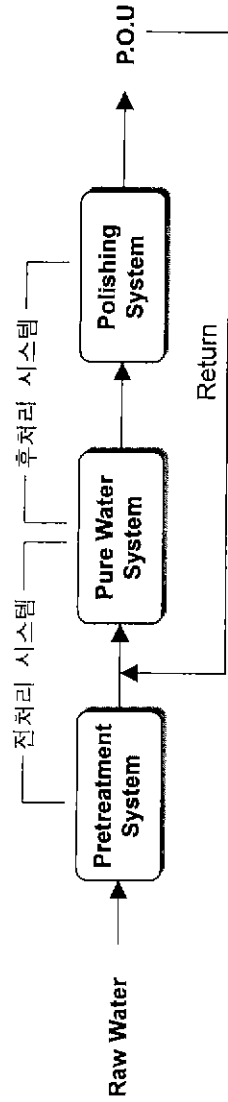


반도체용 초순수 제조 설비의 일반적 고찰

1. 서론

초순수라 함은 수중에 포함되어 있는 불순물들을 거의 완벽하게 제거한 물로 정확하게 수치상으로 정의되어있는 것은 없지만 대부분의 초순수에 대한 기준 항목과 수질 기준은 생산되어지는 반도체 제품의 Grade에 따라 조금씩 다르므로 이에 대한 수질 분류표를 작성하여 비교함이 타당하다.



< Figure 1. 초순수 제조시스템의 개요 >

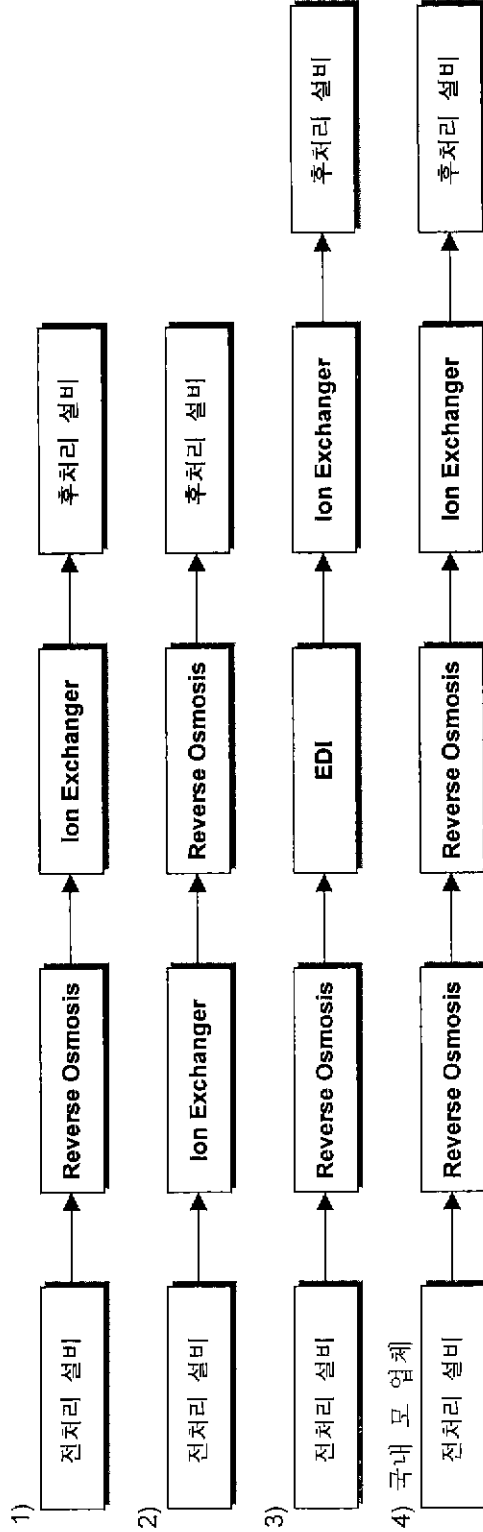
초순수는 그 사용처에 따라 수질 기준이 다르기 때문에 그 용도에 맞는 적절한 System의 설계가 가장 중요하다고 볼 수 있다. 초순수를 사용하는 분야는 가장 대표적인 것이 반도체 산업이고 그 밖에 의약-의료 산업, 원자력 발전용, Fine Chemical (약품 조제 및 화장품 공업) 등이 있고, 각각 초순수의 수질에 대한 요구도도 다르다. 여기서는 초순수 중에서도 가장 Grade가 높고 가장 많은 수량이 요구되는 반도체 산업에 있어서의 초순수 제조 설비의 전처리 시스템, 그리고 후처리 시스템에 대하여 고찰해 보기로 한다.

2. Typical 한 UPW Treatment Process 및 D-RAM 집적도의 초순수 수질 요구 경향

일반적인 초순수 시스템의 Process 구성에 대해서 일반적으로 알려져 있는 내용과 국내 한 업체의 사례를 비교해 보기로 하고 반도체 D-RAM 집적도의 향상에 따른 초순수 수질의 요구 경향에 대해 비교표를 작성하여 살펴 보기로 한다.

2.1 일반적인 초순수 시스템의 구성 예

일반적인 초순수 시스템의 Process 구성은 아래와 같이 산업체별로 Grade에 따라 조금씩 상이하게 구성 운영되고 있다.



< Figure 2. 초순수 시스템의 일반적 구성 >

2.2 반도체(D-RAM) 집적도의 초순수 수질 요구 경향

반도체 집적도의 기술향상에 따라 초순수의 요구 수질도 이에 상응하여 점차 초순도로 요구되어지고 있다. 반도체 집적도에 따른 초순수 수질 변화표를 Table 1 에서 살펴보기로 한다.

분 류 기 준	1985	1988	1991	1994	1997	2000
집 적 도	256K	1M	4M	16M	64M	256M
Design Rule	1.2 μm	1.0 μm	0.8 μm	0.5 μm	0.35 μm	0.25 μm
Resistivity M Ω -cm at 25 $^{\circ}\text{C}$	>17.5	17.6~18.0	>18.0	>18.1	>18.2	>18.2
Particles pcs/mL > 0.2 μm > 0.1 μm > 0.05 μm > 0.03 μm	< 50	<10~20	< 5	< 5	< 1 < 10	< 1 < 10
Bacteria(cfu/mL)	< 0.1	< 0.01	< 0.005	< 0.001	< 0.001	< 0.001
TOC (ppb)	<50~100	<30~50	<10~20	< 2	< 1	< 1
SiO ₂ (ppb)	< 10	< 3~5	< 1~3	< 1	< 0.1	< 0.1
Na (ppb)			< 0.1	< 0.01	< 0.001	< 0.001
Fe (ppb)			< 0.1	< 0.01	< 0.001	< 0.001
Zn (ppb)			< 0.1	< 0.01	< 0.001	< 0.001
Cl (ppb)			< 0.1	< 0.01	< 0.001	< 0.001
DO (용존산소,ppb)	<100	<50~100	<20~50	< 2	< 1	< 1

< Table 1 반도체(DRAM) 집적도의 초순수 수질 고순도화 >

3. 전처리(Pretreatment) 시스템

3.1 전처리 시스템의 개요 및 중요성

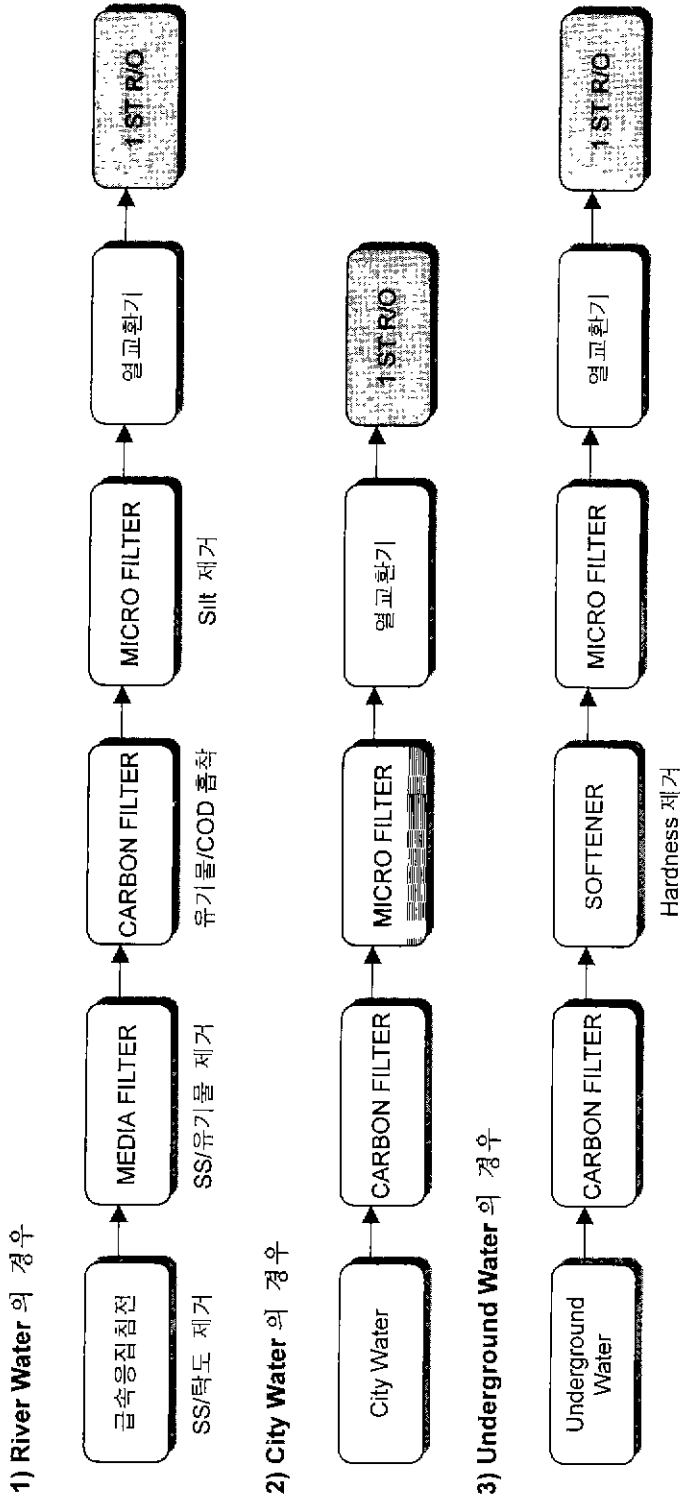
전처리 시스템에는 응집 침전, 여과 흡착, 살균 등이 적용되고 있으며 여과 System에 Membrane 을 적용할 수 있으나 안정성 및 경제성을 고려하여 특별한 경우를 제외하고는 대부분 Dual Media Filter 와 Activated Carbon Filter 를 병행하여 사용하고 있다. 전처리 시스템은 원수(Raw Water)의 Source 에 따라 구성이 달라질 수가 있는데 이는 후단에 일반적으로 설치되는 Membrane (Reverse Osmosis) System 의 오염물 부하와 큰 관계를 가지고 있다. 전처리 시스템의 전반적인 효율에 따라 후단 Membrane 시스템의 유지 관리 및 운영에 큰 차이가 날 수 있으므로 전처리 시스템의 효율적인 운영이 초순수 시스템의 전반적인 운영에 있어서의 중요한 Key-point 라고 볼 수 있다.

3.2 전처리 시스템의 구성방법

전처리 시스템은 그 구성 방법에 있어서 원수(Raw Water)의 종류에 따라 일반적으로 나누어지게 되는데 원수 성상별 일반적인 수질(국내)과 이에 따른 전처리 시스템의 구성을 비교해 보기로 한다

Raw Water Source	Temp.	SiO ₂	Hardness	S.S	TDS	Unit Price
City Water	Ambient	Low	Middle	Low	Low	High
River Water	Ambient	Middle	Middle	High	Middle	Low
Underground Water	Low	Middle	High	Middle	High	Middle

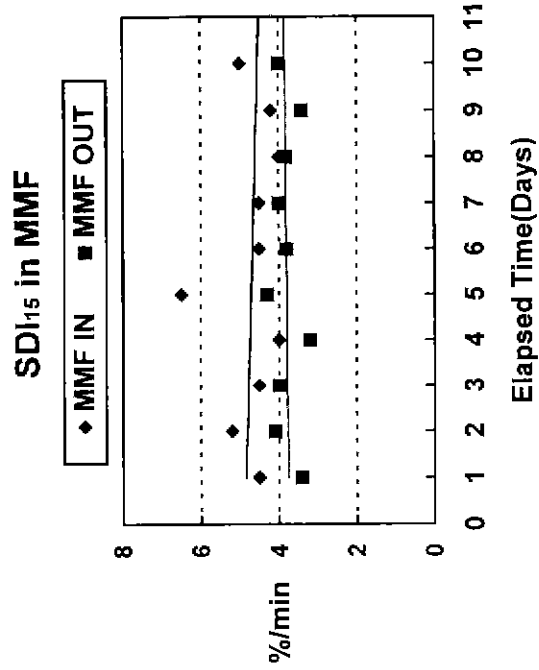
< Table 2 원수 종류에 따른 특성 >



< Figure 3. 전처리 시스템의 구성방법 >

전처리 시스템의 구성에 있어서 원수 수질에 따라 그 구성이 다를 수가 있는데 대부분의 전처리 시스템의 주 목적은 일반적으로 후단 R/O System 에 Fouling 을 유발할 수 있는(membrane 의 종류에 따라 약간 틀릴 수가 있으나) S.S 성분, Bacteria, 그리고 Hardness 성분의 제거 및 분리이므로 열마나 이러한 오염 물질들을 경제적으로 제거할 수가 있는냐가 전처리 시스템의 구성 결정에 있어서 가장 중요한 부분이라고 볼 수 있다.

원수로 강물이나 호소수를 사용할 경우 또 한가지 고려해야 될 중요한 사항은 계절에 따른 원수 성상의 변동에 대한 1차 응집 침전 및 후단 여과 장치의 효율적 운영이다. 이것이 효율적으로 운영되지 않을 시는 후단 R/O System 의 잦은 Fouling 현상으로 인한 운영 비용의 증가 및 지속적인 처리수 물량 확보에 어려움을 감당할 수 있다. 특히 국내의 경우 장마철 우기에 따른 장기간 급격한 Turbidity 및 S.S 성분의 증가가 있으므로 이에 대한 System 의 적절한 설계가 바람직하다

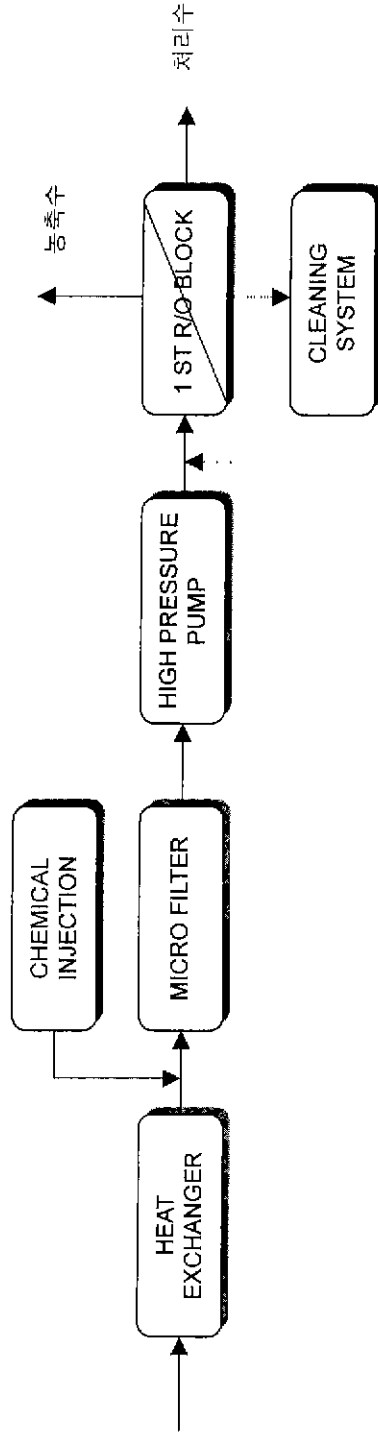


< Figure 4. 전처리 시스템에서의 SDI_{1.5} 값의 사례 >

- 1) SDI : SILT DENSITY INDEX (%/min)
- 2) Figure 4.는 강물을 원수로 1차 응집 침전된 처리수를 Multi Media Filter로 통과시키는 과정에서 수집한 실 Data로 MMF의 역세 주기는 일일 1회였고 측정 기기는 Auto SDI meter를 사용하였음.
- 3) 유입 SDI의 값이 5.0 이상일 경우 높은 제거율을 나타내었고 4.0 이하일 경우는 큰 차이를 보이지 않음.
- 4) Filter 사용 Media : Sand / Anthracite / Garnet
- 5) 전처리 System 구성은 3.2의 1)과 동일함

3.3 Reverse Osmosis System 의 구성 및 적용

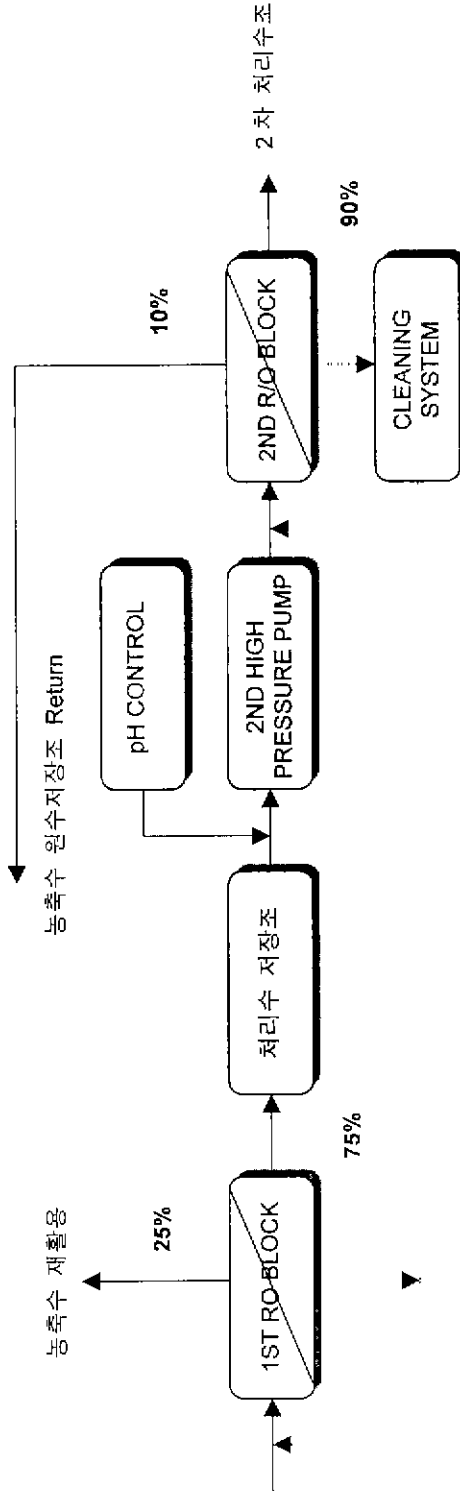
전처리 시스템의 가장 핵심적인 부분이라고 할 수 있는 역삼투(Reverse Osmosis) 설비는 수중의 이온성 물질들의 삼투 현상을 역방향으로 가압시켜 고농도측의 불순물을 분리시켜내는 장치로 국내에도 최근 들어 상용화되어 널리 쓰이고 있다. 이 역삼투 설비에 들어가는 핵심 부분인 Membrane 은 주로 수입품에 의존하며 중공사막(Hollow Fiber)보다는 Spiral Wound Type 이 널리 사용되고 있다. 순수 및 초순수에 쓰이는 R/O System 구성은 통상적으로 유입수의 온도를 일정하게 유지시켜 주기 위한 Heat Exchanger, 부유물질의 유입을 방지하기 위한 Micro Filter, 가압 장치인 High Pressure Pump 와 이에 따른 R/O Block, 필요에 따른 화학적 성분 Control 을 위한 Chemical Injection Unit, 그리고 마지막으로 Cleaning System 으로 구성 되어진다.



< Figure 5. 2 Stage R/O System 의 일반적인 구성 >

R/O System 의 적용에 있어서 또한 중요한 Point 로는 회수율(Recovery) 및 농축수의 처리문제이다. 통상적으로 초순수 시스템에서는 2 Stage R/O 로 구성되며 이 경우 1 차 R/O 의 회수율을 75%로 하고 2 차 R/O 의 회수율을 90% 정도로 설계하는 것이 System 운영 및 전체 Process 상에 합리적인 구성이 될 수 있다. 농축수의 처리 또한 중요한 설계 인자로 작용하는데 1 차

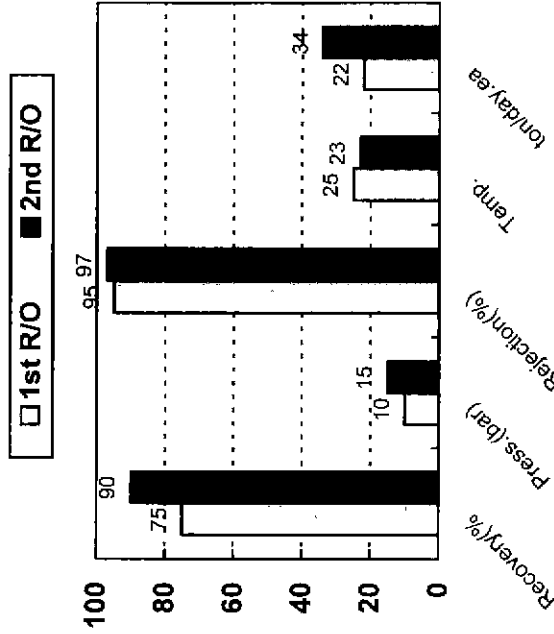
R/O의 경우 농축수를 원수로 재사용할 경우 TDS 상승에 의한 Membrane의 분리 효율 및 일관된 처리수 수질의 공급 관계를 정확히 Check해야 하며, 이것이 어려울 경우는 중수로의 사용 검토를 해야 할 필요가 있다. 또한 2차 R/O의 경우는 농축수 수질이 일반적으로 1차 R/O 유입수의 수질보다 양호하므로 원수로 재사용이 가능하며 이를 근거로 물량 계산 및 System Capacity를 결정해야 한다. 또한, 2 Stage R/O System의 설계에 있어서 1차 R/O 처리수의 일반적인 pH 강하에 대한 2차 R/O System으로의 유입수질 및 처리 수질에 대한 pH 보정도 시스템 설계에 있어서 고려해야 될 중요한 인자이다.



< Figure 6. R/O System의 일반적인 구성 >

* CA(Cellulose Acetate) 또는 PA(Polyamide) Membrane보다 염분 제거율이 높고, 저압 운전을 통해 에너지 절감을 가능케 한 TFC(Thin Film Composite 복합막) Membrane이 80년대부터 이제는 초순수 처리 및 기타 고순도 수질 처리에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 이 복합막이 CA 또는 PA 막에 비해 갖고 있는 단점으로는 산화성 물질에 취약하고 막면의 전하 특성이 강해서 Feed Water(유입수) 중 Fouling 물질을 전기적으로 쉽게 막히게 된다. 따라서 Feed Water 요구수질이 까다롭고 보다 완벽한 전처리 시스템의 성능을 요구하게 된다.

Operating Parameter 비교



Parameters

< Table 3. RO MEMBRANE의 순수 처리에의 실 응용 사례 >

분류 항목	PRIMARY R/O	SECONDARY R/O
Recovery	75%	90%
생산수 유량	250m ³ /hr	250m ³ /hr
Membrane Type	Spiral Wound	Spiral Wound
Membrane Model 및 Maker	TFC8822 / USA	8040LHY / JAPAN
Array	6:3 (5 Elements each)	4:2 (6 Elements each)
유입수 수질	TDS : 70 ~ 150 pH : 7.0 ~ 7.5	Primary R/O 생산수
생산수 수질	TDS : 4 ~ 10	Resistivity : 0.2 ~ 0.5 Megohm
주입 Chemical	SBS : 3 ppm Antiscalant : 1 ppm	pH Control 용 NaOH
Cleaning 주기	1 개월	1년 ~ 15년
운전압력	10 ~ 12 Kg/cm ²	15 ~ 16 Kg/cm ²
농축수 처리	중수 사용	원수 저장조로 Return

< Figure 7. 2 Stage R/O의 실 Parameter 비교 >

* 상기 Data는 국내 모 반도체 회사의 2 Stage R/O System의 실 설계 및 운전 Data로 2차 R/O의 경우 높은 회수율을 위하여 고압으로 설계되었고 1차 R/O 처리수의 pH 보정을 위하여 2차 R/O 전단에 NaOH Injection Unit를 별도로 구성하였다. 또한 2차 R/O의 농축수를 원수 저장조로 Return 시킴으로써 양질의 유입수질을 Control 할 수 있도록 구성하였다.



4. 후처리(Post-treatment) 시스템

4.1 후처리 시스템의 개요

후처리 시스템에는 진공탈기탑, 이온교환탑, UV 살균장치, Polishing Mixed Bed, Cartridge Filter, UF 등이 적용되고 있으며 최근에는 진공 탈기탑 대신 촉매 수지법을 이용하기도 한다. 또한 최근에는 기존의 재생식 이온교환수지법의 운영비 절감 및 보다 편리한 지속적인 유지 관리를 위해 EDR(Electro-Dialysis Reversal) System 이나 CDI(Continuous Deionization) System 과 같은 전기분해 방식의 장비를 설치하여 좋은 결과를 얻고 있다고 보고되고 있다.

초순수에서 요구되어지는 수질 항목 중 비저항치 이외에 D.O(Dissolved Oxygen), TOC, Silica, Bacteria, Particles 등과 같은 성분들이 후처리 시스템에서의 주 제거 대상물질이 되며, 후처리 시스템의 구성 역시 초순수의 요구 수질에 따라 조금씩 상이하게 구성되어진다.

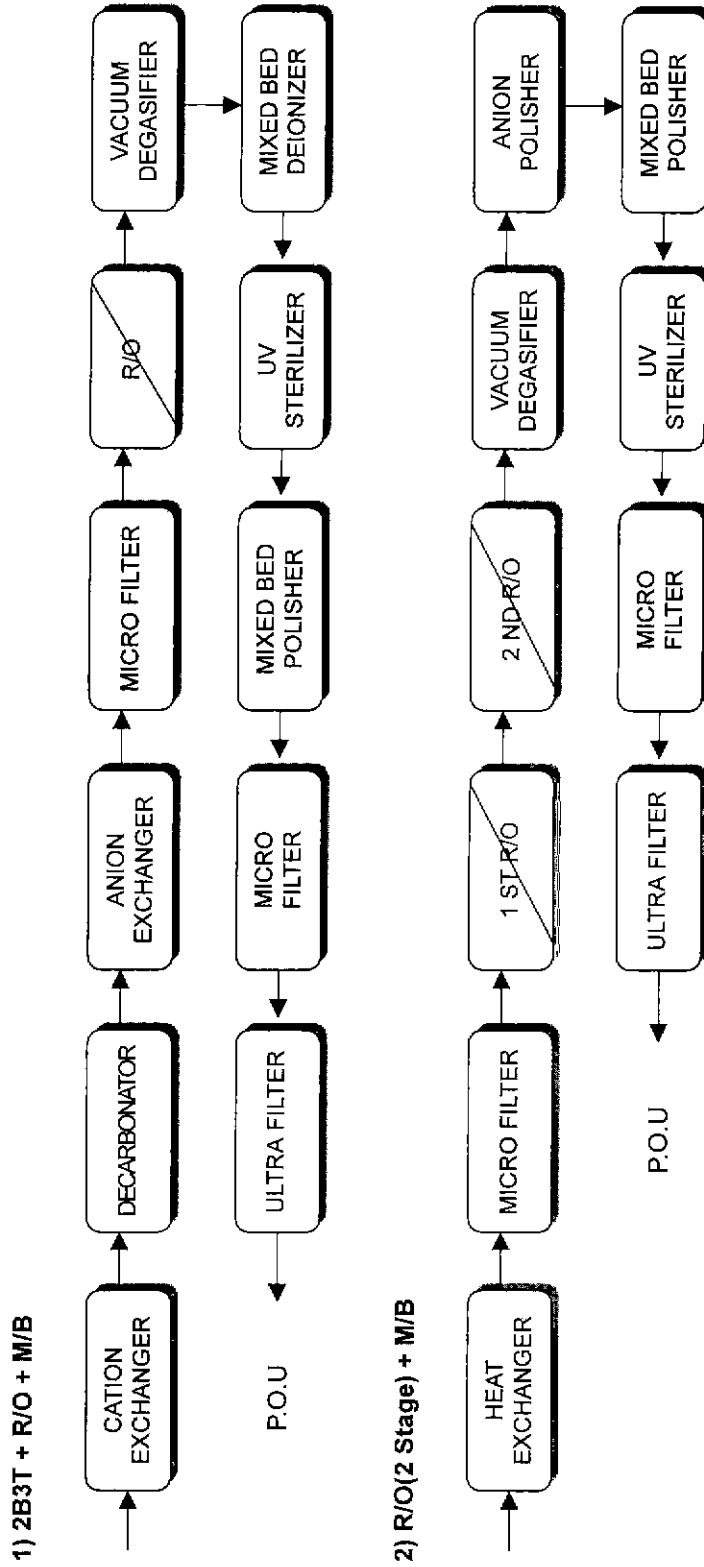
4.2 후처리 시스템의 구성 예

후처리 시스템은 그 구성방법에 있어서 초순수의 요구 수질에 따라 단위장치별로 필요성 유무를 판단 짓게 되므로 최근 반도체의 일반적인 초순수 요구수질(처리수 수질)을 기준으로 그 구성방법의 비교를 살펴 보기로 한다.

Items	Resistivity	Particles (>0.05 μm)	Bacteria	TOC	Silica	D.O	Ion
Ultra Pure Water Quality	> 18.2 MΩ -cm	< 5 ea/mL	< 1 cfu/L	< 1 ppb	< 0.5 ppb	< 1 ppb	< 10 ppt

* Ion : Na, K, Ca, Mn, Cu, Zn etc.

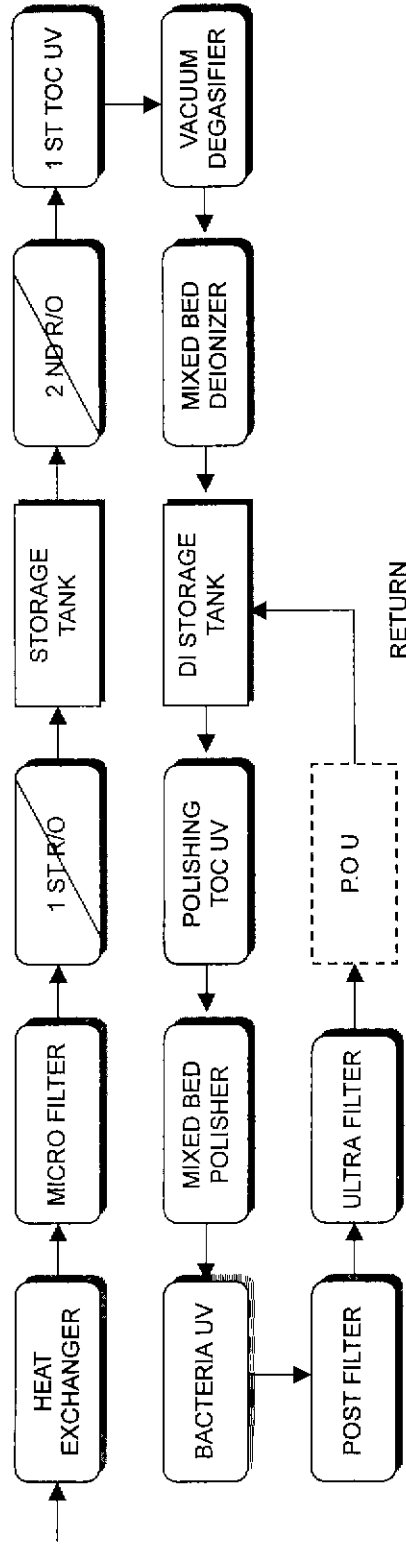
< Table 4. 일반적인 초순수 요구 수질 >



< Figure 8. 후처리 시스템의 구성방법 >

* 최근 들어 R/O + M/B 의 방법을 대체하는 기술로 R/O + EDI 나 R/O + CDI 의 방법이 공정적으로 검토되고 있다. 또한, Vacuum Degasifier 의 대체 기술로 Membrane degasifier 나 촉매교환수지법 등이 공정적으로 검토되고 있다.

3) 후처리(Post-treatment) 시스템의 국내 실 적용 예

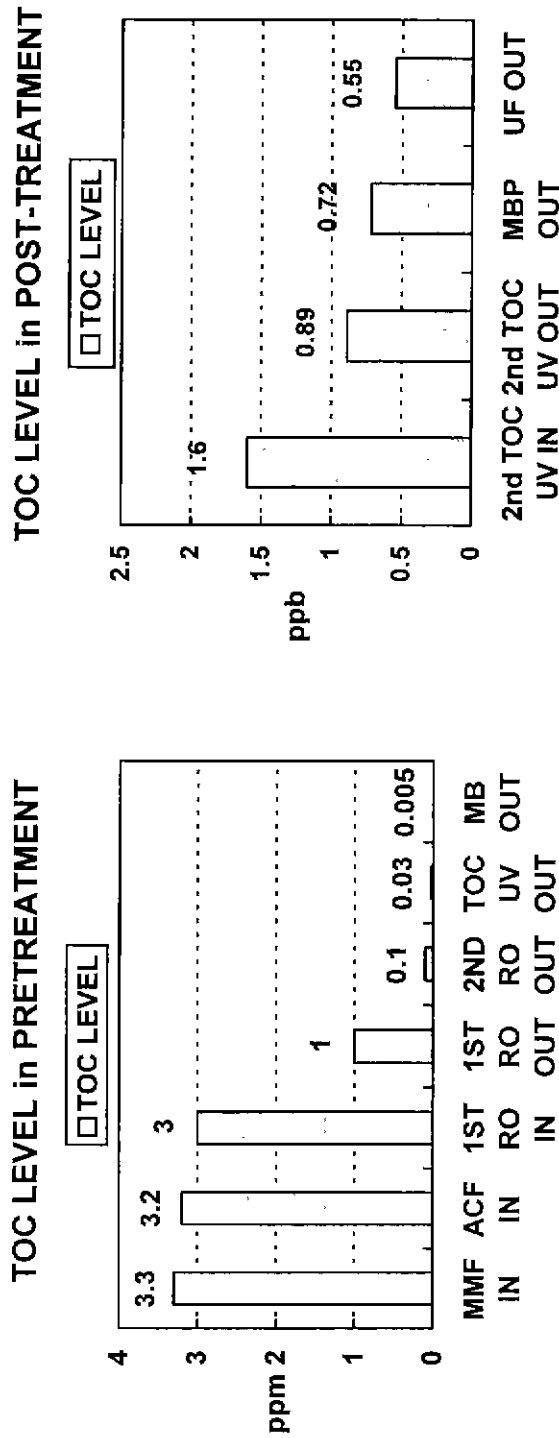


< Figure 8. 초순수 후처리 시스템의 국내 실 적용 예 >

* 후처리 시스템의 단위 장치 설계 및 선정에 있어서 여러 가지의 중요한 Parameter 들이 있지만 그 중에서도 특히 중요한 것은 지속적인 초순수 요구 수질을 보증하는 것이고, 또한, 그러한 시스템을 가장 경제적인 방법으로 도출해 내는 것이라 할 수 있다. 초기 투자비 및 톤당 운전비용을 정확하게 산출하기란 그리 쉽지 않은 일이지만 국내에 설치되어 현재 가동중인 여러 초순수 시스템들의 Data 들을 종합해 보면 그 해답은 쉽게 나올 것이다. 그러나 상세한 초순수 제조 설비들의 내용은 비공개적으로 운영되는 바 어느 시스템이 최적인가에 대한 객관적인 판단은 무척 어려운 것이 현실이다.

4.3 후처리 시스템에서의 불순물 제거 경향

1) TOC



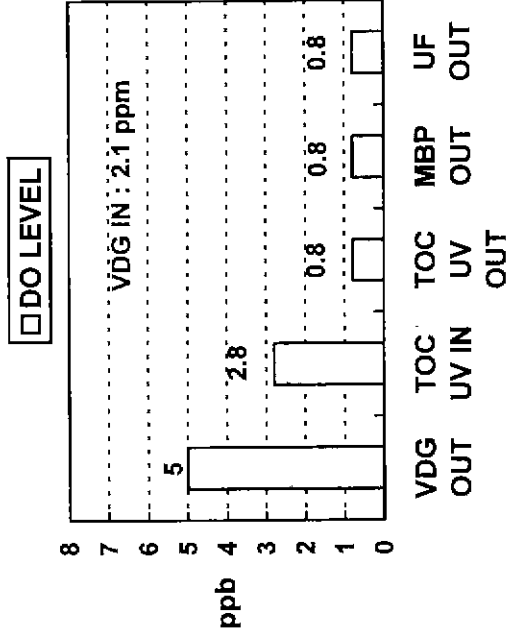
< Figure 9. 초순수 시스템에서의 TOC 감소 경향 >

* 상기 Data 는 국내 모 반도체 회사의 2 Stage R/O System + M/B 의 실 설계 및 운전 Data 로 TOC 의 실제 측정값을 단위장치별로 Check 하여 기록한 Chart 이다. 단위 장치별 TOC 값의 변화 및 제거율은 Feed Water(유입수)의 TOC 유입 Range 와 상관 관계가 있으며 Level이 낮아 질수록 제거율도 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 제거율에서 보면 1 차 R/O 와 1 차 TOC UV 및 Mixed Bed Deionizer에서 90%이상의 제거효율을 나타내어 제거 효율면에서는 타 공정에 비해 월등함을 알 수 있다. 또한, 2 차 TOC UV 유입수의 TOC Level이 낮은 고순도의 초순수가 MB 와 2 차 TOC UV 사이에 위치한 DI Water Tank(N₂ Purging)로 Return 됨으로 인해 고순도를 유지함을 알 수 있다

2) D.O(Dissolved Oxygen)

제거 방법	처리수 D.O(ppb)
Vacuum Degasifier	< 5
Vacuum Degasifier (N ₂ Purging)	< 2
Membrane Degasifier	< 1
Catalytic Resin	< 5

DO LEVEL in POST-TREATMENT



< Table 6. 제거방법에 따른 DO 잔존 농도 >

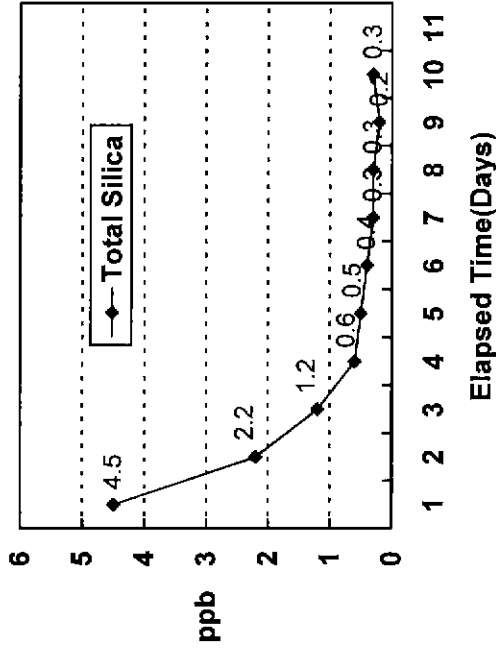
< Figure 10. 초순수 시스템에서의 DO 실 감소 경향 >

* 상기 실 Data 는 Portable D.O Analyzer(Maker : Orbisphere)로 단위장치별 일주일 간의 측정값을 기록하여 평균값을 취한 것으로 Vacuum Degasifier 는 2 Stage 로 구성되었고 처리수는 후단 Mixed Bed Deionizer 를 거쳐 DI Storage Tank 로 이동 된 후 Polishing TOC UV 를 거치게 된다. 이 때, DI Storage Tank 에서의 N₂ Purging 은 필수적이며(그렇지 않을 경우 후단 D O 값은 ppm 단위까지 상승함) 후단의 TOC UV 에서도 상당량 제거됨을 알 수 있다.

3) SILICA (SiO₂)

제거 방법	제거 효율(%)
Reverse Osmosis	> 90
Ion Exchanger	> 90

UF OUT SILICA LEVEL



< Table 7. 제거방법에 따른 Silica 제거율 >

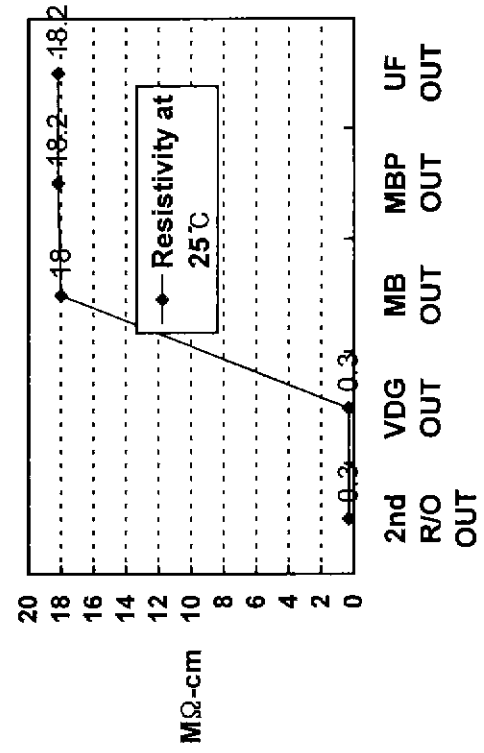
< Figure 11. 초순수 시스템에서의 Silica 실 감소 경향 >

* 대부분의 Silica 성분(Dissolved Silica and Colloidal Silica)은 1st R/O 와 2nd R/O 그리고 Mixed Bed Deionizer 에서 제거 되어진다. 자연 수중에 존재하는 Dissolved Silica 의 농도는 1 ~ 100 ppm 정도이고, 국내의 경우는 특별한 경우를 제외하고는 30 ppm 이내이다. 일반적으로 R/O 유입수 내의 Silica 농도가 60 ppm 이상일 경우 System 의 Recovery 는 낮아져 경제성이 떨어져지게 되므로 Silica 에 대한 전처리를 보강하여야 한다. 또한, 온도 및 pH 에 따라 용해도가 변하기 때문에 이러한 조건들을 변화 시켜 설계 조건을 맞추어 나가기도 한다.

4) RESISTIVITY(비저항 - Megohm-cm)

온도 (°C)	이론 순도 (MΩ -cm)
20	16.42
25	18.25
30	20.08

RESISTIVITY in POST-TREATMENT



< Table 8. 온도에 따른 이론 순수의 Resistivity 변화 >

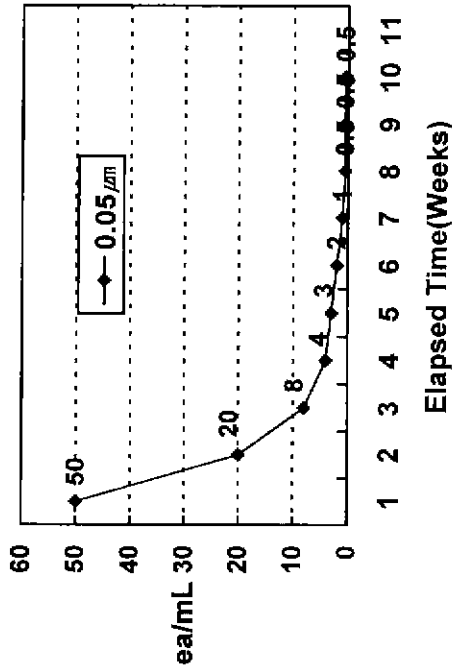
< Figure 12. 초순수 시스템에서의 Resistivity 실 변화 >

* 후처리 시스템에 있어서 요구되어지는 순도(저항율 - Resistivity)는 1차 Mixed Bed Deionizer에서 쉽게 얻을 수 있다 Resistivity의 기준은 온도에 따라 25°C 부근에서 1°C상승할 때마다 2% 변화하기 때문에 25°C를 기준으로 측정하고 온도를 자동으로 보상하여 측정토록 한다.

5) PARTICLES

제거 방법 \ 처리 효율	Particles	Colloidal Matter
급속응집침전	★	★★
Media Filter	★	
Cartridge Filter(1.0 ~ 5 μm)	★	
Reverse Osmosis	★★★★	★★★★
Ion Exchanger		★★
Micro Filter(0.1 ~ 0.45 μm)	★★★★	
Ultra Filter	★★★★	★★★★

UF OUT PARTICLES



< Table 9. 제거방법에 따른 Particles & Colloids 제거 효율 > < Figure 12. 초순수 시스템에서의 Particles 실 변화 >

* 미립자(Particles)는 초순수의 요구 수질 중 가장 민감하게 다루어지는 부분이며 이는 현재까지의 분석 방법에 대한 신뢰성 유무를 떠나 측정 장비의 높은 Sensitivity 때문으로 인한 오차 한계를 정확하게 다루기가 쉽지 않기 때문이다 따라서, 미립자에 대한 Lab 실 분석 시 상당히 숙련된 분석 전문가의 Skill 이 필요하며 Sampling 시에도 전문적인 지식을 갖춘 분석가의 투입이 요구된다.

ULSI 용 초순수중 불순물의 영향

Resistivity (전기비저항)

설정치 : 18.2 ~ 18.3 M Ω - cm at 25 $^{\circ}$ C

설정 근거 : 이론순수 18.25 M Ω - cm 에 대한 현상태의 기기 정밀도로부터 이것 이상은 의미가 없다고 판단.

Particles (미립자)

설정치 : > 0.03 μ m : < 5 개/mL (256Mb)

> 0.02 μ m : 개발중 < 1 개/mL (1Gb)

설정 근거 : 미립자의 입자경에 대해서는 Design Rule 의 1/10 로 되어 있으며, 먼 배선 등의 치명적인 결함에는 도달하지 않는다. 미립자수에 대해서는 Wafer 잔량 미립자를 0.5 개/cm 2 이하로 하고 미립자 부착율을 1%로 하여 계산한 수치로 30%정도의 안전율을 고려하여 결정.

D.O (Dissolved Oxygen)

설정치 : < 1 ppb

현재의 측정하한치 : 1 ppb

설정 근거 : 1Gb 에서 산화막의 두께는 50 Å 이다. 자연산화막의 생성속도는 산소농도에 의존한다. 즉, 자연산화막은 산화막 두께와 산화막질의 체어에 영향을 끼치기 때문에 1 Å 이하로 생성을 제어할 필요가 있다. 용존산소 농도가 다른 초순수중에서 100 min 침전한 경우 자연산화막 두께 실험 Data 에 의하면 1 Å 이하로 제어하기 위해서는 용존산소를 5ppb 이하로 할 필요가 요구된다. 자연산화막 두께를 보다 적게 하기 위해서 설정치를 낮춘다.

Lived Bacteria (생균)

설정치 : < 1 col/10L (0.1col/L)
설정 근거 : 무균 Level을 목표로 한다. 세정수의 수질 요구치보다 장기적으로 이동되는 생균의 역제, 365d/year 운전을 목표로 하고있다.

TOC (Total Organic Carbon)

설정치 < 1 µg/L(ppb) – Anatel A-1000
설정 근거 : 모사의 연구에 의하면 산화막의 내암열화를 일으키는 Wafer 상의 유기물 한계 농도는 10 ng/Wafer 라고 되어있다. 256Mb 에서는 초순수 중의 유기물이 Wafer 에 부착되는 비율이 세정수량으로부터 2ppb 로 계산되었다. 1Gb 에서는 막압의 감소를 고려하여 1ppb 로 하였다.

Metal (금속불순물)

설정치 : < 1 ng/L(ppt)
설정 근거 : Wafer 상의 불순물 농도의 관리치를 16Mb 로 10^{12} atoms/cm² 이하 256Mb, 1Gb 의 관리치가 1 자릿수이므로 엄격하게 하면 10^{10} , 10^9 atoms/cm² 로 된다. 초순수중의 금속불순물의 Wafer 에 대한 흡탈착 거동은 명백하지 않지만 NH₄OH-H₂O₂ 계의 거동을 기초로 계산하면, 256Mb 에서 10ppt, 1Gb 에서는 1ppt 이다.

Boron

설정치 : < 0.1 µg/L(ppb)
현재의 측정하한치 : 10 ppt (중발농축 ICP-MS)



설정 근거 : Boron 은 Doping 불순물이고, Doping 농축관리에 영향이 있기 때문에 초순수에서 감소가 필요하다. 단, Silicon Wafer 자체에 10^{18} atoms/cm² 정도 함유되어 있기 때문에 이 농도를 지표로 사용한다

Ammonium ion (NH₄)

설정치 : < 50 µg/L(ppb)

현재의 측정하한치 : 20 ppt (Column 농축 IC)