

## 반도체 제조 공정에서의 환경 유해성 배출물 절감 기술 동향

이 현주, 이 종협  
청정기술 연구센터 (ERC)  
서울대학교 응용화학부

(1998년 2월 15일 접수, 1998년 7월 9일 채택)

### Waste Minimization Technology Trends in Semiconductor Industries

*Hyunjoo Lee and Jongheop Yi\**

*Department of Chemical Engineering, Seoul National University*

#### 요 약

반도체 산업은 각종 전자기기의 발달로 급격히 성장하였으며 현재는 우리 나라에서도 반도체 산업이 경제에서 큰 비중을 차지하고 있다. 국내외의 환경규제와 환경에 대한 대중의 관심이 높아지면서, 반도체 공정의 안전한 관리와 환경유해성 물질의 배출억제를 위하여 반도체 산업에서의 청정기술의 개발이 시급한 과제가 되고 있다. 청정기술이란 근본적으로 환경유해성 오염물질을 배출하지 않는 기술을 의미하나 이는 지금까지 개발된 기술로는 거의 불가능하다. 따라서 공정 내에서부터 환경유해물질의 배출을 최소화하는 기술도 청정기술의 범위에 포함시킨다. 반도체 공정은 연속적인 화학공정들로 구성되어 있으며 그 과정에서 많은 종류의 환경유해성 오염물질이 배출될 수 있다. 반도체 공정에서 발생하는 오염물질들은 기상 형태의 배가스, 액상 형태의 폐수, 폐기물의 세 가지 형태로 나누어 볼 수 있다. 기상의 오염물질을 억제하기 위한 기술로는 오염물질만을 선택적으로 파괴하거나 오염물질만을 농축하여 공정 내에서 재활용하는 방법, 또는 오염을 유발하는 물질 대신 이를 대체할 수 있는 환경에 안전한 물질을 개발하는 방법 등이 있다. 액상의 오염물질을 저감시키는 기술로는 공정의 최적화를 통하여 오염물질의 양을 최소화하는 방법과 유독한 물질로 구성된 원료를 대체하는 방법 등이 있다. 또한 근본적인 오염원을 제거하기 위하여 화학물질의 사용량 자체를 줄이거나 기상을 이용한 세정 시스템 등의 방법을 사용하는 것도 연구중이다.

**ABSTRACT :** Recently, semiconductor industry has grown rapidly because of the large demand for electronic devices and equipment. The semiconductor industries have also played an important role on the economic growth in Korea. As the environmental regulations become strict, the proper environmental management and the well-developed waste minimization technologies in semiconductor industries are two of urgent problems to be solved. The semiconductor manufacturing process consists of a series of continuous chemical processes, such as cleaning, oxidation, diffusion, photolithography, etching and film deposition. During the processes, various environmentally hazardous wastes are produced. The wastes may be classified as wastewater, gaseous pollutants, and solid wastes. For waste minimization, the substitution of raw materials and process optimization techniques are used, while the selective destruction technologies of toxic chemicals contained in the wastes have been reported. Also, new technologies have been developed for source reduction and waste reduction, such as reduction of toxic chemical use and substitution of hazardous liquids with gaseous reactants or solvent.

## 1. 서론

반도체 산업은 각종 전자기기의 발달로 급격히 증가하였으며 현재 우리나라에서도 반도체 산업이 한국 경제에 큰 비중을 차지하고 있다. 세계 반도체 설비시장의 규모는 1997년 현재 약 277억불에 이르고 있으며 2000년에는 약 377억불까지 성장할 전망이다. 국내반도체 장비 시장규모를 보더라도 1M DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 장비수요액수가 10억불, 4M DRAM이 30억불, 16M DRAM이 60억불 정도로 추산되고 반도체 설비시장의 규모가 대단히 큼을 알 수 있다[1].

일반적으로 반도체 제조 공정은 세정공정, 확산공정, 사진 감광 및 형성공정, 식각공정, 증착공정 등 일련의 화학공정으로 이루어져 있다. 각각의 공정기술에 대한 자세한 내용은 많은 참고문헌에 나와 있다(예를 들어, Yazdani 등 [2]). 반도체 제품의 우수한 경제성을 확보하는 기술적인 방법으로 이와 같은 연속적인 화학공정의 효율성을 높이고 생산되는 웨이퍼의 수율을 높이는 화학공정의 최적화 등은 필수적이다. 뿐만 아니라, 반도체 제조공정에는 다양한 종류의 환경유해성 용매와 제품의 원료로서 많은 화학물질을 사용하고 있다. 이는 환경유해성 화학물질의 관리가 대단히 중요하며, 동시에 반도체 공정이 많은 오염물질을 배출할 수 있다는 것을 의미한다. 실제로 반도체 공정은 수천 톤의 폐수처리로 골치를 앓고 있으며(IBM Burlington, U.S.A.의 경우 폐수 방출량은 2000톤/년 정도이다) 대기로 방출되는 기상의 오염물질도 심각한 문제가 되고 있다.

1992년 브라질의 리오데자네이루에서 열린 '리오 회의'에서는 '지속가능한 개발' (Environmentally Sound Sustainable Development)을 지구환경질서의 원칙으로 선언한 바 있으며 선진국을 중심으로 하여 국제무역기구(WTO)나 유엔환경기구(UNEP), 그리고 환경관련 국제협약을 통하여 국제무역과 환경문제를 연계시키려는 노력을 계속하고 있다. 이러한 상황에서 국제적으로는 반도체 산업의 여러 청정기술들이 개발되고 있으며 이는 반도체 기업들간의 자료 교환과 기업, 대학의 산학 연구를 통하여 이루어지고 있다. 이러한 청정기술들은 실제로 공정의 최적화와 대체 시스템 개발 등을 통하여 여러 기업

들의 공정의 경제적 효율성을 향상시켜 온 것으로 보고되고 있다([3]-[5]).

일반적으로 청정기술의 정의는 여러 가지가 있다. 가장 엄격한 의미에서의 청정기술이란 '폐기물 로써의 부산물이 발생되지 않는 새로운 원료 또는 새로운 공정기술(Source reduction)'을 의미하나, 기존의 기술로는 이를 달성하기가 대단히 어렵다. 따라서, '공정 중 발생된 부산물을 재이용하여 공정에 재사용하는 원천적 폐기물 감소기술(In-process recycling, Out-of-process recycling, Off-site recycling) 까지도 청정기술의 범위에 포함시키는 것이 일반적인 추세이다(Allen과 Rosselot, [6]).

본 논문에서는 반도체 공정을 개략적으로 살펴보고 발생하는 환경 오염 발생 물질을 기상과 액상으로 구분하여 각각의 환경유해성 배출물질 처리에 대하여 실용화되었거나 연구되고 있는 기술을 소개하고자 한다.

## 2. 반도체 공정

반도체 제조는 EGS(Electro-Grade Silicon, 불순물이  $10^6$  이하)의 실리콘 단결정을 만드는 단계부터 시작한다. 모래나 규사를 정제하여 고순도의 실리콘을 만든 후 이러한 실리콘으로 실린더 모양의 단결정봉을 만드는데 이때 이 봉의 회전속도나 당기는 속도 등에 따라 다양한 크기의 실리콘 단결정봉을 만들 수 있다. 이러한 단결정봉을 원형으로 절단하여 웨이퍼(wafer)를 만드는데 대략 1인치의 길이로 28개의 웨이퍼를 만들 수 있다(Gilles and Loehr [7]). 또한 단결정 봉의 크기에 따라 웨이퍼의 직경은 3인치에서 9인치까지 다양한 크기가 있다.

이렇게 제조된 웨이퍼 위에 세정공정(Cleaning), 산화공정(Oxidation), 확산공정(Diffusion), 사진 감광 및 형성 공정(Photolithography), 식각공정(Etching), 증착공정(Film deposition) 등의 연속적인 화학공정을 통하여 복잡한 전기회로도가 그려지게 된다. 이 웨이퍼를 다시 사각형 모양으로 자른 것이 소위 '마이크로칩'이며 이것은 '반도체'로 불리기도 한다.

보통 집적회로(Integrated circuit, 이하 IC)는 생산된 반도체의 전류의 소통방식에 따라 금속-산화물 반도체(Metal-oxide-semiconductor, MOS)와 쌍극반도체(Bipolar)로 나뉘어지며 그 단면구조가 Fig. 1과

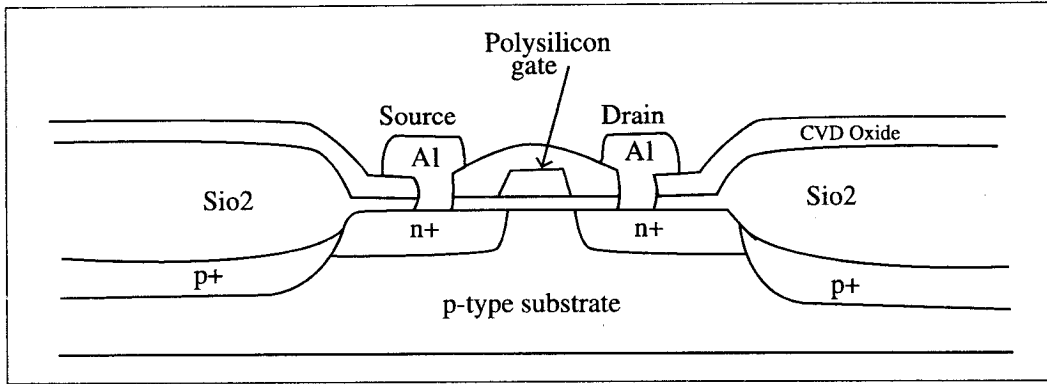


Fig. 1. Cross structure of NMOS transistor. (Jaeger [8])

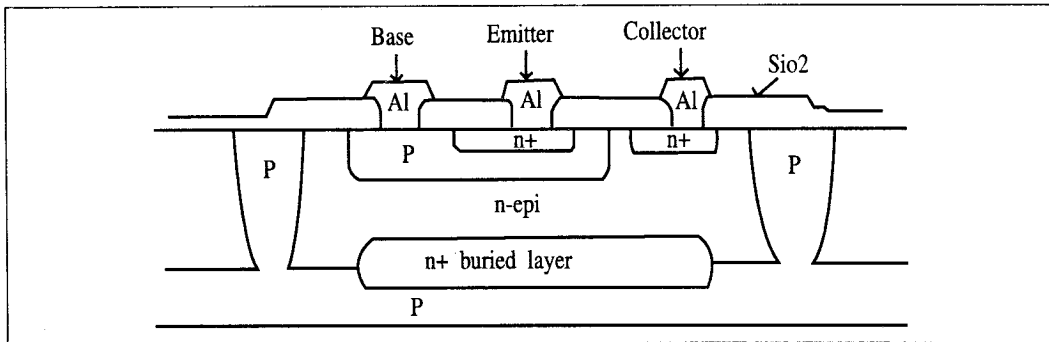


Fig. 2. Cross structure of bipolar transistor. (Jaeger [8])

이러한 IC의 일반적인 제조공정을 Fig. 3에 나타내었다.

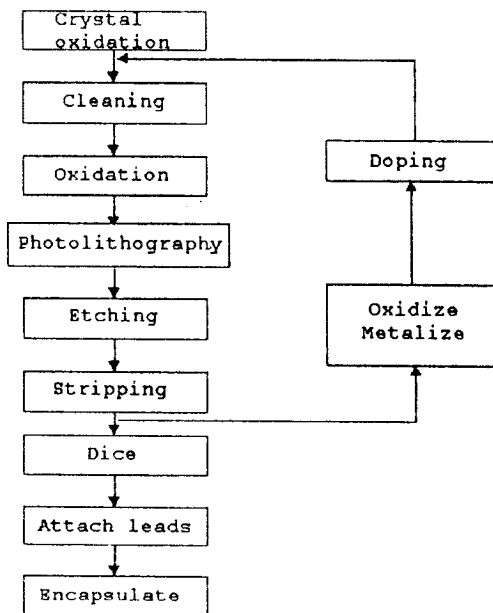


Fig. 3. Semiconductor manufacturing process design. (Gilles and Loehr [7])

### 3. 환경 유해성 물질 배출원 및 종류

앞 절에서 간략히 서술한 바와 같이 반도체 제조 공정은 실리콘을 높은 온도(1000-1200°C)로 산화하여 얻어진  $SiO_2$ 를 원료로 사용하여, 그 표면에 회로를 집적하는 연속적인 화학공정으로 이루어져 있다. 따라서 사용되는 화학물질은 이러한 산화물을 부식시킬 수 있는 더 큰 환원력을 갖는 물질이어야 한다. 이러한 화학물질은 대부분 커다란 환경유해성을 갖고 있다. 각각의 반도체 공정에서 발생하는 오염물질에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

#### 3.1. 공정에 따른 오염물질

##### ① 산화공정

산소와 반응하여 실리콘 웨이퍼 표면을 산화시킴으로써  $SiO_2$ 를 얻는 공정이다.  $SiO_2$ 막은 성능이 좋은 전기 절연체이며 불순물을 확산시킬 때 이를 막는 일종의 벽처럼 작용하기도 한다. 이 과정에서 생성될 수 있는 오염물질은  $SiO_2$ , HF, 세척용 물 등이 있다.

### ② 사진 감광 및 형성 공정

이 공정은 웨이퍼 위에 매우 정확한 패턴을 형성하는 공정이다. 이 공정에 앞서 반도체 웨이퍼는 유기고분자를 포함하는 포토레지스트(photoresist)로 코팅된다. 포토레지스트는 빛에 노출되면 그 성질이 변화하므로 특정한 용매를 사용하면 빛에 노출된 부분을 제외하고는 제거할 수 있다. 이 공정은 특히 오염물질을 많이 배출하는 공정인데 포토레지스트 용매로 사용되는 isoprene rubber, orthoiazo-ketone, 크실렌, 할로젠을 포함하지 않는 탄화수소와 같은 유기용매, 포토레지스트가 웨이퍼에 잘 붙도록 하는데 사용하는 Hexamethyldislane (HMDS), 부식제 등이 이 공정에서 배출되는 오염물질이다.

### ③ 식각공정

이 공정은 포토레지스트에 의하여 덮여지지 않은 부분의 웨이퍼를 녹여내는 단계로 불순물을 도핑하기 위하여 필요하다.  $SiO_2$ 나 금속을 제거하기 위하여 산이 사용되므로 황산, 염산, 불산, 인산, 크롬산 또는 이의 혼합물이 오염물질로 배출된다.

### ④ 도핑공정

불순물을 특정 영역에 주입시키는 도핑공정은 확산이나 이온 주입 등을 통하여 이루어진다. 이 공정에서는 arsenic, antimony, phosphorus, arsenic, diborane과 같은 고체 폐기물이나 펌프 오일 등의 오염물질이 발생된다.

### ⑤ 금속화공정 (Metallization)

이 공정은 IC를 서로 연결하기 위하여 복잡한 패턴의 금속을 웨이퍼 위에 증착시키는 단계이다. 이 공정에서의 오염물질은 중금속과 산 등이 있다.

### ⑥ 세정공정

웨이퍼 표면의 고순도의 청결을 유지하기 위하여 세정공정이 사용된다. 이 공정에서는 웨이퍼를 산, 산화제, 증류수, 알칼리 세척제, 용매 등으로 세척한다. 용매로는 끓는 트리클로로에틸렌(TCE)나 1,1,2-트리클로로-1,2,2-트리플루오로에탄(CFC-113)등이 사용되는데 웨이퍼를 이러한 용매에 담귀 입자나 이온, 분자 등을 제거한다. 사용되는 여러 가지 용액들이 오염물질이 된다.

이와 같은 반도체 제조 공정에서 배출 또는 발생하는 폐기물의 종류로는 크게 대기로 방출되는 배가스와 수질오염원으로 작용할 수 있는 공정 폐

기액으로 구분될 수 있으며, 배가스는 그 특성에 따라 가연성 배가스, 산성배가스, 특수배가스 등으로 구분할 수 있다.

### 3.2. 배가스 배출원

Table 1에 나타난 바와 같은 반도체 제조 공정으로부터의 배출가스 중 현재 연구가 가장 활발히 진행중인 것들은 다음과 같이 크게 세가지로 구분될 수 있다.

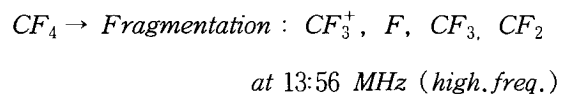
<Table 1> Gaseous pollutants and the treatment in semiconductor manufacturing process

Effluent gas	Process	Composite	Treatment
1. Combustible	EPI, CVD	$SiCl_4$ , $SiH_2Cl_2$ , $SiH_4$ , $HCl$ , $PH_3$ , $H_2$	Incineration
2. Acid	Pretreatment, etching, Diffusion-Oxidation	$HCl$ , $HF$ , $H_2SO_4$ , $POCl_3$ , $BBr_3$ , $O_2$	Wet treatment by scrubber  Disposal after immobilization of precipitation bed
3. Specific gas	Ion-implantation, Diffusion	$AsH_3$ , $AsCl_3$ etc.	
4. Organic	Photoresist	Trichlene, Acetone, Xylene, Alcohol etc.	Incineration
5. Thermal	Diffusion, Oxidation, CVD, EPI	air	Thermal Exchange

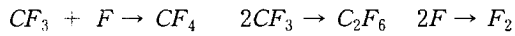
#### ① PFCs (PerFluorinated Compounds)

PFC의 종류로는  $C_2F_6$ ,  $CF_4$ ,  $NF_3$ ,  $SF_6$ ,  $CHF_3$  등이 있으며 이들은 주로 플라즈마(Plasma)를 이용한 식각공정에서 발생하거나 화학증착 및 세정공정에서 사용된다.

플라즈마에 의한 식각 과정을 살펴보면 다음과 같다.



이러한 과정을 거쳐 파쇄된 원자나 분자, 이온들의 백열(glow discharge)상태를 플라즈마라 한다. 이 원자들이 재결합하여 PFCs가 생성된다.



이러한 PFCs는 지구온난화 현상의 원인으로 알려져 있다.

② 휘발성 유기 화합물 (Volatile Organic Compounds, VOCs)

주로 각종 휘발성 유기용매에서 발생하며 이러한 것들로는 아세톤, 아이소프로판올, 메탄올 등이 있다. 이들은 직접적으로 인체로 해로울 뿐만 아니라, 대기 중에 방출되어  $NO_x$ 와 결합하여 오존을

형성시키는 물질로 알려져 있다.

③ 기타

기타 유해물질로서 염화수소, 염소와 같은 부식성 기체와 암모니아, 실란(silane), 알신(arsine), 디보레인(diborane), 포스핀(phosphine) 등을 들 수 있다.

3.3. 폐수 배출원

Table 2에는 반도체 제조 공정에서 발생하는 폐액의 조성과 기초 처리법을 나타내었다.

<Table 2> Wastewaters and the treatment in semiconductor manufacturing process

Wastewater	Process	Composite	Treatment
1. Fluoric	Pretreatment Etching	$HF, NH_4F, NaF$ $H_3PO_4, H_2O_2$	$Ca(OH)_2$ addition, Precipitation, Ion exchange
2. Acid-Base	Pretreatment Etching	$HNO_3, H_2SO_4,$ $H_3PO_4$	pH adjustment, $Ca(OH)_2$ addition, Ion exchange
3. Organic	Photoresist	Methanol, Isopropylalcohol, Xylene, Trichlene, Various surfactant etc.	Activated carbon, Biological treatment
4. Hydrogen peroxidic	Pretreatment Etching	$H_2O_2, NH_4OH, HF$	Neutralization, Activated carbon treatment, UV irradiation

반도체 산업에서 생산되는 일반적인 유독성 폐수는 각각의 공정에서 거의 모두 사용되는 린스용 DI(deionized) 용수, 각 공정의 장치를 닦아낸 용수, 웨이퍼를 닦아내는데 사용되는 폐산과 폐염기, 금속염 등에서 발생하며 위의 표에서 언급한 폐액들이

외에도 할로겐 폐액, 비할로겐 폐액, 금속을 함유하고 있는 폐액, 포토레지스트 등이 있다.

많은 공정에서 폐수가 발생하지만 가장 대표적으로 대규모의 용매를 사용하는 공정이 wet wafer 세정 공정이다. 이 공정은 Table 3과 같다.

<Table 3> Silicon wafer cleaning procedure (Jaeger, [8])

A. Solvent removal

1. Immerse in boiling trichloroethylene(TCE) for 3 min.
2. Immerse in boiling acetone for 3min.
3. Immerse n boiling methyl alcohol for 3min.
4. Wash in DI(deionized) water for 3 min.

B. Removal of remaining organic/ion contaminants

1. Immerse in 5:1:1 of  $H_2O-NH_4OH-H_2O_2$  solution. Heat the solution to 75-80°C and remain for 10 min.
2. Quench in DI water for 1min.
3. Wash in DI water for 5 min.

## C. Removal of Hydrous oxide

1. Immerse in 1:50 of  $HF-H_2O$  solution for 15 sec.
2. Wash stirring in DI water for 30 sec.

## D. Removal of heavy metal

1. Immerse in 6:1:1 of  $H_2O-HCl-H_2O_2$  solution for 10 min. at  $75-80^\circ C$
2. Quench in DI water for 1 min.
3. Wash in DI water for 20 min.

## 4. 대기로 방출되는 배가스 처리

배가스의 처리법은 (1)열분해(thermal destruction), (2)재생과 회수(recovery and recycle system), (3)화학적 전환의 이용(chemical conversion), (4)대체 물질의 이용, (5)플라즈마의 이용(plasma destruction) 등으로 나누어 볼 수 있다. (1)과 (2)의 방법은 몇몇 문제점은 남아 있으나 거의 실용화되고 있는 단계이며 (3)과 (4)의 방법은 아직 pilot 실험 단계이고 (5)의 방법은 연구 중이다.

이러한 배가스의 처리법들을 PFCs와 VOCs를 중심으로 살펴보면 다음과 같다.

## 4.1. 열분해(Thermal destruction)

· Alzeta Edge CVD (Worth 등[10])

PFCs의 제거를 위하여 Texas Instrument, U.S.A.에서 고안한 시스템이다. 파괴제거효율(Destruction Removal Efficiency, DRE)이 80-90%로 비교적 높다. 이 공정의 대략도가 Fig. 4에 나타나 있다.

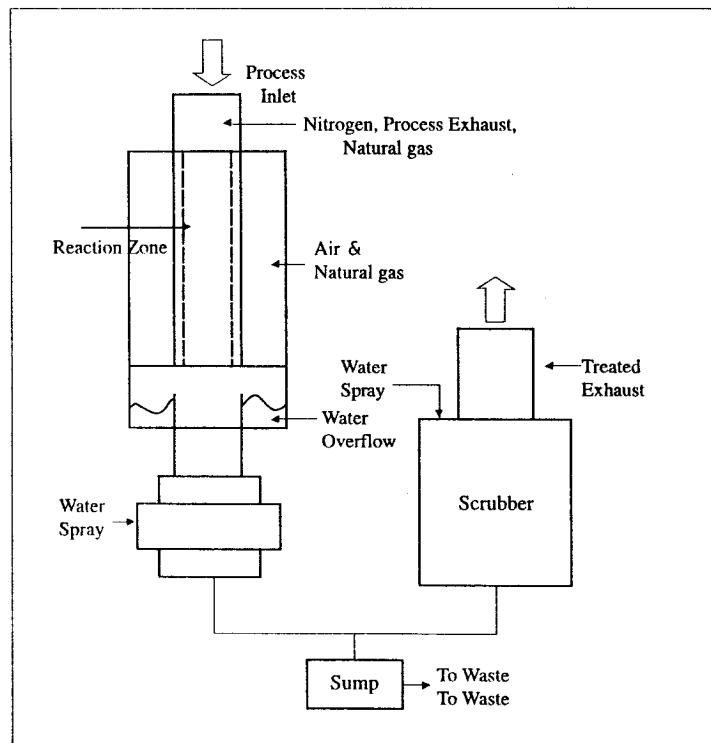


Fig. 4. Alzeta Edge CVD (Worth et al., [10])

이는 열적 산화, 즉 연소를 이용하는 공정이다. 배가스는 연소가 일어나는 반응기로 들어가기 전 천연가스, 공기와 함께 섞인다. 반응기는 기공성의

세라믹 물질이 스테인레스 스틸에 담지된 형태로 이루어져 있어 천연가스와 공기의 혼합물이 이 반응기를 관통하여 반응기 안으로 들어간다. 연소는

반응기의 내벽에서 일어난다. 이러한 형태는 CVD 공정의 실리콘 수소화물에서 생성되는 고체 알갱이도 처리할 수 있다. 처리된 기체는 PVC 배관을 통해 흐를 수 있도록 냉각수에 의해 식혀진 후 연소 과정에서 생성된 HF를 제거하기 위하여 가스 세정기로 보내진다. 이러한 세정기에서 배출되는 플루오르를 포함하는 용액은 재처리되어야 한다. 이 공정

은 선처리시 혼합되는 질소의 양에 따라 파괴효율이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 또한 NO<sub>x</sub> 농도가 높을 경우 NF<sub>3</sub> PFCs가 재생산될 가능성이 있다.

· DAS GmbH Escape (Worth 등[10])

역시 PFCs를 처리하는 장치로 연소를 이용한다. 이 공정의 개략도는 Fig. 5에 나타나 있다.

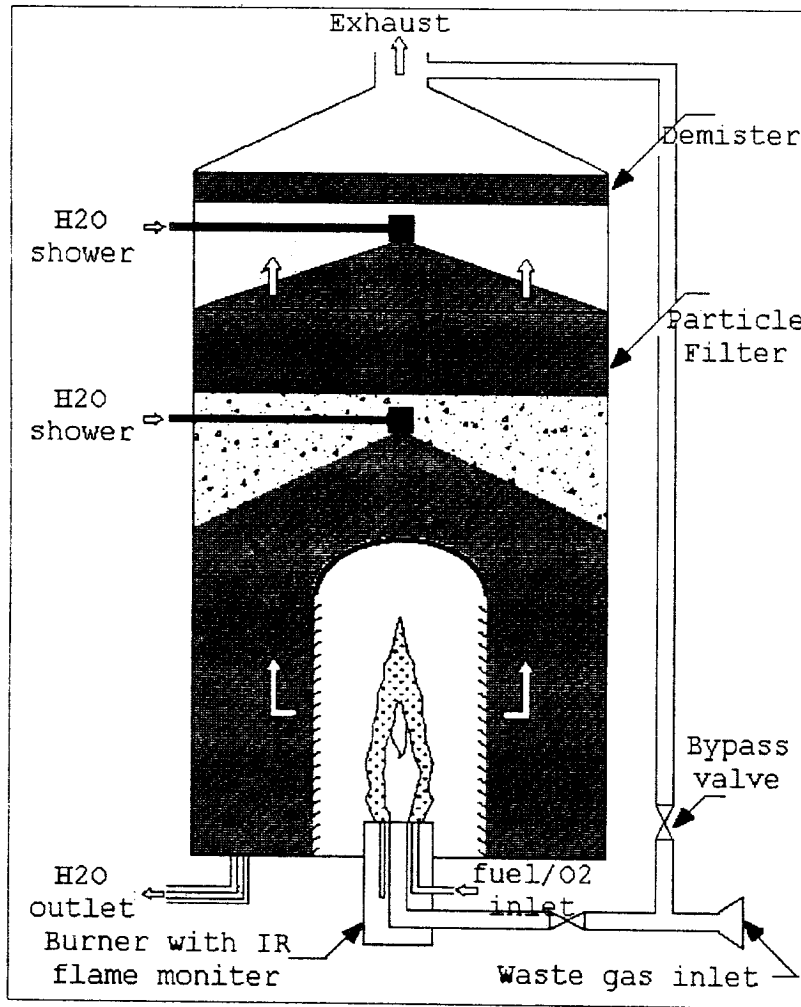


Fig. 5. DAS GmbH Escape (Worth et al., [10])

연소 반응기의 아래 부분에서 배가스와 연료, 산소의 혼합물이 각기 다른 입구를 통하여 주입된다. 반응기를 여러 개 만들어 서로 병존하지 못하는 여러 종류의 배가스를 한꺼번에 처리할 수도 있다. 태워진 기상물질은 반응기 벽의 구멍을 통해 빠져 나오는데 이것은 그 위에서 물이 뿌려지는 단계와 입자들을 걸러내는 필터 단계를 거쳐 반응기의 윗

부분으로 빠져 나가게 된다. 이 때 밑으로 빠져나오는 물은 재처리되어야 한다. 연료로는 수소 기체보다는 천연가스를 사용하는 것이 더 효율적이고 여러 종류의 PFCs 중 NF<sub>3</sub>의 파괴 효율이 제일 우수한 것으로 알려져 있다. 비용면에서는 위의 Azeta Edge CVD가 더 경제적이거나 NF<sub>3</sub>를 포함하는 PFCs의 경우 이 공정이 더 효율적이다.





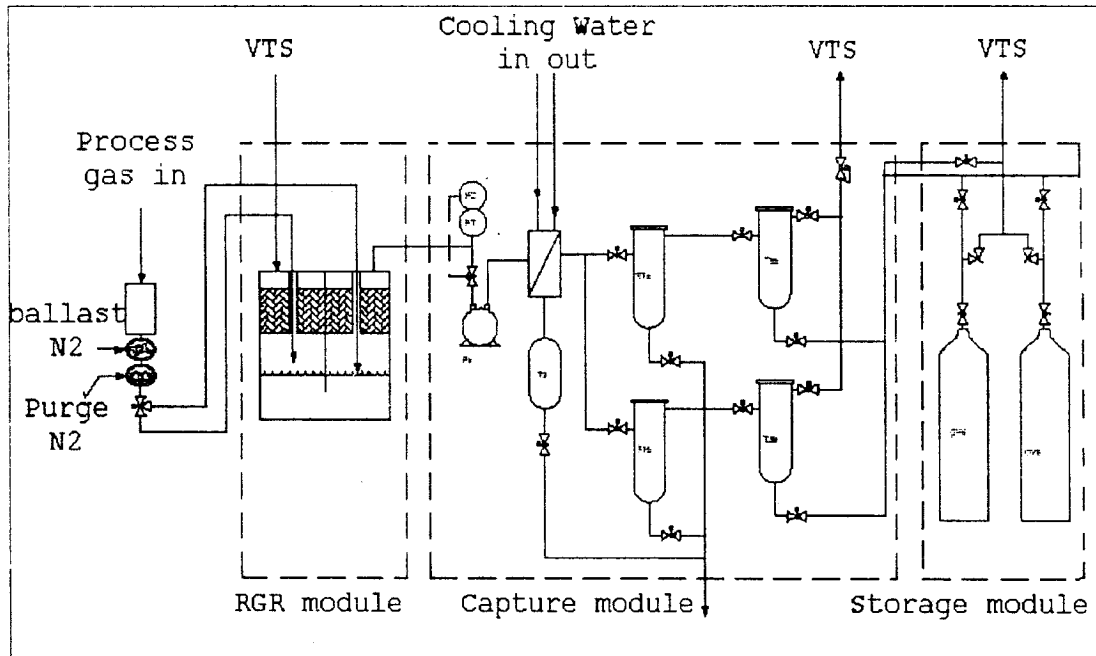


Fig. 7. Icon One. (Worth et al., [10])

응결된 PFCs는 기화되어 회수용기에 재압축된다. 이러한 기술은 아직 모든 종류의 PFCs에는 사용할 수 없고  $C_2F_6$ 나  $SF_6$ 에만 사용 가능하다. 그러나 이렇게 재생된 기체는 순수한 물질이라기 보다는 PFCs와  $CO_2$ 의 혼합물이므로 판매용으로 재사용하기에는 문제가 있다.

성될 수도 있다. 게다가 담체의 용량이 3일 정도밖에 지속되지 못하는 것으로 알려져 있어 경제성이 좋지 않아 아직 실용화되지 못하고 있다.

4.3. 화학적 전환(Chemical conversion)

· Edward High Vacuum, GRC (Worth 등[10])

기체 반응기 칼럼(GRC)이 사용되는데 이것은 높은 온도( $500-600^{\circ}C$ )에서 무기질 담체를 이용하여 배가스를 무기염으로 전환시킨다. PFCs에 이 공정을 적용시킬 경우 무기질 매질로서  $SiF_4$ 를 사용하여 PFCs를  $CaF_2$ 로 전환시킨다. 현재는  $SF_6$ 와  $NF_3$ 에 대해 적용가능한데  $C_2F_6$ 와  $CF_4$ 에 적용하기 위해서는 담체에 대한 연구가 더 필요하다. 무기질층의 온도 구배를 적당한 수준으로 유지하기 위해서는 가열기 또는 냉각기도 필요할 것으로 생각된다. 이 공정에 대한 개념도가 Fig. 8과 같다. 그러나 이 공정을 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 담체로 사용된 고체들은 재생되지 않을 경우 또다른 폐기물 문제를 야기시킬 수 있으며 또한 화학반응 과정에서  $NO_x$ 가 생

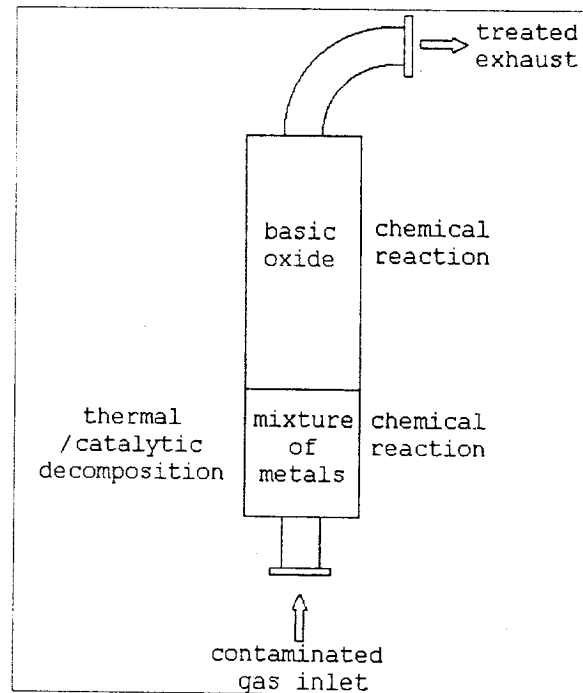


Fig. 8. Edward GRC (Worth et al., [10])

- 광촉매를 이용한 산화 (Photocatalytic Oxidation, PCO) (Wolfrum 등[12])

National Renewable Energy Laboratory(NREL)과 KSE에서 개발한 기술로 광촉매에 의한 산화를 이용한 VOCs의 제어기술이다. Pilot단계이며 아직 실용화되지는 않았다. PCO는 아세톤, 아이소프로판올, 메탄올과 같은 일반적으로 사용되는 VOCs를 완전

히 파괴할 수 있다. 그러나 이 방법은 hexamethyldisilazane(HMDS)를 포함하는 VOCs의 처리에는 적합하지 않은데 이는 실리콘을 포함하는 반응생성물 때문에 촉매가 이 물질과 접촉한지 수분만에 비활성화되기 때문이다. Fig. 9는 광촉매로 충전된 반응기를 보여주고 있다.

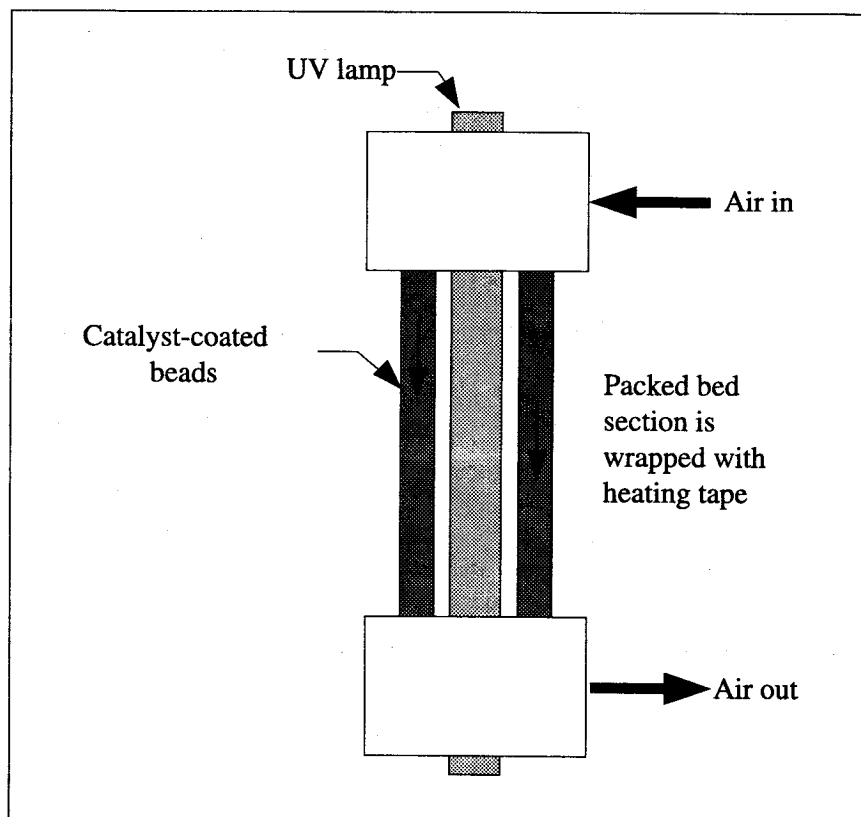


Fig. 9. Test equipment of photocatalytic oxidation (Wolfrum et al., [12])

이 반응기는 촉매가 코팅된 직경 수 mm의 작은 알갱이들로 충전되어 있다. 반응기는 크게 두 개의 실린더로 이루어져 있는데 이 실린더 자체는 붕규산 유리로 만들어진다. 실린더 안쪽으로는 빛이 쬐여지고 그 바깥쪽에 촉매 알갱이가 충전된 실린더를 통하여 VOCs가 흐른다. 이 시스템에서는 95% 이상의 VOCs가 이산화탄소와 물로 분해된다. 그러나 이 경우에는 들어오는 VOCs의 수 %가 일산화탄소로 전환되는데 온도가 높아질수록 이러한 경향은 강해진다. 이에 반해 백금이 도핑된 TiO<sub>2</sub>를 사용하면 VOCs를 더 빨리 파괴할 수 있을 뿐만 아니라

모든 반응환경 하에서 CO가 검출되지 않을 정도로 (0.5ppmv 이하) 적게만 생산되도록 할 수 있다. 또한 온도의 증가는 화합물 파괴에 미치는 열효과와 광촉매효과를 둘 다 증가시켜 더 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 공기 흐름에 오존을 약간 첨가하면 공정의 효율성을 높일 수 있다고 알려져 있으나 오존의 사용은 안전성과 비용의 문제를 수반할 수 있다. 이러한 촉매 시스템의 경제성을 높이기 위해 촉매의 활동성(activity)에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4.4. 플라즈마(Plasma)의 이용

아직 연구중인 기술로 데이터가 거의 존재하지 않는다. 몇몇 선구적인 연구에 의하면 가능성은 있는 것으로 평가받고 있으나 아직은 파괴비용, 작동 비용, 부생산물 방출, 지속성 등에서 알려지지 않은

것이 많다. 플라즈마를 이용한 파괴기술은 이 시스템이 낮은 압력에서도 작동되기 때문에 공정의 배출구에서 바로 사용할 수 있다는 점에서 특히 매력적이다. 이러한 장점은 많은 양의 질소를 다룰 필요가 없게 한다. 일반적인 플라즈마원은 Table 5와 같다.

<Table 5> Plasma source (Coogan et al., [13])

Plasma Source	Advantage	Disadvantage
Radio Frequency	Simple power supply Already used in semiconductor industry	Low pressure Low throughput
Corona	Atmospheric pressure	More complicated power supply Low pwer density Large footprint
Microwave	Simple power supply	Reduced efficiency at high pressures
Electron beams	Potentially more chemically efficient	More complicated system Significant R&D required
SDP	Atmospheric pressure small footprint Simple power supplies	Limited commercial use at high flow rates

· Silent Discharge Plasma(SDP)의 이용 (Coogan 등[13])

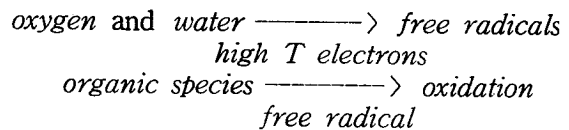
Los Alamos National Laboratory(LANL)과 SEMATECH에서 VOCs의 제어를 위하여 개발하였다. 이 기술은 위에서 언급한 PCO와는 달리 HMDS에 대해서도 적용가능하다.

SDP는 세가지 정도의 잠재적인 적용가능성을 가지고 있다.

- 1) 메탄올, 아이소프로판올, 아세톤과 같은 용매 정화 공정으로부터의 VOCs 처리
- 2) HMDS, ethyl 3-ethoxy propionate(EEP), propylene glycol monomethyl ether acetate(PGMEA)의 혼합물을 포함하는 포토레지스트 감광 공정의 처리
- 3) CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>와 같은 PFCs의 처리

SDP는 상온상압에서 기상 오염물질을 산화시키기 위하여 자유-라디칼을 이용하는 첨단 산화 기술이다. SDP내에서는 오직 10<sup>-9</sup> 초만큼만 지속되는 무수한 마이크로 아크가 많은 에너지를 갖는 전

자를 생산한다. 기체 전체의 온도가 상온에 머무르고 있는 동안 높은 온도를 갖게 되는 전자들은 산소와 물을 높은 농도의 자유라디칼로 효율적으로 분해시킨다. 그리고 이러한 라디칼들이 유기물질을 공격하여 산화시킨다.



라디칼이 물과 산소의 전기적 분해에 의하여 생성된 것이라는 점만 제외하면 열에 의한 산화와 같다. 보통 이러한 열을 이용하지 않는 방법은 충돌이 잘 일어나지 않아 전자의 평균자유경로가 큰 낮은 압력 하에서 이용될 수 있다. SDP는 다른 플라즈마원보다 만드는 것이 간단하고 가장 높은 전력 밀도를 제공한다. 전력 공급과 반응기는 그리 비싸지 않다. SDP 실험공정에 대한 간략한 개략도를 Fig. 10에 나타내었다.

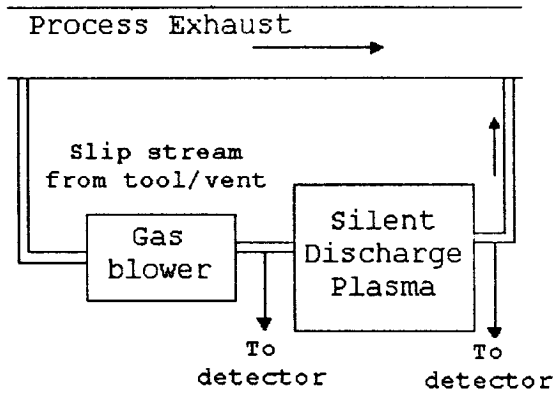


Fig. 10. Schematic of silent discharge plasma test equipment. (Coogan et al., [13])

SDP 공정에서 주어진 기체의 감소 정도를 지배하는 가장 중요한 변수는 단위 부피당의 플라즈마 에너지이다.(또는 전력/기체 유량, P/Q) 많은 경우에 오염물 X의 제거는 지수적인 붕괴에 의하여 근사화될 수 있다.

$$[X] = [X]_0 \exp(-a/\beta)$$

[X]는 결과 농도, [X]<sub>0</sub>는 초기 농도, a는 적용된 에너지 P/Q, β는 에너지 밀도이다. β값은 기본적인 e- 단위로 주어진다. 주어진 기체 혼합물에 대하여 SDP내에서 제거율 [X]/[X]<sub>0</sub>를 증가시키기 위해서 a를 증가시켜야 한다. a=P/Q이므로 전력 P를 증가시키거나 유량 Q를 감소시킴으로써 a를 증가시킬 수 있다.

4.5. 대체(Substitution)

· Air Product社의 NF<sub>3</sub> 대체 기술([3])

Air Product社는 PFCs 방출량을 감소시키기 위하여 대체 (Substitution), 최적화(Optimization), 감소(abatement), 재생/회수(recovery/recycle)의 4가지 분야에 대한 연구를 진행하고 있다. 조업조건외의 재조정을 통해 공정을 최적화시키는 연구가 진행중이나 특히 흥미로운 것은 대체기술분야이다. 이들은 PE(Plasma Enhanced) CVD reactor에서 잔여물을 제거하기 위하여 세 가지 서로 다른 PFC 청정기체(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, NF<sub>3</sub>)를 사용하였다(Table 4).

<Table 4> Consumption efficiencies and annual emissions ([3])

Emission	NF <sub>3</sub> process	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> Efficiency	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> Efficiency	NF <sub>3</sub> Annual Emission	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> Annual Emission	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> Annual Emission
RF On/Off	78%	58%	33%	-	-	-
Oxide Deposition	84%	57%	36%	21 lbs	192 lbs	712 lbs
Nitride Deposition	87%	55%	33%	17 lbs	200 lbs	743 lbs
Oxynitride Deposition	85%	48%	34%	20 lbs	228 lbs	742 lbs

그리고 세정공정 동안의 PFC 방출량을 측정해보았다. 그 결과 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> 대신에 NF<sub>3</sub>를 사용함으로써 PFC 방출량을 약 1/30으로 감소시킬 수 있어 NF<sub>3</sub>가 다른 물질에 비하여 훨씬 높은 파괴 효율을 가지는 것으로 나타났다. 또한 세정 공정 동안에는 PFC의 부산물이 발생할 수 있는데 이의 양 역시 PFC 제거

에 있어 중요하다. 즉 세정 동안 부산물로서 같거나 오히려 더 많은 PFCs가 발생할 수 있다는 것이다. 실제로 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>나 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>을 사용할 경우 부산물로서 다량의 CF<sub>4</sub>가 발생한다. 실험에서 사용한 PFCs가 미치는 온난화 영향을 살펴보면, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 공정은 표준 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>공정보다 온난화 효과를 2배 더 감소시킬 수

있다. 그러나 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>는 방출량이 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>보다 적더라도 생존기간이 긴 CF<sub>4</sub>를 더 많이 방출하므로 전체 이익효과는 감소한다. 이에 비하여 NF<sub>3</sub> 공정은 온난화를 약 1/240로 감소시킬 수 있으며 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>보다는 1/500로 감소시킬 수 있다. 더 낮은 공정유량의 사용과 PFC 부산물이 생성되지 않는다는 점, NF<sub>3</sub>의 fluorocarbon보다 월등한 파괴 효율은 환경에 미치는 효과를 극적으로 감소시킬 수 있다. 그러나 하드웨

어의 수명과 공정의 안정성 측면에서 연구가 더 이루어져야 한다.

4.6. 기타

이 경우는 각 공정의 system을 향상시킴으로써 방출량을 줄이는 방법을 생각할 수 있다.

기타 유독 기체들에 대하여 사용되도록 권장되는 제어 시스템은 Table 6과 같다.

<Table 6> Suggested point-of-use technologies for each application (Sherer and Michael, [14])

Application	Control system technologies
wet clean hood with NH <sub>4</sub> OH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bath	wet scrubbing (with chemical addition)
wet spray etcher with aqua regia	wet scrubbing (with chemical addition)
silicon EPI with hydrogen vented	wet scrubbing (without chemical addition)
silicon EPI with hydrogen abated	oxidation with hydrogen present/wet scrubbing
ion implant	cold bed
poly deposition : non PFC clean	oxidation using electric/wet scrubbing
metal etch(aluminium)	cold bed or hot chemical bed or wet scrubbing
nitride deposition with dichlorosilane	hot chemical bed/ammonia control system
oxide or tungsten deposition	cold bed or hot chemical bed or oxidation using electric/wet scrubbing or pre-pump reactor and post-pump wet scrubbing
poly etch	cold bed or hot chemical bed or wet scrubbing

5. 폐수의 처리

폐수의 처리를 위하여 다각도의 노력이 진행되고 있다. 폐수 처리법은 (1) 공정 최적화, (2) 화학물질의 대체, (3) 사용하는 화학물질 양의 최소화, (4) 전기화학적 처리법, (5) 액상 대신 기상의 이용 등으로 나누어 볼 수 있다. (1), (2), (3)은 현재 실용화되어 현장에서 사용되고 있으며 (4)는 제한적으로 사용되고 있는 pilot 단계이고 (5)는 아직 연구 중이다.

5.1. 공정최적화

웨이퍼 세정 과정 동안 발생하는 각종 유기 용매들의 처리를 위하여 공정최적화 기술이 사용되었다. 일례로 IBM Burlington, U.S.A.는 용매-세정 방식과 공정을 수정하여 공정의 처리용량을 두배로 올렸다. 또한 더 효율적인 화학물질의 회수를 위하여 공정 내의 여과 장치를 재설계하여 매해 용매 폐수 1860 톤을 감소시킬 수 있었다([5]).

공정최적화를 위하여 현재 사용되고 있는 기술로는 pinch analysis와 물질 교환 네트워크(Mass-Exchange

Network : MEN) 기법을 들 수 있다. Pinch analysis는 공정개선에 가장 큰 영향을 미치는 부분을 찾아내어 그 부분을 개선시키는 것으로 폐수 처리의 경우 전체 폐수량에 가장 큰 영향을 미치는 공정을 찾아내어 개선시키는 것이다. 이러한 pinch analysis는 반도체 공정 뿐만 아니라 다양한 공정에서 사용되고 있는 기술이다. 물질 교환 네트워크 기법은 폐수의 유독 물질을 선택적으로 MSAs(Mass-Separating Agents)로 이동시켜 유독 물질 방출을 최소화하는

방법이다. 전자회로기판 제조과정 중의 하나인 암모니아 용액을 사용한 구리의 에칭 과정에 이를 적용할 수 있다. 즉 용매 추출을 이용하여 암모니아 용액과 전자회로기판을 세척하는 린스 용액에서 구리를 추출하여 재사용함으로써 환경오염을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 경제적으로도 이익을 얻을 수 있다. 이러한 MEN에 대한 개략도가 Fig. 11에 나타나 있다.

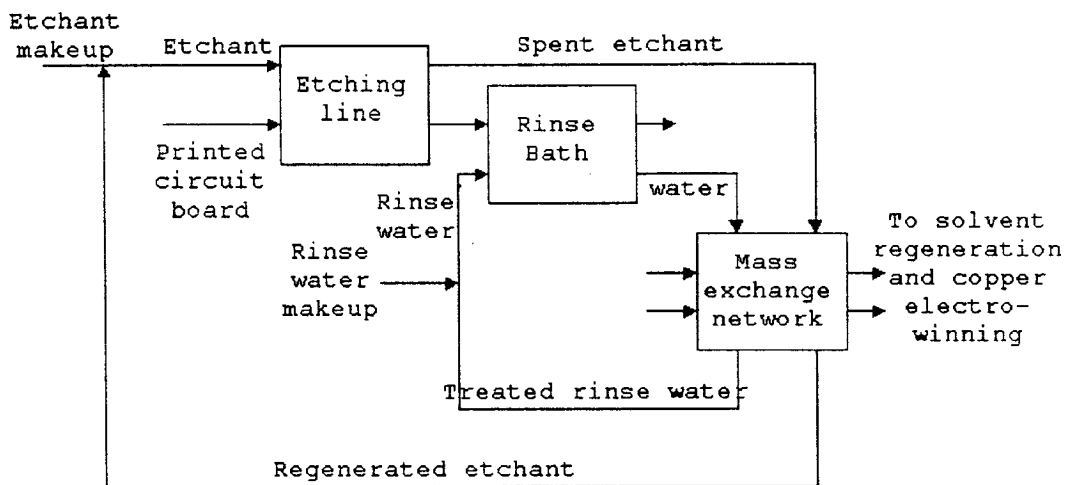


Fig. 11. Recovery of copper from the liquid effluents of an etching plant, (El-Halwagi and Manousiouthakis, [23])

## 5.2. 화학적 대체

· Wacker Siltronic 社の 폐수 처리 기술 ([4])

### a. 염화물 용매(TCE)의 제거

이 회사는 연방 정부의 규제중 염화물 용매 폐수에 대한 규제가 강화되자 폐수를 최소화시킬 수 있는 방법을 찾기 시작하였다. 처음에는 off-site 회수법으로 다른 회사에 위탁하여 처리하는 방법을 사용하였으나 수천 갤런의 용매를 회수를 담당하는 회사로 이송하는 문제부터가 심각해져 다른 해결법을 찾아야 하였다. 공정, 제조 장비 기술자들은 결국에는 수천 톤의 염화물 용매를 사용하는 것이 수질의 제어에 별 도움이 되지 않는다는 것을 밝혀냈다. 공정을 주의깊게 모니터링하여 제어함으로써 한 공정에서만 공정용기의 수를 15배만큼 감소시킬 수 있었다. 여기서 더 나아가 이 회사는 염화물 용매

대신에 비유독성의 물질을 세정공정에 사용함으로써 이 용매의 사용을 완전히 제거시킬 수 있었다.

### b. 크롬 폐수를 95% 감축함

1986년까지 이 회사는 매달 2000갤런의 크롬 VI를 폐기하였다. 이는 일년에 24000갤런의 크롬 폐수를 처리해야 한다는 뜻이었고 이의 처리는 심각한 문제가 되었다. 이의 해결을 위하여 회사가 취한 최초의 방법은 7000달러의 비용으로 옥외탱크에 커버를 설치하는 일이었다. 이것으로 빗물이 탱크 내로 들어가는 것을 막을 수 있었고 유독한 폐수의 양을 25%나 줄일 수 있었다. 또한 환경기술자를 고용하였는데 그는 공정의 린스 탱크에서 누수점을 찾아내었고 이 작은 누수의 수리가 폐수량의 50%를 줄이게 하였다. 액체 크롬 VI액에 대한 규제가 강화되면서 회사는 on-site 폐수 처리법을 연구하기 시작했

고 새로운 처리 시스템으로 부식제와 sodium bisulfate를 사용하여 액체 크롬 VI액을 덜 유독한 크롬III 슬러지로 바꿀 수 있었다. 중화된 슬러지는 55갤론에 불과하였다. 결국 빗물을 막기 위한 커버와 파이프의 수선과 on-site 처리 시스템은 30000달러의 비용으로 크롬 폐수액의 95%의 감소 효과를 봤고 이는 매해 처리 비용을 15000달러만큼 감소시켰다.

**5.3. 사용 화합물의 최소화**

· 포토레지스트 투여 체계에 대한 연구 (Gilles and Loehr[7])

포토레지스트는 반도체 생산 공정에서 사용되는 가장 비싼 화학 물질 중의 하나이며 대략 가격은 리터당 53달러에서 106달러 정도이다. 포토레지스트 폐기물이 그다지 많지는 않지만 가격이 비싸기 때문에 자동 투여 체계를 도입하였다. 자동화 이전에 포토레지스트 화학 물질을 저장하는 1갤론의 용기는 육안으로 측정되고 작업자에 의하여 교체되었다. 전형적으로 작업자는 작업 시스템이 건조해지는 것을 막기 위하여 포토레지스트가 바닥에서 5cm 정도 남아 있을 때 이를 교체하였다. 결과적으로 그 병에서부터 나온 폐기물이 전체 폐기물에 혼합되고 처리되었다. 측정하는 것과 새로운 화학물질 구매 및 처리에 드는 경제적, 시간적, 인력 비용 문제 때문에 이 체계가 관심을 모았다. 자동화 체계 설치로 공급 용기의 포토레지스트를 최대로 사용할 수 있었고 조업자의 최소한의 도움으로 연속 조업이 가능하였다. 자동화 체계는 포토레지스트 폐기물을 50% 감량하였다.

**5.4. 전기화학적 방법**

· Standard Microsystem 社の 전기화학적 기술을 이용한 불산계 용액 처리 기술 (Cook and Uhrich[9])

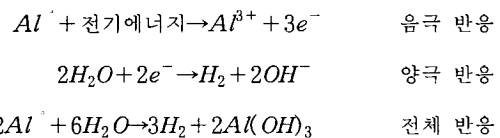
불산은 웨이퍼로부터 SO<sub>2</sub>를 제거하고 확산 가열로와 반응 용기 내부에서 웨이퍼를 지지하는데 사용되는 석영 제품을 세척하는데 사용된다. 대부분의 반도체 공정에서 불산 폐액은 3-5% 정도 되는 불화물을 포함하고 있으며 pH는 2보다 약간 작다. 불산계 용액의 제거를 위하여 일반적으로 사용되는 기술은 다음과 같이 크게 세가지로 나눌

수 있다.

- 석회나 명반, CaCl<sub>2</sub>, 인산 등을 사용한 화학적 침전법
- 활성화된 알루미늄이나 컬럼 이용
- 전기화학적 처리법

침전법이나 컬럼을 이용하는 방법은 원하는 수준으로 불산 이온의 농도를 낮출 수 없고 또한 작은 양에만 적용 가능하기 때문에 전기화학적 방법을 이용하였다. 그러나 이 방법이 가장 경제적인 것은 아니며 이 회사의 요구조건에 가장 잘 부합했을 뿐이므로 불산계 용액의 제거에 반드시 이 기술을 사용할 필요는 없다.

전기화학적 처리법은 알루미늄과 불소가 상대적으로 불용성인 염을 생성한다는 사실에 기반한다. 알루미늄을 첨가하면 알루미늄 수산화 불소의 혼합물이 형성되어 ppm 단위로 불소를 제거할 수 있다. 알루미늄 합금 전극을 포함하는 전기화학 전지가 용액에 알루미늄을 공급하기 위하여 사용된다. 물이 분해하여 수소를 만들고 수산화 이온은 알루미늄과 반응하여 침전한다. 이 과정의 반응식이 다음과 같다.



알루미늄과 불소의 비는 시스템의 공정 상태에 의존하여 변화한다. 이러한 변수로는 불소의 초기 농도와 최종 농도, pH 등이 있다.

이 공정의 가장 큰 문제점은 알루미늄 전극 쪽에 안정한 불활성 층이 생기는 것을 방지해야 한다는 것이다. 이러한 불활성 층은 알루미늄이 계속 녹아나가는 것을 막는다. 테스트 결과 이러한 불활성 층의 형성은 알루미늄 합금의 종류, 물에 녹아있는 이온의 종류, pH, 전류량 등에 영향을 받는다. 또한 물 속의 알루미늄 합금이 시간이 지날수록 부식된다는 문제점도 있다. 그러므로 사용중이지 않을 때는 전지가 용액에 닫지 않도록 배수하거나, 비활성 층이 생기지 않도록 전극을 씻어내는 등의 보완이 필요하다. 이 공정에 대한 개략도가 Fig. 12에 나타나 있다.

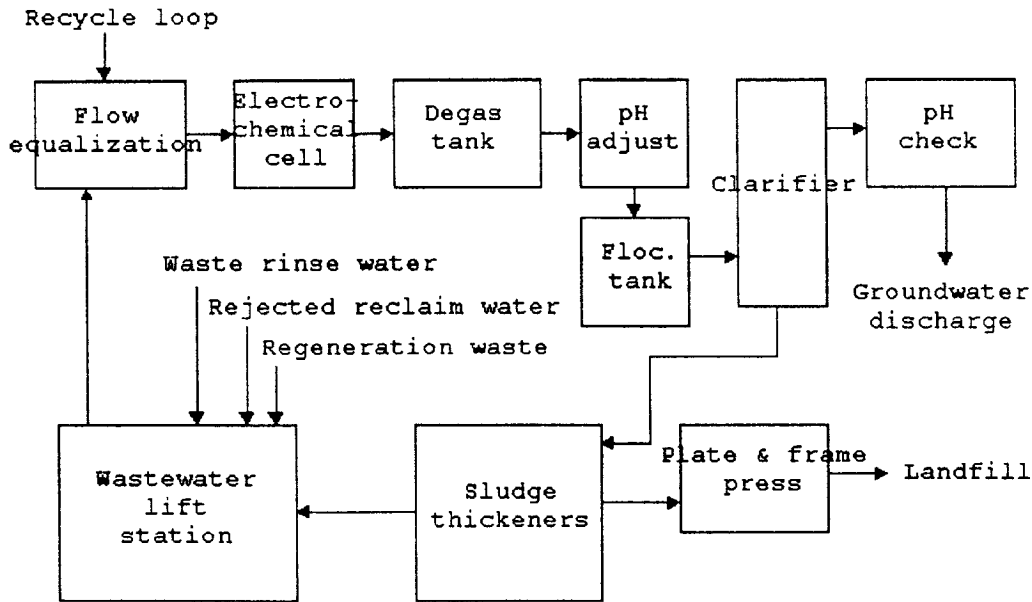


Fig. 12. Flow schematic of full-scale electrochemical treatment process.  
(Cook and Uhrich, [9])

### 5.5. 액상 대신 기상을 사용하는 방법

폐수를 처리하는 방법으로 위와 같은 공정을 수정한 것이 현재 가장 일반적으로 사용되고 있다. 그러나 위에서 알 수 있듯이 용매의 대부분은 웨이퍼 세정 공정 동안에 발생하고 또 이러한 용매는 휘발성이므로 VOCs 문제의 원인이 되기도 한다. 따라서 액상의 용매를 사용하는 방법 대신 기상이나 증기상을 사용하는 방법의 연구가 이러한 문제의 근원적인 해결책이 될 수 있다. 이 경우 적은 양의 화학물질로 상대적으로 많은 양의 웨이퍼를 빠르게 가공할 수 있다는 잇점 또한 있다. 이러한 배경에서 극저온의  $CO_2$ 을 이용한 세정 기술이 연구중에 있다. 이 방법 이외에도 사용되는 화학물의 양을 근본적으로 줄이는 감량법이 사용되기도 한다.

· 극저온의  $CO_2$ 를 이용한 세정 기술  
(Rauschut and Joseph [15])

이는 반도체 공정 동안에 오염된 부분을 깨끗이 하기 위하여 높은 속도의 고체  $CO_2$  기등을 사용하는 것을 말한다. 전통적인 정화 방법이 산, 용매, wire blush, scraper를 사용하여 수동으로 이루어

지는 것에 반해 이 기술은 정화 시간, 조업 비용, 산, 용매의 양을 줄일 수 있다. 더욱이 해로운 화학물질의 노동자의 노출도 줄일 수 있다. 또한 이 방법은 일단 정화된 부분을 추가로 정화하지 않고 바로 원래 목적에 사용할 수 있다(wet wafer cleaning을 이용할 경우 정화에 사용한 용매를 다시 제거하는 것이 필요하다). 극저온의  $CO_2$  정화시스템은 기체가 모두 배출된 glove box와 clean dry air(CDA) 압축기, CDA dryer, Portable Cleaning Station(PCS)으로 구성된다. glove box에서 정화가 진행되는데 이 안에는 회전하는 테이블이 있어 그 위에 정화할 것들-이를테면 웨이퍼-를 놓는다. 시스템은 드라이 아이스 기등이나 드라이 아이스 덩어리로부터 깎아낸 것을 사용하여 조업된다.  $CO_2$  기등의 이동은 낮은 압력일 경우 손으로 작동시키고 그 밖의 경우는 대개 자동이다. 정화하고자 하는 표면에 수직으로  $CO_2$ 를 가할 때가 가장 효율적이다. 정화된 부분에 대한 드라이 아이스 기등과 드라이 아이스 조각, 공기의 오염효과를 보면 공기를 사용할 경우가 탄소, 탄화수소, 불소의 오염수치가 가장 높았다. 클리클이 드라이 아이스의 생성 과정 동안 사용되곤 하는



데 이 물질이 없는 경우가 오히려 오염정도가 더 심하였다. 이 기술의 사용에서 소요되는 비용은 기존의 방법에 비하여 더 적어 비용의 감소효과가 있는 것으로 나타났다.

## 6. 결론 및 제언

위에서 살펴본 바와 같이 반도체 산업에서는 다각도로 청정기술이 개발 중에 있다. 단순한 재활용에서 공정의 최적화, 새로운 첨단 기술의 적용 등 다양한 방법이 적용되고 있거나 시도중이며 이들은 환경오염수준을 월등히 줄일 뿐만 아니라 공정의 경제성 측면에서도 기여하고 있다.

기상 오염물의 경우 PFCs, VOCs를 제외한 기타 물질들은 액상으로 전환시키는 방법으로 대기 방출을 억제하고 있으나 이것 역시 폐수 처리시 문제가 되므로 근본적인 해결책은 아니다. 폐수 처리에서도 공정의 재설계 등을 통한 최적화가 가장 많이 사용되고 있어 환경오염물질원의 원천적 제거라는 청정기술과는 거리가 있다.

따라서 반도체 제조 공정에서의 청정기술을 확보하기 위한 중간 단계로서 공정 운전, 최종적으로 배출되는 배가스, 폐수, 폐기물 그리고 에너지 사용과 관련된 환경유해성과 경제성을 검토하여야 한다. 즉 청정시스템 구축을 위한 공정분석을 우선 시행하여 환경유해성 물질의 안전한 관리와 배출 억제 방법론을 모색하고 시급한 기술개발 과제를 선정할 수 있는 자동화된 tool이 필요하다. 뿐만 아니라 반도체 공정 중 각 중간단계에서의 환경 유해성 물질의 사용을 대체할 수 있는 청정 기술 개발이 시급하다. 국내에서도 환경기술을 단지 제품을 생산하는 과정에서 발생하는 폐기물 처리 비용 또는 지출로 생각하는 단계에서 한발 더 나아가, 선진 기술 도입비를 절감할 수 있고, 수출가능한 새로운 기술분야로 발전될 수 있도록 환경 기술 및 정책개발에 적극 나서야 한다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구비(961-0100-001-2) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

## 참고 문헌1)

- 1] 세미피아 컨설팅, 반도체 산업정보, 1997
- 2] A.Yazdani, P.E., "Pollution Prevention in the Electronics Industry", Industrial Pollution Prevention Handbook, McGraw-Hill Inc., NY, pp641-651, 1995
- 3] <http://www.airproducts.com/gases/>
- 4] <http://es.inel.gov/techinfo/facts/wacker/>
- 5] <http://www.ibm.com.IBM/Environment/>
- 6] D.T.Allen and K.S.Rosselot, "Pollution Prevention for Chemical Process", John Wiley & Sons Inc., NY, 1997
- 7] D.G.Gilles and R.C.Loehr, "Waste generation and minimization in semiconductor industry", J. of Env. Eng., 120, 1, pp72-86, 1994
- 8] R.C.Jaeger, "Introduction to microelectronic fabrication", Modular series on solid state devices volume 4, Addison-wesley publishing company, pp4,5,16, 1993
- 9] S.L.Cook and K.D.Uhrich, "Electrochemical fluoride removal in semiconductor wastewater", 44th Purdue industrial waste conference proceedings, Lewis publisher, Inc. , pp373-383, 1990
- 10] Worth, Tamayo and Cambio, "Analysis of data for PFC emission control system", Technology transfer #95062847A-ENG, <http://www.Sematech.org/public/docubase>
- 11] Cummins, Gilliland, Richards, Trilli and Kesari, "Evaluation of Air Liquide's PFC capture technology", Technology transfer #97013229A-TR, <http://www.Sematech.org/public/docubase>
- 12] Wolfrum, Rabago and Jassal, "Destruction of VOC emissions by photocatalytic oxidation", Technology transfer #97013236A-ENG, <http://www.Sematech.org/public/docubase>
- 13] Coogan, Jassal and Artar, "Silent Discharge Plasma(SDP) for Point-Of-Use abatement of VOC emissions", Technology transfer #97023244A-ENG, <http://www.Sematech.org/public/docubase>
- 14] Sherer and Michael, "Point of use control system for semiconductor process emission", Technology transfer #97093364A-XFR, <http://www.Sematech.org/public/docubase>
- 15] Rauschut and Joseph, "Cryogenic CO<sub>2</sub> parts cleaning technology", Technology transfer #97053286A-TR, <http://www.Sematech.org/public/docubase>

1) 참고 문헌으로 이용한 Internet site의 경우 URL을 기입하였다.

- 16] 김재정, "ULSI 시대의 식각/세정 공정", 화학공업과 기술, Vol 13, No.3, pp231-249, 1995
- 17] [http://www-mtl.mit.edu/CAFE/sop\\_copy/rca.html](http://www-mtl.mit.edu/CAFE/sop_copy/rca.html)
- 18] <http://matec.org/CurrSMP/Wafer.html>
- 19] Walling, Tran and Ridgerway, "Evaluation of an Edwards TPU4214 and an Ecosys Phoenix IV for CF4 abatement", Technology transfer #97073319A-TR, <http://www.Sematech.org/public/docubase/>
- 20] <http://www.deq.state.or.us/wmc/hw/>
- 21] D.L.Wise and D.J. Trantolo, "Process Engineering for Pollution Control and Waste Minimization", Marcel Dekker, Inc., NY, pp377-398, 1994
- 22] R.Noyes ed. "Pollution Prevention Technology Handbook", Noyes Publications, pp 246-250, 597-610, 1993
- 23] El-Halwagi and Manousiouthakis, "Automatic synthesis of mass-exchange networks with single-component targets", Chemical Engineering Science, vol.45, No.9, pp2813-2831, 1990
- 24] El-Halwagi, "Pollution prevention through process integration", Academic press, pp16-17, 1997
- 25] Rossiter, "Waste minimization through process design", McGrew-Hill, pp106-107, 1995