

# Electro-Membrane Deionization을 이용한 超純水 製造技術

포스코 홀스(주) 허명수 Mar/2000

## 1. 序論

半導體 素子の 微細化 高性能化가 進行됨에 따라 工程의 低溫化 高選擇性化 및 Silicon Wafer表面의 高淸淨化에 대한 要求는 더욱 더 嚴格해지고 있다.

Wafer 表面에 汚染物質로써는 微粒子, 有機物, 金屬, 自然 酸化 膜등이 LSI(Large Scale Integrated)의 超微細化 超高集積化에 阻害要因으로 作用하고 있다.

半導體 工程의 Ultra Clean化가 源,副資材, 環境, 製造裝備의 淸淨化로 進行되고 있으나 아직까지 滿足할 만한 水準에 이르지 못하고 있다.

「表1」 각 工程의 金屬 汚染 水準

工程	汚染源	汚染濃度(atoms/cm <sup>2</sup> )
Clean Wafer		10 <sup>9</sup>
Wet 工程 洗淨 Etching	藥品, 供給設備, 裝置 Cross Contamination	10 <sup>11</sup> ~ 10 <sup>12</sup>
Lithography	Photoresist 裝置	10 <sup>12</sup> ~ 10 <sup>13</sup>
Dry Cleaning	Cross Contamination	10 <sup>13</sup>
酸化, 擴散	Gas, Cross Contamination	10 <sup>13</sup>
Ion 注入	裝置	10 <sup>14</sup>

表-1」 각 工程의 金屬汚染 水準에서 보는 것과 같이 Dry etching이나 Ion 注入工程, 擴散爐의 爐材, CMP 工程에서 使用되는 Chemical이나 Slurry등에 의한 金屬汚染 및 微粒子 汚染이 많이 發生한다.

半導體 製造工程에 있어서 Wet Cleaning 工程이 10-20%以上을 차지하고 있다. 따라서 超純水 製造工程의 淸淨化에 대한 比重이 높을 수밖에 없다.

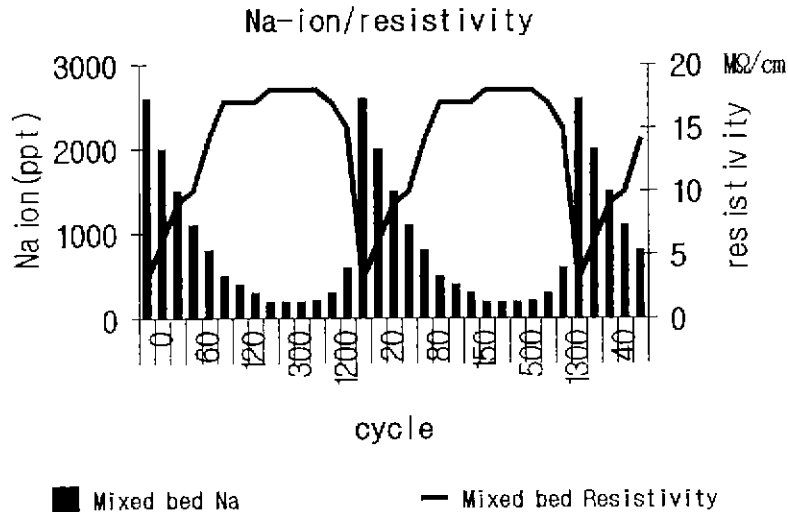
超純水 製造工程에서 첫째 均一한 品質維持를 위한 Free Maintenance System 둘째 빠른 半導體 工程變化 및 要求品質에 對處할 수 있는 Switchover System 셋째 Device의 超微細化 Process를 追求할 수 있는 Ultra Clean Plant 技術開發 넷째 低價 競爭力을 維持하기 위한 Total Cost Performance의 向上 및 Compact화가 要求되고 있다.

이러한 超純水 製造工程에서의 要求를 實現하기 위해 Mixed Bed Ion Exchange Unit의 對替設備인 Electro-membrane Deionization (EMDI)을 超純水製造 工程에 適用實驗을 行하였다.

表-2」와 같이 Wet Cleaning에 사용되는 超純水 製造工程에서 Ion Exchange Resin은 一定期間 사용한 후 Chemical 再生 工程이 要求되어 진다. 이온交換樹脂의 再生直前이나 再生한 後 超純水 生産初期에 Na-ion이나 Silica가 增加되고 Resistivity는 減少된다.

여기에서 增加된 Ion이나 Silica는 供給工程에 設置되어있는 Non Regeneration Polisher Resin에 의해 어느 정도 除去되고 있으나 要求되는 均一한 品質維持가 어려우며 一部 汚染物質이 Wafer로 轉移되어 汚染物質로 作用하게 된다.

表-2 再生前後 Na-ion과 Resistivity 변화

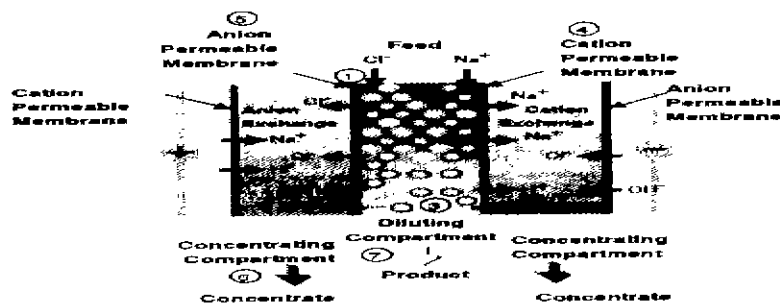


## 2. Electro-Membrane Deionization(EMDI) 構成과 原理

EMDI System은 「Figure-1」에서와 같이 Cathode와 Anode사이에 양이온交換膜(Cation-Exchange Membrane), Mixed Ion Exchange Resin을 充進한 Spacer, 음이온交換膜(Anion-Exchange Membrane)이 竝列로 排列되어 있다.

이렇게 排列된 Spacer와 稀釋室(Dilute Compartment), 濃縮室(Concentrate Compartment)로 이루어져 하나의 Cell을 構成한다.

Figure-1 Electro-Membrane Deionization



稀釋室(Dilute Compartment)에 流入된 源水中 양이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ , ...)은 電氣的 位置 Energy差로 陰極쪽으로 移動하고 양이온交換膜을 通過하여 濃縮室(Concentrate Compartment)에서 除去된다.

같은 方法으로 稀釋室(Dilute Compartment)에 流入된 源水中 음이온( $\text{Cl}^-$ )은 電氣적 位置 Energy差로 陽極쪽으로 移動하고, 음이온交換膜을 通過하여 濃縮室에서 除去된다.

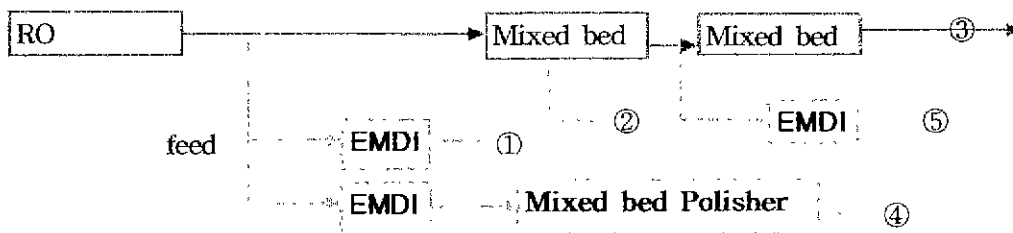
결국 稀釋室(Dilute Compartment)에 流入된 源水中  $\text{H}_2\text{O}$ 만 남게되어 超純水を 製造 할 수 있다. Spacer에 充進한 Mixed Ion Exchange Resin은 既存의 Mixed Bed와 달리 Transfer 作用으로 이온의 移動을 원활하게 하여 電流의 흐름과 脫鹽 效率을 增加시킨다.

直流 電流에 의해 稀釋室(Dilute Compartment)의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 電氣分解되어  $\text{H}^+$ 기와  $\text{OH}^-$ 로 解離되고 稀釋室에 充進된 Mixed Ion Exchange Resin( $\text{R}-\text{Na}^+$ ,  $\text{R}-\text{Cl}^-$ )을  $\text{R}-\text{H}^+$ 와  $\text{R}-\text{OH}^-$ 로 電氣的 再生을 하여 Chemical 再生工程을 거치지 않고 連續的으로 超純水を 生産 할수있다.

### 3. 實驗

1997年 11月 10日~1998年4月까지 MDI(membrane Deionization HaJI社 開發品) 및 CDI (Continuous Deionization U.S Filter社(美國))를 同時 設置하여 24時間 無停止 連續 運轉 實驗을 實施하였다. 1999年 12月 1日~2000年 2月까지 E-Cell(Asahi Glass社(日本))을 設置하여 24時間 無停止 連續 運轉으로, 그 性能(Resistivity, TOC, Silica, Metal ion)과 適用 位置別 品質을 比較 評價 하였다.

#### 가) EMDI 設置 位置別 比較分析



#### 나) 運轉 條件

- ① EMDI에  $5-10\mu\text{s}/\text{cm}$  RO Water를  $1\text{m}^3/\text{hr}$ 로 供給(5% Reject)하여 400時間 동안 無停止 連續 運轉 하였다.
- ② 既存 Mixed bed Deionizer에  $5-10\mu\text{s}/\text{cm}$  RO Water를 供給 하였다.
- ③ 既存方法으로 RO Water( $5-10\mu\text{s}/\text{cm}$ )를 Mixed bed Deionizer와 Mixed bed Polisher (Regeneration type)에 供給 하였다.
- ④ EMDI 處理水를 Mixed bed Polisher(Regeneration type)에 供給하였다.
- ⑤ Mixed bed Deionizer 處理水를 EMDI에  $1\text{m}^3/\text{hr}$ 로 供給(5% Reject)하며 400時間 無停止 連續 運轉 하였다.

다) 測定器機 및 測定 方法

- ① Resistivity : Thonton In-line monitoring
- ② TOC : Anatel A-1000 In-line monitoring
- ③ Silica : 5000Series HACH In-line monitoring
- ④ Metal : 減壓 赤外線 濃縮sample ICP-MS

#### 4. 性能 平價

『表3 Resistivity 比較評價』에서

가) EMDI을 Start한 後 Resistivity가 持續的으로 上昇하여 30分 後 平均 17.5-17.8MQ/cm로 一定하게 維持 되었다.

나) 既存의 Mixed bed Deionizer는 平均 66時間 可動後 Chemical 再生工程이 要求되며 Chemical 反應工程 後 3時間 동안 Resistivity가 持續的으로 上昇한 後 平均 16.5MQ/cm 供給 되고있다.

다) Mixed bed Deionizer의 生産水를 Mixed bed Polisher(Regeneration type)에 供給 하여 再處理時에도 120-200時間 可動後 Chemical 再生工程이 要求되었으며 Chemical 反應 工程 後 Mixed bed Deionizer와 같이 Resistivity가 持續的으로 上昇하여 3時間 後 平均 17.5MQ/cm로 供給된다.

라) EMDI 生産水를 Mixed bed Polisher(Regeneration type)에 供給하여 再處理해본 結果 Resistivity가 平均 17.9MQ/cm로 370時間동안 無停止 連續運轉 後 Chemical 再生工程이 要求 되었다. Chemical 反應工程 後 Mixed bed Deionizer와 같이 3時間 동안 Resistivity의 上昇時間이 必要하였다.

마) Mixed bed Deionizer의 生産水를 EMDI에 供給하여 再處理해본 結果 EMDI에서는 Mixed bed Deionizer와 關係없이 400時間이상 無停止 連續運轉 結果, Resistivity가 平均 17.9MQ/cm로 一定하게 維持되었다.

表-3 Resistivity 比較評價

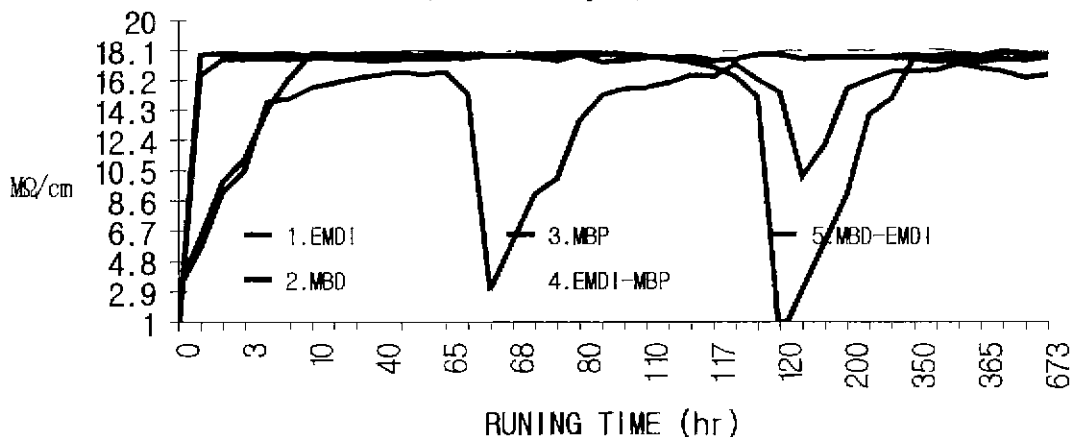


表-4 Metal 比較評價

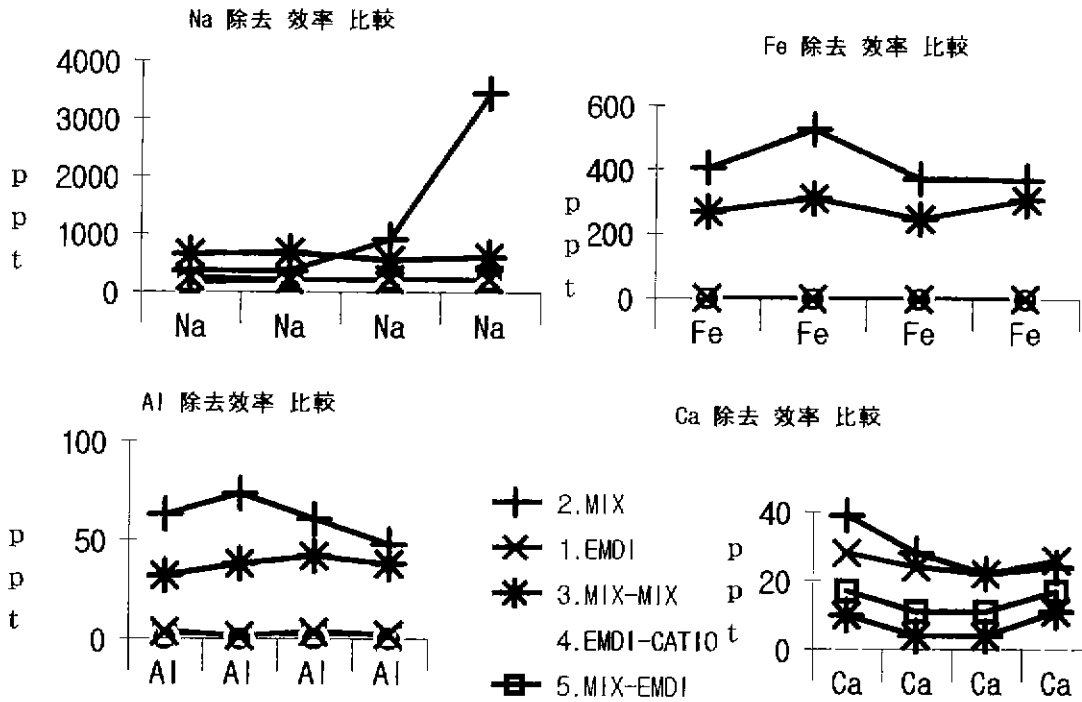


表-5 Flow Diagram別 Metal 比較評價

FLOW DIAGRAM	Res MS/cm	SiO <sub>2</sub> ppb	TOC ppb	Fe ppt	Al ppt	Ca ppt	Na ppt
RO → EMDI	17.8	10	28~ 34	1-2	2-4	20- 30	200
RO → Mixed bed	3 ~ 16.5	7~20	28- 34	300- 700	30- 70	10- 20	200- 3000
Mixed bed → Mixed bed	15~ 17.5	5-10	15-30	200- 300	30- 45	4- 10	100- 3000
EMDI → Mixed bed	15~ 17.5	5-10	10-20	200- 300	30- 45	4- 10	100- 3000
Mixed bed → EMDI	17.8	5-7	10~ 20	1-1.5	0.5-1	20- 30	150
EMDI → Cation bed	10~ 13	10	10~ 20	0.1- 0.2	0.2	0.00	3
Cation bed → EMDI	17.8	2	20~ 30	1-2	2-4	20- 30	200
UV → EMDI	17.8	10	3	1-2	2-4	20- 30	200

\* Anion Resin 再生用 4%NaOH에는 金屬 水酸化物이 300-400ppm 存在하며 金屬水酸化物이 Anion Resin 表面에 汚染 되었다가 Air Mixing후 Cation에 一部는 吸着되고 一部는 通水初期 生産水を 汚染시킨다.

\* EMDI는 Ca, Mg-ion의 除去效率이 Mixed bed보다 떨어지는 現象을 볼 수 있으나 配管 및 EMDI를 構成하고 있는 Material에서 溶出되는 것으로 推定된다

『表-4, Metal 比較評價』와 『表-5 Flow Diagram別 Metal 比較評價』에서

가) Na, K-ion 除去效率

- ① EMDI 生産水와 Mixed bed 生産水를 EMDI에서 再處理時 Na-ion이 200ppt로 一定하였다.
- ② Mixed bed 生産水와 Mixed bed 生産水를 Mixed bed polisher에서 再處理時는 이온 交換樹脂의 再生週期에 따라 Na-ion이 200-3000ppt로 變化되었다.
- ③ EMDI 生産水를 Cation(NRP)으로 再處理時 Na-ion이 1-3ppt 低濃度を 維持하였으나 Resistivity 10-13MΩ/cm로 減少된다.

나) Fe, Al-ion 除去效率

- ① EMDI 生産水の Fe-ion 1-2ppt, Al-ion 2-4ppt Mixed bed 生産水를 EMDI에서 再處理時 Fe-ion 1-1.5ppt Al-ion 0.5-1.5ppt로 一定하였다.
- ② Mixed bed 生産水와 Mixed bed 生産水를 Mixed bed polisher에서 再處理時는 이온 交換樹脂의 再生週期에 따라 Fe-ion 300-700ppt Al-ion 30-70ppt로 變化되었다.
- ③ EMDI 生産水를 Cation(NRP)으로 再處理時는 Fe-ion 0.1-0.2ppt로 低濃度を 維持하였다.

다) Ca-ion 除去效率

- ① EMDI 生産水와 Mixed bed 生産水를 EMDI에서 再處理時에도 Ca-ion이 20-30ppt였다.
- ② Mixed bed 生産水는 再生週期에 따라 多少 差異는 있으나 Ca-ion은 10-20ppt와 Mixed bed 生産水를 Mixed bed polisher에서 再處理時 Ca-ion 4-10ppt로 EMDI 生産水보다 低濃度を 보였다.(配管 및 部品에서 溶出 可能性)
- ③ EMDI 生産水를 Cation(NRP)으로 再處理時, Ca-ion이 0.2ppt 低濃度を 維持하였다.

라) TOC 除去效率

- ① TOC 濃도가 200ppb RO 生産水를 EMDI와 Mixed bed 에 供給하여 TOC 濃度を 測定한 結果 28-34ppb로 同一하였다.
- ② TOC 濃도가 200ppb RO 生産水에 254nm波長の UV를 設置하고 EMDI와 Mixed bed 에 供給하여 TOC 濃度を 測定한 結果 3ppb로 TOC 除去效率이 增加되었다.

마) Silica 除去效率

- ① Silica 濃도가 1.5ppm RO 生産水를 EMDI에 供給하여 Silica 濃度を 測定한 結果 10ppb를 維持 하였다.
- ② Silica 濃도가 1.5ppm RO 生産水를 Mixed bed에 供給하여 Silica 濃度を 測定한 結果 Chemical 再生週期에 따라 7-20ppb로 變化되었다.
- ③ Silica 濃도가 1.5ppm RO 生産水를 Cation으로 前處理하고 EMDI에 供給하여 Silica 濃度を 測定한 結果1-2ppb로 減少하였다.
- ④ Silica 濃도가 1.5ppm RO 生産水를 Cation으로 前處理하고 EMDI에 供給하여 Silica 濃度を 測定한 結果 Chemical 再生週期에 따라 1-7ppb로 減少하였다.

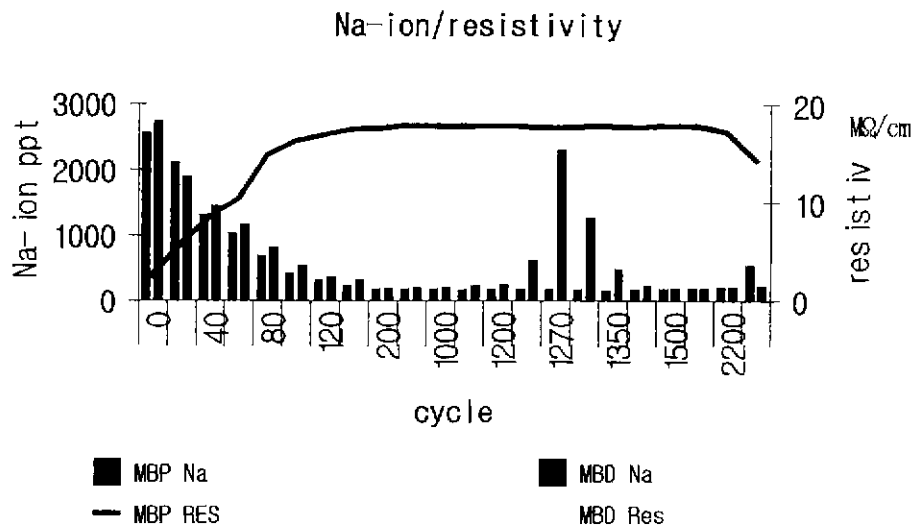
## 5. 結果 및 考察

### 5-1. MAKE-UP System Application

『表-6』에서 RO Water를 Mixed Bed와 Mixed Bed Polisher를 竝列로 使用時는 Trouble를 減少시키거나 延長하는 方法으로 使用할 수 있으나, Trouble를 완전히 除去할 수 없다.

實驗結果에 따르면 RO→Softener→UV→EMDI와 같이 構成할 때 가장 좋은 結果를 얻을 수 있다.

表-6 RO→Mixed Bed→ Mixed Bed Polisher시 Water Quality



### 5-2 UPW(Ultra Pure water) Service System Application 可能性 및 問題點

『表-7』에서 UPW TANK의 汚染源으로 補充水(2nd RO WATER)가 作用하며 이로 인해 UPW Service Polishing System의 交替週期가 決定된다.

表-7 UPW Service tank water quality

2nd RO WATER								UPW TANK								polishing								POU										
Na	Al	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Na	Mg	Al	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu
176	1.1	4	1	10	1	1	7	44	<1	<1	1	1	<1	1	<1	<1	1.48	0.00	0.11	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
364	1.3	3	1	5	0	1	6	37	<1	<1	1	2	<1	1	<1	<1	1.60	0.00	0.13	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
262	4	1	0	2	0	2	14	51	<1	<1	1	2	<1	<1	<1	<1	1.50	0.00	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
318	12	7	0	2	2	2		44	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.51	0.00	0.11	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
310	4	4	1	3	1	1	5	46	<1	<1	1	<1	<1	<1	1	<1	1.20	0.00	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
374	4	5	1	3	1	1	7	32	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.20	0.00	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
314	5	2	1	4	1	0.8		23	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.50	0.00	0.10	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

unit : ppt (蒸發濃縮 ICP-MS)

『表-8』에서 Anion NRP(Non Regeneration Polisher)와 Mixed NRP(Non Regeneration Polisher) Bottle 交替時 TOC, Metal ion, Particle 등變化가發生한다. 洗淨條件에 따라若干의差異가 있으나 當社 條件에서 分析한 結果 144時間 以上 Rinse가 必要하며 Metal ion 중 Al은 長時間동안 持續的으로 溶出되고 있다는 것을 알 수 있다.

表-8 Non Regeneration Polisher Bottle 時間別 洗淨狀態 分析

unit : ppt (蒸發濃縮 ICP-MS)

	Na	Al	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
2時間	1.58	0.53	0.27	<0.01	0.59	0.03	<0.01	<0.01
8時間	0.96	0.80	0.30	<0.01	1.02	0.03	0.07	0.15
14時間	0.97	0.49	0.20	<0.01	0.55	0.03	<0.01	<0.01
24時間	1.10	0.53	0.22	<0.01	0.75	0.03	0.03	<0.01
48時間	0.97	0.37	0.16	0.02	0.55	<0.01	0.02	<0.01
72時間	1.00	0.29	0.07	<0.01	0.35	0.03	<0.01	<0.01
96時間	1.15	0.17	0.03	<0.01	0.13	<0.01	<0.01	<0.01
120時間	1.12	0.15	<0.01	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	<0.01
144時間	1.20	0.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

따라서 半導體 製造工程의 Non Regeneration Polisher Bottle은 小型 Bottle로 多數를 設置하고 年中 交替되고 있어, 넓은 Space가 要求된다.

따라서 Non Regeneration Polisher Resin의 交替週期를 Maximize 할 수 있는 方案으로 EMDI System의 適用與否에 대해 檢討가 進行되고 있으며 이때 EMDI System 使用되는 모든 Material에 嚴格한 規制가 要求 될 것이다.

Membrane, Mixed Ion의 材料로 Semiconductor Grad Resin을 使用되어야 하며 Space와 Pipe는 PVDF 또는 Teflon材質의 選擇과 製作 및 加工에서 많은 汚染物質과 接觸함으로써 充分한 洗淨後 組立이 必要하다. 또한 設置時에도 充分한 洗淨作業이 이루어진 後에 EMDI System의 運轉이 可能하다.

### 5-3 Manufacturing Application

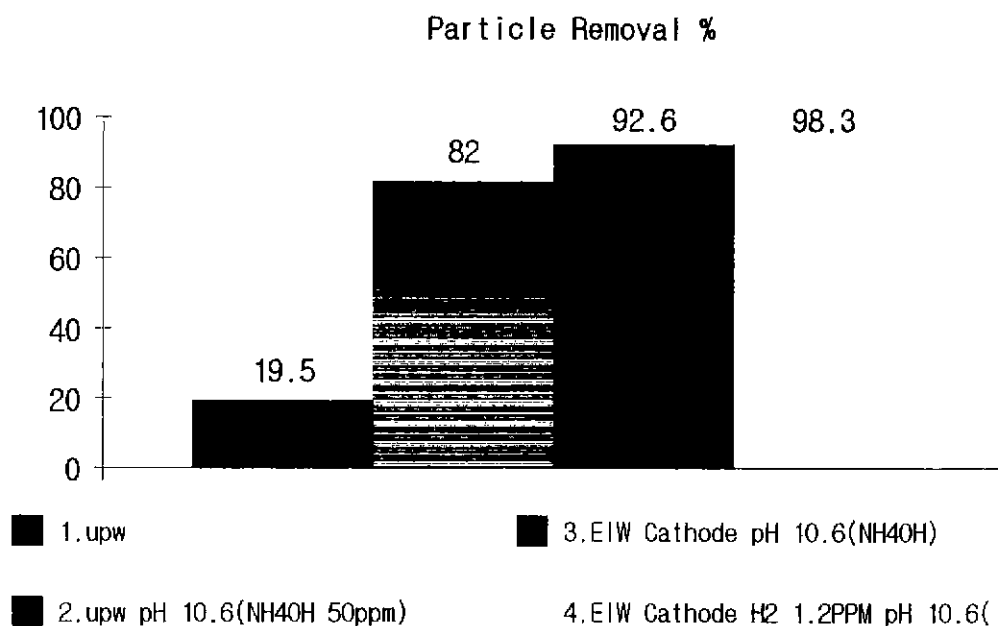
『表-9』과 『表-10』에서 EMDI Technology를 應用하여 Cathode Water와 Anode Water 를 半導體 洗淨工程인 RCA Cleaning Process에 洗淨效果를 維持 또는 向上시키고, Chemical 使用量を 顯著히 減少시키는 代替 Solution으로 開發하고, 洗淨效果를 極大化하는 裝備의 適用이 日本이나 國內에서 活潑히 推進되고 있다.

가) 超純水에 直流電壓을 加하여 이온의 移動에 의해 多様な 範圍의 pH 및 酸化/還元 電位(ORP(Oxidation Reduction Potential))를 가진 酸/알카리 電解水를 生成시키고 이 電解水를 半導體 洗淨工程에서 代替 Solution 適用하는 實驗이 進行되고 있다.

나) 酸/알카리 電解水에 水素/Ozone Gas를 溶存시켜 半導體 洗淨工程인 RCA Cleaning Process에 洗淨效果를 維持 또는 向上하고 Chemical 使用量を 減少시키는 代替 Solution으로 開發되고 있다.

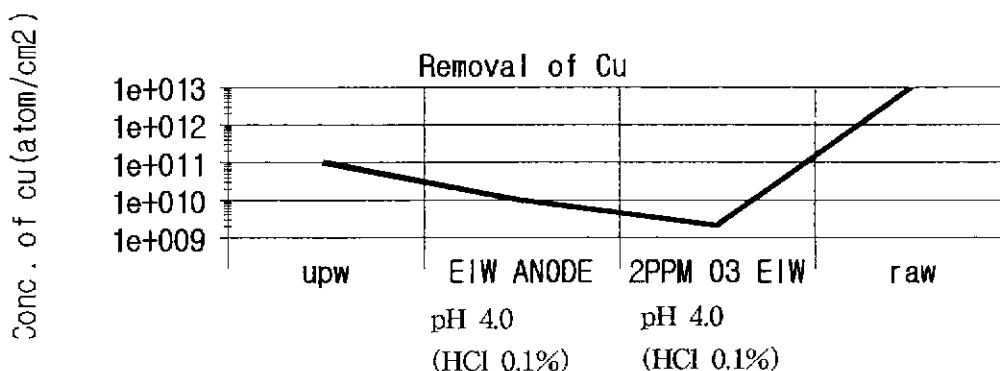


表-9 Particle Removal by Alkaline Solution



**Wafer Preparation:**  
 Si Wafer was Treated with  $O_3$  -Water to form Oxide Surface.  
 $Al_2 O_3$  (<1 $\mu m$ ) Particles were Adhered by Dipping in Suspension.  
**Initial Particles** : 40,000~50,000 per Wafer  
**Cleaning** : Spin(500 rpm)  $\times$  3min with Fine Jet or(Megasonic13.5W/cm<sup>2</sup>60Sec)

表-10 Removal of Cu Contamination by Acidic Solution



**Wafer Preparation:** Si Wafer was Dipped(3min) into Cu Solution(10ppm) after DHF Cleaning  
**Cleaning** : Spin(500 rpm)  $\times$  3min

## 6. 結論

最新의 EMDI Technology는 Modular화된 Stack과 Rack(stack- and-rack)을 價用하여 超純水工程의 擴張時 無停止 狀態에서 擴張 設置 및 維持補修가 可能하다.

容量에 맞는 最上의 Stack數量만 求入하여 設置하였다가 向後 容量 增加 要求時 Stack만 追加로 求入하여 設置하면 되도록 設計 및 施工함으로써 半導體 産業과 같이 빠른 工程 變化 및 要求品質에 對處할 수 있는 Switchover System에 適用이 可能하게 되었다.

EMDI 技術은 Water Quality를 均一하게 維持管理 및 向上시켜 工程의 安定性を 確報하고 化學藥品 使用이 없는 工程으로써 環境 汚染源 및 Chemical 安全 事故를 根源的 遮斷함과 同時에 超純水 工程의 單純化로 全般的인 關聯 費用들을 줄여 줄 것이다.

EMDI技術은 MAKE-UP 및 UPW Service System, Manufacturing Application에도 폭넓게 適用이 檢討되고 있다.

### 參考 文獻:

- 1) Ganzi, G. G., Y. Egozy, A. J. Giuffrida, and A. D. Jha (1981) High Purith water by Electrodeionization : Performance of Ionpure™ Continuous Deionization System ; Ultrapure Water, 4(3):43-50
- 2) Ganzi, G. G. (1988) : Electrodeionization for Hihg Purity Water Production; AIChE Symposium Series, New Materials and Process for Separation, K. K. Sukar and D. R. Ltyod Eds , New York, N.Y., 84 (251):73-83
- 3) Hango, R. A., and J. L. White (1990) : Semiconductor Pure Water Polishing : A New Approach ; Ninth Annual Semiconductor Pure Water Confrence Transcripts, Santa Clara, CA, p. 90-120
- 4) Parise, P L, B. S. Parekh, and G. Waddington (1990) : The Use of Ionpure Continuous Deionization for the Production of Phamaceutical and Semuconductor Grade of Water Expo '90-East Conference of Hihg Purity Water. Philadelphia, PA, p.63-87
- 5) Dissolved Gas Controlled UPW Production System for Future Wet Cleaning process (Kurita water Industries Ltd)
- 6) Wiegler, N., and C. Anderson(1990):Removal of Tri-halo-methanes by Means of Active Carbon Bed and UV Light, Ninth Annual Semiconductor Pure Water Conference Transcripts, Santa Clara, CA, P. 121-149
- 7) Hango, R.A.(1988): Optimization of Membranes in High Purity Water Systems for Scmicuonductor Manufacturing; the Journal of Environmental Sciences, 31(4):49-53
- 8) Hango, R.A.(1987); DI Water Polishing Experience and System Performance Microcontamination, 5(9):50-80
- 9) Hango, R.A. and J.L. White(1990): Semiconductor Pure Water Polishing: A New Approach, Ninth Annual Semiconductor Pure Water Conference Transcripts, Santa Clara, CA, P.90-120