

**반도체 & 디스플레이 업종에서 사용되는 온실가스
저감시설의 처리효율 측정방법 가이드라인**

2015.2

**국립환경과학원
지구환경연구과**

반도체 & 디스플레이 업종에서 사용되는 온실가스 저감시설의처리효율측정방법 가이드라인

1. 개요

본 가이드라인은 온실가스·에너지 목표관리제 및 온실가스배출권거래제 시행에 따라 전기·전자분야 반도체 & 디스플레이 산업공정에 사용되는 온실가스 저감시설의 처리효율(DRE Destruction or Removal Efficiency)을 측정하기 위해 마련되었다.

2. 적용 범위

본 측정 가이드라인은 반도체 & 디스플레이 생산 공정 중 증착(CVD)과식각(ETCH)에 사용되는 각종 온실가스(PFCs, HFCs, SF₆ 및 N₂O 등) 저감시설에 대한 처리효율 측정에 적용할 수 있다.

3. 용어의 정의

- 저감 대상 업체 : 국내 온실가스·에너지 목표관리업체 및 온실가스배출권거래제 할당대상 업체 중 반도체 & 디스플레이 생산과정에서 식각 또는 증착시설에 불소화합물이나 N₂O를 사용하는 업체
- 설비담당자 : 저감 대상 업체 증착, 식각 공정 관리자
- 공정설비 : 반도체 & 디스플레이 제품 생산을 위한 증착, 식각설비
- 저감시설 : 반도체 & 디스플레이 제품 생산을 위한 증착, 식각 공정에 사용되는 온실가스를 물리적, 화학적으로 저감하는 시설
- 측정조직 : 저감시설의 저감효율 측정을 수행하는 조직
- 샘플링 : 저감효율 측정을 위해 저감시설의 유입구 및 유출구에 배관 내 기체를 측정 장비로 이동시키는 모든 행위
- 표준물질(standard gas) : 측정 장비의 교정을 위해 공인기관에서 제작한 표준으로 사용되기에 충분한 안정된 조성을 가지는 혼합 가스
- 유량 측정용 가스 : 유입구 및 유출구의 총 유량 측정을 위해 사용되는 가스로서 공정에서 사용되지 않는 Kr, He 등 gas
- 유량제어기(Mass Flow Controller) : 인증기관에서 교정을 완료한 기체 유량

을 제어하는 장비

- QMS(Quadrupole Mass Spectrometer) :사중극자(Quadrupole)를 이용한 가스 질량 분석기
- FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) :Fourier변환을 이용한 적외선 분광기
- 희석계수 : 저감시설 유입구의 총량과 유출구의 총량 비율
- 상대오차 : 측정값의 정확도를 나타내기 위한 비율로 표기된 오차
- 제거효율(DRE Destruction or Removal Efficiency) : 저감시설의 효율을 나타내는 수치로써 희석까지 고려된 저감시설 유입·유출구에서의 온실가스 저감 비율
- 교정(calibration) :특정조건에서 측정기기, 표준물질, 척도 또는 측정체계 등에 의하여 결정된 값을 표준에 의해 결정된 값 사이의 관계로 확정하는 일련의 작업
- AM0078 :UNFCCC에서 인정된 LCD 제조 공정에 사용되는 SF6의 저감 CDM 사업에 사용되는 측정 방법론
- PFCs(PerFluoroCorbons) :과불화 탄소, 반도체 & 디스플레이 생산에 사용되는 지구온난화지수가 높은 불소화합물
- HFCs : 수소불화탄소, 에어컨 냉매, 세정, 발포, 반도체 & 디스플레이 생산에 사용되는 지구온난화 지수가 높은 가스 화합물
- 측정불확도 : 측정 결과와 관련된, 측정량을 합리적으로 추정한 값들의 분산 특성을 나타내는 파라미터
- 부산물(byproduct) : 공정 설비 및 저감시설을 통해 생성되는 불소화합물

4. 측정 계획 준비 및 측정

4.1 측정 계획 준비

효율적이고 안전한 측정을 위해서는 측정계획이 필요하다. 측정 전 측정을 수행하는 조직은 측정 대상인 장비에 대한 기본지식을 숙지해야 한다. 측정 계획서에는 저감시설 정보, 측정 설비, 샘플링 라인 구성, 출입인원, 측정일정, 안전계획이 기본적으로 포함되어 있어야 한다. 측정 계획이 선행될 경우 측정 중 발생할 수 있는 여러 상황에 대한 대처가 잘 이루어 질 것이며, 측정에 대

한 위험도 줄어든 것이다.

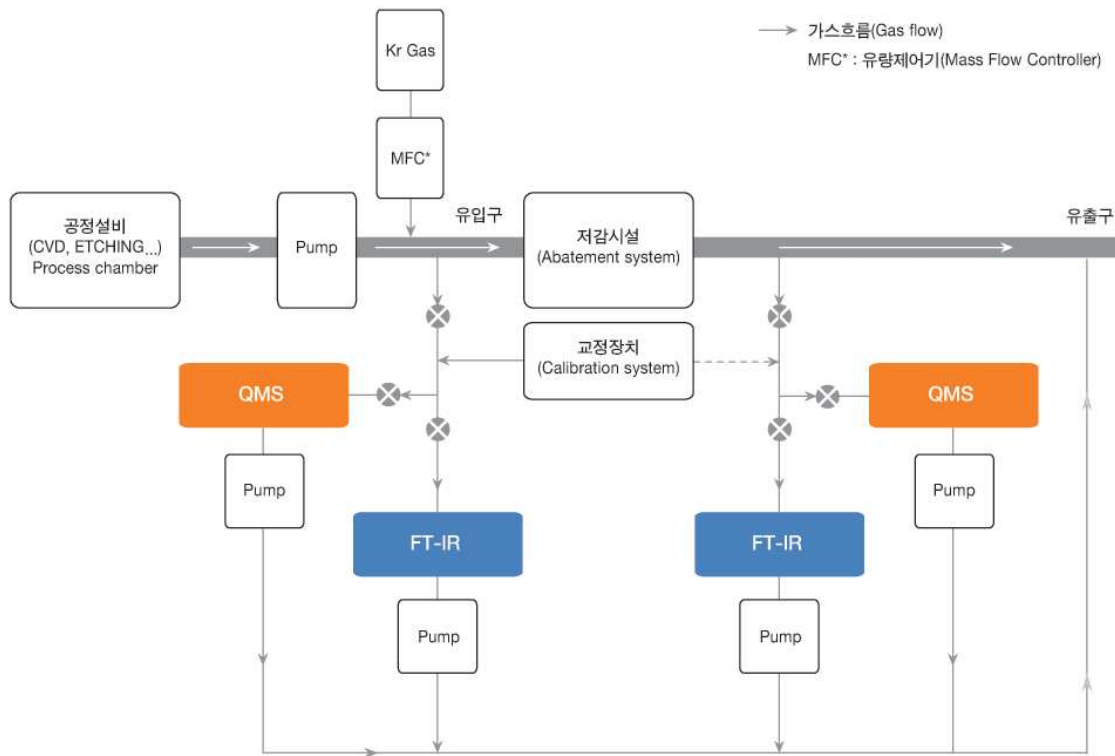
4.1.1 측정 계획서 포함 내용

측정 계획서에는 아래의 정보를 포함 시켜야 한다.

- 공정설비 및 저감시설 설명(공정, 저감원리 등 전체적인 설명)
- 공정설비 및 저감시설 구성
- 공정 운영 조건
- 공정 가스 주입 비율
- 저감시설 운전 조건(예: 사용 LNG 양, 연결된 공정시설 수)
- 지시된 저감시설 배기 유량(SLM, standard liter per minute)
- 지시된 공정설비 배기 유량(SLM)
- 저감시설 운영 조건
- 현장에서 예상하고 있는 저감시설 희석 계수(저감시설 유입기체 총량과 유출 기체 총량을 이용한 희석 비율)
- 현장에서 예상하고 있는 온실가스의 제거 효율(DRE)

4.1.2 샘플링 구성도

샘플링 구성도는 측정 조직이 현장 측정 전 작성하여야 하며, 구성도에는 유량 측정용 가스(Kr gas)주입구, QMS 연결 위치, FT-IR 연결 위치, calibration system 위치 등이 정확하게 표시되어 있어야 한다.



<그림 1. 샘플링 구성도>

4.1.3 그 밖에 필요 사항

측정 계획서에는 위 사항 외에도 전기, 연결 피팅, 전선 등 현장에서 도움을 받거나 준비해야 할 부품들이 있다. 이러한 부품들도 측정에 반드시 필요한 부분이며 현장과 협업을 통하여 효율적인 측정이 이루어질 수 있도록 측정 계획서를 성실히 작성하여야 한다.

4.1.4 측정 일정

본 측정 방법은 제품을 생산하면서 측정하는 것을 원칙으로 하고 있다. 따라서 공정을 관리할 수 있는 책임자에게 측정 일정을 전달하고 협의하며, 생산 중 측정은 제품 불량과 관계가 있을 수 있기 때문에 측정 시 공정에 대해 완벽한 이해가 있는 관계자 참여 하에 측정을 할 수 있도록 한다.

4.1.5 안전

측정에 참여하는 모든 인원에게 대한 안전은 최우선 되어야 한다. 측정에 참여하는 인력은 저감 대상 업체 안전책임자의 지시에 따라 안전 도구(보안경, 헬멧, 안전화, 귀마개 등)를 준비하여야 하고 측정 조직 개개인은 위험상황 발생 시(독성 가스 유출, 충돌에 의한 출혈 및 혼절 등) 행동요령에 대해 숙지하고 있어야 한다.

4.1.6 품질 보증 및 품질 관리 (QA/QC)

측정 계획서 작성을 위해 측정 조직은 저감시설 효율측정의 전반적인 내용(1.1.1. 참조)에 대한 특성을 수집해야 한다. 이 정보는 측정 조직이 정상적인 상황에서 측정을 하고 있는지 판단할 수 있는 근거가 된다. 측정 조직은 측정 전 가스 흐름에 이상이 있는지 확인해야 한다.(막힘, 누출 등등)

4.2 측정

본 측정 방법은 정상적인 생산이 이루어지는 공정 중에 측정을 하는 것을 원칙으로 한다. 이 경우 장점은 실제 생산 공정 중에 측정하기 때문에 부산물을 포함한 모든 온실가스에 대한 처리효율을 측정할 수 있다는 것이다. 그리고 1대의 저감시설에 2대 이상의 공정설비가 연결되어 있는 경우에는 각각 유입구에 측정 설비를 장착하여 동시 측정을 해야 하나 유입구를 1개로 합쳐서 측정해도 무관하다.

본 측정 가이드라인은 공정설비의 정상생산 공정 중 유입구 및 유출구의 총 유량 측정을 위해 유입구에 Kr 가스를 주입시키고(공정 중 He를 사용하지 않을 경우 Kr 대신 He 가스 사용가능) 저감시설의 유입, 유출구에서 QMS를 이용하여 Kr 가스 농도 측정한다. 그리고, FT-IR을 이용하여 F-GHG 가스의 농도를 측정 함으로써 저감시설의 제거효율(DRE)을 측정하는 방식이다(그림1 참조).

본 측정 방법은 개별저감시설과 대용량 통합저감시설 모두 적용가능한 방식이다. 개별저감시설(Point Of Unit)의 경우 표본집단의 수가 많기 때문에 통계적으로 대표성 있게 일부의 저감시설을 샘플로 추출하여 모니터링 한다. FT-IR 측정은 1시간 동안 유입구와 유출구에서 동시 측정하며, FT-IR 측정 주기(Δt)는 짧을수록 좋으나 최대 2초를 넘지 않도록 한다. 유량측정을 위한 QMS의 측정 시간은 10분 이상 측정 결과값이 변화가 없을 경우 유량의 변화가 없다고 볼 수 있기 때문에 QMS의 측정을 멈추어도 좋다. 대용량 통합저감시설의 측정 기준 또한 개별처리시설과 동일하게 적용하여 측정한다.

4.2.1 사용 장비

장비명	필요 수량	비 고
QMS	1~2 systems	저감시설 유입,유출구에서 Kr 농도측정
FT-IR	2 systems	저감시설 유입,유출구에서 저감 대상 온실가스 농도측정
유량 제어기(MFC)	1ea	유량측정용 가스(Kr) 주입용 인증기관 교정 필수
교정 장치	1 systems	QMS, FT-IR 교정용 가스 희석 장치 인증기관 교정 필수
표준물질		2차 표준가스 이상의 표준가스
오염방지 필터	2ea	측정 장비들의 보호를 위해 오염물질과 수분을 제거할 수 있는 필터 단, 기체를 흡수할 수 있는 필터는 사용불가
유량측정용 가스(Kr)	1 cylinder	저감시설 유입 및 유출량을 측정하기 위해 사용되는 가스(성적서 필요)
희석용 가스(N2 gas)	1 cylinder	교정용 표준물질을 희석할 수 있는 희석용 가스(99.999%)

본 측정 방법의 핵심 장비는 QMS 와 FT-IR 이다. 그외 다른 장비들도 전체적인 측정의 신뢰도 향상을 위해 필요한 장비들이며, 표준물질과 교정장치에 사용되는 유량제어기는 반드시 공인된 기관의 인증을필요로하며, 각각의 인증서는 보고서 제출시 첨부 해야 한다. 그리고 FT-IR 과 QMS 측정 결과는 반드시 교정 곡선을 이용하여 농도 산출을 해야 한다.

단, 개별저감시설 저감효율 측정 시 유입구와유출구의 유량이 1 시간 동안 $\pm 5\%$ 이내 상대오차로 일정할 경우 1 대의 QMS 로유입구와유출구 유량을 측정할 수 있다. 단, 이 경우 1 시간 동안유입구와유출구의 유량 변화가 없음을 증명해야 한다.

<증명 자료>T

- 정상 생산공정 하에서 1 시간 동안유입구와유출구 유량 동시 측정 결과

4.2.2 FT-IR과 QMS사용규정

측정에 사용되는 FT-IR 과 QMS 장비 사용 규정은 SEMATECH (technology transfer #06124825B-ENG December 9,2009)에 명시되어 있으며, 이에 부합하는 장비를 사용하여 측정하도록 한다.

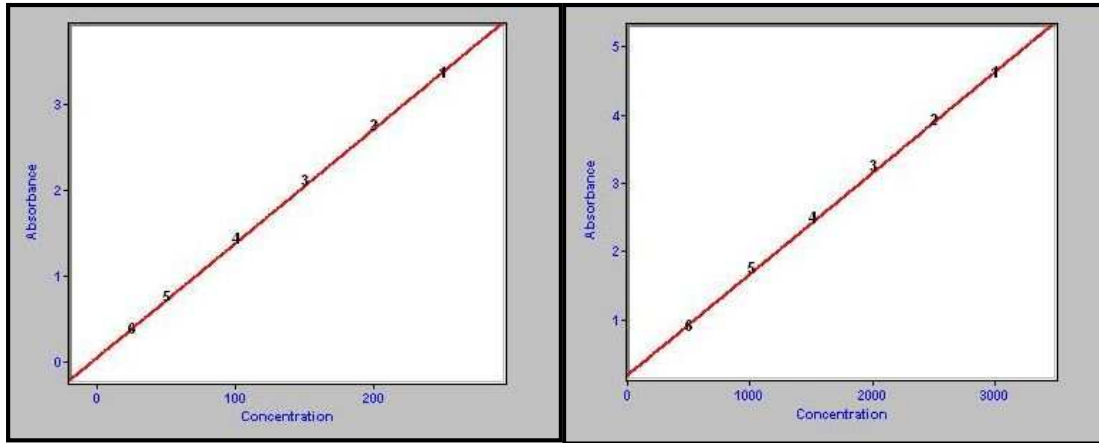
4.2.3 QMS와 FT-IR의 교정(calibration) 방법

FT-IR와 QMS 교정은 모두 교정 장치와 표준물질(최소 2차 표준물질 이상)을 이용하여 8점교정점(calibration point)을 측정후 교정 곡선을 작성하는 것을 원칙으로 한다. 이 교정 방법은 UNFCCC LCD 산업 SF₆ 저감 관련 CDM사업 승인 방법론인 AM0078(Point of Use Abatement Device to Reduce SF₆ emissions in LCD Manufacturing Operations)에서 사용되고 있다(만약, 5점 교정점으로 측정하여도 상관관계수(R²) 0.98 이상을 충족하면 사용가능함). 교정 절차를 간단히 요약하면 교정점의 농도는 교정장치 내 유량제어기의 유량을 제어하여 조정하고 가장 높은 농도의 교정점은 희석되지 않은 표준물질의 농도로한다. 그 이하 교정점의 농도는 희석가스(balance gas N₂, 5N)의 유량을 높여가며 균등하게 낮춰 8점을 측정하여 직선성에 대한 교정을 실시한다. 이 때 교정점 별로 측정 data는 최소 20점 이상의 측정 평균값을 사용하도록 한다. 직선성 교정이 종료되면 교정곡선의 정중앙 농도를 5회 이상 반복 측정하여 상대오차(σ) $\pm 5\%$ 미만이 되도록 한다.FT-IR의 교정 곡선 농도 범위는 사전에 저감시설 내로 유입되는 총 유량을 참고하여 실제 측정하고자 하는 농도가 교정 곡선 농도 범위 내에서 측정 될 수 있도록 한다.

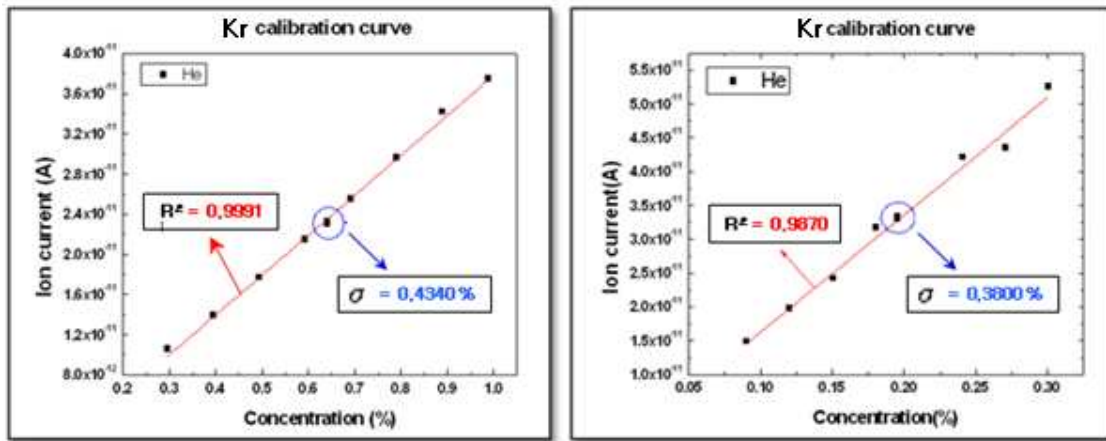
4.2.4QMS와 FT-IR의 교정 기준

- 기울기 상대오차(σ) 상하 5퍼센트 미만($\sigma < \pm 5\%$)
- 상관관계수(R²) 0.98 초과

기준 미달 시 재 교정을 실시한다(기준에 부합하지 않는 calibration 불인정). 모든 측정의 결과값은 교정 곡선에 대입하여 계산된 값 만을 인정한다(그림2. 그림3 참조)



<그림 2 FT-IR calibration 예시>



<그림 3 QMS calibration 예시>

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (I_i - I)^2}{(n - 1)}} \quad (\text{식 1})$$

I = 유량제어기를 이용하여 정한 교정 대상 표준가스의 농도

I_i = QMS 와 FT-IR 을 이용하여 측정한 교정 대상 가스 농도

n = 교정 곡선을 제작하기 위해 측정한 교정점 수

$$R^2 = \left(\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=0}^n (y_i - \bar{y})^2}} \right)^2 \quad (\text{식 2})$$

X_i = 각 교정점에서의 교정 장치 제어에 의해 산출된 교정 대상 가스 농도

$\bar{x}$ = 전체 교정점 농도 평균값

y_i = 각 교정점에서의 QMS 와 FT-IR 을 이용하여 측정된 교정 대상 가스 농도

$\bar{y}$ = QMS 와 FT-IR 을 이용하여 측정된 전체 교정점 평균 측정 신호값

n = 교정 곡선을 제작하기 위해 측정 교정점 수

4.2.5 저감시설 효율 측정

4.2.5.1 유입구와유출구의총유량 측정 및 오차

Kr 가스는 단원자 분자로서 어떠한 경우에도 파괴되지 않는 특성을 지니고 있다. 따라서 알고 있는 농도의 Kr 가스를 저감시설 유입구에 교정된 유량제어기를 이용하여 일정량을 주입시켜주면 유입구와유출구에서 Kr 가스의 농도를 QMS 로 측정하여 유량을 계산할 수 있다.

총 유량의 단위는 SLM(Standard Liter per Minute)을사용한다.

총 유량의 계산은 식 3 을 이용하여 계산한다.

$$F = \frac{S_f}{C_{Kr} \times 10^{-6}} \quad (\text{식 3})$$

F :유입구 및 유출구 유량(SLM)

S_f :MFC 를 통해 유입구로 주입되는 Kr 가스의 유량 (단위 SLM)

C_{Kr} :유입구 및 유출구에서 측정된 Kr 가스의 농도(ppmv)

유량 측정값 상대오차는 $\pm 5\%$ 미만이어야한다. Kr 가스 유입량 별 측정 data 수집은 유량변화가 없음이 확인되면 10 분 측정을 기준으로 한다.

Kr 가스 유입량별 농도측정 후 평균값은 (식 4)로 계산한다.

$$F_m = \sum_1^n \frac{F_i}{n} \quad (\text{식 4})$$

$$\sigma_{Fm} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_1^n (F_i - F_m)^2} \quad (\text{식 5})$$

F_m : n 번 측정된 평균 유량(SLM)

F_i : i 번째 측정된 유량(SLM)

n : 측정 data 수

σ_{Fm} : 상대오차

4.2.5.2 저감시설의 제거효율(DRE) 값과 상대오차

본 가이드라인에서 제거효율은 저감시설의 유입구와유출구에서 1 시간 동안
동시 측정된 FGHG 가스별 총량을 적산하여 FGHG 가스별로 각각 계산한다.

$$DRE = (1 - \frac{V_{out}}{V_{in}}) \times 100 \text{ percent (식6)}$$

V_{in} : 정상운전되는 1 시간 동안 저감시설로 유입되는 FGHG 가스별 총량(SL-
Standard Liter)

V_{out} : 정상운전되는 1 시간 동안 저감시설로 유출되는 FGHG 가스별 총량(SL-
Standard Liter)

V_{in}, V_{out} 은 (식7)에 따라 계산한다.

$$V_i = \int_0^t V_i(t) = \sum_{j=1}^N F_{mi} C_{i,j} \Delta t = F_{mi} \sum_{j=1}^N C_{i,j} \Delta t \text{ (식7)}$$

여기서 i 는 in, out으로 대체될 수 있다. 위 식은 1 시간 동안 유입구와 유출구에 흐
른 FGHG 가스의 총량(SL)을 계산할 때 이용된다. F_{mi} 는 유입구와 유출구의 평균
유량을 나타내며, Δt 는 FT-IR의 측정 시간간격, $C_{i,j}$ 는 저감시설 유입구와 유출
구에서의 FT-IR로 측정된 온실가스의 농도 이다. 위 식을 이용하면 유입구와 유
출구에 측정 시간 내 흐른 온실가스의 총량을 standard litter의 단위로 적산
하여 산출 가능하다.

5. 보고서 작성

측정, 계산된 모든 값들은 그 값들의 투명성을 확보하기 위해 raw data와 측정 과정, 계산 과정 등을 공개할 수 있어야 하며, 저감대상 업체 보고의 의무가 있는 담당자는 모든 자료를 명확하게 문서화하고 간결하게 결과를 제시해야 한다. 보고서에 삽입되어야 할 내용은 아래와 같다.

<보고서 양식>

1. 서론

1.1 측정관련 종합적인 정보

2. 실험방법

2.1 전체 실험 구성도 (샘플링 구성도 포함)

2.2 측정 관련 설명과 사진

3. 분석 및 결과 계산

3.1 사용된 수식

3.2 FT-IR,QMS 교정 곡선(calibration curve) 그래프 작성

- $R^2 > 0.98$, $\sigma \leq \pm 5$ 확인

3.3 온실가스 저감시설 유입·유출구에서의 FT-IR과 QMS의 측정 그래프(화면 출력 screen capture)

3.4 가스와 측정대상 F-GHG가스 총 유량 값 표준편차 계산 자료

3.5 FGHG 저감효율(DRE) 측정값 표준편차 계산 자료

3.6 FGHG 저감효율(DRE) 측정값에 대한 5% 이내 상대확장 불확도 증명

6. 참고문헌

- Guideline for Environmental Characterization of Semiconductor Process Equipment– revision 2 Technology Transfer #06124825B-ENG International SEMATECH Manufacturing Initiative December 9, 2009
- 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories Vol. 3 Chapter 6, Electronics Industry Emissions
- Protocol for Equipment Leak Emission Estimates, EPA-453/R-95-017, 1995, chapter 4.
- UNFCCC AM0078
- US EPA –Version 1, March, 2010(EPA 430-R-10-003)
Protocol for Measuring Destruction or Removal Efficiency (DRE) of Fluorinated Greenhouse Gas Abatement Equipment in Electronics Manufacturing
: Method 2 - Determination of stack gas velocity and volumetric flow rate
- US EPA –June, 2009(EPA 430-R-10-004)
Developing a Reliable Fluorinated Greenhouse Gas (F-GHG) Destruction or Removal Efficiency (DRE) Measurement Method for Electronics Manufacturing: A Cooperative Evaluation with IBM