

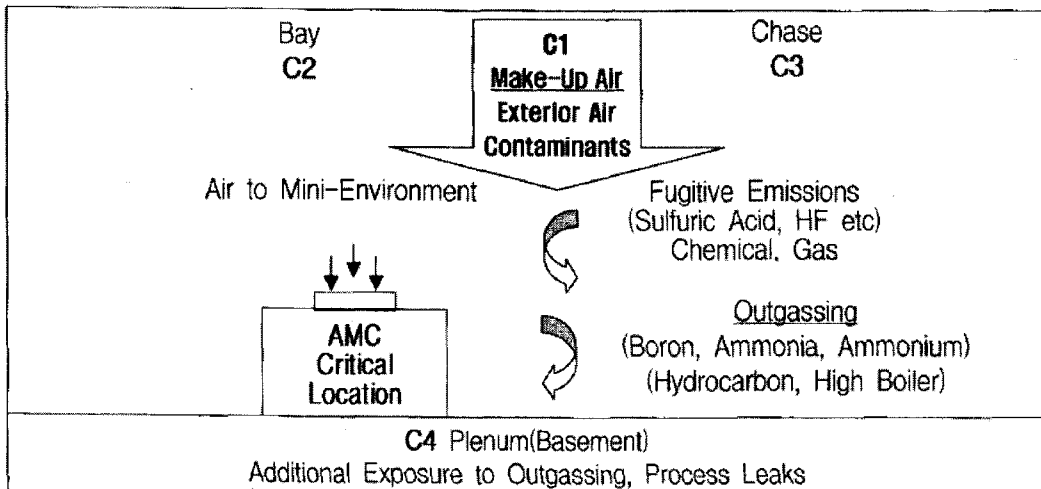
클린룸의 AMC제어 기술

○ 안 상 도 | (재)부산테크노파크, 부품소재기술연구소
 품질인증부 선임연구원
 E-mail : sdan@bmp.re.kr

1. 서 론

초 고밀도 집적회로나 우주항공 산업, 유전자 조작과 같은 세포속의 미소한 유전자를 취급하는 곳 등에서는 환경 조건이 품질에 큰 영향을 미친다. 이러한 곳에서는 환경 조건의 하나로 입자상 물질(Particle)의 유무가 문제되는데, 이러한 조건을 만족시키기 위해 클린룸 기술을 사용한다. 이러한 클린룸내의 오염을 측정하고, 관리하기

위한 수단으로 하는 행위에는 선폭 0.18 μ m 제조라인 까지는 대부분 오염입자를 측정하는 것이었으나, 미세회로로 가면서 현재에는 음이온, 양이온 및 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC)이 크게 부각되어 관리되고 있다. 이러한 오염물질 중 클린룸 공기 중에 존재하는 분자상 오염물질(Airborne Molecular Contaminant, AMC)이 제품의 제조공정에 미치는 영향이 매우 중요하게 되었다.



Idc 제공, 2000

그림 1. 클린룸내 오염원의 분류

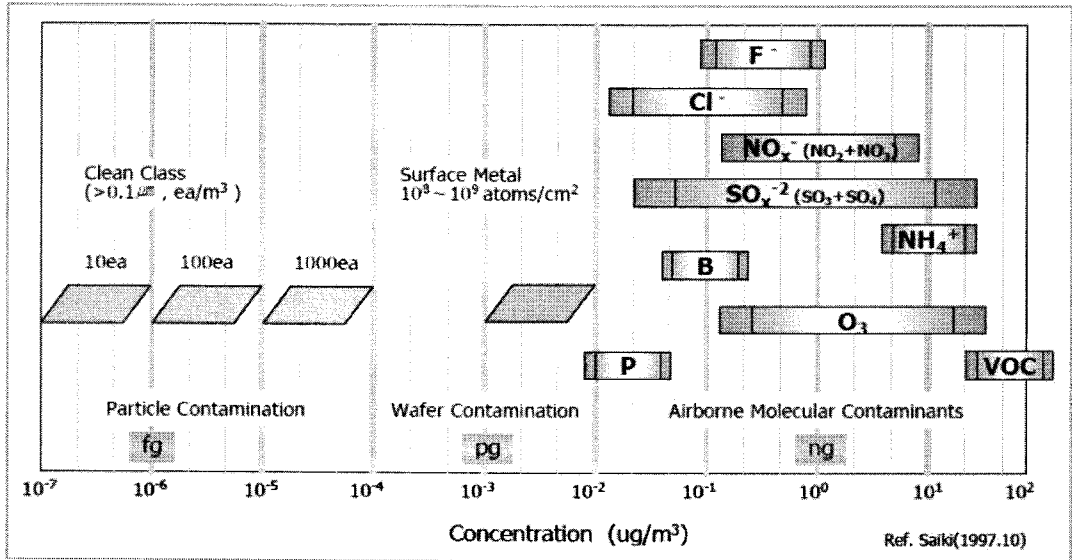


그림 2. 클린룸내의 입자상 오염물질과 분자상 오염물질의 농도

특히 반도체 산업에서의 메모리의 고직접화, 회로 패턴의 미세화에 따라 제조공정에 미치는 영향은 매우 중요하게 대두되고 있다.

클린룸 공기 중의 미량의 분자상 오염물질조차도 디바이스 제조공정에서 실리콘 웨이퍼 표면에 부착하여 게이트 산화막 절연과, 패턴의 불량 등과 같은 장애를 일으킨다.

분자상 오염물질은 입자상 오염물질과 달리 외관상 관찰이 어려우며, 오염 종류와 형태가 원소의 종류에 따라 매우 다양하게 나타난다.

클린룸에서의 입자상 오염물질은 $10 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 크기로 광학 현미경이나 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰할 수 있고, 주로 패턴의 이상과 절연 막의 핀홀에 기인한 배선의 단선, 배선 간의 단락 등으로 오염 종류의 특이성은 적다. 이러한 입자상 오염물질은 클린룸에서는 고효율 필터(HEPA, ULPA)를 사용하여 제거 관리하고 있다.

하지만, 분자상 오염물질은 크기가 $0.001 \sim 0.0001 \mu\text{m}$ 로 매우 작아 외관상 관찰이 어려우며, 화학 흡착, 이온반응, 산화환원 반응을 통해 웨이퍼에 부착된다.

부착된 오염물질은 오염불량, 전기 리크, 접촉불량 등을 일으키며, 오염 종류와 형태가 원소의 종류에 따라 매우 다양하게 나타난다.

그림 2는 클린룸 공기 중의 오염물질 농도를 나타낸다.

일반적으로 클린룸의 공기 중에 분자상 오염물질의 농도는 입자에 비하여 매우 높음을 알 수 있다.

그럼에도 불구하고 반도체 제조환경에서 분자상 오염물질의 오염문제는 1990년경부터 검사되기 시작했으나, 아직도 많은 연구가 필요하다.

특히 GIGA급 Ultra 클린룸 시스템을 개발하는데 필수적인 요소이다.

향후 개발될 16GIGA급 반도체는 최소 선폭이 $0.1 \mu\text{m}$ 이하이고 입자는 선폭의 10분의 1인 $0.01 \mu\text{m}$ 까지 제어되어야 하기 때문에 앞으로는 분자수준의 오염까지 제어하는 것이 반도체의 생산 공정에서 일어나는 불량을 최소화하는 것이 가능하다.

반도체 등 첨단산업의 제조공정에서 제조기술의 첨단화와 더불어 공기청정 제어(Control)도 입자상 오염물에서 가스상 오염물인 각종 유기물(DOP, DOA, DBP, DBA, DEP, BHT, TBP, TCEP, TEP 등)

과 암모니아, Boron 등이 더욱 엄격히 제어 할 수 있어야 한다.

현재 이러한 가스상 오염물의 효과적인 제어를 위하여 미국, 일본, 유럽 등의 선진국의 반도체관련 생산업체에서는 활발한 연구개발이 진행되고 있다.

현재 국내의 반도체를 제조하는 3사에서는 반도체 제작공정에 영향을 주는 클린룸 내의 가스제어를 위해 외조기와 내조기 등에 침착활성탄, 활성탄 소섬유, 이온교환 부직포 타입의 케미컬 필터(Chemical Filter)가 채용되어 암모니아, 황산화물(SOx), 질소산화물(NOx) 등을 제어하고 있으나, 대부분 미국, 일본 등으로부터 수입에 의존하고 있다.

국내에서는 유기가스 및 탈취를 목적으로 단순한 입상 활성탄을 수 개 사에서 생산하고 있으며, 흡수약제 등을 침착시킨 케미컬 필터의 개발은 이루어 졌지만 선진국의 제품에 비해 성능이 부족한 수준이다. 이러한 활성탄계 케미컬 필터는 분진발생의 문제점이 있어서, 클린룸내의 내조기 등에서의 사용은 불가능하며, 극히 제한된 영역에서만 적용되어 사용하고 있다.

반도체 생산 라인(Line)의 외조기 등에 있어서의 습식 흡수방식의 가스정화 시스템(System)의 채용 실적은 낮으며, 타 산업분야에 있어서 외국의 시스템을 모방한 분수방식의 것이 일부 채용되어 사용한 사례가 있으나, 이에 대한 기반기술의 미약으로 일반화되어 적용되고 있지는 못하다.

클린룸내의 공기 중에 다량 함유되어 있는 암모니아와 같은 염기성 가스는 산성가스와 함께 빠르게 중화반응이 진행된다.

이때, 중화반응에 따른 중성염이 생성되는데, 이렇게 생성되는 초미세 중성염은 웨이퍼 표면에 침착되어 패턴불량, 접촉저항 증대, 전기적 특성 변화 등의 영향을 끼친다.

이러한 중성염의 일부는 ULPA 필터에 의해 포집되며, 그 중성염은 또다시 비휘발성 강산성 가스에 의해 반응이 진행되어, 분자량이 작은 휘발성 가스로 재 방출된다.

이렇게 재 방출된 가스는 클린룸내의 여러 금속 소재의 부식과 HEPA/ULPA 필터의 식각현상을 심

화시키며, 공정상의 화학약품들과 반응하는 문제를 야기할 수 있다.

이러한 화학오염물질은 외부에서 유입되는 공기 등에도 원인이 있지만, 클린룸내부의 공정설비의 운용과정에서 배출되어 내부에 순환되는 클린룸내의 공기 오염이 큰 비중을 차지하는 것으로 알려져 있다.

이상과 같은 가스상 물질과 같은 분자상 오염물의 발생여부와 정성적·정량적인 측정과 평가가 가능한 기술개발과 유해가스의 경제적이고 효율적으로 제어할 수 있는 기술개발이 매우 절실히 요구되고 있다.

2. 시료의 채취방법 및 분석방법

분자상 오염물질을 관리(control)하기 위하여 일반적인 방법은 분석하고자 하는 클린룸내의 공간에서 시료를 채취하고, 채취된 시료를 IC나 ICP-MS 장치를 이용하여 농도를 분석한다.

2.1 액체포집 임핀저법 (Impinger technique)

시료를 채집하는 장비로 액체포집을 이용하는 임핀저법의 원리는 그림 3과 같다.

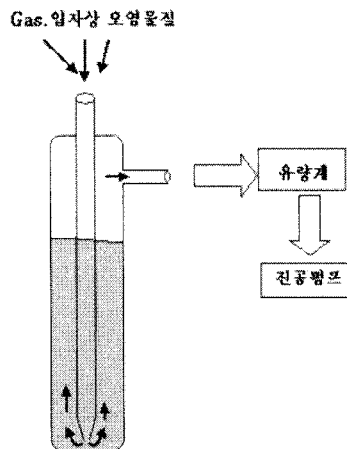


그림 3. 액체포집 임핀저법의 원리

포집하고자 하는 시료에 맞게 용액을 선정하고 (일반적으로 DeIonize water), 용액이 담긴 임핀저의 Inlet으로 분석하고자 하는 공간의 공기가 흡입 되도록 한다.

흡입된 공기는 용액을 통과하게 되며, 이때 공기 중의 화합물(Gas나 입자상 오염물질 AMC)은 용액에 용해되어 함유하게 된다.

일반적으로 임핀저에 18.3 MΩ/cm DI Water를 50 ml 또는 100 ml를 채우고, 유량은 1 ~ 10 l/min으로 설정하고, 시간은 일반적인 경우 2시간, 농도가 10 ppbv 이하인 경우에는 4시간 이상을 설정한다.

포집된 시료는 IC나 ICP-MS장비를 이용하여 농도를 분석한다.

이러한 습식 시료 채취법의 대표적인 기법인 임핀저를 이용하여 시료를 채취하면 다음의 장점이 있다.

가스상 오염물질과 입자상 오염물질을 동시에 포집이 가능하다.

1회 포집으로 여러 가지 이온 분석이 가능해져 분석이 용이하다.

최적의 조건일 경우에 99% 이상의 포집효율을 가져 정확한 정보의 획득이 가능하다.

단점은 저농도에 대한 시료채취 시간이 장시간이 소요된다.

포집 가능한 가스 물질은 용매에 따라 달라지며, 일반적으로 초순수 물을 이용할 경우 수용성 염기성가스 NH₃, Amines류와 산성가스 HF, HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂ 등이 있다.

다음의 그림 4는 포집된 시료를 IC(Ion Chromatography)장비를 활용하여 분석한 결과의 예이다.

분석에 사용되는 용어와 단위는 다음과 같이 정의된다.

정성분석 : 표준물질과 검출시간(RT)비교를 통한 성분분석

정량분석 : 농도를 알고 있는 기지의 표준물질과 검출피크의 면적이나 적분값의 피크 높이를 비교하여 그 양적수치를 분석

<농도단위>

- μg/m³, ppbv : 가장 일반적인 기상농도 표시 단위이며, 시료 채취조건(흡수액 유량, 시료 채취량, 온도 등)이 보정된 값으로써 농도 값만으로 다른 데이터들과 비교가능
- μg/l, ppb : 액상농도 표시단위, 시료의 채취 조건에 따라서 값이 다르기 때문에 다른 값과 비교 할 때 반드시 시료 채취조건이 필요

$$C(ppbv) = \frac{C_1 \times 22.4 \times (273 + T)}{M.W \times 273}$$

$$C_1(\mu g/m^3) = \frac{C_0 \times V_{sol}}{V_{air}}$$

※ 농도 환산식

- C(ppbv) : Concentration of sampling site
- C₁(μg/m³) : Concentration of sampling site
- C₀(μg/l) : Concentration by IC
- M.W(g) : Molecular Weight(M.W of F- : 19g)
- T(°C) : Temperature of sampling site
- V_{air}(l) : Volume of sampling air
- V_{sol}(ml, g) : Volume of absorbing solution (DI water)

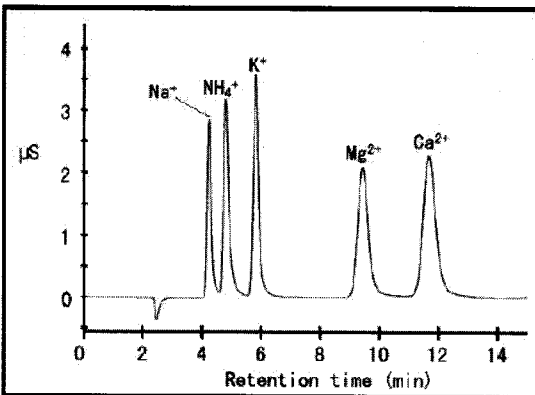


그림 4. 포집된 시료를 이온크로마토그래피법으로 분석한 예

2.2 디누더 기술(Denuder technique)

앞서 기술한 임핀저를 이용한 방법은 가스상 물질과 입자상 물질을 분리가 불가능하여, 흡수액에서 측정되는 이온들의 원인을 정확히 파악하는데 어려움이 있다. 디누더를 이용하여 시료를 채취 분석할 경우 입자상 물질과 가스상 물질의 분리가 가능하며, 클린룸내 입자상 물질과 가스상 물질의 농도분포 파악이 가능하다.

일반적으로 디누더의 설치방법은 디누더의 전단부에 입자상 물질인 먼지 입경 $2.5\mu\text{m}$ 이상을 제거하는 사이클론을 장착한 디누더를 첫 번째와 두 번째는 HNO_2 , HNO_3 , SO_2 를 포집하기 위하여 1%(w/v) NaCO_3 용액으로 코팅하고, 세 번째 디누더는 NH_3 를 포집하기 위하여 1%(w/v) citric acid 용액으로 코팅하여 사용한다.

각각의 디누더는 테프론 여과지를 이용하여 SO_4^{2-} , NO_2^- , NH_4^+ 을 포집한다.

시료채취를 위해 사용하는 펌프의 유량은 보통 4 l/min 으로 하며, 시료채취시간은 24시간 동안 진행된다.

채취된 시료는 이온크로마토그래피(IC)를 통하여 분석한다.

그림 5와 같이 임핀저, 디누더를 이용한 Off-line 방식이 많이 활용되고 있지만, 시료채취에서 분석

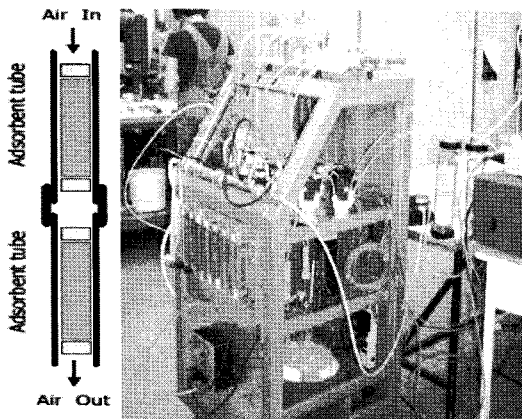


그림 5. 디누더 방식과 분석장치 예

까지 시간이 많이 소요되면, 분석을 통한 결과도출이 될 때까지 문제가 된 공정은 계속 운행 중으로 진행되어 실질적으로 오염도가 확인되어도 조치가 늦다는 단점이 있다.

이러한 단점을 극복하기 위하여 클린룸 내부에서 시료채취와 분석까지 동시에 수행하는 장비가 활용되는 추세로 가고 있다.

이러한 On-line AMC monitoring system은 시료채취의 장소별 오염농도를 일정시간 간격으로 분석하여, 여러 장소의 Air를 포집하여 분석하는 것이 가능해 오염에 대한 적극적인 조치가 가능한 시스템의 구축이 가능하다.

3. AMC 제어방법

3.1 건식흡착법

건식흡착방식은 다음의 그림 6과 같이 분자상 오염물질을 화학적이 흡착제로 구성된 층을 통과시켜 가스성분을 제거하는 것으로, 설비비용이 적고 흡착제가 교체수명을 다 할 때까지 별도의 보수관리 비용이 발생하지 않아 안전하고, 제거효율이 높다.

흡착제로는 활성탄, 규조토, 금속산화물 등을 조합하여 사용한다.

하지만, 흡착능력은 흡착제의 용량에 의존하고 있어, 대용량의 오염사태에는 대응이 어려운 단점이 있다.

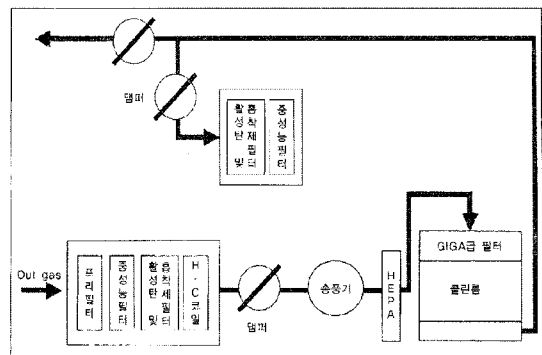


그림 6. 활성탄 및 화학흡착제 필터를 사용하는 시스템의 구조

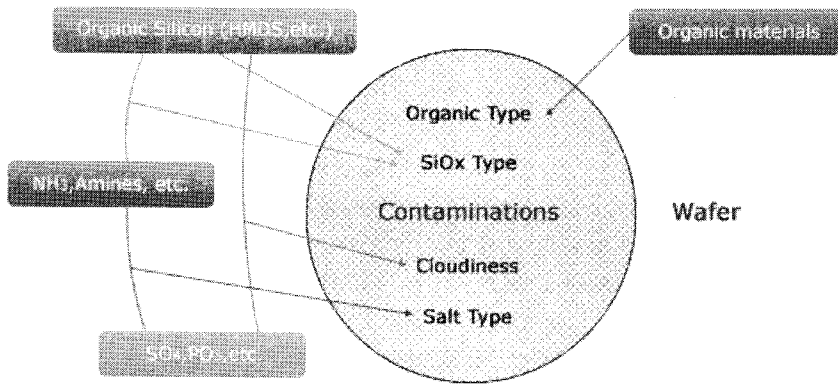


그림 7. CA Filter(Chemical Air Filter)내의 흡착제어 모식도

따라서 오염원이 급격히 발생되지 않는 제어 가능한 조건에서 많이 사용된다.

클린룸내에 순환되는 공기나 흡입되는 공기가 흡착제층을 통과하는 구조로 설계되어 흡착제층을 통과할 때 투과 압력손실이 발생하여 이에 대응 가능한 설계가 고려되어야 한다. 아울러 주기적으로 흡착제의 교환비용이 발생하는 단점이 있다.

흡착제는 제거하고자 하는 가스의 종류와 농도, 제거 목적에 따라 흡착제의 종류와 시스템이 다양하게 개발되어 적용되고 있으며, 금속산화물계 등을 포함하는 각종 화학 흡착제에 의하여 제거하고자 하는 물질을 처리하는 방법과 활성탄을 이용하는 재생형 흡착방식을 사용하고 있다.

3.2 연소/가열 산화 방법

이 방법은 다음의 그림과 같이, 가연성 및 백연성의 불안정한 가스상 물질을 연소에 의해 안정한 산화물로 변환하는 방식으로, 앞에서 설명한 흡착법에 비해 유지비가 싼 것이 장점이다.

연소/가열산화 방식은 연소 버너(burner)에 의한 직접연소법과 히터(heater) 가열에 의한 가열연소법이 있다.

직접연소법은 감압 및 플라즈마 CVD 등의 SiH_4 가스와 수소화물 가스에 적용한다. 연소된 배기가스는 냉각후 집진장치(세정또는 여과식)나 흡수장치로 분진 포집과 가스흡수가 이뤄진다.

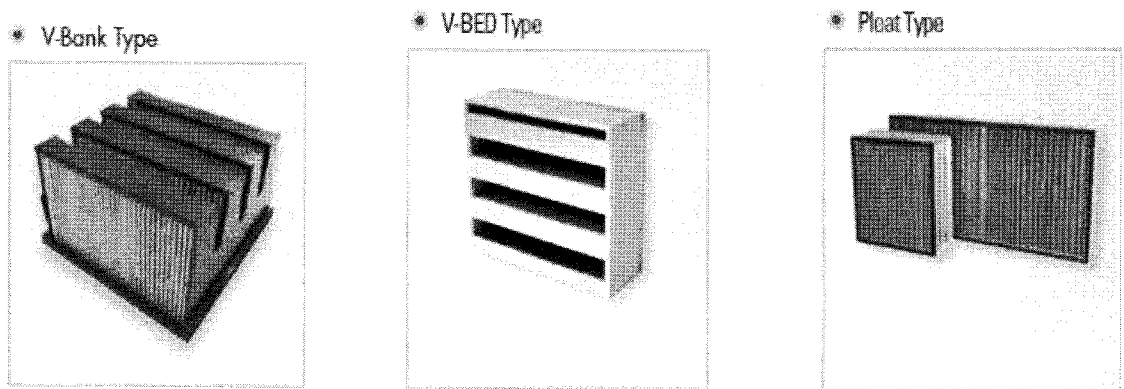


그림 8. CA Filter(Chemical Air Filter)의 형태

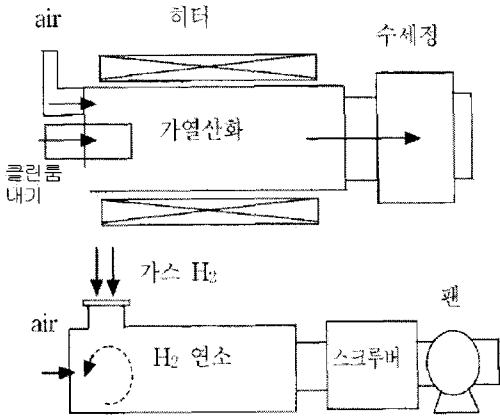


그림 9. 가열 및 연소 처리방법의 예

이러한 연소 및 가열의 산화방식은 공기 중 처리 가스의 농도가 높을 때 처리해야하는 물질의 종류가 다양한 경우에 우수한 효율을 보이지만, 처리 농도가 낮을 경우에는 충분한 제거에는 어려움이 있어 적용사례가 적다.

3.3 습식처리법

습식처리법은 건식법과 달리 흡착액을 액적으로 접촉시키는 액분산형장치(충진탑, 스프레이탑, venturi scrubber, jet scrubber 등)과 흡착액중에 가스상 물질

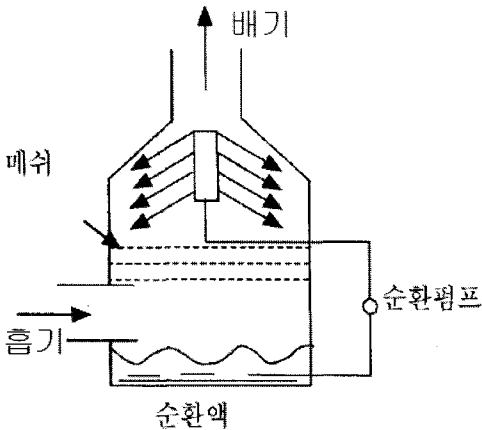


그림 10. 습식처리법의 구조도

을 분산접촉시키는 가스 분산형 장치(다공판탑, 로타리아토마이저, 교반 기포탑) 등 여러 가지 방식이 있으며, 저농도의 대용량 가스상 물질의 처리나 입자상 물질의 제거에 적합하다.

다음의 그림 10은 습식 스프레이 방식의 구조를 보여준다.

일반적으로 물을 이용하는 습식세정 장치는 유지비를 고려할 때 경제적으로 보이지만, 폐수처리 및 클리닝, 교환비용을 고려하면 유지비용이 올라가는 단점이 있다.

3.4 플라즈마(plasma) 처리방법

이 방식은 활성화 라디칼(radical)의 생성을 통한 플라즈마에 의한 가스상 물질을 분해하는 반응을 통하여 제거하는 방법으로 대상물질의 안정화 또는 분해, 제거시키는 장치로 사용된다.

하지만, 현재 고효율의 플라즈마 발생장치는 개발되고 있지만, 제거효율이 충분하지 않아서 촉매 및 다른 제거방식과 혼용하여 사용되고 있다.

일반적으로 건식의 필터와 복합화 하여 사용된다.

이 경우 건식필터의 수명인 교환주기를 플라즈마 처리를 통하여 늘여주고 또한 제거효율을 상승시키는데 도움이 된다.

3.5 저온처리 방법

이 방법은 냉동장치를 이용하여 온도를 저하시켜 가스상 물질을 흡착 또는 응축하여 제거하는 방법으로 경제적인 측면보다는 환경제어적인 측면이 강조된 방식이다.

냉동건조방법을 활용하기 때문에 폐수나 배출가스등의 문제가 없으며, 순환적인 구조로 인하여, 클린룸내의 공기의 순환이 완벽해지는 장점이 있다.

3.6 광촉매(photo catalyst) 제거방식

빛 에너지를 이용하여 화학반응을 촉진시키는 광촉매를 이용한 분해방식으로 대표적인 물질로

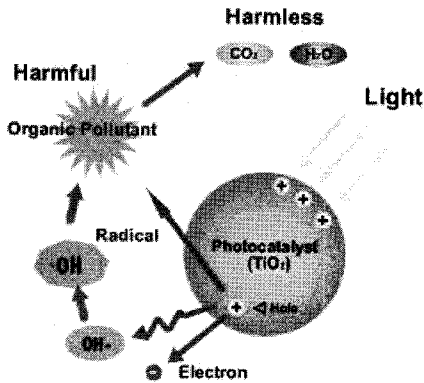


그림 11. 광촉매(TiO₂)의 작용원리

CdS, WO₃, TiO₂ 등이 있다.

이중 이산화티타늄(TiO₂)가 효율적이어서 널리 사용되고 있다.

이산화티타늄의 경우 수중에서 자외선(Ultra Violet light, UV light)을 조사시키면, 광여기에 의하여 방출된 전자는 수중의 용존산소 또는 과산화수소와 반응하여 OH 라디칼(radical)을 형성하고, 더불어 이산화티타늄의 표면의 정공에 의해 OH 라디칼이 형성된다.

이렇게 형성된 OH 라디칼은 염소(Cl₂)보다 2.07배, 오존(O₃)보다 1.16배 높은 우수한 산화력으로 난분해성 유기물을 이산화탄소(CO₂)와 물(H₂O)로 분해하여 처리한다.

하지만 아직 상용화하여 적용하기에는 기술적 미비점의 보완이 필요하고, 적용된 사례도 적다.

4. 맺음말

앞에서 클린룸에서의 AMC제어에 대해 기술적 배경과 오염원의 확인과 오염 상태의 확인방법 그리고 제어방법에 기술하였다.

반도체, LCD, 제약 등의 초정밀, 초청정화 산업의 발전에 더불어 이에 부응하는 클린룸 설비에 대한 기술도 나날이 발전하고 있다.

보다 청정한 환경을 제시하기 위하여 이러한 클린룸내의 AMC제어는 필수불가결한 요소이다.

하지만, 아직도 완벽한 AMC제어에 관한 기술의 개발은 선진국에 비해 국내의 기술수준은 부족하며 보다 많은 연구가 필요하다.

- 참고문헌 -

1. Ching-Fa Y, Chih-Wen H, Shiuan-jeng L, Chih-Min H, Toshio K, Hideki A, Hido K, Bau-Tong D, and Ming-Shih T, "The Removal of Airborne Molecular Contamination in Cleanroom Using PTFE and Chemical Filters", IEEE transactions on semiconductor manufacturing, vol. 17, no. 2, pp. 214-220, May. 2004.
2. 황정성, 김태호, 이재근, "Photo catalyst를 이용한 유기물 및 오존의 제어", 1999
3. "반도체 프로세스 환경에서 화학오염과 대책", Realize Inc., 1997
4. SEMATECH, Technology Transfer #95052812A-TR, 1995
5. A. Grayfer, O. Kishkovich and D. Ruede, "Protecting DUV optics from airborne molecular contamination", Microlithography World, p20, February, 2002.
6. 장길남, 김성렬, 2005, "케미칼 필터 기술", 공기청정기술지, v.18, no.1, pp.12-20, 2005년 3월
7. 유경훈, "방전 및 촉매를 이용한 유해가스 분해 제거기술", 공기청정기술지, v.19, no.1, pp. 57-58, 2006년 3월