

43
1500-0

碩士學位論文

반도체 공정에서 사용되는 할로젠 가스의
처리 및 측정에 관한 연구

Study on Removal and Measurement of Halogen Gas
Used in Semiconductor Process

提 出 者 : 朴 正 濬

指導教授 : 任 興 彬

2001

化學科

分析化學專攻

檀國大學校 大學院

반도체 공정에서 사용되는 할로젠 가스의
처리 및 측정에 관한 연구

Study on Removal and Measurement of Halogen Gas
Used in Semiconductor Process

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2002. 1.

檀國大學校 大學院


化學科


分析化學專攻

朴 正 濬

朴正濬의 碩士學位 論文을
合格으로 判定함.

審査日: 2001. 12.

審査委員長 許 永 德 

審査委員 김 능 빈 

審査委員 함 청 수 

檀國大學校 大學院

(국문 요약)

반도체 공정에서 사용되는 할로젠 가스의 처리 및 측정에 관한 연구

단국대학교 화 학 과
박 정 준

지도교수 임 홍 빈

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 HCl , BCl_3 , 그리고 가장 큰 환경 문제를 야기 시키는 PFCs (perfluorocompounds) 가스 중 CF_4 가스를 제거하는 실험을 하였다. 실험 장치는 실험조건을 고려하여 직접 제작을 하였다. 그리고 수지를 이용한 흡착제거를 하기 위해 제올라이트, 직접 합성한 Ag 제올라이트, AgMnO_3 , ZnO 등 여러 가지 수지를 이용하여 실험하였다. 가스의 분석을 위해서 실제 사용되어지는 적외선 분광기를 이용하여 정성 및 정량분석을 하여 각각의 수지에 대한 할로젠 가스의 제거 량을 계산하여 수지의 제거 능력을 확인하였다.

제올라이트, Ag 제올라이트, AgMnO_3 , ZnO 등의 수지 중에서 ZnO 가 가장 좋은 제거 효율을 보였으며 HCl , BCl_3 가스에 대해 수지 1g에 대해 0.067g HCl , 0.094g BCl_3 가스를 제거하는 결과를 보였다. 그러나 CF_4 가스에 대해 일반적인 고체 수지는 제거를 하지 못하고 액체인 CHCl_3 가 약간의 제거능력을 보이는 결과를 얻었다.

감사의 글

취업을 하고 직장에서 졸업 논문을 쓰면서 지난 대학원 생활을 돌아보면서 저에게 도움을 주신 여러분들께 감사의 뜻을 전하고 싶습니다.

우선, 여러모로 부족한 점이 많은 제자인 저에게 학문에 대한 새로운 계기를 가지게 해주시고 뿐만 아니라 인생에 있어 좋은 길로 인도해 주시고, 논문을 완성하기까지 끊임없는 충고와 관심으로 지도해 주신 임흥빈 교수님께 진심으로 감사를 드립니다.

바쁘신 와중에 심사를 맡아주신 허영덕 교수님과 황청수 교수님께 감사를 드리며, 그리고 학부와 대학원 과정동안 저를 지도해 주신 여러 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 올립니다.

대학원 생활과 졸업에 큰 힘이 되준 선배인 용익형, 태희형 후배인 노병영, 김인숙, 홍혁기, 정태운에게 감사의 뜻을 전하며, 같이 입학해서 같은 직장에서 동고동락하고 있는 동기인 이환평, 엄성환과 동기인 심재훈, 안상욱에게 감사를 드립니다. 대학 동기인 박재현 그리고 나의 친구들 김기병, 김성만, 김중연, 김재모, 이우제, 장재혁, 주용호 일본에서 유학하고 있는 강원신, 미국에 있는 김상범, 김지훈, 최지홍 그리고 길준잉 사장님, 허용우 이사님, 이종성 부장님, 고현적 차장님, 김경희 누나, 최종구 형, 김은정씨에게 감사의 뜻을 전합니다.

끝으로, 제가 계속 공부할 수 있도록 힘이 되어주신 아버지, 어머니, 누나, 매형, 조카 승우 그리고 힘들 때 함께 해주고 평생을 같이 지낼 소연이에게 진심으로 감사 드립니다.

목 차

국문 요약	i
감사의 글	ii
목 차	iii
List of Figures	iv
List of Table	vi
 I. 서론	 1
II. 이론	3
1. 제올라이트의 화학 구조	3
2. 제올라이트의 특성	5
3. 합성 제올라이트의 종류 및 특성	8
III. 실험	10
1. 수지의 합성	10
2. 실험 기기	11
3. 실험 방법	14
IV. 결과 및 고찰	15
1. HCl 가스의 측정 및 제거	15
2. BCl ₃ 가스의 측정 및 제거	25
3. CF ₄ 가스의 측정 및 제거	33
V. 결론	37
참고 문헌	38
Abstract	40

List of Figures

- Fig. 1 Structure of Zeolite A, faujasite F(X,Y)
- Fig. 2 Schematic Diagram of Lab-made Gas Trapping System
- Fig. 3 Schematic Diagram of Lab-made Gas Cell
- Fig. 4 FT-IR spectrum of HCl gas
- Fig. 5 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using (a) zeolite3A, (b) zeolite4A, and (c) zeolite5A
- Fig. 6 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using (a) ZnO, (b) ZnO + Monazite 5%
- Fig. 7 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using AgMnO₃
- Fig. 8 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using AgA
- Fig. 9 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flowing time using (a) ZnO, (b)AgMnO₃, and (c) AgA
- Fig. 10 FT-IR Spectrum of BCl₃ gas
- Fig. 11 Effect of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flow rate using (a) ZnO, (b) AgZnO₂
- Fig. 12 Effect of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flow rate using (a) zeolite 4A, (b) AgA
- Fig. 13 Effect of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flowing time using ZnO
- Fig. 14 FT-IR Spectrum of CF₄ gas

Fig. 15 Effect of CF_4 gas removal with variation of CF_4 gas flow rate using CHCl_3

Fig. 16 Effect of CF_4 gas removal with variation of CF_4 gas flowing time CHCl_3

List of Table

- Table 1. Molecular Formular and Pore Size of Various Type of Zeolite
- Table 2. Experimental Result of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate
- Table 3. Experimental Result of HCl gas removal with variation of HCl gas flowing time
- Table 4. Experimental Result of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flow rate
- Table 5. Experimental Result of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flowing time

I. 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 BCl₃ 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 CF₄ 가스는 Oxide, Nitride, 용해되지 않는 금속 및 Metal Silicide를 식각 하는데 사용한다. 그로 인해 폐 가스로 할로젠족 화합물이 많이 발생된다. 식각 공정과 세정 공정에 사용되는 HCl, BCl₃, 와 CF₄ 가스 중 약 20~40 %가 공정중 소모되고 약 60~80 %의 폐 가스가 방출된다. 이들 미 사용된 가스들을 처리하지 않고 공기 중에 방출한다면 CO₂, CH₄, 와 NO_x 가스 같이 온실 효과와 독성을 가진 가스들로 대기오염의 문제를 야기 시킨다.

특히, 과불소화 화합물(PFCs : perfluorocompounds)가스인 CF₄ 가스는 대기 중에서 CO₂ 가스보다 10³~10⁴ 배만큼 더 큰 지구온난화 에너지를 가지고 있고 대기 중에 안정된 화합물로 남아 1000년 이상 동안 분해되지 않고 있어서 반도체 공정에서 방출되는 가스 중에서 많은 환경 문제를 발생시키고 있다.

할로젠족 화합물은 독성과 부식성이 강하여 인체 및 환경에 많은 영

향을 미친다. 이 가스들이 방출되는 것을 막기 위해서 흡착 방법과 플라즈마를 이용해서 제거하는 방법 등 많은 연구가 이루어지고 있다.^{3,4,5}

본 연구에서는 HCl, BCl₃ 과 CF₄ 가스를 적외선 분광법을 이용해서 스펙트럼을 확인하고 세공크기에 의해 흡착제로 많이 사용하고 있는 제올라이트, AgA, ZnO 등 여러 가지 수지를 합성하고 이를 이용하여 이러한 유해가스들의 제거여부와 제거능력을 적외선 분광법을 이용하여 확인 측정하고 각 수지에 대한 제거능력을 계산하였다.

II. 이 론

1. 제올라이트의 화학 구조⁶

제올라이트는 화학 조성상 Na, K, Ca, Mg, Sr 및 Ba를 양이온으로 소량 함유하는 함수규산염 광물(hydrous aluminosilicate)이다. 결정 구조상으로는 규산염 광물의 기본단위의 하나인 (Si, Al)O₄ 사면체의 모든 산소들이 또 다른 사면체에 의해서 공유되면서 3차원적으로 연결되는 망상 규산염 광물 (tectosilicate)에 속한다.

같은 구조형을 갖는 석영과 장석 광물들은 매우 치밀한 구조를 이루는데 비해서, 제올라이트는 구조 내에 2.3-7.5Å 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.

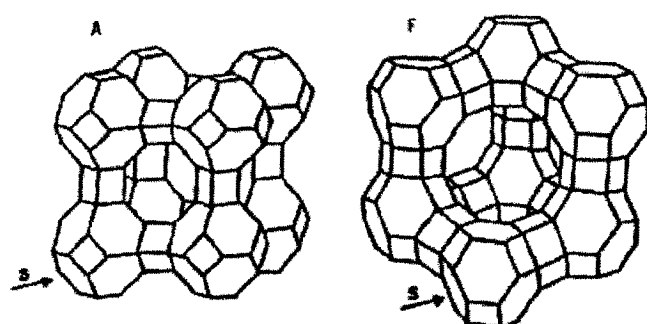


Fig. 1 Structure of Zeolite A, faujasite F(X,Y)

2. 제올라이트의 특성^{7,8,9,10}

1) 양이온 교환 특성

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 100g당 200~400meq 정도로서 유사한 용도로 사용되는 몬모리롤나이트의 양이온 교환 능력(80~100meq/100g)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.

2) 흡착 및 분자체 특성

정상의 조건에서 제올라이트 구조상의 공동내에는 양이온들 주위에 많은 양의 물이 존재하지만 350~400℃로 몇 시간 가열하면 쉽게 탈수된다. 이 탈수된 제올라이트는 적합한 크기와 형태의 무기 및 유기분자들을 선택적으로 흡착함으로서 결과적으로 서로 다른 분자들을 각각 분리할 수 있는 뛰어난 분자체능(molecular sieving)의 특성을 갖게 된다.

선택적 흡착특성은 제올라이트의 공동의 크기와 형태에 따라 물론 다른 양상을 보인다. 또한 동일한 제올라이트의 공동 내의 양이온들의 성격에 따라 소위 유효구경(effective pore size)의 크기는 달라진다. 예컨대, 합성 제올라이트인 제올라이트 A의 경우, K로 치환시킨 것은 3Å 크기의 구경을 갖는데 비해서 Na과 Ca으로 치환시킨 것은 각각 4Å 및 5Å의 크기를 보인다. 제올라이트의 선택적 흡착 특성은 이 광물의 공동

과 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 제올라이트내에 존재하게 된다. 여기에 또한 특정 분자에 대한 포화정도도 물론 제올라이트의 선택적 흡착성에 영향을 미치는 주요한 인자로서 경우에 따라 고려되어야 한다. 흡착능력은 역시 광종에 따라 다소 차이를 보이거나 현재 건조중량의 최고 약 30%까지 흡착될 수 있는 합성제올라이트들이 개발되어 있다.

3) 촉매특성

제올라이트는 분자들을 흡착할 수 있을 만큼 큰 공동과 높은 공간체적용(void volume)로 인해서 높은 표면활성을 갖게 되며 따라서 우수한 촉매효과를 나타낸다. 일반적으로 제올라이트의 촉매특성에 영향을 주는 요인들로는 (1) 제올라이트의 구조, (2) 양이온의 성격과 구조상의 위치, (3) Si/Al의 함량비, (4) 활성의 금속원소들의 존재여부들을 알 수 있다. 제올라이트의 촉매특성은 흡착특성과 밀접한 연관을 가지며 주로 큰 구경을 갖는 합성 제올라이트에서 뛰어난 효능을 나타낸다.

4) 탈수 및 재흡수 특성

제올라이트는 앞에서 말한바와 같이 그 구조상의 특이성 때문에 소위 불석수(zeolite water)라고 불리우는 많은 양의 광물을 함유한다. 제올라이트에서 물의 함유정도는 광종과 양이온의 성격뿐만 아니라 주위의 물리화학적 조건, 즉 습도 및 온도 등의 변화에 따라 매우 가변적인 양상을 보인다.

가열하면 대체로 제올라이트 특유의 점진적 탈수현상을 보이고 경우에 따라 제올라이트는 상 변화나 상 붕괴등의 구조적 변화를 수반하기도 한다. 일반적으로 고규산질 제올라이트들은 700~800℃의 온도까지도 높은 열적 안정성을 보이며 냉각될 때 뚜렷한 재흡수 양상을 나타낸다. 제올라이트의 양이온들을 가수분해나 암모늄이온으로 치환된 제올라이트들의 탈수과정을 통해서 촉매효과가 뛰어난 수산화기를 갖는 제올라이트의 유도가 가능하다

3. 합성 제올라이트의 종류 및 구조⁶

1949년 A형 제올라이트가 합성된 이래, 새로운 구조 및 특성을 갖는 제올라이트를 합성하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 현재 200 여종에 달할 정도로 많은 합성 제올라이트가 알려져 있다.

일종의 망상 규산염 광물(tectosilicate)인 제올라이트의 세공 구조를 보다 명확히 인식하기 위해서, 1차적인 구조 단위인 $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ 사면체보다는 Meier(1968)에 의해서 제안된 2차적 구조단위 (secondary building unit : SUB)를 사용하여 그 골격구조 (framework structure)를 표현하는 경우가 많다.

일반적으로 합성 제올라이트는 천연 제올라이트에 비해 화학 조성상 보다 규산질의 조성을 이루는 것이 특징이다. 이는 제올라이트의 $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ 사면체구조에서 Si에 대한 Al의 치환정도가 적을수록 양이온 치환 능력 (CEC)은 떨어지나 상대적으로 보다 우수한 세공 특성을 가질 수 있다는 생각에서, 대부분의 합성 연구가 보다 고규산형 제올라이트 (high-silica zeolite)의 개발에만 집중되었기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 최근에 Si/Al의 함량비가 1000:1에 이를 정도로 규산질인 합성 제올라이트도 개발된 것으로 알려져 있다. 최근에 각광을 받고 있는 ZSM-5 의 출현은 aluminasilicate로만 인식되어 온 제올라이트의 화학 조성상의 고정 관념을 깨뜨리는 결과를 초래했다. ZSM-5 이외에, Al과 Si를 각각 Ga과 Ge으로 동형치환 (isomorphous substitution)시킨 ZSM-5의 합성도 가능하다. 여기에 제올라이트와 흡사한 구조와 특성을 갖는 소위 "제올라이트 유사 물질 (zeolite-like material)"의 일종인 AIPO4-5 같은 분자체능의 등장으로 합성 제올라이트의 영역은 급격하게 확장되어 있는 것으로 보인다.

Table 1. Molecular Formular and Pore Size of Various Type of Zeolite

Type	Cation	Molecular Formular	Pore size(Å)
3A	K ⁺	K ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂]	3.8
4A	Na ⁺	Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂]	4.2
5A	Ca ²⁺	Ca ₅ Na ₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂]	5.0
10X	Ca ²⁺	Ca ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆]	8.0
13X	Na ⁺	Na ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆]	9-10
Y	Na ⁺	Na ₅₆ [(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆]	9-10
ZSM-5	Na ⁺	Na ₃ [(AlO ₂) ₃ (SiO ₂) ₉₃]	6.0

III. 실험

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(EM Science 제품, USA), 4A(Acros 제품, USA) 를 2g 넣고 0.1N AgNO₃ 용액 7배를 넣어 24℃에서 8일간 교반 하면서 이온교환을 하였다.^{11,12} 또한 제올라이트 0.01M 과 AgNO₃ 0.2M 를 넣고 80℃로 가열하면서 NaOH 0.2M 을 첨가해서 얻기도 하였다.

그리고 오존과 CO가스 분해에 사용되는 Ag와 MnO₂ 산화물인 AgMnO₃ 는 MnSO₄ · H₂O 100g을 증류수 500ml 에 녹이고 약 90℃로 가열한 다음 AgNO₃ 용액 100ml를 가하고 NaOH 20% 용액 150ml를 넣어 약 20분간 가열하여 얻었고 Ag와 ZnO 산화물인 AgZnO₂ 는 ZnO 0.1M 과 AgNO₃ 용액 0.2M 에 80℃로 가열하면서 NaOH 0.2M 를 첨가하여 합성하고 또한, ZnO 0.1M 과 AgNO₃ 용액 0.2M 에 Hydrazine Monohydrate 100:1 로 희석한 것을 약 3ml 첨가하여 촉매 교환 법으로 합성하였다.^{13,14}

2. 실험 기기

Fig. 2은 실험을 하기 위해서 실험실에서 자체 제작하여 만든 trap 장치의 개요도 이다. 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 2 에 포집하여 FT-IR로 확인 정량 분석할 수 있도록 하였다. MFC(Mass Flow Controller)는 FC 280 SA(Tylan제품, USA) 제품으로 N_2 가스용과 BCl_3 가스용으로 사용하였고 MFC Power Supply는 DFC 4000(Flow Tech제품, Korea)의 제품을 사용하였다. HCl , BCl_3 , 와 CF_4 가스는 Solkatronic Chemicals, Inc.(USA)의 순도 99.999%의 가스를 사용하였다.

Fig. 3에서 보듯이 Gas cell은 자체제작을 하였고 Teflon 재질로 만들었다. Cell pass length는 146 mm 이고 전체 부피는 $60.31cm^2$ 이다. 양쪽면에 위치한 window는 $35 \times 35 \times 5$ 크기인 KBr(Jasco제품, Japan)과 Quartz(DS Techno제품, Korea)를 사용하였다.

IR은 ATI Mattson Genesis 1(ATI제품, USA)을 사용해서 측정하였다. 분해능은 4.0 cm^{-1} 이고 측정범위는 window가 KBr 일 때는 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 이고 Quartz를 사용했을 때는 $2400 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 이고 scanning time 은 32번이다.

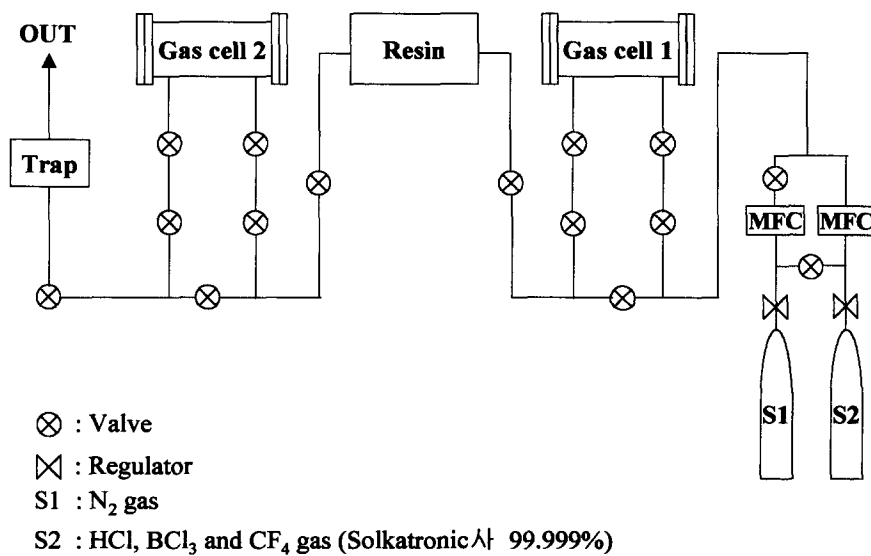


Fig. 2 Schematic Diagram of Lab-made Gas Trapping System

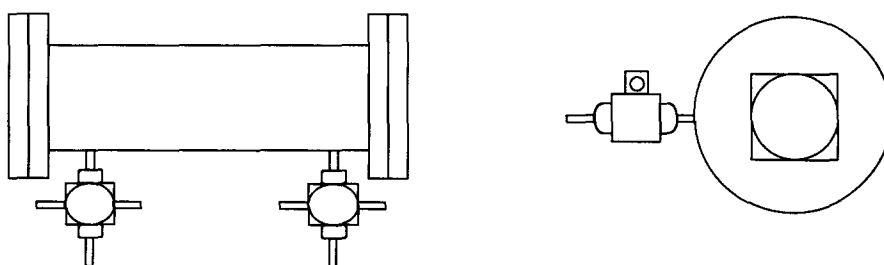


Fig. 3 Schematic Diagram of Lab-made Gas Cell

3. 실험 방법

보통 반도체 식각 공정에서와 마찬가지로 N_2 가스로 purging하여 세정시켜 측정하였다. Fig.2 에서 보듯이 측정 cell 1에는 N_2 가스와 HCl , BCl_3 , CF_4 가스가 존재한다. 보통 N_2 가스는 3.0~5.0 SLPM (Standard Liter per Minute)의 속도로 고정시켰으며, HCl , BCl_3 가스는 0~42.0, 0~24.0 sccm(Standard Cubic Centimeters per Minute)의 속도로 혼합시켜 측정하였고, CF_4 가스는 0~5.0 sccm 의 속도로 측정하였다. 통과된 가스의 양을 측정하기 위하여 분 단위별로 포집하여 측정하였다.

측정한 수지는 제올라이트 3A, 제올라이트 4A, 제올라이트 5A(EM Science 제품, USA), ZnO , ZnO +Monazite(5%), $AgMnO_3$, AgA , $AgZnO_2$, $CHCl_3$ 의 형태로서 총 수지 양은 제올라이트 3A, 4A, 5A, $AgMnO_3$, AgA , 와 $AgZnO_2$ 경우는 약 20g 을 ZnO , ZnO +Monazite(5%) 는 50g 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.

IV. 결과 및 고찰

1. HCl 가스의 측정 및 제거

Fig. 4는 HCl 가스의 IR 스펙트럼이다. HCl 가스의 IR선은 2700 ~ 3020 cm^{-1} 의 파장 영역에서 R, P-band의 형태로 혼합되어 나타난다. 따라서 좀 더 재현성 있는 정량적인 값을 얻기 위하여 전체 IR선을 적분하여 측정하였다.

Fig. 5는 수지 통과 전의 HCl 가스의 양과 통과후의 HCl 가스의 양을 나타낸 것이다. (a)는 제올라이트 3A를 사용하여 HCl 가스를 각각의 flow rate로 2분씩 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 5A가 HCl 가스보다는 N_2 가스를 더 많이 흡착해서 통과 후에서 더 많은 양의 HCl 가스가 보여지고 있다. HCl 가스보다 운반체 가스로 사용되는 N_2 가스가 흡착되어 통과 후에는 HCl 가스의 양이 농축되어 더 많이 나오는 것으로 생각된다.

Fig. 6에서는 수지로 ZnO를 사용하였는데 다른 여러 수지들 보다 많은 양의 HCl 가스를 흘려주었을 때도 좋은 제거능력을 보여주고 있다. (b)에서는 ZnO에 Monazite를 5% 혼합하여 실험한 결과 ZnO에 비해 떨어지는 효과를 보았다.

Fig. 7에서 보면 AgMnO_3 도 ZnO 보다는 나쁘나, 다른 제올라이트 보다는 6배 이상 좋은 제거 능력을 볼 수 있다.

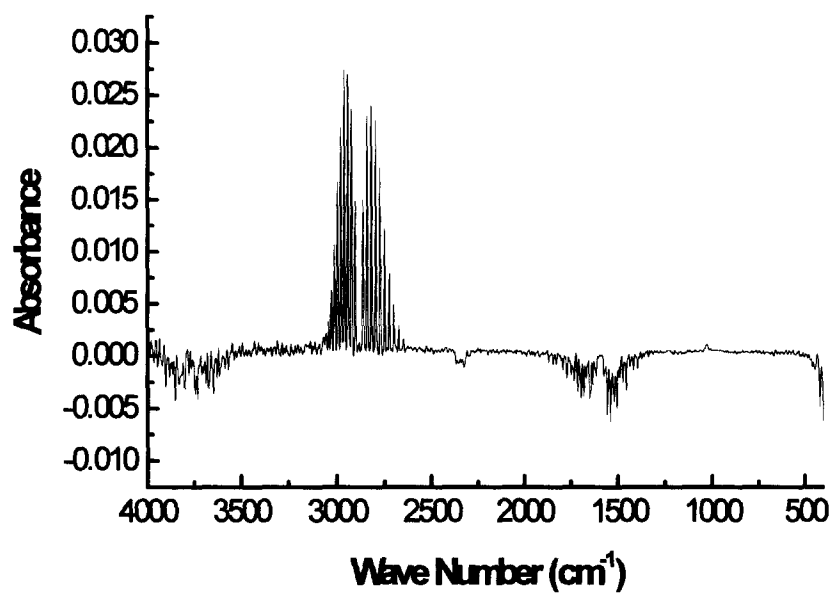
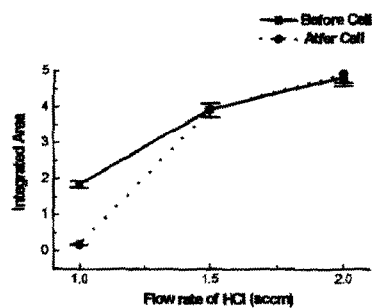
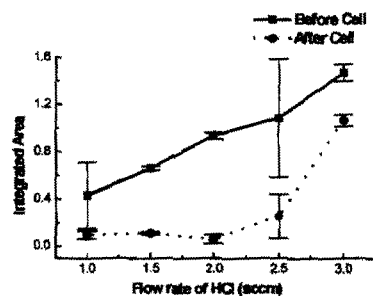


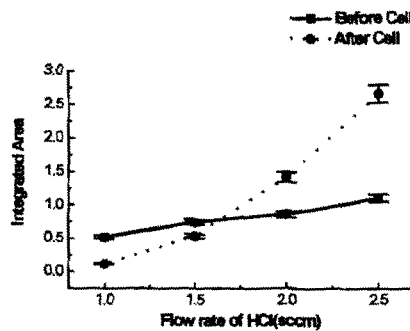
Fig. 4 FT-IR spectrum of HCl gas



(a) Zeolite 3A

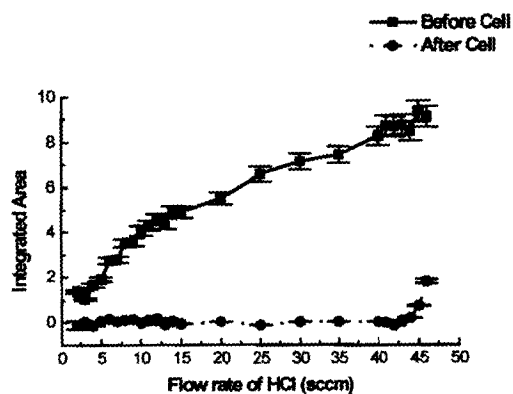


(b) Zeolite 4A

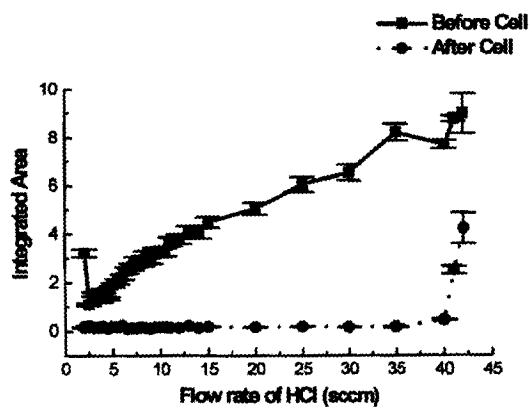


(c) Zeolite 5A

Fig. 5 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using (a) zeolite3A, (b) zeolite4A, and (c) zeolite5A



(a) ZnO



(b) ZnO + Monazite 5%

Fig. 6 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using (a) ZnO, (b) ZnO + Monazite 5%

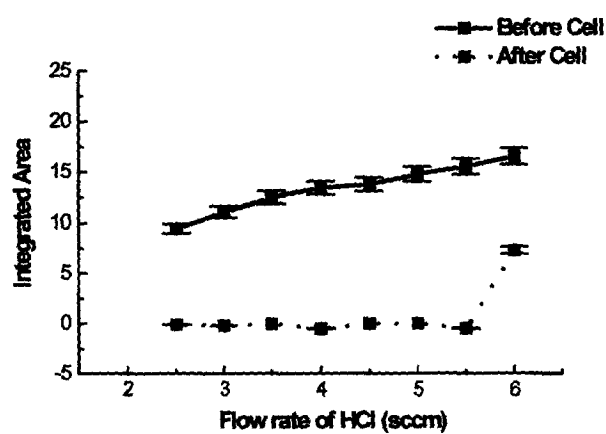


Fig. 7 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using AgMnO_3

Fig. 8에서는 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. 9에서는 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 표 2.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 표에서 보듯이 N₂ 가스와 HCl 가스의 속도를 고정시키고 측정한 포화 시간에서 ZnO와 AgMnO₃ 각각 25 분, 22 분으로서 ZnO와 AgMnO₃ 가 가장 좋은 비슷한 성능을 나타냄을 알 수 있다. 그리고 계산을 통해서 HCl 가스의 제거 량을 계산하였다.

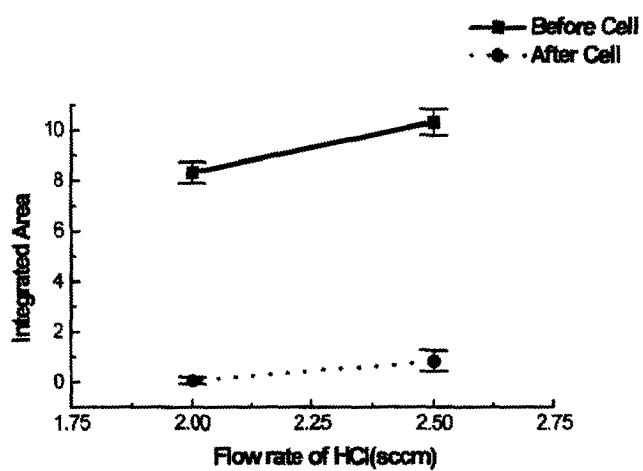
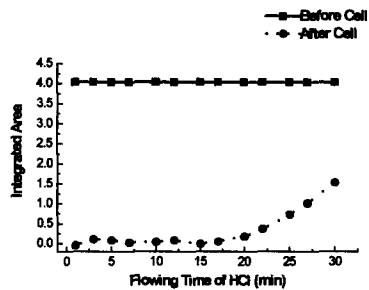
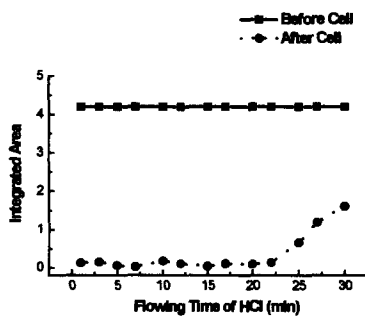


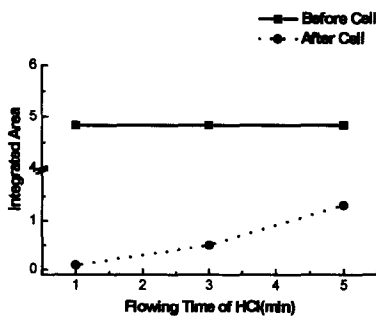
Fig. 8 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate using AgA



(a) ZnO



(b) AgMnO₃



(c) AgA

Fig. 9 Effect of HCl gas removal with variation of HCl gas flowing time using (a) ZnO, (b)AgMnO₃, and (c) AgA

Table 2. Experimental Result of HCl gas removal with variation of HCl gas flow rate

	Zeolite3A	Zeolite4A	Zeolite5A	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 3. 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
Flowing Time (min)	1 ~ 5	1 ~ 30	1~15	1 ~ 30
Saturation Time (min)	3	25	10	22
Amount of Removal (g/min)	0.008	0.167	0.053	0.152

2. BCl₃ 가스의 측정 및 제거

두 번째 실험은 BCl₃ 가스에 대한 것으로 Fig. 10에서 보면 BCl₃ 가스의 FT-IR 선은 900~1050 cm⁻¹의 파장 영역에서 나타난다. 그러나 BCl₃ 가스의 경우는 적은 양의 가스도입 시 BHCl₂, BOH, HCl로 분해되어진다. BHCl₂는 850~890, 1050~1150cm⁻¹과 BOH는 3100~3300cm⁻¹에서 IR 선이 나타난다. 따라서 적은 양의 BCl₃ 가스에서는 BCl₃, BHCl₂, HCl의 peak를 적분하여 정량 하였다.

Fig. 11 (a)에서 보면 ZnO로서 flow rate의 변화를 측정으로 22.0 sccm까지 연속적으로 변화시켜도 제거가 계속됨을 알 수 있다. 수지 통과 전의 BCl₃ 가스의 적분 값이 변화가 심한 것은 적은 양에서는 BHCl₂, BOH, HCl로 변해서 적분 값에 차이를 나타낸다. (b)에서는 AgZnO₂는 재현성 있는 제거 결과를 보여주고 ZnO다음으로 나온 결과를 보여 주고 있다.

Fig. 12 (a)에서 보듯이 제올라이트 4A는 BCl₃ 가스를 제거하지 못하였다. 적은 양에서는 BCl₃ 가스의 측정이 불가능하여 15.0 sccm 이후부터 측정을 하였다. (b) 그림은 AgA를 이용한 것으로 15.0 sccm에서 포화되고 20.0 sccm에서는 통과 후의 값이 더 크게 나타났는데 이는 HCl 가스의 측정 때와 같은 원인으로 생각한다.

Fig. 13에서는 제일 좋은 제거 능력을 가진 ZnO를 이용해서 N₂ 5.0 SLM, BCl₃ 15.0 sccm으로 고정시켜 얻은 값이다. 그림에서 보듯이 약 60분까지는 충분히 BCl₃ 가스를 제거 할 수 있음을 보여 주는 좋은 결과를 얻었다.

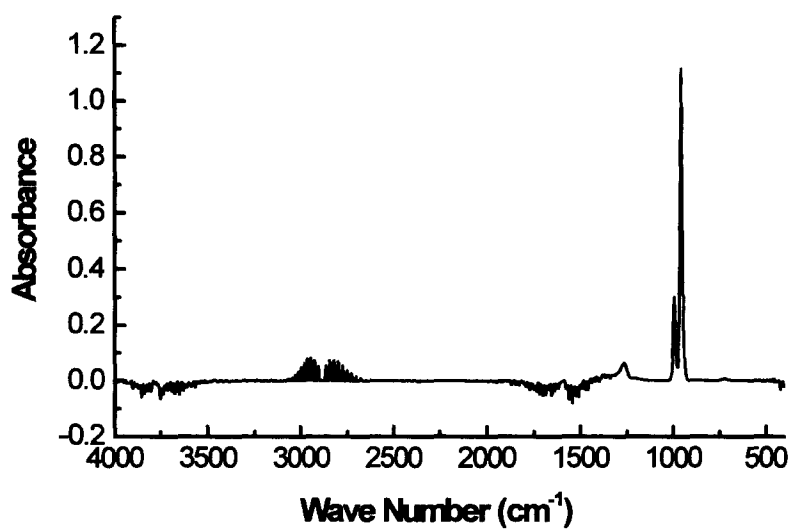
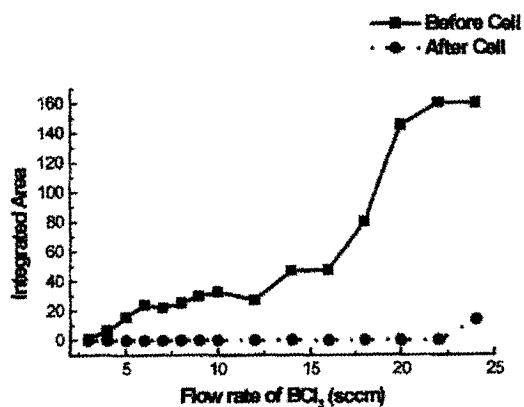
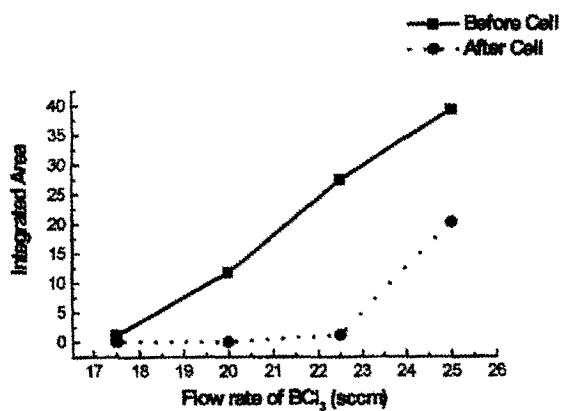


Fig. 10 FT-IR Spectrum of BCl₃ gas

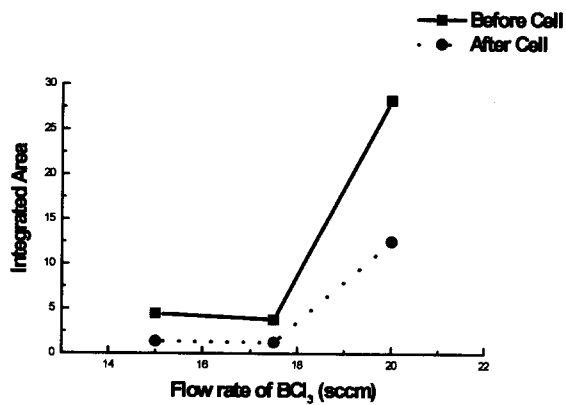


(a) ZnO

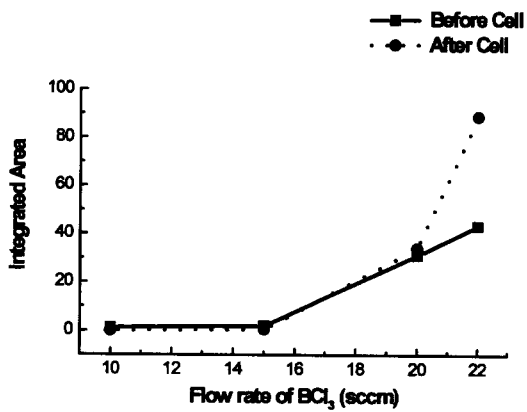


(b) AgZnO_2

Fig. 11 Effect of BCl_3 gas removal with variation of BCl_3 gas flow rate using (a) ZnO , (b) AgZnO_2



(a) Zeolite 4A



(b) AgA

Fig. 12 Effect of BCl_3 gas removal with variation of BCl_3 gas flow rate using (a) zeolite 4A, (b) AgA

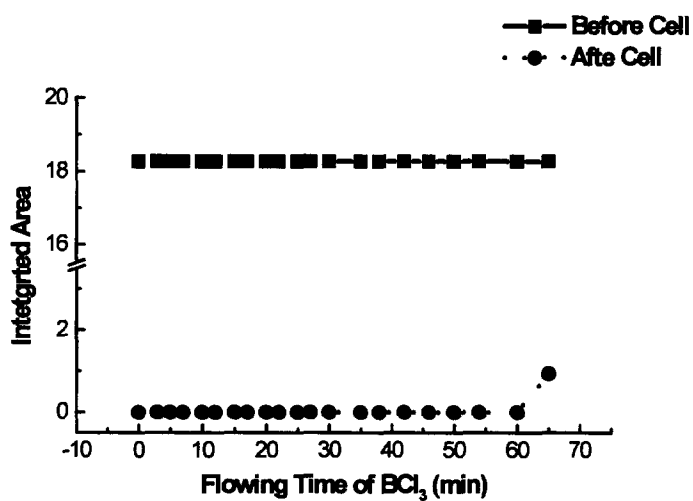


Fig. 13 Effect of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flowing time using ZnO

표 4. 에서 농도에 따른 흡착정도의 변화는 각 BCl_3 가스의 속도에서 3분씩 고정시켜 흘려보내고 다음 속도를 증가시켜 측정한 값으로 누적된 값이다. 이 결과에서 보면, ZnO 가 가장 높은 제거 능력을 나타냄을 알 수 있다. 표 5. 에서는 시간에 따른 흡착정도의 변화를 나타내고 있다. 가장 좋은 ZnO 를 사용하여 N_2 가스와 BCl_3 가스의 속도를 고정시키고 측정한 포화 시간은 60분으로서 좋은 성능을 나타냄을 알 수 있다. 그리고 HCl 가스와 마찬가지로 제거량을 계산하였다.

Table 4. Experimental Result of BCl₃ gas removal with variation of BCl₃ gas flow rate

	Zeolite 4A	AgA	ZnO	AgZnO ₂
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)	0.509	0.392	1.61	0.588

Table 5. 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
Flowing Time (min)	0 ~ 65
Saturation Time (min)	60
Amount of Removal (g/min)	4.71

3. CF₄ 가스의 측정 및 제거

세 번째 실험은 CF₄ 가스에 대한 실험으로 Fig. 14에서 보면 CF₄ 가스의 IR 영역에서의 선은 1200~1300 cm⁻¹의 파장 영역에서 나타난다. 제올라이트는 CF₄ 가스의 분자 크기가 5.33Å 이기 때문에 3A, 4A에는 적용되지 않고 5A에 적용되지만 그보다 세공크기가 더 큰 13X를 사용했지만 CF₄ 가스보다 혼합된 가스인 N₂ 가스의 양이 많기 때문에 더 빨리 흡착하여 CF₄ 가스가 흡착이 되지 않고 N₂ 가스가 세공에 흡착되었다.

그래서 액체 수지를 이용해서 CF₄ 가스의 제거여부를 실험하였다. 액체 시료로는 CCl₄ 와 CHCl₃ 350ml를 제거장치를 만들어 실험을 하였다. 하지만 CCl₄ 는 제거를 하지 못했고 CHCl₃ 액체는 약간의 제거 능력을 나타냈다.

Fig. 15는 CF₄ 가스의 흐름을 조절하여 실험한 결과로서 CHCl₃ 액체 수지 350ml와 물 100ml가 CF₄ 가스를 완전히 제거하지는 못한 것을 보여 주고 있다. 그림에서 보듯이 4.0 sccm 까지는 도입된 가스의 양보다 많이 제거된 상태를 보이고 있다. 여기서도 기존의 실험과 같은 방법인 각각의 흐름을 2분씩 연속적으로 도입한 것이다. 단, N₂ 가스는 0.5 SLM으로 흘려주었다.

Fig. 16은 CHCl₃를 이용하여 CF₄ 가스를 2.0 sccm씩 도입하여 시간의 변화별로 측정한 것으로 가스의 흐름에 대해 실험한 결과 마찬가지로 완전히 제거되지는 않았지만 다른 흡착제보다는 N₂ 가스와 섞어 있는 경우에도 약간의 제거 율을 보여주었다.

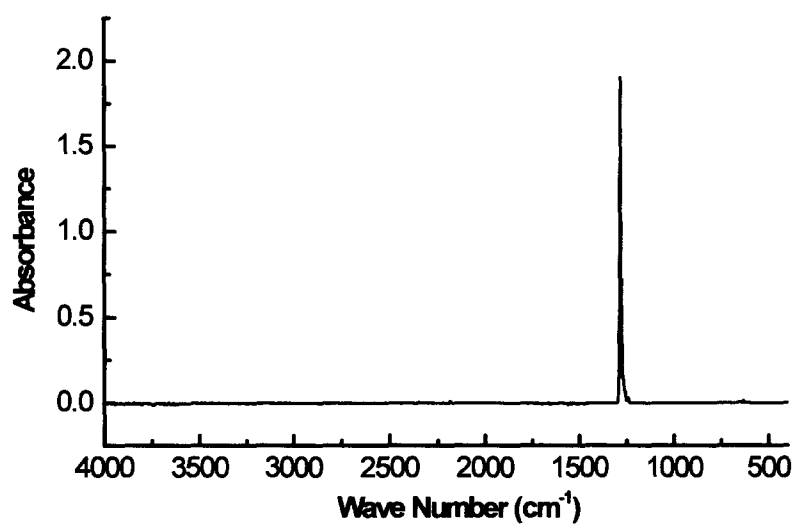


Fig. 14 FT-IR Spectrum of CF₄ gas

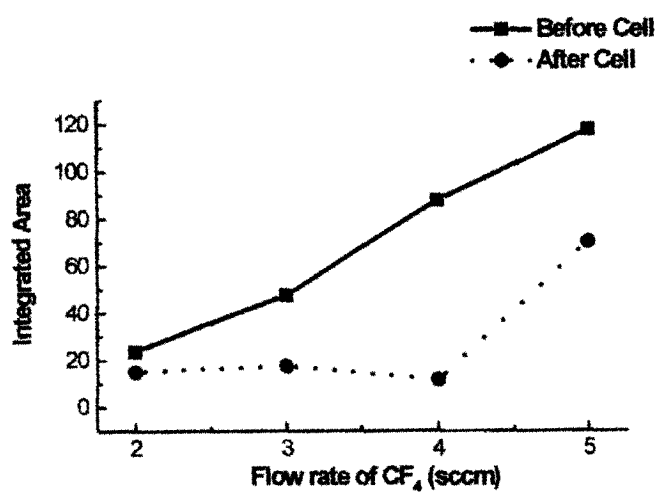


Fig. 15 Effect of CF₄ gas removal with variation of CF₄ gas flow rate using CHCl₃

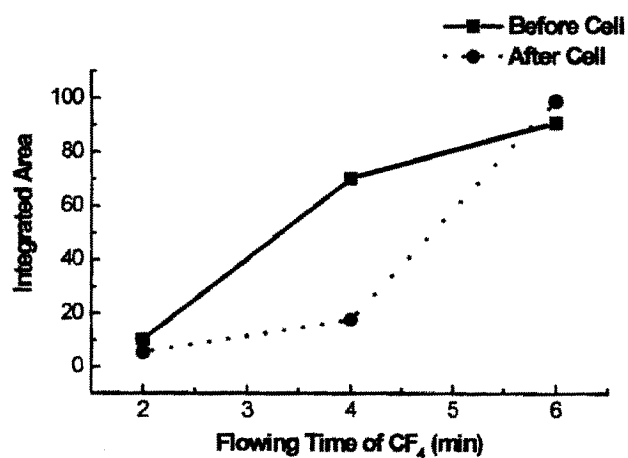


Fig. 16 Effect of CF₄ gas removal with variation of CF₄ gas flowing time using CHCl₃

V. 결 론

HCl 과 BCl_3 가스의 제거 능력에 대한 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

ZnO의 제거 능력은 HCl 가스의 경우에는 수지 1g에 대해 0.067g HCl 가스를 제거할 수 있는 능력을 보여 주었고 BCl_3 가스의 경우에는 수지 1g에 대해 0.094g BCl_3 가스를 제거할 수 있는 능력을 보여 주었다. 그리고 CF_4 가스의 경우에는 CHCl_3 가 완전히 제거하지는 못했지만 다른 수지들에 비해 CF_4 가스를 제거할 수 있었다. 이처럼 반도체 공정에서 나오는 가스들을 FT-IR로 확인을 하고 수지를 이용해서 제거하여 환경 문제를 줄일 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. S. Jonas, W. S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, C. Paluszkiewicz., *J. Electrochem. Soc.*, 1995, Vol. 142, No. 7, 2357
2. Sezgi, N. A., Doğu, T., Özbelge, H. Ö., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, Vol. 36, 5537
3. Bill A. Wofford, Marc W. Jackson, Chris Hartz, John W. Bevan., *Environ. Sci. Technol.*, 1999, Vol. 33, 1892
4. Urashima K., Kostov K. G., Chang J. S., Okayasu Y., Iwaizumi T., Yoshimura K., Kato T., *Proceedings of the 1999 IEEE Industry Applications Meeting*, 1999, Vol. 2, 1136
5. Chris L. Hartz, John W. Bevan, Bill A. Wofford, Marc W. Jackson., *Environ. Sci. Technol.*, 1998, Vol. 32, 682
6. Yang, R. T., *Gas separation by adsorption processes.*, Imperial College Press, 1997
7. Colella, C., *Mineral Deposita*, 1996, 31, 554
8. Douglas M. Ruthven, *Principles of adsorption & adsorption processes*, Wiley, 1985
9. Wenxiang Zhang, Mingjun Jia, Jianfeng Yu, Tonghao Wu, Hidenori Yahiro, Masakazu Iwamoto., *Chem. Mater.*, 1999, 11, 920
10. Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves* , Wiley, 1974
11. Yang Kim, Young Wook Han, Karl Seff., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1986, Vol. 7, 3, 190
12. Duk Soo Kim, Seong Hwan, Yang Kim., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1989, Vol. 10, 3, 234

13. 김덕목, 민형식, **단국대학교 논문집**, 1998, Vol. 33, 79
14. 김덕목, 이종찬, **단국대학교 논문집**, 1999, Vol. 34, 141

(Abstract)

Study on Removal and Measurement of Halogen Gas Used in Semiconductor Process

Park, jeong-jun
Department of Chemistry
Graduate School
Dankook University

Advisor : Professor H. B. Lim

Although many kinds of gases have been used for semiconductor process, among them, especially halogen gas has raised an environment problem with its toxicity and air pollution.

This experiment is a research for removing halogen gas using resin that is totally different method (not using the conventional method), and measuring its efficiency with FT-IR.

First of all, halogen gases such as HCl, BCl₃ were used for this experiment and that, CF₄ gas that has raised the biggest environmental problem out of PFCs, was used. Considering experiment conditions, we made the experiment devices by ourselves in the lab.

For removal of adsorption using resin, zeolite, synthesis Ag zeolite, AgMnO₃, and ZnO were used variously. The removal efficiency was confirmed by FT-IR with checking qualitative/quantitative analysis

and removal efficiency of halogen gas for each resin respectively.

As a result, ZnO showed the best removal efficiency that removed 0.067g HCl/g of resin, 0.094g BCl₃/g of resin among zeolite, Ag zeolite, AgMnO₃ and ZnO.

But general solid resin was not effective with CF₄ gas, while CHCl₃ solution showed a little removal efficiency.