

KRISS/TR--2018-039

TDS 기반 수소 측정가이드

Hydrogen measurement guide using TDS

2018. 11

한국표준과학연구원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다.

또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정 될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력센터로 연락 주시기 바랍니다.

전화번호: (042) 868-5781

측정가이드 제·개정 이력

개정 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2018.11.30	최초 제정	한 국 표 준 과 학 연 구 원	임종연
최종 제·개정 심의위원			포 항 가 속 기 연 구 소 국 가 핵 용 합 연 구 소 (주) 아 이 브 이 티 에 드 워 드 코 리 아 군 산 대 학 교	박종도 유인근 조용대 주장현 주정훈

※ 심의위원 명단은 '가나다' 순서임.

목 차

개 요	1
1. 적용범위	2
2. 인용규격	2
3. 용어의 정의	3
3.1 기체방출 (Outgassing)	3
3.2 기체방출률 (Outgassing Rate)	3
3.3 기체방출량 (Evolved Gas Quantity)	3
3.4 표준시료 (Standard Reference Material)	3
4. 수소 정량의 정의	3
5. 요구 사항	5
6. 장치	5
7. 측정절차	6
7.1 TDS System의 교정	6
7.2 시편장착	7
7.3 실험조건 설정	7
7.4 측정	7
7.5 데이터 제시	8
8. 수소 정량의 결정	9
9. 시험의 정확도와 안정성	9
9.1 온도	9
9.2 단위 변환	9
9.3 측정불확도	10
10. 시험 보고서	11
10.1 시험결과의 기록방법	11
10.2 시료의 표시	12
10.3 수소 정량의 보고	12
부속서 A (참고) 시험성적서 예시	13
해설서	14
참고문헌	15

Thermal Desorption Spectroscopy 기반 수소 측정가이드

Hydrogen measurement guide using TDS

서 문

이 측정가이드는 Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)를 이용하여 온도변화에 따라 시편에서 방출되는 수소의 기체방출을 정량 측정하기 위한 것이다. TDS 기법은 비접촉식/접촉식 열원을 사용하여 시료의 온도를 올릴 때 방출되는 기체를 정량 측정하여 국제적인 소급성을 가지는 값을 결정하는 방법이다.

개 요

금속은 피클링 (pickling) 또는 전해연마(electro-polishing)와 같은 제조과정을 거칠 때 금속 소재 내부에 수소가 쌓이며 이 금속의 임계 수소 농도에 도달하면 메짐(취성 파괴)이 발생한다 (그림 1). (bulk H_2 phase \Rightarrow adsorption \Rightarrow dissociation \Rightarrow absorption \Rightarrow solid state diffusion \Rightarrow embrittlement) 이러한 메짐성(취성 파괴 현상)은 여러 소재, 재료 분야에서 매우 골치 아픈 존재로서 각인되고 있으며, 큰 기계나 구조물이 파괴되는 등 심각한 사고의 원인이 되기도 한다. 또한 반도체, 디스플레이 등 첨단산업 분야 역시 비슷한 문제점에 봉착하고 있는데, negative-bias-temperature instability, unintentional carrier doping, reduction of ferroelectric capacitor 등을 유발시키는 제어하기 힘든 주 오염원으로서 인식되고 있다.

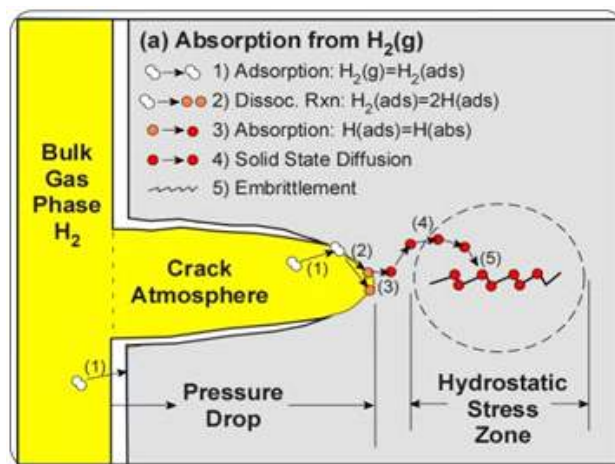


그림 1. Hydrogen embrittlement scheme

이러한 문제점을 해결하기 위한 전제 조건으로서 수소의 정량적인 측정값을 확보하기 위한 노력이 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry), RNRA(Resonance Nuclear

Reaction Analysis), TDS 등의 기법을 사용하여 진행되고 있다. 다만 SIMS, RNRA의 경우 수소 측정의 한계($\sim 10^{18}$ atoms/cm³), 표면분석을 위한 beam spot의 크기에 제한되고 있는 관계로 현재 TDS system을 이용하여 수소를 측정하는 것이 최상의 방법으로서 인식되고 있다. 최근의 TDS 분석을 통한 수소 측정은 10^{17} atoms/cm³ 이하 영역까지도 가능한 수준에 도달하고 있다.

소재개발에서 실질적으로 방출되는 수소의 정량 값, desorption energy 등에 대한 비파괴적 측정 및 진단은 quality control 측면에서 소재개발의 매우 중요한 사전 필요충분조건으로서 인지되고 있다. TDS 기법을 이용하여 수소의 정량 측정 및 진단을 요구하는 이용자들에게 수소 정량 측정법의 측정소급성 확립을 통한 표준절차 개발은 대단히 유익하고 시급한 특성을 가지고 있다고 볼 수 있다.

이 절차는 두 성향의 수소 분포(reversible and irreversible hydrogen in surfaces and bulks)를 측정하는 방법을 포함하고 있으며, 직경 25 mm 혹은 300 mm 정도의 평평한 시편의 측정에 제한되어 있다. 측정 온도의 경우 TDS 장치 및 heater의 기술적인 제한에 의하여 상온에서 약 1000도까지의 영역에서의 측정을 진행할 수 있다. 최근 우리나라뿐만 아니라 외국에서의 국경 없는 첨단산업의 무한한 경쟁으로 인하여 수소 측정의 중요성이 부가되고 있는 단계에 있다.

이 절차서는 국내 진공 및 소재 분석분야 전문가들의 기술적 자문을 거쳐 개발되었으므로, 향후 국제규격의 제정에 기초로 활용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.

1. 적용범위

이 가이드는 기체와 표면의 상호작용을 연구하는데 사용되며, 시료를 가열할 때 발생하는 탈리 수소를 측정하여 시간 또는 온도에 대한 기체방출(outgassing) 특성이나 표면 상태를 기술하는데 이용되며, 또한 반도체, 디스플레이, 금속 소재 등의 열탈리 평가에 적용될 수 있다.

2. 인용규격

이 측정가이드에 나타내는 절차는 아래의 규격을 참조하고 있다. 유효기간이 명기된 규격은 그 기간에만 적용하며, 유효기간이 명기되지 않은 규격은 가장 최신판 규격을 적용한다.

AVS 002, Recommended practices for measuring and reporting outgassing data

KS A 3018, 진공용어 (진공계 및 관련용어)

KRISS-98-096-SP, KRISS 측정불확도 표현 지침 (KRISS Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)

ISO 21360, Vacuum Technology - Standard methods for measuring vacuum pump performance - General description

ASTM F1113-87:2017, Standard Test Method for Electrochemical Measurement of

3. 용어의 정의

이 규격에서 사용하는 기체방출 관련 용어는 인용표준 및 아래의 정의를 따른다. 명확한 정의가 없는 “합계(total)” 및 “평균(average)” 같은 모호한 용어는 사용하지 않는 것을 원칙으로 한다.

3.1. 기체방출 (Outgassing) 진공상태에서 고체 혹은 액체로부터의 기체 방출

- 기체방출 선속 (Outgassing flux): 진공배기 이후 특정한 시간에서 고체 혹은 액체 표면의 단위 시간 당 기체의 양 [mbar.L/s]
- 탈기체 (Degassing): 진공상태에서 의도적인 분자, 전자, 이온, 광자 충격 혹은 열에 의한 고체 혹은 기체로부터 기체의 제거
- 탈리 (Desorption): 고체 혹은 액체 표에서 분자, 전자, 이온, 광자 충격 혹은 열에너지에 의해 흡착된 원자, 분자의 방출

3.2. 기체방출률 (Outgassing Rate)

진공상태에서 고체 혹은 액체의 단위시간, 단위 면적(혹은 질량) 당 방출되는 기체의 양 [mbar.L/(g.s) 혹은 mbar.L/(cm².s)]

- 표면적 (geometric surface area): 표면 거칠기, 기계 연마, 혹은 기공에 대한 보정이 없는 상태의 가시적인 측정면적
- 측정기체방출률 (measured (혹은 net) outgassing rate): 실지 측정된 기체방출률에서 재흡착 등 측정 시 발생하는 문제를 제거한 순수 기체방출률

3.3. 기체방출량 (Evolved Gas Quantity)

각각 정의되는 두 개의 시간 차이 동안 방출되는 기체의 양

3.4. 표준시료 (Standard Reference Material, SRM)

수소 등 방출되는 가스의 정량값을 측정하는 장치를 교정하는데 기준이 되는 표준물질이며 특정 측정값에 대한 정확도를 확인

4. 수소 정량의 정의

그림 2의 경우와 같이 기 프로그램된 시편의 승온에 따라 방출되는 수소의 TDS spectrum은 그림 3에서 볼 수 있는 것처럼 정형적으로 단일 peak 형태 혹은 복합 peak 형태를 나타내고 있다.

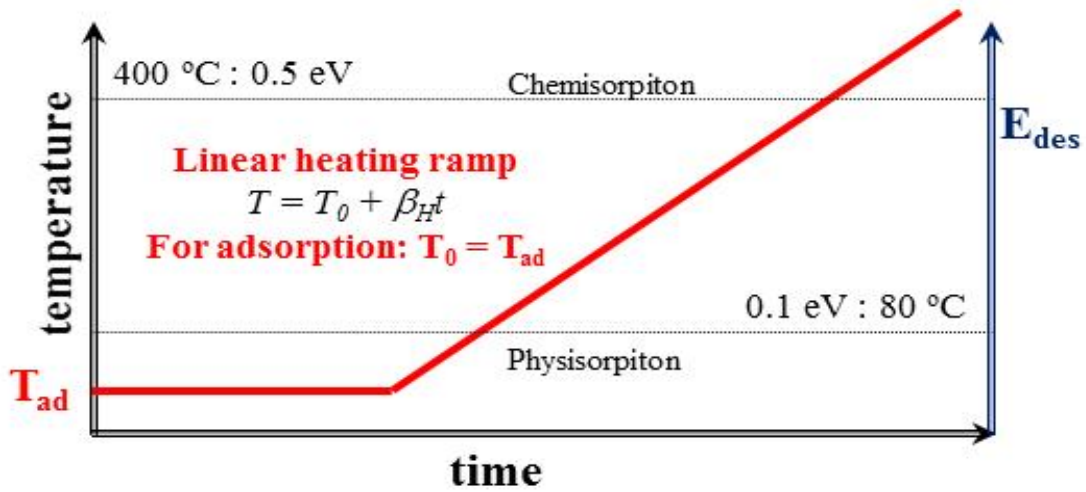


그림 2. TDS 장치에서의 시료의 시간에 따른 승온 그래프

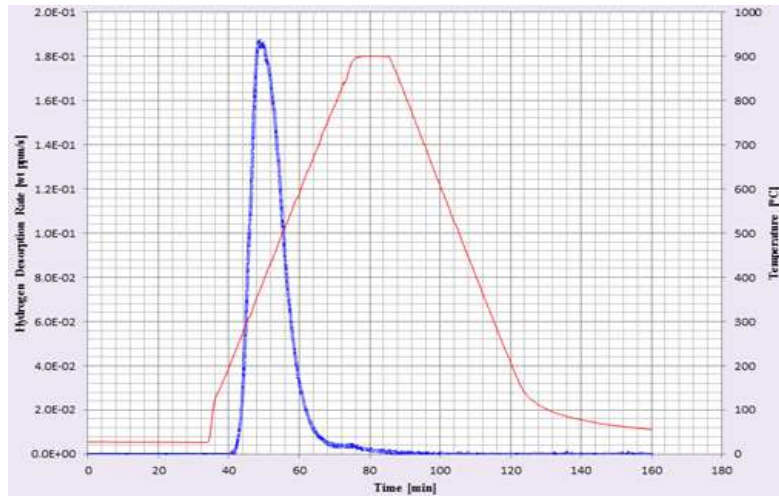


그림 3. Hydrogen spectrum taken from a TDS experiment

이 가이드에서 정의하는 수소의 정량적인 수치는 상기 그래프 곡선의 방출 시작시간(혹은 온도)부터 종료시간(온도) 동안에 해당하는 면적에 비례한다고 정의할 수 있다. 기체방출률을 표시하는 SI 단위로서 Pa.m/s 혹은 mbar.L/(cm².s)을 주로 사용하고 있으며, 적용되는 시료, 해석의 기준에 따라 molecules/s 내지는 mol/s, mg/(kg.s), wt ppm/s 등으로도 표시할 수 있다.

Spectrum의 peak에 해당하는 온도(T_p)는 수소의 desorption energy에 직접적인 연관성을 가지고 있으며, 전형적인 Arrhenius form 형태에서 유추된 아래의 수식 (1)과 같다.

$$k_{des} = A \cdot \exp(-E_a^{des}/RT) \Rightarrow \frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_d}{R} \quad (1)$$

5. 요구 사항

기체방출률 측정 시 사용되는 pressure gauge와 thermocouple은 측정 이전에 교정을 하여야 한다. 질소와 같은 특정 기체에 대한 gauge 교정이 수행되는 경우 반드시 질소동등기체방출률 (equivalent nitrogen outgassing rate)로 표시하여야 한다. 온도 측정의 경우 측정상태에 대한 정보가 수반되어야 하며, 시료 온도 혹은 기체방출 데이터에 영향을 줄 수 있는 요인은 필수적으로 기술되어야 한다.

이 가이드에서의 수소정량은 사중극질량분석기 (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS)를 장착한 TDS 장치를 이용하여 측정해야 한다. 이러한 분석 장치의 측정소급성 및 정확도를 확립하기 위하여 SRM과 같은 불확도를 확보하고 있는 표준물질을 이용하여 교정을 실시하여야 하며, 현 단계에서의 수소정량 측정의 소급성은 NIST(National Institute of Standards and Technology)에서 공급하는 SRM을 이용하여 확보하여야 한다. 다만 plate, rod 등 형상에 따라 온도 측정 부위에 따른 정량 스펙트럼의 변수가 많이 발생할 수 있으므로 반드시 이차적인 측정을 통하여 수소의 잔류 정도를 확인하여야 한다.

이 규격의 사용자들은 장치가동에 앞서 적절한 안전과 유의사항에 대한 교육을 수료 후 규제 제한의 적용성을 결정해야 할 책임이 있다. 상세한 주의사항들에 대해서는 아래에 명시하였다.

이러한 정밀작업에는 많은 위험 및 측정오차를 유발시키거나 가중시킬 수 있는 여러 가지 변수가 내재되어 있다고 볼 수 있다. 고온 상태를 유지하기 위한 power supply, 장치 냉각을 위한 cooling system, 민감한 측정을 위한 measurement instrument, 시편 운반용기 등에 대한 안전사항들도 준수되고 있는지를 상시점검 및 확인하여야 한다.

6. 장치

이 가이드에서 적용되고 있는 TDS 시험장치는 그림 4와 같이 크게 loadlock chamber, main chamber, orifice chamber 등으로 구성되어 있다.

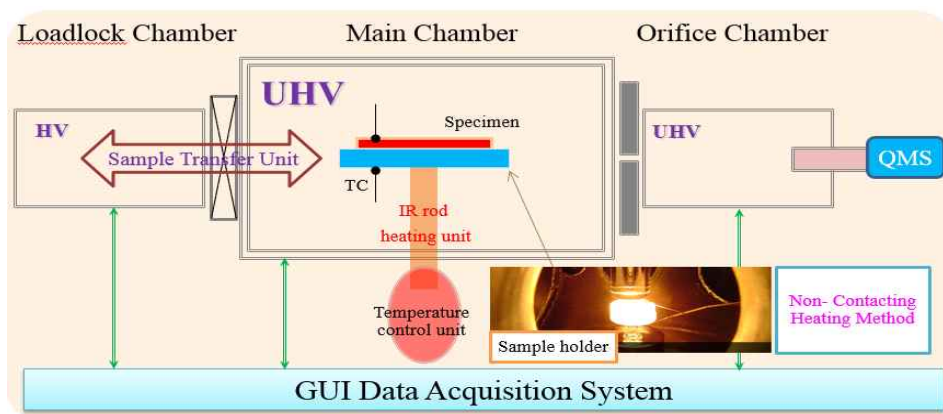


그림 4. TDS system with a non-contacting heating unit

각 부위의 기능적인 세부 사항은 아래와 같다.

(a) loadlock chamber: 시편 준비, HV(High Vacuum) - main chamber에서의 측정을 위한 시편 준비, 측정 시간 단축 및 오염 최소화를 위한 monitoring

(b) main chamber: 승온, UHV(Ultra High Vacuum) - IR(Infrared Ray) heater unit 및 TC(Thermo-Couple) 장착, quartz 시편 holder, QMS 장착 (option)

(c) orifice chamber: 질량분석, UHV - equivalent N₂ outgassing 측정용 orifice, QMS 장착, 고가의 QMS를 보호하기 위한 semi-remote 진단 목적

시편은 온도 전달을 최소화하기 위해 적절한 구조로 특수 설계 제작되고, TC hole을 포함하고 있는 quartz holder 위에 장착한다. 시편은 승온 측정 시 변형을 고려하여 최소한의 gap을 유지하면서 움직이지 않게 holder 위에 고정한다. IR heater는 PID(Proportional-Integral-Derivative) 제어부를 포함하여 사용자가 원하는 승온, 냉각 logic을 프로그램할 수 있는 기능을 필수적으로 가지고 있어야 한다.

DAQ(Data Acquisition)는 온도, 압력, M/z, ion current 등 TDS 장치의 모든 진단변수를 실시간으로 측정 수행할 수 있어야 하며, 또한 수소의 정량적인 분석 spectrum(시간 혹은 온도 대비)을 동시에 표현할 수 있어야 한다. 모든 데이터는 Excel cvs format으로 저장되면서 상시적으로 접근 가능한 수준에 있어야 한다.

7. 측정절차

7.1 TDS System의 교정

7.1.1 Throughput method를 사용하여 measured outgassing rate를 측정하는 경우 orifice chamber 및 main chamber의 배기계통에 의한 장치의 calibration factor를 사전에 확보하여야 한다. Pressure gauge, TC 등은 사전에 교정된 것을 사용하여야 하며, 여의치 않을 경우 제시되는 불확도 수준을 확인하여 시편측정을 진행하여야 한다. Pressure gauge의 교정은 ISO 17025의 요건에 따라 제정된 한국표준과학연구원 C-09-1-0040-2012 절차서의 내용대로 주기적인 교정을 실시하여 측정의 정확성을 유지한다. QMS 등 민감한 측정 장치의 경우 calibration gas를 사용하여 주기적인 sensitivity를 확인하여야 한다. 승온 시 IR heater의 승온률에 따른 설계값과 실제 측정되는 온도값과의 오차 범위를 사전에 확보해 두어야 한다.

7.1.2 수소의 정량 측정을 위하여 사전에 NIST SRM의 수소 함유량 및 불확도를 확보하여야 한다. IR heater를 이용하여 SRM의 승온에 따른 수소의 evolved gas quantity를 측정 분석하여 수소에 대한 calibration factor를 주기적으로 선정하여야 한다. Gauge, TC, QMS 등에 대한 교정은 7.1.1의 기준을 따른다.

7.2 시편장착

시편의 크기는 사용하는 TDS system에 따라 최대 직경 25 mm 혹은 300 mm으로 제한한다. 시편은 loadlock chamber에서 시료의 transfer manipulator 위에 설치된 쿼츠 홀더 위에 고정시킨 후 직경 25 mm TDS system인 경우 5×10^{-5} mbar, 직경 300 mm TDS인 경우 5×10^{-2} mbar 이하로 충분히 배기한다. Loadlock chamber의 주 목적인 main chamber로의 불순물 유입을 최소화하기 위하여 주기적인 QMS 측정을 수행하면서 모든 기체의 잔류 상태를 상시적으로 파악할 수 있도록 데이터베이스에 저장한다. 시편의 위치 확인 및 이송에 영향을 주지 않는 것을 확인하기 위하여 viewport를 통하여 이들의 이동 경로 및 이송 상태를 미리 monitoring한다.

7.3 실험조건 설정

사전에 제공된 시편의 무게, 승온율, 최고 도달온도, calibration factor 등 DAQ 상의 기본 측정 변수를 입력한다. 또한 QMS 제작사에 따라 emission current, SEM(Secondary Electron Multiplier) voltage, resolution, scan speed, electron energy 등 설정값에 대한 변수가 상시 존재할 수 있으므로 주기적인 자체 spectrum 확보에 따른 calibration 및 sensitivity 확인을 하여야 한다.

시편 제공 시 측정하고자 하는 mass-to-charge ratio가 제공 안 되는 경우 Quadera 등 QMS 제작회사의 자체 프로그램을 활용하여 200 amu(Atomic Mass Unit) 까지의 analog scan spectrum을 50도, 100도 등 승온 영역별로 확보하여야 한다. 즉, H₂O, hydro-carbon 등 시료를 제외한 다양한 수소 발생원이 존재할 수 있으므로 수소 정량분석에 영향을 미칠 수 있는 dominant peak들을 DAQ 상에 입력하여 실지 분석 시 참고할 수 있도록 해야 한다.

순수 기체방출률(net outgassing rate) 측정을 위한 장치의 background spectrum을 기 제공된 측정 변수와 동일한 조건에서 확보한다. 측정 시 정확한 시간, 동일한 측정진공도, 승온율 등은 최종 측정데이터의 신뢰성에 영향을 줄 수 있으므로 최대한 정밀하게 제어할 수 있도록 해야 한다.

7.4 측정

Loadlock chamber에서 main chamber로 시료 이송 및 장착 후 초고진공 측정압력 영역까지 배기한다. Orifice chamber에서 약 30분에서 한 시간에 걸친 QMS 안정화 후 밸브를 연다. 진공도가 충분히 안정화 단계에 진입한 후 정해진 승온율에 따른 그림 5와 같이 main chamber에서 시료 가열을 시작한다. 이때 정확하게 동일한 조건에서 사전에 측정한 background 데이터를 DAQ 상에서 실지 측정 데이터와 동시에 확인하면서 순수 기체방출률(net outgassing rate)을 측정한다.

DAQ 상에서 추출되는 background 제거된 수소는 그림 6에서와 같이 시간 축 혹은 온도 축으로 spectrum으로 측정되면서 자동 표시된다. 수소 방출 시간 대비 정량값은 molecules/s, ions/s, mols/s 혹은 wt ppm/s 등으로 표시할 수 있으므로 시간 구간으로 적분하면 방출되는 수소의 양을 그림에서처럼 정확하게 진단할 수 있다.

측정 완료된 시료는 orifice chamber를 닫은 후 loadlock chamber로 이송한다. 이후 대기 vent 과정을 거친 후에 제공자의 초기 조건에 따라 보관 처리한다.

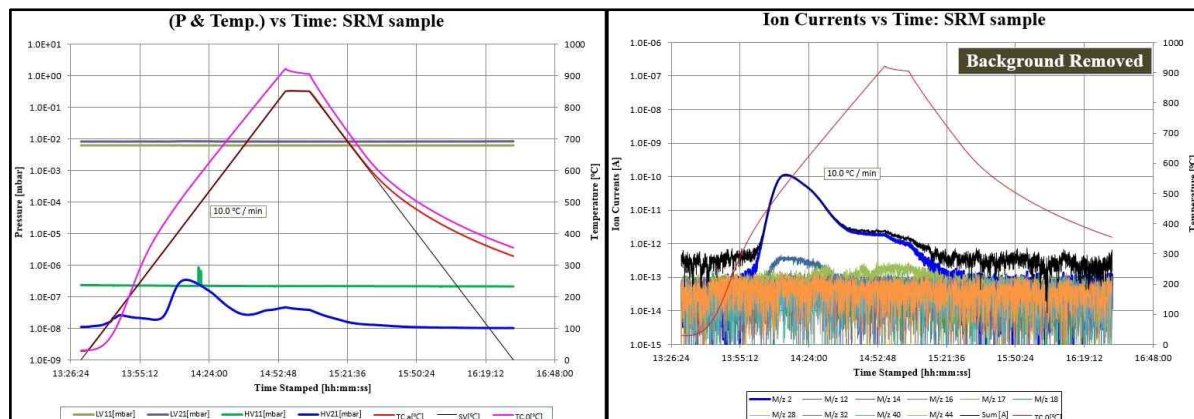


그림 5. 시료 승온에 따른 시간 대비 진공도, 이온 전류 spectrum

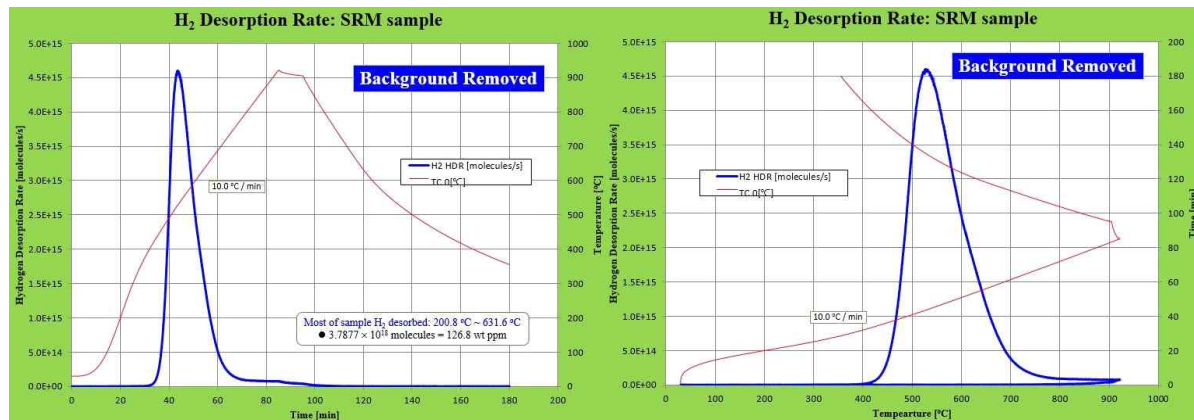


그림 6. 시료 승온에 따른 시간 및 온도 대비 수소 정량 spectrum

7.5 데이터 제시

기체방출 정보는 그래프, 표 혹은 복합형태의 조합으로 제시할 수 있다. 커브 피팅(curve fits)을 데이터에 적용하는 경우 정확도(R^2)를 표시하여야 한다. 데이터 정보 제시의 경우 시료, 장치, history 관련 정보 등 가능한 한 최종 분석에 필요한 모든 측정 변수를 제공하도록 해야 한다.

7.5.1 데이터의 그래프 표시

기체방출 정보(기체방출률 혹은 기체방출량)는 시간 축 혹은 온도 축으로 표시할 수 있다.

대부분의 경우 log-log 축을 선호하지만 경우에 따라서 log-linear, linear-linear 등의 축이 사용할 수 있다. 여러 개의 곡선을 동시에 하나의 그래프에 표시할 수 있지만 혼란을 피하기 위한 시각적 효과를 극대화할 수 있도록 해야 한다. 시료에 대한 그래프의 경우 배경에 대한 정보를 동시에 제공할 수 있도록 한다.

7.5.2. 데이터의 표 표시

기체방출 정보(기체방출률 혹은 기체방출량)는 표의 형태로 시간 축 혹은 온도 축으로 표시할 수 있다. 분석에 필요한 시료정보, 배기속도 등 물리적인 정보도 동시에 제공해야 한다. 시료에 대한 표의 경우도 그래프와 마찬가지로 배경에 대한 정보를 동시에 제공할 수 있도록 한다.

7.5.3. 시료

시료에 대한 정보, 즉, ID, 기하학적 형상, 질량, 이전 기록 등에 대한 전반적인 세부사항이 공급자에 의해 제공되어야 한다. 측정 수행 전에는 필수적으로 시료에 대한 history 정보가 기체방출의 분석을 위하여 제공되어야 한다. 측정 전 필수적인 history 정보는 age, storage conditions (temperature, time, humidity, environment), cleaning or chemical processing, handling and prior outgassing history 등을 포함하고 있다.

8. 수소 정량의 결정

온도 혹은 시간 구간에서의 수소 정량값을 확인하기 위하여 DAQ 상에서 background noise 제거 기능이 활성화되어야 하며, 또한 background 및 실측 수소 spectrum이 동시에 화면에 표시되면서 선택하는 온도 혹은 시간의 최소 세 군데 구간에서의 수소 정량값이 molecules/s, wt ppm/s, mol/s 등으로 실시간 분석 표시되어야 한다. 이때 사용되는 QMS는 주기적인 교정을 거쳐야 하며, TDS 장치는 매 6개월 혹은 유지보수를 거친 후 SRM을 이용하여 반드시 calibration factor를 재설정하여야 한다.

Quadera 등 QMS 자체 프로그램을 활용하여 최소 200 amu 전체 spectrum 상에서의 ion current 값을 본격적인 수소 분석 전에 확보하는 것을 권장한다. 즉, 특이한 hydro-carbon, H₂O 등 파생적인 수소 fragment의 요인을 탐지할 수 있어야 한다.

9. 시험의 정확도와 안정성

9.1 온도

온도는 ± 1.5 K의 정확도로 결정되어야 한다. (Thermocouple Type R, S 혹은 K)

9.2 단위 변환

SI (Systeme International System of Units) 단위의 사용을 기본적인 원칙으로 하며 필요 시 Torr, mbar, L (l), g, min, h 단위 등으로 변환하여 적용할 수 있다. 압력의 경우

Pa, 부피는 m³, 무게는 kg, 시간은 s 등이 국제적으로 선호되고 있다. 온도의 경우 Kelvin (K)으로 표시할 수 있지만 degree Celsius (°C)도 사용할 수 있다.

•압력 변환:

$$1 \text{ Pa} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$$

•기체방출률 변환:

$$1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{s}) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mbar}\cdot\text{L}/\text{cm}^2$$

•기체방출률 변환, pressure-volume units to molecules, or moles, per second per unit area:

$$1 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{s}) = 2.45 \times 10^{20} \text{ molecules}/(\text{m}^2\cdot\text{s}) = 4.068 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$$

$$1 \text{ mbar}\cdot\text{L}/\text{cm}^2 = 2.45 \times 10^{19} \text{ molecules}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}) = 4.068 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}) \text{ at } 296 \text{ K}$$

•기체의 분자량을 구하기 위한 이상기체방정식:

$$PV = nRT = Nk_B T$$

* n; number of moles, R; gas constant

$$R = 8.3144598 \text{ [J/(K}\cdot\text{mol)]}, \text{ relative standard uncertainty of } 5.7 \times 10^{-7}$$

* $R = N_A k_B$

N_A ; Avogadro constant, k_B (k); Boltzmann constant

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ [/mol]}$$

$$k_B \text{ (} k \text{)} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ [J/K = Pa}\cdot\text{m}^3/\text{K]}$$

* N; particle count

9.3 측정불확도

9.3.1 Uncertainty of Equivalent Nitrogen Outgassing Rate

TDS 장치를 이용한 기체방출률 측정의 합성 상대 표준불확도는 기체방출의 반복측정으로 비롯된 반복 측정불확도와 진공계이지 및 온도계가 갖고 있는 측정불확도 등에 기인하며, 한국표준과학연구원에서 발행한 “측정불확도 표현 지침(KRISS Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement : KRISS/SP - 2010 - 105)”에 따라 계산할 수 있다. 질소동등기체방출률 측정에 사용하는 진공계이지 및 온도 측정의 불확도 요인 등을 고려하고 아래 식 (2)을 사용하여 시험결과의 합성표준불확도를 산출한다.

$$u_c^2 = \sum_i c_i^2 u_i^2 \quad (2)$$

여기서 u_i 는 각 입력량의 표준불확도이고, 압력측정과 관련된 불확도의 감도계수(c_i)는 1이고 기체방출률 측정에 대한 불확도의 감도계수는 아래 식 (3)를 사용하여 산출한다.

$$Q = C(P_1 - P_2), C = K_1 \cdot A \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}, K_1 = \frac{1}{1 + L/d} \quad (3)$$

C는 오리피스의 컨덕턴스, A는 오리피스 면적, L은 오리피스의 두께, d는 오리피스 구멍의 직경, P1 및 P2는 두 진공용기의 압력, M은 분자질량, R은 이상기체상수이다.

상기 식에 대한 합성표준불확도는 아래의 수식 (4)로 정의할 수 있다.

$$u_Q = K_1 \cdot \sqrt{\frac{R}{2\pi M}} \cdot \sqrt{[\sqrt{T}(P_1 - P_2) \times u_A]^2 + [A \cdot \frac{1}{2\sqrt{T}} \cdot (P_1 - P_2) \times u_T]^2 + (A \cdot \sqrt{T} \times u_{P1})^2 + (A \cdot \sqrt{T} \times u_{P2})^2} \quad (4)$$

상대불확도(relative combined standard uncertainty)는 수식 (3)를 수식 (4)로 나누어서 아래의 식(5)와 같이 도출할 수 있다.

$$\frac{u_Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{u_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{u_T}{2T}\right)^2 + \left[\frac{u_{P1}}{P_1(1 - P_2/P_1)}\right]^2 + \left[\frac{u_{P2}}{P_2(1 - P_1/P_2)}\right]^2} \quad (5)$$

예를 들어서, 압력비 P1/P2 = 6.4, 면적 불확도 uA/A = 0.0001, 온도 불확도 uT/T = 0.0075, 압력 불확도 uP1/P1 = uP2/P2 = 0.15 (Pfeiffer PBR 260)인 경우, 질소동등기체 방출률의 상대불확도는 약 18.0 %로 산출할 수 있다.

9.3.2 Uncertainty of Hydrogen Standard Reference Material

NIST 수소 SRM(Standard Reference Material)의 경우 95 % 신뢰성 구간에서 1.97 %의 불확도를 가지고 있다. [NIST Certificate of Analysis, SRM 2453a: Hydrogen in Titanium Alloy, nominal mass fraction 125 mg/kg H, 유효기간; Oct. 31, 2034] TDS 를 이용한 질량 분석은 전적으로 QMS의 측정기능에 의존하고 있으며, QMS 기기 자체의 측정 불확도는 현재 수준으로 사용자들이 실시간적으로 측정 및 진단하기가 용이하지가 않다. 즉, 표준혼합가스의 주기적인 시험측정을 통한 ‘stable’ 혹은 ‘accurate’ 정도 수준으로 QMS의 신뢰성을 검증하고 있는 수준에 있다고 볼 수 있다.

현 측정가이드 범주에서는 수소 SRM 측정시험을 통하여 도출되고 있는 TDS system 상수의 20 % 수준의 오차 범위를 인정할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 수소 정량측정의 경우도 질소동등기체방출률과 비슷한 불확도 수준을 유지하고 있다고 판단할 수 있다.

9.3.3 불확도 보고

확률분포가 정규분포이므로, 약 95 % 신뢰수준에 해당하는 포함인자 k = 2를 택하여, 확장 불확도(U = k · uc)를 보고한다.

10. 시험 보고서

측정결과에 대한 시험보고서에는 아래 항목을 포함한다.

10.1 시험결과의 기록방법

- a. 의뢰기관, 시험번호, 샘플명 및 조성
- b. 시험자, 시험일자, 시험환경(온도 및 습도), 시험의뢰자의 성명, 전화번호

- c. 사용한 TDS 장치
- d. 시험결과 및 사용 장치의 불확도
- e. 시험결과의 전체 페이지 및 식별 방법
- f. 시험 보고서는 본 시험대상에만 적용된다는 문구

10.2 시료(sample)의 표시




- a. Identity
- b. Geometry
- c. Mass, density, open porosity
- d. History
 - (1) Duration of exposure to atmosphere, temperature, relative humidity
 - (2) Processing, surface finish, cleaning
 - (3) Handling

10.3 수소 정량의 보고 (outgassing rate and evolved hydrogen quantity)

- a. Surface (per unit area) or bulk (per unit mass)
- b. Tabular presentation at 1, 4 and 10 h
- c. Graphical representation, outgassing rate versus time (or temperature)
- d. Equation describing measurements

부속서 A

(참고) 시험성적서 예시

 <small>Korea Research Institute of Standards and Science</small>	<small>267, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, Republic of Korea [☎ 82-42-868-0000]</small>
<small>시험번호 (Test ID): 180920-fHlm9-001</small>	<small>1 page of 21 pages</small>
<h2 style="margin: 0;">시험성적서</h2> <h2 style="margin: 0;">TEST REPORT</h2>	
<p>의뢰기관 (Applicant):</p> <ul style="list-style-type: none"> • 주소 (Address): <p>시험대상 (Sample): 300 mm wafers</p> <ul style="list-style-type: none"> • 제작회사 및 형식 (Manufacturer & Model): • 시료번호 (Sample No): <p>접수일자 (Date of Receipt): 1st: 2018. 06. 24. & 2nd: 2018. 07. 30.</p> <p>시험일자 (Evaluation Dates): 2018. 07. 19. ~ 09. 05.</p>	
<p>시험내용 (Description of Test)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 시험명 (Test Objective): 제공된 시료의 승온에 따른 outgassing measurement (qualitative & quantitative) • 시험장소 (Test Site): <input checked="" type="checkbox"/> 000 실험실 (Lab) <input type="checkbox"/> 현장 (On-site) • 시험환경 (Environmental Condition) <ul style="list-style-type: none"> * 온도 (Temperature): $(24 \pm 1) ^\circ\text{C}$ * 상대습도 (Relative Humidity): $(30 \pm 10) \% \text{RH}$ • Pre-conditions: stored in the cleanroom as-received • 시험방법 (Test Method) <ul style="list-style-type: none"> * 다음 쪽 "시험결과" 참조 (next page) • 시험결과 (Test Results) <ul style="list-style-type: none"> * 다음 쪽 "시험결과" 참조 (next page) • 측정장비 (Test Apparatus) <ul style="list-style-type: none"> * <input type="checkbox"/> sTDS.ivt: ϕ 25 mm sample <ul style="list-style-type: none"> ◇ QMS sensitivity checked with a standard substance (air or calibration gas) ◇ system calibrated with NIST SRM 2453a (1.34 % uncertainty, 95 % coverage interval) ◇ quantitative measurement resolution: 1.3E-6 wt ppm (hydrogen) ◇ measurement uncertainty (throughput method): 18 %, 95 % coverage interval * <input checked="" type="checkbox"/> fTDS.ivt: ϕ 300 mm wafers <ul style="list-style-type: none"> ◇ QMS sensitivity checked with a standard substance (air or calibration gas) ◇ system calibrated with NIST SRM 2453a (1.34 % uncertainty, 95 % coverage interval) ◇ quantitative measurement resolution: 1.3E-6 wt ppm (hydrogen) ◇ measurement uncertainty (throughput method): 18 %, 95 % coverage interval • Post-conditions: stored in the cleanroom <ul style="list-style-type: none"> ◇ 반출 조건 시험 후 보관 	
<input type="checkbox"/> 담당자 (Executed by): 000 <small>042-868-0000</small>	<input type="checkbox"/> 기획자 (Designed by): 000 <small>042-868-0000</small>
<input type="checkbox"/> 책임자 (Approved by): 000 <small>042-868-0000</small>	
 <small>Korea Research Institute of Standards and Science</small>	
<small>국가측정표준대표기관 National Metrology Institute</small> 한국표준과학연구원장 	
<p><small>이 시험성적서는 한국표준과학연구원장의 승인없이 수정 또는 부분 복제하여 사용할 수 없음. 위 내용은 의뢰자가 제공한 시험품에 한하여 유효함. 시료명은 의뢰자가 제공한 것임.</small></p> <p><small>(This report shall not be reproduced except in full, without the written approval of KRIS. The results described above are valid only for attached samples. The name of the sample has been submitted by the applicant.)</small></p>	

해설서

이 해설은 본체 및 부속서에 규정·기재한 사항과 이에 관련한 사항을 설명하는 것으로, 규격의 일부는 아니다.

1. 제정의 취지 많은 분야에서 소재, 재료의 신뢰성을 확보하기 위한 기술개발에 많은 진전이 진행되고 있으나, 금속, 반도체, 디스플레이 등 첨단산업을 포함한 산업체에서의 수소 측정진단 장비 및 분석기술에 대한 해외 의존은 심각한 수준에 처해 있다. 수소 측정 분야의 경우 최근까지도 해외 장비 및 기술에 전적으로 의존할 수밖에 없었으나, 이를 인지한 산학연에서 수소 측정진단장비 및 분석기술에 대한 필요성을 확인하여, 현재 점진적으로 국산 장비개발이 진행되면서 이에 대응하는 분석기술도 급속히 향상되고 있다.

수소를 포함한 불순물 측정, 진단 및 분석기술은 소재 및 재료 개발 및 공정 수율 증가, 제품의 신뢰성 향상에 절대적으로 필요한 전제조건이 되고 있다. 기존의 outgassing 측정장비 및 기술은 throughput 방법을 위주로 전 세계적으로 많은 진전이 이루어지고 있지만 수소 측정분석의 경우 수소 유효배기속도의 제한 및 시료의 직접적인 가열 방식에 따른 재흡착 등으로 많은 오차가 발생할 수밖에 없는 구조적인 한계를 가지고 있다. 해외 수소 측정진단 장비의 경우 throughput 방법을 배제한 하나의 진공용기에서 직접적 혹은 간접적 가열방식으로 수소측정 및 분석을 수행하는 구조로 기술개발이 진행되고 있다.

이러한 해외 수소 측정진단 장비의 장점, 일반적인 throughput 방법의 장점, 재흡착에 따른 오류를 방지하기 위한 간접적 가열방식을 도입한 최상의 TDS 장비개발과 이에 따른 측정진단기술개발이 기획/설계/개발 과정이 동시에 병행되면서 많은 부분 수소 측정진단 및 분석기술의 선진화가 국내에서 진행되고 있다.

국내 산업체/출연연에서 기술개발 진행 중인 modified throughput 방법은 differential pumping 개념을 도입하여 수소 배기속도를 최대화하면서 시료측정을 위한 진공용기의 불순물 자체를 진단, 제어하는 기능을 장착하고 있는 장점을 가지고 있다. 즉, 재흡착, 기저 불순물 등을 배제한 수소의 net outgassing rate, evolved hydrogen quantity를 정확하게 측정진단 할 수 있는 기능을 장착한 신개념의 TDS 개발이 진행되고 있으며, 이에 병행하여 수소 정량측정가이드 개발의 필요성, 당위성이 대두하게 되었다.

2. 제정의 경위 본 절차서는 한국표준과학연구원의 2018년도 “KRISS 산업지원 측정가이드 개발” 사업으로 진행되었으며, 산업체, 학계 및 연구소의 전문가로 구성된 “수소 정량 측정가이드 개발 자문위원회”의 기술검토를 거쳐 절차서로 제정하게 되었다.

3. 중요 측정기술 수소의 미세정량 측정 및 분석은 측정기기의 신뢰성뿐만 아니라 표준시

료의 선정 및 확보에도 많은 노력이 필요한 분야이다. Throughput 방법에서처럼 전압을 측정하는 진공계이지를 사용할 경우 질소동등기체방출률(equivalent nitrogen outgassing rate)의 개념으로서의 접근할 수 있다. 즉, 전압계이지를 사용하여 수소를 정량분석하기 위하여 수소에 대한 conversion factor를 사용하여 측정값을 보정해 주어야 하며, 분자량에 종속되는 orifice conductance 및 온도에 대한 보정도 절대적으로 필요한 변수로 볼 수 있다. 또한 throughput 방법의 경우 수소에 대한 배기속도의 제한으로 인한 시간 및 온도 축에서 drag 현상이 필연적으로 따라올 수밖에 없는 구조적 한계를 가지고 있다고 판단된다.

이러한 한계를 극복하기 위하여 modified throughput 방법을 채택하여 수소 배기속도를 개선하는 구조를 제안하여 질소동등기체방출률의 측정신뢰성을 획기적으로 향상할 수 있도록 하였다. 수소 등 미세정량 분석을 위하여 QMS를 사용하여야 하는데, 전압계의 경우 수소에 대한 sensitivity를 대입하여 수소 부분압을 계산하는 방법을 고려할 수도 있다. 여러 가지 방법을 통하여 수소의 정량화 과정을 진행할 수 있지만 상대적으로 불확도 요인을 증가시킬 수 있는 불리한 한계점을 가지고 있다고 볼 수 있다. 표준시료를 사용하여 QMS 수소 spectrum의 적분을 통한 직접적인 교정 값을 산출하여 실제 측정시료에 대한 수소의 미세정량값을 산출하는 방법이 최상의 방법으로 간주되고 있으며, 표준시료의 선정에 매우 세심한 주의가 필요하다. 즉, RM (Reference Material), CRM (Certified Reference Material), 혹은 SRM (Standard Reference Material) 등의 선택이 필요하다. 물론 취급상의 주의점, 비용적인 측면 등도 무시할 수 없는 요인이지만 물, 탄화수소 계열 등 수소의 표준 정량값에 영향을 미칠 수 있는 다른 불순물의 함유도 주의하여 선정하여야 한다.

현재 수소의 정량측정기술에 대한 신뢰성 확보가 측정가이드 개발의 최우선 조건으로 간주되고 있다. 또한 금속시료, wafer, display, 행성 지반 등 각종 측정시료에 대한 database가 측정기술 개발과 병행하여 구축되고 있다. 현재 IMEC, SEC, SDC, LG Display, SK Hynix, 대우해양조선 등 국내외 굴지의 첨단산업체로부터의 장비개발 및 정량분석 의뢰가 증가하고 있는 추세로 미루어볼 때 수소 측정분석기술에 대한 수요가 점진적으로 확장될 것으로 판단된다.

향후 수소 정량측정가이드 개발의 표준연 시험절차서 제정 및 국내 KS 표준화 과정을 통하여 ISO 등 국제규격화에도 많은 기여를 할 수 있을 것으로 예상된다.

참고문헌

- [1] P. A. Redhead, Recommended practices for measuring and reporting outgassing data, J. Vac. Sci. Technol. A 20□5□, Sep/Oct 2002
- [2] J. Vac. Sci. Technol. 2, 314 (1965)
- [3] P. A. Redhead, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 2599 (1996)
- [4] R. P. Henry, Le Vide 15, 226 (1959)
- [5] M. Minato and Y. Itoh, J. Vac. Soc. Jpn. 36, 175 (1993)
- [6] R. J. Elsey, Vacuum 25, 350 (1975)
- [7] K. Saito, Y. Sato, S. Inayoshi, and S. Tsukahara, Vacuum 47, 749 (1996)
- [8] R. J. Elsey, Vacuum 25, 351 (1975)
- [9] J. R. J. Bennet and R. J. Elsey, Vacuum 44, 647 (1993)
- [10] R. J. Elsey, Vacuum 25, 353 (1975)

1. 이 보고서는 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.