

반도체 제조 공정에서 발생 가능한 부산물 Exposure Possibility to By-products during the Processes of Semiconductor Manufacture

박승현* · 신정아 · 박해동

Seung-Hyun Park · Jung-Ah Shin · Hae-Dong Park

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

Occupational Safety and Health Research Institute (OSHRI),
Korea Occupational Safety and Health Agency (KOSHA)

ABSTRACT

Objectives: The purpose of this study was to evaluate the exposure possibility of by-products during the semiconductor manufacturing processes.

Methods: The authors investigated types of chemicals generated during semiconductor manufacturing processes by the qualitative experiment on generation of by-products at the laboratory and a literature survey.

Results: By-products due to decomposition of photoresist by UV-light during the photo-lithography process, ionization of arsine during the ion implant process, and inter-reactions of chemicals used at diffusion and deposition processes can be generated in wafer fabrication line. Volatile organic compounds (VOCs) such as benzene and formaldehyde can be generated during the mold process due to decomposition of epoxy molding compound and mold cleaner in semiconductor chip assembly line.

Conclusions: Various types of by-products can be generated during the semiconductor manufacturing processes. Therefore, by-products carcinogen such as benzene, formaldehyde, and arsenic as well as chemical substances used during the semiconductor manufacturing processes should be controlled carefully.

Key words : Semiconductor, Wafer Fabrication, Assembly, By-products, Decomposition

I. 서 론

반도체는 다양한 단위 공정을 통해 제조되며 크게 웨이퍼를 가공(wafer fabrication, fab)하는 공정과 가공된 웨이퍼를 개개의 칩 단위로 조립(assembly or package)하는 조립공정으로 구분할 수 있다. 그리고 각 공정은 다시 여러 단계의 복잡한 하부 공정들로 이루어져 있다(전자자료사, 1997; 김정일, 1997; 권일명 등, 1995; Bolmen RA, 1998; Claussen W 등, 2001; HSE, 2001; ILO, 1998; OSHA, 2005; Sato, 2004; Sherer JM, 2005; Williams ME 등, 1995). 사업장에서는 웨이퍼 가공공정과 칩 조립공정을 각각 “가공라인”과 “조립

라인”으로 구분하고 있다.

가공라인은 반도체 회로나 소자를 만들기 위해 웨이퍼를 가공하는 일련의 과정이 포함되어 있다. 이를 세부 공정별로 나누어 보면 웨이퍼에 산화막을 형성하고 열처리 및 불순물(dopant)을 확산시키는 확산 공정, 회로패턴을 형성시키는 포토공정(photolithography), 포토공정에서 형성된 패턴을 완성하기 위해 화학적 반응 등을 통해 불필요한 부분을 제거해 주는 식각공정, 반도체에 전도성을 부여하기 위해 비소(arsenic) 이온, 인(phosphorus) 이온 등의 불순물을 주입하는 이온주입공정, 화학적 반응 또는 물리적인 방법으로 전도성 또는 절연성 박막을 형성시키는 증

*Corresponding author: Seung-Hyun Park 인천광역시 부평구 무네미로 478 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원,
Tel: 032-5100-804, Fax: 032-518-0864, E-mail: sh903@kosha.net, Received: 2012. 3. 21., Revised: 2012. 3. 29., Accepted: 2012. 3. 31.

착공정 등으로 분류할 수 있다(전자자료사, 1997; Ari-sha A 등, 2004; Bolmen RA, 1998; Claussen W 등, 2001; HSE, 2001; ILO, 1998; OSHA, 2005; Ungers LJ 등, 1985; Sherer JM, 2005; Williams ME 등, 1995; Zellers ET 등, 1992). 미국 특허자료에 의하면 UV를 이용한 노광과정에서 감광액(photoresist) 성분이 분해되어 벤젠과 같은 2차 생성물질이 발생될 수 있다(Goodner MD, 2008). 그리고 국내 특허자료에는 평판표시장치(flat display device)의 패터닝 공정 중에 광반응에 의해 방향족 화합물 등의 유기 가스가 관측되는 것이 기술되어 있다(삼성에스디아이주식회사, 2004). 그리고 식각공정에서는 무기산, 과산화수소, 할로젠화합물 등을 이용하여 회로패턴에 포함되지 않는 불필요한 부분을 제거하는데 이 과정에서 반응 부산물로 수소, 불화수소, 염화수소 등이 발생될 수 있다. 한편 이온주입공정에서 사용되는 아르신(arsine)은 300°C까지 가열되거나 빛에 노출될 경우에는 비소(arsenic)로 분해될 수 있다(ACGIH, 2010).

조립라인은 가공라인(fab)에서 가공된 웨이퍼를 날개의 칩(chip)으로 자르는 웨이퍼 절단(wafer saw) 공정, 잘려진 칩을 리드프레임(lead frame) 등과 같은 회로기판(substrate)에 붙이는 칩 접착(die attach) 공정, 칩을 리드와 금선으로 연결하는 금선연결(wire bond) 공정, 칩을 수지로 감싸주는 몰드(mold) 공정, 전기 및 열적 스트레스를 주면서 테스트하는 공정 등으로 구성되어 있다(전자자료사, 1997; 권일명, 1995; 김정일, 1997; OSHA, 2005; Sato, 2004; Williams ME 등, 1995). 조립라인은 가공라인과 같이 많은 종류의 화학물질이 사용되지는 않으나 칩 접착, 몰드 공정 등에서 작업자들이 에폭시수지, 경화제, 충전제, 유기용제 등에 노출될 수 있는 것으로 알려져 있다(OSHA, 2005). 그리고 몰드공정에서는 반도체 칩을 외부환경으로부터 보호하기 위해 EMC(epoxy molding compound)를 이용하여 몰드를 하고 있는데 몰드공정에서 벤젠, 포름알데히드가 발생하는 것이 최근 연구에서 확인되었다(산업안전보건연구원, 2012).

반도체는 다양한 공정으로 구성된 웨이퍼 가공 및 칩 조립의 과정을 통해 제조되며 제조과정에서 사용되는 화학물질 이외에도 여러 가지 부산물이 제조 공정에서 발생 가능하다. 따라서 본 연구에서는 문헌 고찰 및 실험연구를 통해 반도체 제조과정에서 발생 가능한 부산물에 대해 자세히 살펴보고자 하였다.

II. 연구방법

1. 웨이퍼 가공라인

1) 포토공정

포토공정에서 사용하고 있는 감광액(photoresist)은 페놀(크레졸)-포름알데히드 수지, 폴리스티렌수지 등의 수지성분과 용매로 케톤, 아세테이트, 방향족 화합물 등이 사용되고 여기에 감광성 성분(영업비밀) 등이 혼합된 혼합물로 구성되어 있는데, 회로패턴의 형성을 위해 웨이퍼에 감광액을 도포하고 자외선을 이용하여 노광을 하는 과정에서 이들 성분들의 분해로 인해 2차 생성물이 발생할 수 있다(Goodner MD, 2008). 따라서 본 연구에서는 포토공정에서 사용하고 있는 감광액을 이용한 열분해 실험을 통해 근로자에게 노출 가능한 휘발성유기화합물을 평가해 보았다.

반도체 제조 사업장에서는 제품의 특성에 따라 다양한 종류의 감광액을 사용하고 있으나 본 연구에서는 사업장에서 사용하는 감광액 가운데 가장 널리 알려져 있고 현재도 많이 사용하고 있는 물질인 노보락수지(크레졸-포름알데히드 수지)가 함유된 감광액을 이용하여 열분해 실험을 하였다(Table 1). 열분해 실험을 위해 감광액 5 mL 가량을 삼각플라스크에 담아 Hot Plate에 올려놓고 150°C에서 감광액의 용매를 휘발시킨 다음 420°C까지 올려주면서 삼각플라스크 상단에서 활성탄관(charcoal tube, SKC, USA)을 개인 시료채취기(Gilian LFS-113DC, Sensidyne, USA)에 연결하여 열분해 물질을 채취하였으며, 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS, Agilent 6890N-5973N, USA)를 이용하여 정성분석을 실시하였다.

2) 기타공정

확산공정, 증착공정, 식각공정, 이온주입공정 등 반도체 웨이퍼 가공공정에서는 가스상 물질을 비롯하여 다양한 화학물질이 사용되고 있으며 생산과정

Table 1. Photoresist used for the experiment of thermal decomposition conducted in the laboratory

Components	Contents(%)
Methyl-3-methoxypropionate(MMP)	65~75
Cresol-formaldehyde resin	15~20
NQD ester	1~10
Phenol polymer	1~10

에서 부산물 등 2차 생성물질이 발생될 수 있다 (ACGIH 2010, Bolmen RA, 1998; ILO, 1998; Misra A 등 2002; Williams ME 등, 1995; Wikipedia, 2012). 본 연구에서는 문헌 검토를 통해 이들 공정에서 발생 가능한 2차 생성물질을 파악하였다.

2. 조립라인

반도체 조립라인에서 화학물질을 가장 많이 사용하는 공정은 몰드공정으로 매우 다양한 형태의 EMC가 사용되고 있다. EMC는 에폭시수지(epoxy resin), 페놀수지(phenolic resin), 카본블랙, 실리카(보통은 비결정) 등으로 구성되어 있는데 에폭시수지 및 페놀수지 모두 방향족 구조를 가지고 있고 녹는점이 100°C 이하이다. 따라서 공정온도인 180°C ($\pm 5^\circ\text{C}$)에서 EMC를 구성하는 수지가 녹게 되며 방향족 화합물 등 휘발성물질이 발생될 수 있다. 그리고 몰드 장비의 세정을 위해 사용되는 물질(이하 금형세정제, mold cleaner)의 경우도 공정온도인 180°C에서 휘발성물질 등이 발생될 수 있다. 한편 EMC와 금형세정제를 구성하는 주요 물질인 에폭시수지, 페놀수지, 멜라민수지는 수지를 제조하는 과정에서 포름알데히드가 사용된다(제품에 따라서는 포름알데히드가 사용되지 않는 경우도 있다). 따라서 외부로부터의 열이나 압력 등이 가해질 경우 포름알데히드가 발생될 가능성이 있다. 그래서 EMC와 금형세정제를 대상으로 포름알데히드 발생여부에 대한 실험도 실시하였다.

Table 2-3은 반도체 사업장에서 현재 많이 사용되고 있는 EMC 및 금형세정제로 휘발성유기화합물 및 포름알데히드 발생여부 평가에 사용된 물질이다. EMC를 구성하는 성분중 실리카가 차지하는 비율이 가장 높았으며 함유량은 60-95% 정도이었다. 그리고 에폭시수지의 함유량은 2-20%, 페놀수지의 경우는 2-15% 정도이었으며 기타 카본블랙, 삼산화안티몬 등이 함유되어 있었다. 한편 금형세정제(mold cleaner)의 경우는 멜라민수지(또는 합성고무)가 55-75%, 실리카가 15-41%, 셀룰로우스 5-35% 함유되어 있었으며, 기타 아민화합물, 유기과산화물, 경화제 등이 함유되어 있었다.

1) 휘발성유기화합물 발생여부에 대한 실험실적 평가

휘발성유기화합물 발생여부에 대한 평가를 위해 Table 2의 EMC 4 g-10 g 정도(EMC 1개의 무게는 4 g-

Table 2. EMCs used for the experiment of by-product (VOCs) generation conducted in the laboratory

Company	Materials	Components
A	EMC-A1	Epoxy resin, Phenolic resin, Phenol-Novolak resin, Silica, Carbon black
	EMC-A2	Epoxy resin, Phenolic resin, Antimony trioxide, Carbon black
	EMC-A3	Epoxy resin, Phenolic resin, Silica, Carbon black
	EMC-A4	Epoxy resin, Phenolic resin, Silica, Carbon black
	EMC-A5	Epoxy resin, Phenolic resin, Silica
B	EMC-B1	Epoxy resin, Phenolic resin, Silica, Carbon black

* EMC; Epoxy molding compound, VOCs; Volatile organic compounds.

Table 3. EMCs and mold cleaners used for the experiment of by-product (HCHO) generation conducted in the laboratory

Company	Materials	Components
A	EMC-A1	Epoxy resin, Phenolic resin, Phenol-Novolak resin, Silica, Carbon black
	Cleaner-A1	Melamine resin, Cellulose, Wax
	Cleaner-A2	Melamine resin, Cellulose, Silica, Wax, Hardener
B	EMC-B1	Epoxy resin, Phenolic resin, Silica, Carbon black
	Cleaner-B1	Silica, Synthetic rubber, Cleaning agent, Organic peroxide
	Cleaner-B2	Silica, Synthetic rubber, Wax, Organic peroxide

* EMC; Epoxy molding compound, HCHO; Formaldehyde.

10 g 정도이며 제품마다 차이가 있음)를 잘라서 20 mL 바이알에 담아 180°C에서 10분간 가온한 후 headspace sampler를 이용하여 가스크로마토그래피-질량분석기(LECO, Pegasus 4D GCxGC-TOFMS, USA)에 주입하여 분석하였다. 몰드공정에서 EMC 수지를 이용하여 몰드 작업을 하는 시간은 사업장이나 제품에 따라 차이가 있으나 보통 1-2분 정도이다. 본 연구에서는 EMC가 180°C까지 가온되는 시간을 고려하여 가온시간을 10분으로 설정하였다. 따라서 실험조건은 사업장의 몰드공정 조건과 차이가 있었다. 그리고 사업장 몰드공정은 180°C에서 가온된 금형 안에 EMC를 넣고 압착하는 방식이나 본 실험에서는 이와 같이 할 수 없어 바이알에 EMC를 넣고 180°C에서 가열만

하였다. 또한 몰드공정에서는 작업시 동시에 8개 정도의 EMC가 한번에 사용되나 실험에서는 1개의 EMC를 사용하였다.

2) 포름알데히드 발생여부에 대한 실험실적 평가

몰드공정에서 사용하는 EMC 및 금형세정제로부터의 포름알데히드 발생여부에 대한 평가를 위해 A사와 B사에서 사용하고 있는 EMC 각 1종과 금형세정제 각 2종에 대해 실험을 실시하였다(Table 3). EMC와 금형세정제 각각을 바이알에 담고 180°C에서 30분간 가열한 이후 상온까지 식혀준 다음 포름알데히드 측정용 흡착관(2,4-dinitrophenylhydrazine이 코팅된 실리카겔관)에 개인시료채취 펌프를 연결하여 약 80 mL/min의 유속으로 흡인하면서, gas tight 시린지를 이용하여 시료공기 5 mL를 흡착관에 주입한 후 이를 탈착하여 HPLC(Water, Acquity UPLC system, USA)와 가스크로마토그래피-질량분석기(LECO, Pegasus 4D GCxGC-TOFMS, USA)로 분석하였다(EPA, 1999; NIOSH, 2003).

III. 연구결과 및 고찰

1. 웨이퍼 가공라인

1) 포토공정

사업장에서 사용하는 감광액 가운데 가장 널리 알려져 있고 현재도 많이 사용하고 있는 물질인 노보락수지가 함유된 감광액을 이용하여 열분해 실험을 하였으며 열분해 실험결과 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 페놀(phenol), 크레졸(cresol) 등의 물질이 발생되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 1은 열분해 실험시 채취한 시료의 GC/MS 크로마토그램이다. 실험과정에서 휘발된 용매성분을 제외하면 방향족화합물이 주요 성분이었던 실험대상 감광액의 특성상 열분해 물질의 대부분이 방향족 화합물임을 알 수 있었다.

이번 열분해 실험은 열에 의해 감광액에 에너지를 전달한 방식이기 때문에 포토공정에서와 같이 UV 등 빛에너지를 이용하여 감광액에 에너지를 전달한 방식과는 차이가 있으며 사용된 에너지의 양에도 차이가 있다. 그러나 이번 연구는 포토공정의 패터닝 과정에서 벤젠, 방향족 물질 등이 발생할 수 있다는 국내

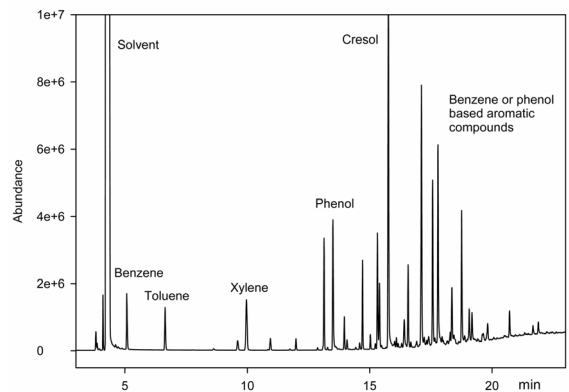


Fig. 1. GC/MS chromatogram for a sample collected during the decomposition experiment.

외 특허자료의 내용을 실험을 통해 확인하였다는 것에 의미가 있다(Goodner MD, 2008; 삼성에스디아이주식회사, 2004; Park 등, 2011).

2) 식각공정

포토공정에서 사용된 감광액 성분은 감광액 제거제를 이용하여 1차적으로 제거된 후 습식식각 또는 건식식각 과정을 통해 최종 제거되는데 습식식각의 경우는 강산과 강염기를 이용하기 때문에 식각과정에서 감광액 성분이 분해되면서 휘발성 유기물질과 각종 부산물이 발생될 수 있고, 건식식각의 경우도 가스상 물질을 이온화하여 식각될 표면과의 물리적 충돌 및 반응의 과정을 거치기 때문에 가스상 물질 및 각종 부산물이 발생할 수 있다. 습식식각 공정에서 사용하는 불화암모늄(ammonium fluoride)의 경우는 가열시 암모니아(ammonia) 및 불화수소(hydrogen fluoride)를 포함한 독성 및 부식성 품이 발생될 수 있고, 염산은 수소 및 염소 gas가 발생될 수 있다(ACGIH, 2010). 질산의 경우는 염기성 물질이나 유기화합물 등과 반응하며, 금속을 부식시키고 질소산화물(NOx)과 수소 등이 부산물로 발생될 수 있다(ACGIH, 2010; INCHEM, 2012). 건식식각 공정에서 사용되는 삼염화붕소(boron trichloride)는 가열시 염화수소를 포함한 독성 및 부식성 흡이 발생되며 물이나 습기가 있는 공기와 반응하여 염화수소와 붕산(boric acid)이 발생될 수 있다(INCHEM, 2012). 헥사플루오로-1,3-부타디엔(hexafluoro-1,3-butadiene)의 경우는 열분해시 일산화탄소, 이산화탄소, 불화수소, 불화화합물

(fluorinated compounds), 불화카르보닐(carbonyl fluoride) 등이 발생될 수 있고(Matheson Tri-Gas, 2008; Praxair Inc, 2001), 브롬화수소(hydrogen bromide)의 경우는 금속과 반응하여 수소가 발생될 수 있다(ACGIH, 2010; INCHEM, 2012).

3) 확산 및 증착공정

확산공정이나 증착공정은 각종 가스상 물질 등의 화학적 반응 등을 통해 웨이퍼 표면에 박막을 형성시키는 공정으로 반응과정에서 다양한 부산물이 발생할 수 있다. Table 4는 확산 및 증착공정에서 발생하는 부산물들의 사례이다(ILO, 1998; Misra A 등, 2002; Williams ME 등, 1995; Wikipedia, 2012). 수소를 비롯하여 염화수소, 불화수소 등이 발생하는 것을 알 수 있다.

4) 이온주입공정

이온주입공정에서는 이온주입장비에 아르신(arsine), 삼불화붕소(boron trifluoride), 포스핀(phosphine) 등을 공급한 후 이를 이온화시켜서 비소(arsenic), 붕소(boron), 인(phosphorus) 이온만을 선택적으로 반도체 웨이퍼에 주입한다. 따라서 이온화 과정에서 다양한 형태의 부산물이 발생될 수 있다. 특히 아르신의 경우는 분해 온도인 300°C까지 가열되거나 빛에 노출될 경우에는 비소로 분해된다(ACGIH, 2010). 아르신이 이온주입장비 내에서 에너지를 받아 이온화과정을 거치면 아르신 이온을 비롯하여 비소 이온, 중성의 비소 등 다양한 형태의 물질이 발생될 수 있다.

Table 4. Chemical equations and by-products according to types of diffusion and deposition

Types of diffusion and deposition	Chemical equations and by-products
Silicon dioxide	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ $\text{SiH}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 + 2\text{HCl}$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{by-products}$
Silicon nitride	$3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ $3\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2$ $2\text{SiH}_4 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{SiNH} + 3\text{H}_2$ $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{SiNH} + 3\text{H}_2$
Phosphorus	$4\text{PH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2$
Polysilicon	$\text{SiH}_4 + \text{Heat} \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$
Metal	$2\text{MCl}_5 + 5\text{H}_2 \rightarrow 2\text{M} + 10\text{HCl}$ $\text{WF}_6 \rightarrow \text{W} + 3\text{F}_2$ $\text{WF}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 6\text{HF}$

2. 조립라인

1) 몰드공정-휘발성유기화합물

몰드공정은 반도체 칩을 외부환경으로부터 보호하기 위하여 고온에서 EMC를 이용하여 몰드작업을 수행한다. B사에서 사용하는 에폭시수지(CAS 번호: 29690-82-2)는 오르토-크레졸(o-cresol), 에피클로로히드린(epichlorohydrin), 포름알데히드로 이루어진 고분자량의 폴리머이었다. 그리고 문헌에 의하면 녹는 점은 70-75°C이다(Sigma-Aldrich, 2010). 따라서 공정 온도인 180°C 정도에서 쉽게 녹음은 물론 열에 의해 휘발성성분이 발생될 가능성이 있었다. 그리고 확인 결과 B사에서 사용하는 페놀수지(CAS 번호: 9003-35-4)는 페놀-포름알데히드 수지(노보락수지)이었다. 페놀-포름알데히드 수지를 제조하는 한 회사의 자료에 의하면 어떤 제품은 녹는점이 70-85°C이고, 어떤 제품은 녹는점이 아닌 softening point(부드러워지는 온도)가 97°C-110°C이었다(Polyol & polymers, 2012). 제품에 따른 차이를 감안한다 하더라도 몰드공정의 공정온도인 180°C정도에서는 페놀수지의 경우도 쉽게 녹거나 부드러워지게 되며 휘발성성분이 발생될 가능성이 있었다.

Table 5. Components generated from EMCs

Company	Materials	Detected components
A	EMC-A1	Benzene, MIBK, Phenol, etc.
	EMC-A2	Benzene, MIBK, Phenol, etc.
	EMC-A3	Benzene, MIBK, Toluene, Methyl acetate, etc.
	EMC-A4	Benzene, MIBK, Ethyl benzene, Xylene, etc.
	EMC-A5	Benzene, MIBK, Ethyl benzene, etc.
B	EMC-B1	Benzene, MIBK, Hexane, Phenol, etc

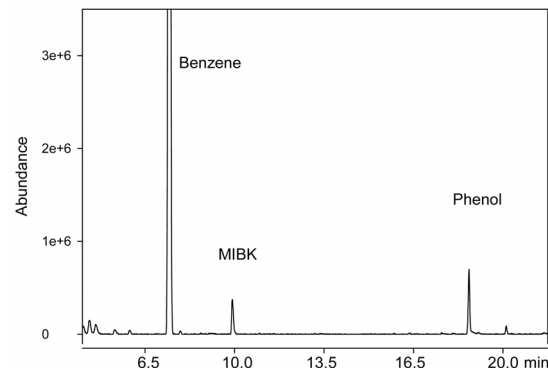


Fig. 2. GC-MS chromatogram for VOCs generated from EMC-A1.

Table 5는 A사와 B사에서 사용하는 EMC로부터 발생된 휘발성유기화합물 분석결과이다. A사의 경우 실험대상 EMC 5종 모두에서 벤젠, 메틸이소부틸케톤(MIBK) 등의 휘발성유기화합물이 검출되었다. 그리고 B사의 경우도 EMC에서 벤젠, MIBK 등의 휘발성유기화합물이 검출되었다. **Fig. 2**는 A사 EMC-A1에서 발생하는 화학물질에 대한 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS) 크로마토그램으로 검출된 성분 가운데 구성비가 높은 주요 성분만을 표시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 GC-MS에서 검출된 성분중 가장 높은 구성비를 차지하는 물질은 벤젠이었으며 기타 MIBK, 페놀 등이 검출되었다. B사의 경우도 유사한 결과를 얻었으며 별도로 크로마토그램을 제시하지 않았다.

2) 몰드공정-포름알데히드

몰드공정에서 사용되는 EMC와 금형세정제(멜라민-포름알데히드 수지 등으로 구성)는 구조적으로 포름알데히드를 포함하고 있다. 물론 구조적으로 포함하고 있다고 해서 포름알데히드가 발생하는 것은 아니다. 고분자량의 수지이기 때문에 외부로부터 열이나 압력 등에 의하지 않고서는 상온에서는 대부분 안정한 물질이다. 그러나 몰드공정에서는 EMC와 금형세정제를 180°C에서 녹여서 반도체 칩을 몰드하거나 금형을 세정하고 있기 때문에 휘발성유기화합물은 물론 포름알데히드도 발생이 가능하다. 그리고 멜라민-포름알데히드가 포함된 금형세정제는 제품에 포름알데히드를 소량 포함하고 있는 경우가 있었다. A사 및 B사에서 사용 중인 금형세정제 중에 각 1개 제품에서 포름알데히드가 0.2-0.5% 정도 함유되어 있었다. 그리고 Barnes Products Pty Ltd에서 제조한 멜라민-포름알데히드 수지의 MSDS자료에 의하면 제품 중에 0-0.99%의 포름알데히드가 포함되어 있었다(Barnes Products Pty Ltd, 2007). 그리고 B사의 금형세정제에는 페놀수지가 함유되어 있는 제품도 있었으며 이로 인해 2차 생성물이 발생할 수도 있었다.

Table 6은 A사와 B사에서 사용하고 있는 EMC 각 1종과 금형세정제(mold cleaner) 각 2종에 대해 포름알데히드 발생여부를 실험한 결과이다. 실험과정에서 포름알데히드가 발생되었다면 흡착관내의 2,4-dinitrophenylhydrazine과 결합하여 유도체가 형성된다. 따라서 유도체 화합물인 formaldehyde (2,4-dinitrophenyl)

Table 6. Result of the experiment on generation of formaldehyde

Company	Materials	Peak Area
A	EMC-A1	9,761
	Cleaner-A1	124,539
	Cleaner-A2	533,996
B	EMC-B1	34,306
	Cleaner-B1	5,334
	Cleaner-B2	8,324
-	Blank	4,880

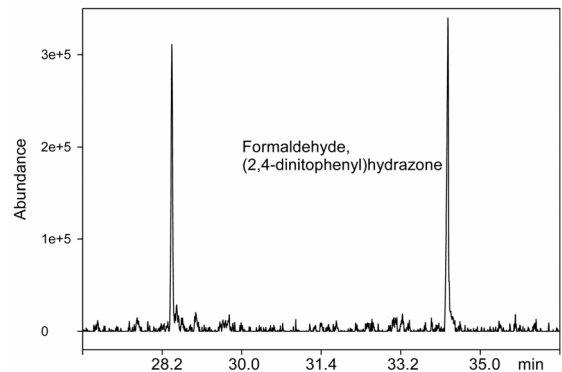


Fig. 3. GC-MS chromatogram of derivative compound combined with formaldehyde generated from mold cleaner-A2.

hydrazone을 HPLC로 분석하여 포름알데히드 발생여부를 평가하였다. **Table 6**에서 Blank는 2,4-dinitrophenylhydrazine이 코팅된 흡착관을 실험실 공기에 노출시킨 후 시료와 동일한 과정을 거쳐 분석한 것이다. 일반적으로 대기중에는 포름알데히드가 존재하고 있기 때문에 이러한 Blank에 대한 실험을 하지 않는다면 분석결과에 영향을 줄 수 있다. 따라서 시료와 Blank 각각에 대한 HPLC의 기기 반응값(peak area)을 비교하여 시료에서의 포름알데히드 발생여부를 평가하였다. 평가결과 A사의 금형세정제 2종은 모두 Blank 보다 월등히 높은 수준의 기기 반응값을 보였으며, B사의 EMC의 경우는 Blank 보다 7배 정도 높은 수준의 기기 반응값을 보였다. 따라서 A사의 금형세정제 2종과 B사의 EMC 1종은 공정 온도에서 포름알데히드가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 포름알데히드의 검출여부는 사업장에 따라 차이가 있었는데 이는 사업장에 따른 차이라고 하기 보다는 금형세정제와 EMC의 종류에 따른 차이라고 할 수 있다. 즉 A사의 실험대상 금형세정제는 멜라민-포름알데히드수지, 셀룰로즈, 왁스 등이 함유된

물질이었고, B사의 실험대상 금형세정제는 합성고무, 실리카, 유기과산화물 등이 포함된 물질이었다. A사의 금형세정제에서 포름알데히드가 검출된 것은 멜라민-포름알데히드수지의 구조적인 특성에 기인한 것이라 판단된다. 그리고 멜라민-포름알데히드수지 대신 합성고무가 함유된 제품은 포름알데히드의 발생 가능성은 낮은 것으로 판단된다. 참고로 B사의 경우 실험 대상에는 없었지만 A사와 마찬가지로 멜라민-포름알데히드 수지가 포함된 금형세정제를 사용하고 있었으며, A사도 멜라민-포름알데히드수지 이외에 합성고무가 함유된 금형세정제를 사용하고 있었다.

한편 Fig. 3은 포름알데히드 발생여부 평가 실험을 한 A사 금형세정제 cleaner-A2에 대한 GC-MS 크로마토그램이다. 그림에서 보면 포름알데히드와 2,4-dinitrophenylhydrazine가 결합된 유도체인 formaldehyde (2,4-dinitrophenyl)hydrazone(오른쪽 피크)이 검출된 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

반도체는 다양한 단위 공정을 통해 제조되고 있으며 공정 중에서 사용하는 물질 이외에도 비소, 벤젠 등의 발암물질을 비롯하여 여러 가지 화학물질이 부산물로 발생 가능하였다. 가공라인 포토공정에서는 벤젠 등 방향족 화합물이 부산물로 발생할 수 있고, 이온주입공정에서는 비소 및 그 무기화합물이 발생할 수 있으며, 식각공정에서는 수소, 암모니아, 불화수소, 염화수소, 질소산화물 등이 발생할 수 있고, 확산 및 증착공정에서는 수소, 불화수소, 염화수소, 불소 등의 부산물이 발생할 수 있었다. 그리고 조립라인 몰드공정에서는 벤젠, 포름알데히드 등의 휘발성 유기화합물이 부산물로 발생할 수 있었다. 따라서 반도체 제조 사업장에서는 근로자 건강보호를 위하여 이러한 부산물 노출특성을 고려하여 작업환경관리를 하여야 할 것이다.

References

- 권일명, 최기범, 김성식. 반도체 조립 작업장의 실시간 작업관리 시스템. 산업공학 제8권 제4호, 1995
- 김정일. 반도체 Packaging. 대한금속학회회보 제10권 제1호, 1997
- 삼성에스디아이주식회사. 평판표시장치. 대한민국특허청, 특허 출원번호 10-2004-0024018, 출원일자 2004. 4. 8
- 전자자료사. 반도체(공정 및 측정). 1997
- 산업안전보건연구원. 반도체 제조 사업장에 종사하는 근로자의 작업환경 및 유해요인 노출특성 연구: 연구결과 보고서, 2012.
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentations of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. Cincinnati (OH), 2010.
- Arisha A, Young P, Baradie ME. A simulation model to characterize the photolithography process of a semiconductor wafer fabrication. J Mater Process Tech 2004; 155-156: 2071-9.
- Barnes Products Pty Ltd. Material Safety Data Sheet: Dry Melamine Resin. 2007
- Bolmen RA, editor. Semiconductor safety handbook: Safety and health in the semiconductor industry. New Jersey: Westwood; 1998.
- Chemical vapour deposition [Internet]. Wikipedia. [cited 2012 Feb 15] Available from http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition.
- Claussen W, Lorenz B, Penner K, Vogt M, Sperlich HP, inventors; Siemens Aktiengesellschaft, assignee. Method for fabricating a semiconductor structure. United States Patent US 6245640. 2001 Jun 12.
- Environmental Protection Agency (EPA). Compendium method TO-11A: Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC), 1999
- Goodner MD, inventor; Intel Co., assignee. UV-activated dielectric layer. United States Patent US 7358597. 2008 Apr 15.
- Health and Safety Executive (HSE). Cancer among current and former workers at national semiconductor (UK) Ltd, Creenock: Results of an investigation by the Health and Safety Executive. HSE 2001.
- International Programme on Chemical Safety (IPCS) [Internet]. IPCS INCHEM. [cited 2012 Feb 15] Available from <http://www.inchem.org>.
- International Labour Organization (ILO). Encyclopedia of occupational health and safety. 4th ed. Geneva, ILO; 1998.
- Matheson Tri-Gas. Material safety data sheet: Hexafluoro-1,3-butadiene. 2008.

- Misra A, Hogan JD, Chorush RA. Handbook of chemicals and gases for the semiconductor industry. New York; 2002.
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Methods (2003): No 2016 [Internet] <http://www.cdc.gov/niosh>
- Occupational Safety and Health Agency (OSHA). Semiconductors 2005. [cited 2012 Feb 15] Available from <http://www.osha.gov/SLTC/semiconductors/index.html>.
- Park SH, Shin JA, Park HH, Yi GW, Chung KJ, Park HD, Kim KB, Lee IS. Exposure to volatile organic compounds and possibility of exposure to by-product volatile organic compounds in photolithography processes in semiconductor manufacturing factories. *Saf Health Work* 2011;2:210-17
- Polyol and polymers. Phenol formaldehyde resin. [cited 2012 Feb 15] Available from <http://www.polyolspolymers.com/phenol-formaldehyde-resin.html>
- Praxair Inc. Material safety data sheet: Hexafluoro-1,3-butadiene. 2001.
- Sato A. inventor; Seiko Epson Corporation, assignee. Method of manufacturing semiconductor device, molding device for semiconductor device, and semiconductor device. United States Patent US 6821822. 2004 Nov 23.
- Sherer JM. Semiconductor industry: Wafer Fab exhaust management. Florida: Boca Raton; 2005.
- Sigma-Aldrich. Safety data sheet: Poly[(o-cresyl glycidyl ether)-co-formaldehyde]. 2010.
- Ungers LJ, Jones JH, McINTYRE AJ, McHENRY CR. Release of arsenic from semiconductor wafers. *Am Ind Hyg Assoc J* 1985; 46: 416-20.
- Williams ME and Baldwin DG. Semiconductor industrial hygiene handbook: Monitoring, ventilation, equipment and ergonomics. New Jersey: Park Ridge; 1995.
- Zellers ET, Ke H, Smigiel D, Sulewskil R, Partrash SJ, Han M, and Zhang GZ. Glove permeation by semiconductor processing mixtures containing glycol-ether derivatives. *Am Ind Hyg Assoc J* 1992; 53: 105-16.