

공정 중 발생 오염입자 실시간 모니터링을 위한 에어로졸-레이저 유도 플라즈마 분광분석 시스템 개발

김기백¹⁾ · 김경태²⁾ · 맹현옥¹⁾ · 이해범¹⁾ · 박기홍¹⁾

¹⁾광주과학기술원 지구·환경공학부,

²⁾삼성전자 메모리 Manufacturing Engineering Team

(2016년 7월 6일 투고, 2016년 9월 20일 수정, 2016년 9월 24일 게재확정)

Development of Aerosol-LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) for Real-time Monitoring of Process-induced Particles

Gibaek Kim¹⁾, Kyoungtae Kim²⁾, Hyunok Maeng¹⁾, Hae Bum Lee¹⁾, Kihong Park^{1)*}

¹⁾*School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology,*

²⁾*Manufacturing Engineering Team, Memory Division, Samsung Electronics Co., LTD.*

Abstract

The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been used for rapid detection of elemental compositions of various materials in multi-media (solid, liquid, gas, and aerosols). In this study, the aerosol-LIBS has been developed for real-time monitoring of process-induced particles produced during the semiconductor manufacturing. The developed aerosol-LIBS mainly consists of laser, optics, spectrometer, and aerosol chamber. A new aerosol chamber was constructed for the aerosol-LIBS to be applied for various semiconductor manufacturing process, including exhaust tubes, and low pressure and high temperature chamber. The aerosol-LIBS was evaluated by using laboratory generated aerosols for detection of various elements. As a result, P, Fe, Mg, Cu, Co, Ni, Ca, Na, and K emission lines were successfully detected by the aerosol-LIBS. Further evaluation of the aerosol-LIBS is being conducted.

Keywords : Laser-induced breakdown spectroscopy, Process-induced particles, Real-time monitoring, spectrometer

* Corresponding author.
Tel : +82-62-715-3279
E-mail : kpark@gist.ac.kr

1. 서 론

반도체 생산 공정 중 발생될 수 있는 다양한 오염 입자에(Baltzinger and Delahaye 2010) 의한 불량제품 생산 최소화를 위해 발생 오염입자의 실시간 화학적 원소 검출 시스템 개발이 요구 되어지고 있다. 반도체 생산 공정은 고온/저압 환경에서 진행되기 때문에 이러한 극한 환경에서도 탄력적으로 적용할 수 있고 기존 공정에 간섭을 최소한으로 하여 오염 입자를 연속적으로 모니터링 할 수 있는 기술이 필요한 상황이다. 하지만 ICP-OES(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)와 같은 기존 분석방법들은 복잡한 시료 전처리 과정과 고도의 숙련자가 필요하며 많은 시간과 비용이 소모될 뿐 아니라 용매추출 방법 특성상 분석과정에서 화학폐기물이 발생하는 단점을 가지고 있다(Bendicho et al. 2012). 이와 달리 고체, 액체, 기체 상태의 다양한 시료들의 원소 성분들을 실시간으로 분석하기 위해서 (Winefordner et al. 2004) 적용이 되어온 레이저 유도 플라즈마 분광분석법은(laser-induced breakdown spectroscopy) 화학 시료를 이용한 전처리 과정이 불필요하여 화학폐기물이 발생하지 않는 장점을 가지고 있을 뿐 아니라(Bendicho et al. 2012) 기존 분석방법들과 비교하여 상대적으로 저비용으로 간단하게 분석이 가능하다(Park et al. 2009). 또한 원소 주기율표 내에 있는 거의 모든 원소들에 대해서 실시간으로 정성 정량 분석이 가능하며(Cremers and Radziemski 2006) 접근이 제한적이거나 혹은 생화학 물질, 폭발물, 방사능 물질과 같은 위험물질 분석시 인력 및 측정기기를 보호하기 위한 원거리 측정도 가능하다(Gottfried et al. 2008; López-Moreno et al. 2006). 이러한 다양한 장점들로 인하여 레이저 유도 플라즈마 분광분석법은 환경공학, 산업, 지질학, 범죄학, 군사학, 우주과학 등 다양한 분야에서 활발히 적용 되고 있다 (Park et al. 2009; Barefield et al. 2016; Maurice et al. 2016; Lennard et al. 2015; Alvira et al. 2015; Grifoni et al. 2015). 본 연구에서는 공정 중 발생하는 다양한 오염입자를 레이저 유도 플라즈마 분광분석법을 이용하여 실시간으로 모니터링 할 수 있도록 Aerosol-LIBS를 개발하였고 실험실 제조 입자를 이용한 성능 평가와 함께 개선 사항들을 도출하기 위해서 현재 실험실에서 다양한 실험이 수행되고 있다.

2. 실험방법

본 연구를 통해서 개발된 Aerosol-LIBS의 성능평가를 위해서 다양한 실험실 제조입자들이 사용되었다. Table 1에 실험실 제조입자 발생 조건이 요약되어 있는 것과 같이 P, Fe, Mg, Cu, Co, Ni, Ca, Na, 그리고 K 원소성분을 포함하는 액상솔루션을 제조하였고 atomizer를 이용하여 에어로졸을 발생시킨 후 Diffusion dryer를 통과시키며 액체물질을 건조 하였다.

Table 1. Experimental parameter for aerosol generation.

Solution	Concentration	0.1% (w/v)
	Volume	100 ml
	Solute	Na ₂ HPO ₄ , FeCl ₂ , MgCl ₂ , CuCl ₂ , CoCl ₂ , NiCl ₂ , CaCl ₂ , NaCl, and KCl
Atomizer	Operating pressure	20 psi
	Atomizing gas	Filtered air

그리고 DMA(Differential Mobility Analyzer)와 CPC(Condensation Particle Counter)를 이용하여 특정 크기의(nm) 에어로졸을 선별하며 수농도를(#/cm³) 실시간 모니터링 하였다. 동시에 발생된 에어로졸을 LIBS 챔버로 유도하였고 Aerosol-LIBS를 통해서 획득한 스펙트럼 데이터들을 분석하였다. Aerosol-LIBS는 크게 레이저, 스펙트로미터, 광학장치, 에어로졸 챔버로 구성되며 Aerosol-LIBS 시스템의 모식도는 Fig. 1과 같다.

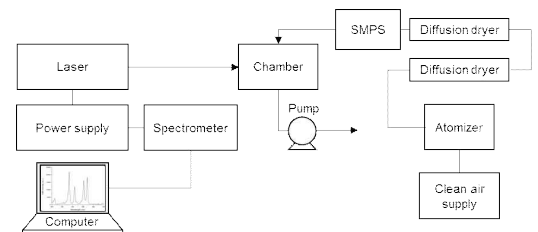


Fig. 1. A schematic diagram of the aerosol-LIBS system.

Table 2. Experimental parameter for LIBS analysis.

Equipment	Parameter	
Laser	Wavelength	1064 nm
	Energy	200 mJ/pulse
	Pulse duration	8 ns
	Repetition rate	1 Hz
Spectrometer	Spectral coverage	190 to 884 nm
	Resolution	< 0.1 nm for UV to VIS < 0.12 nm for VIS to NIR
	Detector type	CCD linear array
	Delay time	1 us

광원으로는 200 mJ/pulse의 1064 nm Q-switched Nd:YAG laser(CFR 200, Quantel, France)가 사용되었다. 에어로졸에 레이저빔을 조사하여 플라즈마 상태로 유도한 후 낮은 에너지 준위로 떨어질 때 이온, 원자 등으로부터 발생하는 빛을 190 nm에서 884 nm 사이의 emission line을 분석할 수 있는 spectrometer (Aurora, Applied Spectra Inc., USA)를 장착하여 P(213.6 nm), Fe(274.7 nm), Mg(279.6 nm), Cu(324.8 nm), Co(345.4 nm), Ni(361.9 nm), Ca(393.4 nm), Na(588.9 nm), 그리고 K(766.5 nm) emission line을 분석하였다. 세부적인 레이저와 스펙트로미터 사양 및 운용 조건들을 Table 2에 요약하였다.

Aerosol-LIBS 시스템은 Free-firing mode와 Triggering mode로 선택적으로 운용 될 수 있도록 개발되었다. 먼저 Free-firing mode는 비교적 단순한 구성으로 운용이 가능하며 일정한 간격으로 펄스 레이저를 발진시키면서 챔버로 유도된 에어로졸 중에서 무작위로 펄스 레이저에 hitting 된 에어로졸을 분석하게 된다. Triggering mode는 Free-firing mode의 LIBS 시스템에서 CW(continuous-wave) 레이저와 PMT(Photomultiplier) 등이 추가로 설치되어 운용되며 에어로졸이 챔버 내부로 유도되어 CW 레이저를 통과할 때 발생하는 scattering signal을 검출한 후 펄스 레이저가 챔버 내부로 집속되어 플라즈마가 생성되는 sensing point에 해당입자가 도달하는 시간을 계산하여 예측된 입자의 도착시간에 따라 펄스 레이저를 조사하는 방식으로 hitting rate을 향상시키기 위해서 개발되었다.

본 논문에서는 Free-firing mode의 LIBS 검출 특성에 대해 발표하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 Free-firing mode 전용으로 현장에서 쉽게 설치/운용이 가능하며 다양한 레이저와의 호환성을 갖추고 스펙트로미터 광케이블과 쉽게 탈/부착이 가능한 Portable aerosol-LIBS chamber를 제작하였으며 에어로졸을 Inlet에서 빔 형태로 집속할 수 있도록 Sheath air focusing nozzle을 사용하였다(Fig. 2).

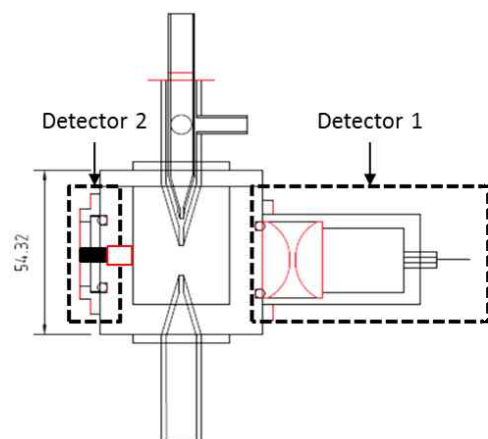


Fig. 2. Portable aerosol-LIBS chamber with two detectors.

Aerosol-LIBS 시스템 제작 후 펄스 레이저가 Portable aerosol-LIBS chamber 내부로 집속되어 조사되는 경로에 따라서 펄스 레이저와 CaCl₂ 입자와의 hitting efficiency를 비교하는 방법으로 펄스 레이저 경로를 최적화하였고 그 결과는 Fig. 3과 같다.

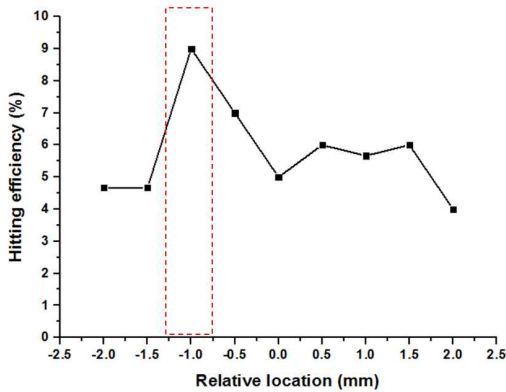


Fig. 3. Particle hitting efficiency with laser location

Aerosol-LIBS 시스템의 다 원소 동시검출 능력을 확인하기 위해서(Simultaneous multi-element detection) P, Fe, Mg, Cu, Co, Ni, Ca, Na, 그리고 K 원소성분들이 혼합된 액상솔루션을 이용하여 에어로졸을 발생시켰다. SMPS(scanning mobility particle sizer)를 이용

하여 발생된 입자의 Number size distribution을 측정하였으며 약 100 nm의 Mode diameter를 보였다(Fig. 4).

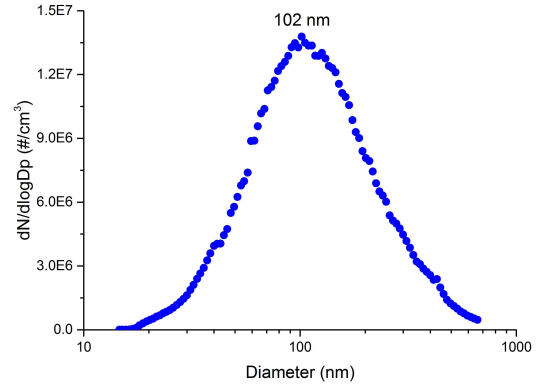
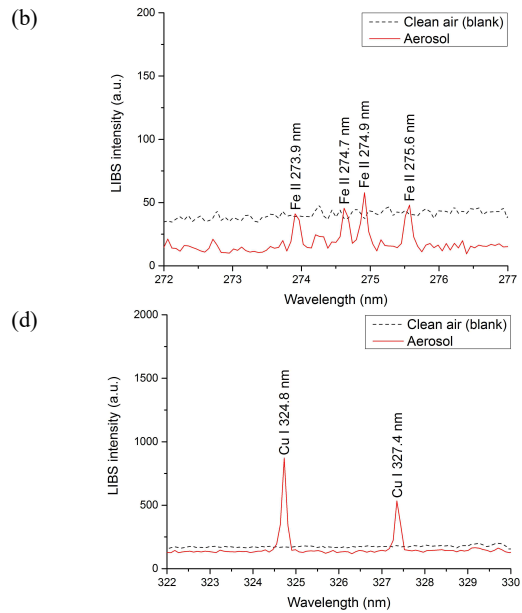
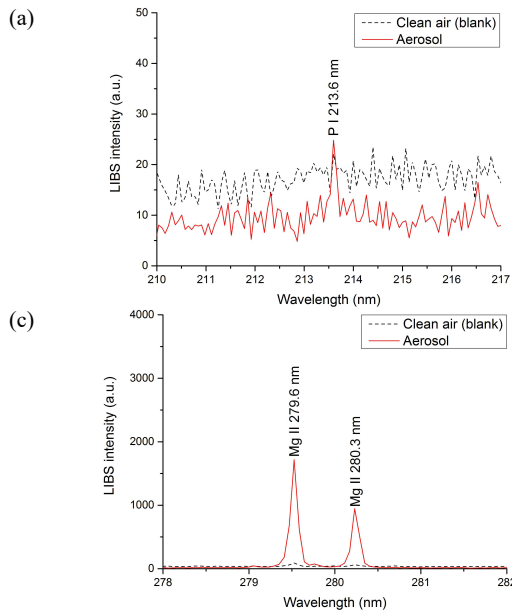


Fig. 4. Number size distribution of laboratory generated aerosols (CaCl₂).

Portable aerosol-LIBS chamber에 실험실 제조입자들을 샘플링하여 LIBS 분석을 진행하였으며 그 결과 HEPA filter를 이용한 에어로졸이 없는 Blank상태에서는 발견되지 않았던 emission line들이 Fig. 5와 같이 다양한 실험실 제조입자들의 원소성분에 따라 P, Fe, Mg, Cu, Co, Ni, Ca, Na, 그리고 K emission line들이 실시간으로 검출되는 것을 확인하였다.



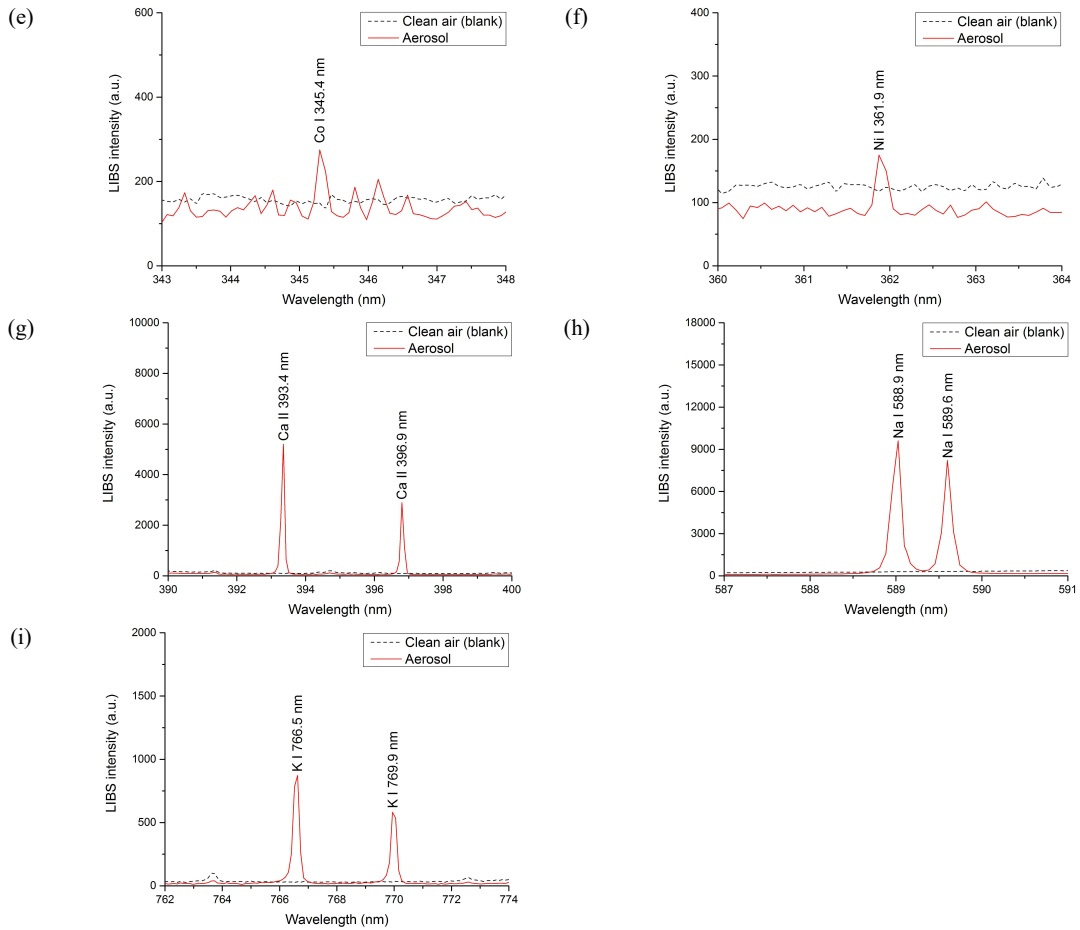


Fig. 5. LIBS spectra showing (a) P, (b) Fe, (c) Mg, (d) Cu, (e) Co, (f) Ni, (g) Ca, (h) Na, and (i) K in aerosol samples.

Portable aerosol-LIBS chamber의(Fig. 2) 검출부는 총 2개로 구성되어 있으며 검출부1은(Detector 1) 검출부 2와(Detector 2) 비교하여 상대적으로 높은 검출 효율을 가지도록 플라즈마로부터 방출되는 빛을 2개의 Plano convex lens를 이용하여 각각 Collimating과 Focusing 하도록 하였다. 검출부 2는(Detector 2) 검출부 1과(Detector 1) 비교하여 설계 구조상 소요 공간을 작게 하였으며 현장에서 요구되는 검출 민감도와 설치 소요 공간을 고려하여 자유롭게 검출부를 선택적으로 사용할 수 있도록 하였다. 설계/제작 목적대로 검출 효율을 보이는지 평가하기 위해서 동일한 조건에서 (다분산 에어로졸 수농도: $20,000 \pm 1,600 \text{ \#}/\text{cm}^3$) 검출부에 따라 실험실 제조입자 원소성분들의 Emission line을 비교하였고 그 결과는 Fig. 6과 같다.

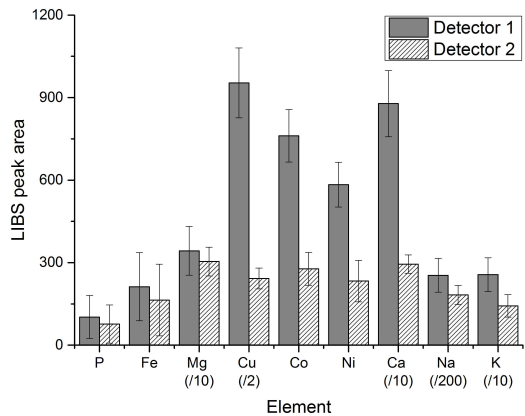


Fig. 6. Comparison of LIBS peak areas between two different detector systems.

Fig. 6의 막대그래프는 100개의 스펙트럼을 분석하여 얻은 각 원소의 Peak area 평균값을 나타내며 오차막대는 표준편차를 의미한다. Mg, Cu, Ca, Na, 그리고 K peak area 평균값의 경우 다른 원소들의 Peak area 평균값들과 비교를 위해서 스케일 조정이 필요하여 특정값으로 나누어주었으며 괄호안에 나눈 수치들을 별도로 표시하였다. 원소마다 검출효율에서 차이를 보이지만(1.1배~3.9배) 예외 없이 모든 원소들에 대해서 검출부1(Detector 1)의 검출효율이 검출부2(Detector 2)의 검출효율 보다 상대적으로 높게 측정되었다.

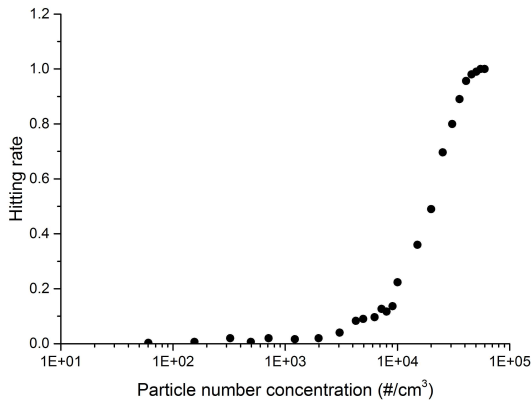


Fig. 7. Hitting rate for 200 nm CaCl_2 particles (detector 1).

상대적으로 높은 검출효율을 보이는 검출부1(Detector 1)을 이용하여 200 nm CaCl_2 에어로졸의 농도에 따른 hitting rate를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 7과 같다.

4. 결론

본 연구에서 얻은 에어로졸의 다양한 원소성분(P, Fe, Mg, Cu, Co, Ni, Ca, Na, 그리고 K) 실시간 검출 결과를 통해서 Aerosol-LIBS를 이용한 반도체 생산 공정 중 발생하는 오염입자의 실시간 모니터링 가능성을 확인하였다. 실시간으로 오염입자의 화학적 조성을 파악함으로써 신속한 오염입자 발생원 파악 및 불량제품 생산 최소화에 도움이 될 것으로 기대된다. Aerosol-LIBS는 현장에서의 운용 환경과 목적

에 따라 Free-firing mode와 Triggering mode로 구분하여 사용될 수 있도록 개발되었다. Free-firing mode의 경우 상대적으로 간단한 측정 시스템 구성으로 현장에서 손쉽게 적용할 수 있으며 현장에서 요구되는 민감도와 설치 가능 장소에 따라 검출부를 선택적으로 사용할 수 있게 제작하였다. 현재 반도체 생산 공정이 이루어지는 현장에서 Aerosol-LIBS가 사용될 수 있도록 분석 시스템 최적화 및 성능 향상을 위한 다양한 실험이 수행되고 있다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자 산학과제와 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 -사회문제해결형기술개발사업(초미세먼지 피해저감 사업단)의 지원을 (NRF-2014M3C8A5030612) 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- Baltzinger, J. and Delahaye, B. (2010). Contamination monitoring and analysis in semiconductor manufacturing. *Semiconductor Technologies*:57-78.
- Bendicho, C., Lavilla, I., Pena-Pereira, F. and Romero, V. (2012). Green chemistry in analytical atomic spectrometry: A review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27:1831-1857.
- Winefordner, J. D., Gornushkin, I. B., Correll, T., Gibb, E., Smith, B. W. and Omenetto, N. (2004). Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: Special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19:1061-1083.
- Park, K., Cho, G. and Kwak, J. H. (2009). Development of an Aerosol Focusing-Laser Induced Breakdown Spectroscopy (Aerosol Focusing-LIBS) for determination of fine and ultrafine metal aerosols. *Aerosol Science and Technology* 43:375-386.

- Cremers, D. A. and Radziemski, L. J. (2006). *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy*.
- Gottfried, J. L., De Lucia Jr, F. C., Munson, C. A. and Miziolek, A. W. (2008). Standoff detection of chemical and biological threats using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 62:353-363.
- López-Moreno, C., Palanco, S., Laserna, J. J., DeLucia Jr, F., Miziolek, A. W., Rose, J., Walters, R. A. and Whitehouse, A. I. (2006). Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21:55-60.
- Barefield, J. E., II, Judge, E. J., Campbell, K. R., Colgan, J. P., Kilcrease, D. P., Johns, H. M., Wiens, R. C., McInroy, R. E., Martinez, R. K. and Clegg, S. M. (2016). Analysis of geological materials containing uranium using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 120:1-8.
- Maurice, S., Clegg, S. M., Wiens, R. C., Gasnault, O., Rapin, W., Forni, O., Cousin, A., Sautter, V., Mangold, N., Le Deit, L., Nachon, M., Anderson, R. B., Lanza, N. L., Fabre, C., Payré, V., Lasue, J., Meslin, P. Y., Lévillé, R. J., Barraclough, B. L., Beck, P., Bender, S. C., Berger, G., Bridges, J. C., Bridges, N. T., Dromart, G., Dyar, M. D., Francis, R., Frydenvang, J., Gondet, B., Ehlmann, B. L., Herkenhoff, K. E., Johnson, J. R., Langevin, Y., Madsen, M. B., Melikechi, N., Lacour, J. L., Le Mouélic, S., Lewin, E., Newsom, H. E., Ollila, A. M., Pinet, P., Schröder, S., Sirven, J. B., Tokar, R. L., Toplis, M. J., D'Uston, C., Vaniman, D. T. and Vasavada, A. R. (2016). ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31:863-889.
- Lennard, C., El-Deftar, M. M. and Robertson, J. (2015). Forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy for the discrimination of questioned documents. *Forensic Sci. Int.* 254:68-79.
- Alvira, F. C., Bilmes, G. M., Flores, T. and Ponce, L. (2015). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) quality control and origin identification of handmade manufactured cigars. *Applied Spectroscopy* 69:1205-1209.
- Grifoni, E., Legnaioli, S., Lorenzetti, G. and Pagnotta, S. (2015). Applying LIBS to metals processing. *Spectroscopy (Santa Monica)* 30:20-31.