

Recycle 시간에 따른 실리콘 연마용 슬러리 입자 및 연마 속도

최은석, 배소익
(주)실트론 기술연구소

Influence of recycling time on stability of slurry and removal rate for silicon wafer polishing

Eun-Suck Choi and So-Ik Bae
R & D center, Siltron Inc.

Abstract : The slurry stability and removal rate during recycling of slurry in silicon wafer polishing was studied. Average abrasive size of slurry was not changed with recycling time, however, large particles appeared as recycling time increased. Large particles were related foreign substances from pad or abraded silicon flakes during polishing. The removal rate as well as pH of slurry was decreased as recycling time increased. It suggests that the consumption of OH⁻ ions during recycling is the main cause of decrease of removal rate. Therefore, it is important to control pH of slurry to obtain optimum removal rate during polishing.

Key words : recycle slurry, abrasive, pH, removal rate, silicon wafer

1. 서 론

CMP(chemical mechanical polishing) 공정은 화학적 기계적 상호 작용에 의해 연마하고자 하는 재료를 평탄화 하거나 제거하는 과정이다.¹⁻²⁾ 실리콘 웨이퍼를 평탄화하기 위하여 연마용 슬러리를 사용하는데, 그 구성은 연마제(abrasive)와 각종 캐미컬로서 구성이 된다. 슬러리 연마제는 CMP 공정에서 기계적 작용에 의해, 캐미컬은 화학적 작용에 의해 웨이퍼를 평탄화하고 제거를 한다. CMP 공정에서 캐미컬 효과는 pH 조정제, 산화제, 안정제 등의 첨가에 의해 제공되고 공정에 의존한다.³⁻⁴⁾ 기계적 효과는 연마 패드와 웨이퍼 표면으로 유동하는 슬러리 내에 포함되어 있는 연마제에 의해 제공된다. 슬러리의 안정성을 결정하는 것은 슬러리의 화학적 안정성과 밀접한 관련이 있다. 실리콘 웨이퍼를 연마할 때 recycling하여 사용하는 슬러리의 경우 연마 과정 중 각종 이물(연마 패드, 연마된 실리콘 입자) 등이 순환 과정 중에 슬러리로 유입 및 혼입되어 슬러리의 안정성을 저하시킨다. 화학적 안정성의 저하는 연마제인 콜로이드 실리카(colloidal silica)의 표면 전하(surface charge)를 변화시켜 응집이 발생한다. 응집된 연마제는 연마 중 웨이퍼 표면에 스크래치(scratch)를 발생시킬 수 있는 원인으로 작용한다. 또한 pH의 저하는 웨이퍼의 연마 속도를 저하시키는 원인으로도 작용을 한다.⁵⁾

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 CMP용 슬러리의 recycling 시간에 따른 안정성에 관하여 슬러리 연마제의 크기 변화, 입자 안정성 등에 관하여 평가하였다. 그리고 슬러리의 pH 및 슬러리 내 연마제 함량을 변화시키면서 슬러리의 안정성 변화가 웨이퍼 연마속도에 주는 영향에 대해서 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 연마용 슬러리인 Nalco 2371(Rohm and Haas)을 사용하여 recycling을 하면서 연마 과정 중에 발생하는 슬러리의 안정성과 그에 따른 웨이퍼

연마 속도에 관하여 고찰하였다. 실험에 사용된 슬러리의 recycling 시간은 총 500분으로서 웨이퍼 연마 안정성을 확보하기 위해 250분 recycling 과정을 통해 연마 후 총 슬러리 용량의 50%를 배수하고, 그 양만큼 새로운 슬러리로 보충하여 나머지 250분 동안 recycling 하면서 웨이퍼 연마를 진행하였다. 그림. 1에는 실리콘 웨이퍼 연마 및 슬러리의 recycling에 과정에 관한 개략도를 나타내었다. 먼저 슬러리 공급 탱크에서 슬러리가 공급되고 웨이퍼 연마 과정에 참여한 슬러리는 회수되어 다시 슬러리 공급 탱크로 회수 및 공급되는 과정을 걸쳐 진행되었다. 슬러리 측정을 위한 시료는 슬러리 공급 탱크에서 필터를 통하여 웨이퍼로 공급되는 것을 채취하였다. 슬러리의 안정성 평가는 pH (pH meter, Schott), 입도 및 제타 전위 (ELS 8000, Otsuka Electronics)를 이용하여 측정하였다. pH 및 연마 입자의 농도 변화에 따른 웨이퍼의 연마 속도는 연마 전후의 웨이퍼 두께 측정(ADE 9500, ADE corp.)을 통하여 확인하였다. 최적의 슬러리 희석비 및 pH와의 관계는 반응 표면 실험(Response surface modifying)을 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 검토

슬러리 recycle 과정 중 연마 입자(abrasive)의 입도 크기 변화를 그림. 2에 나타내었다. Recycle이 진행되는 동안 슬러리의 평균 크기에는 다소 차이가 있으나 전체적인 입도 분포에는 차이가 없음을 알 수 있다. 웨이퍼 연마 과정 중 슬러리의 안정성이 저하되는 원인으로서 슬러리의 pH 저하 혹은 슬러리를 구성하고 있는 캐미컬의 분산 안정성 능력의 저하 등이다. 일반적으로 웨이퍼 연마용 슬러리는 연마 입자(abrasive)인 콜로이드 실리카(Colloidal silica)와 각종 캐미컬, 그리고 초순수로 구성된다. 슬러리를 구성하고 있는 캐미컬은 슬러리 내의 연마 입자를 균일하게 분산시키고 화학적 작용에 의해 웨이퍼를 연마하는데 참여한다. 하지만 외부 조건에 의해 슬러리의 안정성이 저하되면 즉, 화학적 안정성

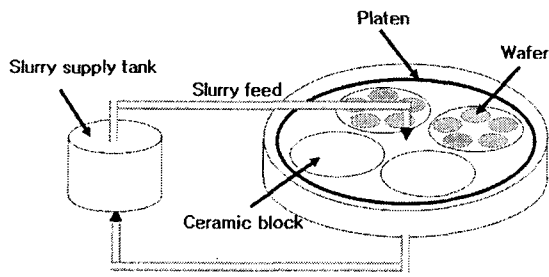


그림 1. CMP 공정 중 슬러리 recycling에 관한 개략도

이 저하되면 균일하게 분산되어 있는 연마입자는 응집이 되고 입도 크기는 증가하게 된다. 하지만 그림 2에서 볼 수 있는 것처럼 평균 입도 크기에는 변화가 없는 것으로 보아 recycle 하는 과정에서의 슬러리 화학적 안정성은 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

연마 입자 외에 슬러리 내부에 존재하는 거대 입자의 존재를 확인하고자 좀더 상세한 분석을 진행하였다. 그림 3는 recycle 과정 전(0분)(a), 470분 recycle한 후(b), 그리고 470분 recycle한 후 침전된 침전물(c)의 주사 전자현미경 사진이다. 슬러리의 침전물을 분석하기 위해서 금속 미세 그리드에 액상의 슬러리를 떨어뜨려 건조한 후에 진행하였다. 순환하기 전의 슬러리는 그림 3(a)에서 볼 수 있는 것처럼 구형의 콜로이드알 실리카 연마 입자들이 잘 분포되어 있음을 알 수 있다. 하지만 그림 3(b)의 470분 recycle 한 후의 슬러리의 경우 콜로이드알 실리카 외에 이물질(△표)이 상당부분 있음을 확인할 수 있다. 그림 3(c)는 470분 recycle 슬러리를 채취하여 2~3시간 정도 방치 후의 침전물의 형상이다.

이를 보면, 이전의 형상과는 다르게 구형의 연마 입자는 이

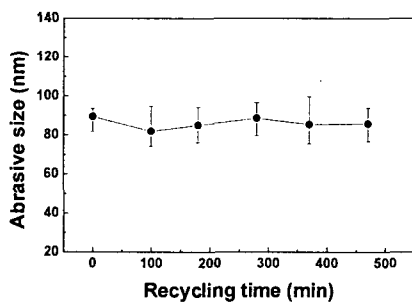


그림 2. Recycling 시간에 따른 슬러리의 연마 입자 크기 변화

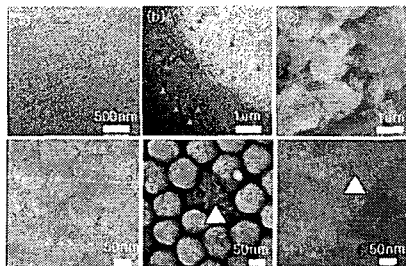


그림 3. Recycling 슬러리의 SEM 사진:(a) 0분, (b) 470분, (c) 470분 recycling 후 침전물

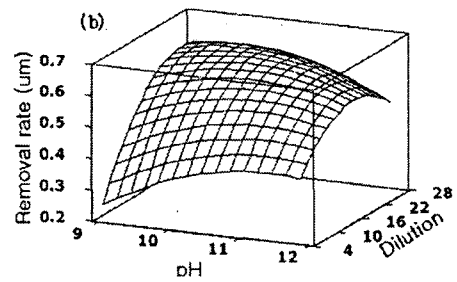


그림 4. pH와 슬러리 희석비에 대한 연마 속도와의 관계

물질과 혼재되어 그 형상을 파악하기가 힘들다. 이들은 대부분 연마 과정 중에 발생한 부산물로서 실리콘 미립자 및 패드 성분으로 예측된다.

슬러리 recycle 과정 중 하나의 변화는 시간에 따른 pH의 저하이다. recycle 과정에 따라 pH와 웨이퍼 연마속도와의 관계를 반응 표면 실험을 통해 그림 4에 나타내었다. pH 변화는 HCl과 KOH를 첨가하면서 조절하였다. 이를 통해 실리콘 웨이퍼의 최대 연마 속도는 희석비 15~20에서, pH는 10~11에서 최대 연마 속도를 얻을 수 있었다. 슬러리 pH의 변화는 슬러리 내의 OH⁻ 이온의 변화를 의미한다. OH⁻ 이온은 실리콘 웨이퍼 표면의 Si와 반응하여 수산화층(hydroxide layer, Si-OH)이 형성되고⁵⁾ 이는 슬러리 내부로 용해되거나 연마 입자의 마멸 현상에 의해 제거가 된다. pH가 낮아짐에 따른 OH⁻ 이온의 감소는 연마 속도를 저하시키는 결과로서 작용을 하게 된다. 슬러리를 recycle하여 웨이퍼를 연마할 때에 적성 수준의 연마 속도를 유지하기 위해서는 pH를 일정하게 유지하는 것이 중요하다.

4. 결론

실리콘 웨이퍼 CMP용 슬러리의 recycle 시간에 따른 안정성과 웨이퍼 연마 속도와의 관련성에 대해 고찰하였다. Recycle 시간에 따라 슬러리의 평균 입도 크기는 일정하게 유지되고 있지만, recycle이 진행되는 동안 연마 부산물인 패드와 연마된 실리콘 입자들로 인하여 슬러리 내에 이물질들이 증가함을 확인할 수 있었다. recycle 하는 동안 슬러리의 pH는 감소하고 이로 인하여 웨이퍼 연마 속도는 저하된다. 따라서 일정한 연마 속도를 유지하기 위해서는 일정한 pH를 유지하는 것이 중요하다.

참고 문헌

- [1] Rajiv K. Singh and Rajeev Bajaj, Mater. Res. Soc. Bulletin, Vol. 27, No.10, p.743, 2002.
- [2] A. C. West, H. Deligianni and P. C. Andricacos, IBM J. Res & Dev., Vol. 49, No.1, p. 37, 2005.
- [3] G. Bahar Basim and Brij M. Moudgil, KONA, Vol.21 p.178, 2003.
- [4] B. J. Palla and D. O. Shah, J. Colloid interface Sci., Vol. 223 p. 102, 2000.
- [5] 8. D. Graf, A. Schnegg, R. Schmolke, H. A. Gerber and P. Wagner, Electrochem. Soc. Pro., Vol. 99-22 p. 186, 1996.