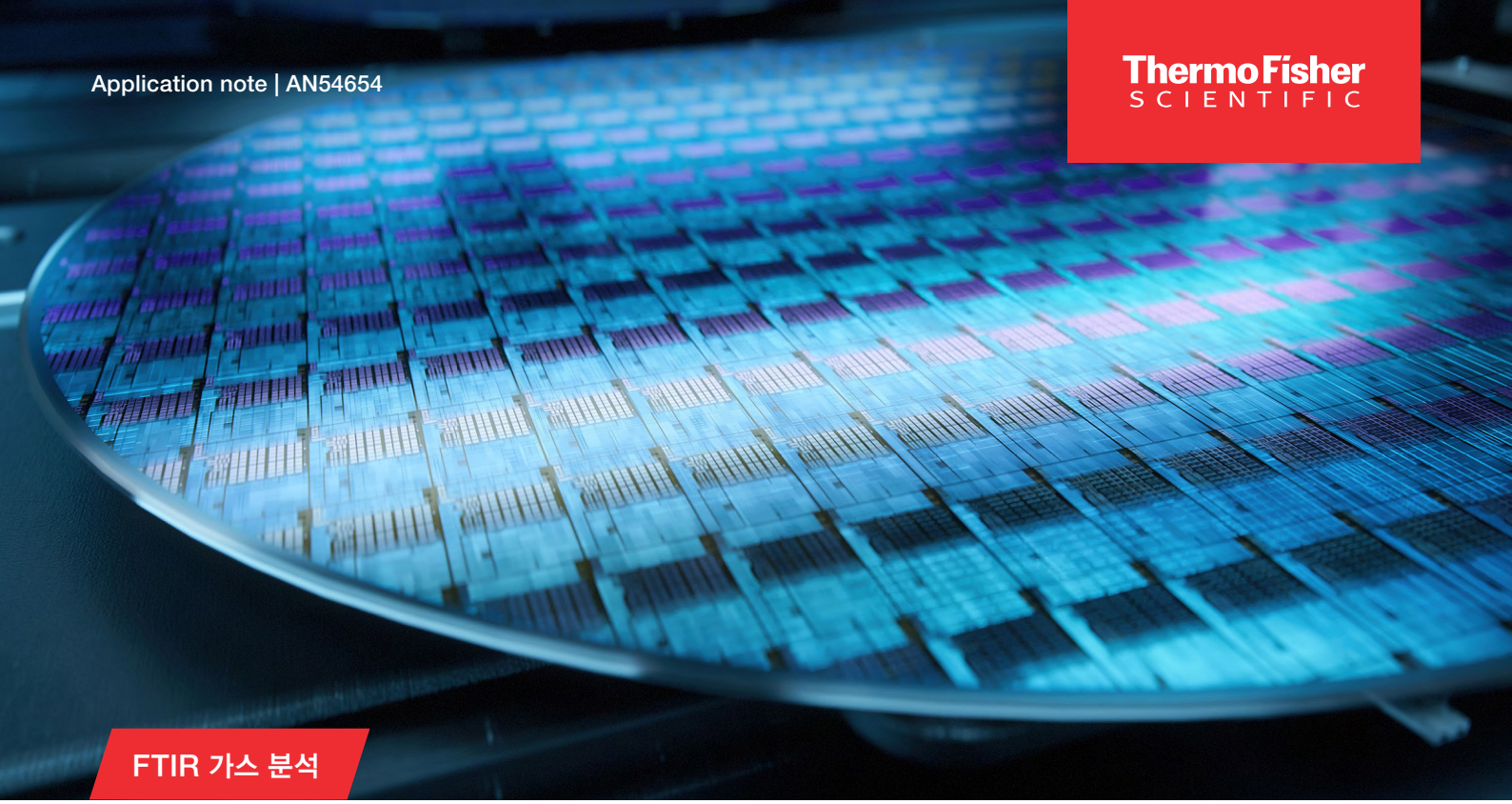
Application note | AN54654



FTIR 가스 분석

반도체 제조 설비에서 배출되는 온실가스의 저감 효율 측정

배경

최근 반도체 산업은 불소화 가스를 반응종으로 사용하는 저온 플라즈마 기술을 이용해 소재를 가공하고 있습니다. 그런데 저온 플라즈마에 사용되는 가스 가운데 일부는 환경에 유해한 영향을 미치는 온실가스(GHG)로 분류되어 있습니다. 특히 주요한 온실가스로는 삼불화질소(NF_3), 테트라플루오르메탄(CF_4), 육불화황(SF_6), 염화메틸렌(CH_2F_2) 등과 같은 불소화 가스가 있는데, 이들 다수는 반응물이거나 에칭 및 화학 증착 등 반도체 웨이퍼 제조 공정 시 그 부산물로 생성되는 경우가 많습니다. 이에, 반도체 제조 공장 (SemiFab)에는 이러한 불소화 가스가 스택 스크러버에 도달하기 전에 제거하고 희석하기 위한 저감 장치가 설치되어 있습니다. 이와 같은 프로세스를 확립해두면 매년 각 시설을 대상으로 온실가스 배출 감사를 요구하는 EPA 규정을 준수할 수 있습니다. 미국 외에 유럽과 아시아의 반도체 제조사들도 유사한 규정을 충족해야 합니다.

당면 과제

저감 프로세스가 효율적으로 작동할 수 있도록 반도체 제조 공장은 선택한 저감 장치(사용을 마친 각 웨이퍼 가공용 툴 당 하나씩 사용)를 점검하여 각 장치가 배기 가스를 스크러버로 방출하기 전에 온실가스를 효과적으로 저감하는지 확인해야 합니다. 각 반도체 공장에 설치된 저감 장치는 수백 개에 달할 수 있으므로 모니터링 프로세스는 정확하고 빨라야 하며(1~2시간), 여러 불소화 종을 동시에 모니터링할 수 있어야 합니다.

대부분의 반도체 공장은 일련의 장치를 활용하여 각 불소화 종에 대한 전반적인 제거 효율을 산출하는 데 필요한 변수를 측정합니다. 이때, 필요한 변수에는 희석 인자(저감 장치로 들어가는 유량과 저감 장치에서 나오는 유량의 전체 비율)가 있습니다. 대부분의 경우, 별도의 적외선 활성 가스 추적기(유량 측정용)를 측정하는 FTIR 외에도 크립톤 가스 추적기와 질량 분석기(유량 측정용)를 사용해야 합니다. 또한 저감 장치의 저감 공정에도 남아 있는 잔류 불소화 가스를 측정하기 위해서는 감도가 더욱 높은 별도의 FTIR이 필요합니다. 입출력 되는 모든 가스의 흐름과 농도를 각각 측정할 수 있는 이런 시스템을 구축할 경우, 공간도 많이 차지할 뿐만 아니라 사용하기도 매우 번거로울 수 있습니다. 대안으로 이러한 모든 작업을 한꺼번에 수행할 수 있는 훨씬 간단하고 통합된 측정 시스템을 마련하면 이런 문제를 깔끔하게 해결할 수 있습니다.

솔루션

Thermo Fisher Scientific은 훨씬 더 간단한 시스템으로 온실가스 저감 기능의 효율성을 측정하는 새로운 솔루션을 개발하였습니다. Thermo Scientific™ 자동 샘플 콘솔(ASC-10™)과 함께 DTGS 디텍터가 장착된 Thermo Scientific™ MAX-iR™ FTIR 가스 분석기를 사용하는 이 시스템은 액화 질소 없이 전체 적외선 스펙트럼 범위(500-5,000cm^{-1})를 모니터링할 수 있습니다. 더불어, ASC-10을 사용하면 추적 적외선 가스의 희석 수준을 결정하여 저감 후 유량을 정확하게 측정할 수 있는데, 이는 기존 시스템에서 사용되었던 크고 비싼 질량 분석기나 크립톤 가스 없이도 사용이 가능한 장점이 있습니다.

온실가스 저감 장치의 효율성을 올바르게 평가하기 위해서는 저감 장치로 공급되는 가스의 성분을 정확하게 분석할 수 있어야 합니다. 유입되는 가스의 농도가 높아 디텍터를 포화시키지않고 선형 영역에서 적외선 흡수 능력을 유지하기 위해서는 광경로(pathlength)가 짧은 가스 셀을 갖춘 두 번째 FTIR이 필요했기 때문에 기존 방법으로는 분석에 어려운 부분이 많았습니다. 문제는 FTIR의 감도였습니다. 온실가스 저감 후(낮은 가스 농도)에 배출되는 가스를 측정하기에는 기존 FTIR의 감도가 너무 떨어져서 광경로가 훨씬 더 긴 다른 FTIR이 필요했습니다. 새로 구성한 ASC-10으로는 온실가스 저감 이전에 정확한 희석 수준을 유지하는 동시에 저감 후 배출 가스를 직접 측정할 수 있었습니다. 이 방식을 사용하면서 2개나 필요하던 FTIR도 1개로 줄이고 질량 분석기 없이 간단하고 콤팩트하면서도 필요한 기능은 모두 갖춘 시스템을 마련할 수 있게 되었습니다.

프로세스 작동 원리

A. ASC-10에는 100% 추적 가스 실린더가 설치되어 있는데, 유량은 질량 유량 제어기(MFC)를 통해 정밀하게 제어됩니다. 가스 샘플은 저감 장치(그림 1의 C지점)와 샘플링 프로브(일반적으로 온실가스가 저감된 배기의 중심부를 향해 설치한 스테인리스 스틸 튜브) 바로 뒤에 주입되는데, 이때 샘플링 프로브는 주입 지점(그림 1의 D 지점)을 기준으로 최소 3~4피트 앞선 지점에 있어야 합니다. 이런 구성은 저감 장치에서 나오는 희석된 배기 가스와 추적 가스가 섞일 수 있도록 하기 위한 것입니다. 추적 가스 공급 및 수집용 액세서리(곡선형 튜브 프로브)의 이러한 배치는 추적 가스의 층류 및 층화를 방지하여 실제 주변 농도를 잘못 판독하는 문제를 예방하는 데 큰 도움이 됩니다. 결과 농도를 측정하고 이 값을 100%(즉, 1,000,000ppm)로 비율화 하면 저감 장치에서 나오는 총 체적 유량(TVF_{out})을 계산할 수 있는 스케일링 계수를 얻을 수 있습니다.

B. 유사한 방식으로, 클린룸에서 작업자가 설정한 에칭 스테이션과 같은 업스트림 툴의 정확한 유량을 사용하면 저감 장치(TVF_{in})로 유입되는 총 체적 유량도 측정이 가능합니다. 이번에도 100% 추적 가스가 툴(그림 1의 A지점)에 사용되며, 수집(또는 샘플링) 프로브는 이제 러핑(roughing) 펌프 뒤, 저감 장치 앞에 자리잡고 있어야 합니다(그림 1의 B지점). 희석 가스를 측정할 때 사용되는 원리는 TVF_{in}을 산출하는 데 필요한 데이터를 제공합니다.

C. 이런 유량이 측정되면 희석 계수(DF), 즉 TVF_{out}/TVF_{in} 비율을 계산하기에 충분한 데이터를 확보할 수 있습니다. 저감 장치 내에서 추가 가스 저감이 이루어지지 않는 경우, 이는 가스 내에서 희석을 통해 직접적으로 온실가스 농도의 자연적인 감소를 유발합니다.

D. 희석 계수(DF)에 저감 단위 별 가스 저감 계수를 곱하면 얻을 수 있는 전체 저감 효율을 판단하려면 저감 오븐 전후에 각 온실 가스의 전체 농도를 측정해야 합니다. 앞서 언급한 바와 같이, 저감 전후 가스 농도는 수백(또는 수천) ppm까지 다양할 수 있으므로 저감 전 수준을 측정 가능한 범위로 만들기 위해서는 희석이 사용됩니다. 이런 희석은 ASC-10의 기능을 활용하여 독특한 방식으로 수행됩니다.

저감 전 농도는 일반적으로 온실가스의 매우 약한 적외선 대역을 사용하여 직접 측정됩니다. 그런 다음 ASC-10은 90% 희석 또는 다이렉트 스트림의 1/10 농도 수준을 제공하는 희석 질소를 주입하게 됩니다. 정확한 희석 수준은 온실가스 농도를 관찰하면서 1:10 농도에 도달하면 프로브 유량을 조절하여 정확히 설정할 수 있습니다. 이런 희석을 통해 FTIR 교정 방법은 저감 후 배출 가스의 농도를 추정하는 데 사용된 동일한 비포화(non-saturating) 흡수 밴드(신호)를 통해 더 강하거나 덜 간섭되는 다른 방법을 사용하여 가스 농도를 측정하도록 설정할 수 있습니다.

요약하면, 저감 전 농도(그림 1의 B지점)의 정확히 1/10을 샘플링하는 프로브와 저감 후 농도(그림 1의 D지점)를 직접 샘플링하는 프로브가 있습니다. 이 두 프로브를 번갈아 사용하면 단일 FTIR 장비를 통해 얻은 데이터를 사용하여 저감 전후 온실가스 농도를 순서대로 측정하고 단일 교정 방식을 사용하여 처리할 수 있습니다. 저감 전 농도(C_i)와 저감 후 농도(C_o)를 측정하고 산출된 희석 계수(DF)를 사용했을 때, 저감 장치의 특정 저감 효율(DRE)은 다음과 같이 계산해 볼 수 있습니다:

$$DRE(\%) = \left[1 - \frac{(C_o * DF)}{C_i}\right] * 100$$

이 방식은 저감 분석 프로세스를 훨씬 더 빠르고(1~1.5시간) 간단하게(3개가 아닌 하나의 시스템) 추진할 수 있는 방식입니다.

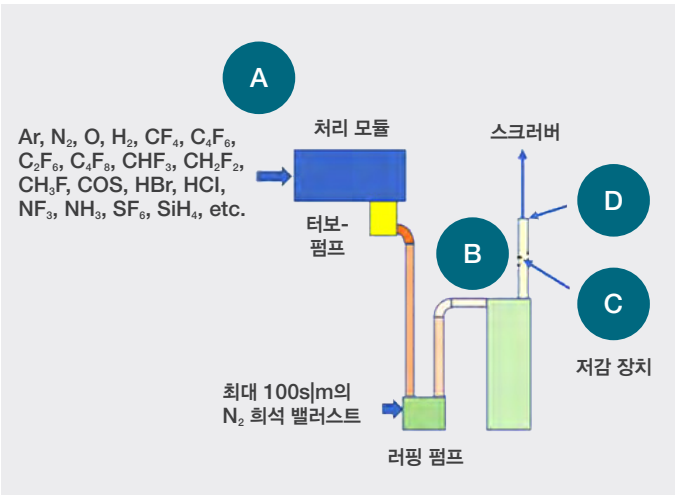


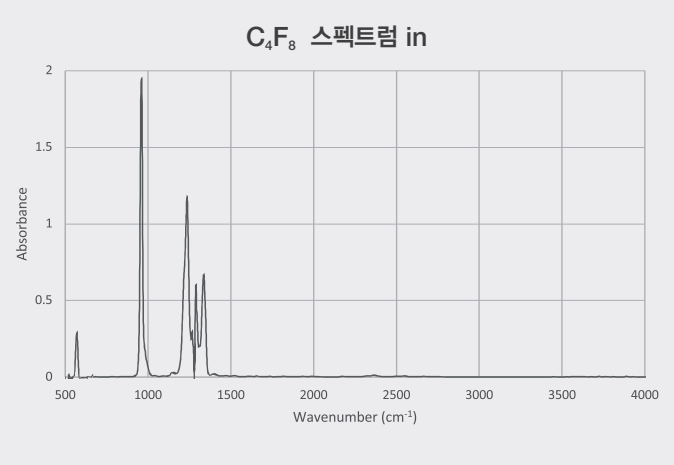
그림 1: 저감 시스템의 레이아웃

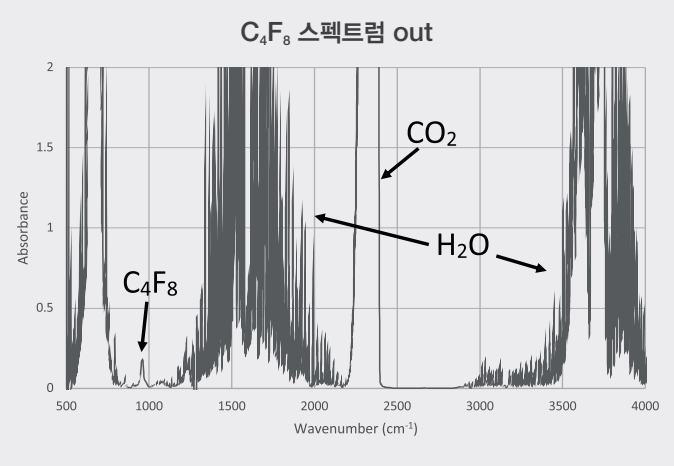
결과

저감도 측정을 통해 얻은 결과의 예시를 살펴보도록 하겠습니다. 아래를 보면, MAX-iR/ASC-10 시스템으로 측정한 퍼플루오로사이클로부탄(C_4F_8)에 대한 결과 스펙트럼이 있습니다. 'C_4F_8 in'으로 표시된 스펙트럼은 에칭 툴에서 나오는 C_4F_8 저감 이전의 샘플을 사용한 것입니다. 단, 앞서 언급했듯이 해당 샘플은 스펙트럼이 요구되는 규모에 맞출 수 있도록 농도를 1:10으로 희석한 것입니다.

정량화 영역으로는 960cm^{-1} 지점이 사용되었습니다.

관찰된 평균은 입력 농도 기준 C_i = 854.5ppm이었습니다(10배 스케일업 후). 공기 희석으로 인해 물과 이산화탄소 스펙트럼이 큰 'C_4F_8 out'으로 표시된 저감 이후 샘플에 동일한 방식을 사용하면 C_o = 7.92ppm의 평균값이 측정됩니다. 희석 계수는 (a), (b)단계에서 추적 가스로 CF_4를 사용하여 DF = 9.75로 결정되었습니다. 이에, 해당 계수를 이전 방정식에 대입하면 저감 효율은 91%로 계산됩니다. 동일한 방식을 활용할 경우, 관심 있는 모든 온실가스의 스펙트럼을 측정하고 저감 효율을 계산할 수 있습니다. DRE 값은 테스트 중에 C_4F_6의 경우에는 98%를 초과하는 높은 값부터, CF_4의 경우에는 17%의 낮은 값까지 범위가 넓은 것으로 나타났습니다.



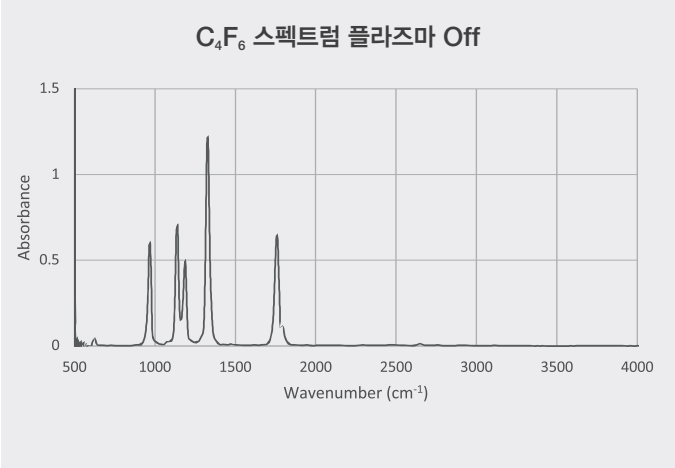


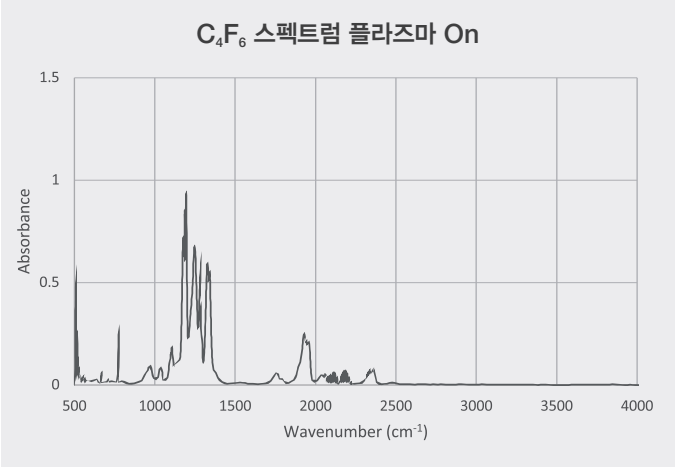
플라즈마 부산물

해당 연구를 통해 얻은 또 다른 데이터 세트로는 표준 에칭 혼합물을 사용한 플라즈마 작업 중의 부산물 측정값이 있습니다. 이 경우, C_4F_6, O_2 및 Ar이 혼합된 플라즈마가 꺼지고(off) 켜지(on)는 사이클이 관찰되었는데, 플라즈마가 꺼졌을 때의 C_4F_6 스펙트럼이 기록되어 무슨 일이 일어났는지 명확하게 파악할 수 있었습니다. 놀랍게도 C_4F_6은 최대 700ppm으로 분석되었습니다.

이후, 플라즈마 사이클이 도는 동안 스펙트럼이 기록되었으며, 이는 반응물과 새로운 생성물 종의 복잡한 혼합을 파악하는 데 큰 도움이 되었습니다.

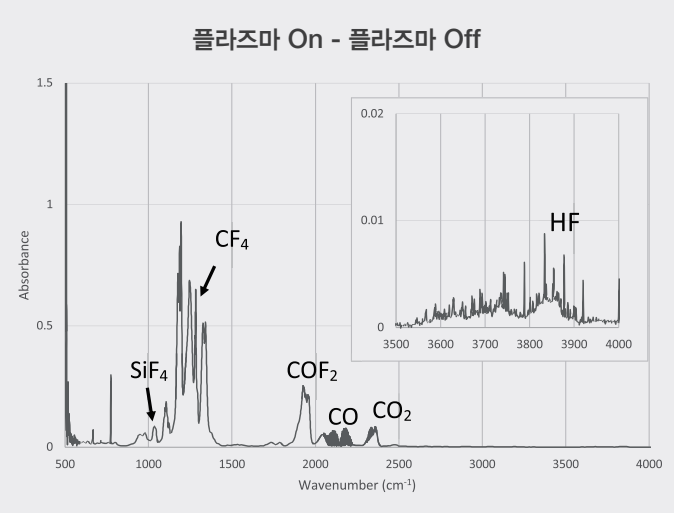
순수 반응물(플라즈마 off)과 반응 혼합물(플라즈마 on)의 스펙트럼은 모두 아래에 표시되어 있습니다. 에칭 공정을 통해 생성된 반응물의 디콘볼루션 및 식별을 돕기 위한 용도로는 Thermo Scientific™ MAX-Acquisition™ 자동화 소프트웨어 기능이 사용되었으며, 플라즈마 On 스펙트럼에서 C_4F_6의 정량적 측정값을 빼고 플라즈마에서 생성된 물질이 확인되었습니다. 이때, 이 소프트웨어를 사용하면 분석을 할 때 전체 플라즈마 Off C_4F_6 스펙트럼을 플라즈마의 구성 요소로 삽입할 수 있습니다.

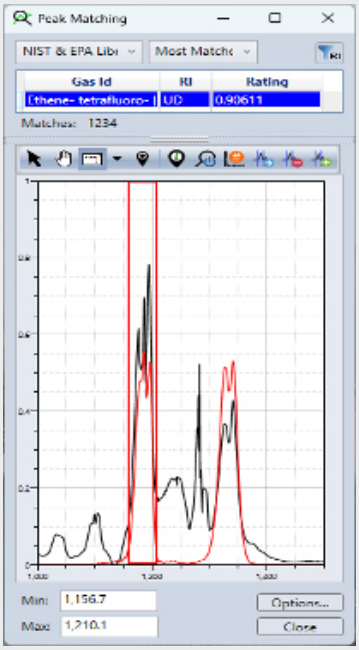




생성물 스펙트럼에는 CO 및 CO_2와 같은 몇 가지 일반적인 화합물이 포함되어 있었습니다. 또한, 성분의 가짓수가 제한적이었음에도 불구하고 3,800 ~ 4,000cm^{-1}의 스펙트럼 구역에는 HF가 확실히 존재하는 것으로 나타났습니다. 이때, 발견된 다른 종은 COF_2, CF_4, SiF_4 및 C_2F_6였습니다.

확인된 모든 종에서 스펙트럼 기여도를 제거해 보니 두 가지(약 1,170cm^{-1} 및 1,345cm^{-1})가 남았는데, 이번에 사용한 방법(소프트웨어가 감지하고 정량화 할 가능성이 있는 가스 목록을 사용하는 방법)으로는 식별이 불가능합니다. 더불어, 미확인 구역을 선택하고 NIST/EPA 기체상 데이터베이스에 대한 글로벌 검색을 수행하기 위해 피크 매칭 도구를 사용하여 확장된 검색이 수행되었습니다. 결과는 다음 페이지에 정리되어 있습니다. 특히, 누락된 성분은 에칭 공정에 사용되는 테트라플루오로에틸렌(C_2F_4)인 것으로 확인되었습니다.





결론 요약

- 최근에는 사용법이 더욱 간단하고 부피가 작은 단일 FTIR 기반 시스템을 이용해 반도체 공장의 저감 장치가 보여주는 탄화불소 온실가스의 저감 효율 측정할 수 있게 되었습니다. 이는 고객이 사용할 수 있는 더 빠르고 저렴하며 쉬운 툴을 만드는 데 큰 도움이 됩니다.
- 동일한 시스템은 플라즈마 에칭 공정에서 에칭 툴의 공정용 가스와 반응성 부산물을 직접 모니터링하는 기능도 갖추고 있습니다.
- MAX Acquisition 자동화 소프트웨어는 분석이 완료된 스펙트럼 내에서 알려지지 않은 특징을 감지하고 특성화하여 에칭 공정에 대한 보다 완전한 분석 데이터를 제공함으로써 부가적인 가치를 제공합니다.

더 자세한 정보는 **thermofisher.com/maxir** 에서 확인하세요

Thermo Fisher Scientific 써모피셔사이언티픽코리아 주식회사
서울시 강남구 광평로 281 수서 오피스빌딩 10층, 06349 | 대표번호 : 1661-9555

연구 용도 전용. 진단 목적으로 사용 금지. 인증 현황 정보는 홈페이지(thermofisher.com/certifications)에서 확인하세요.
© 2023 Thermo Fisher Scientific Inc. 불허복제. 모든 상표는 별도 명시되어 있지 않는 한 Thermo Fisher Scientific과 그 자회사의 소유 자산입니다.
AN54654 08/23