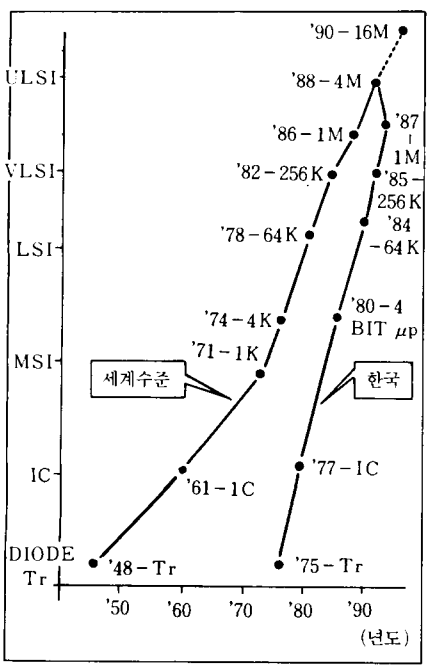
조사연구

반도체용 가스의 위험성 평가

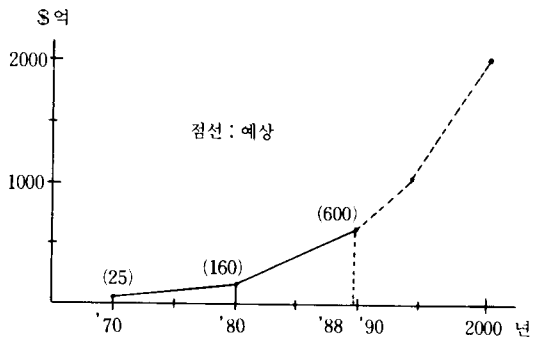
李 炯 燮 / 인증업무실

Ⅰ. 서 언

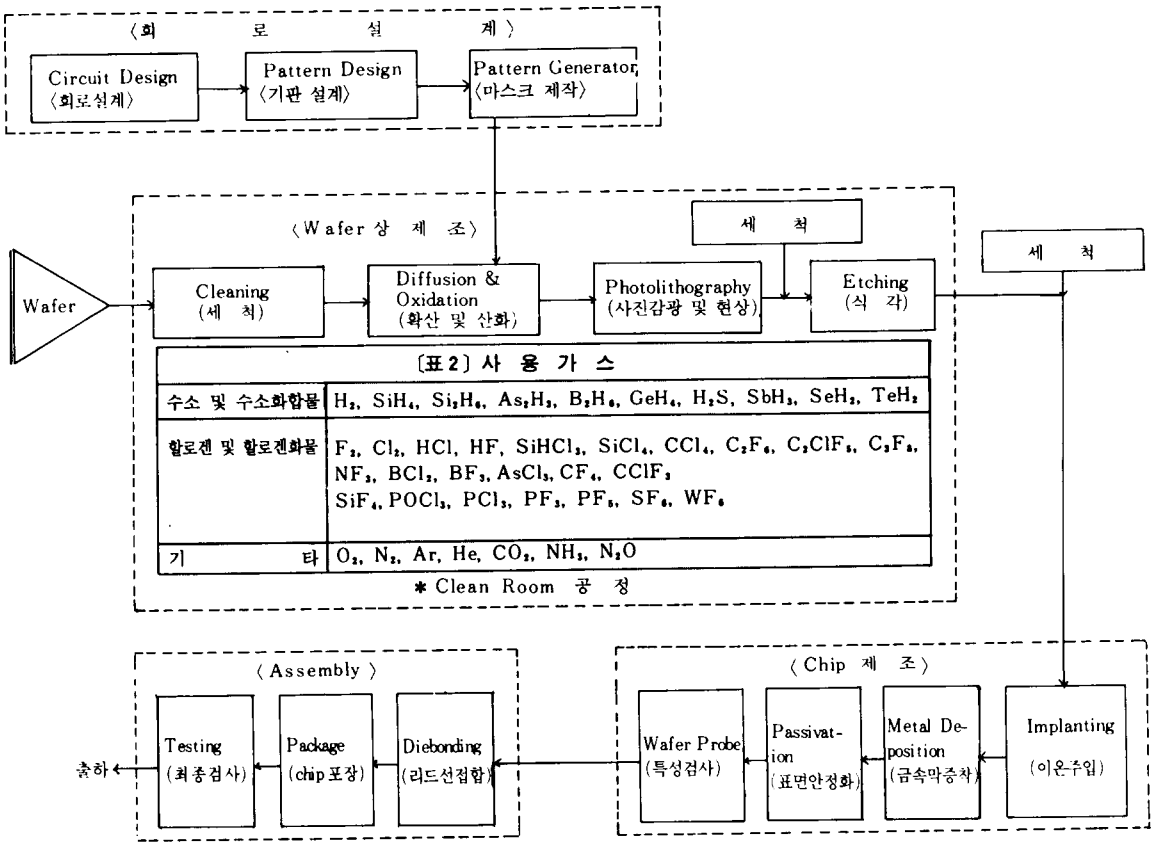
20세기 최대의 발명품이라고 하는 반도체는 1947년 Bell Lab.에 의해서 겔마늄(Ge)을 이용한 최초의 트랜지스터(Transister)가 만들어졌고, 1954년 실리콘(Si)을 이용한 트랜지스터가 TI(Texas Instrument)사에 의해 만들어진 이래 1960년대 IC(Integrated Circuit) 및 MOS(Metal Oxide Semiconductor) 소자의 상업화가 이루어진 후 IC 분야의 기술개발 속도는 가일층 빨라지게 되면서 Chip 하나에 더욱 많은 소자가 집적된 LSI(Large Scale Intergration : 1970년대 초반), VLSI(Very L.S.I : 1970년대 후반) 시대를 거쳐 1980년대 는 ULSI(Ultra L.S.I : Chip당 10만개 이상 소자집적)이라하는 1M DRAM, 4M DRAM의 개발이 완료됐으며 16M DRAM의 개발에 힘쓰고 있다. 반도체산업의 발전속도와 시장의 전망을 도표로 나타내면 〔그림 1〕, 〔표 1〕과 같다.



〔그림 1〕 기술발달과 전망



〔표 1〕 세계의 반도체 수요 및 전망



〔그림 2〕 반도체 제조 공정

반도체 제조공정은 크게 단결정 제작, Wafer 상의 세작 및 가공, chip 제조 그리고 Assembly 등으로 나누며 〔그림 2〕, 이 공정에는 수십종의 화학약품, 특수가스〔표 2〕 등이 사용되고 있으며, 특히 위험성이 있는 가스를 사용하는 공정은 CVD (Chemral Vapor Deposition), Epitaxial growth, Doping 및 Etching 등이다.

본고에서는 상기 공정에서 사용되는 가스 중 특히 폭발 또는 연소 위험성이 많은 것에 대하여 평가하고자 한다.

Ⅱ. CVD용 가스

CVD란 화학반응을 수반하는 기상 성장을 말하며, 기상 속의 열분해, 가수분해, 산화 등의 화학반응을 이용하여 기판에 단결정 반도체나 절연막(SiO_2, Si_3N_4, Al_2O_3등)을 성장시키는 방법이다.

CVD에 사용되는 가스에는 실란(SiH_4), 디크로실란(SiH_2Cl_2), 디실란(Si_2H_6), 트리클로로 실란($SiHCl_3$) 및 사염화규소($SiCl_4$) 등이 있다. 이 중에서 주로 사용되는 것에 대하여 상술하면,

1. 실 란

실란이라 하면 모노실란(SiH_4)을 칭하며, 〔표 3〕과 같은 물리적 성질을 가진 무색유취의 가스이다.

〔표 3〕

○분자량	32.12
○비 점	−111.9℃
○융 점	−185.0℃
○임계온도	−3.5℃
○임계압력	47.8atm
○비열(25℃)	10.2cal / mol°k
○생성열(25℃)	8.2kcal / mol

실란이 연소하면 SiO_2 및 H_2O를 생성하며, 폭발한계는 상온상압의 공기 중에서 0.8~98%인 것으로 알려져 있으며, 물에는 용해되지도 반응 하지도 않으나, 반응하더라도 반응 속도가 극히 느리다. 그러나 알카리 수용액인 20% NaOH과는 격렬하게 반응을 일으킨다.

가. 유출에 의한 자연발화

실란이 직접 공기 중에 유출되면 자연적으로 발화하는 것은 잘 알려져 있다. 실험에 의하면, 공기와 유사한 조건인 O_2-N_2계의 산소농도가 10%의 경우 자연 발화온도가 −162℃에서 일어나며, 이것은 다소 산소농도가 변하여도 그다지 영향을 받지 않아서 산소농도가 7%에서는 −142℃에서 발화 하였고, 그리고 산소농도가 하한에 가까운 3.2%가 되면 −95℃가 되어도 자연발화 하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 산소, 할로겐가스 등 지연성가스가 아닌 순수 N_2, Ar, 또는 H_2 등에서는 발화하지 않으나, 이런 가스와 희석된 상태로 공기 중에 방출 되었을 때는 각각 Ar 중에 2%, N_2중에 2.5%, H_2 중에 3% 까지는 발화한다고 밝혀졌다. 이러한 수치는 온도·습도의 약간의 변동에는 무관하며, 산소농도가 비교적 크고 실란이 희박한 경우이며, 반대로 100% 실란이 산소농도가 작은 곳에 유출하는 경우는 산소농도 2.5~3.0%가 자연발화의 하한이 된다. 그러나 건조 상태가 되면 0.7%까지 하락할 수도 있다. 위 실험에서 나타난 것은 같은 농도의 가스에서도 유출하는 가스의 유속에 의해 발화하기도 하고 하지 않기도 한다. 또한 한번 발화해도 유출속도가 어느 정도 이상이 되면 불이 꺼지고, 재발화할 때는 불어 꺼진 속도보다 훨씬 떨어져서 처음에 발화한 한계의 속도까지 떨어지지 않으면 않된다. 이 문제는 안전면에서는 매우 중요하다. 유출 속도가 늦어지면, 충분히 발화하여 얻은 가스 농도의 유출속도가 빨라져도 위해 발화하지 않고 지속되다가 대량의 폭발혼합가스가 형성된 후에 유속이 떨어져 발화한다면, 대형 폭발사고를 유발 할 가능성을 지니고 있기 때문이다. 실란가스의 소화에서도 직접 화재을 끄는 방법보다 공급원을 차단하는 방법이 더욱 효과적이다고 하는 것도 이와 같은 이유이다.

일반적으로 가연성가스는 가연(폭발)한계 부근이 되면 불꽃의 온도는 낮아지는 것이 보통이며, 실란의 경우는 탄화수소 등에 비해 더욱 낮아 진다고 한다.

나. 분해폭발 위험성

실란의 분해는

$SiH_4 = Si_S + 2H_2$, $-\triangle H_{298} = 8.2$kcal / mol

으로서 발열반응이기 때문에 분해폭발의 위험성이 있다. 분해 폭발성이 큰 아세틸렌(C_2H_2) : $^{298}\triangle H$ 298 = 54 Kcal / mol, 에틸렌(C_2H_4) : $-\triangle H298$ = 30.4Kcal / mol과 비교하면 분해성은 상당히 적다. 실험에 의하면 상온상압에서 70kg / cm²로 가압한 후 전기충격을 가할 경우도 분해폭발이 일어나지 않은 것으로 나타나 있으나, 어떤 실험에서는 상압 중에서 가열하기 시작하면 300℃ 이상에서 분해가 일어나며, 550℃에서는 분해가 대단히 빠른 것으로 나타났다.

다. 폭발한계

실란의 공기 중에서 폭발한계는 상온상압에서 0.8~98% 이라고 알려져 있다. 그러나, 실란은 공기와 혼합과 동시에 발화되기 때문에 어떠한 농도에 있어서도 안정된 혼합가스를 얻기는 어려우며 폭발한계를 측정하기 위한 시료의 채취 및 혼합이 어렵다. 실제로 $SiH_4-O_2-N_2$계 (O_2-SiH_4 = 2~20)로 SiH_4농도가 0.8% 이하의 경우는 실온에서 안정하다고 보고 된것도 있다. 그러나 어떤 경우는 그와 반대인 경우도 있다. 극단적으로 실란농도가 10% 이상의 실란-산소 혼합가스가 공존할 수가 있다고 한다. 이렇게 볼 때, 실란의 공기와의 혼합가스의 폭발한계를 정확하게 밝히는 것은 대단히 어렵다.

2. 디 실란

실란 중에는 위에 기술한 모노실란과 디실란(Si_2H_6)이 있다. 이 디실란의 물리적 성질은 〔표 4〕와 같다.

이것은 실란 보다도 훨씬 불안정하다고 알려져 있다. 디실란은 실란에 비하여 수요는 적은 편이나, 특수한 반도체 등의 제조에는 실란 보다도 반응이 빨리 진행되기 때문에 수요가 증가 될 것으로 사료

〔표 4〕

○분자량	62.2
○비 점	−14.4℃
○융 점	−132.5℃
○임계온도	150.8℃
○임계압력	51.5atm
○생성열(25℃)	19.2kcal / mol

된다. 아직까지, 디실란에 대한 신뢰성 있는 폭발 위험성 관련 Data가 없다.

3. 디클로로실란

디클로로실란(SiH_2Cl_2)의 물리적 성질은 〔표 5〕와 같다.

〔표 5〕

○분자량	101.0
○비 점	8.4 ℃
○융 점	−122℃
○임계온도	176.3℃
○임계압력	43.2atm
○비열(25℃)	14.52cal / mol.k
○생성열(25℃)	−75.0kcal / mol

생성열이 실란과 달리 마이너스(−)이기 때문에 실란에 비해 상당히 안정하다. 공기와 접촉하여도 발화하지 않기 때문에 공기와 자유로이 혼합가스를 만들수 있다. 다만 점화하면, 그것은 쉽게 발화한다. 자연발화는 공기중 23%의 농도에서 100℃로 알려져 있다.

분해폭발의 위험성도 그의 생성열이 적기 때문에 실란보다 안정도가 높다. 실험에서도 상온상압에서는 분해폭발이 일어나지 않았으며, 압력이 5kg / cm^2G와 온도를 117℃까지 상승시켜 점화 하였을 때도 분해 폭발은 일어나지 않았다.

폭발 한계는 상온상압에서 4.1~98.8%으로 알려져 있다. 실험에 의하며, 공기 중에서 농도를 17~20%로 하면 폭발압력은 초압의 17배, 그때의 압력상승속도를 1700kg / cm^2· sec 이상이 되었다. 이것은 디클로로실란 − 공기 혼합가스는 폭굉의 가능성이 있음을 알 수 있다.

디클로로실란은 실란과는 달리 물 및 알카리 수용액과 빠른 속도로 반응한다. 가수분해시 발연하며, 백색의 분말 또는 고무상의 가연물이 생성된다. 그러나 이 경우에도 자연발화는 관찰되지 않는다.

또한 물에 디클로로실란을 떨어뜨릴때, 생기는 증기는 점화장치에 의하여 쉽게 발화된다. 이것은 주수에 의한 소화는 좋지 않다는 것을 의미한다.

4. 트리클로로실란과 사염화 규소

트리클로로실란($SiHCl_3$) 및 사염화규소($SiCl_4$)는 각각 〔표 6〕과 같은 물리적 성질을 가지고 있다.

〔표 6〕

	$SiHCl_3$	$SiCl_4$
○분자량	135.5	169.9
○비 점	31.8 ℃	57.6℃
○융 점	−126.5℃	−70℃
○비열(25℃)	17.9cal/mol.k	21.5cal/mol.k
○생성열(25℃)	−116.9kcal/mol	−156.7kcal/mol

둘 다 물과 급속도로 반응하며, 트리클로로실란이 더욱 가연성이 있으며, 그 성질은 디클로실란과 유사하나, 화재·폭발 위험성인 면에서는 더욱 안정성이 높기 때문에 방재면 뿐만아니라 Cost 적인 측면에서 디클로실란의 대체품으로 실용화 될 수 있을 것으로 보인다.

5. 게르만

게르만(GeH_4)의 물리적 성질은 〔표 7〕과 같으며, 상온에서 안정적인 무색의 가스이다.

〔표 7〕

○분자량	76.66
○비 점	−88.4℃
○융 점	−165.9℃
○임계온도	34.8℃
○임계압력	54.8atm
○비열(25℃)	10.6cal / mol.k
○생성열	21.7kcal / mol

280℃에서 서서히 분해하기 시작하여, Ge과 H_2로 되며 375℃에서 분해는 격렬해진다. 실란류와 달리 알카리 수용액과는 반응하지 않으며, 차염소산소다 수용액에는 녹는다. 공기 중에서 자연발화가 일어날 가능성도 있는 것으로 알려져 있으나, 전체적인 폭발위험성인 면에서는 실란과 유사하나, 분

해폭발의 가능성은 실란보다 높다.

Ⅲ. Epitaxial growth용 가스

Epitaxial growth은 단결정의 성장에서 $SiCl_4$ 의 증기와 H_2가스를 혼합하여 고온(1200℃)으로 되어 있는 wafer에 보내면,

$SiCl_4 + 2H_2 \rightleftharpoons Si + 4HCl$

의 반응이 일어나서 생긴 Si가 기판의 wafer 위에 부착하여 기판과 같은 단결정으로서 성장시키는 것을 말한다.

이 공정에서 수소(H_2)가 주로 사용되고 있다. 수소의 물리적 성질은 〔표 8〕과 같으며, 폭발성과 인화성은 다음과 같다.

〔표 8〕

상 태	기 체
색, 냄새, 맛	없 다
비중(공기=1)	0.0695
증기밀도(g/ℓ)	0.0899
녹는점(℃)	−259.1
끓는점(℃)	−252.8
점 도	80.0×10^{-6} (0℃, 상압)
임계온도(℃)	−239.9
임계압력(atm)	12.8
임계밀도(g/cm³)	0.0310
정압비열	3.44(0～200℃)
팽창열	2.46(0～200℃)
발화점(℃)	> 530(공기안) > 450(산소안)
폭발한계(vol%)	4.0～75(상온 상압, 공기와의 혼합) 4～94(상온 상압, 산소와의 혼합)

첫째, 수소는 단독으로는 비교적 안전하며, 밀도가 적기 때문에 미세한 구멍에 쉽게 누설되고, 또한 확산속도가 크기 때문에 다른 기체와 혼합이 잘 된다.

둘째, 수소와 공기의 폭발한계 안의 혼합가스는 상온에서 안정하며, 전기불꽃과 같은 발화원 또는 백금석면 등의 촉매인 물질로서 직접 격렬한 화학반응을 일으킨다.

셋째, 수소와 산소 또는 공기와의 혼합가스의 연소속도는 탄화수소 등 보다 크고, 상온상압의 상태에서 수소－공기 혼합가스의 경우 약 2.7m/s(H_2 : 약 40%), 수소－산소 혼합기체의 경우 약 9m/s(H_2 : 약 70%)이다.

넷째, 폭굉범위는 폭발범위 보다 좁아

공기와의 혼합 : 18.3～59.0vol%,

산소와의 혼합 : 15.0～90.0vol%,

이며, 불꽃표면의 진행속도는 1400～3500m/s 이며 불꽃의 앞쪽에 강한 충격파가 형성한다.(파면압력은 최초의 압력이 13～55배에 달한다)

다섯째, 수소가스는 촉매와 공존하지 않으면 자연발화는 530℃ 정도에서 일어나며, 파라듐(Pd) 또는 니켈(Ne) 촉매를 사용할 때는 상온에서 반응한다. 또한, 수소가스가 고속으로 용기에서 분출하면, 마찰 등의 원인으로 인한 정전기 불꽃에 의하여 발화하는 수가 있다. 이러한 경향은 수증기 등과 같은 불순물이 많은 수소에서 크다.

여섯째, 수소에 따른 폭발방지 방안은 충분한 환기와 압축기의 크랭크케이스 등은 방출관을 부착하여 폭발범위의 혼합가스를 만드는 원인을 방지하는 것이 가장 중요하다.

Ⅳ. Doping용 가스

실리콘을 토대로 하는 IC라면, Ⅲ족, Ⅴ족이 Doping용으로 사용되며, 또한 Ⅲ－Ⅴ족 화합물 반도체가 토대이라면, Doping용은 Ⅱ족, Ⅳ족의 원소가 사용된다. Doping이란 반도체 속에 불순물을 주입(확산, implantation 등에 의해서) 하는 것을 말하며 실리콘에 불순물을 주입하기 위해서는 포스핀, 디보란, 아르신 등이 사용된다.

1. 디보란

디보란(B_2H_6)의 물리적 성질은 〔표 9〕와 같다.

디보란은 공기중에서 녹색의 불꽃을 내며 타고, 연소열이 큰 것이 특색이다.

$B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O(g)$

$-\triangle Hc = 485.1 Kcal/mol$

폭발한계는 0.8～98% 이며, 공기중에서의 자연발화 온도는 38～52℃로 나타나 있으며, 불순물이 공존한다면 실온에서도 발화 할 수 있다.

열적으로 불안정하여 상온에서도 서서히 분해하여 수소와 고급 보란(BH_4)이 된다. 300℃ 이상에

〔표 9〕

○분자량	27.67
○비 점	−92.5℃
○융 점	−164.85℃
○임계온도	16.7℃
○임계압력	39.5atm
○비열(25℃)	13.5cal / mol.k
○생성열	7.5kcal / mol

서는 분해생성물은 수소와 붕소(B)가 된다. 물과 격렬하게 반응하며, 염소와도 폭발적으로 반응하는 동시에 기타, 할로겐, 할로겐화물과도 실온에서 부터 100℃까지 반응한다. 따라서, 디보란의 화재의 소화시는 할로겐계 소화제 및 분말소화제는 적당하지 않다. 화재를 방지하기 위해서는 가스의 유출을 방지하는 것은 최선책이다. 그렇기 때문에 긴급차단밸브를 예비로 설치하는 것이 필요하다.

2. 포스핀

포스핀(PH_3)의 물리적 성질은 〔표10〕과 같다.

〔표10〕

○분자량	34.00
○비 점	−87.7℃
○융 점	−133.8℃
○임계온도	51.3℃
○임계압력	64.5amt
○비열(25℃)	8.9cal / mol.k
○생성열(25℃)	1.3kcal / mol

상온에서는 안정하며, 약 300℃이상에서는 서서히 열분해가 진행되어, 적린(P_4)과 수소가 된다. 자외선에 의해서 분해된다. 물에 용해되어 수용액중에서 서서히 분해되어 적린, 수소, $(P_2H)_n$의 조성을 가진 고체가 된다. 상온에서 염소와 반응하여 발화하면 PCl_5와 HCl을 생성한다. 에테르 및 알코올에도 녹는다.

순수한 포스핀이 공기 중에 유출되어도 상온에서 자연발화가 일어나지 않으나 디포스핀이 혼입되면 발화한다. 연소에 의하면 주로 생성되는 것은 P_4O_{10}이며, 조건에 따라서는 H_3PO_3, HPO_2, H_2 등도 생성된다.

$$PH_3 + 2O_2 \rightarrow \frac{1}{4}P_4O_{10} + \frac{3}{2}H_2O(g)$$

$-\triangle Hc = 272.2$ Kcal / mol

디보란과 실란과 같이 이것도 화염은 쉽게 소화되지 않기 때문에, 화재시에는 우선 가스의 공급원을 차단하는 것이 긴요하다.

3. 아르신

아르신(AsH_3)의 물리적 성질은 〔표11〕과 같다.

〔표11〕

○분자량	77.95
○비 점	−62.5℃
○융 점	−116.9℃
○임계온도	99.9℃
○임계압력	65.1atm
○비 열(25℃)	9.1cal / mol.k
○생성열	15.9kcal / mol

상온에서도 천천히 분해하여, 230℃ 근처에서는 속도가 빨라지며, 500℃ 이상에서는 대단히 빠르다. 분해생성물은 주로 As와 수소이다. 물에 용해하며, (실온 1기압에서 20ml / 100g), 상온에서도 염소에 의하여 불꽃을 내며 탄다. 가연성이며, 점화원이 있으면 청백색의 불꽃을 내며 탄다.

$$AsH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}As_2O_3(s) + \frac{3}{2}H_2O(g)$$

$-\triangle Hc = 179.6$ Kcal / mol

폭발한계는 0.8~98%로 알려져 있으나, 하한계에 대해서는 5.8vol% 이라는 설도 있다

V. Etching용 가스

여기에서 사용되는 가스는 사불화탄소(CF_4), 염화수소(HCl), 암모니아(NH_3) 등이 포함되어 있다. 화재·폭발위험성은 거의 없으나 이중에서 암모니아는 주의가 필요하다.

암모니아의 물리적 성질은 〔표12〕와 같다.

〔표12〕

○분자량	17.0
○비 점	−33.4℃
○융 점	−77.7℃
○임계온도	132.4℃
○임계압력	112atm
○비열(25℃)	8.4cal / mol.k
○생성열	− 11.0kcal / mol

암모니아는 공기 중에서는 연소되지 않는 것으로 잘 알려져 있으나, 꼭 그런 것은 아니다. 공기 중에서의 폭발한계는 15~28vol%로 알려져 있다. 연소는 다음 식에 따르며, 연소열은 75.7Kcal / mol 이다.

$$NH_3 + \frac{3}{4} O_2 = \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2O(g)$$

$-\triangle Hc = 75.7 Kcal / mol.$

다만, 암모니아는 보통 탄화수소가스와 비교하여도 발화에너지가 크고, 최대 폭발압력과 압력상승속도 등도 적기 때문에 비교적 안정한 가스에 속한다.

Ⅵ. 결 언

일본의 최근 5년간 한 통계에 의하면, 반도체제조공장에서 매년 50여건의 각종 재해가 발생하고 있으며, 이 중에는 가스 누설에 의한 것이 매년 평균 9건, 화재 및 폭발사고가 평균 10건 발생하는 것으로 알려져 있다. 이상에서 평가해 본 결과, 아직 여러 특수가스에 대한 신뢰성 있는 Data가 없으나 실란 등에 대한 폭발·연소위험성을 알게 된 것이 큰 성과라 할 수 있다. 현재 반도체공업의 중요성을 고려할 때, 제조용 원료로 사용되는 실란등의 위험성과 관련된 Data를 축적하고, 안전성 연구에 노력하여야 할 것이다.

〈참고문헌〉

1. Microelectronics Processing and Device Design. Rov. A colclaser-The Univ. of New Mexico.
2. 화학방재지침 5권, 일본화학학회. 소화 55년.
3. 최신 반도체·IC 용어사전, 최서욱 1982년 가남사.
4. Lewis, G. von Elbe, "Combustion Flames and Explosions of Gases" 2nd ed. Academic Press. (1961)
5. 일본 제17회, 안전공학연구발표회 연설집 p. 15 (1984)
6. Hazards Research Corporation, "sensitivity of silane to thermal and shock stress", (1977)

●미니정보

반도체용가스의 허용농도표

성분가스	TLV-TWA		TLV-STEL	
	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³
디보란	0.1	0.1	0.1	0.1
포스피신	0.3	0.4	1	1
아르신	0.05	0.2	0.05	0.2
티빈	0.1	0.3	0.3	1.5
셀렌화수소	0.05	0.2	0.05	0.2
텔루루화수소		0.1(금속텔루루)		0.1(금속텔루루)
실레인	0.5	0.7	1	1.5
게르만	0.2	0.6	0.6	1.8
4불화유황	0.1	0.4	0.3	1.2
5불화유황	1.000	6.000	1.250	7.500
3염화인	0.5	3	0.5	3
3염화비소		0.5(비소환산)		0.5(비소환산)
5염화안티몬		0.5(안티몬환산)		0.5(안티몬환산)
5염화인		2(스즈환산)		4(스즈환산)
암모니아	25	18	35	27
산화질소	25	30	35	45
염화수소	5	7	5	7

주1) 인 용 : 미국산업위생의학회(ACGIH : 1976)
2) TWA : Time Weighted Average(1일 8시간의 노동시간중의 시간 가중농도에 대한 허용농도)
3) STEL : Short Time Exposure Limit(15분간 단시간 노출의 한계농도에 대한 허용농도)
4) TLV : Threshold Limit Values(허용농도) ; 허용농도는 미국산업 위생의학협회가 매년 정하는 것이기 때문에 「성인이 그 환경내에서 작업한 경우에 인체에 영향을 끼치지 않는 농도」를 표시한다. 통상 2종류(TWA 및 STEL)로 표시한다.