

## 반도체 작업환경 내 부산물로 생성되는 실리카 입자의 크기, 형상 및 결정 구조

최광민<sup>1,\*</sup> · 여진희<sup>1</sup> · 정명구<sup>1</sup> · 김관식<sup>2</sup> · 조수현<sup>1</sup>

<sup>1</sup>삼성전자 건강연구소, <sup>2</sup>삼성전자 보건관리팀

## Size, Shape, and Crystal Structure of Silica Particles Generated as By-products in the Semiconductor Workplace

Kwang-Min Choi<sup>1,\*</sup> · Jin-Hee Yeo<sup>1</sup> · Myung-Koo Jung<sup>1</sup> · Kwan-Sick Kim<sup>2</sup> · Soo-Hun Cho<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Samsung Health Research Institute, Samsung Electronics Co. Ltd.,

<sup>2</sup>Health Management Team, Samsung Electronics Co. Ltd.

### ABSTRACT

**Objectives:** This study aimed to elucidate the physicochemical properties of silica powder and airborne particles as by-products generated from fabrication processes to reduce unknown risk factors in the semiconductor manufacturing work environment.

**Materials and Methods:** Sampling was conducted at 200 mm and 300 mm semiconductor wafer fabrication facilities. Thirty-two powder and airborne by-product samples, diffusion(10), chemical vapor deposition(10), chemical mechanical polishing(5), clean(5), etch process(2), were collected from inner chamber parts from process and 1st scrubber equipment during maintenance and process operation. The chemical composition, size, shape, and crystal structure of silica by-product particles were determined by using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy techniques equipped with energy dispersive spectroscopy, and x-ray diffractometry.

**Results:** All powder and airborne particle samples were composed of oxygen(O) and silicon(Si), which means silica particle. The by-product particles were nearly spherical SiO<sub>2</sub> and the particle size ranged 25 nm to 50 µm, and most of the particles were usually agglomerated within a particle size range from approximately 25 nm to 500 nm. In addition, the crystal structure of the silica powder particles was found to be an amorphous silica.

**Conclusions:** The silica by-product particles generated from the semiconductor manufacturing processes are amorphous SiO<sub>2</sub>, which is considered a less toxic form. These results should provide useful information for alternative strategies to improve the work environment and workers' health.

**Key words:** By-products, semiconductor, silica particles, wafer fabrication process, work environment

### I. 서 론

반도체 제조 산업은 세계에서 가장 빠르게 성장하고 변화하는 제조업 중 하나로서, 제품 미세화, 고집적화 및 고기능화를 통한 시장 지배력 강화가 중요

한 과제이다. 따라서 제품 미세화에 따른 신공정 및 신물질 도입이 필요불가결하며 이로 인해 사용하는 화학물질의 수가 점점 증가하고 복잡해지고 있는 추세이다(Levinshtein et al., 2001). 반도체를 생산하기 위해서는 입자, 온도, 습도, 기류, 압력 등이 극도로

\*Corresponding author: Kwang-Min Choi, Tel: +82-31-209-1206, E-mail: k.m.choi@samsung.com

Samsung Health Research Institute(SHRI), 95, Samsung 2-Ro, Giheung-Gu, Yongin-Si, Gyeonggi-Do, 446-811, Korea

Received: January 9, 2015, Revised: March 11, 2015, Accepted: March 20, 2015

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

잘 제어된 클린룸 환경이 필요하며, 클린룸에서의 작업자들은 인체로부터의 오염(분진) 확산 방지를 위해 클린룸 입실 전 손 세정은 물론 방진복, 방진화 및 방진장갑 등을 착용한다(Whyte, 2001). 또한 반도체 제조설비들은 대부분 밀폐구조로 되어 있고, 공정에 사용된 화학물질은 설비 내 배기시스템에 의해 제거되며, 저압(진공) 조건에서 진행되는 주요 공정에 대해서는 공정이 진행된 챔버 내부는 in-situ 챔버 세정을 통해 설비 내 반응 잔여물을 제거한다(Ino et al., 1996; Ji et al., 2009). 그리고 설비유지보수 작업 시에는 국소배기시스템을 가동함으로써 화학물질의 공기 중 확산 및 교차오염 등에 의한 공정불량을 사전에 방지하고 있다. 하지만 이러한 설비 내부 오염 제거 시스템의 활용에도 불구하고, 공정에 사용된 화학물질 및 그 부산물을 설비 내부로부터 완전히 제거하는 것은 불가능하기 때문에, 설비 유지보수 작업 시 반도체 공정에 사용된 화학물질 및 이들 물질간의 부반응에 의해 생성되는 부산물의 공기 중 비산(방출) 및 작업자 흡입 영향성을 고려해야 한다. 따라서 작업환경 내에서의 작업자 건강증진 및 유지를 위한 사전 예방적 원칙에서 설비 유지보수 작업 시에 설비 챔버 내부 및 주변 공기 중에 존재하는 부산물의 화학적 조성, 크기, 형상, 결정구조 등의 특성분석에 대한 연구가 중요하다(Choi et al., 2013).

일반적으로 반도체는 실리콘으로 구성된 웨이퍼 표면에 사진(PHOTO), 식각(ETCH), 세정(CLEAN), 금속(METAL), 화학기상증착(CVD), 확산(DIFF), 이온주입(IMP), 화학적기계적연마(CMP)등의 단위공정을 각각 수십 회 반복함으로써 가공되며, 이러한 가공공정을 완료한 후에도 가공된 웨이퍼를 개개의 칩 단위로 절단, 접착, 금선연결, 몰드 및 검사 등으로 구성된 조립공정을 통해 완제품으로 만들어지게 된다(McGuire, 1998; Manzione, 1990; May & Spanos, 2006).

웨이퍼 표면은 Si으로 구성되어 있기 때문에 공기 중 산소와 쉽게 반응하여 자연 산화막인 실리카( $\text{SiO}_2$ )가 생성된다. 또한 Si 표면, Si를 포함한 다양한 전구체를 고온에서 산소와 반응(확산공정) 시킴으로써 우수한 절연성을 갖는  $\text{SiO}_2$  막질을 만들 수 있기 때문에,  $\text{SiO}_2$  막질은 반도체 가공공정 중 가장 대표적인 막질이라고 할 수 있다(Meeks et al., 1998). 따

라서 반도체 제조공정에서 실리카는 공정 부산물로 생성 가능하며, 설비 유지보수 작업 시 공기 중으로 노출될 수 있을 것으로 예상된다. 일반적으로 실리카는 결정구조에 따라 결정형과 비결정형 실리카로 분류된다. 결정형 실리카의 경우 흡입 시 발암성 및 만성적 폐질환을 일으키며, 전통적 공정에서의 비결정형 실리카는 독성이 낮은 것으로 알려져 있다(Bhaskar et al., 1989; Parks et al., 1999; NIOSH, 2003). 최근 일부 나노 실리카의 독성이 보고되고 있으나, 아직까지 독성영향이 명확하지 않다(Napierska et al., 2010; Zhang et al., 2012). 한편 입자 크기 및 형상에 따라서는 흡입 시 독성이 달라지는 것으로 알려져 있기 때문에(Sayes et al., 2006; Yang et al., 2009), 작업자에게 노출될 수 있는 실리카 입자에 대한 크기, 형상 및 결정구조 등에 대한 규명 연구는 작업환경 내 작업자 보건관점에서도 반드시 수행되어야 하는 연구 과제임에 틀림없다.

따라서 본 연구에서는 반도체 가공공정의 생산설비 및 부대설비(예: 1차 스크러버) 유지보수 작업 및 정상공정 진행 시 부산물로서 파우더 및 에어로졸 형태의 실리카가 생성되는 공정을 확인하고, 실리카 부산물의 크기, 형상, 결정구조 등의 물리화학적 특성분석을 통해, 반도체 제조 작업환경 내 존재하는 미지의 위험인자를 규명함으로써 작업환경 내 불확실성을 감소시키고자 하였다.

## II. 연구내용 및 방법

### 1. 연구대상 라인 및 공정

경기도 용인시 기흥에 위치한 200 mm 및 300 mm 반도체 웨이퍼 제조 라인의 주요 공정 중 실리카 입자가 부산물로 생성될 것으로 추정되는 DIFF, CVD, CMP, ETCH, CLEAN 등 5개 공정을 대상으로 하였다.

### 2. 샘플 수집 및 분석방법

#### 1) 샘플 수집

파우더 및 공기 중 시료(32개)는 주요 5개 공정 즉, DIFF(10), CVD(10), CMP(5), CLEAN(5), ETCH(2)의 생산설비 및 1차 스크러버의 유지보수작업 및 정상적인 공정진행 중에 바닥에서 1.5 m 높이에서 샘플링

하였다. 파우더 시료는 공정에 사용되는 Clean wiper 및 Polypropylene 코니칼 원심관(Conical centrifuge tube, 352098, Falcon, USA)을 사용하여 직접 수집하였으며, 공기 중 시료는 Polycarbonate membrane filter (12 mm diameter, 0.1  $\mu$ m pore size, Advantec MFS Inc, CA, USA) 및 Copper grid(Carbon holey grid ultra 400 mesh, 01824G, Ted Pella, Inc. Redding, CA, USA)를 사용하여 시료채취 펌프 (MP-30, SHIBATA, Tokyo, Japan) 및 NPC 4650 Electro-static collector (HCT Co. Ltd., Gyeonggi, Korea)로 각각 30-60분간 1.7 L/min의 유량으로 포집하였다.

## 2) 분석

샘플 파우더 및 공기 중 입자의 구성성분, 입자크기 및 형상 분석을 위해 에너지 분산분광기(Energy dispersive spectroscopy; EDS: INCA 200, Oxford instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK) 장착 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM: JSM 7001F, JEOL, Tokyo, Japan) 또는 투과전자현미경(Transmission electron microscopy; TEM: CM30, Philips, CA, USA)을 사용하여 분석(가속전압: 20kV, 분석배율: x1,000-300,000, 관찰 Field 수: 5)하였다.

또한, 파우더 샘플의 결정구조 확인을 위해 X선 회절분석기(X-ray diffraction; XRD: M18XHF22, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany)를 사용하여 분석(2Theta: 10-60°, Step size: 0.02°, 가속전압: 40kV)하였다.

## III. 연구결과

### 1. 실리카 부산물 입자의 화학적 조성

200 mm 반도체 DIFF, CVD, CMP, CLEAN 등 4개 공정의 생산설비 유지보수 작업 시 채취한 실리카 파우더 입자의 SEM-EDS 원소성분 분석결과는 Table 1에 나타내었다. DIFF 공정에서는  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 을 사용하여 웨이퍼 내  $\text{SiO}_2$  막질을 생성하는 설비에서 O와 Si으로 구성된 실리카 입자가 확인되었으며, 5개의 샘플 시료 중 2개의 시료에서 Cl 성분이 포함되어 있었다. CVD 공정에서는 3개의 샘플시료 중 상압에서 진행되는 AP-CVD 설비에서만 실리카 입자가 생성되었다.

**Table 1.** Element composition of silica powder by-products collected from major semiconductor process equipments during maintenance by SEM-EDS

Process	Process chemicals	Element compositions
DIFF	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$	O, Si, (Cl)
CVD	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , $\text{O}_3$ , $\text{O}_2$	O, Si
CMP	$\text{SiO}_2$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{KOH}$	O, Si, (K)
CLEAN	$\text{NH}_4\text{F}$ , $\text{HF}$ , $\text{H}_2\text{O}$	O, Si, (F), (S)

\* Elements in parentheses are minor components with low intensity from SEM-EDS

† CVD process is operated under atmospheric pressure conditions

‡ Carbon among element compositions was omitted because carbon tape as a background was used for SEM-EDS analysis

**Table 2.** Element composition of silica powder by-products collected from first scrubber equipment during maintenance by SEM-EDS

Process	Process chemicals	Element composition
DIFF	$\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	O, Si
CVD	$\text{SiH}_4$ , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , $\text{O}_2$ , $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2\text{O}$ , $\text{N}_2$ , $\text{NF}_3$	O, Si, (F)
ETCH	$\text{SiCl}_4$ , $\text{HBr}$ , $\text{C}_4\text{F}_8$ , $\text{CF}_4$ , $\text{NF}_3$	O, Si, (Cl), (Fe)

\* Elements in parentheses are minor components with low intensity from SEM-EDS

‡ Carbon among element compositions was omitted because carbon tape as a background was used for SEM-EDS analysis

그리고 CMP 공정에서는  $\text{SiO}_2$  및 W 막질을 연마하는 공정에서 실리카 파우더 입자가 확인되었으며, K 성분이 4개의 샘플 시료 중 2개에서 SEM-EDS image 상 낮은 강도로 확인되었다. 한편, CLEAN 공정에서는 위의 세 공정과는 달리 Si 포함 물질이 공정에 사용되지 않지만,  $\text{SiO}_2$ 와 같은 산화막 제거 과정에서 주요 성분이 O와 Si인 실리카 입자가 생성되는 것으로 확인되었다.

300 mm 반도체 DIFF, CVD, ETCH 등 3개 공정의 1차 스크리버 설비 유지보수 작업 시 수집한 실리카 파우더 입자의 SEM-EDS 원소성분 분석결과는 Table 2에 나타내었다. DIFF 공정의 1차 스크리버 설비에서는  $\text{SiO}_2$  산화막 증착,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  질화막 증착, Poly Si 증착 등 5개 세부공정에서의 반응 Gas를 처리하는 과정에서 동일하게 실리카 파우더 입자가 생성되

며, O와 Si 외에 어떠한 원소도 확인되지 않았다(단, 생산설비에서는 산화막 증착 과정에서만 파우더 입자 확인).

CVD 공정의 경우는 Silicon oxide( $\text{SiO}_2$ ), Silicon oxy-nitride( $\text{SiON}$ ) 및 Tungsten silicide( $\text{WSi}_x$ ) 등의 박막을 증착하는 7개의 세부공정에서 실리카 입자로 추정할 수 있는 파우더 부산물이 확인되었으며, O와 Si 외에 분석시료에 따라 Na, F, Fe 등의 성분이 구성원소로 포함되어 있었다. 한편, ETCH 공정의 경우 Poly Si 막질 식각을 진행하는 생산설비에 연결된 스크리버 설비에서만 실리카 입자의 생성을 확인 했으며, Cl 및 Fe 성분이 함께 포함되어 있었다.

Table 3은 CVD, ETCH, CLEAN, CMP 공정 설비 유지 보수 작업 시 확인된 공기 중 실리카 입자의 TEM-EDS 및 SEM-EDS 원소성분 분석결과를 나타낸 것이다. CVD 공정의 경우,  $\text{WSi}_x$  막질 증착 과정에서 실리카 입자가 확인되었으며, Cu 성분이 함께 포함되어 있었다. ETCH 및 CMP 공정의 경우,  $\text{SiO}_2$  막질 식각 및 W 막질 연마를 진행하는 설비 주변에서 순수하게 O와 Si로 구성된 실리카 입자가 검출되었다. 한편, CLEAN 공정에서는 Poly Si 또는  $\text{SiO}_2$  막질 세정 설비에서 실리카 입자가 확인되었으며, O와 Si 외에 P 및 Ti 성분이 함께 검출되었다.

**Table 3.** Element composition of silica aerosol by-products collected from major semiconductor processes equipments during maintenance and process operation by TEM-EDS and SEM-EDS

Process	Process chemicals	Element compositions
CVD	$\text{WF}_6$ , $\text{SiH}_4$	O, Si, (Cu)
ETCH	$\text{CF}_4$ , $\text{N}_2$ , $\text{O}_2$ , $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$	O, Si
CLEAN	$\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}_2$	O, Si, (P), (Ti)
CMP	$\text{NH}_4\text{OH}$ , HF, $\text{SiO}_2$ (Slurry), $\text{N}_2$	O, Si

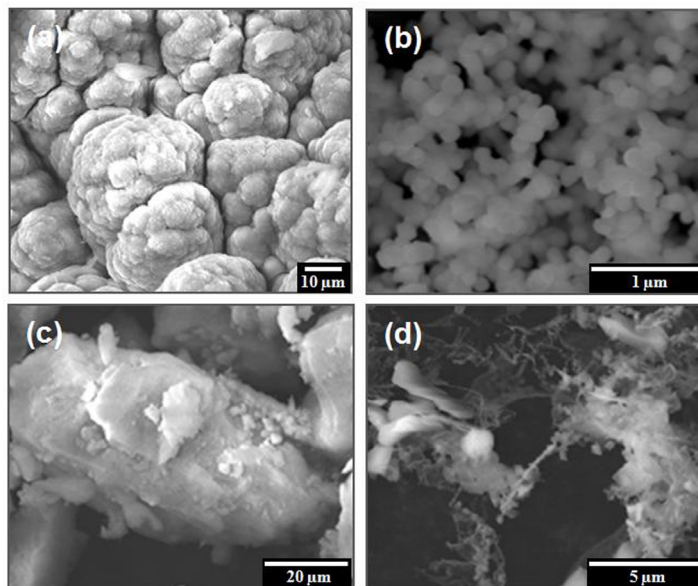
\* Elements in parentheses are minor components with low intensity from SEM-EDS

## 2. 실리카 부산물 입자의 크기 및 형상

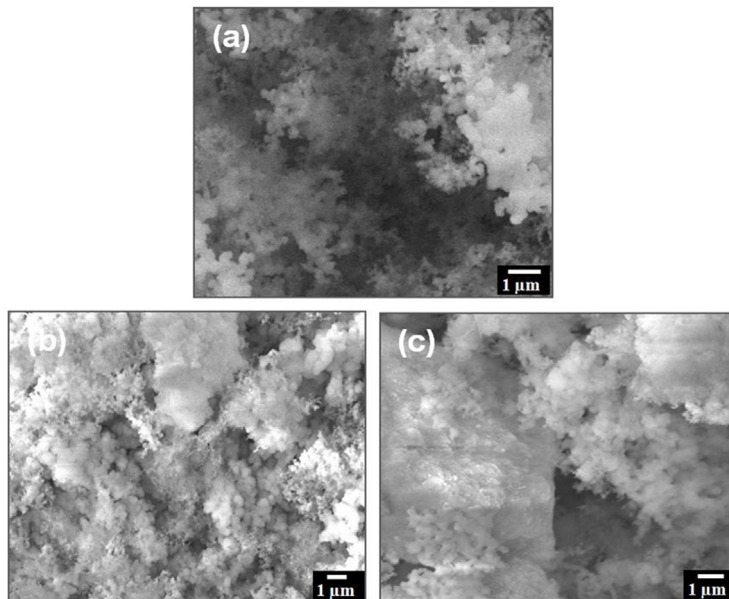
Figure 1은 DIFF, AP-CVD, CMP, CLEAN 공정설비 챔버 주변에서 확인된 실리카 파우더 입자의 SEM image를 나타낸 것이다. 입자의 형상은 대부분 구형이나, 불규칙적인 응집에 의해 각형을 나타내는 입자도 확인되었다. 각 공정 별 파우더 부산물 입자의 입경분포는 다음과 같다.

$$\text{CVD (0.1-0.3 } \mu\text{m)} < \text{CLEAN (0.2-5 } \mu\text{m)} < \text{CMP (0.2-20 } \mu\text{m)} < \text{DIFF (10-50 } \mu\text{m)}$$

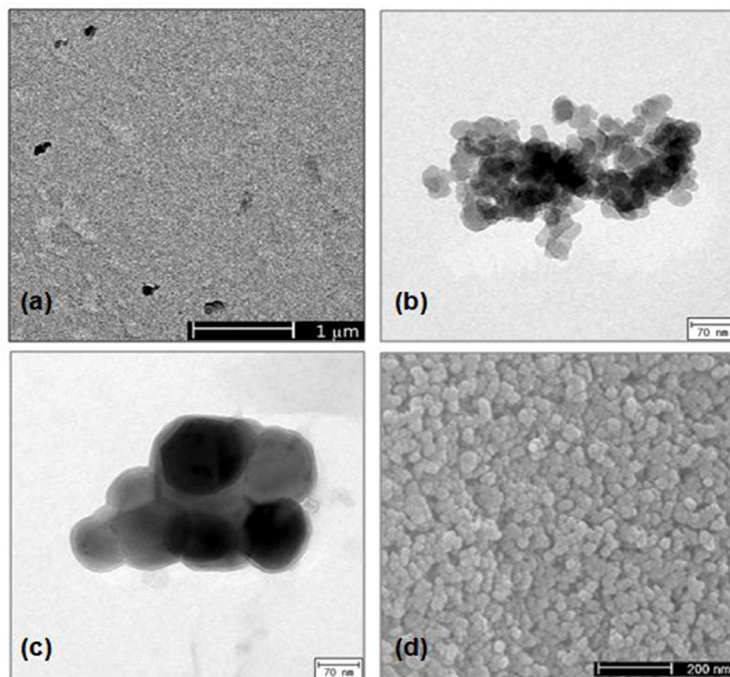
CVD 공정을 제외한 DIFF, CMP 및 CLEAN 등의



**Figure 1.** SEM images of the silica powder particles collected from the process equipments during maintenance: (a) DIFF, (b) AP-CVD, (c) CMP, (d) CLEAN



**Figure 2.** SEM images of the silica powders collected from the primary scrubbers during maintenance: (a) DIFF, (b) LP-CVD, (c) ETCH



**Figure 3.** TEM images of the airborne silica identified in the (a) CVD, (b) ETCH and (c) CLEAN process during maintenance, and SEM image of the airborne silica identified in the (d) CMP process during process operation.

공정에서 확인된 파우더 입자의 경우 응집입자 표면에 1차 입자로서 약 100 nm 크기의 미세한 입자가 존재하는 것으로 확인되었지만, 본 연구에서는 추가

적인 SEM image 확대에 의한 입자크기는 확인하지 않았다. Figure 2는 DIFF, LP-CVD, ETCH 공정의 1차 스크리버 설비에서 확인된 실리카 파우더 입자의

SEM image를 나타낸 것이다. 입자의 형상은 대부분 구형을 나타내고 있으며, 각 공정 별 파우더 부산물 입자의 입경분포는 다음과 같다.

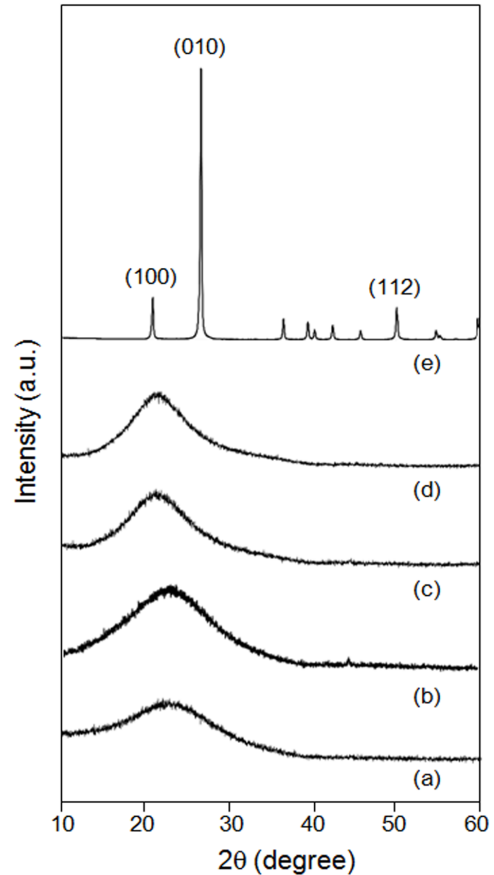
$$\text{DIFF (0.1-0.5 } \mu\text{m)} < \text{LP-CVD (0.1-1 } \mu\text{m)} \\ = \text{ETCH (0.1-1 } \mu\text{m)}$$

Figure 3은 CVD, CLEAN, ETCH 및 CMP 공정의 생산설비 챔버 주변 공기 중 실리카 입자의 전자현미경 분석결과를 나타낸 것이다. CVD, ETCH, CLEAN 공정의 경우는 유지보수 작업 시에, 그리고 CMP 공정은 정상공정 진행 시 각각 실리카 입자가 확인되었다. CVD 공정의 경우 실리카 입자의 형상은 구형으로 1차 입자의 크기는 약 80-100 nm이며, 입자간 응집형태를 나타내고 있었다. ETCH 및 CLEAN 공정의 경우도 거의 구형의 실리카 입자가 응집형태를 보이고 있었으며, 1차 입자의 크기는 각각 20-40 nm 및 80-150 nm를 나타내고 있는 것으로 확인되었다. 한편, CMP 공정의 경우는 공정 진행시에만 입자가 확인되었으며, 구형의 1차 입자가 25-80 nm의 입경분포를 나타내었다.

### 3. 실리카 파우더 입자의 결정구조

DIFF, CVD 및 CMP 공정의 생산설비 내에서 확인된 실리카 파우더 부산물의 결정구조 확인을 위해 XRD 분석을 수행하였다(Figure 4). DIFF, CVD 및 CMP 공정 설비에서 수집한 실리카 파우더 부산물이 Broad한 Peak를 나타냄에 따라 결정형 실리카는 아닌 것으로 추정할 수 있다 (Figure. 4a-c). 한편, 순수 비결정형 및 결정형 실리카 입자의 XRD 패턴과 비교 분석한 결과, 순수 비결정형 실리카 입자는 부산물 입자와 동일하게 Broad한 Peak를 나타냈으며, 순수 결정형 실리카는 전형적인 결정형 실리카의 격자면인 (110), (010), (112)에서 Sharp한 Peak를 나타내었다(Figure 4d,e). 일반적으로 Quartz 실리카는  $26.66^\circ$ (primary),  $20.85^\circ$ (secondary),  $50.16^\circ$ (tertiary)에서 전형적인 격자면(010), (100), (112)를 각각 나타낸다.

따라서, DIFF, CVD 및 CMP 공정 생산설비에서 확인된 실리카 파우더 입자는 비결정형 실리카임이 밝혀졌다. 한편, 본 연구에서는 1차 스크러버에서 확인된 실리카 파우더 입자의 결정구조 분석을 수행하



**Figure 4.** XRD patterns of (a) the  $\text{SiO}_2$  powder collected in diffusion process equipment, (b) the  $\text{SiO}_2$  powder collected in atmospheric pressure chemical vapor deposition process equipment, (c) the  $\text{SiO}_2$  powder collected in chemical mechanical polishing process equipment, (d) pure amorphous  $\text{SiO}_2$  as a comparison sample, and (e) pure crystalline  $\text{SiO}_2$  as a comparison sample

지는 않았다. 하지만, 결정형 실리카의 경우 엄격한 가열과 냉각조건에서 제조 가능하기 때문에, 반도체 제조공정과 같은 일반적인 가열과 냉각 조건에서는 결정형 실리카 입자가 부산물로 생성될 가능성은 거의 없을 것으로 판단된다.

## IV. 고 찰

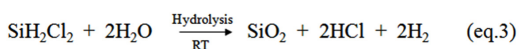
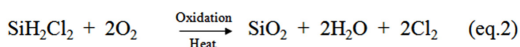
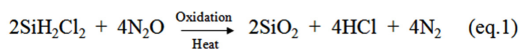
### 1. 실리카 부산물 입자 생성 경로

실리카 부산물 입자의 생성 경로는 크게 두 가지로 추정할 수 있다. 첫째는 공정진행 시 전구체를 포

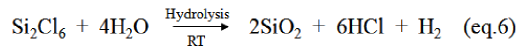
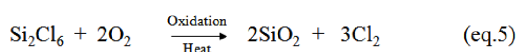
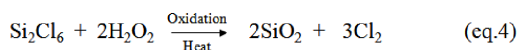


합한 사용물질간의 화학반응에 의한 생성, 둘째는 챔버 내 반응에 사용되고 남은 잔여 화학물질의 가수분해에 의한 생성이다. DIFF 공정은 고온을 이용하여 웨이퍼 표면에 필요한 불순물이나 산화막을 주입시키는 것을 말하며, 외부로부터의 굽힘, 먼지, 오염으로부터 웨이퍼 표면 보호, 각 소자간의 전기적 분리(절연) 및 Si 웨이퍼에서 원하는 부분에 불순물을 주입 시 원하지 않는 부분은 산소가 방어하는 확산방지 등을 목적으로 하며, 대표적으로 Anneal, Oxidation, Nitridation, Alloy 등 4가지로 분류할 수 있다. DIFF 공정의 경우, 생산설비 챔버 주변에서는 SiO<sub>2</sub> 막질 증착 과정에서 주로 실리카 부산물이 생성되었다. 한편, 1차 스크러버 설비에서는 SiO<sub>2</sub> 산화막의 증착 과정뿐만 아니라, Silicon nitride 막질 증착 과정에서도 실리카 파우더 입자가 부산물로 생성되는 것으로 확인되었는데, 실리카 입자 생성 경로는 하기의 식(eq.1-3)으로 설명될 수 있다.

공정 Gas로는 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O만을 사용하기 때문에 부산물로 발생 가능한 물질은 SiO<sub>2</sub>, HCl, N<sub>2</sub>(eq.1) 및 SiO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(eq.2)이며, 만일 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 이 수분(H<sub>2</sub>O)에 노출되었을 때는 SiO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>가 생성될 수 있다(eq.3, Wolf & Tauber, 1986; Nishi & Doering, 2000).

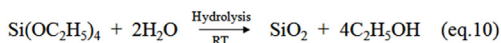
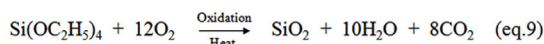
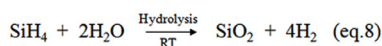
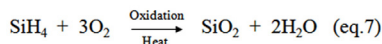


한편, 1차 스크러버 설비에서의 실리카 부산물의 경우 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 사용에 의한 실리카 입자의 생성은 상기 eq.1-3과 동일하며, Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>를 사용하는 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O와의 반응에 의한 실리카 부산물 입자의 생성식은 eq.4-6으로 설명되어질 수 있다. 일반적으로 Burn-wet type 스크러버 설비에서는 반응 잔여물을 산화시키기 때문에 Si를 포함한 대부분의 전구체는 산화되어 실리카가 생성됨을 추정할 수 있다.



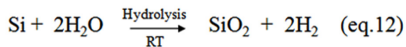
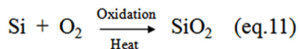
CVD는 화학물질을 플라즈마 및 열을 이용하여 웨이퍼 내에 박막을 형성하여, Metal Line 혹은 그 외의 다른 Isolation을 목적으로 하는 공정이다. 일반적으로 반응에너지에 따라 Thermal CVD 및 Plasma CVD등으로 분류된다. CVD 공정설비에서는 상압 조건에서 TEOS(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)를 이용하여 SiO<sub>2</sub> 막질을 증착하는 AP-CVD 설비에서만 실리카 입자가 확인된 반면, 동일하게 TEOS를 사용해도 저압조건에서 공정이 진행되는 LP-CVD 공정 설비에서는 실리카 파우더 입자가 부산물로 확인되지 않았다.

따라서 LP-CVD는 공기 중 산소 및 수분의 영향을 쉽게 받지 않으며, 챔버 내에서 공정이 완료된 후 in-situ 세정이 진행되기 때문에 반응물질간의 부반응에 의한 실리카 입자가 부산물로 생성되기는 어렵다는 것을 알 수 있었다. 한편, LP-CVD 공정설비 챔버에서는 확인이 되지 않지만, LP-CVD 공정 중 SiO<sub>2</sub>, SiON, WSi<sub>x</sub>막질 등의 증착에 사용되는 SiH<sub>4</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 등의 전구체를 포함한 반응 Gas를 처리하는 1차 스크러버 설비에서는 실리카 입자가 부산물로 생성되는 것으로 확인되었으며, 그 반응식은 하기와 같이 추정할 수 있다(eq. 7-10, Wolf & Tauber, 1986; Nishi & Doering, 2000).



ETCH 공정은 회로패턴을 형성시켜 주기 위해 화학물질이나 반응성 Gas를 사용하여, 필요 없는 부분을 선택적으로 제거시키는 공정을 말한다. 본 연구에서는 건식 식각을 ETCH 공정이라 구분하는데(습식 식각의 경우는 일반적으로 CLEAN 공정으로 표현한다), 반응기에 Gas(예; CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, Ar등)를 주입하고 전기(RF Power)를 넣어주면 Radical(CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, F, H)과 이온(Ar<sup>+</sup>)이 생기게 된다. 이 때 Radical들은 웨이퍼에 흡착되고 이후 이온들이 충돌하며, 충돌에

너지를 전달함으로써 표면 반응이 일어나 Target 막질을 제거한다. ETCH 공정의 경우, 생산설비에서는 실리카 입자가 확인되지 않았으나, 스크리버 설비에서는 생성되어 있음을 확인할 수 있었는데, 웨이퍼 표면에서 식각 처리된 Si이 스크리버 설비에서 열처리(산화) 되면서 생성되었을 것으로 추정되며 반응식은 다음과 같다(eq.11,12, Wolf & Tauber, 1986; Nishi & Doering, 2000).



CLEAN 공정은 웨이퍼 표면으로부터 원하지 않는 물질이나, 오염원을 제거하는 모든 공정을 말하며, 오염원에 의해 반도체 소자의 수율이 급격히 감소되기 때문에 모든 공정 전후에 반드시 행해지고 있으며, 유기오염, 입자, 산화막 등이 주요 제거 대상이다. 본 연구에서는 SiO<sub>2</sub> 산화막 제거 설비 군에서 공기 중 실리카 입자로만 확인할 수 있었으며, 유지보수 작업 중 확산에 의한 것으로 추정할 수 있다.

CMP는 웨이퍼를 화학적 반응과 기계적 힘을 이용하여 막질을 평탄하게 연마하는 공정이다. 막질 연마를 위해 사용되는 슬러리는 초순수, 연마제, 화학물질로 구성되며, 연마제는 기계적 연마를 위하여, 화학물질은 화학 반응물을 형성하기 위해 첨가되는데, 연마제로 SiO<sub>2</sub>(Silica), CeO<sub>2</sub>(Ceria)등의 나노 사이즈 입자(1차 입자 Size : 수십 nm, 2차 입자 Size : 100-200 nm)가 사용되고 있다(평균입경: SiO<sub>2</sub> 50-150 nm, CeO<sub>2</sub> 110-340 nm). CMP 공정에서의 실리카 파우더 및 공기 중 입자는 막질 연마를 위해 사용되는 슬러리 내 수분이 증발하여 남게 되는 용융 실리카 입자에 기인된 것으로 추정할 수 있다. K 성분은 CMP 공정에 사용되는 Diluted KOH에 의한 것으로 판단된다.

## 2. 제한점

반도체 산업은 경쟁력 강화를 위해 대량생산이 필요 불가결하여 단위공정을 진행하는 설비가 수십 대 또는 수백 대에 달하기 때문에 이번 연구결과가 전체 반도체 공정설비에서 생성되는 실리카 부산물 입

자의 구성성분, 입자크기, 형상, 결정구조 등의 물리화학적 특성에 대해 대표성을 갖는다고 결론을 내릴 수는 없다. 즉 측정 및 평가를 하지 않은 설비 군에서의 실리카 부산물 입자에 대한 불확실성이 존재할 수 있다. 이런 부분에 대해서는 지속적인 반도체 작업환경 내 부산물 연구를 수행함으로써 불확실성을 줄여 나갈 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 본 연구에서는 실리카 입자의 물리화학적 특성 분석을 중점적으로 수행한 반면, 노출수준에 대한 연구 특히, 1차 스크리버 설비 유지보수 작업 시 공기 중 중량농도에 대한 연구가 수행되지는 못했다. 따라서 향후 다양한 1차 스크리버 설비 군에서 발생하는 부산물 입자의 노출농도에 대한 연구를 수행하고자 한다.

## IV. 결 론

본 연구에서는 반도체 제조 작업환경 내 실리카 입자가 부산물로 발생하는 공정 및 입자크기, 형상 및 결정구조에 대한 분석을 수행함으로써 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 반도체 가공공정 중 실리카 입자가 부산물로 생성되는 공정은 DIFF, CVD, ETCH, CLEAN, CMP 등 5개 공정이며, 유지보수 작업 시 생산설비 뿐만 아니라 반응 잔여물을 처리하는 1차 스크리버 설비에서도 확인되었다.

2. 생산설비 챔버 주변에서 확인된 실리카 파우더 입자는 주로 구형이며 입경분포는 대략 0.1-50 µm로 공정 별 다양한 입경분포를 나타냈으며, nm 크기의 1차 입자가 응집되어 µm 이상의 큰 입자를 이루고 있는 경우가 많았다. 또한, 공정 별 1차 스크리버 설비에서 확인된 파우더 부산물의 경우 대부분 구형이며, 입자 크기는 약 0.1-1 µm로 생산설비에서의 실리카 입자 대비 대체적으로 작은 입경분포를 나타내고 있었다.

3. 공기 중 실리카 입자의 경우 구형 및 각형을 나타내고 있었으며, 약 25-150 nm 크기의 입경분포를 가지고 응집상을 보이는 입자가 확인되었다.

4. DIFF, CVD 및 CMP 공정 생산설비에서 확인된 실리카 파우더 입자의 결정구조 확인결과, 모두 비결정형 실리카인 것으로 확인되었다.

반도체 제조 작업환경의 특성, 즉 입자제어 필터가



2중 또는 3중으로 설치되어 있는 클린룸, 전체환기 및 국소배기 등의 환기 시스템, 그리고 작업자 호흡용 보호구 착용 등을 고려할 경우 공정 부산물 입자 등에 의한 작업자 건강영향성은 낮을 것으로 예상할 수 있다. 하지만, 사전예방적 원칙에 기초하여 지속적인 작업환경의 인프라 개선은 물론 작업자 교육, 표준작업절차서 등의 프로세스를 철저히 준수할 수 있는 시스템을 운영하는 것이 중요하며, 본 연구결과를 반도체 제조 작업환경 개선 및 작업자 건강증진을 위한 전략수립 시에 유용한 정보를 제공할 수 있다는 데 의의가 있다.

## References

- Bhaskar R, Li J, Xu L. A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis. *Am Ind Hyg Assoc J* 1989;55:605-609
- Choi KM, Kim TH, Kim KS, Kim SG. Hazard identification of powder generated from a chemical vapor deposition process in the semiconductor manufacturing industry. *J Occup Environ Hyg* 2013;10(1):D1-D5
- Ino K, Natori I, Ichikawa A, Vrtis RN, Ohmi T. Plasma enhanced in situ chamber cleaning evaluated by extracted-plasma-parameter analysis. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* 1996;9(2):230-240
- Ji B, Elder DL, Yang JH, Badowski PR, Karwacki EJ. Power dependence of  $\text{NF}_3$  plasma stability for in situ chamber cleaning. *J Appl Phys* 2009;95: 84446-84451
- Levinshtein ME, Rumyantsev SL, Shur MS. (ed.) *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons. ; 2001
- Manzione LT. *Plastic Packaging of Microelectronics Devices*. Van Nostrand Reinhold, New York: 1990
- May GS, Spanos CJ. *Fundamental of Semiconductor Manufacturing and Process Control*. Hoboken, NJ.: John Wiley & Sons, Inc.; 2006. p. 25-81
- McGuire GE. (ed) *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*. Park Ridge, NJ.: Noyes Publications; 1988
- Meeks E, Larson RS, Ho P, Apblett C, Han SM, et al. Modeling of  $\text{SiO}_2$  deposition in high density plasma reactors and comparisons of model predictions with experimental measurements. *J Vac Sci Technol A* 1998;16(2):544-563
- Napierska D, Thomassen L, Lison D, Martens J, Hoet PH. The nanosilica hazard: another variable entity. *Particle and Fibre Toxicology* 2010;7:39
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Silica, Crystalline, by XRD: Method 7500. In NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth edition issue 4; 2003
- Nishi Y, Doering R.(ed.) *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. CRC Press; 2000
- Parks CG, Conrad K, Cooper GS. Occupational exposure to crystalline silica and autoimmune disease. *Environ. Health Perspect* 1999;107 (Suppl. 5):793-802
- Sayes CM, Wahi R, Wahi PA, Kurian et al. Correlating nanoscale titania structure with toxicity: A cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells. *Toxicol Sci* 2006;92(1):174-185
- Wolf S, Tauber RN. *Silicon Processing*. Lattice, Sunset Beach, CA: 1986
- Whyte W. *Cleanroom Technology - fundamentals of design, testing and operation*. Chichester, U.K.: John Wiley & Sons, Inc.; 2001. Chapter 1:1-8
- Yang H, Liu C, Yang D, Zhang H, Xi Zhuge. Comparative study of cytotoxicity, oxidative stress and genotoxicity induced by four typical nanomaterials: the role of particle size, shape and composition. *J Appl Toxicol* 2009;29(1):69-78
- Zhang H, Dunphy DR, Jiang X, Meng H, Sun B et al. Process pathway dependence of amorphous silica nanoparticle toxicity: colloidal vs pyrolytic. *J Am Chem Soc* 2012;134(38):15790-15804