

Cleanroom의 유기오염물의 분석 및 평가

김 광 영
(주)에이스랩 / 대표이사

1. 머리말

최근 반도체 Process 에 있어서 Process 와 Device에 영향을 미치는 것으로 판단되는 유기 성분의 환경 중 농도, Device 표면 부착량, 기타 모든 재료로부터 Out Gas 등 여러 가지에 걸쳐서 관리, 제어가 상당히 중요하게 되고있다. 더욱이 이들 유기 성분의 오염은 상당히 낮은 농도 Level로 관리가 요구되고, 분석 평가에 있어서도 고도한 기술이 요구된다.

이와 같은 유기 성분 오염의 분석 평가에서는 GC(Gas Chromatography), GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)가 주요 분석기기로서 사용되는 경우가 많고, 유기 성분 평가에 기본 및 기준으로 사용되고 있다.

따라서 본보에서는 GC, GC-MS은 반도체 Process 에 관한 모든 오염 평가에 있어서 반드시 필요한 분석 기기로, 이들 장치의 원리, 구성에 대해서 설명하며, 연계하여 Cleanroom

공기 중 유기 성분의 일반적인 기체 중 농도 측정 방법, 평가 방법의 개요를 설명하고 Sampling 방법, 전처리 방법, 측정법 등에 대해서도 설명한다. 또한, Cleanroom 구성재료로부터 발생하는 유기오염물의 Wafer표면에서의 흡착평가에 대해서도 소개한다.

2. Gas Chromatography - 질량분석계 (Mass Spectrometry)

유기물 분석의 주요기기인 GC-MS에 대해서 먼저 설명한다. 혼합물을 분리하는 GC 와 그 분리된 화합물의 질량 Spectrum을 측정하는 MS를 결합한 복합 분석 장치 또는 그 장치를 이용한 분석법 이며, 그 측정 대상은 주로 유기물이다. 현재 GC-MS 는 고성능 GC 와 소형화 된 사중극 질량분석계(Quadrupole Mass-Spectrometer : QMS)를 조합한 탁상형의 GC-MS (정확하게는 GC-QMS 이지만 이하 분

장치를 GC-MS라고 설명한다)가 있다. 그 성능 및 조작성은 비약적으로 향상되고 있다.

GC-MS로 측정하여 얻을 수 있는 주요 정보는 GC에 의하여 분리된 성분의 수와 그들의 성분에 대해서 질량 Spectrum으로 부터 얻은 화학 구조에 관한 정보(동정) 및 정량이다.

그림 1에 GC-MS의 개략도를 나타 내었다. GC-MS는 앞에서 기술한 것과 같이, GC와 MS의 복합 분석장치로 여기서는 GC와 MS(단, QMS)의 여러 가지의 원리에 대해서 간단하게 설명한다.

2.1 Gas Chromatography (GC)의 원리

2.1.1 GC 분리의 원리

GC만이 아니고 Chromatography는 개개의 물질에 따라서 Column이라고 부르는 분리관에 의해서 유지되는 경우가 다르다는 성질을 이용하

여 분리된다. GC의 경우에는 Column의 고정상(액상 또는 고상)의 종류와 이동상(Carrier Gas) 및 측정시의 온도 등에 따라서 기체 또는 기화된 시료의 각 성분을 그 화학적 및 물리적 성질의 차에 의하여 분리된다.

Chromatography에서 성분 분리의 성능은 어떤 성분이 Column으로부터 용출될 때 까지 유지 시간(Retention time : t_R)과 검출된 성분의 Peak의 분리 상태에 따라서 결정된다.

여기서 Peak의 분리 상태는 Chromatography의 분리능(R)으로 나타내며, R 은 Peak의 뾰족성(Sharp)을 나타내고, Column 효율(이론 단수 : n), 성분마다 t_R 의 차를 나타내는 Column의 선택성(α) 및 고정상과 이동상의 유지 비율(분배 계수 : k) 등 복잡한 Parameter의 상호작용에 의해서 결정되며, (1) 식과 (2) 식으로 계산된다.

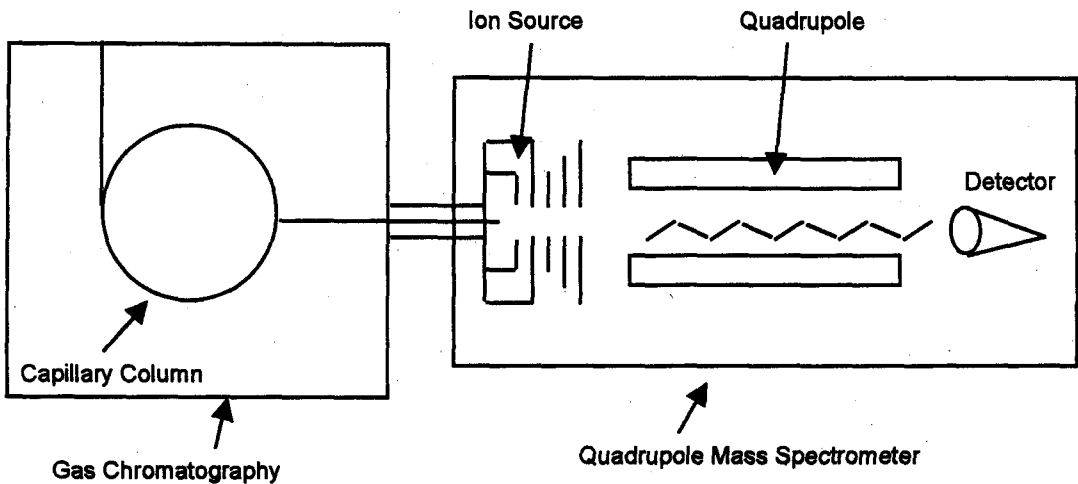


그림 1 GC-MS의 개략도

$$\text{분리능 } R = \frac{2(tR_j - tR_i)}{W_{bj} - W_{bi}} \dots\dots\dots (1)$$

tR과는 성분j와 i의 유지시간(Retention Time)
Wb와는 성분j와 i의 Base Line상의 Peak폭
또는

$$\text{분리능 } R = \sqrt{\frac{n}{16} \left(\frac{a-1}{a} \right) \left(\frac{k}{k+1} \right)} \dots\dots\dots (2)$$

현재 GC에서는 Capillary Column 이라고 부르는 고 성능 Column의 사용이 일반적이고, 그 분리능은 Chromatography 중에 가장 우수한 측정법의 하나 이다. 또한 Gas Chromatography의 고 성능화도 진척되고 있고, Carrier Gas의 전자 제어와 시료 도입법의 개량 등 GC 전체로 볼 때 그 기능은 상당히 빠르게 높아 가고 있다.

2.1.2 GC Column

현재의 GC Column 은 Capillary Column 이라고 부르는 것이 사용되는 경우가 많다. 그 종류로써는 내경 : 0.05mm~0.53 mm, 길이 : 10m~105 m 의 용융 Silica Capillary 관 또는 내면을 불활성 처리한 금속성 Capillary 관의 내면에 액상을 화학결합 시켜 Coating 한 것과 같은 Capillary 관에 작은 분말의 고체상 물질을 충전한 것이 시판되고 있다. GC Column 에 사용되는 액상은 Poly Methyl Silicon 계의 극성 (여기서 말하는 극성은 분자의 분극의 형태를 나타 냄)의 저 화합물로부터 Poly Ethylene Glycol등 극성이 높은 화합물까지 폭

이 넓다. 또한 충전된 고상으로써는 활성 Alumina 와 다공질 Polymer 비즈등이 이용되고 있다.

GC Column 선택은 측정 대상으로 하는 화합물의 화학적 및 물리적 성질에 의해서 결정되지만 많은 경우 액상계 GC Column은 유기물의 일반 측정에 이용되고 있고, 충전 재료계의 GC Column은 무기 gas와 저 분자량 유기물의 측정에 이용된다.

그리고 Cleanroom Air 중에 유기물과 Device 표면 오염 유기물의 측정에는 Polymethylsilicon 계의 Capillary Column이 이용되고 있는 경우가 많이 있다.

2.2 사중극질량분석계 (QMS)의 원리

GC-MS용의 MS로서 가장 많이 이용되고 있는 QMS의 원리 와 종류의 Ion 화 방식 (전자 충격법 : EI 법과 화학 Ion 화법 : CI 법)에 대해서 설명한다.

2.2.1 QMS의 원리

QMS의 개략도를 그림 2에 나타 내었다. 사중극 전극에 직류 (DC) 와 고주파 교류(RF)를 중합 시켜± (U + Vcosωt)로 되는 전압을 인가함으로써 사중극 전극 내에 전장이 형성된다.

이 전장 내를 광축 (z 축) 방향으로 Ion 원으로 생성된 Ion을 비행 시키면 전장에 의해서 Ion은 x 축 방향 및 y 축 방향의 힘을 받아 진동하면서 z 축 방향으로 이동한다.

이 진동 운동은 Mathieu의 방정식으로서 알

려지고 있는 미분 방정식의 해답 (이 방정식은 비선형으로 되기 때문에 그 해답을 간단하게 나타 낼 수는 없지만) 에 의해서 설명할 수가 있다.

이 방정식에 의하면 RF 주파수 (ω) 와 이온의 질량 전하비 (m/z) 를 결정할 때 U와 V의 값이 그림 3에 나타낸 안정 영역에 설정된

경우에만, 정해진 이온에 대하여 한정된 진폭을 갖고 진동하여 사중극 전극을 통과 할 수가 있다.

여기서 $U/V =$ 일정의 직선상으로 전압을 주사하면 m/z 는 매번 안정 영역에 한정된 시간으로 각각의 이온이 통과하게 되며, 그 결과 질량 Spectrum을 얻을 수가 있다.

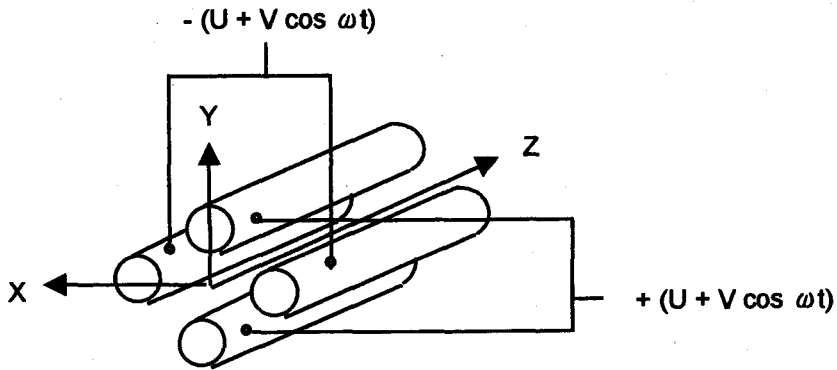


그림 2 사중극 전극과 전장

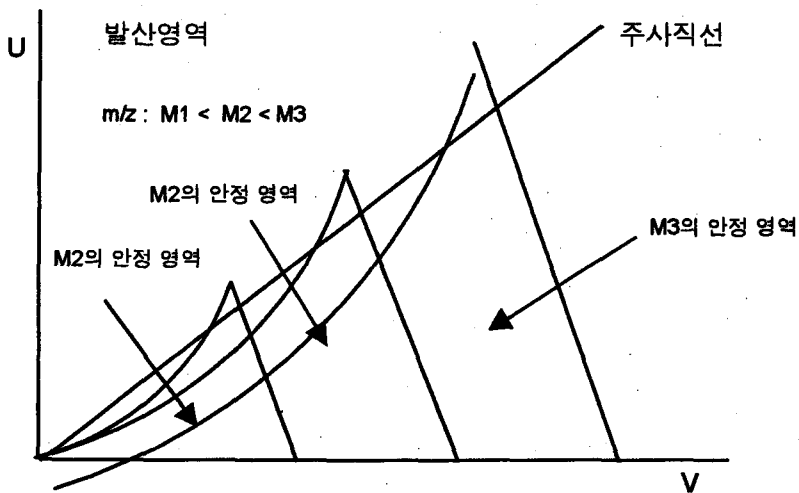


그림 3 사중극 질량 분석계의 인가 전압과 안정 영역의 관계

2.2.2 이온화 방식

GC-MS에서는 일반적으로 전자충격법 (Electron Impact : EI 법) 과 화학 이온화법 (Chemical Ionization: CI 법)의 2 종류의 이온화 법이 주로 이용되고 있다. EI 법은 전자류에 의하여 시료 분자를 이온화 하는 방법이다.

통상 EI 법에서는 70eV의 이온화 에너지를 분자에 미치는 이온화로 합과 동시에 자승한 이온화 에너지에 의하여 분자가 개열한 Fragment Ion 을 검출한다.

이들 분자의 개열 모양은 화합물 마다 특유하기 때문에 그 개열 모양에 따라 화학구조를 추정하는 것이 가능하다. 그것에 비하여 CI 법은 반응 가스 (Methane 과 Isobutane 등)라 부르는 물질을 이온화 하여, 그 반응 이온과 시료 분자를 충돌 시켜 부가 이온으로써 분자를 이온화 시키는 방법으로 EI 법에서는 검출하기 어려운 분자 이온 (분자량을 나타내는 이온)의 측정에 유용한 이온화 법이다.

2.2.3 GC-MS의 측정법

GC-MS의 측정법, MS 동작을 변화 시키는 것으로 SCAN 법과 SIM 법 (Selected Ion Monitor) 으로 부르는 두 가지의 측정법을 선택하는 것이 가능하다. SCAN 법은 MS를 주사하면서 GC 용출 성분을 넓은 질량 범위로 연속적으로 측정하는 방법이다. 이 방법은 다른 GC의 Gas Chromatogram에 상당하는 TIC (Total Ion Chromatogram) 와 TIC로 부터 특정 이온을 추출하여 작성한 MF(Mass Frag-

mentgram 또는 Ion Chromatogram)라고 부르는 두 종류의 Chromatogram 과 각 검출 성분의 Mass Spectrum을 얻을 수가 있다.

이들의 Chromatogram은 X축이 GC에서 분리된 각 성분의 Retention Time을 나타내며, Y축은 검출된 각 성분의 량에 비례하기 때문에 통상 GC 와 같은 형태로 정량분석이 가능하다.

또한 SCAN 법으로 얻어진 Mass Spectrum 으로 부터는 각 검출 성분의 화학구조에 관한 정보를 얻을 수가 있어 정성분석에 상당히 유효하다. 그것에 비하여 SIM 법은 MS에 검출한 이온을 선별하여 GC 용출 성분의 특정 이온만을 측정하는 방법이다. 그 결과는 MF와 거의 같지만 그 Baseline 은 질량을 주사하면서 측정하는 SCAN 법과 비교하면 각단을 안정화 시키고, 정량분석(특히 고감도 정량)에 적당한 방법이다.

3. Cleanroom 공기 중 유기 성분의 포집 방법

대상이 되는 유기 성분의 성질과포집 목적에 따라 크게 3가지로 액 포집법, 흡착제 포집법, 직접 포집법 등이 있다. 이 세가지 방법의 선택에 중요한 Factor 가 되는 것은 분석 목적 성분의 물리적 성질 과 화학적 성질, 목표 정량 하한치로 이들의 Factor에 의하여 초대로 적합한 포집 방법의 선택이 필요하게 된다. 아래에 포집방법의 특징과 주의점을 나타내었다.

3.1 액 포집법

이 포집 방법은 Gas 흡수병 등에 흡수액을 충전 시켜 목적 가스를 흡수액에 포집하는 방법이다. 흡수액에는 대상 성분의 성질, 전처리법, 측정 방법에 따라 여러 가지가 사용된다. 예를 들면, 목적 성분 이 수용성을 갖는 염기성 또는 산성인 경우에는 순수계의 흡수액이 이용되고, 측정 방법으로 분광광도법을 이용하는 경우에 있어서는 발색제와 반응액이 그 때마다 경우에 따라 흡수액으로써 이용되는 경우가 있다.

어느 경우에 있어서도 Cleanroom 분위기 포집중에서는 수백 ~ 2000 L 이상의 채기량이 필요하고, 이 때의 흡수액의 증발에 의한

Cleanroom 오염에 대해서 대책이 필요하게 된다. 또한 분석치의 신뢰성을 확보하기 위하여 정확한 채기량을 얻는 것과 흡수액의 목적 성분에 대한 포집효율 등에 대해서도 사전에 알아 놓을 필요가 있다.

이 액 포집법은 준비와 취급이 어렵고, 측정 Cleanroom 에서 흡수액의 휘발에 의한 오염 대책 등의 관점에서 볼 때 유기 성분의 포집 방법으로서는 한정된 경우가 많고, 자주 사용되지 않는 방법이나 특수한 성분의 경우에는 유효하게 사용되는 경우가 있다. 현재 사용되고 있는 Cleanroom 중의 유기 성분 포집방법으로서 액 포집법으로 행하고 있는 것에 대해서 예를 표 1에 나타 내었다.

표 1. Cleanroom중 유기 성분의 액 포집법의 예

대 상 성 분	흡 수 액	전처리, 측정법	정량 하한치
산성 가스 (저급 유기산등)	순수계통	Ion Chromatography법 GC, GC-MS법	$X-0.0X \text{ ug/m}^3$
염기성 가스 (저급아민류 등)	순수계통	Ion Chromatography법 GC, GC-MS법	$X\sim 0.0X \text{ ug/m}^3$
페놀 기타	반응제, 발색제	발광 광도법	$\sim X \text{ ug/m}^3$
일반 유기물	유기용매	발광 광도법 GC, GC-MS법	$0.X\sim 0.0X\text{mg/m}^3$

3.2 흡착제 포집법

일반적으로 가장 많이 이용되고 있는 포집법으로 간편하고 폭 넓은 범위에서 많은 유기물의 포집이 가능하다. Sampling 할 때에도

흡입 Pump 와 Flow Meter 를 접속 한 것 만으로 용이하게 Sampling을 행할 수 가 있다. (그림 4) 일반적으로는 유량 0.1 ~ 1L/분으로 Sampling을 하여도, 수 ~ 1000L 의 공기

를 채취하게 된다.

흡착제 포집법을 이용한 경우 측정 Level 은 수 L ~ 1000 L의 채기량으로 X~0.0Xug /m³ 정도의 분석이 가능하게 된다.

이 흡착제 포집법을 이용하는 경우 측정법은 대부분의 경우 GC 와 GC-MS를 이용하지만 전처리 법은 이용하는 흡착제의 종류와 목적에 따라 다르다. 전처리 법으로서는 뒤에서 상세하게 기술하겠지만 용매 추출법과 열탈착법으로 크게 나눌 수 있다.

흡착 포집법에서는 각 종 흡착제가 사용되지만 이 흡착제의 선택에 있어서 주의가 필요하고, 목적 성분의 성질과 전처리 법에 맞는 흡착제의 선택이 필요하다. 흡착제의 종류는 활성탄, 실리카겔, 포라스폴리머 계 Molecular

Sieve 계, Carbon 계 등이 사용되고 있지만 표 2에 그 특징을 나타 내었다.

이들의 흡착제를 이용하여 분석을 할 경우 목적 성분의 흡착제로 부터 회수율을 정확하게 알아 놓을 필요가 있고, 또한 목적 성분의 파괴와 흡착제의 포집 용량에 주의하지 않으면 안 된다. 더욱이 열탈리법으로 하는 흡착제에 대해서는 특히 Conditioning 이 중요하다.

Cleanroom 공기는 일반적으로 RH40 ~ 50 % 이지만 오염물질의 거동 등을 조사할 때에는 RH70~ 80%의 조건으로 시료를 채취해야 되는 경우도 있다. 이와 같은 경우에 유기물의 흡착에 수분의 영향에 대하여 명확하게 파악 흡착제를 선택 사용하여야 한다.

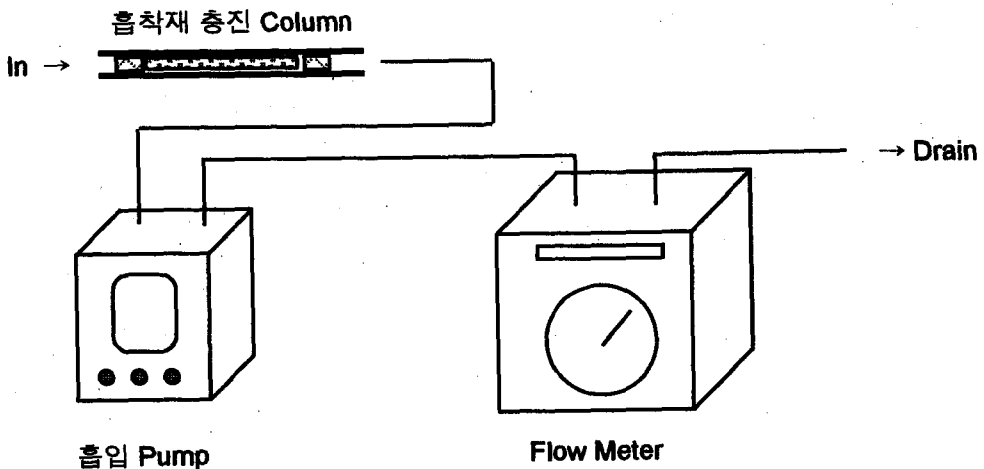


그림 4 흡착제 포집 모식도

표 2. 흡착제의 특징

흡착제	전처리 법	특 징	기 타
활성탄	용매 탈착법	상당히 흡착력이 높고, 광범위하게 사용된다. 단, 탈착법에 주의할 필요가 있다. 높은 극성 화합물은 부적합하다.	악취용
실리카겔	용매 탈착법	알코올계 화합물 등 극성이 높은 화합물에 적합하다.	목적에 따라 처리한 것도 시판되고 있다.
Polymer계	열 탈리법	여러 가지의 Type이 시판되고 있고 휘발성, 반 휘발성 물질 등 넓은 범위의 유기물 분석이 가능 하지만, 높은 극성 화합물에는 주의가 필요하다.	상 품 명 으 로 는 TENAX, Chromosorb등이 시판 되고 있고 가장 많이 이용되고 있다.
Carbon계	용매 탈착법 열 탈리법	C4~C5화합물로 방향족 탄화수소류 등 넓은 범위로 사용이 가능하다. 용매 탈착법, 열탈착법 등 양쪽 다 탈리가 가능	
Molecular Sieve	열탈리법	저 비점 화합물의 분석이 가능하고 Cleanroom 분석에서는 특수한 경우에만 이용되고 있다.	

3.3 직접 포집법

밀폐용기에 직접포집하는 방법으로 이 포집 용기는 통상, 진공병과 포집Bag, Canister 용기 등이 사용된다.

포집용기는 각 목적에 따라 사용되지만 포집 Bag 에서는 분석 대상 성분에 따라서 여러 가지의 재질의 것도 시판되고 있고, 주의가 필요하다.

이들의 포집법을 이용한 경우에는 GC 또는

GC-MS로 직접 도입 분석과 농축 도입 분석을 하는 일도 있지만, 직접 도입 분석에서는 정량 하한이 수 v/v ppm 정도로 실제 분석에서는 그다지 만족스럽지 못하여, 농축 분석 방법으로 행하고 있다.

또한 농축을 할 때에는 직접 농축하는 방법, 한번 포집용기 중의 공기를 흡착제에 포집후 열탈리 농축법으로 분석하는 것 등 두 가지가 있다.

Cleanroom 내의 유기물을 분석하는 경우에는 앞에서 기술한 것과 같이 농축법을 이용하는 경우가 많다. 이 때 포집 Bag을 사용하는 경우에는 그 재질에 주의하고 포집 Bag으로부터 Blank가 발생하지 않는 (또는 아주 적게) Bag를 선택할 필요가 있다. Canister 용기의 경우는 그 용기의 내면을 충분히 청정하게 하고, 목적 성분이 내면에 흡착되지 않는 것 등 주의하지 않으면 안 된다.

최근에 들어와서 Cleanroom 내와 일반 환경 분석에 있어서 Canister 용기를 이용한 예도 많이 있어 아래에 그 포집법의 특징에 대하여 기술한다.

Canister 은 통상 수 L~ 20L 정도 용량의 용기가 범용적으로 사용된다. 실제 포집할 때에는 충분히 Cleaning 된 용기를 진공 상태로 하고 포집장소에서 용기 내를 대기압 상태로 유지하여 측정 분위기를 채취하게 된다.

또한 이때에 Mass Flow Meter등을 부착하면 일정 흡입량으로 Canister 내에 포집하는 것도 가능하다. 이 포집법은 일반적으로 휘발성 성분의 분석에 대해서 상당히 유효한 수단이고, 장기간에 걸쳐서 대기 Sample의 적분 포집이 가능하며, 파괴(성분의 변질)등의 위험이 없고, 하나의 시료를 여러 번 분석이 가능하다는 이점도 있다.

4. 전처리 방법

여기서는 특히 Cleanroom 공기의 유기 성

분 분석에 맞추어 일반적이고 광범위하게 이용되고 있는 흡착제 포집법에 대한 전처리 법에 대해서 기술한다.

앞에서 기술한 것과 같이 흡착제 포집법에서는 포집물을 분석 장치에 도입까지의 전처리로서 용매 탈착에 의한 방법, 열탈리에 의한 방법이 이용되고 있고, 열탈리법에서는 농축을 넣할 수가 있다. 이들의 방법에 대해서 특징을 아래에 기술한다.

4.1 용매 탈착법

주로 활성탄과 실리카겔 등 흡착제에 대하여 행한다. 포집을 끝마친 포집제에 탈착용매(분석 성분에 대한 탈착율을 알아 놓을 필요가 있다)를 일정량 가하여 일정 시간 이상 탈착시켜(최적 탈착 시간을 알아 놓을 필요가 있다)이 용액을 측정액으로 한다.

이 전처리 법에서는 동일 흡착제로 반복 조작하여 간단하게 분석이 가능하지만 목적 성분에 대해서 정량적으로 탈착이 가능한 용매를 선택하지 않으면 안 된다. 탈착 용매를 선택하는 경우에는 목적 성분의 관능기, 극성 등의 성질, 선택 사용하는 용매의 성질 등을 충분히 고려하고, 경우에 따라서는 혼합 용매를 이용하는 경우도 있다. 측정 농도 Level로써 0.X~Xug/m³ 정도의 분석이 가능하고 비교적 농도가 높은 화합물에 대해서 상당히 유효하다.

4.2 열탈리법

주로 Polymer계 흡착제 등에 대해서 사용되며, 최근에는 일반적으로 가장 많이 이용되고 있다. 포집이 끝난 흡착제에 일정 유량의 청정 Gas를 통과 시키면서 (Purge) 가열하여 흡착제에 포집된 유기 성분을 흡착제로 부터 탈리시킨다. 이 탈리된 유기 성분을 Capillary 등의 모세관에 액체 질소 등의 냉매를 이용하여 농축 재포집하여(우리는 냉매를 사용하지 않고 전기적 냉각으로 하고 있음) 급 가열시켜 분석 Column에 도입 시킨다. 통상 이들은 하나의 장치로 되어 시판되고 있다. 그림 5에 일반적인 모식도를 나타 내었다. 이 전처리 법을 이용한 경우에는 상당히 낮은 Level 의 농도까지 (0.0X, 0.00X ug/m³) 분석이 가능하게 되지만,

보통 측정 Blank에 대해서도 충분히 주의 하지 않으면 안 된다. 측정 Blank의 요인으로써 전처리 장치의 설치 환경, 흡착제의 Conditioning 상태 혹은 농축 장치 자체로부터 발생하는 측정 Blank 등이 있고, 최소 농도 Level의 분석에서는 Technic 을 요한다.

또한 앞에 측정한 시료의 Memory 효과에 대해서도 측정 Blank의 요인이 되는 경우가 많아 주의할 필요가 있다.

더욱이 흡착제에 부착한 수분 등에 대해서도 주의가 요구되며, 측정할때 영향을 미치는 경우가 있다. 다시 말하자면, 이 전처리 법에 있어서도 용매 탈착법과 같이 흡착제로 부터 회수율을 알아 놓는 것이 매우 중요하다.

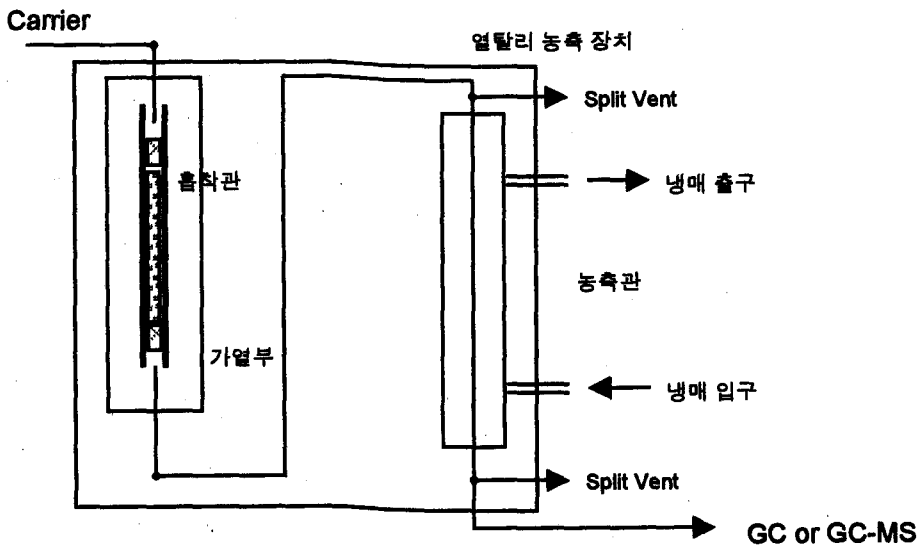


그림 5 열탈리 농축 장치 System

5. 측정 법

GC, GC-MS에 있어서 분리 Column (주로 내경이 작은 Capillary Column)이 필요하게 되지만 분석 Column은 Capillary 내면에 Coating 제(액상)의 종류에 따라서 분리 특성과 사용 온도가 다르고, 분석을 행할 때에는 목적 성분의 성질에 맞게 분리 Column의 선택이 필요하게 된다.

5.1 GC(Gas Chromatography)

GC에서는 정량 분석이 가능하고 통상 검출기로서 FID(수소염 이온화 검출기)와 특수한 성분에 대해서 선택적인 감도를 갖는 FPD 검출기(염광광도 검출기), FTD 검출기(Flame thermionic 검출기), ECD 검출기(Electron Capture 검출기) 등도 있다.

5.2 GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

앞에서 기술한 GC의 검출기로 질량분석체를 이용하는 장치로 고감도의 정량분석을 하는 것 외에 정성분석도 가능하다. 정량분석은 전 Ion Monitoring법 : TIM(Total Ion Monitoring) 법으로 하는 것 외에 선택 Ion Monitoring 법 : SIM (Selected Ion Monitoring) 법에 의하여 고감도로 분석이 가능하다.

정성분석에서는 TIM 법에 의하여 얻어진 Spectrum 으로 부터 Cleanroom 중에 존재하

는 미지 성분의 구조에 관한 정보를 얻어 Mass Spectrum의 Library 검색과 표준 물질의 Mass Spectrum 과 비교에 의해 미지 성분의 구조 추정과 동정을 할 수가 있다.

6. Wafer 표면상의 유기가스 오염평가

여기에서는 유기가스 표면 오염량을 평가하는 것을 목적으로 하여 유기 가스의 오염물질을 균일 농도로 발생시켜 Wafer에 인위적으로 오염시키는 노출 장치와 Wafer에 흡착한 오염물질을 가열탈리 시켜 분석하는 것을 시험 제작하여 Cleanroom 구성 재료로부터 발생하는 Siloxane 화합물(Octamethyl - Cyclotetrasiloxane, D4)을 이용 Wafer 노출 시험을 통하여 표면 흡착량의 경시 변화에 대한 간이적인 평가 방법에 대하여 검토한 결과를 수록하였다.

6.1 실험 방법

6.1.1 강제 오염 장치

시험 제작한 장치의 개요를 그림 6에 나타내었다.

장치는 Glass 재질의 Separable Flask와 Glass 재질의 Desiccator (Siloxane 발생 Chamber 와 Wafer 노출 Chamber)로 구성되어 있다. 회석 시키는 공급 공기는 HEPA Filter 후단에 Chemical Air Filter를 통과시킨 것을 이용하였다.

발생시킨 Siloxane 농도는 증발 표면적으로

제어가 가능하다. 그림 7에 Siloxane의 증발 표면적과 발생농도의 관계를 나타내었다.

건설 후 수년이 경과한 Cleanroom 중 Siloxane농도는 1 ~ 10 ppb 정도라고 말할 수 있다. 실제적으로는 Siloxane 농도가 적은 경우 단시간의 노출로서는 Wafer 면에서 흡착량이 검출되지 않는 경우가 있기 때문에 본 실험에서는 흡착 경향을 알기 위하여 3~4 형 Order의 높은 수~수십ppm의 농도 범위에서 Wafer를 노출시켰다.

6.1.2 가열탈착 장치

시험 제작한 장치의 개요를 그림 8에 나타내었다. Wafer가 들어가는 석영 용기(불활성

가스 도입 구멍부착)과 그것을 가열할 수 있는 전기로로 구성되어 있다.

석영 용기 내에는 불활성 가스(N_2 or He)를 Purge Gas로 흘려 준다. 노출된 Wafer를 석영 용기에 넣어서 일정 시간이 지난 후 온도를 올리기 시작하여 약 $300^\circ C$ 에서 유지시킨다. 불활성 가스로 탈리시킨 유기가스성분을 포집제(Tenax-GR)에 냉각 농축포집한다.

이번에 이용한 장치는 시험 제작한 것이기 때문에 Wafer는 $4 \times 12.5cm$ 로 절단한 것을 사용하였다.

또한 평가에 이용된 Wafer는 RCA 세정을 거쳐 Wafer 표면에 유기물이 부착되지 않는 것을 확인하였다.

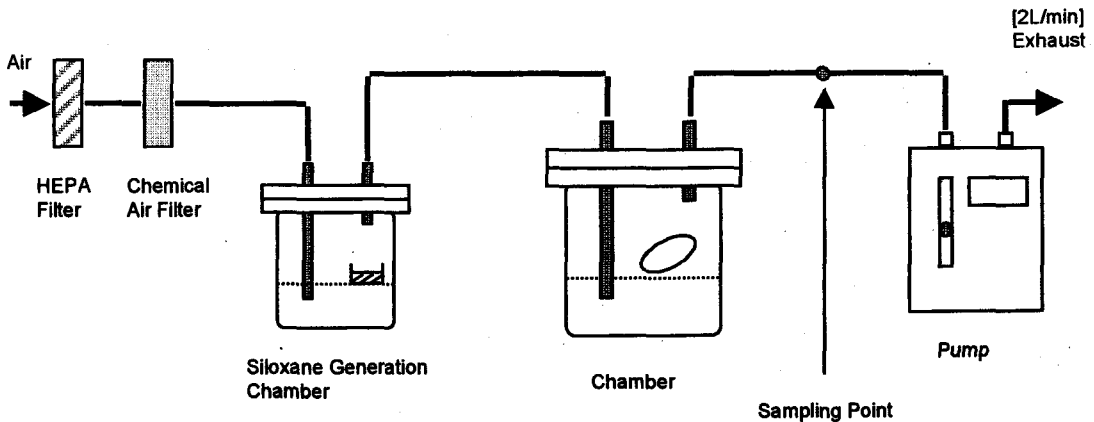


그림 6 Experimental Apparatus for Compulsive Contamination

6.2 Wafer 표면 흡착 유기물의 평가방법

6.2.1 가열 탈착법

그림 6 의 노출 장치 (D4 농도 670 ug/m³)에 방치는 4 x 12.5cm로 절단한 Wafer (1h, 3h, 8h, 24h, 66h)의 표면 흡착 유기 물질을 그림 8 의 가열탈착 장치로 Tenax 포집관에 포집하여, 가열 도입에 의한 GC-MS로 분석하여 Siloxane(D4)의 흡착량 경시 변화를 조사하였다.

6.2.2 용매 채취법

상기 6.2.1과 동시에 방치 4 x 12.5cm로 절단한 Wafer (1h, 3h, 8h, 24h, 66h)의 표면 흡착 유기 물질을 용매(n-Hexane)으로 용출하여 Siloxane (D4)의 흡착량 경시 변화를 조사하였다. 추출은 가열 처리한 청정한 석영 Wool에 용매를 적셔서 Wafer 표면을 구석구석까지 닦아내는 방법으로 실행하였다. 추출에 이용된 석영 Wool은 포집관에 충전 시켜 가열 도입에 의한 GC-MS로 분석하였다.

6.2.3 Si 포집관 법

Silicon Wafer를 파괴하여 포집관에 충전한 것 (이하 Si 포집관이라 칭한다)에 Cleanroom 공기를 흡입포집하는 것으로 인위적으로 Wafer 표면 흡착 유기 물질을 평가할 수 있다고 생각된다.

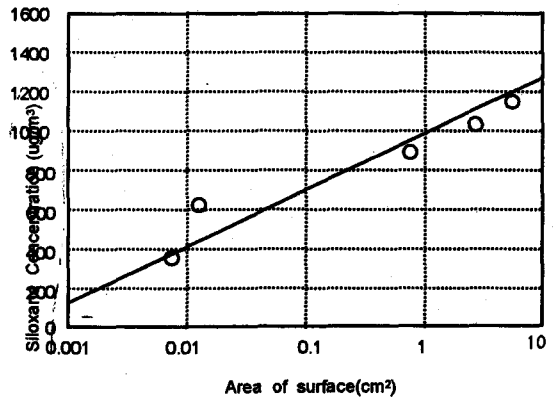


그림 7 Relationship between evaporating area and Siloxane concentration

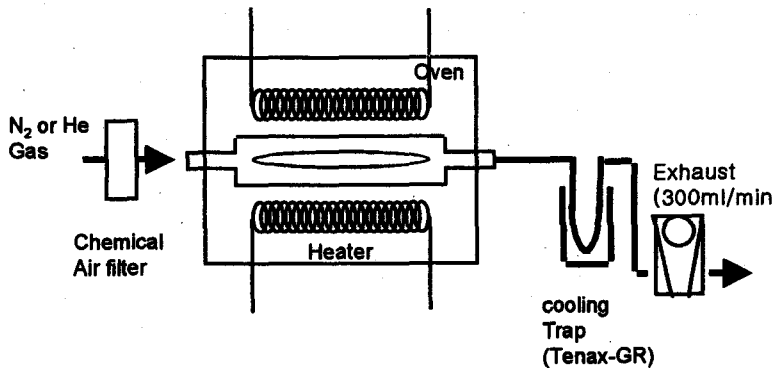


그림 8 Experimental Apparatus for Thermal Desorption

포집전에는 불활성 가스(He)를 통과 시키면서 280℃로 가열하여, 부착하고 있는 유기물을 제거하였다. 그림 6의 Sampling Point에서 Si 포집관(1.8g)에 흡입포집하여 (1L/min x 20min), Siloxane(D4)의 흡착량을 조사하였다. 비교를 위하여 Tenax 포집관 (0.2g)에서도 동일하게 흡입 포집을 하여 분석하였다.

또한 Siloxane의 가열 도입에 의한 분해성을 조사하기 위하여 알고 있는 농도의 Siloxane을 제조하여 가열 도입이 아닌 직접 GC-MS에 도입 분석하였다. 다시 그림 6의 Sampling Point에서 Si 포집관 및 Tenax 포집관의 흡입포집 (1L/min) 시간을 변화 시켜 (10min, 30min, 1h, 24h, 64h, 68h) Siloxane(D4)의 흡착량의 경시 변화를 조사하였다.

6.3 분석 방법

상기의 각종 방법으로 포집한 Sample 을 가열 도입 장치에 의하여 GC-MS에 도입하여 분석하였다. 분석 조건을 표 3에 나타내었다. 정량은 알고 있는 농도의 Siloxane (D4) 표준 물질 (信越化學製)을 이용 검량선을 작성하였다.

6.4 결과 및 고찰

6.4.1 평가 방법의 비교

1) 가열탈착법으로 얻은 Wafer 표면에 흡착한 Siloxane (D4)의 흡착량 경시 변화를 그림 9에 나타내었다. 시험 제작한 가열탈착장치에서는 Wafer 표면

만이 아니고 뒷면에 흡착한 성분도 포집하였지만 앞.뒷면도 세정하여 Clean한 경우 표면, 뒷면에서 흡착유기물질의 흡착량의 크기는 다르지 않다는 것을 확인하였다. Siloxane (D4)의 Wafer 표면 흡착량은 노출 개시 후 8시간 정도까지 증가하고 그후부터는 미량씩 증가된다. 실험에 이용된 Wafer 표면 흡착량은 66시간 동안 약 0.86ng/cm²이 흡착 되었다.

2) 용매 채취법으로 얻은 Wafer 표면에 흡착한 Siloxane (D4)의 흡착량에 대한 경시 변화를 그림 9에 나타내었다. 가열탈착법과 같이 Siloxane의 흡착량은 8시간 정도까지 증가하고 그 후에는 미량씩 증가하였다. 또한 8시간 이상의 검출량이 가열탈착법에 비하여 적었다 이것은 용매로 채취하는 작업의 숙련도와 표면에 흡착하고 있는 유기물을 완전히 전량 탈착시키지 못한 것으로 생각된다. 실제로 Wafer 표면의 채취는 1회만 행하였으며, 수회 채취를 행하는 것이 회수를 증가 가능성이 높다. 66시간에서는 가열탈착법의 검량선에 비하여 약 70% 수준이었다. 이 방법에서 검량선의 정도를 높이기 위해서는 분석의 시료수를 증가시킬 필요가 있다. 이상의 결과로부터 어느 쪽의 평가 방법도 단 시간 노출에서는

검출량의 차이는 없지만 8시간 이상 노출한 경우 용매채취법의 검출량은 가열탈착법의 약 70% 정도 라는 것을 알았다.

에 나타내었다. Si포집관에서는 D4,D5 가 인식되었지만 Tenax 포집관에서는 D3, D4, D5 가 인식 되었다. 게다가 직접도입 한 것은 D4 만 검출되었다. 이상의 결과로 부터 아래 두 가지로 설명할 수가 있다.

표 3. Analysis condition of GC-MS

Injection Temp.	280°C
Detector Temp	280°C
Detector	Quadruple mass spectrometer El ionization
Carrier gas	He at 50ml/min
Capillary column	DB-1 30m×0.25um×0.32mmID
Column oven Temp	50°C Held for 5min 10°C increase per minute 270°C Held for 33 min

- 1) D5는 가열도입시에 포집관에서 탈착할 때 생성될 가능성이 높다. 또한 D3는 흡착능이 높은 Tenax로 부터 가열탈리할 때 생성 할 가능성이 많다.

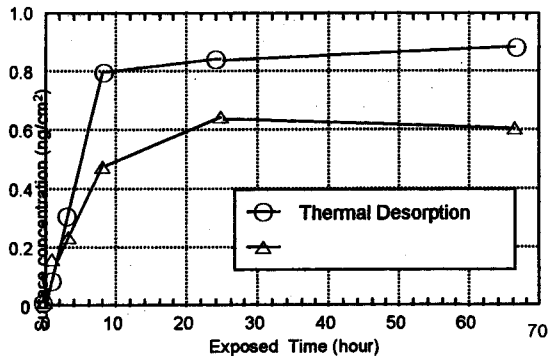


그림 9 Relationship between exposed time and surface concentration of Siloxane

6.4.2 Si 포집관 과 Tenax 포집관의 비교
Si 포집관 중의 Wafer 파괴물의 표면상태는 불 균일한 산화막이 형성되어 있다고 판단은 된다. 실제 Silicon Wafer 표면과는 다르지만 Wafer 표면에 흡착하는 물질을 개략적인 평가는 가능하다고 판단된다.

Si포집관 및 Tenax 포집관에 1 L/min x 20min 흡입포집하여 얻은 Total Ion Chromatogram을 그림 10, 그림 11에 나타냄. 또한 Siloxane 을 가열 도입하지 않고 직접 도입하여 얻은 Total Ion Chromatogram을 그림 12

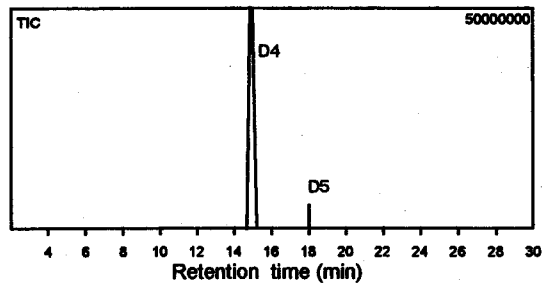


그림 10 TIC of Siloxane with Si wafer adsorbent tube

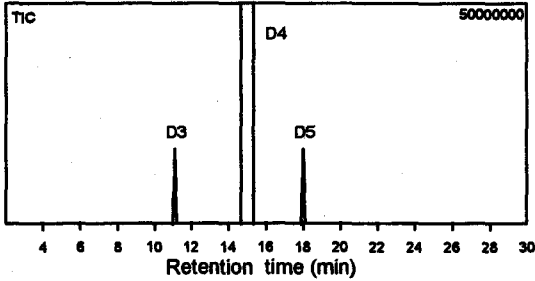


그림 11 TIC of Siloxane with Tenax adsorbent tube

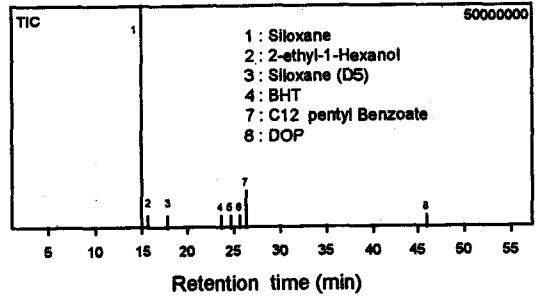


그림 14 TIC of Siloxane with Si wafer adsorbent tube(24hr)

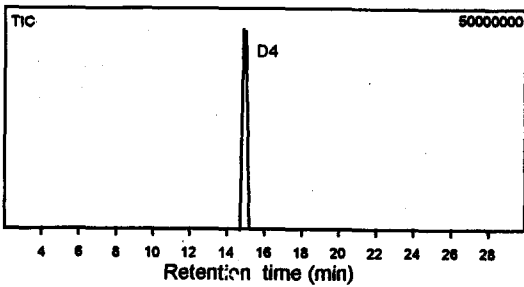


그림 12 TIC of Siloxane with direct injection

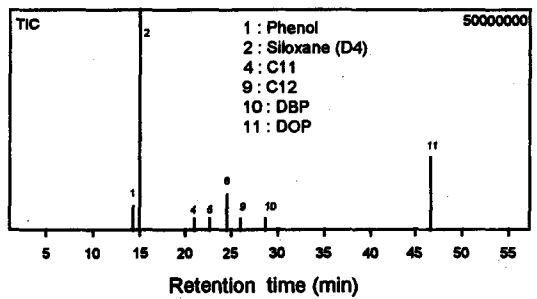


그림 15 TIC of Siloxane with Si wafer adsorbent tube(64hr)

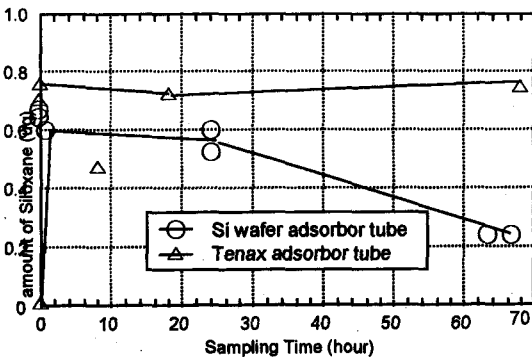


그림 13 Relationship between sampling time and amount of Siloxane

2) Siloxane (D3, D5) 은 초기에 기체 중에 존재할 가능성이 있다. Tenax는 D3, D4, D5전체를 흡착한다. 또한 Si Wafer는 D4, D5은 흡착하지만 Tenax에 비하여 D3은 흡착되지 않는 경향이 있다. 향후 Siloxane 화합물의 흡착, 탈착 메카니즘을 조사할 필요가 있다. Si 포집관 및 Tenax 포집관에 흡착한 Siloxane (D4)의 흡착량의 경시 변화를 그림 13에 나타내었다. 그림 13의 결과로부터 Tenax 포집관은 10min

정도로 흡착량이 포화 되었으며, 그 후 흡착량은 그다지 변화되지 않았다. Tenax 포집관의 최대 흡착량은 38.4 ug/g 이었다. Si포집관은 30 min 정도에서 흡착량이 포화(흡착량은 3.7 ug/g) 되었으며, 그 후 흡착량은 감소하였다. 64h 이 최대 흡착량의 40% 정도가 되는 것을 알았다. Si 포집관의 흡입포집 시간을 변화(24h, 64h) 시킨 결과에 대하여 Total Ion Chromatogram을 그림 14, 그림 15에 나타 내었다. 단시간 포집에서는 검출되지 않았던 2-ethyl-1-Hexanol, BHT, C11~C12, 프탈산화합물을 볼 수가 있었다.

이들로 부터 Siloxane 흡착량의 감소 이유에 대하여 아래와 같이 말할 수 있다. 강제 노출 장치의 공급 공기는 Chemical Air Filter로 유기가스 물질을 제거 하였지만 단시간의 포집에서는 검출되지 않는 미량의 유기 가스 물질이 존재하고 있고, 포집시간이 길게 되면 미량 유기가스 물질이 Wafer 표면에 흡착하여 당초 흡착한 Siloxane 화합물이 탈착된다고 판단이 된다. 특히 프탈산 화합물 (DBP, DOP) 의 흡착량 증가에 따라 Wafer 표면에서는 Siloxane (D4)과 프탈산 화합물의 치환이 일어나고 있는 것으로 판단이 된다.

6.5 맺음말

강제 오염 장치를 시험 제작하여 Siloxane

(D4)의 Wafer 흡착량의 경시 변화를 조사하였다. 또한 표면 흡착량을 평가할 수 있는 간이적인 방법을 검토 하였다. 그 결과 아래와 같은 것들을 알 수가 있었다.

- 1) Siloxane의 Wafer 표면 흡착량은 노출 개시후 8시간 정도까지 증가하고 그 후 미량씩 증가된다. 실험에 이용한 Wafer 표면의 흡착량은 66시간에 약 0.86ng/cm² 이 부착되었다.
- 2) 용매 채취법의 검출량은 가열탈착법의 약 70% 정도였다. 용매 채취법은 작업의 숙련을 요하지만 Wafer 표면 흡착 유기물의 간이적인 평가 방법으로써 적용이 가능하다.
- 3) Si 포집관의 Siloxane (D4) 흡착량은 최대 3.7ug/g 이고, Sampling 시간이 오래 되면 흡착량이 감소한다. 당초 Wafer 표면에 흡착한 Siloxane (D4) 은 기체 중에 미량 존재하는 프탈산화합물의 흡착에 의해 치환된다고 판단된다.

- 참고 문헌 -

- 1) 클린룸 공기 중의 오염물의 분석, 반도체 프로세스 환경에 있어서의 화학오염과 그 대책, REALIZE INC, 1997.10, pp. 206-213
- 2) 기반표면흡착 - 가열탈착법, 클린룸 구성 재료로부터 발생하는 분자상 오염물질의 측정방법지침(안), 일본공기청정협회, 1999. 2, pp. 85-90