

초 순 수 제 조

- 목 차 -

1. DI Water
2. 초순수 제조공정
3. 반도체공업에서 초순수가 Wafer에 미치는 영향
4. 초순수 제조장치의 향후 과제

(주)에너콘엔지니어링
(기술영업부)

차 장 이 명 훈

1. DI Water

최근에 CLEAN ENGINEERING 분야의 기술이 급속히 발전되어 가고 있는데, 이는 각종산업의 초정밀화에 따라 CLEAN AIR, Pure Water, Pure Chemical 및 Pure GAS 등이 점점더 중요성을 갖게 되기 때문이다.

특히 반도체분야에 있어서는 순수가 매우큰 중요성을 갖게 되는데, 순수는 Wafer의 Sawing 작업이나 기타의 공정에서 반도체소자 및 부품들의 불순물을 제거하기 위해서 절대순수에 가까운 초순수(Ultra Pure Water) 수준이 요구되기 때문이며 특히 L-SI, VLSI 와 같은 초정밀 제품의 급속한 발전은 점점 더 높은 수준의 순수를 요구하게 된다.

DI WATER는 증류수(Distilled Water)나 이온이 제거된 물(De-Ionized Water)를 지칭하는 말로 함께 쓰이지만, 공업적 의미에서 그리고 실질적으로 반도체분야에서 사용된 De Ionized Water의 약어로 생각해도 무방하다.

증류(Distillation)는 불순물로부터 물을 제거해 나가는 과정이고 Demineralization은 이온교환(ION-EXCHANGE)의 방법으로 물에서 불순물을 제거하는 점이 다르다.

순수의 용도 중에서도 가장 중요시되는 Sawing 공정을 관련시켜 생각해보면, 순수가 오염되었을 경우 반도체 소자를 오염 및 열화

시키는 장본인이 되므로 불순물의 제거는 필수적이다.

다음은 불순물 주요 제거 대상이다.

- 용해된 이온(Dissolved Ions)
- 고체입자(Solid Particles)
- 미생물(Living Micro Organism)
- 유기물(Organics)
- 용해된 기체류(Dissolved Gases)

이들 중에서 정제공장에서 문제가 되는 것은 고체미립자와 미생물 (=박테리아) 등이다. 특히 박테리아는 거의 완전히 제거 되었다 할

지라도 환경 및 공정조건의 미세한 변화에 따라 크게 증식할 수 있기 때문에 특별한 처리 및 관리가 요하게 된다.

표 1. 수의 분류

	비저항치 ($M\Omega \cdot cm$)	전기전도도 ($\mu S/cm$)	전해질 농도 (mg/l)	비고
순수	0.1이상	10 이하	2 ~ 5	증류수
고순수	1이하	1 이하	0.2 ~ 0.5	정제수
초순수	10이상	0.1이하	0.01 ~ 0.02	
이론순수	18.25	0.055	0.00	

(25°C)

2. 초순수 제조 공정

현재 보편화된 초순수 제조 공정은 다음과 같다.

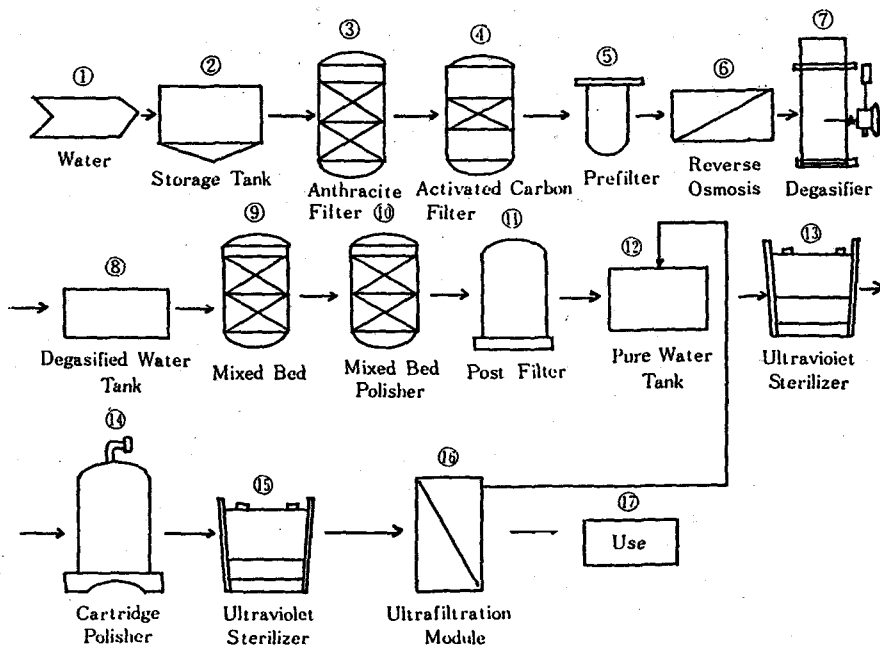


그림 1. Flow Diagram of pure Water Manufacturing System

공정번호	공정 / 장비	대분류
1)	Water(원수)	전처리 (Pretreatment)
2)	저장탱크(Storage Tank)	
3)	무연탄 여과(Anthracite Filter)	
4)	활성탄 여과(Activated Carbon Filter)	
5)	전 여과기(Prefilter)	
6)	역삼투(Reverse Osmosis)	Make up
7)	가스제거기(Degasifier)	
8)	가스 제거 수조(Degasified Water Tank)	
9)	혼상(Mixed Bed)	
10)	혼상 폴리샤(Mixed Bed Polisher)	
11)	후 여과기(Post Filter)	Polishing
12)	순수조(Pure Water Tank)	
13)	1차 자외선 살균기(Ultraviolet Sterilizer)	
14)	카트리지 폴리샤(Cartridge Polisher)	
15)	2차 자외선 살균기(Ultraviolet Sterilizer)	
16)	초미립자 여과기(Ultrafiltration Module)	
17)	다음 사용 공정(Use)	

1) Water(원수)

순수의 공업적 용도는 대단히 많으므로 물의 사용량 또한 대단히 많다. 따라서 City Water 혹은 지하수가 사용된다.

물은 DI Water 제조에 있어서 원자재이다. 모든 제품이 그렇듯이 순수에 있어서도 제조방법, 공정, 장비, 작업자, 관리자, 관리

기술 등에 못지 않게 원재료의 품질이 중요하다.

물은 탁도, 철분, 마그네슘등 전기전도도가 좋은 금속함량등의 조건이 있다.

여름 장마철보다는 봄철에 시수를 사용할 경우 더욱 순수제조가 힘든것은 장마철에는 원래 자연수 자체가 탁도가 높으므로 시에서 물

을 처리할때 약품을 이미 많이 사용하여 탁도를 낮추는 반면 봄철의 자연수에는 약품을 과다히 사용하지 않기 때문에 시수 자체의 탁도가 오히려 높기 때문이다.

겨울철에는 전염병균 등이 별로 없으므로 강제침전을 시키기 위한 약품처리를 별로 하지 않는다.

그리고 여기서 탁도라 함은 원수(원료로서의 물)내에 존재하는 부유물($0.5\mu \sim 1\mu$ 정도의 크기로서 가시범위가 100μ 정도이므로 육안으로는 보이지 않음)에 의하여 물이 흐려지는 정도를 말하는 것으로 탁도 $0 \sim 5$ 도까지는 음료수로서 가능하나, 순수의 원료로서는 아직도 곤란하다.

탁도의 측정은 비탁표를 사용하는데 표준수에 일정탁도의 물을 만들어 상대적으로 비교 판정하는 방법이 쓰인다.

2) 저장조(Storage Tank)

물은 바로 사용하는 것보다 일정시간 저장하는 것이 훨씬 좋다. 왜냐하면 중력에 의한 자연침전을 통하여 물속의 부유물(고체입자, 철분등)이 가라앉음으로써 다음 공정의 필터 수명등을 연장시켜 주기도 하고, 용존산소 등은 공기중에 발산되기도하며 수중에 존재하는 이온의 일부는 이온결합할 기회를 더 많이 갖게되어 이온의 수가 줄어들기도 하기 때문이다.

그러나 우리나라와 같이 겨울철 기온이 낮은 지역에서는 탱크의 보온이 문제가 되기도 하며 또한 저수용량의 한계도 무시할 수 없게

된다. 투자와 유지보존에 관한 전체적 경제성 및 효율성을 염두에 두고 설계하는 것이 바람직할 것이다. 그러나 이러한 관점에도 불구하고 저장조에서 강제침전 시설을 갖추어 침전시키면 장기적 안목에서 매우 좋다고 하겠다.

3) 무연탄 여과(Anthracite Filter)

석탄을 정제(Tabulate)화하여 만든 것으로 원수중의 불순물을 흡착·제거한다.

4) 활성탄 여과(Activated Carbon) 가는모래(규사), 자갈, 활성탄(Carbon), 기타를 충전시켜 흡착 및 여과기능을 갖게 한다.

5) 전 여과기(Prefilter)

1μ Filter를 사용하여 큰 입자를 제거한다.

6) 역삼투(RO:Reverse Osmosis)

RO계통에 의한 순수제조 과정은 Cellulose Acetate 또는 Polyamide 등의 반투막을 사용하여 사용원수중에 포함되어있는 무기이온, 유기물, Pyrogem, 1μ 이상의 콜로이드 또는 미립자, 미생물 등의 오염물을 분리·제거한다.

원수는 $14kg/cm^2 \sim 42kg/cm^2$ 로 가압되어 반투막을 통과하지만 반투막의 작은 기공(pore)을 통과하는 과정에서 오염물(무기이온, 유기물, 입자, 미생물, Pyrogem등)은 분리되어 순수한 물만 통과한다. 그리고 분리된 오염물은 배수와 더불어 방출된다.

RO방법은 무기이온의 85~98%, 유기물의 99% 이상을 제거하며 Pyrogem, 박테리아 및 그밖의 미생물을 제거하는 데는 매우 효과적인 방법이다. 재질로는 Cellulose Acetate 와 Polyamide이고 모양으로는 Spiral과 Hollow Fiber 두 종류가 있다.

- 7) 가스 제거기 (Degasifier)
 불속에 용존하는 공기를 제거하는 장치이다.
- 8) 가스 제거 수조 (Degasified Water Tank)

9) 혼상 (Mixed Bed)
 이온 교환수지 (Ion Exchange Resin) 를 사용,수중에 존재하는 양이온과 음이온을 제거한다. 이때 비저항은 $0.3M\Omega/cm$ 이상된다. 수지는 Anion Resin 과 Cation Resin으로 구성되며 따로따로 배치되지 않고 섞여서 배치되어 있기 때문에 혼상이라 한다. 따로따로 배치되는 예도 있는데 이것은 이상식 (Two Bed)이라 한다. 이온교환의 전처리단계, 즉 혼상 전공정으로 사용되기도 한다. 또한 이 혼상수지는 재생해서 사용하는데 특수기술에 속하는 분야이다.

표 2. 초순수용에 사용되는 대표적 RO element

MAKER	Nitto Electric	TOYOBO	TORAY	UOP	Kurita
module형태	Spiral	Hollow-fiber	Spiral	Spiral	Spiral
TYPE	NTR-7195-S4K	HR-5230	SC-3100P	RPGA-4160HR	KROC-85
막재질	복합막	C. A	C. A	C. A	C. A
성능					
염제거율(%)	98	90	97	97	85
투수량(m ³ /일)	6.8	9	4.4	3.8	7.2
평가조건					
평가액(%)	0.2NaCl	0.15	0.15	0.15	0.15
압력(kg/cm ²)	30	30	30	30	14
온도(°C)	25	25	25	25	25
회수율(%)	10	75	30	10	10
사용범위					
최고압력(kg/cm ²)	70	40	42	42	30
최고온도(°C)	40	35	30	30	30

표 3. 시판되고 있는 RO막 및 module

MAKER	RO 막		module 형태			
	비대칭막		복합막	Tubular	Hollow fiber	Spiral
	CA	내열 합성 고분자				
Nitto Electric	*		*	*		*
Toray	*		*			*
Toyobo	*				*	
Daicel				*		
Teijin		*		*		
Film Tec			*			*
UOP	*		*			*
Desalination	*		*			*
Hydranautics	*		*			*
Osmonics	*			*		*
Envirogenics	*				*	*
Du Pont		*			*	*
Dow	*					
Abcor	*			*		
PCL	*		*	*		
DDS	*		*			*

10) 혼상 폴리샤(Mixed Bed Polisher)

Mixed Bed와 같은 기능으로서 잔류 이온을 제거하여 $18 M\Omega cm$ 정도까지 나온다.

$18.3 \sim 18.4 M\Omega cm$ 수준이 이론적으로 가장 좋은 비저항이라 할 수 있다. 그리고 비저항을 말할 때는 DI Water의 경우에는 특히, 반드시 온도가 규정되어야 한다.

여기서 사용하는 모든 값은 $25^{\circ}C$ 일 경우에만 한다.

일반적으로 온도가 높아지면 비저항도 높아진다.

11) 후 여과기(Post Filter)

0.5μ 정도의 Particle를 여과하기 위한 것이다.

12) 순수 탱크(Pure Water Tank)

순수의 저장조이다.

13) 1차 자외선 살균기(Ultraviolet Sterilizer)

자외선 살균장치 이다.

14) 카트리리지 폴리샤(Catridge Polisher)

10) 과 같은 기능으로 잔류 이온을 제거한다.

15) 2차 자외선 살균기(Ultraviolet Sterilizer)

13) 과 같은 장치이다. 잔류미생물의 살균장치임.

16) 초미립자 여과기(Ultrafiltration Module) 0.2 μ 여과기를 사용한다.

표 4. 초순수제조장치의 변천

bit수	-16 K	64 K	256 K	1M-
	전처리 장치	전처리	전처리	전처리
	↓	↓	↓	↓
		RO	RO	RO
	↓	↓	↓	↓
장	이온교환(IE)	IE	IE	유기물분해장치
치	↓	↓	↓	↓
개		UV	UV	IE
요	↓	↓	↓	↓
			고성능 IE	UV
	↓	↓	↓	↓
				고성능 IE
	↓	↓	↓	↓
	MF	MF	UF	UF

3. 반도체공업에서 초순수가 Wafer 에 미치는 영향

1) Wafer에 미립자, 미생물 등이 부착되면 Photoresist에 의한 Patterning 시 소망의 LSI Pattern이 형성되지 않아 산화막, 다결정막, 배선등에 악영향을 미치고 LSI의 전기 특성 불량과 신뢰성을 떨어뜨린다.

2) Na, K 등의 알칼리금속이 조금이라도 부착되면 Transistor의 Vr (문턱전압, Threshold Voltage)가 변동하여 LSI가 불량하게 된다.

3) Cu, Au 등의 중금속이 부착하면 PN 접합의 역방향 전류가 증대하여 Lifetime이 저하된다.

4) C, Fe, Ca, Mg 등의 불순물이 부착되면 LSI의 전기특성에 악영향을 미친다.

4. 초순수 제조장치의 향후 과제

IC의 고집적화에 따라 초순수의 요구수질도 엄격해리라 예상되며 이러한 요구에 응하기 위해서는 다음과 같은 주된 과제를 해결해야 되리라 본다.

1) 이온교환수지, RO막, UF막, UF막의 개량

- 불순물 제거 능력의 향상
- 내열성의 향상
- 용출물의 저감

2) 장치재질(배관, 탭조류의 Lining 재)의 개량

표 5. LSI 집적도와 초순수의 요구 수질

	64K	256K	1M	4M	측정법
비저항 ($M\Omega\text{-cm}$)	16~17	17~18	17.5~18	18	비저항계
미립자 0.2μ	50~150				
(개/ml) 0.1μ		50~150	10~20		광학 현미경
0.05μ				10~20	전자 현미경
생균수 (개/ml)	0.5~1	0.05~0.2	0.01~0.05	0.01 >	BAM법
TOC (ppb)	50~200	50~100	30~50	20 >	PHOTO CHEM법
용존산소 (ppb)	100	100	50~100	50	격막 전극법
SiO_2 (ppb)	20~30	10	5	5	비색법
미량 ion (ppb)		- 1	0.1~0.5		ion chromato

- 미생물의 번식이 어려운 재질
 - 용출물의 저감
- 3) 수질의 계측·평가방법의 개량
- 측정의 감도, 정도의 향상
 - 미립자나 TOC 분석의 고감도 측정법 개발

=참고 문헌=

1. Semiconductor 이동준 저, 금조출판사.
2. 화학과 공업의 진보 vol, 29, No1, 1989.
3. 지은상 "반도체 가공용 순수층의 불순물의 제어와 반도체소자에 미치는 영향에 관한 연구"
4. 국립공업시험원 김동화 연구관 자료제공