Current Status of Quartz Glass for Semiconductor Process

Hyeong-Jun Kim[†]

Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

반도체 공정용 석영유리 현황

김형준[†]

한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

(Received September 19, 2019; Revised October 29, 2019; Accepted October 30, 2019)

Abstracts

Quartz glass is a key material for making semiconductor process components because of its purity, low thermal expansion, high UV transmittance and relatively low cost. Domestic quartz glass has a market worth about 500 billion won in 2018, and the market power of Japanese materials is very high.

Quartz glass for semiconductor process can be divided into general process and exposure. For general process, molten quartz glass is mainly used, but synthetic quartz glass with higher purity is preferred. Synthetic quartz glass is used as the photomask for the exposure process. Recently, as semiconductors started the sub-nm process, the transition from the transmission type using ArF ultraviolet (194 nm) to the reflection type using EUV ultraviolet (13.5 nm) began. Therefore, the characteristics required for the synthetic quartz glass substrates used so far are also rapidly changing. This article summarizes the current technical trends of quartz glass and recent technical issues. Lastly, the present situation and development possibility of quartz glass technology in Korea were diagnosed.

Keywords : Quartz glass, EUV, Ultra low expansion, Parts for Semiconductor

1. 서론

석영유리를 퀴츠라고 부르는 경우가 많다. 이는 퀴츠 글라스란 말을 줄여 쓰다가 통상의 용어처럼

사용되었다고 생각된다. 석영(퀴츠)와 석영유리는 완전히 다른 것이다. 세라믹을 전공한 사람이라면 하나는 결정성 광물이고 하나는 비정질 유리인 것으로 구조에서 특성까지 모두 다르다는 것을 알 것이

다. 석영유리는 SiO_2 로만 이루어진 유리로서, 매우 낮은 열팽창계수($0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 높은 자외선 투과율과 화학적 내구성 등으로 반도체 공정에서는 필수적인 소재이다.

1899년에 Heraus의 화학자 Richard Küch 박사는 산소 수소화염을 이용하여 석영 암석 결정을 유리질 실리카 또는“석영유리”에 녹여 만드는데 성공했다¹⁾. 미국 코닝의 유기 화학자로 Silicone도 발명한 Franklin Hyde 박사는 1934년 SiCl_4 를 이용하여 순수한 합성석영유리를 만드는데 성공하였다²⁾. 한편 일본의 Nippon Silica Glass Co. Ltd.(현재 Tosoh Quartz Corp.)는 1936년 동양에서 처음으로 석영유리를 만들었고 1971년 합성석영유리도 개발하였다³⁾. 우리나라에서는 1995년에 한국유리와 두산유리(주)(현, 동원테크팩솔루션)는 각각 용융석영유리와 합성석영유리를 개발하였으나 상용화 시키지 못하였다. 2012년과 2017년 KCC와 디에스테크노에서 합성과 용융석영유리를 다시 개발하였으나, 역시 상용화에 실패하였다.

최근 반도체 산업에서의 가장 큰 이슈는 10nm이하 공정과 시스템 반도체일 것이다. 10nm이하 공정은 메모리 분야 보다 시스템 반도체에서 먼저 적용하고 있고 이러한 고해상도의 제품으로 인해 관련된 소재들이 기존에 사용하던 재료와는 다른 것으로 바뀌고 있다. 물론 석영유리와 관련된 것을 보면 공정 쪽에서는 보다 불순물 발생이 적어 웨이퍼를 오염시키는 것을 방지할 수 있는 초고순도 합성 석영유리를 요구하고 있다. 10nm이하의 공정이므로 극히 작은 이물이라도 바로 불량으로 직결되기 때문이다. 한편 석영유리를 사용하는 반도체 공정 중 가장 중요한 것 중 하나인 노광공정이다. 위에서 언급한 바와 같이 석영유리를 노광공정에 사용하는 이유는 지금까지는 우수한 자외선 투과율과 낮은 열팽창계수였다. 그러나 10nm 이하 공정으로 바뀌면서 요구되는 노광방식은 반사형으로 바뀌었고 요구하는 물성은 열팽창계수와 표면 연마 상태가 더 중요하게 되었다. 반도체 공정에서 이러한 석영유리에 대한 요

구 물성에 대한 변화는 반도체 엔지니어 뿐 아니라 세라미스트들도 고민해 볼 사안이다. 특히, 최근 반도체 산업과 관련된 일련의 경제문제로 인해 특정 국가에 의존하던 수많은 반도체용 공정 소재와 부품 및 장비가 문제시 되고 있다. 석영유리도 이러한 국내 상황에 대해 자유롭지 못하다.

본고는 반도체 10nm 이하 공정과 관련하여 관심이 높아진 합성 석영유리를 중심으로 국내외 기술 현황과 앞으로 고민해야 할 연구 방향에 대해 기술하고자 한다.

2. 본론

2.1 석영유리 일반

2.1.1 석영유리 일반적 특성

석영유리는 앞서 쓴 바와 같이 SiO_2 로만 이루어진 유리로서, 매우 낮은 열팽창계수($0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 높은 자외선 투과율과 화학적 내구성 등으로 반도체 공정에서는 필수적인 소재이다. Fig. 1과 같이 석영유리는 분자구조에 있어서 결정학적으로 방향성과 규칙성이 없고 광학적으로 등방성이다. Fig. 2와 3에 나타낸 바와 같이 여러 가지 재료를 비교했을 때 석영유리는 다른 여러 재료에 비해서 낮은 열팽창계수로 열 충격에 강하며, 여러 유리 중에서 높은 자외선 투과율을 지니고 있다. 별도로 설명하지는

Fig. 1. Molecular structures of quartz crystal and glass

Fig. 2. Comparison of thermal expansion between materials⁴⁾

Fig. 3. Comparison of UV transmittance between the glasses⁵⁾

않지만, 석영유리는 성분적인 특성에 의해 산이나 알칼리에 대한 내구성이 높다.

2.1.2 석영유리 응용분야

석영유리도 유리이기 때문에 기본적으로 투명하다. 그 외에 2.1.1에 언급한 바와 같이 고유한 낮은 열팽창계수, 높은 자외선 투과율, 화학적 안정성 등으로 Fig. 4와 같은 다양한 분야의 응용분야에서 활용된다.

석영유리의 응용 중 일상에서 가장 가까운 것은 전열기일 것이다. 전열기 속의 열선을 보호하고 있는 유리가 석영유리다. 생활 속에서 쉽게 인식하기는 어렵지만, 광통신을 담당하는 광섬유는 우리의 일상생활에 매우 밀접하게 존재하고 있다. 또한 파리, 모기를 잡는 벌레잡이 등과 자동차 도장을 경화시키는 데 사용되는 것이 자외선 등에 석영유리가 사용된다. 뿐만 아니라 석영유리는 우주 항공기에서도 사용되고 있다. 석영유리는 높은 내열온도와 낮은 열팽창계수로 제철용 코크스 제조를 위한 내화물(Fused silica 내화물)로도 사용되기도 한다. 그러나 반도체 공정에서의 응용은 보다 광범위하고 그

Fig. 4. Application of quartz glass

제품 또한 다양하기 때문에 이를 좀 더 집중하여 정리해 본다.

2.1.3. 반도체공정용 석영 유리 용도

1) 석영유리 도가니

석영유리 도가니는 일종의 내화물로 분류하기도 한다. Fig. 5는 단결정 실리콘 잉곳을 성장시키는 Czochralski 법의 모식도이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 고순도 폴리실리콘을 석영유리 도가니에 넣어 용융 하여 작은 실리콘 단결정 Seed를 기초로 하여 실리콘 단결정 잉곳으로 성장시킨다. 이 때 사용되는 석영유리 도가니는 반도체의 시작이 되는 중요한 소재이다. Fig. 6는 석영유리 도가니의 구조를 보여 준다. 석영유리 도가니는 내·외층의 재료와 미세구조가 다르다. 미세구조에 있어서 내층은 기포가 거의 없도록 하고 외부는 단열효과 등을 고려하여 다공체로 만든다. 태양전지용의 경우는 내·외층이 동일한 천연석영 분체를 이용하여 만들지만, 반도체용은 내층은 합성원료를 사용한다. 그리고 반도체용은

Fig. 6. Sectional Structure of Quartz Glass Crucible

내층에는 별도의 코팅 처리를 하지 않지만, 태양전지용은 Ba화합물로 내부 코팅을 한다.

2) 반도체 공정 부품

반도체 공정 뿐 아니라 태양전지, 디스플레이, LED 등에서도 석영유리를 사용한 부품은 매우 다양하다. 이를 용도별로 분류하면, Table 1과 같이 정리할 수 있다.

Fig. 5. Procedure of Silicon Wafer Production^{7,8)}

Table 1. Quartz glass parts for semiconductor processes⁹⁾

공정	분류	부품명
Diffusion /LPCVD	Tube류	PROCESS TUBE, INNER TUBE, OUTER TUBE DOUBLE WALL TUBE
	Boat류	RING BOAT, VERTICAL BOAT, HORIZONTAL BOAT 기타 BOAT류
	Assembly류	PEDESTAL, CAP, ADIABETIC PLATE, BASE 외 기타
	Injector류	INJECTOR, NOZZLE, 기타 ACCESSORY 류
Etch	Dry Etcher	FOCUS RING, COVER RING, SHADOW RING SHIELD RING, PEDESTAL RING, CONFINEMENT RING 기타 RING류, WALL LINER, WIDE POCKET, PLATE류 기타 제품
	Wet Etcher	SINGLE BATH, DOUBLE BATH, SAFER GUIDE ROBOT CHUCK, COOLING COIL, BOTTLE 류 각종 HEATER류, 기타 제품
Thin film /RTP	Thin Film	BELL JAR, INSULATOR, 각종 LINER, 각종 WINDOW류
	RTP	RTP TUBE, TRAY, GAS DISTRIBUTOR, ELBOW 각종 PLATE류, 기타 제품
기타		HALOGEN LAMP, UVLAMP 외

3) 포토마스크(Photo mask(PM))와 블랭크마스크(Blank mask(BM))

포토마스크는 반도체 회로 원판에 관한 정보를 포함하는 핵심 부품으로서, PM 성능이 반도체 집적 회로의 성능을 좌우하며 사진(회로패턴) 현상된 필름에 해당한다. 블랭크마스크는 반도체 미세회로형성을 위한 PM 제작을 위해 Quartz Glass에 크롬을 전면 코팅한 소재로 사진현상(회로패턴)용 필름에 해당한다.

이 마스크류에 석영유리가 사용되는 이유는 낮은 열팽창계수와 자외선 투과특성이다. 자외선 광이 투과 또는 반사 되었을 때, 열팽창계수가 낮아서 패턴의 길이 변화

가 적어야 하고 또한 사용되는 자외선의 투과율이 높아야 한다. $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 열팽창계수란 것이 온도가 1°C 변할 때 1m 기판의 경우 전체 길이 변화가 500nm 길이 변화가 있는 것이다. 153mm크기의 기판이라면 전체 기판의 길이 변화는 75nm 생긴다. 최근 10nm 공정을 고려하면 이러한 정도의 길이변화도 매우 난감한 수치 변화가 발생하는 것이기 때문에 반도체 공정에서는 이러한 수치 변화가 발생하지 않도록 노광 공정에서의 온도관리를 철저히 해야만 한다.

마스크용 석영유리는 용융이 아닌 무기화합물을 이용하여 합성방식으로 제조된 합성석영유리이다. 합성석영

Fig. 7. Value chain of synthetic quartz glass substrate for semiconductor blank and photo mask

Table 2. Classification of quartz glass

원료	구분	제조법	불순물 (OH/금속)	용도	제품(제조사)
천연 or 인공 수정	1종	아크, 플라즈마, 전기로 분위기 (진공, 불활성)	10ppm 50-100ppm	램프재료(할로겐, 크세논, 수은등의 램프튜브) 반도체용 치구 등 광학용(적외선용) IC봉지재, 도가니	Infrasil (Heraeus) IR-Vitreosil (TSL) GE 124, 214 standard lamp tubing & 224 low alkali (Momentum)
	2종	화염(산, 수소) (탄화수소, 산소) Flame Fusion Process (Verneuil Process)	100-300ppm <100ppm	반도체용(로심판, 치구, 세정조 등) 광학용(렌즈, 프리즘 등) IC봉지재 광섬유관 실리카유리섬유	Homosil & Optosil (Heraeus) OG Vitreosil (TSL) 104 (Momentum)
SiCl ₄ 와 규소 무기 화합물	3종	화염(산, 수소) (탄화수소, 산소) 화염가수분해법 (직접법)	800-1300ppm <1 ppm	광학용 (렌즈, 프리즘, 셀 등) 광섬유관 실리카유리 섬유 IC 봉지재 포토마스크	Suprasil (Heraeus) Spectrasil (TSL) Tetrasil (Quartz et Silice) P-10 (시네츠) Corning 7940 and 7980 Dynasil 1000 (Dynasil) Nippon Silica Glass - ES Type151 (Momentum)
	4종	고주파 유도플라즈마 (산소, 산소+Ar)	<5 ppm <1 ppm	광학용(적외, 자외) 섬유용(봉, 관)	Suprasil W (Heraeus) Spectrosil WF (TSL)
	4a종	2 step 공정 1차 : 화염 or 플라즈마 2차 : 분위기 소결 OVD(코닝)*, VAD(시네츠)**	<10 ppm <수 ppm	광학급 포토마스크 반도체 공정용	HPFS 7989 & 8655(코닝) VIOSIL(시네츠)
규소 유기 화합물	5종	Sol-Gel	<1ppm	천체망원경 광학소자 광섬유 클레드	GELSIL

* OVD : Outside Vapor Deposition, ** VAD : Vapor phase Axial Deposition

유리는 뒤에서도 좀 더 설명하겠지만, 자외선 흡수에 영향을 주는 금속불순물의 농도가 극히 낮아 자외선 투과율이 높다. Fig. 7은 마스크를 만드는 일련의 과정을 개략도로 나타낸 것이다. 그림은 단순하지만, 개별 단계는 하나의 복잡한 공정을 가지고 있고 나름대로 연구대상이 된다. 합성석영유리 잉곳 제조 시에는 ppm단위 이하의 금속 불순물을, 가공 시에는 sub-nano급 거칠기를, 블랭크마스크에서는 높은 균질도의 성막이 요구된다. 물론 그 밖에 보다 복잡하고 다양한 요구 스펙이 있음은 당연하다. 그림에는 표시되지 않았으나, 가공 전후의 세정기술 또한 매우 중요한 요소로 간과되어서는 안 되는 필수 요소 기술이다.

2.1.3. 석영유리 기술 분류

석영유리는 전통적으로 제법과 사용 원료에 따라 4가지로 분류했으나, 제법이 다양해지면서 그 분류는 좀 더 복잡해져서 Table 2로 정리된다. 5종으로 분류하는 줄-겔 방식은 기존분류에 포함되지 않았다. 또한 4a종으로 분류하는 Vapor phase Axial Deposition(VAD) 또는 Outside Vapor Deposition(OVD)도 새롭다고 하기는 시간이 좀 되었지만, 4종 합성유리 쪽에서 파생한 기술로 분류하고 있다.

Fig. 8은 대표적인 석영유리 도가니 제조 개략도이다. 흑연 금형에 석영 분말을 회전 도포하면서 아크 방전에 의해 발생하는 열로 녹이는 방법을 사용한다. 석영유리 도가니는 내표면층과 외표면층의 미세구조에 차이가 있

Fig. 8. Schematic of quartz crucible manufacturing⁽¹⁰⁾

Fig. 9. Continuous electric resistance melting and drawing furnace⁽¹¹⁾

으며, 내층의 경우 기포 발생을 최대한 억제하는데 노력한다. 기포 크기와 수가 실리콘 단결정 성장 시 결함 발생의 원인이 되기 때문이다. 반도체용 도가니 경우 이 기포와 불순물에 대한 스펙이 더욱 까다롭기 때문에 내층은 외층과는 달리 합성 분말을 사용한다.

Fig. 9는 석영유리 Tube 제조를 제조하기 위한 전기로 개략도이다. 그림에서 볼 수 있듯이 전기 저항 방식의 열원을 사용한다. 원료는 천연석영 분말을 대부분 사용한다.

Fig. 10은 2종과 3종 석영유리를 만드는 대표적 제조법을 보여주며, 단결정을 제조하는 Verneuil방식으로도 불린다. 열원은 산소 수소화염을 이용하며, 산소 수소 화

염 속에 천연석영 분말을 넣어주면 2종 석영유리, SiCl_4 등의 고순도 합성 가스가 적용되면 3종 합성석영유리가 된다. 금속불순물은 원료 물질과 버너와 주변 소재 선택에 주의해야 한다. 이 방식은 아래 Eq. (1) 반응식과 같이 산소 수소화염을 적용하기 때문에 유리 내부에 OH함량이 높은 특징이 있고, 폐열산가스 제어에 주의하여야 한다. 로 내부 온도는 2000°C 를 상회하기 때문에 내화물 재질은 ZrO_2 계와 같은 고융점을 갖는 내화물이 요구된다. 합성의 경우 내화물에 석영유리가 닿지 않도록 하는 방식도 있다. 이 방식은 합성과 용융이 동시에 하는 단일 공정으로 진행된다고 보면 된다.

Fig. 9. Schematic of 2nd and 3rd types of quartz glass manufacturing⁽¹²⁾

Fig. 11은 OVD방식의 4종 합성석영유리를 제조하는 개략도를 보여준다. 4종 합성석영유리의 경우 플라즈마 열원과 고순도 원료 가스를 사용하기 때문에 수분 함량이 극히 낮고 금속 불순물의 양도 적다(Eq. (2)). 그림에서 표현된 것은 합성과 용융을 동시에 하는 단일 공정이다. 3종 석영유리와 마찬가지로 합성용 주변 소재에 따라 불순물 함량을 좌우하기 때문에 소재 선택에 신중해야 한다.

plasma oxidation: 1 - stock of liquid SiCl_4 ; 2 - pump; 3 - SiCl_4 vaporizer; 4 - burner entry chamber; 5 - burner; 6 - high-frequency inductor; 7 - high-frequency source; 8 - fused-on ingot of silica glass; 9 - ingot holder; 10 - holder displacement; 11 - positioning device; 12 - liquid SiCl_4 ; 13 - gaseous O_2 to vaporizer 14 - gaseous O_2 to burner; 15 - gaseous Ar to burner

Fig. 11. Schematic of 4th type of quartz glass manufacturing⁽¹⁾

Fig. 12는 VAD방식의 합성석영유리 제조법을 보여 준다. VAD법은 광섬유를 제조하기 위한 기술로 개발이 되었던 것으로, 앞서 설명한 방식들의 합성과 응용이 동시에 이루어지는 1 step 공정과는 차이가 있다. 우선 1100~1200℃ 범위에서 나노크기의 SiO_2 분말(soot) preform을 만들고 이것을 별도의 소성로에서 열처리하는 2 step 공정으로 이루어져 있다. 이 방법에서도 산소

수소화염을 이용하기 때문에 Eq. (1)이 적용되고 OH함량이 높다. 또한 preform형태에서 OH와 HCl의 흡착량이 높기 때문에 이를 감소시키는 별도의 열처리 기술이 요구된다.

이상과 같이 대표적인 제조 공정에 대해 간단히 설명하였다. 석영유리 제조에 있어서 가장 중요한 것은 불순물에 대한 것으로 판단된다. OH와 금속불순물 모두 원료 및 연료 그리고 제조에 사용되는 제반 소재에 대한 신중한 선택이 매우 중요하다는 것을 다시 강조하고 싶다. 특히 버너의 형상과 재질은 두말 할 나위가 없다.

2.2 석영유리 시장

2.2.1 국내 시장

반도체 공정 관련 석영유리 부재(통칭, 퀴즈웨어)를 생산하는 국내 기업들의 2018년 매출 실적을 정리 조사한 것이 Table 3이다. 국내 반도체 공정용 석영유리 부재 매출을 기준으로 보면 미 조사된 소규모 기업을 고려해야 하기 때문에 관련 시장 규모는 5,000억원에 약간 못 미칠 것으로 추정한다. 전량 수입에 의존하는 석영유리 도가니 2018년 수입액은 32.4백만 달러로 약 400억원으로 가늠할 수 있다⁽¹⁴⁾. 나머지 포토마스크 시장은 2018년 6,600억원 규모로 알려져 있다⁽⁵⁾. 석영유리 3대 국내 시

Fig. 12. Schematic of VAD process⁽³⁾

장을 합치면 1조 2,000억원 규모가 될 것으로 판단한다. 석영유리 제품의 소재 비중은 석영유리도가니는 100%이고 부재의 경우는 30~40%에 달하는 것으로 업계에서는 판단하고 있기 때문에 순수하게 석영유리 소재 시장만 보면 약 4,000억원 규모로 추정된다. 이중 합성석영유리 시장은 포토마스크가 대다수로 보면 200억원 정도 국내에서 소요된다고 예상된다. 이는 다음절에 포토마스크와 합성석영유리 세계 시장에서 설명한다.

Table 3. Domestic quartz ware market size in 2018

업체	2018년도 Quartz 제품 매출 실적(자체조사)
1 원익Q&C	1,480 억
2 금강퀴즈	780 억
3 영신퀴즈	720 억
4 디에스테크노	320 억
5 월텍스	300 억
6 SKC 솔믹스	270 억
7 한영퀴즈	230 억
8 비전테크	120억
9 월드큐텍	87 억
10 진성 Q&S	78 억
11 에이지	57 억
12 석영테크	45 억
13 에스투엠	40 억
14 세강퀴즈	30 억
15 규압	28 억
	4,600 억

2.2.2 글로벌 시장

석영유리에 대한 시장규모는 정확한 통계를 구하기 어렵지만, 국내 시장을 근거로 가늠해 볼 수 있다. 우선 도가니 시장은 국내 웨이퍼 시장 점유율을 고려하면 도가니 점유율 비율을 추정할 수 있다. 웨이퍼 생산은 세계 5위이며 점유율은 10%로 국내 도가니 소비는 세계시장의 10%로 판단할 수 있다¹⁶⁾. 따라서 세계 도가니 시장은 약

4~5,000억원 규모로 예상된다. 포토마스크 시장은 33억 달러로 추정하고 있다¹⁷⁾. 이중 기판유리인 합성석영유리의 경우 2016년 68.6백만 달러에서 2022년 95백만 달러로 2017~2022년까지 CAGR 5.6%로 성장한다고 예상하고 있다¹⁸⁾. 두 가지 자료를 근거로 보면 소재 비중이 매우 낮다. 포토마스크의 1/30 정도의 비중이 기판 비용으로 봐야 할 것이다. 마지막으로 석영유리 부재의 경우 국내 소비액이 반도체 점유 규모에 동일하게 보면 전 세계 20% 정도로 예상하고 있다¹⁹⁾. 따라서 부재용 석영유리 모재(Tube, Rod, Boule) 시장 규모는 1조원(8.3억 달러) 정도 될 것으로 생각된다.

2.3 해외기술 동향

2.3.1 반도체 기술 동향

반도체 공정에서는 고집적 반도체(1Ynm이하) 제조를 위한 고순도 고신뢰성 합성 석영유리를 요구하고 있다. 삼성전자는 2018년 전체 60%이상을 18nm 공정을 주력으로 하였고 2019년 1Ynm 비중확대하고 있다. 하이닉스는 1Xnm 공정을 2018년 하반기에 본격적으로 양산 적용하고 2019년 주력기술화 하고 있는 것으로 알려져 있다. 마이크론의 경우 2018년 1Xnm 공정 비중이 약 40%였으며, 2019년 1Ynm 공급 시작예상으로 알려져 있다(Fig. 13).

반도체 선폭이 점차 극초정밀 수준인 20nm 이하로 양산되고 부재로부터 발생하는 이물의 크기 및 불순물의 규격이 극도로 엄격해 짐에 따른 석영유리 부재도 초고순도(6N이상) 합성 석영유리가 필요하다. 10nm이하의 시스템 반도체의 경우 더욱 엄격한 포토마스크 소재를 요구하고 있고, 특히 EUV(13.5nm)용 포토마스크로 TiO_2 -doped 석영유리에 대한 수요 증가가 예상된다. 현재 EUV용 블랭크 마스크는 Hoya가 70%, 아사히 글라스가 30%를 점유하고 있다. 아사히의 경우 기판소재를 자체 공급하고 있고, Hoya의 기판소재는 코닝의 ULE[®]를 사용하고 있다고 알려져 있다. 그리고 Hoya는 블랭크마스크에 공장을 싱가포르에 투자를 한 상태다.

2.3.2 각 회사별 보유기술

Fig. 13. DRAM production share by semiconductor company node (a) Samsung Electronics, (b) Hynix, (c) Micron²⁰⁾

앞 절에서 기술한 바와 같이 EUV의 출현으로 석영유리도 이제 극한 물성을 요구받고 있다. 그러나 이러한 물성을 대응할 수 있는 기업은 제한적이다. 본 절에서는 주요 석영유리 제조사별 기술 보유 현황을 점검하고자 한다. 본 고에서 작성한 내용은 개개 회사의 홈페이지나 보도자료

등을 근거로 하고 있기는 하지만, 회사 내부에서 진행하는 R&D분야에 대한 정보를 제공하지 못하는 한계가 있다는 점은 미리 알려둔다. 블랭크마스크의 대표회사인 제조회사에서 Hoya는 가공·증착만을 하고 있어 제외하였다.

1) 일본_Shin-Etsu Quartz Product Co.LTD

Table 4. Shin-Etsu Quartz Glass Product Manufacturing Method and Features²⁴⁾

Main product types	Material name	Characteristics	Material shape
Natural quartz glass	Oxyhydrogen flame fused material	HERALUX Standard grade; widely used in semiconductor application.	Tube, Rod, Plate
		HERALUX-LA High purity grade; Metal impurities (especially alkaline metals) have been eliminated with special treatment.	Tube, Rod, Plate
		TSC-3 Standard grade; Normally used for single-wafer processes.	Ring, Plate, Ingot
		TSC-4 High purity grade; Contamination risk has been reduced with particularly low Al and low alkalinity metals.	Ring, Plate, Ingot
	Electrically fused materials	HERALUX-E High heat-resistance grade; lowOH and optimal for high temperature processes.	Tube, Rod, Plate
		HERALUX-E-LA Ultra-high purity, high heat-resistance grade; heat resistant product in which metal impurities (especially alkaline metals) have been eliminated through special treatment.	Tube, Rod, Plate
		HSQ330 Material that has outstanding cost performance while maintaining high purity, and high heat resistance.	Tube, Rod, Plate
		HSQ130 High purity grade; It is a large block with a size of 1,800 mm. It is optimal as a material for large size products.	Block
		HSQ135 Standard grade; It is a large block with a size of 1,800 mm. It is optimal as a material for large size products.	Block
	Opaque products	OM-100 High-purity opaque grade manufactured with our company's unique technologies; It has high heat resistance and high density as the result of a special microstructure.	(Molding form)
Synthetic quartz glass	Synthetic products	SH110 Standard grade; Synthetic quartz glass with high purity and no bubbles.	Tube, Rod, Plate
		SH100 Low OH grade; Synthetic quartz glass with increased heat resistance compared to conventional synthetic quartz glass, and OH free.	Tube, Rod, Plate
		SH200 High OH grade; Contains high OH of around 800 ppm and has high homogeneity.	Plate
		SH120 High viscosity grade; Synthetic quartz glass which heat resistance is similar to natural quartz by special treatment.	Internal use
		SPECTROSIL Cl free grade; Synthetic quartz glass with no impurities and bubbles, etc., that has been made with a chlorine-free process.	Tube, Plate

Material name	Metal impurities (ppm)								OH base	Viscosity (log η)
	Na	K	Li	Mg	Cu	Fe	Ca	Al		
HERALUX	0.8	0.7	0.4	0.1	<0.05	0.2	0.6	15	175	12.0
HERALUX-LA	<0.05	<0.1	0.2	<0.05	<0.05	0.2	0.5	8	175	12.0
TSC-3	0.3	0.2	0.2	<0.05	<0.05	0.05	0.4	15	170	12
TSC-4	0.2	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	<0.05	8	170	12
HERALUX-E	0.3	0.4	0.6	0.05	<0.05	0.1	0.5	15	20	12.5
HERALUX-E-LA	0.05	0.1	0.05	0.05	<0.05	0.1	0.5	15	20	12.5
HSQ330	0.1	0.3	0.6	<0.05	<0.05	0.1	0.5	15	20	12.5
HSQ130	0.1	0.3	0.6	<0.05	<0.05	0.1	0.5	15	<10	12.5
HSQ135	0.9	0.7	0.6	<0.05	<0.05	0.3	0.5	15	<10	12.5
OM-100	0.2	0.4	0.6	0.05	<0.05	<0.2	1.2	15	—	—
SH110	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	250	11.5
SH100	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<1	11.7
SH200	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	800	—
SH120	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<1	12.1
SPECTROSIL	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1,200	—

일본 Shin-Etsu(信越化学)과 독일 Heraus 공동 투자 회사 1972년 설립한 회사로 1980년대 초, 처음으로 VAD 법(Fig. 12)으로 합성 석영유리의 양산화에 성공하였다. 합성 석영유리 시장의 상당부분을 지배하고 있는 것으로 알려져 있다²¹⁾. 포토마스크용 합성 석영유리기판, LCD용 대형 합성 석영기판, 고온 poly-silicon TFT-LCD용, 광학용 합성 석영유리 잉곳, 광섬유용 preform 등을 제조하며, LCD용 대형 합성 석영유리기판은 1220mm×1400mm 크기까지 제조 가능하다. 합성석영유리(VIOSIL)은 OH함량에 따라 VIOSIO-SQ(OH 300-1000ppm), -SX(<100ppm), -LSX(<15ppm)으로 구분되며, OH 함량이 낮을수록 열저항이 높다(Table 4).

현재 semiconductors, storage devices, optical parts, biochips 과 다양한 종류의 MEMS devices 등을 위한 Nano-Imprint 소재도 개발 공급 중에 있으며, EUV 포토마스크용 초저열팽창계수(<5×10⁻⁹/°C)를 갖는 TiO₂-doped 합성 퀴즈 글라스 제공하고 있다.(Fig. 14, 15)^{22,23)}

2) 일본_아사히 글라스(旭硝子)

VAD법에 의해 합성 석영유리(AQ 시리즈) 제조 중이며, 초저열팽창 TiO₂-doped 합성석영유리도 제조 중이다. 현재 EUV용 블랭크마스크 시장의 30%를 점유하고 있어 소재→연마가공→증착의 블랭크마스크 일괄 공정

Fig. 14. Gas Mixer for TiO₂-doped Quartz Glass Synthesis²⁵⁾

Fig. 15. Manufacture Schematic and CTE of TiO₂-doped Quartz Glass^{22,23)}

Fig. 16. AGC's Synthetic Quartz Glass Products Light Transmittance and Optimum Wavelength Range²⁶⁾

을 완성하였다고 판단된다.

반도체 · LCD용 노광용 렌즈, 포토마스크 기판, Glass wafer(Display Devices · RF Devices · MEMSs · Bio-related products · Optical Waveguide 등)과 Nano-Imprint Lithography, 및 광학 소자(렌즈, 윈도우, 프리즘 등)용 Template 응용되고 있다. AQ2 경우 Xe램프(172nm)용, QC-i 경우 ArF(193nm) 액침스캐너용 포토마스크 기판으로 사용하고 있으며, AQR, AQT 초고순도 합성 퀴즈 등의 투과율 특성은 Fig. 16에 나타났다.

4) 일본_Nikon

ArF(193nm), KrF(248nm) 투과가 가능한 합성 석영유리를 화염가수분해법(직접법)으로 제조 생산, Ti-석영유리는 개발 완성은 안 된 것으로 판단된다. 주요제품으로는 NIFS 시리즈의 합성석영유리가 있다. V, A, U, S, I 등급으로 구분되고 있으며, V등급(OH<100ppm)을 제외하고는 OH함량이 높으며(<1200ppm) 광학렌즈 전문

Fig. 17. Nikon's patent for direct synthesis of quartz glass²⁷⁾

Fig. 18. Large synthetic quartz glass ingot at the Nikon Museum²⁸⁾

회사답게 광학적 물성 데이터를 충분히 제공하고 있다. 니콘의 합성 석영유리가 최근 국내에서 반도체 치구로 사용되어 내구성이 좋은 것으로 알려져 국내 관련업계에 이슈가 되고 있다.

5) 일본_Tosoh

주요 공정기술은 직접법과 VAD 를 중심으로 합성 석영유리를 Fusion Process로 응용한 제품을 생산하고 있으나, 초저열팽창 TiO₂-doped 쿼츠 글라스는 개발 완성

Table 5. Tosoh's synthetic quartz glass features²⁹⁾

분류	제조방법	그레이드명	특징
중용석영	산수소용융	N	기포가 적은 반도체용 표준그레이드
		NP	N의 고순도품
		S	광투과성이 뛰어난 초고순도 용융석영유리
		OP-1	반도체용 박석불투명 석영
		OP-3	반도체용 박석불투명 석영의 고순도품
		OP-3HD	OP-3의 표면명활성을 높인 그레이드
	전기용융	HR	내열성이 뛰어난 반도체용 표준그레이드
		HRP	HR의 고순도품
합성석영	화염가수분해 (직접법)	ES	범용광학용
		ESL-1	1방향 액리프리
		ESL-1000	1방향 액리프리, 역시머레이저 대응
		ESL-2	3방향 액리프리
		ESL-2000	3방향 액리프리, 역시머레이저 대응
		ED-H	3방향 액리프리의 유수그레이드
	화염가수분해 (VAD법)	ED-C	완전무수그레이드 (OH기농도 < 1ppm)

◎대표적인 석영유리 소재의 화학분석 예

단위 : ppm

종별		그레이드	Al	Ca	Cu	Fe	Na	K	Li	Mg	OH
중용	투명	N	8	0.6	<0.01	0.2	0.6	0.1	<0.01	0.04	200
		NP	7	0.5	<0.01	0.1	0.1	0.03	<0.01	0.02	200
		S	0.7	<0.01	<0.01	0.05	0.3	<0.01	<0.01	<0.01	160
		HR	15	0.6	0.02	0.2	0.8	0.6	0.5	0.1	10
		HRP	15	0.6	0.01	0.2	0.2	0.6	0.2	0.1	10
	불투명	OP-1	8	0.7	<0.01	0.2	0.5	0.3	0.07	0.04	160
		OP-3	7	0.6	<0.01	0.07	0.06	0.03	0.07	0.02	160
		OP-3HD	7	0.6	<0.01	0.07	0.06	0.03	0.07	0.02	160
합성	투명	ES*1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1000
		ED-C	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<1
		ED-H	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<100

(수치는 대표치이며, 보증치가 아닙니다.)

*1:ESL-1, ESL-2, ESL-1000, ESL-2000의 순도는 ES와 동등.

Table 6. CoorsTek's Quartz Glass Products and Impurity Levels³⁰⁾

[ppm]

Grade	Al	Fe	Na	K	Cu
T-1030	8	0.3	0.8	0.9	0.02
T-1630S	8	0.3	0.05	0.05	<0.01
T-1930S	8	0.3	0.05	0.05	<0.01
T-4040	0.1	0.05	0.05	0.05	<0.01
T-2030	8	0.5	1.0	1.0	0.02
T-2630	8	0.3	0.4	0.2	<0.01

Grade	Hydroxyl (OH) Content (ppm)	Gas Released at 1000℃ (ml/100g)	HydrogenGas Ratio (volume %)
T-1030	200	1.5	75
T-1630S	200	1.5	75
T-1930S	200	2.1	90
T-2030	<1	0.1	0
T-2630	<1	0.1	0

은 안 된 것으로 생각된다. 주요 합성 석영유리는 ES(직접법)와 ED(VAD) 구분되며, ED-C의 경우 OH <1ppm 이하의 제품도 생산하고 있다. 용융 석영유리는 (N, OP)와 (S)로 구분되며, 미터급 잉곳으로 제공되며, S급 중 SD 제품은 OH함량이 50ppm 수준으로 고순도 합성 분체를 plasma fusion process(4종)로 제조하고 있다. 최근 국내 공장 설립 투자하는 것으로 알려져 있다.

6) 일본_CoorsTek

Toshiba Ceramics가 모체였던 Covalent를 미국 CoorsTek가 2015년 인수 합병 후 일본에 거점을 유지하고 있으며, 공정기술은 직접법을 중심으로 합성 및 용융 제품을 생산하고 있으나, 초저열팽창 TiO₂-doped 퀴츠 글라스는 개발 완성은 안 된 것으로 판단된다. 주요 합성 석영유리는 T-4000과 용융은 T-1000, T-1930과 T-2000 시리즈가 있다. Hoya에 포토마스크용 기판을 제공하고 있는 것으로 알려져 있다.

Fig. 19. Heraus사의 (a) TiO_2 -doped process와 (b) POD 개념도

7) 독일_Heraus Conamic

석영 유리 합성 원천기술을 대부분 보유하고 있는 기술적으로 글로벌 1등 기업이며, 시네츠 제품과 기술 공유하고 있다. 합성 석영 유리에서 형광 특성이 없는 것들은 적으나 OH함량을 유지하고 있는데, 이는 쿼츠 글라스 속

의 Free Hydrogen들이 UV에 의해 생성되는 defects를 흡수 포화시켜 투과율을 증가시키기 때문으로 생각된다³¹⁾. TiO_2 -doped 석영유리 특허 및 POD(Plasma outside deposition) 원천기술 보유하고 있다^{32,33)}.

8) 독일_QSiI

Table 7. Heraus's Quartz Glass Products

Grade	Bubbles and Inclusions ^{••}			Homogeneity [•]			Residual Strain [•]		Fluorescence	OH-Content
	The bubble grade is given for every 100 cm ³ . Quartzglass from Heraeus is free of inclusions.			Δn-value [•]			in the center nm/cm	at the edges nm/cm		
	DIN 58927	DIN ISO 10110 [•]	Total cross-sections (in mm ²) of all bubbles (TBCS value)	Striae class as [•] per DIN ISO 10110	PV value (Peak-to-Valley)	PV values by special request			Excitation by Hg-Lamp@ λ = 254 nm and UG 5-filter; Lamp-power: 8W, Detection : adapted eye	ppm (µg/g)
Suprasil [®] 1	0	1/1*0.10	≤ 0.03	2/-,5	≤ 5 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	free	≤ 1000
Suprasil [®] 2 Grade A	0	1/1*0.16	≤ 0.03	2/-,5	≤ 5 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	free	≤ 1000
Suprasil [®] 2 Grade B	0	1/1*0.16	≤ 0.03	2/-,5	≤ 10 · 10 ⁻⁴	-	≤ 5	5...15	free	≤ 1000
Suprasil [®] Standard	0	1/1*0.16	≤ 0.03	2/-,5	≤ 30 · 10 ⁻⁴	-	≤ 20	n. sp.	free	400...1000
Suprasil [®] 1 ArF / KrF *	0	1/1*0.10	≤ 0.03	2/-,5	≤ 5 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	free	≤ 1200
Suprasil [®] 2 ArF / KrF *	0	1/1*0.16	≤ 0.03	2/-,5	≤ 5 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	free	≤ 1200
Suprasil [®] 311	0	1/1*0.10	≤ 0.03	2/-,5	≤ 3 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	free	ca. 200
Suprasil [®] 312	0	1/1*0.16	≤ 0.03	2/-,5	≤ 4 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	free	ca. 200
Suprasil [®] 3001	0	1/1*0.10	≤ 0.03	2/-,5	≤ 4 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 6	5...15	slight blue	≤ 1
Suprasil [®] 3002	0	1/1*0.16	≤ 0.03	2/-,5	≤ 5 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 6	5...15	slight blue	≤ 1
Suprasil [®] 300	0	1/1*0.16	≤ 0.03	n. sp.	n. sp.	-	≤ 5	5...15	slight blue	≤ 1
Homesil [®] 101	0	1/2*0.10	≤ 0.03	2/-,5	≤ 3 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	blue-violet	ca. 150
Herafil [®] 102	0	1/1*0.20	≤ 0.1	2/-,5	≤ 4 · 10 ⁻⁴	≤ 1 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	blue-violet	ca. 150
Herafil [®] 3	2...3	1/2*0.5	≤ 0.4	n. sp.	≤ 10 · 10 ⁻⁴	-	≤ 10	10...15	blue-violet	ca. 150
Infrasil [®] 301	0	1/1*0.16	≤ 0.03	2/-,5	≤ 5 · 10 ⁻⁴	≤ 2 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	blue-violet	≤ 8 [•]
Infrasil [®] 302	0.1	1/1*0.35	≤ 0.1	2/-,5	≤ 6 · 10 ⁻⁴	≤ 3 · 10 ⁻⁴	≤ 5	5...15	blue-violet	≤ 8 [•]
Infrasil [®] 303	1	1/2*0.35	≤ 0.25	2/-,5	≤ 10 · 10 ⁻⁴	-	≤ 10	10...20	blue-violet	≤ 8 [•]
HQ 310	2...3	1/1*0.63 ≤ 6 kg 1/2*1.0 > 6 kg	≤ 0.5	n. sp.	n. sp.	-	≤ 10	10...20	blue-violet	ca. 30

* Suprasil® 1, 2 Arf / KrF are especially optimized for excimer laser applications. Please ask for our "Application Note".

Fig. 20. Plasma-based fusion process of Qsil

1896년 설립된 퀴츠 글라스 전문 제조사, 최근 반도체 공정용 Ilmasil®를 출시하였고 주로 관이나 봉제품 중심이며, 특이한 두 가지 독특한 제조공정을 지니고 있다. 그 하나는 Plasma Fusion Process로, 단일 가열 단계에서 투명 및 불투명 중공 실린더 (billet)를 생산 시 적용하는 독특한 플라즈마 기반 융합 공정이다. 초기에 고순도 석영 모래가 회전식 몰드에 공급되고, 원심력으로 치수 제어되며, 융합 공정 동안, 고순도 가스 분위기는 두 개의 전극 사이에서 플라즈마 아크가 촉발되는 동안 주형 내에서 유지, 2000 ℃ 이상의 온도에서 플라즈마 아크의 에너지는 결정질 석영 모래를 석영 유리로 변화시킨다 (Fig. 20).

다른 하나는 Sol-Gel 법이다. 규소 유기화합물을 이용하여 유리를 합성하는 전형적인 방법이나, Bulk형상을 갖는 제품 제조에 난이도가 높은 기술로 아직 상용화까지

미치지 못한 것으로 예상된다. 주요 응용은 1) 고순도 합성 퀴츠 글라스, 2) 3D near-net shaping, 3) 높은 허용 공차요구 제품, 4) 표면 미세구조체가 있다 (Fig. 21).

9) 미국_코닝

1851년 설립, 퀴츠 글라스 외에 LCD, OLED, 화학강 화용 고릴라유리 및 우주항공 국방 분야의 매우 다양한 유리 제조 메이커이며, 다양한 원천 기술 보유하고 있다.

고순도 석영유리(HPFS®)는 광학 기기용으로 광학적 품질 수준은 매우 높으며, 포토마스크용을 타겟으로 Laser Resistance에 대해 개선 노력을 경주하고 있다. 특히, 극저열팽창 글라스(ULE® Corning 7972)는 10% 이하의 TiO_2 를 함유한 퀴츠 글라스의 일종 ($CTE=3 \times 10^{-9}/^{\circ}C$)이다. EUV 반사용 포토마스크 설계를 위해서는 어떠한 열적, 기계적 또는 광학 왜곡 없는 최적화된 소재로 현재 Hoya에서 블랭크마스크로 가공하고

Fig. 21. Qsil's Sol-Gel Process and Prototypes

Table 8. Corning's High Purity Quartz Glass (HPFS®) and Impurity Levels³⁴⁾

	ISO 10110-1 Inclusion Class	Homogeneity Grade [ppm]	Birefringence Lower specifications available upon request [nm/cm]	ISO 10110-4 Striae Class	Metallic Impurities [ppb]
7979 IR Grade	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 5	5	< 100
7979 Industrial Grade	NS	NS	≤ 5	NS	NS
7980 Standard Grade**	0 - 5	AA - F	≤ 5	5	< 1000
7980 KrF Grade*	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 1	5	< 500
7980 ArF Grade*	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 1	5	< 100
7980 Mirror Grade	See catalog	NS	≤ 5	NS	NS
7980 Industrial Grade	NS	NS	≤ 5	NS	NS
8652 ArF Grade*	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 1	5	< 10
8655 ArF Grade*	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 1	5	< 10

	Inclusion Class	Homogeneity Grade	Birefringence Lower specifications available upon request [nm/cm]	ISO 10110-4 Class	Metallic Impurities [ppb]	OH Content [ppm]
7979 IR Grade	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 5	5	< 100	< 1
7980 Standard Grade**	0 - 5	AA - F	≤ 5	5	< 1000	800 - 1000
7980 KrF Grade*	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 1	5	< 500	800 - 1000
7980 ArF Grade*	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 1	5	< 100	800 - 1000
7980 Mirror Grade	See below	NS	≤ 5	NS	NS	800 - 1000
7980 Industrial Grade	NS	NS	≤ 5	NS	NS	800 - 1000
8655 ArF Grade*	0, 1, 2	AA, A, C, F	≤ 1	5	< 10	< 1

* No visible fluorescence when exposed to deuterium source from 215 nm - 400 nm. Material contains hydrogen to minimize absorption under UV exposures.

** HPFS* 7980 Standard Fluorescence-free Grade available upon request.

Table 9. Corning's Ultra Low Thermal Expansion Glass (ULE®) Products³⁵⁾

	Maximum CTE Variation (ppb/°C)		Optical Retardation	Inclusions		
Grade	Radia Range	Axiall Range	Birefringence (nm/cm)	Inclusion Quality	Diameter < 20"	Diameter 20" to 56"
Premium Grade	10	10	10	Inclusion Max Mean Diameter Inclusions per cubic inch Avg. no. of inclusions per cubic inch	0.040" 4 0.1	N/A
Mirror Grade	15	15	20	Critical Zone: Inclusion Max Mean Diameter Inclusions per cubic inch Avg. no. of inclusions per cubic inch Non-Critical Zone: Inclusion Max Mean Diameter Inclusions per cubic inch Avg. no. of inclusions per cubic inch	0.040" 4 0.1 0.100" N/S 0.2	0.080" 6 0.2 0.250" N/S 0.6
Standard Grade	15	15	20	Inclusion Max Mean Diameter Inclusions per cubic inch Avg. no. of inclusions per cubic inch	0.100" N/S 0.2	0.250" N/S 0.6
Tooling Grade	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

Courtesy of Corning Incorporated

Fig. 22. 108" diameter fused silica mirror blanks and method for astronomical telescopes at the University of Texas¹³⁾

Fig. 23. octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) and SiO₂ deposition rate using it³⁶⁾

있다. 포토마스크로 사용하기 위해서는 다층 반사 코팅층 증착 기술이 요구된다.

한편 코닝은 친환경 합성쿼츠 글라스 제조법에 대한 특허를 보유하고 있다. Halide(SiCl₄) 대신 전구체로 polymethylsiloxane (예, hexamethylcyclotrisiloxane (HMCTS), octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS or D4)과 decamethylcyclopentasiloxane (DMCPS) 등을 사용하는 것으로 생각된다. 관련된 기술은 시네츠, 헤라우스 모두 유사한 특허를 보유하고 있으며, 중국도 이미 관련 기술 개발을 진행했던 것으로 파악된다(Fig. 23).

9) 미국_모멘티브

세계 3위의 실리콘 관련 기업으로 실리콘과 석영유리 매출비중이 8:2로 이중 실리콘 부문은 KCC가, 석영유리는 원익QnC가 2019년 4월에 인수하였다.

모멘티브는 전기 용융방식으로 합성 및 일반 석영유리를 대형 ingot(직경 72"높이 21"), Tube(직경 600mm), 막대 (직경 50 mm) 등으로 제조 중이다.

9) 중국

Fig. 24. Comparison of light transmittance and impurity of electric synthetic quartz glasses (GE 214, 124 and so on)^{37,38)}

Table 10. China quartz glass manufacturers and products

Company	Products
Beijing 605	Small tubing
Dong High Pacific	Small tubing, lamp quartz
FeiLiHa	sand purification flame fused ingot, crucibles
Saint-Gobain(Jingzhou #155)	Crucibles
XingHu Shanghai	Ingot
Quick Gem Optoelectric S&T Co., LTD, Hubai	Small diameter tubing and rod
Donghai Daosheng Quartz Product Co., Ltd	Large diameter tubing for low end applications
HSQC (Heraus Shin-Etsu Quartz Co.)	upto 300mm capability— 228 employees
Beijing Kaide	Joint Venture between a former state owned facility and AXT of the US - 165 employees Their mother company, Beijing Glass, owns Beijing 605 Quartz Factory. This company also sells within the US through a trading office in California.
Huzhou DongKe	Privately owned electronic quartz company, originally funded by Soei Tsusho of Japan; up to 200mm capability = 250 employees within the quartz factory
Jingjou 155	Owned by Saint-Gobain
Ferrotec Hangzhou Dahe Themo-Magnetic Co, Ltd.	Exports to japan and US OEMs and supplies local market; up to 300mm quartz capability, and ceramics— 260 employees
Hantek	Newest Fabricator - 300mm capable
TechnoQuartz of Hangzhou	100% exports to US and Japan OEMs

Fig. 25. Chinese synthetic(top) and molten(large) quartz glasses^{39,40)}

HSQC, Beijing Kaide Quartz, Huzhou Dongke Electronics Quarts, Ferrotech Hangzou 등의 기업이 있으며, 주로 OEM 관련 된 비즈니스가 주로 이루어지고 있다고 생각된다.(Table 10)

Hubei의 Jingzhou시에 있는 FeiLihua사는 Unimin 사 Sand의 원료를 제공하기도 하고 Boule, Crucible, 대구경 Tube/Rod 뿐 아니라 Quartz fiber, fabric 및 합성 석영유리도 공급하고 있다. 최근 인터넷 판매 사이트에서는 중국산 합성 석영유리 잉곳을 쉽게 구할 수 있다(Fig. 25).

2.4 국내기술 동향

2.4.1 일반현황

반도체 및 디스플레이용으로 사용되는 고순도 천연·합성 석영유리 제품의 경우, 원료 및 모재를 시네츠를 비롯한 일본 업체를 통해 대부분 수입되고 있고 국내 원료 및 모재 생산업체는 전무하다. 이 중에서 원익퀴츠, 금강퀴츠, 영신퀴츠, 디에스테크노등 몇 군데의 회사를 제외하고는 20여 군데의 영세한 업체로 이루어져 있다. 이들 석영유리 가공업체의 가공기술 수준은 World top수준으로 이미 1.5억불 규모의 해외 수출도 가능할 정도이며, 최근 전방산업에서 요구되는 고품위 표면 처리기술을 개발을 위한 자체 노력을 경주중에 있다. 관련 업체 리스트는 Table 3과 같다.

2.4.2 개발 역사

우리나라에서 석영유리 개발은 4회 시도하였다. Ingot(Boule) 및 튜브 등 상용화에 모두 실패하였다고 보아도 될 것으로 생각된다. 도가니는 퀴츠 테크가 명맥을 유지하고 있으나 현재 다소 위험한 상태이나, 정부의 지원 등이 있다면 살아날 수 있다고 생각된다.

1991-95년, 두산유리(현재, 동원테크팩솔루션) 합성 및 용융 석영유리를 산소수소화염법에 의한 직접 제조법을 최초 개발 성공하였으나 시장 등의 상황으로 기술이 사장되었다. 2010-12년, KCC가 직경 200mm의 포토 마스크용 3종 퀴츠 글라스를 개발하였으나 국내외 경기 침체로 인해 양산이 보류되어 역시 상용화에 실패하였다. 2012-17년 5년간 디에스테크노에서 직경 500mm이상의 2종 용융 퀴츠 글라스를 개발하였으나 이도 또한 현재까지 양산으로 진행된다고 보고 어렵다.

2.4.3 현재 기술현황

1) 원료 측면

원료는 천연 원료와 합성용 가스 원료로 구분할 수 있다. 천연원료는 Unimin(현, Covia)의 독점을 깨기 매우 어려울 것으로 판단된다. 그러나 합성용 가스 원료의 경우 OCI와 KCC 등에서 태양전지용 실리콘 제조과정에서 STC 가스(SiCl_4)가 부산물로 생산됨에 따라 석영유리 국산화를 위한 원료 공급이 가능해 졌다고 생각된다. 2019년 현재, OCI에서 7N급 SiCl_4 를 양산 공급 중에 있다. 석영유리 도가니를 고려하면 합성 분말의 공급을 아직도 미츠비시 화학에 의존하고 있어 이를 개발할 필요가 있다.

한편 극저열팽창을 나타내는 TiO_2 -doped 석영유리를

Fig. 26. Value chain of quartz glass

위해서는 TiCl₄와 D4와 같은 Precursor의 개발도 병행되어야 한다. 국내에 아직 이에 대한 기술을 보유한 기관이 없다.

2) 장비 측면

국내에서 석영유리를 제조하기 위해서는 원료 이외에도 장비가 개발되어야 한다. 최근 2차례의 개발 경험이 있기 때문에 산소 수소화염을 이용하는 직접 합성 또는 용융 장비는 있다고 할 수 있다. 또한 국내에는 글로벌 수준의 광섬유 제조 장비 회사들이 있어 VAD나 OVD 방식의 합성 석영유리를 개발할 수 있는 역량 있는 플레이어가 존재한다. 앞 절에서 기술하였지만, 직접 합성법도 기술의 숙련도에 따라 훌륭한 제조법이지만, VAD나 OVD 방식은 초고순도 합성석영유리와 극저열팽창을 나타내는 TiO₂-doped 석영유리를 제조하기에 유리한 것으로 판단된다. 이 제법은 preform → 탈지(서냉) → 소성과정을 거쳐야 하기 때문에 개별적 장치가 개발되어야 한다. 다행히도 광섬유 제조 장비는 상기의 공정을 요구하기 때문에 국내 장비 개발사가 존재한다는 것은 다행스러운 일 일 것이다.

합성석영유리와 관련하여 한 가지 기술적 난제 중 하나는 새로운 합성 가스를 공급하는 기화 시스템에 대한 연구가 거의 되어 있지 않다는 것이다. SiCl₄와 D4는 현재

국내 기업들이 경험해 본 사례가 있으나, Ti용 가스에 대해서는 유량 콘트롤 시스템 조차 개발되어 있지 못하기 때문에 장비 개발에 대한 고민이 많이 필요할 것으로 생각된다.

3. 결론

Fig. 26은 석영유리에 대한 생태계를 정리해 본 것이다. 그림에도 있지만, 원료, 장비, 소재, 부품, 수요자까지 국내 생태계는 단 하나의 빈자리만을 남겨 두고 있다. 소재 합성 자리이다. 국내에서 과연 소재를 만들 수 있는가에 대한 의문이 항상 있어 왔지만, 2000년 이후 2차례의 소재 제조 기술개발은 성공했다. 다만 상용화를 못했을 뿐이다. 기술개발 후 추가 연구비의 투자와 시장에서의 수요가 적절히 맞물려 돌아가야 못한 것이 가장 큰 그 이유 중 하나이다. 또한 수요자의 국산 소재에 대한 불신이 있다. 사실 시제품 개발만 되었지 신뢰성 높은 양산급 생산이 이루어지지 못한 점이 문제시 되었을 것이다.

외부의 일련의 사건으로 인해 국내 소재 기술 개발에 대한 요구가 매우 높아졌다. 석영유리는 매우 오랜 기간 국산화를 위해 노력을 많이 했고 경험도 쌓였으며, 장비 등의 기술개발 역량이 높아진 상태이다. 그럼에도 불구하고

고 선진국과 비교하면 소재 기술에 있어서는 10년 이상 기술이 뒤졌다고 해도 할 말이 없다.

중국의 석영유리 기술은 매우 일천하다. 품질의 높고 낮음을 논하기 전에 그들은 양산을 하고 있다. 소재를 국산화한 것이다. 품질을 올리는 것은 새로운 기술이 들어와야 하는 것은 아니다. 양산을 하면서 경험과 관리력 필요한 것이다. 아무리 좋은 구슬이라도 꿰어야 목걸이가 된다. 석영유리 제조를 위한 후방 원료와 장비 산업에서 수요자가 되어줄 반도체 전방산업까지 우리의 구슬은 너무 탐스럽고 예쁘다. 꿰어야 보배가 된다.

참고문헌

- Heraeus, Base Materials Brochure (2018)
- Corning Museum of Glass, *Innovations in glass*, pp. 36-7, Corning, New York : The Corning Museum of Glass 1999
- <http://www.tqgj.co.jp/en/aboutus/history/> (2019.8.20.)
- Pamela O'Connor, Lecture note: Physical Properties of Glass 2: Thermal Expansion Coefficient (2015), <https://slideplayer.com/user/5417601/>
- <https://www.qsil.com/en/material/about-fused-quartz/> (2019.8.20.)
- 무역위원회, 한국세라믹기술원, 스마트유리 산업경쟁력 조사, 무역위원회, 2010
- W. Zulehner, "Czochralski, growth of silicon", *J. Crystal Growth*, 65[1-3] 189-213 (1983)
- Sujit Nayak, Lecture note: Crystal Growth, (2016.6.30.) <https://www.slideshare.net/SujitKumarNayak1/crystal-growth-63620916>
- <http://www.kkquartz.co.kr/> (2019.8.20.)
- H. Kishi, M. Fukui, and M. Morikawa, US 8,657,957 B2, Method and apparatus for manufacturing fused silica crucible and the fused silica crucible (2014)
- I. Fanderlik, *Silica Glass and Its Application*, pp. 175-184 Elsevier, Amsterdam, 1991
- Y. Gotoh, S. Satoh, M. Kudoh, EP 1772437 A2, Method and apparatus for manufacturing quartz glass ingot (2007)
- Thomas P. Seward III, Lecture : #18 Silica Glass Processing Part 2, <http://www.lehigh.edu/imi>
- 무역협회, 국내 수출입현황 자료 분석 (HS 7020001012, 반도체웨이퍼 제조에 사용되는 노용의 석영도가니)
- 한국IR협회의, 기술분석보고서(에스앤에스텍), 2019. 3.7
- 한국신용평가, SK실트론(주), 2018.02.07
- KTB 투자증권, In depth: 반도체소재-소재, 2018. 8.17
- <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/synthetic-quartz-market-239494363.html> (2019.8.20.)
- IHS마켓, 종합반도체 시장점유율, 2018. 6. 8
- 신영증권, 2019년 반도체/디스플레이 전망, 2018. 11. 28
- ShinEtsu, Technical Data, "Synthetic Quartz Glass Substrates" <https://www.microsi.com/wp-content/uploads/2016/08/Synthetic-Quartz-Glass-DataVIOSIL-SQSX.pdf> (2019.8.20.)
- S. Maida and H. Otsuka, USP 8105734 B2, Titania-doped quartz glass member and making method (2012)
- 스테판 오호스, 클라우스 베커, 한국특허 출원번호 10-2015-0134020, EUV 리소그래피 사용을 위한 고 규산 함량을 가지는 플루오르- 및 티타늄 도핑형 유리 블랭크의 제조방법 및 이에 따라 제조된 블랭크 (2016)
- Shin-Etsu, Quartz glass Brochure (2018)
- S. Maida and H. Otsuka, USP 9346700 B2, Titania-doped quartz glass and making method (2016)
- <https://www.agc.com/products/electronic/detail/aq.html> (2019.8.20.)
- S. Yajima, and H. Jinbo, USP 6018964A, Method for manufacturing quartz glass (2000)
- https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Synthetic_silica_glass_ingot_2016_Nikon_Museum.jpg (2019.8.20.)
- <http://www.tqgj.co.jp/kr/silicaglass/> (2019.8.20.)
- http://www.coorstek.co.jp/eng/products/detail/detail_28.html (2019.8.20.)
- F. Nurnberg, B. Kuehn, and K. Rollmann, "Metrology of Fused Silica", SPIE Proc. Vol. 10014, Laser-Induced Damage in Optical Materials 2016, (2016. 12.6)
- 스테판 토마스, 클라우스 베커, 한국특허 10-1922765, EUV 리소그래피에서의 사용을 위한 미리 기판용 TiO₂-SiO₂ 유리의 블랭크 및 그 생산을 위한 방법 (2018)
- 헤인츠 파비앙, 스테판 토마스, 한국특허 10-1818830, 티타늄-도핑된 합성 석영 유리의 생산방법 (2018)
- Corning, HPFS Product Brochure (2014)
- Corning, ULE® Corning Code 7972 Brochure (2018)
- M. S. Dobbins, and R. E. McLay, USP 5,043,002A, Method of making fused silica by decomposing siloxanes (1991)
- Momentive, Electrically fused quartz data sheet (2018)

38. Technical Glass Products, INC., Fused Quartz Brochure (2018)
39. http://www.kwquartz.com/index_en.html (2019.8.20.)
40. <http://www.quartzpacific.com/en/about/index.aspx> (2019.8.20.)

●● 김 형 준

1991년-1998년 두산유리기술연구소 대리
1997년-2000년 한양대학교 무기재료공학과 박사
2000년-2001년 독일아헨공대 세라믹연구소
Post-doc
2001년-2007년 삼성SDI PDP사업부 차장
2011년-2012년 지식경제부 R&D 전략기획단
전문위원
2014년-2018 한양대학교 신소재공학과 겸임교수
2007년-현재 한국세라믹기술원 수석연구원