

# 반도체 공정 가스에 따른 가스의 초고순도화

진 영 모\* 현 영 철\*

## 〈요 약〉

반도체 가스의 순도에 따라 반도체 박막의 특성이 좌우되기 때문에 현재의 고순도 가스에서 초고순도 가스로 사용하여야 한다. 최근 반도체 공정기술은 화학증착법으로 많은 특수 가스를 사용하는데 이런 가스들은 사전에 가스에 대한 전문 지식과 기술을 충분히 이해한 다음 사용 하여야만 고성능화 공정기술이 가능하다.

반도체용 가스는 회로의 집적도가 높아짐에 따라 요구되는 가스의 품질이 점점 고순도화되고 있다. 따라서 현 반도체 공정에 사용되는 가스 순도를 초고순도화 시켜야만 초고집적 소자인4M DRAM, 16M DRAM, 64M DRAM 제품 개발 및 제조가 가능하다. 다시말해서 공정에 따른 주변조건이 이루어져야 만 반도체 산업이 크게 신장 할 수 있다. 최근 반도체 공정 기술로는 플라즈마 (Plasma), 드라이에칭 (Dry etching),CVD (Chemical Vapor Deposition), MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), Ion Implantation, EPI 공정으로 거의 대부분 공정 가스가 가연성, 폭발성, 독성, 부식성 이기 때문에 한번 취급을 잘못하면 막대한 인명 및 재산 피해를

## 목 차

- I. 반도체용 가스의 품질 기준
- II. 고순도 가스 사용 이유
- III. 반도체용 가스의 안전과 위생
- IV. 가스의 허용농도
- V. 결론

\*공정장비운용실 연구원

입히므로 취급상 특별한 주의를 요하고 사전에 가스의 전문 지식과 기술을 충분히 이해한 다음 사용하여야 한다.

〈표 1〉은 현재 연구소에 설치한 공정별 가스 종류이다.

〈표1〉 반도체 공정별 사용 가스

| 공정명                 | 사용가스  |
|---------------------|---|
| RTP (급속열처리)         | N2, Ar, Ar -H2 (forming gas)                |
| 산화막                 | O2, HCL                                     |
| 질화막                 | NH3, Ar, N2                                 |
| LPCVD(저압증착)         | SiH4, SiH2CL2, PH3, BCL3                    |
| 산화막                 | N2O, O2, No                                 |
| 질화막                 | SiH4, SiH2CL2, NH3, N2                      |
| POLY SILICON        | SiH4, SiH2CL2, H2, N2                       |
| BPSG                | BCL3, B2H6, N2                              |
| PSG                 | PH3, N2                                     |
| PECVD               | SiH4, PH3, NF3, WF6, H2, N2, Ar, N2O        |
| 텅스텐 실리사이드           | WF6, H2                                     |
| SPUTTER             | Ar  |
| DRY ETCHING (건식 식각) |   |
| 산화막, 질화막            | CF4, CHF3, CH2F2, C2F6, H2, O2              |
| POLY Si             | NF3, CF4, CL2, CCL4, SF6, H2, CBrF3, CCL2F2 |
| AL                  | SiCL4, BCL3, CF4, CL2, CCL4, H2, O2, Ar     |
| TUNGSTEN            | CF4   |
| 확산                  | AsH3, PH3, POCL3, B2H6, BCL3, O2, H2, Ar    |
| 이온주입                | AsH3, PH3, BF3, H2, N2                      |
| 산화                  | O2, H2, HCL                                 |
| 캐리어 가스              | H2, He, N2, O2, Ar, CL2                     |

— : 특수가스

품질 규격을 정하여 놓고 공급자는 가스 품질 규격을 보고 가스를 생산하고 사용자는 SEMI 규격 기준을 보고 선정 한다.

1983년 초에는 규격기준 건수가 14종류 22 건이었으나, 반도체 공정기술 개발로 지금은 40 종류 약 100건의 가스가 반도체 제조 공정 라인에 사용되고 있으며 이러한 가스들로 태양전지, 화합물 반도체, 광소자, 감광제 ... 등 여러가지 소자 개발에 널리 사용하고 있다.

### 1. 반도체급과 U.H.P (Ultra High Purity)급 구분

범용가스 질소와 산소에 대한 등급별 순도를 〈표 2〉에 나타내었다.

〈표2〉 VLSI 등급 및 UHP 등급별 품질 기준

| 가스    | 등급          | N2            |            |           | O2       |        |
|-------|-------------|---------------|------------|-----------|----------|--------|
|       |             | CARRIER GRADE | VLSI GRADE | UHP GRADE | VLSI     | UHP    |
| 종류    | 순도          | 99.999%       | 99.994%    | 99.999%   | 99.9854% | 99.99% |
| 불순물   | N2          | -             | -          | -         | 30       | 50     |
|       | N2O         | -             | -          | -         | 1        | -      |
|       | O2          | 3             | 0.5        | 0.1       | -        | -      |
|       | H2O         | 1             | 1          | 1         | 2        | 1      |
|       | CO+CO2      | -             | -          | -         | -        | -      |
|       | CO          | 2             | 0.5        | 0.1       | 1        | -      |
|       | CO2         | 1             | 0.5        | 0.1       | 1        | -      |
|       | THC(as CH4) | 1             | 1          | 0.1       | 1        | 1      |
|       | H2          | 2             | 2          | 0.3       | -        | -      |
|       | Ar          | -             | -          | -         | 100      | -      |
| Kr    | -           | -             | -          | 10        | -        |        |
| 불순물   |             | *             | *          | *         | *        | *      |
| TOTAL |             | 10            | 5.5        | 1.7       | 146      | 52     |

## I. 반도체용 가스의 품질 기준

미국은 반도체용 가스를 SEMI (Semiconductor Equipment Material Institute) 조직에서 가스마다

두 가스를 비교하면 질소의 경우 산소 함유량이 0.1 ppm 이산화탄소 함유량이 0.1 ppm 으로서 불순물 농도가 점점 감소되지만, 산소의 경우는 불순물 종류가 명시되어 있기 때문에 순도면에서 반도체용 VLSI 급 보다 1 Order

높은것이 U.H.P (초고순도)급 이다.

### 2. 불순물 설정 증가

1970년대 중반부터 반응성 이온 식각 (RIE : Reactive Ion Etching) 기술이 개발되면서 식각공정은 건식 식각으로서 박막을 수직 가공할 수 있는 특징을 갖고 있다. 최근에는 식각 공정 기술도 현 plasma 에서 laser etching 으로 전환하고 있는 추세이다.

그밖에 실리사이드, BPSG, PSG 공정으로 SF<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>, SiF<sub>4</sub>, WF<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> 가스가 나오면서 점점 고순도 가스를 택하여야 한다. 이러한 가스중 CF<sub>4</sub> 가스 순도를 보면 99.94%에서 99.99%로 순도 1 Order 증가된 가스를 생산하고 있다.

### 3. 공정별 비저항치 표시

SiH<sub>4</sub>, SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>가스는 에피택셜(Epitaxial)공정 후에 피층 두께의 비저항치를 측정할 값이 가스의 품질 기준이다. 전기적 특성 100Ωcm이상은 에피 공정에 적용되고 그 보다 높은 2500Ωcm값은 텅스텐 실리사이드 또는 MOCVD(Metal Organic CVD)공정에 사용한다.

SiH<sub>4</sub>가스의 초고순도를 사용하려면 전기적 특성 2500Ω값으로 선택한다. 반도체 공정에서 가장 많이 쓰기때문에 SiH<sub>4</sub>가스 성질을 알아야 한다.

이 가스는 가연성이고 공기중 1%정도만 되어도 연소가 되며 질소, 헬륨, 아르곤 가스 등을 기초로 할 경우에는 2~3%농도에서 공기 중 발화 할 수 있으므로 특히 주의를 요하고 SiCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 가스 성질은 공기 중 쉽게 발화하고 -18°C 이하에서도 일어난다. 또 정전기에 의해서도 발화된다.

공기중 폭발 범위는 불명확하여 액상 SiCl<sub>4</sub>에 강한 충격을 가하면 발화하는 일도 있기 때문에

주의하지 않으면 안된다. 이러한 가스들은 가스연결 라인, 밸브, 압력조정기 필터(filter), gas bombe 부분에서 가스 누출이 안되도록 배관자재를 사용하고(〈표3〉 참고) 사전에 위험 방지할 수 있도록 가스 누출 감지기 (gas leak detector)를 설치하여야 한다.

〈표4〉는 특수 가스의 허용농도에 따른 감지 경보기이다.

〈표 3〉 SiH<sub>4</sub>가스용 배관 자재

|                  |  |
|------------------|--|
| METAL용           | Carbon steel. Stainless Steel, Copper, Brass. Monel® |
| Synthetic resins | Teflon. ke1-F. Nylon. Byton                          |
| Glass            | Soda glass. Quartz glass. Pyrex                      |

〈표 4〉 특수 가스별 허용 농도 감지 경보기

| 가스명    | 화학적식                          | 측정범위      | 허용농도 ppm | 치사농도    |
|--------|-------------------------------|-----------|----------|---------|
| 염 소    | CL <sub>2</sub>               | 0 -3 ppm  | 1 ppm    | 25 ppm  |
| 염화수소   | HCL                           | 0-15 ppm  | 5 ppm    | 100 ppm |
| 불화수소   | HF                            | 0 -9 ppm  | 3 ppm    | 20 ppm  |
| 이산화질소  | NO <sub>2</sub>               | 0-15 ppm  | 5 ppm    | —       |
| 삼염화붕소  | BCL <sub>3</sub>              | 0-15 ppm  | 1 ppm    | 100 ppm |
| 삼불화붕소  | BF <sub>3</sub>               | 0-30 ppm  | 1 ppm    | 100 ppm |
| 아르신    | AsH <sub>3</sub>              | 0-0.1 ppm | 0.05 ppm | 6 ppm   |
| 삼불화질소  | NF <sub>3</sub>               | 0-20 ppm  | 10 ppm   | 200 ppm |
| 포스핀    | PH <sub>3</sub>               | 0-0.5 ppm | 0.3 ppm  | 200 ppm |
| 실 란    | SiH <sub>4</sub>              | 0-60 ppm  | 5 ppm    | —       |
| 지보란    | B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 0 -3 ppm  | 0.1 ppm  | 40 ppm  |
| 사염화탄소  | CCL <sub>4</sub>              | 0-10 ppm  | 5 ppm    | 300 ppm |
| 육불화텅스텐 | WF <sub>6</sub>               | 0 -6 ppm  | 3 ppm    | 20 ppm  |

## II. 고순도가스 사용이유

반도체 박막의 성질은 남아 있는 잔류가스에 의해 품질이 정해진다. 금속 알루미늄 박막을 스퍼터링(sputtering)으로 질소 가스 분위기에서

증착하면 진공압력이  $2 \times 10^6$  Torr 상승되어 알루미늄 박막의 경도가 강해져서 칩(chip) 와이어 본딩(wire bonding)작업에 지장을 주기때문에 질소 가스보다 불순물 함유량이 적은 고순도 아르곤 가스로 증착하고 있다. 이때 진공 압력은  $1 \times 10^3$  Torr으로 고품위 금속막을 형성할 수 있다. 저압화학증착(Low Pressure CVD)공정의 질소 분압이  $1 \times 10^9$  Torr에서 균일한 다결정(poly)실리콘층을 증착시킨다.

고용점실리사이드 공정에서도 열처리 가스가 질소보다 아르곤을 사용했을 때 면저항 값이 적고 실리사이드(silicide)막의 표면상태가 양호하다. 이와 같이 가스순도에 따라 박막의 품질 및 증착 속도에 큰 영향을 준다.

### III. 반도체용 가스의 안전과 위생

$\text{SiH}_4$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  등의 수소화물은 화학적으로 환원성이 강해 쉽게 가수분해되는 성질을 갖고 있어서 공기 중의 산소와 반응하며 연소 폭발성이 있다.

#### 1. $\text{SiH}_4$ 가스 소량 누출시 행동 조치

가스 실린더 밸브에서 누출되었을 때는 실린더 밸브를 강하게 조이고 그래도 계속 누출하는 경우에는 보호구를 쓰고 용기 outlet cap을 덮어서 다른 안정된 장소로 이동한다. 만일 설비또는 배관 파이프(pipe)에서 투출이 생겼을 경우 희석시키는  $\text{N}_2$ 가스로 배관 파이프 안에 방출 시키고 누출부분을 수리한다.

#### 2. $\text{SiH}_4$ 가스 대량 누출시 행동 조치

누출된 장소를 큰소리로 알리고 바람불어 오는 장소로 급히 대피하고 누출장소에 끈을 쳐서

사람의 접근을 금지하도록 한다. 그런후 밀폐된 공간을 벗어나 안전한 장소로 피신한다.

최근 미국전기화학협회 정례 강연회"반도체 공정의 안정과 위생"에서 9개중 7개가 가스에 대한 내용이다.

- $\text{AsH}_3$  가스 소스로 이온 주입 후,장비 maintenance 할때
- 알루미늄을 플라즈마(plasma) 식각 후, 잔류 반응 생성물과 장치 크리닝(cleaning)시
- $\text{SiH}_4$  가스 공급시 공기중 누출 문제
- PECVD 의 반응관에서  $\text{NF}_3$  가스를 in-situ plasma cleaning시

### IV. 가스의 허용농도

반도체 공정 라인에는 여러가지 인체에 유해한 물질, 가스, 화공약품 등이 있기 때문에 밸브(valve), 압력조정기(regulator), 스텐레스(stainless) 튜브(tube), 가스 bombe 등의 부품이  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{WF}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{BCL}_3$ ,  $\text{SiCl}_2\text{H}_2$  가스에 의해 부식되면서 가스 누출이 생긴다. 이러한 누출은 작업자의 인체에 큰 영향을 미친다.

즉, 유해물질의 작용량과 생체에 영향을 미치는 효과가 허용농도이며 현재 미국, 일본 산업 위생 학회에서 특수한 가스마다 허용농도치(TLV : Threshold Limit Value) 라는 관리 목표 농도로서 권고하고 있다.

1. 시간가중 평균치(TWA ; Time Weighted Average) :  
1일 8시간의 작업을 기준으로 한 공기중의 유해물질 평균 농도
2. 단시간 노출 한계치(STEL ; Short Term Exposure Limits) :  
공기중 농도가 15분 정도로 짧은 시간에 작업자의 노출 허용 한계가 되는 농도

3. 치사 허용 농도(IDLH ; Immediately Dangerous to Life or Health):

유해물질의 농도가 인체에 치명적인 농도로 어떠한 시간에도 이 농도를 넘어서는 안되는 상한 농도

4. 허가 노출 한계치(PEL ; Permissible Exposure Limit):

각종 가스마다 폭발, 위험 수준치를 나타내는 공기 중의 농도 한계치

이상 반도체용 가스는 불순물 함유량이 거의 없는 초고순도 가스라야 한다. 만일 가스중에 탄소, 산소의 불순물이 존재하면 반도체 소자의 박막 품질 및 전자 이동도에 좋지 않은 영향을 미치기 때문에 필수적으로 초순도가 되어야 한다. 최근 공정기술이 단층 구조에서 다층 구조로 주로 화학 증착 공정이다.

특히 복합 화합물 반도체 소자공정은 거의 대부분 특수한 가스로 증착함으로 이에따른 배관재질도 고성능화된 배관을 연결시켜야만 한다.

## V. 결론