

한외여과를 이용한 폐 CMP Slurry의 분리에서 압력의 영향

Pressure Effect on Ultrafiltration of Used CMP Slurry

홍 성 호*

Seongho Hong*

숭실대학교 환경 화학공학과

(2004년 5월 28일 접수; 2004년 7월 30일 최종수정논문채택)

Abstract

CMP (Chemical mechanical polishing) is inevitable process to overcome $0.2\mu\text{m}$ wire thickness in semiconductor industry. In this study, effect of pressure to separate used CMP slurry into solid and liquid for recycle and reuse by ultrafiltration was investigated. Also, water quality after the ultrafiltration such as turbidity and TDS was evaluated. The material of membrane used in the study was PVDF. The used CMP contained 0.5% of solid content and then concentrated up to 18% by weight. The used CMP can not be concentrated higher than 18% because of viscosity and abrasion of pump. The tested feed pressures were 22.1, 29.4 and 36.8 psi. The results have shown that operating at 36.8 psi has advantages on operation time and total flux. The specific flux showed some variation at 1 to 15 of concentration factor but no difference after 15 of concentration factor. Mass balance of solid at initial stage of the operation showed some unbalance because of deposition of solid on the membrane, which was main reason to reduce flux. Turbidity was very stable at lower than 0.2NTU for 22.1 and 36.8 psi of feed pressure.

Key words: CMP, ultrafiltration, turbidity, particle size, semiconductor

주제어: 한외여과, 탁도, 입경, 반도체, CMP

1. 서론

반도체의 집적도가 증가함에 현재 주종을 이루고 있는 $0.22\mu\text{m}$ 의 선도로 해결할 수 없는 것을 보다 작은 선도를 만들기 위하여 복잡하고 미세한 공정인 CMP(Chemical mechanical polishing)공정의 도입이

보편화되어 있다. CMP 공정은 미세 선도를 생산하기에는 적합하나, 공정 중에 사용되는 슬러리의 가격이 고가이며, 사용되는 용수 또한 상당히 증가하게 된다. 이러한 문제를 해결하는 방법 중에 하나가 슬러리와 용수를 재활용하는 것이다. 또한 슬러리의 회석을 위하여 사용되는 초순수는 직접 생산 공정에서 사용될 뿐만 아니라 생산 장비를 세척하는데도 사용

*Corresponding author Tel: +82-2-820-0628, FAX : +82-2-812-5378, E-mail: shong@ssu.ac.kr (Hong, S.H.)

Table 1. Characteristics of PVDF tube type ultrafilter

Size	Module size (OD × L)	φ 40 × 440mm
	Membrane diameter (ID/OD)	1.32cm/ 1.17cm
	Number of membrane in module	4
	Effective membrane area	0.647m ²
	MWCO	100,000
Operating conditions	Maximum pressure	5 atm
	Maximum temperature	60
	Available pH range	1~14
Materials	Membrane	PVDF
	Module Casing	Polyvinylchloride
	Adhesives	Epoxy

OD: outer diameter, ID: inner diameter, L: length

되기 때문에 그 사용량은 기존의 사용량보다 많이 증가한다.

반도체 제조 공정에 사용되는 용수는 초순수임에도 불구하고 공정에서 사용되는 유해화학물질과 같이 사용되고, etching과 같은 공정을 거치면서 입자성 물질을 함유하고 있기 때문에 발생하는 폐수의 종류는 다양하다. 하지만 CMP공정에서 발생하는 폐수에는 무시 가능한 정도의 화학약품이 포함되어 있지만 제거하기 어려운 입자성물질을 많이 함유하고 있다. CMP공정에서 발생하는 폐수에서 CMP 슬러리와 용수를 분리할 수 있다면 회수된 슬러리는 반도체 공정이 아닌 2차 용도로 재활용이 가능하며 용수 또한 일정한 수질을 유지한다면 재활용이 가능하다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 최대한 용수를 재활용하고 입자성물질을 회수할 수 있는 기술이 필요하다. 하지만 현재까지 실제 생산 공정에 도입된 지 얼마 되지 않은 CMP공정에 대한 이해의 부족으로 이를 재활용하고자하는 연구는 활발히 이루어지지 않고 있다. 국내외적으로 폐 CMP에서 입자성물질을 제거하여 용수를 활용하기 위하여 응집을 적용하여 연구를 수행하였다. 다양한 응집제를 사용하여 최대 80%의 용수를 재사용할 수 있다는 보고가 있다. (Chiofalo, 1998, 홍성호, 2002) 하지만 현실적으로 응집제의 투여는 화학약품의 투여임으로 순수한 CMP의 입자성물질의 회수에는 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 폐 CMP 슬러리의 화학적 처리 없이 한외여과막을 적용하여 폐 CMP 슬러리 처리시 막에 미치는 특성과 폐 CMP 슬러리의 농축에 따른 여과수의 플럭스 변화,

수질의 변화 그리고 입자성물질의 특성 변화에 대하여 고찰하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 한외 여과막의 선정 및 성능

중공사형이나 나권형 모듈은 장치당 막 면적이 크나 폐 CMP 슬러리의 특성상 입자성 물질을 많이 함유하고 있어 적용하기 어렵다. 평판형 모듈은 대용량 장치인 경우 그 설비가 복잡해지는 단점이 있다. 하지만, 관형 모듈의 경우 부피당 막 면적이 크지는 않으나, 점도가 높은 유체에 대하여 적용이 가능하며 입자성 물질이나 부유 물질의 처리가 가능하다. 따라서 본 연구에서는 관형모듈의 분리막을 사용하였다. 관형 모듈은 cross-flow로 공급수를 공급하여 막표면에 형성되는 스케일형성을 최소화하고자 하였다.

2.2. 실험장치의 개요

본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 공급수, 농축수 그리고 여과수에 디지털 압력 게이지를 설치하여 압력을 측정하였고, 농축수와 여과수에 유량계를 설치하여 유량을 측정하였다. 펌프는 슬러리 펌프를 사용하였다. 배관은 부식에 의한 영향을 방지하기 위하여 CPVC(Clean Polyvinylchloride)로 제작하였다. 농축조 탱크의 용량은 35L로 설계하여 설치하였다.

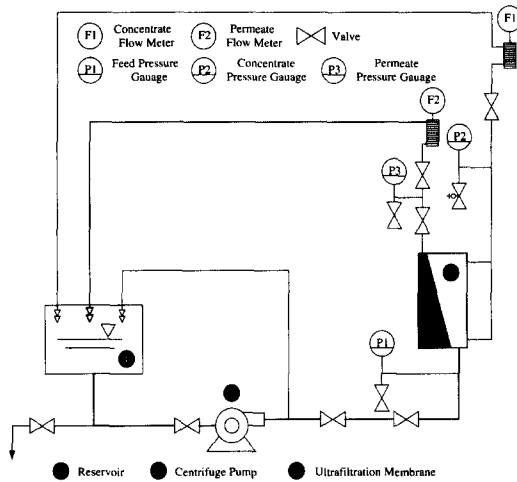


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

Table 2. Characteristics of used CMP slurry

Item	Used CMP Slurry
Solid Content (wt%)	0.48-0.51
Turbidity (NTU)	410-500
pH	9.4-10.4
Size Distribution (nm)	198-240
Conductivity (mS/cm)	0.14-0.24

2.3. 시료의 물리적 특성

시료는 모 전자에서 배출되는 Oxide 슬러라인 SS-25를 사용하였다. 초기 고형물 함량을 조절하기 위하여 초순수를 이용하여 0.5wt%로 희석하여 사용하였다. 이에 대한 기본 물성치를 Table 2에 나타내었다.

2.4. 한외 여과막을 이용한 폐 CMP slurry의 고액분리 실험

본 연구에서는 공급수 압력을 일정하게 유지하면서 농축수의 농축에 따른 공급수와 농축수의 압력강하와 여과수의 플럭스 변화를 관찰하였다. 공급수 압력조건은 22.1, 29.4 그리고 36.8 psi로 조정하였다. 시료의 주입은 1차 농축 후 고형물 함량을 측정하여 측정된 고형물 함량만큼 다시 시료를 주입하는 방법으로 시료를 주입하여 운전을 실시하였고, 농축수의 최종 농축 가능한 고형물 함량까지 운전 시간을 측정하였다. 농축수의 농축에 따른 고형물 함량의 손실량을 산정 하고자 운전시 매 시료를 채취하여 분석되어

진 값과 농축인자를 구하여 계산된 값을 서로 비교하여 손실량을 보정하였다.

2.5. 분석 방법

여과수 탁도 분석은 Turbidimeter(HACH, 2100A)를 사용하였다. 폐 CMP 슬러리의 평균 입자 크기는 파장이 633nm인 50mW He-Ne laser(Siemens, LGK7626), PMT (PCS100), StepmotorController (PCS7), Correlator(K7032ES) pump unit으로 구성되어있는 Light Scattering (Malvern PCS 4700, Malvern Instruments U.K.)을 이용하였다. 운전 조건은 온도는 25, Angle 90, Analysis: monomodel, Duration: 30, 측정횟수는 5회 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 농축수의 농축에 따른 플럭스 변화

본 연구결과 0.5wt%의 고형물 함량을 가지는 폐 CMP 슬러리를 18wt% 이상 농축이 가능하였지만, 18wt%이상 농축시 농축수의 점도와 마모율의 상승으로 인하여 펌프가 파손되는 문제로 본 연구에서는 최종 농축수 고형물 함량을 18wt%까지 산정하여 운전을 실시하였다. Fig. 2에서는 조업시간과 농축인자에 대한 플럭스 감소를 나타내었다.

Fig. 2에서 (A)는 조업시간에 따른 플럭스 변화를 나타내었다. 공급수 압력을 22.1psi로 조절하여 운전하는 경우 농축수의 고형물 함량을 18wt%까지 농축시키는데 소요되는 운전시간은 45.5 시간, 29.4psi의 경우는 32시간 그리고 36.8psi로 운전하는 경우는 22시간으로 나타나 운전시간 면에서 36.8psi로 운전하는 것이 다른 두 운전조건보다도 유리한 것으로 나타났다.

(B)는 농축인자에 따른 여과수의 플럭스 변화를 나타내었다. 22.1psi로 운전한 경우에는 농축인자가 증가함에 따라서 플럭스는 감소하는 경향을 나타내었다. 농축수가 두 배로 되는 시점과 5 배가 되는 시점에서 급격한 플럭스의 변화를 보이는 것으로 나타났다. 29.4psi로 운전시 플럭스는 최대 92%가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 장시간 운전하면서 꾸준히 감소한 것이다. 29.4psi로 운전한 결과는 22.1psi로 운전한 결과보다 급격한 플럭스 감소가 일어나는 시점이

다소 차이를 보였으며, 초기의 급격한 플럭스 감소 이후 농축수의 농도증가에 따라 서서히 감소하는 플럭스 경향을 보였다. 36.8psi로 운전시 플럭스는 최대 88%까지 감소하였다. 폐 CMP 슬러리의 고액분리시 발생하는 급격한 플럭스 감소는 슬러리에 존재하는 SiO₂가 분리막 표면에 점착되어 형성되는 강한 점성을 지닌 겔층의 형성으로 보고 있다. 이러한 겔층의 저항력은 분리막의 투과속도를 지배하는 인자이다. Iler의 보고에 따르면 농축된 겔층의 강한 점성은 저항력의 직접적인 함수이고 또한, 순수한 물에서 부유 상태의 silica 입자들의 분리막 적용에 대한 실험의 결과를 보면 짧은 시간에 급격한 플럭스 감소를 보임을 보고하였다.

본 연구에서 나타난 운전 초기의 급격한 플럭스 감소 또한 분리막 표면에 형성된 강한 겔층의 영향으로 판단된다. Fig. 2의 (B)의 결과를 보면 막표면에 형성되는 겔층들은 공급수 압력에 영향을 받는 것으로 나타났다. 22.1psi로 운전한 조건에서 급격한 플럭스 감소는 농축인자 1.1 이후 나타나지 않았다. 29.4psi의 운전 조건에서는 농축인자 2.4 이후에 급격한 플럭스

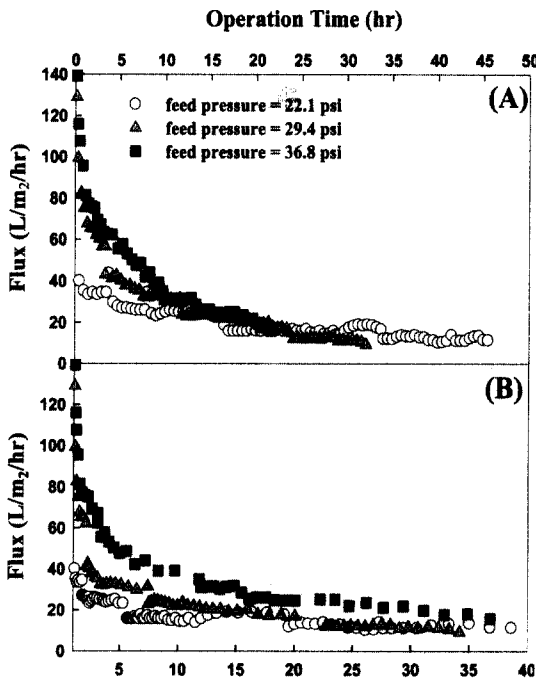


Fig. 2. Flux Variation caused by feed pressure; (A) vs operation time (B) vs concentration factor.

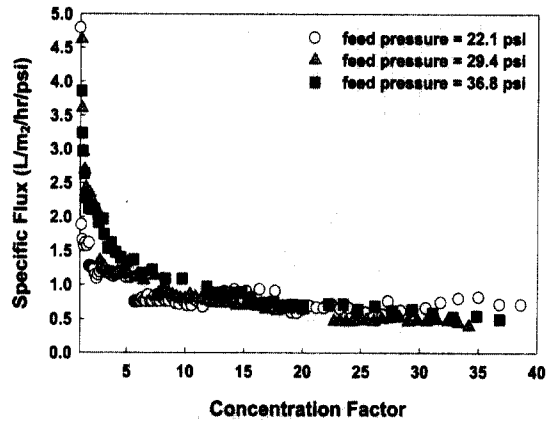


Fig. 3. Decline of specific flux caused by feed pressure.

감소가 나타나지 않았으며 36.8psi의 운전조건에서는 농축인자 5이후에 나타나지 않아 폐 CMP 슬러리에 대한 분리막 적용 시 공급수 압력조건에 플럭스가 영향을 받는 것으로 나타났다. 본 연구결과 선속도는 0.7~1.7m/s로 변화하였다. 따라서, 36.8psi 이상의 압력으로 운전하는 경우에는 분리막 표면에서의 선속도가 0.7m/s 이하로 나타나 본 연구에서 사용된 관형막의 경우 막 내에서 슬러리 입자의 낮은 선속도로 인하여 막 내에 누적이 되어 관형막이 막히는 현상이 발생되어 그 이상의 운전은 불가능하였다. 따라서, 본 연구 조건에서는 공급수 압력을 36.8psi로 운전하는 것이 다른 두 운전조건보다는 유리한 것으로 나타났으며, 추 후 선속도에 따른 영향에 대하여 좀 더 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

Fig. 3은 농축의 진행에 따른 specific flux의 감소를 나타내었다. Specific flux는 초기 급격한 specific flux 감소 이후 농축인자 15까지는 약간의 차이를 보였으며, 농축인자 15 이후에는 세 운전조건에서 큰 차이를 보이지 않은 것으로 나타나 초기 플럭스의 경우 분리막 표면에 가해지는 TMP에 많은 영향을 받는 것으로 나타나 막내에서의 선속도가 2m/s 이하의 경우에는 여과수 플럭스 증진에 가장 중요한 인자는 공급수 압력이라고 사료된다.

3.2. 농축수의 농축에 따른 고형물 함량 손실

공급수 압력의 변화에 따라 폐 CMP 슬러리 농축시 농축수의 고형물 함량을 측정하여 농축인자에 따른 고형물 함량과 비교하였으며, 이에 대한 결과를

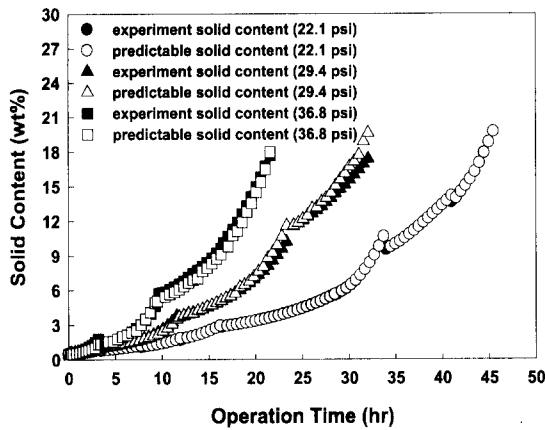


Fig. 4. Comparison to measured and predicted solid content on operation time.

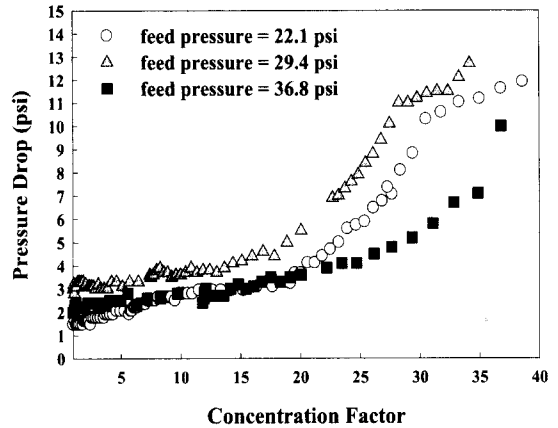


Fig. 5. Pressure drop caused by concentration factor at different pressure.

Fig. 4에 나타내었다. 공급수 압력을 36.8psi로 운전하는 것이 다른 두 운전조건보다 농축 진행이 빨리 진행되는 것을 확인 할 수 있다. 공급수 압력을 22.1psi로 농축인자 1과 2에서 실측된 값과 예측된 농축수 고형물 함량의 오차율은 약 25~30%로 나타났고 그 이후에는 10% 이내의 오차율을 나타내었다. 29.4psi로 운전한 경우 농축인자 1에서3사이에서 20~40%의 오차율을 나타내었으나 그 이후에는 12% 이하의 오차율을 나타내었다. 22.1 그리고 29.4psi로 운전 시 실측값이 계산된 값보다 낮게 나타나는 경향을 보인 반면, 36.8psi로 운전한 조건에서는 초기 실측값이 예측값보다 낮게 나타났지만, 농축이 진행됨에 따라 실측값이 예측값보다 높게 나타나는 경향을 보였다. 36.8psi로 운전한 경우도 마찬가지로 농축인자 1부터 4사이에서 10에서 40%의 오차율을 나타내었으며 초기 10%의 오차율에서 40%의 오차율로 증가하는 경향을 보여 세 운전 조건 모두 운전 초기에 농축수의 고형물 함량에 큰 오차율을 보여 이러한 오차율로 인한 손실량들은 모두 운전초기 발생하는 분리막 표면에서의 겔층 형성으로 인한 것으로 판단되며, 초기 분리막 표면에 형성되는 겔층의 억제에 대한 연구가 좀더 진행되어야 한다고 사료된다.

3.3. 농축 실험에 따른 압력강하

폐 CMP 슬러리 농축 실험시 각 운전 조건에 따른 압력강하를 측정하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 5에

나타내었다. 공급수 압력을 22.1psi로 운전시 농축인자에 따른 압력강하는 농축인자 20 이상에서는 4에서 12psi로 급격히 압력강하가 일어났다. 농축수 고형물 함량이 10wt%되는 시점부터 급격한 압력강하가 나타났다.

29.4psi의 운전 조건에서는 운전 초기 압력강하가 3psi로 나타났고 농축인자 1에서 20사이에서 압력강하는 3부터 5.9psi로 서서히 상승하다가 농축인자 20 이후에는 6psi에서 13psi로 급격히 상승하여 22.1psi로 운전한 결과와 같은 시점에서 압력이 급격히 상승하였다.

세 운전조건에 대한 농축 실험 결과 운전초기에는 그리 큰 압력강하는 관찰되지 않았으며 22.1 그리고 29.4psi 운전조건에서는 농축인자 20에서 그리고 36.8 운전조건에서는 농축인자 25에서 압력강하가 크게 나타나는 시점으로 관찰되어 예상 폐 CMP 슬러리의 농축수의 고형물 함량이 약 10wt%가 되는 시점부터 폐 CMP 슬러리의 점도가 모듈내에서의 압력강하에 영향을 미칠 만큼 상승하는 것으로 나타났다. 압력강하의 분석결과 공급수 압력을 36.8psi로 운전하는 것이 다른 두 운전조건에 비해 압력강하가 적게 나타나는 것을 본 연구를 통해 확인할 수 있었다.

3.4. 여과수의 탁도 변화

운전조건에 따른 폐 CMP slurry의 분리막 실험시 여과수 탁도에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

22.1psi의 공급수 압력 조건에서는 새로운 시료를 투입하여 역세척을 실시한 후에 0.2~0.6NTU의 탁도를 나타내었으며 그 이후에는 0.2NTU의 이하의 안정적인 탁도 결과를 나타내었다. 29.4psi의 운전조건에서는 운전 초기(농축인자 1~7.5)에 22.1psi의 운전조건과는 달리 0.2~0.95NTU의 불규칙적인 탁도 결과를 나타내었으며 농축인자 7.5 이후에는 다시 0.2NTU이하의 탁도를 나타내었고 농축인자 30 이상에서 탁도가 상승하는 결과를 나타내어 22.1psi의 운전조건과는 달리 분리막의 탁도제거에 있어서 안정적인 결과를 보였다.

36.8psi로 운전한 조건에서는 다른 두 운전조건과는 달리 여과수의 탁도가 0.2NTU이하로 안정적인 탁도 결과를 나타내었다.

연구결과 본 연구에 사용된 PVDF분리막을 사용하여 폐 CMP slurry의 처리시 36.8psi에서 운전하는 경우에 여과수의 탁도는 안정적으로 0.2NTU이하로 나타남을 확인할 수 있었다.

3.5. 여과수의 TDS 변화

공급수 압력에 따른 TDS(Total Dissolved Solid)의 제거율을 알아보았다. 이에 대한 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 운전조건에 따라 TDS의 제거율에서 차이를 나타내었다. 22.1psi의 공급수 압력 운전 조건에서는 농축인자 1에서 14까지 약 30%의 제거율을 보였지만 농축인자 14에서 20까지 20%의 제거율로 낮아졌고, 농축인자 20 이상에서는 약 15 내지 18%의 제

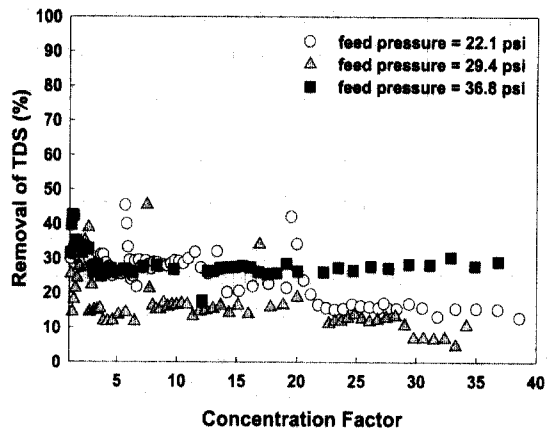


Fig. 7. TDS of permeate for concentration factor at different pressure.

거율을 나타내었다. 29.4psi의 운전 조건에서는 운전 초기 제거율이 증가를 하다가 농축인자 2.7 이상에서는 10내지 18%의 제거율을 나타내었고 농축인자 30 이상에서는 제거율이 10%이하를 나타내었다. 36.8psi의 운전조건에서는 다른 두 운전조건과는 달리 안정적인 제거율을 나타내었다. 운전초기 29.4psi의 운전조건과 같이 제거율이 30에서 40%를 나타내었지만, 농축인자가 증가함에도 불구하고 안정적으로 27내지 28%의 제거율을 나타내었다. 이는 탁도의 제거율과 상관관계가 있는 것으로 사료되며, 탁도가 낮은 경우에는 높은 TDS 제거율을 나타내고 탁도가 높은 경우에는 낮은 제거율을 나타내는 것으로 사료된다.

3.6. 농축수의 입자 크기 변화

폐 CMP 슬러리의 농축 실험 시 농축 후에 폐

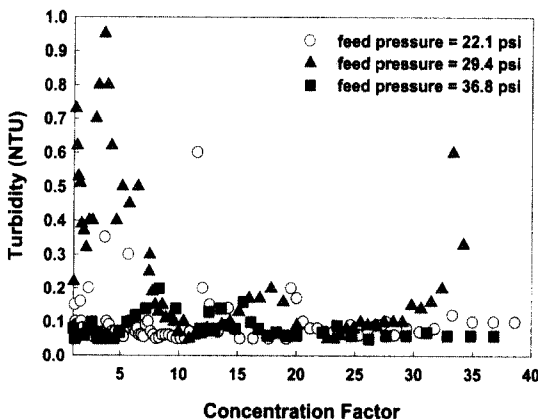


Fig. 6. Turbidity of permeate for concentration factor at different pressure.

Table 3. Comparison of particle size between before and after treatment for 0.5% used CMP slurry

운전 조건	고형물 함량(wt%)	평균 입자 크기(nm)
22.1psi	0.51	198.8
	19.7	200.1
29.4psi	0.51	201.2
	17.4	206.3
36.8psi	0.48	264.4
	17.7	267.6

CMP 슬러리 입자크기의 영향에 대하여 알아보고자 하였다. 이에 대한 결과는 Table 3에 나타내었다. 운전 조건에 따라 농축 전 사용된 0.5wt% 폐 CMP 슬러리의 입자 크기가 농축에 따라서 전반적으로 증가하는 것으로 나타났으나, 그 차이는 미미하였다. 22.1 그리고 29.4psi의 공급수 압력 조건에 사용된 초기 폐 CMP 슬러리의 입자크기에 차이가 없는 것으로 나타나 폐 CMP 슬러리의 입자크기가 플럭스의 영향에는 미치지 않은 것으로 판단되며, 본 연구 결과 폐 CMP 슬러리를 농축 후에 입자크기의 변화가 나타나지 않아 재사용의 가능성을 다시 한번 확인할 수 있었다.

4. 결 론

PVDF 한외여과막을 이용한 0.5wt% 폐 CMP slurry 농축 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

0.5wt% 고형물 함량을 가지는 폐 CMP 슬러리를 PVDF 한외여과막을 이용하여 18wt%까지 농축이 가능하였으며 공급수 압력은 36.8psi로 운전하는 것이 운전시간 측면과 플럭스 면에서 유리한 것으로 나타났다. 이때의 플럭스는 16~146LMH로 나타났다. 운전조건에 따른 specific flux 분석 결과 specific flux는 농축인자 1에서 15사이에서 약간의 차이를 보였고 농축인자 15이후에는 그리 큰 차이를 보이지 않은 것으로 나타났다. 농축수의 고형물 함량의 실측값과 예측값의 오차율은 농축인자 1에서 4사이에서 10에서 30%의 오차율을 나타내었고, 농축인자 4이후에는 10% 이하의 오차율을 나타내었다. 압력강하의 경우 36.8psi로 운전하는 것이 다른 두 운전조건보다 모듈 내에서의 압력강하가 적게 일어나는 것으로 나타났고

농축인자 25 이후 4~10psi의 압력강하가 일어났다. 여과수의 탁도는 0.2NTU 이하를 나타내었고 전기전도도는 농축이 진행됨에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 0.5wt% 폐 CMP 슬러리 입자 크기 분석 결과 농축 후 입자크기에는 그리 큰 차이를 보이지 않은 것으로 나타났다. 따라서 CMP의 물리적 특성이 크게 변화되지 않아 2차용도의 재활용이 가능한 것을 확인하였으며, 용수도 탁도를 0.2NTU이하를 나타내어 재활용 가능한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 숭실대학교 교내연구비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

- 산업자원부 (1999) 국제경쟁력 강화를 위한 반도체제조 청정공정 기술개발 전략수립(안).
- 홍성호, 오석환 (2002) CMP 폐액의 고액분리에서 응집제의 영향에 관한 연구. 대한상하수도학회지, 16(2), pp. 183-189.
- Chiofalo, V., (1998) *Copper metallization and CMP wastewater treatment*. Environmental exchange program, US-AEP.
- Iler, I.K., (1979) *Chemistry of Silica*. John Wiley and Son Inc., NY, NY.
- Semiconductor Industry Association (1997) *The national technology roadmap for semiconductors*. Semiconductor Industry Association.
- Small, R.J., Peterson, M.L., Gorman, A.M., and Chan, Z., (1999) *Post clean treatments and post CMP solutions for metal and particle removal from VLSI structure*. Semiconductor Fabtech. 8th Ed.