

직독식 측정기 PID와 능동식 시료채취기에 의한 GC-FID 정량분석법의 VOCs 농도 비교 연구

여진희 · 최광민*

삼성전자 건강연구소

Comparative Analysis between Direct-reading Meter of PID and GC-FID using the Active Type Air Sampler for VOCs Measurement

Jin-Hee Yeo · Kwang-Min Choi*

Samsung Health Research Institute, Samsung Electronics Co. Ltd.

ABSTRACT

Objectives: Direct-reading instrument(Photoionization detectors, PID) and quantitative analysis using active type air sampling (Gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID) were tested to evaluate their ability to detect volatile organic compounds(VOCs) in a semiconductor manufacturing plant.

Methods: The organic compounds used were acetone and ethanol which are normally used as cleaning solutions in the semiconductor manufacturing. The evaluation was based on the preparation of test solutions of known acetone and ethanol concentration in a chamber(600×600×1150 mm). Samples were prepared that would be equivalent to 5~100 ppm for acetone and 10~200 ppm ethanol. GC-FID and PID were evaluated simultaneously. Quantitative analysis was performed after sampling and the direct-reading instrument was checked using real-time data logging.

Results: Positive correlations between PID and GC-FID were found for acetone and ethanol at 0.04~2.4% for acetone(TLV: 500 ppm) and 0.1~8.3% for ethanol(TLV: 1000 ppm). When the sampling time was 15 min, concentration of test solution was the most similar between measurement methods. However, the longer the sampling time, the less similar the results. PID and GC-FID had similar exposure patterns.

Conclusions: The results indicate that PID and GC-FID have similar exposure pattern and positive correlation for detection of acetone and ethanol. Therefore, PID can be used for exposure monitoring for VOCs in the semiconductor manufacturing industry. This study has significance in that it validates measuring occupational exposure using a portable device.

Key words: GC-FID, PID, semiconductor, volatile organic compounds

I. 서 론

최근 반도체 공정기술의 발달로 제품의 미세화가 이루어짐에 따라 새로운 공정 및 신물질의 도입으로 인해 사용 화학물질의 수가 증가하고 복잡해지는 추세이다(Choi et al., 2015). 또한 다양한 화학물질의 사용과 공정 설비에 의한 물리·화학적 건강상 위험

요인이 상존하며, 웨이퍼(wafer)의 제조 과정에서 화학반응(chemical reaction)에 의한 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)이 부산물 형태로 생성되어 노출될 가능성이 크다(Park et al., 2011). 안전보건공단(KOSHA)의 반도체 제조 사업장에 종사하는 근로자의 작업환경 및 유해요인 노출특성 연구 보고에 따르면 「반도체 제조 작업현장의 VOCs

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

Samsung Health Research Institute, Samsung Electronics co. Ltd., 95, Samsung 2-ro, Giheung-Gu, Yongin-si, Gyeonggi-Do, 446-811
Received: April 7, 2016, Revised: July 8, 2016, Accepted: August 25, 2016

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.

노출평가」결과 아세톤, 이소프로필 알콜, 톨루엔, 벤젠 등 10종의 VOC의 검출을 확인하였으나 그 농도 수준은 노출기준의 1/100 이하의 낮은 농도였다. 또한 반도체 제조 작업환경 내 자체적으로 설치된 실시간 유해가스 모니터링 데이터를 통해 유지보수작업(Maintenance) 중 유해물질 노출 감지 시 알람의 발생과 단시간 고농도 노출 사례가 보고되었다.

반도체 제조 산업의 유지보수작업은 공정, 설비, 생산량 등에 따라 주기의 차이가 있으며, 설비의 내부와 외부 점검을 비롯해 부품의 교체, 설비의 보수 및 세척을 실시함으로써 생산설비의 적정 컨디션을 유지하기 위해 반드시 필요한 작업이다. 하지만 유지 보수 작업과정에서 설비를 오픈하고 내부에 진입하여 작업함에 따라 사용 화학물질의 노출 뿐 아니라 제조과정에서 생성된 다양한 유기성 부산물 입자, 세척작업에 사용되는 화학물질 등에 노출 될 우려가 존재한다. 이처럼 반도체 제조 작업환경은 사용 화학물질의 저농도 만성노출과 정기적 또는 비정기적으로 진행되는 설비의 유지보수작업, 공기의 순환구조를 이루고 있는 클린룸(clean room)이라는 특수한 제조 환경 등 일반적인 전자제품의 제조 환경과 상이한 작업형태에 노출됨에 따라 보다 다양한 작업환경 측정법을 활용한 평가가 필요하다.

산업안전보건법에 의한 작업환경측정 및 평가는 능동식 시료채취기(Personal air sampler)를 이용하여 작업장의 공기 중에 비산하는 VOCs를 활성탄관에 포집하고 기기분석을 통해 정량평가 하는 방법으로 시료의 채취와 분석에 많은 시간과 운영비용이 소요되는 단점이 있다. 또한 시간가중평균(Time Weighted Average, TWA)를 기본으로 적용하기 때문에 작업 장소에서 발생가능한 단발성 사고에 의한 노출 또는 실시간 노출 평가는 불가하다. 특히 반도체 제조 산업은 설비의 24시간 가동으로 인해 작업시간 중 작업환경 측정 평가에 한계가 따르고 유지보수작업 중 발생하는 화학물질의 노출, 작업 과정에서 발생할 수 있는 사고에 의한 노출의 평가가 어려운 현실이다. 따라서 반도체 작업환경 내 VOCs의 노출평가를 위해서는 법적 작업환경측정평가뿐 만 아니라 직독식 측정기(Direct-reading instrument)를 이용한 실시간 모니터링 활용이 필요하다.

VOCs의 직독식 측정기는 전자코 시스템(Electronic

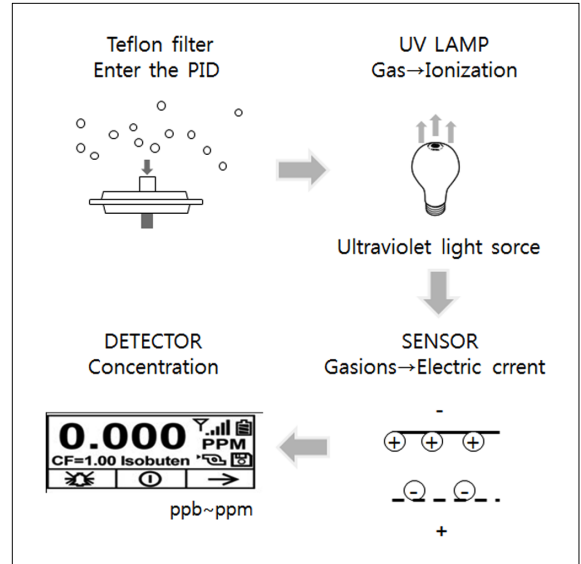


Figure 1. The operation principle of PID

nose)과 광이온화 검출기(Photo Ionization Detector, PID) 등이 있으며 그 중 휴대가 편리하고 측정 장소에서 즉각적인 농도를 확인할 수 있는 PID의 활용에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다. PID는 공기 중 VOCs 분자를 자외선 에너지에 의해 이온화하고, 가스 이온이 전극판으로 이동하면서 생성된 전류를 측정하여 농도로 산출하는 직독식 측정기이다 (Figure 1).

PID는 VOCs의 실시간 평균 농도 측정, 단시간 노출 평가, 복합 혼합물 평가에서 매우 효율적이며 $2 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^5$ ppm 수준의 광범위한 농도 변화, 특히 저농도 노출 수준에서 우수한 결과를 나타내는 것으로 보고되었다(RAE., 2007; Coffey et al., 2010; Duarte et al., 2014). 미국환경보건청(U.S. Environmental Protection Agency; EPA)의 VOCs 노출 측정방법(Method 21)에 따르면 PID는 정밀한 VOCs 분석용 가스센서로 분류되었다. 온·습도의 변화에 따른 휴대용 직독식 유기용제 측정기(Direct-reading organic vapor monitors: DROVMs)의 성능평가 연구결과에 따르면 PID, Electronic nose 등 다양한 직독식 측정기들 중 RAE사 PID의 측정값이 활성탄관 채취에 따른 기기분석법 농도와 매우 유사한 결과가 보고되었다(Coffey et al., 2008). PID는 복합 VOC의 발생 유무를 확인하는 측정도구로서 활용은 적합하지만 특정 화학물질의 노출 농도 평가를 위

한 측정도구로 활용은 어려우므로 법적 작업환경평가 도구로 사용할 수는 없지만 작업환경 내에서 광범위한 농도 변화의 실시간 모니터링이 가능하다.

본 연구는 반도체 제조 작업환경에서 불규칙적으로 발생하는 VOCs의 실시간 모니터링을 위한 직독식 측정 도구로 PID의 활용 가능성을 확인하고자 산업안전보건법의 작업환경측정 및 분석방법과 PID를 동시에 노출한 실험실 평가연구이다. 반도체 제조 산업의 유지보수작업 중 세척의 목적으로 사용되는 Chemical-wetted wiper 원료물질인 아세톤과 에탄올을 평가 대상 물질로 선정하여 능동식 시료채취기와 직독식 측정기인 PID를 밀폐된 챔버 내에서 동시에 노출하고, 채취한 활성탄관을 GC-FID로 정량 분석한 농도와 PID 평균 측정농도의 상관관계를 비교하였다.

II. 연구방법

1. 연구방법

1) 측정기기

능동식 시료채취기는 비누거품 유량보정기(Bubble Meter, Gilian Inc., USA)를 이용하여 유량보정을 실시하고, 활성탄관(Anasorb CSC Tube, No.226-01, SKC, USA)을 부착하였다.

PID는 측정가스를 이소부틸렌(isobutylene)으로 설정하였다. 10 ppm의 표준가스(Calcaz Inc, USA)로 보정하고, 제로 튜브를 부착하여 영점보정(zero-calibration)한 후 테프론 필터(teflon filter)를 부착하여 평가하였다. 측정 대상 물질에 따라 필터를 교체하였고, 10분간 안정화 후 측정된 실시간 농도 데이터는 2초 간격으로 자동 저장되도록 설정하였다. 측정기기의 사양은 Table 1과 같다.

2) 대상물질

반도체 제조 작업환경의 유지보수작업 시 주로 사

용되는 chemical-wetted wiper의 원료물질인 아세톤과 에탄올을 연구 대상물질로 선정하였고, 표준물질은 Sigma Aldrich(USA)사의 아세톤(acetone, 99.8%)과 에탄올(ethanol, 99.8%)을 사용하였다.

3) 평가방법

기류가 존재하지 않는 밀폐된 챔버(Chamber, 600×600×1150 mm) 내에서 평균 온도는 24~26℃, 습도는 40~46% 조건에서 NIOSH Method 1400에 따라 측정하였다. 연구 대상 물질인 아세톤과 에탄올은 각각의 노출기준의 0.2, 0.1, 0.02, 0.01배 수준의 4개 농도로 희석하였다. 50 ml 비커에 아세톤과 에탄올 표준용액을 증류수(Deionized Water)로 희석한 용액 10 ml 넣고, 두 측정기의 공기 주입구에서 15 cm 떨어진 위치의 자석교반기(Magnetic Stirrer, IKA Inc., Germany) 위에서 600 rpm의 일정한 속도로 교반하였다(Figure 2). 노출평가는 단일 물질의 희석농도별 측정시간에 따라 15분, 60분, 360분으로 평가하였다.

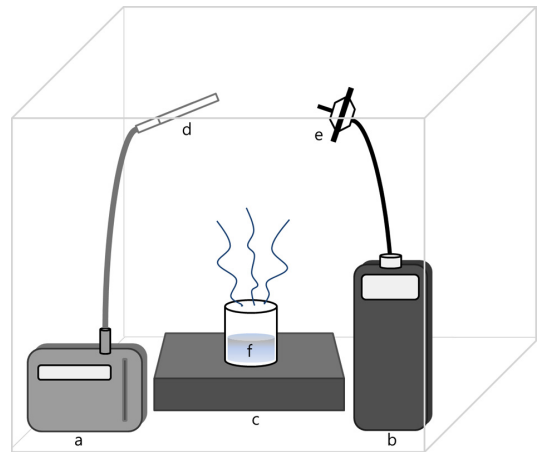


Figure 2. Air sampling using PID and active type sampler in the chamber (a: active pump, b: PID, c: magnetic stirrer, d: charcoal tube, e: teflon-filter, f: acetone & ethanol)

2. 분석방법

1) 정량분석

탈착용매는 1% 1,2-Dichloromethane(Sigma Aldrich, 98%)을 내부표준(Internal standard) 물질로 혼합한 Carbon Disulfide(Kanto, 99%)를 사용하였다. 채취한 활성탄의 전층과 후층을 분리하여 각각 바이알에 옮기고, 탈착용매 1 ml를 바이알에 주입하여 즉시 마개

Table 1. Measuring device specifications

Descriptions	PID	Air Sampler
Model	ppb RAE3000	Gil Air Plus
Instrument	RAE System	Gilian
Media	Teflon Filter	Charcoal Tube
Flow	450 ml/min	0.2 l/min

를 막고 30분간 탈착한 후 믹서(Vortex Mixer, Fisher Inc, USA)를 이용해 30초간 혼합하여 분석을 실시하였다.

2) 분석장비

농동식 시료채취기로 채취한 활성탄관은 불꽃이온 화검출기(Flame Ionization Detector, FID)가 부착된 가스크로마토그래피(Gas-chromatography, Agilent Inc, USA)로 Table 2의 조건으로 정량 분석하였다.

Table 2. Operating conditions of gas-chromatograph(GC)

Descriptions	Analytical conditions
Instrument	Agilent 7890A
Detector	FID
Column	DB-Wax (3 m×250 mm×0.2 mm)
Injector temperature	250℃
Oven temperature	35℃
Detector temperature	300℃
Split ratio	50:1

3. 결과 정리

PID의 측정 결과는 시간가중 평균농도를 보정계수(Correction Factor, CF)로 보정하였고, GC-FID의 정량 분석 결과는 각 물질별 탈착효율(Desorption efficiency, DE) 실험 결과로 보정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PID와 GC-FID 정량분석 농도의 상관관계 비교

활성탄관 탈착효율 실험 후 동일한 조건의 챔버 내에서 평가하였다. 아세톤의 GC-FID 정량분석 결과는 96%의 탈착효율로 보정하였고, PID 측정 결과는 측정시간별 평균농도를 제조사에서 제공하는 단일물질 보정계수(CF) 1.1로 보정하였다. 아세톤 노출평가 결과 PID 측정 결과와 GC-FID 정량분석 결과 두 측정값은 $r=0.984$ 로 양의 상관관계였다. 에탄올의 GC-FID 정량분석 결과를 92% 탈착효율로 보정하였고, PID 측정 결과의 평균농도를 단일물질 보정계수(CF) 10으로 보정하였다. 에탄올 노출평가 결과 PID 농도와 GC-FID 정량분석 결과 두 측정값은 $r=0.919$ 로 양의

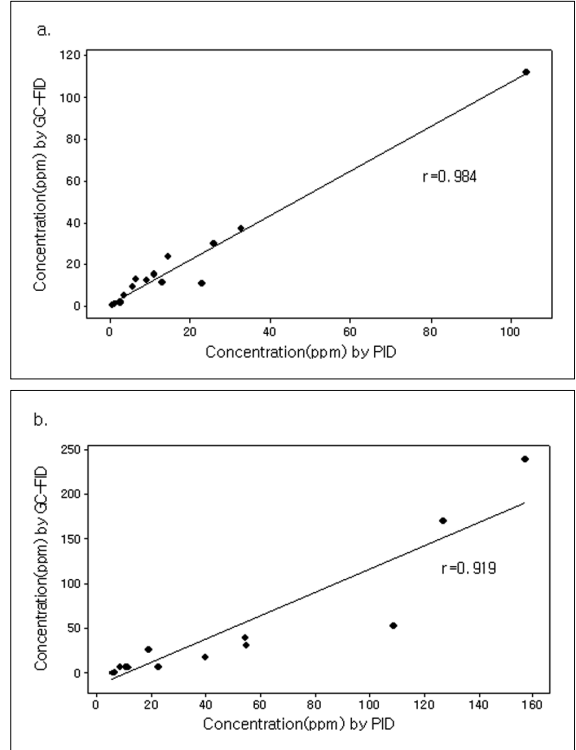


Figure 3. Correlation comparison of the quantitative analysis the concentration and measures the concentration by PID and GC-FID(a: acetone, b: ethanol)

상관관계를 나타내었다. 직독식 측정기인 PID의 측정 농도와 농동식 시료채취기로 시료를 채취하고 GC-FID를 이용한 정량분석 결과 두 물질 모두 양의 상관관계를 가지는 유사한 농도 결과를 얻었다(Figure 3). 농동식 시료채취법과 비교하기 위해 PID의 평균 농도와 정량분석결과를 비교하였을 때 고농도, 단시간 노출에서 PID의 평균농도와 농동식 시료채취기로 포집한 활성탄관의 GC-FID 정량분석 결과가 매우 유사하였음을 확인하였다. 이 결과는 직독식 VOC 측정기인 PID 성능평가 연구를 통해 단기간 노출평가에서 효율적임을 제안한 연구결과와 일치한다(Coy et al., 2000; Coffey et al., 2008).

2. 측정시간에 따른 농도별 PID와 GC-FID의 평균농도 비교

아세톤과 에탄올 노출기준의 0.2 ~ 0.01배로 희석하여 각 농도별 두 측정값을 비교하였다. 고농도 수준의 아세톤은 두 측정값이 $\pm 6\sim 27\%$ 차이로 매우 유

사한 농도 결과를 확인하였고, 저농도 수준에서 ±29~52% 차이가 확인되었지만 실제 농도 차이는 0.2~12 ppm으로 아세톤의 노출기준 500 ppm 대비 0.04~2.4% 수준이었다. 에탄올은 고농도 수준에서 두 측정값은 ±26~35%, 저농도 수준에서 ±49~120% 차이를 나타냈으나 실제 농도 차이는 1~83 ppm으로 에탄올 노출기준인 1000 ppm 대비 0.1~8.3% 수준이었다(Table 3).

PID 평균값은 제조사가 제공하는 물질의 보정계수 아세톤은 1.1, 에탄올은 10으로 각각 보정한 평균값으로 PID는 높은 에너지를 사용할 때 수증기와 산소에 민감하게 반응하기 때문에 농도별 표준가스를 이용한 검교정이 반드시 필요하며 측정하고자 하는 물

질에 따라 센서의 민감도가 상이하므로 제조사가 제공하는 물질별 보정계수를 반영하여야 한다(Coffey et al., 2012). 측정시간이 길어질수록 실제 노출 농도보다 측정값이 감소하는 경향은 화학물질이 공기 중 노출되었을 때 분자의 확산원리에 의해 초기 노출이 활발히 이루어지고 시간이 흐름에 따라 노출량이 감소하는데 이는 공기 중에서 쉽게 증발되는 VOCs의 특성으로 희석에 의한 농도 차로 해석할 수 있다.

3. 실제 노출농도와 두 측정값 비교

두 물질의 농도별 측정시간을 15분, 60분, 360분으로 평가하였을 때 실제 노출농도(Experimental concentration)와 두 측정값은 모든 농도 수준에서 단시간(15분) 측정값이 가장 유사한 결과를 나타냈다. 아세톤은 측정시간 15분일 때 실제 노출농도와 PID 측정값이 1~17% 차이였고, GC-FID 정량분석 농도 값이 5~13% 차이로 실제 노출 농도와 두 측정값은 단시간 측정일 때 가장 유사하였다. 에탄올 또한 측정시간이 15분 일 때 실제

Table 3. Comparison of the PID and GC-FID experimental concentration measurement specific measurement time

Substance	Time	Experimental Concentration (ppm)	Devices	
			PID (ppm)	FID (ppm)
Acetone	15 min	100	104	111
		50	33	37
		25	26	30
		5	6.3	13
	60 min	100	23	11
		50	14	24
		25	9.2	13
		5	5.7	9.3
	360 min	100	11	15
		50	13	12
		25	2.5	2.1
		5	0.5	0.7
Ethanol	15 min	200	157	240
		100	109	54
		50	54	40
		10	12	7.6
	60 min	200	127	171
		100	55	30
		50	40	18
		10	11	7.4
	360 min	200	19	27
		100	22	7.1
		50	8.7	7.8
		10	6.5	0.7

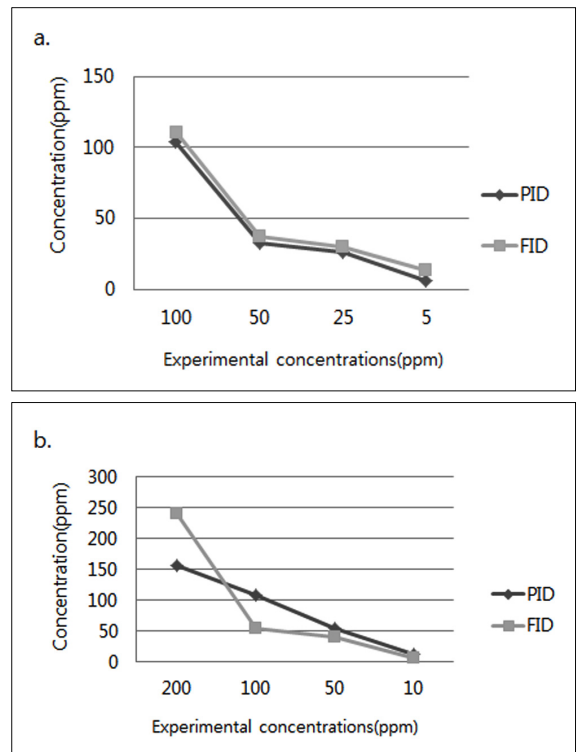


Figure 4. The experimental concentrations and trend to compare exposure sampling time 15 minutes measurement by PID and GC-FID (a. acetone, b. ethanol)

노출 농도와 PID 측정값이 1~43% 차이, GC-FID 정량 분석 농도 값이 29~190% 차이로 두 측정값이 유사하였으나 아세톤에 비해 차이가 크게 나타났다. 실제 노출 농도와 두 측정기의 평균 농도를 단시간 측정 일수록 두 측정값이 유사한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다(Figure 4).

한편 PID는 법적 작업환경평가 도구로 사용할 수는 없으나 작업환경 내에서 광범위한 농도 변화의 실시간 모니터링 도구로서의 유용하게 활용할 수 있겠다. 따라서 PID는 법적 작업환경측정 및 평가와 병행한 작업환경개선 도구로 활용함으로써 작업환경뿐만 아니라 위험성 평가를 위한 개인 노출평가 도구로서 활용에 적합하다(Duarte et al., 2014; Hori et al., 2015).

IV. 결 론

본 연구는 반도체 제조 작업환경에서 발생하는 비정기적 VOCs 노출의 실시간 모니터링을 위한 직독식 측정 도구로서의 PID 활용 가능성을 검토하였다. 아세톤과 에탄올을 연구대상으로 선정한 경우 PID의 평균 측정결과는 GC-FID의 정량분석법과 비교 시 유사한 농도를 나타내었다. 따라서 PID의 활용을 통해 유지보수작업 시 설비 내 화학물질 노출경향, 작업자 개인노출평가, 화학물질 누출 사고의 발생에 대비하여 즉각적인 농도 확인을 통해 적합한 초기 대응이 가능할 것이다. 또한 공정별, 작업형태에 따른 노출특성 및 노출 패턴을 파악하고 적절한 보호구의 지급, 국소배기장치의 활용 및 성능개선 등 작업환경개선 도구로서 활용도가 높을 것으로 기대된다.

하지만 PID는 특정 화학물질의 정량분석은 불가능하므로 노출평가를 위한 측정도구로 사용하기에 제한이 있어 법적 작업환경측정 도구가 아닌 VOCs의 실시간 모니터링 도구로 매우 유용하게 활용할 수 있을 것이다.

References

- Choi KM, Lee JE, Cho KY, Kim KS, Cho SH. Clean room structure, air conditioning and contamination control systems in the semiconductor fabrication process. *J Korean Soc Occup Environ Hyg* 2015;25(2):202-210
- Coffey CC, Pearce TA, Lawrence RB, Hudnall JB, Slaven JE et al. Measurement capability of field portable organic vapor monitoring instruments under different experimental conditions. *J Occup Environ Hyg* 2008; 6(1):1-8
- Coffey CC, Pearce TA. Direct-reading methods for workplace air monitoring. *J Chemical Health & Safety* 2010;17(3):10-21
- Coffey CC, Lebouf R, Lee L, Slaven J, Martin S. Effect of calibration and environmental condition on the performance of direct-reading organic vapor monitors. *J Occup Environ Hyg* 2012;9(11):670-680
- Coy JD, Bigelow PL, Buchan RM, Tessari JD, Parnell JO. Field evaluation of a portable photoionization detector for assessing exposure to solvent mixtures. *American Industrial Hygiene Association*. 2000;61(2):268-274
- Duarte K, Justino CIL, Freitas AC, Duarte AC, Rocha-Santos TAP. Direct-reading methods for analysis of volatile organic compounds and nanoparticles in workplace air. *Trends in Analytical Chemistry* 2014;53:21-32
- Hori H, Ishimatsu S, Fueta Y, Hinoue M, Ishidaol T. Comparison of sensor characteristics of three real-time monitors for organic vapors. *Japan Society for Occupational Health* 2015;57(1):13-19
- NIOSH Manual of Analytical Methods 1400. ALCOHOLS I. 1994
- Park DU, Byun HJ, Choi SJ, Jumng JY, Yoon CS et al. Review on potential risk factors in wafer fabrication process of semiconductor industry. *J Korean occup Environ Med* 2011;23(3):333-342
- R.A.E System. Theory and applications of Direct-Reding Photoiozation Detector(PID), first ed. 2002
- R.A.E System, ppb RAE 3000 User's Guide. Rae System. 2007
- U.S. Environmental Protection Agency(EPA). METHOD 21. 1995