

제올라이트 수지 및 ZnO, AgMnO₃ 등의 무기흡착제를 이용한 반도체 공정에서 사용되는 염산가스의 처리 및 측정에 관한 연구

박정준 · 임흥빈 · 황청수*
단국대학교 자연과학대학 화학과
(2003. 3. 20 접수, 2003. 5. 2 승인)

Study on the Treatment of Hydrogen Chloride Gas used in Semiconductor Process by using Gas Adsorption Agents such as Zeolite Resins, ZnO, and AgMnO₃

Jeong-Jun Park, H. B. Lim and Cheong-Soo Hwang*
Department of Chemistry, College of Natural Sciences, 8 Yongsan-Ku,
Hannam-Dong, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received Mar. 20, 2003, Accepted May. 2, 2003)

요 약 : 반도체 공정에서는 많은 종류의 가스를 사용하는데 그들 중 염산 가스는 독성으로 인해 많은 환경오염 문제들을 야기 시키고 있다. 본 논문에서는 염산 가스를 기존의 제거 방식이 아닌 제올라이트수지 등의 흡착제들을 이용한 제거 방법 및 측정을 하는 연구를 수행하였다. 실험 장치는 실험조건을 고려하여 직접 설계 및 제작을 하였다. 그리고 각종 수지를 이용한 흡착제거정도를 비교하기 위하여 제올라이트 A, Ag⁺ 이온으로 치환된 AgA 제올라이트, ZnO, AgMnO₃ 등의 수지를 이용하여 실험하였다. 가스의 분석은 적외선 분광기 (FT-IR)를 이용하여 정성 및 정량분석을 하여 각 각의 수지에 의한 염산 가스의 제거량을 계산함으로써 각 수지의 제거 효율을 확인, 비교하였다. 본 실험에서 사용된 수지들 중에서 ZnO 가 수지 1 g에 대해 0.067 g의 HCl 가스를 제거하는 가장 좋은 결과를 나타내었다.

Abstract : Hydrogen Chloride is among the most problematic gases used in semiconductor process. It raises serious environmental and health problems due to its extreme toxicity. This study is to develop a method to effectively remove hydrogen chloride gas during the process by using various types of inorganic gas adsorption agents, which have not been attempted in the conventional methods. The removal efficiency of the gas was both qualitatively and quantitatively measured by a FT-IR spectrophotometer. The whole device for the measurement has been designed and built in our lab. The removal efficiencies of hydrogen chloride gas were compared between those tested resins; zeolite A, modified AgA zeolite, ZnO, and AgMnO₃. The experimental result revealed that ZnO showed the best efficiency that had removed 0.067 g of HCl per 1 g of the resin used.

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)2-709-2736 Fax : +82+(0)2-792-9269
E-mail : cshwang@dku.edu

Key words : HCl gas treatment, Zeolite, AgMnO₃, ZnO, Semiconductor process

1. 서 론

반도체 생산공정에서 웨이퍼의 플라즈마 식각 공정과 화학 증기 증착 (CVD : chemical vapor deposition) chamber 세정 공정에서는 HCl, BCl₃, 와 CF₄ 가스등을 사용한다. HCl 가스는 실제 공정에서는 Cl₂ 가스로 Aluminum이나 Silicon의 식각 공정에 사용되며, 또 산화 공정이나 금속의 오염을 방지하기 위하여 첨가제로 사용되기도 한다.¹ 식각 공정과 세정 공정에 사용되는 HCl 가스 중 약 20~40%가 공정중 소모되고 약 60~80%의 폐 가스가 방출된다. 이들 미 사용된 가스들을 처리하지 않고 공기 중에 방출한다면 독성등으로 인하여 여러 가지 문제를 야기 시킨다. 할로젠족 화합물은 독성과 부식성이 강하여 인체 및 환경에 많은 영향을 미친다. 이 가스들이 그대로 대기중에 방출되는 것을 막기 위해서 흡착 방법과 플라즈마를 이용해서 이들을 사전에 제거하는 방법 등 많은 연구가 이루어지고 있다.^{2,3,4} 본 연구에서는 예의 염산가스를 처리하는 하나의 방법으로 제올라이트 수지 및 ZnO, AgMnO₃ 등의 무기흡착제들을 사용하였다.

제올라이트는 화학 조성상 Na, K, Ca, Mg, Sr 및 Ba를 양이온으로 소량 함유하는 함수규산염 광물 (hydrous aluminosilicate) 이고,^{5,6} 결정 구조상으로는 규산염 광물의 기본단위의 하나인 (Si, Al)O₄ 사면체의 모든 산소들이 또 다른 사면체에 의해서 공유되면서 3차원적으로 연결되는 망상규산염 광물 (tectosilicate) 에 속한다. 같은 구조를 가지는 석영과 장석 광물들은 매우 치밀한 구조를 이루는 데 비해서, 제올라이트는 구조 내에 2.3-7.5 Å 크기의 큰 공동 (open channel) 이 형성될 정도로 영성한 격자 구조 (비중: 2.0-2.3) 를 이룬다. 구조식은 $M_xD_y[Al_{(x+2y)}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}] \cdot mH_2O$ (M : 1가 양이온, D : 2가 양이온) 으로 표현할 수 있다. 통상 C.E.C (Cation Exchange Capacity) 라고 잘 알려져 있는 제올라이트의 양이온 교환 특성은 다른 양이온들의 용액으로 단순히 씻어주는 정도의 처리로도 공동내의 양이온들이 쉽게 이온교환이 일어나는 성질을 의미한다. 일반적으로 제올라이트의 양이온 교환능력은 100 g당 200 ~ 400 meq 정도로서 유사한 용도로 사용되는 몬

모리몰나이트의 양이온 교환 능력 (80~100 meq/100 g) 보다 2배 이상의 높은 값을 유지한다. 제올라이트는 광물질 중에서 가장 뛰어난 양이온 교환 능력을 갖는 것 이외에 양이온들을 선택적으로 교환하고 또한 광종에 따라 그 선호도가 각기 다른 선택적 교환특성을 나타낸다. 이는 다른 비정질의 이온교환 물질에서는 찾아보기 어려운 제올라이트의 독특한 이온교환 특성이다. 정상 조건에서 제올라이트 구조상의 공동 내에는 양이온들 주위에 많은 양의 물이 존재하지만 350~400 °C로 몇 시간 가열하면 쉽게 탈수된다. 이 탈수된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기분자들을 선택적으로 흡착함으로써 결과적으로 서로 다른 분자들을 각각 분리할 수 있는 뛰어난 분자체능 (molecular sieving) 의 특성을 갖게 된다.

선택적 흡착특성은 제올라이트의 공동의 크기와 형태에 따라 다른 양상을 보인다. 또한 동일한 제올라이트의 공동 내의 양이온들에 따라 소위 유효구경 (effective pore size) 의 크기는 달라진다. 예를 들어 1949년에 합성된 제올라이트 A 의 경우, K로 치환시킨 것은 3 Å 크기의 구경을 갖는데 비해서 Na 과 Ca 으로 치환시킨 것은 각각 4 Å 및 5 Å 의 크기를 보인다.⁷ 제올라이트의 선택적 흡착 특성은 이 광물의 공동과 분자들의 형태와 크기뿐만 아니라 작용하는 분자의 극성 정도에 따라서도 지배된다. 즉, 단독으로는 모두 흡착반응이 가능한 분자들이 서로 섞여서 반응할 때에는 제올라이트는 이들 중에서 보다 극성인 분자만을 선택적으로 흡착하는 특성을 갖는다. 따라서 통상의 조건에서는 강한 극성 물질인 물분자들이 항상 제올라이트 내에 존재하게 된다. 여기에 또한 특정 분자에 대한 포화정도도 물론 제올라이트의 선택적 흡착성에 영향을 미치는 주요한 인자로서 경우에 따라 고려되어야 한다.

본 연구에서 사용된 Ag⁺ 이온으로 치환된 AgA 는 Nitrogen oxide (NO_x)^{8,9} 또는 H₂S¹⁰ 등 극성을 띠는 가스를 매우 효율적으로 흡착한다는 연구결과가 보고되어 있으며, 또한 AgMnO₃,¹¹ ZnO¹² 등은 질소산화물 (NO_x), CO₂, CO 등의 대기오염원인 극성 가스들을 흡착 제거하거나, H₂ 와 CO 등을 표면에 흡착시켜 methanol 등을 생성하는데 매우 중요한 촉매로 쓰이는

물질들이지만 이들의 HCl 가스에 대한 흡착 연구사례는 아직 보고된 바가 없다.¹³

본 연구에서는 이들 무기흡착제들에 의한 염산가스의 제거효율을 알아보기위하여 먼저 순수한 HCl 가스의 IR spectrum을 얻은 다음 이들을 일정량의 Zeolite, AgA Zeolite, ZnO, 그리고 AgMnO₃ 등의 수지로 채워진 관을 통과시킨 후 이 가스를 다시 FT-IR 로 분석하여 수지에 의해 흡착 제거된 HCl 양을 정량하는 방법을 사용하였다. 또 이 실험을 위하여 필요한 FT-IR 용 Cell 및 Gas line 등을 아래에 기술한 바와 같이 직접 제작하여 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1. 수지의 합성

제올라이트는 다른 양이온과 쉽게 이온 교환이 가능하다. 그로 인해 세공크기의 변화가 가능하다. 본 실험에서는 제올라이트를 Ag 양이온으로 교환하였다. AgA 의 합성은 제올라이트 3A (EM Science 제품, USA), 4A (Acros 제품, USA) 를 2 g 넣고 0.1 N AgNO₃ 용액 7배를 넣어 24 °C에서 8 일간 교반 하면서 이온교환을 하였다.^{7,14,15} 또한 제올라이트 0.01 M 과 AgNO₃ 0.2 M 를 넣고 80 °C로 가열하면서 NaOH 0.2 M 을 첨가해서 얻기도 하였다. 이렇게 합성된 AgA zeolite 는 약 6.3 Å 의 pore size를 가지며, 구조는 3개의 Na⁺ 이온이 3개의 8각 고리 자리를, 그리고 6.6 Ag⁺ 이온과 1.4 Na⁺ 이온들이 8개의 6각 고리 자리를 차지하는 입체구조를 가진다는 X-ray 회절분석결과가 알려져 있다.¹⁶

Ag 와 MnO₂ 산화물인 AgMnO₃ 는 MnSO₄·H₂O 100 g을 증류수 500 mL 에 녹이고 약 90 °C로 가열한 다음 AgNO₃ 용액 100 mL를 가하고 NaOH 20% 용액 150 mL를 넣어 약 20 분간 가열하여 얻었고 Ag 와 ZnO 산화물인 AgZnO₂ 는 ZnO 0.1 M 과 AgNO₃ 용액 0.2 M 에 80 °C로 가열하면서 NaOH 0.2 M 를 첨가하여 합성하고 또한, ZnO 0.1 M 과 AgNO₃ 용액 0.2 M 에 Hydrazine Monohydrate 100:1 로 희석한 것을 약 3 mL 첨가하여 촉매 교환법으로 합성하였다.^{17,18}

2.2. 실험 기기

Fig. 1 은 실험을 하기 위해서 실험실에서 자체 제작하여 만든 trap 장치의 개요도 이다. 각 장치의 배관

과 밸브는 모두 Teflon 으로 제작되어 부식을 방지할 수 있도록 하였다. 특히 밸브부분은 떼어 낼 수 있도록 하여, 수지를 통과하기 전의 가스와 통과한 후의 가스를 자체 제작한 각각 별도의 gas cell 1과 gas cell 2

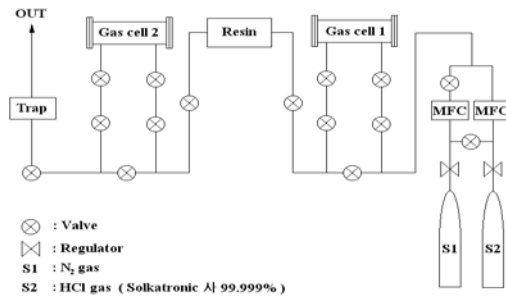
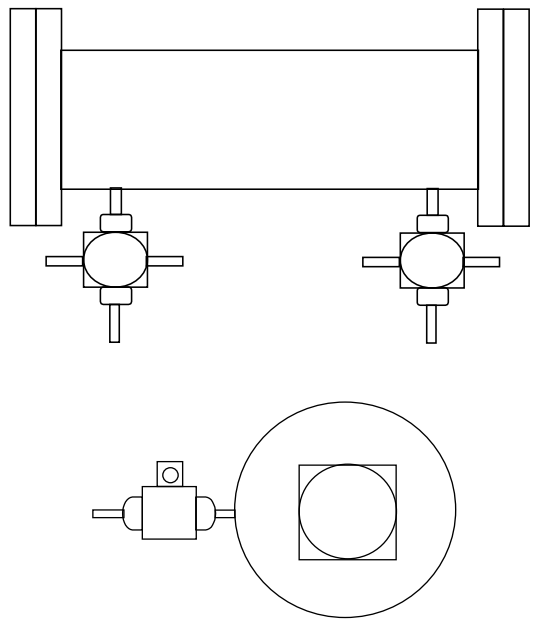


Fig. 1. Schematic Diagram of Lab-made Gas Trapping System.



Cell Dimensions

length of the Cell: 146 mm
 Total Volume 60.31 cm²
 Window: 35 × 35 × 5 mm

Fig. 2. Schematic Diagram of Lab-made Gas Cell.

에 포함하여 FT-IR로 확인 정량 분석할 수 있도록 하였다. MFC (Mass Flow Controller) 는 FC 280 SA (Tylan제품, USA) 제품으로 N₂ 가스용으로 사용하였고 MFC Power Supply는 DFC 4000 (Flow Tech제품, Korea) 의 제품을 사용하였다. HCl 가스는 Solkatrionic Chemicals, Inc.(USA)의 순도 99.999%의 가스를 사용하였다. Fig. 2에서와 같이 Gas cell은 자체제작을 하였고 Teflon 재질로 만들었다. Cell pass length 는 146 mm 이고 전체 부피는 60.31 cm³이다. 양쪽 면에 위치한 window 는 35 × 35 × 5 mm 크기인 KBr (Jasco제품, Japan)과 Quartz (DS Techno제품, Korea) 를 사용하였다. FT-IR은 ATI Mattson Genesis 1 (ATI제품, USA) 을 사용하여 측정하였다. 분해능은 4.0 cm⁻¹ 이고 측정범위는 window 가 KBr 일 때는 400 ~ 4000 cm⁻¹ 이고 Quartz를 사용했을 때는 2400 ~ 3400 cm⁻¹ 이고 scanning time 은 32 번이다.

2.3. 실험 방법

보통 반도체 식각 공정에서와 마찬가지로 N₂ 가스로 purging하여 세정 시켜 측정하였다. Fig. 1 에서 보듯이 측정 cell 1에는 N₂ 가스와 HCl 가스가 존재한다. 보통 N₂ 가스는 3.0 ~ 5.0 SLPM (Standard Liter per Minute) 의 속도로 고정시켰으며, HCl 가스는 0 ~ 42.0, 0 ~ 24.0 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute) 의 속도로 혼합시켜 측정하였다. 통과된 가스의 양을 측정하기 위하여 분 단위별로 포함하여 측정하였다. 측정된 수지는 제올라이트 3A, 제올라이트 4A, 제올라이트 5A (EM Science 제품, USA), ZnO, ZnO+Monazite (5%), AgMnO₃, AgA, AgZnO₂의 형태로 총 수지 양은 제올라이트 3A, 4A, 5A, AgMnO₃, AgA, 와 AgZnO₂ 경우는 약 20 g 을 ZnO, ZnO+Monazite (5%) 는 50 g 을 사용하였다. 이 실험에서는 온도 변화의 요인을 없애기 위하여 측정 장치 전체를 하나의 상자에 넣고 상온 상태에서 blowing 시켜 실험실 실내 온도를 유지할 수 있도록 하였으며 FT-IR 역시 상온의 일정 실험 온도에서 측정 할 수 있도록 측정시간을 일정하게 유지하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3 은 HCl 가스의 IR 스펙트럼이다. HCl 가스의 IR선은 2700 ~ 3020 cm⁻¹의 파장 영역에서 R,

P-band 의 형태로 혼합되어 나타난다. 따라서 좀 더 재현성 있는 정량적인 값을 얻기 위하여 전체 IR 선을 적분하여 측정하였다.

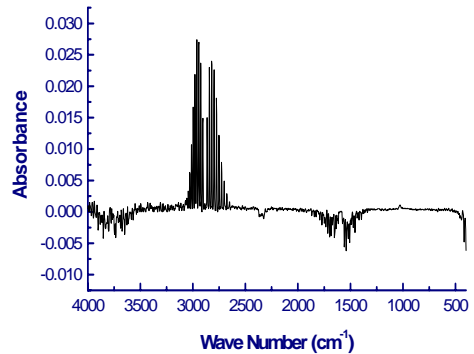


Fig. 3. FT-IR spectrum of HCl gas.

Fig. 4 는 수지 통과 전의 HCl 가스의 양과 통과후의 HCl 가스의 양을 나타낸 것이다. (a) 는 제올라이트 3A 를 사용하여 HCl 가스를 각각의 flow rate로 2 분씩 흘려주었을 때 양으로 1.5 sccm 일 때 더 이상 제거되지 않았다. (b) 는 제올라이트 4A를 이용한 것으로 HCl 가스의 양이 재현성 있게 나오고 있고 2.5 sccm에서 포화가 되었다. (c) 에서는 제올라이트 5A 가 HCl 가스보다는 N₂ 가스를 더 많이 흡착해서 통과 후에서 더 많은 양의 HCl 가스가 보여지고 있다. 이는 HCl 가스보다 운반체 가스로 사용되는 N₂ 가스가 흡착되어 통과 후에서는 HCl 가스의 양이 농축되어 더 많이 나오는 것으로 생각된다.

Fig. 5 (a) 에서는 수지로 ZnO 를 사용하였는데 다른 여러 수지들 보다 많은 양의 HCl 가스를 흘려주었을 때도 좋은 제거능력을 보여주고 있다. (b) 에서는 ZnO 에 Monazite를 5% 혼합하여 실험한 결과 오히려 ZnO 에 비해 떨어지는 효과를 보였다.

Fig. 6 에서 보면 AgMnO₃ 도 ZnO 보다는 나쁘나, 다른 제올라이트보다는 6 배이상 좋은 제거 능력을 볼 수 있다.

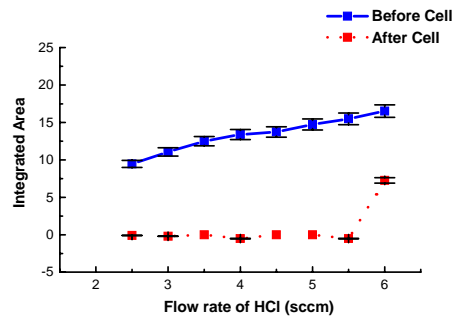
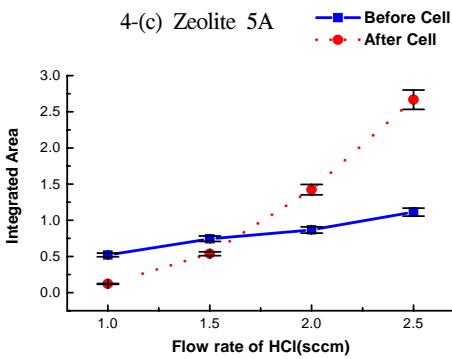
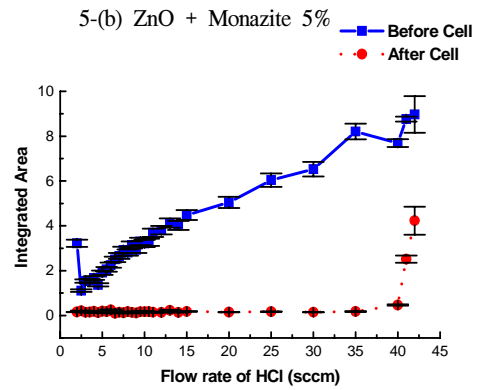
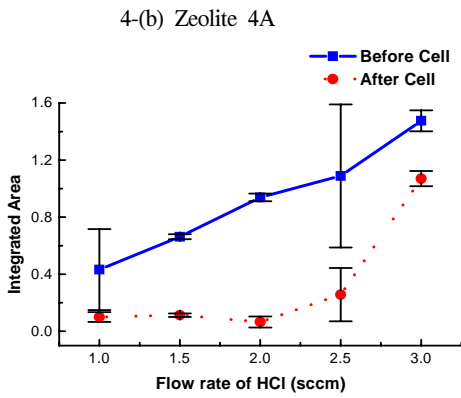
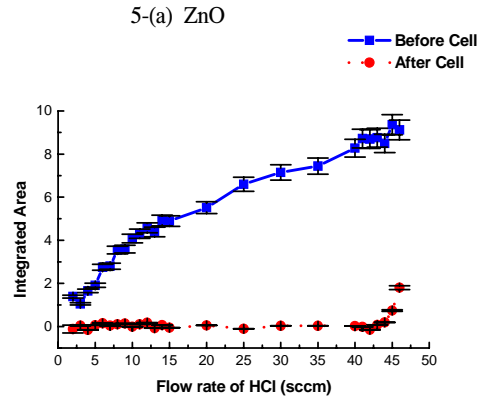
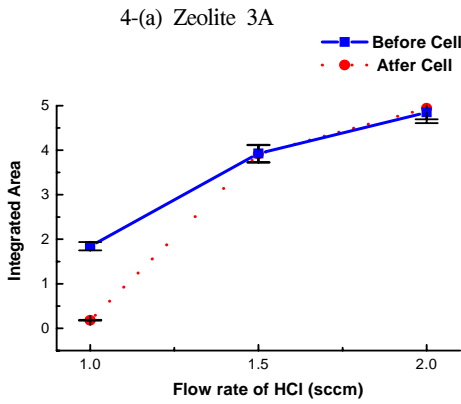


Fig. 4. Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using (a) zeolite 3A, (b) zeolite 4A, and (c) zeolite 5A.

Fig. 5. Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using (a) ZnO, (b) ZnO + Monazite 5%.

Fig. 6. Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using AgMnO₃.

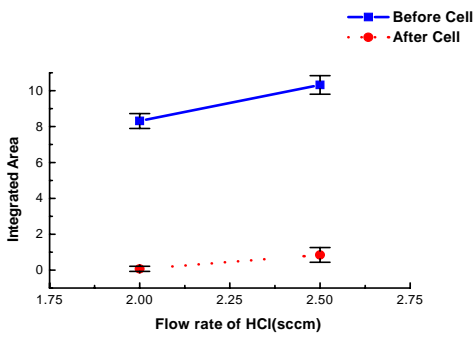


Fig. 7 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using AgA.

Fig. 7 에서는 제올라이트 4A 로 합성한 수지인 AgA 를 사용하여 실험을 한 것으로 제올라이트를 사용했을 때와 비슷한 결과를 나타냈다.

다음은 HCl 2.0 sccm 과 N₂ 5.0 SLM을 고정시켜 흘려주었을 때 경과 시간에 따른 제거 능력에 대해 실험한 결과이다.

Fig. 8 에서는 앞에서 flow rate를 변화 시켜 실험했을 때 좋은 결과를 낸 수지들을 가지고 flowing time의 변화에 따른 실험 결과로써 ZnO 와 AgMnO₃ 가 좋은 제거 능력을 보여 주었다.

지금까지 실험한 결과를 Table 1 에 나타내었다. 결과를 보면, ZnO, AgMnO₃ 가 가장 높은 제거 능력을 나타냄을 알 수 있다. 그러나, 이 값은 정확한 제거 능력을 나타내는 것이 아니므로 시간에 따른 흡착 정도의 변화를 관찰하는 것이 정확한 제거 능력을 알 수 있다.

시간에 따른 흡착정도의 변화를 Table 2 에서 보듯이 N₂ 가스와 HCl 가스의 속도를 고정시키고 측정된 포화 시간에서 ZnO와 AgMnO₃ 각각 25 분, 22 분으로서 ZnO 와 AgMnO₃ 가 가장 좋은 비슷한 성능을 나타냄을 알 수 있다. 그리고 계산을 통해서 HCl 가스의 제거 량을 계산하였다.

일반적으로 제올라이트와 같은 다공성물질이 작은 극성분자들을 잘 흡착한다고 알려져 있고, 또한 본 연구에서의 흡착대상인 HCl 분자에서 H 와 Cl 의 두 원자의 van der Waals 지름의 합인 5.9 Å¹⁹ 보다 조금 큰 pore size 를 가지는 AgA zeolite (6.3 Å) 가 가장 좋은 흡착효과를 보일 것으로 기대했었으나 본 실험에서는 오히려 표면흡착제인 ZnO 의 제거효율이 가장 좋았다.

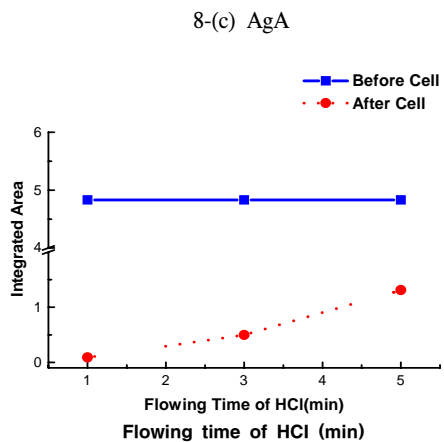
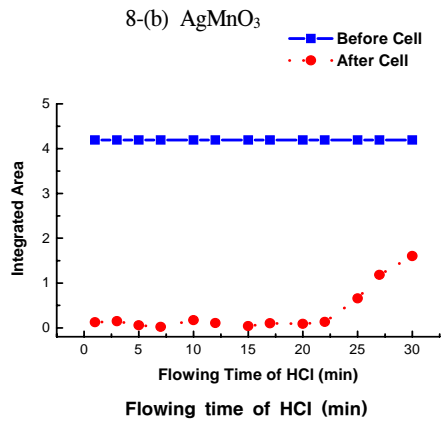
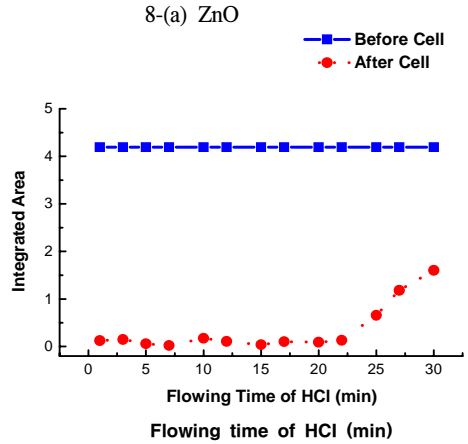


Fig. 8. Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flowing time using (a) ZnO, (b)AgMnO₃, and (c) AgA.

Table 1. Experimental result of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate

	Zeolite 3A	Zeolite 4A	Zeolite 5A	AgMnO ₃	ZnO+Monazite(5%)	AgA	ZnO
N ₂ gas (SLM)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
HCl gas (sccm)	1.0~2.0	1.0~3.0	1.0~2.5	2.0~6.0	2.0~42.0	2.0~2.5	2.0~46.0
Flow time (min)	2	2	2	2	2	2	2
Saturation flow (sccm)	1.0	2.5	1.5	6.0	40.0	2.5	45.0
Amount of removal (g/min)	0.000	0.034	0.008	0.227	2.18	0.015	3.33

Table 2. Experimental result of HCl gas removal with variation of HCl gas flowing time

	AgA	ZnO	Zeolite 4A	AgMnO ₃
N ₂ gas (SLM)	5.0	5.0	5.0	5.0
HCl gas (sccm)	2.0	2.0	2.0	2.0
Flow time (min)	1~5	1~30	1~15	1~30
Saturation (min)	3	25	10	22
Amount of removal (g/min)	0.008	0.167	0.053	0.152

4. 결 론

본 연구에서 HCl 가스를 흡착제거를 하기 위해 제올라이트, Ag⁺ 이온으로 치환된 AgA 제올라이트, AgMnO₃, ZnO 등 여러 가지 수지를 이용하여 실험한 결과 ZnO 가 사용된 수지 1 g 에 대해 0.067 g 의 HCl 가스를 제거하는 결과를 보여 가장 높은 제거효율을 나타내었다. 앞서 기술한 바와 같이 ZnO는 자신의 표면에 작은 극성분자들을 잘 흡착시켜 촉매등으로 많이 쓰이는 물질이므로 그다지 의외의 결과는 아니지만, 이 연구의 기본 취지가 실제 반도체 공정에서 염산가스제거에의 응용에 목표를 둔 것이므로 고가의 ZnO 수지보다는 보다 저렴하고 효과적인 zeolite 수지의 개발에 대한 연구가 더 필요하다고 여겨진다. 따라서 본 실험실에서는 보다 다양한 pore size 와 양이온

들로 치환된 zeolite 수지들에 대한 연구가 계속 진행되고 있다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 교내연구비의 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Jonas, W. S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, and C. Paluszkiwicz, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (7), 2357 (1995)
2. B. A. Wofford, M. W. Jackson, C. Hartz, and J. W. Bevan, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1892 (1999)
3. K. Urashima, K. G. Kostov, J. S. Chang, Y. Okayasu, T. Iwaizumi, K. Yoshimura, and T. Kato, *Proc. 1999 IEEE Ind. Appl. Meeting*, **2**, 1136 (1999)
4. C. L. Hartz, J. W. Bevan, B. A. Wofford, and M. W. Jackson, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 682 (1998)
5. J.V. Smith, *Chem. Rev.*, **88**, 149 (1988)
6. J. M. Thomas, and C. R. Catlow, *Prog. Inorg. Chem.*, **35** (1987)
7. R. T. Yang, "Gas Separation by Adsorption Processes", Imperial College Press, Chapter 1

- (1997)
8. W. Zhang, M. Jia, J. Yu, and T. Wu, *Chem. Mater.*, **11**, 920 (1999)
 9. W. Zhang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi, and M. Iwamoto, *Langmuir*, **9**, 2397 (1993)
 10. A. Takahashi, R.T. Yang, C. L. Munson, and D. Chinn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3979 (2001)
 11. A. Kozawa, K. V. Kordesch, *Electrochim. Acta*, **26**, 1489 (1981)
 12. B. K. Na, A. B. Walters, and M. A. Vannice, *J. Catalyst.*, **140** (2), 585 (1993)
 13. J. B. L. Martins, E. Longo, and C. A. Taft, *Intl. J. Qunt. Chem.*, **70**, 367 (1998)
 14. Y. Kim, Y. W. Han, and K. Seff, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **7** (3), 190 (1986)
 15. D. S. Kim, S. Hwan, and Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10** (3), 234 (1989)
 16. Y. kim, and K. Sheff, *J. Phys. Chem.*, **91**, 671 (1987)
 17. D. M. Kim, and H. S. Mihn, *단국대학교 논문집*, **33**, 79 (1998)
 18. D. M. Kim, and J. C. Lee, *단국대학교 논문집*, **34**, 141 (1999)
 19. N. N. Greenwood, and A. Earnshaw, *"Chemistry of the elements"*, Butterworth-Heinemann, Chapter 3 and 17 (1984)