

# 반도체공정에서 사용되는 재료가스의 역할과 가스공급시스템

한주탁, 이택홍, 박두선, 손무룡  
대성산소(주) 초저온연구소

## The Role of Material Gases and Gas Supply System Applied in Semiconductor Process

Han Ju Tack, Lee Taek Hong, Park Doo Seon, Son Moo Ryong  
Daesung Cryogenic Research Institute

### 1. 서론

반도체제조공정에 사용되는 주요 재료중 하나인 가스는 액피택셀성장(epitaxial growth), 도핑(doping), 에칭(etching) 및 세정, 박막공정에 필수적으로 사용되고 있다. 이때 사용되는 가스중 불순물이 있을 경우 반도체제품의 부식과 결함(defect)을 유발할 수 있고, Si의 이상성장 및 성장속도를 지연시킨다. 일반적으로 반도체공정에 사용되는 재료가스는 초고순도(99.9999%이상)를 요구한다. 그러므로 반도체재료가스를 공급할 때에는 불순물의 오염 없이 안전하게 공급이 되어야하고 반도체공정의 전(前) 단계에 불순물을 제거할 수 있는 정제시스템을 두어야 한다.

본 연구에서는 반도체공정에 사용되는 가스의 종류와 용도를 소개하고, 가스공급시스템과 촉매, 흡착제를 이용하여 불순물을 제거한 후 고순도 가스를 연속적으로 공급할 수 있는 정제시스템을 소개하고자 한다.

### 2. 반도체의 특성 및 제조공정

#### 2.1 반도체 구조 및 특성

반도체(semiconductor)를 전도(電導)율에 따라 분류를 하면 도체도 아니고 절연체도 아니다. 그러나 주위의 온도, 불순물의 첨가량, 광의 조사(照射)에 따라서

전도율을 변화시킬 수 있다[1]. 이러한 성질을 이용하여 다이오드, 트랜지스터 및 집적회로를 만들고 있다. 표1.에서와 같이 실리콘(Si), 게르마늄(Ge)과 같은 4족 원소 또는 이러한 원소의 화합물이 반도체재료로 사용되어진다. 그림1.은 실리콘의 결정구조를 나타내고 있다. 실리콘원자는 14개의 원자를 가지고 있다. 최외각 궤도에는 4개의 전자를 가지고 있는데 각 실리콘원자는 다른 실리콘원자와 전자를 공유하여 8개의 전자를 형성한다. 이와 같이 원자는 최외각궤도에 8개의 전자를 가지면 화학적으로 안정하며 전자가 이동할 수 없으므로 전기가 흐르지 않는다.

전자가 운동할 수 있는 상태로 되려면 반도체재료가스로 도핑(doping)하여 실리콘의 결정구조를 인위적으로 변형시킨다. 도핑된 반도체는 n-형(negative)반도체와 p-형(positive)반도체로 분류된다[2].

p-형 반도체는 실리콘결정내에 보론(B)과 같은 3가의 불순물을 첨가하면 보론의 최외각전자의 수가 3개이기 때문에 실리콘원자의 전자 하나가 보론으로 이동하여 결합한다. 그래서 실리콘원자는 1개분의 정공(hole)이 생긴다. 이 정공의 공백을 채우기 위하여 인접한 전자가 이동한다. 이렇게 함으로써 전기가 흐르도록 하는 상태가 된다.

n-형 반도체는 비소(As)와 같은 5가의 불순물을 첨가한다. 비소의 최외각전자의 수는 5개이므로 4개의 전자만이 실리콘원자와 결합하고 남아 있는 하나의 원자는 자유전자로 결정 내에서 이동할 수 있다. 이 자유전자로 인해서 전기가 흐를 수 있는 상태가 된다. 이러한 p-형, n-형 반도체는 불순물의 양에 따라 전도(傳導)성이 달라질 수 있으므로 제조공정에서 고도의 정밀성이 요구되고 있다.

## 2.2 반도체 제조공정과 재료가스의 용도

2.1에서 설명한 것과 같이 반도체의 특성과 성질을 이용하여 트랜지스터, 다이오드, 저항, 콘덴서 등을 만들 수 있다. 2개이상의 회로소자(트랜지스터, 다이오드, 저항, 콘덴서등)를 한 개의 실리콘 기판내에 집적(集積)해서 어떤 회로기능을 가지고 있는 것을 집적회로(IC: Integrated Circuit)라고 한다. 초초대규모집적회로(超超大規模集積回路)의 경우 1000만개 이상의 회로소자가 필요하다. 그림2.에서는 간단한 집적회로의 제조방법과 사용되는 재료가스의 용도를 설명하고 있다 [2],[3]. 먼저 그림2a.와 같이 길이가 수인치되는 p-형 반도체결정을 만든 다음, 이것을 (b)에서와 같이 얇은 웨이퍼(wafer)로 자른다. 이 웨이퍼를 p-형 기판이라고 하고 회로소자의 샴시(chassis)라고 한다. 다음에 웨이퍼를 로(Furnace)에 넣고 웨이퍼 위로 실리콘원자( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiH}_6$ 등)와 5가원자의 혼합기체( $\text{AsH}_3$ ,

AsF<sub>5</sub>등)를 통과시키면 얇은 n-형 반도체층(c)이 기판위에 생성되며 이것을 엡피택셜층이라 한다. 불순물을 제거하기 위해 표면위로 산소(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)가스를 불어넣으면 실리콘산화막(SiO<sub>2</sub>)(d)이 형성된다. 여기에서 트랜지스터의 제조과정을 살펴보면 실리콘산화막의 일부를 식각가스(Cl<sub>2</sub>, HCl, HF, HBr, SF<sub>6</sub>)를 이용하여 부식(etching)시키면 n층(e)이 노출된다. 다음에 이 웨이퍼를 로(Furnace)에 넣고 3가원자의 가스(BF<sub>6</sub>, BCl<sub>3</sub>)를 주입시키면 노출된 n-형은 p-형(f)으로 변환된다. 따라서 실리콘산화막층 아래에는 n형의 섬(island)이(g) 생기게 된다. 완전한 실리콘산화막층을 형성하기 위해 웨이퍼 위로 산소가스를 불어 넣으면 실리콘산화막의 중앙부에 부식된 구멍이 생기고 n-형 엡피택셜층(h)을 노출시킨다. 산화실리콘층에 있는 구멍은 창(window)이라 부른다. 이렇게 해서 트랜지스터를 만들 수 있다. 이러한 유사한 공정으로 다이오드와 저항(i)을 만든다. 집적회로(j)를 제작하기 위해서는 웨이퍼상에 수백 개의 회로를 동시에 만들어야 하며 트랜지스터, 다이오드, 저항소자를 형성시킨 다음 각 소자가 접속되도록 금속을 침착시킨다.

실제 반도체공정은 위의 공정보다 더 복잡하고 다양하다. 반도체 기억소자인 4M DRAM(Dynamic Random Access Memory)제조 의 경우 리소그래피(Lithography), 엡피택셜 성장(Epitaxial growth), 확산 및 에칭(Etching), 세정공정등을 포함하여 300~350공정을 거친다. 또한 사용되어지는 재료가스의 종류도 다양하다. 표2.는 반도체 공정에 따라 재료가스를 분류하였다[4].

### 3. 반도체 재료가스의 공급시스템

#### 3.1 재료가스의 공급시스템

반도체 제조공정에서 가스를 불순물의 오염 없이 안정적으로 공급하는 일은 무엇보다 중요하다. 가스공급시스템은 반도체제조공정에 필요한 재료가스의 유량,압력등을 적절히 조절하여 오염 없이 반응기까지 전달하는 부분이다. 그림3.에서 가스 공급시스템을 살펴보면 우선 분위기 및 carrier용으로 사용되는 질소와 산소가스는 ON-Site 또는 CE 탱크로 공급을 하고, 가연성 및 폭발성이 있는 가스는 가스캐비닛에 넣어 두고 공급한다[5]. 이러한 가스는 배관계를 통하여 불순물을 제거할 수 있는 정제장치를 통과하게 된다. 정제장치를 통과한 초고순도 재료가스는 각 반도체 제조공정에 참여하게 된다. 이때 배기되는 가스를 대기 중으로 바로 노출시킬 경우 폭발 및 중독의 위험이 있으므로 Scrubber와 같은 중화설비를 통과한다.

오염에 의한 사고발생의 원인을 줄이기 위해서는 배관계 및 부품의 선택에 특별한 주의를 해야한다. 이러한 부품들은 내식성, 내열성, free-dust의 조건을 갖추어야 한다. 배관계는 SUS316L재질의 전해 연마한 제품을 사용하고 가스공급 시스템을 구성하고 있는 밸브, 유량제어계, 필터, 튜브, 정제장치는 초청정(超淸淨), 고품질의 제품을 사용하고, 가스누설이나 화재등 긴급 시에 대비하여 경보시스템에 의한 충분한 안전대책을 마련해야한다.

### 3.2 가스정제시스템

표3.은 DRAM의 집적도에 따른 반도체재료가스중 불순물의 허용농도를 나타내고 있다[6]. 메모리의 용량이 크면 클수록 재료가스의 순도도 높아짐을 알 수 있다. 재료가스중의 불순물은 결정의 이상성장을 가져올 수 있고 성장속도를 지연시키며 제품의 부식과 crack을 초래할 수 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서 각 제조공정의 전(前) 단계에는 정제시스템을 두고 있다.

가스정제방법은 크게 1)가스를 액체 상으로 전환하여 분별 증류하는 방법과 2) 흡착제를 이용하여 불순물을 흡착하는 방법 3)촉매를 이용하여 제거하는 방법으로 구분할 수 있다[7].

표4.에서는 고순도의 질소가스를 생산하기 위하여 불순물을 효과적으로 제거시키는 방법을 설명하고 있다[8]. 각 불순물의 특성에 따라 여러 가지 정제방법을 사용하고 있다. CO<sub>2</sub>, CnHm와 같은 질소보다 좀 덜 휘발성인 무거운 불순물은 흡착 및 증류칼럼을 이용하여 제거하고, 가벼운 가스는 증류에 의해서 제거할 수 있으며, H<sub>2</sub>, CO와 같은 반응성이 있는 가스는 촉매를 이용하여 제거할 수 있다. 가스정제공정은 단순한 one-step에서 복잡한 multiple-step recycle시스템으로 바뀌어가고 있다. 그림4와 같이 간단한 N<sub>2</sub>의 정제시스템을 살펴보면 촉매탑과 흡착탑의 두 가지 방식을 같이 사용되고 있는데 불순물을 함유한 원료가스가 우선 촉매탑을 통과한 후 흡착탑을 통과하여 불순물을 제거한다[9]. 또한 흡착탑의 재생을 위하여 수소가스를 사용하도록 하였다.

실제 정제시스템은 정제하려는 대상가스, 불순물의 종류에 따라 다양한 정제방식을 채택하고 있다. 또한 흡착탈착이론, 공정계산 및 제작기술, 분석기술, 자동제어기술등이 내포되어있다.

#### 4. 결론

반도체 재료가스의 대부분은 독성과 가연성의 성질을 가지고 있으므로 취급시 항상 주의해야 한다. 또한 가스공급망의 안전과 오염방지를 위하여 전 공정에 가스모니터링시스템을 도입하여 관리해야 한다. 특히 정제시스템에 사용되는 모든 재료는 외부 오염원으로부터 격리, 보관되어야 하고 제작은 클린룸에서 이루어져야 한다.

국내 반도체산업이 급격하게 발전함에도 불구하고 재료가스 및 가스공급시스템에 관한 연구는 너무 미비한 실정이다. 재료가스를 비롯한 정제시스템, 필터, 압력계, 유량계와 같은 제품과 부품은 거의 수입하여 사용하는 실정이다. 일본, 미국, 유럽 등은 기초기반기술을 바탕으로 폭넓은 응용을 함으로써 많은 신제품을 생산, 판매하고 있다.

이러한 추세에 적극적으로 대처하기 위해서는 앞으로 학계 및 산업계에서 지속적인 관심과 기술축적에 많은 노력과 투자를 해야 할 것이다.

참고문헌

1. 徳丸証也, 반도체가이드, 誠文堂新光社, (1995).
2. “半導體85 process and 30種 Gas”, 가스토론91, (1991).
3. Malvino, "Electronics principles", 5th, 대영사, (1996).
4. 박두선, 한주탁, 손무룡, “반도체용 특수가스”, 월간반도체 4월호, (1995).
5. “高純度 配管系 構造”, 가스토론 92, (1992).
6. 原文雄, “가스배관시스템의 CLEAN과 비용”, CLEAN TECHNOLOGY2월호, (1995).
7. Fred C. Riesenfeld, Arthur L. Kohl, " Gas purification", 2th, Gulf publishing company, (1974).
8. Francois C.Venet etc, "Understand the key issues for high purity nitrogen production", Chemical Eng. process, 2, (1993).
9. "Gas Purification System" , 大陽酸素 catalogue, (1996).

\* 연락처 - (우 425-090) 경기도 안산시 원시동 781-1 대성산소(주) 초저온연구소  
T) 0345-495-3990 F) 0345-492-9738

표1. 원소주기표

	II	III	IV	V	VI
	B	C	N	O	
	Al	Si	P	S	
Zn	Ga	Ge	As	Se	
Cd	In	Sn	Sb	Te	
Hg	Tl	Pb	Bi	Po	

표2. 반도체 제조공정에 따른 재료가스의 분류

Process		Gases	Balance Gases
CVD process Gas	Si-film	SiH <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , SiF <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ar He etc
	III-V group film	AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> etc	
	Si-metallic film	SiH <sub>4</sub> , WF <sub>6</sub> etc	
	Insulator film	SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , N <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	
Doping gas	Si-film doping	AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> etc	
	III-V group film doping	H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Zn etc	
	Ion implantation	AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , AsF <sub>5</sub> , PF <sub>5</sub> etc	
Etching gas	Dry etching	HCl, Cl <sub>2</sub> , SF <sub>6</sub> , NF <sub>3</sub> , SiF <sub>4</sub> etc	
	Plasma etching	CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> , O <sub>2</sub> , BCl <sub>3</sub> etc	
	Ion beam etching	CF <sub>4</sub> , CHF <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> etc	
	반응성 sputtering	CCl <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> etc	
기 타	GeH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> etc		
Carrier, Purge gas	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar, He etc		

표3. 집적도와 재료가스의 불순물 농도

DRAM	4M	16M	64M	256M
선폭( $\mu\text{m}$ )	0.8	0.5	0.3	0.25
허용입자크기( $\mu\text{m}$ )	0.08	0.05	0.03	0.025
불순물(ppb) ( $\text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{etc}$ )	<20ppb	<5ppb	<1ppb	<0.5ppb
$\text{H}_2\text{O}$ (ppb)	<95ppb	<5ppb	<1ppb	<0.5ppb

표4. 불순물 제거방법

불순물	방 법
He, Ne	Liquid flash distillation
$\text{H}_2$	Catalytic oxidation $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ Distillation
CO	Catalytic oxidation $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
CnHm	Adsorption Catalytic oxidation $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{O}_2$	Catalytic reaction $\text{M} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{M-O}_2$ Distillation
$\text{CO}_2$	Adsorption
$\text{H}_2\text{O}$	Adsorption Distillation



그림1. 실리콘의 결정구조

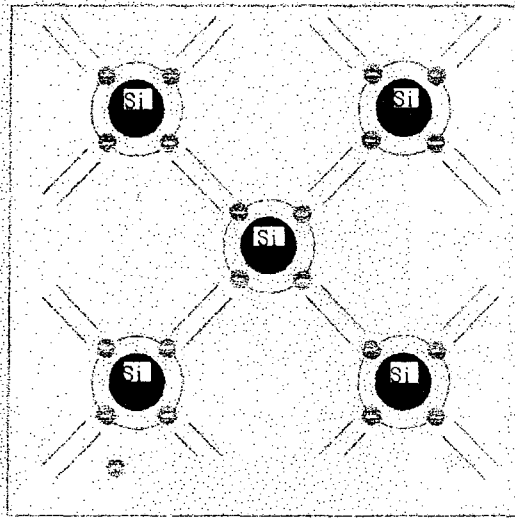


그림3. 반도체재료가스 공급시스템

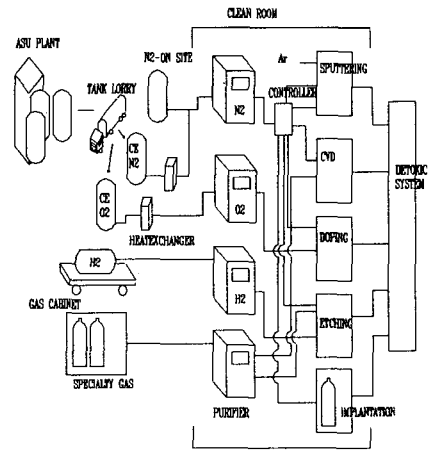


그림4. 초고순도 질소정제시스템

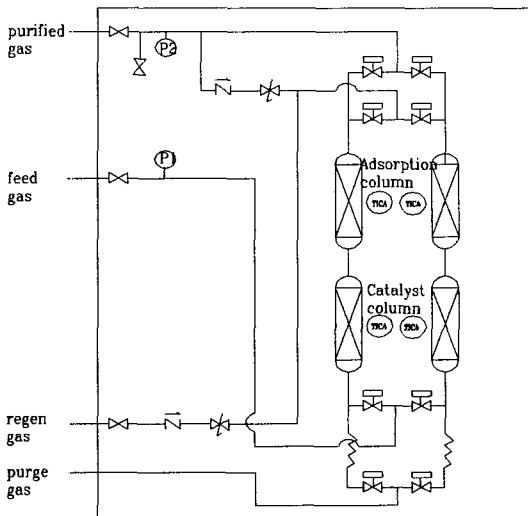


그림2. IC(Integrated Circuit)의 제조공정

