

논문 2011-48SD-5-2

# 반도체 공정용 기능수의 용해오존 분해장치에 관한 연구

## ( A Study on Dissolved Ozone Decomposer in Ozonated Water for Semiconductor Process )

문 세 호\*, 채 상 훈\*\*, 손 영 수\*\*\*

( Se-Ho Moon, Sang-Hoon Chai, and Young Su Son )

### 요 약

반도체 및 LCD 세정공정에 사용된 오존수 속의 용해오존을 분해할 수 있는 시스템을 개발함으로써 향후 고성능-저가격의 반도체, LCD PR 박리 및 세정 공정에 적용할 수 있는 핵심 공정기술을 확보하였다. 이 기술을 적용하면 반도체 웨이퍼 및 LCD 평판의 PR 박리 세정 공정을 보다 빠르고 저렴한 비용으로 수행할 수 있으므로 반도체 및 LCD 공정 생산성의 향상을 꾀할 수 있다.

### Abstract

We have developed dissolved ozone decompose system in the used ozonated water for the semiconductor and LCD fabrication processes, which will be base of obtaining core process technology in the high performance, low price semiconductor and LCD fabrications. Using this technology, it is possible for the semiconductor wafer and LCD planer to process more rapid and chip, and productivity will be improved.

**Keywords :** 오존, 분해 장치, 광분해, 촉매, 반도체 공정, 기능수

## I. 서 론

반도체 디바이스 및 LCD의 제조 생산에 있어서 제조 공정 중 발생할 수 있는 오염에 의한 불량과 제조 생산성을 저해하는 오염원을 효과적으로 제거하기 위하여 많은 기술이 개발되어 왔다. 개발된 기술 중에는 대량생산에 따른 생산성 향상을 위하여 화학적 세정 방법이 오염 제거 방법으로 주로 사용되고 있다. 이러한 화학적 오염 제거 방법은 화학 약액을 다량 사용하

게 된다. 화학 약액은 폐수의 배출을 수반하여 환경 처리 비용 부담으로 작용하게 되므로 환경 비용이 생산 코스트에 반영되어 반도체 및 LCD 제품 가격에 고비용 요소로써 반영될 뿐만 아니라, 반도체 제조 시설에 대한 주변 환경에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 최근에는 친환경 요소와 생산성 증가 목적을 동시에 만족시키려는 노력으로서 기능수 세정(cleaning) 방법이 개발되고 있다. 기능수 세정법은 반도체 공정용 초순수(DI: de-Ionized water)에 가스를 용해하는 방법으로써 제조되며, 수소 용해 기능수와 오존 용해 기능수가 개발되어 적용 범위를 넓혀가고 있다. 오존(ozone: O<sub>3</sub>) 용해 기능수(오존수)는 전기분해법 또는 코로나 방전법으로 생성된 가스 상태의 오존을 반도체 공정용 초순수에 용해시켜 제조한다. 오존은 산소의 동소체로서 삼원자 산소의 형태로 존재하며 강력한 산화제로서 사용된다. 물리적 용해법에 의하여 세정 용수로 만들어진 오존수는 기상 오존 상태로 존재 할 때 보다 강력한 산화제

\* 학생회원, \*\* 평생회원-교신저자,  
호서대학교 전자공학과  
(Dept. of Electronics Engineering,  
Hoseo University)

\*\*\* 정회원, 한국기계연구원 나노융합시스템연구본부  
(Nano Convergence System Research Dept., KIMM)

※ 본 연구는 산업기술연구회 및 한국기계연구원의 그린에너지 기기 양산화 기술지원센터 구축사업의 과제로 수행하였음.

접수일자 : 2010년10월27일, 수정완료일 : 2011년4월12일

로서 작용함으로써 반도체 및 LCD 공정에서 산성 세척액의 대체용 세정수로 사용된다. 오존수는 황산과수 세정법(SPM: sulfuric peroxide method)의 대체 물질로서 유기 오염의 세정과 감광막 (PR: photo resist)의 박리(strip) 세정 용액으로 적용된다.<sup>[1~4]</sup>

오존수는 강력한 산화력으로 인하여 일정한 반감기(half life time)를 갖는다고 알려져 있다. 사용된 세정수에 용해되어 있는 오존은 상온 상태에서 일정한 시간이 지나면 비교적 빠르게 붕괴되어 산소로 환원되는 특징이 있지만, 강력한 산화력으로 인하여 배출 배수관을 부식시킬 우려가 있다. 기존 공정수의 배수 관로는 헹굼(rinse)용수 및 알칼리성과 산성 배수에 적합하도록 내화학성 재질로 구성되어 있으나, 오존에 견디는 내오존성 재질로 보기 어렵다. 또한 황산을 비롯한 초산계 물질과 혼합될 경우에는 산화력이 더욱 상승하여 부식을 가속화시킬 수 있으며, 기본적으로 오존수는 대부분의 내산성 금속뿐만 아니라 PVC, PP, PE, PET를 포함하는 대부분의 고분자 수지류를 부식시킬 수 있다. 내오존성 재료로서는 퀴츠(quartz)계열의 글라스, PFA, PTFE를 포함하는 불소수지류만이 반도체 및 LCD 공정용 내오존성 재질로서 사용 가능하다고 알려져 있다. 이들 재료는 대부분 고가의 제품으로서 제한적으로 접합부 구성 디바이스로 사용된다. 그러나 대량 배수 관계의 구성재에 적용할 때는 대량 소모되므로 고비용이 소요되어 적용 곤란하다. 따라서 강력한 산화제로서 오존수의 사용량 증가와 함께 오존 용해 기능수의 용존 오존을 산소로 환원시켜 중성수로서 배출할 필요가 있다.

본 연구에서는 자외선(UV) 분해법에 촉매법을 병행한 효과적인 용존 오존 제거 장치를 개발하고자 한다.

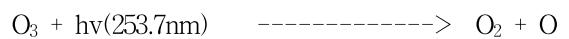
## II. 오존 기능수에 의한 각종 공정

반도체 및 LCD 제조 공정에서 환경 친화적 공정으로서, 생산성을 높이고 작업자의 안전을 증진시킬 수 있는 공법으로서 오존수를 사용이 확대되고 있다. 그러나 적절한 분해 방법이 개발되지 않았기 때문에 오존수를 사용한 후에는 일정시간 지연 배출시켜 오존수의 자연 붕괴 시간을 확보하기 위한 저류조를 운영하거나, 화학 약품에 의한 화학적 중화 반응 후 배출함으로써 저해화 또는 무해화하는 방법으로 처리하고 있다. 이러한 방법은 사용 후 신속한 배출을 저해할 뿐만 아니라 비용의 상승을 가져오고 있으나 적절한 기술을 적용한

장비는 아직까지는 개발되지 않은 상태이다. 현재까지 알려진 오존의 분해 촉진 방법은 크게 열분해법, 탈기 후 기상 오존 분해법, 촉매 분해법, UV 분해법 등이 있다. 이들의 특징 및 장단점을 간단히 기술하면 다음과 같다.

- 열분해법 : 350℃ 이상 고열에서 붕괴, 산소화 변환  
장점 : 구조간단  
단점 : 고에너지가 소요되어 대량생산에 부적합
- 탈기 후 기상 오존 분해법 : 수중 용해 오존의 감압, 탈기 후 기상오존의 배출 또는 분해  
장점 : 탈기된 오존 재이용 가능  
단점 : 고가의 감압시설 필요, 기상오존 분해시설 별도 필요
- 촉매 분해법 : TiO<sub>2</sub>계 또는 MnO<sub>2</sub>계 촉매사용  
장점 : 간단하고 저렴  
단점 : 표면오염 시 급격한 성능 감소, 화학용액 혼합 시에 사용 곤란
- UV 분해법 : 186 또는 254nm 중심 파장을 이용  
장점 : 분해 성능 조절용이  
단점 : 광이 도달하지 않은 부분은 미분해

알려진 방법 가운데 가장 효율적인 UV에 의한 오존 분해 시스템의 반응 메카니즘은 다음과 같이 표시 된다.



시스템에서 기능수 내의 오존에 자외선을 조사하면 오존이 자외선을 흡수하여 광분해 과정이 직접적으로 일어난다. 오존의 자외선 조사 후 생성 물질로서는 산소 분자와 산소 원자가 생성된다. 산소 원자는 또 다른 산소 원자와 결합하여 산소 분자로 안정화된다. 이때 자외선 에너지로부터의 전자파의 몰(mol)당 에너지 E는 파장 λ와 다음과 같은 관계가 있다.

$$E = N h c / \lambda \times 10^5 [KJ \cdot mol^{-1}]$$

h: 프랑크 정수(6.626×10<sup>-34</sup> J·Sec)  
c: 광속 (2.998×10<sup>10</sup>cm·Sec<sup>-1</sup>)  
λ: 파장 (cm)  
N: 아보가드로 정수(6.022×10<sup>23</sup>mol<sup>-1</sup>)

사용되는 자외선은 주로 184.9nm와 253.7nm의 파장을 가지며, 자외선의 몰당 에너지는 다음과 같다.

$$E = \frac{6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10}}{1849 \text{ or } 2537} \times 10^5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}$$

$$= 647 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} (184.9 \mu\text{m}) \text{ or}$$

$$= 472 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} (253.7 \mu\text{m})$$

산소원자, 또는 산소 분자의 결합은 표 1에 나타나고 있는 결합에너지 보다 강한 에너지를 조사하게 되면 자외선 고유의 광분해 에너지와, 라디칼과 함께 분해 반응이 이루어진다. 결과적으로 대부분의 오존은 배출 기능수로부터 제거된다. 그러나 UV에 의한 오존 분해법은 광원으로부터 멀리 떨어진 부분에 존재하는 오존은 자외선이 도달하지 않기 때문에 분해가 안 될 가능성이 있다.

본 연구에서는 이러한 UV 분해법의 문제점을 개선하기 위하여 UV와 촉매를 병행한 오존 분해 방법을 개발하고자 한다.

### III. 오존 분해 장치의 구성

그림 1은 오존 세정장치 설비의 개요를 나타낸 것이다. 외부에서 공급된 초순수와 오존 발생기에 의해 만들어진 오존은 오존용해 기능수 생성장치에 의해 오존수로 만들어지며, 오존수는 기능수 세정장치에 공급되어 세정공정에 사용된다. 사용된 오존수는 수중오존 제거장치 즉, 오존 분해장치로 이송되어 불필요한 오존이 분해된다. 본 연구에서 개발한 오존 분해장치는 그림에서 수중오존 제거장치에 해당하며, 그림 2와 같은 구조

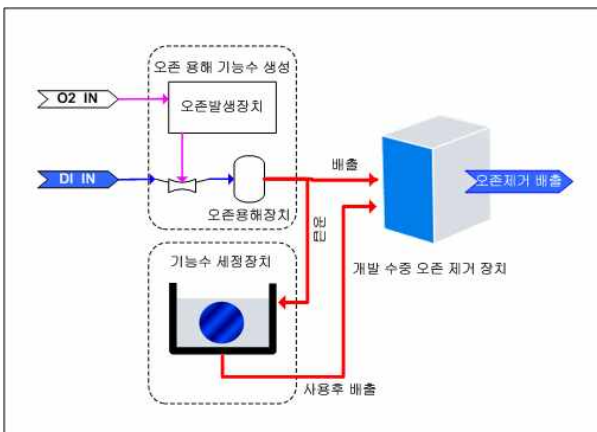


그림 1. 오존 세정장치의 개요  
Fig. 1. Ozone cleaning system.

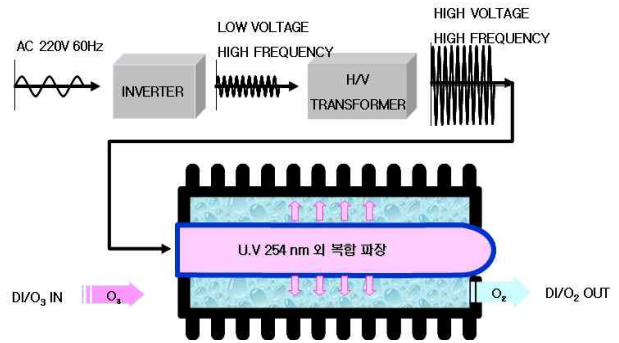


그림 2. 오존 분해장치 구성도  
Fig. 2. Structure of ozone decomposer.



그림 3. 오존 분해장치 구조  
Fig. 3. Ozone decompose system.

표 1. 화학결합 에너지  
Table 1. Chemical bonding energy.

분자결합	결합에너지(KJ/mol)
O-O	138.9
O=O	490.4
O-H	426.8

로 이루어진다. UV 램프에는 인버터와 고압트랜스를 통해 고주파 고전압이 공급되며, 오존수가 흐르는 관로 속에 UV 램프가 설치되어 오존수 속의 오존을 직접 분해한다. 그림 3은 전체 시스템을 나타낸 것으로서 왼쪽으로부터 오존분해장치, 기능수 세정장치(cleaning bath), 오존용해 기능수 생성장치(ozonated DI water generator)로 이루어져 있다. 시험용 시스템을 구성함에 있어서 오존용해 기능수의 생성 장치로부터 10~20ppm의 오존 용해수를 생성하여 세정을 한다고 가정하였으며, 생성된 오존수를 오존 분해장치에 통과시켜 투입 전후의 오존 용해 농도의 변화량을 측정하였다. 오존분해를 위한 시험기의 UV 램프는 253.7nm(UV-C)

의 파장 및 136 $\mu$ W/cm<sup>2</sup> 조도를 기본으로 하며, 오존수가 통과하는 공간은 스텐리스 스틸로 제작하여 최대 20 LPM(litter per minute)의 오존수를 적용할 수 있게 하였다. 또한 시험에 적용된 장비는 초기 설계에서는 촉매 적용 방법을 외장형으로 설계 하였으나 효율을 높이기 위하여 관로 속에 UV 램프와 동시 내장형으로 변경하였으며, 그림 4와 같이 오존 반응 셀(cell) 상부와 하부에 투명한 창을 장착하여 실험 상황을 관찰하기 위한 관찰 창의 기능을 하도록 개량하였다.

그림 5에서 왼쪽은 티타늄(Ti)계 광촉매, 오른쪽은 망간(Mn)계 일반촉매로써 입자 크기는 각각 2mm, 4mm( $\pm$ 20%)이다. 본 실험에서는 광원으로부터 거리가 먼 지점에 촉매를 위치시키기 위하여 UV 램프로부터 가장 멀리 떨어진 관로의 내측 벽면에 촉매를 장착하였다. 오존수 생성장치는 오존접촉기(ozone contactor)라고

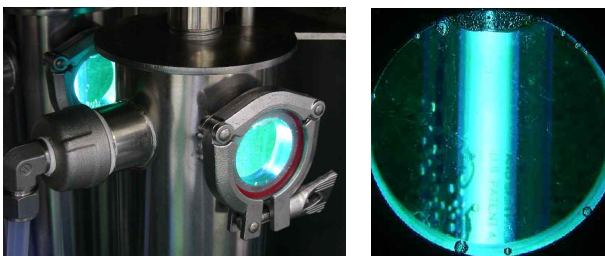


그림 4. 오존 분해장치의 관찰 창  
Fig. 4. Window of ozone decomposer.



그림 5. 적용 촉매 (좌: 제올라이트계 우:망간계)  
Fig. 5. Catalysts(left: Zeolight, right: Manganese)

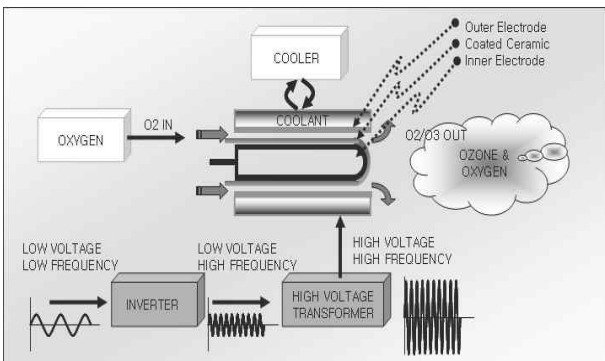


그림 6. 오존가스 발생장치의 구성  
Fig. 6. Structure of ozone gas generator.

도 하며, 최대 80ppm의 오존수를 약 100 LPM까지 공급할 수 있다. 실제 실험에서는 탁도 0, 온도 18 $^{\circ}$ C인 순수(DI water)를 이용하여 농도 20ppm인 오존수를 생성한 후 10 또는 20 LPM에 해당하는 양을 시험기로 공급하였다. 오존가스 발생은 고순도 산소가스를 원료로 하는 고주파 고전압 코로나 방전에 의한 오존 발생장치(ozone generator)를 이용하였다. 그림 6은 본 실험에서 사용한 오존가스 발생장치 나타낸 것이다.

#### IV. 실험 결과 및 분석

본 시험은 세 가지 방법으로 진행하였다. 첫째, UV 조사법에 의한 단일 메카니즘으로 수중 오존 분해 시험을 하였다. 본 연구에서는 UV 광화학 반응에 의한 오존의 붕괴를 유도 하는 것을 기본으로 한다. 따라서 UV 조사를 통한 단일 붕괴 방법에 의한 시험을 가장 먼저 진행 하였다. 둘째, UV 조사법과 병행하여 UV를 도와서 광화학 반응을 활성화시킬 수 있는 Ti계 광촉매를 오존 분해장치 관로에 투입하여 효과를 시험하도록 하였다. 즉, UV 조사법과 더불어 광촉매에 의한 광화학 반응의 활성화도 증가 효과를 보기 위한 실험을 하였다. 셋째, UV 조사법과 Mn계 일반촉매를 병용하는 시험을 진행하였다. Mn계 촉매는 기상오존의 제거를 위하여 개발되었다. 기상 오존은 Mn계 촉매와 접촉하면 발생기 산소의 유리 속도를 증가시켜 오존의 붕괴를 촉진시킨다. Mn계 촉매는 본 과제의 주요 오존 붕괴 요소인 자외선과는 아무 상호 작용이 없다. 그러나 UV를 사용할 경우에는 광원으로부터 멀리 떨어진 곳에서는 광도의 저하에 의한 손실을 피할 수 없으므로, 광원으로부터 멀리 떨어져 광도의 저하가 일어나는 위치에서 광원 없이 작용 할 수 있는 Mn계 촉매를 배치함으로써 Mn계 촉매의 부수적인 효과를 관찰하는 실험을 수행하였다. 그 결과 각각의 방법에 의한 결과는 다음과 같이 나타났다.

##### 1. UV 단독에 의한 수중 오존 제거

그림 7과 표 2는 UV 단독에 의한 오존수중 오존 제거 상태를 나타낸 결과로써 10LPM의 조건에서 0.51ppm, 94.9%의 제거율을 보이고 있다. 오존배출 기준치가 1.0ppm이하이므로 만족한 결과라 할 수 있으나 대량으로 오존수를 사용하는 경우는 문제가 될 수 있다.

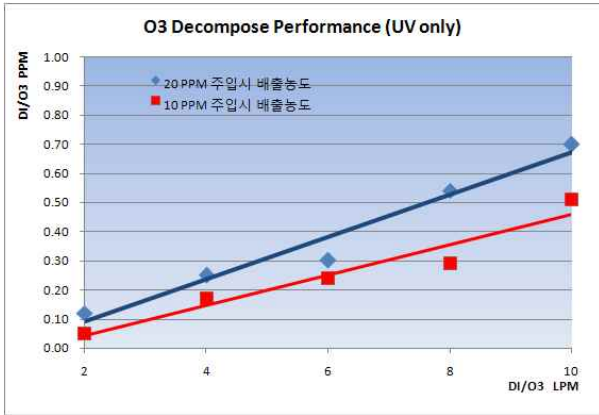


그림 7. UV 단독에 의한 수중 오존 제거  
Fig. 7. Ozone decomposition by UV only.

표 2. UV 단독 오존수 분해 데이터  
Table 2. Ozone decomposition data by UV only.

오존수 주입량 (LPM)	20 PPM 주입시 배출 농도		10 PPM 주입시 배출 농도	
	농도(ppm)	제거율 (%)	농도 (ppm)	제거율 (%)
2	0.12	99.40	0.05	99.50
4	0.25	98.75	0.17	98.30
6	0.30	98.50	0.24	97.60
8	0.54	97.30	0.29	97.10
10	0.70	96.50	0.51	94.90

2. UV+Ti계 광촉매에 의한 수중 오존 제거

그림 8과 표 3은 UV+Ti계 광촉매 병용에 의한 수중 오존 제거 결과를 나타낸 것으로써 10LPM의 조건에서 0.32ppm, 96.8%의 제거율을 보이고 있다. 이 결과는 UV 단독에 의한 수중 오존제거보다는 광촉매의 오존 분해효과가 더해진 개선된 결과라 볼 수 있다.

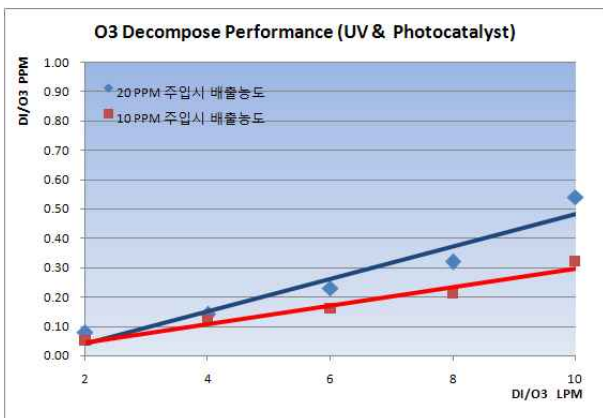


그림 8. UV+Ti계 광촉매에 의한 수중 오존 제거  
Fig. 8. Ozone decomposition by UV+TiO2.

표 3. UV+Ti계 광촉매 오존수 분해 데이터  
Table 3. Ozone decomposition data by UV+TiO2.

오존수 주입량 (LPM)	20 PPM 주입시 배출 농도		10 PPM 주입시 배출 농도	
	농도 (ppm)	제거율 (%)	농도 (ppm)	제거율 (%)
2	0.08	99.60	0.05	99.50
4	0.14	99.30	0.12	98.80
6	0.23	98.85	0.16	98.40
8	0.32	98.40	0.21	97.90
10	0.54	97.30	0.32	96.80

3. UV + Mn계 촉매 의한 수중 오존 제거

그림 9와 표 4는 UV+Mn계 촉매 의한 수중 오존 제거 결과를 나타낸 것으로써 10LPM의 조건에서 0.21ppm, 97.9%의 제거율을 보이고 있다. 이 결과는 오존 제거방법 중 가장 좋은 결과라 볼 수 있다. 이것은 UV 램프 측, 광원으로부터 가까운 부분은 UV에 의해 대부분의 오존이 분해되며, 광원으로부터 멀리 떨어져서 광이 잘 미치지 못하는 관로의 벽면 부근에는 Ti계 광촉매보다 오존을 직접 분해하는 Mn계 일반촉매가 더 효과적인 특성을 나타내기 때문으로 풀이된다.

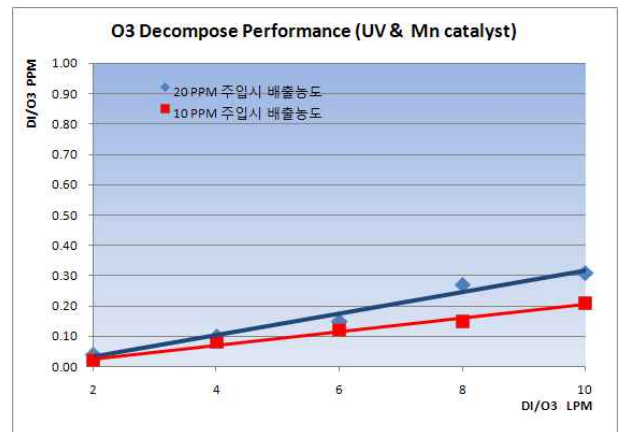


그림 9. UV+Mn계 촉매에 의한 수중 오존 제거  
Fig. 9. Ozone decomposition by UV+MnO2.

표 4. UV+Mn계 분해 촉매 오존수 분해 데이터  
Table 4. Ozone decomposition data by UV+ MnO2.

오존수 주입량 (LPM)	20 PPM 주입시 배출 농도		10 PPM 주입시 배출 농도	
	농도(ppm)	제거율 (%)	농도 (ppm)	제거율 (%)
2	0.04	99.80	0.02	99.80
4	0.10	99.50	0.08	99.20
6	0.15	99.25	0.12	98.80
8	0.27	98.65	0.15	98.50
10	0.31	98.45	0.21	97.90

V. 결 론

UV 광원에 의한 수중 오존의 분해는 90%이상의 제거 효과가 입증 되었으며, 특히 망간계 촉매 병용 시험에서는 제거율 98%에 가까운 더욱 향상된 제거 성능을 보였다. 이는 광원에서 가까운 곳에서는 UV에 의해 대부분의 오존이 분해되며, 광원으로부터 멀리 떨어진 광이 미치지 못하는 장소에서는 Mn계 일반촉매가 우수한 잔류오존 분해 특성을 나타내기 때문이다. UV와 촉매의 병용은 AOP(advanced oxidation process) 방법의 한 종류로써, 기존의 기능수 적용의 최대 단점 이던 고비용 설비를 저비용 화하여 기능수 적용을 확대 시킬 수 있을 것으로 예상된다. 이 기술이 개발됨으로써 친환경 정밀 세정 분야의 기능수 세정법 적용을 촉진 시킬 수 있는 기반이 확보되었으며, 현재 진행 중인 초미세 반도체 공정의 정밀 세정 기술의 해법으로도 적용될 수 있다. 이 방법으로 오존수 세정을 확대 적용한다면 화학 약액의 사용 역제를 통한 수입 대체 효과도 기대할 수 있다.

참 고 문 헌

[1] 김한성, 차안정, 배재흠, 이호열, 이명진, 박병덕, “수계/준수계 세정제의 개발 및 전자부품세정공정 적용연구”, Clean Technolgy, 제10권 제2호, 61-72 쪽, 2004년 10월.  
 [2] 채상훈, 손영수, “오존수를 이용한 감광막 제거 공정에 관한 연구”, 전기전자재료학회 논문지, 제17권 제11호, 1143-1148쪽, 2004년 11월.  
 [3] 손영수, 채상훈, “PR 제거공정 적용을 위한 오존수 생성기술 연구”, 전자공학회 논문지, 제41권 SD편 제12호, 13-19쪽, 2004년 12월.  
 [4] 문세호, 채상훈, “반도체/LCD PR 제거용 EC의 재이용 기술에 관한 연구”, 전자공학회 논문지, 제46권 SD편 제10호, 25-30쪽, 2009년 10월.

저 자 소 개



문 세 호(학생회원)  
 1992년 호서대학교 컴퓨터공학과 학사 졸업  
 2003년 호서대학교 컴퓨터공학과 석사 졸업  
 2007년~호서대학교 전자공학과 박사과정

1993년 12월~1999년 2월 케이씨텍(주) 연구소  
 1999년 3월~현재 오존웍스(주) 대표이사  
 2007년~현재 사단법인 오존협회 부회장  
 <주관심분야 : 반도체 공정장비, 오존시스템 설계, 의료용 전자기기>



손 영 수(정회원)  
 1982년 동국대학교 전자공학과 학사 졸업  
 1984년 동국대학교 전자공학과 석사 졸업  
 1996년 동국대학교 전자공학과 박사 졸업

1989년~현재 한국기계연구원 책임연구원  
 <주관심 분야 : 태양전지 공정기술, 고효율 그린 세정기술, 초정밀 기계>



채 상 훈(평생회원)-교신저자  
 1981년 경북대학교 전자공학과 학사 졸업  
 1983년 부산대학교 전자공학과 석사 졸업  
 1992년 부산대학교 전자공학과 박사 졸업

1983년~1997년 한국전자통신연구원 반도체연구단  
 2004년~2006년 University of Florida 연구교수  
 1997년 9월~현재 호서대학교 전자공학과 교수  
 <주관심 분야 : RF 아날로그/혼합형 ASIC 설계, 전력소자 및 태양전지, 반도체 신공정>