

# UV 광촉매에 의한 가스상 오염물질 제어기술

김 용 진  
한 국 기 계 연 구 원  
열유체 환경연구부/선임연구원

## 1. 머리말

반도체 제조 클린룸에는 미세입자 이외에도 여러가지의 화학적인 가스오염물질이 존재하는데, 이러한 가스오염물질은 입자제거용 HEPA 필터 등에 의하여 제거 할 수 없는 물질로, 분자, 원자 및 이온상과 같은 상태로 존재하여 반도체 소자에 영향을 준다. 이러한 가스상 화학오염은 표1에 나타낸 바와 같이 외기로부터의 NOx 및 SOx 등의 공해물질 및 대기 본래 상태에서 존재하는 것과, 반도체 제조의 에칭 및 세정 공정에서 사용되는 산, 염기성 무기화물 또는 드라이 에칭 공정에서의 플라즈마화에 의하여 변화된 수소, 염소계 이온, 그리고 인간 활동에서 발생하는 암모니아와 제조라인의 자재로부터 휘발되는 물질 등이 있다. 현재 입자상 오염물질의 경우 HEPA 필터의 제어 입경은 0.05 $\mu$ m 정도인데 반하여, 이러한 화학오염 물질은

0.05 $\mu$ m 이하에서부터 원자크기인 0.0001 $\mu$ m 정도이다. 그리고 입자상 오염과 비교 할 때 이들의 특징은 물리적인 흡착, 탈착과 계면 현상 등의 화학 반응 적인 특성을 가지고 있다. 그리고 클린룸에서의 오염물의 농도는 단위 체적당 무게로 표시하는데, 일반적으로 고청정 클린룸의 경우 입자농도가 pg/l의 범위에 반하여 가스농도는 ng/l의 차원으로 매우 높게 존재한다. 점차적인 고집적화에 따라 클린룸에서의 미세입자상 오염에 대하여 뿐만아니라, 가스상 오염이 LSI 공정에 미치는 유해성에 대한 관심이 한층 고조되고 있다.

예를 들면, 무기성 오염인 암모니아는 화학중폭형이 레지스트의 패턴결합의 원인이 되며, 이산화황은 실리콘 웨이트의 결합을 일으킨다고 알려져 있다. 그리고 유기계의 오염물도 여러 수십 종이 검출되는데 DOP 등과 같은 대부분의 유기성 물질들도 실리콘 웨이퍼(wafer)에 흡착하여 소자를 노화시키

는 원인이 된다고 알려져 있다. 표 2에 클린룸에서의 가스상 오염물질과 그들의 영향에 대하여 요약하였다.

표 1. 클린룸내의 화학오염물질 및 발생원

발생원		주된 화학오염물질
대기오염	공장배가스, 자동차배가스 해염입자 농업 비료 스크러버-배기가스	SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , 탄화수소, NaCl 탄화수소, NH <sub>3</sub> , 산, 알칼리
클린룸구성재료	콘크리트 도료, 접착제, 기밀제, 난연제 등	탄화수소, 인산에스테르, Siloxane
작업자	땀, 호흡	탄화수소, NH <sub>3</sub>
제조 Process	세정장치 노광장치 CMP장치	산, 알칼리 HMDS, 유기화합물 NH <sub>3</sub>

표 2. 클린룸에서의 가스상 오염물과 영향

가스상 오염물	장 해
산성가스오염물질 염화수소, 황화수소, SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub>	● IC의 금속부식 ● 암모니아와 반응하여 표면오염물 생성
알칼리성가스오염물질 암모니아, 아연	● 노광 프로세스에서 렌즈 또는 거울오염 ● 화학증폭형 레지스트의 변질
Dopants 보론, 인	● IC 디바이스의 전기특성 이상
유기성가스상 오염물질 BHT, HMDS	● 노광프로세스의 렌즈 또는 거울오염 ● 게이트 산화막의 절연불량 ● 기판표면의 박막밀착분량

이러한 가스상 오염물질은 종류에 따라 불량률의 영향도가 달라지게 되므로, 제거대상 가스 오염물의 허용농도는 각 적용에 따라 다를 수 있는데 ppt(part per trillion) 급의

농도 제어가 필요한데, 표3 에는 0.5 $\mu$ m 반도체 제조 프로세스에서의 SEMATECH에서 제시하는 화학오염물질로서 산, 염기, 응축성 유기성분 및 Dopants의 4종류에 대하여 프로

세스의 관리한계 농도를 나타내고 있다.

따라서, 반도체 제조용 클린룸은 반도체의 집적도의 향상에 수반하여 청정도 및 온습도와 같은 환경기능을 보다 높은 레벨로 제어

하지 않으면 안되며, 생산공정라인의 극미량의 가스상 물질까지도 엄격하게 제어되어야만 한다. 한편 클린룸에서의 에너지 절약 및 비용절감도 중요한 과제인데 2000년 이후

표 3. SEMATECH 요구 관리한계농도 및 미국, 일본에서의 허용치 (0.5 $\mu$ m Process)

Process Step	산성가스 (pptM)	알칼리성가스 (pptM)	유기체가스 (pptM)	Dopants (pptM)
Pre-Gate Oxidation	13,000	13,000	1,000	0.1
Salicidation	180	13,000	35,000	1,000
Contact Formation	5	13,000	2,000	100,000
DUV Photolithography	10,000	1,000	100,000	10,000
USA	5	1,000	1,000	0.1
JAPAN	5	500~1,000	0.3	0.1

반도체 공장은 생산비용이 절감되지 않고서는 현실적인 0.1 $\mu$ m LSI의 양산은 어렵다고 말할 수 있다. 특히, 클린룸에 대한 비용은 금후의 LSI의 양산공장에서는 점차적으로 증가 될 것인데, 이와 같은 새로운 국면에 대하여 향후의 제조 공정은 국소 클린화(Mini-Environment) 등의 새로운 개념이 적용되기도 한다. 이때 UV를 이용한 청정화 기술로서 UV/광촉매 법은 가스상 오염제어의 국소 클린화에 매우 효과적인 것으로 보고되고 있으며, 여기서는 이에대한 기술과 성능을 소개한다.

## 2. UV 광촉매 가스분해 원리 및 설치 구조

이산화티타늄은 그 구조에 따라 아나타제(Anatase)형과 루타일(Rutile)형으로 크게 나뉘어지며 일반적으로 아나타제형이 광촉매로서의 활성이 더 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 이산화티타늄과 UV와의 반응에 의한 VOCs의 제거원리를 보면 다음과 같다. 먼저, 반도체인 이산화티타늄은 전자가 채워져있는 가전자대(Valence Band)와 비어있는 전도대(Conduction Band)의 특징을 갖는 전자적인 구조를 갖는다. 그림 1에서 보는바와 같이 두 밴드사이의 밴드갭(Bandgap)에너지와 같

거나 또는 그 이상의 에너지를 갖는 빛을 조사하면 가전자대에서 전도대로 전자가 여기되고 가전자대에는 정공(h<sup>+</sup>)가 남게 된다. 이때 가전자대에 생긴 정공은 유기물 등을 산화시키는 산화력을 갖게 되고, 전도대로 옮겨진 전자(e<sup>-</sup>)는 유기물 등을 환원시키는 환원력을 갖게 된다. 그러나 정공(h<sup>+</sup>)와 여기 전자(e<sup>-</sup>)는 유기화합물과 산화/환원반응을 하기전에 재결합하여 소멸되기도 한다. 이때 정공은 유기물과의 반응을, 전도대로 천이된 전자는 산소와 반응하여 산화력이 높은 과산화라디칼(Peroxy radical)을 생성하여 유기물과의 반응에 기여한다. 대부분의 유기물의 광분해반응에 있어서 유기물이 직접 정공과 반응하는 것뿐만 아니라 정공의 산화반응에 의해서 생성된 표면에 붙어있는 OH 라디칼(OH<sup>\*</sup>)에 의하여 유기물들이 산화되는 것으로 학술적으로 연구되어지고 있다.

이러한 유기화합물의 광촉매 산화반응의 양론적인 식은 다음과 같다.

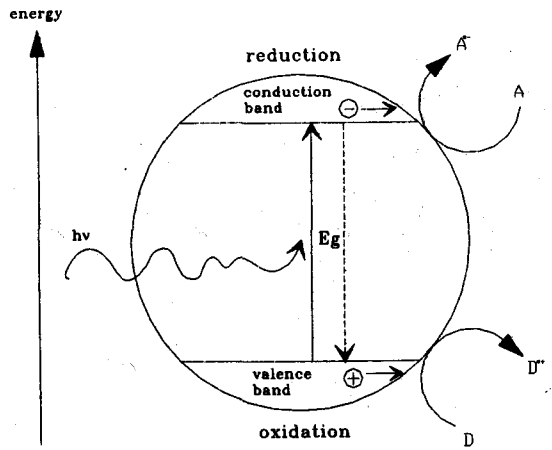
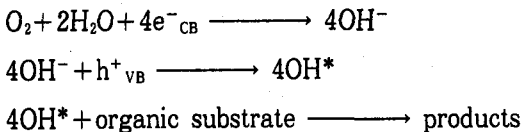
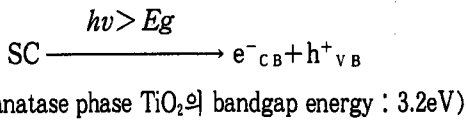


그림 1 이산화티타늄 표면에서의 정공과 전자의 반응

위에서 언급되어진 바와 같이 톨루엔(Toluene, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)의 UV/광촉매에 의해 제거되는 메커니즘을 보면 다음과 같다.

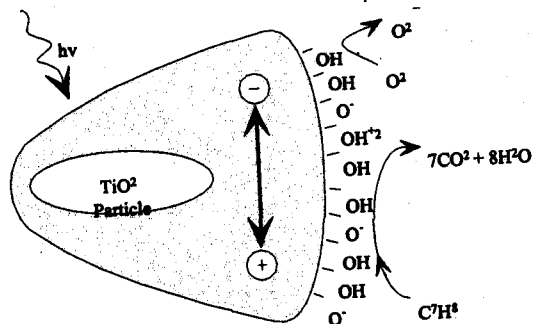
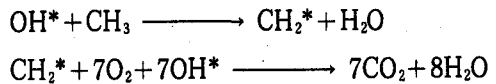


그림 2 톨루엔의 제거 메커니즘

그리고 황산화물 SO<sub>2</sub> 및 질소산화물 NO<sub>x</sub> 오염가스 분해 및 입자생성 반응도 플라즈마

반응에서와 같이 아래의 3가지 반응에 의하여 액체상의 미스트 또는 고체상의 입자화 반응을 통하여 분해된다.

1)  $N_2, O_2, H_2O + e^- \rightarrow OH, O, HO_2$  (활성화 래디칼 생성)

2)  $-SO_2 + OH, O, H_2O \rightarrow H_2SO_4$  (황산가스화 반응)

$-NO_x + OH, O, H_2O \rightarrow NHO_3$  (질산가스화 반응)

3)  $H_2SO_4 + NHO_3, H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4$  (황산암모늄 미스트화 반응)

그리고 이상의 래디칼 반응에서  $TiO_2$ 가 광화학반응을 일으키기 위하여 필요한 에너지

를 산정해보면,

$$Eg = \eta \lambda = \frac{hc}{\lambda}$$

여기서,  $1eV = 8 \times 10^5 / m hc$ 이고,  $TiO_2$ 의 경우 Energy Gap 이 3.2eV이므로 흡수파장 (Absorption Wave Length)는

$$3.2 \times 8 \times 10^5 / m hc = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{1}{3.2 \times 8 \times 10^5} m \approx 390 nm$$

즉, 파장이 390nm인 UV 영역에서 반도체인  $TiO_2$ 는 여기되기 시작하고 더 짧은 파장인 254nm인 UV영역에서 광촉매 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다.

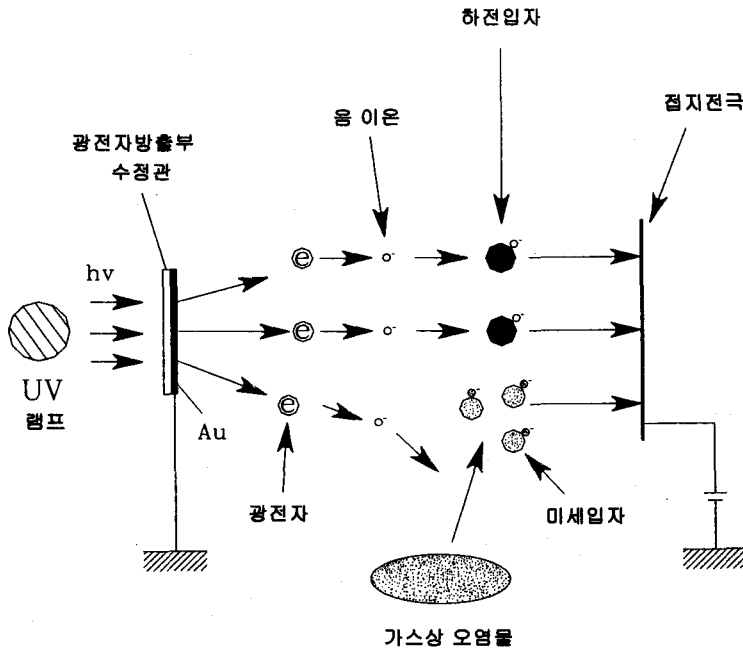


그림 3 UV 광전자/광촉매에 의한 입자 및 가스상 오염물의 제거 모델

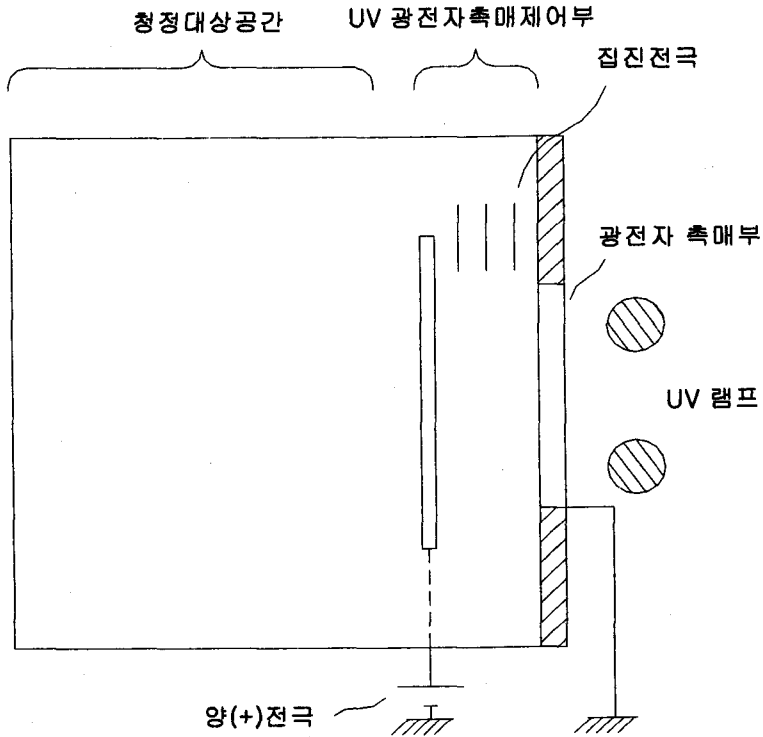


그림 4 투과형 UV 광촉매법에 의한 초청정화 장치도

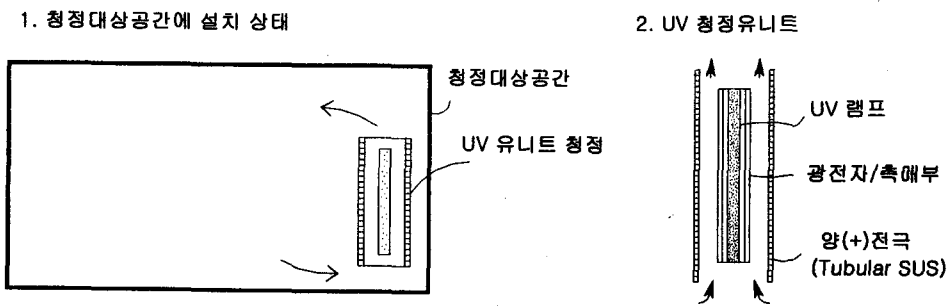


그림 5 유닛형 UV 광촉매법에 의한 초청정화 장치도

일반적으로 UV 광촉매법에 의한 초청정화 장치는 UV 광전자에 의한 초미립자의 제어 장치와 병행하여 사용되는데, 그림 3은 이에

대한 모델을 보여주고 있다. 즉, Au와 TiO<sub>2</sub>에 의하여 코팅된 유리표면에 UV광이 주사될 경우, 방출되는 광전자에 의하여 입자가

하전되며,  $TiO_2$  광촉매에 의한 OH 라디칼의 발생으로 가스들은 이산화탄소와 물분자로 변화하거나 미스트로 변화되어 광전자에 의하여 하전되어 후단의 접지전극인 집진판에 부착, 제거된다. 여기서 구성재인 광촉매부와 UV 램프 및 전극의 설치 및 형상에 그림 4의 투과형 방식과 5의 유니트형의 방식으로 사용된다. 그림에서 보는바와 같이 투과형의 경우에는 창을 광전자 방출 및 촉매 반응물질로 사용할 수 있으며, 장치가 콤팩트화 하여 낮은 인가전압에서 운전이 가능하며 UV 광의 이용도가 높은 장점이 있으나, 대형화하는 데는 한계를 가지게 된다. 그리고 그림 5의 유니트 형의 경우에는 청정공간내의 임의의 장소에 설치가 가능하며, 설계 및 적용이 유리하다. 여기서도 UV와 광촉매 및 반응로가 일체화 되어 있으므로 저전압에서 운전 가능하며 UV 이용도가 높을 뿐만 아니라, 장치의 대형화에도 유리한 장점이 있다.

### 3. UV 광촉매 가스제거 성능

이상의 UV 광촉매 및 광전자법을 그림 6과 같이 Si 웨이퍼 저장 클린 스토커(Stocker)에 적용시켜 가스상 오염물질에 대하여는 공간 중 유기성 가스의 농도변화와 청정공간에서 방치된 웨이퍼 기판 표면부착물의 측정하여 UV  $TiO_2$  광촉매법의 효과를 평가하였다. 본 스토커의 청정 대상 공간부에 있어서 가스들은 아래쪽의 공간을 통하여 처리 공간

부에 유입하며 여기서 가스상 오염물질과 미립자가 처리되어 윗쪽 공간으로 유출된다. 이러한 가스 및 미립자의 거동은 자외선 조사에 의한 처리공간부 상하의 온도차에 의한 자연대류에 의하여 이동된다. 이와 같은 방법으로 청정대상 공간부의 오염물질들은 순차적으로 처리되어 장치내부 전체에 대하여 초청정 공간을 형성시킨다.

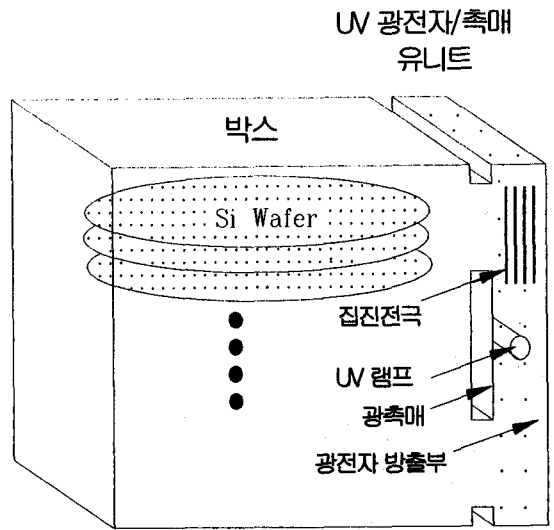


그림 6 UV 광촉매/광전자 이용 웨이퍼 스토커(Stocker)의 개략도

#### 3.1 유기성 가스오염물질 제거성능

그림 7에 본 광촉매 시스템에 대한 유기성 가스(탄화수소)의 제거 성능으로 클린룸(Class 400,  $0.1\mu m$ ) 장치내의 공기중 유기성 가스의 TIC (Total Ion Chromatography)을 나타내었다. 비교를 위하여 광촉매를 설치하지 않은 경우의 TIC는 클린룸 공기와 거의

같이 나타난다. 그림의 Chromatography는 클린룸 공기중의 유기성가스 농도는 톨루엔 이외의 물질로 최대 Peak를 표시한 톨루엔과 같은 응답을 나타낸 것으로 가정 할 때,  $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이 되며 본 장치에 의한 유기성 가스는 95% 이상 제거되었으며, Aliphatic 에스테르는 본 장치에 의하여 불 검출(검출한계 :  $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 한계까지 도달, 제거되는 것을 보여 준다. 시험한 클린룸에서의 유기성가스농도는  $30\sim 100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 의 범위에 있었으며 같은 처리 효과를 나타내는 것을 볼 수 있다. 따

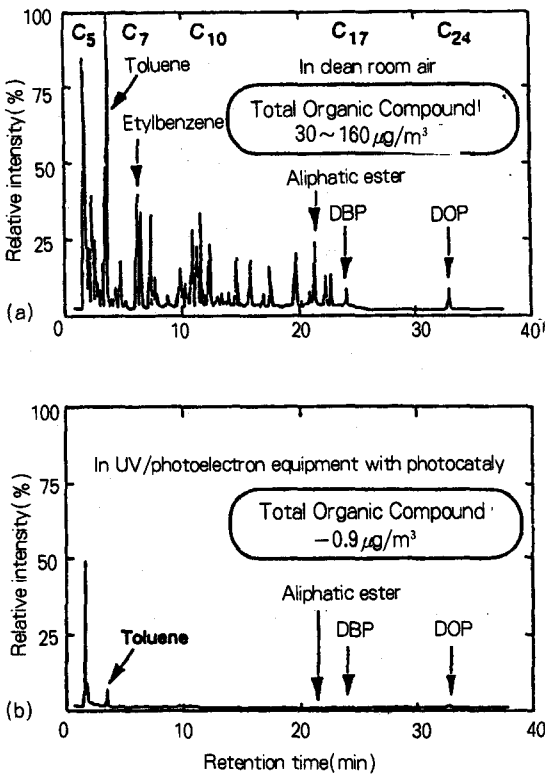


그림 7 가스오염물에 대한 TIC

(a)클린룸 상태,

(b)UV 광촉매/광전자 장치설치 상태

라서 클린룸 공기 중에 웨이퍼 등의 기판에 부착하여 악영향을 미치는 DOP 및 DBP등의 Aliphatic 에스테르로 대표되는 유기성가스가 존재하더라도, 본 UV 광촉매 시스템에 의한 방법으로 이러한 유기성가스는 효과적으로 제거될 수 있는 것을 알 수 있다.

3.2 웨이퍼 표면 부착오염 제거성능

그림 8은 UV 광전자/광촉매 스토커에 약 40시간 동안 저장한 Si 웨이퍼 표면에 대한 C1s XPS 스펙트럼을 보여주고 있는데, 먼저, UV/광촉매 스토커에 저장하지 않은 샘플에서는 C 또는 CH<sub>x</sub>, 1개의 산소원자와 결합된 C, 그리고 두 개의 산소원자와 결합된 C를 각각 나타내는 285, 287 및 289.5 eV의 3개 Peak치를 나타내었는데, 광촉매 스토커에 저장했을 경우는 285 eV의 1개 Peak 만을 보여주고 있다. 이로부터 알 수 있는 것은 UV

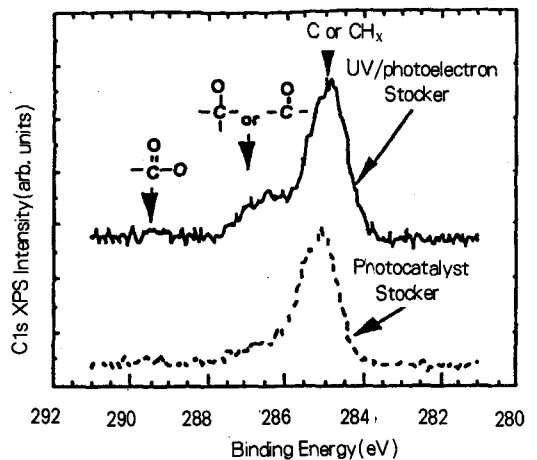


그림 8 Si 웨이퍼 표면에 흡착된

C1s의 XPS 스펙트럼 분석



광촉매 반응에 의하여 대부분의 탄소원자 C는 산소와 결합되어 있지 않을 것을 의미하는 것으로 앞에서의 실험 결과에서와 같이 공기중의 고분자 유기화물들이 광촉매에 의하여 효과적으로 제거된 것을 보여주는 것이다.

그리고 표 4는 본 UV 광촉매 장치 내에서 1주일 정도 보관후의 Si 웨이퍼 표면부착물인 DOP, Siloxane 및 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 TOF-SIMS 법에 의하여 측정된 값 (Peak 이온의 상대강도)을 나타낸 것이다. 여기서 보면

본 광촉매 장치 내에서 저장된 웨이퍼의 DOP와 NH<sub>3</sub>의 강도가 UV/O<sub>3</sub> 세정처리의 경우와 비교해도 낮은 값을 나타냈는데, 이에 대한 이유로는, 본 장치 내에 웨이퍼를 저장할 경우 앞에서 언급한 장치내부의 처리공간 영역에서 순차적으로 가스오염 물질이 제거되어 증기압 차의 효과에 의하여 웨이퍼에 부착, 잔존하는 DOP, NH<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)의 기화물 일으키게 하고, 그 결과 DOP, NH<sub>3</sub>가 감소되는 것으로 사료된다.

표 4. Si 웨이퍼에 흡착된 오염물의 TOF-SIMS 스펙트럼 상태 강도

	Phthalate DOP (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	Siloxane (CH <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )
UV/광촉매/광전자 복합장치	0.44	0.14	0.11
UV/광전자 장치	0.58	0.28	0.18
기존 클린룸 상태	2.78	1.46	0.78
UV/O <sub>3</sub> 세정	0.95	0.14	0.29

이상의 결과부터 알 수 있는 것은 1) 광촉매 시스템에 의하여 클린룸내의 공기중의 유기성가스 및 염기성 가스 등의 가스상 오염물질을 효과적으로 제거시킬 수 있으며, 2) 웨이퍼 등의 기관은 광촉매 시스템에 의하여 청정화된 공간에 보관할 경우, 표면오염 방지 효과가 매우 높아지는 것을 알 수 있다. 따라서 본 시스템은 극미량의 가스상 오염물질의 부착이 문제시되는 프로세스 등의 장치

에서 효과적으로 적용될 수 있다.

### 3.3 항균, 탈취 등의 기타효과

이밖에도 이상의 광촉매 반응을 항균, 탈취 및 NO<sub>x</sub> 등의 저감 성능을 가진다고 보고되고 있다. 앞에서도 언급한 바와 같이 광촉매 반응의 기본은 자외선 하에서 아나타제(Anatase)형 티타늄 표면에서 발생하는 OH 래디칼의 생성이다. 이 OH 래디칼이 강력한

산화작용을 가지므로 대장균 및 살모넬라균, 황색포도상구균으로 대표되는 세균을 살균할 수 있다. 대장균에 대한 광촉매 효과의 실험에서 UV 조사 30분까지 80%, 그리고 조사 1시간 후에는 90%까지 대장균이 감소되는 것을 보여주고 있다. 그리고 OH 라디칼의 강력한 산화작용에 의하여 유기계의 악취들도 CO<sub>2</sub>로 변환, 분해시키는 실내공기정화에 대한 연구 결과도 있으며, 최근에는 디젤엔진 배출가스의 원인이 되는 NO, NO<sub>2</sub> 등도 광촉매 작용에 의하여 절감시키는 연구가 진행되고 있는데, 자외선이 조사될 때 광촉매 작용에 의하여 NO는 NO<sub>2</sub>로 산화되어 결국 NO<sub>3</sub>로 되며, 생성된 NO<sub>3</sub>는 주위환경조건에서 수분과 반응하여 초산 미스트로 되어 집진되거나, 옥외로 배출되어 비 등에 의하여 제거되게 된다.

#### 4. 맺음말

현재 반도체 수율 저하의 원인의 80% 이상이 미립자에 의한 영향으로 평가되고 있는데, 향후 LSI의 집적도가 향상됨에 따라 가스상 오염 물질에 대한 관심이 점차적으로 높아질 것으로 예상된다. 이에 따라 향후의 클린룸은 가스와 입자를 동시에 제거해야 하는 것이 중요하다. 이상에서 제시된 UV/광촉매법은, 1) 청정대상 공기는 강제순환 시키지 않고 초청정화 공간을 얻을 수 있다는 점과, 2) 압력 손실이 거의 없는 점, 그리고

3) 오존 발생이 없으며, 4) 살균램프를 이용하므로 살균, 멸균 작용을 가질 수 있는 등의 여러 가지 장점을 지니고 있다. 그리고 본 광촉매 시스템은 유기성 가스 및 염기성 가스 뿐만아니라 NO<sub>x</sub> 등의 산성가스 처리에도 효과적이므로 클린룸 및 실내오염물질 처리 등에 광범위하게 적용될 수 있을 것이다.

최근 UV/광촉매 반응을 전계중에 설치시켜 광촉매의 정공과 전자의 재결합을 억제시키는 방법 또는 저온 플라즈마 공정과 복합시키는 등의 연구에 의하여 광촉매 효과를 한층 증대시키는 방안 등에 관한 연구가 국내외에서 다양하게 수행되고 있다. 따라서 본 UV 광촉매 시스템은 자체정화(Self-Cleaning) 기능의 초청정화와 에너지 절약효과가 높을 뿐만 아니라, 향후의 반도체 공정에서 수요증가가 예상되는 Mini-Environment 또는 Micro-Environment의 클린화 또는 실내공기정화 등의 광범위한 분야에 효과적으로 적용할 수 있을 것이다.

#### - 참고 문헌 -

1. S. Yokoyama et al. : Effect of UV/Photoelectron and Photocatalyst Cleaning on the Reliability of Thin Gate Oxides, Proceedings-IEST 1998, pp.210-214
2. A. J. William et al. : Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis, J. of Ca-

- talysis, Vol. 157, pp. 87-96, 1995
3. Mario Schiavello, "Photocatalysis and Environment-Trends and Applicatins", Kluwer Academic Publishers, 1988.
  4. 藤井 敏昭 等: クリ ンル ム環境たおける 汚染物の制御-UV/光電子法たよるガスと 粒子の同時除去, クリ ンテクノロヅ, Vol. 9, pp. 38-44, 1997
  5. 板本和彦, 井上淳, 石谷治, 河野仁志, "UV /光觸媒を用いた揮發性有機物の分解", 第 15回 空氣清淨とコンタミネ ションコント ロル研究大會, pp. 305-308, 1998.
  6. 河野仁志, 田村, 板本和彦, "光化學反 と 觸媒を利用したガス汚染物質の除去に關する研究", 第15回 空氣清淨とコンタミネ ションコント ロル研究大會, pp. 325-328, 1998.
  7. M. Mikula et al.: Comparison of photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub> and P25 TiO<sub>2</sub> particles supported on commercial fibreglass fabric, J. of Materials Sci. Letters, vol. 14, pp.615-616, 1995
  8. S. Kanazawa et al.: NO<sub>x</sub> Removal Using Microwave-Induced Plasma with Photocatalyst, Proceedings of The Asia-Pacific Workshop on Water and Air Treatment by Advanced Oxidation Technologies: Innonation and Commercial Applications, Dec. 17-19, pp. 35-38, 1998
  9. Y. Xu and C. H. Langford: A Comparison of Acetopenone Photo-oxidation on Aqueous Media Via Direct Photolysis and TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, J. of Advanced Oxidation Technologies, Vol. 2(3), pp. 408-414, 1997.