

무기흡착제를 이용한 반도체 공정에서 사용되는 할로젠 가스 (BCl_3 , CF_4) 의 처리 및 측정에 관한 연구

任興彬[★] · 黃淸秀 · 朴正濬

단국대학교 자연과학대학 화학과

(2002. 6. 7 접수, 2003. 8. 14 승인)

Treatment of Halogen Gases, BCl_3 and CF_4 , used in Semiconductor Process by Using Inorganic Gas Adsorption Agents

H. B. Lim,[★] Cheong-Soo Hwang and Jeong-Jun Park

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, 8 Yongsan-Ku,

Hannam-Dong, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received Jun. 7, 2003, Accepted Aug. 14, 2003)

요 약 : 반도체 공정에서는 많은 종류의 가스를 사용하는 데 그중 할로젠 가스는 독성과 환경오염 문제를 야기 시키고 있다. 본 실험은 할로젠 가스를 기존의 제거 방식이 아닌 수지를 이용한 제거 방법 및 측정을 하는 연구를 하였다. 우선 실험에 사용한 할로젠 가스로는 BCl_3 와 CF_4 가스를 제거하는 실험을 하였다. 실험 장치는 실험조건을 고려하여 직접 제작을 하였다. 그리고 수지를 이용한 흡착 제거를 하기 위해 제올라이트, Ag^+ 이온으로 치환된 제올라이트, AgMnO_3 , ZnO 등 여러 가지 수지를 이용하여 실험하였다. 가스의 분석을 위해서 실제 사용되어지는 적외선 분광기 (FT-IR)를 이용하여 정성 및 정량분석을 하여 각각의 수지에 대한 할로젠 가스의 제거량을 계산하여 수지의 제거 능력을 확인하였다. 제올라이트, Ag 제올라이트, AgMnO_3 , ZnO 등의 수지 중에서 ZnO 가 가장 좋은 제거 효율을 보였으며 BCl_3 가스의 경우 수지 1g에 대해 0.094 g을 제거하는 결과를 보였다. 그러나 CF_4 가스는 일반적인 고체 수지는 제거를 하지 못하고 액체인 CHCl_3 가 약간의 제거능력을 보이는 결과를 얻었다.

Abstract : Halogen gases such as BCl_3 and CF_4 are among the most problematic gases used in semiconductor process. They raise serious environmental and health problems due to their extreme toxicity. This study is to develop a method to effectively remove those gases during the process by using various types of inorganic gas adsorption agents such as zeolite A, modified AgA zeolite, ZnO , and AgMnO_3 , which have not been attempted in the conventional methods. The removal efficiencies of the gases were 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 the gases were compared between those used resins. The experimental result revealed that ZnO showed the

[★] Corresponding author

Phone : +82+(0)2-709-2829 Fax : +82+(0)2-792-9269

E-mail : hblim@dku.edu

best removal efficiency for BCl_3 gas that had removed 0.094 g per 1 g of the resin used. For CF_4 gas, none of the solid resins was able to remove the gas effectively. However, liquid CHCl_3 showed some removal ability of the CF_4 gas.

Key words : BCl_3 , CF_4 gas treatment, Zeolite, AgMnO_3 , ZnO , Semiconductor process

1. 서 론

반도체 생산 공정에서 웨이퍼의 플라즈마 식각 공정과 화학 증기 증착 (CVD : chemical vapor deposition) chamber 세정 공정에서는 HCl , BCl_3 와 CF_4 가스등을 사용한다.¹ BCl_3 가스는 Ion Implant 공정에서 p-Type Doping을 위한 보론의 원료로 사용되었으며 최근에는 금속 식각 및 Silicide 식각에서 수분과 플라즈마 Chamber 내의 오염을 방지하여 순도를 높이고, 식각의 정도를 높이는 데까지 확대되어 사용되고 있다.² 또한 CF_4 가스는 Oxide, Nitride, 용해되지 않는 금속 및 Metal Silicide를 식각 하는데 사용한다. 그로 인해 폐 가스로 할로젠족 화합물이 많이 발생된다. 식각 공정과 세정공정에 사용되는 할로젠 가스 중 약 20 - 40%가 공정 중 소모되고 약 60 - 80%의 폐 가스가 방출된다. 이들 미 사용된 가스들을 처리하지 않고 공기 중에 방출하게 되면 심각한 대기오염의 문제를 야기 시킨다. 특히, 과불소화 화합물 (PFCs : perfluorocompounds) 가스인 CF_4 가스는 대기 중에서 CO_2 가스보다 $10^3 - 10^4$ 배만큼 더 큰 지구온난화 에너지를 가지고 있고 대기 중에 안정된 화합물로 남아 1000년 이상 동안 분해 되지 않고 있어서 반도체 공정에서 방출되는 가스 중에서 많은 환경 문제를 발생시키고 있다. 따라서 이 가스들이 방출되는 것을 막기 위해서 흡착 방법과 플라즈마를 이용해서 제거하는 방법 등 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다.^{3,4,5}

이미 본 실험실에서는 HCl 가스를 Zeolite A, AgA Zeolite, ZnO , AgMnO_3 등의 무기흡착제들을 이용하여 제거하는 실험을 실시하여 그중 ZnO 수지가 가장 염산 가스를 효과적으로 제거한다는 실험결과를 보고한 바 있다.⁶ 이 실험결과를 이용하여 역시 반도체 공정에서 사용되는 또 다른 할로젠 가스인 BCl_3 와 CF_4 등을 제거하는 데에도 예의 흡착제들을 응용하고자 하였다.

본 연구에서 사용된 Ag^+ 이온으로 치환된 AgA 는 HCl 가스 뿐 아니라 Nitrogen oxide (NO_x)^{7,8} 또는 H_2S ⁹ 등 극성을 띠는 가스를 매우 효율적으로 흡착한다는 연구결과가

보고되어 있으며, 또한 AgZnO_2 , AgMnO_3 ,¹⁰ 그리고 ZnO ¹¹ 등은 질소산화물 (NO_x), CO_2 , CO 등의 대기오염원인 극성 가스들을 흡착 제거하거나, H_2 와 CO 등을 표면에 흡착시켜 methanol 등을 생성하는데 매우 중요한 촉매로 쓰이는 물질들이지만 이들의 BCl_3 나 CF_4 등의 가스에 대한 흡착 연구사례는 아직 보고된 바가 없다.¹²

따라서 본 연구에서는 이들 무기흡착제들에 의한 할로젠 가스의 제거효율을 알아보기 위하여 먼저 순수한 할로젠 가스들의 IR spectrum을 얻은 다음 이들을 일정량의 Zeolite, AgA Zeolite, ZnO , AgZnO_2 , 그리고 AgMnO_3 등의 수지로 채워진 관을 통과시킨 후 이 가스를 다시 FT-IR 로 재분석하여 수지에 의해 흡착 제거된 가스의 양을 정량하는 방법을 사용하였다. 또 이 실험을 위하여 필요한 FT-IR 용 Cell 및 Gas line등을 아래에서 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. AgA의 합성은 제올라이트 3A ($\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, pore size 3.8 Å, EM Science 제품, USA), 4A ($\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, pore size 4.2 Å, Acros 제품, USA)를 2 g 넣고 0.1 N AgNO_3 용액 7배를 넣어 24 °C에서 8 일간 교반 하면서 이온교환을 하였다.^{13,14} 또한 제올라이트 0.01 M과 AgNO_3 0.2 M를 넣고 80 °C로 가열하면서 NaOH 0.2 M을 첨가해서 열기도 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.¹⁵

Ag 와 MnO_2 산화물인 AgMnO_3 는 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100 g을 증류수 500 mL에 녹이고 약 90 °C로 가열한 다음

AgNO₃ 용액 100 mL를 가하고 NaOH 20% 용액 150 mL를 넣어 약 20 분간 가열하여 얻었고 Ag와 ZnO 산화물인 AgZnO₂ 는 ZnO 0.1 M과 AgNO₃ 용액 0.2 M에 80 °C로 가열하면서 NaOH 0.2 M를 첨가하여 합성하고 또한, ZnO 0.1 M과 AgNO₃ 용액 0.2 M에 Hydrazine Monohydrate 100:1로 희석한 것을 약 3 mL 첨가하여 촉매 교환법으로 합성하였다.^{16,17}

2.2. 실험 기기

Fig. 1은 실험을 하기 위해서 실험실에서 자체 제작하여 만든 trap 장치의 개요도이다. 각 장치의 배관과 밸브는 모두 Teflon으로 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 2에 포집하여 FT-IR로 확인 정량 분석할 수 있도록 하였다. MFC (Mass Flow Controller)는 FC 280 SA (Tylan제품, USA) 제품으로 N₂ 가스용과 BCl₃ 가스용으로 사용하였고 MFC Power Supply는 DFC 4000 (Flow Tech제품, Korea)의 제품을 사용하였다. BCl₃와 CF₄ 가스는 Sol-katronic Chemicals, Inc.(USA)의 순도 99.999%의 가스를 사용하였다. Fig. 2에서 보듯이 Gas cell은 자체제작을 하였고 Teflon 재질로 만들었다. Cell pass length는 146 mm이고 전체 부피는 60.31 cm³이다. 양쪽면에 위치한 window는 35 × 35 × 5 mm³ 크기인 KBr (Jasco제품, Japan)과 Quartz (DS Techno제품, Korea)를 사용하였다. 또한 수지를 넣지 않은 상태에서 시료가스만 통과시켜 전, 후의 가스 cell을 FT-IR로 정량 비교하여 전체 system 상의 leaking이 없음을 확인하였다. FT-IR은 ATI Mattson Genesis 1 (ATI제품, USA)을 사용해서 측정하였다. 분해능은 4.0 cm⁻¹이고 측정범위는 window가 KBr일 때는 400~4000 cm⁻¹이고 Quartz를 사용했을 때는 2400~3400 cm⁻¹이고 scanning time은 32 번이다.

2.3. 실험 방법

보통 반도체 식각 공정에서와 마찬가지로 N₂ 가스로 purging 하여 세정 시켜 측정하였다. Fig. 1에서 보듯이 측정 cell 1에는 N₂ 가스와 할로젠 가스가 존재한다. 보통 N₂ 가스는 3.0~5.0 SLPM (Standard Liter per Minute)의 속도로 고정시켰으며, 할로젠 가스는 0~42.0, 0~24.0 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute)의 속도로 혼합시켜 측정하였다. 통과된 가스의 양을

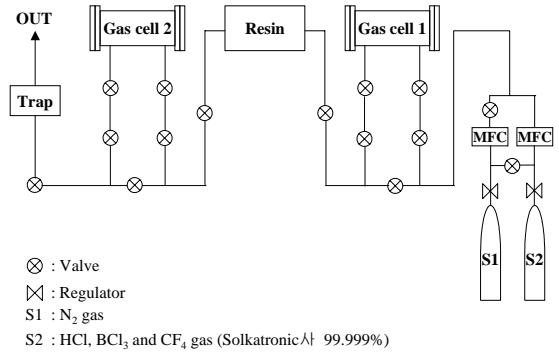


Fig. 1. Schematic Diagram of Lab-made Gas Trapping System.

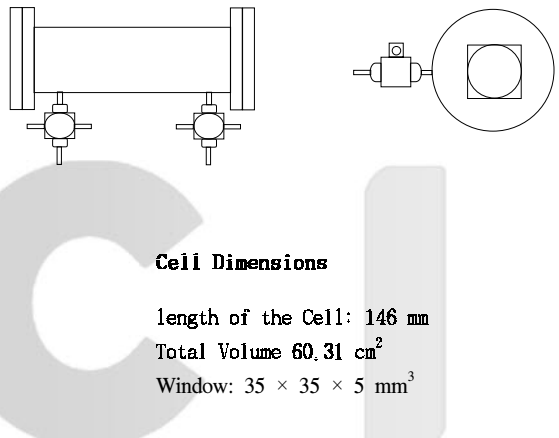


Fig. 2. Schematic Diagram of Lab-made Gas Cell.

측정하기 위하여 분 단위별로 포집하여 측정하였다. 측정한 수지는 제올라이트 3A, 제올라이트 4A, 제올라이트 5A (Ca₂Na₂[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂], pore size 5.0 Å, EM Science 제품, USA), ZnO, ZnO + Monazite (5%), AgMnO₃, AgA, AgZnO₂의 형태로서 총 수지 양은 제올라이트 3A, 4A, 5A, AgMnO₃, AgA, 와 AgZnO₂ 경우는 약 20 g을 ZnO, ZnO + Monazite (5%)는 50 g을 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 측정할 수 있도록 측정시간을 일정하게 유지하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BCl_3 가스의 제거효율의 측정

Fig. 3에서 보듯이 순수한 BCl_3 가스의 FT-IR 선은 $900\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 의 파장 영역에서 나타난다. 그러나 BCl_3 가스의 경우는 적은 양의 가스도입 시 BHCl_2 , BOH , HCl 로 분해되어진다. 이유는 아마도 cell 내에 존재하는 미량의 수분이 원인인 것으로 판단된다. BHCl_2 는 $850\sim 890$, $1050\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 과 BOH 는 $3100\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 에서 IR 선이 나타난다. 따라서 적은 양의 BCl_3 가스에서는 BCl_3 , BHCl_2 , HCl 의 peak를 적분하여 정량하였다.

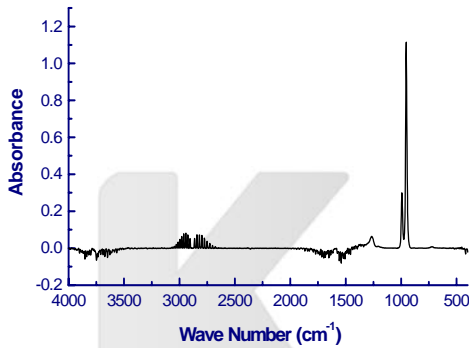


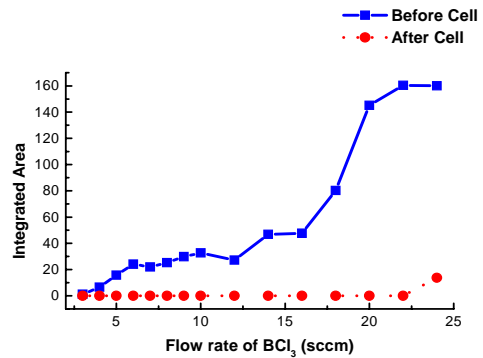
Fig. 3. FT-IR spectrum of BCl_3 gas.

Fig. 4 (a)에서 보면 ZnO 로서 flow rate의 변화를 측정으로 22.0 sccm 까지 연속적으로 변화시켜도 제거가 계속됨을 알 수 있다. 수지 통과 전의 BCl_3 가스의 적분 값이 변화가 심한 것은 적은 양에서는 BHCl_2 , BOH , HCl 로 변해서 적분 값에 차이를 나타낸다. (b)에서는 AgZnO_2 의 재현성 있는 제거 결과를 보여주고 ZnO 다음으로 나은 결과를 보여 주고 있다.

Fig. 5는 AgA 를 이용한 것으로 15.0 sccm 에서 포화되고 20.0 sccm 에서는 통과 후의 값이 더 크게 나타났다.

Fig. 6에서는 제일 좋은 제거 능력을 가진 ZnO 를 이용해서 N_2 5.0 SLM, BCl_3 15.0 sccm으로 고정시켜 얻은 값이다. 그림에서 보듯이 약 60분까지는 충분히 BCl_3 가스를 제거 할 수 있음을 보여 주는 좋은 결과를 얻었다.

4-(a) ZnO



4-(b) AgZnO_2

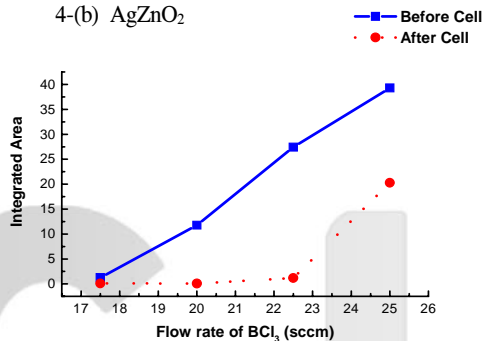


Fig. 4. Effect of BCl_3 gas removal with variation of the gas flow rate using (a) ZnO (b) AgZnO_2 .

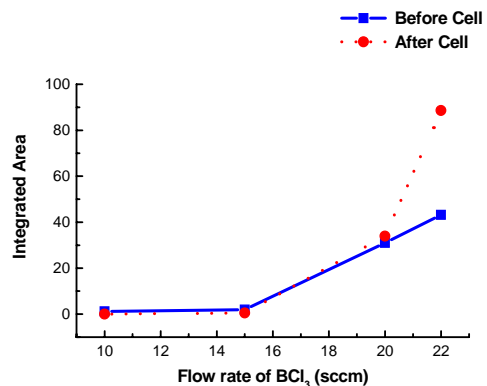


Fig. 5. Effect of BCl_3 gas removal with variation of BCl_3 gas flow rate using AgA .

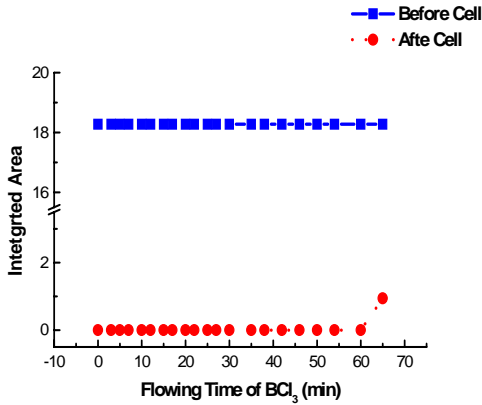


Fig. 6 Effect of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flowing time using ZnO.

Table 1에서 농도에 따른 흡착정도의 변화는 각 BCl₃ 가스의 속도에서 3 분씩 고정시켜 흘려보내고 다음 속도를 증가시켜 측정한 값으로 누적된 값이다. 이 결과에서 보면, ZnO가 가장 높은 제거 능력을 나타낼 수 있다. Table 2에서는 시간에 따른 흡착정도의 변화를 나타내고 있다. 본 실험에서 이러한 흡착 제거율의 상대 표준편차는 대략 10% 이내 이다. 가장 좋은 결과를 보인 ZnO를 사용하여 N₂ 가스와 BCl₃ 가스의 속도를 고정시키고 측정한 포화 시간은 60 분으로서 좋은 성능을 나타낼 수 있다.

Table 1. Experimental Result of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flow rate

	Zeolite 4A	AgA	ZnO	AgZnO2
N ₂ gas(SLM)	5.0	5.0	3.0	5.0
BCl ₃ gas(sccm)	15.0~20.0	10.0~22.0	3.0~24.0	17.5~25.0
Flow Time(min)	3	3	2	3
Saturation Flow(sccm)	20.0	20.0	24.0	22.5
Amount of Removal (g/min)	0.51	0.39	1.6	0.59

Table 2. Experimental Result of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flowing time

	ZnO
N ₂ gas(SLM)	5.0
BCl ₃ gas(sccm)	15.0
Flow Time(min)	0~65
Saturation Flow(sccm)	64
Amount of Removal(g/min)	4.7

3. 2. CF₄ 가스의 측정 및 제거

Fig. 7에서 보면 CF₄ 가스의 IR 영역에서의 선은 1200~1300 cm⁻¹의 과장 영역에서 나타난다. 제올라이트는 CF₄ 가스의 분자 크기가 5.33 Å이기 때문에 3 A, 4 A에는 적용되지 않으므로 5 A 또는 그보다 세공크기가 더 큰 13 X (Na₈₆[(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆], pore size 9 - 10 Å)를 사용했지만 CF₄ 가스보다 혼합된 가스인 N₂ 가스의 양이 많기 때문에 더 빨리 흡착하여 CF₄ 가스가 흡착이 되지 않고 N₂ 가스가 세공에 흡착되었다.

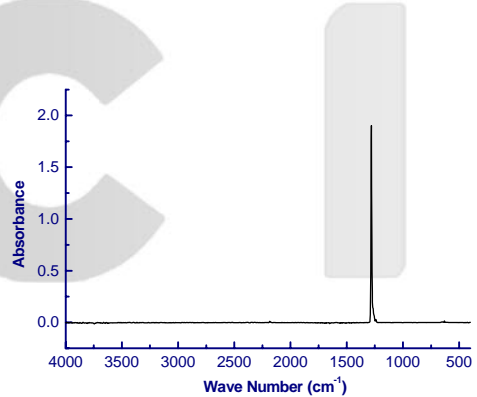


Fig. 7 FT-IR spectrum of CF₄ gas.

따라서 BCl₃ 등의 흡착에 쓰인 고체 수지들 대신에 액체 수지들을 이용해서 CF₄ 가스의 제거 여부를 실험하였다. 액체 시료로는 CCl₄와 CHCl₃ 350 mL를 제거장치를 만들어 실험을 하였다. 하지만 CCl₄는 제거를 하지 못했고 CHCl₃ 액체는 약간의 제거 능력을 나타냈다. Fig. 8 은 CF₄ 가스의 흐름을 조절하여 실험한 결과로서 CHCl₃ 액체 수지 350 mL와 물 100 mL가 CF₄ 가스를 완전히 제거하지는 못한 것을 보여 주고 있다. 그림에서 보듯이 4.0 sccm까지는 도입된 가스의 양보다 많

이 제거된 상태를 보이고 있다. 여기서도 기존의 실험과 같은 방법인 각각의 흐름을 2분씩 연속적으로 도입한 것이다. 단, N_2 가스는 0.5 SLM으로 흘려주었다.

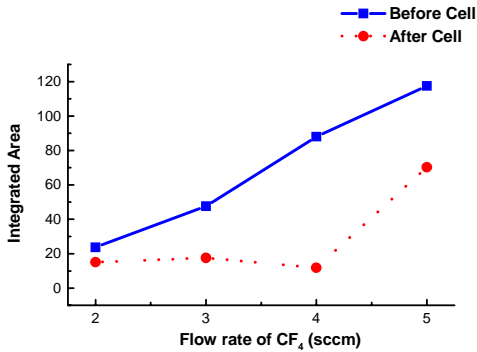


Fig. 8. Effect of CF_4 gas removal with variation of CF_4 gas flow rate using CHCl_3 .

Fig. 9은 CHCl_3 를 이용하여 CF_4 가스를 2.0 sccm씩 도입하여 시간의 변화별로 측정된 것으로 가스의 흐름에 대해 실험한 결과 마찬가지로 완전히 제거되지는 않았지만 다른 흡착제보다는 N_2 가스와 섞어 있는 경우에도 약간의 제거율을 보여주었다.

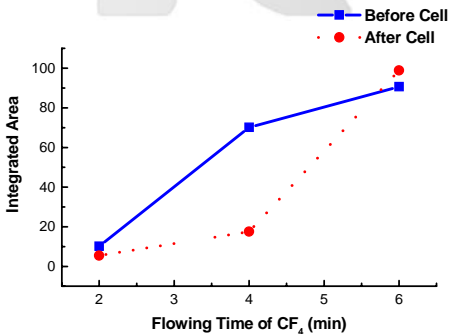


Fig. 9. Effect of CF_4 gas removal with variation of CF_4 gas flowing time using CHCl_3 .

4. 결 론

본 연구에서 BCl_3 , CF_4 등의 할로젠 가스를 흡착 제거를 하기 위해 제올라이트, Ag^+ 이온으로 치환된 AgA 제올라이트, AgZnO_2 , AgMnO_3 , 그리고 ZnO 등 여러 가지 수지를 이용하여 실험한 결과 ZnO 가 사용된 수지 1 g에 대해 0.094 g의 BCl_3 가스를 제거하는 결과를 보여 가장 높은 제거효율을 나타내었다. 이는 앞서 본 실험실에서 발표한 염산가스에 대한 흡착제거 실험결과와도 매우 잘 일치한다. 이 결과들은 앞으로 실제 반도체 공정에서의 할로젠 가스들의 처리공정에 유용하게 쓰일 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 단국대학교 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. N. A. Sezgi, T. Doğu, H. Ö. Özbelge, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 5537 (1997)
3. B. A. Wofford, M. W. Jackson, C. Hartz, and J. W. Bevan, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1892 (1999)
4. 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)
5. C. L. Hartz, J. W. Bevan, B. A. Wofford, and M. W. Jackson, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 682 (1998)
6. J. J. Park, H. B. Lim, and C. S. Hwang, *분석과학*, **16** (3), 125 (2003) In Press
7. W. Zhang, M. Jia, J. Yu, and T. Wu, *Chem. Mater*, **11**, 920 (1999)
8. W. Zhang, H. Yahiro, N. Mizuno, J. Izumi, and M. Iwamoto, *Langmuir*, **9**, 2397 (1993)
9. A. Takahashi, R.T. Yang, C. L. Munson, and D. Chinn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3979 (2001)
10. A. Kozawa, K. V. Kordesch, *Electrochim. Acta*,

- 26, 1489 (1981)
11. B. K. Na, A. B. Walters, and M. A. Vannice, *J. Catalyst.*, **140** (2), 585 (1993)
12. J. B. L. Martins, E. Longo, and C. A. Taft, *Intl. J. Qunt. Chem.*, **70**, 367 (1998)
13. Y. Kim, Y. W. Han, and K. Seff, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **7** (3), 190 (1986)
14. D. S. Kim, S. Hwan, and Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10** (3), 234 (1989)
15. Y. kim, and K. Sheff, *J. Phys. Chem.*, **91**, 671 (1987)
16. D. M. Kim, and H. S. Mihn, *단국대학교 논문집*, **33**, 79 (1998)
17. D. M. Kim, and J. C. Lee, *단국대학교 논문집*, **34**, 141 (1999)

K C I