

반도체 웨이퍼 가공 공정 및 잠재적 유해인자에 대한 고찰

한국방송통신대학교, 서울대학교 보건대학원¹⁾, 대구가톨릭대학교²⁾,
용인대학교³⁾, 연세대학교 보건대학원⁴⁾, 창원대학교⁵⁾, 한성대학교⁶⁾

박동욱 · 변혜정¹⁾ · 최상준²⁾ · 정지연³⁾
윤충식¹⁾ · 김치년⁴⁾ · 하권철⁵⁾ · 박두용⁶⁾

— Abstract —

Review on Potential Risk Factors in Wafer Fabrication Process of Semiconductor Industry

Dong-Uk Park, Hye-Jeong Byun¹⁾, Sang-Jun Choi²⁾, Jee-Yeon Jeong³⁾
Chung-Sik Yoon¹⁾, Chi-Nyon Kim⁴⁾, Kwon-Chul Ha⁵⁾, Doo-Yong Park⁶⁾

*Korea National Open University, Graduate School of Public Health, Seoul National University¹⁾,
Catholic University of Daegu²⁾, Yongin University³⁾, Graduate School of Public Health, Yonsei University⁴⁾,
Changwon National University⁵⁾, Hansung University⁶⁾*

Objectives: To associate work in the semiconductor industry, including silicon wafer fabrication, with cancer risks or mortality and other adverse health effects, the operation of wafer fabrication should initially be understood. A detailed study on the fabrication operation allows retrospective exposure to be assessed and wafer fabrication workers to be classified into similar exposure groups. Therefore, the objective of this study was to comprehensively review silicon wafer fabrication operations and related hazardous materials and agents.

Methods: The literatures related to semiconductor industry processes were reviewed from an occupational health viewpoint based on wafer manufacturing, wafer fabrication and packaging. The focus was especially related to the hazardous materials used in wafer fabrication industries.

Results: During the fabrication of silicon wafers, many toxic chemicals, a strong electric field and hazardous equipment are used. The process allows the integration of a three-dimensional array of electric circuits onto a silicon wafer substrate. Wafers are sliced from single crystal silicon and subject to a series of steps during the fabrication process, which alternatively adds and then selectively removes materials in layers from the surface of the wafer to create different parts of the completed integrated circuit. There are four major steps in this process; patterning, junction formation, thin film and metallization.

Conclusions: In order to associate exposure to the hazard agents generated during wafer fabrication operations with adverse health effects the details of the operation should be completely studied, which will be helpful in both exposure assessments and epidemiological studies.

Key words: Semiconductor, Fabrication, Photolithography, Etching, Ion implantation, Silicon wafer

서 론

최근 우리나라의 반도체 공정에 근무하였던 근로자 16 명이 암과 같은 건강장애에 대하여 근로복지공단에 산업재해보상을 신청한 바 있으나 아직까지 산업재해로 최종 승인을 받은 사례는 없었다(2011년 1월 말 기준)¹⁾. 그런데 이들 중 5명이 행정소송을 제기하였고, 최근(2011년 6월 23일) 법원은 2명에게서 나타난 백혈병이 과거 반도체 직무와 관련이 있다고 판결한 바 있다. 산업재해보상을 신청한 반도체 근로자들의 건강장애는 암과 같은 만성 질환이 대부분이었고, 이는 주로 웨이퍼 가공(fabrication, 줄여서 'fab 공정' 이라고 함)이나 칩(chip)을 조립하는 공정에서 발생하였다.

반도체 제조 공정에서는 수많은 화학물질과 에너지를 집중적으로 사용하기 때문에 근로자들이 화학적, 물리적 유해인자에 노출되는 것이 일반적이다. 그리고 공정 특성상 오랜 시간 서서 일해야 하는 인간공학적 스트레스와 교대로 작업해야 하는 등의 작업 유해요인에도 복합적으로 노출된다.

반도체 산업에 종사하는 근로자의 건강과 관련된 연구는 암과 생식독성을 중심으로 미국과 영국에서 주로 수행되어 왔다. 지금까지 암의 경우에는 fab 공정 환경과 악성 흑색종, 폐암, 위암, 유방암, 뇌암 등과의 연관성이 일부 연구에서 제기된 바 있다²⁻⁴⁾. 반면 생식독성의 경우는 생리불순, 임신율 저하, 유산 위험성 증가 등 생식독성이 fab 공정 직무, 특히 특정 화학물질(에틸렌글리콜 모노에틸에테르: ethylene glycol monoethyl ether, EGME 등) 등의 노출과 유의한 관련이 있다고 보고된 바 있다⁵⁾.

역학조사에서는 반도체 근로자의 암, 생식독성 등의 건강장애와 직무의 연관성을 밝히고, 원인인자를 규명하는데 필요한 공정, 직무, 생산시기, 특정 유해인자에 대한 노출 등 과거 직업 노출정보들을 잘 활용해야 한다. 역학조사의 핵심은 연구대상자를 유해인자 노출특성이 비슷한 집단으로 분류하고 집단들 간의 질병위험을 비교하는 것이다. 연구대상자를 노출특성에 따라 정확하게 분류하기 위해서는 근로자가 수행한 직무, 일했던 공정, 노출되었던 유해인자 등 과거노출에 대한 정보를 수집하고 이해하는 일이 필수적이다. 그러나 반도체 산업의 급속한 성장으로 인한 과거 공정 정보 유실, 기술경쟁에 따른 정보 공개 꺼림, 그리고 공정에 대한 이해 부족 등으로 반도체 관련 역학조사에서는 단순한 노출정보, 즉 근무기간, fab 공정 근무 여부 등에 의존하여 근로자를 분류하는 경우가 대부분이다.

게다가 국내에서는 산업보건학적인 측면에 근거하여 반도체 산업의 웨이퍼 가공 공정을 정리한 문헌이나 논문이

아직 없고, 국외에서도 이에 대한 자료는 많지 않은 편이다. 본 연구는 반도체 가공 공정의 환경관리, 근로자의 건강관리 그리고 건강장애의 원인과 직무관련성을 규명하기 위한 역학연구의 기초자료를 제공하기 위하여 문헌고찰을 중심으로⁶⁻¹²⁾ fab 공정에서 발생할 수 있는 잠재적 유해인자를 파악하여 정리하였다.

본 론

1. 반도체 제조공정의 개요

반도체 제조산업은 크게 웨이퍼 제조, 웨이퍼 가공 및 칩 조립공정으로 나눌 수 있다. 웨이퍼 제조는 규암(quartzite)을 정제하여 순수한 실리콘(silicon, Si)을 추출하는 공정과 실리콘으로부터 원판의 단결정 실리콘 웨이퍼를 생산해 내는 일련의 공정을 말한다. 웨이퍼 가공은 기판 위에 다양한 회로를 집적하여 전자적 특성을 부가하고 다시 추가 가공한 후 전자기기용 칩으로 생산하는 과정이다. 일반적으로 각 공정은 별도의 사업장에서 이루어진다. 규산으로부터 실리콘 웨이퍼를 제조하고 가공하여 컴퓨터 칩을 생산하는 반도체 제조공정의 전반적인 흐름은 Fig. 1에 나타나 있다.

1) 실리콘 웨이퍼 제조

실리콘 웨이퍼 제조와 관련된 산업은 크게 두 가지이다. 하나는 규암(quartzite)으로부터 순수한 실리콘을

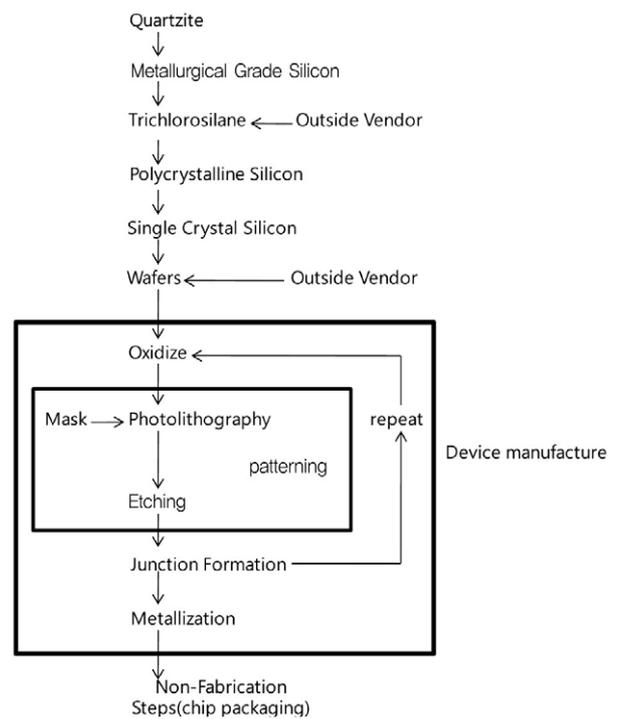
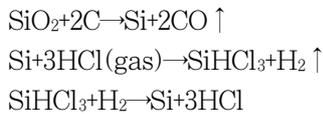


Fig. 1. Individual process flow in semiconductor manufacturing (cited from Wald et al, 1987⁶⁾).

정제하는 산업이고, 다른 하나는 순수한 실리콘으로부터 단결정의 실리콘 웨이퍼를 생산하는 산업이다. 실리콘은 규암으로부터 추출된다. 규암을 코크스와 함께 용해로에 넣고 고온으로 가열하면 실리콘이 추출된다. 이때 추출되는 실리콘을 금속급 실리콘(metallurgical grade silicon, MGS)이라고 한다. 금속급 실리콘에는 철이나 알루미늄 등의 불순물이 섞여 있다. 따라서 불순물을 제거하기 위해 정제과정을 거친다. 정제과정은 우선 금속급 실리콘에 염산가스를 반응시켜 삼염화실란(trichlorosilane)을 만든다. 삼염화실란은 끓는점이 약 31°C이기 때문에 분별증류법을 이용해 쉽게 불순물을 제거하고 순수한 삼염화실란으로 정제할 수 있다. 정제된 삼염화실란에 수소를 반응시키면 순수한 실리콘을 회수할 수 있다. 이것은 정제된 다결정의 순수한 실리콘이며, 이것을 전자급 실리콘(electronic grade silicon, EGS)이라고 한다. 실리콘을 정제하는 화학반응식을 요약하면 다음과 같다.



실리콘을 정제하는 사업장 근로자의 건강장해 및 유해요인에 대해서는 알려진 바가 많지 않다. 공정상 나타나는 유해인자는 위의 화학반응식으로부터 추측할 수 있으나 대부분 공정의 설비가 밀폐되어 있으므로 정상적인 작업상태에서의 노출은 상당히 낮을 것으로 추측된다. 그러나 설비의 점검이나 사고성 누출로 인한 노출을 완전히 배제하기는 어렵다. 한편, 우리나라는 2008년 이전에는 실리콘정제 사업장이 없었으나, 2008년 OCI(주)가 다결정의 전자급 실리콘 생산에 성공하여 2009년부터 본격적으로 대량 생산하기 시작하였다. 현재 우리나라에서 전자급 실리콘을 생산하는 사업장은 OCI(주)가 유일하다.

실리콘 웨이퍼를 생산하기 위해서는 다결정의 전자급 실리콘을 액체 상태로 녹인 후, 단결정의 소형 막대기(Si seed)를 꽂아 서서히 회전시키면서 들어올린다. 이 때, 액체의 실리콘이 식으면서 단결정 형태의 고체 덩어리 봉이 만들어진다. 이러한 과정을 단결정 성장(growth of single-crystal silicon)이라 하고, 생성된 단결정 봉을 잉곳(ingot)이라고 한다. 잉곳을 수백 μm 두께로 얇게 절단하여 원판 모양의 실리콘 웨이퍼를 제조한다. 4족인 실리콘은 자유전자나 정공이 없으므로 전기가 전혀 통하지 않는다. 따라서 반도체용 실리콘 웨이퍼는 5족이나 3족 원소를 소량 첨가하여 실리콘 사이에 자유전자나 정공을 만들어 전기 전도도를 높여준다. 현재 특수한 경우를 제외하고는 반도체용 웨이퍼 기판에 첨가되는 원소는 5족 원소인 비소(As)가 대부분이다. 실리콘 웨이퍼 제조공정

의 유해인자는 첨가되는 원소(비소, 인, 안티몬, 붕소 등) 및 그 염, 웨이퍼 세척제, 그리고 라디오파(radio frequency, RF)와 적외선(infrared, IR) 등을 들 수 있다.

2) 웨이퍼 가공

웨이퍼 가공이란 웨이퍼 기판 위에 회로를 새겨 넣어 반도체 소자를 만드는 것을 말한다. 이 공정은 fab 공장 내의 클린룸에서 이루어지고, 좁은 의미의 반도체 제조란 주로 웨이퍼 가공공정을 가리킨다.

웨이퍼 가공은 간단히 말해, 산화→회로패턴→회로접합→절연막→금속막 형성이라는 공정을 통해 웨이퍼 상에 회로를 집적하는 공정인데, 하나의 반도체 소자를 완성하기 위해서는 각 공정을 선택적으로 수십 번 반복하게 된다. 그러나 공정흐름이나 반복과정은 반도체 소자의 종류 및 특성, 웨이퍼의 크기 및 기술 수준에 따라 매우 다양하기 때문에 반도체 가공공정은 순차적인 공정의 흐름을 기반으로 파악하기보다는 주요 공정별로 나누어 파악하는 것이 일반적이다. 반도체 가공공정은 크게 박막(산화막, 절연막, 금속막), 포토(photolithography), 식각(etching), 불순물주입(doping), 평탄화(planarization) 그리고 세정(cleaning) 공정으로 나누어 볼 수 있다.

3) 칩 조립 및 검사

칩 조립 및 검사공정에서는 웨이퍼 가공공정에서 완성된 반도체 소자를 납품 받아서 최종 전자부품에 사용되는 칩을 생산한다. 조립공정에서는 웨이퍼를 절단하여 웨이퍼 상에 격자형으로 배열되어 있는 반도체 소자를 분리한 후 리드프레임이라고 하는 격자에 붙이고 전기적 특성을 부여한 후 조립하여 최종 전자부품에 사용되는 칩을 생산한다.

2. 웨이퍼 가공공정과 유해인자

웨이퍼 가공공정(fabrication, 줄여서 'fab 공정' 이라고 함)은 웨이퍼 위에 회로를 집적하는 과정이다. 즉, 실리콘 웨이퍼 위에 마스크에 미리 설계된 회로를 빛을 통해 전사하여 회로패턴을 새기고 그 위에 여러 가지 막을 입힌 후 불필요한 부분을 제거(식각, 스트리핑)하는 과정을 반복함으로써 반도체 소자를 제조하는 공정이다. fab 공정은 수 백 단계를 거치지만, 아래와 같이 보통 4개의 핵심 공정으로 이루어진다. 이 단위 공정을 반복하여 웨이퍼 기판 위에 여러 층의 회로를 쌓아 올린다^{6,10,12}.

- 회로패턴(patterning): 산화, 포토리소그래피(photolithography), 현상, 식각(etching), 스트리핑

- 회로접합형성(junction formation): 확산(diffusion), 이온주입(ion implantation)
- 박막증착(thin film)
- 금속증착(metallization)

본 연구에서는 위 4개의 웨이퍼 가공공정을 세분화해서 공정별 원리, 사용되는 주요 화학물질과 발생하는 건강위험 유해인자 등을 설명하였다.

1) 회로패턴(Patterning)

패턴 공정은 실리콘 웨이퍼 위에 산화막과 감광액(photoresist, 이하 PR이라 함)을 차례로 코팅한 다음 자외선에 노출(노광)시켜 미리 설계된 마스크 회로를 웨이퍼 기판에 전사하는 과정이다. 이후 식각 과정에서는 산화막을 제거하고, 스트리핑 과정에서는 남아 있는 PR을 제거함으로써 회로 패턴을 새기게 된다(Fig. 2).

(1) 산화(Oxidation)

실리콘 결정체로부터 제조된 웨이퍼는 초기에 유기물이나 Na⁺, K⁺ 등 알칼리 금속이온과 같은 불순물 제거 공정이 필요하다. 이를 위해 SPM(황산과 과산화수소 혼합

용액) 또는 SC-1(염산, 과산화수소, 탈이온수 혼합용액), SC-2(암모니아수, 과산화수소, 탈이온수 혼합용액), DHF(diluted HF)를 이용한 클리닝 공정을 거치게 된다. 즉, 일반적으로 일정 혼합 비율의 강한 산이나 알칼리 성상의 화공약품이 담긴 여러 개의 수조(bath)에 웨이퍼를 담구어 약품 처리를 하고 각 세정 단계마다 탈이온수(de-ionized water)로 세척한 후 마지막에 고순도 질소로 건조하는 과정을 거친다. 건조된 웨이퍼는 전기로에서 산화막(SiO₂) 코팅 과정을 거치게 되는데, 이는 고온(900-1100 °C)의 확산 전기로에서 산소(O₂)나 수증기(H₂O)를 실리콘 웨이퍼 표면과 산화반응을 시킴으로써 얇고 균일한 산화층(SiO₂)이 성장되게 하는 것으로 아래의 식과 같다. 산화막을 성장시키는 방법은 건식 산화(산소 이용)와 습식 산화(수증기 이용)의 2가지 방법이 있다. 산화막을 입히는 이유는 불순물로 들어가는 도판트(dopant)가 불필요하게 실리콘 웨이퍼로 들어가는 것을 막고, 게이트(gate) 산화층(불순물로 들어간 정공 사이의 절연막 역할)을 만들기 위한 것이다.

- 건식 산화(gate oxide, 산화층이 얇고 조밀함):
 $Si(s)+O_2(g)\rightarrow SiO_2(s)$
- 습식 산화(field oxide, 산화층이 두껍고 단시간 가능):
 $Si(s)+2H_2O(v)\rightarrow SiO_2(s)+2H_2(g) \uparrow$

산화 공정은 순도가 중요하기 때문에 운반 가스나 반응석영 튜브에 들어 있을 수 있는 불순물(예, Na⁺, K⁺)을 중화 제거하기 위해서 염소계 유기용제(1,1,1-trichloroethane이나 trichloroethylene 등)나 염산 등을 사용할 수 있다. 이로 인해 건조 과정에서 유기용제 증기나 염산 가스가 발생할 수 있다^{7,10)}. 그러나, 지금까지 이러한 화학물질의 발생이나 노출현황을 보고한 연구는 없다.

(2) 포토리소그래피(Photolithography)

포토리소그래피(photolithography)는 라틴어로 ‘빛으로 돌에 인쇄(light-stone-writing)’ 한다는 뜻으로 보통 줄여서 포토(photo) 공정이라고 한다. 이 공정에서는 산화막 위에 PR을 얇게 코팅하고, 마스크에 설계된 회로 패턴 위로 자외선을 노출시켜 회로패턴을 웨이퍼로 전사한다. 웨이퍼에 코팅된 PR은 보통 70-90 °C(soft bake) 또는 120-135 °C(hard bake)에서 경화된다. 이후 식각 공정에서 빛에 노출된 부분이 제거(양성포토)되거나(Fig. 3A) 또는 빛에 노출되지 않은 부분이 제거(음성포토)됨으로써(Fig. 3B) 웨이퍼에 회로패턴이 형성된다.

웨이퍼 가공공정 중 포토 공정에서 많은 유기용제가 사용된다. 포토 공정의 주요 단계별 사용하는 화학물질은 다음과 같다⁷⁾.

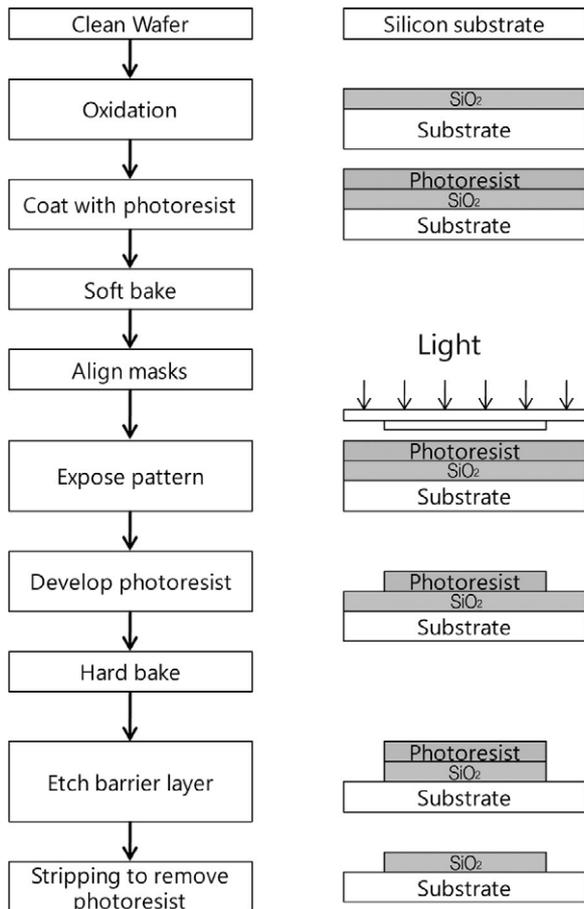


Fig. 2. Process to transfer an image of mask into silicon wafer.

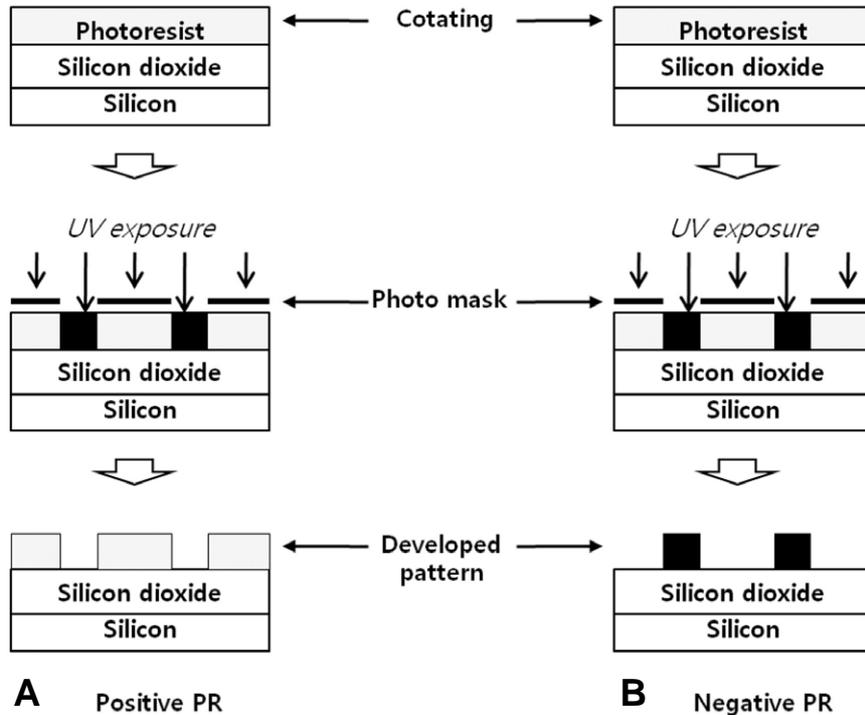


Fig. 3. A comparison of positive (A) and negative (B) photoresists.

- 웨이퍼 표면 세척: 황산, 질산, 불산, 염산, 과산화수소, 이소프로필알콜(IPA), 아세톤, 1,1,1-트리클로로에탄(1,1,1-trichloroethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene) 등
- PR 코팅: 크실렌(xylene), 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol monoethyl ether acetate), 톨루엔(toluene), 헥사메틸다이실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS) 등
- 현상: n-부틸아세테이트(n-butylacetate), 테트라메틸암모늄 하이드록시드(tetramethylammonium hydroxide, TMAH), 크실렌(xylene) 등

포토 공정에서 가장 중요한 노출위험은 웨이퍼 세척, PR 코팅, 건조 과정에서 일어난다⁶⁾. 주요 유해인자는 웨이퍼 세척에 사용되는 강산과 유기용제, PR과 현상액에 들어가는 유기용제, 노광에서 사용되는 자외선 등이다. PR은 복합 화학물질로서 단량체와 중합체, 포토개시제, 안정제 그리고 보존제가 들어있고 이들은 매우 유해할 수도 있다⁶⁾. PR의 구성성분은 크게 세 가지로 구분할 수 있는데 PR을 액체 상태로 유지하는 용제(solvent)와 도포되는 막의 기계적 성질을 결정하는 다중체(polymer), 그리고 빛에 의해 광화학반응을 일으키는 감응제(photoactive compound)로 구성되어 있다. PR은 빛에 민감하지만 화학물질에는 강해서 산화막과 실리콘 웨이퍼 기판을 식각용 화학물질로부터 보호하는 역할을 한다. 오븐이나 핫플레이트에서 증발된 유기용제는 국소배기장치

로 배기되고 PR층만 남는다. 코팅제(primer)인 헥사메틸다이실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS)을 웨이퍼에 미리 도포하여 PR의 웨이퍼 접착력을 높이기도 한다. 주로 사용되는 양성 PR용 현상액은 테트라메틸암모늄 하이드록시드(tetramethylammonium hydroxide), 수산화나트륨(가성소다, sodium hydroxide), 수산화칼륨(potassium hydroxide), 이소프로필알콜(IPA), 에틸렌글리콜에테르(ethylene glycol ether) 등이고 음성 PR용 현상액은 n-부틸아세테이트(n-butylacetate), 크실렌(xylene), 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트(ethylene glycol monoethyl ether acetate, EGMEA) 등이다¹³⁾.

PR 내에 들어있는 성분 중에는 독성이 큰 성분이 포함될 수가 있어서 이에 대한 노출을 억제해야 한다. 특히, 에틸렌글리콜에테르(ethylene glycol ether)와 이들의 아세테이트류인 2-메톡시에틸아세테이트(2-methoxyethyl acetate, EGMEA), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol, EGME), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol, EGEE), 2-에톡시에틸아세테이트(2-ethoxyethylacetate, EGEEA) 등은 유산, 생리불순 등의 생식독성과 연관성이 있다고 밝혀짐에 따라 1990년대 무렵부터 미국에서는 사용하지 않거나 독성이 낮은 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(propylene glycol monomethyl ethers, PGME)로 대체되었다^{2,5,8,13)}. 2-메톡시에탄올을 포함한 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)류는 방진복이나 고무장갑을 투과할 수 있기 때문에 피부 노출이 가

능하다고 알려져 있다^{5,8)}.

수는 아크 램프는 자외선의 발생원이며 램프 주변의 강한 전기 영역에서 오존이 발생할 수도 있다. 또한, 수는 램프가 깨질 경우에도 수는 노출이 일어날 수 있다¹⁰⁾. 그러나 아직까지 포토 공정에서 자외선, 수은, 오존 등에 대한 발생 현황은 물론 노출 농도도 보고된 바가 없다. 회로패턴의 원판인 마스크는 석영재질에 크롬을 도포한 후 회로패턴을 그리게 되는데 이 공정도 PR 코팅, 노광, 식각 등 동일 공정이 들어가 있으나 이에 대한 유해인자 평가는 이루어지지 않았다.

(3) 식각(Etching)

산화막으로 코팅된 실리콘 웨이퍼는 다른 물질을 주입하거나 증착하기 위하여 필요한 부분만 선택적으로 산화막을 제거하여야 한다⁸⁾. 이와 같이 웨이퍼 표면의 물질 전체 또는 특정부위를 제거하는 공정을 식각 공정이라고 한다. 식각 공정은 크게 습식과 건식(플라스마 식각)으로 나뉜다. 습식 공정은 탱크(dip tank)에 들어있는 용액 상태의 화학물질을 이용하여 물질을 제거하는 방식이다. 주로 사용되는 화학물질은 불산(hydrofluoric acid, HF), 염산(hydrochloric acid, HCl), 황산(sulfuric acid, H₂SO₄), 질산(nitric acid, HNO₃), 삼산화크롬(chromium trioxide, CrO₃), 과산화수소(hydrogen peroxide, H₂O₂) 등의 강산이다¹¹⁾. 과거에는 주로 용액에 웨이퍼를 담그고 꺼내는 습식 작업이 수동으로 이루어졌기 때문에 이들 화학물질에 노출될 위험성이 높았던 것으로 추정된다. 질산을 사용하는 경우에는 질소산화물이 발생될 수도 있다. 한편 건식 식각은 진공의 플라스마 상태에서 반응성 이온(reactive ion etching, RIE)으로 웨이퍼 상의 산화막을 제거하는 방식이다. 플라스마 식각에서 사용되는 반응성 가스는 할로젠 원소인 염소, 불소, 브롬 화합물로 염소(chlorine, Cl₂), 삼염화붕소(boron trichloride, BCl₃), 염화수소(hydrogen chloride, HCl), 트리플루오르메탄(trifluoromethane, CHF₃), 브롬(bromine, Br₂), 테트라플루오르메탄 (tetrafluoromethane, CF₄), 사염화탄소(carbon tetrachloride, CCl₄) 등이다^{7,10)}.

플라스마는 반응성이 높은 이온, 라디칼을 포함하고 있어서 위의 가스상물질이 모든 가능한 형태로 깨어져 나올 수 있다. 또한, 웨이퍼를 제조할 때 첨가되었던 비소와 같은 불순물가스가 식각 과정에서 다시 발생될 수도 있다. 최근에는 대부분 플라스마를 이용한 정교한 건식 식각 방식을 사용하는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 플라스마 식각의 유해인자로는 플라스마를 유도하기 위한 라디오파(radio frequency)와 식각에 사용되는 가스, 플라스마에 의한 분해산물 및 식각되는 물질을 들 수 있으며, 이

러한 화학물질이 장비, 기계 안에 남아 있다가 정비 과정 중에 발생되어 노출될 수 있다.

(4) 스트리핑(Stripping 혹은 Ashing)

스트리핑은 산화막 위에 남아 있는 PR층을 제거하는 공정으로 습식 및 건식 방식이 있다. 습식법은 일반적으로 유기산, 페놀(phenol), 염화탄화수소 화합물, 클로로벤젠(chlorobenzene) 등의 혼합물을 사용한다⁷⁾. 웨이퍼를 유기용제가 들어있는 수조(40-70 °C 정도)에 넣어 PR 등의 물질을 제거한다. PR 제거를 위해서 사용하는 1차 유기용제는 디클로로메탄(dichloromethane)이다. 보조유기용제는 메탄올(methanol)을 사용하고, 침투활성제는 페놀/테트라클로로에틸렌(phenol/tetrachloroethylene), o-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene), 페놀(phenol), p-톨루엔(p-toluene), 술폰산(sulfonic acid), 과산화수소(hydrogen peroxide, H₂O₂)-황산(sulfuric acid, H₂SO₄), 산화크롬(III)(chromium(III) oxide, Cr₂O₃)-황산(sulfuric acid, H₂SO₄), 암모니아 용액(ammonia solution) 등을 사용한다. 건식 스트리핑은 건식 식각과 비슷하다. 산소를 주입하고 라디오파를 조사하면 산소 라디칼이 생기고 이 라디칼이 PR과 반응함으로써 PR을 제거하는 원리이다. 스트리핑 후에는 잔류물질을 제거하기 위해 유기용제로 세척한다.

패턴공정(산화→포토→식각→스트리핑)은 수 회에서 수십 회까지 반복되며 웨이퍼 위 각 부분에 다양한 회로층을 쌓게 된다. 패턴공정에서 일반적으로 사용하는 화학물질과 그 성상을 정리한 것이 Table 1이다^{9,10)}.

2) 회로접합형성(Junction Formation)

회로접합공정은 패턴공정을 거친 반도체기판에 특정 불순물(impurities 또는 dopants)을 넣어 전류가 흐르도록 하는 것이다. 즉, 불순물을 웨이퍼 기판 내부로 침투 시킴으로써 다이오드(전기신호의 흐름을 정리하는 정류작용)와 트랜지스터(증폭장치)와 같은 효과가 집적된(패턴화된) 회로를 만드는 것이다. 가장 많이 사용하는 불순물 가스는 3족이나 5족이다. 불순물가스의 종류에 따라 P형 반도체와 N형 반도체로 나눌 수 있다. 실리콘 기판에 3족 원소(붕소 등)를 소량 넣어주면 전자가 1개 비어있는 정공(hole)이 생기고 전류가 흐르게 된다. 이를 P형 반도체라 한다. 이와 반대로 5족 원소(인, 비소, 안티몬 등)를 넣어주면 하나의 자유전자가 생김으로써 전류가 흐르게 된다. 이를 N형 반도체라고 한다. 불순물을 주입하기 위한 화학물질로 대표적인 것은 비소(arsine, ArH₃, 기체), 삼산화비소(arsenic trioxide, 고체), 포스핀(phosphine, 기체), 삼염화인(phosphorus trichloride,

액체), 옥시염화인(phosphorus oxychloride, 액체), 삼염화붕소(boron trichloride) 혹은 삼플루오르화붕소(boron trifluoride, 기체), 디보란(diborane, 기체), 삼산화안티몬(antimony trioxide, 고체), 삼염화안티몬(antimony trichloride, 액체) 등이 있다(Table 2)¹⁴⁾.

불순물을 실리콘 웨이퍼에 주입시키는 방법은 확산(diffusion)과 이온주입(ion implantation)이 있으며, 최근에는 대부분 이온주입 방식이 사용되고 있다. 확산은 고온의 전기로 속에서 불순물을 웨이퍼 내부로 확산시켜 주입하는 방식이다. 웨이퍼가 석영튜브(길이 1.8~2.4

Table 1. Chemicals used in patterning

Chemicals	Chemical classes	Process steps
Hydrofluoric acid	Mineral acid	Wafer surface cleaning
Sulfuric acid	Mineral acid	Wafer cleaning photoresist stripping
Hydrochloric acid	Mineral acid	Wafer cleaning
Nitric acid	Mineral acid	Wafer cleaning
Chromic acid	Mineral acid	Photoresist stripping
Hydrogen peroxide	Caustic	Wafer cleaning
Sodium hydroxide	Caustic	Developers
Potassium hydroxide	Caustic	Developers
Ammonium hydroxide	Caustic	Wafer cleaning
Isopropyl alcohol	Organic solvent	Wafer cleaning
Ethanol	Organic solvent	Wafer cleaning
Acetone	Organic solvent	Wafer cleaning
1,1,1-Trichloroethane	Chlorinated organic solvent	Wafer cleaning
Trichloroethylene	Chlorinated organic solvent	Wafer cleaning
Freons	Chlorinated organic solvent	Wafer cleaning
Hexamethyldisilazane	Organo-silicon compound	Photoresist application
2-Ethoxyethanol	Glycol solvent	Photoresist application
2-Ethoxyethanol acetate	Glycol solvent	Photoresist application
N-butyl acetate	Organic solvent	Photoresist developing

*Source: Correa et al., 1996⁵⁾.

Table 2. Chemicals used in junction formation

Chemicals	Processes	Health hazards
Antimony trioxide	Diffusion	Irritant, GI tract upset, Nervous disorders, Sleeplessness, Fatigue, Muscle pain
Antimony trichloride	Diffusion	Irritant
Arsenic trioxide	Diffusion	Suspected carcinogen, Liver damage
Arsine	Diffusion, Ion implantation	Kidney, Blood, Cell damage, Suspected carcinogen
Arsenic pentafluoride	Ion implantation	Suspected carcinogen, Liver damage
Phosphorous pentoxide	Diffusion-spin on	Low toxicity
Phosphorous tribromide	Diffusion	Low toxicity
Phosphorous trichloride	Diffusion	Low toxicity
Phosphorous oxychloride	Diffusion	Very intense irritant
Phosphine	Diffusion, Ion implantation	Dizziness, Nausea, Lung damage
Phosphorous pentafluoride	Ion implantation	Violently irritating to skin, eyes, and lungs
Boron trioxide	Diffusion	Low toxicity
Boron nitride	Diffusion	Unknown
Boron tribromide	Diffusion	Unknown
Triethylborate	Diffusion-spin on	Mild eye irritant
Silicon tetrabromide	Diffusion	Irritant
Boron trichloride	Diffusion, Ion implantation	Irritant
Boron trifluoride	Ion implantation	Lung damage, Irritant
Diborane	Diffusion, Ion implantation	Highly irritating to skin, eyes, and lungs, Pulmonary edema, Injurious to liver, kidney and CNS

*Source: Ungers and Jones, 1986¹⁴⁾.

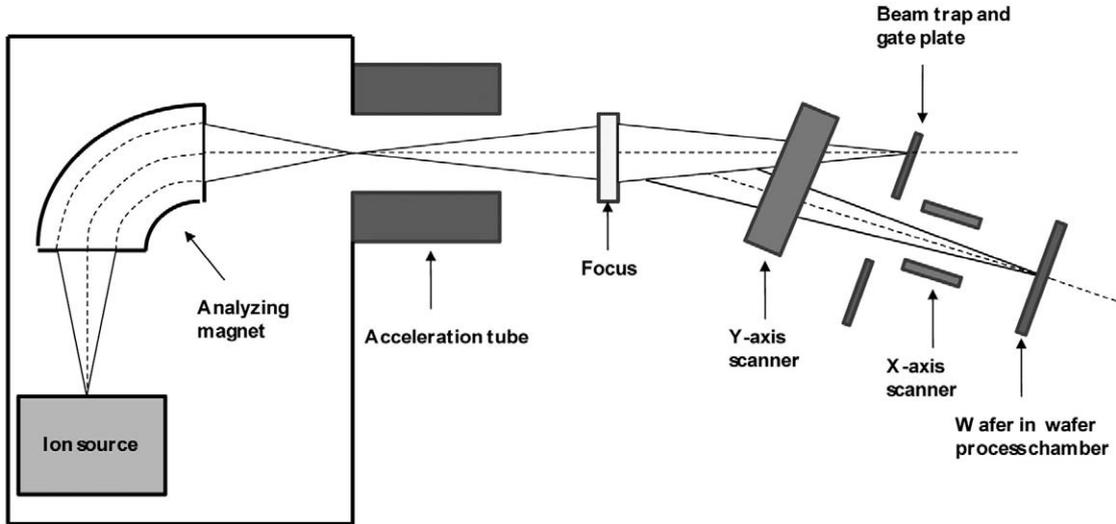


Fig. 4. Typical ion implantation equipment (cited from Cox, 1984¹⁰⁾).

m, 직경 10~18 cm로 공정과 웨이퍼 크기에 따라 달라짐)로 들어가면 반대쪽에서 유입되는 불순물이 웨이퍼 표면과 접촉하여 스며드는 원리이다^{7,8,11)}. 이온주입은 이온 주입장치(ion implanter)를 이용하여 불순물을 고속으로 가속시킴으로써 웨이퍼 기판 속으로 주입시키는 방법이다¹³⁾. 이온주입장치는 주로 진공펌프, 이온소스, 전자기장 형성장치, 가속튜브(acceleration tube), 빔 라인 등으로 구성된다. 이온 소스에서 발생한 다양한 형태의 조각난 이온들은 전자기장을 통과하는 동안 특정한 이온만 전자기장에 의해 걸러져서 고압(200~400 keV)의 전기장으로 들어가게 되고 여기에서 빔 라인을 따라 가속화되어 목표물인 웨이퍼에 이온이 주입된다(Fig. 4). 모든 이온주입장치는 이온 빔의 하전된 입자를 가속화시키기 위해서 고압 전류를 사용하기 때문에 엑스선이 발생되며 기타 불순물 가스가 발생하거나 고전압에 의한 사고위험 등이 존재한다. 정상 작업 시 장비는 밀폐 되어 있지만 정비 작업자들은 정비 작업 시 장비 내부에 부착된 이온 잔류물에 노출될 수 있다¹⁴⁾.

3) 박막(Thin Film)

박막 공정은 불순물이 들어간 웨이퍼(불순물 반도체) 위에 또 다른 실리콘과 산화막을 입히는 증착(deposition) 공정으로, 패턴공정에서 형성된 구조물들을 보호하고 고정시키거나 절연막을 쌓는 공정이다. 박막의 주요 공정은 화학기상증착(chemical vapor deposition, 이하 CVD)이다. CVD 공정은 공급되는 가스에 열이나 전자기파를 가하여 가스가 분해 및 재반응 등의 화학적 반응을 거치면서 웨이퍼 위에 얇은 막을 형성시키는 기법이다. CVD 공정에 의해 폴리실리콘(polysilicon), 이산화실리콘(SiO₂), 질화실리콘(Si₃N₄), 텅스텐 침착 등을 할 수 있다. CVD 공정에서 사용되는 가스 중 15~20%만

막 형성에 사용되고, 나머지는 반응 부산물로 배기 시스템으로 빠져나가거나 잔류물로 남게 된다. CVD의 주요 장치는 가스운반장치(반응 챔버에 전구체 가스를 공급해주는 장치), 반응 챔버(침착이 일어나는 장소, 알루미늄 재질), 기판로딩장치(웨이퍼를 장착 및 탈착하는 장치), 에너지원(전구체인 가스가 반응/분해될 수 있는 에너지/열을 가해 주는 장치로 저항열을 이용하는 튜브 전기로(tube furnace), 복사열을 이용하는 할로겐 램프, 유도열을 발생하는 라디오파 가열장치, 레이저 등이 사용됨), 진공장치(반응/분해가 일어나는 전구체 가스 외에 다른 불필요한 가스를 제거해주는 장치), 배기 시스템(반응 챔버에서 형성되는 부산물을 제거해주는 장치), 배기물 처리 시스템(배기된 가스가 유해하므로 이를 제거하거나 무해한 화합물로 전환시켜주는 스크리버), 장비 운전장치(압력, 온도, 시간 등을 나타내는 계기와 각종 모니터 장비, 운전장비) 등이 있다. CVD 공정의 유해위험 요인은 정비 작업자들이 장비를 유지, 보수할 때 노출될 위험성이 큰 잔류물이나 잔류가스 등을 들 수 있다. 특히 배기 시스템 정비 시 배관 및 스크리버에 붙어 있는 잔류물에 노출될 위험성이 크다. CVD 공정에서 사용되는 화학물질은 대부분 부식성, 산화성, 가연성 및 독성을 가진다. 특히, 비소를 포함하는 화학물질은 이온주입, 확산 등의 공정에서 광범위하게 사용되고 있어서 삼산화비소(arsenic trioxide)와 같은 비소 포함 부산물이 반응기 표면에 침착될 수 있다. 반응기를 수리하거나 정비하는 근로자들에게 이러한 부산물이 호흡기나 피부를 통해서 침투될 수 있다¹⁵⁾.

4) 금속증착(Metallization)

금속증착은 실리콘 웨이퍼 위에 전도성 금속(알루미늄, 은, 니켈, 금, 크롬, 티타늄 등)을 증착하여 회로의 각

부분을 전기적으로 연결하는 배선공정이다. 금속을 증착하기 전에 강산인 황산, 과산화수소나 불산으로 웨이퍼에 형성된 불필요한 자연 산화막이나 유기물을 제거한다. 금속을 웨이퍼 위에 증착하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 하나는 플라즈마에 의해 생성된 이온이 타겟 금속판에 충격을 가하여 떨어져 나온 금속이 웨이퍼에 증착하도록 하는 스퍼터링(sputtering)이고 다른 하나는 증착하고자 하는 금속재료에 전자빔(e-beam)을 쏘거나 고열을 가하여 금속을 증발시키고 그 증발된 금속이 기판에 증착되는 증발법 등이 있다. 이러한 방법은 화학반응을 수반하지 않기 때문에 PVD(Physical Vapor Deposition)라고도 한다. 금속증착은 고압(10 kV)과 고전류(300 Å)를 이용하기 때문에 인터락 장치가 설치되어야 한다. 금속증착 공정은 정상작업보다는 정비작업을 할 때 유해요인에 노출될 가능성이 크다. 진공 챔버를 세척할 때 안쪽에 증착된 금속을 긁어내거나, 화학물질로 닦아내거나, 모래로 샌딩해야 하는데 세척방법에 따라 여러 금속과 세척제에 노출될 가능성이 있다⁷⁾.

결론 및 제한점

본 연구는 외국에서 주로 2000년 이전에 보고된 문헌을 바탕으로 실리콘 웨이퍼 가공공정의 원리와 각 공정에 발생될 수 있는 유해인자를 정리하고 고찰한 것이다. 반도체 공정기술은 매우 빠르게 변화하고 있기 때문에 본 연구결과를 유해인자 노출평가의 근거로 활용할 때는 고려해야 할 몇 가지 한계점이 있다. 첫째, 본 연구에서 정리한 공정 원리와 기술, 공정에서 사용되는 화학물질과 작업방법 등은 현재와 다를 수 있다. 예로써 웨이퍼 직경은 계속 커지고 있다. 1960년대 1.3~2.25 인치, 1970~1980년 후반 2.25~5인치, 1980년대 후반~1990년대 후반 5~12인치¹³⁾ 그리고 최근에는 우리나라에서도 12인치를 생산하는 공정이 가동되고 있다¹⁶⁾. 웨이퍼 직경이 커지면 무게 때문에 수동으로 취급하기 어려워지고 따라서 자동화 공정이 늘어나게 된다. 과거 직경이 작은 웨이퍼를 생산하는 데에 활용했던 공정, 화학물질, 수동 작업방법 등이 없어진 경우가 많다. 따라서 연구 결과를 과거 또는 현재 노출평가를 수행하는데 활용할 경우에는 생산 시기에 따른 공정, 작업, 제품과 화학물질의 취급방법 등에 대한 변화 등을 추가 조사해서 비교하여야 한다. 둘째, 본 연구에서는 공정 원리를 근거로 사용하는 화학물질과 발생 가능한 유해인자를 정리하였기 때문에 공정의 운전, 정비 등 직무특성으로 인한 유해인자 노출특성과 그 차이는 고찰하지 않았다. 구체적으로 노출수준을 추정하고자 할 경우는 공정 및 직무 특성을 조사해야 한다. 향후에 웨이퍼 가공공정 및 직무별로 보고된 유해인자 측

정 혹은 노출평가 결과를 고찰하는 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

요 약

목적: 최근 반도체 근로자의 암 등 만성적인 건강장해가 사회문제화되고 있으나 이들이 일했던 공정과 노출될 수 있었던 유해인자에 대한 보고가 없었다. 따라서 반도체 산업 중 웨이퍼 가공 공정을 대상으로 공정 원리, 각 공정에서 사용하거나 발생될 수 있는 화학물질과 주요 유해인자를 정리하였다.

방법: 산업보건학적인 측면에서 웨이퍼 가공 공정을 설명한 문헌과 논문을 정리하였다. 반도체 산업을 크게 웨이퍼 제조, 웨이퍼 가공(fab 공정), 칩 조립(패키징)으로 구분하여 각각 공정에 대해 간단히 기술하였고, 이 중 특히 화학물질을 많이 사용하는 웨이퍼 가공 공정에 대한 설명과 노출될 수 있는 유해인자를 고찰하였다.

결과: 웨이퍼 가공 공정은 웨이퍼 산화(oxidation)→감광액 도포(photoresist application)→노광(photo exposure)→현상(developing)→식각(etching)→스트리핑(striping)→이온주입(ion implantation)→박막증착(thin film)→금속증착(metallization) 등으로 이루어져 있다. 대부분의 공정에서 근로자의 건강에 장애를 줄 수 있는 화학물질을 사용하거나 물리적 유해인자를 유발하는 장치를 사용한다. 특히 웨이퍼 가공 공정별로 화학물질 교체, 장비 기계 교환 및 정비를 담당하는 정비 작업자의 유해인자 노출은 위험한 수준인 것으로 알려져 있다. 공정 특성상 웨이퍼 가공은 수많은 유해화학물질을 사용해야 하므로 화학물질에 대한 노출가능성은 일반적이다. 또한 일부 공정에서는 자외선(포토), 라디오파(플라즈마 식각, 금속증착 등), 엑스레이(이온주입) 등의 물리적 유해인자도 발생되므로 이에 대한 노출위험도 존재한다.

결론: 웨이퍼 가공 공정 근로자에게서 보고된 건강장해가 직무와 연관이 있는지 규명하기 위해서는 무엇보다 공정을 명확하게 이해하고 고찰해야 한다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 연구재단 소규모 연구회 지원사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) SisaIN 173, pp 39. 2011. Available: 산재보상법, 47년간 '제자리걸음' <http://www.sisainlive.com/news/articleView.html?idxno=9224> [cited 1 February 2011].
- 2) LaDou J, Bailar JC. Cancer and reproductive risks in

- the semiconductor industry. *Int J Occup Environ Health* 2007;13:376-85.
- 3) Vågerö D, Olin R. Incidence of cancer in the electronics industry: using the new Swedish cancer environment registry as a screening instrument. *Br J Ind Med* 1983;40:188-92.
 - 4) Elliott RC, Jones JR, McElvenny DM, Pennington MJ, Northage C, Clegg TA, Clarke SD, Hodgson JT, Osman J. Spontaneous abortion in the British semiconductor industry: An HSE investigation. *Am J Ind Med* 1999;36:557-72.
 - 5) Correa A, Gray RH, Cohen R, Rothman N, Shah F, Seacat H, Corn M. Ethylene glycol ethers and risks of spontaneous abortion and subfertility. *Am J Epidemiol* 1996;143:707-17.
 - 6) Wald PH, Jones JR. Semiconductor manufacturing: an introduction to processes and hazards. *Am J Ind Med* 1987;11:203-21.
 - 7) Stewart J EK. Electronics: Semiconductor manufacturing. Industrial hygiene aspects of plant operations. John Wiley and Sons Ltd. New York. 1985. pp 439-63.
 - 8) Chelton CF, Glowatz M, Mosovsky JA. Chemical hazards in the semiconductor industry. *Ieee T Educ* 1991; 34:269-88.
 - 9) Baldwin DG, King BW, Scarpace LP. Ion Implanters - Chemical and radiation safety. *Solid State Technol* 1988;31:99-105.
 - 10) Cox J RD. LSI semiconductor manufacturing. John Wiley and Sons. Ltd. New York 1984. pp 442-88.
 - 11) Hawkinson TE KD. Chemical hazards in semiconductor operations. Semiconductor safety handbook: safety and health in the semiconductor industry. William Andrew Publishing/Noyes New York. 1998. pp 163-79.
 - 12) Harrison M. Semiconductor manufacturing hazards, Clinical Principles of environmental health. Williams and Wilkins. Baltimore, Maryland. 1992. pp 472-504.
 - 13) Herrick RF, Stewart JH, Blicharz D, Beall C, Bender T, Cheng H, Matthews R, Sathiakumar N, Delzell E. Exposure assessment for retrospective follow-up studies of semiconductor- and storage device-manufacturing workers. *J Occup Environ Med* 2005;47:983-95.
 - 14) Ungers LJ, Jones JH. Industrial hygiene and control technology assessment of ion implantation operation. *Am Ind Hyg Assoc J* 1986;47:607-14.
 - 15) Chou WC, Chio CP, Liao CM. Assessing airborne PM-bound arsenic exposure risk in semiconductor manufacturing facilities. *J Hazard Mater* 2009;167:976-86.
 - 16) Park D, Yang H, Jeong J, Ha K, Choi S, Kim C, Yoon C, Park D, Paek D. A comprehensive review of arsenic levels in the semiconductor manufacturing industry. *Ann Occup Hyg* 2010; 54:1-11.