

# 반도체용 CHEMICAL

## - 목 차 -

1. 서 론
2. CHEMICAL의 제조공정
3. EL.CHEMICAL SUPPLY SYSTEM

성도엔지니어링(주)  
(기술부)  
과장 정재근

## 1. 서 론

보다 수준높은 고청정기술이 요구되는 CL-EAN ROOM 산업이 해외는 물론 국내에서도 활기를 띠고 있다.

불과 2~3년 전부터 국내 반도체 업계의 MD RAM개발 경쟁이 본격화 되면서 국내기술 또는 해외도입기술로 CLEAN ROOM 수요가 늘어나고 있는 실정이며 점차 산업용 CL-EAN ROOM(ICR) 뿐만 아니라 제약, 병원 유전공학, 식품제조등 BIOLOGICAL CL-EAN ROOM(BCR) 분야의 수요도 증가할것으로 전망된다.

잘 알려진 바와 같이 반도체는 초집적화 될수록 수율에서 승패가 나는 경쟁이며 반도체 개발 못지 않게 승패를 가름하는 결정적 요인이 된다는 점이다.

특히 일본의 경우 선발업체인 미국을 제치고 기술우위를 확보함으로써 현재 이 분야의 선두주자로 기선을 제압하고 있다는 사실이 주목할 사항이다.

그 이유로는 여러가지 노력이 있겠지만 반도체 전공정에 투입되어 신뢰도에 요인이 되는 CHEMICAL의 적극적인 뒷받침이 있었다는 점을 간과할수 없다고 생각한다.

국내에서도 반도체용 CHEMICAL 공급업체는 물론이고 설계, 시공, 감리를 수행하는 각분야에서 고청정 기술개발에 대한 적극적인 뒷받침이 있어야 할 것으로 생각된다.

이번에는 반도체용 CHEMICAL이 수율증가와 제품의 고품질화에 결정적인 영향을 미

전자급 저장소

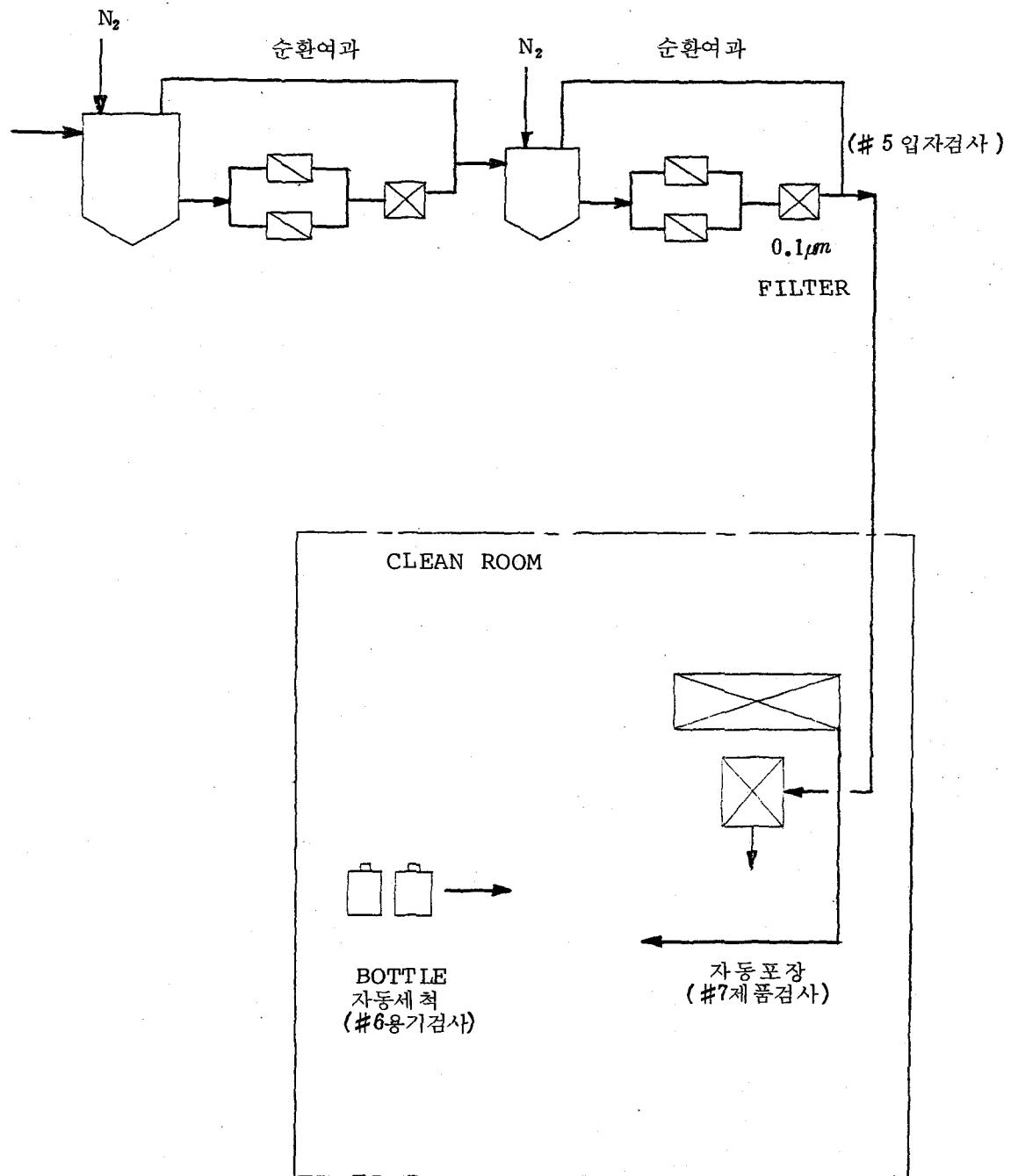


그림 1. 여과 및 포장공정

표 1. 미국과 일본의 CHEMICAL SUPPLY SYSTEM 비교

항목 비교	미국	일본	비고
재질	Class. HDPE	HDPE, Teflon	15일 이상 보관시 입자발생
SIZE	4L-20L	20L-1,000L	전수검사기능 마개개폐시발진 최소화
Delivery	장기보관 및 장거리	주문시 적기 생산	보관 및 운송시 발진 최소화
Filtration	2단계 여과	순환여과	품질관리의 극대화

치고, 제조원가면에서도 상당한 비중을 차지하기 때문에 관심을 갖게 되었으나 외국의 예와 국내에서의 경험을 기본으로 해서 작성되었으므로 미비한 내용이라고 생각되며 다만, 어느 한부분만이라도 소개한다는 것에 의미를 갖고 앞으로도 열심히 노력할것을 다짐한다.

## 2. CHEMICAL의 제조공정

### 2-1. 전자급 CHEMICAL의 품질

반도체 공정에서의 CHEMICAL은 수율증가와 제품의 고품질화에 결정적인 영향을 미치는 관계로 다음과 같은 노력이 끊임없이 이루어져야만 한다.

1) METAL IMPURITY(Fe, Cu, Ca, Zn, Na ..... )의 최소화

2) 미립자( $0.2\mu m$ 정도)의 최소화

3) 실제 CHEMICAL제조기술보다 미립자 제거를 위한 여과공정 및 기술개발 추진

I.C의 통합성이 증가하면서 I.C의 MINIMUM PATTERN SIZE는  $\mu$ 이하로 감소될 것이다.(그림 2)

WAFER 처리공정에 사용되는 EL CHEMICALS가 요구되는 품질은 이런 추세에 적용되어야 한다.  $0.08\mu m$ 보다 큰 CHEMICAL에서의 입자는 제거되어야 하고 금속이온(METALLIC ION)과 같은 불순물들은  $1 \sim 0.1$  ppb보다 낮은 양으로 감소되어야 한다.

EL CHEMICALS SUPPLY SYSTEM을 채택하게 되면 WAFER처리 장비의 USE POINT에서 고품질의 CHEMICALS를 얻게 될 것이다. EL CHEMICALS SUPPLY SYSTEM은 현재  $4^M$ ,  $16^M$  LINE에 널리 채택되고 있으며 이 SYSTEM의 장점은 다음과 같다.

1) 이 SYSTEM은 완전자동으로 조작되기 때문에 반도체 공장의 조작인력을 줄일 수 있다.

2) WAFER 처리 장비의 USE POINT에서 고품질의 CHEMICALS를 얻을 수 있다.

## 3. EL. CHEMICAL SUPPLY SYSTEM

### 3-1. INTRODUCTION

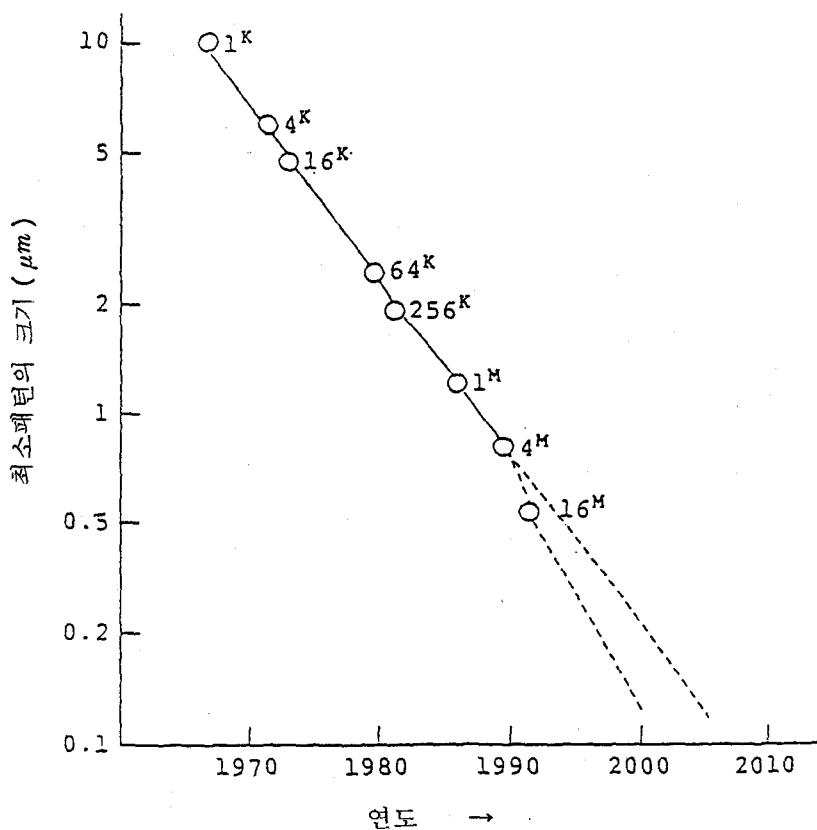


그림 2. INTEGRITY OF I.C VS  
MINIMUM PATTERN SIZE

예를들면  $0.1\mu m$  TEFLOON MICRO-FILTER에 여과시킴으로써  $0.3\mu m$  보다 큰 입자들을 10 입자 / ml이하로 줄일 수 있을 것이다. CHEMICALS에 있는 Fe, Na, Ca 등과 같은 METALIC ION 불순물은 EL CHEMICALS SUPPLY SYSTEM을 통과시킴으로써 증가되지 않을 것이다.

3) 조작자의 안전을 기할 수 있다.

조작에 의한 CHEMICALS의 직접적 조작이 필요하지 않다.

### 3-2. EL CHEMICALS SUPPLY SYSTEM의 세부사항

#### 3-2-1. PROCESS GUARANTEE

1) SUPPLY SYSTEM의 입구에서  $0.5\mu m$  이상인 입자의 양이 200 입자 / ml보다 적은 경우 USE POINT (또는 CHEMICALS SUPPLY SYSTEM의 출구)에서의 CHEMICALS의 입자양은 다음과 같이 보증된다.

$\geq 0.5\mu m$ : 10 ~ 20 입자 / ml인 경우

다음과 같이 기대됨

[  $\geq 0.5 \mu\text{m}$ 인 경우 2~5 입자 / ml ]  
 [  $\geq 0.3 \mu\text{m}$ 인 경우 5~10 입자 / ml ]

2) Fe, Ca, Na 등과 CHEMICALS에서의 불순물양은 SUPPLY SYSTEM을 통하여 함으로써 증가하지 않는다.

이러한 보증된 값은 SUPPLY SYSTEM을 세척(소제) 할 때 확인될 것이다. 분진입자와 불순물에 대한 이 SUPPLY SYSTEM의 실제 결과들은 각각 표 2와 표 3에 있다.

표 2. 1<sup>M</sup>, 4<sup>M</sup> LINE에 사용된 CHEMICALS에서 분진입자들의 실제 결과들

(입자 / ml,  $\geq 0.5 \mu\text{m}$ )

CHEMICALS	SUPPLY SYSTEM 의 입구에서 (콘테이너 또는 병)	SUPPLY SYSTEM 의 출구에서 (USE POINT)
nitric acid	140	3
acetic acid	55	2
fluoric acid	173	1
sulfuric acid	82	4*
hydrochloric acid	52	4
phosphoric acid	300	7
B.O.E	280	6
hydrogen peroxide	305	9
aqua ammonia	164	2
developer(positive)	112	2*
developer(negative)	9	1*
MEK	260	1
IPA	250	9
trichloroethylene	55	12
butyl acetate	33	2*

주) 기호 \* :  $0.1 \mu$  여과지 사용

기타 :  $0.2 \mu$  여과지 사용

표 3. 1<sup>M</sup>, 4<sup>M</sup> LINE에 사용된 CHEMICALS에서 분진입자들의 실제 결과들

(unit: ppb)

CHEMICALS	불순물	SUPPLY SYSTEM 의 입구에서 (콘테이너 또는 병)	SUPPLY SYSTEM 의 출구에서 (USEPOINT)
fluoric acid	Fe	5	2
	Ca	1 >	1
	Na	3	2
hydrochloric acid	Fe	2	4
	Ca	3	2
	Na	16	12
sulfuric acid	Fe	4	8
	Ca	1	1
	Na	5	5
phosphoric acid	Fe	300	310
	Ca	350	220
	Na	240	200
B.O.E	Fe	18	13
	Ca	5	1
	Na	5	2
hydrogen peroxide	Fe	1	1
	Ca	2	1
	Na	5	1
aqua ammonia	Fe	4	2
	Ca	7	5
	Na	3	2
MEK	Fe	1 >	1 >
	Ca	2	1 >
	Na	1	1 >
IPA	Fe	1	1
	Ca	2	1 >
	Na	1	1 >
developer (positive)	Fe	4	4
	Ca	6	4
	Na	7	6
developer (negative)	Fe	14	13
	Ca	5	2
	Ni	1 >	1 >
butyl acetate	Fe	1 >	1 >
	Ca	1 >	1 >
	Ni	1 >	1 >

## 3-2-2. BASIC FLOW DIAGRAM

## 1) 재순환 여과방법(2 TANK방법)

재순환 여과방법의 BASIC FLOW DIAGRAM은 그림 3에 있다. 이 방법을 채택하게 되면 TANK의 CHEMICALS은 TANK의

용량에 따라 몇 차례 여과될 것이다.

따라서 CHEMICALS에서의 입자들은 “일방적 여과방법”과 같은 것에서 보다 더 감소될 것이다.

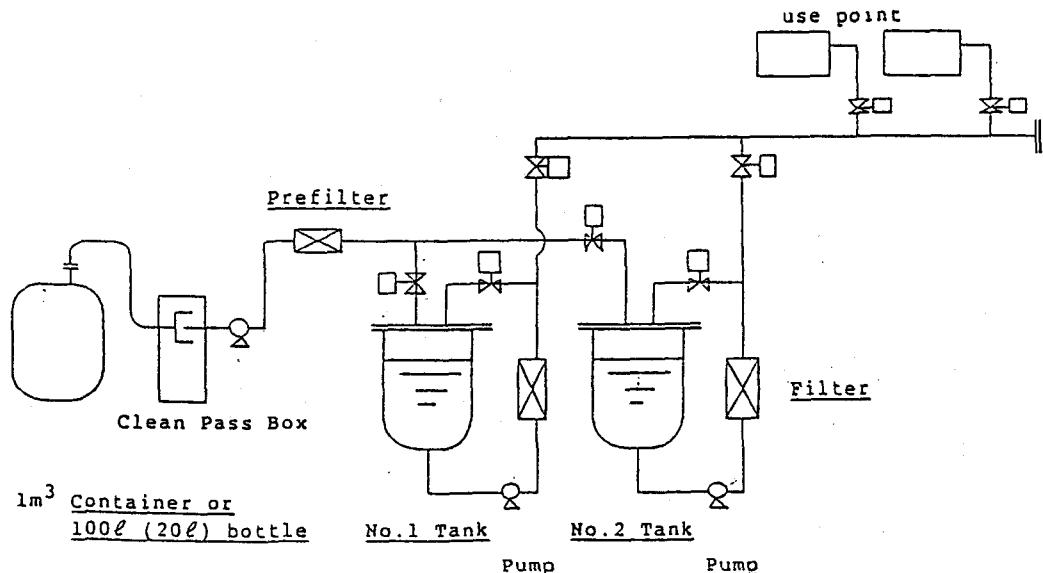


그림 3. 재순환 여과방법

그림 4는 이 2 TANK방법에 대한 TIME SCHEDULE을 보여준다.

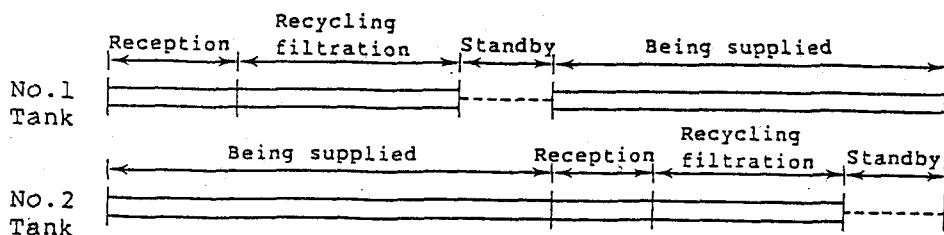


그림 4. 2 TANKS에 대한 TIME SCHEDULE

이들 2 TANK의 조작양상은 자동적으로 조정된다.

CHEMICALS에 있는 입자들은 그림 5에

서와 같이 감소된다. 이것은 여과기 출구의 분진입자와 TANK 용량의 재순환 횟수의 관계를 보여준다.

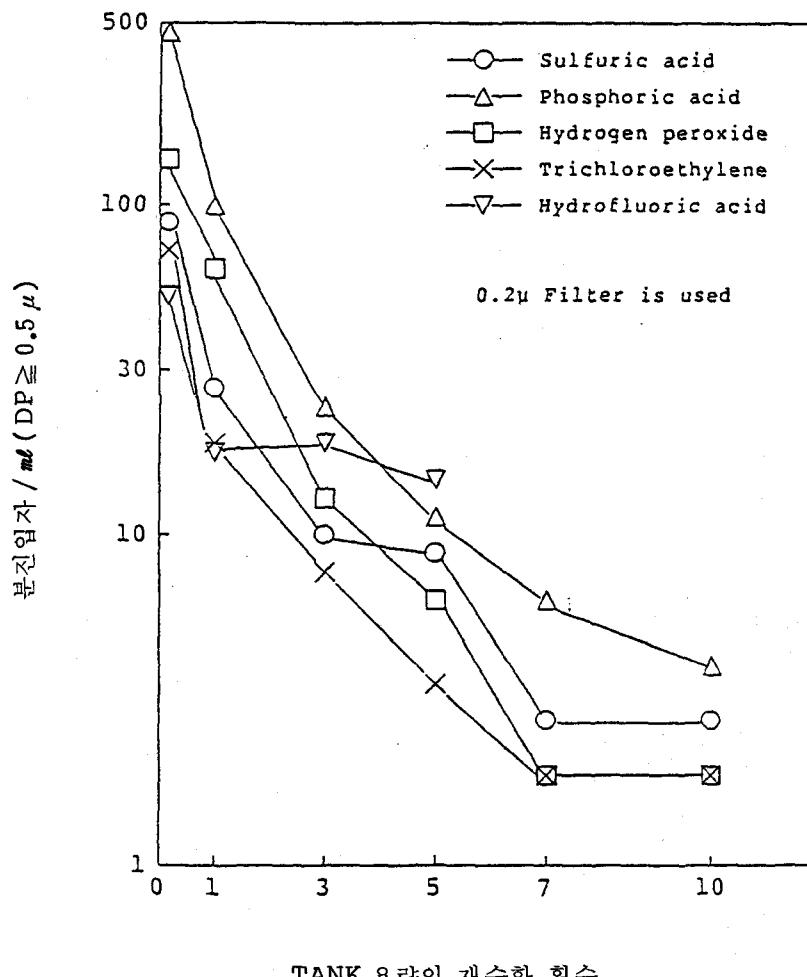


그림 5. 여과기 출구의 분진입자와 TANK 용량의 재순환 횟수

## 2) 일방적 여과방법

이 방법은 그림 6과 7에 나타나 있다. 그림 6은 STORAGE TANK SYSTEM을 가지고 있고 대용량(150~300ℓ/DAY 이상과 같은)에 사용되는 것을 나타낸다. 그림 7은 STORAGE TANK가 없고 소용량(150~300

ℓ/DAY 이하와 같은)에 사용되는 것을 나타낸다. EL CHEMICALS의 콘테이어나 병은 STORAGE TANK로 사용된다.

CHEMICAL은 질소나 CLEAN AIR의 압력에 의해 운반된다.

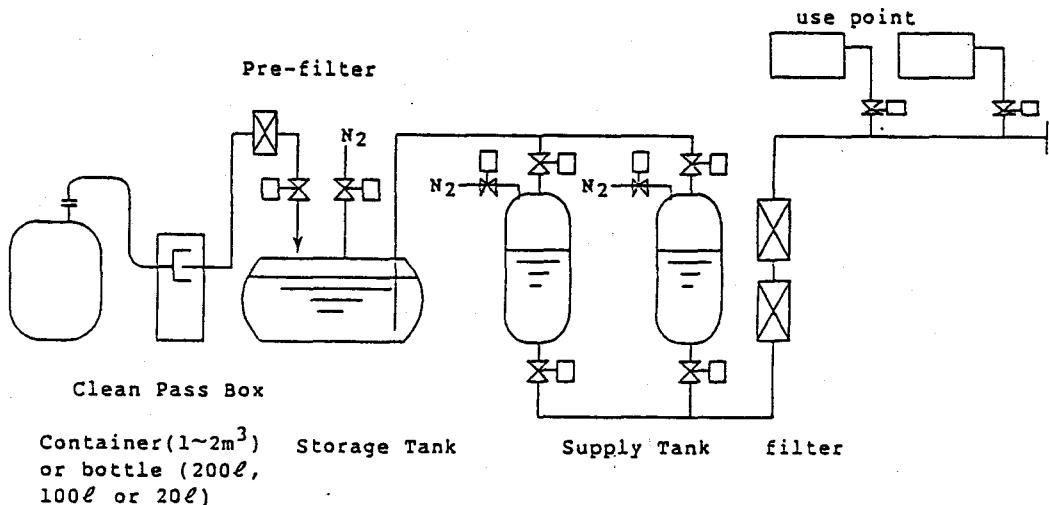


그림 6. STORAGE TANK를 가진 일방적 여과방법

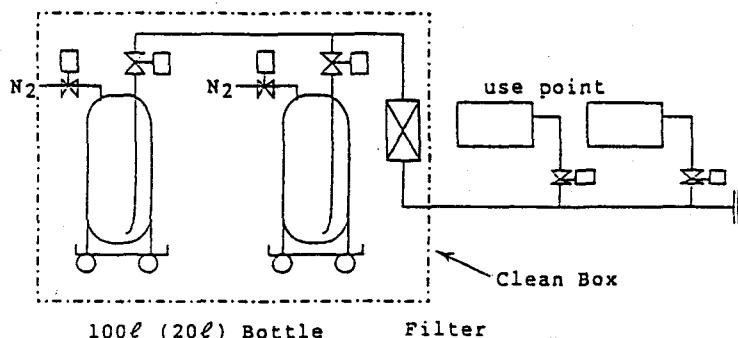


그림 7. STORAGE TANK가 없는 일방적 여과방법

표 4. PTFE LINE으로된 TANK의 유출시험

CHEMICALS : 70% EL질산

시험 기간 : 4개월

TANK : 정적인 틀의 20ℓ PTFE LINED TANK

Impurities	Unit	Original liquid	4 months later
Ag	ppb	0.5 ≥	0.5 ≥
Al	ppb	1 ≥	2
Ba	ppb	1 ≥	1 ≥
Ca	ppb	2	2
Cd	ppb	0.1 ≥	0.1 ≥
Co	ppb	1 ≥	1 ≥
Cr	ppb	1 ≥	1 ≥
Cu	ppb	0.5 ≥	0.5 ≥
Fe	ppb	1 ≥	6
K	ppb	1 ≥	1 ≥
Li	ppb	0.2 ≥	0.2 ≥
Mg	ppb	1 ≥	1 ≥
Mn	ppb	1 ≥	1 ≥
Na	ppb	1 ≥	3
Ni	ppb	2	1 ≥
Pb	ppb	0.2 ≥	0.2 ≥
Sr	ppb	0.5 ≥	0.5 ≥
Zn	ppb	1 ≥	1 ≥

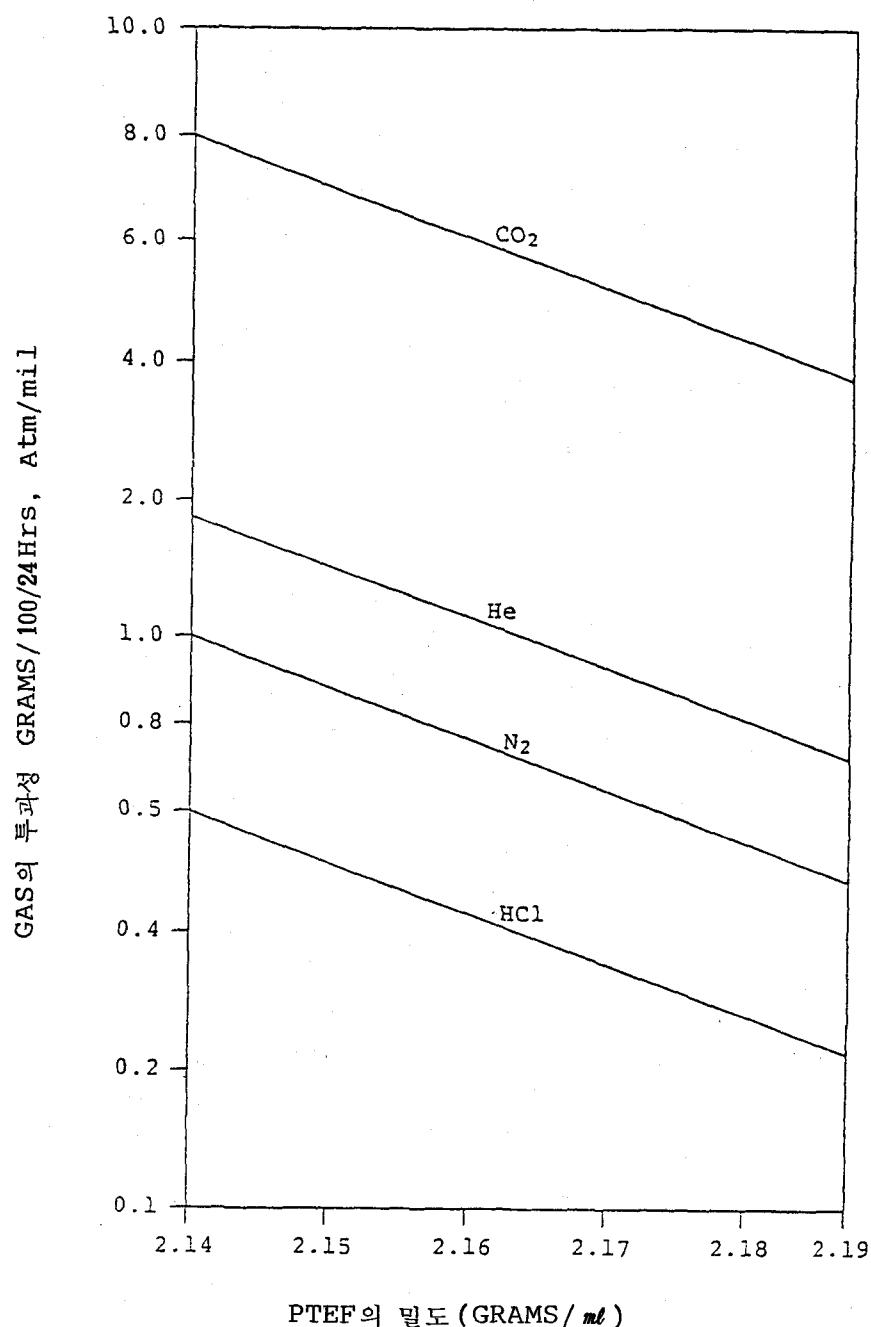


그림 8. GAS의 투과성대 PTFE의 밀도

### 3-2-3. MATERIALS OF EQUIPMENT

1) 무기화학 제품으로는 PTFE나 PFA 가 TANK, FILTER PUMPS 및 PIPING의 재료로 사용된다. 이런재료들로 부터 CHEMICALS으로의 유출을 고려해야 한다. 표 4는 PTFE LINE TANK에 대한 유출시험 결과를 보여준다. 이것은 4개월후 PTFE LINE TANK에서 70% EL질산의 불순물에 대한 DATA이다. 본래의 CHEMICALS에 대한 자료를 4개월후의 자료와 비교해 보면 유출이 확인되지 않는다.

다음으로 CHEMICALS의 VAPOR의 투과성이 고려되어야 한다.

그림 8은 GAS의 투과성과 PTFE의 밀도와의 관계를 보여준다. 이것은 투과성이 PTFE LINER의 두께 및 PTFE밀도와 직접 관련되어 있음을 보여준다.

따라서 높은 투과성의 CHEMICALS을 위해서는 고밀도의 PTFE가 사용되어야 하는데 HCl, HNO<sub>3</sub>, HF 등을 들 수 있다.

각 부분에 사용된 재료는 다음과 같다.

TANK: PTFE LINED STAINLESS STEEL TANK

PUMP: PTFE BELLOW PUMP 또는 PTFE DIAPHRAM PUMP

FILTER: PTFE MEMBRANE FILTER WITH PTFE 또는 PFA HOUSING

PIPING: PTFE LINING PIPE 또는

PFA TUBING WITH TRANSPARENT PVC AS THE PROTECTION

VALVES: PTFE DIAPHRAM VALVE

2) 유기화학 제품으로는 BRIGHT ANNEALED STAINLESS STEEL 또는 ELECTROLYTICALLY POLISHED STAINLESS STEEL이 사용된다.

각 부분에 사용된 재료는 다음과 같다.

TANK: PTFE LINED STAINLESS

STEEL TANK, POLYETHYLENE TANK 또는 STAINLESS STEEL TANK

PUMP: PTFE BELLOW PUMP 또는 PTFE DIAPHRAM PUMP

FILTER: PTFE MEMBRANE FILTER WITH STAINLESS STEEL HOUSING

PIPING: BRIGHT ANNEALED 또는 ELECTROLYTICALLY POLISHED STAINLESS STEEL PIPE

VALVES: STAINLESS STEEL DIAPHRAM VALVES

### 3-2-4. INSTRUMENTATION AND SAFETY SYSTEMS

CHEMICALS SUPPLY SYSTEM은 자동적으로 조작된다고 생각한다.

1) 조작상태는 INSTRUMENTATION

PANEL GRAPH 모양으로 나타난다.  
(TANK 안의 CHEMICALS의 잔여, 각 VALVE의 개폐, 작동되는 PUMP 공급과 수용에 사용되는 TANK, 공급하에 있는 USE POINT 등)

2) 질소나 CLEAN AIR의 압력 잘못으로 인한 INTERLOCK SYSTEM, 공기작동 VALVE는 작동하는 공기가 잘못되면 안전한 쪽으로 닫히거나 열린다.

3) 지진감지계와 조업중지 SYSTEM

4) 전력공급 중단에 대한 BACK UP BATTERY

5) 각 CHEMICALS의 PIPING에서 LEAK SENSOR 및 ALARM SYSTEM

6) MEK, IPA, PEMOVER 등의 가연성 GAS에 대한 GAS DETECTORS

7) CLEAN ROOM의 USE POINT

소제 단계는 다음과 같다.

에서 SUPPLY SYSTEM의 EMERGENCY SHUTDOWN BUTTON  
(왜냐하면, EL CHEMICALS SUPPLY SYSTEM은 대개 CLEAN ROOM과 떨어져 위치)

8) 유기용제와 같은 CHEMICALS에 접지 함으로써 생기는 정전기의 예방

9) B.O.E.  $H_2SO_4$  등과 같은 HIGH MELTING POINT의 CHEMICALS에 대한 (전기적인) HEAT TRACE 및 절연

**3-2-5. 정상조작전의 SYSTEM 소제**  
정상조작전에 각각의 CHEMICALS SUPPLY SYSTEM은 ULTRA PURE WATER(초순수)와 CHEMICALS로 세척한다. CHEMICAL 내에 있는 분진입자들과 불순물들은 측정되고 정상 조작전에 확인되어야 한다.

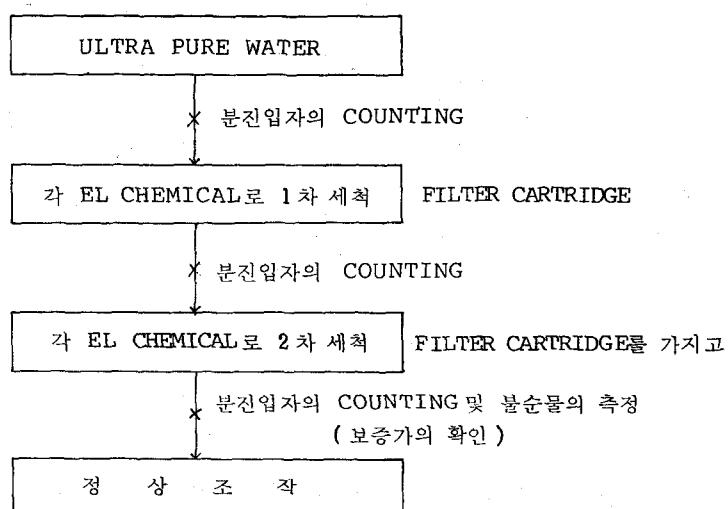


그림 9. SYSTEM의 소제단계

3-2-6. ENGINEERING과 건설을  
위한 STANDARD SCHEDULE

ENG'G과 건설을 위한 STANDRD SC-

HEDULE은 그림 10에 있다.(세관통관 절차  
기관은 제외됨)

	months								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Basic Eng'g	↔								
2. Detail Eng'g	↔	↔	↔	↔					
3. Procurement	↔	↔	↔	↔	↔				
4. Fabrication of systems				↔	↔				
5. Piping and Instrumentation work at site					↔	↔	↔		
6. Cleaning up of System and test running						↔	↔	↔	

그림 10. STANDARD SCHEDULE

### 3-3. $4^M$ , $16^M$ 에 대한 장래추세

### 3-3-1. NEW TYPE FILTER

EL CHEMICALS에 요구되는 품질은 4<sup>M</sup>, 16<sup>M</sup> LINE에 적용되어야 한다. CHEMICALS에서 0.05 ~ 0.08  $\mu\text{m}$  보다 큰 입자들은 제거되고 METALIC ION과 같은 불순물들은 1 ~ 0.1 ppb 이하의 양이므로 감소되어야 한다. 이 추세에 적용되는 입자와 불순물을 위한 NEW TYPE FILTER 및 측정기구는 장래에 개발되고 실용화될 것이다.

1). 0.1 $\mu$  PTFE FILTER는 TEST 되어있고 4<sup>M</sup>, 16<sup>M</sup> COMMERCIAL LINE에 사용된다. TEST 결과는 표 5와 같다.

이 표에는  $0.1\mu$  FILTER와  $0.2\mu$  FILTER의 출구에서의 분진입자의 비교가 나와 있다.

SAPPHIRE CELL을 가진 파장 780nm의 반도체 LASER BEAM을 사용한 광분산법 으

로 입자를 측정한다.

2)  $0.1\mu$  MICRO FILTER의 또 다른 형태가 TEST 되었다.

이 FILTER를 위해 CYLINDER형 PTFE FIBER가 사용되었다.

TEST 결과는 표 6에 있다.

3) 장래에 PORE SIZE가 0.01~0.08 $\mu$ m인 NEW TYPE FILTER가 일본 MAKER에 의해 상업화되어 4M, 16M LINE에 적용될 것이다.

### 3-3-2. 입자와 불순물 측정기구

입자에 있어서 다음과 같은 LASER BEAM  
을 사용한 광분산법이 현재 실행 중이다.

0.5  $\mu$  ≤ 인 경우 He-Ne Laser beam  
(wave length 632.8nm)  
Full detection type

표 5 0.1  $\mu$ FILTER에 대한 TEST DATA

## (CHEMICALS: 질산, 업자 / *mL*)

표 6.  $0.1\mu$ FILTER에 대한 TEST DATA

	Particles/ $\text{ml}$		Size of particles
	Inlet of the filter	Outlet of the filter	
hydrogen peroxide	1,000	3	$> 0.2 \mu\text{m}$
IPA	1,000	1	$> 0.2 \mu\text{m}$
fluoric acid	100	3	$> 0.5 \mu\text{m}$
Dilute-fluoric acid	100 ~ 120	1	$> 0.3 \mu\text{m}$

$0.3\mu$ ≤인 경우 Semiconductor Laser beam(wave length 780nm) Full detection type

$0.2\mu$ ≤인 경우 He-Ne Laser beam (wave length 632.8nm)

Partial detection type

Gx-10 : 광학 현미경을 갖춘 분석기

Gx-11 : 주사전자 현미경을 갖춘 분석기  
불순물에 있어서 1~10PPT에 사용될 ICP-MS와 같은 측정 기구가 장래 실용화될 것이다.

#### =참 고 문 헌=

CELL의 재료가 SAPPHIRE이기 때문에 불소산까지도 측정될 수 있다. 그러나  $0.1\mu\text{m}$  보다 작은 입자에 대한 측정기구는 아직은 이 방법으로 실행되고 있지 않다.

광학현미경이나 주사전자 현미경을 갖춘 분석기와 같은 다른방법들이  $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$  입자들을 측정하는데 사용되고 있다.

일본의 MAKER에 의해 상업화된 입자영상 분석기는 다음과 같다.

1. OLIN HUNT TECHNICAL DATA

2. SUMITOMO CHEMICAL ENGINEERING DATA

3. RYOKA TECHNO ENGINEERING & CONSTRUCTION CO.,

4. KOREA ZINC CO., LTD.