



2017년 화학물질
위험성평가 보고서

화학사고 예방 및 원인규명을 위한 반도체 증착공정 원료물질의 열안정성

- *TEMAZ, TMA, TDMAS, $TiCl_4$* -

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



반도체 증착공정 원료물질의 열안정성

요 약 문

본 위험성평가는 반도체 증착공정 원료물질인 TEMAZ, TMA, TDMAS, $TiCl_4$ 에 대한 열안정성 평가를 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실시하고, 그 결과를 기술자료 등으로 관련 사업장 등에 보급함으로써 반도체 제조 증착공정의 후처리 과정에서 발생할 수 있는 화학사고 예방에 기여하고자 실시하였다.

육안관찰 결과 각 원료물질의 공기 노출 시 산화반응 등으로 인한 화재·폭발 등의 위험성은 TMA, $TiCl_4$, TEMAZ, TDMAS 순으로 관찰되었다.

질소분위기에서 TEMAZ의 발열개시온도는 bomb 내부압력 2.5 bar(절대압)에서 약 175 °C로 나타났으며, 200 °C 부근에서부터는 급격한 발열과 압력상승이 발생하는 것으로 나타났다. 또한 발열개시 이후 자기발열에 의한 최종온도 및 압력은 각각 372 °C와 174 bar로 조사되었다. 공기분위기에서 TEMAZ의 발열개시는 공기 접촉과 동시에 발생되고 산화반응에 의하여 생성된 가스에 의하여 초기 압력상승(약 3.5 bar)이 발생하는 것으로 나타났다. 또한 190 °C 부근에서부터는 미 산화된 TEMAZ의 분해 및 산화반응의 생성물인 산화 지르코늄(ZrO_2)과 수산화물($Zr-OH$)의 분해에 의하여 최종압력 17.5 bar까지 급격한 압력상승이 발생하는 것을 알 수 있었다.

질소분위기에서 TMA의 발열개시온도는 bomb 내부압력 13 bar에서 205 °C로 측정되었으며, 약 230 °C 이후부터 온도 및 압력상승 속도가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 또한 발열개시 이후 자기발열에 의한 최종온도 및 압력은 각각 300 °C와 154 bar로 조사되었다.

질소분위기에서 TDMAS의 발열개시는 시료의 끓는점 부근인 약 155 °C에서 13 J/g으로 약하게 나타났으며, 이후 약 320 °C에서부터 분해로 보이는 강한 발열이 발생하는 것으로 나타났다. 또한 밀폐공간에서 TDMAS의 끓는점 약 170 °C에서의 증기압은 약 2.2 bar(절대압)로 측정되었다.

질소분위기에서 $TiCl_4$ 의 발열개시온도는 시차주사열량계(DSC)의 실험결과로부터 약 280 °C로 추정할 수 있었으며, 이는 $TiCl_4$ 의 분해에 의한 발열현상으로 판단되었다. 또한 밀폐

공간에서 TiCl_4 의 끓는점 약 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 증기압은 약 2.7 bar (절대압)로 나타났다.

열안정성 실험결과로부터 밀폐공간에서 TEMAZ, TMA, TDMAS, TiCl_4 의 안전운전온도는 안전을 및 bomb 내부압력 등을 고려하여 각각 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 평가할 수 있었다.

중심어 : 반도체 증착공정, 열안정성, TEMAZ, TMA, TDMAS, TiCl_4 , 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC)

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 평가배경 및 목적	1
2. 위험성평가 범위	2
II. 반도체 제조공정의 특성	3
1. 반도체 개요	3
2. 반도체 제조공정	4
III. 실 험	31
1. 실험물질	31
2. 실험장비 및 방법	34
IV. 결과 및 고찰	41
1. TEMAZ의 열안정성	41
2. TMA의 열안정성	51
3. TDMAS의 열안정성	57
4. $TiCl_4$ 의 열안정성	59
V. 요약 및 결론	61
참고문헌	63

표 차 례

<표 2-1> 포토공정에서 사용되는 화학물질	11
<표 2-2> 식각공정에서 사용되는 화학물질	14
<표 2-3> 확산공정에서 사용되는 화학물질	17
<표 2-4> 확산공정에서 사용되는 화학물질	21
<표 3-1> TEMAZ의 물리·화학적 특성	31
<표 3-2> TMA의 물리·화학적 특성	32
<표 3-3> TDMAS의 물리·화학적 특성	33
<표 3-4> $TiCl_4$ 의 물리·화학적 특성	33
<표 3-5> 열분석 측정방법의 종류	34
<표 3-6> DSC measuring cell 사양	36
<표 3-7> 시험물질 별 시차주사열량계(DSC) 실험조건	37
<표 3-8> 열중량분석기(TGA) 사양	38
<표 3-9> 열중량분석기(TGA) 실험조건	38
<표 3-10> 가속속도열량계(ARC)의 사양	39
<표 3-11> 가속속도열량계(ARC) 실험조건	40
<표 4-1> 질소분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과 요약	42
<표 4-2> 질소분위기에서 TEMAZ의 ARC 실험결과 요약	45
<표 4-3> 공기분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과 요약	47
<표 4-4> 공기분위기에서 TEMAZ의 TGA 실험결과 요약	48
<표 4-5> 공기분위기에서 TEMAZ의 ARC 실험결과 요약	50
<표 4-6> 질소분위기에서 ARC 실험결과 요약	56

그림 차례

[그림 2-1] CCSS 계통도	4
[그림 2-2] PGS 계통도	6
[그림 2-3] BSGS 및 Gas Cabinet 계통도	6
[그림 2-4] 일반적인 트레일러 가스공급설비 계통도	7
[그림 2-5] 화학적 식각공정	13
[그림 2-6] 분류방법에 따른 증착기술	18
[그림 2-7] 전자충돌이론	22
[그림 2-8] 로렌트 힘의 원리	23
[그림 2-9] 이온주입공정을 위한 자기분석기	23
[그림 2-10] RCA 세정공정 절차도	26
[그림 2-11] 배기가스 흐름도	29
[그림 3-1] TEMAZ의 분자구조	31
[그림 3-2] Ethylmethylamine의 분자구조	31
[그림 3-3] TEMAZ의 분자구조 및 자연발화 현상	32
[그림 3-4] TDMAS의 분자구조	33
[그림 3-5] $TiCl_4$ 의 분자구조와 Clouds 발생현상	34
[그림 3-6] DSC 실험에 의한 시료의 열유속 예시	35
[그림 3-7] 시차주사열량계(DSC)	36
[그림 3-8] 열중량분석기(TGA)	37
[그림 3-9] 가속속도열량계(ARC)	39
[그림 4-1] 질소분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과	41
[그림 4-2] 질소분위기에서 시간에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력변화	42
[그림 4-3] TEMAZ의 발열구간에서 시간에 따른 온도 및 압력변화	43
[그림 4-4] 질소분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화	43

[그림 4-5] TEMAZ의 발열구간에서 온도에 따른 온도 및 압력상승속도	44
[그림 4-6] 질소분위기에서 TEMAZ의 TMR과 온도와의 관계	44
[그림 4-7] 공기분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과	47
[그림 4-8] 공기분위기에서 TEMAZ의 TGA 실험결과	48
[그림 4-9] 공기분위기에서 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력변화	49
[그림 4-10] 공기분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화	49
[그림 4-11] 공기노출에 의한 TMA의 자연발화 현상	51
[그림 4-12] 질소분위기에서 시간에 따른 TMA의 온도 및 압력 변화	52
[그림 4-13] TMA의 발열구간에서 시간에 따른 온도 및 압력 변화	52
[그림 4-14] TMA의 분자구조	53
[그림 4-15] TMA의 발열구간에서 온도에 따른 온도 및 압력 상승속도	53
[그림 4-16] TMA의 phi factor가 적용된 시간경과에 따른 온도 및 압력 변화	54
[그림 4-17] 질소분위기에서 TMA의 TMR과 온도와의 관계	55
[그림 4-18] 질소분위기에서 TMA의 예측된 TMR과 온도와의 관계	56
[그림 4-19] 질소분위기에서 TDMAS의 시간에 따른 온도 및 압력 변화	57
[그림 4-20] 질소분위기에서 TDMAS의 DSC 실험결과	58
[그림 4-21] 질소분위기에서 $TiCl_4$ 의 시간에 따른 온도 및 압력 변화	59
[그림 4-22] 질소분위기에서 $TiCl_4$ 의 DSC 실험결과	60

I. 서 론

1. 평가배경 및 목적

2015 .3. 18.(수) 17:30 경기도 소재 ○○○(주)의 ○○동 1층 반도체 연구설비 중 Diffusion 공정(반도체에 지르코늄 증착) Atomic Layer Deposition 배기라인에 ‘반응 부산물인 산화지르코늄(ZrO_2)과 TEMAZ(Tetrakis ethylmethylamino Zirconium), TMA(Trimethyl Aluminium), 오존(O_3)등 미반응 물질’ 그리고 ‘퇴적되어 있는 분체’를 제거하여 운송 효율을 높이고자 히트레이싱(현장 용어: Heater Jacket) 공법을 이용하여 배관 온도를 올리던 중 진공펌프 후단의 신축배관(벨로우즈 타입)이 과열되면서 가스와 분체가 누출되어 1층 및 2층 클린룸에서 작업 중이던 근로자 21명이 두통 등을 호소하여 병원에서 진찰을 받은 사고가 발생하였다. 사고발생원인은 배관막힘 현상이 발생한 배관 내부로 공기가 유입된 경우와 유입되지 않는 경우를 가정하여 추정되었다. 우선, 배관 내부로 공기가 유입된 경우의 사고발생원인은 미 반응물인 TEMAZ와 반응부산물인 지르코늄 산화물에 의하여 배관막힘 현상이 있는 배관 내부에 진공펌프 흡입측의 틈새 등으로 외부 공기의 유입과 히터 자켓으로 배관의 가열($200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$)로 인하여 미 반응물인 TEMAZ의 산화반응으로 생성되는 가스의 팽창과 미 산화된 TEMAZ와 지르코늄 산화물의 분해에 의하여 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되어 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 과열이 발생된 것으로 추정되어졌다. 또한 배관 내부로 공기가 유입되지 않은 경우의 사고발생원인은 배관막힘 현상이 있는 배관을 히터 자켓으로 가열($200\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$) 함으로써 미 반응물인 TEMAZ의 분해로 생성되는 가스의 팽창으로 배관 내부에 과압이 발생되고 상대적으로 약한 벨로우즈의 취약부분에서 과열이 발생된 것으로 추정되어졌다.

본 위험성평가는 반도체 증착공정에서 사용되는 원료물질인 TEMAZ(Tetrakis ethylmethylamino Zirconium), TMA(Trimethyl aluminium), TDMAS[Tris(dimethylamino) silane], $TiCl_4$ (Titanium tetrachloride)에 대한 열안정성을 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC), 열중량분석기(Thermogravimetric Analysis, TGA), 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)를 이용하여 평가한 결과를 기술자료로 생산하여 관련 사업장 등에 보급함으로써 반도체 제조 증착공정의 후처리 과정에서 발생할 수 있는 화학사고 예방에 기여하고자 실시하였다.

2. 위험성평가 범위

반도체 증착공정 원료물질의 열안정성 평가는 TEMAZ, TMA, TDMAS, $TiCl_4$ 물질에 대한 분해개시온도, 분해에 따른 압력상승 등의 위험성을 각 물질의 특성을 고려하여 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 수행하였다.

TEMAZ의 열안정성은 질소분위기와 공기분위기에서 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 공기접촉 유무와 온도 따른 열적 위험성을 평가하였으며, TMA의 열안정성은 공기와 접촉시 자연발화하는 특성을 고려하여 가속속도열량계를 이용하여 질소분위기에서 평가를 수행하였다. 또한 TDMAS와 $TiCl_4$ 는 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 질소분위기에서 열안정성 평가를 실시하였으나, 해당물질의 분해개시온도 전에 발생한 끓는점에 의한 잠열(latent heat)로 온도상승이 이루어지지 않아 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 질소분위기에서 열안정성 평가를 수행하였다.

II. 반도체 제조공정의 특성

1. 반도체 개요

반도체산업은 20세기 중반 발전된 기술로 전자, 통신, 정보사업 부문과 함께 두드러진 발전과 성장을 기록하고 있는 산업으로 정보화 사회 진입과 첨단산업 발전의 핵심요소일 뿐만 아니라 재래산업의 생산성 향상과 고부가가치화를 위한 필수적인 요소부품으로서 그 수요가 급속히 확대, 다양화되고 있다. 반면 막대한 설비투자가 요구되며, 기술자체의 개발에도 많은 연구개발 투자가 소요되어 매출액 대비 연구개발 투자가 타산업보다 현저히 높은 특징을 가지는데 이것은 반도체 자체가 그 제조과정이 아주 민감한 제품이기 때문이다. 또한 기술혁신의 속도가 빠르며 제품의 수명 주기가 타 산업에 비해 매우 짧은 특성을 가지고 있다.

물질을 분류할 때 여러 방법이 있을 수 있다. 즉, 유기물, 무기물, 금속으로 분류할 수 있고 고체, 액체, 기체로 분류할 수 있다. 그러나, 물질을 전기적 특성으로 분류할 경우 도체와 절연체로 크게 나눌 수 있다. 도체는 전기를 잘 통하는 물질로서 주로 금속이고 절연체는 전기가 통하지 않는 물질로 유리, 고무, 플라스틱 등을 들 수 있다. 여기서, 반도체는 어떤 조건에서는 도체에 가까운 성질을 다른 조건에서는 절연체에 가까운 성질을 나타내는 물질이라 볼 수 있다.

반도체는 다이오드, 트랜지스터, 집적회로(IC: Integrated Circuit) 등 여러 가지가 있는데 전자제품을 만드는 기본 요소가 된다고 해서 보통 반도체 소자라고 부른다. 다이오드(Diode)는 가장 간단한 반도체 소자로 P - N접합으로 되어있고 교류를 직류로 바꾼다거나 전파에서 소리를 끄집어내는 검파 작용을 한다. 트랜지스터는 P - N - P 또는 N - P - N 식이 있으며 작은 신호를 크게 하는 증폭작용을 한다. 이러한 개별 소자와는 달리 소자들을 모아 놓은 집적회로는 저장 또는 기억과 연산의 역할을 한다. 트랜지스터나 다이오드를 개별소자라고 부르는 것에 비해 소자들을 모은 반도체를 집적회로라고 한다. 집적회로는 플레너(Planar) 기술이 개발된 이래 눈부시게 발전하였다. 플레너 기술이란 웨이퍼라고 하는 평평한 반도체판 표면에 트랜지스터 등의 소자를 새겨 넣는 것을 말한다. 이 집적회로 기술에는 사진기술이 밀접하게 연관되어 있다. 인화지에 해당하는 웨이퍼 위에 필름 역할을 하는 마스크를 놓고 빛 대신 자외선을

뛰어 아주 정밀하고 복잡한 회로를 새겨 넣는 것이다. 이러한 집적회로는 정보의 저장과 연산 등의 역할을 한다.

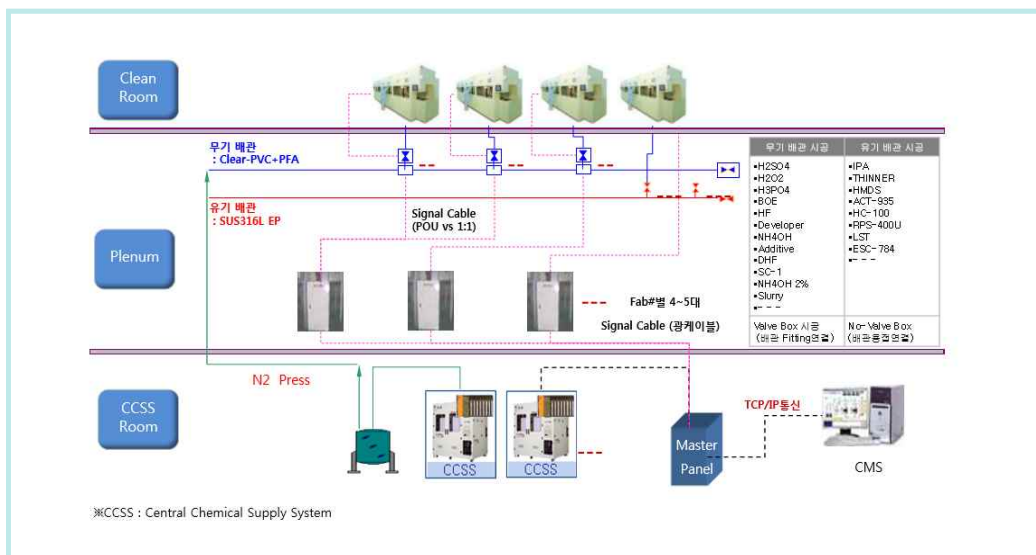
2. 반도체 제조공정

반도체를 제조하기 위해서는 수없이 많은 화학물질을 사용하게 되는데 화학물질을 공급하는 공급설비, 반도체를 생산하는 클린룸 FAB설비와 반도체 제조공정에서 사용 후 생성된 반응 부산물과 미 반응 물질을 처리하는 처리설비로 나뉜다.

1) 화학물질 공급설비

(1) 화학물질 중앙 공급시스템(CCSS : Central Chemical Supply System)

화학물질 중앙 공급 시스템(CCSS : Central Chemical Supply System)은 반도체를 생산하는 클린룸 펌(FAB)설비의 주요 공정에 필수적인 화학물질을 중앙 관리 통제 하에 최종 여과, 정압, 정속 유량 제어를 통해 안전하고 안정적으로 자동 공급하는 시스템을 말한다. [그림 2-1]은 일반적인 CCSS계통도를 나타낸다.



[그림 2-1] CCSS 계통도

(2) 화학약품 중앙 공급 장치

화학약품 중앙 공급 장치는 반도체를 생산하는 클린룸 펌(FAB)설비의 주요 공정에 필수적인 질산, 황산, 불산 등과 같은 액상의 화학약품을 중앙 관리 통제 하에 최종 여과, 정압, 정속 유량 제어를 통해 안전하고 안정적으로 자동 공급하는 장치를 말한다.

(3) 혼합 화학물질 중앙 공급시스템(Mixing CCSS)

혼합 화학물질 중앙 공급시스템(Mixing CCSS)은 2개 이상의 화학물질 및 초 순수(UPW : Ultra Pure Water)를 일정 농도로 제조하고 혼합(Mixing)하여 공급하는 시스템을 말한다.

(4) ACQC(Automatic Clean Quick Coupler)공급 시스템

ACQC공급시스템은 고 순도 화학물질을 탱크로리(Tank Lorry)로부터 저장조(Storage Tank)까지 오염 없이 안전하게 공급해주는 시스템이다. 주로 사용량이 많은 화학물질 위주로 적용하며 탱크로리의 화학물질을 장비 내부의 ACQC를 거쳐서 저장조에 충전시킨 후 ACQC 시스템 내부의 최종 필터(Final Filter)를 거쳐서 화학물질을 공급한다.

(5) 슬러리 공급시스템(Slurry System)

슬러리 시스템(Slurry System)은 연마공정(CMP:Chemical Mechanical Polishing)에 연마제(Slurry:SiO₂+KOH)를 중앙 공급하는 장비이다.

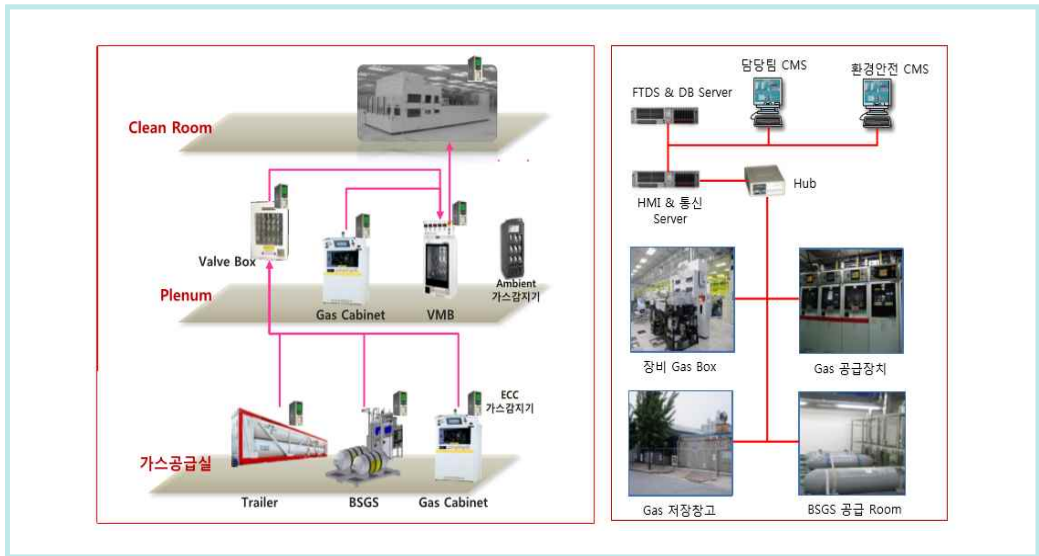
(6) 공정가스 공급시스템(PGS:Process Gas System)

공정가스 공급시스템(PGS:Process Gas System)은 생산 공정가스(Gas)의 원활한 공급을 위한 가스공급 설비 및 누출(Leak)을 조기 감지하는 가스감지기가 설치되어 유지·관리되고 있다. [그림 2-2]은 일반적인 공정가스 공급시스템계통도를 나타낸다.

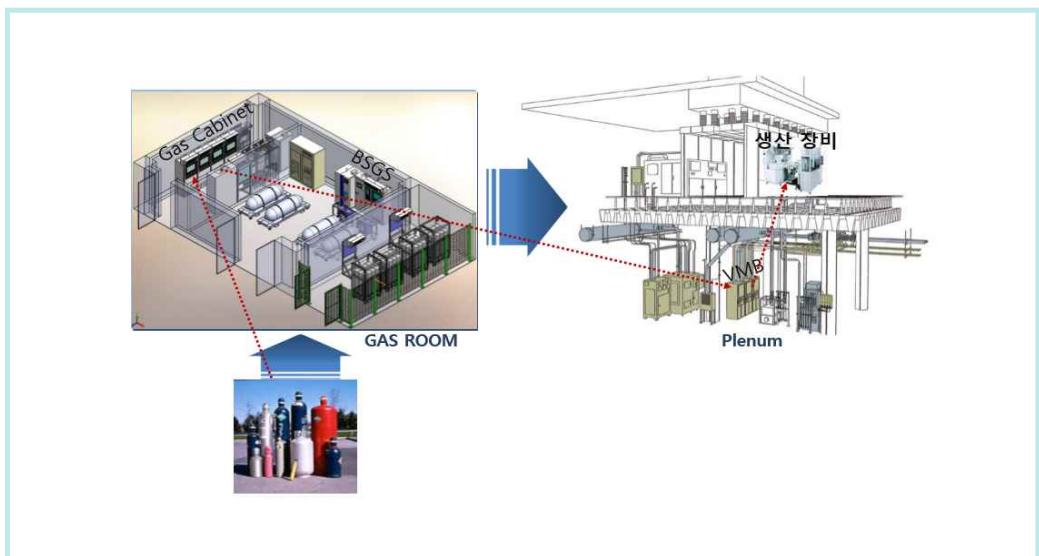
(7) BSGS와 가스 캐비닛(Gas Cabinet)가스 공급 설비 계통도

가스실(Gas Room)에 벌크 특수 가스 공급 시스템(BSGS:Bulk Specialty Gas Supply)과

가스 캐비닛(Gas Cabinet)을 통해 공급된 가스는 플레넘(Plenum)에 설치된 분배장치(VMB:Valve Manifold Box)에서 클린룸에 있는 생산 장비로 공급된다. [그림2-3]은 일반적인 BSGS와 가스 캐비닛 가스 공급 설비 계통도를 나타낸다.



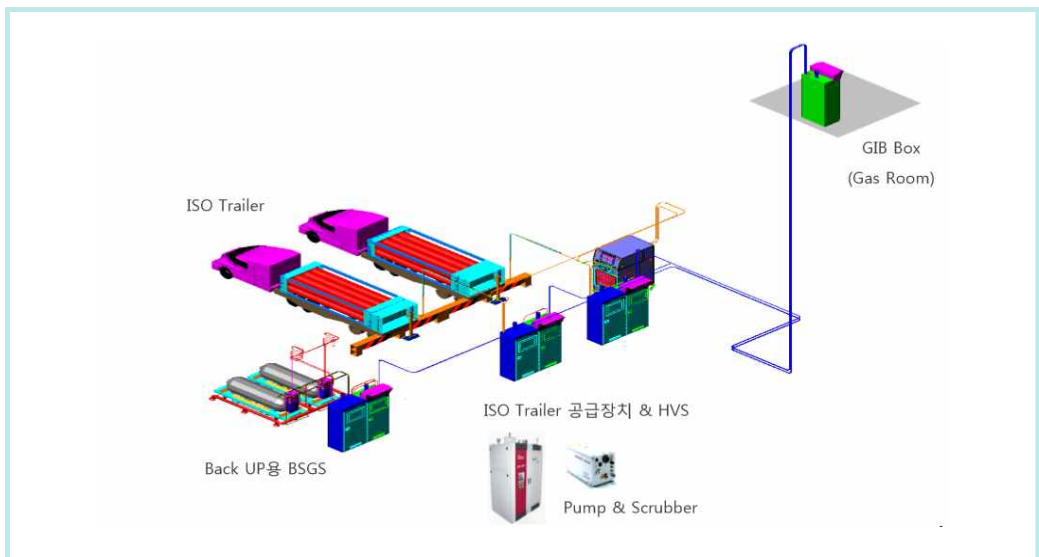
[그림 2-2] PGS 계통도



[그림 2-3] BSGS 및 Gas Cabinet 계통도

(8) 트레일러(Trailer) 가스 공급 설비

외곽 공급실 트레일러(Trailer)에서 가스실(Gas Room)의 GIB를 통해 공급된 가스는 플레넘(Plenum)에 설치된 분배장치(VMB : Valve Manifold Box)에서 클린룸에 있는 생산 장비로 공급된다. [그림 2-4]는 일반적인 트레일러(Trailer) 가스 공급 설비 계통도를 나타낸다.



[그림 2-4] 일반적인 트레일러 가스공급설비 계통도

(9) ISO 튜브 트레일러(Tube Trailer)

ISO 튜브 트레일러(Tube Trailer)는 클린룸(Clean Room)에 한 개 이상의 생산설비에 가스를 공급하기 위해 차량의 트레일러로부터 대용량의 가스를 안전 하고 지속적으로 공급하기 위해 플레넘(Plenum)에 설치된 분배장치(VMB:Valve Manifold Box)에서 클린룸에 있는 생산 장비로 공급된다.

(10) 벌크 특수 가스 공급(BSGS: Bulk Specialty Gas Supply)시스템

벌크 특수 가스 공급(BSGS: Bulk Specialty Gas Supply)시스템은 제조 공정에서 사용하는 특수가스를 ‘Y’실린더(Cylinder)로부터 공급 받아 대용량의 가스를 안전 하고 지속적으로

로 공급하기 위해 플레넘(Plenum)에 설치된 분배장치(VMB:Valve Manifold Box)에서 클린룸에 있는 생산 장비로 공급된다.

(11) 가스 캐비닛(Gas Cabinet)공급 시스템

가스 캐비닛(Gas Cabinet)공급 시스템은 제조 공정에서 사용하는 위험성이 높은 가스가 충전된 특수 가스 실린더(Specialty Gas Cylinder)를 안전하게 보관하고 일정 압력으로 일정량의 가스를 공급하기 위해 플레넘(Plenum)에 설치된 분배장치(VMB:Valve Manifold Box)에서 클린룸에 있는 생산 장비로 공급된다.

(12) VMB(Valve Manifold Box)공급 시스템

VMB(Valve Manifold Box)공급 시스템은 제조 공정에서 사용하는 가스(Gas)를 공급 설비로부터 공급받아 시스템 내부에서 일정 압력으로 일정량 분배하여, 클린룸에 있는 생산 장비로 공급한다.

2) 반도체 팹(FAB)제조공정

(1) 포토(Photolithography)공정

웨이퍼에 회로패턴을 형성시키는 공정을 포토(photolithography)공정이라 한다. 포토공정에서는 반도체 웨이퍼에 감광 성질을 가지고 있는 감광액 (PR:Photoresist)을 도포한 후, 마스크 패턴을 올려놓고 자외선(UV:Ultraviolet) 등의 빛을 조사(노광)하여 회로를 구성한다. 용매, 감광액수지, 감광성 물질로 구성되어 있다. 용매(solvent)는 감광액을 보관하기 위해 외부 빛의 노출을 방지하고자 사용하는 액체이며, 빛을 흡수하기 때문에 노광 전에 반드시 제거해야 감광액이 빛에 반응할 수 있다. 수지(resin)는 중합(polymer)결합으로 이루어진 물질이다. 감광성 물질(PAC:Photoactive Compound)는 빛에 반응하는 화합물로 크게 포지형(Positive PR)과 네가형(Negative PR)로 나뉘어진다. 포지형(Positive PR)은 감광성 물질(PAC)이 반응 주체 역할을 하여 빛을 받았을 때 중합(Polymer) 결합을 잘게 잘라준다. 네가형(Negative PR)은 감광성 물질(PAC)이 반응 촉매 역할을 하여 빛을 받았을 때 기존의 입자를 뭉치게 하여 덩치가 커지도록 한다. 이를 통해 남은(작은) 입자를 현상액으

로 제거해 패턴을 형성하는 것이 포토 공정의 현상(Develop)과정이다.

포토 공정은 다음과 같은 6단계의 과정을 거치게 된다.

① 표면준비(Surface Preparation)

포토공정에 앞서 웨이퍼세정(Wafer Cleaning), 탈수건조(Dehydration Baking), 웨이퍼프라임(Wafer Prime)과 같은 3가지 과정을 진행한다. 수분이 기름 성분인 감광액과의 접촉을 방해하기 때문에 탈수건조(Dehydration Baking)는 수분 제거를 위해 진행한다. 그렇기 때문에 수분을 제거하는 탈수건조(Dehydration Baking)과정이 필수적이다. 웨이퍼프라임(Wafer Prime)은 감광액과 기판의 접착성을 향상시키기 위해 계면활성제를 도포해주는 과정이다.

② 스핀 코팅(Spin Coating)

스핀 코팅(Spin Coating)과정은 감광액(PR)을 도포하는 과정으로 필요한 두께의 감광막을 웨이퍼 전체에 균일하게 형성하는 것이다. 스핀 코팅(Spin Coating)에서 감광액(PR)의 두께와 균일성에 영향을 주는 요인들은 점성이 낮을수록 두께는 얇아지고 스핀(Spin) 속도가 빠를수록 두께는 얇아진다. 이런 스핀 코팅(Spin Coating)은 스핀(Spin)하는 회전력에 의해 웨이퍼 가장 자리에 엣지비드(Edge Bead)가 발생하게 되고 엣지비드(Edge Bead) 때문에 사이공간이 불균형하게 형성되어 마스크(Mask)를 제대로 감광액(PR)에 부착할 수 없게 하는 단점이 있다.

③ 소프트베이킹(Soft Bake)

소프트베이킹(Soft Bake)과정은 도포한 감광액(PR)과 함께 남아있는 용매(Solvent)를 제거하는 공정이다. 소프트베이킹(Soft Bake)방식은 크게 2가지가 있는데 오븐(Oven) 방식과 핫플레이트(Hot Plate) 방식이 있다. 양산성, 열손실, 균일성 등이 오븐 보다 핫플레이트 방식이 더 효율적이라 핫플레이트 방식이 더 많이 사용되고 있다.

④ 정렬과 노광(Alignment & Exposure)

정렬(Alignment)은 마스크 층(Mask layer)간 패턴을 정확한 위치에 맞추는 작업이다. 그리고 노광(Exposure)은 감광막에 빛을 발사하여 패턴이 형성되도록 하기 위한 과정이다. 원하는 패턴의 마스크(Mask)를 기판과 정렬하고 빛을 발사함으로써 패턴이 형성된다. 광노광에서는 광원으로 주로 자외선(UV)을 사용하며, 방사 노광에서는 X-선, 전자빔, 이온

빔, 감마선을 사용한다. 노광은 조사방식에 따라 스캐너(Scanner)방식과 스텝퍼(Stepper)방식과 같이 2가지 방식으로 나누어진다. 스캐너는 마스크와 노광 장비가 천천히 지나가면서 선 단위로 프린팅하는 방식이고 스텝퍼는 면 단위로 하나씩 프린팅 해가는 방식이다. 선 단위로 프린팅하는 방식이 더 안정적이다.

⑤ 노광 후 베이킹(PEB:Post Exposure Bake)

이 과정은 노광(Exposure) 후 현상(Develop)전에 100℃이상 감광액(PR)을 가열, 건조시키는 과정이다. 이는 감광액에 함유되어 있는 빛 반응 화합물(PAC)를 확산시켜 감광액 표면의 사이사이 공간을 채워 표면을 매끄럽게 해주는 공정이다.

⑥ 현상(Develop)

현상액을 이용하여 필요한 부분과 필요 없는 부분을 구분하여 패턴을 구현하기 위해 일정 부위의 감광액을 제거하는 공정이다. 현상공정은 감광성 물질(PAC)가 반응 주체 역할을 하는 포지형(Positive PR)과 감광성 물질(PAC)가 반응 촉매 역할을 하는 네가형(Negative PR)이 있다. 노광 후 남은 작은 입자를 현상액으로 제거해 패턴을 형성하는 것이 포토 공정의 현상(Develop)과정이다. 현상 후 마스크(Mask) 모양의 패턴 형성하는 포지형(Positive)과 빛에 노출된 모양의 패턴을 형성하는 네가형(Negative)이 있다.

포토공정에서는 웨이퍼에 회로패턴을 형성하기 위해 감광제를 비롯하여 현상액(Developer), 희석제(Thinner), 밀착 향상제(Adhesion Promotor) 등을 사용하고 있다. <표 2-1>은 포토공정에서 사용하고 있는 대표적인 물질이다. 한편 <표 2-1>에는 제시되어 있지 않지만 웨이퍼와 감광제간의 밀착성을 향상시키기 위해 밀착 향상제를 사용하는데 주로 헥사메틸디실라잔(HMDS:Hexamethyldisioxane)이 사용되고 있다. 이와 같이 포토공정에서는 유기용제가 함유된 감광제를 비롯하여 현상액, 희석제 등 많은 유기화합물이 사용되고 있으며 이들 물질을 웨이퍼에 고르게 도포하기 위해 웨이퍼를 회전시키면서 도포한다. 따라서 도포과정에서 휘발성 유기화합물이 발생될 수 있다. 그리고 감광제를 도포한 후 웨이퍼와의 결합을 강화하고 과량의 용제를 제거하기 위한 가열(bake) 단계가 있는데 이때에도 휘발성 유기화합물이 발생될 수 있다. 한편 회로패턴을 구성하기 위해 감광제에 자외선(UV)등의 빛에너지로 조사하는 단계가 있는데 감광성 성분의 경우 빛이 조사되면 구조적으로 변화를 일으키는 특성이 있으며 이 과정에서 부산물이 발생될 수 있고 발생되는 부산물은 감광성 성분 등 감광제의 구성

성분에 따라 차이가 있다. 현재까지 많이 알려진 감광성 물질인 디아조나프토퀴논(DNQ: Diazo naphthoquinone)의 경우 방향족 구조를 가지고 있고, 수지 성분으로 많이 사용되고 있는 노 보락수지의 경우도 페놀(크레졸)-포름알데히드 중합체로 역시 방향족 구조를 가지고 있다. 따라서 이들 성분들은 빛에 의해 분해될 경우 방향족 화합물이 생성될 수 있다.

<표 2-1> 포토공정에서 사용되는 화학물질

수지(Resin)	용매(Solvent)	현상액(Developer)
Acrylate polymer	2-Ethoxyethanol	Aliphatic hydrocarbons
Cyclized polyisoprene	2-Heptanone	Ethyl ethoxypropionate
Hydrogensiloxane polymer	2-Methoxy-1-propanol	Gamma-Butyrolactone
Novolak resin	2-Methoxy-1-propyl acetate	N-Methyl-2-pyrrolidone
Polyhydroxystyrene derivative	Cresol Cyclohexanone	PGMEA
Polymethacrylate derivative	Ethyl benzene	Polyamide acid
Polyvinylphenol derivative	Ethyl lactate	Tetramethylammonium-hydroxide(TMAH)
	Gamma-Butyrolactone	Xylene
	Isopropyl alcohol	
	Methyl-2-hydroxy-isobutyrate	
	Methyl-3-methoxy-propionate	
	n-Butyl acetate	
	PGME	
	PGMEA	
	Xylene	

※ PGME: Propylene glycol monomethyl ether

PGMEA: Propylene glycol monomethyl ether acetate.

노광작업을 할 때 자외선(빛 에너지)을 이용한 노광과정에서 수지 및 감광성 물질의 분해로 인해 2차 생성물이 발생하는 것으로 알려져 있고, 감광제 성분에 함유된 유기 용제의 휘발로 인해 노출될 수 있으므로 노광장비는 밀폐형 시스템을 사용하고 환기설비를 설치하여 유해물질이 장비 외부로 발생되지 않도록 관리하여야 한다.

용액보충 및 설비보전(PM: Preventive Maintenance)작업 등을 수행하는 경우에는 호흡용 보호구를 비롯하여 보호장갑, 보호앞치마, 보안경 등을 착용하고 작업하여야 한다. 특히 배관이나 연결부위에 대한 점검 시에는 누출 사고로 인한 급성중독을 예방하기 위해 개인 보호장비를 잘 갖춘 후 작업을 수행하여야 한다. 최근 국내외 전자산업 등에서 배관이나

배관 연결부위에 대한 점검 작업 등을 수행하는 과정에서 누출 사고로 인한 급성중독 피해 사례가 보고되고 있다. 반도체 산업 등에서 현상액, 세정액 등으로 사용되는 TMAH의 피부노출로 인해 급성중독 사망사고가 발생한 사례가 있다. 따라서 설비보전(PM)작업이나 기타 점검 작업 등을 수행하는 경우 작업절차를 준수하는 등 안전하게 작업을 하여야 할 것이며, 개인보호장비를 제대로 갖춘 후 작업을 실시하여 만일에 있을 누출사고에 대비하여야 한다.

(2) 식각(Etch)공정

식각공정은 포토공정에서 구성된 회로를 완성하기 위해 불필요한 부분을 제거해주는 공정으로 습식식각과 건식식각으로 나누어 볼 수 있고 각각의 방식에 따라 사용되는 물질에 차이가 있다. 습식식각은 산 및 염기성 물질을 이용하여 식각하는 방식이고 건식식각은 반응성 가스 등을 이온화하여 식각될 표면과의 충돌 및 반응 등을 통해 식각하는 방식이다. 건식식각은 플라즈마 기체나 활성화된 기체에 의한 반응을 이용한다. 이때 건식식각은 크게 세 종류로 나뉘어진다.

① 물리적 식각공정(Physical Etching Process)

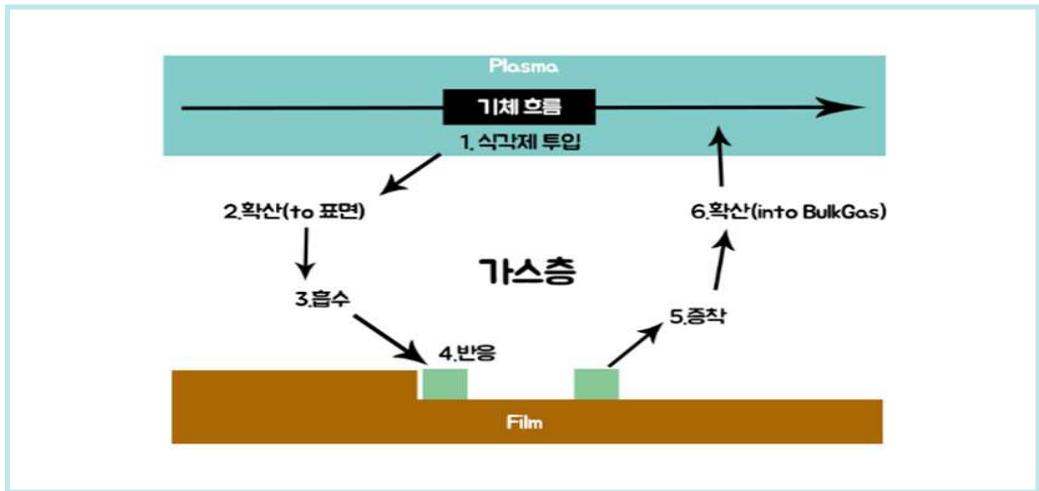
진공상태의 용기 안에 비활성기체를 채우고 타겟(Target)에 고전압을 걸어 방전시키면 이온화된 비활성 기체가 타겟(Target)에 충돌하게 되고, 이 때 타겟(Target)의 이온이 튀어나와 대상물인 기판에 증착하는 기법으로 스퍼터링(Sputtering)은 증착에서도 사용되는 기법이지만, 이와 반대로 타겟(Target) 이온이 기판에 부딪혀 기판의 이온이 튀어나와 식각(Etching)이 진행된다.

② 화학적 식각공정(Chemical Etching Process)

대상물인 기판 위로 플라즈마(Plasma)기체가 [그림 2-5]와 같이 흘러가게 하여 기체인 식각제가 기판 표면에서 반응하는 기법이다.

③ 물리화학적 식각공정(Physical Chemical Etching Process)

물리적 식각공정과 화학적 식각공정을 합한 공정으로 물리적 식각과 화학적 식각의 시너지를 얻어 식각속도가 가장 빠르다.



[그림 2-5] 화학적 식각(Etching)공정

습식식각 공정에서는 암모니아수, 불산, 과산화수소, 황산, 질산, 초산 등의 각종 산 및 염기성 물질이 사용되며, 건식식각 공정에서는 삼염화붕소, 염소, 질소, 아르곤, 황화카르보닐, 수소, 브롬화수소 등의 물질이 사용된다. 식각공정에서는 기본적으로 습식식각 및 건식식각을 위해 사용되는 무기산, 염기성 물질, 반응성 가스 등에 노출될 수 있고, 식각가스의 상호 반응 등을 통해 수소, 염화수소, 불화수소 등에도 노출될 수 있다. <표 2-2>는 식각공정에서 사용하고 있는 대표적인 물질이다.

수동으로 습식식각 작업을 수행하는 경우에는 식각조에 웨이퍼를 투입하거나 회수하는 과정에서 암모니아수, 불산, 황산 등에 노출될 수 있고, 자동으로 세척작업을 하는 경우에도 밀폐구조가 아닌 경우는 문틈 등을 통해 증기 등에 노출될 수 있다. 또한 용액을 보충하거나 점검하는 과정에서도 화학물질 노출이 있을 수 있다. 한편 설비보전(PM)작업을 위해 식각조 내부에서 작업을 할 경우 식각조 내에 잔류하고 있는 암모니아수, 불산, 황산 등과 같은 물질에 노출될 수 있고, 건식식각공정에서 부품교체, 세척 등을 위한 설비보전(PM)작업을 할 때 반응 챔버(Chamber)를 열게 되면 장비 내에 잔류하고 있는 반응가스, 부산물 등에 노출될 수 있다. 다만 건식식각 공정에서는 화학물질이 밀폐된 반응 챔버내에서 사용되기 때문에 설비보전(PM)작업이나 사고 성 누출이 아닌 경우라면 일상적인 작업과정에서 노출될 가능성은 낮다.

<표 2-2> 식각공정에서 사용되는 화학물질

습식식각(Wet etch)	건식식각(Dry etch)
Acetic acid	Ammonia
Ammonium fluoride	Argon
Ammonium hydroxide	Boron trichloride
Hydrochloric acid	Carbon monoxide
Hydrofluoric acid	Carbon tetrafluoride
Hydrogen peroxide	Carbonyl sulfide
Isopropyl alcohol	Chlorine
Nitric acid	Difluoro methane
Octyl phenol ethoxylate	Hexafluoro ethane
Phosphoric acid	Hexafluoro-1,3-butadiene
Sulfuric acid	Hydrogen
	Hydrogen bromide
	Methane
	Nitrogen
	Nitrogen trifluoride
	Octafluorocyclobutane
	Octafluorocyclopentene
	Octafluoropropane
	Ozone
	Sulfur hexafluoride
	Trifluoro methane

수동으로 습식식각 작업을 수행할 경우에는 작업 특성에 따라 적절한 호흡용보호구, 보안경, 보호의, 보호 장갑, 보호앞치마 등과 같은 개인 보호장비를 착용하고 작업을 해야 한다. 그리고 자동으로 작업이 이루어지는 경우에도 간헐적이라도 강산, 강염기성 물질 등을 직접적으로 취급하는 경우에는 위와 같은 개인보호 장비를 착용하고 작업을 해야 한다. 식각조 내부에서 설비보전(PM)작업을 실시하는 경우에는 장비 내의 잔류물질을 완전히 배출(Drain)하고, 물로 식각조를 충분히 씻어준 이후에 작업을 실시하여야 한다. 특히 배관이나 연결부위에 대한 점검 시에는 누출사고로 인한 급성중독을 예방하기 위해 개인 보호 장비를 잘 갖춘 후 작업을 수행하여야 하고, 건식식각공정에서 설비보전작업 전 장비 내의 잔류물질을 배기하고, 장비를 열 때는 물론 작업하는 동안 에도 국소배기장치를 사용하여야 잔류물질의 노출을 예방할 수 있다. 그리고 설비보전작업 시 근로자가 유해물질에 노출되는 것을 실시간으로 확인할 수 있도록 모니터링(Monitoring)을 강화할 필요가 있다. 특히 건식식각 공정은 많은 유해가스가 사용 되고 있으므로 설비보전 작업자는 유해가스에 적합한 호흡용보호구를 착용하고 작업을 하여야 한다. 그리고

배관이나 연결부위에 대한 설비보전(PM)시에는 가스누출로 인한 급성중독을 예방하기 위해 개인보호구를 잘 착용한 후 작업을 수행하여야 한다.

(3) 확산(Diffusion)공정

반도체 공정의 의미로서 확산이라 함은 전기로의 고온을 이용하여 고체 상태의 웨이퍼(Wafer) 표면에 필요한 불순물(Dopant)이나 산화 막을 웨이퍼 표면에 주입시켜 반도체 층 일부분의 전도(傳導)형태를 변화시키는 공정이다. 확산의 종류는 기체 확산과 액체 확산이 있다. 기체 확산은 분무식으로 확산이 이루어지는 모습이다. 분무기의 노출 부분은 공기에서 보다 훨씬 높은 농도의 기체를 가지고 있고 분무가 이루어지면서 노출에서 먼 부분일수록 기체의 농도가 감소한다. 액체 확산은 물위에 한 방울의 잉크가 떨어졌을 때, 확산현상에 의하여 잠시 후 모든 곳으로 잉크가 퍼져나가게 된다. 잉크의 농도는 처음에는 잉크 방울이 떨어진 곳으로 부터 멀어질수록 낮으며, 이와 같은 농도 차이에 의하여 확산이 진행되는 것이다.

확산공정은 Junction(불순물 집합), Oxidation(산화반응)과 CVD(화학기상증착)으로 크게 구별된다.

불순물 집합(Junction)공정은 불순물이 웨이퍼의 표면에서 내부로 주입된다. 확산용 튜브(Tube)내에서 불순물은 웨이퍼에 공급이 되며 공급된 불순물은 웨이퍼의 표면으로 부터 내부로 확산되어 들어간다. 증착확산이 일어날 때 불순물의 분포는 실리콘 표면에서 최대의 농도를 가지며 웨이퍼내부에 들어갈 수 록 농도가 점차 적어지는 모양으로 된다. 확산 공정에서 원하는 불순물의 농도 및 양과 확산 깊이 등은 보통 첫 번째 단계만으로는 이루어지기 어려우며 두 번째 단계에서 비로소 정확한 조절이 행하여진다.

산화(Oxidation)공정은 실리콘 웨이퍼의 표면에 산소가스 또는 산소와 수증기의 혼합체를 고온의 확산 튜브 속으로 공급하여 웨이퍼 표면에 실리콘 산화 막을 형성하는 것이다. 산화 막은 실리콘의 오염 방지와 원래 실리콘 표면의 오염물이 산화층 위로 나오는 것을 방지하는 표면 층의 부동화(Surface Passivation), 증착 불순물이 다른 표면에 닿는 것을 방지하는 확산 장벽(Diffusion Barrier)과 산화 막의 절연성으로 금속 배선이 실리콘에 닿는 것을 방지하는 표면 유전체와 같은 주요기능이 있다. 산화공정의 화학반응식은 건식은 식(2-1)과 같고, 습식은 식(2-2)와 같다.

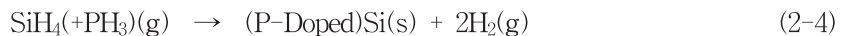


화학기상증착(CVD:Chemical Vapor Deposition)은 실리콘 기판의 성질에 변화를 주지 않으면서 눈송이가 쌓이듯 그 위에 차곡차곡 덮는 공정이다. 실리콘 산화 막을 증착시킬 때 흔히 이용되는 방법으로 저압 화학기상증착(LP CVD:Low Pressure Chemical Vapor Deposition)이 있다. 저압 화학기상증착(LP CVD)은 대기압 하에서 비교적 낮은 온도인 380℃~480℃조건에서 기상 상태의 실란(SiH_4)을 산소(O_2)로 산화시키는 방법이다.

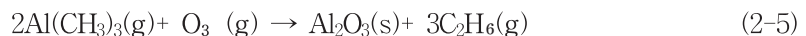
화학기상증착방법 중에서 질화증착(Nitride Deposition)공정은 산화 막을 증착시킬 때 실리콘 기판에 영향을 주지 않으면서 질화 막을 차곡차곡 덮어주는 공정이다. 디클로실란(DCS)과 암모니아 가스의 반응으로 질화 막을 얻는 공정이고 반응식은 (2-3)과 같다.



화학기상증착방법 중에서 중합증착(Poly Deposition)공정은 전하를 운반하는 전극 막으로서 실리콘 막에 인(P)의 불순물을 증착시켜 저항을 낮추어 사용하는 공정이고 반응식은 (2-4)와 같다.



화학기상증착방법 중에서 원자 층 증착(ALD:Atomic Layer Deposition)공정은 트리메틸알루미늄 (TMA:Trimethylaluminium)와 오존(O_3)를 이용하여 산화알루미늄(Al_2O_3)막을 증착하는 공정이고 반응식은 (2-5)와 같다.



확산공정에서는 고온의 전기로에서 산화 막을 형성시키고 비소, 붕소, 인 등의 불순물(dopant)을 확산시키기 위해 각종 가스 상 물질 등을 사용하고 웨이퍼 세척을 위해 무기산 등을 사용하고 있다.

<표 2-3>은 확산공정에서 사용하고 있는 대표적인 물질이다. 그리고 확산공정은 웨이퍼 표면에 산화 막 을 형성시키는 과정에서 수소, 염화수소와 같은 부산물이 발생할 수 있다. 따라서 확산공정에서 취급하는 물질은 물론 반응 부산물 등이 근로자에게 노출 가능한 유해인자라고 할 수 있다. 특히 설비보전작업을 할 때 장비내의 잔류물질을 충분히 배기하지 않은 상태에서 챔버(Chamber)를 열게 되면 챔버 내의 잔류가스가 외부로 확산되면서 근로자에게 노출될 수 있다. 다만 확산작업 시 사용되는 화학물질은 밀폐된 전기로인 반응 챔버 내에서 사용되기 때문에 유지보수 작업이나 사고 성 누출이 아닌 경우라면 일상적인 작업과정에서 노출될 가능성은 낮다.

<표 2-3> 확산공정에서 사용되는 화학물질

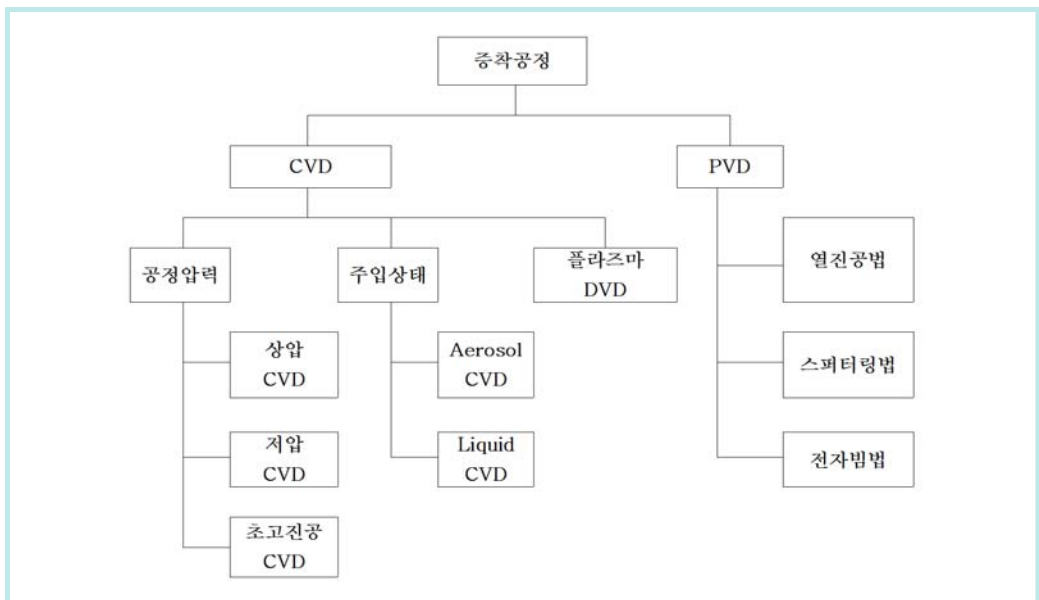
산화막형성, 열처리, 불순물확산 (Oxidation, annealing and diffusion of dopant)	웨이퍼 세척 (Wafer cleaning)
Ammonia	Acetic acid
Arsine	Ammonium fluoride
Boron tribromide	Ammonium hydroxide
Dichloro silane	Hydrofluoric acid
Fluorine	Hydrogen peroxide
Hydrogen	Nitric acid
Nitrogen	Sulfuric acid
Nitrogen monoxide	
Nitrous oxide	
Phosphine	
Phosphorus oxychloride	
Silane	
Tetrakisethylmethylaminozirconium	
Trimethylaluminium	

한편 웨이퍼 세척과정에서 사용되는 물질의 경우는 작업방법에 따라 노출될 가능성이 있다. 즉 수동으로 세척작업을 수행하는 경우에는 세척 조에 웨이퍼를 투입하거나 회수하는 과정에서 불산, 질산, 황산 등에 노출될 수 있으나 자동으로 세척작업을 수행하는 경우에는 근로자의 노출 가능성은 상대적으로 낮다고 볼 수 있다. 한편 설비보전작업 등을 위해 세척 조 내부에서 작업을 하는 경우에는 세척조 내에 잔류하고 있는 암모니아수, 불산, 황산 등과 같은 물질에 노출될 수 있다.

(4) 증착(Deposition)공정

반도체 기판 상에 화학적 또는 물리적 방법으로 전도성 또는 절연성 박막을 형성시키는 공정으로 화학기상증착(CVD:Chemical Vapor Deposition)과 물리기상증착(PVD:Physical Vapor Deposition)으로 크게 나누어 볼 수 있다. [그림 2-6]에서 보는 바와 같이 분류방법에 따라 다양한 증착기술이 있다.

화학적 기상 증착은 기체상태의 금속 원과 그와 반응을 하는 가스에 열을 가해주거나 플라즈마 화하여 높은 반응성의 라디칼을 형성하고 높은 온도의 기판에서 화학반응을 일으켜 금속 박막을 형성하는 방법이다. 화학기상증착법은 공정압력과 주입 시 금속원의 상태 등에 따라 나뉠 수 있으며 대표적인 방법은 다음과 같다.



[그림 2-6] 분류방법에 따른 증착기술

① 상압화학기상증착(AP CVD : Atmospheric Pressure CVD)

상압화학기상증착은 대기압에서 증착이 이루어진다. 상온 또는 고온에서 모두 가능하며 증착 속도는 빠르나 표면 균일성은 다소 떨어지고 이물오염, 핀홀과 같은 불량발생의 문제가 있다.

② 저압화학기상증착(LP CVD : Low Pressure CVD)

저압화학기상증착은 대기압의 100~1000분의 1의 낮은 압력에서 반응하기 때문에 가스농도가 높아야 하며 압력이 낮으므로 불량이 적다. 증착 속도는 상대적으로 느리지만 균일한 표면증착이 가능하다.

③ 플라즈마 화학기상증착(PE CVD : Plasma Enhanced CVD)

플라즈마의 원리를 이용하는 증착법으로 부분적인 이온상태를 띄는 플라즈마상태의 이동기체가 증착에 필요한 에너지를 제공한다. 높은 에너지의 플라즈마가 중성상태의 기체 분자를 분해하고 분해된 기체 분자가 반응하여 박막을 형성한다. 플라즈마를 이용하기 때문에 기판의 온도를 낮게 유지할 수 있으며 빠르고 균일한 증착이 가능하다. 그리고 SiO_2 , TEOS(Tetraethyloxysilane)등 다양한 금속박막을 형성할 수 있다.

④ 금속유기화학기상증착(MO CVD : Metal Organic CVD)

분해온도가 낮은 금속유기화합물을 이용하여 낮은 온도에서 박막을 형성시키는 방법이다. 금속유기화합물의 유량 및 반응기의 온도와 압력을 조절하여 박막의 두께를 원자단위로 조절 가능하며 복잡한 다층(Multilayer)을 가진 반도체에 응용된다. 주로 트리메틸갈륨 등의 유기금속화합물을 이용한다.

물리기상증착은 기판 상에 금속을 물리적으로 증착시키는 공정으로 원하는 금속 물질에 가해진 에너지가 운동에너지로 변하여 물질이 이동하여 기판에 쌓여 박막을 형성하는 방법이다. 물리적 기상 증착 면은 수 나노미터에서 수천 나노미터의 두께를 가지며 기판 크기에 구애받지 않고 증착가능하다. 물리적 기상증착은 기체생성방법에 따라 열 증발진공증착, 스퍼터링법 및 이온보조방법으로 나뉜다.

① 열 증발 진공증착(Thermal Evaporation Deposition)

가장 일반적인 물리적 기상 증착법으로 진공상태에서 높은 열을 금속원에 가해 기화한 다음 상대적으로 낮은 온도의 기판에 박막을 형성하는 것으로 고체가 승화된 다음 기판에서 고화되는 것으로 쉽게 생각할 수 있다. 생성된 기체입자는 오직 직선운동을 하므로 기판을 놓는 위치가 중요하다. 또한, 처음 가해진 열에너지가 금속기체를 이동시키는 유일한 에너지원이므로 이동 중에 불순물을 만나면 쉽게 그 에너지를 잃어 다른 곳에 증착이 될 수 있으므로 높은 고진공 상태를 필요로 한다. 일반적으로 $10^{-5} \sim 10^{-9}$ 범위의 고 진공 상태를 요구한다. 주로 용융점이 낮은 알루미늄(Al), 금(Au), 구리(Cu)의 증착에 적합하고

금속원의 증발속도는 금속의 증기압에 비례한다. 또한 전류량 조절로 증착속도를 변화시킬 수 있고 추가적으로 가하는 에너지가 없으므로 증착밀도가 떨어지며 균일성이 낮은 단점이 있다.

② 스퍼터링 증착(Sputtering Deposition)

스퍼터링이란 이온화된 원자가 가속화되어 물질에 충돌할 때 물질 표면의 결합에너지보다 충돌에너지가 더 클 경우 표면으로부터 원자가 튀어나오는 현상을 말한다. 스퍼터링 증착은 이 원리를 이용하여 진공상태에서 이온화된 입자를 금속원에 충돌시켜 튀어나온 원자를 기판에 증착하는 방법이다. 금속 원과 증착면의 거리는 열증발 진공증착보다 가깝다. 스퍼터링 증착은 산화아연(ZnO_2), 산화티타늄(TiO_2)와 같은 산화금속이 증착에 사용된다.

③ 이온빔보조증착(Ion-Beam Assisted Deposition)

고진공에서 스퍼터링과 같은 물리적 증착 시 높은 에너지의 이온빔을 표면에 조사하여 증착원의 이동도를 증가시켜주는 방법이다. 온도와 이온빔의 에너지조절을 할 수 있지만 장치가 비싼 단점이 있다. 금속을 비롯한 세라믹물질의 박막형성이 가능하며 표면과 접착력이 뛰어나다.

화학기상증착(CVD)공정에서는 디클로로실란, 삼불화질소, 아산화질소, 오존, 포스핀, 실란 등의 화학물질이 사용되는데 이들 물질의 화학적 반응을 통해 박막을 형성하는 공정이다. 화학기상증착(PVD)공정은 진공 분위기에서 고에너지를 이용하여 물리적인 방법으로 웨이퍼 상에 원하는 물질의 박막을 형성하는 공정으로 스퍼터링(sputtering), 전자빔 등의 방식이 있다. 화학기상증착공정에서 사용되고 있는 물질로는 암모니아, 삼불화염소, 디보란, 수소, 삼불화질소 등이 있다. <표 2-4>는 증착공정에서 사용하고 있는 대표적인 물질이다.

증착공정은 각종 가스 상 물질 등의 화학적 반응을 통해 웨이퍼 표면에 박막을 형성시키는 공정으로 반응과정에서 다양한 부산물이 발생할 수 있다. 수소를 비롯하여 염화수소(HCl), 불화수소(HF) 등이 발생하는 것을 알려져 있다. 증착 장비에 웨이퍼를 투입하고 꺼내는 작업을 수행하는 동안에는 유해물질의 노출 가능성은 낮을 것으로 사료된다. 그러나 부품교체, 세척 등을 위한 설비보전작업 시 반응 챔버를 열 때 장비 내에 잔류하고 있는 반응가스, 부산물 등에 작업자가 노출될 수 있다. 설비보전작업 전

장비 내의 잔류물질을 배기하고, 장비를 열 때와 작업하는 동안 국소배기장치를 사용하여 잔류물질의 노출을 예방할 수 있다. 장비 상부에 유연성이 있는 플렉시블 덕트(Flexible Duct)를 설치하여 평상시에는 장비 상부에 올려놓고 설비보전작업 시 장비의 챔버를 여는 등 유해 물질 발생이 가능한 경우에는 챔버에 최대한 근접시켜 유해물질의 확산을 최소화하여야 한다. 또한 증착 공정은 다양한 물질이 사용되고 있으므로 설비보전작업자는 노출 가능한 유해물질의 특성에 적합한 호흡용보호구를 착용하고 작업을 하여야 한다. 특히 배관이나 연결부위에 대한 점검 시에는 가스누출로 인한 급성중독을 예방하기 위해 개인보호장비를 잘 갖춘 후 작업을 수행하여야 한다.

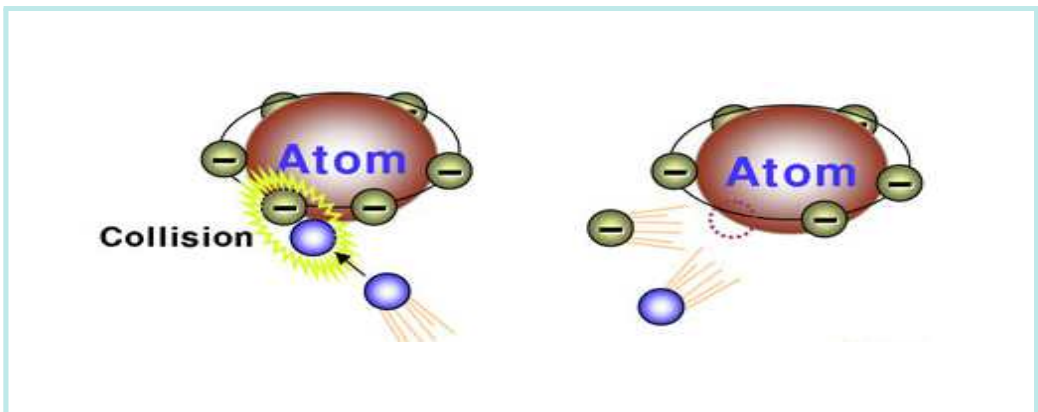
<표 2-4> 증착공정에 사용되는 화학물질

화학기상증착(CVD)	물리적기상증착(PVD)
Acetylene	Ammonia
Ammonia	Argon
Chlorine trifluoride	Chlorine trifluoride
Diborane	Diborane
Dichloro silane	Hexafluoro ethane
Hydrogen	Hydrogen
Hydrogen chloride	Nitrogen
Hydrogen fluoride	Nitrogen trifluoride
Nitrogen	Silane
Nitrogen trifluoride	Tetrachloro titanium
Nitrous oxide	Tetrakis dimethylamino titanium
Octafluoropropane	Tungsten hexafluoride
Ozone	
Phosphine	
Silane	
Silicon tetrafluoride	
Tetraethyl orthosilicate(TEOS)	
Triethyl borate	
Trimethyl borate	
Trimethyl phosphate	
Tungsten hexafluoride	

(5) 이온주입(Ion Implantation)공정

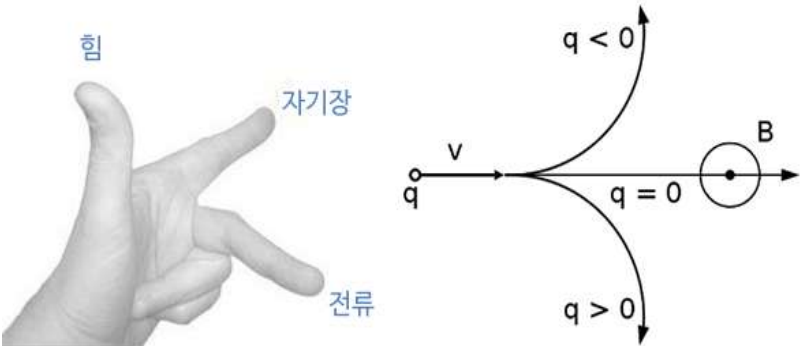
이온주입 공정은 반도체에 전도성을 부여하기 위해 불순물을 주입하는 공정으로 이온주입(Ion Implant)장비를 이용하여 입자를 가속시켜 웨이퍼에 주입한다.

이온주입을 위해 사용되는 아르신, 포스핀 등의 가스는 가스박스(Gas Box)에서 공급되며 분석기(Analyzer)와 가속 단(Acceleration Column)을 통해 이온화된 물질이 공정 챔버(Process Chamber)에 최종 도달되고 여기서 웨이퍼에 이온주입이 이루어진다. [그림2-7]과 같은 기본적인 원리는 원하는 불순물인 아르신, 포스핀 등과 같이 중성인 공정 가스에 보통 열전자 형태로 텅스텐 필라멘트에 전류를 흘려주면 저항으로 뜨거워진 텅스텐 표면에서 열전자가 튀어나온다. 이 열전자는 전기장에 의해 가속되면서 에너지를 갖게 된다. 가속으로 에너지를 얻은 열전자가 공정가스와 충돌하여 가스의 최외각 전자를 떼어내 충돌시켜 가스가 전자를 잃어 양이온이 된다.



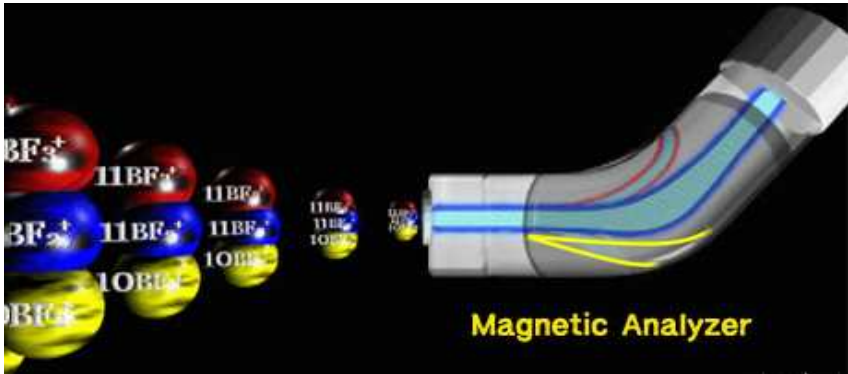
[그림 2-7] 전자충돌이론

이때, 이온 소스에는 원하는 이온만 형성되는 것이 아니고 여러 잡다한 이온 중에서 웨이퍼에 최종적으로 주입될 이온만 선택하는 분석기(Analyzer)라는 장치가 있다. 전하를 띠고 있는 이온은 전기장에 의해서 가속이 되지만 전기장에 의해서 경로가 휘기도 한다. [그림 2-8]과 같이 로렌츠 힘의 원리에 의해 전하가 자기장 속에서 이동할 때 자기장과 전류의 이동 방향에 수직인 방향으로 전하의 이동방향이 휘다. 이동방향이 휘는 정도는 전하량과 질량에 따라서 다르다. 아무래도 전하량이 크면 더 많이 휘고, 질량이 크면 덜 휘다



[그림 2-8] 로렌츠 힘의 원리

로렌츠의 힘으로 모든 이온이 제각각 다른 반경으로 휘게 되는데 [그림 2-9]와 같은 자기 분석기에 작은 구멍을 가진 장애물을 설치해서 잡다한 이온들은 장애물에 걸려 통과되지 못하도록 하고 웨이퍼에 주입될 원하는 이온빔(Ion Beam)만이 통과되도록 한다.



[그림 2-9] 이온주입공정을 위한 자기분석기

통과된 이온빔은 높은 선압에 의해 가속되어 웨이퍼로 향하게 되고 최종적으로 타겟 챔버(Target Chamber)에 놓여 있는 웨이퍼 표면을 때리게 된다. 이온은 전하를 띠기 때문에 이온의 흐름은 전류의 흐름으로 모니터링(Monitoring)되며, 타겟인 웨이퍼에 입사되는 이

온의 양은 시간에 따라 누적된 양이 된다. 이 누적된 이온의 양은 이온 전류의 시간에 대한 적분 값으로 불순물의 도스(Dose)라고 한다. 이온 에너지는 가속전압에 따라서 결정되는데, 에너지가 크면 불순물이 웨이퍼의 깊은 곳까지 도달하고 에너지가 작으면 웨이퍼의 표면 쪽에 이른다. 이렇게 불순물의 도핑 양과 깊이를 조절한다.

이온주입공정에서는 이온주입장비에 아르신, 삼불화붕소, 포스핀 등을 공급 한 후 이를 이온화시켜서 비소, 붕소, 인 이온만을 선택적으로 반도체 웨이퍼에 주입한다. 따라서 이온화 과정에서 다양한 형태의 부산물이 발생될 수 있다. 특히 아르신의 경우는 분해 온도인 300℃까지 가열되거나 빛에 노출될 경우에는 비소로 분해된다. 아르신이 이온주입장비 내에서 에너지를 받아 이온화과정을 거치면 아르신 이온을 비롯하여 비소 이온, 중성의 비소 등 다양한 형태의 물질이 발생될 수 있다. 이온주입장비 내부에서는 이렇게 다양한 형태의 물질이 발생 할 수 있지만 장비에 웨이퍼를 투입하거나 회수하는 등의 일상적인 작업을 수행하는 과정에서는 이러한 유해물질에의 노출 가능성은 낮다. 그러나 부품교체, 세척 등을 위해 이온소스 부위 등을 해체하는 과정에서 장비 내에 잔류하고 있는 아르신, 포스핀, 비소 및 그 화합물에 노출될 수 있다. 물론 장비 내 잔류물질을 완전히 배출한 후, 국소배기장치를 사용하고, 호흡용보호구 등 개인보호장비를 착용하고 작업을 수행하는 경우에는 유해물질의 노출을 예방할 수 있을 것이다. 그러나 장비 내에 잔류물질을 충분히 배기하지 않고 정비보수작업을 수행하는 경우에는 고농도의 아르신과 비소에 노출될 위험이 있다. 그리고 이온주입장비는 입자를 가속시켜 웨이퍼에 불순물을 주입하는 과정에서 전리방사선이 발생하는 방사선발생장치이다. 이온주입장비는 최대전압 170KV 이하이고 표면방사선량을 10Sv 이하의 조건을 만족하는 자체 차폐된 장치로서 안전하게 작동되도록 제조된 장비이나 인터록을 해제한 상태에서 이온주입장비 내부로 들어갈 경우에는 전리방사선에 노출될 수 있다. 설비보전작업 시 장비 내에 잔류물질을 배기하고, 이온소스 등을 교환하기 위해 장비를 열 때는 물론 작업하는 동안에도 국소배기장치를 사용하여야 유해물질 노출을 최소화할 수 있다. 장비내의 잔류물질이 완전히 배기되지 않을 경우에는 이온 소스 부위 등을 해체하는 과정에서 순간적으로 고농도의 아르신, 비소, 포스핀 등의 유해물질에 노출될 수 있으므로 장비 상부에 유연성이 있는 플렉시블 덕트(Flexible Duct)를 설치하여 평상시에는 장비 상부에 올려놓고 설비보전작업 시 장비의 챔버를 여는 등 유해 물질 발생이 가능한 경우에는 챔버에 최대한 근접시켜 유해물질의 확산을 최소화하여야 한다. 그리고 이온주입장비에는 방사선 경고 표시와 방사선안전관리에 관한 사항을 근로자가 잘 볼 수 있는 곳에

게시하도록 해야 하며, 이온주입공정 근로자 및 별도 허가받은 근로자 외에는 이온주입장비를 조작하지 않도록 해야 한다. 그리고 인터록을 임의로 해제하지 않도록 하여야 하며, 부득이 인터록을 해제하고 작업을 해야 하는 경우에는 방사선 차폐 앞치마를 착용해야 한다. 또한 방사선에 노출되거나 노출될 가능성이 있는 근로자에게는 선량계를 착용하도록 하여 개인노출선량을 측정해야 한다.

(6) 세정(Cleaning)공정

세정공정은 웨이퍼표면으로부터 원하지 않는 물질이나, 오염원을 제거하는 공정이다. 반도체가 초고집적화 되면서 제조 공정 수는 증가되며, 각 공정 후에는 많은 잔류물 또는 오염물이 표면에 남게 되어 이것들을 제거하는 세정공정(Cleaning Process)이 매우 중요하다.

반도체 제조 공정은 약 400단계의 제조 공정을 가지고 있으며 이들 중 적어도 20% 이상의 공정이 웨이퍼의 오염을 막기 위한 세정공정과 표면 처리 공정으로 이루어져 있다.

현재 반도체 제조공정에서 실리콘 기판 위에 생성되는 주 오염물질은 입자(Particle), 유기, 금속오염물, 자연 산화막 등으로 제품의 품질과 신뢰성에 큰 영향을 미치고 있으며 이러한 오염물질을 제거하는 방법에는 습식세정(Wet Cleaning)법과 건식세정(Dry Cleaning)법이 있다. 현재 대부분의 반도체 공정에서 사용되고 있는 대표적인 습식세정 공정은 1970년에 소개된 RCA세정 법으로 SC-1(Standard Cleaning - 1, $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ to $1:2:7$)과 SC-2(Standard Cleaning-2, $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ to $1:2:8$)의 순차적인 공정으로 이루어져 왔다. [그림 2-10]과 같이 염기성 용액을 사용하는 SC-1 세정은 산화 및 식각반응을 통해 유기오염물이나 입자를 효과적으로 제거할 수 있고, 산성 용액을 사용하는 SC-2세정은 금속불순물을 용해해서 금속불순물을 실리콘 기판 표면으로부터 탈착시키는데 이용된다.

특히 최근에는 회로선평이 $0.13\mu\text{m}$ 이하로 감소되고 게이트 산화막의 두께가 수십Å 이하로 얇아지는 등 반도체 소자가 초고도 집적화됨에 따라 신뢰성 있는 세정 방법 및 공정들이 요구되고 있다. 따라서 기존의 표준 RCA 세정공정은 더욱 높은 효율을 갖도록 개선되어 왔다. SC-1과 SC-2 사이에 혹은 그 이후나 이전 단계에 황산(H_2SO_4)과 과산화수소(H_2O_2)혼합물이나 묽은 불산(Diluted HF)단계를 사용하기도 한다. 황산(H_2SO_4)과 과산화수소(H_2O_2)혼합물은 강력한 산화제로써 감광제제거에 사용되며 메커니즘은 H_2SO_4 에 의해서 감광제가 탈수되고 남은 잔유물이 산화제인 H_2O_2 에 의한 반응으로 제거되고, 반응식은

(2-6)과 같다.



[그림 2-10] RCA 세정공정 절차도

물은 불산(Diluted HF)은 자연 산화 막 제거와 같은 식각과정에 사용되며 Cu를 제외한 금속오염과 같은 불순물세정에 효과적이다. 이와 같은 습식 세정법은 현재 반도체 제조 공정 중에서 가장 널리 사용되어지고 있는 세정법으로 다음과 같은 장점을 가지고 있다. 순수(DI Water)로 쉽게 수세(Rinse)가 가능하고 건조 후에도 잔류물이 매우 적으며 그리고 제거될 오염물에 따라 적당하고 많은 종류의 화학용액을 사용할 수 있다. 반면에 반도체 소자가 초 고집적화 되면서 습식세정과 관련된 여러 문제점들이 부각되고 있다. 독성이 매우 강한 강염기 및 강산과 같은 용액을 사용하여 다루기가 위험하고 사용량도 막대하여 그것들을 처리할 때 환경적인 측면에서 많은 문제를 야기 시키고 있으며, 진공 장비들과 연계시켜 연속적인 공정을 수행하기 어렵고, SC-1 공정에서 미세한 표면 거칠기를 유발하고, 화학 용액으로부터 기판에 오염물을 재 오염 시킬 가능성이 있다. 습식 세정법의 가장 근본적인 문제점은 세정 후 공정 장비로 이동할 때 필연적으로 대기 중에 노출되어서 유기오염물 또는 입자(Particle)와 같은 불순물들이 오염될 가능성이 크다. 이와 같은 단점들을 보완하여 현재 적용되고 있는 것이 기상 세정이라고도 불리는 건식 세정법이다. 건식 세정법은 저온 공정으로 열손실로 인한 비용 절감과 불순물(Dopant)의 편석(Segregation)

및 재 분포(Redistribution) 방지와 같은 많은 장점들을 갖는다. 기상 세정 방법들은 대개 저온에서의 공정이므로 세정과 관련된 기판 위에서의 화학 반응을 향상시키기 위해서는 플라즈마, 단파장 조사 그리고 가열 등과 같은 여기 에너지를 필요로 한다. 그래서 건식 세정법도 몇 가지 단점들을 가지고 있는데 플라즈마나 자외선 같은 방법을 사용할 때, 실리콘 기판 표면을 손상시켜 결함이나 미세 표면 거칠기 등을 유발할 수 있다. 또한 습식 세정이 기판 여러 장을 한꺼번에 세정하는 배치(Batch) 공정이지만 건식 세정법은 대개 낱장 단위 공정이 대부분이므로 단위 시간당 공정 처리량이 문제가 되고 있다.

습식세정 공정에서는 암모니아수, 불산, 과산화수소, 황산 등의 각종 산 및 염기성 물질이 사용되며, 건식세정 공정에서는 삼불화질소, 암모니아 가스, 불화수소, 아르곤 등의 물질이 사용된다. 세정공정에서는 기본적으로 습식 및 건식세정을 위해 사용되는 무기산, 염기성 물질, 반응성 가스 등에 노출될 수 있고, 세정가스의 상호 반응 등을 통해 수소, 염화수소, 불화수소 등에도 노출될 수 있다. 수동으로 습식세정 작업을 수행할 경우에는 작업 특성에 따라 적절한 호흡용보호구, 보안경, 보호의, 보호 장갑, 보호앞치마 등과 같은 개인 보호 장비를 착용하고 작업을 해야 한다. 그리고 자동으로 작업이 이루어지는 경우에도 간헐적이라도 강산, 강염기성 물질 등을 직접적으로 취급하는 경우에는 위와 같은 개인보호 장비를 착용하고 작업을 해야 한다. 세정 조 내부에서 설비보전작업을 실시하는 경우에는 장비 내의 잔류물질을 완전히 배출(Drain)하고, 물로 세정 조를 충분히 씻어준 이후에 작업을 실시하여야 한다. 특히 배관이나 연결부위에 대한 점검 시에는 누출사고로 인한 급성 중독을 예방하기 위해 개인 보호 장비를 잘 갖춘 후 작업을 수행하여야 한다.

건식세정에서 설비보전작업 전 장비 내의 잔류물질을 배기하고, 장비를 열 때는 물론 작업하는 동안 에도 국소배기장치를 사용하여 잔류물질의 노출을 예방할 수 있다. 그리고 설비보전작업 시 근로자가 유해물질에 노출되는 것을 실시간으로 확인할 수 있도록 모니터링(Monitoring)을 강화할 필요가 있다. 특히 건식세정 공정은 많은 유해가스가 사용되고 있으므로 설비보전 작업자는 유해가스에 적합한 호흡용보호구를 착용하고 작업을 하여야 한다. 그리고 배관이나 연결부위에 대한 설비보전 시에는 가스누출로 인한 급성 중독을 예방하기 위해 개인보호구를 잘 착용한 후 작업을 수행하여야 한다.

(7) 연마(CMP:Chemical Mechanical Polishing)공정

연마공정은 화학적인 에칭과 물리적이고 기계적인 연마를 동시에 진행하여 다양한 웨이퍼 가공과정에서 생성된 웨이퍼 표면의 산화막 등을 화학적 또는 물리적 방법으로 연마하

여 평탄 화 시켜주는 공정이다.

화학기계연마(CMP:Chemical Mechanical Polishing)는 연마 슬러리(Polishing Slurry)를 주입하여 연마 패드와 시료의 표면을 마찰함으로써 시료의 표면층을 효율적으로 연삭하는 기술이다. 화학기계연마 공정은 연마정반(Table)에 접합된 수지제품의 연마 패드위에 연마 슬러리를 주입하고, 실리콘 웨이퍼 등의 시료를 압착하여 표면을 연마한다. 또한, 시료의 연마속도(Removal Rate) 분포를 균일하게하기 위해 웨이퍼를 회전시킨다.

연마효율의 주요한 매개변수는 연마 압력, 웨이퍼와 연마 패드의 상대속도인 미끄럼 속도(Sliding Speed), 연마 슬러리의 유량 및 시료와 패드 계면의 온도 등이다. 화학기계연마의 화학적 메커니즘(Mechanism)은 SiO_2 의 경우, SiO_2 표면이 연마 슬러리에 접촉하면 반응식 (2-7)과 같이 연삭되기 쉬운 수화물인 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 로 변질되고, 이 수화물이 실리카 연마 입자에 의해 연삭된다.



일반적으로 알칼리성 슬러리인 경우가 빠른 연마속도를 나타낸다. 텅스텐 등 금속의 화학기계연마의 경우는 슬러리에 실리카 또는 알루미나 분말과 같은 연마입자와 함께 질산 철이나 과산화수소와 같은 산화제가 첨가된다. 텅스텐 막의 표면이 슬러리에 함유된 산화제에 의해 취성의 산화물로 되고 이 산화물 층이 연마입자에 의해 연삭된다.

연마공정에서는 연마액과 불산, 염산, 질산 등이 사용된다. 연마액의 성분에는 비결정형 실리카, 산화세륨, 암모니아수, 수산화칼륨 등이 사용되고 있다. 웨이퍼를 평탄화 시켜주기 위해 연마하는 과정에서 사용물질의 비산으로 연마액과 불산, 염산, 질산 등의 무기산에 노출될 수 있다. 그리고 부품교체, 세척 등을 위한 설비보전작업 시 장비 내에 잔류하고 있는 연마액, 무기산 등에 접촉될 수 있다.

웨이퍼 평탄과정에서 연마액 등의 비산을 방지하기 위해 연마장비의 밀폐 및 국소배기가 필요하며, 문을 개방하고 작업을 하지 않도록 관리할 필요가 있다. 설비보전작업 시 장비 내에 잔류물질을 배출하고, 장비 내에서 작업을 하는 경우에는 이에 적합한 호흡용보호구, 보호장갑, 보호앞치마 등을 착용하고 작업을 하여야 한다.

3) 반도체 배출물질 처리공정

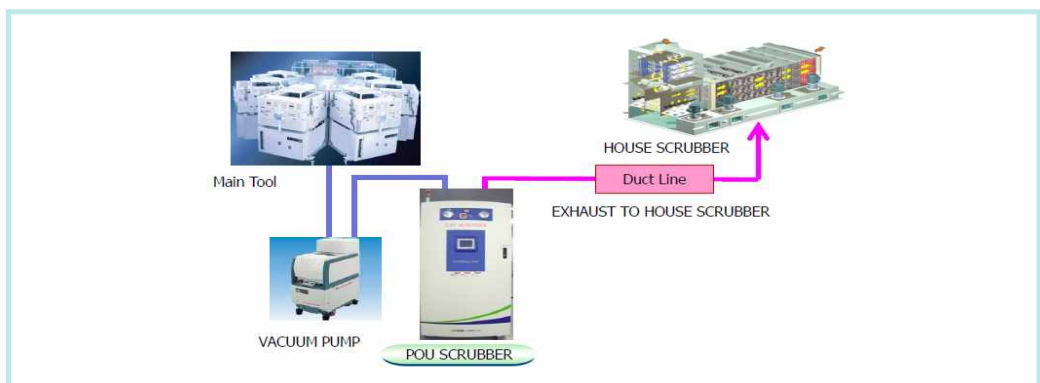
반도체 제조공정에서 사용된 후 공정을 거쳐 배출되는 물질은 크게 폐수, 폐액과 배기가스로 대별될 수 있다. 산, 알칼리와 같은 폐수는 통상 사내 폐수처리장에서 처리되고, 무기폐액이나 유기폐액은 위탁 처리되거나 매각 처리된다. 배기가스는 각 공정에 따라 매우 다양한 종류가 배출되고 있다. 이들 배기가스 대부분은 기존의 소각 후 습식방식으로 유해물을 흡수 제거하는 소각-습식(Burn-Wet)방식이나, 또는 소각 후 건조된 상태에서 유해물을 포집 제거하는 소각-건식(Burn-Dry)방식의 가스크러버(scrubber)에 의하여 제거된다.

(1) 폐수처리시스템

폐수처리시스템이란 반도체 공정 진행 후 발생하는 폐 화학물질을 집수하고 처리하는 시스템을 통칭한다. 산이나 알칼리 폐수는 사내 폐수처리장에서 중화처리하고 무기폐액이나 유기폐액은 위탁 처리하거나 매각 처리한다.

(2) 배기가스처리시스템

배기가스는 각 공정에 따라 매우 다양한 종류가 배출되고 있다. 배기가스의 종류에 따라 세정시설, 흡착·소각시설과 흡착시설에서 처리된다. 일반적인 배기가스 계통도는 [그림 2-11]과 같으며 제조공정에서 발생된 배기가스가 진공펌프(Vacuum Pump)를 거쳐 1차 스크러버 (POU Scrubber), 배기덕트(Exhaust Duct)와 옥상에 설치되어 있는 2차 스크러버 (House Scrubber)를 총칭한다



[그림 2-11] 배기가스 흐름도

스크러버(Scrubber)란, 반도체 공정 장비에서 발생하는 유해 배기가스들을 흡착하거나, 간접산화 또는 직접 산화 등으로 처리하여 배출시키는 장치를 말한다.

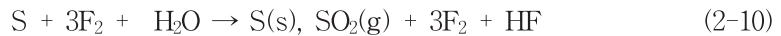
① 건식(Dry)스크러버 : 물리 및 화학 흡착으로 유해 배기가스를 처리하는 방법으로 반응식은 (2-8)과 같고 폐수처리가 불가능한 이온주입(Ion Implant)공정에 주로 적용된다.



② 가열-습식(Heat-Wet)스크러버 : 고온의 전기가열기(Heater)를 통해 배기가스를 처리하는 방법으로 반응식은 (2-9)와 같고 700℃ 이하의 가스처리가 가능한 확산(Diffusion)공정에 주로 적용된다.



③ 소각-습식(Burn-Wet)스크러버 : LNG를 연료로 배기가스를 직접 산화하여 처리하는 방법으로 반응식은 (2-10)과 같고 식각(Etch), 확산(Diffusion)등의 공정에 주로 적용된다.



④ 플라즈마-습식(Plasma-Wet)스크러버 : 플라즈마(Plasma)로 배기가스를 산화하여 처리하는 방법으로 반응식은 (2-11)과 같고 식각(Etch), 확산(Diffusion)등의 공정에 주로 적용된다.



Ⅲ. 실험

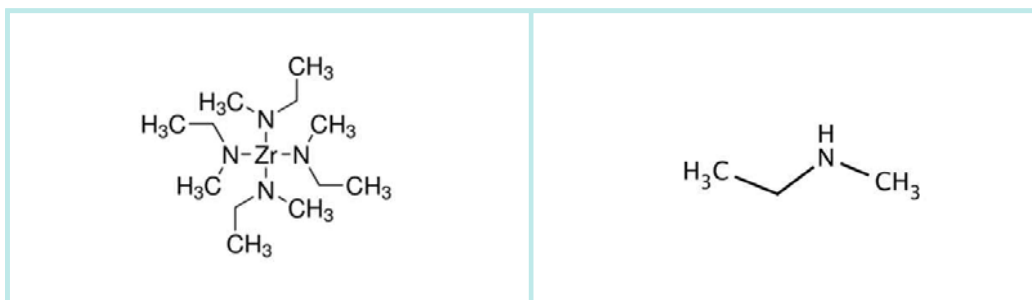
1. 실험물질

1) TEMAZ(Tetrakis ethylmethylamino zirconium)

TEMAZ는 흐릿한 노란색의 투명한 액체로서 공기, 물, 수분과 접촉하면 에틸메틸아민(ethylmethylamine)의 분출(기체상)과 함께 산화지르코늄과 수산화물들 형성하며 즉시 반응을 일으키는 특성을 가지고 있다. 따라서 TEMAZ는 완벽하게 건조한 배관 내에서 다루어야 하며, 또한 공기와 접촉 시 발생할 수 있는 반응생성물인 에틸메틸아민과 산화지르코늄을 고려하여 공정에서 다루어져야 한다. TEMAZ의 물리화학적 특성 및 분자구조를 <표 3-1>과 [그림 3-1]에 나타내었다. 또한 TEMAZ와 공기 등의 접촉에 의하여 생성되는 에틸메틸아민(ethylmethylamine)의 분자구조를 [그림 3-2]에 나타내었다. 본 위험성평가의 실험에 사용된 TEMAZ는 반도체 생산업체인 ○○○(주)에 TEMAZ를 공급하는 제조업체에서 시료를 공급받아 사용하였다.

<표 3-1> TEMAZ의 물리·화학적 특성

CAS. No.	분자량 (g/mol)	끓는점 (°C)	증기압 (kPa)	인화점 (°C)	발화점 (°C)	폭발한계 (%)	분해온도 (°C)
175923-04-3	323.6	81 at 0.01kPa	0.01 at 80 °C	10	자료없음	자료없음	자료없음



[그림 3-1] TEMAZ의 분자구조

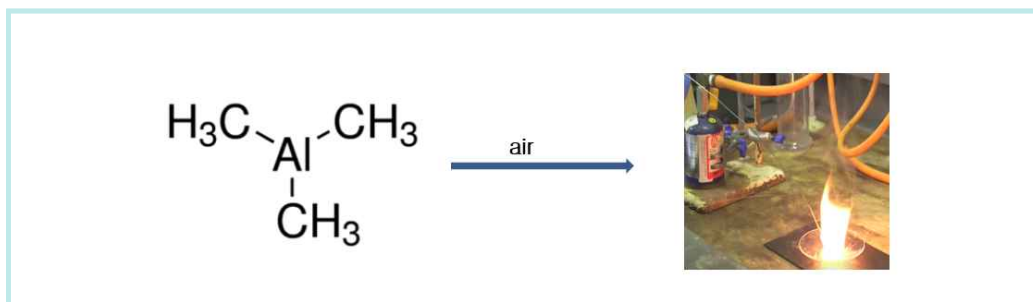
[그림 3-2] Ethylmethylamine의 분자구조

2) TMA(Trimethyl aluminium)

TMA는 무색을 액체로서 공기와 접촉하면 자연발화 되는 특성을 가지고 있으며, 물과 격렬하게 반응한다. 따라서 TMA는 완벽하게 건조되거나 질소 등으로 퍼지된 배관 등에서 사용되어야 자연발화에 의한 화재·폭발 등의 사고를 예방할 수 있다. TMA의 물리·화학적 특성을 <표 3-2>에 나타내었으며, 분자구조와 공기와의 접촉시 자연발화하는 현상을 [그림 3-3]에 나타내었다. 본 위험성평가의 실험에 사용된 TMA는 시그마 알드리치에서 생산된 99.9 %이상의 순도를 가진 시료를 사용하였다.

<표 3-2> TMA의 물리·화학적 특성

CAS. No.	분자량 (g/mol)	끓는점 (°C)	증기압 (kPa)	인화점 (°C)	발화점 (°C)	폭발한계 (%)	분해온도 (°C)
75-24-1	72.09	125~130	9.24 at 60 °C	해당없음	자료없음	자료없음	자료없음



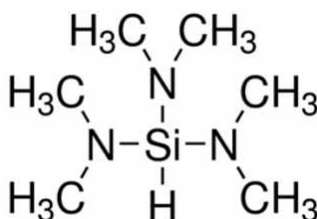
[그림 3-3] TMA의 분자구조 및 자연발화 현상

3) TDMAS[Tris(dimethylamino)silane]

TDMAS는 무색을 액체로서 상온 상압에서 안정하나 물과 서서히 반응하는 특성을 가지고 있다. TDMAS의 물리·화학적 특성과 분자구조를 <표 3-3>과 [그림 3-4]에 나타내었다. 본 위험성평가의 실험에 사용된 TDMAS는 시그마 알드리치에서 생산된 99.9 %이상의 순도를 가진 시료를 사용하였다.

<표 3-3> TDMAS의 물리·화학적 특성

CAS. No.	분자량 (g/mol)	끓는점 (°C)	증기압 (kPa)	인화점 (°C)	발화점 (°C)	폭발한계 (%)	분해온도 (°C)
15112-89-7	161.32	145	0.93 at 20 °C	-8.89~0	자료없음	자료없음	자료없음



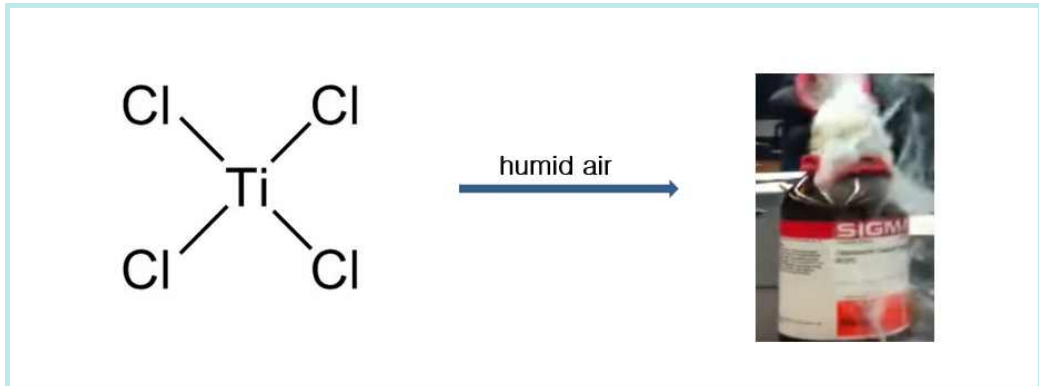
[그림 3-4] TDMAS의 분자구조

4) TiCl₄(Titanium tetrachloride)

TiCl₄는 무색의 액체로서 습기를 가지고 있는 공기와 접촉할 경우 TiO₂와 HCl로 구성된 불투명한 Clouds를 발생시키는 특성을 가지고 있다. 따라서 TiCl₄를 취급할 경우에는 완벽하게 건조한 배관 등의 설비에서 다루어져야 한다. TiCl₄의 물리·화학적 특성을 <표 3-4>에 나타내었으며, 분자구조와 공기와의 접촉시 clouds를 형성하는 현상을 [그림 3-5]에 나타내었다. 본 위험성평가의 실험에 사용된 TiCl₄는 시그마 알드리치에서 생산된 99.9% 이상의 순도를 가진 시료를 사용하였다.

<표 3-4> TiCl₄의 물리·화학적 특성

CAS. No.	분자량 (g/mol)	끓는점 (°C)	증기압 (kPa)	인화점 (°C)	발화점 (°C)	폭발한계 (%)	분해온도 (°C)
7550-45-0	189.68	135~136	1.3 at 20 °C	자료없음	자료없음	자료없음	자료없음

[그림 3-5] TiCl₄의 분자구조와 Clouds 발생 현상

2. 실험장비 및 방법

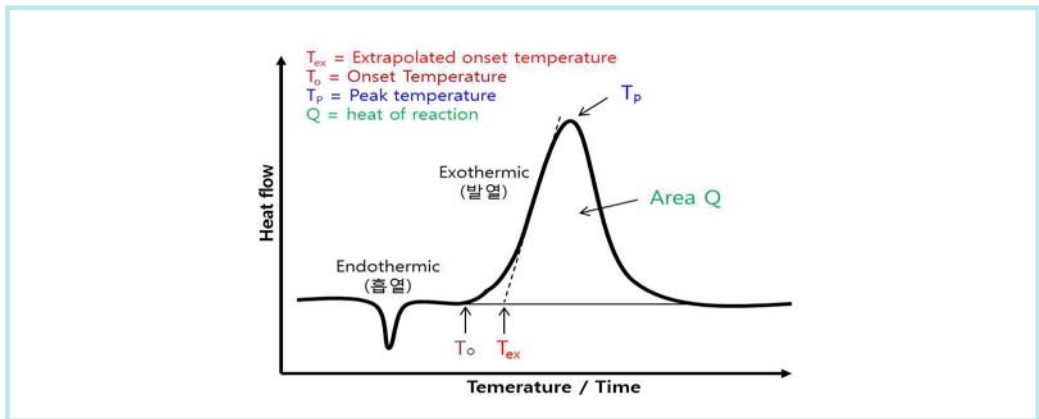
1) 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉, 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 3-5>와 같다. 본 위험성평가에서는 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 사용하여 TEMAZ 등 증착공정 원료물질 4종에 대한 열안정성을 평가하였다.

<표 3-5> 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	ΔL (%)	m

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $\text{mW} \cdot \text{s}$ 나 mJ 로 나타낸다. [그림 3-6]에서 볼 수 있듯이 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.



[그림 3-6] DSC에 실험에 의한 시료의 열유속 예시

본 위험성평가에서 사용된 시차주사열량계(DSC)는 스위스의 METTLER TOLEDO사에서 제작한 실험장비로 [그림 3-7]에 나타내었다. 본 시차주사열량계(DSC)는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measure cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, $(-90 \sim 30)^\circ\text{C}$ 의 작동범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다. Measure cell의 사양은 <표 3-6>에 나타내었다.



[그림 3-7] 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter)

<표 3-6> DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μW

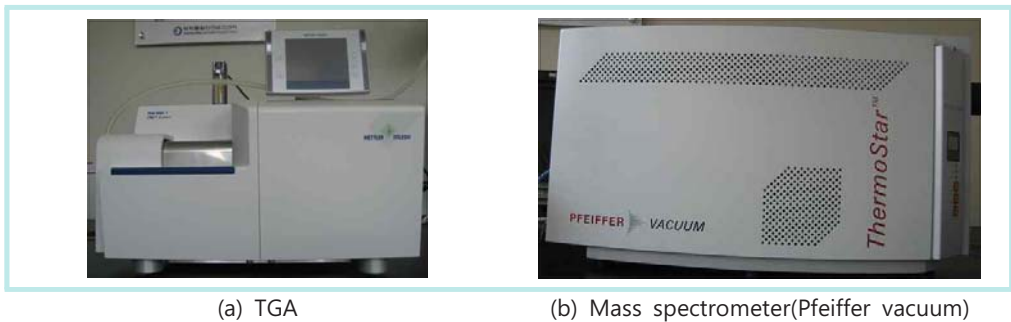
본 위험성평가에서는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 TEMAZ, TDMAS, $TiCl_4$ 의 열안정성 실험을 수행하였다. TMA는 공기접촉과 동시에 자연발화가 발생하는 특성으로 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열안정성 평가는 수행하지 못하였다. 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열안정성 실험을 위한 시료용기는 Stainless steel 재질의 high pressure crucible과 알루미늄(Aluminium) 재질의 vented pan을 사용하였다. high pressure crucible을 사용한 경우에는 시료용기에 시료를 2 ~ 3 mg 담은 후 sealing tool을 이용하여 밀봉하였으며, vented pan을 사용한 경우에는 시료용기에 시료를 담은 후 piercing kit를 이용해 1 mm 가량의 pinhole을 뚫은 lid로 sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. high pressure crucible과 vented pan에 투입된 시료를 5 °C/min의 승온속도와 질소분위기 또는 공기분위기로 50 ~ 500 °C의 온도범위에서 열안정성 실험을 수행하였다. <표 3-7>에 실험물질 별 시차주사열량계(DSC)의 실험조건을 나타내었다.

<표 3-7> 실험물질 별 시차주사열량계(DSC) 실험조건

물질명	분위기	승온속도	가열범위	Pan
TEMAZ TDMAS TiCl ₄	질소(밀폐)	5 °C/min	(50 ~ 500) °C	High pressure pan (밀폐형)
TEMAZ	air	5 °C/min	(50 ~ 500) °C	Vented pan (개방형)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

본 위험성평가에 사용된 열중량분석기(TGA)는 스위스의 METTLER TOLEDO사에서 제작한 실험장비로 [그림 3-8]에 나타내었다. 열중량분석기(TGA)는 Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28~150) °C의 작동범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 3-8>과 같다.



[그림 3-8] 열중량분석기(TGA, Thermo gravimetric analysis)

<표 3-8> 열중량분석기(TGA) 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µl

본 위험성평가에서는 열중량분석기를 이용하여 공기분위기에서의 TEMAZ의 열안정성 실험을 수행하였다. <표 3-9>와 같이 시료용기는 Alumina(Aluminum oxide) 재질의 개방형 pan을 사용하였으며, 시료용기에 7 mg의 시료를 담아 실험장비에 넣은 후 공기분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 50 ~ 900 °C의 온도범위에서 열안정성 및 열중량분석 실험을 수행하였다.

<표 3-9> 열중량분석기(TGA) 실험조건

물질명	분위기	승온속도	가열범위	Pan
TEMAZ	air	10 °C/min	(50 ~ 900) °C	Open pan (Alumina 재질)

2) 가속속도열량계

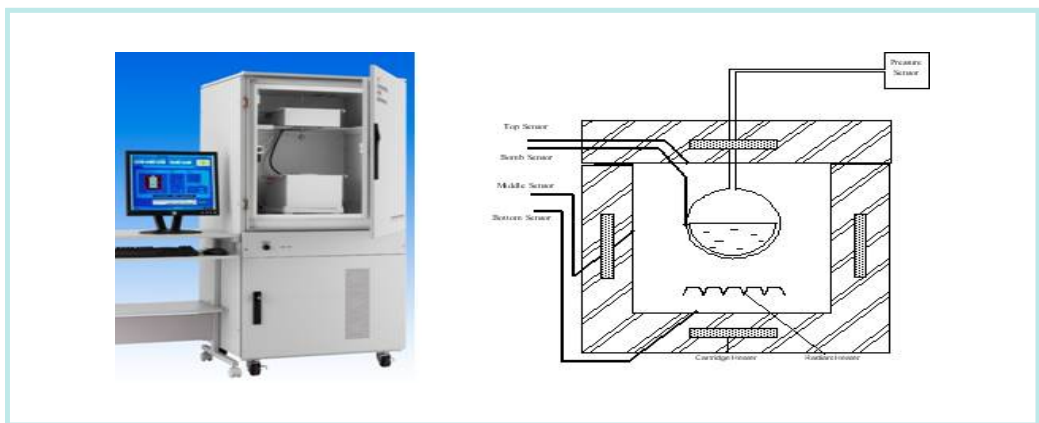
TEMAZ 등 반도체 증착공정 원료물질 4종에 대한 열안정성 평가를 위하여 사용된 가속속도열량계(ARC)는 단열열량계로 영국의 THT(Thermal Hazard Technology)사에서 제작한 실험장치로 [그림 3-9]에 나타내었다.

가속속도열량계(ARC)는 단열조건에서 물질의 열 안정성을 측정하는 장비로 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, self heating rate, TMR(Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다. 시료가 투입되는 bomb의 용량은 10 ml이며 재질은 Hastelloy, Titanium 등 다양하다. 장비의 운전모드는 Heat-Wait-Seek이며, 발열의 detection sensitivity는 0.01 °C/min 또는 0.02 °C/min를 사용한다. 가속속도열량계(ARC)의

사양을 <표 3-10>에 나타내었다. 단열열량계에서 얻어지는 모든 측정값들은 bomb의 열손실(thermal inertia)을 반영하기 위하여 phi factor를 사용하여 보정되어야 한다. 식 (3-1)과 식 (3-2)에 의하여 phi factor와 최종온도를 구할 수 있다.

$$\Phi = \frac{M_r \cdot c'_{pr} + M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{pr}} = 1 + \frac{M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{pr}} \quad (3-1)$$

$$T_f = T_0 + \Phi \cdot \Delta T_{ad} \quad (3-2)$$



[그림 3-9] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)

<표 3-10> 가속속도열량계(ARC)의 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(0 ~ 600) °C
압력 범위	(0 ~ 200) bar
Sensitivity	0.002 °C/min exotherm onset detection
Adiabatic tracking	20 °C/min
Bomb 용량	10 ml
Control mode	heat-wait-seek

본 위험성평가에서는 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 TEMAZ, TMA, TDMAS, TiCl_4 의 열안정성 실험을 수행하였다. TEMAZ는 공기 및 질소분위기에서 열안정성 실험을 실시하였으며, TMA, TDMAS, TiCl_4 는 자연발화 등 시료의 특성을 고려하여 질소분위기에서만 열안정성 실험을 수행하였다.

TEMAZ 등 반도체 증착공정 원료물질이 투입된 bomb를 가속속도열량계(ARC)에 장착한 후, <표 3-11>과 같이 30 ~ 450 °C의 온도범위, Heat-Wait-Seek의 운전모드, 0.02 °C/min의 발열 Detection Sensitivity, 5 °C의 Heat step temperature, 15 min의 wait time으로 가속속도열량계(ARC)의 실험조건을 설정하여 실험을 실시하였다.

<표 3-11> 가속속도열량계(ARC) 실험조건

구 분	실험 조건
Experimental material	TEMAZ, TMA, TDMAS, TiCl_4
Bomb material	Hastelloy (10 ml)
Temperature range	(30 ~ 450) °C
Operation mode	heat - wait - seek
Heat step temperature	5 °C
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min
Wait time	15 min
Experimental atmosphere	N_2 (TEMAZ, TMA, TDMAS, TiCl_4) air (TEMAZ)
sample mass	(0.8 ~ 5) g

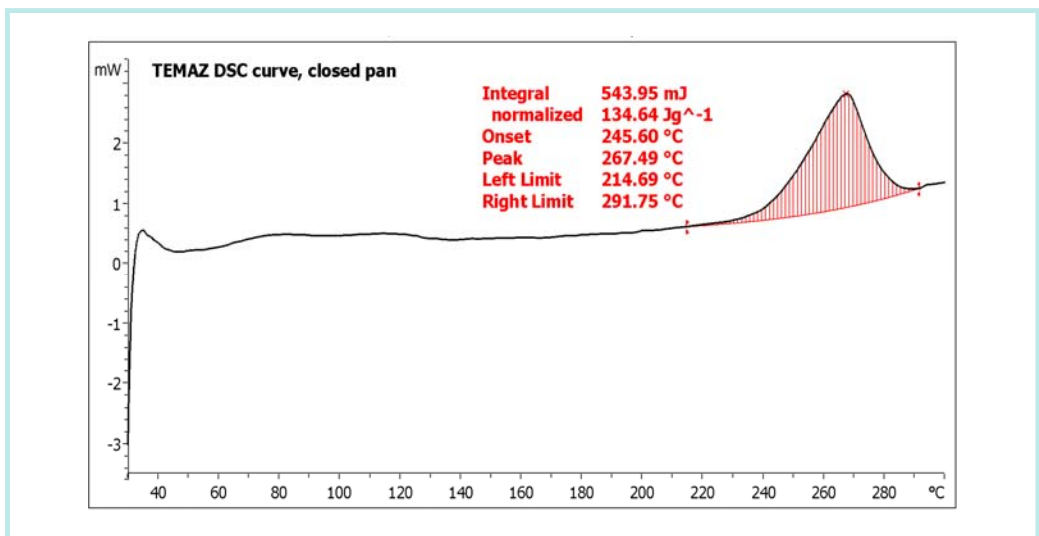
IV. 결과 및 고찰

1. TEMAZ의 열안정성

TEMAZ의 열안정성 평가는 질소분위기와 공기분위기의 두 조건에서 수행하였다. 질소 분위기에서의 열안정성은 시차주사열량계(DSC)와 가속속도열량계(ARC)를 사용하였으며, 공기분위기에서의 열안정성은 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC)를 사용하여 분해온도 등의 열적 위험성을 실험적으로 조사하였다.

1) 질소분위기에서 TEMAZ의 열안정성

TEMAZ와 공기의 접촉이 발생하지 않도록 질소로 퍼지된 박스 안에서 밀폐형인 high pressure pan에 TEMAZ를 2 mg 투입하고, 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (50 ~ 300) °C의 온도범위에서 TEMAZ의 열안정성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-1]과 <표 4-1>에 나타내었다.



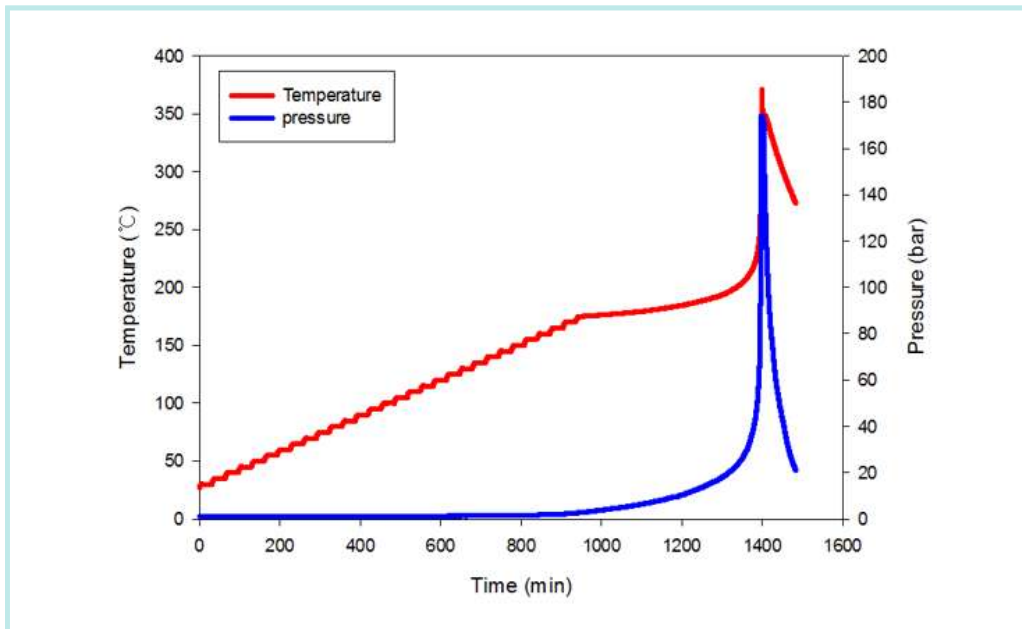
[그림 4-1] 질소분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과

<표 4-1> 질소분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과 요약

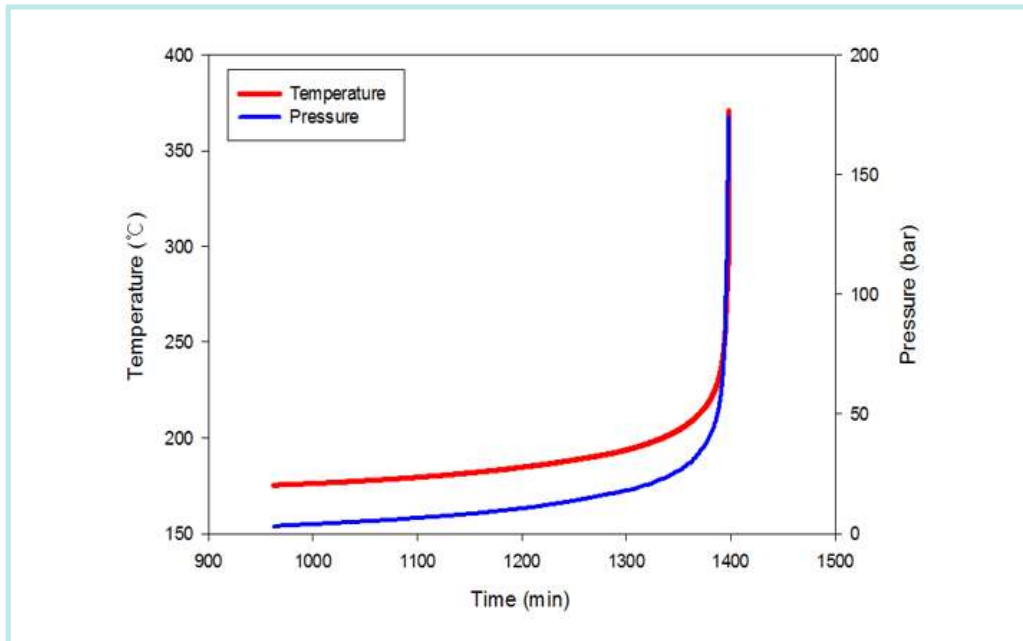
발열개시온도 (Onset)	외삽된 발열개시온도 (Extrapolated Onset)	최대발열온도 (Peak)	발열량 (Enthalpy)
215 °C	246 °C	267 °C	135 J/g

[그림 4-1]과 <표 4-1>에서 알 수 있듯이 공기 등의 영향에 의한 산화반응이 없는 상태에서 TEMAZ의 발열개시온도(Onset temperature)는 215 °C로 나타났다. 발열개시가 시작된 이후 최대발열피크는 267 °C에서 나타났으며 발열량은 약 135 J/g으로 측정되었다. 발열은 TEMAZ의 분해에 의하여 발생하는 것으로 사료된다.

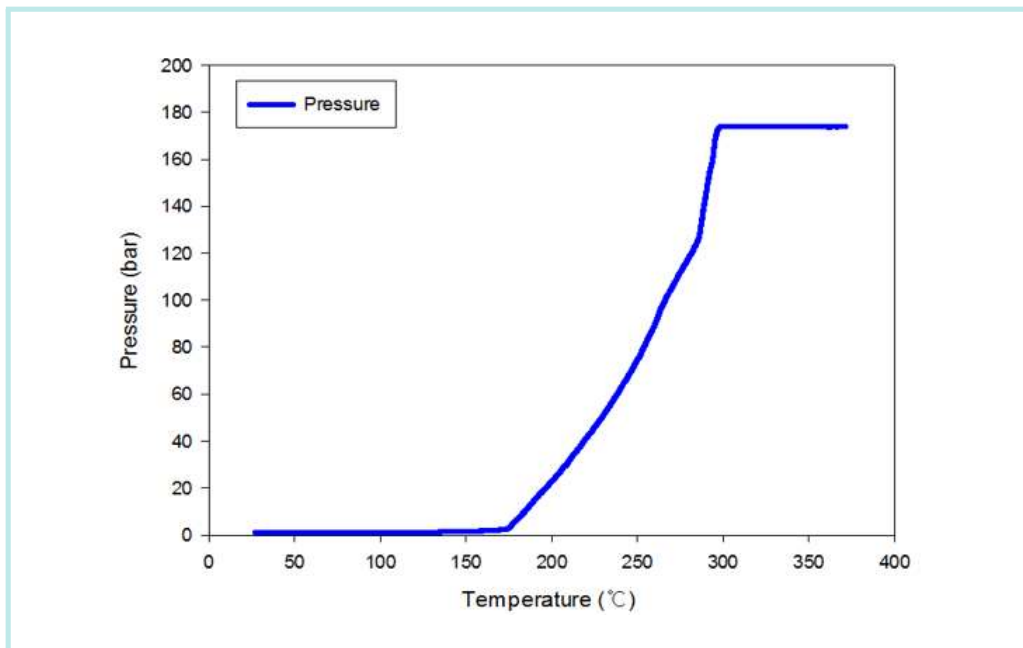
TEMAZ와 공기의 접촉이 없도록 Hastelloy 재질의 bomb를 질소로 퍼지(purge)한 후 충분한 양의 TEMAZ 4.99 g(약 5 ml)를 질소로 퍼지(purge)한 bomb에 투입하고, (30 ~ 400) °C의 온도범위에서 단위열량계인 가속속도열량계(ARC) 이용하여 TEMAZ의 열안정성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-2] ~ [그림 4-6]과 <표 4-2>에 나타내었다.



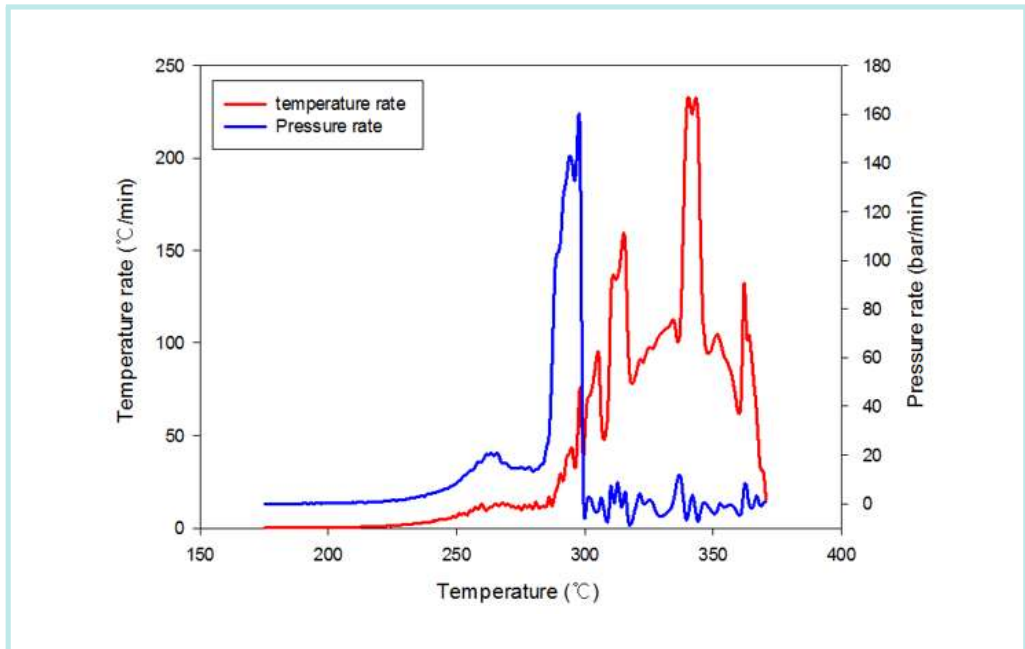
[그림 4-2] 질소분위기에서의 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력 변화



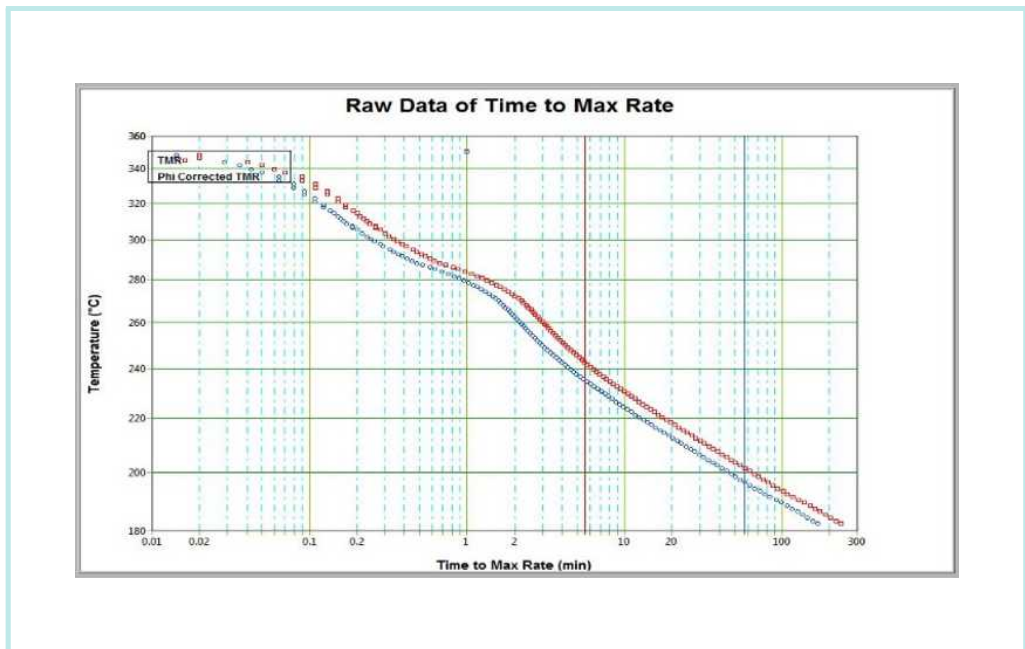
[그림 4-3] TEMAZ의 발열구간에서 시간에 따른 온도 및 압력 변화(질소분위기)



[그림 4-4] 질소분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화



[그림 4-5] TEMAZ의 발열구간에서 온도에 따른 온도 및 압력 상승속도(질소분위기)



[그림 4-6] 질소분위기에서 TEMAZ의 TMR과 온도와의 관계

<표 4-2> 질소분위기에서 TEAMZ의 ARC 실험결과 요약

구 분	결과값
발열개시온도 (°C)	175
최종온도 (°C)	372
단열상승온도 (°C)	197
최대온도상승속도 (°C/min)	232 at 345 °C
최종압력 (bar)	> 174
최대압력상승속도 (bar/min)	> 152 at 300 °C over
발열개시온도에서의 압력 (bar)	2.5
TMR(min) at 180, 200, 220, 240, 260 °C	300, 50, 12, 4, 2

[그림 4-2]는 30 ~ 400 °C의 실험조건에서 시간에 따른 TEAMZ가 투입된 bomb의 온도 및 압력변화를 나타낸 그림이며, [그림 4-3]은 TEAMZ의 발열구간에서 시간에 따른 bomb의 온도 및 압력변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-2], [그림 4-3], <표 4-2>에서 알 수 있듯이 공기 등의 영향에 의한 산화반응이 없는 상태에서의 TEAMZ의 발열개시온도는 175 °C로 나타났다. 발열개시 이후 최종온도는 372 °C로 측정되어 단열상승온도는 약 197 °C로 나타났다. 또한 bomb의 열손실을 고려한 phi factor(1.4)를 적용할 경우 최종온도는 약 450 °C로 보정되어진다.

[그림 4-4]는 실험조건의 온도구간 30 ~ 400 °C에서 온도에 따른 bomb의 압력변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-4]와 <표 4-2>에서 볼 수 있듯이 TEAMZ의 발열개시온도 175 °C에서의 bomb 내부압력은 약 2.5 bar(절대압)로 나타났으며, 이후 180 °C와 200 °C에서의 압력은 약 6 bar와 30 bar로 나타났다. 최종압력은 300 °C의 부근에서 174 bar로 측정되었으나, 이는 가속속도열량계(ARC)에서 측정할 수 있는 최대 압력값으로 300 °C 이후의 압력이 일정한 것으로 볼 때 실제적으로는 174 bar 이상의 압력이 발생하였다고 추정할 수 있다. bomb의 열손실을 고려한 phi factor(1.4)를 적용할 경우 최종압력은 약 250 bar로 보정되어진다. [그림 4-4]에서 볼 수 있듯이 가장 중요한 점은 TEAMZ의 발열개시온도 이후 압력이 급격히 상승한다는 사실이며, 이는 TEAMZ의 분해에 의한 분해가스로 인하여 압력이 급격히 상승하는 것으로 판단할 수 있다.

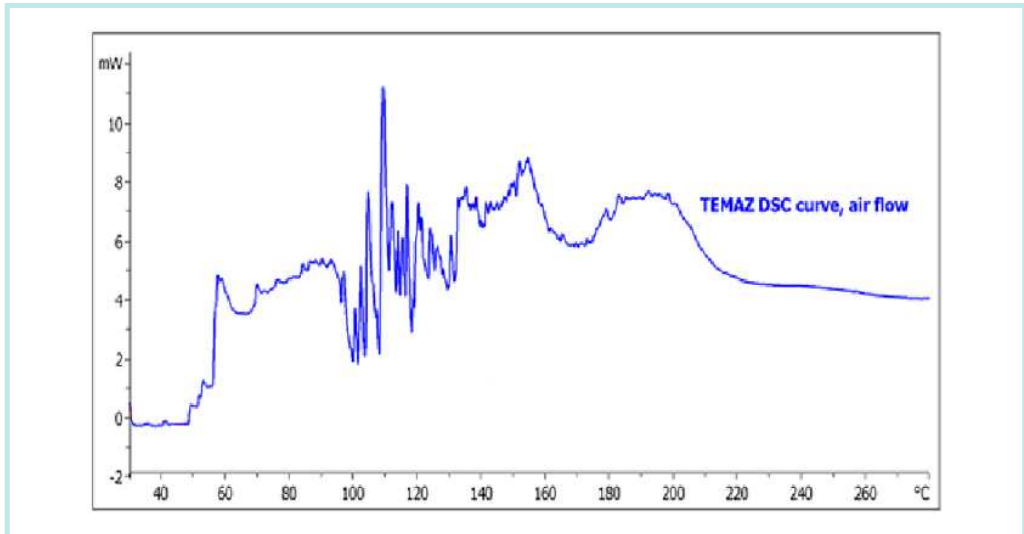
[그림 4-5]는 TEAMZ의 발열구간에서 온도에 따른 온도 및 압력 상승속도를 나타낸 그림이다. [그림 4-5]와 <표 4-2>에서 볼 수 있듯이 온도상승속도는 약 230 °C에서부터 약 2 °C/min로 증가하기 시작하여 약 345 °C 부근에서 최대인 232 °C/min으로 측정되었다. 또한 압력상승속도는 약 220 °C에서부터 1 bar/min로 증가하기 시작하여 300 °C 부근에서 최대인 152 bar/min으로 측정되었으나, 300 °C 이후의 온도에서 온도상승속도는 급격하게 증가하나 압력상승속도는 급격하게 감소하는 현상은 가속속도열량계(ARC)의 측정 한계값으로 나타나는 것으로 보인다. 따라서 최대압력상승속도는 300 °C 이후에서 154 bar/min 이상으로 발생할 것으로 추정된다.

[그림 4-6]은 TEMAZ의 발열시작 구간에서 온도와 TMR(Time to maximum rate)의 관계를 나타낸 그림이다. TMR이란 시료의 해당온도에서 자기발열에 의하여 최대온도상승속도가 발생하는 시료의 온도까지 상승하는데 걸리는 시간을 의미한다. [그림 4-6]과 <표 4-2>에서 볼 수 있듯이 TEMAZ 시료의 온도가 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C일 때 최대온도상승속도가 발생하는 345 °C까지 상승하는데 걸리는 시간은 각각 약 300 min, 50 min, 12 min, 4 min, 2 min으로 나타났다.

시차주사열량계(DSC)와 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 공기 등에 의한 산화반응이 없는 질소분위기 상태에서의 TEMAZ에 대한 열안정성을 조사한 결과 밀폐공간에 TEMAZ가 존재하고 내부 온도가 TEMAZ의 발열개시온도 175 °C이상으로 상승할 경우 TEMAZ의 분해에 의한 급격한 온도와 압력 상승으로 폭발이 발생할 수 있음을 알 수 있었다.

2) 공기분위기에서 TEMAZ의 열안정성

TEMAZ와 공기의 접촉이 이루어질 수 있도록 알루미늄 재질의 개방형 pan에 TEMAZ를 2 mg 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지(purge)하면서 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (50 ~ 300) °C의 온도범위에서 TEMAZ의 열안정성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-7]과 <표 4-3>에 나타내었다. [그림 4-7]과 <표 4-3>에서 알 수 있듯이 산화반응을 발생시킬 수 있는 공기분위기에서 TEMAZ의 발열개시온도는 실험개시온도 50 °C로 측정되었으나, 실제로 샘플링 과정에서 TEMAZ와 공기의 접촉 현상을 육안으로 관찰한 결과 상온(20 °C)에서도 산화반응이 발생하는 것으로 나타났다. [그림 4-7]에서 볼 수 있듯이 TEMAZ는 공기와 접촉할 경우 급격한 산화반응이 발생함을 알 수 있다.



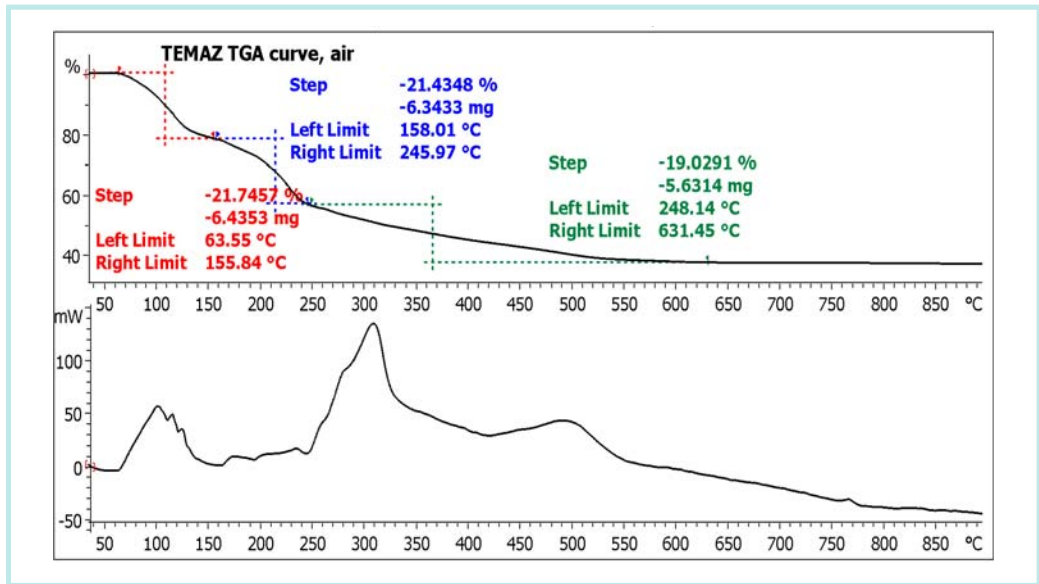
[그림 4-7] 공기분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과

<표 4-3> 공기분위기에서 TEMAZ의 DSC 실험결과 요약

발열개시온도 (Onset)	외삽된 발열개시온도 (Extrapolated Onset)	최대발열온도 (Peak)	발열량 (Enthalpy)
50 °C	-	-	1000 J/g 이상

TEMAZ와 공기의 접촉이 이루어질 수 있도록 alumina(Aluminum oxide) 재질의 개방형 pan에 TEMAZ를 7 mg 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지(purge)하면서 열중량분석기(TGA)를 사용하여 (50 ~ 900) °C의 온도범위에서 TEMAZ의 열안정성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-8]과 <표 4-4>에 나타내었다. [그림 4-8]과 <표 4-4>에서 알 수 있듯이 TEMAZ의 질량 감소는 3단계로 이루어지는 것을 알 수 있다. 첫 번째 질량 감소는 TEMAZ가 공기와 접촉함으로써 일어나는 산화반응에 의하여 발생하는 가스의 손실로 인하여 질량이 감소하는 것으로 여겨지며, 두 번째 질량 감소는 가속속도열량계(ARC)의 실험값(분해에 의한 발열개시온도 175 °C)으로부터 TEMAZ의 산화반응과 분해에 의하여 발생하는 가스의 손실로 인하여 질량이 감소하는 것으로 사료된다. 세 번째 질량 감소는 공기에 의한 산화반응이 일어나지 않은 미 반응-TEMAZ(pan의 하단부에 있는 TEMAZ)의 분해로 인한 가스의 손실로 발생하는 질량 감소로 판단된다. 열중량분석(TGA)으로부터

온도가 상승함에 따라 공기와 접촉하고 있는 TEMAZ는 산화 및 분해 반응에 의하여 발생한 가스의 손실로 질량의 60 % 이상이 감소함을 알 수 있다. 이는 밀폐된 배관 등에서 공기가 유입되고 온도가 상승할 경우 압력 증가의 원인이 되어 배관 파열 등의 위험한 상황이 발생할 수 있음을 시사한다.



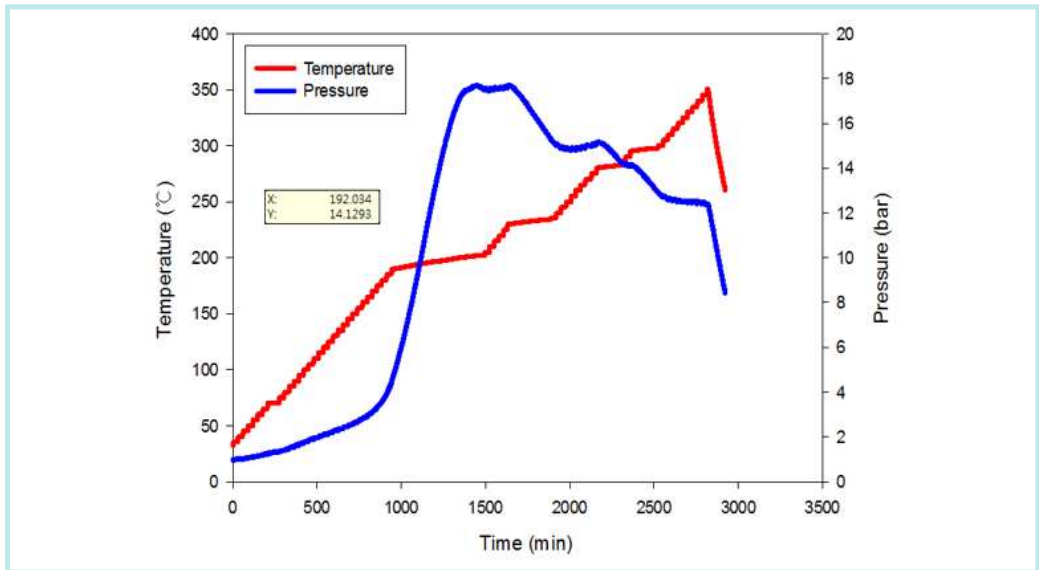
[그림 4-8] 공기분위기에서 TEMAZ의 TGA 실험결과

<표 4-4> 공기분위기에서 TEMAZ의 TGA 실험결과 요약

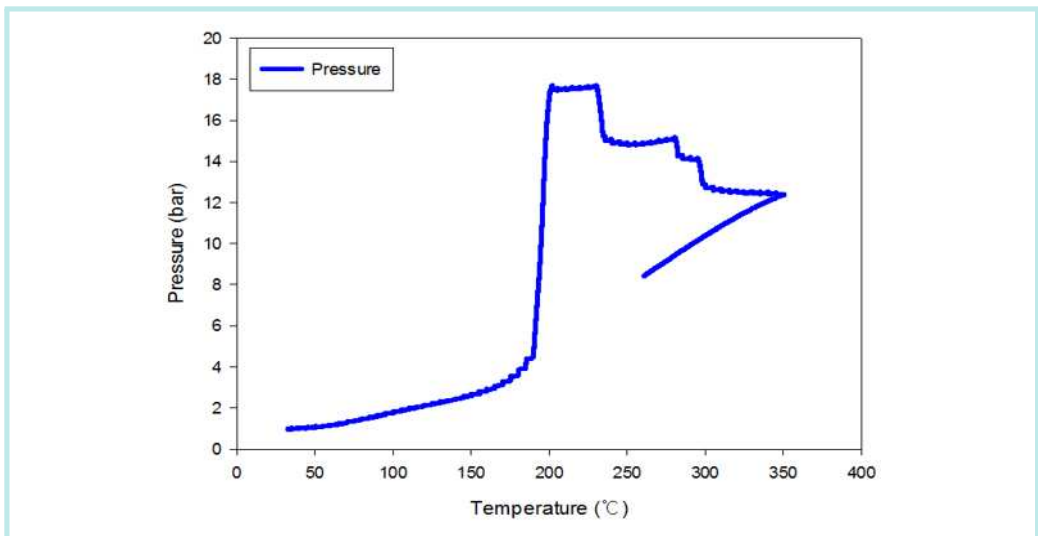
순서	온도범위 (°C)	질량감소율 (wt %)	평가
1	50 ~ 156	22	산화반응
2	158 ~ 246	21	산화 및 분해반응
3	248 ~ 631	19	분해반응

Hastelloy 재질의 bomb를 공기로 퍼지(purge)한 후, bomb 내부에서 공기에 의한 TEMAZ의 산화반응이 쉽게 일어날 수 있도록 소량의 TEMAZ 0.8 g(약 0.8 ml)을 공기로 퍼지(purge)한 bomb에 투입(bomb의 표면에 TEMAZ를 넓게 분포시켜 공기와 접촉할 수

있는 표면적을 최대화)하고, (30 ~ 400) °C의 온도범위에서 단열열량계인 가속속도열량계 (ARC) 이용하여 TEMAZ의 열안정성에 대하여 실험한 결과를 [그림 4-9], [그림 4-10], <표 4-5>에 나타내었다.



[그림 4-9] 공기분위기에서 시간경과에 따른 TEMAZ의 온도 및 압력 변화



[그림 4-10] 공기분위기에서 TEMAZ의 온도변화에 따른 압력변화

<표 4-5> 공기분위기에서 TEMAZ의 ARC 실험결과 요약

구 분	결과값
발열개시온도 (°C)	70, 190, 230, 280, 295
발열개시온도 내에서의 최종온도 (°C)	73, 203, 235, 283, 299
발열구간에서의 단열상승온도 (°C)	3, 13, 5, 3, 4
최종압력 (bar)	17.5
공정 setting 온도 180 °C, 200 °C에서의 압력 (bar)	3.8, 17.5

[그림 4-9]는 30 ~ 400 °C의 실험조건에서 시간에 따른 TEAMZ가 투입된 bomb의 온도 및 압력변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-10]과 <표 4-5>에서 알 수 있듯이 산화반응이 일어나는 공기분위기에서 TEMAZ의 발열개시는 70 °C, 190 °C, 230 °C, 280 °C, 295 °C로 5개의 온도에서 나타났다. 첫 번째 발열은 TEMAZ의 산화반응에 의하여 발생하는 것으로 보이며, 두 번째 발열은 공기 등에 의하여 산화반응이 일어나지 않은 미 산화된 TEMAZ의 분해에 의하여 발생하는 것으로 사료된다. 세 번째 이후에 나타는 발열은 TEMAZ와 공기의 접촉에 의한 산화반응의 생성물인 산화지르코늄(ZrO_2)과 수산화물($Zr-OH$)의 결정화와 분해에 의한 것으로 사료된다. 각 발열구간에서의 단열상승온도의 크기는 각각 3, 13, 5, 3, 4 °C로 크게 나타나지 않았다. 이는 시료의 샘플링과 실험의 준비과정에서 bomb에 투입된 TEMAZ와 공기의 접촉이 이루어져 실험시작 전에 TEMAZ의 산화반응이 이루어지고, 소량의 TEMAZ 투입량으로 단열상승온도가 크게 나타나지 않는 것으로 사료된다.

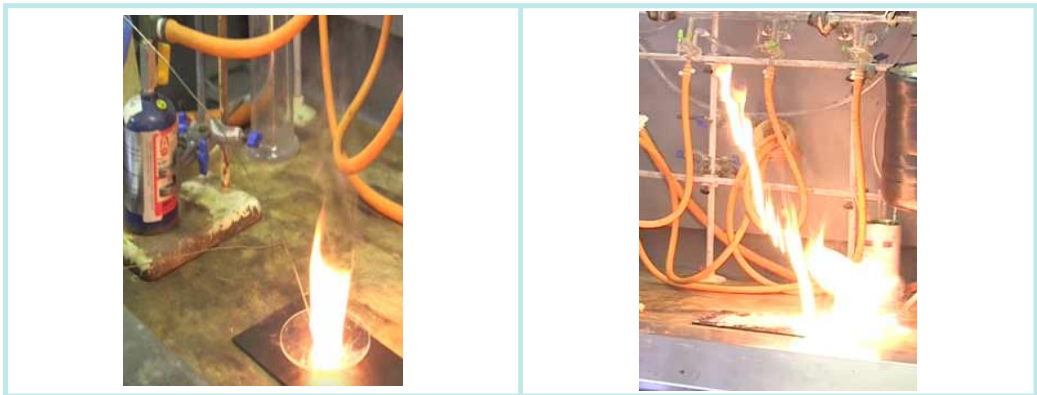
[그림 4-10]은 실험조건인 온도구간 30 ~ 400 °C에서 온도에 따른 bomb의 압력변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-10]과 <표 4-5>에서 볼 수 있듯이 TEMAZ의 분해반응 이전에 나타난 압력 약 4 bar는 산화반응에 따른 가스 발생에 기인된 것으로 보이며, TEMAZ의 분해반응이 발생함에 따라 압력이 200 °C에서 17.5 bar까지 급격히 상승하는 것으로 판단된다. 해당 실험에서는 소량의 TEMAZ를 bomb에 투입하여 얻은 결과이고, 실제 공정의 밀폐공간에 다량의 TEMAZ가 존재하고 있다면 가속속도열량계(ARC) 실험에서 얻어진 압력보다 높게 나타날 수 있다. 즉, 배관 등 밀폐공간 내부에 존재하고 있는 TEMAZ의 양과 유입되는 공기의 양에 따라 내부압력은 유동적으로 변한다고 할 수 있다.

시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 산화반응

이 일어나는 공기분위기에서 TEMAZ의 열안정성을 조사한 결과 밀폐공간에 TEMAZ가 존재하고 있는 상태에서 공기가 유입될 경우 급격한 산화반응으로 생성된 가스에 의하여 내부압력이 상승할 수 있으며, 이후 내부온도가 약 200 °C 부근으로 상승할 경우 미 산화된 TEMAZ의 분해로 급격한 압력상승이 이루어져 폭발이 발생할 수 있음을 알 수 있었다.

2. TMA의 열안정성

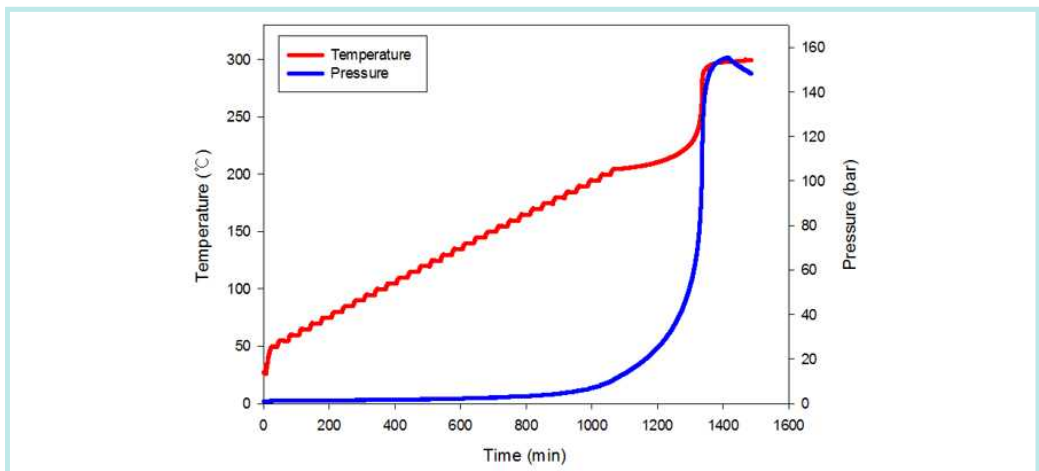
TMA는 [그림 4-11]와 같이 공기 접촉과 동시에 자연발화하는 특성을 가지고 있다. 따라서 TMA의 열안정성은 단열열량계인 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 질소분위기 상태에서 실험을 수행하였다. 즉, TMA와 공기의 접촉이 발생하지 않도록 하스텔로이(Hastelloy) 재질의 봄베(Bomb)를 질소로 퍼지한 후, 약 2.5 g(약 3.3 ml)의 TMA를 질소로 퍼지(Purge)한 봄베(Bomb)에 투입하고 가속속도열량계(ARC)로 50 ~ 300 °C의 온도범위에서 TMA의 열안정성에 대하여 실험을 실시하였다.



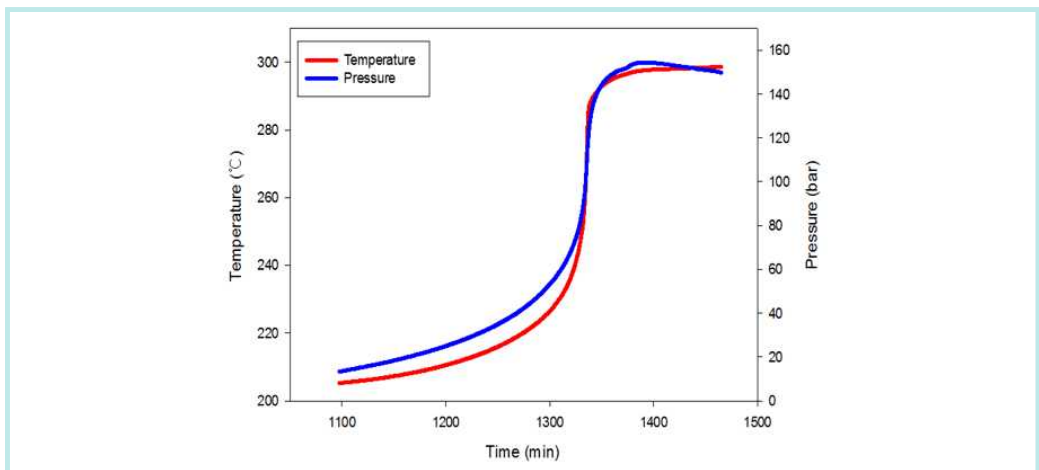
[그림 4-11] 공기노출에 의한 TMA의 자연발화 현상

[그림 4-12]는 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 TMA의 열안정성을 50 ~ 300 °C 온도 구간에서 실험한 결과로서 시간에 따른 봄베(Bomb)의 온도 및 압력 변화를 나타낸 그림이며, [그림 4-13]은 [그림 4-12]에서 나타난 TMA의 발열구간을 확대하여 나타낸 그림이다. [그림 4-12]와 [그림 4-13]에서 알 수 있듯이 TMA의 발열개시온도는 205 °C, 최종온

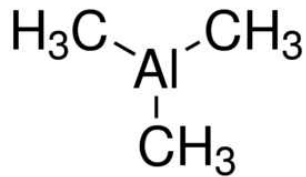
도는 약 300 °C, 단열상승온도는 약 95 °C로 나타났다. TMA가 발열개시 되는 205 °C에서의 뚰뚱 압력은 약 13 bar로 측정되었으며 이는 TMA의 증기압에 의하여 발생하는 것으로 사료된다. 또한 최종온도 약 300 °C에서의 뚰뚱의 최종압력은 약 154.4 bar로 측정되었다. 이는 [그림 4-14]의 TMA 분자구조에서 메틸기(CH₃-)가 제거되는 분해반응에 의해 생성되는 가스에 의하여 발생하는 압력으로 볼 수 있다. 따라서 뚰뚱(Bomb)의 온도 및 압력 상승이 TMA의 분해에 의하여 발생하므로 뚰뚱에 투입된 시료의 양에 따라 열안정성 실험에서 얻어지는 온도 및 압력 값은 달라질 것이다.



[그림 4-12] 질소분위거에서 시간경과에 따른 TMA의 온도 및 압력 변화

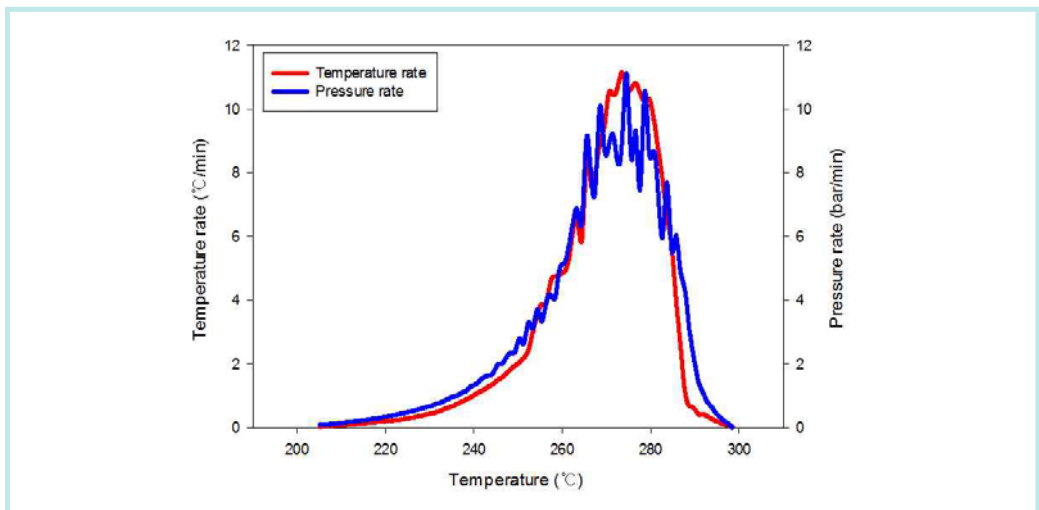


[그림 4-13] TMA의 발열구간에서 시간에 따른 온도 및 압력 변화(질소분위기)



[그림 4-14] TMA의 분자구조

[그림 4-15]는 TMA의 발열구간(205 ~ 300℃)에서 온도에 따른 온도상승속도 및 압력상속도를 나타낸 그림이다. [그림 4-13]과 [그림 4-15]에서 알 수 있듯이 약 230℃ 부근에서부터 온도상승속도와 압력상속도가 급격히 증가하는 것으로 나타났으며, 약 230℃ 부근에서의 붐배 압력은 약 60 bar로 측정되었다. 이는 약 230℃ 및 약 60 bar 이상의 온도 및 압력조건에서 TMA의 분해속도가 급격히 증가한다는 것을 의미한다.

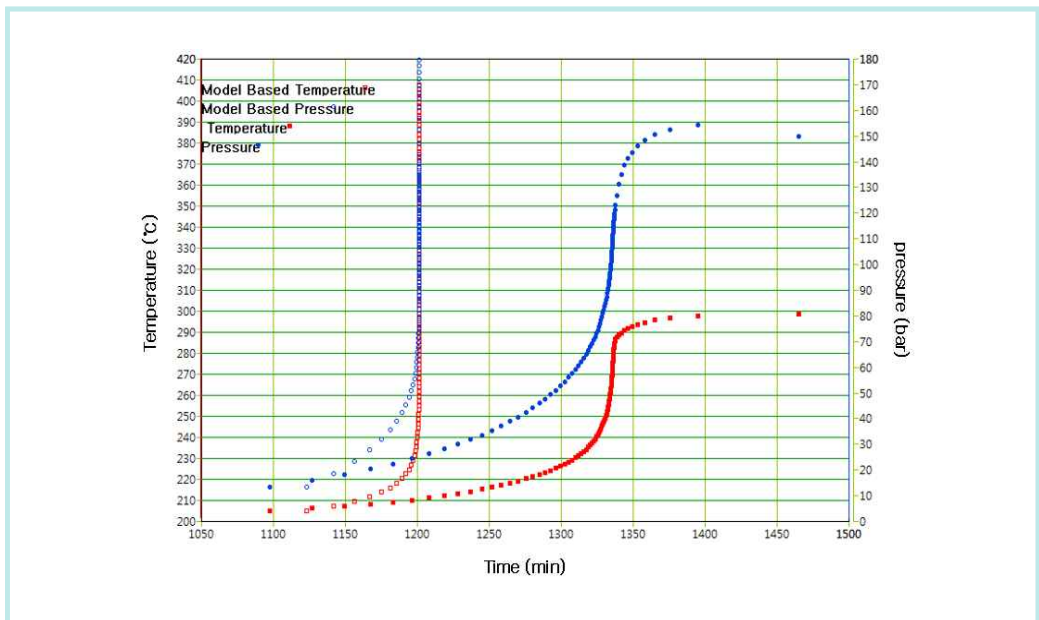


[그림 4-15] TMA의 발열구간에서 온도에 따른 온도 및 압력 상승속도(질소분위기)

소규모 붐배를 사용하여 실험을 수행할 경우 소량 투입되는 시료에서 발생하는 발열량은 실험에 사용된 붐배의 온도 상승에 필요한 만큼 열손실이 발생하나, 반응기나 원재료의 인입 배관 등과 같이 시료의 양이 많은 경우 시료에서 발생하는 발열량이 해당 설비의 온

도상승을 위하여 사용되는 열손실은 소규모로 수행되는 실험에서 보다 적게 발생한다. 이를 보정하기 위하여 파이 인자(Phi factor)를 적용한 시간에 따른 온도와 압력 데이터를 사용하게 된다. 하지만 후처리 공정의 배관에서처럼 미 반응된 물질이 배관의 용량에 비하여 소량 존재하는 경우에는 파이 인자(Phi factor)를 적용하지 않은 온도 및 압력 데이터를 사용하여야 한다.

[그림 4-16]은 가속속도열량계를 이용한 실험 시 봄베(Bomb)의 열손실(Thermal Inertia)을 반영하기 위하여 파이 인자(Phi factor)를 사용하여 보정된 시간에 따른 온도 및 압력 변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-16]에서 볼 수 있듯이 파이 인자(Phi factor) 2.17을 적용할 경우 최종온도는 약 300 °C에서 약 420 °C로 증가하여 단일상승온도는 약 215 °C가 되며, 최종압력은 약 154 bar에서 180 bar 까지 상승하게 된다. 또한 발열개시 온도 및 압력에서 최종 온도 및 압력까지 상승하는데 소요되는 시간도 약 300분에서 약 100분으로 짧아지는 것으로 나타났다.

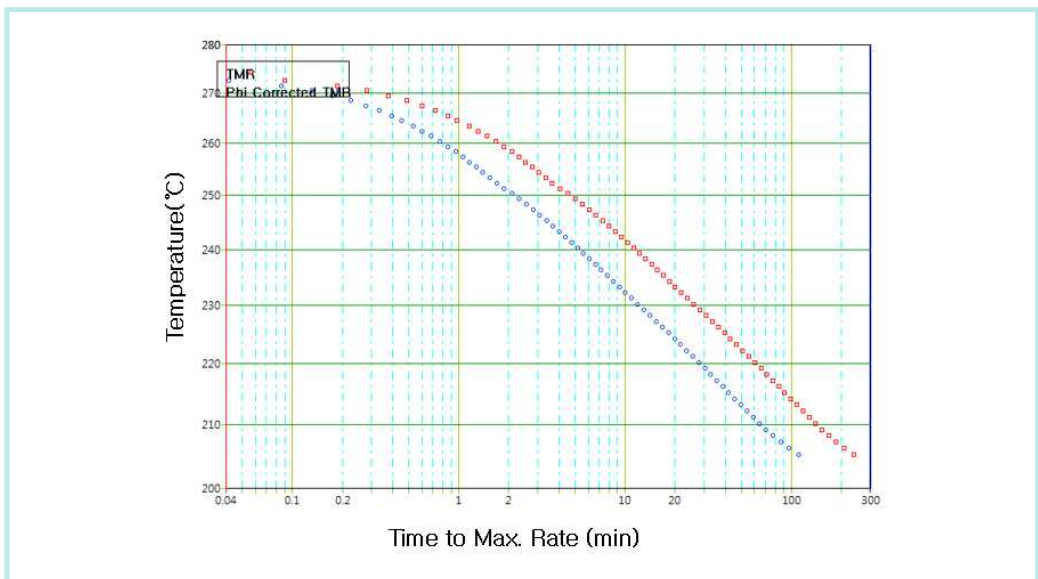


[그림 4-16] TMA의 발열구간에서 phi factor가 적용된 시간경과에 따른 온도 및 압력 변화

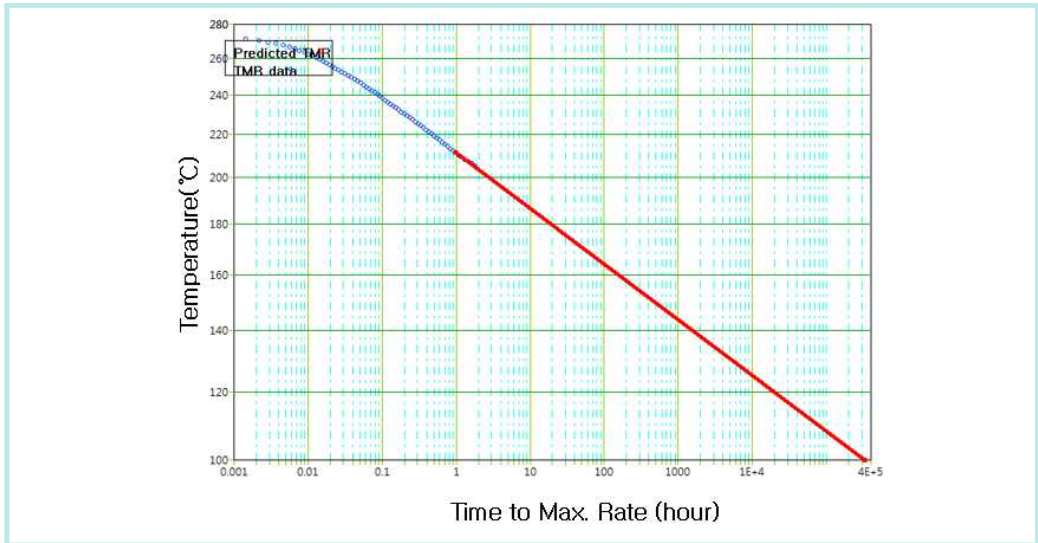
[그림 4-17]은 실험값으로부터 얻어진 온도와 TMR(Time to Maximum Rate)과의 관계를 나타낸 그림이며, [그림 4-18]은 실험값으로부터 얻어진 온도와 TMR과의 상관관계를

이용하여 예측된 TMR에 따른 온도의 변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-17]에서 볼 수 있듯이 파이 인자(Phi factor)를 적용하지 않은 발열개시온도 205 °C에서의 TMR은 약 300분으로 나타났으며, 파이 인자(Phi factor)를 적용할 경우에는 발열개시온도 205 °C에서의 TMR은 약 100분으로 빨라지는 것으로 나타났다. 이는 공정상에서 TMA가 분해에 의하여 발열개시가 시작될 경우 공정조건에 따라 300분 또는 100분 이내에 해당 설비가 도달할 수 있는 최종 온도 및 압력에 이르러 배관 파열 등의 사고가 발생할 수 있음을 의미한다. 따라서 반도체 제조공정 등의 저장탱크 또는 배관 등에서 TMA의 분해에 의한 온도 및 압력 상승으로 인한 사고를 예방하고 안전하게 사용하기 위해서는 [그림 4- 18]에서 보여주는 것과 같이 TMR이 100시간 이상이 되는 160 °C이하에서 TMA 취급공정을 운전하여야 하는 것으로 나타났다. 일반적으로 반응공정 등의 화학공정에서 분해반응에 의한 열적 위험성을 평가 할 경우 TMR이 100시간 이상인 온도에서의 분해반응 발생 가능성은 거의 희박하다는 것을 의미한다.

<표 4-6>에 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 질소분위기에서 TMA의 열안정성 실험 결과를 나타내었다.



[그림 4-17] 질소분위기에서 TMA의 TMR과 온도와의 관계



[그림 4-18] 질소분위기에서 TMA의 예측된 TMR과 온도와의 관계

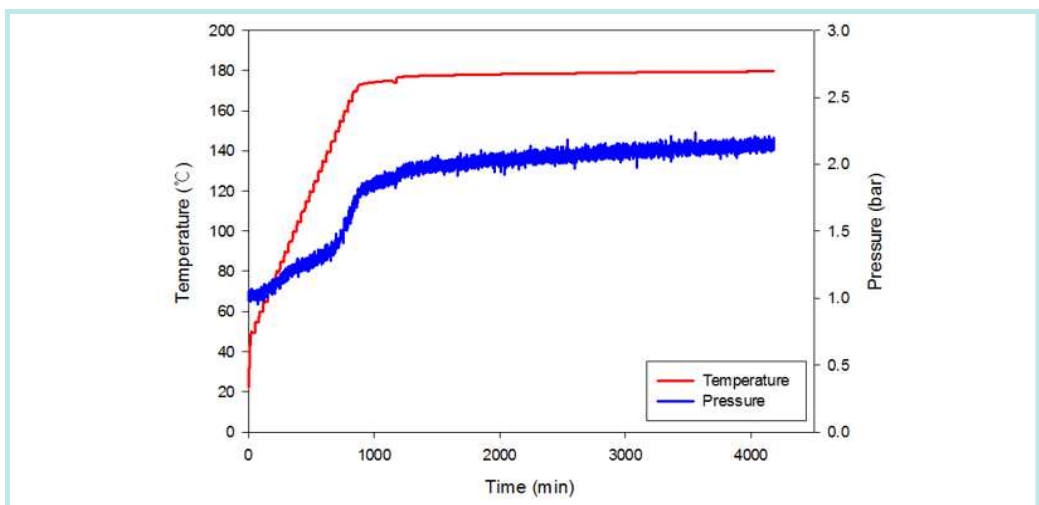
<표 4-6> 질소분위기에서 TMA의 ARC 실험결과 요약

구 분	결과값
발열개시온도 (°C)	205
발열개시온도에서의 압력 (bar)	13
단열상승온도 (°C)	95
최종온도 (°C)	300
최종압력 (bar)	154
Phi factor를 적용한 단열상승온도 (°C)	215
Phi factor를 적용한 최종온도 (°C)	420
Phi factor를 적용한 최종압력 (bar)	180
발열개시온도에서의 TMR (min)	300
Phi factor를 적용한발열개시온도에서의 TMR	100
TMR이 100시간 이상 되는 온도 (°C)	160

3. TDMAS의 열안정성

TDMAS는 상온 상압에서 공기와 접촉 시 급격한 산화반응 등의 위험성은 존재하지 않지만 물과 서서히 반응하는 특성을 가지고 있는 물질이다. TDMAS의 열안정성은 질소분위기에서 가속속도열량계(ARC)와 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 평가하였다.

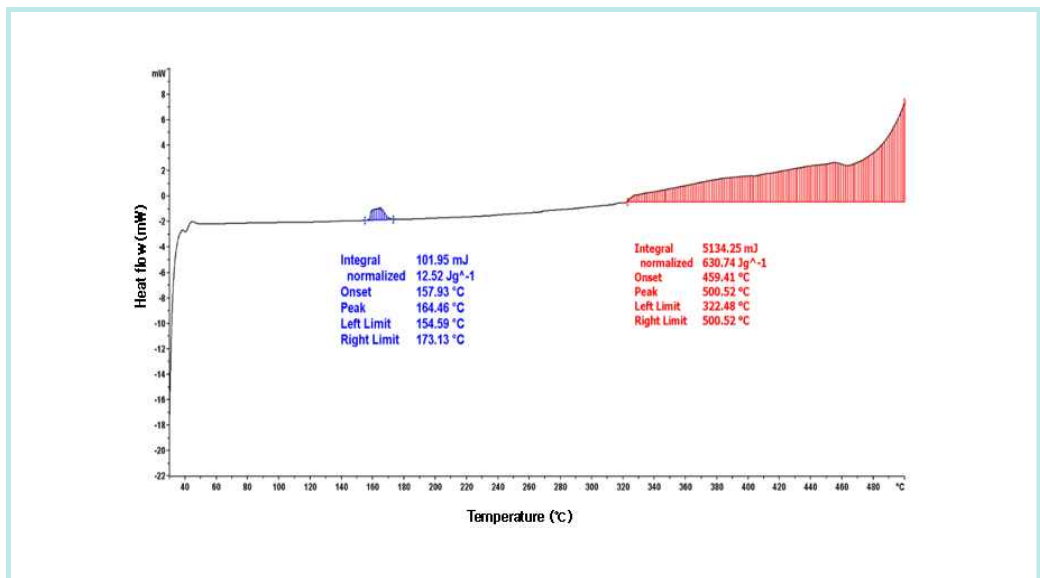
[그림 4-19]는 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 TDMAS의 열안정성을 50 ~ 450 °C 온도구간에서 실험한 결과로서 시간에 따른 bombe(Bomb)의 온도 및 압력 변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-19]에서 볼 수 있듯이 약 170 ~ 180 °C에서 TDMAS가 투입된 bombe의 온도가 더 이상 상승하지 않는 것으로 나타났다. 이는 TDMAS의 끓는점으로 인한 잠열(latent heat)효과로 나타나는 현상으로 사료된다. TDMAS가 끓기 시작하는 170 °C에서의 압력은 약 1.8 bar(절대압)로 나타났으며, 이후 179 °C에서 2.2 bar까지 상승하였다. 일반적으로 가속속도열량계(ARC) 실험에서 시료의 끓는점에서는 온도상승이 이루어지지 않으나, TDMAS의 가속속도열량계(ARC) 실험에서는 55시간에 걸쳐 170 °C에서 약 179 °C까지 온도상승이 이루어졌다. 이는 가속속도열량계의 실험(ARC)에서 측정된 TDMAS의 1.8~2.2 bar 조건의 끓는점 170 °C부근에서 미세한 발열현상이 발생하는 것으로 추정할 수 있다. 미세한 발열현상은 시차주사열량계(DSC)를 이용한 TDMAS의 열안정성 실험에서 증명되었다.



[그림 4-19] 질소분위기에서 TDMAS의 시간에 따른 온도 및 압력 변화

[그림 4-20]은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 질소분위기에서 TDMAS의 열안정성을 실험한 결과를 나타낸 그림이다. [그림 4-20]에서 볼 수 있듯이 두 번의 발열현상이 나타났다. 첫 번째 발열피크의 발열개시온도는 약 155 °C로 나타났으며 발열량은 13 J/g으로 아주 작았다. 두 번째 발열피크의 발열개시온도는 약 322 °C로 나타났으며 발열량은 630 J/g 이상으로 크게 나타났다. 첫 번째 발열은 TDMAS의 끓는점 부근에서 발생한 것으로 이는 TDMAS가 약한 분해를 동반하면서 끓기 때문인 것으로 판단되며, 두 번째 발열은 TDMAS의 분해에 의한 것으로 판단된다.

TDMAS의 가속속도열량계(ARC) 실험에서 나타난 TDMAS의 끓는점에서 온도가 상승할 수 있었던 원인은 시차주사열량계(DSC) 실험결과와 첫 번째 발열에 의한 것으로 볼 수 있다. 가속속도열량계(ARC)와 시차주사열량계(DSC) 실험에서의 TDMAS 끓는점이 상이한 이유는 가속속도열량계의 실험에서 발생하는 압력의 영향이라고 할 수 있다.

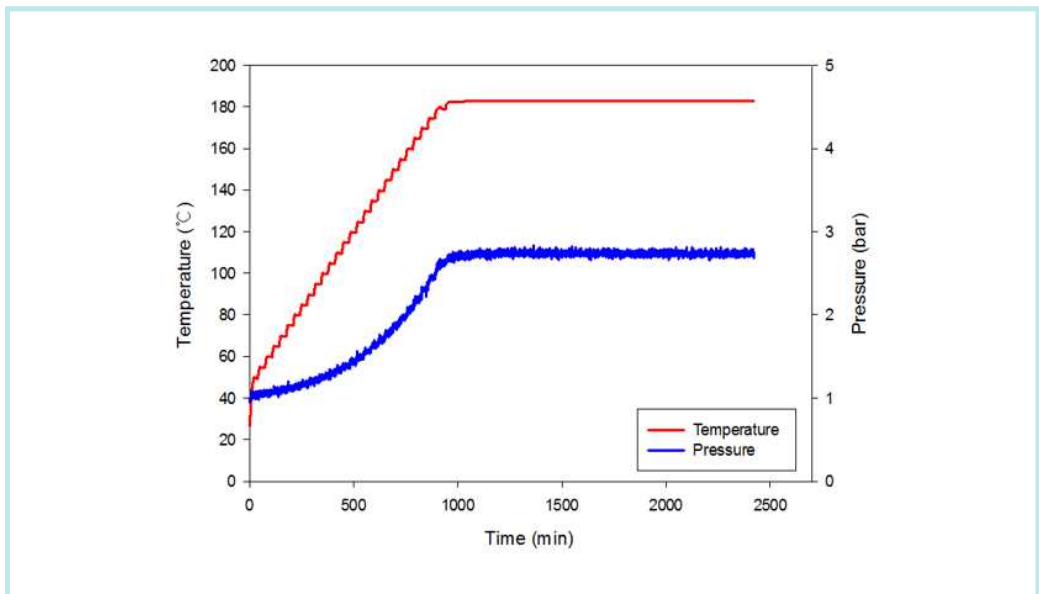


[그림 4-20] 질소분위기에서 TDMAS의 DSC 실험결과

4. TiCl_4 의 열안정성

TiCl_4 는 공기와 접촉하면 TiO_2 와 HCl 로 구성된 불투명한 clouds를 발생시키는 특성을 가지고 있어, TiCl_4 의 열안정성은 질소분위기에서 가속속도열량계(ARC)와 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 평가하였다.

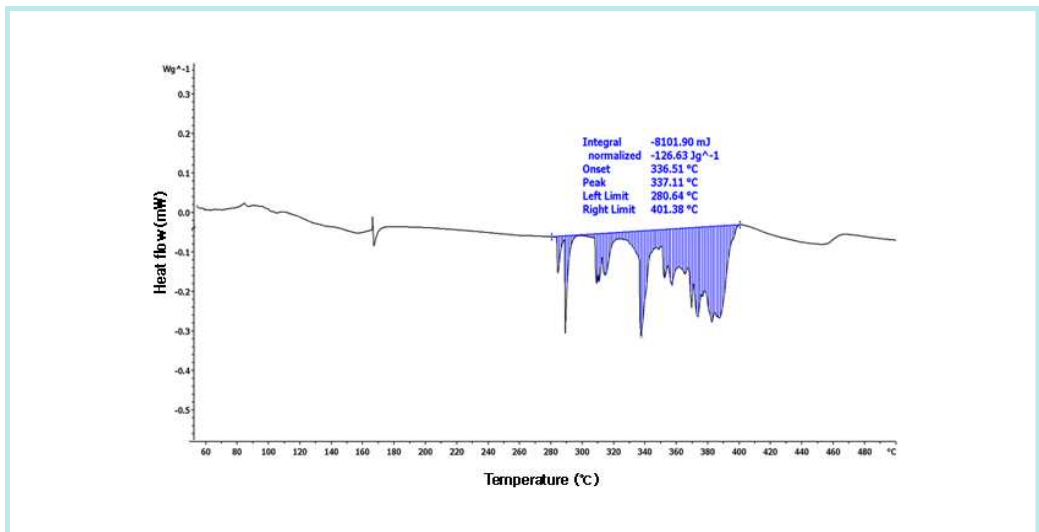
[그림 4-21]은 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 TiCl_4 의 열안정성을 50 ~ 450 °C 온도 구간에서 실험한 결과로서 시간에 따른 봄베(Bomb)의 온도 및 압력 변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-21]에서 볼 수 있듯이 약 181 °C에서 TiCl_4 가 투입된 봄베의 온도가 더 이상 상승하지 않는 것으로 나타났다. 이는 TiCl_4 의 끓는점으로 인한 잠열(latent heat)효과로 나타나는 현상으로 사료된다. 또한 가속속도열량계(ARC) 실험에서 TiCl_4 의 끓는점에서의 압력은 약 2.7 bar(절대압)로 나타났다.



[그림 4-21] 질소분위기에서 TiCl_4 의 시간에 따른 온도 및 압력 변화

[그림 4-22]는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 질소분위기에서 TiCl_4 의 열안정성을 실험한 결과를 나타낸 그림이다. [그림 4-22]에서 볼 수 있듯이 약 175 °C 부근에서 TiCl_4 의

끓는점으로 인한 약한 흡열피크가 발생하였으며, 약 280 °C 이후에 강한 흡열피크가 발생하였다. 실험종료 후 시차주사열량계(DSC)의 육안관찰 결과 두 번째 발생한 흡열피크는 TiCl_4 가 투입된 pan에 압력이 발생하여 시료의 누출로 발생한 것으로 확인되었다. 약 280 °C 이후에 발생한 흡열은 TiCl_4 의 급격한 분해에 의한 압력 발생으로 시료의 누출에 의하여 나타난 현상이라 볼 수 있다. 이는 TiCl_4 가 투입된 pan에서 시료가 누출되지 않았다면 발열피크가 발생하였을 것으로 사료된다. 따라서 TiCl_4 의 분해개시온도는 약 280 °C로 추정할 수 있다.



[그림 4-22] 질소분위기에서 TiCl_4 의 DSC 실험결과

V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 반도체 증착공정 원료물질인 TEMAZ, TMA, TDMAS, $TiCl_4$ 에 대한 열안정성 평가를 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 실시하고, 그 결과를 기술자료 등으로 관련 사업장 등에 보급함으로써 반도체 제조 증착공정의 후처리 과정에서 발생할 수 있는 화학사고 예방에 기여하고자 실시한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 육안관찰 결과 각 원료물질의 공기 노출 시 산화반응 등으로 인한 화재·폭발 등의 위험성은 TMA, $TiCl_4$, TEMAZ, TDMAS 순으로 나타났다.
- 2) 질소분위기에서 TEMAZ의 발열개시온도는 bomb 내부압력 2.5 bar(절대압)에서 약 175 °C로 나타났으며, 200 °C 부근에서부터는 급격한 발열과 압력상승이 발생하는 것으로 나타났다. 또한 발열개시 이후 자기발열에 의한 최종온도 및 압력은 각각 372 °C와 174 bar로 나타났다.
- 3) 공기분위기에서 TEMAZ의 발열개시는 공기 접촉과 동시에 발생되고 산화반응에 의하여 생성된 가스에 의하여 초기 압력상승(약 3.5 bar)이 발생하는 것으로 나타났다. 또한 190 °C 부근에서부터는 미 산화된 TEMAZ의 분해 및 산화반응의 생성물인 산화지르코늄(ZrO_2)과 수산화물($Zr-OH$)의 분해에 의하여 최종압력 17.5 bar까지 급격한 압력상승이 발생하는 것으로 나타났다.
- 4) 질소분위기에서 TMA의 발열개시온도는 bomb 내부압력 13 bar에서 205 °C로 측정되었으며, 약 230 °C 이후부터 온도 및 압력상승 속도가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 또한 발열개시 이후 자기발열에 의한 최종온도 및 압력은 각각 300 °C와 154 bar로 나타났다.
- 5) 질소분위기에서 TDMAS의 발열개시는 시료의 끓는점 부근인 약 155 °C에서 13 J/g으로 약하게 나타났으며, 이후 약 320 °C에서 분해로 보이는 강한 발열이 발생하는

것으로 나타났다. 또한 밀폐공간에서 TDMAS의 끓는점 약 170 °C에서의 증기압은 약 2.2 bar(절대압)로 나타났다.

- 6) 질소분위기에서 TiCl_4 의 발열개시온도는 시차주사열량계(DSC)의 실험결과로부터 약 280 °C로 추정할 수 있었으며, 이는 TiCl_4 의 분해에 의한 발열현상으로 판단되었다. 또한 밀폐공간에서 TiCl_4 의 끓는점 약 180 °C에서의 증기압은 약 2.7 bar(절대압)로 나타났다.
- 7) 열안정성 실험결과로부터 밀폐공간에서 TEMAZ, TMA, TDMAS, TiCl_4 의 안전운전 온도는 안전을 및 bomb 내부압력 등을 고려하여 각각 150 °C, 160 °C, 150 °C, 160 °C 이하로 평가할 수 있다.

참고문헌

1. 사고조사 의견서(조사번호 2015-21-42-00), 한국산업안전보건공단, 2015
2. Francis Stoessel(2008), "Thermal safety of chemical processes", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim.
3. 한인수 등, 반도체 공정의 배관파열 원인추정물질(TEMAZ 등)의 물리적 위험성평가, 2015-연구원-602, 안전보건공단 산업안전보건연구원, 2015
4. Zhi Zhang et. al., "Experimental study of trimethyl aluminium decomposition" Journal of Crystal Growth, 473, 6-10, 2017

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질연구센터
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연구원 : 한인수 (연구위원, 화학물질연구센터)
이정석 (연구원, 화학물질연구센터)
손 문 (연구원, 화학물질연구센터)
오수현 (연구원, 화학물질연구센터)
양원백 (부장, 중대산업사고예방 기술지원부)
 - 연구기간 : 2017. 8. ~ 2017. 11.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

반도체 증착공정 원료물질의 열안정성

- *TEMAZ, TMA, TDMAS, $TiCl_4$* -

2017-연구원-1065

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장 김장호
 - 발 행 일 : 2017년 11월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0333
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-