필터링에 의한 실리카 슬러리 연마제의 재활용에 관한 연구

論 文
53C-11-1

A Study on the Recycling of Silica Slurry Abrasives by Filtering

徐 龍 辰† · 朴 成 祐* · 李 愚 宣**
(Yong-Jin Seo · Sung-Woo Park · Woo-Sun Lee)

Abstract - In this paper, in order to reduce the high COO (cost of ownership) and COC (cost of consumables), we have collected the silica abrasive powders by filtering method after subsequent CMP (chemical mechanical polishing) process for the purpose of abrasives recycling. And then, we have studied the possibility of recycle of reused silica abrasive through the analysis of particle size distribution and FE-SEM (field emission-scanning electron microscope) measurements of abrasive powders. It was annealed the collected abrasive powders to promote the mechanical strength of reduced abrasion force. Finally, we compared the CMP characteristics between self-developed KOH-based silica abrasive slurry and original slurry. As our experimental results, we obtained the comparable rate of removal and good planarity with commercial products. Consequently, we can expect the saving of high cost slurry.

Key Words : CMP(Chemical Mechanical Polishing), Abrasive Particles, COO(Cost of Ownership) COC(Cost of Consumables)

1. 서 론

CMP (chemical mechanical polishing) 공정은 집적회로의 다층 배선 구조를 실현하기 위해 IMD (inter-metal dielectric) 층, PMD (pre-metal dielectric) 층, ILD (inter-layer dielectric)층을 평탄화 하는데 효과적으로 사용되고 있을 뿐만 아니라, 다양한 소자 제작 및 물질 등에도 광범위하게 응용되고 있다[1-3]. 하지만 CMP 공정 기술이 다층 배선 구조의 광역 평탄화를 위해서는 매우 효과적이지만[4], 제조 공정에 적용하기까지 다소 복잡해지고 해결해야 할 문제점들이 남아 있다. 그 중에서도 CMP 공정 비용의 70 % 이상을 차지하는 소모자재 (연마패드, 슬러리, 탄성지지대, 패드 컨디셔너)의 제조 단가가 높다는 단점을 극복할 수가 없었다[5]. 특히, CMP와 관련하여 COC의 50% 정도가 슬러리에 해당되는데 그 이유는 높은 연마 제거율과 낮은 비균일도를 얻기 위해 충분한 양의 슬러리를 투입해야 하기 때문이다[6]. 따라서 슬러리의 재활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 산화막 CMP 공정시 연마제로 주로 사용되는 실리카(SiO_2) 입자와 CMP 공정 후 산화막의 제거입자와의 선별이 문제가 되며 반응물을 함유한 화학액의 재처리를 거쳐 공정 전의 슬러리에 포함된 화학액의 순도로 다시 환원하는 것이 상당히 어려운 문제이다. 지금까지 고가의 슬러리를 희석시켜 사용하는 방법[7], 슬러리 원액과 폐슬러리를 혼합하여 사용하는 방법[8]등이 보고 된 바 있다. 그러나 폐슬러리로 부터 실리카 연마재를 직접 필터링하여 재처리를 거쳐 CMP 연마제로 다시 재활용하는 방법에 대한 연구는 없었다.

따라서 본 논문에서는, 실리카 연마제를 재활용하기 위해 수차례의 CMP 공정 후에 얻은 폐슬러리를 필터링하여 실리카 파우더를 추출 한 후 성분 분석과 입도 분석을 통해 그 가능성을 알아보았다. 또한, 이러한 결과를 바탕으로 실리카 연마제의 기계적 강도를 증가시키기 위해 열처리 한 후 탈이온수와 1:10으로 희석된 실리카 슬러리에 첨가하여 슬러리를 다시 제조한 후 CMP 특성을 비교 고찰하였다.

2. 실 험

본 실험에서는 표 1에 보인 공정조건을 이용하여 CMP 공정을 수행하였으며, 각종 연마제의 재활용 가능성을 비교 고찰하기 위해 KOH-based 실리카 슬러리를 사용하여 다음과 같은 4가지 방법으로 실리카 연마제를 필터링하여 제조하였다. ① 원액 슬러리를 수용액 상태에서 건조시켜 얻은 실리카 연마제, ② CMP 연마 후 얻어진 폐슬러리로 부터 필터링하지 않고 건조시켜 얻은 실리카 연마제, ③ 거대 파티클 (Particle)을 제거하기 위해 기공이 1.25㎛인 필터로 필터링하여 얻은 실리카 연마제, ④ 필터링하여 얻은 실리카 파우더를 600℃의 전기로에서 1시간 열처리 한 후 분쇄시킨 연마제를 각각 제조하였다. 그리고 나서 탈이온수와 1:10으로 희석된 실리카 슬러리에 1wt%, 2wt%, 3wt%로 각각의 연마제를 첨가하여 혼합 슬러리 (Mixed Abrasive Slurry : MAS)를 제조한 후 CMP 공정을 수행하였다.

† 교신저자, 正會員 : 大佛大學校 電氣電子工學科 副敎授 · 工博
E-mail : syj@mail.daebul.ac.kr
* 正會員 : 大佛大學校 電氣電子工學科 博士課程
** 正會員 : 朝鮮大學校 電氣工學科 敎授 · 工博
接受日字 : 2004年 3月 20日
最終完了 : 2004年 9月 24日

CMP 연마 장치는 G&P Technology사의 POLI-380을 사용하였으며, 표 1은 CMP 장비의 공정 조건을 요약한 것이다. 연마 패드는 Rodel사의 IC 1300과 Suba IV를 접착시킨 이중 연마 패드를 사용하였다. 웨이퍼는 HI-TXCH사의 전기로에서 1200 ℃로 6시간 동안 산화막을 증착시킨 4인치 블랑켓 (blanket) 웨이퍼를 사용하였다. 원액 슬러리에 첨가한 실리카 연마제의 분산을 돕기 위해 Sonic Tech.사의 초음파 분산기를 이용하였으며, 혼합된 슬러리의 aging 현상 및 침전을 방지하기 위해 연마 전 교반기를 사용하여 충분히 교반 시켜주었다. Post-CMP 세정 공정으로 먼저 1분간 SC-1 케미컬에 2분간 DHF (diluted HF) 용액에 세정한 후, 4분 동안 초음파 세척기를 이용하여 클리닝하였다. 그리고 그림 1에서 보인 것과 같이 두께 측정을 위해 J. A. Woollam사의 Spectroscopic Ellipsometer를 사용하여 중심부분에서부터 바깥 부분까지 시계방향으로 9점을 측정하였다.

표 1. CMP 장비의 공정 조건.

Table 1. Process conditions of CMP equipment.

Table speed	60 rpm
Head speed	60 rpm
Down force	300 g/cm^2
Slurry flow rate	30 ml/min
Polishing time	90 sec
Post-CMP cleaning	SC-1 → DHF → ultrasonic

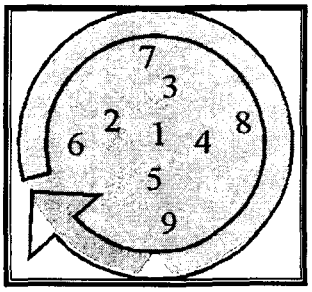


그림 1. 9점 측정 방법.

Fig. 1. Method of 9 point measurement.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 실험에서 제시한 4가지 방법을 사용하여 각각의 슬러리에서 추출한 연마 입자들에 대한 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다. (a)에 보인 원액 슬러리에 비해서 (b)의 폐슬러리에서 추출한 연마제의 경우 CMP에 의해 생성된 연마되고 남은 잔존물과 같은 다량의 불순물과 응집현상으로 인하여 거대 파티클들이 다수 보여 지고 있음을 알 수 있다. 하지만 (d)의 필터링 후 열처리한 다음 다시 분쇄한 연마제의 경우 1 ㎛이하의 미세 파티클들이 다수 분포하고 있음을 관찰 할 수 있다. 전체적으로 보여 지고 있는 거대한 입자들은 pH의 변화 및 슬러리에 존재하는 연마 입자들의 응집작용 (agglomeration)이 발생한 것으로 생각된다.

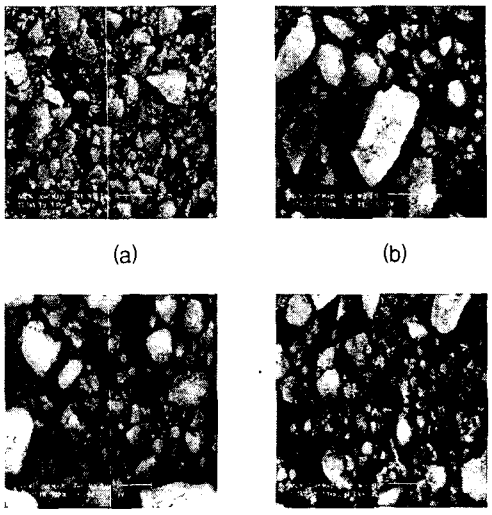


그림 2. 각각의 방법으로 얻어진 실리카 파우더에 FE-SEM 이미지 비교. (a) Original 연마제(①) (b) No filtering 연마제(②) (c) Filtering 연마제(③) (d)Annealed filtering 연마제(④).

Fig. 2. Comparison of FE-SEM image as a function of different slurry abrasive. (a) Original abrasive(① (b) No filtering abrasive(②) (c) Filtering abrasive(③) (d)Annealed filtering abrasive(④).

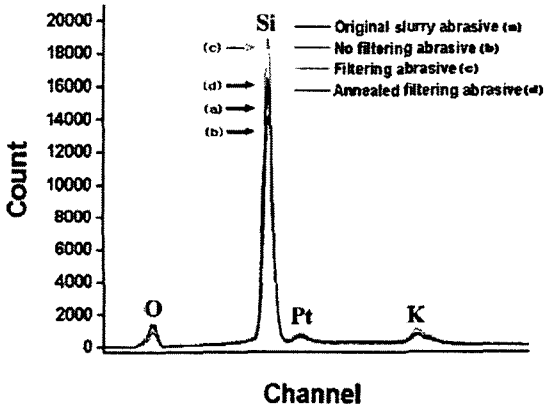


그림 3. 시료들의 성분 특성.

Fig. 3. Composition analysis of different slurry abrasive.

그림 3은 각각의 슬러리에서 추출한 연마제에 대한 EDX 성분 분석 결과를 보인 것이다. 원액 슬러리에 비해서 필터링한 시료와 열처리한 시료들이 원액 슬러리에서 추출한 시료에 비해 Si의 함량 더 높게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이것은 SiO_2 산화막을 CMP하고 남은 SiO_2 찌꺼기 중에 포함되어 있는 Si 원소들이 다량 필터링 되었기 때문에 나타난 결과라 사료된다. 그러나 열처리 후에 Si 함량이 다시 줄어든 것으로 보아 열처리 과정에서 Si 원소가 O와 반응해서 감소된 것으로 생각된다. 이상의 결과로 보아 필터링한 시료와 열처리한 시료들이 원액 슬러리보다 더 높은 함량을 보여 재활용 가능성을 충분히 나타내었다.

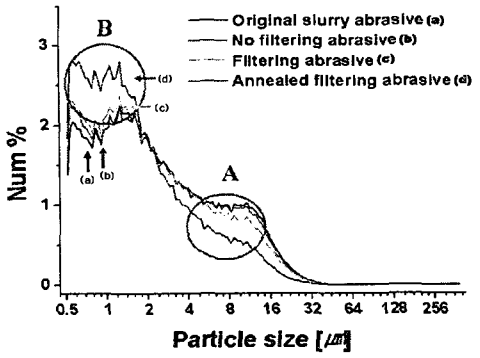


그림 4. 시료들의 입도분석.
Fig. 4. Particle size analysis of each sample.

그림 4는 각각의 슬러리 연마제를 파우더 처리한 후 입도 분석을 나타낸 것이다. 전체적으로 저장 용기 내에서의 건조, 저장, 운반 중에 발생하는 온도 변화 및 입자 응집 등의 원인으로 거대 입자가 생성되어 있으나, 필터링 한 후 열처리한 다음 다시 분쇄시킨 경우 뚜렷한 변화가 보여 지고 있다. 즉, 그림 3의 원 A의 4~10 ㎛ 범위의 거대 파티클의 분포 %는 감소한 반면에 원 B에 표현한 0.5~2㎛ 크기의 미세한 입자 분포는 증가함을 볼 수 있다. 이는 열처리된 후의 분쇄 과정에 의해서 더 미세하게 분쇄된 결과이며, 열처리를 통해 연마제의 분산 능력이 더 커져 응집현상이 감소된 결과라고 생각된다. 즉, 4종류의 재활용 방법 중 가장 우수한 입도 분석 결과를 나타내었다.

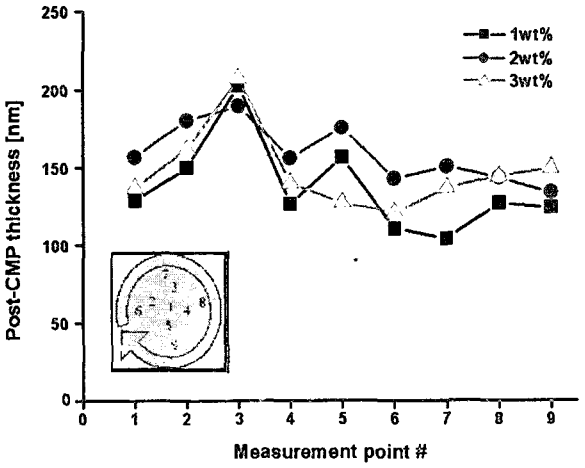


그림 5. 원액 슬러리 연마제로 희석한 슬러리에 대한 Post-CMP 두께.
Fig. 5. Post-CMP thickness as a function of Original slurry abrasive diluted slurry.

그림 5는 원액 슬러리에서 추출한 실리카 파우더를 1:10의 탈이온수로 희석된 실리카 슬러리에 각각 1wt%, 2wt%, 3wt% 첨가하여 CMP한 후의 두께(post-CMP thickness)를 나타낸 것이다. 이는 그림 1에 보인 것과 같은 웨이퍼내의 측정 위치에서의 평균값으로, 각각의 첨가량에 따른 3개의 슬러리 시료들은 큰 차이가 없는 120~180 nm의 post-CMP 두께를 나타내었다. 따라서 일반적으로 웨이퍼 가장자리가 더 연마되는 bull's eye effect가 상당히 억제되고 있음을 알 수 있다.

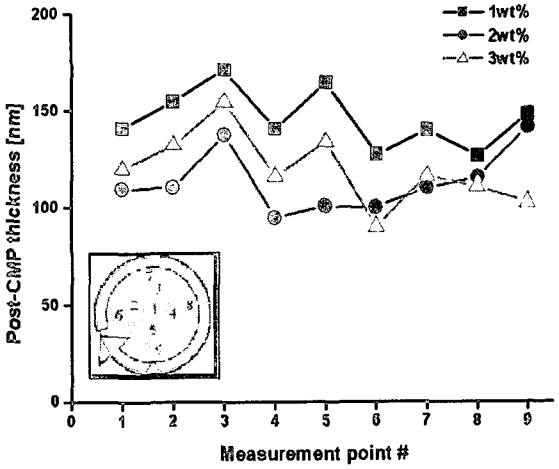


그림 6. 폐슬러리 연마제로 희석한 슬러리에 대한 Post-CMP 두께.
Fig. 6. Post-CMP thickness as a function of used abrasive diluted slurry.

그림 6은 폐슬러리에서 필터링 없이 건조시켜 얻은 실리카 파우더를 각각 1wt%, 2wt%, 3wt% 첨가하여 CMP 후의 두께를 그림 1에 보인 웨이퍼 내의 위치에서 측정한 것이다. 원액 슬러리에서 추출한 연마제로 연마한 결과와 마찬가지로 100~150 nm의 post-CMP 두께를 나타내었다. 그러나 실리카 wt% 함량에 따라 post-CMP 두께의 차가 증가함을 볼 수 있다.

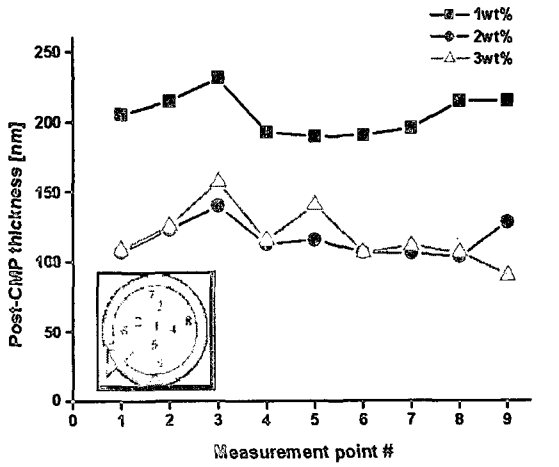


그림 7. Filtering한 연마제로 희석한 슬러리에 대한 Post-CMP 두께.
Fig. 7. Post-CMP thickness as a function of filtering abrasive diluted slurry.

그림 7은 폐슬러리를 필터링하여 추출한 실리카 연마제를 각각 1wt%, 2wt%, 3wt% 첨가하여 CMP 후의 두께를 측정한 것이다. 1wt%를 첨가 한 경우 200 nm정도의 두께를 보였고, 2wt%와 3wt%를 첨가한 경우 약 110 nm의 정도의 두께를 나타내고 있다.

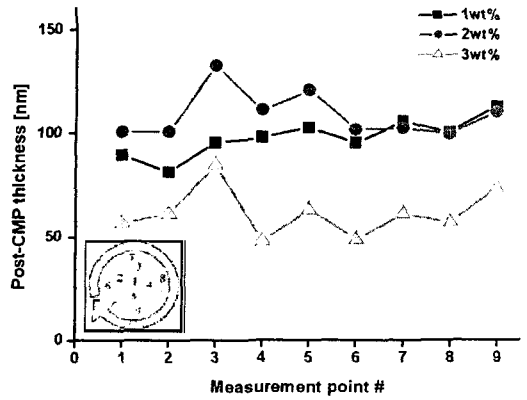
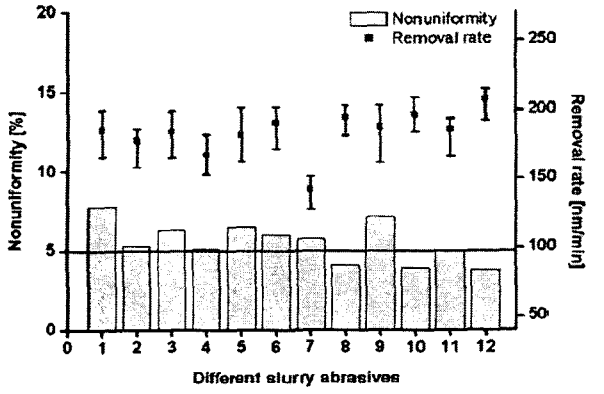


그림 8. 열처리한 연마제로 희석한 슬러리에 대한 Post-CMP 두께.

Fig. 8. Post-CMP thickness as a function of annealed filtering abrasive diluted slurry.

그림 8은 폐슬러리를 필터링하여 추출한 실리카 파우더를 열처리한 실리카 연마제를 각각 1wt%, 2wt%, 3wt% 첨가하여 CMP 후의 두께를 측정한 것이다. 연마 입자를 1wt%를 첨가한 경우 100 nm 정도의 두께를 보였고, 2wt%를 첨가한 경우 110 nm 정도의 post-CMP 두께를 나타내었다. 그러나 3wt%를 첨가한 경우 50 nm 정도의 post-CMP 두께의 결과치를 보여 다른 시료들보다 매우 우수한 연마 특성을 나타내었다. 즉 연마율 (removal rate)이 현저히 개선됨을 알 수 있다.



1	Original slurry 1wt%	7	Filtering abrasive 1wt%
2	Original slurry 2wt%	8	Filtering abrasive 2wt%
3	Original slurry 3wt%	9	Filtering abrasive 3wt%
4	No filtering abrasive 1wt%	10	Annealed filtering abrasive 1wt%
5	No filtering abrasive 2wt%	11	Annealed filtering abrasive 2wt%
6	No filtering abrasive 3wt%	12	Annealed filtering abrasive 3wt%

그림 9. 각각의 시료들의 비균일도와 연마율 특성.

Fig. 9. Non-Uniformity rate and Removal rate as a function of different slurry abrasive.

그림 9는 본 실험에서 사용한 여러 가지의 연마제 변화에 따른 연마율과 비균일도 특성을 보인 것이다. 폐슬러리로부터 필터링하여 얻은 실리카 파우더를 열처리한 후 다시 분쇄하여 얻은 연마제의 CMP 특성이 원액 슬러리와 거의 비슷한 연마특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, 5% 이하의 매우 낮은 비균일도 특성을 만족하였다. 이는 본 연구에서 제안하는 바와 같이 폐슬러리로 부터 실리카 연마제를 재활용 할수 있는 가능성을 제시해주는 결과이다. 필터링 후 열처리한 입자로 연마한 결과 200 nm/min에 가까운 높은 연마율과 3% 정도의 낮은 비균일도 특성을 나타내었다.

3. 결 론

본 연구에서는 고가의 슬러리를 재활용하기 위한 방안으로 산화막 CMP 공정 후 얻은 폐슬러리로 부터 필터링을 통해 추출한 실리카 연마제를 열처리한 후 다시 분쇄시킴으로써 raw abrasive에 가까운 재처리된 실리카 연마제를 얻을 수 있었다. 또한 재활용된 실리카 파우더를 연마제로 섞어 CMP 공정을 수행한 결과 상업용 슬러리에 근접하는 우수한 특성을 나타내었다. 이는 열처리 후 분쇄된 연마제들의 분산효과가 더 향상되어 연마 입자들이 서로 응고되지 않고 분산되었고, 열처리 후 분쇄 과정에 의해서 더 미세하게 분쇄되었기 때문이며, 또한 열처리로 인해 기계적 강도도 향상되었음을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로, 두껍고 거친 표면에 대해서는 폐슬러리에 추출한 연마제를 열처리한 후 슬러리 원액에 3wt%로 첨가하여 1차적으로 연마하고, 미세 패턴을 갖는 정밀한 연마 공정에 대해서는 원액의 슬러리를 이용하여 2차적으로 연마하면 다소 공정이 복잡해지지만, 상대적으로 고가의 슬러리 소비량을 줄일 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 조선대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

[1] F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Gutherie, D. J. Pearson and M. B. Small, "Chemical Mechanical Polishing for Fabricating Patterned W Metal Features as Chip Interconnects", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 11, p. 3460, 1991.

[2] Y. J. Seo, S. W. Park, S. Y. Jeong, W. S. Choi, and S. Y. Kim, "Slurry Induced Metallic Contaminations on Different Silicate Oxides by as-deposited and Post-CMP Cleaning", Proceedings of Chemical Mechanical Planarization for ULSI Multilevel Interconnection Conference (CMP-MIC-2001), Santa Clara, CA. USA. (Mar. 5-9, 2001). pp. 287-290, 2001.

[3] Y. J. Seo, S. Y. Kim, W. S. Lee, "Optimization of pre-metal dielectric(PMD) materials", Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Vol. 12, No. 9, pp. 551-554, 2001.

[4] B. Wihters, E. Zhao, W. Krusell, R. Jairath and S. Hosale, "Wide Margin CMP for STI", Solite Tech-

nology, p. 173, 1998.
[5] Woo-Sun Lee, Sang-Young Kim, Yong-Jin Seo, Jong-Kook Lee, "An Optimization of Tungsten Plug Chemical Mechanical Polishing (CMP) using Different Consumables" , Journal of Materials Science, Vol. 12, No. 1, p. 63-68, 2001.
[6] G. B. Basim, J. J. Adler, U. Mahajan, R. K. Singh, and B. M. Moudgil, "Effect of Particle Size of Chemical Mechanical Polishing Slurries for Enhanced Polishing with Minimal Defects", J. Electrochem. Soc., Vol. 147, No. 9, p. 3523-3528, 2000.
[7] A. Jinda, S. Hegde, S. V. Babu, "Chemical Mechanical Polishing Using Mixed Abrasive Slurry", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 5, No. 4, p. G48, 2002.
[8] H. J. Kim, D. H. Eom and J. G. Park, "Physical and Chemical Characterization of Reused Oxide Chemical Mechanical Planarization Slurry", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, pp. 1236-1239, 2001.

저 자 소 개

서 용 진(徐 龍 辰)

1987년 중앙대학교 공과대학 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1994년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1999~2000년 University of North Carolina at Charlotte (UNCC), 전기 공학과, 과학 재단 Post-doctoral Fellow. 현재 대불대학교 전기공학과 부교수. 관심 분야 : Chemical Mechanical Polishing 공정, Silicon-based nanoelectronics, Semiconductor Process & Device Simulation.
Tel : 061-469-1260, Fax : 061-469-1260
E-mail : syj@mail.daebul.ac.kr

박 성 우(朴 成 祐)

1972년 2월 5일생. 2000년 대불대학교 전자공학과 졸업. 2002년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2003년~현재 동 대학원 박사과정. 관심 분야 : Chemical Mechanical Polishing 공정.
Tel : 061-469-1273, Fax : 061-469-1265
E-mail : psw@mail.daebul.ac.kr

이 우 선(李 愚 宣)

1952년 1월 23일생. 1974년 조선대학교 전기공학과 졸업. 1984년 중앙대학교 대학원 전기공학과 졸업(공박). 1982년 매사츄셋 주립대 IBRD 교환교수. 1989년 Purde Univ. 과학재단파견 포스터 닥터. 2000년 3월 한국전기전자재료학회 반도체연구회장 2000년 9월 한국전기전자재료학회 광주전남지부장 2001년 11월 조선대학교 연구처장 2004년 2월 University of California Santa Barbara, Visiting. Prof. 1978년 3~현재 조선대학교 전기공학과 교수. 관심분야 : 반도체공정, CMP
Tel : 062-230-7024, Fax : 062-232-9218
E-mail ; wslee@chosun.ac.kr