

전기가열방식 스크러버의 NF_3 제거 효율

문동민¹ · 이진복¹ · 이지연¹ · 김동현² · 이석현³ · 이명규⁴ · 김진석^{1*}

¹삶의질표준부, 한국표준과학연구원, ²삼성전자,
³환경기획팀, 엘지 필립스 LCD, ⁴BOE Hydys Thechnology Co., LTD.
(2006. 9. 6. 접수. 2006. 10. 17. 승인)

The progress in NF_3 destruction efficiencies of electrically heated scrubbers

Dong Min Moon¹, Jin Bok Lee¹, Jee-Yon Lee¹, Dong Hyun Kim², Suk Hyun Lee³,
Myung Gyu Lee⁴ and Jin Seog Kim^{1*}

¹Division of Metrology for Quality Life, Korea Research Institute of Standards and Science, Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea

²Samsung Electronics Co., LTD. Giheung, Yongin, 449-711, Korea

³Environment Planning Team, LG Philips LCD, Kumi, 730-340, Korea

⁴Manufacturing Division, BOE Hydys Thechnology Co., LTD., Ichon, 467-701, Korea

(Received September 6, 2006; Accepted October 17, 2006)

요약: 현재 반도체 및 LCD(Liquid Crystal Display) 제조 공정에 널리 사용하는 NF_3 는 국제적으로 대기 중 배출량에 대한 규제를 실시 중인 온실가스 중의 하나이다. 온실가스의 배출량 감축을 위하여 국내 대 상 산업체들은 NF_3 배출량의 감소에 지속적으로 노력을 해 오고 있다. 본 연구는 LCD를 제조하는 국내 3사에 설치된 NF_3 처리용 전기가열방식 스크러버(scrubber)의 제거효율(DRE, Destruction and Removal Efficiency)과 process chamber에서의 NF_3 사용 비율(use rate in process)을 측정하였다. 스크러버의 효율을 정확하게 측정하기 위하여, 비활성 기체인 He를 일정 유량으로 주입시켜주는 방법으로 시료를 채취 하고, 정밀 가스질량분석기(Gas-MS)를 이용하여 시료 중 화학종들의 분압을 측정하였다. 세 회사에 설치 되어 있는 스크러버의 효율을 측정한 결과, 2004년 이전에 설치한 스크러버의와 그 이후 개선한 스크러 버의 DRE는 각각 52%와 95% 이상임을 확인하였다. 또한 Process chamber의 NF_3 사용 효율은 1세대 및 2세대 공정라인에 설치한 RFSC(Radio Frequency Source Chamber)의 경우 75% 보다 낮지만, 3세대 이상 라인에 설치한 RPSC(Remote Plasma Source Chamber)의 경우는 95% 이상으로 측정이 되었다. 반도체 및 디스플레이 공정에 개선된 스크러버와 RPSC식 process chamber를 사용할 경우 NF_3 배출량을 99.95% 이상 줄일 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 NF_3 에 대한 국내 3사의 온실가스 감축 목표가 성공적으로 이루어 질 것으로 예상된다.

Abstract: Being used widely in semiconductor and display manufacturing, NF_3 is internationally considered as one of the regulated compounds in emission. Numerous companies have been continuously trying to reduce the emissions of NF_3 to comply with the global environmental regulation. This work is made to report the destruction and removal efficiency (DRE) of electrically heated scrubbers and the use rate in process chambers

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-5020 Fax : +82-(0)42-868-5042

E-mail: jkim@kriss.re.kr

installed in three main LCD manufacturing companies in Korea. As the measurement techniques for NF_3 emission, mass flow controlled helium gas was continuously supplied into the equipment by which scrubber efficiency is being measured. The partial pressures of NF_3 and helium were accurately measured for each sample using a mass spectrometer, as it is emitted from inlet and outlet of the scrubber system. The results show that the DRE value for electrically heated scrubbers installed before 2004 is less than 52 %, while that for the new scrubbers modified based on measurement by scrubber manufacturer has been significantly improved up to more than 95 %. In addition, we have confirmed the efficiency depends on such variables as the inlet gas flow rate, water content, heater temperature, and preventative management period. The use rates of NF_3 in process chambers were also affected by the process type. The use rate of radio frequency source chambers, built in the 1st and 2nd generation process lines, was determined to be less than 75 %. In addition, that of remote plasma source chambers for the 3rd generation was measured to be above 95 %. Therefore, the combined application of improved scrubber and the RPSC process chamber to the semiconductor and display process can reduce NF_3 emission by 99.95 %. It is optimistic that the mission for the reduction of greenhouse gas emission can be realized in these LCD manufacturing companies in Korea.

Key words: destruction and removal efficiency, electrically heated scrubber, perfluorocompound, NF_3 , greenhouse gas, remote plasma source chamber

1. 서 론

PFC(과불화 화합물; Perfluorocompounds) 및 SF_6 는 다양한 산업활동을 통해 인위적으로 발생하는 가스로서 알루미늄 제조 공정, LCD 및(삽입) 반도체 산업의 Etching 및 CVD(Chemical Vapor Deposition) 세정 공정에서 주로 배출된다.^{1,4} 이들 가스는 공기중에 배출되어 강력한 온실효과를 초래하므로, 2005년 발효된 유엔 기후변화협약인 교토의정서에 따라 배출량의 감축이 강력히 요구되고 있다. 이처럼 국제 환경협약이 지속적으로 강화되고 있으며, 주변국의 대기오염 영향에 따른 환경문제도 수면위로 올라오고 있다. 따라서 주요 LCD 생산국인 한국, 일본, 대만이 회원국으로 참여하고 있는 세계 LCD산업협의회(WLICC, World LCD Industries Cooperation Committee)에서는 2010년까지 예상 온실가스 배출량의 90%를 감축하기로 합의하였다. PFC 배출량을 줄이기 위한 방안으로, 본 연구진이 자체적으로 반도체 제조 공정상에 성능이 향상된 plasma 형태의 process chamber 및 스크리버를 설치하고 이들의 성능을 평가하고 있다. CVD 공정이나 etching 공정에서 발생하는 PFC 화합물의 배출을 경감시키기 위하여 사용하는 스크리버는, (1) 천연가스등의 연료를 사용하여 시료를 제거하는 연소식, (2) 촉매를 사용하여 환원시켜 제거하는 catalytic oxidation 방식, (3) plasma를 생성시켜 PFC를 분해하는 방식, (4) 전기

적으로 가열된 hot-tube를 통해 분해시키는 전기가열방식(electrically heated type)으로 나눌 수 있다. CVD 공정의 chamber 세정 과정에 NF_3 가스를 일반적으로 사용하고 있다. 그리고 이의 배출을 경감시키기 위하여 LCD 생산업체들은 전기가열 방식의 스크리버를 생산라인의 증, 개설 과정에 설치하고 있다. 따라서 효과적인 NF_3 배출량 관리를 위하여 기존에 설치하였거나, 차세대 LCD 공정 라인에 설치하고자 하는 chamber 및 스크리버의 용량, 방식 및 제품에 따라 process 사용률과 스크리버의 효율에 대한 평가가 필요하게 되었다.

본 연구는 디스플레이 조합의 의뢰하에 2004년 11월부터 2006년 3월에 걸쳐 이루어졌다. LCD를 제조하는 국내 3사(A, B, C)에 설치된 각 전기가열방식 스크리버들의 NF_3 에 대한 제거효율(DRE, Destruction and Removal Efficiency) 및 process chamber의 사용효율(use rate)을 측정하였다. 각 A, B, C 3사에 설치한 스크리버들은 MAT(주), Unisem(주), 일본 Kanken, 미국 ATMI사에서 생산한 제품들이다. 본 실험에서 측정 대상 성분가스는 표준가스와의 비교분석을 통하여 측정하였고 그에 대한 불확도 평가도 수행하였다.^{5,6} 사용한 표준가스는 국제도량위위원회(BIPM) 산하 물질량자문위원회(CCQM)에서 주관하는 국제표준기관(NMI, National Metrology Institute)간의 상호 비교분석(Key Comparison)에 의해 국제적으로 제조농도 및 불확도가 평가된 중량법으로 제조한 것이다.⁷

2. 이론적 배경

일반적으로 반도체 및 LCD 생산 공정에서 발생하는 PFC 가스의 배출량을 평가하는 방법은 IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) guideline으로 특별히 규정하고 있지 않으므로, 다른 배출원에 적용하는 IPCC guideline에 따라 배출량을 평가한다. WSC가 채택한 Tier2c 방법에 따라 반도체 공정에서 배출하는 PFC의 방출량 및 배출량 절감 정도를 평가하는 식은 다음과 같다.⁸

$$\text{Emissions of FC}_i = (1 - h) \times [\text{FC}_i \times (1 - C_i) \times (1 - a_i \times d_i)] \quad (1)$$

여기서:

FC_i = 기체 i의 구입량(CF₄, NF₃, SF₆, C₂F₆), 단위: kg

h = 사용후 창고에 남아있는 가스의 분율

C_i = 기체의 사용 비율(공정 중 제거 또는 전환된 비율)

a_i = 스크러버가 부착된 프로세스에 사용된 기체 i의 부피 분율

d_i = 스크러버에 의해 제거된 기체 i의 분율

위의 식에서 PFC 배출량을 평가하는데 있어 중요한 요인은 PFC의 process chamber의 제거 효율값(C_i) 및 scrubber(emission control technology)의 제거 효율값(d_i)이 된다. 이를 구하기 위하여 스크러버의 inlet 및 outlet에서의 특정 PFC 성분가스의 배출량을 측정하여야 한다. 반도체 및 LCD 생산공정의 현장에서 스크러버 효율을 측정하기 위하여, 일반적으로 FTIR (Fourier transform infrared spectrometer)^{9,10} 또는 QMS (quadruple mass spectrometer)^{11,12}를 사용한다. 이때 식 (1)에 따라 효율을 구하기 위하여, 스크러버의 주입부로 유입시켜주는 가스의 유량 및 배출부를 통해 흘러나가는 가스유량을 측정하여야 한다. 또한 스크러버 주입부 및 배출부에서의 압력과 온도를 고려하여 정확하게 PFC농도를 측정하여야 한다.^{9,13} 유량을 측정하기 위하여 일반적으로 두 가지 방법을 사용한다. 첫째는 교정시킨 유량계를 사용하여 주입부 및 배출부의 유량을 직접적으로 측정하는 것이다. 둘째는 process chamber에서 사용되지 않고 스크러버를 통과하면서 파괴되지 않으며 측정하고자 하는 성분에 간섭효과를 주지않는 기체를 선택한다. 이 기체를 스크러버 주입부의 전단부분을 통해 일정한 유량으로 흘

려주면서 스크러버의 inlet 및 outlet에서의 농도를 측정하여 간접적으로 구하는 것이다. 본 실험에서 사용한 방법은 FTIR 또는 QMS를 사용하는 on-site 방식의 효율 측정 방법이 아니다. 시료를 채취한 후 Gas-MS를 이용하여 시료 중 성분가스의 분압을 측정하여 process chamber 및 스크러버의 NF₃ 제거효율을 구하는 off-site 방식이다.¹⁴

주어진 시료에 기체 상태로 존재하는 특정 성분의 양은 부피, 온도 및 분압에 의존한다. IPCC에서 요구하는 각 온실가스 화학종의 배출량은 표준상태(0°C, 1 atm)로 환산된 총 유량과 대상 화학종의 농도의 곱으로 표현할 수 있다. 반도체 및 LCD 공정 라인에서 1기압보다 낮은 상태로 흘러가는 가스의 유량을 측정하기 위하여, 본 실험은 비활성기체 중의 하나인 He을 교정한 MFC(mass flow controller)를 통하여 일정량 흘러주면서, 스크러버의 주입부 및 배출부에서 시료를 채취하였다. 그리고 시료중 He의 분압을 정밀 가스질량분석기를 사용하여 측정함으로써 주입부 및 배출부의 총유량을 구하고, 이 총유량에 대하여 다른 가스종의 유량을 정량적으로 추정하는 방법을 이용하였다. 이 방법으로 유량을 측정할 경우, 공정과정에서 발생한 수분, HF 또는 F₂ 가스가 퍼센트 농도로 존재하더라도 이러한 화학종을 배제시키고 He 및 측정 성분만 들어있는 건조 공기로 가정을 하고 유량을 구할 수 있다. 또한 이들 대상 화학종만 있다고 고려하여 분압을 구하기 때문에 시료 중에 대상화학종이 아닌 수분, HF 또는 F₂가스가 들어있어도 다음과 같이 측정 유량 및 효율에 오차가 발생하지 않는다.

$$Q_{tot} = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_i + \dots + Q_{He} \quad (2)$$

$$P_i = Q_i / Q_{tot} \quad (3)$$

여기서 Q_i은 혼합가스중의 i 성분가스의 실제 유량, Q_{He}은 스크러버 주입부의 전단부분에서 흘러주는 He 가스의 유량(1.00 LPM), P_i는 성분가스 i의 분압이다. 만일 성분가스 2의 유량을 계산하지 않는다면, Q_{tot}' 및 P_i' 다음과 같다.

$$Q_{tot}' = Q_{tot} - Q_2 = Q_1 + Q_3 + \dots + Q_i + \dots + Q_{He} \quad (4)$$

$$P_i' = Q_i / Q_{tot}' = Q_i / (Q_{tot} - Q_2) \quad (5)$$

여기서 Q_{tot}'은 성분가스 2를 제외하고 계산한 총 유량, P_i'는 성분가스 2를 고려하지 않고 계산한 성분가스 i의 분압이다.

$$P_{He}' = Q_{He}/(Q_{tot} - Q_2) \quad (6)$$

$$(Q_{tot} - Q_2) = 1.00 \text{ LPM} / P_{He}' \quad (7)$$

$$Q_i = P_i' \times (Q_{tot} - Q_2) = P_i' / P_{He}' \quad (8)$$

따라서 Q_i 는 분압(P_i')과 He의 분압(P_{He}') 측정치에 의존한다. 이러한 이유로 채취한 시료 중 반응성이 있는 가스가 시료 보관 중 농도가 변하더라도 비활성인 기체의 유량 계산에 영향을 주지 않는다.

일반적으로 He은 반도체 및 디스플레이 공정에서 사용하지 않고, 스크리버에서 파괴되지 않음으로 가장 적합한 유량 측정용 주입가스로 사용할 수 있다. Ar의 경우 스크리버에 보조가스로 들어가는 공기에 포함되어 있어 사용이 불가능하다. Ne, Kr의 경우도 사용이 가능하나, 가스의 가격이 비싸기 때문에 경제적으로 불리하다. 유량을 측정하지 않고 FTIR이나 QMS를 이용하여 측정 대상 시스템(scrubber 또는 process chamber)의 PFC 분해 효율을 측정하는 방법은 공정상 가스의 흐름을 동일하게 유지하면서 한번은 측정 대상 시스템을 작동시키지 않고, 또 한번은 작동시키고 측정하여 효율을 구하는 것이다. 그러나 본 실험의 측정 대상인 전기가열방식 스크리버의 경우, 시스템의 작동 전 후에 온도가 안정되는 데 많은 시간이 소요되므로 장비의 효율을 구하기가 쉽지 않다. 일반적으로 FTIR 및 QMS를 사용하여 대상 장치의 효율을 측정하고자 할 경우 다음과 같은 단점이 있다. FTIR의 경우, 공정가스와 수분에 의한 IR 스펙트럼의 간섭 제거가 용이하지 않고, 저 농도 시료 측정에서 base line drift 문제가 발생한다. 또한 공정에서 배출되는 SiO₂ 입자에 의한 cell의 오염으로 IR 투과도의 차이가 발생하며, 온도 차이에 따른 농도 보정 및 유량측정에 어려움이 있다. QMS에 의한 방법도 유량 측정이 쉽지 않으며, 온도와 수분에 의한 농도 보정이 용이하지 않다. 이에 반해 Gas-MS를 이용한 off-site 방식은 첫째, 유량과 가스종의 농도를 동시에 구할 수 있고 둘째, passive sampling 방법에 의해 채취된 대상 시료가 보관이 가능하여 재 분석이 가능하고 셋째, 시료 채취를 원하는 시간 동안 채취하여 평균 농도를 측정함으로써 process나 스크리버로 유입되는 가스의 양이 일정하지 않더라도 평균하여 결과를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

3. 실험

3.1. PFC 시료 채취(sampling)

PFC를 제거하기 위한 전기가열방식 스크리버는 일

반적으로 공정용 chamber의 후단에 배치한다. 따라서 배출량에 따른 효율을 측정하려면 스크리버의 주입부 및 배출부에서의 PFC 농도 및 유량을 측정해야 한다. 본 실험에서는 Fig. 1과 같은 시스템으로 분석용 시료를 채취하였다. Fig. 1의 시료채취 조건에서 스크리버의 효율을 계산하기 위하여, inlet 및 outlet에서의 NF₃ 농도(C_{inNF_3} , C_{outNF_3}) 및 유량(Q_{in} , Q_{out})을 구하여야 한다. 순수한 He 가스를 교정한 MFC를 통하여 일정 유량(A L/min)으로 주입한다. 이때, process chamber와 He 주입라인 사이에 He 가스의 유입이 없다면, 유량 Q_{in} , Q_{out} 은 채취한 시료중의 He가스의 분압(C_{inHe} , C_{outHe})을 측정하여 식(9)와 같이 구할 수 있다.

$$A/C_{inHe} \times 100(\%) = Q_{in}, A/C_{outHe} \times 100(\%) = Q_{out} \quad (9)$$

스크리버 전단 및 후단에서의 온도(T_{in} , T_{out}) 및 압력(P_{in} , P_{out})이 동일하다면 스크리버의 효율, 즉 DRE 값은 식(10)과 같이 inlet과 outlet에서의 총 배출량으로 구할 수 있다.

$$DRE = 1 - (C_{outNF_3} \times Q_{out}) / (C_{inNF_3} \times Q_{in}) \quad (10)$$

실제 시료의 농도는 on-line에서 측정하는 것이 아니라 샘플 용기에 채취한 기체를 Gas-MS를 이용해 기체 조성 성분의 분압으로 측정하는 것이다. 따라서 스크리버 inlet 및 outlet 부분의 압력 및 온도의 조건은 모두 동일하다고 간주 할 수 있다. 그러므로 He가스의 주입 유량, inlet 및 outlet 에서 채취한 시료중의 NF₃ 가스의 분압과 He 가스의 분압을 정확하게 측정하면 식(10)에 따라 스크리버의 효율을 정확하게 구할 수 있다.

정확한 유량 측정을 위하여, 순도 99.999% 이상의 He 가스를 압력조절기 및 MFC(Mass Flow Controller, Brook Model 5850E, USA)를 통하여 일정한 유량(1.00 L/min)으로 Fig. 1과 같이 주입하였다. 일정 유량으로 He 가스의 주입을 위하여 MFC는 한국표준과학연구원(KRISS)에서 교정한 wet meter(SINAGAWA SEIKI Corp, Japan)를 사용하여 교정하였다. 시료 채취를 위하여 needle valve를 부착한 1L용량의 stainless steel 재질의 실린더를 사용하였다. 샘플 실린더가 장착되는 process line 내부의 압력은 약 740 torr 정도로 시료 채취를 위하여 실린더 내부의 압력은 process line 압력보다 훨씬 낮은 저진공 상태가 되어야 한다. 따라서 약 60°C로 가열하면서 rotary pump를 사용하여 약 3시간 동안 진공 배기시켜 내부의 압력이 2×10^{-2} torr 정도가 유지되도록 용기를 전처리하였다. 시료 채취의 균질성을 유지하기 위하여 내경 0.2 mm의

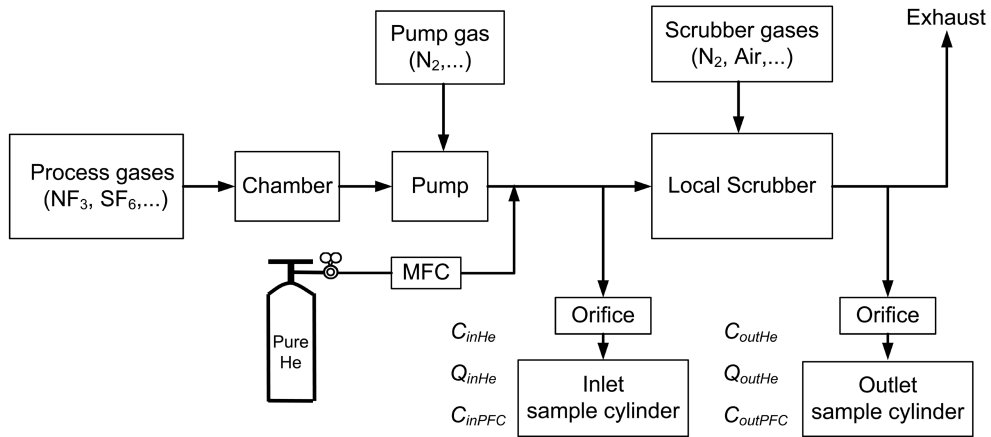


Fig. 1. A schematic diagram of the gas sampling system from a scrubber. The samples were taken from the process line into the cylinders through the needle valve and the 0.2 mm hole sized orifice which was utilized for homogenous collection for four minutes.

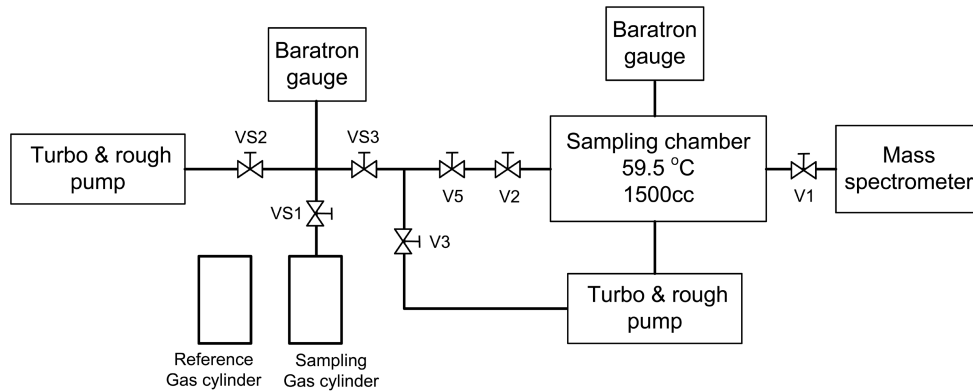


Fig. 2. A schematic diagram of gas inlet system in the Gas-Mass Spectrometer. All of 1/2" or 1/4" stainless steel tubing was connected by welding or VCR fitting to maintain the high-vacuum condition in the inlet system. The sampling gas cylinder was attached with 1/4" stainless steel fitting. The gas sample is expanded into the sampling chamber at the constant temperature of 60°C. The sample gas in the chamber flows into the mass spectrometer through the pin-hole type injection port which allows molecular flow.

pin-hole 형태의 orifice관을 용기 주입부분과 sampling line 사이에 Fig. 1과 같이 연결하였다. Process line을 통해 유입되는 가스와 He 가스가 균질하게 혼합된 시료를 채취하기 위하여 공정 시작 후 4분 경과 후 inlet에 장착된 needle valve를 열고 그 후 1분 지난 후 outlet에 장착된 needle valve를 열어 각각의 샘플 실린더에 4분간 시료를 채취하였다. 채취한 시료 용기는 실험실에 보관한 후 분석을 하였다.

3.2. 시료 도입 장치

각 성분가스의 분압을 정확하게 측정하기 위해서는 질량분석기의 시료 도입 장치가 중요하다. Fig. 2

는 본 실험에서 사용한 시료 주입 장치로 약 740 torr 압력의 시료가 채워진 용기를 VS1에 연결한 후 시스템에 부착된 진공펌프 및 밸브의 조작을 통하여 항온의 sampling chamber에 시료를 일정한 압력(0.01 torr 0.8 torr)으로 충전한다. 그 후 pin-hole 형태의 orifice를 장착한 밸브 V1을 통하여 10⁻⁹ torr 진공상태가 유지되는 질량분석기로 주입하고 시료중 성분 가스들의 분압을 측정한다.^{14,15} 시료 도입부의 연결 부위는 welding 및 VCR fitting으로 연결하였고 bellows 밸브를 사용하여 진공펌프 및 샘플 실린더를 연결하였다. 고진공 상태를 유지하기 위하여 turbo pump(PFEIFFER vacuum, TSU261)를 사

용하였으며, vcuum gauge를 통하여 진공상태를 확인하였다.

3.3. 질량분석법

일반적으로 chamber 세척에 사용하는 NF_3 가스는 진공펌프를 통하여 스크러버를 거쳐 배출한다. 이 과정에서 진공펌프 및 스크러버를 가동시키기 위하여, N_2 및 Air 등의 가스를 사용한다. 따라서 스크러버의 효율을 구하기 위하여 시료 중에 존재하는 NF_3 와 공기 조성의 주성분인 O_2 , N_2 , Ar, CO_2 , H_2 의 농도 및 유량을 측정해야 하며 또한 주입한 비활성 기체인 He의 농도를 측정해야 한다. 질량분석기의 검출기는 Fareday cup을 사용하였고, 전자의 가속전압은 8 kV, 이온화 방출 전류(emission current)는 50 μA 의 조건에서 분석하였다. 각 성분 가스의 농도는 Fig. 2의 sampling chamber에 일정한 압력의 시료가스를 질량분석기에 주입하여 얻은 각 성분가스의 감응치, 기체 압력 및 농도가 명시된 표준가스를 사용하여 구한 감도를 이용하여 구한다. sampling chamber에서의 잔존가스 혹은 시스템에서 배출되어 나가는 가스의 압력에 따른 영향을 고려하여 background를 보정하였다. 시료의 분석시 memory 효과를 고려하여, NF_3 농도가 낮은 outlet에서 채취한 시료를 분석한 후 inlet에서 채취한 시료를 분석하는 순으로 하였다. 본 실험에서 시료중에 NF_3 를 제외한 무기가스의 분석을 위하여 약 0.05 torr, outlet 시료 중 저농도 수준(1 ppm~20 ppm)으로 존재하는 NF_3 의 분석을 위하여 약 0.60 torr, 고 농도로 존재하는 inlet 시료중 NF_3 를 분석하기 위하여 약 0.01 torr 수준의 압력으로 중량분석을 위한 시료를 취하였다. NF_3 는 감도가 가장 좋은 $m/e=52$ 에서의 감도를 구하고 H_2 를 비롯한 가스 성분은 2H_2 , 4He , $^{28}N_2$, $^{32}O_2$, ^{40}Ar , $^{44}CO_2$ 의 mass number에서의 각각 감도를 구하는 방법으로 분석하였다.

본 실험에 사용한 Gas-MS는 FTIR 및 QMS와 달리 넓은 직선성(1×10^6)을 가지고 있어 한 점 교정에 의한 시료 분석이 가능하다.^{14,16} 한점 교정의 필요조건은 검정선이 원점을 지나는 직선이어야 하는데 다양한 농도의 표준가스를 이용하여 직선성을 조사한 결과 제시한 불확도 수준에서 한점 교정 조건을 만족함을 알 수 있었다. 중량법으로 제조한 표준가스(상대확장불확도: $\pm 0.1\%$, $k=2$)를 질량분석기에 주입하고 이때의 압력, 농도 및 출력전압으로 식(11)과 같이 측정 성분가

스의 감도를 구한 후, 시료 중 측정 성분가스의 농도를 식(12)와 같이 구할 수 있다.

$$Sen_{std} = Sig_{std} / (P_{std} \times C_{std}) \quad (11)$$

$$C_{sam} = Sig_{sam} / (P_{sam} \times Sen_{std}) \quad (12)$$

여기서 Sen_{std} 는 표준가스중의 성분가스의 감도, Sig_{std} 와 Sig_{sam} 은 표준가스와 시료 가스중의 각 측정성분의 출력값(V), P_{std} 와 P_{sam} 은 주입압력(mbar), C_{std} 와 C_{sam} 은 표준가스중의 측정 성분의 농도 및 시료중의 측정 성분의 농도가 된다.

본 측정법의 검출한계는 질량분석기의 검출기 선택, 시료 주입압력, 이온화 전류에 의존한다. 질량분석기 분석조건인 Fareday cup 검출기 및 이온화 방출 전류 50 μA 의 조건에서 0.8 torr의 시료를 주입압력으로 취할 경우 NF_3 의 검출한계는 0.7 $\mu mol/mol$ 이다. 물론 이차전자증폭기(SEM, secondary electron multiplier)를 사용하고 이온화 방출 전류를 400 μA 로 높일 경우 검출한계는 1 nmol/mol 까지도 측정이 가능하지만 본 연구의 목적상 보고된 조건을 사용하였다.

실제적인 측정의 예로서 2005년 4월에 A사의 CVD chamber 세척 과정에서 배출되는 가스 중 스크러버의 전단과 후단에서 시료를 채취한 후 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석 결과는 명시한 성분만을 물질유로 계산한 것으로 측정에서의 상대확장불확도 ($k=2$)는 H_2 와 CO_2 는 $\pm 5\%$, He과 Ar은 $\pm 1.0\%$, N_2 는 $\pm 0.3\%$ 이었다. 그리고 outlet시료의 NF_3 측정에서의 불확도는 $\pm 5\%$, inlet시료의 경우 $\pm 2\%$ 이었다. Table 1의 outlet 시료에서는 질소, 산소 및 알곤의 농도가 늘어난 것은 스크러버의 작동을 위하여 외부 공기가 유입되기 때문이다. 이 공기 양에 따라 헬륨의 농도가 줄어들게 되므로 이 농도차이로부터 외부공기의 유입량을 계산할 수 있다.

Table 1. The primary results of the DRE test between different chemical compounds

Compound	Concentrations (%mol/mol)	
	Inlet sample	Outlet sample
H_2	0.0041	0.0328
N_2	98.40	82.33
O_2	0.0318	16.62
Ar	0.0036	0.686
CO_2	0.551	0.0761
He	0.952	0.250
NF_3	0.0583	0.00067
Total	100.00	100.00

3.4. DRE 계산

Table 1의 결과로부터 스크러버의 효율을 계산하는 과정은 다음과 같다. Inlet sample 및 outlet sample의 He농도로부터 inlet로 들어오는 가스 유량(Q_{in}) 및 outlet로 배출되는 가스 유량(Q_{out})을 구할 수 있다.

$$Q_{in} = 1.0 \text{ LPM}/0.952 (\%) \times 100 = 105 \text{ LPM} \quad (13)$$

$$Q_{out} = 1.0 \text{ LPM}/0.250 (\%) \times 100 = 400 \text{ LPM} \quad (14)$$

Inlet로 유입되어 outlet으로 배출되는 NF₃의 유량은 inlet 및 outlet에서의 NF₃의 농도 및 Q_{in} 과 Q_{out}으로 구할 수 있다.

$$NF_{3in} = (105 \text{ LPM} \times 0.0583 (\%)/100) \times 1000 \text{ cc/L} = 61.2 \text{ cc/min} \quad (15)$$

$$NF_{3out} = (400 \text{ LPM} \times 0.00067 (\%)/100) \times 1000 \text{ cc/L} = 2.68 \text{ cc/min} \quad (16)$$

따라서 배출량 기준으로 스크러버의 NF₃제거 효율(DRE)은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$DRE = 1 - (2.68 \text{ cc/min})/(61.2 \text{ cc/min}) = 1 - 0.044 = 0.956 \quad (17)$$

스크러버부분에서 유입되는 가스의 유량 또한 inlet와 outlet에서 구한 Ar 농도 및 총 유량(Q_{in}, Q_{out})으로 계산된 Ar의 유량으로 구할 수 있다.

$$Ar_{in} = 105 \text{ LPM} \times 0.0036(\%)/100 = 0.0038 \text{ LPM} \quad (18)$$

$$Ar_{out} = 400 \text{ LPM} \times 0.686(\%)/100 = 2.74 \text{ LPM} \quad (19)$$

Air에서 Ar이 차지하는 조성 몰퍼센트는 0.933%임으로, 스크러버 부분에서 유입되는 Air의 유량은 다음과 같다.

$$\text{Air flow rate} = (2.74 \text{ LPM} - 0.0038 \text{ LPM})/$$

$$0.00933 = 294 \text{ LPM} \quad (20)$$

이 결과는 He으로 구한 유량 변화량 (400-105 = 295 LPM)과 불확도 내에서 일치하므로, 본 측정방법의 유효성을 확인하는 결과로 볼 수 있다.

일반적으로 현장에서 QMS 또는 FTIR을 사용하여 총 배출량 기준 스크러버의 효율을 측정하는 과정에는 스크러버의 inlet, outlet에서의 압력 및 온도 측정에서의 불확도 요인과 농도 측정에서의 불확도 요인을 갖는다. 이에 반해 시료를 채취하여 Gas-MS로 분석하는 방법은 He 및 NF₃ 분석과정에서 오는 측정 불확도 요인만을 포함한다. 위의 계산 과정을 통해, 구한 A사의 스크러버의 효율은 95.6%, 상대확장불확도(k=2)는 ± 2%를 기록하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 2004년 11월부터 2006년 3월까지 국내 3개 회사(A, B, C)에 설치되어 있는 전기가열방식 스크러버의 효율 및 process chamber의 NF₃ 사용효율을 측정하였다. 측정 대상은 한국 MAT(주)사, Unisem(주)사, 일본 Kanken사, 미국 ATMI사의 스크러버로 2002년 LCD 공정 1세대 라인부터 2004년 6세대 라인에 설치한 것이다. 각 스크러버의 DRE 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2의 NF₃ 유량은 실제 공정에서 넣어준 유량이다. He 및 NF₃ 농도는 스크러버의 inlet 및 outlet에서 채취한 시료를 분석한 결과이다. Inlet/outlet gas flow rate는 스크러버의 inlet로 유입되어 outlet을 통해 배출되는 가스의 총 유량을 의미하며, He 농도의 역수로 계산한 값이다. 스크러버의 작동 온도는 700, 800, 850°C로서 같은 제품이라도 설치된 공정 라인에 따라 운영조건의 차이가 있었다. 측정 결과, 초기에 설치한 스크러버는 대부분 50%이하의 낮

Table 2. Results of DRE test using electrically heated scrubbers built in LCD manufactures in Korea

No	Flow rate of NF ₃ (LPM)	C _{He} (%mol/mol)		C _{NF₃} (%mol/mol)		Inlet/outlet gas flow rate (LPM)	Scrubber efficiency (%)
		Inlet	Outlet	Inlet	Outlet		
1	0.9	0.797	0.331	0.290	0.0002	125/302	99.8
2	6.0	0.953	0.250	0.0583	0.0007	105/400	95.4
3	12.0	0.298	0.0957	0.0890	0.0138	336/1045	51.8
4	4.0	1.134	0.0380	0.332	0.0073	88/2632	34.2
5	12.0	0.786	0.174	0.0523	0.0063	127/575	45.5
6	0.8	0.841	0.335	0.231	0.0692	119/299	24.7
7	2.2	0.630	0.321	0.169	0.0776	159/312	9.9
8	0.8	0.899	0.381	0.760	0.223	111/262	30.7

Table 3. Results of process chamber efficiency test

Site	Plasma source type	He concentration (% mol/mol)		NF ₃ concentration (% mol/mol)		Chamber efficiency (%)
		Plasma on	Plasma off	Plasma on	Plasma off	
A	RFSC	1.542	1.644	0.721	1.723	55.4
	RPSC	0.766	0.755	0.0335	5.029	99.3
	RPSC	0.952	0.831	0.0583	6.557	99.2
B	RFSC	1.419	1.419	0.358	1.421	74.8
	RPSC	0.865	0.829	0.124	12.00	99.0
C	RFSC	0.841	0.899	0.231	0.760	67.5
	RPSC	0.507	0.507	0.0536	1.206	95.6

*RFSC (Radio Frequency Source Chamber); RPSC (Remote Plasma Source Chamber).

은 효율을 보였다. 그 원인은 초기에는 스크리버 생산 업체가 inlet 및 outlet에서 측정된 NF₃ 농도 분율로 그 효율을 결정했고, 이를 근거로 공정라인에 스크리버를 설치하였기 때문이다. 그러나 농도분율로 구한 스크리버의 효율 값은 실제 효율에 비해 과대 평가된다. Outlet의 NF₃ 농도는 스크리버에 주입하는 부가적인 N₂, Air 등의 가스에 의해 희석됨으로 실제보다 낮게 측정되어, inlet 및 outlet에서의 NF₃ 농도 분율로 구하는 효율은 실제 효율보다 높게 측정되기 때문이다. 그러나 IPCC guideline에 따른 Tier2c 방법에 의하면, NF₃ 배출량을 평가하고 이를 근거로 LCD 생산회사의 PFC 배출량을 IPCC에 보고하도록 지정하고 있다. 따라서 정확한 스크리버의 효율을 본 논문의 방법으로 측정하여야 한다.

LCD 생산회사의 연합체인 디스플레이 조합이 의뢰한 스크리버의 성능평가 과정에서 He주입을 통한 유량 측정 및 Gas-MS 이용한 정확한 성분 분석으로 새로운 스크리버 효율측정 방법을 확립하였다.¹⁴ 본 실험을 통해 기존 설치된 스크리버의 효율에 대한 문제점을 제기한 이후 스크리버 생산업체는 기존 스크리버가 가지고 있는 처리용량, 유입되는 가스의 유량에 따른 체류시간, 수분 함량에 따른 파괴효율, 스크리버 가동 온도 및 PM(Preventative Management) 주기 등에 대한 문제점을 개선하여 신규 도입되는 공정라인에 보급하기 시작하였다. 실제 현장에서의 제거효율을 측정할 결과 Table 2에서 나타나 있듯이, 초기에 설치한 스크리버의 효율은 최대 52% 수준을 넘지 못하였으나 문제점을 개선한 스크리버의 경우는 95% 이상의 제거 효율을 나타냈다.

Table 3은 process chamber의 NF₃ 사용 비율을 나타낸 것이다. 이 측정은 스크리버 효율 측정과 동시에 chamber의 plasma작동 유무에 따라 스크리버의 inlet

부분에서 He 및 NF₃의 농도 측정을 통해 이루어진다. Process chamber의 NF₃ 사용 비율은 플라즈마 소스의 타입에 따라 다르게 나타난다. 1세대 및 2세대 공정라인에 설치한 RFSC(Radio Frequency Source Chamber)의 경우 55~75%의 사용비율을 보였다. 반면 3세대 이상 라인에 설치한 RPSC(Remote Plasma Source Chamber)의 경우는 최소 95%에서 99% 이상의 사용비율을 보이는 것으로 측정되었다. 따라서 추후 NF₃ 배출량을 절감하는 데 있어서 process chamber를 RPSC 방식으로 선정하는 것이 선행되어야 할 것으로 보인다.

5. 결 론

NF₃ 제거효율은 관리 환경이나 PM 주기에 따라 큰 차이를 보였다. 개선된 전기가열방식 스크리버의 NF₃ 제거효율은 유입되는 가스의 유량, 스크리버 내에서의 제거대상 가스의 체류 시간, 가동 온도 및 유입되는 가스에서의 수분 함량 등의 조건이 최적의 상태를 유지하는 경우 95% 이상을 보였다. 반면, 유입되는 유량 및 체류 시간 등을 고려하지 않고 제작된 초기 스크리버의 경우는 제거 효율이 50% 이하로 나타났다. 따라서 스크리버를 생산라인에 설치하여 PFC 저감장치로 활용하고자 할 경우, 제품별 처리 용량, PM 주기에 따른 특성조사가 필수적이다. 또한 공정라인에 설치한 후 주기적인 스크리버의 효율검사를 통해 PFC 제거효율에 대한 신뢰성있는 자료를 축적하여 전기가열방식 스크리버의 DRE 값을 국제적으로 인정 받아야 한다. 또한 process chamber의 NF₃ 사용 비율은 1세대 및 2세대 공정라인에 설치된 RFSC (Radio Frequency Source Chamber)의 경우 75% 수준에 못미치는 반면, 3세대 이상 라인에 설치된

RPSC(Remote Plasma Source Chamber)의 경우는 95% 이상으로 나타났다. 결론적으로 반도체 및 디스플레이 공정에서 개선된 스크러버와 함께 RPSC식 process chamber를 사용할 경우 NF₃ 배출량을 99.95% 이상 줄일수 있을 것이다. 따라서 이를 통해 NF₃에 대한 국내 3사의 온실가스 감축 목표 달성을 성공적으로 이룰수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

This work was supported by Electronic Display Industrial Research Association of Korea through the project 'The study on PFC emission from LCD industries'.

참고문헌

1. M. T. Radoiu, *Radiation Physics and Chemistry*, **69**, 113 (2004).
2. W. W. Stoffels, E. Stoffels, K. Tachibana, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 87 (1998).
3. R. J. Van Brunt, J. T. Herron, *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **25**, 75 (1990).
4. W. T. Tsai, H. P. Chen, W. Y. Hsien, *J. Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, 65 (2002).
5. J. S. Kim, D. M. Moon, K. Kato, L. A. Konopelko, Y. A. Kustikov, F. R. Guenther, G. Rhodrick, *Metrologia*, **43**, Tech. Suppl., 08008 (2006).
6. International Organization for Standardization, ISO 6142:2001 *Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-Gravimetric methods*, 2nd edition, (2001).
7. J. Y. Lee, H. S. Yoo, K. Marti, D. M. Moon, J. B. Lee, J. S. Kim, *J. Geophys. Res.* **111**, no. D05302. (2006).
8. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Good practice guidance and uncertainty management in national greenhouse gas inventories*. Geneva: IPCC, Chapter 3.6 (2000). www.ipcc-nggip.iges.or.jp
9. S. N. Li, J. N. Hsu, H. Y. Shih, S. J. Lin, J. L. Hong, *Solid State Technol.* **45**, 157 (2002).
10. A. E. Guber, U. Kohler, *J. Mol. Struct.* **348**, 209 (1995).
11. T. Fujii, S. Arulmozhiraja, M. Nakamura, Y. Shiokawa, *Anal. Chem.* **73**, 2937 (2001).
12. E. Stoffels, W. W. Stoffels, K. Tachibana, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 116 (1998).
13. S. N. Li, J. N. Hsu, G. H. Leo, *Semiconductor Fabtech*. 14th edition, 63 (2005).
14. J. B. Lee, D. M. Moon, J. H. Souk, S. Y. Lee, J. Y. Lee, J. S. Kim, 2006 (submitted to *Chem. Eng. Tech.*)
15. S. Y. Park, J. S. Kim, J. B. Lee, M. B. Esler, R. S. Davis, R. I. Wielgosz, *Metrologia*, **41**, 387 (2004).
16. J. Y. Lee, H. S. Yoo, J. S. Park, K. J. Hwang, J. S. Kim, *J. Chem. Edu.* **82**, 288 (2005).