

# 반도체 공정용 독성 가스 제독 방법

김영구, 노오선, 김지윤  
한국가스안전공사 가스안전시험연구원

## The methods for detoxification of toxic gases in semiconductor process

Younggu Kim, O-Seon No, Ji-Yun Kim  
Institute of Gas Safety Technology, Korea Gas Safety Corporation

### 1. 서 론

반도체용 독성가스는 산업용과 연구용 등으로 사용되고 있으며, 국내반도체용 가스 제조업소는 에어프로덕트(대한특수가스, 한국산업가스), 대성산소, Praxair Korea, 덕양가스이며 저장 충전소를 가지고 국내 시장에 참여하는 BOCK(성원에 드워드), 대백신소재, 매싸, 매디슨가스, Kanto Denka 등이 있다.

반도체가스를 사용하는 업소에는 삼성전자(반도체, LCD,광통신), Hynix(반도체, LCD), LG필립스LCD, KEC(한국전자), 대우전자, 페어차일드코리아, ANAM, 동부전자, 나라지온 등이 있으며 그 사용량은 꾸준히 증가하고 있다.

실란을 비롯한 반도체 공정용 독성가스의 대부분은 허용농도가 1ppm 이하이지만 이에 대한 안전에 관리 법규 및 고시 규정은 일반 독성가스에 따르고 있으며 반도체 독성가스에 적합한 세부 제독 기준 및 지침은 부족하다.

그리하여 반도체 공정용 독성가스의 종류에 따른 제독 관련 자료를 기초로 제독 현황을 소개하고 향후 대책을 제시하고자 한다.

### 2. 국내 반도체 독성가스 업소(A사)의 제독 현황

#### 1) 반도체용 특수재료가스

사용시설에서 독성가스 용기는 항상 음압이 걸리는 캐비닛에 넣어서 사용하여 빈 용기를 교환할 때 누출될 수 있는 소량의 가스를 흡인하여 제독시설로

이송하여 중화처리하도록 되어 있다.

현재 사용하는 가스의 종류에는 실란, 포스핀, 알진, 디보란, 디클로르실란, 사불화질소, 육불화텅스텐, 사염화규소, 삼염화붕소, 삼불화붕소, 브롬화수소, 사불화규소 등이 있으며 그 사용량은 공장의 가동율에 따라 달라진다.

<표 2.1> A사에서 사용하고 있는 독성가스 저장 현황

독성, 가연성		독성, 부식성	비독성, 불연성
SiH <sub>4</sub> (100%)	PH <sub>3</sub> (15%)+H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> , HF	SF <sub>6</sub> , Ar 등
SiH <sub>4</sub> (15%)+N <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub> (5%)+N <sub>2</sub>	HBr, NF <sub>3</sub>	
SiH <sub>4</sub> (50%)+N <sub>2</sub>	AsH <sub>3</sub> (15%)+H <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> , WF <sub>6</sub>	
Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	BCl <sub>3</sub> , SiF <sub>4</sub> SiCl <sub>4</sub>	

중화처리 시스템은 다음과 같다. 반도체 제조공정 중 LPCVD, PECVD, MOCVD, epitaxial reactors 및 건식 혹은 플라즈마 에칭과정에서 배출되는 유해가스를 처리하기 위하여 전기히터 열로 분해·산화하여 제독한다. 1차 제독된 물질을 냉각 스크러빙 시스템에 도입한다. 스크러버의 평균 사용기간은 약 5년이다. 연소식 제독시스템은 고열을 사용하고 있다.

## 2) 기타 독성가스

염소 및 암모니아 등의 독성가스도 다량 사용하고 있으며, 액화염소 및 액화 암모니아는 소량의 용량(43.8리터, 16.7리터)을 사용하고 있다. 염소 등의 독성가스 제독을 위하여 가성소다 스크러버를 운용하고 있다. 가성소다의 농도는 50%이며 두 개의 큰 스크러버가 있으며 하나는 비상용이다. 가성소다 수용액 스크러버의 사양은 다음과 같다.

Nominal Diameter : 2200 $\phi$   
 Nominal Height : 4500 H  
 Nominal Capacity : 20m<sup>3</sup>

독성가스 평균 사용·저장량은 허가 받은 저장용량의 1/4 정도이다.

### 3. 반도체 독성가스의 종류와 제독방법

반도체용 독성가스에 대한 제독방법 연구를 위하여 각 물질별로 물리화학적 성질(물에 대한 용해도, 연소성 여부, 인체에 대한 부식성 여부, 독성을 나타내는 허용농도 등), 제독과정의 화학반응식 및 화학반응과정에서 생성되는 물질에 대한 이해가 필요하다. <표 3.1>에서는 몇 가지 독성가스에 대한 제독관련 화학반응식을 간단하게 기술하였다.

<표 3.1> 반도체용 고순도 가스의 용도에 따른 분류

용 도 분 류		종 류
도 평 가 스		AsH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, GeH <sub>3</sub> , SeH <sub>2</sub> , AsCl <sub>3</sub> , AsF <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Te, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cd 등
에피택시얼 가 스		SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiCl <sub>4</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , BBr <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , GeH <sub>4</sub> , TeH <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Al, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sb, SnCl <sub>4</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sb, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> As, , GeCl <sub>4</sub> 등
이 온 주 입 가 스		AsF <sub>5</sub> , PF <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , SiF <sub>4</sub> , SF <sub>6</sub> 등
발광다이오드용 가 스		AsH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub> , HCl, SeH <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Te, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Te 등
에칭가스	기상 에칭	Cl <sub>2</sub> , HCl, HF, HBr, SF <sub>6</sub> 등
	플라즈마에칭	SiF <sub>4</sub> , CF <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CHF <sub>3</sub> , CClF <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> 등
	이온빔 에칭	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> , CHF <sub>3</sub> , CClF <sub>3</sub> , CF <sub>4</sub> 등
	반응성스퍼터링	O <sub>2</sub> 등
화학 증착용 가 스		SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , NO, O <sub>2</sub> 등
바 탕 가 스		N <sub>2</sub> , Ar, He, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O 등

<표3.2>의 반도체용 독성가스는 맹독성을 띠고 있으며 공기 중에 자연발화하는 성질이 많으며 물에 소량 용해하고 불안정하여 반응성이 높다. 반응 후 2차 생성물에는 수소와 같은 가연성물질이 생성가능하므로 폭발 등의 사고에 주의하여야 한다.

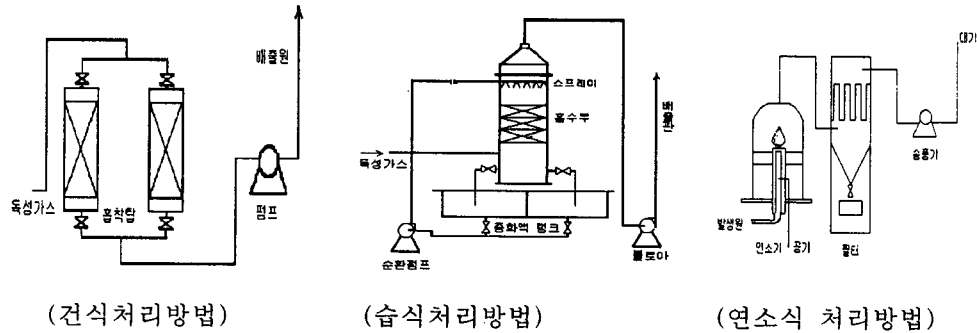
제독 방법은 주로 금속산화물이 침착된 흡착제를 많이 사용하고 있으며 실란과 셀렌화수소에 대하여는 가성소다를 사용할 수도 있다.

<표 3.2> 독성가스 제독 화학 반응식

가스명	제 독 제	처 리 반 응 식
Cl <sub>2</sub>	가성소다	$2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
	탄산소다	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
	소석회	$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
AsH <sub>3</sub>	염화제이철 금속산화물 소각	$\text{AsH}_3 + 6\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3 + 6\text{FeCl}_2 + 6\text{HCl}$
		$\text{AsH}_3 + 3\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{AsO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
		$2\text{AsH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
		수소, 메탄 가스를 이용하여 소각(700~800℃)
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	대량의 물 알카리수용액 소각	$\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2$
		메탄 가스를 이용하여 소각(350~600℃)
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	대량의 물 금속산화물 알카리수용액	$4\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{SiH}_2\text{O})_4 + 4\text{HCl}$
PH <sub>3</sub>	염화제이철 금속산화물 소각	$\text{PH}_3 + 8\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{FeCl}_2 + 8\text{HCl}$
		$2\text{PH}_3 + 4\text{CuO} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$
		$2\text{PH}_3 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$
		수소, 메탄 가스를 이용하여 소각(700~800℃)
SiH <sub>4</sub>	과망간산칼륨 금속산화물 자연발화	$2\text{SiH}_4 + 6\text{KMnO}_4 + 6\text{KOH} \rightarrow 6\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2$
		$6\text{SiH}_4 + 12\text{KMnO}_4 \rightarrow 12\text{MnO}_2 + 6\text{K}_2\text{SiO}_3 + 6\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
		$\text{SiH}_4 + 4\text{CuO} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$
		$\text{SiH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
H <sub>2</sub> Se	금속산화물	$2\text{H}_2\text{Se} + 4\text{CuO} \rightarrow 2\text{SeO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cu}$
	염화제이철	$\text{H}_2\text{Se} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$
	알카리수용액	$\text{H}_2\text{Se} + 6\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 + 6\text{FeCl}_2 + 6\text{HCl}$
H <sub>2</sub> S	금속산화물	$2\text{H}_2\text{S} + 4\text{CuO} \rightarrow 2\text{SO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cu}$
	염화제이철	$\text{H}_2\text{S} + 8\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{FeCl}_2 + 8\text{HCl}$
	가성소다	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

#### 4. 독성가스 중화 처리 개요

독성가스 중화 처리방법으로는 건식, 습식 및 연소식으로 분류할 수 있으며, 중화의 원리는 대상가스의 특성에 따라 중화, 산화, 촉매 산화, 흡취, 흡착 및 연소 등의 원리를 이용하여 독성가스를 제독한다.



<그림 4.1> 독성가스 제독 처리 방법

##### 1) 제독방식의 개요

반도체용 독성가스 제독방식은 연소식, 습식, 건식법의 3가지로 분류된다. 이 방법의 원리에 대하여 <표 4.1>에 요약하였다.

<표 4.1> 제독방식의 원리

연소식처리법	습식처리법	건식처리법
<p>① 자연발화성가스, 가연성가스를 연소시켜 염화물로 변화</p> <p>② 연소방식에는 상온에서 자연발화방식, 연소버너에 의한 강제 연소방식, 히터가열 방식.</p>	<p>① 흡수, 중화 가수분해성 및 산성가스에서 물 또는 알칼리수 용액에 의해 흡수중화.</p> <p>② 산화흡수 환원성가스에서는 차아염소산, 과망간산염에 의해 산화흡수하여 중화</p>	<p>① 중화 규조토, 활성탄 등의 담체에 알칼리산화제를 첨가하고, 산화중화</p> <p>② 산화 규조토, 활성탄 등의 담체에 산화제(염화제2철, 과망간산칼륨)를 첨가하고, 산화중화</p> <p>③ 촉매산화 반응 활성탄에 금속산화물을 첨가한 것과 금속산화물을 입상으로 성형시킨 것에 의해 직접 반응</p>

각 독성가스별로 사용되는 제독방법과 제독물질을 <표 4.2>에 요약하였다.

<표 4.2> 반도체용 독성가스의 제독 방법

독성가스	제 독 방 법	제 독 물 질 조 성
실란 (SiH <sub>4</sub> )	습 식 법 (스크러버사용)	· 수산화칼륨 등의 알카리 수용액
	건 식 법 (카트리지사용)	· 활성탄
	연 소 법	· 산화촉매를 충전한 충전탑에서 공기를 공급하여 연소함 · 충분히 관리된 연소로에서 소각
	건 식 법 (자연발화법)	· 공기에 자연적으로 발화하는 방법
디보레인 (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	습 식 법 (스크러버사용)	· 수산화칼륨 등의 알카리수용액
	연 소 법	· 메탄가스를 이용한 소각
알 진 (AsH <sub>3</sub> )	건 식 법 (카트리지사용)	· 염화제이철이 주성분인 카트리지 사용 · 규조토에 과망간산칼륨, 수산화칼륨(또는 수산화나트륨)을 함유한 것 · 활성탄, 염화제이철 + 규조토 · 금속산화물(Cu <sub>2</sub> O)
	습 식 법 (스크러버사용)	· 수산화칼륨 등의 알카리수용액
	연 소 법	· 산화촉매를 충전한 충전탑에서 공기를 공급하여 연소함
포스핀 (PH <sub>3</sub> )	건 식 법 (카트리지사용)	· 염화제이철이 주성분인 카트리지 사용 · 규조토에 과망간산칼륨, 수산화칼륨(또는 수산화나트륨)을 함유한 것 · 염화제이철 + 규조토
	습 식 법 (스크러버사용)	· 수산화칼륨 등의 알카리수용액 · 과망간산칼륨의 강산화성 수용액
셀렌화수소 (SeH <sub>2</sub> )	건 식 법 (카트리지사용)	· 염화제이철이 주성분인 카트리지 사용 · 활성탄
	습 식 법 (스크러버사용)	· 알카리 수용액
게르만 (GeH <sub>4</sub> )	건 식 법 (자연발화법)	· 공기 중에서 자연발화
디실란 (Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	건 식 법 (자연발화법)	· 공기 중에서 자연발화
디클로르실란 (Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> )	습 식 법 (스크러버사용)	· 수산화칼륨 등의 알카리수용액

## 2) 제독 방식의 특성

건식처리법, 습식처리법 및 연소식처리법에 대한 특징 및 장단점에 대하여 <표 4.3>에 요약하였다.

<표 4.3> 독성가스 제독방식의 특성

구 분	연소식처리법	습식처리법	건식 처리법
제독 방법	· 연소장치로서 연소버너식, 커튼버너식, 히터가열식이 있음	· 흡수장치로서 충전탑, 스프레이탑, 벤츄리스크러버, 제트스크러버 등	· 약제를 충전층으로 하고, 가스를 유통시킴
특 징	· 자연 발화성의 가스에 대해 유효 · 고농도·대용량에 효율적	· 운전 비용이 적음 · 큰 용량의 처리 가능 · 배출가스 중의 먼지도 동시 제거 가능	· 제독효과가 높음 · 중화설비 처리 장치의 규모가 작음
이 용 시 제한사항	· 연소에 의해 생성된 산화물의 제거난이 · 각종 경보장치 필요	· 허용농도이하 제독난해 · 먼지의 흡수·여과의 반응으로 생성된 고형물에 의해 막히기 쉬움 · 발화의 위험성 존재 · 배수처리가 필요	· 산화에 의한 생성물과 기계로부터의 먼지에 의한 압력손실이 큼

## 5. 결과

반도체용 독성가스는 일반 독성가스보다 강한 독성으로 인하여 많은 안전 시설이 요구된다. 국내에는 이러한 안전시설을 갖춘 독성가스 관련 연구기관이 부재하여 효과적인 연구수행이 이뤄지지 못하고 있다. 그리하여 여기서는 실란을 비롯한 반도체용 독성가스 들에 대한 제독제 종류와 제독방법에 대하여 개괄적으로 논하고, 여러 자료를 기초로 독성제독에 대하여 정리하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

자연발화성이 높은 실란과 디실란은 연소식 스크러버를 사용하여 제독하며 연소 중에 발생하는 고체 물질을 제거할 수 있는 필터가 필수적이다.

디보란, 게르만, 셀렌화수소, 알진 및 포스핀은 금속산화물이 침착된 건식 흡착 스크러버를 사용하여 제독한다.

향후에 각 독성가스 종류별 세부적인 연구를 통하여 독성가스 제독 기준을 정립하는 것이 필요하다.

## 참 고 문 헌

1. 독성가스 중화처리시스템연구, 한국가스안전공사, 2000년
2. 독성가스 제독효율에 관한 연구, 한국가스안전공사, 1998년
3. 독성가스안전관리방안, 한국가스안전공사, 1996년
4. 반도체공정기술, 황호정, 생능출판사, 1999년
5. 가스안전지, 한국가스안전공사, 1997년, 1·2·3 월호
6. 가스안전지, 한국가스안전공사, 1997년, 8 월호