

2A2) 대기 중 미량 산성가스들에 대한 고효율 샘플링 자동 모니터링 시스템 개발

Development of Automatic Monitoring System for Acidic Gases in Air Using High Efficiency Sampling

이응선 · 김정수 · 김동철 · 김혜영 · 유승교

(주) 위드텍

1. 서 론

반도체 산업이나 디스플레이 산업 (LCD, PDP 등)의 첨단화에 따라 클린룸 공기 중에 존재하는 입자상 오염물질과 분자상 오염물질(Airborne Molecular Contaminants, AMCs)이 제조공정에 미치는 영향의 중요성이 점점 증가하고 있다. 과거에는 입자상 오염물질에 대한 제어와 관리가 주로 이루어졌으나 수년 전부터 암모니아를 중심으로 한 염기성 가스(Molecular Bases, MB)에 대한 제어와 측정기술이 실용화되어 적용되고 있다. 이에 반하여 산성 오염가스(Molecular Acids, MA)들의 영향과 이들의 제어나 측정기술이 최근에야 관심을 가지고 개발되고 있다. 산성 오염물질의 경우 아직은 임핀저 방법을 통한 샘플링과 실험실에서 이온크로마토그래피를 이용한 분석을 통하여 농도 관리가 주로 이루어지고 있으나, 임핀저의 경우 장시간의 샘플링으로 인하여 민감하게 변화하는 클린룸의 농도를 파악하기에 어렵고, 샘플링 시료를 오래 방치할 경우 화학종의 변화들이 발생할 수 있는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 단점의 극복과 신속한 샘플링이 가능한 샘플링 기술 개발을 연구하여, 이를 자동화하고 필드에 적용하였다.

2. 연구 방법

샘플러는 코일 전단에서 산성 가스들을 포집할 수 있는 흡수액과 샘플링 에어가 동시에 유입된 후 믹싱부를 통과하면서 확산과 충돌에 의해 흡수액에 포집되는 믹싱 코일부와 흡수액과 흡입 에어를 분리하는 분리부로 구성되어 있다. 본 연구에서는 길이 100 cm, 내경 2.0 mm의 코일과 Quartz를 사용하였으며, 흡수액으로는 산성 가스들을 효과적으로 포집하기 위하여 Carbonate Buffer를 사용하였다. 흡수액 유량은 0.2 ml/min, 샘플링 에어의 유량은 4 l/min로 하였으며, 포집된 흡수액은 이온크로마토그래피를 이용하여 분석 후 자동으로 데이터 처리가 가능토록 하였다. 샘플링은 10분간의 클리닝 작업 후 10분간 포집된 용액을 분석함으로써 농도 잔류 효과를 제거하였다. 실험에 사용된 가스들 중 HNO₂는 NaNO₂와 H₂SO₄의 반응을 이용하여 발생시켰으며¹⁾, HF, Cl₂, NO₂는 NIST에서 검증한 Permeation tube를 사용하여 표준가스를 발생시킴으로써 다음과 같은 연구를 수행하였다. 첫째, 코일 샘플러를 2단으로 구성하여 전·후단 샘플러에 포집된 산성가스들의 농도로 포집효율을 평가하였다. 둘째, 표준 가스 발생과 제로 가스를 이용하여 교차 측정함으로써 시스템의 잔류 효과를 평가하였고, 임핀저 측정과도 상호 비교하였다. 마지막으로 자동화된 모니터링 기기를 필드에 적용하여 연속 모니터링 함으로써 측정의 안정성과 농도 변화들을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

Carbonate Buffer를 사용하여 수용성 가스인 HF와 HNO₂에 대한 서로 다른 4구간 농도에서의 포집 효율은 발생 농도가 증가할수록 샘플러의 포집효율이 미세하게 감소하기는 하나 100 ppbv 수준 농도에서도 HF 97±2.6%, HNO₂ 97±1.3%의 높은 포집 효율을 얻을 수 있었다. 난수용성 가스인 NO₂의 경우에는 임핀저법과 마찬가지로 포집에 어려움이 있었고 발생농도와 관측 농도 간에 많은 차이를 보였다.

잔류 농도에 대한 실험의 경우 10분간 클리닝 후 HF와 HNO₂는 98% 이상의 제거 효과를 나타내었으며, 구간별 임핀저와의 농도 비교시에도 $r^2 = 0.99$ 이상으로 임핀저와 거의 일치하는 값을 얻을 수 있었다[Fig. 1]. 위와 같이 성능이 확보된 시스템을 이용하여 필드 모니터링 한 결과 대부분 클린룸에서는 유기산과 NO₂⁻가 많이 검출되었으며, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 등은 0.1 ppbv 이하로 검출되지 않거나 미량이었으며, 특정 가스가 많이 사용되는 장소에서는 Fig. 2와 같이 농도가 급격히 변하기도 하였다. 이와 같이 농도 변화가 심한 곳을 임핀저와 같은 수동 샘플링 측정기를 이용하여 관찰 할 수 없는 것을 비교적 빠른 시간에 연속적으로 측정함으로써 효과적인 클린룸 내 농도 변화를 관찰할 수 있었다.

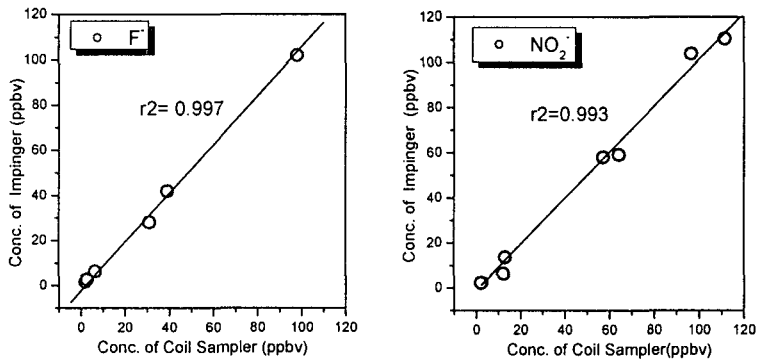


Fig. 1. The concentration correlation of acidic gases between coil sampler and impinger.

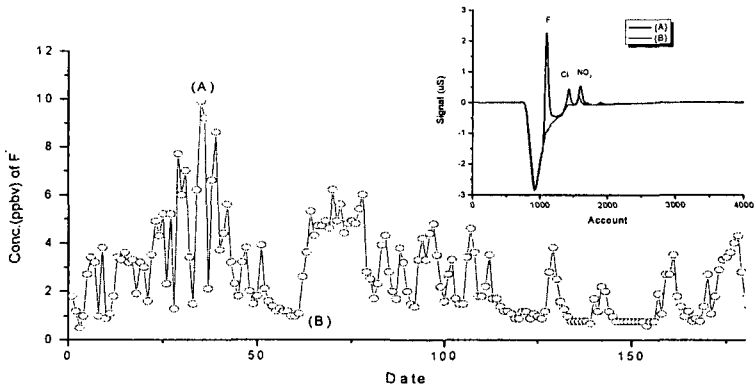


Fig. 2. The F⁻ monitoring results of cleanroom during seven days.

참고 문헌

- 1) Masafumi Taira and Yukio Kanda(1990) Continuous Generation System for Low-Concentration Gaseous Nitrous Acid, *Anal. Chem.*, Vol 62, 633-638.
- 2) Lee Y.N and Xianllang Zhou(1993) Method for the Determination of Some Soluble Atmospheric Carbonyl Compounds. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, No.4, 749-756.