

## 저온 농축법에 의한 수소와 헬륨 중의 미량가스 분석

李澤洪\* · 朴斗善 · 孫武龍

대성산소(주) 초저온연구소

(1997. 10. 6 접수)

### Analysis of Trace Impurities in The Bulk H<sub>2</sub> and He Gases by a Cold Concentration Method

Taeck-Hong Lee\*, Doo Seon Park, and Moo Ryong Son

Daesung Sanso Co., Ltd., Daesung Cryogenic Research Institute, Ansan 425-090, Korea

(Received October 6, 1997)

**요 약.** 가스분석에서 극미량 성분분석은 반도체 관련 산업의 발달과 더불어 매우 중요하다. 특히 반도체 생산설비 중 가스공급시스템의 공기성분에 의한 오염은 제조자에게 어려움을 제공해 왔다. 그래서 공기성분의 분석은 반도체의 품질조절에 매우 중요하다. 본 연구에서는 가스분석에서 범용으로 사용되는 열전도도 검출기를 장착한 가스크로마토그래프와 액체질소트랩을 이용하여 헬륨과 수소 중의 질소와 아르곤성분을 분석하였다. 농축법으로 결정된 미지 시료의 농도를 다른 종류의 검출기와 비교 분석하였다. 이 방법에 의해서 결정된 농도는 결정된 확장불확도 범위 내에서 만족할 만한 결과를 보여 주었다.

**ABSTRACT.** Analysis of trace impurities in the gases has been very important with the development of semi-conductor related industry. Particularly, the contamination of the gas handling systems in a semi-conductor plant by the air has been a trouble to the manufacturers. Thus, the analysis of the air components in the system has been a task to the analysts. In this study, we report the analysis data with a expanded uncertainty for the trace impurities of nitrogen and argon in the bulk helium and hydrogen. All data show a good correspondence, exhibiting reliable statistical error ranges.

### 서 론

각종 가스 제품의 소비가 증가하면서 가스 소비자의 순도 보증 요구가 급증하고 있다. 특히 가스 분석에서는 다양한 가스 종류만큼이나 많은 검출기가 개발되었으나 최근의 반도체의 비약적인 발전은 초고순도가스(99.99999% 이상)를 필요로 하며, 이를 확인하기 위한 가스분석기의 확보는 그 수가 많지 않을 뿐만 아니라 고가이어서 구입하기가 수월하지 않으며, 대부분의 경우에 분석결과의 신뢰도 또한 만족할 만한 수준에 도달하지 않고 있다. 그 중에서 가스크로마토그래프에 장착되는 열전도도 검출기(TCD)는 그 사용의 편리성과 상대적인 높은 신뢰도 때문에 가스분석 관련 학계 및 산업계 전반에서 사용되고 있다.<sup>1,2,3</sup> 그러나 열전도도 검출기의 성능의 한계로 인한 저농도(~수십 ppm 이하)에서의 분석적

용은 불가능한 형편이다.

본 연구에서는 액체 질소 트랩을 이용하여 수소 및 헬륨가스 중 저농도의 질소와 아르곤가스를 농축하여 열전도도 검출기를 장착한 가스크로마토그래프로 분석하였다.<sup>4</sup> 이 결과를 방전 이온화 검출기를 장착한 가스크로마토그래프를 이용하여 상호 비교실험을 실시하였다. 비교 실험시 국제기구, 즉 국제표준화기구(ISO), 국제전기위원회(IEC), 국제법정계량기구(OIML), 국제도량형국(BIPM) 등에서 추천하는 방법에 근거하는 확장 불확도(Expanded Uncertainty)를 산출, 이를 방전이온화 검출기를 장착한 가스크로마토그래프의 실험 결과에 적용하여 열전도도 검출기를 장착한 가스크로마토그래프를 이용한 농축법 실험의 타당성을 조사하였다.<sup>5,6</sup>

## 실 험

**농축법의 실험조건.** 운반가스의 유량변화에 따른 기기의 감도 변화 및 농축법에 의한 농도 결정시 사용한 분석 기기는 Shimadzu사 GC-14A Gas Chromatograph(GC)에 열전도도 검출기를 장착한 것이며, 실험시 사용한 Tube, Fitting, Valve 등은 Swagelok Co.의 제품을 사용하였다. 운반가스는 연구대상 물질의 바탕가스인 수소와 헬륨(대성산소, 99.9999% 이상)을 사용하였으며 초고순도 운반가스를 공급하기 위하여 수분제거용 트랩과 게터를 장착한 초고순도 가스정제기(Saes Getters Co., GC50)를 사용하였다. 헬륨과 수소 중의 질소와 아르곤을 분석하기 위하여 사용된 농축 Column은 Sampling loop에 설치되었으며, 내경은 1/8인치이며 길이는 50 cm이다. 내부는 효과적인 농축을 위하여 활성탄으로 충전하였다. 농축된 양을 일정하게 하기 위하여 적산식유량계(Sinagawa, W-NK-1A)를 사용하였다. 실험에 사용된 질량흐름조절기(Mass Flow Controller)는 Sierra 사의 제품을 사용하였으며, 사용자 비누방울 유량계로 교정을 하였다. 가스농도 측정은 표준가스와의 비교방법을 사용하고 있다. 국제표준에 따른 추적성이 있는 방법으로 정확하고 객관성이 있는 방법 중의 하나로 인식되고 있는 증량법을 이용하여 표준가스를 제조하였다. 즉 잘 처리된 용기에 원하는 가스물질을 충전한 다음, 고농도의 기본 성분가스를 충전한 후, 교반장치에서 가스를 혼합하여 제조하였다. 실험조건은 예비실험을 통하여 가장 좋은 성분피크의 모양을 보여주는 조건으로 고정하였으며, 적용된 분리 Column은 Molecular Sieve 5A(60/80 mesh 내경 3 mm 길이 2 m)를 사용하였다. 검출기의 온도는 본 실험 중 150°C, 필라멘트에 적용된 전류는 100 mA로 사용하였다.

**농축법에 의한 농도 결정.** Fig. 1에 간략한 농축법 구성도를 보여주고 있다. 농축 Column에 운반가스를 충분히 흘려서 흡착재가 능성이 있는 가스유로상의 수분과 먼지성분을 제거한 다음, 농축 Column을 액체 질소 트랩에 담구어 놓고, 이 상태에서 운반가스를 흘린다. 농축 Column을 물 중탕(온도 약 70°C)에서 증기화시킨 후, Baseline을 확인한다. 이 과정을 통하여 농축 Column 상에 오염물이 존재하지 않음을 확인하였다.

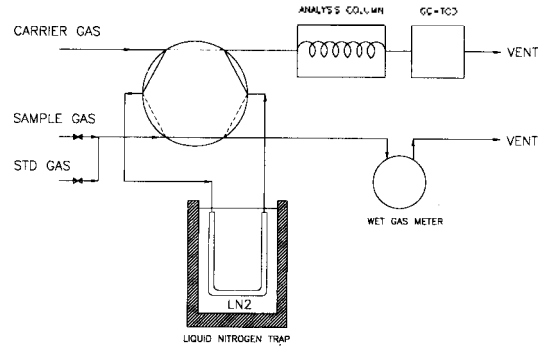


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for the determination of impurities by the cold concentration method. (The broken line in the valve represents the charge state and sample gases accumulate in the column in the liquid nitrogen trap).

표준가스의 농축량의 변화에 따라서 GC/TCD를 이용하여 농도를 결정하고자 하는 성분을 목적한 만큼의 양을 농축한 후, 농축 Column을 70°C 물 중탕에 담구어 증기화시켜 목적성분의 피크의 면적을 구하며, 일련의 실험을 통하여 농축량을 변화하면서 피크의 면적변화를 확인한다. 이때, 고농도의 성분가스인 헬륨과 수소의 사용된 가스량을 적산식 유량계로 측정한다. 시료가스의 농도를 결정하기 위하여 위의 과정을 각 농축량에서 실험을 되풀이한다. 위의 실험을 고정된 농축량에서 최소 9번 이상 반복한다. 이때 시료가스의 농축량을 표준가스의 농축량과 일치시킴으로써 고정된 농축량에서 표준가스의 목적성분 피크면적과 시료가스 목적성분의 피크면적을 비교하여 시료가스에 포함된 목적성분의 농도를 결정하였다.

농도를 결정하기 위한 다른 방법은 표준가스의 농축량의 변화에 따른 피크면적들의 기울기를 결정한다. 시료가스에서 구한 기울기와 비교로 미지시료의 농도를 결정하였다.

**다른 기기에 의한 비교 시험.** 농축법으로 결정된 헬륨과 수소 중의 질소와 아르곤의 양을 비교분석하기 위하여 방전 이온화 검출기(DID)를 장착한 가스 크로마토그래프(Gow-Mac Co.)를 사용하였다. 질소 및 아르곤 성분을 분석하기 위하여 사용된 가스 크로마토그래프의 검출기 온도는 57°C를 유지하였으며, Column은 분자체 5 A 6m를 사용하였으며, 실험 중 온도는 62°C를 유지하였다. 농도를 결정하기 위하

여 사용된 Sampling Loop의 크기는 2 mL 였으며, 농도는 표준가스를 사용하여 구한 목적성분의 피크면적과 시료가스의 면적비교를 결정하였다. 위의 실험을 최소 9번이상 반복하였다.

### 결과 및 고찰

Table 1과 Fig. 2에 농축법으로 결정된 분석결과치와 방전 이온화 검출기를 장착한 크로마토그래프(GC-DID)를 이용하여 비교시험에 의해 결정된 분석결과치가 나타나 있다. 이는 Fig. 2에서 농축량의 축과 평행하게 점선으로 표시되어 있다. Fig. 2에서 보여진 것처럼 사각형과 마름모형의 기호로 표시된 결과치는 각각 고정된 농축량에서 표준가스와 시료가스의 면적비교로 구한 결과를 보여주고 있다. Fig. 2에서 가로축과 수평으로 나타낸 연속하는 직선은 표준가스와 시료가스를 각각 농축량과 목적성분의 면적 그래프에서 구한 기울기를 비교함으로써 결정된 농도를 보여주고 있다. 농축법의 반복실험에서 구한 불확도의 범위는 95% 신뢰도로 구하여 보았더니 모든 경우에 실측치의 최대 1%미만으로 나타났으며, 이는 Fig. 2에서 사각형과 마름모형의 기호에 묻혀버려 거의 구별 할 수가 없게 된다.

Fig. 2를 보면 농축법에 의하여 결정된 시료가스의 농도는 농축량의 변화에 따라서도 상당히 다른 실측치를 보여 줄 뿐만 아니라 표준가스와 시료가스의 면적 그래프에서 구한 기울기에서 결정된 시료가스의 농도와도 상이한 실측치를 보여주고 있다. 농축법을 적용하지 않은 통상의 실험에서 열전도도 검출기와 방전 이온화 검출기를 장착한 크로마토그래프 사이의 실험에 내재한 불확도의 요소들은 거의 같다. 즉 내재된 불확도의 요소는 표준가스, 시험자 개인차이에 의한 요소, 분석기기의 기기 감도 및 직선성 변화에 의한 요소 등으로 나눌 수 있으며, 이 요

소들은 열전도도 검출기와 방전 이온화 검출기를 이용한 가스크로마토그래프에 따라 크게 다르다고는 이야기할 수 없다. 그러나 본 실험에서와 같이 농축법을 적용할 경우에는 이 농축법에 자체에 의한 오차요소를 평가하기가 어려워 이 농축법에 의한 결과의 신뢰도에 상당한 영향을 주어 왔다.

따라서 방전이온화 검출기를 장착한 가스크로마토그래프를 이용하여 이 실험에 내재된 확장불확도를 추정하고, 이렇게 구한 확장불확도 값으로 Fig. 2에 표시된 상한값과 하한값을 표시하였으며, 간접적으로 농축법에 의하여 결정된 측정치가 상한값과 하한값 사이에 존재하는지를 관찰함으로써 농축법 적용의 타당성을 평가 할 수 있다. 그 과정은 국제 측정 관련기구(ISO, IEC, OIML, BIPM)에 의하여 제안된 방법에 따라 확장불확도를 추정하였으며, 국제적으로 널리 활용될 전망이어서 그에 따라 본 실험에서 내포되는 확장불확도를 추정하였다.

측정불확도는 A형의 표준불확도와 B형의 표준불확도로 나누었으며, 본 실험에서는 A형 표준불확도의 요소로 반복해서 측정되는 목적성분 피크의 면적의 표준편차를 일련의 실험에서 구한 평균값에 대한 백분율 중 최대값을 선택하였다. 이 값은 약 1% 미만이 되며, 이를 측정횟수로 나누면 A형의 표준불확도 값이 된다. B형의 표준불확도의 요소로는 통계적 수단 이외의 다른 방법으로 평가되는 불확도를 나타내는 것으로 본 실험에서는 사용된 표준가스의 오차요소(~5%, 이 실험에서 사용된 표준가스 공급자인 Air Liquid사 성적서 상에 나타난 오차), 시험자 비교 실험에서 발견된 오차요소(~3%, 본 연구소에서 실시한 시험자 간의 비교 시험에서 나타난 분석평균치의 표준편차를 선택하였음), 분석기기의 기기 감도 및 직선성 변화에 의한 오차요소(~3%) 등으로 나누었으며, 각 오차요소는 상호 독립적이라 가정한다. B형의 표준불확도는 각각의 요소에 제곱을 취한 다음, 3으로 나누어서 양의 제곱근을 구하여 결정된다. 합성 표준불확도는 A형의 표준불확도, B형의 표준불확도를 각각 제곱하여 양의 제곱근을 취하여 결정된다. 이렇게 하여 결정된 이 실험의 합성 표준불확도는 4% 내외로 평가된다. 이 합성 표준불확도에 보상계수 2를 곱하여 확장불확도를 결정하였다. 이렇게 해서 평가된 확장 불확도를 GC-DID에 의하여 결정된 분석 결과치에 적용하여 Fig. 2에서 상한치와 하한 치로 표시를 하였으

Table 1. Analytical data for this study

	GC-TCD (concentration method)	GC-DID
N <sub>2</sub> /Bal He	4.84 ppm	4.92 ppm
Ar/Bal He	5.04 ppm	4.72 ppm
N <sub>2</sub> /Bal H <sub>2</sub>	18.8 ppm	20.3 ppm
Ar/Bal H <sub>2</sub>	5.98 ppm	6.18 ppm

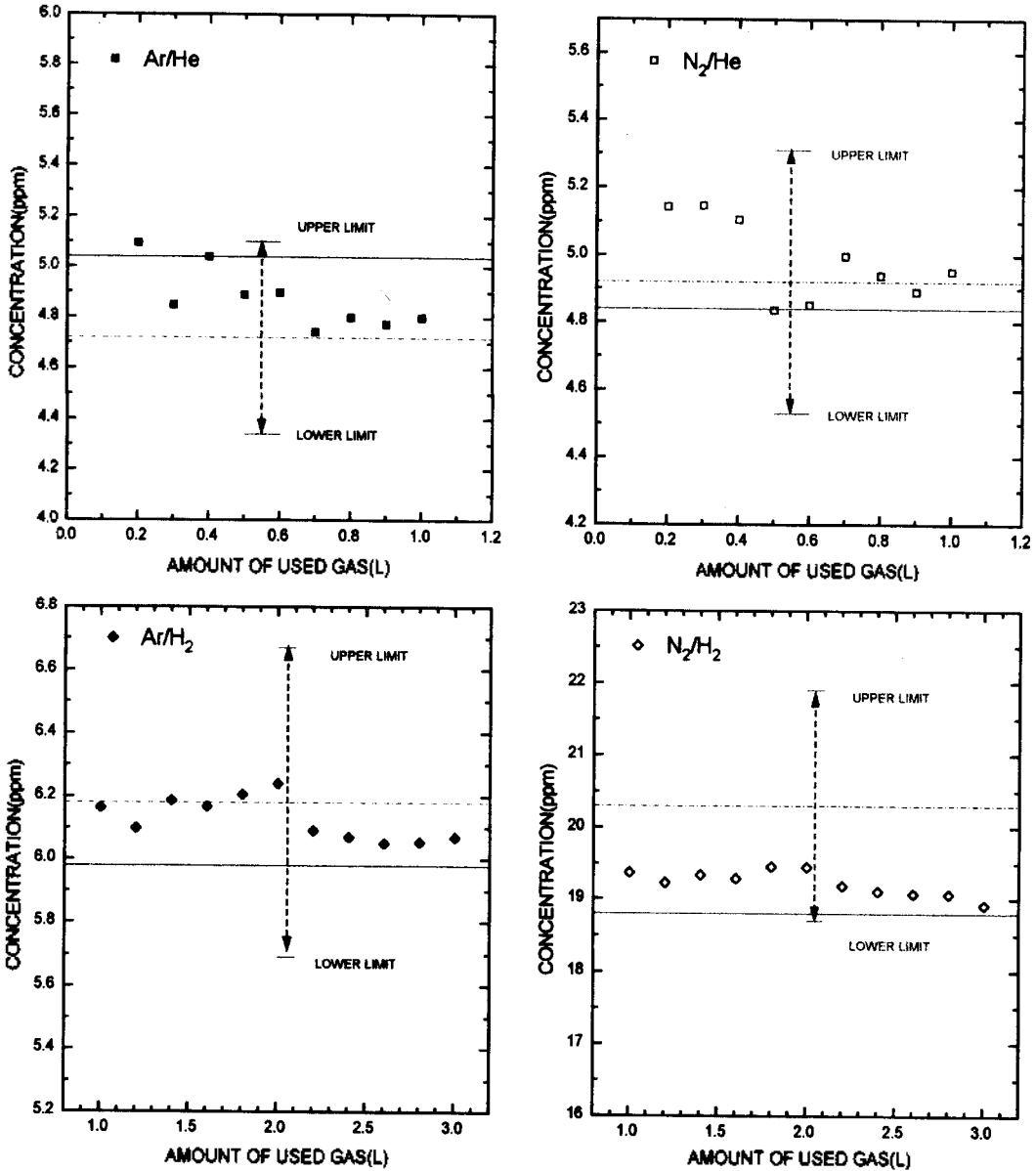


Fig. 2. The analysis data collections. The symbols denote the data which are directly acquired by the comparison between the area of the target component and the area of the standard gas. The solid lines denote the sample gas concentrations determined by the slope comparison method. The data by the GC-DID have the error bar of the expanded uncertainty. The flow rates of the carrier gas is fixed at 50 cm<sup>3</sup>/min.

며, 열전도도 검출기를 장착한 가스크로마토그래프에 농축법을 적용하여 구한 일련의 농도값들이 방전이온화 검출기를 장착한 가스크로마토그래프에 의하여 구한 확장불확도 범위 내에 존재하는 것으로 보아 농축법이 가스분석의 한 방법으로 적용가능하다고 하겠다.

### 결론

본 연구에서는 헬륨과 수소 중에 존재하는 저농도의 질소와 아르곤가스 분석을 액체질소 트랩을 이용하여 농축시켜 GC-TCD로 분석하였다. 이 분석 결

과차를 GC/DID와 비교시험하고, 이 비교시험에 내재된 오차범위를 국제적으로 공인된 방법으로 본 연구소에서 주의깊게 평가한 결과, 농축법에 의하여 결정된 분석값이 비교분석 실험의 오차범위 내에 존재하는 것으로 보아 이 농축법이 가스분석의 한 방법으로서 적용가능하다고 하겠다.

### 인 용 문 헌

1. Strobel, H. A.; Heineman, W. R. In *The Chemical*

- Instrumentation*; 3rd Ed.: Wiley-Interscience; New York, U.S.A., 1989.
2. 한국표준과학연구원; 가스분석., 1996.
  3. 박두선; 한주탁; 손무룡; 반도체용 특수가스; 월간 반도체 4월호, 1995.
  4. KS, M1131-1994.
  5. 공업진흥청; 측정불확도 평가 및 표시에 관한 기술 기준 개발연구, 1994.
  6. 한국표준과학연구원; 불확도 표현과 교정성적서 작성, KRIS-96-082-ET.