KIGAS Vol. 15, No. 3, June, 2011
(Journal of the Korean Institute of Gas)

BF_3 생산에 관한 연구

†이택홍 · 김재영
호서대학교 화학공학과
(2010년 9월 29일 접수, 2011년 6월 28일 수정, 2011년 6월 28일 채택)

Study for an BF_3 Specialty Gas Production

†**Taeck-Hong Lee · Jae-Young Kim**
Department of Chemical Engineering, Hoseo University, 165, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Choongnam, 336-795, Korea
(Received September 29, 2010; Revised June 28, 2011; Accepted June 28, 2011)

요 약

반도체용 특수가스인 BF3는 반도체 생산공정에서 웨이퍼의 플라즈마 식각 공정과 화학증기증착(CVD : Chemical vapor deposition) chamber 세정공정 등에 사용되며, BF_3 가스는 boron Ion Implant 공정에서 p-type doping을 위한 원료 등으로 사용된다. 본 연구에서는 간단한 공정으로 $NaBF_4$ 와 KBF_4의 열분해를 통하여 BF_3 가스의 생산에 대해서 연구 하였다.

Abstract - BF_3 gas has been used for semiconductor manufacturing process and applied in plasma etching, chemical vapor deposition, chamber cleaning processes etc,. BF_3 provides Boron and acts as a p-type doping in electrode in semiconductor. In this study, we investigate thermaldecomposition of alkali-boron complexes and suggest a simple way to produce BF_3 from $NaBF_4$ and KBF_4.

Key words : boron trifluoride, thermal decomposition, semiconductor gas, toxic gas, boron

I. 서 론

국제 시장에서 한국의 반도체 산업은 눈부신 발전을 지속하고 있다.

반도체용 특수 가스는 다른 반도체 재료와는 달리 반도체 제조의 어느 특정 공정에서만 필요한 것이 아니라 반도체 제조의 대부분의 공정, 즉 웨이퍼의 제조 공정에서부터 회로 제작 공정, 웨이퍼 처리 공정 등에 이르기까지 필수적으로 사용되고 있다.

반도체용 특수가스는 반도체 제조공정에 재료로서 직접 사용되는 반도체용 재료가스와 반도체 재료로서 직접 사용되지는 않지만 반도체용 재료가스를 도입하는데 사용되는 캐리어 가스나 산화방지 등을 위한 분위기 가스등으로 분류된다.

에칭 가스는 주로 Cl, F[1] 등 할로겐 원소를 포함하고 있어 보호 마스크가 없는 실리콘웨이퍼 표면을 선택적으로 에칭 함으로써 원하는 패턴의 회로를 제작할 수 있다. 캐리어 또는 분위기 가스로는 N_2, Ar, H_2, He, CO_2 등 초고순도 순수 가스가 주로 사용되며, 이들 캐리어가스에 원하는 재료 가스를 혼합하여 도입하기도 한다. 분위기 가스로 사용될 때에는 산소, 수분, 탄화수소 등의 불순물은 반도체 소자에 치명적인 결함을 유발하므로 이들 불순물의 함유가 엄격하게 제한되어 높은 순도를 요한다.

반도체 생산 공정에서 웨이퍼의 플라즈마 식각 공정과 화학증기증착 (CVD : chemical vapor deposition) chamber 세정 공정에서는 HCl, BCl_3, BF_3 가스 등을 사용한다[2-3].

BF_3 가스의 원소기호 B, 원자번호 5인 boron은 주기율표 3족에 속하는 비금속원소로서, 환경 중 대기, 토양, 지하수 등에 분포되어 있으며 Ion Implant 공정에서 p-type doping을 위한 원료로 사

†주저자:taecklee@hoseo.edu

용되고 있다. 또한, 금속 식각 및 Silicide 식각에서 수분과 플라즈마 chamber내의 오염을 방지하여 순도를 높이고, 식각의 정확도를 높이는 데까지 확대되어 사용되고 있다[3].

본 연구에서는 국내에서 전량 수입에 의존하고 있는 BF_3 가스의 국산화 및 생산가능성을 검토하기 위하여 KBF_4, $NaBF_4$ 를 600℃, 800℃, 1200℃ 의 온도에서 열분해를 실시 하였으며, BF_3 발생여부를 확인하기 위해 FINNIGAN MAT MASS SPECTROMETER (MODEL 271)을 사용하여 BF_3 가스의 발생여부를 확인하였다.

Ⅱ. 연구방법

2.1. 이론적 배경

열분해는 산소와의 접촉을 차단한 상태에서 열만을 가함으로써 무기 및 유기 물질의 결합구조를 파괴하여 분자량이 보다 작은 물질로 만드는 것이며 시료물질의 분해만을 목표로 하기 때문에 계속적인 에너지 공급이 필요하다는 단점이 있으나 열분해 생성물의 에너지 포텐샬이 시료물질보다 높기 때문에 그대로 원료 물질이나 연료를 회수 할 수 있고, 공정 자체에서 발생하는 대기 오염 물질이 거의 없다는 장점으로 인해 환경 친화적 처리 대안으로 기대를 모으고 있는 기술이다[4-7].

KBF_4 와 $NaBF_4$ 를 약 600℃~2500℃ 온도에서 가열하면 아래의 반응으로 분해되며, 2500℃ 의 온도 이상에서는 KBF_4 의 경우 K 와 F 로 분리된다. 이것은 Fig. 1에서 보는바와 같이 열분해 반응 시뮬레이션 프로그램인 HSC Chemistry를 통하여 확인할 수 있다.

$$KBF_4 \rightarrow KF + BF_3 \quad (1)$$

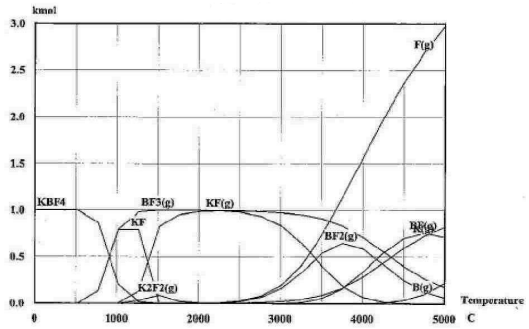

Fig. 1. Simulation of thermal Decomposition of KBF_4.

$$NaBF_4 \rightarrow NaF + BF_3 \quad (2)$$

기존의 BF_3 생산 방법은 일반적으로 산화붕소(B_2O_3)와 불산을 직접 반응시켜 생산하고 있으며, 미국특허 등록 제 2,109,340 호에 게시된 반응은 다음과 같다[8].

$$9H_2F_2 + 4B_2O_3 \rightarrow 2BF_3 + 6H_2BO_2F_2 \quad (3)$$

그러나 이러한 제조방법의 경우 제조단계가 복잡하며 유독한 불산을 사용하여야 하는 등 제조공정상의 위험이 매우 크다. 따라서, 본 연구에서는 간단하고 안전한 방법으로 BF_3 가스를 제조하는 방법을 연구하고자 하였다.

2.2. 실험방법

BF_3 가스 생산을 위해 사용한 시료는 KBF_4 (China 98% 공업용)와 $NaBF_4$ (China 98% 공업용)를 사용하였다. 열분해 과정에서 일어날 수 있는 현상을 확인하기 위해 주문제작한 시험관에 시료를 넣고 온도를 변화하며 특성을 관찰 기록하는 실험을 실

Table 1. Experimental Conditions

Step	Samples	Mass (g)	Temperature (℃)
1	KBF_4	1	600
2	$NaBF_4$	1	600
3	KBF_4	1	800
4	$NaBF_4$	1	800
5	KBF_4	1	1000
6	$NaBF_4$	1	1000

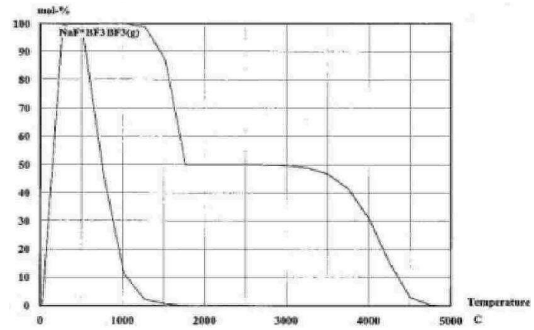

Fig. 2. Simulation of thermal Decomposition of $NaBF_4$.

시하였다. 실험이 끝나고 BF_3의 발생여부를 정성적으로 확인하기 위하여 장치를 구성하여 열분해 실험을 실시하였으며, 샘플을 BF_3 가스를 포집했다. 이렇게 포집한 샘플을 FINNIGAN MAT MASS SPECTROMETER (MODEL 271)로 분석을 실시하였다. 각 이성분계 실험조건은 Table 1에 나타내었다

2.3. 실험장치

KBF_4 와 $NaBF_4$ 의 열분해 과정에서 일어날 수 있는 현상을 나안으로 확인하기 위해 실험에 사용한 시험관은 지름이 29mm, 길이가 590mm 이고 재질은 석영(quartz)으로 주문제작 했고, 효과적인 밀폐를 위하여 밸브를 사용하였다. 이 장치를 이용하여 나안으로 흰색 가스가 발생하는 것을 확인 할 예정이다. BF_3 가스 질량분석을 하기 위해서 가스를 포집하기 위해서 SUS 316 1/4inch Tube를 사용하였다. Tube의 밑 부분은 용접으로 밀봉 하였고, 준비된 SUS Tube에 시료를 넣고 Needle Valve를 장착하여 진공펌프에 연결 후 30분 진공을 유지 하였다. 이때 고상의 시료가 유출되는 것을 방지하기 위하여 Tube 끝 부분 안쪽에 필터를 설치하였다. 30분 진공이 유지된 Tube를 목적 온도로 가열된 전기로(Thermelyne 4800 Furnace)에 넣고 열분해 실험을 하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 가능성 확인

각 시료별 온도에 따른 물리적 특성 변화 및 결과를 Table 2 에 나타내었다. 열분해 온도에 따라 전반적으로 $NaBF_4$가 KBF_4 보다 가스발생량이 많았고, 최초 가스가 발생하는 시간도 더 짧은 것을 알 수 있었다.

발생한 가스는 흰색 이었으며, 청색리트머스 종이로 확인 결과 모두 적색으로 변한 것을 확인 할 수 있었다. KBF_4 와 $NaBF_4$를 물에 직접 녹여서 산성, 알칼리성의 여부를 관찰 해보니 중성임을 알 수 있었다. 이것은 발생한 가스가 산성임을 의미한다. 또한, 실험을 종료 한 후 시험관의 온도가 상온으로 돌아갈 때까지의 상태를 확인하였다. 액체의 상태에서 시간이 지남에 따라 분말로 변하는 것을 확인할 수 있었으며, 석영 시험관의 바닥 부분에 부식이 발생하여 깨지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 사용한 시료가 열분해에 의해 분해되었으며, 공기 중의 수분과 반응하여 강산인 HF가 생성되어 유리를 부식시킨 것으로 판단된다.

3.2. 열분해 실험 BF_3 가스 생성 확인

실험을 바탕으로 직접 제작한 SUS Tube에 KBF_4를 넣고 열분해를 실시하였다. 이론적으로 구한 BF_3 회수 온도범위는 600℃ 이상에서 생산이 가능하나 본 실험에서는 열분해 온도를 1000℃ 로 선택하였다. 전기로로 간접 가열하였으며 고체성분을 열분해를 한 후 FINNIGAN MAT MASS SPECTROMETER (MODEL 271) 로 확인한 결과를 Fig. 3 에 나타 내었다. 질량스펙트럼은 미국 NIST[9] 의 BF_3 질량스펙트럼 자료와 정확하게 일치하였으며 BF_3 의 특징적인 피크인 Atomic Mass Unit 11, 19, 30, 38, 48, 49, 68

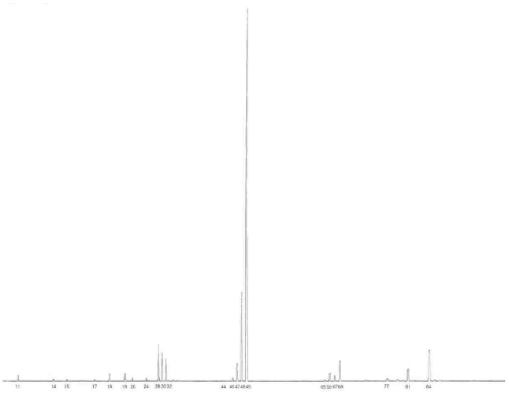

Fig. 3. Mass spectrum of KBF_4.

Table 2. Experimental results

Temperature (℃)	$NaBF_4$			KBF_4		
	Total reaction time	The start-up time for generation	Litmus paper data	Total reaction time	The start-up time for generation	Litmus paper data
600	300s	120s	Blue → Red	300s	150s	Blue → Red
800	194s	58s	Blue → Red	194s	67s	Blue → Red
1000	135s	39s	Blue → Red	135s	48s	Blue → Red

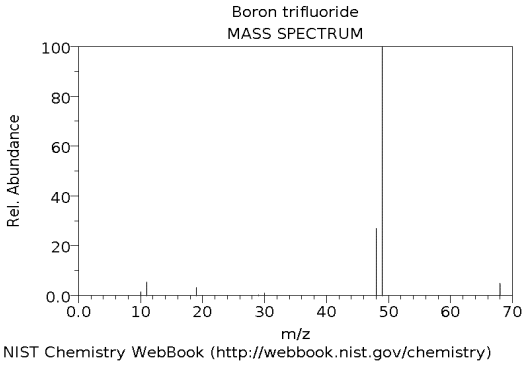

Fig. 4. Mass spectrum (NIST) of BF_3.

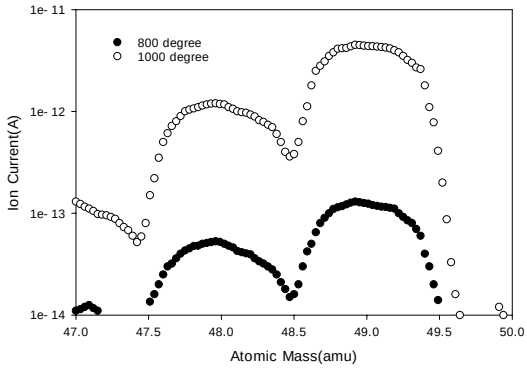

Fig. 5. Thermal Decomposition data of $NaBF_4$ at 800℃ and 1000℃.

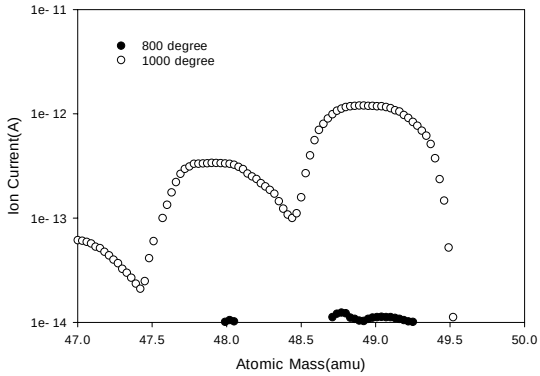

Fig. 6. Thermal Decomposition data of KBF_4 at 800℃ and 1000℃

에서 나타났다. 이들 중 F가 떨어진 형태인 48, 49에서 특징적인 큰 피크가 나타났다.

3.3. 온도별 BF_3 가스 특성

Fig. 5 와 Fig. 6 에 BF_3의 특징적인 피크가 나타나는 Atomic Mass Unit 중 48, 49에서의 온도에 발생된 이온의 갯수의 양을 모니터링 하여 나타내었다. X축은 원자 질량단위(amu)와 Y축은 암페어(A)로 표현되는 이온전류를 나타낸다. KBF_4 와 $NaBF_4$를 열분해 했을 경우 600℃ 에서 분해되기 시작하여 1000℃ 에서는 급격하게 BF_3 가스가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. KBF_4, $NaBF_4$ 모두 600℃ 이상에서 BF_3 가스가 발생하는 것을 나안으로 확인을 할수 있었으나 그래프에서는 나타나지 않을 정도로 그 양이 적었다. 같은 온도 조건에서 $NaBF_4$ 와 KBF_4를 열분해 했을 경우 $NaBF_4$를 열분해 했을 때 더 많은 양의 BF_3 가스를 생산할 수 있었고, KBF_4의 열분해 온도보다 비교적 낮은 온도에서 BF_3 가스를 생산 할 수 있었다.

V. 결 론

실험을 통하여 $NaBF_4$, KBF_4 두 시료 모두 열분해를 확인할 수 있었으며, 비교적 간단한 공정으로 정성적으로 생성이 가능하다는 것을 확인 하였다.

$NaBF_4$, KBF_4 모두 600℃ 온도 이상에서 리트머스 시험지의 변화로 BF_3가 생성한다는 것을 확인 할 수 있었으며 비교적 높은 온도인 1000℃ 이상의 온도에서 열분해가 확실하게 일어난다는 것을 확인할 수 있었다.

$NaBF_4$ 열분해 시 같은 온도 조건에서 KBF_4 에 비해 BF_3 가스의 생산 수율이 높았다.

이 방법을 생산에 적용하면 상업용으로 구입하기 용이한 전기로를 사용하여 쉽게 BF_3 를 생산할 수 있는 새로운 방법론으로 사용할 수 있다.

참고문헌

[1] 이상곤. “반도체가스의 방화관리” 한국화재소방학회 심포지움 및 세미나, pp. 37-51. (1994)

[2] S. Jonas, W. S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, and C. Paluszkiewicz, J. Electrochem. Soc., 142(7), 2357 (1995)

[3] N. A. Sezgi, A. Ersoy, T. Dogu, and H. Ö. Özbelge, ″CVD of boron and dichloroborane formation in a hot-wire fiber growth reactor″ Chemical Engineering and Processing, 40(6), pp.525-530. (2001)

[4] R. W. J. Westerhout, J. waanders, J. A. M. Kuipers, and W. P. Swaaij, ″Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determina-

tion, and Comparison with Literature Models and Data" Ind. Eng. Chem, 36(6), pp.1955-1964. (1997)
[5] Y. Liu, J. Qian, and J. Wang, "Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction" Fuel Processing Technology, 63(1), pp.45-55. (2000)
[6] M. Juma, Z. Korenova, J. Markos, J. Annus and L. Jelemensky, "Pyrolysis and Combustion of Scrap Tire," Petroleum & Coal, 48(1), pp.15-26. (2006)
[7] J. Dodds, W.F.Domenico, D.R. Evans, L.W. Fish, P.L. Lassahn and W.J. Toth, "Scrap tires: a resource and technology evaluation of tire pyrolysis and other selected alternate technologies," EGG-2241, U.S DOE Contract No. DE-AC07-761DO1570. (1983)
[8] United States Patent 2,109,340. (1938)
[9] http://webbook.nist.gov/chemistry/