

Trace moisture analysis in semiconductor dry etching gases using Karl Fischer Coulometry

Jaeho Kim^{1,2}, Sunwoo Kim^{1,2}, Byeongmoon Kim¹, Sanghyub Oh¹, Keon Ho^{1,★},
and Jae Hwan Yang²

¹Gas Metrology Group, Division of Chemical and Material Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 34113, Korea

²Department of Environmental Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea

(Received August 26, 2025; Revised November 11, 2025; Accepted November 18, 2025)

칼피셔 전량법을 이용한 반도체 건식 식각 가스 내 초미량 수분 분석

김재호^{1,2} · 김선우^{1,2} · 김병문¹ · 오상협¹ · 허 건^{1,★} · 양재환²

¹한국표준과학연구원 가스측정그룹, ²충남대학교 환경공학과
(2025. 8. 26. 접수, 2025. 11. 11. 수정, 2025. 11. 18. 승인)

Abstract: In the Plasma Dry Etching process used in semiconductor manufacturing, trace amounts of moisture in process gases can cause equipment corrosion, and interference with surface reactions, becoming a major factor in reducing device yield. However, spectroscopic methods such as Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Non-Dispersive Infrared Spectroscopy (NDIR) have the limitation that accurate quantification of moisture becomes difficult when complex spectral overlaps occur among gas components. In this study for etching gases in which moisture detection is difficult using spectroscopic analysis methods, a technique was developed to quantitatively analyze trace amounts of moisture by applying the Karl Fischer Coulometric method. 10 $\mu\text{mol/mol}$ moisture standard gas certified by the Korea Research Institute of Standards and Science was mixed and injected with semiconductor etching gases, after which the moisture content was measured under various flow rate conditions to derive a calibration curve. Subsequently, the detection limit (D.L.) was determined based on the intercept variation of the straight line obtained from injecting only standard gas. As a result, moisture at the $\mu\text{mol/mol}$ level was detected in CHF_3 and C_4F_8 gases, and it was observed that the measurement precision and reproducibility tended to improve as the gas flow rate increased. This suggests that the Karl Fischer Coulometric method can complement the limitations of conventional spectroscopic techniques and serve as an effective alternative for measuring trace moisture in high-purity semiconductor gases applications. This study is expected to contribute to improving process stability and yield by enhancing the

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5604 Fax : +82-(0)42-868-5273

E-mail : keonho@kriss.re.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

accuracy of moisture control in etching gases.

요약: 반도체 제조 공정 중 플라즈마 건식 식각(Plasma Dry Etching) 공정에서 사용되는 가스 내에 존재하는 극미량의 수분은 장비의 부식, 파티클 생성, 표면 반응 간섭 등을 유발하여 소자 수율 저하의 주요 원인이 될 수 있다. 그러나 기존의 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)이나 Non-Dispersive Infrared Spectroscopy (NDIR)과 같은 분광학적 분석법은 가스 성분 간 복잡한 스펙트럼 중첩이 발생되면 수분 정량이 어렵다는 한계가 있다. 본 연구에서는 분광학적 분석법으로 수분 검출이 어려운 식각용 가스에 대해, Karl Fischer Coulometric method을 적용하여 극미량 수분을 정량적으로 분석할 수 있는 방법을 개발하였다. 한국표준과학연구원서 인증한 10 $\mu\text{mol/mol}$ 수분 표준가스를 사용하여 반도체 식각용 가스와 혼합 주입한 후, 다양한 유량조건에서 수분 함량을 측정하고 보정곡선(Calibration curve)을 도출하였다. 이후 표준가스만 단독 주입한 직선의 절편의 변화(Intercept variation)를 기준으로 검출한계(Detection Limit, D.L.)를 산정하였다. 분석결과, CHF_3 및 C_4F_8 가스 모두에서 $\mu\text{mol/mol}$ 수준의 수분이 검출되었으며, 가스 유량이 증가할수록 측정 정밀도와 재현성이 향상되는 경향을 보였다. 이는 Karl Fischer 전량법이 기존 분광학적 기법의 한계를 보완하고, 반도체용 고순도 가스의 극미량 수분 측정에 효과적인 대안이 될 수 있음을 시사한다. 본 연구는 식각 가스의 수분 관리 정확도를 향상시켜 공정 안정성과 수율 개선에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Key words: semiconductor gas, karl fischer coulometric, gas metrology, impurity analysis, detection limit

1. 서 론

글로벌 반도체 경쟁이 심화됨에 따라 반도체 공정의 효율성과 집적도를 향상시키기 위한 반도체 메이커들의 노력이 이어지고 있다. 반도체 집적회로 2 nm 시대가 도래하면서 높은 집적도를 구현함에 있어 반도체 설계 및 공정 효율성과 더불어 반도체 원료의 순도 또한 큰 변수로 작용하고 있다. 특히 반도체 건식 식각에 사용되는 가스는 플라즈마화를 통해 패턴을 형성하는데 이때 원료에 포함되어 있는 불순물이 절연체 내부에 트랩을 생성하거나, 반도체에서 갭상태를 만드는 등 논리 동작 기능 및 안정성에 치명적인 영향을 끼칠 수 있다.¹ 특히, 수분 불순물은 공정 장비의 부식이나 오염을 유발하고 웨이퍼 표면 반응에 영향을 주어 제품 수율을 저하시킬 수 있다.² 실제로 수분(H_2O)은 반도체 공정에서 가장 중요하게 관리되는 오염 요소 중 하나로, 일부 업계에 따르면 부적절한 수분 조건 때문에 발생하는 불량으로 생산 수율과 제품 신뢰성에 중대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.³ 따라서 반도체용 식각 가스 내 수분 함량을 극미량 수준까지 정확히 측정하여 공정 불량을 감소를 통한 공정 개선과 웨이퍼 수율 향상을 이루는 것이 중요하다.

최근 반도체 공정용 가스 내 수분을 측정하기 위해 다양한 분광분석기법(Spectroscopy)이 각광받고 있다. 대표적으로 퓨리에 적외선 분광 분석법(FTIR, Fourier

Transform Infrared Spectroscopy), 공동 링 다운 분광법(CRDS, Cavity Ring-Down Spectroscopy), 그리고 비 분산 적외선 흡수법(NDIR, Non-Dispersive Infrared Spectroscopy) 등이 있다. FTIR은 기체 분자 내 고유한 진동 및 회전 모드에 따른 적외선 흡수를 기반으로 하는 정량 분석법으로 수분의 경우 (1,600 ~ 1,400) cm^{-1} 와 (4,000 ~ 3,600) cm^{-1} 영역에서 물질 고유의 흡수 패턴을 나타내는데 최근 연구⁴에 따르면 초고순도 질소 내 잔류 수분을 다중반사형 10 m FT-IR 셀을 이용해 정량하였으며, 반복 블랭크 측정을 활용하여 $\mu\text{mol/mol}$ 수준의 검출한계를 평가하였다.⁴ CRDS는 레이저 흡수 분광법으로,^{5,6} 고반사율 거울로 구성된 광학 캐비티를 샘플 셀로 사용하여 레이저 빛이 거울을 통해 캐비티 내부로 들어가, 내부에서 수차례 반사된 뒤 포토디텍터에 투과된 레이저 빛의 강도를 모니터링하는 원리이다. 최근 연구에서는 수분 흡수선과 관련이 없는 패턴이 스펙트럼에 나타나는 문제점과 캐비티 길이 변화나 공진 주파수 불안정으로 레이저 결합 효율이 떨어지는 문제점을 해결하기 위한 연구를 확인할 수 있고 그 예⁷로 캐비티 내 Wedge형 윈도우를 도입해 노이즈를 최소화하고 거울과 윈도우 간 간섭을 최소화하는 연구를 진행하였고 최근 연구에서는 CRDS를 이용해 질소 내 수분 농도를 nmol/mol 이하 정밀도로 측정 가능한 시스템을 개발하였다.⁷ 그 밖에도 일부 비활성 가스의 경우 이슬점 분석기(Dew point

meter)나 P_2O_5 수분 분석기 등이 사용되고 있다.⁸

이중 분광 분석법은 실시간 분석이 가능하고, 시료의 손실이 없으며, 작동이 간단한 장점을 가지고 있어 반도체 및 기타 특수 가스 분야 제조 시 불순물 정량에 많이 사용되고 있다.⁹ 하지만 가스 시료 내 서로 다른 불순물 가스종의 흡광 범위가 중첩될 경우, 간섭으로 인해 해당 파장에서는 정량이 어렵다는 단점이 있다. 예를 들어 수분은 가장 보편적으로 사용되는 mid-IR ($4,000 \sim 600$) cm^{-1} 파장 범위 내 넓은 영역에서 흡광을 하기 때문에 좁은 파장의 빛을 흡수하는 매질 내 존재할 경우 해당 파장을 제외한 영역의 흡광도(Absorbance)로부터 수분의 정량 분석이 가능하다. 하지만 반도체 공정에서 사용되는 가스의 경우 대부분 할로겐화 된 복잡한 구조의 가스가 많아, 대부분 FTIR에서 대부분 범위에서 흡광을 하는 경우가 많다.¹⁰

본 연구에서는 칼피셔 적정법(Karl Fischer Titration)을 활용하여, 기존 분광학적 방법으로는 정량이 어려웠던 플라즈마 식각용 고순도 가스 내 극미량 수분 불순물을 정량적으로 측정하는 새로운 분석법을 제안하고자 한다. 칼피셔 적정법은 시료 내 존재하는 수분과 시약 간의 전기화학 반응을 유도하고 그 적정점을 결정하여

수분 함유량을 정량하는 기법으로 시료 내 수분 정밀 측정에 적용되고 있다. 하지만 칼피셔 적정법을 특수 가스에 적용하는 것은 적정용액과의 반응성, 외부 수분의 영향 등 해결해야 하는 문제가 많고, 진행된 연구가 전무하다.

본 연구는 칼피셔 적정법을 식각용 가스 분석에 응용함으로써, 기존 분광기법으로 정량이 어려운 특수 가스 내 수분의 농도를 정량하는 방법을 제시하고, 이를 검증하는 내용을 담고 있다. 여기서 사용된 반도체용 특수가스로는 C_4F_8 (Octafluorocyclobutane)과 CHF_3 (Trifluoromethane)이며 두 가스 모두 반도체 공정에서 산화 실리콘(SiO_2)을 사불화규소(SiF_4)로 전환시키는 건식 에칭(Dry Etching) 공법에 사용되고 있다.^{11,12} 칼피셔 적정 실험에 앞서 두 가스 내에 존재하는 수분을 정량하기 위해 퓨리에 변환 적외선 분광분석을 진행하였다. 하지만 두 가스 모두 수분 표준가스와 흡광 영역이 겹치고, 간섭을 피해 좁은 창을 선택하더라도 정량에 대한 신뢰성을 담보하기 어려웠다(Fig. 1. 참조).

칼피셔 적정법으로 CHF_3 와 C_4F_8 내 수분을 측정된 결과, 두 가스 모두에서 $1 \mu mol/mol$ 수준의 미량

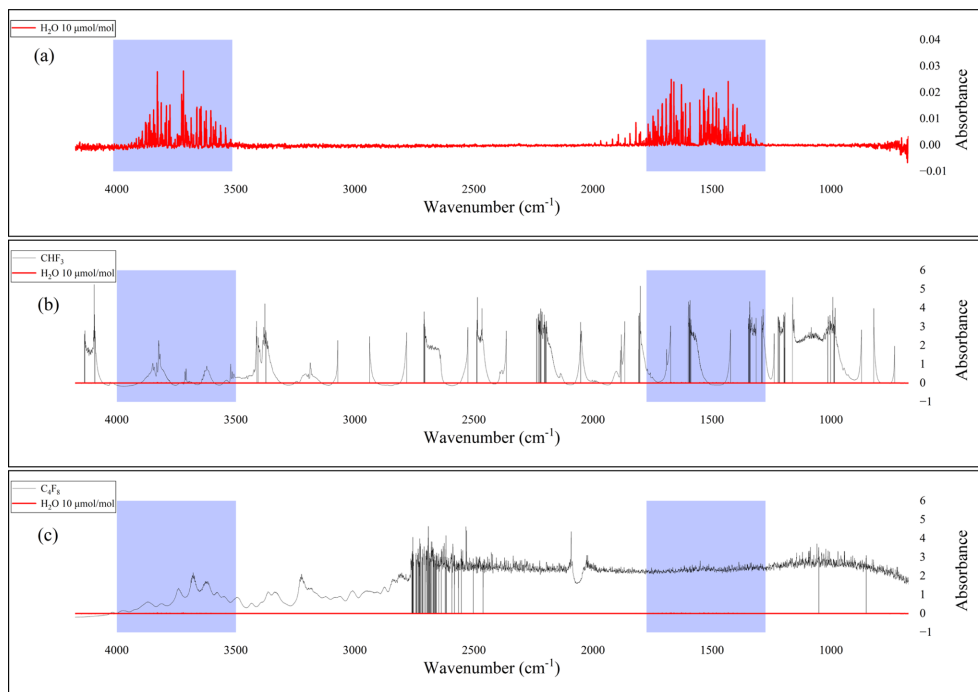


Fig. 1. FTIR spectra of (a) $10 \mu mol/mol$ H_2O , (b) high purity CHF_3 , and (c) high purity C_4F_8 gases, highlighting water absorption bands, measured by 10 m-path cell FTIR (I-series, Midac) at $100 \text{ }^\circ C$, 1 atm.

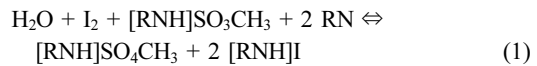
수분이 검출되었다. 각 가스의 수분 함량은 주입 유량이 증가할수록 보다 안정적으로 측정되었는데, 이는 높은 유량으로 주입할수록 칼피셔 적정 용액에 더 많은 가스가 공급되어 신호 대비 노이즈 비 향상과 반복 정밀도 개선 효과가 나타났기 때문으로 판단된다. 동일한 조건에서 시료 가스와 표준가스를 혼합하여 주입하는 경우와 수분 표준가스만 단독으로 주입하는 경우를 비교하였으며, 두 경우에서 민감도의 차이가 검량곡선의 직선성이 유지됨을 확인하여 가스 매질의 영향없이 칼피셔 적정이 정상적으로 이루어지는 것을 확인하였다. 한편, 동일한 분석 조건에서 측정 한 10 $\mu\text{mol/mol}$ 수분 표준가스의 결과로부터 구한 이론적 검출 한계는 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 이하로 나타났고, 이는 FTIR로는 검출 불가능한 수준의 극미량 수분까지도 칼피셔법으로 측정할 수 있음을 의미한다.

본 연구를 통해 CHF_3 와 C_4F_8 등 분광학적 방법으로 수분 피크가 식별되지 않았던 가스의 수분을 칼피셔 적정법으로 1 $\mu\text{mol/mol}$ 이하 농도까지 정량 분석할 수 있음을 확인하였다. 두 가스 모두 유량이 증가할수록 수분 측정값의 신뢰도와 재현성이 향상되는 경향을 보였으며, 이는 칼피셔 적정법이 반도체 공정 가스 내 극미량 수분 분석에 있어 높은 민감도와 정확도를 갖는 유망한 기법임을 시사한다. 결국 본 연구에서 개발된 분석법은 기존 FTIR 분석의 한계를 극복하고, 반도체 플라즈마 식각 공정의 가스 수분 관리에 기여함으로써 공정 품질 확보 및 제품 수율 향상에 이바지할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

2.1. 기구 및 재료

본 연구에서는 건식 에칭용 CHF_3 (Kanto Denka, 99.99 cmol/mol)와 C_4F_8 (Kanto Denka, 99.99 cmol/mol) 내 수분을 측정하기 위해 칼피셔 전량 수분 측정기(831 KF Coulometer, Metrohm)와 메탄올 기반의 칼피셔 적정 용액(Hydranal-Coulomat AG, Honeywell)을 사용하였다. 해당 시약은 무수 메탄올에 요오드(I_2)와 이산화황(SO_2), 유기 염기 등이 포함 되어있어, 식 (1)과 같이 전량법에서 전기분해를 통해 요오드를 생성하여 시료 중 수분과 화학량론적으로 반응하도록 설계되었다.¹³



칼피셔 전량 수분 측정 분석기는 본래 액상 시료 내 미량 수분 정량을 위해 주사기를 꽂아 사용하도록 설계되었다. 하지만 본 연구에서는 Fig. 2과 같이 가스 시료를 칼피셔 적정용액이 담긴 Vessel로 직접 주입하여 버블링을 통해 가스 내 수분이 칼피셔 적정용액에 용해될 수 있도록 변경하였다. 샘플가스와 표준가스는 교정된 유량조절장치(MFC, Mass Flow Controller)를 활용하여 정량 혼합 주입이 가능하며, 적정장치 주변의 수분을 차단하기 위해 글러브박스 내부를 질소로 1 L/min으로 퍼지 시켜주었다.

칼피셔 전량 수분 측정 분석기는 주로 액체 표준용액으로부터 분석 결과와 단위를 소급한다. 하지만 본 연구에서 측정 결과의 소급성은 한국표준과학연구원

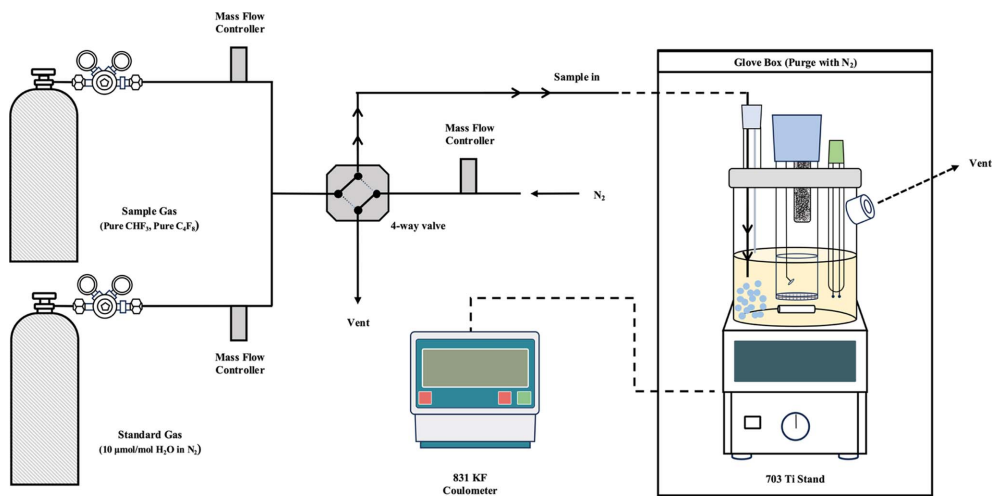


Fig. 2. Schematic diagram of the Karl Fischer Coulometer analysis system.

Table 1. Analytical conditions of Karl Fischer Coulometer

Instrument	Metrohm 831 KF Coulometer
Flow rate of C ₄ F ₈ and CHF ₃	95, 200, 300 mL/min
Flow of Std H ₂ O 10 μmol/mol in N ₂	100, 200, 300 mL/min
Sample injection time	10 min
Drift setting	Fixed at 0.0 μg/min
Vessel moisture purge N ₂ flow	20 mL/min

에서 제조된 10 μmol/mol 인증표준가스(CRM, Certified Reference Material)로부터 가져왔으며, 실험 결과에서의 지시 값은 모두 임의 단위(a.u., arbitrary unit)로 표기하였다.

2.2. 측정 조건 및 방법

가스 내 수분 정량을 위한 칼피셔 분석조건을 Table 1에 나타내었다. 분석 시작에 앞서 분석 셀에 적당량의 칼피셔 용액을 채우고 교반을 진행하였다. 분석 셀에 주입하는 가스는 4-way 밸브를 사용해, 순수 질소 혹은 표준가스와 반도체가스의 혼합 가스로 선택할 수 있다. 먼저 셀 내부를 질소 20 mL/min으로 퍼지-버블링 시켜주면서 칼피셔 적정 장치의 수분 드리프트 보정 값을 확인하였다. 본 실험에서는 드리프트 보정 수치가 0.0 a.u./min가 될 때까지 위 과정을 진행하였다. 동시에 측정하고자 하는 가스(표준가스 혹은 표준가스와 반도체가스의 혼합 가스)를 vent 시켜 튜빙 표면 및 유로의 데드 볼륨에 있는 수분을 모두 제거하였다. 이때 유량은 분석 시 사용할 유량으로 고정하였다. 칼피셔 용액의 드리프트 보정수치가 0.0 a.u./min에 도달하면 4-way 밸브를 돌려 10분간 측정 시료를 Vessel 내부로 주입한 뒤 적정을 진행하였다.

가스 시료 조건 및 절차는 다음과 같다. CHF₃와 C₄F₈ 가스의 주입 유량(95 mL/min, 200 mL/min, 300 mL/min)에 대해서 10 μmol/mol 수분 표준가스를 각각 100 mL/min, 200 mL/min, 300 mL/min를 혼합 주입하여 측정값을 기록하였다. 이후 10 μmol/mol 수분 표준가스를 100 mL/min, 200 mL/min, 300 mL/min의 유량으로 단독으로 주입하여 측정값을 소급하였다.

2.3. 측정 결과 산출 및 분석

칼피셔 적정으로 얻은 측정량을 종속변수 y 로 두고, 주입된 수분의 실제 양을 독립변수 x 로 두어 일반 최소자승법을 적용한 검량곡선을 식 (2)와 같이 도출하

였다.

$$y = b_1x + b_0 \quad (2)$$

여기서 b_0 과 b_1 은 수분 표준가스 단독 검량선의 절편(a.u.)과 민감도(a.u./μmol)를 각각 나타낸다.

각 조건에서의 수분 측정은 3회 반복 측정 데이터를 사용하여 재현성을 검증하였다. 반복 실험 간 결과의 일치 정도는 표준편차로 평가하였다. 이때 표준가스만으로 얻은 검량곡선의 절편(Intercept) 값 변화가 나타내는 편차 수준을 해당 실험의 검출 한계(Detection Limit, D.L., μmol/mol)로 정의하였다. 그 값은 구축된 검량선의 절편값(b_0)과 그 표준오차(Standard Error)를 이용하여 평가하였으며, Douglas *et al.*¹⁴의 검량곡선의 기울기와 절편의 신뢰구간을 구하는 식 (3)을 사용해 계산되었다.¹⁴

$$SE(b_0) = \sqrt{\sigma^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{x^2}{s_{xx}} \right]} \quad (3)$$

여기서 σ 는 잔차 표준오차($\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 / (n-2)}$), S_{xx} 는 잔차 제곱의 합($\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$), n 은 반복측정 횟수(여기서 3개의 조건 × 3번 반복 측정)를 의미한다. 본 연구에서는 수분 표준가스 단독 주입 검량곡선의 절편 b_0 에 자유도가 $7(n-2)$ 이고 t 분포의 신뢰구간 99%일 때, t 값인 3.5와 b_0 의 표준오차값의 곱을 민감도로 나누어 준 값으로 정의하였다.¹⁵

$$D.L. = 3.5 \times \frac{SE_{b_0}}{b_1} \quad (4)$$

식 (4)에서 $SE(b_0)$ 는 수분 표준가스 단독 회귀 직선 절편의 표준오차이며 이는 Blank(절편)에 대한 수분 불확실성을 의미한다. 즉 절편이 갖는 불확도의 3.5배에 이르는 수분량을 검출한계로 설정하였다. 다시 말해, 검출한계는 유의미한 수분 신호로 판단할 수 있는 최저 수준을 나타내며, 이 값보다 낮은 수분량은 기기의 노이즈 수준과 구별하기 어렵다고 판단한다.

최종적으로 CHF₃와 C₄F₈ 시료가스 각각에 존재하는 수분 불순물의 농도와 표준불확도는 다음의 모델식-식 (5)로부터 산출되었다.

$$C_{H_2O, gas} = \frac{b_{0, (gas+STD)} - b_{0, (STD)}}{n_{gas} S_{gas}} = \frac{b_{0, (gas+STD)} - b_{0, (STD)}}{\left(\frac{P_{atm} V_{gas} t}{RT} S_{gas} \right)} \quad (5)$$

여기서 $C_{H_2O, gas}$ 는 반도체 가스 내 수분의 농도(μmol/mol), $b_{0, gas+STD}$ 는 표준가스와 반도체가스의 혼합가스의

Table 2. Standard uncertainties of parameters in Eq. (5) evaluated by expert judgement (Type B, Rectangular distribution)

	Assumed value	Distribution	Relative standard uncertainty, %
P_{atm} (Pa) Atmospheric pressure	101,325	Rectangular	2.00
V_{gas} (m ³ /min) Semiconductor gas flow rate	0.95×10^{-4} 2.00×10^{-4} 3.00×10^{-4}	Rectangular	0.67
T (K) Temperature	293.15	Rectangular	0.67
t (min) Gas injection time	10	Rectangular	0.167

검량곡선에서의 y 절편값, 그리고 $b_{0,STD}$ 는 표준가스의 검량곡선에서의 y 절편값, n_{gas} 는 주입된 반도체 가스의 양(mol), S_{gas} 는 민감도(혼합가스의 검량곡선에서 기울기, mol⁻¹), P_{atm} 는 실험실 대기 압력(Pa)을 나타내고 불확도는 3 % 내외로 평가된다. V_{gas} 는 반도체 가스의 시간당 주입한 유량(m³/min), t 는 가스 주입 시간(min), R 은 이상기체상수(8.314 J/mol/K) 그리고 T 는 실험실 온도(K)를 나타낸다. 여기서 반도체 가스 내 존재하는 수분의 농도 및 불확도 산출은 모델 기반 불확도 산출 프로그램인 GUM workbench pro 2.4 을 사용하여 식 (5)에 포함된 입력 변수들에 대한 정보를 기입함으로써 구할 수 있다. GUM에 대한 불확도 전파 공식은 식 (6)에 나타내었다.¹⁶ P_{atm} 과 T 의 경우 실험실 내부 모니터링을 통해 최댓값과 최솟값을 산출하여 불확도를 보수적으로 평가하였다. V_{gas} 의 경우 MFC로 교정된 유량을 주입하였지만 확장 불확도가 1% 내외에서 움직이는 것을 경험적으로 인지하고 있어, 그 바탕으로 불확도를 산출하였다. t 의 경우 가스 주입 밸브를 직접 조작하기 때문에 불확도가 가장 낮게 평가되었다.

$$u_c^2(y) = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u(x_i) \quad (6)$$

$u_c^2(y)$ 는 결과값 y 의 합성 표준불확도, x_i 는 입력값, $u(x_i)$ 는 각 입력값의 표준불확도, $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 는 민감도 계수를 의미한다. 이상기체상수를 제외한 각각의 변수는 모두 불확도를 포함하고 있으며, 반복 실험으로부터 도출된 $b_{0,(gas+STD)}$, $b_{0(STD)}$, S_{gas} 는 관찰데이터의 선형회귀로부터 t 분포의 불확도를 갖는다. P_{atm} , V_{gas} , T , t 는 전문가 판단에 의한 Type B의 사각형 분포를 적용한 변수로 값과 불확도 및 분포를 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3.1. CHF₃ 가스의 수분 분석 결과

Fig. 3는 CHF₃ 가스 및 표준가스의 수분 주입량에 따른 측정결과를 보여주고 있다. Fig. 3(a), (b), (c)는 각각 C₄F₈을 95, 200, 300 mL/min 유량으로 각각 일정하게 주입하면서 수분 표준가스를 100, 200, 300 mL/min 범위로 주입하여 얻은 결과이다. 파란색 직선은 해당 CHF₃ 가스와 수분 표준가스를 혼합하여 주입한 경우, 그리고 회색 직선은 CHF₃ 가스를 공급하지 않고 수분 표준가스만 주입한 실험 결과를 보여주고 있다.

검량곡선 피팅 결과를 Table 3에 나타내었다. 모든 측정에서 표준가스의 수분 첨가량에 비례하여 전하의 누적 신호가 선형 증감하였으며, CHF₃ 가스 존재 유무에 따른 직선의 기울기는 차이가 없었다. 즉 칼피서 적정용액과 CHF₃ 사이에 부가반응으로부터 야기되는 감도의 변화가 관찰되지 않았으며, 칼피서 전량 수분 측정이 CHF₃ 내 수분 분석에 적용이 가능하다는 것을 의미한다. 각 실험 세트 간 b_0 와 b_1 이 차이를 보이지만 실험을 진행했던 시간의 차이, 드리프트 값의 범위 그리고 적정용액의 상태 등에 따라 지시 값의 차이가 발생하였다. 특히, 드리프트의 지시 값 0.0 a.u/min은 0에서 0.5 사이에 참값이 존재한다는 것을 유추할 수 있으며, 주입시간 10분 적용 시 0에서 5의 무시할 수 없는 값을 보여준다. 이와 달리 각 실험 세트 내 즉 표준가스 단독 측정과 혼합가스 측정 시 검량곡선 감도는 차이를 보이지 않았다.

3.2. C₄F₈ 가스의 수분 분석 결과

Fig. 4은 C₄F₈ 가스 및 표준가스의 수분 주입량에 따른 측정결과를 보여주고 있다. 이전 내용과 마찬가지로 Fig. 4(a), (b), (c)는 각각 C₄F₈을 95, 200, 300 mL/

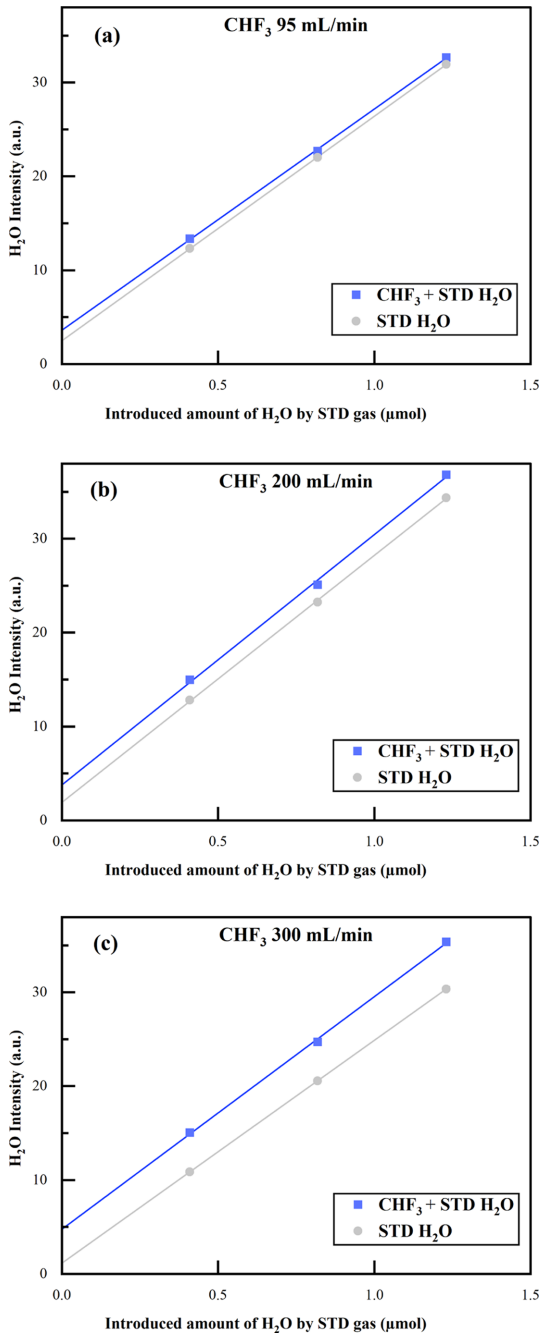


Fig. 3. H₂O intensity and calibration curves for the STD gas and the mixture of the STD gas with CHF₃ at different CHF₃ flow rates: (a) 95 mL/min, (b) 200 mL/min, and (c) 300 mL/min.

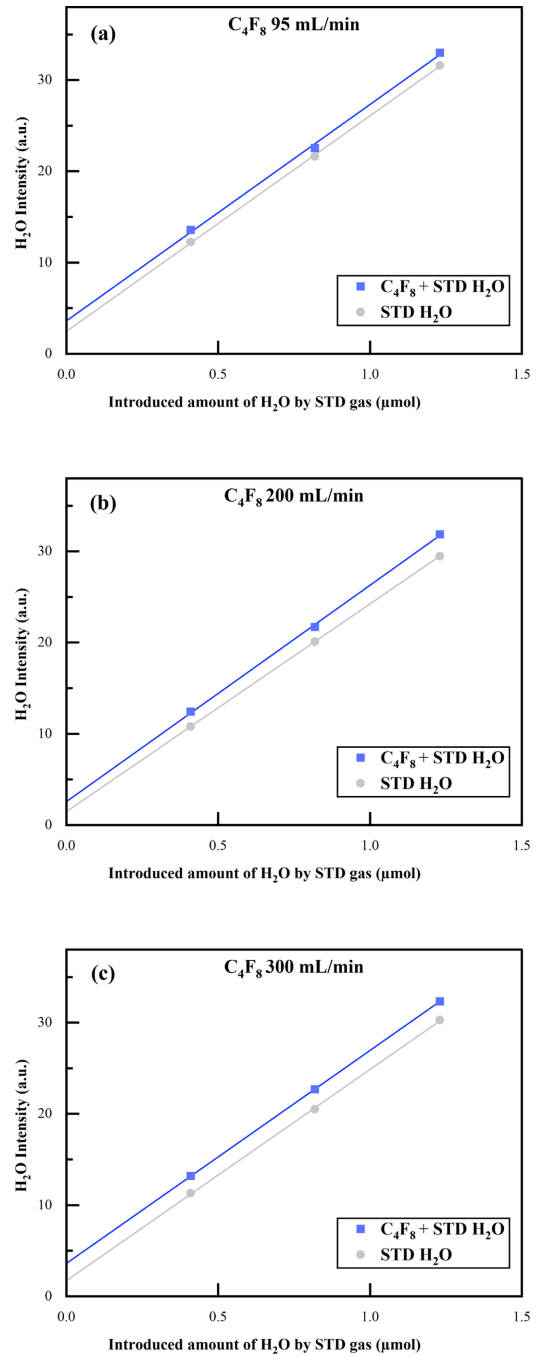


Fig. 4. H₂O intensity and calibration curves for the STD gas and the mixture of the STD gas with C₄F₈ at different C₄F₈ flow rates: (a) 95 mL/min, (b) 200 mL/min, and (c) 300 mL/min.

min 유량으로 각각 일정하게 주입하면서 수분 표준가스를 100, 200, 300 mL/min 범위로 주입하여 얻은 결

과이다. 파란색 직선은 해당 C₄F₈ 가스와 수분 표준가스를 혼합하여 주입한 경우, 그리고 회색 직선은 수분

Table 3. Estimated coefficients and their standard errors for the calibration curves used in the analysis of H₂O in CHF₃ (unit : a.u.)

	CHF ₃ 95 mL/min		CHF ₃ 200 mL/min		CHF ₃ 300 mL/min	
	Value	Standard uncertainty	Value	Standard uncertainty	Value	Standard uncertainty
b _{0,CHF3 + STD}	3.61	0.39	3.77	1.00	4.76	0.60
b _{0,STD}	2.49	0.02	1.90	0.44	1.12	0.04
b _{1,CHF3 + STD}	23.6	0.4	26.7	1.1	24.8	0.7
b _{1,STD}	24.0	0.2	26.4	0.5	23.8	0.0

Table 4. Estimated coefficients and their standard errors for the calibration curves used in the analysis of H₂O in C₄F₈ (unit : a.u.)

	C ₄ F ₈ 95 mL/min		C ₄ F ₈ 200 mL/min		C ₄ F ₈ 300 mL/min	
	Value	Standard uncertainty	Value	Standard uncertainty	Value	Standard uncertainty
b _{0,C4F8+STD}	3.61	0.89	2.57	0.56	3.61	0.08
b _{0,STD}	2.46	0.35	1.46	0.04	1.72	0.35
b _{1,C4F8+STD}	23.8	1.0	23.8	0.6	23.4	0.1
b _{1,STD}	23.7	0.4	22.8	0.0	23.2	0.4

표준가스만 주입한 실험 결과를 보여주고 있다.

C₄F₈ 측정 결과에 대한 검량곡선 피팅 결과를 Table 4에 나타내었다. 앞서 CHF₃에서의 경우와 마찬가지로 표준가스의 수분 첨가량에 비례하여 전하의 누적 신호의 선형 증감과 C₄F₈ 가스 혼합 유무에 따른 직선의 기울기의 차이가 관찰되지 않아 C₄F₈ 내 수분 불순물 분석에 칼피셔 전량 수분측정법 적용이 가능하다는 것을 의미한다.

3.3. 수분 함량 분석

수분 측정 결과로부터 산출된 반도체용 건식 식각 가스 CHF₃와 C₄F₈ 내 수분 불순물 농도와 확장불확도(신뢰구간 95%, $k=2$) 결과를 Fig. 5에 정리하였다. 각 실험 세트에서 검출한계는 0.16 $\mu\text{mol/mol}$ 에서 0.37 $\mu\text{mol/mol}$ 로 분포되었다. 그림 상에는 반도체 가스 주입량에 따라 검출한계가 감소되는 것처럼 보이나 검출한계는 수분 표준가스만으로 측정되기 때문에 대기 조건, 드리프트의 참값, 적정 용액의 상태 등 측정 당시의 환경에 따라 임의로 변할 수 있다. 즉, 분석 불확실성요인의 보정 및 제거 정도에 따라 검출한계가 결정된다. 결론적으로 본 측정법을 적용할 시 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 미만의 검출한계를 가진 측정 결과를 기대할 수 있다. 또한, 모든 측정에서 수분의 농도는 검출한계 이상의 값으로 측정되었다.

Fig. 5의 (a)에서 CHF₃ 내 수분 농도 측정 결과는 모든 조건에서 신뢰구간 95% ($k=2$)에서 동등한 측정

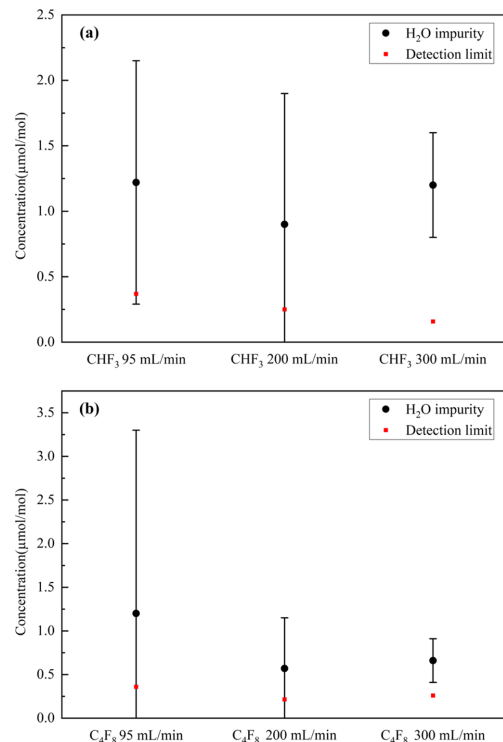


Fig. 5. Analysis result and detection limit of H₂O concentration in (a) CHF₃ and (b) C₄F₈.

결과를 보여주고 있다.¹⁷ GUM 불확도 기여도 평가 결과로부터 CHF₃과 수분 표준가스의 혼합가스와

수분가스의 검량곡선 절편이 갖는 불확도 기여도의 합이 95 mL/min, 200 mL/min, 300 mL/min 주입 조건에 따라 각각 99.5%, 99.5%, 96.1%로 검량곡선의 결정계수(R^2)가 높을수록 불확도가 낮아지게 된다. 다시 말해 수분의 검량곡선이 300 mL/min 주입 조건에서 특히 불확도가 낮아진 이유는 수분 표준가스 검량곡선의 결정계수가 0.999996으로 매우 높았기 때문에 검량곡선의 계수의 표준오차가 다른 두 조건에 비해 낮아졌다. 결론적으로 CHF_3 내 존재하는 수분의 농도(추정 값)은 300 mL/min 주입 조건에서의 측정 결과인 $(1.20 \pm 0.4) \mu\text{mol/mol}$ (신뢰구간 95 %, $k=2$)이라고 볼 수 있다.

C_4F_8 내 수분 농도 측정 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다. CHF_3 의 경우와 마찬가지로 모든 조건에서 신뢰구간 95 % ($k=2$)에서 동등한 측정 결과를 보여주고 있다. 이를 바탕으로 본 분석법의 측정 결과 유효성이 입증되었다고 볼 수 있다. C_4F_8 과 수분 표준가스의 혼합가스와 수분가스의 검량곡선 절편이 갖는 불확도 기여도의 합이 95 mL/min, 200 mL/min, 300 mL/min 주입조건에 따라 각각 99.7 %, 99.1 %, 99.0 %로 마찬가지로 가장 높은 비율을 차지한다. 반도체 가스의 주입량이 높아질수록 불확도가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 하지만 실제 혼합가스의 검량곡선 절편에 대한 상대 표준불확도는 C_4F_8 의 유량이 늘어남에 따라 24 %, 22 %, 2 %로 어떠한 명확한 추세를 보여주지 못한다. 이는 CHF_3 의 경우에서도 마찬가지이다. 가스 주입량 증가에 따라 10%, 27%, 12%로 가장 높은 유량 조건에서 불확도가 크게 낮아지는데 이는 혼합가스 검량곡선의 결정계수가 0.99998로 높기 때문이다. 200 mL/min의 경우 표준가스의 검량곡선 결정계수는 0.999996으로 300 mL/min보다 높았으나 혼합가스 검량곡선의 결정계수(0.9993)가 300 mL/min 주입 조건에서 표준가스의 검량곡선의 결정계수(0.9997)보다 낮아 보다 큰 불확도를 갖게 되었다. 결론적으로 C_4F_8 내 존재하는 수분의 농도(추정 값)는 300 mL/min 주입 조건에서의 측정 결과인 $(0.66 \pm 0.25) \mu\text{mol/mol}$ (신뢰구간 95 %, $k=2$) 이라고 볼 수 있다.

선행연구로 진행한 FTIR 수분 검출한계 결정 실험으로부터 3856–3851 cm^{-1} 영역의 피크에서 약 $0.5 \mu\text{mol/mol}$ 의 검출한계를 얻을 수 있었으나, CHF_3 와 C_4F_8 의 흡광영역이 수분과 겹치는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 1. 참조). 따라서 흡광영역이 겹치지 않는 민감도가 낮은 영역에서의 피크를 기준으로 검출한계를 구하였을 때, $1.5 \mu\text{mol/mol}$ 이상의 검출한계가 기대되어

칼피서 적정법이 FTIR 분석법보다 더 낮은 농도의 수분을 측정하는데 유리한 방법인 것을 알 수 있다.

4. 결 론

CHF_3 와 C_4F_8 가스는 대표적인 플라즈마 건식 식각 공정용 가스로서, 미량의 수분 불순물로부터 식각 불량, 장비 부식, 수율 저하를 야기하기 때문에 순도 유지가 필수적이다. 본 연구에서는 칼피서 적정법 중 전량 분석법을 가스 분석에 적용하여 CHF_3 와 C_4F_8 가스 내의 극미량 수분을 정량하는 분석법을 확립하였다.

각 가스당 세 번의 분석 조건을 설정하였으며, 검출한계 및 농도 산출 모델식으로부터 수분의 농도와 불확도를 구할 수 있었다. 모든 조건에서 $0.5 \mu\text{mol/mol}$ 이하의 검출한계 ($0.16 \sim 0.37) \mu\text{mol/mol}$ 를 나타내어 극미량 수분 분석이 가능하였으며, 모든 분석 조건에서 불확도 내의 분석 동등성을 확보하였다. 즉, 모든 조건에서의 측정 결과의 유효성이 입증되었다고 볼 수 있다. 이중 가장 정밀한(불확도가 작은) 결과를 바탕으로 한 CHF_3 와 C_4F_8 내 수분의 농도는 신뢰구간 95 % ($k=2$)에서 각각 $(1.20 \pm 0.4) \mu\text{mol/mol}$ 와 $(0.66 \pm 0.25) \mu\text{mol/mol}$ 이다. 이 방법을 통해 반도체가스 내 극미량의 수분의 존재를 확인함으로써 식각 가스 품질을 검증할 수 있게 되었으며, 나아가 다른 공정 가스의 수분 함량을 평가하는 데에도 응용될 수 있다. 결과적으로 칼피서 전량 측정 기반의 수분 분석을 활용해 기타 반도체, 독성, 산업용, 환경, 의료 등 기존의 방법으로 측정이 어려운 가스 내 수분 분석에 있어 신뢰성 높은 측정 도구로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문 또는 저서는 2025년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국표준과학연구원의 지원을 받아 수행된 연구임(한국표준과학연구원-2025-GP2025-0005-03).

References

1. S. J. Fonash, *J. Electrochem. Soc.*, **137**(12), 3885 (1990). <https://doi.org/10.1149/1.2086322>
2. Z. Yang, C. Ma, Y. Zhang, Z. Du, P. Zhou, Y. Zhao, T. Zhang, and F. Wang, *Corrosion Science*, **241**, 112510 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112510>
3. B. Han and D.-S. Kim, *J. Electron. Packag.*, **139**,

- (2016). [https://10.1115/1.4035598](https://doi.org/10.1115/1.4035598)
4. M. Valková, V. Patoprsty, and M. Lawson, *Acta Chimica Slovaca*, **4**(2), 72-77 (2011).
 5. M. Amano, N. Nishizawa, H. Tomita, and H. Abe, 'Development of a trace-moisture analyzer based on rapid-scan cavity ring-down spectroscopy', *AIP Conference Proceedings*, 2024.
 6. K. Hashiguchi, M. Amano, A. Cygan, D. Lisak, R. Ciuryło, and H. Abe, 'Improvement of the cavity in CRDS for high-precision measurement of trace moisture', *AIP Conference Proceedings*, 2024.
 7. E. Fasci, M. A. Khan, V. D'Agostino, S. Gravina, V. Fericola, L. Gianfrani, and A. Castrillo, *Sens. Actuators A Phys.*, **362**, 114632 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114632>
 8. T. Kijima, A. Makihara, H. Asa, and E. Ezell, *Sens. Actuators B Chem.*, **36**(1-3), 388-391 (1996). [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80102-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80102-5)
 9. K. C. Cossel, F. Adler, K. A. Bertness, M. J. Thorpe, J. Feng, M. W. Raynor, and J. Ye, *Appl. Phys. B*, **100**(4), 917-924 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00340-010-4132-5>
 10. C.-H. Lin, R. H. Grant, A. J. Heber, and C. T. Johnston, *Atmos. Meas. Tech.*, **13**(4), 2001-2013 (2020). <https://doi.org/10.5194/amt-13-2001-2020>
 11. S. J. Pearton, and D. P. Norton, *Plasma Process. Polym.*, **2**(1), 16-37 (2005). <https://doi.org/10.1002/ppap.200400035>
 12. S. Pang, *J. Electrochem. Soc.*, **133**(4), 784 (1986). <https://doi.org/10.1149/1.2108677>
 13. D. Olszewska-Pastuszek, Z. Suchorab, K. Tabiś, K. Pluta, *Measurement*, 118363 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2025.118363>
 14. D. C. Montgomery and G. C. Runger, *Applied Statistics and Probability for Engineers*, 3rd Ed., John Wiley & Son, Hoboken (2003).
 15. D. York, N. M. Evensen, M. L. Martínez, J. De Basabe Delgado, *Amer. J. Phys.*, **72**(3), 367-375 (2004). <https://doi.org/10.1119/1.1632486>
 16. ISO/IEC, Guide to the expression of uncertainty in measurement ISO/IEC Guide 98-3:2008
 17. ISO, *Gas analysis — Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures*, ISO 6143:2001, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2001.