

Effect of Recycling Time on Stability of Colloidal Silica Slurry and Removal Rate in Silicon Wafer Polishing

Eun-Suck Choi and So-Ik Bae[†]

R&D Center, Siltron Inc., Gumi 730-724, Korea
(Received November 14, 2006; Accepted December 28, 2006)

연마 Recycling 시간에 따른 콜로이드 실리카 슬러리의 안정성 및 연마속도

최은석 · 배소익[†]

(주)실트론 기술연구소

(2006년 11월 14일 접수; 2006년 12월 28일 승인)

ABSTRACT

The stability of slurry and removal rate during recycling of colloidal silica slurry was evaluated in silicon wafer polishing. The particle size distribution, pH, and zeta potential were measured to investigate the stability of colloidal silica. Large particles appeared as recycling time increased while average size of slurry did not change. Large particles were identified by EDS (energy dispersive spectrometer) as foreign substances from pad or abraded silicon flakes during polishing. As the recycling time increased, pH of slurry decreased and removal rate of silicon reduced but zeta potential decreased inversely. Hence, it could be mentioned that decrease of removal rate is related to consumption of OH⁻ ions during recycling. Attention should be given to the control of pH of slurry during polishing.

Key words : Recycling, Slurry, Abrasive, pH, Zeta potential, Removal rate

1. 서 론

반도체 디바이스용 실리콘 웨이퍼(이하 실리콘 웨이퍼)는 크게 잉곳(ingot) 성장 → 슬라이싱(slicing) → 폴리싱(polishing)의 과정을 통해 제조된다. 폴리싱은 CMP(chemical mechanical polishing)로서 화학적 기계적 상호 작용에 의해 연마하고자 하는 재료를 평탄화하거나 제거하는 과정이다.¹⁻³⁾ 실리콘 웨이퍼를 평탄화하기 위하여 연마용 슬러리를 사용하는데, 그 구성은 연마 입자인 콜로이드 실리카(colloid silica)와 각종 캐미컬로 되어있다. 슬러리 연마 입자는 CMP 공정에서 기계적 작용에 의해, 각종 캐미컬은 화학적 작용에 의해 웨이퍼를 연마하고 평탄화 과정이 진행되는데, 캐미컬 효과⁴⁻⁶⁾는 pH 조정제, 산화제, 안정제 등의 첨가물에 의해 제공되고, 기계적 효과는 연마 패드와 웨이퍼 표면으로 유동하는 슬러리 내에 포함되어 있는 연마 입자 및 패드 등의 공정 조건 등에 의해 제공된다.

실리콘 웨이퍼 폴리싱 공정은 크게 1차 폴리싱과 2차 폴리싱 과정으로 분류된다. 1차 폴리싱에서는 이전 공정에서의 가공 손상 층의 제거와 평탄화를 위한 공정이고, 2차

폴리싱은 최종 웨이퍼의 평탄화와 거칠기를 감소시켜 경면화하는 공정이다. 2차 폴리싱은 최종 웨이퍼의 품질을 결정하므로 폴리싱에 사용하는 슬러리는 1회만 사용한다. 반면 1차 폴리싱은 공정 비용 등을 고려하여 실리콘 웨이퍼의 품질에 영향을 미치지 않는 범위에서 recycling하여 사용한다. 실리콘 웨이퍼를 연마할 때 슬러리 recycling 과정은 원하지 않은 효과에 의한 안정성 변화로 슬러리 내의 연마 입자인 콜로이드 실리카의 응집이 발생하는데, 슬러리의 안정성을 결정하는 것은 화학적 안정성과 밀접한 관련이 있다. 결국 화학적 안정성의 결여는 슬러리의 콜로이드 실리카의 분산 안정성 저하로 인한 응집이 발생할 수 있고, 실리콘 웨이퍼의 연마 속도에도 영향을 줄 수 있다.

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼의 1차 폴리싱 과정을 통해, 폴리싱에 사용되는 슬러리의 recycling 시간에 따른 안정성에 관하여 연마 입자의 입도 분포 및 안정성, pH, 제타 전위(zeta potential) 관점에서 평가하였고, recycling 과정 중 pH 변화와 wafer 연마 속도와의 상관 관계에 관하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 콜로이드 실리카가 연마 입자로 사용된 상용화된 실리콘 웨이퍼 연마용 슬러리인 Nalco 2371 (Rohm and Haas Co.)을 사용하여 1차 폴리싱 과정 동안

[†]Corresponding author : So-Ik Bae
E-mail : sibae@siltron.co.kr
Tel : +82-54-470-6097 Fax : +82-54-470-6283

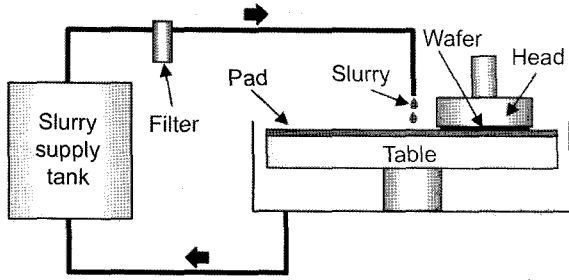


Fig. 1. Schematic diagram of slurry recycling process for silicon wafer polishing.

recycling을 하면서 연마 과정 중에 발생하는 슬러리의 안정성과 그에 따른 웨이퍼 연마 속도에 관하여 고찰하였다. 실험에 사용된 슬러리는 28 wt%의 콜로이드 실리카를 함유한 것으로서, 실리콘 웨이퍼 폴리싱을 위해 콜로이드 실리카의 함량을 2.5 wt%로 초순수와 혼합하여 사용하였다. Recycling 시간은 총 500분으로써 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. Fig. 1에는 실리콘 웨이퍼 연마 및 슬러리의 recycling 과정에 관한 개략도를 나타내었다. 먼저 슬러리 공급 탱크에서 슬러리가 공급되고 웨이퍼 연마 과정에 참여한 슬러리는 다시 슬러리 공급 탱크로 회수 및 공급되는 과정을 걸쳐 진행된다. Recycling 시간에 따른 슬러리 안정성을 분석하기 위한 시료는 슬러리 공급 탱크에서 필터를 통하여 웨이퍼로 공급되는 것을 채취하였다. 슬러리는 pH(HandyLab pH/LF12, Schott), 입도 및 제타 전위(ELS 8000, Otsuka Electronics), 주사전자현미경(scanning electron microscopy, ERAX-8000)과 EDS(energy dispersive spectrometer, Voyager3000)를 이용하여 평가하였다. 슬러리의 pH 변화에 따른 연마 속도 변화는 200 mm 실리콘 웨이퍼(p-type, (100))를 polishing machine(POLI-500, GNP Tech.) 통해 연마를 진행한 후 연마 전후 두께 측정(ADE 9500, ADE Corp.)을 통하여 확인하였다. 실리콘 웨이퍼 연마를 위한 상세한 연마 조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental Parameters of Polishing Used in This Study

Slurry	Commercial Nalco 2371 colloid silica
Pad	Suba 640
Flow rate	700 ml/min
Pressure	260 g/cm ²
Wafer size	200 mm, P-type silicon wafer
pH	9~12

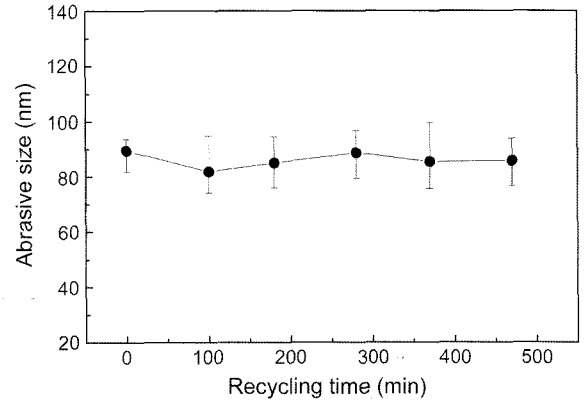


Fig. 2. Average abrasive size with recycling time.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 슬러리 recycling 시간에 따라 ELS 8000을 통해 분석한 콜로이드 실리카의 평균 입도 크기 변화를 나타낸 그래프이다. Recycling이 진행되는 동안 슬러리의 평균 입도 크기에는 다소 차이가 있으나 전체적인 입도 분포에는 차이가 없음을 알 수 있다. 웨이퍼 연마 과정 중 슬러리의 안정성이 저하되는 원인으로써 슬러리의 pH 저하 혹은 슬러리를 구성하고 있는 캐미컬의 분산 안정성 능력의 저하 등이 한 예이다.^{7,8)} 일반적으로 웨이퍼 연마용 슬러리는 연마 입자인 콜로이드 실리카와 각종 캐미컬, 초순수로 구성된다. 슬러리를 구성하고 있는 캐미컬은 슬러리 내의 콜로이드 실리카를 균일하게 분산시키고 화학적 작용에 의해 웨이퍼를 연마하는데 참여한다. 외부의 조건에 의해 슬러리의 화학적 안정성이 저하되면 콜로이드 실리카의 분산 안정성이 저하되어 균일하게 분산되어 있는 연마 입자는 응집이 되고 입도 크기는 증가하게 된다.⁹⁾ 하지만 1차 폴리싱을 진행하면서 recycling하는 동안 슬러리의 평균 입도 크기에는 변화가 없는 것으로 보아 recycling 하는 과정에서의 슬러리 화학적인 안정성은 비교적 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

슬러리 recycling 과정에 따른 ELS 8000에 의해 분석한 light scattering intensity distribution 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Recycling 과정 전(Fig. 3(a))의 입도 분포는 하나의 정규 분포를 보이고 있다. 100분(Fig. 3(b))까지 recycling 후에도 하나의 정규 분포만을 보인다. 하지만 180분(Fig. 3(c)) 이후의 입도 분포를 보면 하나의 정규 분포 외에 다른 거대 입자 입도 분포(O표)를 보이고 있고, Fig. 3(d)의 470분 동안 recycling 시간이 경과 되어도 그 분포는 여전히 보이고 있다. 이 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다. 실리콘 웨이퍼는 슬러리와 패드 그리고 웨이퍼와의 화학적 기계적 작용에 의해서 연마가 진행된다. 이 과정에서 연마된 웨이퍼 입자, 마모된 패드 등이 recycling 과정에서 슬러리로 유입되고, 이들에 의해 슬러리의 콜로이드 실리

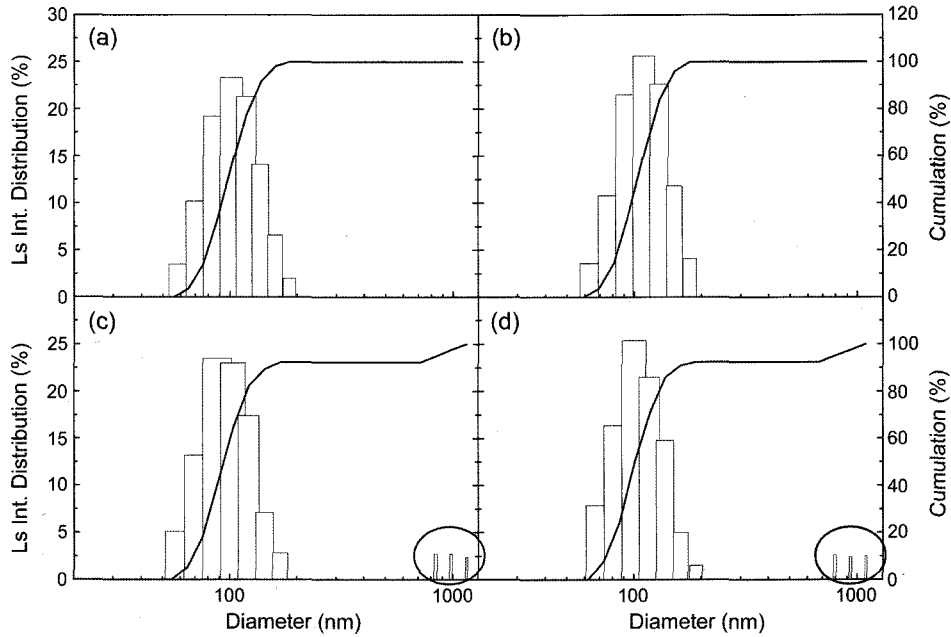


Fig. 3. Size distribution of slurry with various recycling time by light scattering intensity at (a) 0, (b) 100, (c) 180, and (d) 470 min.

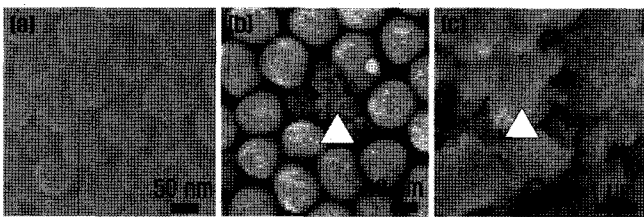


Fig. 4. Scanning electron microscope images of slurry with the recycling time at (a) 0 min, (b) 470 min, and (c) sludge deposited after 470 min recycling time.

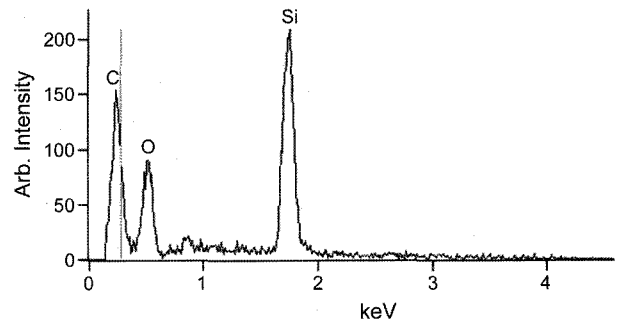


Fig. 5. Energy dispersive spectra of the sludge deposited after 470 min recycling time.

카 입자 안정성이 일부 저하가 예상이 된다. 유입된 불순물 중 마모된 패드는 콜로이드 실리카 입자와 결합하여 거대 입자를 형성하거나 자체가 거대 입자로서 존재하게 된다.

연마 입자 외에 슬러리 내부에 존재하는 거대 입자의 존재를 확인하고자 좀더 상세한 분석을 진행하였다. Fig. 4는 recycling 과정 전후와, recycling 후 슬러리 침전물의 주사 전자현미경 사진이다. 슬러리의 침전물을 분석하기 위해서 미세 그리드에 액상의 슬러리를 떨어뜨려 건조한 후에 진행하였다. Recycling 전 슬러리는 Fig. 4(a)의 사진처럼 약 90 nm 크기의 구형 콜로이드 실리카 연마 입자들이 잘 분포되어 있음을 알 수 있다. 하지만 Fig. 4(b)의 470분 recycling 한 후 슬러리의 경우 콜로이드 실리카 외에 이물질(△표)이 포함되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 4(c)는 470분 recycling된 슬러리를 채취하여 2~3시간 정도 방치 후의 침전물 형상이다. 이를 보면, 이전의 형상과는 다르게 구형의 연마 입자는 이물질과 혼재되어 그 형상을 파악하기가 힘들다. 이들은 대부분 연마 과정 중

에 발생한 부산물로서 실리콘 미립자 및 패드 성분으로 예측된다.

Fig. 5는 Fig. 4(c)의 침전물의 성분을 EDS 분석을 통해 분석한 결과이다. 침전물은 C, O, Si 성분 외에는 검출되지 않았다. 이들의 근원을 살펴보면 Si와 O는 슬러리의 연마 입자인 콜로이드 실리카와 연마된 실리콘 웨이퍼에 기인한 것이다. 실험에 사용된 패드는 주 성분이 폴리에스테르 및 폴리우레탄 계열로써 C, H, O 등의 원소로 구성되어 있어 C의 경로는 패드임을 알 수 있다. 결국 연마 부산물로서 검출된 이물질이 슬러리의 연마 입자, 연마된 실리콘 웨이퍼와 연마된 패드에 의해서 발생한 것임을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 슬러리 recycling이 진행되는 동안 슬러리의 제타 전위와 pH 변화를 나타낸 그래프이다. pH의 경우 recycling 시간이 지남에 따라 점점 감소하고 있음을 확인할 수 있다.¹⁰⁾ Recycling 시간 280분에서 pH가 증가한 것

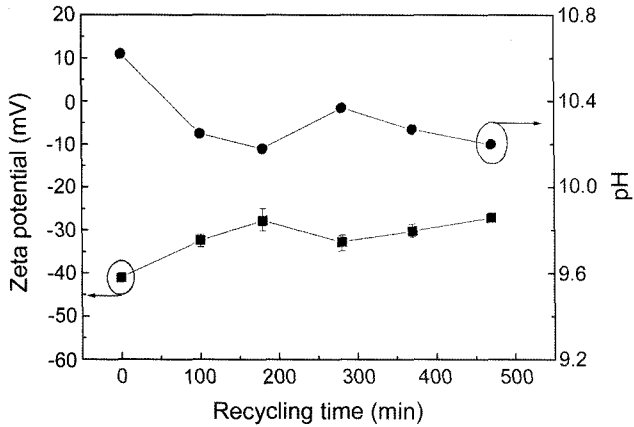


Fig. 6. Zeta potential and pH with the recycling time of slurry.

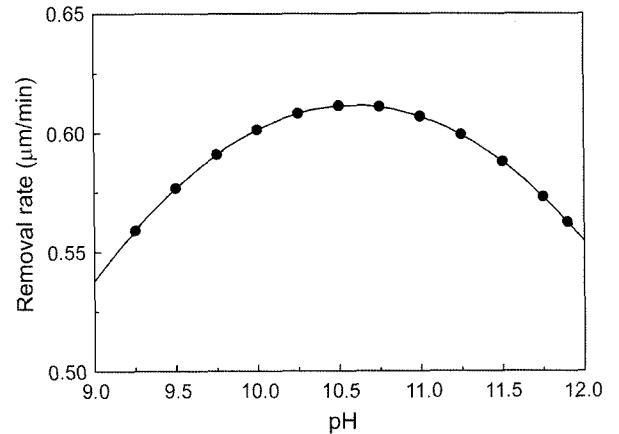


Fig. 7. The change of removal rates as a function of pH of slurry.

은 실험 방법에서 설명한 것처럼 250분 recycling 후에 총 슬러리의 50%를 배수하고 새로운 슬러리를 공급하였기 때문이다. 이후 recycling 시간이 지남에 따라 점점 슬러리의 pH는 다시 감소한다. pH 감소 원인은 연마 과정 중 발생한 부산물 및 연마 후 웨이퍼 린스 과정 후 초순수의 혼입으로 슬러리 전체의 캐미컬 농도가 낮아진 것과, 슬러리 내에 존재하는 OH⁻ 이온들이 실리콘 웨이퍼 표면의 Si와 결합하여 Si-OH 형태로 치환됨에 따라 OH⁻ 이온이 소진되기 때문이다. 이러한 pH의 감소는 Si와 결합할 수 있는 기회의 감소로 이어져 결국 웨이퍼의 연마 속도에도 직간접적인 역할을 하게 된다. 제타 전위의 변화는 pH 변화와 반대되는 양상을 보인다. 슬러리 연마 입자의 제타 전위 변화는 주변의 전하에 의해 의존하게 된다. 통상 콜로이드 실리카는 pH 변화에 따라 pH 4.5 근처에서 등전점(제타 전위가 0인 지점)을 갖고 그 이상에서는 음의 제타 전위 값을 갖는다. 콜로이드 실리카의 경우 입자 주변에 음전하를 띠고 있고 적정의 정전기적 반발력에 의해 슬러리 내에서 응집되지 않고 콜로이드 형태로써 분산되어 있을 수 있다. 제타 전위의 증가는 연마 입자 주변의 음전하를 감소시켜 연마 입자들이 서로 응집될 수 있는 확률이 높아지게 된다. 따라서 연마 입자가 적정의 반발력을 유지하고 응집을 방지하기 위해서는 적정 수준의 pH 유지가 중요하다.

슬러리 recycling 과정 중 발생하는 pH 감소와 실리콘 웨이퍼의 연마 속도에 관한 영향을 슬러리의 pH를 변화시키면서 연마 전후 웨이퍼 두께 측정을 통해 평가하였다. Fig. 7은 슬러리 pH 변화에 따른 연마 속도와의 관계를 나타낸 그래프이다. 웨이퍼 연마에 사용되는 슬러리의 초기 pH는 약 10.6으로써 낮은 쪽의 pH는 HCl을 첨가하면서, 높은 쪽은 KOH를 첨가하면서 조절하였다. Fig. 6에 설명한 것처럼 슬러리의 pH 변화는 슬러리 내의 OH⁻ 이온 변화를 의미한다. OH⁻ 이온은 실리콘 웨이퍼 표면의 Si와 반응하여 수산화층(hydroxide layer, Si-OH)이 형성

되고,⁸⁾ 이는 슬러리 내부로 용해되거나 연마 입자의 마멸 현상에 의해 제거가 된다. pH가 낮아짐에 따른 OH⁻ 이온의 감소는 연마 속도를 저하시키는 결과로 작용을 하게 된다. 반면 임계 pH 이상에서는 표면이 친수화되면서 높은 정도의 산화층(SiO₃²⁻)이 형성되어 오히려 연마 속도가 저하되는 현상을 보이게 된다.⁸⁾ Fig. 7에서 pH 변화에 따른 연마 속도 변화를 통해 최대 연마 속도는 약 10.6의 pH에서 최대 연마 속도 0.61 μm/min을 얻을 수 있었다. 따라서 슬러리를 recycling하여 웨이퍼를 연마할 때 슬러리의 안정성 즉, 콜로이드 실리카의 분산 안정성을 유지하고, 실리콘 웨이퍼의 높은 연마 속도를 확보하기 위해서는 적정 수준의 pH를 유지 관리하는 것이 중요하다.

4. 결 론

콜로이드 실리카로 구성되어 있는 실리콘 웨이퍼 CMP 용 슬러리를 이용한 폴리싱에서 recycling 시간에 따른 안정성과 웨이퍼 연마 속도와와의 관련성에 대해 고찰하였다. Recycling 시간에 따라 슬러리의 평균 입도 크기는 일정하게 유지되었다. 하지만 light scattering intensity distribution에 의한 분포를 살펴보면 100분 이상 recycling이 진행됨에 따라 연마 부산물의 유입으로 인해 거대 입자 분포가 나타났고, EDS 결과로부터 이는 연마 과정 중에 유입된 연마 패드 및 연마된 실리콘 입자와 콜로이드 실리카로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. Recycling 시간이 증가함에 따라 슬러리의 pH는 감소하는 반면, 제타 전위는 증가하는 경향을 나타내었다. pH의 감소는 슬러리 내의 OH⁻ 이온의 감소로 이어진다. 실리콘 웨이퍼의 연마는 OH⁻ 이온과 Si와의 화학적 결합과 콜로이드 실리카의 기계적 작용에 의해 진행이 되는데, 실리콘 웨이퍼 표면의 Si와 결합할 수 있는 OH⁻ 이온의 결핍은 웨이퍼의 연마

속도를 감소시키는 원인으로 하나의 작용한다. 그러므로 슬러리를 recycling하여 연마할 때, pH의 유지는 슬러리 내 콜로이드 실리카의 분산 안정성과 웨이퍼 연마속도를 일정하게 유지하는데 중요한 역할을 한다.

REFERENCES

1. R. K. Singh and R. Bajaj, "Advances in Chemical Mechanical Planarization," *Mater. Res. Soc. Bull.*, **27** [10] 743-51 (2002).
2. A. C. West, H. Deligianni, and P. C. Andricacos, "Electrochemical Planarization of Interconnect Metallization," *IBM J. Res. & Dev.*, **49** [1] 37-48 (2005).
3. S. B. Yeruva, C. W. Park, and B. M. Moudgil, "Modeling of Polishing Regimes in Chemical Mechanical Polishing," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **867** W5.9.1-6 (2005).
4. G. B. Basim and B. M. Moudgil, "Slurry Design for Chemical Mechanical Polishing," *KONA*, **21** 178-83 (2003).
5. B. J. Palla and D. O. Shah, "Stabilization of High Ionic Strength Slurries Using the Synergistic Effects of a Mixed Surfactant System," *J. Colloid Interface Sci.*, **223** 102-11 (2000).
6. B. J. Palla and D. O. Shah, "Stabilization of High Ionic Strength Slurries Using Surfactant Mixtures: Molecular Factors That Determine Optimal Stability," *J. Colloid Interface Sci.*, **256** 143-52 (2002).
7. V. E. Gaishun, O. I. Tulenkova, I. M. Melnichenko, S. A. Baryshnin, Y. A. Potapenok, A. P. Xlebokazov, and W. Strek, "Preparation and Properties of Colloidal Nanosize Silica Dioxide for Polishing of Monocrystalline Silicon Wafers," *Mater. Sci.*, **20** [2] 19-22 (2002).
8. D. Graf, A. Schnegg, R. Schmolke, M. Subren, H. A. Gerber, and P. Wagner, "Morphology and Chemical Composition of Polished Silicon Wafer Surfaces," *Electrochem. Soc. Pro.*, **99-22** 186-96 (1996).
9. H. G. Kang, T. Katoh, J. G. Park, U. Paik, and H. S. Park, "Influences of pH and Concentration of Surfactant on the Electrokinetic Behavior of a Nano-Ceria Slurry in Shallow Trench Isolation Chemical Mechanical Polishing," *J. Kor. Phys. Soc.*, **47** [4] 705-11 (2005).
10. J. H. So, S. H. Bae, S. M. Yang, and D. H. Kim, "Preparation of Silica for Wafer Polishing via Controlled Growth of Commercial Silica Seeds," *Kor. J. Chem. Eng.*, **18** [4] 547-54 (2001).