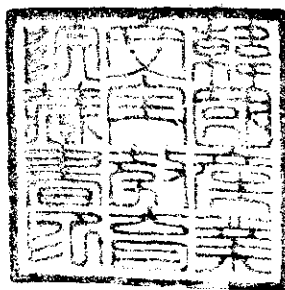


연구보고서
화학 92-3-22



전자(반도체) 산업에 사용되는 유독성 위험물질의 재해방지에 관한 연구(Ⅱ)

1992. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 산업재해예방기술의 연구개발 및 보급사업의 일환으로 수행한 “전자(반도체)산업에 사용되는 유독성 위험 물질의 재해방지에 관한 연구(Ⅱ)”의 보고서로 제출합니다.

1992년 12월 31일

주관연구부서 : 산업안전연구원
화 학 연 구 실

연구책임자 : 실장 정 동 인

연구수행자 : 실장 정 동 인

목 차

제 1 장 기술기준 제정안의 배경	5
제 2 장 기술 전문용어 해설	8
1. 집적회로(Integrated Circuit)	8
가. 바이폴라 트랜지스터(Bipolar Transistor)	8
나. 모스 트랜지스터(MOS transistor)	9
2. 칩(Chip)	10
3. 에피택시얼(Epitaxial)	10
4. 산화막 성장	11
가. 산화막의 역할	11
나. 산화막 성장 공정	12
5. 식각(Etch) 공정	13
가. 습식식각(Wet Etch)	14
나. 건식식각(Dry Etch)	15
6. 사진인쇄기술(Photolithography)	16
7. 이온주입(Ion Implementation)	17
8. 화학증착(Chemical Vapor Deposition)	18
가. 저온증착 산화막(L. T. O. ; Low Temperature Oxide)	19
나. 플라즈마 화학증착(PE-CVD; Plasma Enhanced-Chemical Vapor Deposition)	19
다. 저압증착(L. P. O; Low Pressure Oxide)	20
라. 화학증착(CVD) 기술의 기본개념	20
9. 불순물 확장	23
가. 확산기술 개요	23

나. 고체에서의 확산모델	24
다. 확산기술의 기본원리	26
라. 확산의 물리적 매개변수	26
마. 확산의 화학적 매개변수	26
10. 스퍼터 공정(Sputtering Process)	27
11. 실리콘 웨이퍼(Silicon Wafer)	28

제 3 장 전자(반도체) 산업에서 사용되는 각종 화학약품, 가스 및 세척용제와

산·알칼리 물질	29
1. 화학약품	29
2. 화학약품의 분류	30
가. 유기 및 무기물질	30
나. 유기용매	31
다. 산과 염기	31
라. 금속 및 비금속	32
마. 극성 및 비극성 물질	33
3. 특수기체(Special Gas)	34
가. 독성(Toxicity)가스	34
나. 인화성(또는 폭발성)	35
다. 화학반응성	36
4. 반도체 제조공정에 사용되는 가스 종류	37

제 4 장 반도체 제조시설인 청정실(Clean Room)

1. 크린룸(R. Clean Room)의 정의	39
2. 크린룸의 구조와 HEPA 필터(HEPA Filter)	41
3. 크린룸의 설계와 시공상의 중요성	42
4. 크린룸내의 입자농도 측정법에 관한 사항	43

5. 크린룸에 관련된 기술의 개발 방향	45
6. 반도체 제조공장의 사고사례	45
제 5 장 기술기준 제정안	48
1. 제정목적	48
2. 용어의 정의	49
○ 재료, 용기등을 취급하는 작업등	56
○ 설비의 보수등	57
○ 폐기물	58
○ 긴급시 대책	59
○ 보호구	61
○ 건강진단	62
○ 교육훈련	62
별표: 특수재료 가스	63
결 론	79
참고문헌	80

여 백

제 1 장 기술기준 제정(안)의 필요성

1. 제정(안)의 목적

한국의 반도체 산업은 현재 미국 및 일본 다음가는 세계 제 3의 자리를 지키고 있어 첨단과학기술이 날로 발전되어 가고 있는 징표도 되고 있다. 현재 반도체 회사는 17~18여개 회사가 있으나 각종 부품 및 원료 등을 공급하는 중소기업체 수를 모두 합하면 약 100여개 사에 이른다. 이들 반도체 제조회사에 근무하는 수많은 근로자들은 여러종류의 유독성 화학물질을 다루고 있으나 이들을 사용하는 기술자침서나 규정 등이 없으므로 현재로서는 단속이 매우 난이한 형편이다.

왜냐하면 기술제정(안) 배경에서도 언급하였지만 산업안전보건법상에 반도체 제조회사의 작업장을 측정하거나 점검할 수 있는 제도적 장치가 없을 뿐만 아니라 특수작업장(크린룸)에서 작업이 이루어지므로 이러한 작업장을 측정하려면 매우 까다로운 절차와 고도의 전문지식을 요하게 된다.

따라서 이들을 합법적으로 잘 성취시키기 위해서는 반도체의 각 제조공정을 충분히 이해하고 각 공정에서 사용되는 유해위험물질 중에서 특히 독성이 아주 심한 맹독성 가스 및 유독성가스와 세척 공정에서 쓰이는 각종 유기용제 그리고 에칭공정에서 사용되는 강산 및 강염기 등과 화재나 폭발을 유발시키는 위험성물질 취급시 재해방지에 관한 모든 제규정(지침서, 기술기준(안), 고시 및 규정 등)을 제정 하고자 본 연구 제 2 편을 종합하오니 본부 산업안전부 및 기술제정위원회와 관련 단체는 물론 노동부 안전국에도 본 기술기준(안)이 법제화 되도록 적극적인 협조를 바랍니다.

2. 제정안의 배경

기술산업 사회가 고도로 발전하고 성장함에 따라 그와 병행하여 작업자의 안전

및 보건에 대한 대책도 함께 발전·성장해야 한다. 그러나 현실적으로는 생산제품과 일반 과학기술발전에만 많은 시설투자가 이루어지고 기술 전략사업만을 치중하는 경향이 있는 것 또한 간과할 수 없는 사실이다.

따라서 산업사회의 발달과 더불어 각 작업장에서 반드시 지켜야 할 법적조치 및 사항들을 종합하여 제정된 법이 바로 1981년도에 제정된 산업안전보건법이다.

그후 약 10년 후인 1990년 1월에 다시 개정하였으나 모든 산업체를 대상으로 만족할 수 없는 부분이 있어 본 기술기준 제정안은 전자산업중에서도 특히 반도체를 제조하는 작업장을 겨냥하여 작성하고자 한다.

그러기 위하여 먼저 현 산업안전보건법상의 내용을 전반적으로 검토하여 보니 반도체 사업장만을 명시한 법조문은 없으나 내용적으로는 산발적으로 명시되어 있으므로 이것들을 정리하여 보고자 한다.

먼저 산업안전보건법 제23조(안전상의 조치) 중 제 ①항에 명시된 내용을 보면 ① 사업주는 사업을 행함에 있어서 발생하는 다음 각 호의 위험을 방지하기 위하여 필요한 조치를 하여야 한다고 명시하였으며 ①항 2호의 내용은 폭발성, 발화성 및 인화성 물질 등에 의한 위험을 명시하고 있다.

산업안전보건법 제24조(보건상의 조치) 중 제 ①항에는

① 사업주는 사업을 행함에 있어서 발생하는 다음 각 호의 건강장해를 예방하기 위하여 필요한 조치를 하여야 한다고 명시하고 있다. 제 ①항의 제 3 호 내용을 보면 다음과 같다.

3호 사업장에서 배출되는 기체·액체 또는 잔유물 등에 의한 건강장해에 의한 조치 법

제41조(사업주의 자체검사 및 조치)의 내용은

사업주는 화학물질이나 화학물질을 함유하는 제재 등으로서 근로자의 보건상 해로운 물질을 제조·사용·저장·운반 또는 양도 등의 행위를 하고자 할 때에는 미리 유해성을 조사하고 노동부장관이 정하는 바에 의하여 사용의 중지 시

설·설비의 설치 또는 정비, 보호구의 비치 등 적절한 조치를 하여야 한다.

산업안전보건법 제42조(작업환경의 측정 등)에 명시된 내용은

제 ①항에 사업주는 인체에 해로운 작업을 행하는 작업장으로서 노동부장관이 정하는 작업장에 대하여 노동부장관이 정하는 자격을 가진 자로 하여금 작업환경을 측정·평가하도록 한 후, 그 결과를 기록·보존하고 노동부장관에게 보고 하여야 한다.

제 ①항중 4호 및 5호의 내용은 유기용제 업무를 행하는 옥내 작업장 및 특정 화학 물질 등을 취급하는 작업장 등을 표시한 내용도 모두 관련 반도체 사업장에 해당된다고 판단되므로 이들 내용을 요약하여 수록하였다.

제 2 장 기술 전문용어 해설

기술전문용어는 주로 반도체 제조공정에서 사용되는 기술적인 전문용어를 풀이한 내용인데 반도체 제조기술은 첨단과학의 일종으로 분야가 넓을 뿐만 아니라 다양한 전문분야의 집합체라고도 할 수 있으므로 본 용어 해설은 기술기준(안) 작성시에 활용되는 용어로 제한한 것을 미리 알립니다.

1. 집적회로(集積回路)

반도체의 회로를 말하며 대표적인 회로는 바이폴라(Bipolar)와 모스(MOS) 회로이다. 초기단계의 구성은 대부분 바이폴라(Bipolar) 트랜지스터(Transistor)의 기초를 둔 형태이었고 1970년대에 이르러 공정환경, 청정도와 사용재료들이 개발되어 모스(MOS)회로를 경제성이 있도록 제조하였으며 1980년대에 이르러 모스(MOS)기술이 산업체에 주된 기술로 등장하였다. 이들 각 회로는 소자들이 독립적으로 제조되었거나 실리콘 칩(Chip)안에 만들어져 서로 연결된 것들의 집합체를 말한다.

이러한 소자들은 저항(Resistor), 다이오드(Diode), 캐퍼시터(Capacitor) 및 트랜지스터(Transistor) 등이라 부르며 중심부는 트랜지스터이다.

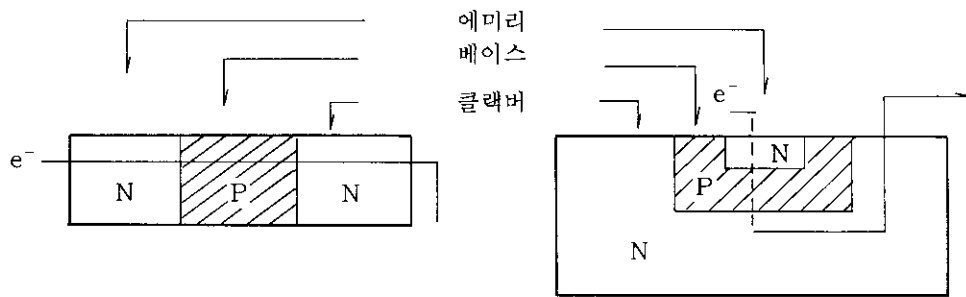
가. 바이폴라(Bipolar) 트랜지스터(Transistor)

2중 극성을 갖는 트랜지스터를 말하며 이는 전자의 흐름이 불순물 농도가 큰 에미터(Emitter) → 베이스(Base) → 컬렉터(Collector)의 순으로 흐르며 여기서 베이스(Base) 영역의 저항을 변화시켜 전류의 흐름을 조절한다. 동작되는 동안 베이스 영역에서는 전자와 정공이 생성되어 전류 흐름의 원천이 된다.

바로 이러한 의미로 2중 극성을 갖는 전류라는 말로서 바이폴라(Bipolar)라는 말이 생기게 되었다. 트랜지스터(Transistor)란 말은 트랜스퍼(Transfer) 래지스

터(Resistor)란 말의 준말로써 바이폴라 트랜지스터(Bipolar Transistor)에서 증폭율은 전체 전류량에 대한 베이스에서 조정되는 전류의 비를 말한다.

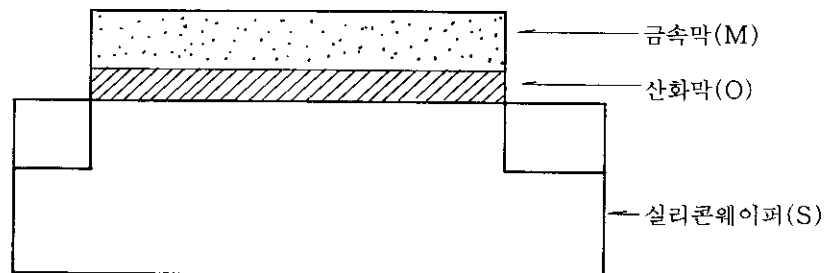
이와같이 베이스(Base)에서 조그마한 전류변화에 대하여 전체 전류크기가 변한다. 주의할 점은 베이스의 극성은 에미터(Emitter)와 콜렉터(Collector)의 극성과는 반대이다. 트랜지스터는 역시 NPN이나 PNP 트랜지스터의 형성으로 제조 가능하며 NPN 트랜지스터가 보편적으로 많이 사용된다.



[그림 1] Bipolar Transistor의 동작

나. 모스(MOS) 트랜지스터(Transistor)

이 반도체 회로는 금속(Metal), 산화막(Oxide Film) 및 실리콘웨이퍼(Silicon Wafer)가 겹쳐진 형태로 이루어진 반도체 회로의 일종이며, 이때 각 물질의 약자를 따서 모스(MOS)라 명시되었으며 바이폴라 회로와 같이 게이트(Gate) 전압의 조그마한 변화가 소자의 출력 전류에 큰 변화를 가져 올 수 있으며, 바이폴



[그림 2] MOS gate 구조

라 트랜지스터가 전류에 의하여 동작되는 소자인 반면 모스(MOS) 트랜지스터는 전압에 의하여 작동되는 소자라는데 그 차이점이 있을 뿐이다.

2. 칩(Chip)

각 개별 소자들의 집합체의 개별단위.

3. 에피탁시(Epitaxy) 성장

에피탁시 공정이란 원자배열이 똑같은 단결정기판 위에 그와 똑같은 원자배열을 가진 단결정층을 쌓는 공정을 말한다. 이때에 단결정층과 층사이에 인공적으로 불순물 원자를 첨가시켜 쌓여진 단결정층의 전기적 특성을 조절할 수 있으므로 반도체 칩(Chip)을 제조할 때 필요한 자료를 임의대로 선택 활용할 수 있다.

이때에 첨가된 불순물은 일반적으로 말하는 불순한 물체가 아니라 순수한 실리콘(Si) 원자외에 보론(B)이나 인(P)과 같은 제 2의 원자를 주입시켜 반도체를 완성 제조했을 경우 그 불순물에 따라 전기적 특성으로 인한 제어가 임의 조절이 가능하므로 필요한 생산품을 만들 수 있게 된다. 이때 첨가시킨 불순물 종류에 따라 제 3 족 원소인 경우는 P-형 에피탁시층(P-Type epitaxy layer)이라 하고 제 5 족 원소가 불순물로 작용하게 되면 N-형 에피탁시층(N-Type epitaxy layer)이라 한다.

이때 사용되는 기체는 고순도이어야 하며 또한 매우 독성이 강한 가스이므로 장비의 가격이 고가라는 것이 단점이다. 일반적으로 이 공정에서 사용되는 온도는 1,000℃에서 1,250℃ 사이이며 실리콘 기체의 종류에 따라 각 사용온도 범위가 다르게 반도체 제조기술은 일반 화학공장의 제조기술과는 상이한 규모로 제조되어야 하는 특성이 있으므로 규모축소(Scale-down) 문제를 고려해야만 한다.

통상 화학공업의 실용화를 위해서는 실험실에서 연구된 각종 데이터를 종합하여 화학 반응의 공정을 이보다 훨씬 규모가 큰 대량 생산 공정으로 규모확대

(Scale-up)해야 하는데 이것은 연구실에서 만으로는 성취시킬 수 없기 때문에 중간형 크기에 Pilot-Plant를 토대로 대규모 영역으로 외삽, 예측하여 공장을 설계하여야 한다.

따라서 이것에 필요한 기술들은 공장설계(Plant Design), 공정개발(Process Engineering) 및 규모확대(Scale-up) 등의 명칭으로 화학공장에서 취급되어 왔다.

이 과정에서 제일 중요한 문제는 생산품(Products)의 안전도와 균일도를 어떻게 지속적으로 잘 유지 시키느냐 하는 것이며 추가하여 고려할 것은 공정의 경제성 향상을 위한 생산품 수득율을 어떻게 증가시킬 것인가에 관한 문제는 지속적으로 연구 보완해 나가야 할 숙명적 과제인 것이다.

한편 반도체 제조공정은 연구실에서 설계된 각종 회로를 반도체 재료 위에서 마이크로(Micron) 수준의 아주 작은 크기로 가공하는 것이므로 이 경우에는 일반 화학 공장과는 반대로 규모축소의 문제가 대두된다.

미세가공을 위해서는 비교적 낮은 압력에서 분자농도를 정확히 조절하여 각 단위공정 이 진행되어야 하는데 이런 경우 화학재료의 순도(Purity)와 가공의 정밀도(Precision)를 잘 유지하는 일이 매우 중요하게 작용하는 것이다.

그러나 연구실 규모의 중간실험 결과를 실제의 제품생산 영역으로 외삽하여 그 결과를 예측하는 측면에서는 화학공장 설계의 경우와 다른바 없으므로 규모확대(Scale-up)에 적용되던 화학공장의 각종 기법은 그대로 규모축소(Scale-Down)에서의 경우에도 적용 가능한 것이다.

4. 산화막 성장

가. 산화막의 역할

실리콘 웨이퍼(Silicon Wafer)의 표면은 산소가 흐르는 고온의 전기로에서 산화되어 산화막, 즉 실리콘 옥사이드(SiO_2)를 형성한다. 이때 산화막의 두께는 산

화 시간 및 산화 조건에 따라 달라진다. 실제 산화막의 이용은 산화막 성장공정 후 에는 반드시 사진식각(Photolithography) 공정이 따르며 그 후에는 다시 불순물(As, B, P 등)의 주입공정이 따르게 된다. 이는 산화막을 선택적으로 제거하여 다음 불순물 주입공정에서는 산화막이 제거된 부분에만 불순물이 확산, 침투할 수 있도록 조작하는 것이다.

나. 산화막의 성장공정

실리콘 단결정 웨이퍼 표면에 산화막을 생성하고자 하는 이유는 불순물 확산(Impurity diffusion) 공정시 선택적으로 마스킹(Masking)을 할 수 있다.

이것은 이온주입 및 고온확산 공정에서 불순물이 산화막 표면에 확산될 때 산화막의 두께를 적당한 크기로 조절하여 일정한 크기로 웨이퍼의 산화막을 성장시키므로 다른 불순물의 침투를 억제시킬 수 있다.

또한 실리콘의 비저항(Resistivity)과 전도도(Conductivity)는 실리콘에 첨가된 불순물의 양에 따라 변화할 수 있으며, 따라서 공정상에서 이물질에 대한 오염 및 화학적 오염에 따라서도 역시 비저항값과 전기전도도가 변화하여 소자 특성상에 영향을 주게된다. 즉, 표면 안전화에 대표적인 것이 산화막을 덮는 방법이며 질소(N_2)를 이용한 질화실리콘(Si_3N_4)의 피막으로 덮는 방법도 있다.

산화막은 소자와 소자간을 분리시키는 저항이 높은 절연물질로서의 역할도 겸하게 된다. 이때 산화막 두께가 너무 얇으면 산화막이 파괴될 수도 있다.

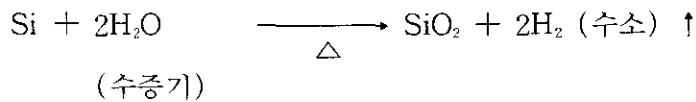
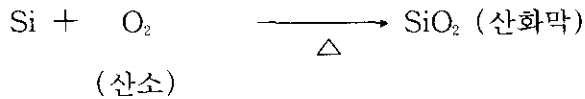
금속도선에 존재하는 전압은 웨이퍼 표면에 전하를 유지시키며 소자의 캐피시터(Capacitor)로 이용된다. 이와 같은 이유로 하여 단결정 실리콘 표면에 산화막을 생성시키려면 다음과 같은 여러 제조 조건을 만족시키면서 조절해야 한다.

실리콘을 대기중에 노출시키거나 특정 화학약품 용액에 접촉시키면 산화막이 형성되는데 이때 그막의 두께는 50Å에서 100Å 범위로 되어야 하고 자료 종류에 따라 크기가 다르다.

즉 모스(MOS) 게이트의 두께는 400Å에서 1000Å의 크기이며 모스필드 영역에

서는 5,000Å에서 15,000Å 사이이다. 바이폴라인 경우 산화막 두께는 5,000Å에서 8,000Å이며 산화막을 성장시킬 때의 온도 범위는 900℃에서 1,200℃ 범위이다. 이때 온도를 높일 경우엔 결정사이에 결정결함이 생성할 염려가 있으므로 결함을 최소화하기 위하여는 낮은 온도 범위에서 제조해야 한다.

고온 산화막 성장시 화학반응은 다음과 같다.



이와 같은 실리콘 웨이퍼의 산화막(SiO₂) 성장은 매우 중요한 공정중의 하나이고 산화막 자체는 구조적으로 볼때 결정체가 아닌 무정형(Amorphous)이다.

생성시 산화막의 특성을 결정짓는 인자로는 밀도, 파괴전압 및 식각비 등이 있고 이들의 인자들을 고려하여 소자 제조시 공정을 잘 조절해야 한다.

또한 산화막 성장 공정에서는 산화막의 균일성 및 재현성이 요청되며 이물질에 오염되지 않은 양질의 산화막이 형성되어야 한다.

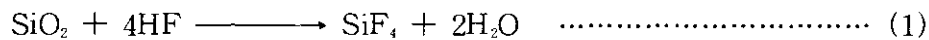
5. 식각(Etch) 공정

사진식각공정이라고도 하며 현상공정이 완료된 후 감광막 밑에 성장 혹은 증착시킨 박막들을 공정상 필요로 하는 목적에 따라 선택적으로 제거시키는 공정을 말한다.

감광막에 의해 덮혀져 있는 부분은 식각하는 도중 보호를 받아서 남아 있게 되고 반대로 노출된 부분은 식각되어 제거된다. 식각의 종류는 습식식각(Wet etch)과 건식식각(Dry etch)으로 나누어 생각할 수 있다.

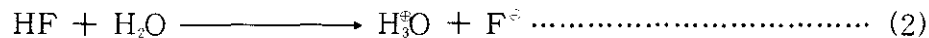
가. 습식식각(Wet Etch)

식각하고자 하는 박막과 화학반응을 하여 용해될 수 있는 화학용액을 이용하여 식각시키는 방법으로 박막의 종류와 특정한 성질에 따라 사용되는 화학용액이나 조성비가 다르게 되나 어떤 종류의 산화막이든지 간에 주로 불산(HF)에 녹는 성질을 이용하여 온도를 조절하므로 식각시키는 방법이다. 산화막이 불산에 의해 식각되는 반응식은 다음과 같다.



(산화막) (불산) (불화실란)

한편 불산이 수용액 중에서 해리되면 하이드로늄이온(H_3O^+)과 불소이온(F^-)으로 분해되며 분리된 불소이온이 산화막과 화학반응을 하게된다.



식 (1)과 식 (2)에서 볼 수 있듯이 식각이 진행되면 불소이온의 농도는 자연히 감소하게 되며 용액자체는 물에 의해 희석되면서 용액내의 하이드로늄 농도는 자연 증가하게 된다. 이러한 현상 때문에 산화막 식각속도(Etch Rate)는 공정을 수행할 때 마다 변하게 된다. 이와 같은 식각속도가 변화되는 것을 변하지 않도록 조절하기 위하여 제 3의 용액을 첨가하게 되는데 이 경우에 사용되는 물질은 불화암모니아염(NH_4F)을 용액속에 첨가시키므로 식각속도를 일정하게 유지시킬 수 있다. 즉, 첨가된 불화암모니아염은 암모니아음이온(NH_4^+)과 불소이온(F^-)으로 해리되며 해리된 불소이온은 식각반응에 참여하게 된다.

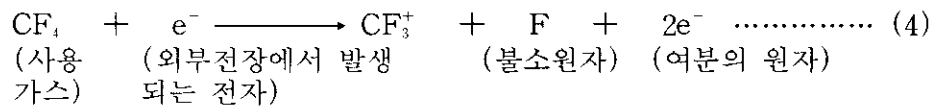


(3)식에서 해리되는 불소이온은 식각반응에 참여하여 사라지는 불소이온을 보충하는 역할을 하게되며 용액내의 하이드로늄이온 농도를 일정하게 유지시켜주므로 식각속도를 균일하게 유지시킬 수 있다.

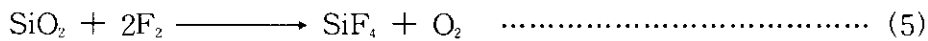
한편으로 생성된 암모니아음이온(NH_4^+)은 식각 공정에 아무런 영향을 미치지 않으므로 공정 목적에 만족을 주게 된다.

나. 건식식각(Dry Etch)

이 건식식각법은 이 공정을 수행하는 동안 용매가 개입되지 않은 건조한 상태에서 식각을 시키는 방법으로 특정한 가스를 두 전극사이에 넣고 주변에 강한 전장(Electric field)를 주입시키면 전기적인 충격에 의하여 가스자체가 이온화(Ionization)된다. 이때 이온화된 가스원자는 반응성이 매우 강하기 때문에 식각종으로 사용되며 이것을 반응식으로 표시하면 다음과 같다.



식(4)에서 발생된 불소원자(F)는 식각시키고자 하는 박막상의 원자들과 다음과 같이 반응하여 부산물인 휘발성이 강한 기체를 발생 하면서 식각공정이 진행된다.



이와같이 식 (5)에서 발생되는 불화실란 및 산소기체들은 배기장치를 이용하여 외부로 배출시키므로 제거할 수 있다. 일반적으로 식각공정은 습식이든 건식이든 간에 재현성, 균일성 및 생산성을 필요로 하기 때문에 작업자의 숙련도와 여러여건의 변수를 최소화하므로서 공정목적을 최대로 해야 한다.

특히 습식식각의 변수로서는 식각시 사용용액의 종류와 그 용액들의 혼합비율, 사용하는 온도 및 시간 등이 변수요인이 되는 것이며 식각이 진행됨에 따라 박막이 없어져 실리콘 기판이나 다른 박막이 나타나는 순간을 종말점(End Point)이라 한다. 이 종말점을 알아내는 방법이 상태변화에 따른 결정법인데 산화막과 실리콘 기판의 물리적 특성을 이용하는 방법이다. 즉, 산화막 자체는 물(H₂O)를 좋아하는 성질을 가진 친수성(Hydrophilic characteristic)이지만 실리콘(Si) 기판은 물을 싫어하는 소수성(Hydrophobic characterisitic) 이므로 식각처리된 웨이퍼기판을 식각용액에 넣으면 친수성인 실리콘 기판이 나타나므로 식각용액이 전혀 묻어있지 않게 된다.

따라서 작업자는 종말점을 알게 된다. 한편, 종말점을 찾는 방법으로 물리적

변화를 이용한 것 외에 화학적 방법인 색상변화에 따른 방법도 있는데 이것은 실리콘 층이나 금속층의 습식식각에 응용되며 식각이 진행됨에 따라 웨이퍼 표면의 색이 점차로 변하게 되므로 종말점을 감지할 수 있는 방법이다.

6. 사진인쇄기술(Photolithography)

사진인쇄기술(Photolithography)이란 특정한 기판위에 빛(hv)을 이용하여 재현시키는 기술을 말하는데 이러한 기술을 이용하여 반도체 제조공정에서는 고도로 정밀한 장비 및 재료를 써서 미세화된 어떤 형상을 실리콘 웨이퍼 기판상에 전사하여 재현시키므로 집적도가 높은 초고밀도 반도체 소자 제조에 쓰이는 특수한 기술인 것이다. 이와 같이 미세한 반도체 소자의 집적도가 증가하는 현단계 추세에서는 성공적인 생산을 위해서는 정확산 감광원판 제작 및 웨이퍼상 완전한 현상 재현이 잘 성취되어야 한다.

일반적으로 불순물의 확산 또는 주입은 높은 에너지를 이용한 열적 확산이나 이온주입등으로 행해지나, 사진식각 공정에서는 미세한 부위에 선택적으로 불순물을 확산 또는 주입시키기 위하여 산화막이나 질화막 등을 확산보호막으로 활용하고 있다.

즉 얇은 박막위에 도포한 감광막으로 미세한 형상을 얻은후 이것을 식각하여 이온주입된 부분과 보호될 부분을 식별하기 위하여 사진식각 공정이 필요한 것이다.

사진식각 공정에 앞서 감광막을 입혀야하며 감광막의 주성분은 고분자 화합물(Polymer) 광감응제 및 유기용제로 구성되었다. 일반적으로 광감응제는 광(Radiation)에 의해 매우 예민한 물질로서 특정한 파장의 에너지를 가지고 있는 빛에 의해 자체내에서 분해반응이나 중합반응이 일어나 화합물의 구조가 변화되어 고분자물질로 하여금 가교결합을 하도록 촉진시키고 있다.

이와 같이 화학반응이 일어날 경우엔 원래 물질들은 용매에 녹을 수 있으나 반응후의 생성된 물질은 특정 용매 이외에는 용해되지 않으므로 이와 같은 성질을 이용하여 감광원판의 상을 감광막에 이전시킬 수 있다.

한편 포지티브형(Positive type) 감광막은 고분자화합물과 광감응제가 일정한 유기 용제에 용해 되어 있으나 특정한 파장을 가진 빛을 조사하게 되면 광감응제가 먼저 반응하게 되어 고분자 물질을 국부적으로 분해시켜 알칼리 수용액에 용해할 수 있는 구조로 변경되어 포지티브형의 사진식각이 이루어지게 되는 것이다.

7. 이온주입(Ion Implementation)

이온(Ion)주입 원리는 이온을 기판위에 충돌시켜 물리적인 방법으로 기판에 주입하는 방법을 말한다. 이때 실리콘 웨이퍼는 결정 구조의 변화를 일으키며 결합층을 형성 한다.

이온주입기는 이온 원(Ion Source), 질량분석기(Mass Spectroscopy), 가속관, 이온편향계 및 이온 주입실 등으로 되어 있는데 전체 계(System)가 고진공계에 속한다.

즉, 10^{-6} 토르(Torr) 내지 10^{-7} 토르(Torr)로 유지시켜서 작업을 해야 한다.

이때 이러한 진공 상태를 유지시키기 위한 장비로서는 메카니칼 펌프(Mechanical Pump), 크라이오 펌프(Cryo pump) 및 디퓨존 펌프(Diffusion Pump) 등이 사용된다.

공정 변수로서는 어떠한 이온의 종류인가 그리고 사용 에너지 및 단위 센티미터당에 주입될 수 있는 이온의 갯수 등이 있으며 이때 기술자의 조절에 따라 쉽게 이온주입이 되는 과정을 택해야 한다. 예를들어 이온 원으로서의 화합물 형태 또는 단체로서 증발 시킬 수 있는 것이 보통 사용되며 붕소(B), 인(P) 및 비소(As) 등에서는 할로겐(Halogen) 화합물 및 수소(H_2) 화합물이 사용되거나 그들이 수소 등의 혼합가스가 사용된다.

이러한 화학물질을 사용시에는 반드시 안정성을 충분히 고려해야만 한다.

이 과정에서 사용되는 전류는 적절한 비임(Beam) 전류를 잘 조절하여 사용해야 하며 비임 전류 크기에 따라 이온주입시간이 달라진다. 즉, 비임 전류를 낮게

하면 이온 주입시간이 길어지며 반대로 비임 전류를 높이면 짧아지게 된다.

보통 웨이퍼 한개당 이온 주입시간은 6초에서 9초 사이가 비임 전류를 조작 하는데 편리하다. 질량 분석기로 특정 이온을 끄집어 내어 가속화하는 것이 보통이지만 가속시킨 후 분리할 수도 있다.

8. 화학증착(Cheical Vapor Deposition) 공정

화학증착(CVD) 기술은 반도체 소자 제조에서 막 형성의 가장 중요한 방법 중의 하나이다. 가스나 증기 상태의 화학물질은 가열된 기판 위에서 반응한다.

반응 종류에 따라 다양한 종류의 물질을 얻을 수 있다. 이러한 물질들은 절연체 및 유전체, 반도체, 전도체 및 초전도체 또는 자기체 등으로 구분되며 다음 표에 실었다

〈표 1〉 고체상 전자제품 물질 분류 (Materials in Solid-state Electronics)

물질종류(Type of Material)	특정물질(Specific Material)
절연체 (Insulators)와 유전체 (Dielectrics)	SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , Ta ₂ O TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ 등
반도체 (Semiconductors)	Si, Ge, GaAs, GaP, GaN, AlN, GaSb, AlP, InAs, AlAs 등
전도체 (Conductors)	Al, Ni, Pb, Au, Pt, Ti, W, Mo, Cr, WSi ₂ , MoSi ₂ 등
초전도체 (Superconductors) 자기체 (Magnetics)	Nb ₂ Sn, NbN, Nb ₂ N , Ga: YIG, GdIG

또한 증기 상태의 성장법은 비교적 낮은 온도에서 효과적으로 수행할 수 있으므로 확산이나 오염이 최소화되기 때문에 고순도의 물질을 얻기 쉽다.

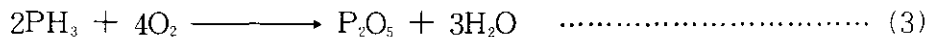
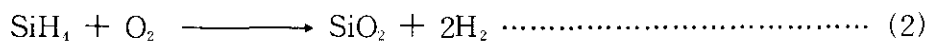
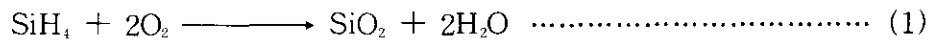
화학증착(CVD) 방법을 반응 형태별로 대분하면 a) 저온증착 b) 플라즈마증착 c) 저압증착법이 있다.

가. 저온증착 산화막(L. T. O : Low Temperature Oxide)

화학증착 공정은 산화막성장 또는 확산공정과는 다르게 실리콘 기판위에 변화를 주지 않으면서 질서 정연하게 산화막을 입히는 공정이다.

통상 낮은 온도(300~400℃) 조건하에서 기체인 실란(SiH_4)과 산소(O_2)를 사용해 산화시키는 공정을 말하며 필요에 따라서는 디보란(B_2H_6), 포스핀(PH_3) 및 아진(AsH_3) 등의 기체를 쓰기도 한다. 이 저온증착법은 금속과 다결정 실리콘 간의 절연을 위하여 그 사이에 인(P)이 포함된 막을 증착시키기 위하여는 첨가되는 인의 량, 막의 두께 및 공정의 제조건을 잘 조절해야 한다.

산화되는 화학식을 보면



식 (1)은 이산화규소(SiO_2)가 산화물로 생기면서 부산물로 두 분자의 물이 제거되지만 식 (2)는 부산물로서 수소(H_2)기체 두 분자가 제거되며, 식 (3)은 오산화인(P_2O_5)이 산화막으로 작용하면서 세 분자의 물이 빠지는 반응으로 이때 사용되는 산소의 량은 두분자 한분자 및 네분자로서 모두 사용되는 산소기체의 분자 숫자가 다르다는 것을 유념해야 한다.

나. 플라즈마 화학증착(PE-CVD : Plasma Enhanced-Chemical Vapor Deposition)

이 증착법은 플라즈마(Plasma)를 이용한 코팅(Coating) 방법으로 특정한 가스가 들어있는 진공상태의 용기내의 전압을 가해 가스를 여기(Excitation) 시키므로 반응성을 높이므로 웨이퍼(Wafer) 상에 요구되는 필름(Film)을 입히게 하는 공정으로 이때 사용되는 온도는 약 300℃~400℃로 비교적 저온이며 나이트라

이드(Nitride)나 또는 옥시나이트라이드 필름(Oxy nitride film) 제조에 주로 사용된다.

다. 저압증착(LPO: Low Pressure Oxide)

저압증착법은 반응기속에 있는 모든 가스를 진공펌프를 이용하여 배기시킨 다음 반응시키고자 하는 기체를 일정한 속도와 온도조건을 유지하면서 유입시키면 화학반응에 의하여 증착이 일어나게 된다. 이 저압증착의 특징은 반응용기의 압력이 저압이며 또한 열에너지에 의해 반응의 웨이퍼위에 증착이 가능하므로 생산원가가 낮아 매우 경제성이 크다는 것이다.

라. 화학증착(CVD) 기술의 기본 개념

화학증착법에서는 각종재료의 조합에 의한 여러가지 구조 및 성분의 박막 형성이 가능하다. 현재는 양질의 박막이 화학증착법으로 형성되고 있다.

이 법에 의한 박막 형성의 특징은 저온 형성가능, 조성의 조절가능 및 신 물질 형성 가능 등을 들 수 있고 막을 형성할 때 기판에 큰 영향을 미치지 않는다.

이들 화학증착 방법을 반응형태별로 구분하여 보면 다음 <표 2>와 같다.

<표 2> 화학증착(CVD) 반응(Reaction)

반응종류	화 학 반 응 식 (예)	생 성 물
열 분 해	$\text{SiH}_4 \longrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$	실리콘 (Si)
	$\text{W}(\text{CO})_6 \longrightarrow \text{W} + 6\text{CO}$	텅스텐 (W)
	$2\text{Al}(\text{OR})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{R}$	산화알루미늄 (Al_2O_3)
	$\text{SiI}_4 \longrightarrow \text{Si} + 2\text{I}_2$	실리콘 (Si)
수 소 환 원	$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$	실리콘 (Si)
	$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Si} + 3\text{HCl}$	실리콘 (Si)
	$\text{MoCl}_3 + 2/3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo} + 3\text{HCl}$	모리브덴 (Mo)

반응종류	화 학 반 응 식 (예)	생 성 물
금 속 치 환	$2\text{BCl}_3 + 3\text{Zn} \longrightarrow \text{Be} + 3\text{ZnCl}_2$	베릴륨 (Be)
	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{Zn} \longrightarrow 3\text{Si} + 4\text{ZnCl}_2$	실리콘 (Si)
기 판 치 환	$2\text{WF}_6 + 3\text{Si} \longrightarrow 2\text{W} + 3\text{SiF}_4$	텅스텐 (W)
화학평형반응	$2\text{SiI}_2 \longrightarrow \text{Si} + 3\text{SiI}_4$	실리콘 (Si)
산 화 반 응	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$	산화실리콘(SiO_2)
	$2\text{PH}_3 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2$	오산화인 (P_2O_5)
	$\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$	산화실리콘(SiO_2)
	$2\text{POCl}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2$	오산화인 (P_2O_5)
	$2\text{AlR}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{R}$	산화알루미늄 (Al_2O_3)
가 수 분 해	$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$	실리콘옥사이드 (SiO_2)
	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$	
암모니아반응	$3\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2$	질화실리콘 (Si_3N_4)
	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$	질화실리콘 (Si_3N_4)
플라즈마반응 (Plasma)	$3\text{SiH}_4 + 2\text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2$	질화실리콘 (Si_3N_4)
	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$	산화실리콘 (SiO_2)
광여기반응	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$	산화실리콘 (SiO_2)
	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$	질화실리콘 (Si_3N_4)
레이저여기 반응	$\text{W(CO)}_6, \text{Cr(CO)}_6, \text{Fe(CO)}_5 \longrightarrow$ $\text{W, Cr, Fe,} + 17\text{CO}$	텅스텐 (W) 크롬 (Cr) 철 (Fe)

〈표 2〉에서 반응형태별 화학증착 종류를 종합하여 검토해 보면 열분해에서부터 암모니아와의 반응까지는 열에너지에 의한 화학반응이 기본이 되고 있다.

여기에는 실리콘 에피택시얼(Epitaxial) 성장도 포함된다. 현재 소자제조에서 일반적으로 사용하는 반응형태는 열분해, 수소환원, 산화 및 암모니아와의 반응 등이다.

화합물 반도체 에피택시얼 성장에는 유기금속 화학증착(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 즉 약어로 MO, CVD 및 분자광막(Molecular beam Epitaxy) 등이 사용된다.

열에너지 이외에 반응을 여기시키는 방법에는 방전, 광, 전계, 초음파 및 레이저 등이 있다. 화학증착 기술에서는 플라즈마 방전을 이용한 방법이 실용화되었으며 자외선과 레이저를 이용한 방법도 시도되고 있다.

이것들의 사용은 저온막성장에 목적이 있는 것이다.

※ 화학증착(CVD)에서 가장 널리 사용되는 증착법으로서는 다결정 실리콘법, 저온산화막 및 질화실리콘막의 3종류이다. 또한 최근에는 스트레스 감소 및 막질의 양호함 등으로 옥시나이트라이드(Oxynitride)에 대한 응용연구가 많이 시도되고 있다.

〈표 3〉은 박막 형성 원료와 박막의 관계를 나타낸 표이다. 여기에서 화학물질을 실어나르는 캐리어 가스는 대체적으로 불활성(Inert) 가스가 사용되고 있다.

〈표 3〉 화학증착(CVD)용 재료와 박막 관계

증착용 재료	화합물명	CVD 박막
수소화물 (Hydrogen Compounds)	$\begin{cases} \text{SiH}_4 \text{ (실란)} \\ \text{PH}_3 \text{ (포스핀)} \\ \text{B}_2\text{H}_6 \text{ (디보란)} \end{cases}$ $\rightarrow$ Carrier Gas (운반가스) O_2 (산소), CO_2 (이산화탄소), NO (산화질소), NO_2 (이산화질소), H_2O (수증기)	Si (실리콘) P (인) B (붕소) SiO_2 (산화실리콘)

증착용 재료	화합물 명	CVD 박막
	$\text{SiH}_4 \xrightarrow{\text{Carrier}} \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4$ $\text{GeH}_4 \xrightarrow{\quad \quad \quad}$	Si_3N_4 (질화실리콘) Ge (게르마늄)
할로젠화물 (Halogenated Compounds)	$\left. \begin{array}{l} \text{SiCl}_4 \\ \text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \\ \text{SiHCl}_3 \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Carrier}} \text{H}_2 \text{ (수소)}$ $\left. \begin{array}{l} \text{TiCl}_4 \\ \text{AlCl}_3 \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Carrier}} \text{H}_2\text{O (수증기)} \\ \text{CO}_2 - \text{H}_2$ $\left. \begin{array}{l} \text{WCl}_6 (\text{WF}_6) \\ \text{MoCl}_5 (\text{MoF}_6) \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Carrier}} \text{H}_2 \text{ (수소)}$	Si (실리콘) TiO_2 (산화티타늄) Al_2O_3 (산화알루미늄) W (텅스텐) Mo (모리브덴)
유기금속 화합물 (Organometallic Compounds)	Fe (CO)_5 Cr (Co)_6 $\text{Pt (CO)}_2 \text{Cl}_2$ $\text{Si (OC}_2\text{H}_5)_4$ $\text{Al (OC}_2\text{H}_5)_3$ $\text{PO (OCH}_3)_3$ 각종 금속 화합물	Fe (철) Cr (크롬) Pt (백금) SiO_2 Al_2O_3 P_2O_5 (오산화인) 각종 금속

9. 불순물 확산

가. 확산기술 개요

실리콘 기판(Silicon Wafer)에 3족 또는 5족의 원자를 도입시켜 실리콘(Si) 원자 이외에 다른 원자를 주입시키므로 도체로 만들어 주려는 인위적 행위이다.

족 인(P)이나 질소(N) 원자를 도입시켜 도전형으로 만드는 기술을 말한다.

이러한 불순물 확산막에 의한 선택 확산 기술개발에 의하여 실리콘 소자(Chip) 제작기술로서 급격히 발전하였다.

현재의 확산 기술은 이온(Ion)주입 기술의 발달과 병행하여 얇은 접합, 정밀한 접합 형상제어 및 정확한 불순물 농도의 제어 등이 가능하게 되었다.

확산기술은 기판 격자 속에 다른 종류의 원자를 열로 침입시키고 기판의 전도

성을 바꾸는 것으로 여러 방법이 있다.

기판 표면에 불순물을 증착하여 산화 분위기에서 확산하는 법, 단체 불순물을 증기의 형태로 확산하는 법, 불순물이 함유된 산화막이나 다결정 실리콘막을 통하여 기판 내부로 확산하는 법, 액체상태의 불순물을 도포하여 확산하는 법, 이온 주입을 한 후 확산하는 법 등이 있다. 현재는 불순물의 양이 $10^{11}/\text{cm}^2 \sim 10^{16}/\text{cm}^2$ 인 범위에서 정확한 조절에 의하여 이온주입에 의한 확산법이 다른 확산법을 대체해 가고 있는 경향이 있다.

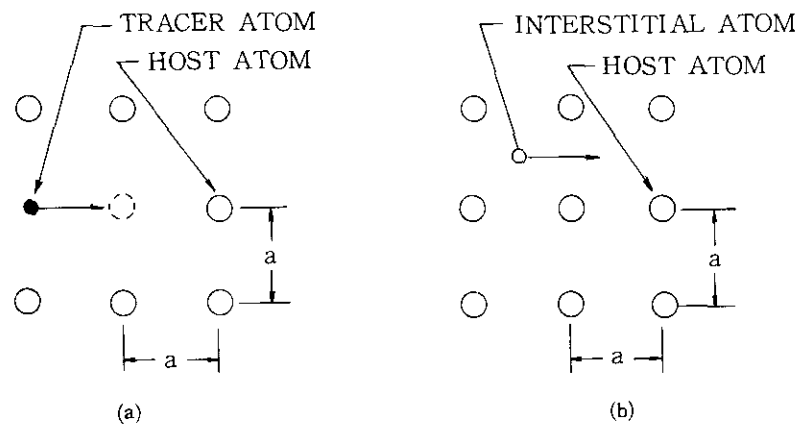
나. 고체에서의 확산 모델

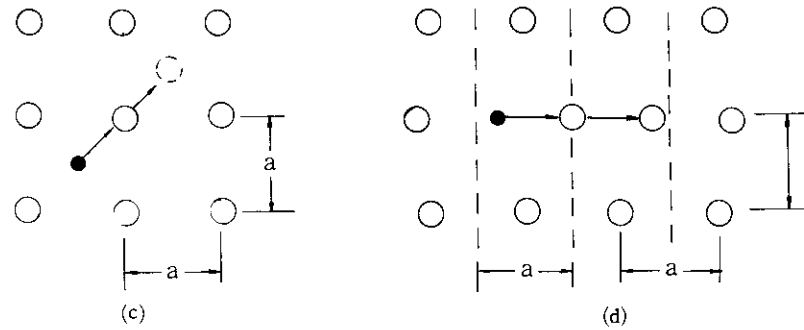
고온에서 공백이나 침입형 원자와 같은 점 결함이 단결정 고체내에 생성된다.

주 원자와 불순물 원자의 농도가 비례하여 수학적인 기울기가 성립할 때 점 결함은 원자운동에 영향을 미친다.

고체에서의 확산은 공백이나 자체의 침입에 의하여 결정격자(Crystal lattice) 내의 확산원이 원자운동으로 나타나게 되는 것이다.

[그림 3]은 격자상수(a)를 가진 단순한 2차원적 결정구조를 사용하여 만든 고체에서의 원자 확산 모델을 그린 것이다.





[그림 3] 2차원적 격자의 원자 확산 모델

그림 (a)는 결정 원자는 온도가 높아지면 열평형 상태의 위치에서 떨림운동이 일어난다.

때로는 주 원자가 충분한 에너지를 얻어 격자를 떠나 침입형 원자가 되고 공백을 남기게 된다.

그후 이웃하는 주 원자나 불순물 원자가 공백을 메우게 되는 것을 공백에 의한 확산이라고 하며 이때 이동해 오는 원자가 주 원자이면 자체 확산이 되며 이동해 오는 원자가 불순물이면 불순물 확산이 되는 것이다.

그림 (b)는 침입형 원자가 위치를 점유하지 않고 한 곳에서 다른 곳으로 이동해 가는 것을 침입형 확산이라고 하며 주 원자 보다 작은 원자가 종종 침입형으로 움직이게 된다.

침입형 확산에 요구되는 활성화 에너지는 공백에 의한 격자 원자의 확산에서의 것보다 낮다.

그림 (c)는 침입형 원자(주 원자 또는 불순물 원자)의 원자 운동이 격자 원자를 변위 시킬때 차례로 침입형 원자가 된다.

그림 (d)는 그림 (c) 원리와 매우 유사하며 두 격자 위치 사이의 중간에 놓여 있던 침입형 원자가 하나의 격자 위치에 들어가 격자 원자를 변위시켜 또 다시 중간 위치에서 침입형 원자가 되며 실리콘의 경우 3족 및 5족 원소는 주로 공백 원리에 의해 확산된다.

다. 확산기술의 기본원리

확산되는 현상은 농도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 이동하는 것으로 농도의 차이와 반응온도, 물질 특유의 확산계수 및 반응시간 등에 의하여 규정된다.

라. 확산의 물리적 매개 변수

기판 속으로의 불순물 확산시 다음 변수들을 고려하여야 한다.

- (1) 확산 메카니즘(원리)
- (2) 불순물 원자들의 기판내 고체의 용해도
- (3) 불순물 원자의 기판내에서의 확산 계수

또한 확산 메카니즘(Mechanism)은 단결정 격자내에 이종의 원자가 침투하는 경우를 고려하면 다음과 같이 표시된다.

- (1) 격자 사이에 침입(Interstitial site)
- (2) 격자 위치에 침입(Vacant site)
- (3) 근접한 격자와 직접 위치 교환(Substitutial site)

마. 확산의 화학적 매개 변수

화학적 변수로는 불순물 원자의 이온반경(Ionic radius), 실리콘(Si)과 실리콘옥사이드(SiO_2) 간의 확산계수 및 불순물들을 포함한 글래스의 상태 등이 있다.

이온반경은 확산으로 인해 발생하는 위치의 이동 현상과 관계있으며 격자간 왜곡의 원인이 된다. 이온반경은 보론(B) < 인(P) < 비소(As) < 게르마늄(Ge) < 스트론티움(Sb) < 주석(Sn)의 순이며 격자왜곡을 보정하기 위하여 비소와 인을 동시에 확산하는 방법이 쓰이고 있으며 이것을 완전 결정기술(Perfect Crystal Technology: PCT)이라고 한다.

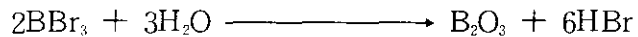
실리콘-실리콘옥사이드 간의 확산계수는 재 산화 후의 실리콘 및 산화막 바로 밑의 불순물 농도와 관계된다. 확산계수는 후의 실리콘 및 산화막 속에서의 불순

물 용해도 비율인데 보론 (B)과 인(P)은 완전히 다른 농도 분포를 나타낸다.

보론은 확산계수가 1보다 커서 산화막 밑의 표면 농도가 감소하고 인(P)은 1보다 적어 표면 농도가 증가한다.

불순물 확산은 화학적으로 산화-환원 반응이며 가수분해(Hydrolysis)에 의한 글래스의 형성, 실리콘에 의한 산화물의 환원, 원자의 치환이라는 과정을 거치는 것으로 간주 된다.

예를들면 다음과 같은 화학 반응식을 생각할 수 있다.



10. 스퍼터(Sputter) 공정

스퍼터링 법에는 많은 변형이 있고 양극과 음극을 대향시켜서 배치한 다이오드 구조 이외에도 격자(grid)에 해당되는 전극을 끼운 3극, 4극의 구조도 있고 전류 이외에 고주파를 사용하는 방식의 것도 있다.

알루미늄(Al) 및 알루미늄 합금(Aluminum Alloy)의 스퍼터링은 앞에서 말한 바와 같이 성장 속도라든가 가열작용 등의 제약 때문에 실용화되지 못하였는데 마그네터링 스퍼터링 법이 새로이 개발된 이후 전자 비임 가열 증착법과 더불어 주요한 기술이 되고 있다.

마그네트론 스퍼터링 법에는 전계와 직교하는 자계를 배치하고 진공속에서 발생하는 플라즈마(Plasma)를 타겟(Target) 부근의 공간에 가두어 넣은 것으로 전자는 타겟상의 플라즈마 내부를 원자핵 파괴장치(Cyclotron)운동을 하도록 하여 아르곤(Ar) 이온발생을 증가시키므로 플라즈마 밀도가 높아지고 타겟의 스퍼터링(Sputtering) 효율이 향상된다.

형성 속도는 진공 증착법이 분단 수백 나노미터(nm)인 것에 비하여 수십 나노미터(nm)이지만 생산성의 문제는 없다.

이 스퍼터링 법의 장점은 다음과 같다.

가. 진공 증착법에 비하여 입자가 크고 균일한 것이 얻어진다.

나. 알루미늄-실리콘 합금, 알루미늄-실리콘-구리 합금 등 타겟 재료 선택에 따라 안정된 각종 막을 얻을 수 있다.

다. 실리사이드, 내화성 금속 등의 막 형성이 가능하다.

라. 전자가 타겟 부근에 가두어지므로 웨이퍼에 대한 충격이 없고 방사선 손상의 우려가 없다.

마. 스텝(Step) 카버리지(Coverage)가 좋다.

11. 실리콘 웨이퍼(Silicon Wafer)

반도체 소자 제조에 사용되는 재료는 주로 실리콘(Si)이다.

이 실리콘을 정제하여 아주 순수한 물질을 만든다. 보통 요구되는 순도는 Nine-Nine를 요구한다.

실리콘은 다결정체의 구조로 되어있는 고체이므로 이것을 여러 과정을 거쳐 단결정체로 바꾸어 주어야 한다. 이때 단결정을 제조하는 과정에서 불순물이 혼합될 우려가 있으므로 대역정제(Zone Purifying)를 몇 차례 계속하면 순수한 단결정체의 실리콘을 얻을 수 있다.

이것을 잉고트(Ingot)라 부르며 잘 연마하여 일정한 두께를 가지도록 잘라서 앞면과 뒷면을 연마한다.

이렇게 제조된 것을 실리콘 웨이퍼라 한다.

이렇게 제조하는 과정에서 원하는 규격에 따라 잉고트를 성장시킬 때 불순물(인, 보론, 비소 및 안티모니 등)을 첨가하여 불순물의 양을 조절한다.

실리콘 웨이퍼는 그 크기나(2~7 인치), 형태(N 또는 P-Type), 불순물의 농도 결정 방향으로 그 규격을 분류할 수 있다.

제 3 장 전자(반도체) 산업에서 사용되는 각종 화학약품, 가스 및 세척용제와 산·알카리 물질

1. 화학약품

○ 요 약

자연계에 존재하는 모든 물질들은 각기 자기의 고유한 화학적 특성(Characteristics)을 가지고 있으며 어떠한 형태로든지 최소한 한 종류 이상의 화학반응에 참여하고 있으므로 광의의 화학약품이라고 간주할 수 있다. 그러나 일반적으로 통상 화학약품이라고 부르는 물질들은 실험실이나 생산업체에서 사용되는 시약들로서 여러가지 특수한 방법으로 정제되고 특수한 용기에 담겨져서 포장되어 시판되는 것을 말한다.

특히 반도체 제조공정에 사용되는 화학약품들은 특수 방법으로 불순물 성분 제거의 제거시킨 고순도의 약품들로서 보관할 때나 사용시에 불순물 유입과 성분의 변화가 일어나지 않도록 각별히 유의하여야 할 것이다.

화학약품은 일반물질보다 중요한 것은 그 성분 및 조성이 매우 중요하므로 각각의 화학약품들이 서로 다른 용기에 유입되어 오염되는 일이 일어나지 않도록 세심한 주의가 필요하며 모든 용기에는 반드시 이름표를 부착하여 공정 실시전에 조성과 제조일 등을 명확히 확인한 후 사용해야 한다.

사용하는 용기는 사용 전과 후에 반드시 순수한 물로 3회 이상 세척해야 한다.

이러한 조작은 앞의 작업자가 어떠한 목적으로 용기를 사용하였는지에 무관하게 새로운 약품의 오염을 방지하고 다음 작업자의 안전을 위하여 반드시 행해야 하므로 최소 3회 이상 세척을 하는 습관을 갖는 것이 매우 중요한 조작법이다.

대부분 공정에 사용되는 화학약품들은 고순도의 강산 및 유도한 유기용매 또는

가스류가 많기 때문에 고무장갑 및 보안경을 반드시 착용하여 피부와 특히 눈에 침투되지 않도록 주의해야 한다. 어떠한 경우라도 약품자체를 직접 코로 냄새를 맡으면 안된다.

2. 화학약품의 분류

일반적으로 화학약품의 분류는 여러가지 유형으로 할 수 있으나 여기서는 주로 반도체 산업에 중점을 두고 간략히 분류해 보고자 한다.

먼저 유기물질과 무기물질, 유기용제류와 무기용제류, 산과 염기류 그리고 금속과 비금속류 각종 유독성 가스와 특수한 가스류 등으로 분류할 수 있다.

또한 크게 나누면 극성물질과 비극성물질, 반응성이 강한 물질과 반응성이 약한 즉 안정한 물질로 구별된다.

예로서 물(H_2O)은 상온에서 액체로서 무기용제에 속하며 용매로서 자주 쓰이는 일종의 화학약품이다. 뿐만아니라 이 물은 산성도 염기성도 아닌 중성상태의 비금속 화합물류에 속한다.

반면 매우 극성이 강한 물질이지만 화학적으로는 비교적 안정한 물질이다. 이러한 물의 특성을 잘 이해하고 있으면 물의 화학적 성질을 이해하는데 가장 쉬운 방법을 아는 것과 동일하다. 즉, 화학약품을 분류하는 데에는 관점에 따라 여러가지 분류방법이 있으며 모든 물질은 각기 그 분류의 어느 한 부분에 속하므로 분류법과 그 의미를 정리하여 화학 약품을 이해하는데 도움을 주고자 한다.

가. 유기 및 무기물질

식물이나 동물들이 살아있으면 모두 생물체라 하고 이들은 유기체라 정의한다.

동물들은 대부분 유기물질을 흡수하여 필요한 에너지를 얻고 이들은 이용하여 살아가는데 필요한 유기물을 합성한다.

즉 유기물은 생명체를 구성하는 물질이다.

오늘과 같은 고도 산업사회에서는 산업발달과 병행하여 인간들은 석유자원이나 석탄자원 등을 이용하여 새로운 유기물을 생물체 밖에서 만들어서 생활에 필요한 물질들을 얻고 있다. 즉, 고무, 플라스틱, 연료 등과 같은 산업에 필요한 물질은 물론이고 유기용매, 유기산 및 합성원료 등을 얻고 있다.

유기물의 간단한 정의는 탄소(C)와 수소(H)로 이루어진 물질로서 대부분 생물체와 밀접한 관계를 가진 것이다.

한편 무기물질은 자연계에서 유기물질을 제외한 모든 물질을 뜻하고 대체적으로 인체와는 무관하나 때로는 인체에 악영향을 주는 중금속류도 이 무기물질에 속한다.

나. 유기용매

유기용매는 일반적으로 휘발성이 강하고 불붙기 쉬우며 증기는 인체에 해를 주기도 한다. 이들은 사용법에 따라 크게 두가지로 분류되는데 비교적 인체에 적게 영향을 주는 알코올류도 있고 해를 많이 주는 염화탄화수소류와 맹독성이며 특수 목적에 사용되는 벤젠, 톨루엔 및 에틸에테르 등이 있는데 이들은 직접 피부조직으로 침투하여 치명적인 영향을 미치는 것들도 많아 사용전에 반드시 용법과 성질에 관한 지식을 충분히 습득하여야 한다.

다. 산과 염기

산(Acid)은 유기산과 무기산이 있으나 일반적으로 산이라 하면 무기산(Inorganic Acid)을 말한다. 산용액은 신맛을 내며 리트머스(Litmus) 시험지를 붉은 색으로 변하게 하고 이온화 경향이 수소보다 낮은 금속과 반응하여 수소(H_2) 가스를 발생케 한다. 대표적인 산으로서는 염산(HCl), 질산(NH_3), 황산(H_2SO_4) 및 인산(H_3PO_4) 등이 있다. 한편 유기산(Organic Acid)으로서는 식초산(CH_3COOH), 3염화식초산(Cl_3-COOH) 및 석탄산($CH-OH$) 등이 있으나 이들

유기산은 대체적으로 약산들이다.

염기성 물질도 유기염기와 무기염기가 있는데 무기염기(Inorganic Alkali)를 말하며 용액은 쓴맛을 내고 리트머스 시험지를 푸른색으로 변화시킨다.

예를들면 가성소다(NaOH), 가성카리(KOH) 및 암모니아수(NH_4OH) 등이 있으며 유기산으로서는 아민(Amine) 계통의 것이 주로 있다.

예를들면 메틸아민(CH_3-NH_2), 에틸아민($\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2$) 및 하이드라진(NH_2-NH_2) 등의 유기염기성 물질이 많다.

이들 산과 염기 중에서도 무기산은 금속(Metal)을 심하게 부식시키는 성질이 있으므로 보관할 때는 금속용기에 넣는 것을 절대로 피해야 하고, 대신 플라스틱(Plastic) 용기 중에서도 내산성이 강한 플라스틱 재질의 용기를 써야 한다.

이 강산중에서 황산(H_2SO_4)은 매우 강한 수분 흡수작용이 있어 물과 혼합할 때에는 많은 열이 발생한다. 따라서 황산을 물로 희석시킬 때에는 물에다 황산을 아주 소량씩 서서히 가하면서 잘 교반시켜야 한다.

만일 반대로 황산에 물을 넣는다면 많은 양의 열이 발생하여 폭발과 유사한 현상이 일어나 위험한 환경에 처하게 될지도 모른다. 염산(HCl)은 유독한 염화수소 가스를 발생하므로 노출된 연구실이나 작업장내에서 절대 가열해서는 안되고 증기를 호흡하지 않도록 유념해야 한다.

질산(HNO_3)은 반응시키면 매우 유독한 갈색의 기체가 발생하며 진한 용액이 피부에 접촉되면 피부를 변색시킨다.

사람의 피부조직은 산의 침투를 막는 기능을 가지고 있어 산에 의한 접촉 사고는 비교적 안전하므로 침착하게 작업에 임해야 한다.

라. 금속 및 비금속

금속의 대부분은 전기를 잘 통하며 은백색의 광택을 띠고 연성과 전성의 성질이 좋은 금속은 산과 반응하여 부식이 잘된다.

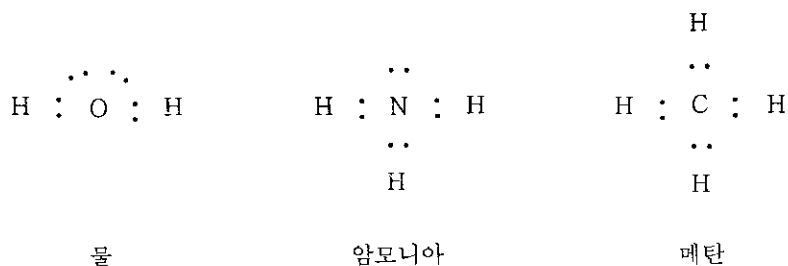
금속의 이러한 성질은 금속원자 내에 존재하는 자유전자(Lone paired Elec-

tron)에 의한 현상인데 이 자유전자를 방출하는 성질이 강할수록 금속성이 크다고 말한다.

한편 비금속(None-Metal)물질은 금속물질을 제외한 모든 물질을 말하며 이 비금속에는 자유전자가 존재하지 않으므로 특별한 경우를 제외하고 전기 전도성이 거의 없다.

한편 반도체(Semiconductor)는 금속과 비금속의 중간 성질을 띤 물질로서 경우에 따라 전기를 통하기도 하고 부도체가 되기도 하므로 이러한 이중성질을 이용하여 반도체 소자를 제조하는 것이다.

마. 극성 및 비극성물질



[그림 4] 물, 암모니아 및 메탄구조

[그림 4]와 같이 물, 암모니아 및 메탄구조에서와 같이 각 물질에 따라 전자의 구조가 달라 전하가 각기 다르게 분포되어 있는데 전하의 불균일한 분포정도에 따라 “극성이 크다 또는 비극성이다”라고 한다.

물(H_2O) 분자는 산소(O) 원자가 수소(H) 원자보다 전하를 끌어 당기는 힘, 즉 전기음성도(Electronegativity)가 크므로 산소 원자 쪽에 전자가 더 몰려 있어 음전하를 띠게되므로 극성물질이다.

암모니아(NH_3) 분자에서는 3개의 수소원자로부터 질소원자 쪽으로 전자가 몰려있어 질소원자 쪽에 음전하를 띠게되므로 역시 극성 물질이지만 메탄(CH_4) 분자의 경우는 다르다.

즉 4개의 수소원자가 탄소를 중심으로 균일한 전자분포로 되어 있으므로 음전하의 분포는 역시 균일하므로 비극성 물질이다.

극성과 비극성물질의 개념도 두 물질이 서로 섞일 때 용해되는 성질과 매우 밀접한 관계가 있고 일반적으로 같은 조건하에서는 극성용매는 극성물질을 비극성용매는 비극성물질을 잘 용해시키는 성질이 있다.

3. 특수기체(Special Gas)

반도체 제조의 여러 과정에서 불순물주입, 박막식각 및 화학증착(CVD) 공정을 수행하기 위하여 각 개별의 공정 장비내에서 특별히 사용되는 기체들이 있는데 이들은 대부분 맹독성이거나 자연발화성 또는 폭발성을 갖고 있으므로 특별한 주의가 필요하다

사용되는 기체중 특수기체로는 분류되지 않는 비교적 잘 알려진 기체로서는 산소(O_2), 질소(N_2) 및 수소(H_2) 등은 비록 독성은 없으나 혼합 성분비와 주변 환경에 따라 폭발적인 반응을 일으킬 수도 있으므로 이에 따른 위험을 내포하고 있다.

따라서 여기 특수기체중에서 각 기체의 성질에 따라 독성, 폭발성 및 화학반응성 등으로 나누어 생각해 보고자 한다.

가. 독성(Toxicity)가스

불순물 확산 공정에 주로 사용되는 알진(AsH_3)가스, 포스핀(PH_3)가스 및 디보란(B_2H_6)가스들을 작업시 호흡할 경우는 인체에 치명적인 타격을 줄 수 있는 농도 및 그 허용 한계치를 표시한 <표 4>를 보면 알 수 있듯이 이들 기체는 반도체 제조 공정에 사용되는 기체들중 가장 위험한 기체들로서 공기중에 존재하는 정도를 측정하는 장치들의 제작은 매우 어려울 뿐만 아니라 아주 미량이라도 인체에 매우 큰 타격을 주기 때문에 잘못하면 죽음으로까지 이르게 한다.

따라서 이들 기체들의 사용시에는 주의깊은 취급방법과 완벽한 안전장치가 필요하다.

이들 세 종류 기체들은 그들이 가지고 있는 맹독성 때문에 대부분 질소가스나 수소가스에 희석되어 약 10% 이하의 농도로서 판매되며 특수한 경우에 그 이상의 농도를 사용하기도 하며 이때에는 더욱 더 완벽한 안전대책을 필요로 한다.

○ 안전대책

- 맹독성 기체의 실린더 농도는 10% 이하로 할 것(1~5%가 최적)
- 저장량은 가능한 최소로 할 것
- 헬륨과 같은 간접적인 측정 성분을 혼합해 둘 것
- 저장 장소는 건물외에 배기장치가 잘 된 장소로 할 것
- 자동 폐쇄 장치를 실린더에 부착할 것
- 질소(N₂) 퍼지(Purge) 장치를 전송관에 부착할 것 등이다.

〈표 4〉 특수기체의 치명적 농도 및 허용치 (단위 : ppm)

특수기체명	치명적인 농도		냄새로 느낄수 있는 농도	허용치
	수분이내	수시간이내		
알린(AsH ₃)	250	6	1	0.05
포스핀(PH ₃)	2,000	100	2	0.3
암모니아(NH ₃)	30,000	—	5	50
염화수소(HCl)	1,300	1,000	1	5
디보란(B ₂ H ₆)	160		3	0.1

나. 인화성 (또는 폭발성)

각종 기체들은 혼합되어 있을 때 맹렬한 속도로 반응을 일으킬 수 있다.

그로므로 때때로 폭발을 야기하기도 하며 인화성이 있는 기체들은 특히 공기중의 산소와 반응하므로 이들이 공기와 혼합되지 않도록 하는 주의가 필요하다.

〈표 5〉는 특수기체들의 인화성에 대한 것으로 자동점화 온도와 공기가 혼재되었을 때 폭발 가능한 혼합 비율을 종합한 표이다.

특히 실란(SiH_4)가스는 상온에서 자동발화되어 흰색 분말(SiO)을 생성하게 되므로 이 기체가 대기중에서 직접 빠져나가게 되면 폭발할 위험 뿐만 아니라 반도체 공정수율에 큰 타격을 줄 수도 있다. 왜냐하면 기체 수송관의 막힘을 야기시킬 수 있는 흰색 분말 가루가 생기므로 각별히 주의를 요하는 기체인 것이다.

〈표 5〉 특수기체의 자동점화 온도와 점화비율

특수기체명	점화비율(%)	자동점화 온도(℃)
알진 (AsH_3)	전체	—
포스핀 (PH_3)	전체	40~50
디보란 (B_2H_6)	0.8~88	37~52
암모니아 (NH_3)	15~28	650
실란 (SiH_4)	전체	20~25
수소 (H_2)	4~80	585

다. 화학 반응성(Chemical Reactivity)

대다수의 기체들은 다른 기체들과 혼합될 때 각 기체의 혼합성분에 따라 각기 다른 반응성을 나타나게 되는데 다음 기체들은 서로 다른 반응성을 나타내는 예이다.

- (1) 수소(H_2)는 산소(O_2), 염소(Cl_2), 이산화질소(N_2O) 및 산화질소(NO)와 또는 공기와 혼합되는 경우엔 강열한 화학반응을 일으킬 수 있다.
- (2) 암모니아(NH_3)가스는 염화수소(HCl)가스 또는 실란(SiH_4)가스와 같이 염소원자를 가진 기체와 혼합되는 경우에는 염화 암모니움(NH_4Cl)염의 흰색 분말을 생성하여 수송관이나 사용하고 있는 배관을 막히게 할 수도 있다.

(3) 미 반응의 실란(SiH_4)가스가 누출되어 작업장 밖으로 나갈 경우엔 자동 점화 되어 화재가 발생할 수 있다.

(4) 디보란(B_2H_6)가스가 소화장치의 성분인 탄수화 플로린(Fluorinated Hydracarbon) 화합물과 만나면 이들을 분해시킨다.

4. 반도체 제조공정에 사용되는 가스 종류

No. 계	가 스 명	분 자 식
I. 실 리 콘 계	모노시란(Monosilane)	SiH_4
	디크로르시란(Dichlorosilane)	SiH_2Cl_2
	3염화규소(Trichlorosilane)	SiHCl_3
	4염화규소(Tetrachlorosilane)	SiCl_4
	디시란(Disilane)	Si_2H_6
II. 비 소 계	알진(Arsine)	AsH_3
	3불화비소(Arsenic Trifluoride)	AsF_3
	5불화비소(Arsenic Pentafluoride)	AsF_5
	3염화비소(Arsenic Trichloride)	AsCl_3
	5염화비소(Arsenic Pentachloride)	AsCl_5
III. 인 계	포스핀(Phosphine)	PH_3
	3불화인(Phosphorous Trifluoride)	PF_3
	5불화인(Phosphorous Pentafluoride)	PF_5
	3염화인(Phosphorous Trichloride)	PCl_3
	5염화인(Phosphorous Pentachloride)	PCl_5
	옥시염화인(Phosphorous Oxytrichloride)	POCl_3
IV. 붕 소 계	디보란(Diborane)	B_2H_6
	3불화붕소(Borane Trifluoride)	BF_3
	3염화붕소(Borane Trichloride)	BCl_3
	3취하붕소(Borane Tribromide)	BBr_3
V. 할 로 겐 화 합 물	3불화질소(Nitrogen Trifluoride)	NF_3
	4불화유황(Sulfur Tetrafluoride)	SF_4

No. 계	가 스 명	분 자 식
	6불화유황(Sulfur Hexafluoride) 불화텅크스텐(Tungsten Hexafluoride) 불화몰리브덴(Molybdenum Hexafluoride) 4염화겔마늄(Germanium Tetrachloride) 염화주석(Stannic Chloride) 염화안티몬(Antimony Pentachloride) 염화텅크스텐(Tungsten Pentachloride) 6염화몰리브덴(Molybdenum Hexafluoride)	SF_6 WF_6 MoF_6 GeCl_4 SnCl_4 SbCl_5 WCl_5 MoCl_6
VI. 금 화 합 속 물	세렌화수소(Hydrogen Selenide) 모노겔만(Monogermane) 테르르화수소(Hydrogen Telluride) 스티빈(Stibine) 수소화석(Stannic Hydride)	H_2Se H_4Se H_2Te H_3Sb H_4Sn
VII. 기 타 가 스	수소(Hydrogen) 산소(Oxygen) 아세틸렌(Acetylene) 암모니아(Ammonia) 시안화수소(Hydrogen Cyanide) 일산화탄소(Carbon Monoxide) 메탄(Methane) 프로판(Propane) 부탄(Butane) 염화메틸렌(Methyl Chloride) 아크릴로니트릴(Actylonitrile) 이황산가스(Sulfur dioxide) 황화수소(Hydrogen dioxide) 아산화질소(Nitrous Oxide) 이산화탄소(Carbon dioxide) 헬륨(Helium) 알곤(Argon)	H_2 O_2 C_2H_2 NH_3 HCN CO CH_4 C_3H_8 C_4H_{10} CH_3Cl $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ SO_2 H_2S NO CO_2 He Ar

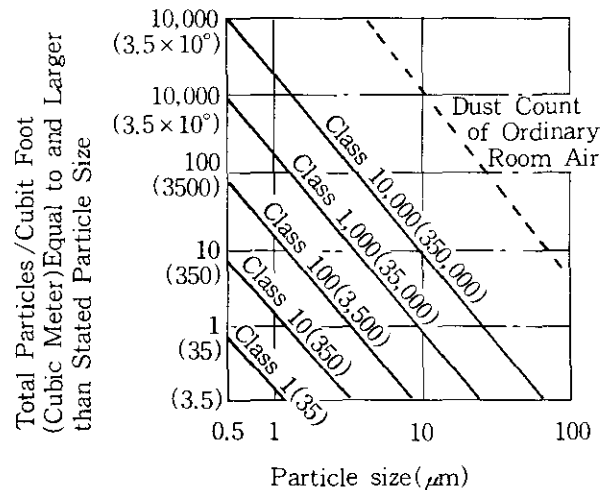
제 4 장 반도체 제조 시설인 청정실 (Clean-Room)

1. 크린룸(Clean Room : CR)의 정의

크린룸이란 공기중에 떠 있는 먼지입자의 농도, 온도, 습도, 기압 및 기류 등이 정밀하게 제어되는 공간(Clean space)의 건물을 말한다. 그러나 크린룸에 대한 엄밀한 정의는 먼지입자의 입도와 갯수 농도로 정의된다.

즉 반도체를 취급하는 작업장내에 있는 단위 부피당 공기중에서 $0.5\mu\text{m}$ (미국규정) 또는 $0.2\mu\text{m}$ (일본규정) 보다 큰 입자의 수를 어느 수준 이하로 유지하도록 공기를 특별히 여과시킨 작업공간을 말한다.

크린룸내의 공기의 청정도(Cleanliness)를 나타내는 크라스 10,100 또는 1,000 등의 분류는 [그림 5]와 같이 먼지입자의 입도와 갯수의 누적입도 분포곡선으로 표시된다.



[그림 5] CR내의 공기중에 들어있는 먼지의 입도 분포누적곡선과 등급규정(1m³) 당 갯수로 환산하기 위해서는 수치에 35를 곱한다³⁾)

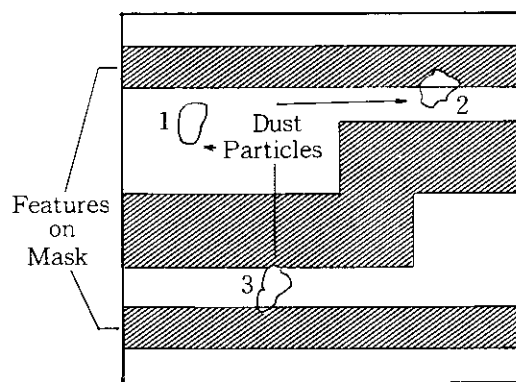
크린룸은 반도체 공업 및 컴퓨터 조립공장에서만 중요한 시설일 뿐만 아니라 정밀화학공업, 병원 수술실, 식품공장, 제약회사 주사제용 제조실 및 유전자 공학 연구실(Bio Clean Room : BCR) 등 일반적인 공기조절 공정이 요구되는 공간에 적용된다.⁽⁴⁾

반도체 생산공정중 전사장치(Lithographic equipment) 공정에서는 반드시 고등급 크린룸이 필요하며 크린룸내의 공기중 먼지입자는 반도체 웨이퍼(Wafer)나 전사마스크(Lithographic Mask) 위에 부착되면 반도체 부품의 결함을 초래하여 전체 회로를 못쓰게 할 수도 있다. 예를들면 반도체 표면에 붙은 한개의 먼지입자일지라도 에피택시필름(Epitaxial Film)의 단결정 성장을 방해하여 혼란의 원인이 되기도 한다.

산화물에 끼어든 먼지입자는 전기 전도도를 증가시켜서 낮은 봉괴전압을 발생시켜 반도체의 결함을 야기시킨다.

이러한 먼지의 개입은 전사 공정에서는 더욱 치명적인 영향을 준다. 먼지입자가 전사용 광마스크(Photomask) 표면에 부착되면 마스크 위에 불투명한 무늬로써 작용하여 먼지의 무늬가 마스크상의 회로 무늬와 함께 아래층으로 전달된다.

[그림 6]은 광마스크 위에 존재하는 세개의 먼지입자의 역할을 설명한 것이다.



[그림 6] Photomask 무늬에 여러가지의 간섭을 일으키는 먼지입자의 영향

1번 먼지는 아래층에 핀홀(Pin hole)을 형성시키고 2번 입자는 무늬의 가장자

리 끝에 위치하여 금속회로(metal runner)에서 전류의 흐름을 방해하게 되며 3번 먼지입자는 두층의 전기회로를 단절시키므로 반도체 회로를 부도체로 만들어 못쓰게 하는 구실을 하게 되는 것이다. 따라서 크린룸 내에서는 공기단위 부피당 먼지입자의 총 갯수를 온도 및 습도와 함께 엄격히 규제하여야 한다.

이러한 제어 목적에 [그림 1]이 기준으로 쓰이게 된다. 먼지입자의 갯수는 입도가 작을수록 많아지게 되기 때문에 반도체 크기가 작을수록 즉 직접회로 소자의 직접도가 16K 비트(Bit)에서 64K Bit(LSI) 또한 256K Bit(VLSI) 순으로 증가할수록 크라스 10^4 , 10^2 , 10 등급으로 더욱 엄격한 크린룸의 먼지 입자 제어가 필요하게 된다.

특히 MOS 다이내믹 RAM의 직접도(Bit /Chip)가 4, 16, 64, 256K, 1M, 4M, 16M 및 64M 등의 순으로 증가할수록 모형의 길이는 $8\mu\text{m}$ 에서 $0.6\mu\text{m}$ 로 짧아지기 때문에 허용되는 먼지입자의 입자도는 $0.8\mu\text{m}$ 에서 $0.6\mu\text{m}$ 로 더욱 더 작아지고 크린룸 등급도 점점 낮아지게 된다. 이들 규격은 권장온도, 습도, 압력 및 기류의 환기 회수 등에서 약간의 차이가 있게 규정되어 있다.^(5~8)

2. 크린룸의 구조와 헤파 필터(HEPA Filter)

크린룸(청정실)의 구조는 먼지 입자가 제거된 공기의 순환 또는 흐름형태에 따라 난류형, 수직층류형 및 부분층류형 등으로 구분된다.^(9~11)

크린룸을 구성하는 주요 기기설비는 에어샤워(Air Shower : AS) 시설, 부츠박스(Boots Box), 헤파필터 또는 ULPA 필터 시스템의 청정 공기조절기 각종 측정감지기 및 제어기기로 구성된다.^(12, 13)

특히 헤파필터 또는 입자도 $0.3\mu\text{m}$ 이상의 입자를 99.97% 이상 제거할 수 있는 필터를 ULPA 필터(Ultra Low Penetration Air Filter)⁽¹⁴⁾라 한다.

최근 많이 사용되는 헤파필터는 미세입자 $1\mu\text{m}$ 이하 90% 이하의 집진에 쓰이며 표면 유속은 10cm/sec. 보다 작은데 확산이 주된 집진 메카니즘이다. 압력강하는 수

증기(20mmHg) 정도이고 분진 부하량도 아주 낮다. 이 여과기에 쓰이는 재료는 종이, 유리섬유, 아스베스토 섬유 및 메트 등인데 멸균공기가 필요한 반도체 공장 또는 핵연료 처리장의 크린룸에 쓰인다.

효율이 아주 높은 절대필터의 여과막에는 셀룰로즈 에스테르로 만든 밀리포어 멤브레인(Millipore membrane)이 사용되며 이것은 에어로솔 등의 시료채취 및 분석용으로도 사용된다. 최근 헤파필터로 밀리포어 멤브레인을 쓰기도 하나 압력강하가 크기 때문에 산업용으로는 적합치 못하다.

3. 크린룸(Clean Room)의 설계와 시공상의 중요성

크린룸에서 필요한 기능의 기본적 사항은 다음과 같이 다섯가지 요구사항이 있다.^(11.13) 즉,

- 가. 먼지 입자의 등급으로 결정되는 공기 청정도
- 나. 온도 및 습도제어
- 다. 건조설비와 에너지 절약에 의한 비용절감
- 라. 제조품목에 따른 크린룸 환경의 변화가 용이한 설비의 융통성
- 마. 작업자의 안전확보와 쾌적한 환경의 유지 등이다.

특히 반도체 공업에서는 여러가지의 화학약품 및 가스 등이 제조공정에 쓰인다.

앞으로 닥아오는 세대에서는 반도체 제품이 더 복잡 다양해질 것으로 예측되므로 재해방지는 물론 안전 및 보건상의 확보 문제가 더 심각하게 대두되고 있다.

또한 크린룸은 폐쇄공간이므로 소음 문제도 신중히 다루어야 할 문제이다. 이러한 제반 사항들이 만족되는 것을 전제로 하고 실제의 크린룸 설계가 진행되고 보급되어야 한다. 특히 반도체 공장의 청정도 제어와 관련되는 건축기술상의 검토사항은 건물 공간의 용도와 융통성, 청정도의 등급, 청정도의 유지 관리, 작업 동선배치, 공기 밀폐성의 유지, 마감재료로부터의 먼지 발생, 정전기 대전 방지,

공기 조화계통의 구성 및 감시제어 계통(분진 입도와 농도측정) 등이다.

크린룸 설계에 있어서 구체적인 계획은 크린룸내에서 공기압을 항상 일정하게 유지하는 일인데 공기의 공급과 배출의 흐름량의 균형은 특히 중요하다. 또한 공기 흐름으로 인한 먼지 발생이 전혀 생기지 않는 크린룸의 마감재료의 선택도 중요하다. 이러한 재료는 대부분 화학공업 제품이므로 특수목적에 맞는 재료의 개발이 요청된다. 한편 크린룸의 건축방법은 이동식 유닛트형, 프리페브형 및 축조형 등의 세종류가 있다.

건축법의 선택은 크린룸의 용도, 규모, 구성, 공사기간 및 공사비용 등으로 결정되며 건축 시공시에 주의해야 할 점은 이들 건축물은 특수환경을 제공하는 건물인 까닭으로 일반 건축물과는 전혀 다른 의식을 가진 기술자들이 말아야 한다는 점이다. 특히 주의가 요구되는 부분공사로서는 덕트(Duct)공사, 필터(Filter) 설치공사, 기밀성을 위한 씰링(Sealing)공사 등에 유념해야 할 것이다. 물론 이때 크린룸의 계획에서 조명, 온도, 습도 및 소음 진동에 대해서도 특별한 고려가 요구되는 것이다.

4. 크린룸내의 입자농도 측정법에 관한 사항

크린룸내의 분진농도를 측정 관리하기 위한 기본사항을 간략히 기술하고자 한다. 청정실내에서 미세입자 운동은 공기의 흐름과 밀접한 관계가 있다.

예를들면 대부분의 수직층류형 크린룸의 구조는 터널형과 1실단형으로 구별되며 터널형은 공기가 유입되는 부근에서 최고의 공기 청정도를 얻을 수가 있다.⁽¹⁵⁾

소유등급 100 이상의 슈-퍼크린룸에서는 실내부의 전체를 청정하기 보다는 오히려 필요영역에서만 최고의 청정도를 얻을 수 있고 기타 영역에서는 공기 유속을 낮게 유지하는 것이다. 그러나 이러한 상황에서는 공기의 대류현상 때문에 먼지의 움직이는 모양이 달라지게 된다. 따라서 크린룸의 먼지를 측정하기 위해서 공기의 흐름이 어떠한 형태인가를 충분히 고려하여 측정에 적합한 장소에 입도

측정 장치가 설치되거나 그곳에서 입자 시료가 채취되어야 한다.

일반적으로 모든 측정법은 규격화가 필요하다.^(16, 17)

일본 공업규격(JIS B 9920)에서는 크린룸내의 부유 미립자의 측정법을 잘 규정해 놓고 있다. 미세입자는 무게가 너무 작기 때문에 갯수 기준 측정법이 사용된다. 즉 어떤 크기의 입자가 몇개 있다는 표시를 하는 것이 가장 쉬운 일로서 이러한 목적에는 광학 현미경이 기본적으로 쓰이게 된다. 그러나 이 방법은 시간과 노력이 많이 소요되므로 대신 전자와 광학 이론을 응용한 광산란 입자 계수기(Light Scattering Particle Counter)가 많이 사용된다.

광학현미경 측정법은 크린룸에 부유하는 미립자를 포집용 박막여과지(membrane filter) 위에 포집하여 현미경을 이용하여 그 크기와 갯수를 측정하는 방법이다.

이러한 방법은 현미경 영상 해석장치(Image analyser)법에 의하여 단시간내에 측정치를 알 수 있는 방법이다. 광산란 입자계수를 사용하는 경우에는 박막여과지를 사용하지 않았으나 먼지를 포함한 공기를 측정 부위에 흡입하는 채집관이 필요하고 흡인 펌프 등에서 먼지오염이 발생할 수도 있음을 유의해야 한다. 먼지 입자를 박막여과지에 포집하거나 밀실(Cell)에 까지 흡인할 때에는 등속시료 채취(Isokinetic Sampling) 기술이 반드시 지켜져야 한다.⁽¹⁸⁾

이 기술은 먼지를 포함한 공기의 유속과 동일한 유속으로 시료 공기를 필터나 밀실에까지 흡인하는 방법이다. 만일 흡인 유속이 더 크면 크린룸내에 존재하는 미세입자가 크린룸내의 농도보다 더 많이 밀실에 흡입될 수 있고 측정결과는 미세입자의 수가 많다고 나타내며 반대로 흡인 유속이 공기흐름 유속보다 작으면 더 큰 먼지 입자가 작은 입자보다도 상대적으로 더 많이 흡인 되어서 측정결과는 큰 입자가 크린룸내에 과다하게 많은 것으로 나타난다. 크린룸내의 청정도가 더욱 엄격히 또 높은 수준으로 요구되어 가고 있는 추세이므로 사용될 수 있는 입도 측정장치는 그 성능이 더욱 높아야 하고 크린룸의 특성상 소형경량 장치가 되어야 한다. 또한 크린룸내의 측정위치도 한개소에 국한되어서는 안되고 여러개

소를 선정하여 집중관리를 해야 한다. 측정위치의 결정은 크린룸의 구조와 크린룸 내의 공기 흐름에 맞도록 결정되어서 계속적으로 측정하여 크린룸을 합리적으로 관리해야 한다. 이때 공기중에 부유하는 미립자의 측정방법⁽¹⁹⁾을 잘 표시해야 한다.

5. 크린룸(Clean Room)에 관련된 기술의 개발방향

끝으로 크린룸에 관련된 기술개발 문제의 몇가지를 첨부하면 앞에서 언급한 바와 같이 헤파(HEPA) 필터 등의 개발은 절대적인데 필터재료의 개발, 조립기술의 개발 등의 중요 내용이 될 것이다. 또한 필터의 성능, 크린룸내의 먼지입자 측정, 입자계수기의 개발이 필요하고 인공적으로 시험용 먼지 입자를 발생시키는 소위 에어로솔(Aerosol), 재생(Generation) 기술도 연구의 주요 대상이다.⁽²⁰⁾

6. 반도체 제조공장의 사고 사례

회사명	사 고 일 시	인명 및 재산피해	사 고 내 용	주 사 고 원 인
O.S.K 기초공 학부 (국외)	1992.10. 2	◦2명 사망, 3명부	◦실란(SiH ₄) 가스봄 베사용중 폭발	◦원인불명 ◦봄베폭발
S사 (국내)	1991. 6. 3	◦1명화상, 가스실린 더박스 전소 및 재 고품 손실	◦가연성가스(SiH ₄) 누출로 인한 폭발	◦작업부주의 ◦교육미비
D사 (국내)	1990. 8.13	◦작업자 허리부상 ◦반도체 부품 파손	◦From Die를 정비 하다 무리한 힘을 가해 발생	◦중량물 취급 부주 의
H사 (국내)	1989.12.13	◦사망 1명, 부상3명 ◦반도체 부품 파손 및 작업중단	◦가연성가스(SiH ₄) 누출로 인한 폭발	◦봄베 및 가스배출 사이 연결부위 결 함

회사명	사 고 일 시	인명 및 재산피해	사 고 내 용	주 사 고 원 인
S사 (국내)	1989. 2. 7	◦ 2명 화상	◦ 잔류 실란 가스에 의한 화염발생	◦ 작업후 확인 미흡 ◦ 한가지 작업을 2명이 연결 실시
H사 (국내)	1988.12.23	◦ 작업자 화상	◦ 용기 세척중 화공약품이 접촉됨	◦ 가스 스크린 모서리 부분이 거칠음 ◦ 안전의식 부족
H사 (국내)	1988.12. 6	◦ 안면부 및 가슴 화상	◦ 호수가 압력으로 파손되어 화공약품(불산)이 분출	◦ 밸브파손 ◦ 보호구 미착용
H사 (국내)	1988.10.11	◦ 작업자 화상	◦ 불산이 손에 접촉	◦ 폐용기 처리미숙 ◦ 보호구 미착용
H사 (국내)	1988. 7.13	◦ 두통 및 호흡곤란	◦ 화공약품(질산+불산)흡입	◦ 화공약품처리미흡 ◦ 작업경험 미숙
H사 (국내)	1988. 7.10	◦ 작업자 손 화상	◦ 불산(HF)이 손에 접촉 화상	◦ 작업방법 미숙 ◦ 안전의식 결여
S사 (국내)	1988. 3.24	◦ 작업자 화상 ◦ 작업중단	◦ 실란가스 누출로 인한 작업장 화재	◦ 조작실수 ◦ 밸브자동차단기 미부착
S사 (국내)	1987.12.21	◦ 작업중단 ◦ 생산품 감량	◦ 실란가스에 의한 화재 ◦ 화학폐기물과 일반쓰레기가 혼재	◦ 안전교육 부족 ◦ 실란가스의 상식 부족
S사 (국내)	1987.11.16	◦ 작업자 2명 화상 ◦ 설비파손	◦ 유기용제 흡착탑 화재	◦ 유기용제 흡수제거탑의 압력 및 온도 조절 실수
H사 (국내)	1987.11. 3	◦ 안면부 및 팔에 화상	◦ 화공약품인 왕수에 접촉	◦ 취급사항 미교육 ◦ 안전의식 부족
S사 (국내)	1987. 9.28	◦ 화학가스 누출로 작업자 두통 및 작업중단	◦ 초산(CH_3COOH) 대신 질산(HNO_3)을 사용	◦ 작업자의 무지 ◦ 교육미흡

회사명	사 고 일 시	인명 및 재산피해	사 고 내 용	주 사 고 원 인
S사 (국내)	1987. 9.22	◦ 작업중단 ◦ 제품손상	◦ 산화질소 발생	◦ 화공약품 무지 ◦ 안전의식 부족
S사 (국내)	1987. 7.14	◦ 시설파괴	◦ 실란배출라인 발화	◦ 실란가스 소량누출, 미점검
H사 (국외)	1986.11. 2	◦ 화학가스 누출로 시설파괴	◦ 염소, 4불화탄소 및 3염화붕소 등의 가스사용중 누출	◦ 가스검지기 미부착 ◦ 관리미숙
S사 (국내)	1986.10.22	◦ 제품 및 시설피해	◦ 실란가스 누출사고	◦ 고압가스 배관손상 점검이 미흡
S사 (국내)	1986. 7. 8	◦ 작업중지	◦ 염산탱크 붕괴	◦ 체크밸브 마모 ◦ 시설미비
S사 (국내)	1986. 5.21	◦ 작업자 의식불명	◦ 삼취화붕소(BBr ₃) 가스 누출	◦ 가스가 실내에서 누출 ◦ 가스성질 숙지 못 했음
O사 (국외)	1982.	◦ 재산피해 200~300억엔	◦ 실란(SiH ₄)가스로 인한 화재 및 폭발	◦ 실란가스취급 부주 의

※ 국·내외 총 22건 중에서 실란(SiH₄)가스로 인한 화재사고는 9건으로
40.90%에 해당된다. 따라서 실란가스 취급을 철저히 해야 할 것이다.

제 5 장 기술기준 제정(안)

별표 : 특수재료 가스

○ 서 론

반도체 제조공정에 있어서 안전위생 대책을 추진하기 위하여 소화 61년 7월에 웨이퍼 등 제조공정 또는 웨이퍼 加工工程을 가지고 있는 사업장을 대상으로 하여 감독지도를 실시함과 동시에 소화 60년도 부터 2년마다 반도체 제조공정에서 사용하는 가스의 유해성 및 사용실태에 관하여 조사하였다.

이것의 결과로서 반도체 가스의 누설, 비산, 산·알카리의 비산, 유기용제의 폭로 등의 재해가 보고되었다. 이에 대한 실태파악을 위하여 반도체 제조공정에 관한 노동재해방지 대책을 철저히 파악하기 위해서 저술한 조사결과를 기초로 하여 별지에 기록한 여러 가스종류를 정하였다.

그리고 아래 사항을 유념하여 관련 사업장을 지도해야 한다.

- ① 반도체 제조공정에 관한 노동재해를 방지하기 위하여 각종 설비, 장치, 보호구 등의 점검을 정확히 실시할 필요가 있다. 이를 위하여 안전위생관리 체제를 확립하고 각종 설비, 장치, 보호구 등의 점검을 위한 충분한 지식, 기능, 경험을 가지고 있어야 하며, 점검책임자를 지정하여 일상점검 및 정기점검을 확실히 수행해야 한다.
- ② 반도체 제조공정에서는 본 지침의 별표 1에서 3에 표시한 반도체용 가스 외의 가스도 사용되어야 하므로 그 위험성, 유해성에 관하여도 본 지침과 같은 대책을 강구하여 지도해야 한다.
- ③ 본 지침은 현 시점에 관하여 일반적인 반도체 제조공정 및 그에 사용되는 반도체용 가스에 기초하여 결정하였으나 관련 사업자가 장래 새로운 공정, 새로운 화학물질을 개발, 도입하는 경우에도 사전에 안전위생 대책을 확립하여 지도해야 한다.

기술기준(안)의 작성

1. 제정목적

본 지침은 반도체 제조설비가 갖추어야 할 기준, 재료, 용기 등의 취급, 작업 및 보수작업 등의 기준, 긴급시의 대책 등 기본사항을 규정함으로써 반도체 제조 공정에 관한 기계설비의 본질 안전화 추진, 점검체제의 확립, 작업관리의 철저 등을 도모하여 안전사고 예방에 이바지함을 목적으로 한다.

2. 용어의 정의

가. 반도체 제조공정이란 집적회로(集積回路)=IC 제조공정의 칩(Chip) 제조 공정중 에피택시얼(Epitaxial) 성장, 산화, 포토(Photo), 에칭(Etching), 불순물 확장, 이온주입, 화학증착(CVD, Chemical Vapor Deposition) 및 스퍼터(Sputter)공정을 말한다.

나. 반도체용 가스란 반도체 제조공정에서 사용되는 가스중 [별표 1-1]에서 [별표 3]까지 기재한 가스를 말한다.

다. 특수재료 가스란 반도체용 가스중 주로 반도체 제조에 사용되는 가스로 [별표 1]에서 [별표 2]까지 제시한 가스중 ◎로 표시한 것을 말한다.

라. 특수재료 가스 등이란 특수재료 가스 외에 [별표 2]에 제시한 가스중 번호 ○표한 것을 말한다.

3. 각종 설비의 구비요건

가. 가스공급 설비

(1) 반도체용 가스가 유출입되는 밸브, 배관 등의 설비

(가) 배출밸브가 작동함으로써 유해가스, 증기 등이 작업장에 배출되는 것을 방지하기 위하여 밸브, 배관 또는 장치에 설치하는 배출밸브는 가스의 배관 또는 덕트(duct)에 연결해야 한다.

(나) 배관은 점검 및 보수를 용이하게 실시할 수 있는 구조로 배치해야

한다.

(다) 배관은 가스의 종류 및 흐름의 방향을 표시해야 한다.

(2) 특수재료 가스가 유통되는 밸브, 배관 등의 설비

(가) 자연발화성 및 가연성가스가 흐르는 배관, 밸브, 연결부, 압력조절기 등 이들이 접촉하는 부위는 불연성 재료를 사용해야 한다.

(나) 부식성 가스용기에 사용되는 가스켓류는 내식성 재료를 사용해야 한다.

(다) 부식성 가스가 흐르는 배관은 내식성 재료를 사용해야 한다.

(라) 부식성 가스가 흐르는 밸브, 연결부 및 압력조절기는 본체 및 이들 구성부분의 너트, 필터, 다이어후램 등의 재료가 내식성 또는 표면이 내식처리된 것을 사용해야 한다.

(마) 배관, 밸브 등의 가스 공급설비는 질소가스 등과 같은 불활성가스로 유입시킬 수 있는 구조로 해야 한다.

(바) 배관, 밸브, 연결부 등은 접합개소를 적게해야 한다.

(사) 가스 누출을 점검할 수 없는 장소의 배관은 용접 또는 후렌지로 접합하지 말고 측정장치를 적절한 위치에 설치해야 한다.

(아) 특수재료 가스의 유량, 압력 등을 파악하기 위해 필요한 유량계, 압력계 등의 측정장치를 적절한 위치에 설치해야 한다.

(3) 특수재료 가스용기

(가) 가스 용기는 전용 용기 보관함에 설치되어야 한다.

(나) 용기 보관함의 재질 및 구조 등은 다음 조건을 만족해야 한다.

1) 가스 용기내의 가스가 자연발화성 또는 가연성일 경우에는 불연성 재료를 사용해야 하며 또한 가스 용기내의 가스가 부식성일 경우에는 내식성 재료를 사용해야 한다.

2) 용기 보관함내에는 항시 배기 되므로써 음압(“-” 압력)으로 유지해야 하며, 외부와의 압력차가 일정치 이하로 떨어졌을 경우 작동하는

경보기를 설치해야 한다.

3) 용기 보관함내의 가스 누출을 검지하기 위해 사용하는 가스에 적합한 가스 검지기 경보기를 설치해야 한다.

4) 가스용기 주 밸브에 인접한 긴급차단 밸브 또는 긴급차단 장치(자연 발화성 또는 가연성 가스에 관련되는 것은 방폭구조로 한정)를 설치해야 한다

(4) 반도채용 가스 용기저장

(가) 용기 저장 설비의 주요구조 부분은 불연성(자연발화성 또는 가연성 이외의 가스에 관련된 것은 제외) 재료를 사용해야 한다.

(나) 용기는 환기가 잘 되는 곳에 저장해야 한다.

(다) 용기는 충전용기와 빈 용기를 구별하여 저장해야 한다.

(라) 접촉 또는 혼합에 의해 반응하여 위험 또는 유해한 가스, 증기 등을 발생할 우려가 있는 가스용기를 저장할 경우에는 각각 구획된 장소에 저장해야 한다

나. 크린-룸(Clean Room)

(1) 환기계통

크린-룸내 공기의 순환은 특수재료 가스 등의 용기를 설치하는 장소외에 배기 계통과는 별도 계통으로 해야 한다.

(2) 비상구 확보

크린-룸에는 보통 출입구 외에 긴급시 신속히 안전한 장소로 대피할 수 있는 비상구를 설치해야 하며, 또한 비상구를 포함한 피난경로는 사전에 근로자에게 주지시키는 한편 근로자가 보기 쉬운 장소에 표시해 두어야 한다.

(3) 환기회수

크린-룸은 유해한 가스, 증기 등이 축적되지 않도록 필요한 양의 신선한 공기를 공급하여 적절한 환기회수를 유지해야 한다.

다. 각 공정설비

(1) 에피택시얼(Epitaxial) 성장공정

- (가) 장치의 가스 배관은 가스치환용 질소가스 등의 불활성가스 인입구를 설치하거나 또는 진공배기가 가능한 구조로 해야 한다.
- (나) 반응실은 대기에 개방되었을 때 특수재료 가스 등의 유입을 차단하기 위한 인터록 구조로 해야 한다.
- (다) 감압공정에 있어서는 정전시에 장치를 안전하게 정지할 수 있도록 배관의 필요장소에 상시폐쇄(Failure close) 밸브를 설치해야 하며, 또한 이상시 즉시 장치를 안전하게 정지시킬 수 있는 비상정지용 버튼을 설치해야 한다.
- (라) 웨이퍼(Wafer)의 출입구 등 유해한 가스, 증기 등이 발산할 우려가 있는 곳에는 국소배기 장치를 설치해야 한다.
- (마) 장치의 가스배관, 덕트(Duct) 등은 반응 생성물을 용이하게 제거할 수 있는 구조로 해야 한다.

(2) 포토리소글라피(Photolithography) 공정

웨이퍼의 출입구 등 유기용제의 증기가 비산할 우려가 있는 장소에는 국소배기 장치를 설치해야 한다.

(3) 드라이 에칭(Dry Etching)공정

- (가) 장치의 가스배관은 가스치환용 질소가스 등의 불활성가스 인입구를 설치하거나 또는 진공배기가 가능한 구조로 해야 한다.
- (나) 반응실은 대기에 개방되었을 때 특수재료 가스 등의 유입을 차단하기 위한 인터록(Inter-lock) 구조를 갖추어야 한다.
- (다) 감압공정에 있어서는 정전시에 장치를 안전하게 정지할 수 있도록 배관의 필요장소에 상시폐쇄(Failure close) 밸브를 설치해야 하며, 이상시에 즉시 장치를 안전하게 정지시킬 수 있는 비상정지 단추를 달아야 한다.

- (라) 웨이퍼의 출입구 등 유해한 가스, 증기 등이 발산될 우려가 있는 장소에는 국소배기장치를 설치해야 한다.
- (마) 접촉에 의한 감전의 우려가 있는 부분에 대해서는 감전을 방지하기 위한 울타리 또는 절연피복을 설치하여 사용할 것이며, 단 사용목적에 따라 노출이 불가피한 경우에는 충전 부분에 관계되는 작업에 대해서는 절연용 보호구를 착용시키는 등의 감전방지 조치를 강구해야 한다.
- (바) 고전압 또는 고주파 회로
- 1) 고주파 전원을 갖는 장치는 문을 열었을 때에 전원이 차단되는 인터록 장치를 갖추어야 한다.
 - 2) 플라즈마(Plasma) 발생실, 반응실 등은 대기에 개방되었을 때 고주파 발생을 차단하기 위한 인터록 장치를 갖추어야 한다.
 - 3) 고주파(인가=EP가) 전극의 냉각수 배관은 접지전위(earth)의 경로를 지난후 차폐판 밖으로 꺼내도록 해야 한다.
 - 4) 장치의 전기회로에 고압 콘덴서를 갖는 것은 고압콘덴서의 전하를 방전시키기 위하여 필요한 짧은 봉을 준비하여야 한다.
- (4) 불순물 확산공정
- 웨이퍼의 입출구 등에서 유해가스, 증기 등이 발산할 우려가 있는 장소에는 국소배기 장치를 설치해야 한다.
- (5) 이온(Ion) 주입공정
- (가) 장치의 가스 배관은 가스치환용 질소가스 등의 인입구를 갖추거나 또는 진공 배기가 가능한 구조로 해야 한다.
- (나) 반응실은 대기에 개방 되었을 때 특수재료 가스 등의 유입을 차단할 수 있는 인터록 장치를 해야 한다.
- (다) 감압공정에 있어서는 정전시에 장치를 안전하게 정지할 수 있도록 배

관의 필요한 곳에 상시폐쇄(Failure close) 밸브를 설치해야 하며, 또한 이상시에 즉시 장치를 안전하게 정지시킬 수 있는 비상버튼을 갖추어야 한다.

(라) 접촉에 의해 감전할 우려가 있는 부분에는 감전을 방지하기 위한 방호울 또는 절연피복을 설치해야 한다. 단, 이때 사용목적상 노출이 불가피한 경우에는 충전부에 관계되는 작업에 있어서는 절연용 보호구를 착용하는 등의 감전방지 조치를 강구해야 한다.

(마) X-선이 발생하는 장치에는 X-선을 차단하기 위한 피복을 설치해야 한다.

(바) 고전압 또는 고주파 회로

1) 고주파 전원이 있는 장치는 문을 열었을 때 전원이 차단되도록 인터록 장치를 갖추어야 한다.

2) 고주파 전극의 냉각수 배관은 접지전위(Earth)의 경로를 지난후 차폐판 밖으로 나오도록 설치해야 한다.

3) 장치의 전기회로에 고압콘덴서를 갖는 것은 고압콘덴서의 전하를 방전시키기 위해 필요한 짧은 붐을 비치해야 한다.

(6) 화학증착(CVD, Chemical Vapor Deposition)공정

(가) 장치의 배관은 가스치환용 질소가스 등의 불활성가스 도입구를 갖추거나 또는 진공 배기가 가능한 구조로 해야 한다.

(나) 감압 CVD 장치의 반응실은 대기에 개방되었을 때 특수재료 가스의 유입을 차단하기 위한 인터록 장치를 갖추어야 한다.

(다) 감압공정에 있어서는 정전시에 안전하게 정지할 수 있도록 배관의 필요장소에 상시폐쇄(Failure close) 밸브를 설치해야 하며, 또한 이상시에 즉시 장치를 안전하게 정지시킬 수 있는 비상버튼을 갖추어야 한다.

(라) 웨이퍼 출입구 등 유해가스, 증기가 발산할 우려가 있는 곳에는 국소

배기 장치를 설치해야 한다.

(마) 가스배관 장치, 덕트 등은 반응생성물을 용이하게 제거할 수 있는 구조로 해야 한다.

(7) 증착, 스퍼터(Sputter)공정

(가) X-선이 발생하는 장치에는 X-선을 차단하기 위한 피복을 설치해야 한다.

(나) 고전압 또는 고주파 회로

- 1) 고주파 전원을 가진 장치는 문을 열었을 때 전원이 끊어지도록 인터록 장치를 설치해야 한다.
- 2) 플라즈마 발생실, 반응실 등이 대기에 노출되었을 때 고주파 발생을 차단하기 위한 인터록 장치를 갖추어야 한다.
- 3) 고주파 전극의 냉각수 배관은 접지전위의 경로를 지난후 차폐관 밖으로 꺼내야 한다.
- 4) 고압콘덴서가 부착된 전기회로 장치는 고압콘덴서의 전하를 방전시키기 위해 필요한 짧은 봉을 비치해야 한다.

라. 배출가스 처리장치

- (1) 배출가스 처리장치의 선정은 재해대상 가스의 종류, 농도, 유량 및 압력, 재해설비의 처리능력, 재해제의 수명, 전후장치와의 관계 등 제여건을 고려하여 적절하게 처리 방식 및 설비를 선정해야 한다.
- (2) 혼합함으로써 폭발·화재의 우려가 있는 가스 또는 유해물이 생성할 가능성이 있는 가스의 처리는 별도의 계통으로 해야 한다.
- (3) 자연발화성 가스 또는 가연성가스가 흐를 우려가 있는 배기 덕트는 불연성 재료를 사용해야 한다.
- (4) 장치 사양서에 정해진 가스 이외의 가스를 흘리지 말 것이며, 처리능력 이상 다량의 가스를 유출시키지 말아야 한다.

마. 진공장치

유해한 가스, 증기 등을 사용하거나 또는 발생하는 장치에 접속된 진공 펌프의 배기계에는 질소가스 등의 불활성가스의 입구를 마련해야 한다.

○ 材料, 容器 등을 취급하는 작업 등

1. 산, 알칼리 및 유기용제의 취급

가. 산, 알칼리 및 유기용제(이하 『산 등』이라 한다)를 취급하는 경우에는 이들의 증기, 미스트(mist) 등이 발산하거나 분말이 비산할 우려가 있는 작업은 드레후드 챔버(Draft chamber)형, 브스형 후드 등의 후드를 설치해야 한다.

드레후드 챔버형, 브스형 후드 등의 후드의 설치가 곤란할 경우에는 국소배기 장치가 갖추어진 장소에서 행하여야 한다.

나. 산 등의 용기 또는 공급용 밸브에는 라벨을 사용하여 물질의 표시를 해야 하며, 사용시에는 이들 라벨에 의해 물질을 확인해야 한다.

다. 혼합에 의해 발생하는 유해가스, 증기 등을 생성할 우려가 있는 물질은 같은 장소에서 동시에 사용하지 말 것, 단, 사용하는 용기의 형상이나 색상을 교체하므로 식별을 용이하게 할 때에는 이 한계에 두지 않아도 된다.

라. 산을 폐기할 경우에는 폐기일자, 폐액류를 정하고 폐기해야 한다.

2. 특수재료 가스 등의 용기 교환작업

가. 용기를 교환할 경우에는 국소배기 장치를 유효하게 가동시켜야 한다.

나. 용기를 교환할 때에는 질소가스 등의 불활성가스로 배관을 치환시켜야 한다.

다. 용기 교환을 할 때에는 압력조절기 등의 용기 접속부에서 가스의 누출 유무를 누출검지기에 의해 점검을 해야 한다.

○ 설비의 보수(Maintenance) 등

1. 반도체 가스 사용설비 등의 보수

- 가. 배관, 닥트, 접합부품 등에서 가스 누출의 우려가 있는 장소에는 정기적으로 점검을 함과 더불어 발생상황, 부식상황 및 반응생성물의 석출 유무에 대해서도 정기적으로 점검해야 한다.
- 나. 배관, 밸브, 접합부품 등에 사용되고 있는 바킹 또는 가스켓은 정기적으로 교환해야 한다.
- 다. 배출가스 처리장치는 휠타의 장애, 발생상황, 부식상황 또는 반응생성물의 석출 유무를 정기적으로 점검해야 한다.
- 라. 옥외에 설치되어 있는 고분자 플라스틱 제품 폐액의 저장조는 경시변화에 따른 부식, 균열, 자외선에 의한 열화상황 등 이상유무를 정기적으로 점검해야 한다.
- 마. 진공 펌프의 기름은 정기적으로 교환해야 한다.

2. 보수작업

- 가. 반도체용 가스 및 산 등을 취급하는 기계설비의 수리, 조정, 점검 등의 작업은 해당하는 작업에 필요한 지식 및 기능을 충분히 습득한 숙련공에게 행하게 해야 한다.
- 나. 보수작업을 외부업자에게 행하게 하는 경우에는 미리 해당업자와 협의하여 작업시간, 작업방법, 작업순서, 이상반응 등에 대하여 알려주어야 한다.
- 다. 유해한 가스, 증기 등이 체류되어 있을 우려가 있는 장치내부를 청소할 경우에는 미리 질소가스 등의 불활성가스로 치환해야 한다.
- 라. 장치내부에 부착한 반응생성물을 제거할 경우 해당 장치에 국소배기장치 또는 감압장치가 설치되어 있을 때에는 그들을 유효하게 가동시켜야 한다.
- 마. 설비, 장치 부품을 점검할 경우 또는 부품 등을 교환할 경우에는 그 결과 및 조치내용을 기록하고 또한 보존하여야 한다.

3. 진공펌프 기름의 교환 및 처리

가. 환기의 실시

- (1) 작업시에 발생하는 유해한 가스, 증기 등에의 폭로를 방지하기 위하여 국소배기장치를 사용함은 물론 유효하게 가동시켜야 한다.
- (2) 국소배기 장치 등의 후드는 유해한 가스, 증기 등의 발생원에 가능한 한 근접해야 한다.
- (3) 국소배기 장치 등의 설치가 곤란한 경우에는 에어라인 마스크 등의 유효한 호흡용 보호구를 착용해야 한다.

나. 작업방법 등

- (1) 폐유는 신속하게 용기에 옮기고 밀폐해야 한다.
- (2) 털어서 사용한 찌꺼기 등은 견고한 플라스틱제의 자루에 넣고 밀봉해야 한다.

다. 외부업자애의 위탁

- (1) 기름의 교환 또는 폐유처리를 외부업자에게 위탁하는 경우에는 사용한 반도체용 가스의 종류 및 예상되는 분해가스 반응생성물 등을 기록한 내용을 줌과 동시에 작업방법 및 강구해야 할 대책 등에 대하여 미리 상의해야 한다.
- (2) 폐유처리를 위탁하는 경우에는 파손의 우려가 없는 용기에 넣어서 밀봉한 후 인도해야 한다.

○ 폐 기 물

1. 폐기 및 저장방법

폐기물은 종류별로 분류하여 수집하고 저장해야 한다.

2. 폐액 등의 저장설비

가. 폐액 등의 저장조의 구조는 견고해야 하며, 또한 부식성 폐액을 넣을 경우

에는 내식성 재료를 사용해야 한다.

나. 폐기물 용기, 저장조 등에는 폐기물의 종류를 표시함과 동시에 그 취급상의 주의사항을 용기, 저장조 등에 보기 쉬운 위치에 표시해야 한다.

다. 내부를 볼 수 없는 저장조 등은 액면계를 설치해야 하며, 액면계에는 상한선을 표시해야 한다.

라. 저장조 등에 폐액이 유출할 경우에는 윗부분에 확산되거나 또는 아랫부분에 침투하는 것을 방지하기 위한 조치를 강구해야 한다.

마. 폐액을 이송하여 교체하는 작업을 할 경우에는 세정기 등을 준비해야 한다.

3. 이송교체 작업

가. 일시적으로 저장한 폐액을 운반하는 경우에는 운반중에 전도방지 조치 또는 유출방지 조치를 강구해야 한다.

나. 폐액 등을 집중적으로 이송하는 경우에는 자동펌프를 이용하는 등 안전한 방법으로 이송교체 작업을 해야 한다.

○ 긴급시 대책

1. 가스검지 경보설비

가. 가스검지 경보설비는 다음 사항에 유의하여 선정해야 한다.

- (1) 가스검지 경보기의 신뢰성
- (2) 검지한계(검지농도)
- (3) 샘플링 포인트(Sampling Point)의 장소
- (4) 긴급차단 방법
- (5) 일상점검 및 보수방법

나. 가스검지 경보설비의 설치장소

가스검지 경보설비는 크린-룸내의 가스가 체류할 우려가 있는 장소, 용기

의 내부흡인 덕트내부 등 가스누설을 신속하게 제거할 수 있는 장소에 설치해야 한다.

다. 예비전원

가스검지 경보설비는 예비전원을 확보해야 한다.

2. 긴급차단 또는 긴급차단 장치

특수재료 가스 등의 공급경로에는 그들이 누설할 우려가 있는 경우에 공급원을 차단하기 위한 긴급차단 용기 또는 차단장치를 설치하고 안전한 장소에 대하여 조작할 수 있는 것으로 해야 한다.

3. 이상시의 대응

특수재료 가스 등이 누설할 경우에는 검지기의 작동상황 등에 의해 가스누출을 정하고 즉시 그 장소에서 가장 가까운 곳에 차단용기를 열어야 한다.

4. 화재인지 설비 및 소화설비

가. 화재 발생을 조기에 검지하고 발생장소를 정하는 것이 가능한 화재인지 설비를 설치해야 한다.

나. 소화하는 대상에 대응한 소화설비를 설치해야 한다.

5. 산소결핍증 방지

가. 불활성가스가 흐르는 배관, 밸브 등에는 흐르는 가스 명칭, 흐르는 방향 또는 밸브의 개폐 방향을 표시해야 한다.

나. 안전용기에서 배출되는 불활성가스는 통풍 또는 환기가 불충분한 장소에 방출하지 말아야 한다.

다. 불활성 가스가 유입할 우려가 있는 장소에는 불활성가스를 방출하는 것이 가능한 설비를 설치해야 한다.

라. 피트(Pit) 등 통풍이 불충분한 장소에서 불활성가스가 유출하지 않도록 확실하게 차단해야 한다.

마. 크린-룸, 기타 불활성가스가 유출한 경우에는 산소결핍증 등 방지 규칙에
준하여 산소결핍 위험작업 주임자를 선임해야 한다.

6. 작업규정의 정비

이상한 사태가 발생한 경우에 대한 응급조치에 대해서 작업규정을 작성해야
한다.

○ 보 호 구

1. 보호구의 사용

가. 다음 작업을 행할 경우에는 호흡용 보호구, 안면 보호구, 보호의 또는 보호
장갑 등의 보호구를 사용하며 작업을 해야 한다.

- (1) 각종 프로세스 장치의 크리닝 등의 작업
- (2) 진공펌프 기름교환 또는 처리작업
- (3) 폐기물 이송작업
- (4) 산 등의 취급작업

나. 호흡용 장갑은 침투되지 않거나 내약품성의 것을 사용해야 한다.

다. 안면 보호구는 안면 후드 또는 보안경을 사용해야 한다.

라. 보호의는 피부의 노출부위를 충분히 보호할 수 있는 것을 사용해야 한다.

마. 긴급시에 사용하는 호흡용 보호구는 공기 호흡기를 사용해야 한다.

2. 보호구의 준비

가. 보호구는 동시에 취업하는 숫자와 같은 수를 준비해야 하며, 상시 유효한
가 또는 청결하게 유지해야 한다.

나. 공기 호흡기는 긴급시에 즉시 사용할 수 있는 장소에 준비해야 한다.

○ 건강진단

산업안전 보건 법령 및 통상 정하는 건강진단에 대해서는 적절한 실시를 도모하는 것 외에 그들의 대상으로 되어 있지 않은 유해한 물질에 대해서도 인체에 미치는 작용, 폭로를 받은 근로자들에게는 의사에 특별 건강진단을 실시해야 한다.

또한 그들이 흡입했을 때는 긴급히 의사에게 특별한 건강진단을 받아야 한다.

○ 교육 훈련

근로자를 고용할 때나 작업내용을 변경할 때에는 작업내용에 따른 안전위생 교육을 실시하는 것 외에 전체 근로자, 공정관리 담당자, 설비보존 담당자 등의 직무에 따른 교육, 훈련을 시켜야 한다.

별표 : 특수재료 가스

〈표 1-1〉 수소 및 수소화합물의 물리·화학적 성질

번 호	1	②	③	④	⑤	⑥
명 칭	수 소	실 란	디실란	포스핀	아르진	디보란
분 자 식	H ₂	SiH ₄	Si ₂ H ₆	pH ₃	AsH ₃	B ₂ H ₆
성 상 (상 온, 상 압)	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체
냄 새	무취	폐 손상 정도의 냄새	자극성냄새	썩는생선 냄새	마늘냄새	비 타 민 B 냄새
가 스 비 중 (공 기=1)	0.069	1.11	2.297(b.p)	1.18	2.70	0.95
액 체 밀 도 (g / ml)	67.723 (-250.2℃)	0.68 (-185℃)	0.901 (b.p)	0.746 (-90℃)	1.604 (-64.3℃)	0.4698 (-120.4℃)
비 점 (1 atm)	-252.7℃	-122℃	-14.3℃	-87.7℃	-62.5℃	-92.53℃
융 점 (1 atm)	-259.1℃	-185℃	-132.0℃	-133℃	-117℃	-164.86℃
증 기 압 (atm)	4.78atm (-246.1℃)	24.5atm (-30℃)	23.7atm (20℃)	36.6atm (21℃)	14.95atm (21℃)	28atm (0℃)
임 계 압 력	12.80atm	48.0atm	50.84atm	64.5atm	65.14atm	39.50atm
임 계 온 도	-240.2℃	-3.5℃	150.85℃	51.3℃	99.9℃	16.7℃
물 에 대 한 용 해 도	1.8ml / 100ml	알카리성에서 반응함	알카리성에서 반응함	20ml / 100ml (20℃)	20ml / 100ml (20℃)	반응함
물 과 의 반응 성	반 응 하 지 않음	미 산성, 중성수에서는 미반응, 알카리성에서 쉽게 분해	미 산성, 중성수에서는 미반응, 알카리성에서 쉽게 분해	수 화 물 을 생성함	가압화에서 수화물 생성, As는 용존산소에 의해 분해	신속히, 완전하게 가수분해하여 보론 산과 수소를 발생

번 호	1	②	③	④	⑤	⑥
명 칭	수 소	실 란	디실란	포스핀	아르진	디보란
분 자 식	H ₂	SiH ₄	Si ₂ H ₆	pH ₃	AsH ₃	B ₂ H ₆
연 소 성	가연성 (4~75%)	가연성 (1.37~98%) 자연성	가연성 자연성	가연성 (1.32~98%)	가연성 (0.8~98%)	가연성 (0.9~98%) 자연성 (습한 공기 40~50℃에 서)
기타물질과 의 반응성	Cl ₂ 등 할로 젠가스와 격 하게 반응함	Cl ₂ 등 할로 젠가스와 격 하게 반응함	Cl ₂ 등 할로 젠가스와 격 하게 반응함	Cl ₂ 등 할로 젠가스와 격 하게 반응함	Cl ₂ 와 반응 하여 염산가 스와 AsCl ₃ 로 됨.	할로젠가스와 격하게 반응하며 N ₂ 와도 반응함
부 식 성 등 사 용 상 주 의	고분자에 있 어서는 막투 과현상이 있 음	부식성은 없 음	환원성 부식 성 없음	암모니아 보 다 강한 환 원성. 탄소 강, 스테인 레스 핫세로 이는 사용가	강환원성 탄 소강, 스테 인레스 모 엘. Kel- F, 테프론, 나이론은 사 용가	일반금속은 사용가. 고무, 그리 스, 윤활유 등은 사용불 가. 실란, 폴리 에틸렌, 테 프론은 사용 가
비 고	고온, 고압 의 수소는 금속중에 용 해하여 금속 내부에 수소 분자에 의해 축적된다.	상온에서 안 정 하지만 300℃ 이상 가열하면 방 진에너지에 의해 분해한 다.	실란보다도 불안정하여 실온에서 실 란과 수소로 분해한다.	300℃이상 에서 분해한다	300℃이상 에서 분해한다	실온에서 서 서히 분해

〈표 1-2〉 수소 및 수소화합물의 물리·화학적 성질(계속)

번 호	⑦	⑧	⑨	⑩	11
명 칭	겔 만	스틸빈	세렌화수소	테르르화수소	유화수소
분 자 식	GeH_4	SbH_3	SeH_2	TeH_2	H_2S
성 상 (상 온, 상 압)	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체
냄새	자극성	마늘냄새	마늘냄새	알시과유사악취	썩은 계란 냄새
가 스 비 중 (공 기=1)	2.66	4.33	2.81	—	1.19
액 체 밀 도 (g/ml)	1.523 (-142℃)	2.26 (-25℃)	2.004 (-14.3℃)	2.65 (-2℃)	0.960 (-60.3℃)
비 점(1atm)	-88.9℃	-17℃	-47.3℃	-2℃	-60.3℃
융 점(1atm)	-165℃	-88℃	-64.0℃	-49℃	-85.5℃
증 기 압	210mmHg (-110℃)	200mmHg (-47℃)	100mmHg (-74.2℃)	1.53atm (10℃)	(3중점) (9.87atm)
임 계 압 력	54.8atm	—	91.0atm	—	—
임 계 온 도	35℃	—	137℃	200℃	88.9℃
물 에 대 한 용 해 도	—	500mg/100ml (상온)	377mg/100ml (4℃)	잘 용해됨	0.14g/100ml (20℃)
물 과의 반응 성	실란과 유사하지만, 반응성은 적다.	습한 유리관 중에서는 24시간 완전히 분해한다. 알칼리와 반응하여 신속히 분해한다.	가수분해됨 습기가 존재하면 고체표면에서 촉매 작용에 의하여 다음 또 분해한다.	습한 공기에 접촉되면 즉시 분해한다.	수용액중에서 전리 평형식은: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$
연 소 성	가연성	가연성	가연성	가연성	가연성 (4~46%)

번 호	⑦	⑧	⑨	⑩	11
명 칭	젤 만	스틸빈	세렌화수소	테르르화수소	유화수소
분 자 식	GeH_4	SbH_3	SeH_2	TeH_2	H_2S
기타 물질 과 의 반응성	질 산(HNO_3) 과 물속에서 용이하게 산 화되어 산화 게르마늄으로 된다.	Cl_2 와 심하게 반 응 하 여 SbCl_3 와 HCl 가스를 발생 한다.	질산과 심하 게 반응한다.	Cl_2 와 심하게 반응하여 테 르르의 염화 물을 생성한 다.	Cl_2 , Br_2 와 심 하게 반응한 다. 대부분의 금 속과 습기존 재하에 반응 한다.
부식성 등 사 용상의 주의	탄소강, 스테 인레스강동, 신주, 모넬, 핫 세 로 이, Kel-F, 테 프론, 글 라 스, 바이돈, 나이론 등은 사용가함	일반적인 금 속은 사용가	약 산, Al, SuS, 탄소강, 신주, 테 프 론, 나 이 론 등은 사용가	Sus, 탄소강, 핫세로이, 바 이돈, 모넬, Kel-F, 테 프론 등이 사 용가	Al, SuS 316 은 젖은 상태 에서도 사용 가. 건조한 경우 엔 동도 사용 가
비 고	약 280°C 에서 분해하여 Ge 과 수소로 분 해 됨	상온에서 용 이하게 분해 됨	160°C 에서 분 해 한다.	실온에서 분 해, 이 반응 은 광과 습기 로 촉진됨	연소범위는 공기중에서 3~46%이다.

〈표 2-1〉 할로젠 및 할로젠 화합물의 물리·화학적 성질

번 호	①	②	③	④	⑤
명 칭	염 소	불 소	염화수소	불화수소	디클로로실란
분 자 식	Cl ₂	F ₂	HCl	HF	SiH ₂ Cl ₂
성 상 (상 온, 상 압)	황록색기체	담황색기체	무색기체	무색기체	무색기체
냄새	자극성	자극성	자극성	자극성	자극성
가 스 비 중 (공 기=1)	2.49	1.312	1.27	1.858	3.51
액 체 밀 도 (g/ml)	1.468 (0℃)	1.507 (-188.1℃)	1.37 (-36℃)	1.858 (19.5℃)	3.51 (7℃)
비 점 (1 atm)	34.05℃	-188.1℃	-85.0℃	19.5℃	8.2℃
융 점 (1 atm)	-100.98℃	-219.6℃ (1.66mmHg)	-114.2℃	-83.4℃	-12.2℃
증 기 압 (atm)	100mmHg (-71.9℃)	109.2mmHg (-202℃)	100mmHg (-114.0℃)	100mmHg (-83.4℃)	100mmHg (-12.2℃)
임 계 압 력	76.1atm	51.47atm	81.5atm	64.0atm	46.15atm
임 계 온 도	144℃	-128.8℃	51.9℃	188.0℃	176℃
물 에 대 한 용 해 도	7.3g/ℓ (20℃)	반응함	82.31g/100g (0℃)	불화수소산을 생성	반응함
물 과 의 반응 성	물과 반응하여 염화수소를 발생한다.	물과 심하게 반응 불화수소를 생성하여 산소를 방출한 후 오존을 생성	물과 반응하지 않으나 잘 용해됨	물과 반응하지 않으나 잘 용해됨	가수분해하여 염산과 폴리실옥산을 생성한다.
연 소 성	지연성	지연성	불연성	불연성	가연성
기타물질과의 반응성	수소와 폭발적으로 반응함. 대부분 금속과 반응함	부식성	수분의 존재로 강산. 거의 모든 금속을 침식함. 부식성	부식성	미량의 수분만 존재해도 강산. 부식성

번 호	①	②	③	④	⑤
명 칭	염 소	불 소	염화수소	불화수소	디클로로실란
분 자 식	Cl_2	F_2	HCl	HF	$\text{SiH}_2 \text{Cl}_2$
부식성 등 사 용상의 주의	수소와 폭발 적으로, 암모 니아와 심하 게 반응함으 로 함께 저장 하지 말 것. 공기보다 무 거운 가스로 부식성.	부식성	수분의 존재 로 강산. 거 의 모든 금속 을 침식함. 부식성	부식성	미량의 수분 만 존재해도 강산. 부식성

〈표 2-2〉 할로겐 및 할로겐 화합물의 물리·화학적 성질(계속)

번 호	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
명 칭	트리클로로실란	사염화규소	사불화규소	옥시염화인	삼 염화인
분 자 식	SiHCl_3	SiCl_4	SiF_4	POCl_3	PCl_3
성 상 (상 온, 상 압)	무색액체	무색액체	무색기체	무색액체	무색액체
냄새	자극성	자극성	자극성	자극성	자극성
가 스 비 중 (공 기=1)	4.70	5.9	3.61	5.32	4.77
액 체 밀 도 (g/ml)	1.34 (20℃)	1.520 (0℃)	1.590 (-80℃)	1.654 (25℃)	1.574 (21℃)
비 점 (1 atm)	31.8℃	59℃	-65℃ (2.38atm)	-105.8℃	76℃
융 점 (1 atm)	-126.5℃	-70℃	-90.2℃	-1.25℃	-112℃
증 기 압 (atm)	100mmHg (-16.4℃)	100mmHg (5.4℃)	100mmHg (-113.3℃)	100mmHg (-47.4℃)	100mmHg (21℃)
임 계 압 력	—	233.6atm	50atm	—	—
임 계 온 도	—	36.8℃	-1.5℃	330.5℃	290℃
물 에 대 한 용 해 도	반응함	반응함	반응함	반응함	반응함
물 과 의 반응 성	물과 심하게 반응하여 염산을 생성한다.	가수분해하여 규산과 산을 생성	가수분해하여 규산과 불화수소산을 생성함	서서히 가수분해하여 트리메타인산, 오르토인산 및 그 염화물을 생성함	물 또는 공기 중의 수분과 반응하여 아인산과 염화수소를 생성함
연 소 성	가연성	불연성	불연성	불연성 습한 공기중에서 격하게 염산을 생성	불연성

번 호	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
명 칭	트리클로로실란	사염화규소	사불화규소	옥시염화인	삼 염화인
분 자 식	SiHCl_3	SiCl_4	SiF_4	POCl_3	PCl_3
기타물질과의 반응성	수분의 존재로 강 산성. 부식성	알콜용액에서 분해한다.	600 °C 에 서 SiCl_4 와 반응 하여 SiClF_3 , SiCl_2F_2 , SiCl_3F 를 생성함	수산기를 가진 대부분의 유기화합물과 반응한다.	염산과 서서히 화합하여 POCl_3 로 됨 유 화 수소 와 상온에서 반응함 불화수소, 요드화수소와도 반응함
부식성 등 사용상의 주의	수분의 존재로 강 산성. 부식성	수분의 존재로 강산성이 되어 부식성	건조상태에서는 안정하지만 수분과 반응하여 불화수소를 발생하면 부식성	건조상태에서는 안정하지만 수분과 반응하여 염화수소를 발생하면 부식성	건조상태에서는 안정하지만 수분과 반응하여 염화수소를 발생하면 부식성

〈표 2-3〉 할로젠 및 할로젠 화합물의 물리·화학적 성질

번 호	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮
명 칭	삼 불화인	오 불화인	삼염화붕소	삼불화붕소	삼염화비소
분 자 식	PF_3	PF_5	BCl_3	BF_3	AsCl_3
성 상 (상 온, 상 압)	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체	유상액체
냄새	자극성	자극성	자극성	자극성	—
가 스 비 중 (공 기=1)	3.05	4.37	4.07	2.38	6.29
액 체 밀 도 (g/ml)	3.040 (20℃)	1.636 (-84.5℃)	1.434 (0℃)	1.571 (-99.9℃)	2.150 (25℃)
비 점 (1 atm)	-101.2℃	-84.6℃	12.5℃	-99.8℃	-130.21℃
융 점 (1 atm)	-151.3℃	-93.8℃	-107℃	-128.1℃	-16℃
증 기 압 (atm)	100mmHg (-129℃)	615mmHg (-90℃)	100mmHg (-32.4℃)	100mmHg (-123.5℃)	100mmHg (70.9℃)
임 계 압 력	42.7atm	125atm	38.2atm	49.2atm	—
임 계 온 도	-2.05℃	15℃	178.8℃	-12.2℃	—
물 에 대 한 용 해 도	반응함	반응함	반응함	반응함	반응함
물 과 의 반응 성	물에 의해 서서히 분해한다. 열수 또는 과열수와 심하게 반응하여 아인산, 불화수소산을 생성	수소와 혼합하여 가열하면 포스핀(PH_3)을 생성함	물에 의해 용이하게 분해하여 붕산과 염화수소를 생성함	가수분해하여 불로르붕산이 됨. 물 또는 공기중의 습기로 분해하여 붕산과 불화수소를 생성	가수분해하여 염화수소와 알젠익옥사이드(As_2O_3)를 생성함
연 소 성	불연성	불연성	불연성	불연성 500℃까지 가열해도 안정함	불연성

번호	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮
명칭	삼 불화인	오 불화인	삼염화붕소	삼불화붕소	삼염화비소
분자식	PF_3	PF_5	BCl_3	BF_3	$AsCl_3$
기타물질과의 반응성	수소와 혼합하여 가열하면 포스핀(PH_3)를 생성함	트리메틸아민과 심하게 반응한다.	피리딘 또는 니트로벤젠과 부가 화합물을 생성한다.	알칼리 및 알칼리토금속으로 환원됨. 구리, 은, 칼슘 화합물과 반응함. 고무를 침투함	가성소다와 반응함. 유화수소는 미량의 습기에도 반응함. 보통 유기용매에 용해됨
부식성 등의 사용상 주의	건조상태에서는 안전하지만 수분과의 반응으로 염화수소를 발생하면 부식성	건조상태에서는 안전하지만 수분과의 반응으로 염화수소를 발생하면 부식성	건조상태에는 안정하지만 수분과의 반응으로 염화수소를 발생하면 부식성	건조상태에는 안정하지만 수분과의 반응으로 염화수소를 발생하면 부식성	부식성

〈표 2-4〉 할로젠 및 할로젠 화합물의 물리·화학적 성질(계속)

번 호	16	17	18	19	20
명 칭	사불화탄소	삼불화 염화 메탄	삼불화 메탄	사염화탄소	육불화에탄
분 자 식	CF ₄	CClF ₃	CHF ₃	CCl ₄	C ₂ F ₆
성 상 (상 온, 상 압)	무색기체	기 체	무색기체	무색액체	무색기체
냄 새	냄새없음	—	냄새없음	냄새없음	냄새없음
가 스 비 중 (공 기=1)	3.05	—	—	5.35	4.80
액 체 밀 도 (g/ml)	1.317 (-80℃)	—	1.437 (-155.2℃)	1.47 (15℃)	1.611 (-80.0℃)
비 점 (1 atm)	-128.0℃	-81.4℃	-82.0℃	76.75℃	-78.7℃
융 점 (1 atm)	-186.8℃	—	-155.2℃	-23℃	-100.7℃
증 기 압 (atm)	100mmHg (-150.7℃)	—	100mmHg (-110.7℃)	100mmHg (23.0℃)	300mmHg (-93℃)
임 계 압 력	36.9atm	38.7atm	47.75atm	45.0atm	29.8atm
임 계 온 도	-45.6℃	28.9℃	25.9℃	283.2℃	19.7℃
물 에 대 한 용 해 도	15wPm (25℃)	—	0.1wt%	0.08g/100g (20℃)	겨우 가수분 해됨
물 과 의 반 응 성	안정함	거의 물에 용 해하지 않으 며, 반응도 하지 않음	물의 경우 용 해되지만 반 응은 하지않 음	물과는 반응 하지 않음 단, Fe, Al의 작용으로 유 독가스를 발 생한다	겨우 가수분 해
연 소 성	불연성	불연성 가연성가스와 혼합하여 점 화하는 경우 유독가스를 발생함	불연성 가연성가스와 혼합하여 점 화하면 분해 하여 유독가 스를 발생함.	불연성	불연성 가연성의 가 스와 혼합하 여 점화하면 부해하여 유

번 호	16	17	18	19	20
명 칭	사불화탄소	삼불화 염화 메탄	삼불화 메탄	사염화탄소	육불화에탄
분 자 식	CF_4	$CClF_3$	CHF_3	CCl_4	C_2F_6
		발생함	스를 발생함		독가스를 발 생한다.
기타물질과의 반응성	안정함	고온인 금속 이 존재하면 쉽게 분해된 다. 철, 구리 중에는 150℃ 까지 안정함	부 탄, 벤젠, 톨루엔, 알 콜, 케톤등에 용해함. 글리콜, 글리 세린, 페놀에 는 불용임	알콜과 칼륨 과 가열하면 분해한다	부 탄, 벤젠, 톨루엔, 알 콜, 케톤에는 용해, 글리 콜, 글리세 린, 페놀에는 불용
부식성 등의 사용상 주의	—	부식성 없음	부식성 없음	—	부식성 없음

〈표 2-5〉 할로겐 및 할로겐 화합물의 물리·화학적 성질

번호	21	22	㉓	24	㉔
명칭	오불화염화에탄	육불화프로펜	삼불화질소	육불화유황	육불화텅스텐
분자식	C_2ClF_5	C_3F_6	NF_3	SF_6	WF_6
성상 (상온, 상압)	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체
냄새	에틸냄새	—	곰팡이냄새	냄새없음	—
가스비중 (공기=1)	5.545	—	2.46	5.114	10.34
액체밀도 (g/ml)	1.526 (-20℃)	1.601 (-36.7℃)	1.531 (-129℃)	1.91 (-50℃)	3.441 (15℃)
비점 (1 atm)	-39.1℃	-36.7℃	-129.06℃	-63.7℃ (승화)	17.5℃
융점 (1 atm)	-99.4℃ (17.4mmHg)	-183.0℃	-206.79℃	-50.8℃ (2.2atm)	23℃
증기압 (atm)	200mmHg (-65.1℃)	300mmHg (-56℃)	10mmHg (-171℃)	12.2atm (0℃)	100mmHg (-28.5℃)
임계압력	31.16atm	26.46atm	44.72atm	37.1atm	—
임계온도	80.0℃	71.9℃	-39.15℃	45.5℃	—
물에 대한 용해도	60Wp/m (25℃)	—	겨우 용해됨	0.54ml / 100g	분해됨
물과 반응성	금속이 촉매도 되어 겨우 가수분해됨	반응하지 않음	물에 겨우 용해되지만 수분해는 하지 않음	물에는 용해되기 어렵다.	흡수성 가수분해되기 쉽다
연소성	불연성 가연성의 가스와 혼합하여 점화하면 분해하여 독가스를 발생한다.	불연성 가연성의 가스와 혼합하여 점화하면 분해하여 독가스를 발생한다.	지연성	불연성	불연성

번 호	21	22	㉓	24	㉔
명 칭	오불화염화에탄	육불화프로펜	삼불화질소	육불화유황	육불화텅스텐
분 자 식	C_2ClF_5	C_3F_6	NF_3	SF_6	WF_6
기타물질과의 반응성	알콜, 케톤 등에 용해. 글리콜, 글리세린, 페놀, 캐스터오일 등에는 불용	—	강한 산화성이므로 대부분의 금속과 섞어 350℃ 전후에서 반응함	열적, 화학적으로 대단히 안정함	산화성이 극히 강하여 대부분의 금속과 반응함
부식성 등 사 용상의 주의	부식성없음	부식성없음	강력한 산화제이지만 온에서는 안정함	부식성없음	—

〈표 3〉 기타 가스의 물리·화학적 성질

번 호	1	2	3	4
명 칭	산소	질소	알곤	헬륨
분 자 식	O ₂	N ₂	Ar	He
성 상 (상온, 상압)	무색기체	무색기체	무색기체	무색기체
냄 새	냄새없음	냄새없음	냄새없음	냄새없음
가 스 비 중 (공 기=1)	1.11	0.97	1.38	0.14
액 체 밀 도 (g/ml)	1.141 (0℃)	0.808 (0℃)	1.398 (℃)	0.125 (℃)
비 점 (1 atm)	-183℃	-195.8℃	-185.7℃	-268.9℃
융 점 (1 atm)	-218.8℃	-209.9℃	-189.2℃	-272.2℃ (26atm)
증 기 압 (atm)	10(-210.5℃) 100(-198.6℃)	100(-209.5℃) 500(-199℃)	10(-210.9℃) 100(-200.5℃)	10(-271.3℃) 100(-270.3℃)
임 계 압 력	50.1atm	33.5atm	48.0atm	2.26atm
임 계 온 도	-118.4℃	-147.1℃	-122.5℃	-267.9℃
물 에 대 한 용 해 도 (0℃, 1atm)	4.89 (cc/100ccH ₂ O)	2.35 (cc/100ccH ₂ O)	5.6 (cc/100ccH ₂ O)	0.97 (cc/100ccH ₂ O)
물 과 의 반 응 성	방전이나 자외선 에 조사되면 오존 가스를 발생한다.	상온에서는 불활 성	불활성 가스	불활성 가스
연 소 성	지연성	불연성	불연성	불연성
기타물질과 의 반응성	희가스류 원소 할로젠, 금, 은, 이외의 원소를 직 접 산화하여 산화 물을 생성함	고온에서 대부분 원소와 직접 화합 하여 질화물을 생 성함	보통 상태에서는 어떠한 원소, 금 속과도 반응하지 않음	물에 용해되어 탄 산을 생성. 수소와 반응하여 일산화탄소와 물 을 생성함

번 호	5	6	7
명 칭	이산화탄소	암모니아	이산화질소
분 자 식	CO ₂	NH ₃	N ₂ O
성 상 (상 온, 상 압)	무색기체	무색기체	무색기체
냄새	약간 신맛	자극성	감미로운 방향성
가 스 비 중 (공 기=1)	1.53	0.60	1.53
액 체 밀 도 (g/ml)	1.976 (℃)	0.674 (℃)	1.266 (-88.6℃)
비 점 (1 atm)	-78.50℃	-33.40℃	-88.60℃
융 점 (1 atm)	-56.5℃ (5.11atm)	-77.7℃	-90.9℃
증 기 압 (atm)	60atm (22.4℃)	10(-91.9℃) 100(-68.4℃)	10(-128.7℃) 100(-110.3℃)
임 계 압 력	72.80atm	112atm	71.7atm
임 계 온 도	-39.15℃	45.5℃	-
물 에 대 한 용 해 도	0.34 / 100ml (0℃)	89.9g / 100gH ₂ O	130.5 (cc / 100ccH ₂ O)
물 과 의 반응 성	약간 불활성가스. 고온에서는 일산화탄소와 산소로 분해됨	부식성 및 알칼리성 가스 열적으로 안정	상온에서 안정. 60℃에서는 거의 완전히 산소와 질소로 분해됨
연 소 성	불연성	공기중에서 650℃ 이상에서 가연성	지연성
기타물질과의 반응성	물에 용해되어 탄산을 생성. 수소와 반응하여 폭발성 화합물을 생성함	할로젠과 심하게 반응함. 수은과 반응하여 폭발성 화합물을 생성함	강력한 산화제로서 염화 제 2 주석과 원자상태의 수소와 심하게 반응함. 부식성은 없음

결 론

전자(반도체) 산업에서 사용되는 각종 시설, 설비, 재료들 중에서 모든 것에 대한 규제는 너무 광범위하고 분야가 넓기 때문에 본 연구보고서의 내용과 같이 여러가지 요건 중에서 특히 유독가스 중에 화학물질의 반도체용 가스가 유출입되는 밸브 및 배관 등의 설비, 특수 재료 가스용기의 사용법 및 저장법, 크린룸의 원리, 각종 공정(에피택시얼, 드라이, 에칭, 이온주입, 화학증착 및 스퍼터 등)의 요점과 배출되는 가스의 처리장치 등을 간략히 다루었다. 또한 재료 및 용기 등을 취급하는 작업중에서 산, 알카리 및 유기용제를 취급하는 방법 및 특수재료 가스 등의 용기 교환작업을 요약하였다.

설비의 보수를 기술하였고 진공펌프의 오일교환 및 처리문제를 약술하였다.

최종으로 배출되는 폐기물의 폐기 및 저장법과 폐액 등의 저장설비와 이송교체 작업을 기술하였으며 긴급시 대책중에서 특이할 사항으로 가스검지 경보설비, 긴급차단 장치, 이상시의 대응, 소화설비, 산소결핍증 방지 및 작업규정의 정비 등을 다루었다.

각 작업자를 보호하기 위하여 보호구의 착용과 건강진단 및 교육훈련에 관한 사항을 간략히 약술하여 반도체 제조 공정에 대한 안전위생 지침을 작성하였으나 해당 사업장의 전문가는 물론 각 유관단체에서는 면밀히 검토하시어 우리 실정에 잘 맞을 수 있는 지침은 물론 앞으로 산업안전보건법에 제정될 수 있도록 기초안으로 활용코자 하오니 산업안전공단 기술위원실은 물론 노동부 산업안전국의 전문가들은 본 연구보고서에 관하여 적극 지원해 주시기 바랍니다.

특히 별표에 기록된 각종 가스중에 ⊙표는 특수재료 가스를 말하며 ○표는 특수재료 외의 가스를 표시한 것이다.

참 고 문 헌

1. S. H. KANG. Chemical Industry and Technology Vol7. 3, 325(1989)
2. Larrabee, G. B.: A Challenge to Chemical Engineering: Microelectronics, Chem. Eng., June 10, 51(1985)
3. Sze, S. M. Semiconductor Devices: Physical and Technology, John Wiley, New York(1985)
4. A. S. Choi, 한국의 최근 크린룸의 추이, 공기조화와 냉동공학, 15(3), 209 (1986)
5. 서석청: 크린룸이란 무엇인가? 공기조화와 냉동공학, 16(3), 232(1987)
6. 池本弘: CR, BCR의 현상과 장래성, 건축설계, 1(19), 57(1985)
7. Iwasawa Yoshiyuki, et al., Instrumentation Engineering of Clean Space Kagaku Kogaku, 49(2), 109-13(1985)
8. King, J. Gordon: Air Cleanliness Requirements for Clean Room, ASTM Spec, Tech, Publ., 957, 383~9(1986)
9. ASHRAE, 1988 ASHRAE HAND BOOK: Equipment, ASHRAE, Atlanta, 1988
10. Ibid, 1987: Ibid: H. V. A. C., ASHRAE Atlanta, 1987
11. 富岡芳郎 et al: 건축설비와 배관공사, 1, 67(1984)
12. Hughes, D.,: Clean Rooms Keeping the Fresh Air Flowing, Chem Brit., 10(3), 84~7(1974)
13. 鈴木良延: 84 분체기술회집(일본분체공업기술협회) 4-1-1(1984)
14. 서석청: HEPA, ULPA Filter에 특성, 공기공조와 냉동공학 15(2), 123 (1986)
15. 신성 Engineering 번역, Clean Room: 기술자료 응용편, 서울(1987)
16. 강석호, 화학공학 8(4), 178(1970)

17. Ibid., 20(1), 1(1982)
18. 강석호, 분체공학, 최중당, 서울(1987)
19. Liu, B. Y. H. Fine Particles: Aerosol Generation, Measurement sampling and analysis, Academic Press, New York, P57(1976)
20. 山下憲一: 84 분쇄공업기술회의 논문집(일본분쇄 공업기술협회), 4-3-1 (1984)

전자(반도체)산업에 사용되는 유독성 위험물질의
재해방지에 관한 연구(Ⅱ)
화학(연구보고서 92-3-22)

발행일 : 1992. 12
발행인 : 원 장 徐 相 學
연구자 : 화학연구실장 정 동 인
발행처 : 한국 산업 안전공단
산업 안전 연구원
화 학 연 구 실
주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4
전 화 : (032) 518-6484 / 6

비매품