 1990.
- [10] F. Gareeva, N. Petrova, O. Shenderova, A. Zhukov, "Electrokinetic properties of detonation nanodiamond aggregates in aqueous KCl solutions", *Colloids and Surfaces A, Aspects*, Vol. 440, pp. 202-207, 2014.
- [11] Ragesh Prathapan, Rajiv Thapa, Gil Garnier, Rico F. Tabor, "Modulating the zeta potential of cellulose nanocrystals using salts and surfactants", *Colloids and Surfaces A, Aspects*, Vol. 509, pp. 11-18, 2016.
- [12] K. Hanumantha Rao, K. S. E. Forsberg, "Mechanism of oleate interaction on salt-type minerals Part III. Adsorption, zeta potential and diffuse reflectance FT-IR studies of scheelite in the presence of sodium oleate", *Colloids and Surfaces*, Vol. 54 pp. 161-187, 1991.
- [13] J. Callejas-Fernandez, R. Martinez-Garcia, R. Hidalgo-Alvarez, F.J. de las Nieves, "The role of ζ-potential in the colloid stability of calcium oxalate dihydrate dispersions. 2. Effect of several additives", *Colloids and Surfaces*, Vol. 66, pp. 129-137, 1992.
- [14] Ningning Li, Robert K. Thomas, Adrian R. Rennie, "Adsorption of non-ionic surfactants to the sapphire/solution interface – Effects of temperature and pH", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 369, Issue 1, pp. 287-293, 2012.
- [15] Willem Smit, Hans N. Stein, "Electroosmotic zeta potential measurements on single crystals", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 60, Issue 2, pp. 299-307, 1977.
- [16] Jinkeun Kim, Desmond F. Lawler, "Characteristics of zeta potential distribution in silica particles", *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 7, pp. 1083-1089, 2005.
- [17] Guozhong Cao, Ying Wang, "Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, Properties, and Applications", *World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology*, 2004.
- [18] Zefang Zhang, Weixia Yan, Lei Zhang, Weili Liu, Zhitang Song, "Effect of mechanical process parameters on friction behavior and material removal during sapphire chemical mechanical polishing", *Microelectronic Engineering*, Vol. 88, Issue 9, pp. 3020-3023, 2011.
- [19] H.-S. Lee, B.-Y. Park, G.-Y. Kim, H.-J. Kim, H.-D. Seo, H.-D. Jeong, "Effects of friction energy on polishing results in CMP process", *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers A*, Vol. 28, Issue 11, pp. 1807-1812, 2004.