

## ANCOVA를 이용한 반도체공정 스크리버 HF 가스 제거 개선

김선진\* · 이민우\* · 서준\* · 최영아† · 이현호‡ · 구준모\*\*

### Enhancement of HF Gas Removal Efficiency of a Scrubber in Semiconductor Manufacturing Process by using ANCOVA Technique

S. J. Kim, M. Lee, J. Xu, S. Lim and H. Lee, J. Koo

**Key Words:** Scrubber(세정기), HF(불산), ANCOVA(공변량분석), Surfactant(계면활성제)

#### Abstract

To comply with the regulation of the reinforcing Clean Air Conservation Act, it is necessary for the semiconductor manufacturers to develop effective low-concentration acid gas abatement system to treat the flue gas. The low-concentration acid gas was found to be harder to deal with than the high-concentration one. In this study, the effect of various potential treatments such as air-assist nozzle spraying, magnetizing the scrubbing water, and adding surfactants to spraying and scrubbing water were investigate through the application of the statistical ANCOVA method, which was proved to be very useful tool when the inlet concentration of acid gas could not be controlled precisely and it affected the removal efficiency of the abatement system.

#### 1. 서론

최근 급속한 IT산업의 발전과 함께, 우리나라에서도 반도체 산업은 급격한 성장을 이루고 있다. 최근 세계적으로 환경문제에 대한 법규들이 강화되고 있고, 우리나라에서도 다른 선진국과 마찬가지로 대기환경보전법을 강화되는 추세이다. 이에 따라 반도체 공정의 산가스, 염기가스 및 유/무기물질 등 유해가스 배출량도 증가하여 이를 효율적으로 처리할 기술도입의 필요성도 증가하고 있다.

대기환경보전법<sup>(1)</sup>에 따르면 배출시설 설치 지점으로

부터 반경 1 km 안의 상주인구가 2만명 이상인 지역으로, 특정대기유해물질 중 한 가지 종류의 물질을 연간 10톤 이상 배출하거나 두 가지 이상의 물질을 연간 25톤 이상 배출하는 시설의 설치를 제한하고 있다. 특히, 반도체 공정에서 배출되는 불소화합물물 가스는 특정대기오염물질로 선정되어, 배출농도가 허용한계 미만이라도 전체 배출량을 저감하기 위하여 저농도 배기가스를 극저농도로 처리하기 위한 새로운 처리법 개발이 필요하다.

대기오염에서 발생하는 오염물질의 경우 오염물질별 특성에 맞는 다양한 구조의 세정기를 사용하고 있다. 습식 세정기의 경우 배기가스 및 오염물질의 동시에 제거할 수 있고, 설치비용이 낮으며, 처리비용이 낮아 많은 반도체 공정에서는 대기유해가스 처리를 위하여 사용하고 있다. 하지만 그 처리효율이 50-60%로 낮아 제거 효율을 높이기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. Chein 등<sup>(2)</sup>은 세정기 세정수에 3가지 종류의 계면활성제를 첨가하여 HF, NH<sub>3</sub>, HCl의 제거 효율에의 영향을 관찰하였

(2012년 12월 18일 접수 ~ 2013년 2월 12일 심사완료, 2013년 6월 24일 게재확정)

\*회원, 경희대학교

†삼성엔지니어링

\*\*책임저자, 회원, 경희대학교 기계공학과

E-mail : jmkoo@khu.ac.kr

TEL : (031)201-3834 FAX : (031)202-8106

다. 그들은 계면활성제의 종류, 길이, 농도 등을 인자로 연구한 결과, 가스-액적 계면에 계면활성제로 인해 발생하는 전하효과가 저농도 가스 처리 효율 개선의 원인이라 보고하였다. 한방우 등<sup>(3)</sup>은 충전제의 크기 및 표면적, 액기비, pH 등의 NH<sub>3</sub>, HCl, HF 제거 효율에의 영향을 고찰하였다. 그들은 비표면 비가 큰 작은 크기의 충전제를 사용하는 것이 유리함을 보고하였다. Smet 등<sup>(4)</sup>은 H<sub>2</sub>S 가스를 제거하기 위하여 실험을 하였고, 물리화학적 방법과 생물학적 방법인 바이오필터와 바이오살수 여상법을 함께 사용하여 H<sub>2</sub>S 제거 효율 향상을 보였다. 유성연 등<sup>(5)</sup>은 공기정화시스템을 설계하여 NH<sub>3</sub>의 제거 효율 실험을 하였다. 습식·건식 스크러버를 동시에 사용하는 경우 유해가스 70% 이상 제거 할 수 있음을 나타내었고, 가스농도가 낮은 경우에는 대기의 습도에 영향을 받음을 고찰하였다. 박영규 등<sup>(6)</sup>은 악취문제와 함께 암모니아가스와 황화수소가스를 제거하기 위하여 온도의 변화와 세정수의 농도에 따른 실험을 실시하였다. 암모니아가스와 황화수소가스의 경우 온도가 낮을수록 제거효율이 증가함을 보였고, 알칼리 기체는 산성 세정수로, 산성기체는 알칼리 세정수를 사용하였을 경우 제거효율이 향상함을 관찰하였다. 이승일 등<sup>(7)</sup>은 배기가스 중 NO와 SO<sub>2</sub>를 제거하기 위하여 수  $\mu\text{m}$ 의 마그네타이트를 제작하여 자성유체를 만들었다. 자성유체를 사용하여 NO와 SO<sub>2</sub>의 제거효율 향상을 보였고, 제거효율 향상을 위한 최적 실험 조건을 제시하였다. 신찬기 등<sup>(8)</sup>은 습식 세정시설에서 활성탄을 사용하여 유기오염물질인 다이옥신 제거와 CO, HCl 제거효율 개선 실험을 실시하였다. 활성탄을 이용한 결과, 입자상의 오염물질보다는 가스상의 오염물질 제거효율의 향상을 보였다. Chein 등<sup>(9)</sup>은 반도체 공정에서 발생하는 저농도 산가스 제거를 위한 packed-bed를 이용하여 제거효율을 측정하였다. 스크러버 내의 세정수의 pH가 8.3-10.3으로 증가함에 따라 선형적으로 제거효율이 증가함을 보였고, 포그노즐을 사용하여 액적의 사이즈를 줄이면 제거효율이 개선함을 관찰하고, 양이온 계면활성제와 음이온 계면활성제를 사용하여 저농도 산가스의 제거효율 향상을 보였다.

본 연구에서는 현재 반도체 공정 배기라인의 습식 세정기의 축소모형을 제작 설치하여 배기가스 내 HF 제거효율 개선 실험을 실시하였다. HF 배출 농도인 2-3 ppm의 저농도를 극저농도로 처리하기 위해서 계면활성제, 자화수, 일류체, 그리고 이류체 미세액적 노즐 적용의 HF 제거효율에의 영향을 고찰하고, 제거효율을 최대화하는 인자의 조합을 찾았다.

이전 연구자들은 가스 제거 효율을 알아보기 위하여 실험 데이터를 단순한 입구농도와 출구농도의 차이를 계산하여 효율을 평가하였다. 하지만 실험의 조건상 Chein Hun<sup>(2,9)</sup>, 한방우 등<sup>(3)</sup>의 여러 연구자들은 저농도의 입구농도를 세밀하게 조절하지 못하였다. 유해가스 제거 효율은 입구농도의 영향을 크게 받는 것으로 고찰되어 단순한 분산분석을 이용하여 제거효율을 평가하면 문제가 있음을 확인하였다. Gerard와 van Breukelen<sup>(10)</sup>은 독립변수에 의해 종속변수가 영향을 받는 실험의 데이터를 분석할 경우 공변량분석(ANCOVA, Analysis of Covariation)을 사용해야함을 보고하였다. 본 실험에서는 입구농도의 영향을 배제하고 순수한 실험의 조건의 변화에 따른 제거효율을 평가하기 위하여 공변량분석을 사용하여, 입구농도의 효과를 배제한 인자효과를 효과적으로 구분하여 분석할 수 있었다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

본 실험의 개략도를 Fig. 1에 보였다. 공기가 10 m/s로 유입되는 세정기 입구 덕트 내, 희석한 HF 수용액을 버블링을 이용하여 공급한다. 습식세정기 내의 세정수 유량은 9.5 LPM으로 설정하여 실험 조건인 액기비 2 l/m<sup>3</sup>로 설정하였다. HF 제거효율 측정을 위해 습식세정기 입출구에 1 LPM 유량으로 진공펌프를 이용하여 50분간 샘플링하여, 임핀저 2단에 각 50 ml씩 총 100 ml 증류수로 HF 가스를 흡수시켜 이온-크로마토그래피(이후 IC.) 분석을 실시하였다. 습식세정기 내부 세정수는 NaOH를 사용하여 pH 11로 맞추었고, 측정을 위해서 pH Meter (Orion 3-Star pH Meter)를 사용하였다. 일류체/이류체 분사 효과를 고찰하기 위해서 습식세정기 입구 전 1.5 m지점의 덕트에 일류체, 이류체 노즐을 설치하였다. 일류체 노즐의 공급압 및 유량은 4 기압, 19 LPH, 이류체 노즐의 유량은 액체 측 공급압 및 유량은 4 기압, 19 LPH, 기체 측은 5 기압, 60 LPM을 사용하였다. 각 분무노즐의 분무입경 측정은 한국기계연구원에 의뢰하여 측정하였으며, 각 노즐의 SMD는 해당분무조건에서 단상분무노즐은 105  $\mu\text{m}$ , 이류체노즐은 55  $\mu\text{m}$ 인 것으로 측정되었다. 계면활성제 CTAB(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide) 실험을 위한 계면활성제의 농도는  $0.1\text{-}50 \times 10^{-6}$  mol/L 사이를 변화하며 실험을 실시하였다. 자화수 실험을 위해서 자기력의 크기가 6500 가우스 이상 되는 자화수기를

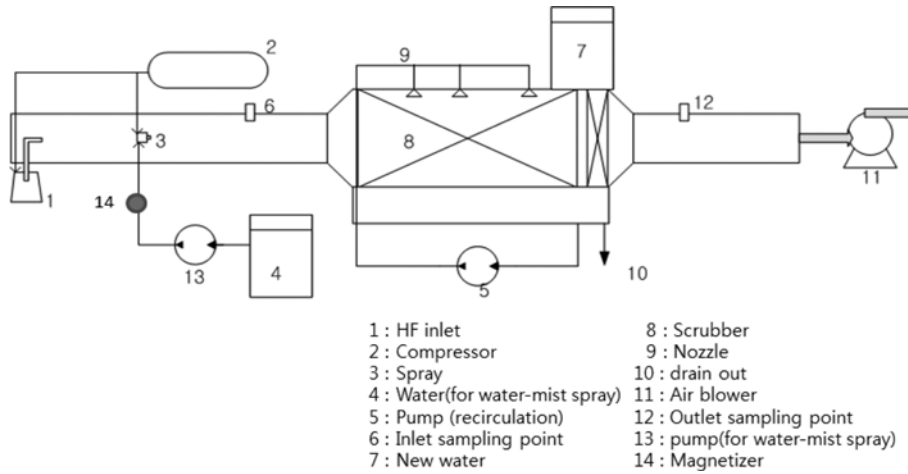


Fig. 1 Schematics of the test rig

습식세정기 세정수 공급라인에 설치하여 사용하였다. 스크러버 내부의 패킹크기는 1.5 inch를 사용하였다. 실험에서 샘플링한 HF의 농도는 I.C.을 사용하여 정확한 입구농도와 출구농도를 측정하였다. 습식 세정장치 효율을 측정하기 위해서 아래의 식(1)을 사용하였다.

$$\eta = \frac{([HF]_{in} - [HF]_{out})}{[HF]_{in}} \quad (1)$$

식에서  $\eta$ 는제거효율,  $[HF]$ 는 HF농도를, in과 out은 각각 입구와 출구를 나타낸다.

### 2.2 공변량 분석

제거효율 측정 시, 입구에서의 HF 농도를 정확하게 조절하지 못하면 다른 제어인자의 효과뿐만 아니라 입구농도변화에 의한 제거효율에의 영향이 혼재되어 실제 제어인자에 의한 효과를 검출하기 어려워진다(3.1절 참조). 이 때 공변량분석을 이용하면 입구농도에 의한 영향과 제어인자에 의한 영향을 나누어 입구농도에 의한 효과는 1차식의 기울기로, 제어인자 효과는 그 절편으로 나타나, 제어인자에 의한 효과를 쉽게 검출, 비교할 수 있다. 공변량분석은 상용 통계 소프트웨어인 Minitab 16을 이용하여 수행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 입구농도의 제거효율에의 효과

다양한 제어인자(계면활성제, 자화수 처리, 미세액적

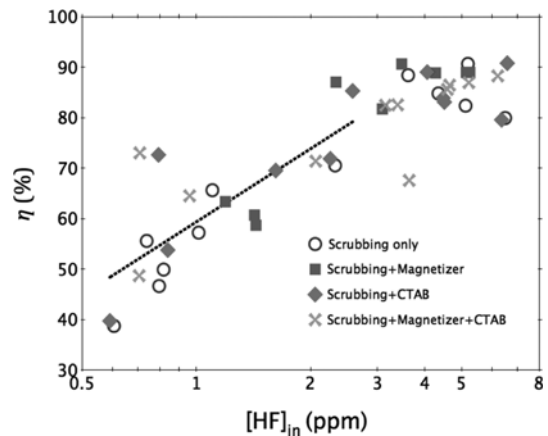


Fig. 2. Effect of inlet HF concentration on the removal efficiency

분사)의 습식세정기의 HF제거 효율에의 영향을 1차 실험을 통하여 고찰하여 Fig. 2에 도시하였다. 1차 실험은 실험 후 HF 수용액 버블링 유닛의 문제가 발견되어 넓은 HF 농도구간에서의 처리효율을 파악하는 자료로만 사용되었다. 고농도(3 ppm 이상)의 조건에서는 80-90%의 HF제거 효율을 나타내지만 입구 HF농도의 농도가 감소함에 따라 HF제거 효율이 크게 저감되고 있음을 알 수 있다. 그림에서는 제어인자의 효과가 입구농도의 효과에 비하여 작아 구분할 수 없는 것으로 보인다.

### 3.2 공변량분석을 통한 유의한 제어인자 결정

버블러를 개선하여 낮은 영역의 HF 입구농도를 지속

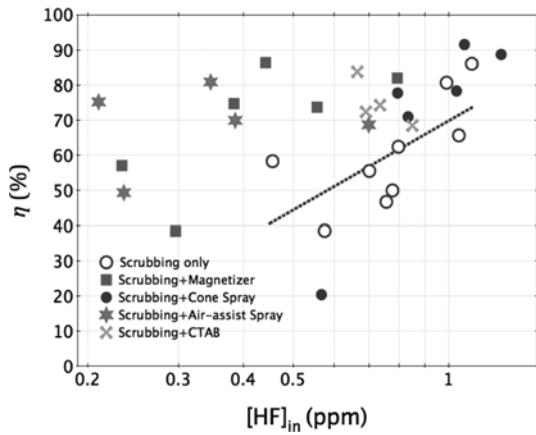


Fig. 3. Experimental raw data showing the impact of control factors

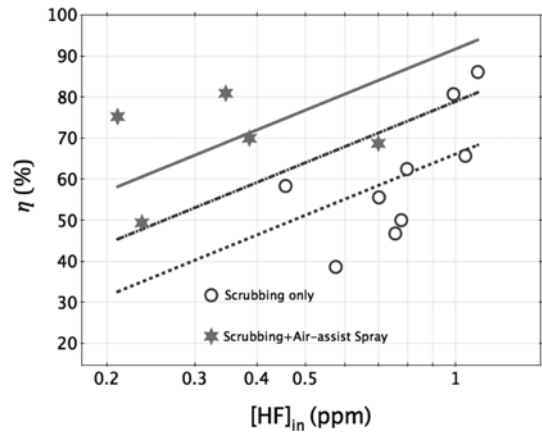


Fig. 5. Comparison of the air-assist nozzle spray case with baseline case

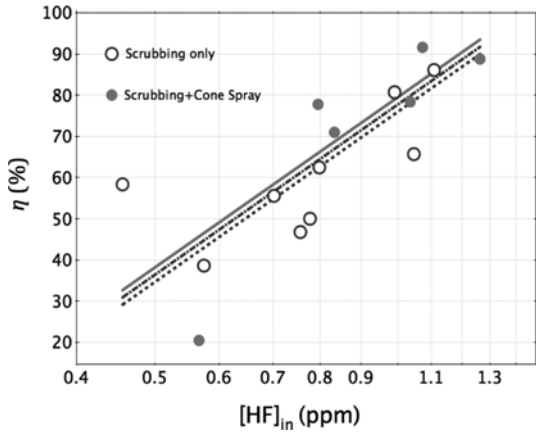


Fig. 4. Comparison of the full-cone nozzle spray case with baseline case

적으로 공급하게 하면서 각 제어인자의 효과를 파악하기 위해 2차 실험을 실행하였으며, 그 데이터를 Fig. 3에 나타냈다. 1차실험과 마찬가지로 HF 입구농도가 높을수록 처리효율이 높은 경향을 보여준다.

공변량분석을 통하여 세정기만을 사용한 대조군의 경

우와 세정기와 일류체 분무노즐을 사용하여 처리한 경우를 비교한 예를 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 일점쇄선은 그림 내 모든 데이터를 이용한 입구농도효과를 나타내며, 점선은 세정기만 사용한 경우, 실선은 세정기와 일류체분사를 동시에 적용한 경우를 나타낸다. 두 처리 조건 모두 입구농도에 따라 같은 변화를 보이지만 그 절편값이 달라 일류체 노즐을 사용한 경우 약간의 처리 효율 증가가 있는 것으로 보인다. 하지만, 데이터 산포를 고려한 통계적 해석결과 두 처리조건에는 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 일류체 노즐을 사용한 경우와 대조군을 공변량분석을 이용하여 비교한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 일점쇄선은 모든 데이터를 고려한 HF 가스의 입구농도효과를 나타내며 실선과 점선은 각각 일류체 분무를 적용한 경우와 대조군을 나타낸다. 일류체 분무를 적용한 처리군은 대조군에 비하여 처리효율이 높으며, 데이터의 산포를 고려하여도 그 효과가 통계적으로 유의미함을 공변량분석을 이용하여 확인하였다. 이 외 자화수처리 및 계면활성제 CTAB을 이용한 경우도 통계적으로 유의미한 처리효율 개선 결과를 보여주

Table 1 Results of ANCOVA analysis

Treatment	$\eta_{adj\_bast}$ (%)	$\eta_{adj\_treat}$ (%)	p-value	$\Delta\eta$ (%)
Magnetizer	52.7	80.9	0.007	27.2
Full-cone nozzle spray	60.8	64.3	0.683	3.5
Air-assist nozzle spray	54.3	79.9	0.024	25.6
Surfactant CTAB	59.9	76.0	0.042	16.1

었다.

공변량분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 표의 각 열은 처리방법, 공변량분석 시 대조군의 평균처리효율, 처리군의 평균 처리효율, p-value, 처리효율 개선치를 나타낸다. 여기서 대조군과 처리군의 평균 처리효율은 앞서 그림의 직선들의 중앙점에서의 값을 의미하며 그 중앙점 차이가 처리효율 개선치가 된다. 통계적인 유의성을 판단하는 기준이 되는 p-value는 그 값이 0.05 보다 작으면 95% 신뢰수준에서 의미가 있는 차이로 해석한다. 표에서의 값 중 자화수와 이류체 분무, 계면활성제 세정수 내 투입은 유의미한 처리효율 차이를 나타내지만 일류체 분무는 통계적으로 의미가 없음을 파악할 수 있다.

공변량분석을 사용함으로써 HF 입구농도의 효과를 배제하고 원하는 제어인자의 효과를 통계적으로 분석해 낼 수 있음을 볼 수 있다.

앞서의 공변량분석은 설명을 위하여 각 처리군과 대조군을 비교한 경우의 결과만을 보였다. 따라서, 공

변량분석에 따라 대조군의 처리효율이 소폭변화하며 상대적인 차이만을 나타내었다. 전체 실험데이터를 모두 고려하여 공변량분석을 한 결과를 Fig. 6과 7에 나타내었다. Fig. 6에서 직선들은 공변량분석 결과에 따른 각 처리조건의 처리효율을 나타낸다. 입구농도 효과를 모든 데이터로부터 산정하여 모든 직선의 기울기가 다섯가지 경우에 대하여 같은 것을 관찰할 수 있다. 각 처리조건에 따라 절편값이 달라져, 처리조건별 영향을 쉽게 파악할 수 있다. Fig. 7에 공변량분석으로부터 얻은 각 처리조건에 따른 비교결과를 보여 준다. 각 기호는 전체 데이터가 존재하는 중심점에서의 처리효율을 나타내며, 오차막대는 95% 신뢰수준으로 데이터가 분포할 수 있는 범위를 도시하였다. 2 샘플 t-test를 통하여 세정수만 사용하는 경우와 일류체 분무를 사용하는 경우는 유의한 차이가 없으며, 그 외 세가지의 처리조건은 유의한 차이를 보이고 있음을 확인하였다.

### 3.3 그 외 효율향상을 위한 실험결과

앞서의 분석결과를 반영하여 이류체 분무를 실시하며 추가적인 처리효율 향상을 찾기위해 다양한 방법으로 이류체 노즐 및 세정기로 공급되는 용수에 계면활성제의 농도와 종류를 바꾸어가며 HF 가스 처리실험을 실시하였다. 세정수에 양이온 계면활성제 CTAB를 공급한 경우보다 세정수는 계면활성제를 공급하지 않으면서 이류체 노즐에 공급되는 용수에 음이온 계면활성제 SLS(Sodium laureth sulfate)를 투입하는 것이 더욱 효과적임을 확인하였다. Fig. 8에 공변량분석 결과를 도시하였으며, 2샘플 t-test를 통하여 두 처리 데이터 간에는 유

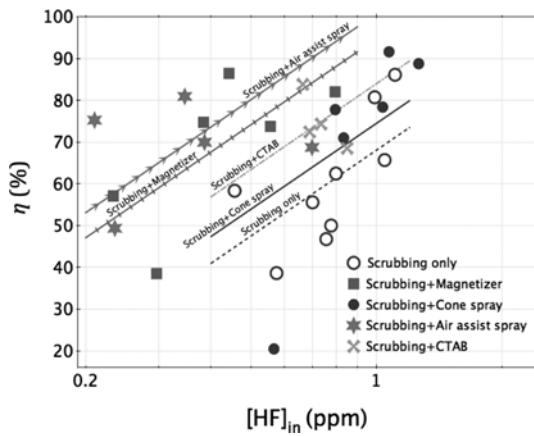


Fig. 6 All data ANCOVA analysis

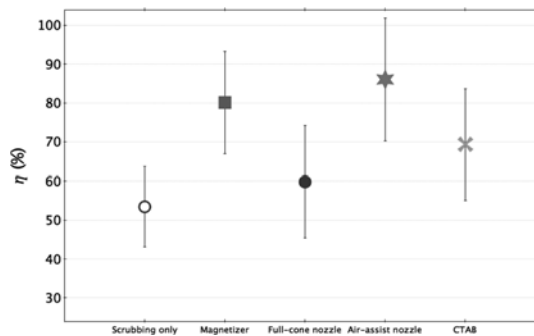


Fig. 7 Confidence interval of data

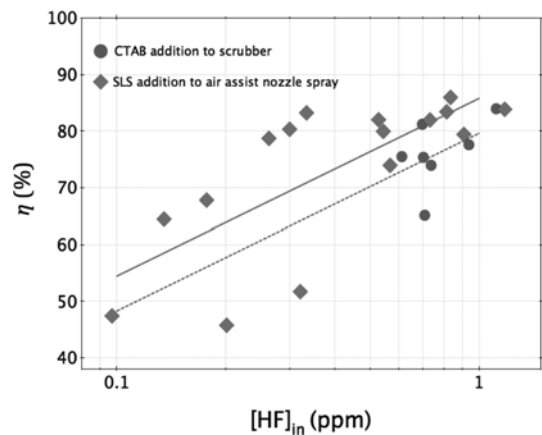


Fig. 8. Effect of the surfactant addition

의한 차이가 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

지속적으로 강화되고 있는 대기환경보전법에 대응하기 위해 반도체 공정에서 많이 사용되고 있는 HF 가스 처리를 위하여, 자화수 처리, 일류체 및 이류체 분무, 계면활성제 첨가를 통한 처리효율 개선효과를 공변량분석 통계기법을 사용하여 분석하였다.

공변량분석법을 이용하면 실제 정확하게 제어되어야 하지만 제어가 어려운 산가스 유입농도의 산가스 처리 효율에의 영향과 이 외 제어인자들의 영향을 효과적으로 분리하여 분석할 수 있음을 확인하였다. 향후 배기가스 처리기법 개발을 위한 실험 진행 시 공변량분석법을 사용하면 기존의 데이터 분석법에 비하여 실험데이터 분석을 통해 더 많은 정보를 획득할 수 있을 것으로 기대된다.

공기보조 이류체분사 노즐을 이용하여 작은 액적을 분무하는 것이 산가스를 제거하는데 매우 효과적인 방법임을 실험적으로 확인하였다. 자화수 발생장치도 통계적으로 유의하게 제거효율 향상에 도움을 준다는 것을 관찰하였다. 계면활성제 첨가도 산가스 제거효율 향상에 도움을 주며 특히 이류체 분사 시 음이온 계면활성제 SLS를 공급한 경우 산가스 제거효율이 유의하게 개선되는 것을 확인하였다.

#### 참고문헌

- (1) 대기환경보전법, 법률 제11445호, 환경부.
- (2) H. Chein, S. G. Aggarwal and H. Wu, "Efficient con-

trol system for low-concentration inorganic gases from a process vent stream : Application of surfactants in spray and packed columns," *Environmental Science & Technology. Technol.*, Vol. 38, No. 21, pp. 5766-5772.

- (3) 한방우, 김학준, 김용진, 한경수, "충진제의 종류에 따른 습식 스크러버의 가스상 물질 제거특성", 한국대기환경학회지, 23권, 6호, pp. 744-751.
- (4) E. Smet, P. Lens and H. Van Langenhove, "Treatment of waste gases contaminated with odorous sulfur compound," *Critical Review in Environmental Science and Technology*, Vol. 28, No. 1, pp. 89-117.
- (5) 유성연, 송 준, 권화길, 김광영, "분무형 공기정화시스템의 가스제거성능에 관한 연구", 대한설비공학회 2001 동계학술발표회 논문집 pp. 622-627.
- (6) 박영규, 김정인, "습식세정탑 내 악취가스 제거를 위한 복합흡수제의 효율 특성", *공업화학*, 22권, 1호, pp. 48-55.
- (7) 이승일, 조기철, 신찬기, "배가스 중 NOx 및 SOx 제거용 자성유체 스크러버의 개발", *환경관리학회지*, 5권, 2호, pp. 429-436.
- (8) 신찬기, 권명희, 전중수, 신대윤, "활성탄 사용에 따른 습식세정시설에서의 대기오염물질 제거효율 평가", *대한위생학회지*, 18권, 2호, pp. 87-93.
- (9) H. Chein, S. Aggarwal, H. Wu, T. Chen and C. Huang, "Field Enhancements of Packed-bed Performance for low-concentration Acidic and Basic-Waste Gases from Semiconductor manufacturing Process", *J. Air & Waste Mange. Assoc.* Vol. 55, pp. 647-657.
- (10) J. P. Gerard and G. J. van Breukelen, "ANCOVA versus change from baseline had more power in randomized studies and more bias in nonrandomized studies", *Journal of Clinical Epidemiology*, Vol. 59, pp. 920-925.