



TDS를 이용한 불순물의 Outgassing 정량 측정진단 기술개발: 수소의 정량측정 기술

임종연

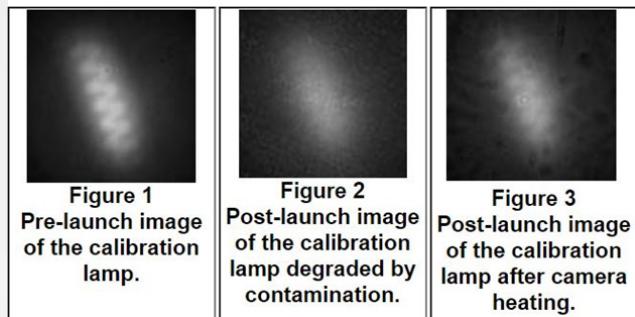
Development of Measurement Method of Outgassing and Hydrogen Evolution

Jong Yeon Lim, *Chul Hwan Lim, *Yong Dae Cho (*IVT Co., Ltd.)

The impurity measurement, diagnosis, and analysis technology including hydrogen is an absolute prerequisite for developing materials such as metal materials, increasing the yield of semiconductors and display processes, and improving the reliability of products. Globally, outgassing measuring equipment and technology have made many progress mainly on the throughput method. However, there must be many errors in the hydrogen measurement and analysis because of the restriction of hydrogen effective pumping speed and re-adsorption on samples with the throughput method. In the case of global hydrogen measurement and diagnostic equipment, technology development is under way in which hydrogen measurement and analysis are performed with direct or indirect heating method excluding the throughput method. Recently, the development of the best TDS equipment, which adopts the indirect heating method to prevent errors due to the re-adsorption, is domestically proceeding. Study on the gas evolution based on those technology developmental issues, and the current status of measurement method, analysis, and TDS system of hydrogen and desorption energy are briefly introduced.

서론 (Introduction)

우주선 혹은 인공위성 등의 핵심적인 부품인 광학계, 방열기, 태양광 패널 등이 기체방출에 노출되는 경우 부



[Fig. 1] CCD images affected by contamination due to the NASA Stardust outgassing

분적 혹은 전체적으로 기체 응축 현상이 발생하여 부품의 성능에 매우 심각한 성능 저하를 일으킬 수 있어서 NASA, ESA 등 세계적인 우주항공 기구들은 자체적으로 기체방출에 대한 방대한 데이터베이스를 구축하고 있다 [1, 2]. NASA Stardust의 경우 [그림 1]와 같은 기체방출에 의한 CCD 카메라의 센서 오염에 의한 촬영 영상의 품질 저하는 잘 알려진 예로 들 수 있다 [3, 4]. 인공위성 재료의 경우도 우주 공간은 지상에서와는 다르게 기체방출이 항상 존재하며 특히 태양이 비치는 면이 가열되어 생긴 기체방출이 그늘진 곳의 차가운 면에 흡착되면 내부의 미세한 회로 부품 등의 성능에 영향을 미칠 수 있다. 디스플레이 패널의 경우 제조공정에서 장비 내부 또는 제품 내의 부품에서 기체방출이 많이 발생하면서 진공도 저하



〈저자 약력〉

1996년 미국 테네시 주립대학에서 물리학 박사학위를 받았으며, 1997년부터 한국표준과학연구원 진공기술센터 및 첨단측정 장비연구소 반도체측정장비팀에서 책임연구원으로 재직 중이다. (jylim@kriss.re.kr)

나 패널 오염을 초래하게 되면 패널의 선명도뿐만 아니라 구현하는 색상에도 영향을 미치게 된다.

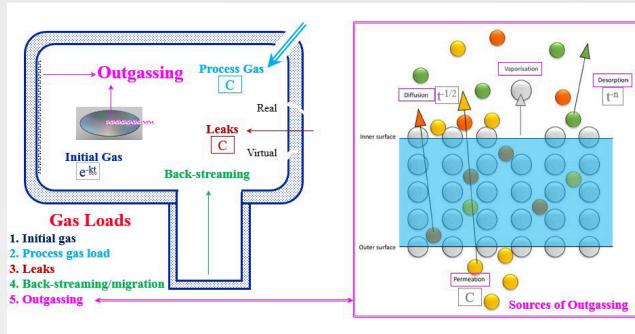
TDS (thermal desorption spectroscopy) 방법은 기체방출을 증폭시켜 미세정량 분석 및 정량화가 가능하여 작은 시료만으로도 오염진단(contamination control) 분석을 용이하게 하므로 첨단산업, R&D 등 모든 분야에서 사용되고 있다. 또한 생산공정이나 장비 운용 시 직접적으로 열에 의한 영향을 받는 진공시스템에 사용될 재질의 평가를 위한 매우 유용한 분석 수단이 되고 있으며, 특정 장치 개발에 따라 측정 시료의 기하학적인 모양에 텔 영향을 받는 장점이 있으므로 화학적 청정도, device 제조 공정에서의 오염원 분석 등에도 이용할 수 있다.

반도체, 디스플레이, 금속 소재 등의 주요 오염원으로 알려져 있는 수소 측정 및 분석기법으로서 electron spin resonance, infrared spectroscopy, Raman scattering spectroscopy, SIMS (secondary ion mass spectroscopy), RNRA (resonance nuclear reaction analysis), TDS 등이 잘 알려져 있다. 박막의 수소 측정에 사용되고 있는 SIMS와 RNRA 경우 수소 측정 한계는 약 1018 atoms/cm³이지만[5, 6], 박막을 포함한 bulk 시료의 경우 1018 atoms/cm³ 이하 영역까지 측정, 진단 할 수 있는 장비는 TDS가 유일하다 [7]. 현재 TDS를 이용하여 실험적으로 구현할 수 있는 수소의 측정 한계는 약 1×10^{16} atoms/cm³로 나타나고 있다 [8].

TDS 기법 및 장비는 수소를 정확하게 정량적으로 측정할 수 있는 가장 효과적인 수단이다. 즉, SIMS 혹은 RNRA 등과는 달리 온도의 안정성(thermal stability)과 물리화학적 상태(chemical bonds and adsorption)뿐만 아니라 방출되는 수소의 양에 대한 정보를 제공해줄 수 있는 매우 유용한 기술로 볼 수 있다.

Gas Load (기체부하) 및 Outgassing (기체방출)

청정한 상태의 고진공을 확보하거나 유지하기 위한 기체부하 및 기체방출에 대한 측정, 특성진단 및 제어는 산업체, 과학계 등을 통틀어서 매우 도전적인 과제로 인식되고 있다. 진공상태에서 모든 재질의 불순물 방출은 청정한 환경에서 절대적으로 불필요한 요인이며, 특히 핵융합, 전기전자, 우주환경, 나노기술 등의 R&D 분야 및 반도체/디스플레이 등 첨단산업 공정 발생물의 불량률 및 심각한 공정 장애와 에러를 상시 유발하면서 상존하고 있

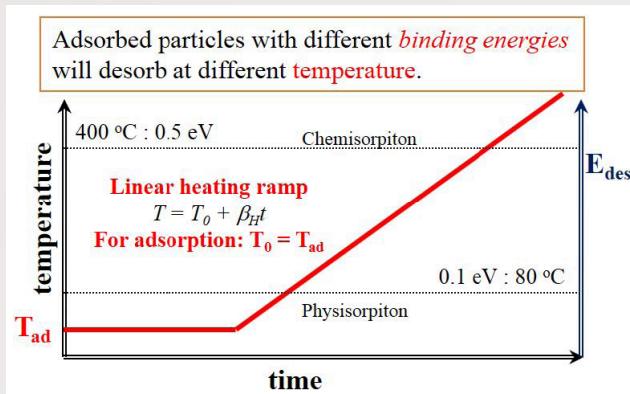


[Fig. 2] Gas load and outgassing definition in a vacuum [9]

는 반드시 제어해야만 하는 존재로 각인되고 있다. 즉, 진공상태의 일정한 유지가 필요한 첨단공정 환경에서 사용하는 여러 가지 공정 부품의 기체방출이 제품의 성능에 중요한 영향을 미치기도 하며, 장치 자체의 안전 및 정상적인 기계 작동에도 영향을 끼칠 수 있는 예측하기 어려운 문제를 초래하기도 한다.

독립된 진공상태에 영향을 주는 주된 기체부하로서 초기 상태의 기체(initial gas), 공정기체(process gas load), 미세누출(leaks), 기체역류(back-streaming) 및 기체방출(outgassing) 등 크게 다섯 가지로 [그림 2]처럼 분류할 수 있다. 이 중에서 기체방출은 진단 제어 및 대응하기가 쉽지 않은 가장 중요한 부하 요인으로서 인식되고 있으며, 소재에 용해되어 있거나 간혀 있거나(diffusion) 열어 있는 상태 혹은 흡착된 상태(desorption)에서의 기체방출로 크게 정의할 수 있다. 승화, 증발(vaporization) 및 투과(permeation) 현상도 이러한 기체방출의 범주에 포함할 수 있다 [9].

즉, 진공은 자연상태로 지구 상에서는 존재하지 않으므로 진공용기와 같은 제한된 공간에 국한하여 정의할 수 있으며, 기체방출은 진공용기 내의 도달진공도나 청정도에 영향을 미치는 매우 중요한 변수 중 하나로 잘 알려져 있다. 유리, 금속 등 기체방출이 일어날 것 같지 않은 소재들의 경우라도 열을 가해주는 경우 증기압이나 화학반응의 증가에 따라 공정에 영향을 끼칠 수 있는 가벼운 분자(light-weight molecules)들을 방출한다. 대부분의 고체 소재의 경우 세척, 부품 가열, 장치 가열(bake-out) 등의 방식으로 적정한 수준의 기체방출률을 유지, 제어할 수 있다. 진공환경에서 사용되고 있는 모든 재질에서 발생하는 기체방출의 정확한 측정, 진단 및 불순물 제어기술은 핵심적인 공정제어 요소 중 하나로 인식되고 있다.



[Fig. 3] Thermal desorption spectroscopy

TDS (승온탈리분석)

승온탈리분석 (TDS 혹은 TPD (Temperature Programmed Desorption)) 방법은 고체 표면에 저준위 상태로 흡착(adsorption)되어 있던 기체들이 [그림 3]과 같이 표면의 온도 변화에 따라 특정한 온도에서 능동적으로 탈리(desorption)하면서 질량분석기를 통하여 이온화된 질량을 mass spectrum의 형태로 측정함으로써 표면상태를 매우 효과적이고 광범위하게 분석하는 기술이다. 흡착에너지는 분자의 물리적, 화학적 조합 및 표면 상태에 따라 각각 다른 값을 가지고 있다. 즉, 진공용기 안시료의 승온에 따른 이온이나 분자의 탈리율(desorption rate)의 정확한 측정 및 진단을 가능하게 하며, 표면에 흡착되어 있는 분자나 원자의 종류, 흡착에너지 및 정량값 등 매우 정교하고 정확한 탈리/탈착의 물리적, 화학적 현상을 보여주는 대표적인 방법으로 알려져 있다.

기체방출률(net outgassing rate)은 일반적으로 진공펌프에 의한 기체 제거, 표면에서 탈리되는 기체, 표면에 재흡착되는 기체의 측면에서 고려할 수 있으며, 기체방출의 3차원적인 측면에서의 표면 혹은 공간의 개념을 도입하여 밀도의 일차미분방정식으로 아래와 같이 표현할 수 있다 [10].

$$\frac{d^2n_v}{dt^2} + \left(\frac{\bar{v}}{4V}(\alpha A_s + A_p) + \frac{1}{\tau}\right) \frac{dn_v}{dt} + \frac{\bar{a}}{4V} \frac{A_p}{\tau} n_v = 0$$

여기서, V는 진공용기의 체적, nv는 기체밀도, v는 속도, Ap는 유효배기표면, As는 표면적, τ는 표면체류시간, α는 흡착(sticking) 계수이다.

상기 복잡한 기체방출 수식은 현실적인 수식으로 아래와 같이 요약해서 정리할 수 있다 [11].

$$\dot{Q} = \sum \frac{a_{1h \cdot A}}{(t/1h)^\alpha}$$

여기서 A는 표면적, a_{1h}는 한시간 뒤의 기체방출률, α는 감쇠(decay) 계수이다.

일반적으로 많이 접근할 수 있는 시간에 반비례하는 기체방출률의 형태를 보이고 있으며, 상세하게 소재 및 기체방출 메카니즘으로 분류하면 아래와 같이 요약할 수 있다.

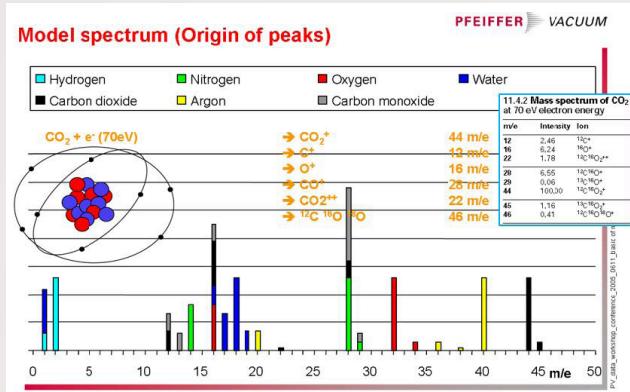
$\alpha \approx 1.1 \sim 1.2$	clean metal surfaces
$\alpha \approx 1$	desorption from surfaces
$\alpha \approx 1$	metals, glasses and ceramics
$\alpha \approx 0.4 \sim 0.8$	polymers
$\alpha \approx 0.5 \sim 0.7$	highly porous surfaces
$\alpha \approx 0.5$	diffusion controlled outgassing from the bulk

위에서 언급한 TDS를 이용한 기체방출의 정확한 측정을 위해서 초고진공 이상의 압력이 필요하며, 질량분석에는 사중극자질량분석기(QMS)를 주로 사용한다. 기체 종류에 따라서 질량분석기의 이온화 과정에서 나오는 각 분자들의 분류 패턴(cracking pattern)에 기인한 fragment 분포가 [그림 4]에서처럼 발생하며, 이러한 분포의 발생은 기체의 전리 시 이온의 분해, 동위원소의 존재, 다가 이온의 생성, 고온 필라멘트 위 화합물의 생성 등에 기인하고 있다. 분류 패턴은 특정 이온원과 기체 종류에 대해 고유한 것으로, 같은 질량값에서 검출되는 다른 종류의 기체를 구별하는데 유용하게 쓰이고 있다. 각 기체의 감도를 알고 있다면 n 종류의 기체가 섞여 있을 때 m 개의 질량수에 대해 피크가 확인되었다면 j번째 질량수에 해당하는 이온 전류를 I_j, k 번째 기체의 절대분압을 P_k, 이 기체의 각 피크들의 강도비를 a_{kj}, 또 감도를 S_{kj}라 하면 I_j는 다음과 같이 표현된다. 이 식은 n 개의 변수를 가진 m 개의 방정식으로 구성된 연립방정식으로 m ≥ n일 때 각 기체의 분압 P_k를 구할 수 있다 [12].

$$I_j = \sum_{k=1}^n a_{kj} S_{kj} P_k \quad j = 1, \dots, m$$

Measurement Method (TDS 측정 방법): throughput and modified throughput methods

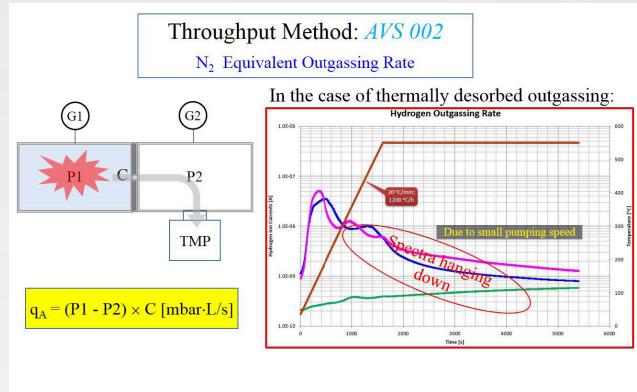
TDS 분석을 위한 throughput method, conductance



[Fig. 4] Fragmentation of small molecule: $\text{CO}_2 + e^-$ (70 eV)

modulation method, two-path method, gas accumulation method, mass-loss method 등 여러 가지 방법이 제시되고 있지만 현재 기술적인 수준에서 볼 때 특정한 하나의 방법 또는 장치로서 원하는 모든 데이터를 획득하는 것은 거의 불가능하다. 대표적인 기체 방출 측정 방법으로서 [그림 5]의 throughput method를 들 수 있다 [13]. 측정용기(main chamber, P1 & P2)와 배기장치로 구성되어 있으며 측정용기에 시료의 온도를 조절 할 수 있는 halogen lamp 등 온도 승온 장치가 부착되어 있다. 측정용기에는 QMS와 교정된 ion gauge가 달려 있어 기체종류별 전류값과 질소동등기체방출량(nitrogen equivalent outgassing rate)을 동시에 측정할 수 있다. 두 개의 진공용기 중간에는 orifice가 장착되어 있어 $Q = C(P_1 - P_2)$ 수식에 의한 시간(온도) 대비 기체방출량을 측정할 수 있다. Orifice conductance가 10 L/s 이하로 설정되는 경우 ion gauge의 배기속도에 유의해야되는 단점을 안고 있다. 또한 시료, 진공용기 크기의 변수 및 승온에 따른 주의 깊은 배기속도 변화를 추적해야만 한다. 특히 수소(H₂), 물(H₂O)의 경우 재흡착(re-adsorption)이 쉽게 일어날 수 있으므로 금속 성분의 측정에는 주의하여야만 한다. 또한 저항을 이용하여 직접적인 가열방식을 채택하는 경우, 금속 성분의 시료 받침대는 측정값에 심각한 영향을 줄 수 있으므로 사용을 자양하여야 한다. [그림 5]에서 볼 수 있는 것처럼 수소 측정의 경우 불충분한 배기속도, 기체의 재흡착, 재탈리 등에 기인한 승온에 따른 스펙트럼의 늘어짐 현상을 관측할 수 있다.

상기 언급한 throughput method의 단점 보완 및 질량분석기를 사용하지 못할 정도의 압력이 예상되거나, 혹은

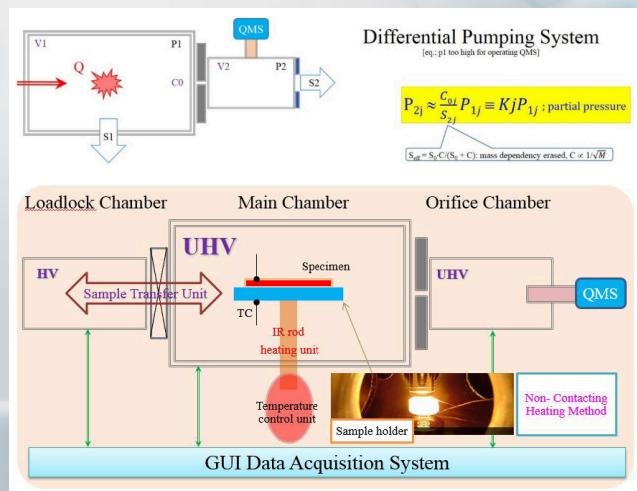


[Fig. 5] Outgassing measurement: throughput method

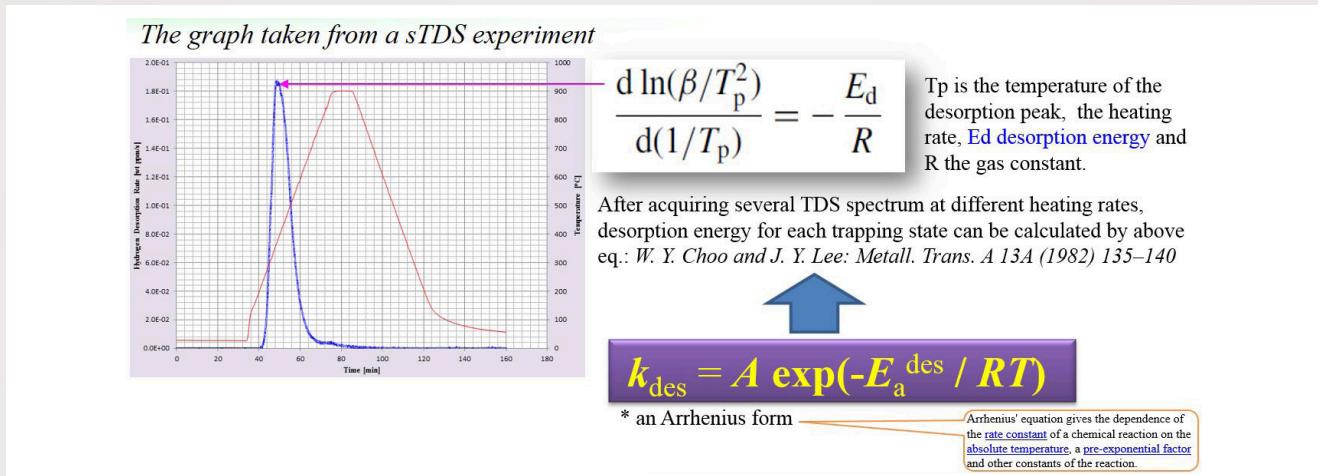
고가의 질량분석기의 오염원에 직접적인 노출을 피하고자 할 경우에 [그림 6]의 경우처럼 분리된 진공용기를 각각 배기할 수 있도록 차등배기시스템을 적용한 TDS 장치를 구성할 수 있다. [그림 6]의 수식에서 볼 수 있는 것처럼 2번 용기의 분압이 1번 용기의 분압에 비례하지 않으므로 비례상수 K를 일정하게 하기 위한 orifice 등을 장착하여 배기하는 방식을 취할 수 있다 [12].

Theoretical Background (이론적 배경): spectrum integration method

TDS는 매우 효과적으로 분자의 표면 흡착 및 탈착 현상을 규명할 수 있는 실험적 기술로서 알려져 있다. 시료를 특정한 승온율로 가열하면서 방출되는 분자들은 질량분석기를 통하여 측정되면서 signal to time (or



[Fig. 6] Outgassing measurement: throughput method



[Fig. 7] Outgassing measurement: spectrum integration method

temperature)의 스펙트럼으로서 나타나게 된다. 일반적으로 이러한 스펙트럼은 Arrhenius form 형태의 Polanyi-Wigner 식으로서 아래와 같이 표시할 수 있다 [14].

$$R_{des} = -\frac{dN}{dt} = -\frac{dN}{dT} \cdot \beta = v \cdot N^x \cdot \exp(E_{des}/RT)$$

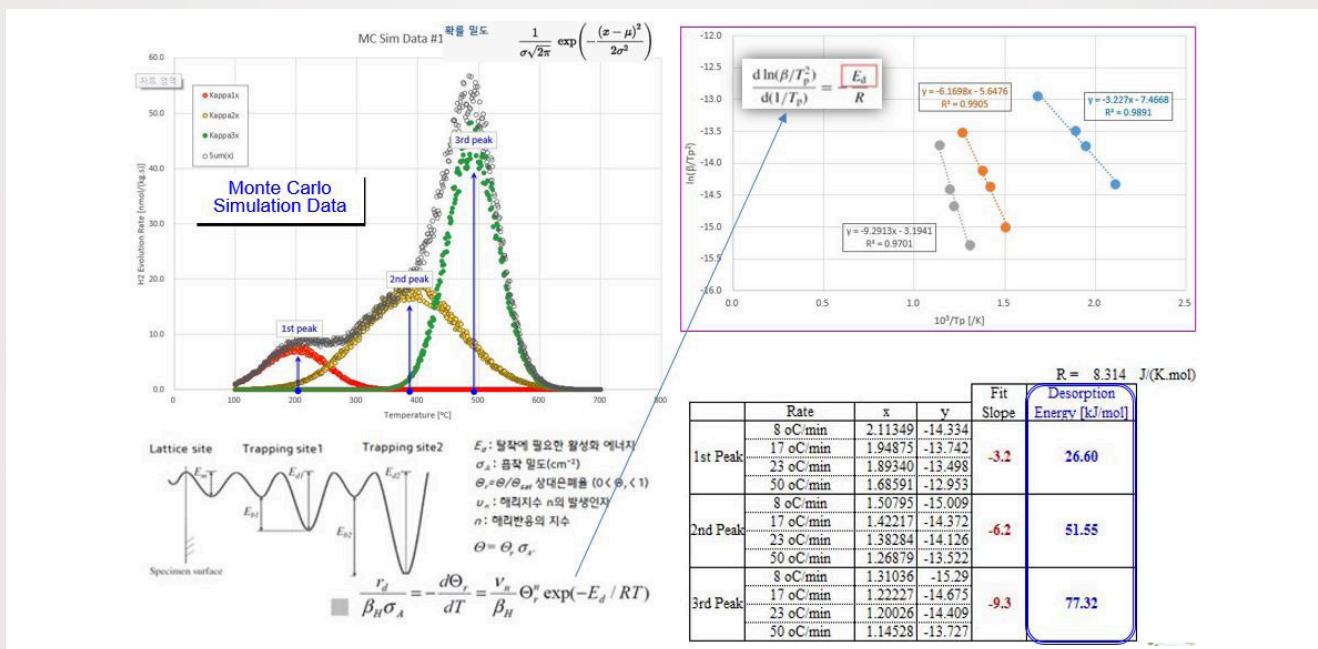
여기서 R_{des} : desorption rate, β : heating rate (승온률), v : pre-exponential factor, N : number of molecules per square unit (표면밀도), x : desorption

order (탈리반응계수), E_{des} : desorption energy (탈리에너지), Q : coverage (덮임율), T : surface temperature, k : Boltzmann's constant, R : gas constant.

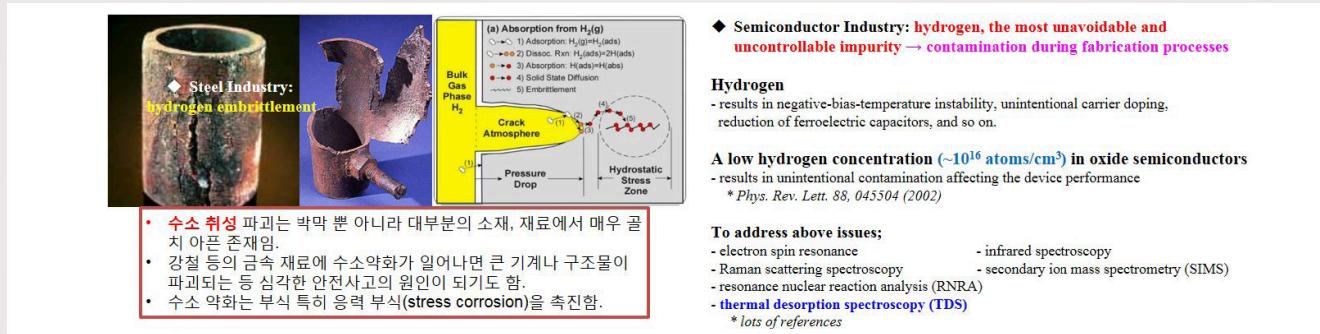
[그림 7]에서 볼 수 있는 것처럼 시료의 스펙트럼에 대한 Polanyi-Wigner 식에 대한 흡착종의 탈리에너지 해는 아래와 같다.

$$\frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_d}{R}$$

즉, $y = ax$ 의 형태의 직선그래프에서 기울기, a 를 실



[Fig. 8] Desorption energy simulation: embedded in IVT TDS system



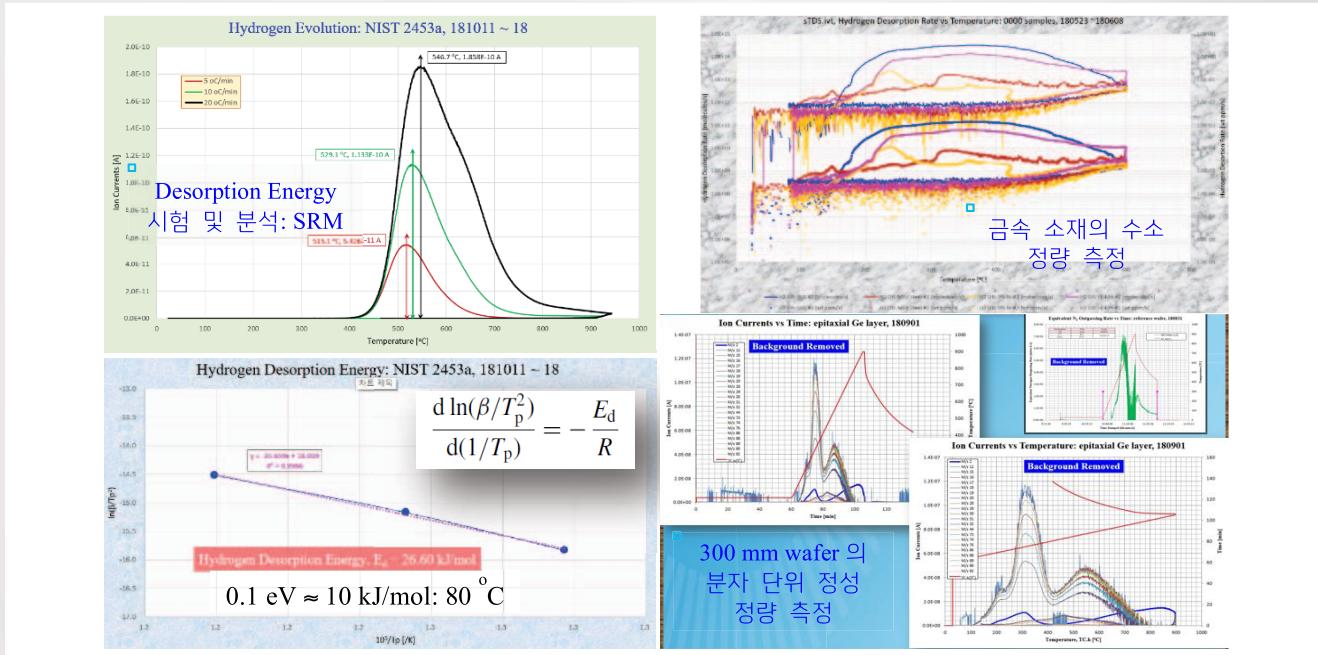
[Fig. 9] Representative hydrogen desorption issues

험적으로 측정할 수 있다면 탈리에너지를 구할 수 있다는 결론에 도달한다. 논문[15] 상에서 기 측정된 스펙트럼에서 추출한 세 개의 raw data로부터 승온률 및 최고점에 해당하는 온도 등의 변수를 가지고 [그림 8]처럼 모사한 결과 세 개의 trapping site에 해당하는 탈리에너지는 각각 26.60/51.55/77.32 kJ/mol 값으로 논문에서 도출한 값과 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었으며, 이러한 과정은 DAQ SW 형태로 개발 완성되어서 현재 IVT TDS에 접목되어 있는 상태에 있다.

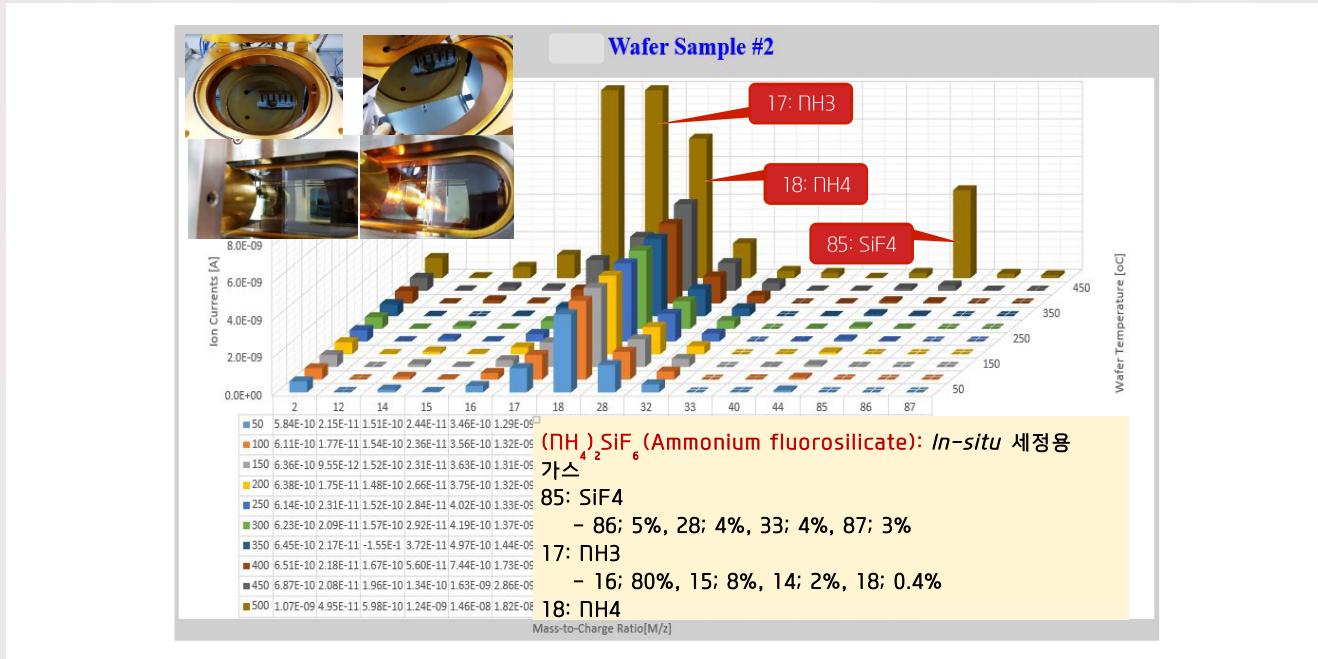
Hydrogen Desorption Issues (수소탈리 이슈)

반도체 IC (Integrated Circuit, 집적회로) 소자의 소

형화가 극한적으로 진행되면서 성능에 영향을 미치는 오염물을 측정, 진단 및 제어할 수 있는 방법 및 장치가 꾸준히 개발되고 있다. IC 소자 선폭(feature) 크기의 경우 이미 50 nm 이하로 진입하고 있으며, 수율과 성능에 영향을 미치는 선폭 크기의 수십분의 일 크기인 1 nm 이하 크기의 오염물(수소의 경우, 74 pm)도 측정, 진단 및 제어할 수 밖에 없는 상황이다. [그림 9]에서 볼 수 있는 것처럼 금속의 수소 취성의 주 요인이며 반도체/디스플레이 공정의 대표적 오염물인 수소의 방출 현상을 측정할 수 있는 장비로서 수소 탐침기(hydrogen probes, barnacles) 등을 들 수 있지만 trap site에 대한 탈리에너지에 대한 충분한 정보를 제공하지 못한다는 단점[16], reversible trap의 해상도의 제한[17] 등에 따른 측정장비



[Fig. 10] Results of quantitative evolution, and desorption energy measurements of hydrogen

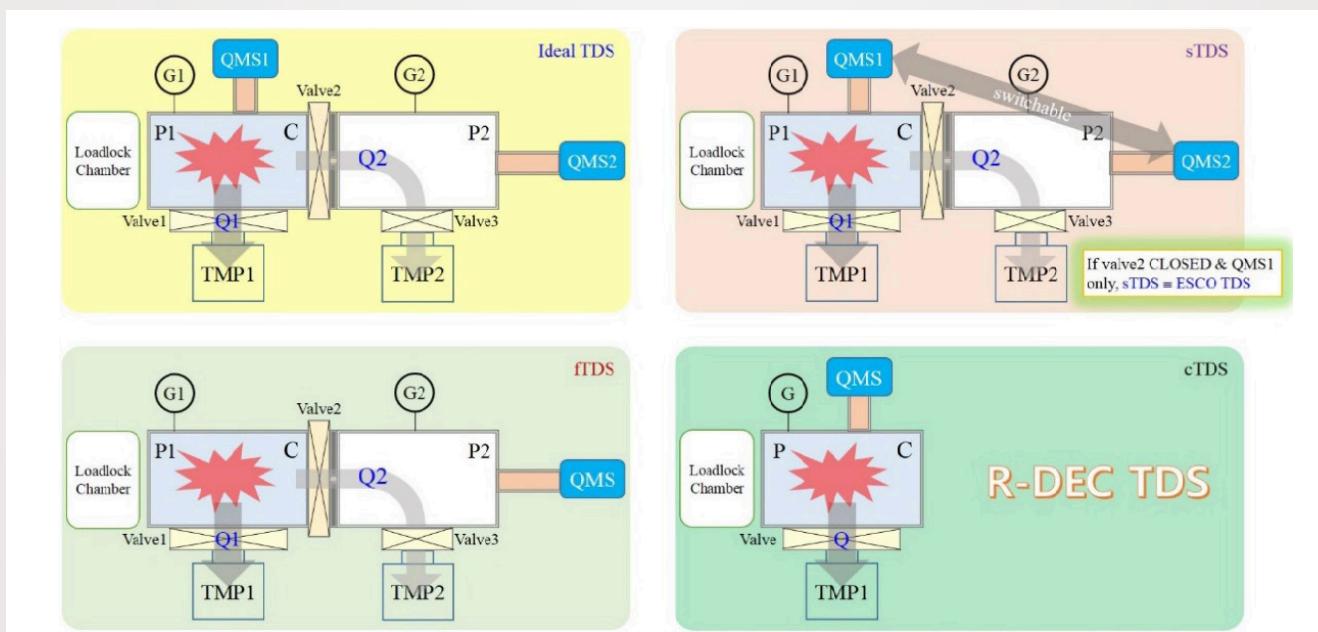


[Fig. 11] Characterization of 300 mm wafer residual gases dependent on temperature

로서의 결합 사유를 가지고 있다. 즉, 수소의 reversible/irreversible한 특성의 정확한 진단을 포함한 수소 밀도, 탈리에너지, 온도에 종속되는 이온종 등 복합적인 측정 능력[그림 10, 11]을 가지고 있는 장비는 TDS에 국한된다고 판단할 수 있다 [18].

요약 및 전망

TDS는 표면 상태 및 탈리에너지 정보를 제공할 수 있는 매우 유용하고 효과적으로 분자 혹은 이온을 분석할 수 있는 방법이지만, 추가적으로 복합적이고 완벽한 표면 분석 또는 표면의 화학 조성을 확인하기 위하여 AES 혹



[Fig. 12] Various types of TDSs dependent on the main purpose of user

은 XPS을 사용하거나, 기하학적 특성을 파악하기 위한 LEED 방법 등을 진단의 목적에 따라 반드시 병행하여야만 한다.

TDS 장비는 많은 부분 일본, 독일, 미국 등 국외 선진 제품들이 개발되어 전 세계적으로 보급되어 있으며, 현재 국내에서도 수년 전부터 TDS 기술개발 및 장비의 신뢰성 확보에 많은 노력이 지속적으로 경주되고 있다. 최근에는 반도체, 디스플레이, 철강 등 첨단산업에 국내 TDS 기술력이 전파되고 있는 단계에 있으며, 관련된 장비의 HW 및 SW의 능력은 [그림 12]와 같이 이미 선진 제품 동등 또는 우위의 수준을 가지고 있는 것으로 판단되고 있다.

현재까지 주로 작은 무기물 분자(small inorganic molecules)에 국한된 TDS 기술이 보급되고 있으며, 더 큰 유기물 분자(large organic molecules) 영역까지 측정, 분석할 수 있는 기술개발이 현재 진행되고 있어서[19] 향후 5년 이내에는 GCMS 기능까지 포함할 수 있는 고성능의 TDS 장비가 개발될 수 있을 것으로 판단된다.

현재 직경 10 mm의 작은 시료, 300 mm wafer 등 대형 시료를 측정할 수 있는 TDS 장비가 국내 산학연에 의해 성공적으로 개발 완료되어 있지만, 향후 반도체 공정 등에서 실시간 측정 능력을 가지는 module화된 inline용 TDS 장비의 점진적인 수요가 예상되고 있다. 이러한 불순물의 효과적인 측정, 분석에 대한 기술개발 수요에 대응하기 위한 전략적이고 미래지향적인 첨단측정장비 기술개발이 국내외에서 폭발적으로 진행될 것으로 예상되고 있다.

References

- [1] Outgassing Data for Selecting Spacecraft Materials, <https://outgassing.nasa.gov/>
- [2] H.H. Johnson, Metall. Trans. 19B (1988) 691
- [3] STARDUST vision nearly restored, Jan. 11, 2001, <https://stardust.jpl.nasa.gov/news/vision.html>
- [4] B. Schlappi, J. Geophysical Research, vol. 115, A12313, 2010
- [5] R. E. I. Schropp, P. F. A. Alkemade, and J. K. Rath, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 65, 541 (2001)
- [6] M. Wilde, M. Matsumoto, K. Fukutani, Z. Liu, K. Ando, Y. Kawashima, and S. Fujieda, J. Appl. Phys. 92, 4320 (2002).
- [7] S. V. Merzlikin, S. Borodin, D. Vogel, and M. Rohwerder, Talanta 136, 108 (2015)
- [8] T. Hanna, I. Sakaguchi, H. Hosono, Tokyo Institute of Technology (2017. 05. 22.)
- [9] Appl. Sci. Converg. Technol. 26(5): 95-109 (2017)
- [10] S. Brunauer et al., On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases, Journal of the American Chemical Society 62.7 (1940):1723-1732
- [11] J. M. Lafferty, Foundations of Vacuum Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc. (1998)
- [12] 배석희, 인상렬 외, 진공공학, 한국경제신문, 2000
- [13] P. A. Redhead, Recommended practices for measuring and reporting outgassing data, J. Vac. Sci. Technol. A 205, Sep/Oct 2002
- [14] Gary Attard and Colin Barnes, surfaces, 1998
- [15] T. Izumi, G. Itoh, Materials Transactions, Vol. 52, No. 2 (2011) pp. 130 to 134
- [16] A. Turnbull, R.B. Hutchings, D.H. Ferriss, Mater. Sci/ Eng. A 238 (1977) 317
- [17] H.H. Johnson, Metall. Trans. 19B (1988) 691
- [18] E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, E. Abramov, Mater. Sci/Eng. A 445-446 (2007) 625
- [19] H.G. Rubahn, Interface Controlle Organic Thin Films, Springer, 2009