

# PS13(MA) Gas-MS를 이용한 PFCs 분석법 개발

## Development on analytical method for PFCs by Gas-MS

박종숙·김진석·이진홍<sup>1)</sup>

한국표준과학연구원 물질량표준부, <sup>1)</sup>충남대 환경공학과

### 1. 서 론

20 세기 이후, 온실가스에 의한 지구 온난화 현상에 관한 관심이 높아지면서 온실가스에 관한 연구가 계속되어져 왔다. 지구 온난화 현상이란 온실가스가 외부로부터 지구 대기로 들어오는 태양광선은 투과하는 반면, 지구로부터 외부로 나가는 적외선을 흡수하여 지구의 온도를 상승시키는 현상을 말한다. 온실가스에는 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CFCs(Chlorofluorocarbons), O<sub>3</sub>, PFCs(Perfluorocompounds), HFCs(Hydrofluorocarbons)등이 있으며, 이 중 PFC를 제외한 것들에 대한 측정은 많이 확립이되어 있으며, 주기적인 측정을 하고 있다. PFC는 GWP(Global Warming Potential)와 대기중의 안정도를 고려하면 지구 온난화 현상에 영향력이 큰 가스임을 알 수 있다. PFCs는 주로 반도체공정에서 많이 발생하며 분석방법은 GC, MS, GC-MS, FTIR 등이 있다. 본 연구는 MS에 의한 PFCs 분석방법의 개발에 목표를 두고 수행되어졌다.

### 2. 연구방법

본 연구에 사용된 기기는 정밀 가스 질량분석기(Mass Spectrometer for Precision Gas Analysis)로 독일의 Finnigan MAT에서 제작했으며 Model 271/45이다.

시료주입부에서 들어오는 시료는 가열된 시료주입관을 통하여 들어오며, 이 시료분자는 이온화 부분에서 일정한 전자 방출 전류로 조절되는 전자들에 의하여 이온화된다. 이온화된 입자들은 가속 전압을 받아 analyzer 쪽으로 빠르게 움직이며, focusing lens, slits를 거쳐 자장이 걸려있는 magnetic sector를 통과하면서 질량과 전하비율에 따라 분리가 일어나서 검출기에 도달하게 된다. 정밀가스 질량 분석기는 Gas Chromatography와 달리 One-point calibration에 의해 분석이 가능하다. One-point calibration은 농도를 정확히 아는 가스(순도가 높은 가스나 일차표준가스)를 시료주입부에 적당한 압력으로 넣어준 후 이 때의 압력을 Baratron을 이용하여 측정하고, 그 것을 질량분석기 이온화 주입부에 넣어주었을 때에 시그널을 측정하여 감도를 구하면, 정밀 가스 질량분석기 원리상 (우수한 직선성) 고농도에서부터 ppb 농도까지 이 감도를 사용하여 시료의 농도를 구할 수 있다. 이렇게 한 번의 아는 농도의 측정으로 모든 시료를 측정할 때 이를 One-point calibration이라 한다. 위와 같은 원리를 가진 질량분석기에 PFCs가스를 연결하여 분석하였다. PFCs가스의 대부분은 반도체 산업의 Dry etch와 PECVD(plasma enhanced chemical vapor decomposition) chamber cleaning에 쓰이므로, 반도체 라인의 배출가스를 채취해 분석을 시도하여 보았다.

### 3. 결과 및 고찰

우선 사용한 질량분석기의 직선성을 확인하기 위하여 본 연구원에서 중량법으로 제조된 일차표준 가스를 사용해 원래의 농도와 비교하였다. Table 1에 사용된 가스의 종류와 농도를 나타내었으며, 이 일차표준 가스를 사용하여 질량분석기의 직선성을 확인하여 본 결과 1 %이내의 불확도로 측정이 가능함을 알 수 있었다.

아래의 table-2는 대표적인 PFC 가스 종류, Atmospheric Lifetime, CO<sub>2</sub>를 기준으로 한 GWP를 나열한 것이다. 이를 보면 PFC의 지구 온난화 현상에 대한 영향력을 알 수 있다. 한 예로 GWP가 가장 높은 SF<sub>6</sub>의 감도를 구하여 SF<sub>6</sub>분석법을 확립하였다. Fig. 1은 SF<sub>6</sub>의 질량 스펙트럼으로 m/z 127에서 주 Peak을 갖는 것을 알 수 있다. 피이크 m/z = 127에서 감도를 구하면 116.8 Volt/torr이다. 이를 적용해 중량법에 의해 만들어진 각 농도의 SF<sub>6</sub>를 구해보면 1 %이내의 불확도를 가짐을 알 수 있었고, 이를 이

용해 각 공정에서 가스를 분석하였다. SF<sub>6</sub>분석법과 같은 방법으로 CF<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, CHF<sub>3</sub> 등도 분석이 가능하였고, 반도체 라인에서의 배출가스 저감용으로 설치될 Scrubber의 in, out 가스를 분석하여 효율측정 연구에도 응용해 보았다.

Table 1. 중량법으로 제조된 일차 표준가스의 종류 (단위 %)

O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He	Ar	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
0.010	1.883	3.158	1.004	0.253	0.098
1.930	5.260	3.990	14.770	1.519	0.205
2.030	19.425	10.285	89.816	89.534	2.024
5.206	24.940	61.077	92.273	-	7.026
7.604	26.204	66.192	96.187	-	30.063
7.727	69.964	99.000	-	-	75.060
19.498	85.230	99.261	-	-	-

Table 2. PFC Lifetimes and GWP

GWP=Global Warming Potential @100 year time horizon, Source : U.S EPA, Semicon CW '96

Gas	Atmospheric Lifetime (years)	GWP
CF <sub>4</sub>	50,000	6,500
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	10,000	9,200
SF <sub>6</sub>	3,200	23,900
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	2,600	7,000
NF <sub>3</sub>	740	8,000
CHF <sub>3</sub>	250	11,700
CO <sub>2</sub>	50-200	1

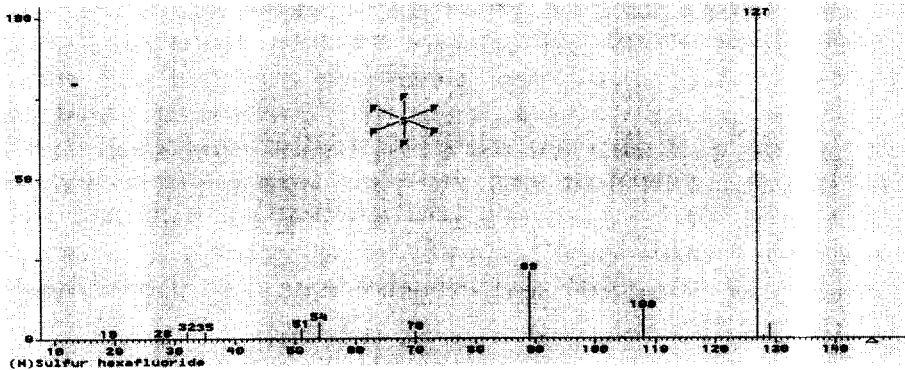


Fig. 1. SF<sub>6</sub>의 질량 스펙트럼. 127이 주 피크이다.

### 참 고 문 헌

- Paul De Bievre, Reference materials by isotope ratio mass spectrometry, Mass Spectrometry Reviews, 1993, 12, 143-172
- Paul De Bievre, Ensuring international comparability of gas measurement through traceability to mole, our SI unit for amount of substance, Separation Technology, edited by E.F. Vansant 1994 Elsevier B.V
- U.S EPA, Semicon SW '96
- Fifth International ESH Conference Kyongju City, Korea May 25-27, 1998