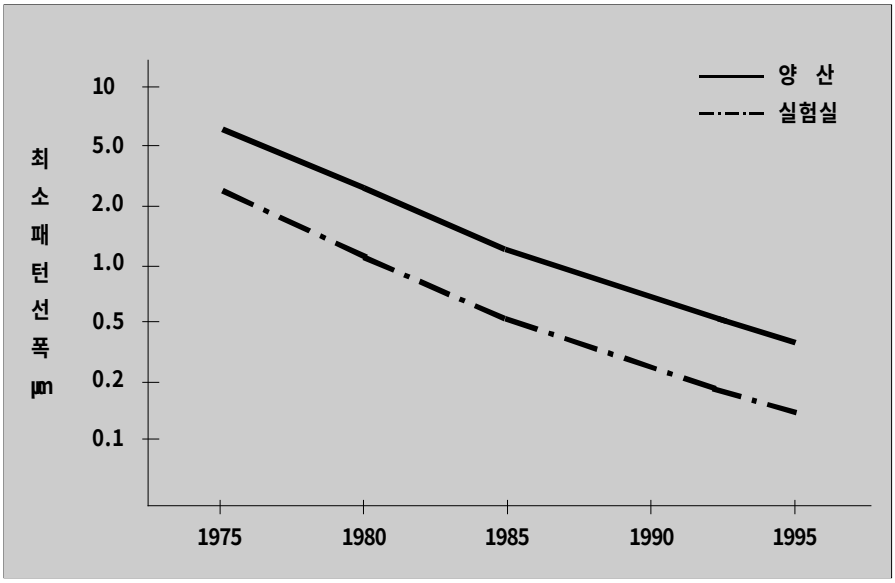
<반도체 약품>

일본, 고순도약품 시장 장악
국내 반도체산업“ 성장의 벽 ”작용

국내 반도체산업은 반도체 디바이스 미세가공 기술과 회로설계 기술의 현저한 진보에 힘입어 급성장을 이루어 왔다.
반도체 디바이스의 미세가공 기술은 현재 0.25㎛의 최소 패턴선폭에이르렀으며, 이것은 16M bit DRAM에 해당하는 것으로 삼성전자가 올해 말 양산 예정으로, 국내반도체 산업수준은 세계 3위권에 들어설 것으로 보이고 있다.

<그림1> 반도체의 최소 패턴 선폭과 연차 추이



<표1> 오염에 의한 IC공정 불량

공 정 불 량	원 인
배선패턴의 결함, 단선	포토리소그라피공정에서 마스크 위, 웨이퍼 위, 레지스트 중의 먼지 및 웨이퍼표면의 유기오염에 의한 레지스트 밀착불량
배선패턴 사이의 Short	상 동
절연막의 내압불량	열산화시 웨이퍼 위의 먼지, 중금속, 알카리금속 오염
절연막의 Leak전류불량	상 동
도전층의 반전영역	이온 주입시의 웨이퍼 위의 먼지, 열확산시의 웨이퍼 위의 먼지, 중금속, Dopant 원소의 오염
Epitaxial 층상의 돌기	웨이퍼 위의 먼지
폴리실리콘 CVD막의 호이스카	웨이퍼 위의 중금속 오염
질화실리콘막의 Pinhole	웨이퍼 위의 먼지, 성막 chamber속의 퇴적물 먼지
Metalization막의 접촉불량	웨이퍼 표면의 오염, 방치시 대기로부터 오염물 흡착

이같은 제조공정의 급속한 진보에 따라 주변산업 역시 이에 상응하는 진보가 요청되었으며, 반도체 제조용으로 사용되는 화학약품, 가스, 초순수 등의 제품에 대해서도 고순도를 요구하기에 이르렀다.

실제 웨이퍼 가공에서 발생하는 불량중 약 70%는 패턴 결함에 따른 것이며, 그 50% 이상은 이물질이 원인이다.
오염에 의한 공정불량의 주 원인은 먼지 · 중금속 · 유기물 및 알카리 금속들로, 이들은 소자의 특성을 대폭 변화시키는 요인이 되기 때문에 최대한 감소시킬 필요가 있다.

1992년 우리나라 반도체용 고순도약품 수요는 2만4290톤, 1억2000만달러(924억원) 규모에 이를 전망이다.
이를 공급업체별로 보면, 동우반도체가 1700톤(7.0%), 고려아연과 럭키금속이 고순도황산으로 각각 1210톤(5.0%), 150톤(0.6%)을 차지해 국산화율이 12.6%에 머물 것으로 예상된다.
그외 일본의 스미또모, 간또, 하쉬모토 등이 각각 31.9%, 21.9%, 6.0% 등으로 약 60%를, 미국의 J.T.Baker와 Ashland가 각각 17.0%, 9.0%를 차지할 것으로 보인다.
수요업체별로는, 삼성전자 1만700톤, 현대전자 8890톤, 금성일렉트론 2930톤, 기타 한국전자 및 대우통신 등이 1770여톤을 사용할 것으로 예상되고 있다.
반도체 제조공정에 사용되는 약품은 크게 무기약품과 유기약품으로 분류할 수 있으며, 용도에 따라 단독 · 조합 형태로 대부분이 미세가공에서 가장 중요한 역할을 담당하는 리소그라피(Lithography)에 쓰인다. 리소그라피 공정은 세정 레지스트도포 노광 현상 에칭 레지스트박리 세정의 작업으로 이루어진다.

< 표2> 반도체용 약품의 용도 및 사용법

유기약품	용 도	사 용 법	무기약품	용 도	사 용 법
아세톤	세정, 건조	실리콘웨이퍼의 세정, 건조와 순수치환용매로 사용	H_2SO_4	세정액 에칭액 레지스트박리	단독으로 실리콘웨이퍼의 세정에 사용하고, HF-HNO3계에 첨가하여 에칭액으로 쓰인다. 또 H_2SO_4-H_2O_2로 유기물분해와 레지스트박리에 사용
트리클로로에틸렌 CICH=C Cl2	세정	실리콘웨이퍼의 탈지, 왁스의 세정제로 사용, 독성이 강하므로 일부에서는 1,1,1-트리클로로에탄으로 대체한 경우도 있지만 세정력의 불량으로 아직 트리클로로에틸렌이 주류를 이룸	HNO_3	세정액 에칭액	단독으로 실리콘웨이퍼 세정용으로 사용, H_3PO_4나 HF와 혼합하여 Al,Si,SiO_2의 에칭액으로 사용
메탄올	세정	실리콘웨이퍼의 세정에서 순수치환용매로 사용			
이소프로필알코올 $CH_3CH(OH)CH_3$	세정	실리콘 단결정의 최종세정에서 주로 vapor세정으로 사용	HCl	세정액	주로 탈이온제의 세정액으로 사용 예) HCl-H_2O_2-H_2O
모노크실렌	신나 현상액	고무형 레지스트의 신나 및 현상액으로 사용, 크실렌은 용해성이 강해서 팽윤해버리기 때문에 레지스트 패턴의 해상도가 나쁘다. 미세패턴을 얻기 위해서 팽윤성이 작은 지방족 염화수소를 주성분으로 하는 현상액이 주류를 이룸	HF	에칭액	Si 또는 SiO2의 에칭액 주성분으로 사용 예) HF-NH_4F, HF-HNO_3-CH_3COOH
			NH_4F	에칭액	주로 SiO_2의 에칭속도 콘트롤제로 사용
			NH_4OH	세정액	H_2O_2와 혼합하여 세정액으로 사용 예) NH_4OH-H_2O_2-H_2O
n-부틸아세테이트 $CH_3COOC_4H_9$	린스액	고무형 레지스트 린스액으로 사용, 포지티브형 레지스트 린스액은 순수이다.	H_3PO_4	에칭액	Al 및 실화물의 에칭액 주성분으로 사용, 하지만 실화물의 에칭은 건식에칭이 주류를 이룸 예) H_3PO_4-HNO_3-GH_3COOH-H_2O
TMK-10 TMK-12	현상액	포지티브형 포토레지스트용으로 금속이 없는 유기아민계(테트라메틸암모늄하이드록사이드:$(CH_3)_4NOH$를 주성분으로 하는 것이다.	H_2O_2	세정액 레지스트박리	주로 HCl, NH_4OH 또는 H_2SO_4에 조합시켜 사용
초산	에칭액	Al, SiO_2 등의 에칭액의 에칭속도 콘트롤제로 주로 사용			

용도별로 약품을 분류하면 ①세정용 ②레지스트용 ③현상용 ④린스용 ⑤박리용 ⑥에칭용 등이 있고, 이외에도 확산공정에 사용되는 확산제가 있다.<표2 참조>
현재 우리나라의 반도체 약품 생산은 동양화학과 스미또모와의 합작회사인 동우반도체가 동양화학의 가공용 시약 사업을 인수, 92년말 반도체용 약품 전품목 생산공장을 완공할 예정이며, 그외 고려아연과 럭키금속에서 고순도 황산을, 삼영순화에서 고순도 과산화수소수를, 동진화성에서 포토레지

스트(P/R)를 생산 혹은 판매하고 있으나, 이들의 분석 · 정제 및 여과기술 등의 기반기술이 아직 인정받지 못하고 있을 뿐만 아니라 국내 반도체업계의 외국제품 선호로 보급이 미흡한 상태이다.
반도체용 약품 가운데 비교적 국산화가 활발하게 이루어지고 있는 고순도 황산과 고순도 과산화수소수가 전체 약품생산량 2만4300톤중 각각 1만30톤(41.3%), 4510톤(18.6%)으로 60%를 차지하고 있다.

고순도 황산(H_2SO_4) 수요 1만톤, 일본제품 국내시장 80% 석권

고순도 황산은 제조공정중 세정액, 에칭액 및 레지스트박리용으로 사용되며, 국내 수요는 89년 6162톤, 90년 9694톤, 91년 9960톤으로 90년 신장폭이 컸으나, 91년 수요는 약간 증가하는데 그쳤다.
92년에는 현대전자 4990톤, 삼성전자 4350톤, 금성일렉트론 520톤 등 반도체 3사가 9860톤, 기타 한국전자 120톤, 대우통신 50톤 등 총수요가 1만30톤에 달할 것으로 예상되고 있다.
91년 수요 9960톤의 공급원을 보면, 국산이 1100~1550톤으로 11~15%에 불과한데 비해, 수입품이 8410~8860톤으로 84~90%를 차지한 것으로 추정되고 있다.

<표3> 91년 업체별 · 용도별 고순도황산 수급현황

(단위:톤, %)

구 분		256K 이하		1M/4M용		계	
		공급량	점유율	공급량	점유율	공급량	점유율
수입	스미또모	1,050	47	2,620	34	3,670	37
	간 또	—	—	4,320	56	4,320	44
	Ashland	—	—	730	10	730	7
	J.T.Baker	80	4	—	—	80	1
	소 계	1,130	51	7,670	100	8,800	89
국내공급		1,100	49	—	—	1,100	11
총 계		2,230	100	7,670	100	9,900	100

<표5> 고순도 황산 생산업체 현황

구 분	생산능력	판매량(매출액)	판매개시일	비 고
고려아연	3,000톤	1100톤 (5억820만원)	90년 3/4분기	· 1992년말 약 4750톤으로 증설예정. · 삼성기흥공장 #2 양산 7월경, #3 1993년 테스트 예정.
동우반도체	4,000톤	300톤 (1억3860만원)	93년 1월	· 스미또모와 합작투자(1992.12.7) · 1992년10월 공장완공 예정 · 1993년 이후 16M~64M용 개발 시도
럭키금속	5,000톤	150톤 (6930만원)	91년	· 1989년11월 공장 완공 · 금성청주공장에서 첨단용 테스트 예정 (4/4분기 이후 연 400톤 수요증가 전망)

주) 판매량 및 매출액은 1991년분

<표4> 92년 고순도 황산 수요 및 공급전망

(단위:톤, %)

구 분		공 급 업 체								
		간또	스미또모	고려아연	Ashland	동우반도체	마루젠	럭키금속	J.T.Baker	계
수요업체	삼성전자	—	3,180 (73.0)	960 (22.0)	210 (4.8)	—	—	—	3.6 (0.2)	4353.6 (100)
	현대전자	4,210 (84.3)	—	—	540 (10.8)	—	240 (4.9)	—	—	4,990 (100)
	금성일렉트론	—	—	—	—	100 (19.0)	—	200 (39.0)	기타220 (42.0)	520 (100)

특히, 일본제품이 국내시장을 석권하고 있는데, 스미또모 3670톤(37%), 간또 4320톤(44%)으로 두 업체가 국내시장의 80% 정도를 차지하고 있으며, 미국 Ashland가 730톤(7%), J.T.Baker가 80톤(1%) 정도를 점유하고 있다.<표3 참조>

이렇게 일본제품이 국내시장을 장악하고 있는 것은 그동안 국내 반도체의 기계적성이 일본제품에 익숙해 있었기 때문에 쉽게 국산으로 대체하지 못하고 있는 것 외에 반도체 메모리 용량이 증가할수록 일본이 새로운 약품을 판매, 시장점유율을 조정하고 있기 때문으로 풀이되고 있다.

고순도 약품의 수요업체별 거래선을 보면, 92년 기준 삼성전자가 일본 스미또모 제품 3180톤, 고려아연 960톤, Ashland 210톤, J.T.Baker 3.6톤을 공급받아 총 4350여톤을 소비할 것으로 예상되는데, 부천공장과 기흥공장 1라인에서 고려아연 제품을 사용, 국산대체율이 수요의 22%에 달할 것으로 전망되고 있다.

현대전자는 수요 4990톤중 간또 제품 4210톤, Ashland 540톤, 마루젠 240톤 등을 공급받아 일본제품을 89% 정도 사용하고, 국산은 전혀 사용하지 않는 것으로 알려지고 있다. 다만, 올 2월부터 고려아연과 럭키금속 제품의 납품 테스트를 실시, 93년 이후 2라인 수요를 국산으로 대체할 계획이며, 금성일렉트론은 동우반도체 100톤, 럭키금속 200톤 등 황산 수요의 58%를 국산으로 대체할 방침이다.<표4 참조>

고순도 황산의 가격(91년 기준)은 256K용 이하의 경우 스미또모 제품이 kg당 1.55달러, J.T.Baker제품 0.90달러, 국산제품 0.60달러에 거래되고 있으며, 1M/4M용은 스미또모 제품이 kg당 1.72달러, 간또 1.50달러, Ashland 1.66달러에 거래되고 있는 것으로 알려졌다.

고순도 황산 국내 생산업체로는 고려아연·동우반도체·럭키금속 3사가 있으며, 생산능력은 각각 3000톤, 4000톤, 5000톤이다.<표5 참조>

고려아연(대표 고준한)은 88년 말 시운전에 들어가 89년 초부터 제품을 생산하고 있으며, 90년 하반기 이후 본격 판매에 나서 91년에는 삼성전자의 기흥 1라인과 부천공장에 연간 900~1100톤을 판매, 5억여원의 매출을 올린 것으로 알려졌다.

현재 집적도에 따른 공급가능 수준은 64K~1M용으로 오는 7월경 삼성전자의 기흥 2라인에 공급할 예정이다. 또한 93년경 3라인 납품을 위해 테스트 실시를 검토하고 있다.

동우반도체(대표 한의섭)는 일본 스미또모가 기술을, 동양화학이 자본을 투자, 91년 12월 설립된 합작회사로, 오는 10월 공장을 완공할 예정이다. 현재는 동양화학의 공업용 황산을 정제·판매하고 있는데, 91년 판매량은 150~300톤으로 추정되며, 93년 이후 본격판매가 실시될 전망이다.

럭키금속(대표 박수환)은 89년11월 공장을 완공, 90년 테스트를 실시했으나 판매가 활발치 못해 91년 판매량은 150~200톤에 그친 것으로 알려졌다.

그러나 금성일렉트론 청주공장에서 1M/4M용 테스트를 실시할 예정으로 있어 93년 이후에는 판매량이 증가될 전망이다.

한편, 92년 과산화수소수 국내수요는 2만5710톤으로 91년대비 10.0% 정도 증가할 것으로 예상되며, 이 가운데 제지용이 1만400톤, 섬유용 3300톤, 반도체용 4510톤, 기타 7500톤에 이를 전망이다.<표6 참조>

<표6> 용도별 과산화수소수 수요현황

(단위:톤, 100%기준)

구 분	1990	1991	1992(예상)
제 지 용	8,950	9,600	10,400
섬 유 용	3,200	3,250	3,300
반 도 체	2,886	3,608	4,510
기 타	6,450	6,900	7,500
총 수 요	21,476	23,358	25,710

92년 고순도 과산화수소(H_2O_2) 수요 4510톤, 동양·영우 초기생산

현재 과산화수소수를 생산하는 업체는 동양화학(생산능력 3만톤), 영우화학(1만9000톤)으로 이 가운데 동양화학만이 연간 360톤 정도의 반도체용 과산화수소수를 생산하고 있다.

그러나 동양화학의 반도체용 고순도 과산화수소수는 동우반도체가 판매, 91년 판매량은 약 350~450톤으로 3억~4억원 정도의 매출실적을 올린 것으로 알려지고 있다.

올해에는 90년대비 20~30%의 신장을 계획하고 있으며, 납품은 93년 3/4분기 이후 본격적인 영업은 94년에 가서야 시행될 전망이다.

또한 영우화학은 일본의 미쯔비시와 합작, 91년 5월 삼영순화를 설립했으며, 현재는 테스트 단계로

삼영순화 자체의 영업은 올 3/4분기부터 가능할 것으로 보이는데, 판매가 본격화될 경우 미쯔비시의 거래선을 인수받을 것으로 알려졌다.
동우반도체와 삼영순화의 생산능력은 각각 5000톤씩이다.<표7 참조>
92년 국내 고순도 과산화수소수 수요는 4510톤으로 삼성전자 2300톤, 현대전자 2180톤, 금성일렉트론이 30톤 정도를 사용할 것으로 예상되고 있다.

<표7> 고순도 과산화수소수 생산업체 현황

구 분	생산능력	판매량(매출액)	판매개시일	비 고
동우반도체	5,000톤	350~450톤 (3억1500만~ 4억500만원)	93년 1월1일	· 92년 신장률 20~30% 예상 · 93년 3/4분기 이후 납품가능 · 94년 영업본격화
삼영순화	5,000~ 7,000톤	—	92년 3/4분기	· 미쯔비시와 합작(1991년5월) · 현재 테스트 진행 및 완료단계 · 원료는 영우화학(모회사)에서 공급받음

주) 판매량 및 매출액은 1991년분

<표8> 92년 고순도 과산화수소수 수급전망

(단위:톤, %)

구 분	삼성전자	현대전자	금성일렉트론	계
간 또	—	1,700(78.0)	—	1,700(37.6)
스미또모	1,270(55.2)	—	—	1,270(28.2)
Ashland	240(10.4)	340(15.6)	—	580(12.9)
J.T.Baker	320(14.0)	—	—	320(7.1)
동우반도체	300(13.0)	—	—	300(6.7)
삼덕화학	170(7.4)	—	—	170(3.8)
마 루 젠	—	140(6.4)	—	140(3.1)
산 도 꾸	—	—	30(100)	30(0.6)
합 계	2,300(100)	2,180(100)	30(100)	4,510(100)

고순도 과산화수소수 공급업체별 예상 판매량을 보면, 동우반도체가 전년과 비슷한 수준으로 판매해 6% 정도의 점유율을 보일 것으로 예상되는데 반해, 일본제품은 간또제품 1700톤(37.6%), 스미또모 1270톤(28.2%), 삼덕화학 170톤(3.8%), 마루젠 140톤(3.1%), 산도꾸 30톤(0.6%) 등으로 국내시장을 74% 정도 점유할 것으로 보이며, 미국제품은 Ashland가 580톤(12.9%), J.T.Baker 320톤(7.1%)을 판매할 것으로 전망되고 있다.
반도체 공장의 고순도 과산화수소수 국산 사용량을 보면, 삼성전자만이 동우반도체에서 연간 300톤 정도를 공급받아 13%의 대체율을 보이고 있을 뿐이다.
그외에 스미또모제품 1270톤, Ashland 240톤, J.T.Baker 320톤, 삼덕화학 170톤을 공급받아 일본제품이 62% 이상 차지할 것으로 예상되고 있다.<표8 참조>
그밖에 현대전자와 금성일렉트론은 간또제품 1700톤, Ashaland제품 340톤, 마루젠제품 140톤, 산도꾸제품 30톤 정도를 사용할 것으로 보인다.
고순도 과산화수소수는 반도체 제조공정중 주로 HCl, NH_4OH, H_2SO_4에 조합시켜 세정액과 레지스트 박리용으로 사용되는데, 가격은 kg당 2달러 정도에 거래되고 있다.
한편, 국내 반도체 주변산업의 발전 및 원부재료의 해외의존도를 낮추기 위해서는 제조업체와 수요업체간 협조체제를 구축해 생산과 동시에 테스트를 실시할 수 있는 바탕을 마련하는 외에, 제조업체간 공동발전에도 노력해야 할 것으로 지적되고 있다.

<화학저널 1992/4/15>