

## Optimization of chemical mechanical polishing for bulk AlN single crystal surface

Jung Hun Lee, Cheol Woo Park, Jae Hwa Park, Hyo Sang Kang, Suk Hyun Kang, Hee Ae Lee, Joo Hyung Lee, Jun Hyeong In, Seung Min Kang\* and Kwang Bo Shim<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

\*International Graduate School of Design Convergence, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

(Received November 21, 2017)

(Revised December 4, 2017)

(Accepted December 13, 2017)

**Abstract** To evaluate surface characteristics of AlN single crystal grown by physical vapor transport (PVT) method, chemical mechanical polishing (CMP) were performed with diamond slurry and SiO<sub>2</sub> slurry after mechanical polishing (MP), then the surface morphology and analysis of polishing characteristics of the slurry types were analyzed. To estimate how pH of slurry effects polishing process, pH of SiO<sub>2</sub> slurry was controlled, the results from estimating the effect of zeta potential and MRR (material removal rate) were compared in accordance with each pH via zeta potential analyzer. Eventually, surface roughness RMS (0.2 nm) could be derived with atomic force microscope (AFM).

**Key words** Aluminum nitride, Chemical mechanical polishing

## 화학적 기계적 연마 공정을 통한 bulk AlN 단결정의 표면 가공

이정훈, 박철우, 박재화, 강효상, 강석현, 이희애, 이주형, 인준형, 강승민\*, 심광보<sup>†</sup>

한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

\*한서대학교 신소재공학과, 서산, 31962

(2017년 11월 21일 접수)

(2017년 12월 4일 심사완료)

(2017년 12월 13일 게재확정)

**요약** PVT법으로 성장된 AlN 단결정의 표면 평탄화 최적화 하기 위하여 기계적 연마 후 SiO<sub>2</sub> slurry를 이용한 CMP 공정을 진행하였고 이에 따른 표면 형상, slurry 변화에 따른 가공 특성을 분석하였다. Slurry의 pH가 표면 연마 과정에 미치는 영향을 알아보기 위해 SiO<sub>2</sub> slurry의 pH를 조절하였으며, 제타전위측정기를 통해 각각의 pH에 따른 zeta potential의 영향과 MRR(material removal rate) 결과를 비교하였으며, 최종적으로 원자간력 현미경(atomic force microscope)을 이용한 표면 거칠기 RMS(0.2 nm)를 얻을 수 있었다.

### 1. 서론

InN, GaN 및 AlN로 대표되는 III-Nitride계 화합물 반도체는 소형화 및 경량화, 저소비 전력, 긴 수명 등의 특징을 나타내는 광소자 분야에 응용이 빠른 속도로 진행되고 있다[1, 2]. 이 중에서도 aluminum nitride(AlN)는 화학적 안정성이 높고 기존 반도체 소재보다 높은 열전도도 (320 W/m·K)와 녹는점(2200°C)을 가져 고온 안정성을 가지고 있으며 높은 비저항(> 10<sup>14</sup> Ω·cm)과 넓은 밴드

갭(6.2 eV)의 특성으로 높은 전압에서도 사용이 가능하다 [3-5]. 또한, 이러한 우수한 특성을 활용하기 위해서는 AlN 소자 제조 시 동종 AlN 단결정 기판을 이용하여 박막을 성장시키면 에너지를 손실 없이 빛 에너지로 방출할 수 있어 UV-LED(ultra violet light emitting diode)에 응용 시 고효율, 고출력화가 기대되며 불순물, 결함 등이 적게 발생하여 기존 재료보다 발광효율을 극대화 할 수 있어 AlN 단결정 기판을 이용한 박막 소자의 연구개발에 대한 중요성은 오래 전부터 인식 되어왔다[5-7].

그러나 고품질의 박막을 성장시킬 때 필요한 AlN 단결정 기판의 성장이 어려울 뿐만 아니라 결정성 향상 등의 문제를 가지고 있어 이를 활용한 광전소자 및 전력소

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

자 등의 개발이 지연되어 왔다[2, 8]. 또한, bulk AlN 단결정을 성장한 후에도 기관으로 사용하기 위한 최적화된 표면 평탄화 공정이 필수적으로 진행되어야 한다. 특히 반도체 소자는 단위 면적당 집적도 증가를 위해 더 미세한 선폭이 필요하게 되었으며 배선을 선명하게 찍어 내는 능력이 높아질수록 초점 심도는 감소하게 된다. 이로 인해 다층 배선 형성 과정에서 발생하는 단차가 치명적인 요소로 작용하게 되었고 새로운 가공 기술의 필요성이 부각되어 기계적 연마와 화학적 연마를 하나의 공정 기술로 결합한 CMP(chemical mechanical polishing)라는 광역 평탄화 기술이 개발 되었다[9]. CMP 공정은 기존 가공 기술들이 가지고 있는 가공 변질층의 형성이나 정밀도가 떨어지는 문제를 해결함으로써 고집적 반도체 소자의 생산에 필수적으로 사용되고 있고 그 역할 및 중요성은 지속적으로 증가되고 있으나 AlN 단결정의 CMP에 관한 기술 및 선행연구가 거의 없기 때문에 CMP 공정을 이용한 bulk AlN 단결정의 표면 가공에 대한 이해와 연구가 선행되어야 한다[10].

AlN 단결정의 CMP 공정을 진행하기 위한 전처리 가공으로 DMP(diamond mechanical polishing)가 진행되어야 한다[11]. DMP 공정은 웨이퍼가 부착된 세라믹 플레이트(plate)와 정반(platen)을 회전시키면서 지속적으로 diamond slurry를 공급하게 되는데, slurry 내의 diamond 연마 입자(abrasive)가 정반과 웨이퍼 사이에서 웨이퍼의 표면을 연마하게 된다. 이러한 연마는 정반 보다 강도가 높은 diamond 입자가 정반 표면에 박히게 되고 웨이퍼에 가해지는 압력으로 인해 표면에 스크래치를 발생시키면서 진행된다. 공정 변수로는 정반의 형상이나 웨이퍼에 가해지는 압력, 정반과 웨이퍼의 회전속도 등 여러 가지 인자들이 있고 서로 상호작용이 발생하여 평탄도를 변화시키므로 정확한 이해와 제어가 어렵다[12]. CMP 공정에서는 표면에 화학적인 반응을 일으키기 위하여 SiO<sub>2</sub> slurry가 주로 사용되고 있다[11, 13-15]. CMP 공정의 원리는 slurry 내의 물(H<sub>2</sub>O) 분자가 웨이퍼 표면의 결합에 침투해 산화막을 형성하여 경도를 약화시키고 경도가 낮아진 웨이퍼의 표면은 회전하는 정반의 물리적인 마찰에 의하여 연마가 진행된다[16]. 본 연구에서는 PVT법으로 성장된 AlN 단결정 표면을 grinding과 DMP 공정으로 전처리 가공하였고, 이후 웨이퍼 표면의 광역 평탄화와 최종 가공으로 SiO<sub>2</sub> slurry를 사용한 CMP 공정을 진행하였으며 이에 대한 결과 및 메커니즘을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 AlN 단결정은 PVT법을 이용하여 미소 크기의 AlN 단결정 종자 결정을 도가니 상부에 물

리적으로 고정시킨 후, 고순도 AlN 분말을 원료로 사용하여 1950~2150°C의 성장 온도와 1~500 torr의 성장 압력, 20~100 sccm의 질소(N<sub>2</sub>) 분위기 하에서 성장시켰다[17]. 성장된 AlN 단결정은 MWS(multi wire saw)를 이용하여 성장 방향인 (0001)면과 수직 단면으로 slicing한 후 표면 가공을 위해 crystal bond를 사용하여 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 플레이트 위에 부착하였다. 부착된 단결정은 가공 전 grinding으로 표면의 불순물 제거와 crystal bond가 굳으면서 발생한 표면 단차를 제거하였다.

DMP 공정에서는 diamond slurry의 입자 크기를 6, 3, 1, 0.5 μm 순으로 감소시키면서 진행하였고, 각각의 입자 크기 마다 웨이퍼에 가해지는 압력, 가공 시간, 정반의 회전 속도에 변화를 주었다. 입자 크기가 작아질수록 더 정밀한 표면 가공을 위해 압력을 줄이고 공정 시간은 증가시켰다. 각 조건마다 광학현미경(OM, BiMeince, S39CM, Korea)으로 표면을 관찰하여 최적의 가공조건을 확립하였고 AFM(PSIA, XE-100, Korea)을 이용하여 표면 거칠기(roughness)를 측정하였다. 최적 DMP 가공 조건을 Table 1에 나타내었다.

DMP 후 CMP 공정을 진행하기 전에 CMP pad의 오염을 방지하기 위해 초음파 세척기를 사용하여 웨이퍼 표면에 남아있는 diamond 입자 또는 불순물을 acetone, ethyl alcohol, deionized water 순으로 각각 10분간 세척하여 제거하였으며 N<sub>2</sub> gas를 사용하여 건조하였다. CMP 공정에서는 SiO<sub>2</sub> slurry와 SUBA 600 pad를 사용하였다. CMP 공정에서 중요한 요소는 웨이퍼에 가해지는 압력, 정반과 웨이퍼의 회전속도, slurry의 농도 등이 작용하고 추가적으로 slurry의 pH가 공정에 미치는 영향을 알아보기 위하여 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)을 첨가하여 SiO<sub>2</sub> slurry의 pH를 4~10으로 조절하였으며, 제타전위측정기(Otsuka Electronics, ELSZ-1000, Japan)를 이용하여 각각의 pH에 따른 Zeta Potential을 측정하였고 AFM을 이용하여 최종 RMS(root mean square) 값을 얻었다. CMP 가공

Table 1  
The optimum condition of DMP (diamond mechanical polishing)

Slurry type	Particle size	Pressure	Time	MMR
Diamond	6 μm	0.040 MPa	60 min	0.010 mm
	3 μm	0.030 MPa	90 min	0.016 mm
	1 μm	0.015 MPa	120 min	0.006 mm
	0.5 μm	0.006 MPa	150 min	0.003 mm

Table 2  
The optimum condition of CMP (chemical mechanical polishing)

Slurry type	Particle size	pH	Pressure	Time	Pad
SiO <sub>2</sub>	40 nm	4~10	0.030 MPa	60 min	SUBA 600

조건을 Table 2에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PVT법으로 성장된 AlN 단결정의 grinding, DMP, CMP 공정 진행 후 표면을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. Grinding은 slicing 과정에서 발생한 damaged layer 및 polishing 공정을 위해 표면의 수평 및 단차를 조절하는 중요한 과정이지만 grinding에 사용되는 diamond wheel이 회전하면서 발생시키는 마찰에 의해 웨이퍼 표면에 불투명하고 거친 pull out 현상이 발생한다[18]. 6  $\mu\text{m}$  polishing에서는 표면에 0.166  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 두께 감소가 일어났고 grinding 공정에서 표면에 발생했던 pull out 현상들이 많이 제거 되었다. 또한, 큰 입자에 의해 깊게 패인 부분들과 어둡게 보이는 약 100  $\mu\text{m}$

이상의 깊은 스크래치 만이 관찰된다. 3  $\mu\text{m}$  polishing에서는 0.178  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 두께 감소가 일어나는데 SP2 정반이 XP 정반 보다 경도가 높고 공정시간이 증가했기 때문에 6  $\mu\text{m}$  polishing과 비교하여 0.012  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 연삭률 차이가 발생하지만 연마제의 입자가 작아질 때 발생하는 smearing 현상을 방지하였고 모서리 마모 현상도 발견되지 않았다. 또한, 6  $\mu\text{m}$  polishing에서 발생된 깊은 스크래치가 거의 제거되었으며, 작은 pull out 현상과 미세한 스크래치가 관찰되었다. 1  $\mu\text{m}$  polishing에서는 0.05  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 두께 감소가 일어나고 0.5  $\mu\text{m}$  polishing에서는 두께 감소가 거의 일어나지 않았다. CMP 공정 이후에는 pull out 현상과 미세한 스크래치가 대부분 사라진 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 초기에 6  $\mu\text{m}$  diamond 입자가 발생시킨 스크래치를 3  $\mu\text{m}$  polishing에서 3  $\mu\text{m}$  크기의 스크래치로 모두 제거하고 1  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  크기로 점차 감소시키면서 연마가 진행되었다는 것을 알 수 있다.

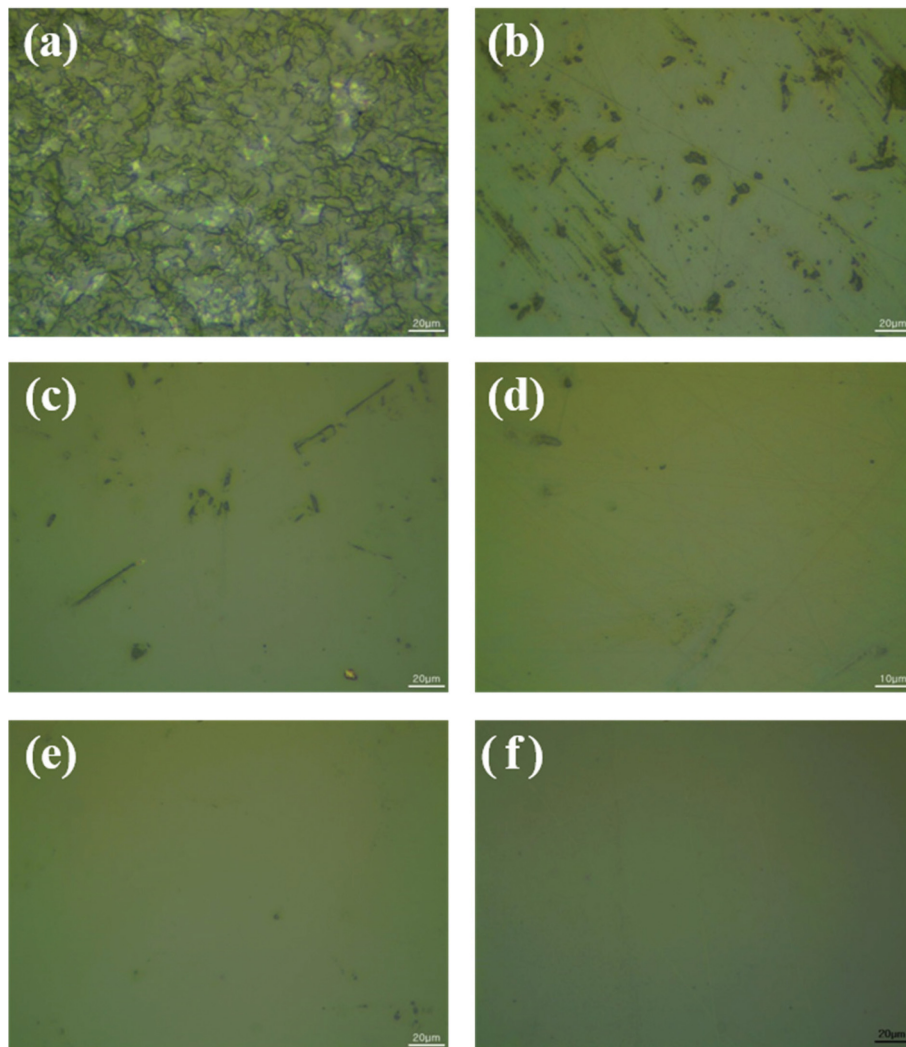


Fig. 1. OM images of (a) as-grinded and as-polished surface with the different particle size of diamond slurry of (b) 6  $\mu\text{m}$ , (c) 3  $\mu\text{m}$ , (d) 1  $\mu\text{m}$ , (e) 0.5  $\mu\text{m}$  and (f) as-polished with  $\text{SiO}_2$  slurry at pH 6.

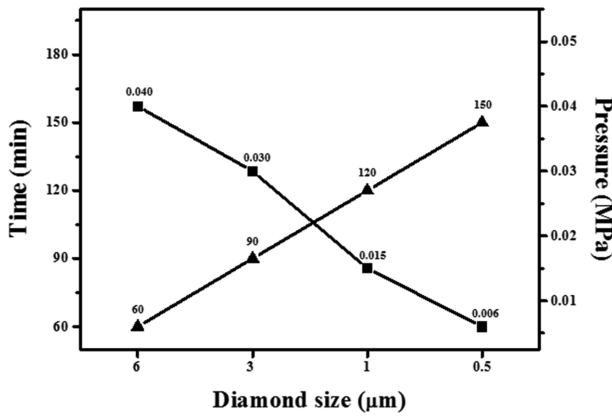


Fig. 2. Variation of the time and pressure with the diamond particle size.

Fig. 2는 Fig. 1을 참고하여 DMP 공정 최적 조건에서 시간과 압력에 따른 상관 관계를 나타내었다. 최적 압력, 시간 변수의 조건은 6 μm polishing에서 0.040 MPa, 60 min이며 3 μm polishing에서 0.030 MPa, 90 min, 1 μm polishing에서 0.015 MPa, 120 min, 0.5 μm polishing에서 0.006 MPa, 150 min이다. 공정이 진행될수록 이전 단계에서 발생한 pull out 현상을 제거하면서 스크래치를 줄이기 위해 공정 시간을 증가시키고 이와 반대로 웨이퍼에 가해지는 압력은 감소시켰다. Diamond 입자 크기가 작아질수록 더 낮은 압력과 장시간 공정으로 진행하면 웨이퍼 표면에 가해지는 damage와 스크래치의 크기가 줄어들며 정교한 연마가 진행된다. Grinding 초기에 생겨났던 pull out 현상들은 6 μm polishing 공정에서 최대한 제거하는 것이 중요하며, 최종 공정 바로 전 단계에서 완전히 제거한 상태로 마지막 polishing 공정을 진행하여 경면을 얻을 수 있다[19].

Fig. 3은 각각의 pH 마다 SiO<sub>2</sub> slurry의 zeta potential을 측정된 결과이다. Zeta potential은 연마 입자와 웨이

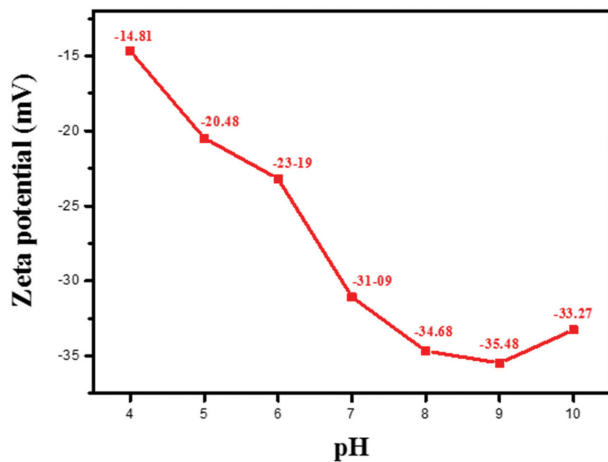


Fig. 3. The varization of zeta potential value with the different pH of SiO<sub>2</sub> slurry.

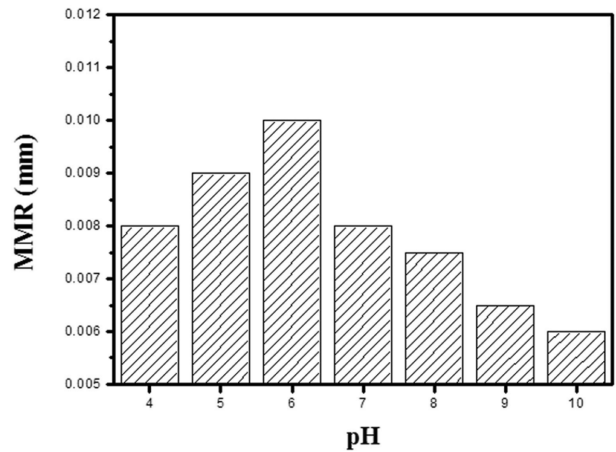


Fig. 4. The effect of pH value on MRR of AlN single crystal.

퍼 사이에 정전기적 상호작용을 발생시켜 웨이퍼 표면에 입자 흡착력이 작용하게 된다[20]. 이로 인해 웨이퍼 표면에 slurry의 입자들이 달라 붙어있고 oxidant의 접촉 면적이 줄어들게 되면서 결국 MMR(material removal rate)에 영향을 준다. SiO<sub>2</sub> slurry의 zeta potential은 전체적으로 negative charge를 띄고 pH 4~6 범위에서는 점차 감소하다가 pH 7 이후에 급격히 감소한다. Zeta potential이 낮으면 연마 입자가 불안정하여 입자간 응집이 발생해 MRR을 증가시키지만 CMP 공정에서는 일정 수준 이상으로 응집이 일어나면 화학적인 반응보다는 물리적인 힘에 치중하게 되어 오히려 MRR을 감소시키는 원인이 된다[19, 20]. 그러므로 MRR은 증가시키고 스크래치는 감소할 수 있도록 적절한 응집을 일으키는 pH 조절이 필요하다. CMP 공정에서 zeta potential의 영향을 Fig. 4에서 확인하였다.

Fig. 4는 pH 변화에 따른 CMP 공정 후 AlN 단결정의 MRR 값을 나타낸 결과이다. pH의 증가와 함께 MRR도 증가 하지만 pH 6에서 최대값에 도달한 후 서서히 감소하기 시작한다. pH 6에서 MRR은 0.010 mm 인 것을 확인하였고 pH 7 이후에서는 MRR 값이 감소하게 되는데, 이것은 Fig. 3을 참고하여 AlN 단결정의 CMP 공정에서 SiO<sub>2</sub> slurry를 사용할 때 pH 6이 가장 적합하다는 것을 알 수 있다. 이는 각각의 pH 마다 SiO<sub>2</sub> slurry가 가지고 있는 zeta potential이 변화하고 이것이 CMP 공정에 직접적인 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다[21].

Fig. 5는 (a) DMP 및 (b) CMP 공정 후 표면 형상을 비교한 AFM image이다. AFM 측정 결과, DMP 공정 후 1.2 nm의 RMS 값을 얻었고 Fig. 1을 참고하여 표면에 미세하게 남아있는 pull out, 스크래치 등 가공 과정에서 발생하는 여러 결함들을 추가적인 공정으로 제거해야 할 필요성을 확인하였다. CMP 공정 후에는 RMS 값이 0.223 nm로 공정 전후 많은 차이를 보이며 표면 가공이 성공적으로 진행된 것을 알 수 있고 이는 상용화

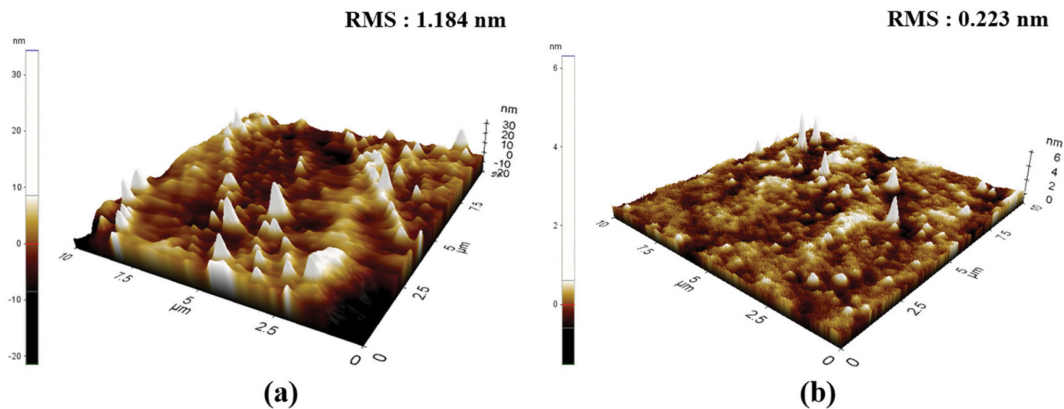


Fig. 5. AFM images of AlN single crystal surface after (a) DMP and (b) CMP.

되는 III-Nitride계 단결정 기판 specification에서 명시한 RMS 값과 비교하여 상응할 수준으로 평가된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PVT법으로 성장된 AlN 단결정을 diamond slurry를 이용한 DMP 공정과 SiO<sub>2</sub> slurry를 이용한 CMP 공정을 통해 표면 평탄화를 진행하였고 이에 따른 표면 형상, slurry 변화에 따른 가공 특성을 분석하였다. 먼저 DMP 공정의 경우 광학현미경과 AFM을 통해 관찰한 결과 diamond size가 작아질수록 압력을 감소시키고 공정 시간은 증가시키면서 초기 grinding 과정에서 발생하였던 pull out 현상과 스크래치 등의 불순물이 제거된 것을 확인하였다. CMP 공정에서는 SiO<sub>2</sub> slurry의 pH를 조절하여 zeta potential을 측정하였고 가공 후 입자의 응집과 MRR의 변화에 따른 연관성을 확인하였다. 또한, AlN 단결정 표면의 CMP 최적 가공 조건(SiO<sub>2</sub> slurry, pH 6, 0.030 MPa, 60 min, SUBA 600 pad)을 확인하였다. 이는 AFM data를 통해 최종적으로 측정된 RMS 값이 0.2 nm로 매우 우수한 수준으로 가공이 진행되었음을 증명한다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통산자원부에서 주관하는 전략적 핵심 소재 기술개발사업(과제번호: 10043791)의 지원으로 인해 이루어졌습니다.

#### References

[ 1 ] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov

and M. Burns, "Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies", J. Appl. Phys. 76 (1994) 1363.

- [ 2 ] E.N. Mokhov, O.V. Avdeev, I.S. Barash, T.Yu. Cheme-kova, A.D. Roenkov, A.S. Segal, A.A. Wolfson, Y.N. Makarov, M.G. Ramm and H. Helava, "Ublimation growth of AlN bulk crystals on Ta crucibles", J. Cryst. Growth 281 (2005) 93.
- [ 3 ] J.C. Rojo, L.J. Schowalter, K. Morgan, D.I. Florescu, F.H. Pollak, B. Raghathamacher and M. Dudley, "Single-crystal aluminum nitride substrate preparation from bulk crystals", Mater. Sci. Res. Soc. Symp. Proc 680E (2001) E2.1.1.
- [ 4 ] A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dauscher, P. Verardi, F. Craciun, M. Stolzer, M. Gartner and M. Dinescu, "Optical and thermal characterization of AlN thin films deposited by pulsed laser deposition", Appl. Surf. Sci. 186 (2002) 507.
- [ 5 ] M. Pons, R. Boichot, N. Coudurier, A. Claudel, E. Blanquet, S. Lay, F. Mercier and D. Pique, "High temperature chemical vapor deposition of aluminum nitride, growth and evaluation", Surf. Coat. Tech. 230 (2013) 111.
- [ 6 ] T. Nishida, T. Makimoto, H. Saito and T. Ban, "AlGaIn-based ultraviolet light-emitting diodes grown on bulk AlN substrates", Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1002.
- [ 7 ] J.R. Grandusky, J.A. Smart, M.C. Mendrick, L.J. Schowalter, K.X. Chen and E.F. Schubert, "Pseudomorphic growth of thick n-type Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N layers on low-defect-density bulk AlN substrates for UV LED applications", J. Cryst. Growth 311 (2009) 2864.
- [ 8 ] J.H. Edgar, L. Liu, B. Liu, D. Zhuang, J. Chaudhuri, M. Kuball and S. Rajasingam, "Bulk AlN crystal growth: self-seeding and seeding on 6H-SiC substrates", J. Cryst. Growth 246 (2002) 187.
- [ 9 ] M.R. OLIVER, "Chemical-mechanical planarization of semiconductor materials", Springer Science & Business Media (2013).
- [ 10 ] B. Stine, D. Ouma, R. Divecha, D.S. Boning, J. Chung, D. Hetherington, C.R. Harwood, O.S. Nakagawa and S.Y. Oh, "Rapid characterization and modeling of pattern dependent variation in chemical-mechanical polishing", IEEE T. Semiconduct. M. 11 (1998) 129.
- [ 11 ] H. Aida, H. Takeda, K. Koyama, H. Katakura, K. Suna-

- kawa and T. Doi, "Chemical mechanical polishing of gallium nitride with colloidal silica", *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) H206.
- [12] H.J. Kim, Y.C. Lee and H.H. Jo, "Diamond mechanical polishing technology for LED", *Trends Met. Mater. Eng.* 25 (2012) 40.
- [13] P.R. Tavernierz, T. Margalith, L.A. Coldren, S.P. DenBaars and D.R. Clarke, "Chemical mechanical polishing of gallium nitride", *Electrochem. Solid. St.* 5 (2002) G61.
- [14] K. Asghar, M. Qasim and D. Das, "Effect of polishing parameters on chemical mechanical planarization of C-plane (0001) gallium nitride surface using SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abrasives", *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3 (2014) 277.
- [15] J. Wang, T. Wang, G. Pan and X. Lu, "Mechanism of GaN CMP based on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> slurry combined with UV light", *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 (2015) 112.
- [16] H.S. Seong, "Chemical mechanical polishing process technology and equipment trends", *The Magazine of the IEIE* 40.
- [17] S.M. Kang, "A study on the growth of AlN crystals", *J. Cryst. Growth* 23 (2013) 279.
- [18] B.G. Koepke and R.D. Stokes, "A study of grinding damage in magnesium oxide single crystals", *J. Mater. Sci.* 5 (1970) 240.
- [19] K.J. Kim, J.S. Jeong, H.J. Jang, H.M. Shin and H.D. Jeong, "Influence of the diamond abrasive size during mechanical polishing process on the surface morphology of gallium nitride substrate", *J. Korean Soc. Precis. Eng.* 25 (2008) 32.
- [20] G. Chen, Z. Ni, L. Xu, Q. Li and Y. Zhao, "Performance of colloidal silica and ceria based slurries on CMP of Si-face 6H-SiC substrates", *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 664.
- [21] P.R. Dandu, V.K. Devarapalli and S.V. Babu, "Reverse selectivity – High silicon nitride and low silicon dioxide removal rates using ceria abrasive-based dispersions", *J. Colloid. Interf. Sci.* 347 (2010) 267.