

난용성 인듐 화합물의 노출실태 및 관리방안 연구(I)

- 사용실태조사, 취급공정의 특성규명 및 측정·분석방법 개발 -

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



요 약 문

1. 과제명 : 난용성 인듐 화합물의 노출실태 및 관리방안 연구 I

2. 연구기간 : 2010. 1. 1 ~ 2010. 11. 30

3. 연구자 : 연구책임자 이 광 용

공동연구원 이 나 루

공동연구원 신 정 아

4. 연구목적 및 필요성

LCD, OLED, PDP 등 디스플레이 산업의 발달과 함께 인듐화합물인 ITO의 소비량이 급속하게 증가하고 있다. ITO 소비량의 급속한 증가와 함께 취급근로자가 증가하면서 직업성 질환인 폐포단백증(PAP)이 일본, 미국, 중국에서 발생했다. 디스플레이 산업의 시장점유율 세계1위 한국에서 산화인듐 및 ITO 등 난용성 인듐 화합물의 사용이 급속히 증가함에 따라 근로자 노출 가능성은 지속적으로 증가될 것으로 예상되나 인듐과 관련한 자료는 전무한 실정이다.

본 연구는 2개년에 걸쳐 난용성 인듐 화합물의 노출실태 및 관리방안을 도출하기 위한 연구로 1차 년도인 금년도의 경우 본 연구의 최종목적을 달성하기 위한 기반연구를 수행하고자 하며, 1차년도 연구의 구체적인 세부목표는 다음과 같다. 첫째, 인듐 및 난용성 인듐의 수·출입, 취급 및 유통현황을 파악한다. 둘째, 인듐 및 난용성 인듐의 취급업종의 흐름을

파악하고, 각 업종별 작업공정 및 취급근로자 수 등을 파악한다. 셋째, 인듐의 노출수준을 평가하기 위한 작업환경측정·분석방법을 개발하고자 한다.

5. 연구방법

인듐의 수출·입 관련하여 상품 품목별 분류코드인 HS Code가 2002년에 변경되면서 이후 한국무역협회의 수출·입 자료를 통해서도 국내 인듐 수요량을 정확히 추산하기 어려워 본 연구에서는 인듐 사업장을 방문 조사하여 인듐 유통과 관련된 산업 간의 흐름을 파악하고, 각 산업에서의 인듐 생산 및 사용량을 추정하였다.

인듐 및 난용성 인듐 취급 산업을 첫째, 인듐제련 산업, 둘째, 산화인듐 및 ITO target 제조 산업, 셋째, LCD, LED, 박막태양전지(CIGS) 등의 ITO target을 이용한 박막필름 제조 산업, 넷째, 산화인듐 및 ITO target 제조공정에서 발생한 슬러지, 폐 ITO target 등을 이용한 인듐 재생산업 등의 4개의 제품군으로 나누어 조사하였다. 각 산업별 조사방법은 문헌조사를 실시한 후, 각 군별 사업장을 방문하여 직접 조사하는 방법으로 진행하였다.

인듐 및 그 화합물의 측정·분석방법은 우리나라 인듐 취급 사업장에서 발생하는 인듐 및 ITO 분진이 특성과 현재 미국과 영국에서 사용하고 있는 측정·분석방법을 기초로 하여 유도결합플라즈마 분광광도계(Inductively coupled plasma, ICP)와 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)를 분석장비로 선정하여 측정·분석방법을 제시하고자 한다.

전처리 실험은 마이크로웨이브파(Microwave digestion system), 가열판(Hot plate), 흑연블록 산 분해장치(Graphite block digestion system or

Hot block)의 세 가지 장비를 이용하여 시료를 회화하였으며, 산은 질산과 염산을 사용하였다.

인듐 및 그 화합물의 분석과정의 적합성 평가를 위해 검출한계, 정밀도 평가, 정확도 평가를 실시하였다.

6. 연구결과

인듐 및 인듐화합물의 생산량, 소비량 및 수·출입과 관련한 자료는 관세청 HS Code가 갈륨 등 다른 물질과 혼합하여 관리되고 있기 때문에 정확한 자료를 알 수 없다. 인듐 관련 사업장을 방문 조사한 결과, 우리나라 인듐은 연간 약 140톤, ITO는 약 700톤이 생산되는 것으로 추정된다. ITO는 디스플레이 산업에서 대부분 사용되며 소비량은 연간 약 950톤, 실제 사용량은 소비량의 30%인 300톤으로 추정되며, 인듐 재생은 약 500톤 정도이다.

인듐제련업은 주조공정에서 인듐에 노출될 가능성이 있으나 난용성 인듐에 근로자가 노출될 가능성은 없다. 산화인듐 및 ITO 제조업은 산화인듐 제조공정 중 건조, 하소, 분말포장 공정에서 근로자가 산화인듐에 직접적으로 노출되나 전 공정에서 산화인듐에 노출될 수 있으며, ITO 제조공정은 모든 공정에서 산화인듐 및 ITO에 직접적으로 노출될 수 있다. 디스플레이 산업에서는 증착공정에서 ITO target 교체, 수리 등을 수행할 때 노출될 수 있다. 인듐 재생업은 인듐 슬러지 및 ITO target 파쇄, 불밀작업, 소결된 제품 운반, 용해 공정 등에서 난용성 인듐에 노출될 수 있으며, 주조공정에서는 인듐 금속에 노출 가능하다.

인듐 표준용액으로 제조된 시료를 ICP로 분석하여 정밀도 평가를 실시한 결과 통합변이계수는 마이크로웨이브와 전처리 방법, 가열판 방법, 흑연블록 산 분해장치 방법에서 1% 미만, ICP/MS는 최대 4.39%로 미만으로 평가되었다.

ITO 분말용액으로 제조된 시료는 ICP에서 1% 미만, ICP/MS에서는 최대 5.09%로 평가되었다.

정확도 평가를 위한 탈착효율 결과는 ICP 분석한 결과, 마이크로웨이브와 전처리 방법, 가열판 방법, 흑연블록 산 분해장치 방법을 이용한 전처리 방법에서 98.9%이상의 결과를 얻었으며, ICP/MS 방법은 88.1% 이상이었다.

인듐 또는 ITO의 근로자 노출평가를 위해서는 노출원에 따라 ICP 또는 ICP/MS를 이용하여 평가해야한다. 인듐제련, 산화인듐 및 ITO 제조 그리고 인듐 재생업 등 인듐의 발생량이 많은 산업에서는 ICP를 이용하여 분석하고, sputter 또는 에너지빔을 이용하여 박막필름 코팅을 하는 LCD, PDP, OLED 등 디스플레이 산업에서는 ICP/MS를 이용하여 인듐 및 ITO 노출평가를 실시하도록 한다.

7. 활용계획

이 연구결과 인듐 및 난용성 인듐의 사용실태, 취급공정의 특성 등을 조사하여 취급 근로자의 노출원을 파악하였으며, 이 조사를 바탕으로 측정·분석 방법을 개발하였다. 본 연구를 기초로 하여 2년차 연구과제(산화인듐 및 ITO 취급근로자 노출평가 등)를 수행하도록 하며 향후, 난용성 인듐 화합물의 법적 관리대상으로 편입시켜 관리함으로서 근로자 건강장해 예방에 활용하고자 한다.

차 례

I. 서론	1
1. 연구배경	1
2. 연구목적	4
II. 연구방법	6
1. 인듐 및 난용성 인듐의 유통	6
2. 인듐 및 난용성 인듐 취급사업장	6
3. 인듐 및 난용성 인듐의 측정·분석방법 개발	12
III. 연구결과	19
1. 인듐 및 난용성 인듐 유통	19
2. 인듐 및 난용성 인듐 취급 작업공정	21
3. 인듐 및 인듐화합물의 측정·분석방법	51
IV. 결론 및 고찰	63
참고문헌	66
인듐 및 그 화합물의 작업환경측정 및 분석방법	70

표 차 례

<표 3-1> 인듐의 검출한계 및 정량한계	54
<표 3-2> 인듐 표준용액 시료의 분석결과(ICP)	56
<표 3-3> ITO 분말시료의 분석결과(ICP)	57
<표 3-4> 인듐 표준용액 시료의 분석결과(ICP/MS)	58
<표 3-5> ITO 분말시료의 분석결과(ICP/MS)	59
<표 3-6> ICP 분석방법에서의 회수율	61
<표 3-7> ICP/MS 분석방법에서의 회수율	62

그 립 차 례

[그림 1-1] 인듐 및 인듐화합물의 용도별 비중	3
[그림 2-1] 에너지 빔(E-beam)을 이용한 ITO 증착	10
[그림 2-2] Sputter 공법을 이용한 ITO 증착(수직 방법)	10
[그림 2-3] Sputter 공법을 이용한 ITO 증착(수평 방법)	11
[그림 2-4] PET 필름에 sputter 공법을 이용한 ITO 증착(수평형)	11
[그림 2-5] 흑연블럭 산 분해장치	15
[그림 2-6] ITO 표준시료(분말)의 용해실험	15
[그림 3-1] 인듐 및 인듐관련 제품의 국내유통 현황	20
[그림 3-2] 인듐제련 공정도	24
[그림 3-3] 산화인듐 및 ITO target 제조 공정도	28
[그림 3-4] Thin film transistor 제조 공정도	29
[그림 3-5] TFT 제조공정의 pattern 공정도	32
[그림 3-6] Color filter의 구조	33
[그림 3-7] Color filter 제조 공정도	33
[그림 3-8] Black matrix(Pattern A) 단위 공정도	34
[그림 3-9] Color filter(Pattern B) 단위 공정도	34
[그림 3-10] ITO(Pattern A) 단위 공정도	35
[그림 3-11] Cell 제조 공정도	37
[그림 3-12] Module 제조 공정도	38
[그림 3-13] LED 제조 공정도	40

[그림 3-14] 전도성 필름 제조 공정도	42
[그림 3-15] 플라즈마 표시패널 제조 공정도	44
[그림 3-16] OLED 제조 공정도	46
[그림 3-17] 인듐 재생 공정도(습식공정)	48
[그림 3-18] 인듐 재생 공정도(건식공정)	50

I. 서론

1. 연구배경

인듐은 주기율표상의 13족(ⅢA)에 속하는 원소번호 49번의 금속원소로 은백색을 띠며 무른 금속으로 상온에서 안정된 고체 중에서 가장 무르기 때문에 칼로 자를 수 있고 문지르면 부착하는 특성을 지닌다. 섬아연석(Sphalerite, ZnS)은 주요한 인듐 함유광물이다. 동일한 섬아연석 내에서도 인듐의 함량 변화가 심하며, 제련업에서 사용하고 있는 아연정광 내에 인듐의 함량은 보통 0.025% 정도이지만 1%까지 함유되어 있는 경우도 있다. 이처럼 인듐은 황화광물(黃化鑛物) 속에서 미소량이 발견될 뿐이며, 수권(水圈)·생물권에는 존재하지 않는다(교육과학기술부, 2007. 한국자원정보서비스, 2011).

인듐이 1863년 독일의 Ferdinand Reich가 발견한 이후 산업원료로 사용된 시기는 세계 2차 대전 중 항공기 엔진의 베어링의 경도를 높이기 위해 인듐을 코팅하는데 대량 사용되기 시작한 때부터이다. 이후 전기, 합금, 원자로의 제어봉 및 뿔납 등 다양한 부문으로부터 수요가 증가되면서 생산이 증가되었다. 1980년대 반도체 분야가 새로운 사업의 중심으로 부상하면서 InP 반도체와 액정 디스플레이(Liquid crystal display, LCD)용 인듐주석산화물(Indium tin oxide, ITO) 박막필름(Thin film)의 재료로 개발되었고, 1990년대 초반부터 박막필름 부문이 전체 인듐 수요 중 가장 큰 부문으로 부상했다(교육과학기술부, 2007. 한국자원정보서비스, 2011).

인듐 금속 제련방법은 원료의 형태에 따라 달라지며 우리나라에서는

아연정광을 제련하는 과정에서 제련하고 남은 불순물(슬래그 등)로부터 인듐을 추출하고 있다. 인듐을 회수하는 세부적인 방법은 제련회사의 기밀사항으로 분류되어 보호되어지고 있으며, 인듐은 3가지 형태로 소비되고 있다. 1) LCD 등 평판 디스플레이의 유리 기판위에 투명성과 전도성을 확보해주는 투명전도성 산화막(Transparent conductive oxide, TCO)의 핵심소재인 ITO, 2) 베어링, 핵반응로 조절봉, 치과용 합금 등으로 사용되는 인듐금속 및 합금, 3) 반도체 등에 사용되는 인듐화합물이다. 인듐화합물로는 $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 과 같은 알킬화합물, InCl_2 , $\text{In}(\text{OH})$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 인듐산화물(In_2O_3 , In_2O , InO), InPO_4 , In_2S_3 등이 있으며, 인듐산화물은 ITO target의 주요원료로 사용된다. 이외에도 반도체 재료로서 InSb , InAs , InP 등이 사용되고 있다(교육과학기술부, 2007. 한국자원정보서비스, 2011).

현재 세계적으로 인듐의 주 사용부문은 디스플레이용 박막필름 제조부문 즉 ITO 제조부문으로, 이들의 수요가 전체 인듐수요의 약 87%를 차지하며, 그 외 합금, compound, 반도체 등이 약 10%를 차지하고 있다(그림 1-1). 특히 ITO target 제조 부문의 수요비중은 LCD, LED, 박막태양전지 등의 산업이 성장하면서 그 수요량은 증가할 것으로 전망되고 있다(교육과학기술부, 2007). 이러한 수요증가에 따라 지식경제부는 2011년 7월 해외자원개발사업법시행령을 개정하여 인듐의 안정적 확보에 나서고 있다(지식경제부, 2011).

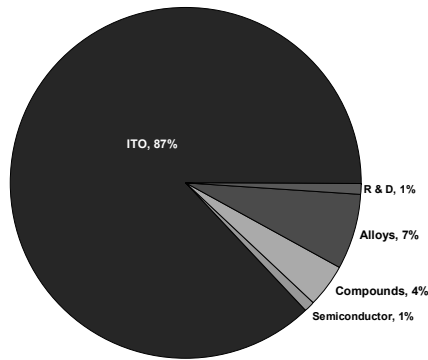


그림 1-1. 인듐 및 인듐화합물의 용도별 비중

인듐 및 인듐화합물에 의한 직업병 사례는 1998년 일본에서 보고되었다. ITO 제조사업장에 근무한 27세 남자 근로자가 4년간 ITO target의 표면을 연마하는 공정에서 ITO 분진에 노출되며 폐질환이 발생하여 사망하였다. ITO에 노출되지 않은 대조군의 혈액 내 인듐을 분석한 결과 평균 $0.1\mu\text{g/L}$ 이 혈액에서 검출되지만 이 환자의 혈액에는 $290\mu\text{g/L}$ 의 인듐이 검출되었으며, 폐에서 인듐과 주석이 검출된 것으로 보고되고 있다. 이후 동업종에 4년간 종사한 30세 환자에게서도 동일한 증상이 발생한 것으로 보고되고 있다(NTP, 2009). 미국 NIOSH의 Cummings는 ITO와 인듐 취급공정에서 근무한 2명의 근로자에게서 폐포 단백증(Pulmonary Alveolar Proteinosis, PAP)이 발생하였다고 보고하였으며, 일본 게이오 대학의 Omae 교수는 일본(7건), 미국(2건), 중국(1건)의 ITO 노출근로자에서 발생한 폐포 단백증 사례를 조사하여 ITO 및 인듐으로 발생한 폐질환을 “Indium Lung”라 명명하였다(Cummings, 2010. Omae, 2011).

우리나라는 LCD, LED, 박막태양전지, 휴대폰 등 전자산업의 질적, 양적 확대로 세계 1위의 시장점유율을 유지하고 있다. 이처럼 디스플레이분야의

질적, 양적 확대는 ITO의 제조·사용, 인듐 재생 등의 국내업체 증가와 함께 인듐 및 ITO에 의한 근로자의 노출 가능성을 지속적으로 증가시키고 있는 실정이다(하나금융경제연구소, 2010). 그러나 우리나라 고용노동부의 고시(화학물질 및 물리적인자의 노출기준, 노동부고시 제2010-44호)에 인듐 그 화합물에 관한 노출기준이 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 으로 규정되어 있으나 법적으로 측정대상 물질이 아니기 때문에 인듐 및 난용성 인듐과 관련한 어떠한 작업환경평가 및 검진 자료가 없는 실정이다(고용노동부, 2010).

따라서 본 연구에서는 2년간의 계획을 가지고 우리나라에서 제조, 사용 중인 인듐 및 난용성 인듐에 대한 전반적인 현황을 파악하고자 한다. 금번 연구는 1차 연구로 인듐취급 업종 파악, 취급업종별 공정 및 노출원 파악, 취급 근로자 파악, 인듐 및 그 화합물의 측정분석 방법 개발 등을 수행하였다.

2. 연구목적

본 연구는 인듐 및 난용성 인듐과 관련한 1차년도 연구로 인듐제련, ITO 제조산업, LCD, LED, 박막태양전지, 휴대폰 등의 디스플레이산업, 인듐 재생산업 등 다양한 분야의 산업에 사용되고 있는 인듐 및 난용성 인듐의 관리대책을 마련하기 위한 기초자료를 조사하고자 한다.

본 연구는 2개년에 걸쳐 인듐 및 난용성 인듐의 노출실태 및 관리방안을 도출하기위한 연구로 1차 년도인 금년도의 경우 본 연구의 최종목적을 달성하기 위한 기반연구를 수행하고자 하며, 1차년도 연구의 구체적인 세부목표는 다음과 같다.

- 첫째 : 인덱스 및 난용성 인덱스의 수·출입, 취급 및 유통현황을 파악한다.
- 둘째 : 인덱스 및 난용성 인덱스의 취급업종의 흐름을 파악하고, 각 업종별
작업공정 및 취급근로자 수 등을 파악한다.
- 셋째 : 인덱스의 노출수준을 평가하기 위한 작업환경측정·분석방법을
개발한다.

II. 연구방법

1. 인듐 및 난용성 인듐의 유통

2007년 교육과학기술부(구, 과학기술부)가 한국지질자원연구원에 의뢰하여 발간한 자료에 따르면 인듐의 수출·입 관련 상품 품목별 분류코드인 HS Code(The Harmonized Commodity Description and Coding System)는 2002년에 변경된 것을 알 수 있다. 2002년 이전 인듐의 HS Code는 8112.81.3000(인듐의 괴, 웨이스트와 스크랩)으로 분류되어 수출·입 물량을 파악할 수 있었으나, 2002년부터 인듐, 갈륨 등 타 관련 품목들과 혼합된 5개의 HS Code로 분류되어 사용됨으로 인해 한국무역협회의 수출·입 자료를 통해서는 국내 인듐 수요량을 정확하기 추산하기 어렵다고 보고하고 있다(교육과학기술부, 2007). 이러한 결과는 2011년 7월 6일에 지식경제부의 보도자료에서도 나타난다. 미국지질조사국(United States Geological Survey, USGS)의 자료를 인용하여 우리나라 인듐 생산량은 5만톤 생산으로 발표하였으나 이는 국내 인듐 생산량을 고려하지 못한 결과이다.

따라서 본 연구에서는 인듐 사업장을 방분 조사하여 인듐 유통과 관련된 산업 간의 흐름을 파악하고, 각 산업에서의 인듐 생산 및 사용량을 추정하고자 한다.

2. 인듐 및 난용성 인듐 취급사업장

본 연구에서는 인듐 및 난용성 인듐 취급 산업을 첫째, 인듐제련 산업,

둘째, 산화인듐 및 ITO 제조산업, 셋째, LCD, LED, 박막태양전지(CIGS) 등의 ITO target을 이용한 박막필름 제조 산업, 넷째, 산화인듐 및 ITO 제조공정에서 발생한 슬러지, 폐 ITO target 등을 이용한 인듐 재생 산업 등의 4개의 제품군으로 나누어 조사하였다. 각 산업별 조사방법은 문헌 조사를 실시한 후, 각 군별 사업장을 방문하여 직접 조사하는 방법으로 진행하였다.

1) 인듐제련 산업

아연정광(섬아연석, ZnS)에서 아연을 제련하는 과정에서 불순물로 발생하는 여러 종류의 금속물질 중 경제적 가치가 있는 금, 은 등과 함께 인듐을 추출(제련)하고 있다. 국내에는 아연정광(Zinc concentrate)의 불순물로 인듐을 제련을 하는 곳은 고려아연 1개 사업장이 유일하다. 인듐은 용매추출방법을 이용하여 제련하고 있으며, 세부적인 방법은 제련회사의 기밀사항으로 분류되어 보호되어지고 있다. 제련된 인듐 금속은 괴(Ingot) 형태로 생산되며 순도는 99.999%를 유지하고 있다.

2) 산화인듐 및 ITO target 제조 산업

ITO는 디스플레이 산업에 사용하는 원료이기 때문에 산업 구조상 인듐제련과 함께 ITO 제조산업은 매우 중요한 위치에 있다. ITO target을 제조하기 위해서는 우선 인듐금속을 사용하여 산화인듐을 제조해야 한다. 산화인듐 제조공정은 인듐을 분말형태로 제조하는 공정으로 괴 형태의 인듐금속을 질산과 암모니아를 이용하여 제조하고 있다. 산화인듐 제조 공정에서 생산된 산화인듐(In_2O_3)과 산화주석(SnO_2)을 혼합하여 약 $1,500^\circ\text{C}$ (제조사의 특성에 따라 다르며, 노하우로 분류되고 있음)의 온도

에서 소결하여 ITO target을 제조한다. 국내 ITO target 제조업체는 삼성코닝정밀유리(주), 희성금속(주), 나노신소재 등이 있으며, 일본의 한국법인인 한국JX금속, 미쓰이금속이 있다. 한국JX금속, 미쓰이금속은 본사에서 제품을 수입하여 ITO 가공 및 back plate에 ITO target을 접합하여 판매하고 있다. 일부 소규모 사업장은 국내에서 ITO target을 구입하여 back plate와 결합하여 판매하고 있다.

ITO target 제조업체는 인듐금속을 세 가지의 경로로 구입하여 사용하고 있다. 첫째 국내 제련업체로부터 구입, 둘째 일본, 중국 등으로부터 수입, 셋째 폐 ITO target, 산화인듐 및 ITO target 제조과정의 슬러지 등을 인듐 재생업체에서 임가공 형태로 재생하여 순환시키는 방법을 통해 인듐을 공급받는다.

3) ITO 박막필름 코팅산업

ITO 박막필름 코팅은 크게 sputtering 공법과 에너지 빔((Energy beam, E-Beam) 두 가지 방법을 이용하여 유리면, 필름 및 기판(wafer)에 ITO를 증착시킨다. 유리제품과 PET 필름 등에는 아르곤(Ar) 플라즈마를 이용한 sputter 공법을 사용하며, 발광 다이오드(Light emitting diode, LED) 기판에 ITO를 증착시키는 에너지 빔 공법(그림 2-1)을 사용한다.

Sputter 방법은 진공상태에서 아르곤 플라즈마와 ITO target의 충돌에 의해 ITO 이온분자가 방출되고, 방출된 ITO 이온분자가 유리에 증착되는 방법이다. ITO 이온분자가 유리면에 부착하지 못하고 ITO target으로 되돌아와 ITO target에 부착되면 먼지로 작용하여 제품 불량률 초래할 수 있어 세밀한 작업관리가 요구된다.

에너지 빔 방법은 진공상태에서 에너지 빔과 ITO target이 충돌하여

ITO 이온분자가 방출되고, 방출된 ITO 이온분자가 기판에 증착되는 방법이다.

Sputter 방식은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. ITO target과 유리가 수직으로 설치된 sputter(그림 2-2)와 수평으로 설치된 sputter(그림 2-3)로 제품을 생산하고 있다. 수직 방법은 sputter 챔버에 유리 한 장씩 넣어 작업하는 방식으로 TV, 컴퓨터의 모니터 등에 이용되고 있으며, 수평 방법은 여러 장의 작은 유리를 롤러를 통해 이동시키며 증착하는 방법으로 휴대폰용 유리를 증착하는데 사용하고 있다. 수직 방법은 수평 방법보다 장비가 고가이며, 제품의 크기가 크고, 정밀도를 요하는 작업에 사용된다. PET(Polyester) 필름 등의 플라스틱 계열의 필름에 ITO를 증착시킬 때는 수평 공법으로 ITO를 증착시킨다(그림 2-4).

ITO 박막필름 코팅은 LCD, LED, 휴대폰 등 디스플레이 산업 전반에서 사용되어지고 있다. ITO target을 이용한 ITO 증착은 작업의 특성과 증착기술에 따라 다르지만 일반적으로 ITO target의 약 30%만을 사용하도록 ITO target 제조사와 계약을 하고 있으며, 약 70%의 폐 ITO target은 제조사로 보내지며 제조사는 다시 재생업체로 보내 인듐금속으로 재생된다. 에너지 빔 공법에서도 sputter 공법과 동일하게 약 30%의 ITO target만을 사용한다.

ITO를 증착하는 국내 대표적인 기업으로는 삼성모바일디스플레이(주), 삼성전자(주), 삼성LED(주), 삼성SDI(주), LG디스플레이(주) 등의 대기업이 있으며, 중소기업은 경기도, 충청도, 경상북도의 대기업 사업장을 중심으로 다양하게 분포되어 있다.

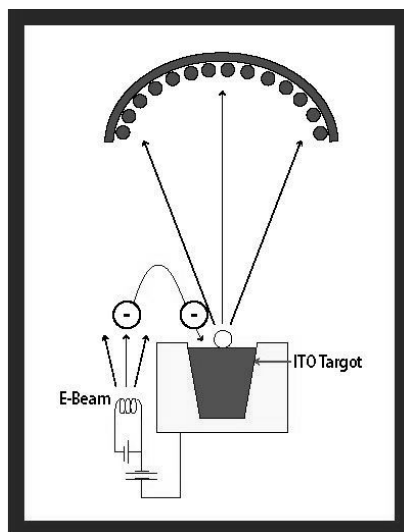


그림 2-1. 에너지 빔(E-beam)을 이용한 ITO 증착

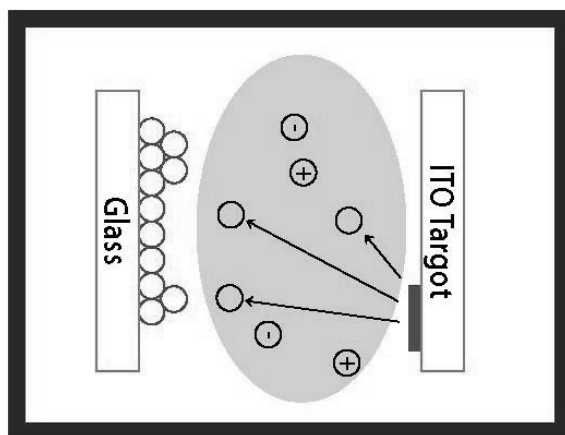


그림 2-2. Sputter 공법을 이용한 ITO 증착(수직 공법)

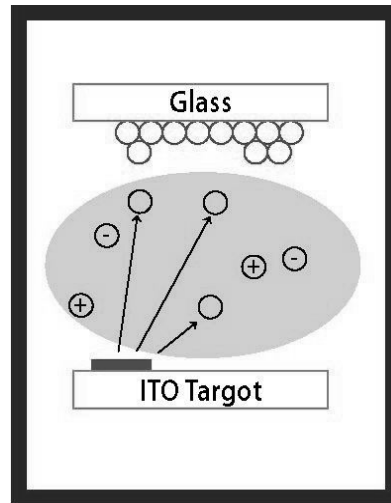


그림 2-3. Sputter 공법을 이용한 ITO 증착(수평 공법)

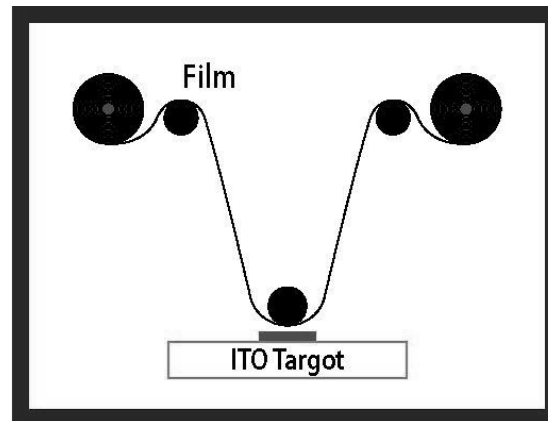


그림 2-4. PET 필름에 sputter 공법을 이용한 ITO 증착(수평형)

4) 인듐 재생 산업

폐 ITO target, 산화인듐 공정의 슬러지, ITO target 제조공정의 슬러지, 제품 집착작업에서 발생한 인듐 스크랩, 인듐함유 금속가공유 등에 함유되어 있는 인듐을 회수하는 산업이다. 인듐 회수는 습식공법과 건식공법으로 구분되어진다. 습식공법은 파쇄된 원재료를 약 900℃의 온도에서 소결하여 제품을 분말화하여 산에 인듐을 용해한 후 전기분해로 인듐을 회수하는 방법이며 인듐 회수율은 약 97%이며, 회수된 인듐의 순도는 99.99%이다. 건식방법은 전기로에서 원재료에 있는 산소(O_2)를 제거하여 금속을 추출한 후, 용융염(암모늄+아연)을 이용한 건식전해 방법으로 인듐을 추출하는 방법으로 인듐이 순도는 99.99%이다. 인듐 재생은 ITO target 제조업체로부터 원료를 받아 임가공 형태로 사업을 하고 있으며, 일부 사업장은 ITO target 취급사업장으로부터 제품을 구매하여 인듐을 회수하고 있다.

3. 인듐 및 난용성 인듐의 측정·분석방법 개발

인듐의 측정 및 분석과 관련하여 사용되고 있는 방법은 세 가지 방법이 있다. 첫 번째 방법은 미국직업안전보건청(Occupational Safety and Health Agency, OSHA)의 측정·분석방법인 ID-121, 둘째는 미국국립산업안전보건연구원(National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH)의 Method 7303, 셋째는 영국보건안전청(Health & Safety Executive, HSE)의 MDHS 99이다(OSHA, 2002. NIOSH, 2009. HSE, 2006). 이 방법들은 시료채취와 관련된 방법은 동일하나 시료분석과 관련된 부분은

기관에 따라 다른 방법을 제시하고 있다. 분석방법을 보면 OSHA ID-121은 hot plate와 질산을 이용하여 시료를 전처리한 후 원자흡광광도계 (Atomic Absorption Spectrometer, AAS)를 이용하여 인듐을 분석하도록 하고 있으며, NIOSH method 7303 방법은 hot block에서 염산과 질산으로 시료를 전처리한 후 유도결합플라즈마 분광광도계(Inductively coupled plasma, ICP)로 분석하도록 하고 있으며, HSE MDHS 99 방법은 마이크로 웨이브와 전처리장비(Microwave digestion system)에 질산, 염산, 불산을 혼합하여 전처리한 후 ICP로 분석하도록 하고 있다. 또한 이 방법들은 인듐 단일물질 평가를 위해 제시된 방법은 아니고 여러 종류의 금속물질을 분석하기 위해 만들어진 평가방법이다. 일본의 후생노동성에서 발간한 근로자 보호를 위한 ITO 취급 사업장의 관리 가이드라인에서는 호흡성 분진으로 ITO 분진을 채취하여 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)로 분석하는 방법을 제시하고 있으나 시료채취나 분석과 관련된 자세한 자료는 제시되지 않았다(후생노동성, 2011)

본 연구에서는 각 기관에서 제시하고 있는 분석방법과 국내 인듐 취급 사업장의 현장조사 자료를 바탕으로 인듐 분석을 위한 분석장비 선정, 시료 전처리용 산(acid) 및 전처리 장비별 전처리 방법 제시, 분석장비의 정량한계 및 정성한계 제시, 전처리 방법의 정확도 및 정밀도 검정 등을 통해 최종분석방법을 개발하고자 한다.

1) 시료채취 매체 및 분석장비

(1) 여과지

OSHA, NIOSH, HSE의 측정·분석방법에서는 공통으로 공기 중

인듐을 측정하기 위해 여과지로는 mixed cellulose ester membrane(직경:37mm, 공극:0.8 μ m, Millipore, USA)를 사용하고 있다. 본 연구에서도 인듐 금속뿐만 아니라 산화인듐 및 ITO 분진의 채취 매체로 MCE 여과지를 사용하고자 한다.

(2) 시료전처리 장비 및 전처리 용액

MCE 여과지에 채취된 인듐, 산화인듐 및 ITO 시료의 전처리를 위한 장비는 국내 산업위생 실험실의 여건을 고려하여 세 가지의 장비를 선정하였다. 대상 장비는 첫째, 마이크로웨이브와 회화기(Microwave digestion system, CEM, USA), 둘째, 가열판(Hot plate, 창신과학, Korea), 셋째, 흑연블럭 산 분해장치(Graphite block digestion system or Hot block, ODLAB, Korea)이다(그림 5).

인듐 및 그 화합물의 전처리 용액은 크게 장비와 인듐 화합물의 성질에 따라 선정하였다. 인듐 금속의 전처리는 질산(Nitric acid A.C.S reagent 70%, Sigma-Aldrich, USA)을 사용해도 좋은 결과를 얻었으나, 산화인듐 및 ITO를 대상으로 실시한 예비 실험결과 상온에서는 질산에 용해되지 않고, 염산에 용해되었다(그림 6). 본 연구에서는 마이크로웨이브와 회화기를 이용한 전처리에서는 질산을 사용하여 전처리하며, 가열판 방법과 흑연블럭 산 분해장치 방법에서는 질산과 염산을 혼합하여 전처리 실험을 하고자 한다. HSE에서 전처리에 사용한 불산은 실리콘 화합물을 회화하는데 적합하나 인듐금속을 회화하는데 있어 반듯이 필요한 산이 아니고, 유리 비이커를 사용할 수 없기 때문에 일반적인 분석이 불가능하여 실험대상에서 제외하도록 하였다.



그림 2-5. 흑연블록 산 분해장치



그림 2-6. ITO 표준시료(분말)의 용해실험
(왼쪽 : 질산, 오른쪽 : 염산)

(3) 인듐 표준시료(Standard solution)

연구에 필요한 인듐 표준용액은 서로 다른 두 가지를 사용하였다. Inorganic(USA)사에서 제조한 $1,000\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 표준용액을 구매하여 사용하였으며, 또 다른 표준용액은 Alfa Aesar(USA)사에서 분말형태의 표준시료로 공급하는 ITO(Vacuum deposition grade, 99.99%(Metal basis))를 염산에 일정량을 용해시킨 후 희석하여 사용하였다. 최종 용액의 인듐 농도는 $1,050\mu\text{g}/\text{ml}$ 이었다.

2) 인듐 분석 장비

인듐 분석은 원자흡광광도계(AAS), 유도결합플라즈마 분광광도계(ICP) 및 유도결합플라즈마-질량분석기(ICP-MS)로 분석이 가능하다. 3종의 분석 장비 중 본 연구에서는 ICP(Varian, Australia)와 ICP-MS(Bruker, Australia)를 분석 장비로 선정하여 분석방법을 제시하고자 한다. 분석대상 장비에서 원자흡광광도계를 제외한 것은 장비의 일반적인 특성상 분석 가능한 검출한계(OSHA : $0.1\mu\text{g}/\text{ml}$)가 높기 때문이다. ITO 취급 사업장의 특성상 매우 낮은 농도수준으로 근로자가 노출되기 때문에 원자흡광광도계는 사업장 노출 평가에 부적절하다. ICP(NIOSH : $0.015\mu\text{g}/\text{ml}$, HSE : $0.01\mu\text{g}/\text{ml}$)는 인듐금속을 이용하여 산화인듐 제조, ITO target 제조 사업장 및 폐 ITO target이나 슬러지를 이용하여 인듐을 재생하는 사업장에서 사용이 가능할 것으로 판단된다. 이외 ITO target을 이용하여 ITO 증착을 수행하는 LCD, LED, 박막태양전지 등의 사업장에서는 ICP-MS가 적합할 것으로 판단된다. 일본의 노동후생성에서 발행한 ITO 취급 사업장의 관리 가이드라인에서는 ITO와 관련된 모든 작업에서 ICP-MS를 이용한 평가를 하도록 하고 있다(노동후생성, 2011).

3) 검출한계 및 정량한계

ICP와 ICP-MS를 이용한 인듐 분석에서 검출한계는 method detection limit(MDL) 방법으로 평가하였다. Instrument detection limit(IDL) 보다 2 ~ 3배 높은 농도수준의 시료를 제조하여 7회 반복 분석하여 표준편차를 구한 후 표준편차에 99% 신뢰구간의 T value 값인 3.14(n=7)를 곱하여 검출한계(MDL)을 구하였다(식 1). 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 10을 곱하여 구하였다(식 2).

$$MDL = s \times (t-value) \dots\dots\dots(식 1)$$

MDL = method detection limit

s = sample standard deviation

t-value = 3.143(n=7)

$$LOQ = MDL \times 10 \dots\dots\dots(식 2)$$

LOQ = limit of quantification

MDL = method detection limit

4) 분석과정의 정밀도(precision of analytical procedure)

인듐 분석과정의 정밀도는 표준용액의 반복분석으로 얻어지는 분석 값의 통합변이계수((pooled coefficient of variation)로 결정하였다(식 3). ICP의 정밀도는 인듐 노출기준 0.1mg/m³에서 720 ℓ 정도 시료채취시 농도(약 72μg)의 0.1 ~ 1배 사이에서 실시하였다. 3개 농도수준에서 각각 6회 반복 측정하였으며 다음 식에 따라 정밀도를 평가하였다.

ICP-MS의 정밀도는 인듐의 노출기준을 0.01 mg/m³으로 ICP와 동일하게 평가하였다.

$$\overline{CV} = \sqrt{((\sum f_i (CV_i)^2) / \sum f_i)} \dots\dots\dots(\text{식 } 3)$$

$\overline{CV}$ = 통합변이계수 (pooled coefficiency of variation)
 CV = 표준편차/평균, 변이계수
 fi = 자유도(시료수 - 1)
 i = 농도수준

5) 정확도

정확도 평가는 회수율(recovery test)을 가지고 평가하였으며 그 기준은 OSHA에서 제시하는 방법에 따라 수행하였다. ICP의 정확도는 인듐의 노출기준 0.1mg/m³에서 720ℓ 정도 시료채취시 농도(약 72μg)의 0.1 ~ 1배 사이에서 실시하였으며, ICP-MS의 정확도는 인듐의 기준을 0.01 mg/m³으로 하여 ICP와 동일하게 평가하였다. 각 분석방법별로 3개의 농도수준에서 각 농도별로 6개의 첨가시료(spiked sample)를 만들었으며, 이를 하룻밤정도 실온에서 방치한 후 분석하였다. 회수율을 구하는 공식은 다음과 같다.

$$\text{회수율(recovery test, \%)} = (\text{분석량/첨가량}) \times 100$$

Ⅲ. 연구결과

1. 인듐 및 ITO 유통

국내 인듐의 수요량을 한국무역협회의 수출입 자료를 통해 정확하게 확인이 불가능하기 때문에 인듐제련 업체인 고려아연과 ITO target 제조 업체인 삼성코닝정밀유리 등 ITO 관련 국내 수요기업 등을 방문 조사하여 수요량을 추정해 보면 ITO의 사용량은 연간 700톤 가량으로 추정할 수 있다. 국내 인듐 사용 산업은 제련업, ITO 제조업, 디스플레이 산업, 인듐 재생 산업으로 구분할 수 있으며, 각 산업 간에 매우 유기적으로 연결된 구조를 가지고 있다(그림 3-18).

국내에서 상업적 인듐을 제련하는 사업장은 고려아연이 유일하다. 제품 생산과 관련하여 담당자와 면담을 통해 조사한 생산량은 매월 약 12톤씩 연간 140톤이 생산되고 있다. 생산량 중 대부분은 일본의 Nikko사와 전략적 제휴를 체결하여 수출하고 있으며 수출량을 제외한 일부 제품은 국내 ITO 제조 사업장에 판매하고 있다. 국내 최대 인듐수요자인 ITO 제조업체 및 소규모의 수입업자들은 국내 공급분이 매우 부족하기 때문에 일본, 중국 등으로부터 수입하여 사용하고 있다. 수입된 대부분의 인듐은 ITO를 생산하는데 사용되어지며, ITO 생산 공정에 투입된 인듐은 각 공정을 거치면서 투입량의 약 10%는 스크랩(슬러지 형태)으로 발생한다. ITO는 target 형태로 제조되어 LCD, OLED, PDP 등의 display 업체에 공급한다. Display 업체는 ITO target을 약 30%를 사용하며 사용된 폐 target은 ITO 제조업체에서 회수하여 제조과정에서 발생한 스크랩과 함께 재생업체에서 인듐으로 회수한다.

2007년 교육과학기술부 자료에 의하면 ITO제조는 삼성코닝정밀유리 등

국내 제조업체에서 국내 수요의 약 40%를 공급하고 있으며, 60%는 일본 업체에서 ITO를 일본과 대만 등에서 수입하여 국내 디스플레이산업에 공급하고 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 국내 ITO 제조업체가 질적 양적 성장을 이루어 2011년 현재는 국내와 국외의 비율이 70 대 30의 규모로 ITO target을 공급되고 있는 것으로 조사되었다.

국내 ITO 생산량이 연간 약 700톤인 것을 감안하면 디스플레이 사업 등에서 사용되어지고 있는 ITO target은 연간 약 950톤 정도로 추정할 수 있다. 950톤 중 실제 작업 중 소요되는 ITO의 양은 전체 중량의 30%를 사용하기 때문에 실제로는 약 300톤이 사용되며 나머지 70%에 해당하는 650톤은 제조회사에서 회수한다. 미쓰이금속 등 일본계 ITO 공급업체는 회수된 ITO target을 일본 또는 대만에서 인듐으로 재생하고 있으며, 국내에서 재생되는 인듐은 ITO target과 산화인듐 및 ITO 생산과정의 슬러지의 등을 합하여 약 500톤으로 추정하고 있다.

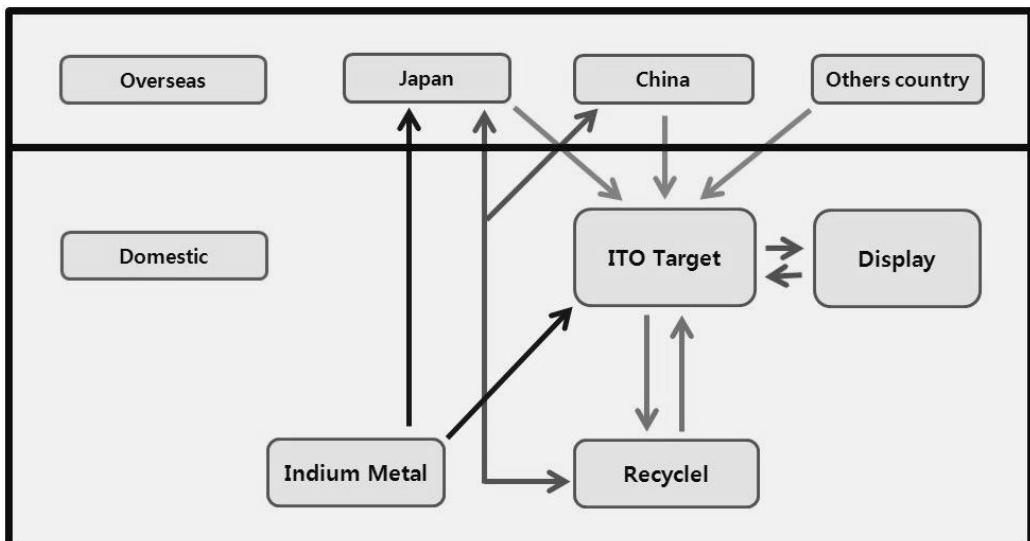


그림 3-1. 인듐 및 인듐관련 제품의 유통 현황

2. 인듐 및 난용성 인듐 취급 작업공정

1) 인듐 제련

아연정광을 이용하여 아연을 생산하는 아연 제련공정에서는 아연을 제외한 불순물이 다양하게 발생한다. 이러한 불순물에는 경제적 가치가 높은 금속을 회수하는 공정이 대상 금속에 따라 운용되며, 인듐은 이러한 공정 중 하나의 공정에서 회수되어지고 있다. 제련 사업장에서 근로자가 인듐에 노출될 가능성이 있는 공정은 주조공정이다. 그러나 난용성 인듐에 노출될 가능성은 없다. 아연 및 인듐 제련공정은 표 3-1과 같으며 인듐을 제련하는 공정의 흐름은 다음과 같다.

☐ 아연정광(Copper in concentrate)

- 아연정광에는 아연이 황화아연(ZnS)의 형태로 구성되어 있으며 인듐, 금 등의 불순물이 함유되어 있다. 아연정광에 인듐 함유량은 약 0.025%가 함유되어 있다.

☐ 배소(Roasters)

- 배소공정에서 아연정광을 산화시키면 황화아연(ZnS)은 산화아연(ZnO) 형태가 되며, 황(S)은 이산화황(SO_2)으로 배출되게 된다. 배출된 이산화황(SO_2)은 수소(H)와 결합시켜 황산(H_2SO_4)으로 회수하여 사용한다.

☐ 조액/정액(Leaching/Purification)

- 배소공정을 거친 산화아연(ZnO)에 황산(H_2SO_4)을 투입하여 황산아연($ZnSO_4$) 용액으로 만들어 용액 내에 들어있는 미량의

불순물(인듐, 금 등)을 제거하는 공정이다.

- 인듐, 금을 비롯한 불순물 회수는 각 금속의 특성에 맞는 pH를 반복적으로 조절하여 각각의 금속을 회수하게 된다. 인듐의 회수에 적합한 pH 농도가 조절되면 인듐은 침전하게 되며 침전된 원료를 고형의 원료(cake)로 만들게 된다.
- 회수된 인듐 원료를 황산으로 녹여 인듐용액(Indium solution)을 만든다. 이때 인듐용액(H_2SO_4 base)에는 약 5-10g/L의 인듐이 들어있다.

□ 용매추출(Solvent Extraction)

- 인듐용액에 특정 용매(solvent)를 투입하여 인듐과 용매를 결합시키고 황산을 회수한다.
- 인듐-용매(solvent)로 결합된 용액에 산(HCl)을 투입하여 용매(solvent)와 인듐을 분리시키고 인듐용액을 회수한다.
- 회수된 인듐용액(HCl base)에는 약 70-100g/L의 인듐이 들어있다.

□ 정제(Refining)

- 인듐용액(HCl base)에 철 등 기타 금속을 침전시킬 수 있는 농도의 pH를 조절하여 인듐을 제외한 금속을 제거하여 정제한다.

□ 치환(Substituent)

- 인듐용액(HCl base)에 특정금속을 넣어 인듐과 금속을 서로 치환시켜 인듐을 침전시킨다.
- 인듐은 고형형태로 회수된다.

□ Anode

- 전기로에서 회수된 인듐을 주조방법으로 전해조의 양극인 Anode를 제조한다.

□ 전기분해(Electrolysis, 전해)

- 전기분해를 과정을 통해 불순물을 제거하고 순도가 높은 인듐을 회수한다. 이때 전해조의 전해액은 염산 base의 용액을 사용한다.
- 인듐 Anode를 양극(+)으로 하고, 인듐을 회수하는 Cathode 판은 음극(-)으로 하여 인듐이 Anode에서 Cathode로 이동시킨다.

□ Cathode

- 회수된 인듐을 Cathode 판에서 분리하여 인듐을 회수한다.

□ 주조(Casting)

- 회수된 인듐을 전기로에서 Ingot 형태로 만들어 상품화 한다.
- 전기로의 온도는 인듐의 융점온도(156℃) 보다 높은 약 210℃ 정도에서 작업을 수행한다.

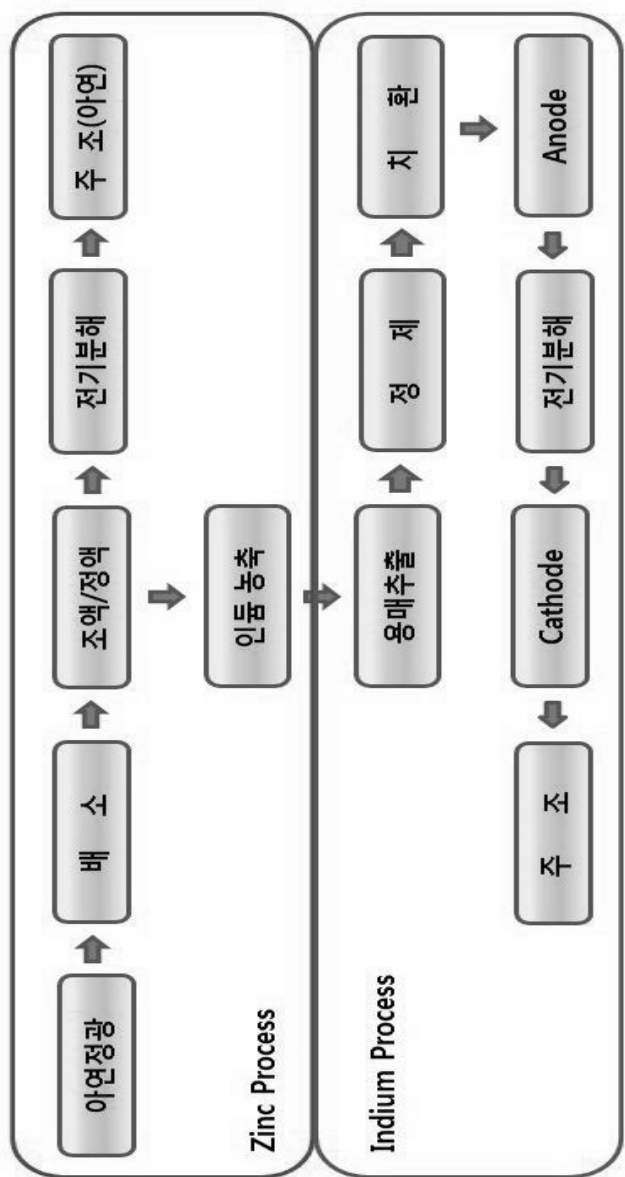


그림 3-2. 인듐제련 공정도

2) 산화인듐(Indium oxide) 제조 및 ITO target 제조

LCD, LED 등에서 유리 또는 플라스틱 필름에 ITO를 증착시키기 위해서는 각 공정의 특성에 맞는 ITO target이 제조되어야 한다. ITO target은 산화인듐(Indium oxide)과 산화주석(Tin oxide)을 혼합하여 소결을 통해 제조하게 된다. ITO target 제조업체에서는 산화인듐은 분말공정을 통해 자체 제조하여 사용하고 있으며, 산화주석은 제조 또는 구매를 통해 사용하고 있다. 산화인듐 공정의 건조, 하소, 분말포장 공정뿐만 아니라 전 모든 공정에서 직·간접적으로 산화인듐에 노출될 수 있다. ITO 제조 공정에서는 전 공정에서 산화인듐 및 ITO에 직접 노출될 수 있다. 표 3-2는 산화인듐 제조 및 ITO target 제조공정 흐름도이다.

(1) 분말제조 공정

☐ 용해반응(Dissolution)

- 질산이 들어있는 반응조(유리)에 인듐(Indium metal)을 용해시켜 $\text{In}(\text{NO}_3)$ 를 만든다.
- 반응조의 온도는 질산에 용해되는 인듐에 의한 발열반응과 열원 공급을 이용하여 약 40°C 의 온도를 유지 시킨다.

☐ 침전(Precipitation)

- 용해반응에서 만들어진 $\text{In}(\text{NO}_3)$ 를 초순수(DI water)와 암모니아(NH_3)가 들어있는 반응조로 이송하여 $\text{In}(\text{NO}_3)$ 를 $\text{In}(\text{OH})_3$ 로 만드는 공정이다. 이때 $\text{In}(\text{OH})_3$ 는 침전하며 이를 회수한다.

☐ 세정(Washing)

- 회수된 $\text{In}(\text{OH})_3$ 를 물을 이용하여 침전공정에서 남아있는

암모니아 등을 세정한다.

☐ 건조(Drying)

- 세정된 $\text{In}(\text{OH})_3$ 를 건조로에서 100°C 이상의 온도로 건조하여 수분을 제거한다.

☐ 하소(Calcination)

- 고온(800°C)의 하소로에 $\text{In}(\text{OH})_3$ 를 넣고 가열하여 $\text{In}(\text{OH})_3$ 에 남아있는 휘발성분의 일부 또는 전부를 제거한다.
- 고온에서 OH기가 제거되며 최종 제품인 산화인듐(In_2O_3)이 만들어진다.

☐ 분말포장(Powdering)

- 하소에서 만들어진 산화인듐을 포장하는 과정으로 산화인듐 분진 발생이 매우 높은 공정이다.

(2) ITO target 제조 공정

☐ 혼합/분쇄(Mixing/Milling)

- 산화인듐과(In_2O_3)와 산화주석(SnO_2) 9:1로 혼합하여 일정한 크기로 분쇄한 후 물을 넣어 혼합한다.

※ 제품의 특성에 따라 95:5, 99:1 등 다양하게 제작하고 있다.

☐ 건조(Spray Drying)

- 산화인듐과 산화주석을 혼합하는 과정에서 사용한 수분을 제거한다.
- 수분이 제거된 산화인듐과 산화주석 혼합물은 케이크형태로 회수한다.

□ 성형 1차(Cold pressing)

- 건조공정에서 만들어진 케이크를 프레스를 이용하여 위에서 아래로 눌러 성형한다.

□ 성형 2차(Cold Isostatic pressing)

- 1차 성형을 통해 만들어진 케이크를 상하, 좌우 방향에서 프레스로 성형한다. 이때 제품의 크기는 판매처의 요구에 따라 규격을 다르게 제작한다.

□ Sintering(소결)

- 성형 2차에서 만들어진 제품을 소결로에서 고온(약 1,500~1,600℃)에서 가열하여 금속분말입자들을 영구적으로 고정시키는 공정이다.
- 소결시간은 약 1주일(약 1400시간) 동안 가열한다.

□ 가공/연마(Machining)

- 소결을 통해 만들어진 ITO target을 제품의 상태, 크기 등을 고려하여 기계적인 가공을 한다.

□ 접착(Bonding)

- ITO target을 back plate(동판, 티타늄 판)와 결합하는 공정으로 결합체는 인듐금속을 사용한다.
- 인듐을 ITO target과 back plate 사이에 넣고 인듐의 용융점보다 높은 온도(약 250℃)로 가열 후 온도를 내리는 방법으로 ITO target과 back plate를 접착한다.

□ 초음파 검사(Ultrasonic Inspection)

- 제품출고 전에 초음파를 이용하여 ITO target 품질평가를 실시한다.

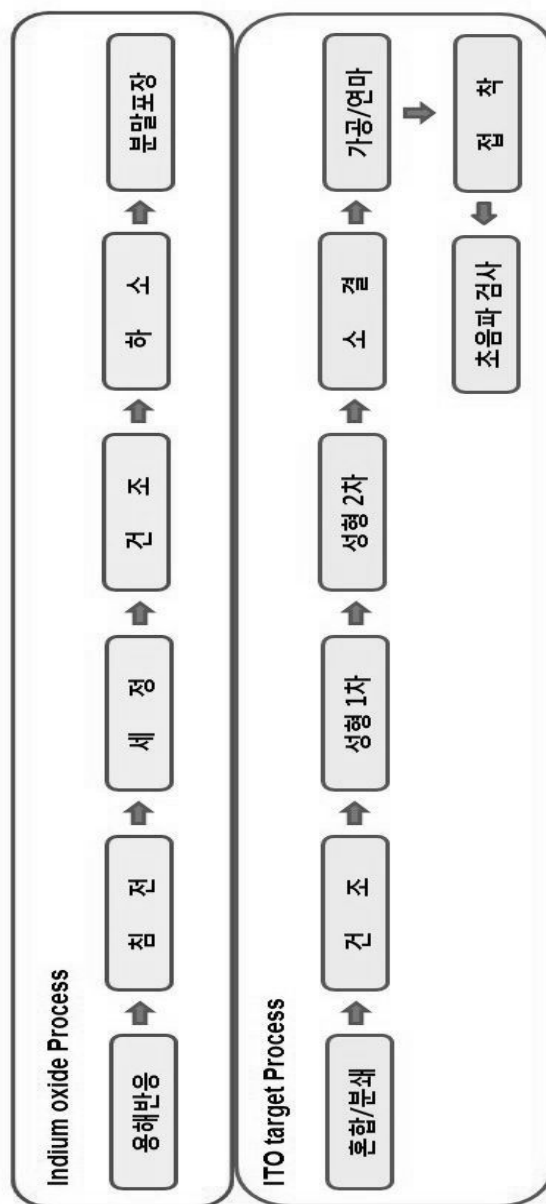


그림 3-3. 산화인듐 및 ITO target 제조 공정도

3) 액정 디스플레이(Liquid crystal display, LCD)

TFT-LCD 패널의 TFT(Thin film transistor) 제조공정, Color filter(CF) 제조공정, Cell 제조공정 그리고 Module 제조공정의 4개 공정을 통해 제품이 생산된다. TFT 공정과 CF공정을 거친 두 개의 유리를 가지고 cell 공정에서 1개의 패널이 만들어지고, 모듈 공정을 거치게 되면 컴퓨터 모니터나 TV 등에 들어가는 TFT-LCD 패널 1장이 만들어진다. ITO는 증착공정에서는 사용되는 다양한 물질 중 한 종류로 사용되고 있으며 TFT 제조공정의 화소전극(Pixel electrode) 공정과 CF 제조공정의 ITO막 증착 공정에서 사용한다.

(1) TFT(Thin film transistor, 박막 트랜지스터) 제조공정

기본적인 전극을 형성하는 공정으로 가장 기본이 되면서 핵심적인 공정으로 각 셀의 전극을 만들어주게 된다. TFT공정을 크게 구분하면 그림 3-3과 같은 순서도 진행되며 각 공정 단계마다 1회 이상의 패턴 공정이 필요하다. 이 패턴 공정은 TFT-LCD 공정에서 가장 핵심이 되는 공정으로 TFT 공정뿐만이 아니라 CF공정에서도 필요하다

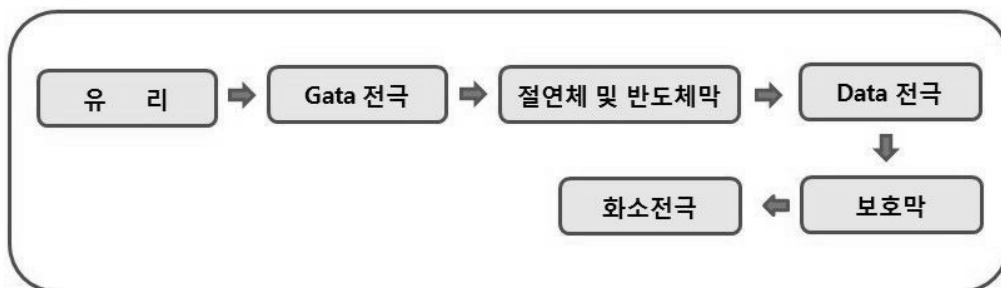


그림 3-4. Thin film transistor 제조 공정도

- TFT pattern 공정

패턴공정은 매우 정밀하고 복잡한 공정으로 제품 한 장을 만들기 위해서는 패턴 공정을 여러 번 거치게 된다. 각 패턴공정에서 동일한 증착재료와 공법을 사용하는 것은 아니지만 개략적인 공정은 유사하다. 근로자가 ITO 분진에 노출될 가능성이 있는 공정은 증착공정으로 sputter 내부에 설치된 ITO target을 교환하거나 수리할 때 ITO에 노출될 수 있다.

□ 증착(Deposition)

- 유리면 위에 최종산화물(ITO 등)을 얇게 도포하는 공정으로 sputter를 이용하여 증착한다. RF power나 DC power에 의해 형성된 플라즈마 내의 높은 에너지를 가지는 가스이온(Ar)이 target(ITO 등)과 충돌하여 증착하고자 하는 target 입자들이 튀어나와 유리나 기판에 증착된다.
- 금속재료의 경우 아르곤 플라즈마를 이용한 sputtering 방식을 이용하여 증착시키고 반도체나 절연막의 경우에는 PECVD 방식을 이용한다.
- Sputter는 생산제품의 특성에 따라 제품을 수직으로 세워 증착하는 방법의 sputter와 제품을 수평으로 놓고 이동시키면서 증착하는 sputter를 사용한다.
- TFT 공정에서 ITO에 노출될 수 있는 곳은 증착공정에서이다. sputter가 작업 중에는 진공상태를 유지하고 있어 인듐에 노출될 확률은 매우 적으나, ITO target 교체, 정비작업 등에서는 작업자가 인듐에 노출될 가능성을 가지고 있다. 그 이유는 sputter 내부 오염물을 제거한 후 작업하도록 되어있으나 증착

과정에서 나온 ITO가 유리면에 증착하지 못하고 sputter 내부에 남아있을 수 있기 때문이다.

☐ 세정(Cleaning)

- 증착이 끝난 유리면 위의 이물질을 제거한다.

☐ PR코팅(PR Coating)

- 세정이 끝난 유리면 위에 감광물질(Photo register)로 된 막을 형성하는 공정이다. 이때 형성된 막은 자외선에 민감하게 반응하는 감광물질을 사용한다.

☐ 노광(Exposure)

- PR코팅이 끝난 유리면 위에 마스크 패턴을 띄워 자외선에 노출시키는 공정이다.

☐ 현상(Develop)

- 노광한 유리를 현상하게 되면 마스크 패턴으로 인해 자외선에 노출된 부분은 약해지고, 받지 않은 부분은 PR코팅 상태를 유지하게 된다.

☐ 식각(Etching)

- 노광공정에서 자외선에 노출되지 않은 부분을 제외한 증착 막을 제거하는 공정이다. 금속박막의 경우에는 용제를 사용하는 습식식각(Wet Etching)을 사용하고, 반도체와 절연체는 건식식각(Dry Etching)을 사용한다.

☐ PR박리(Photo register Strip)

- 남은 PR을 용제를 이용하여 제거하는 공정이다.

☐ 검사(Inspection)

- 공정 완료 후 이상 유무를 확인한다.

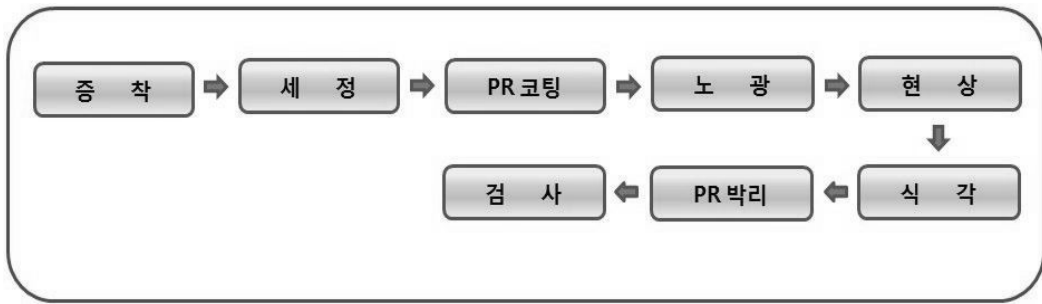


그림 3-5. TFT 제조공정의 pattern 공정도

(2) Color filter(CF) 제조공정

TFT-LCD는 PDP나 OLED처럼 각 셀 스스로 발광하는 것이 아니라 back light에서 나오는 일정한 빛을 각 셀에 있는 액정의 배열을 조절하여 빛의 발기를 조절한다. 백라이트 자체는 백색광이므로 액정 배열을 변화시켜 빛의 양을 조절하지만 색을 구현하기 위한 R(Red), G(Green), B(Blue)를 만들기 위해 CF의 역할이 중요하다. CF는 TFT 패널의 상판에 위치하며 TFT 공정과는 별도의 공정에서 생산된다. CF 패널은 크게 세부분으로 구분되어진다. 첫째 CF 기판은 색상을 구현하는 Color filter pattern, 둘째 Red, Green, Blue Cell 사이의 구분과 광 차단 역할을 하는 black matrix, 셋째 액정 셀에 전압인가를 위한 공통 전극(ITO 박막)으로 구성되어 있다. 근로자가 ITO 분진에 노출될 가능성이 있는 공정은 증착공정으로 sputter 내부에 설치된 ITO target을 교환하거나 수리할 때 ITO에 노출될 수 있다.

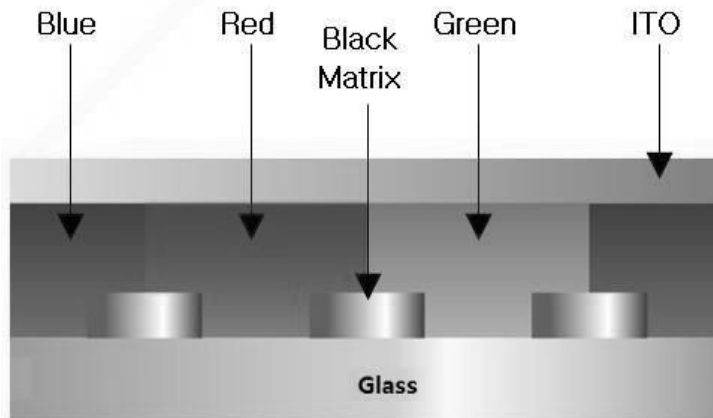


그림 3-6. Color filter의 구조

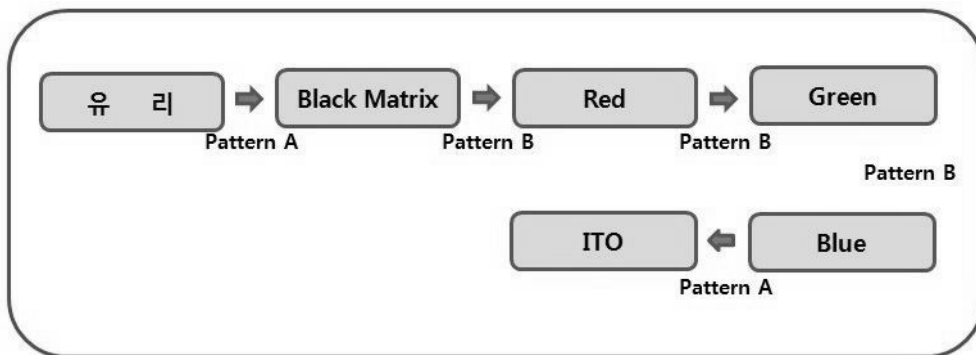


그림 3-7. Color filter 제조 공정도

- Black matrix(Pattern A) 단위 공정

Color filter의 Red, Green, Blue 패턴 사이에 위치하며 pixel electrode가 형성되지 않은 부분과 pixel electrode 주변부에 형성되는 reverse tilted domain을 차폐시키는 목적으로 설치한다. 또한, black matrix는 TFT의 직접적인 광 조사를 차단하여 TFT의 누설 전류 증가를 방지하는 역할을 하며, 공정의 특성상 ITO를 사용하지 않는 공정이다.

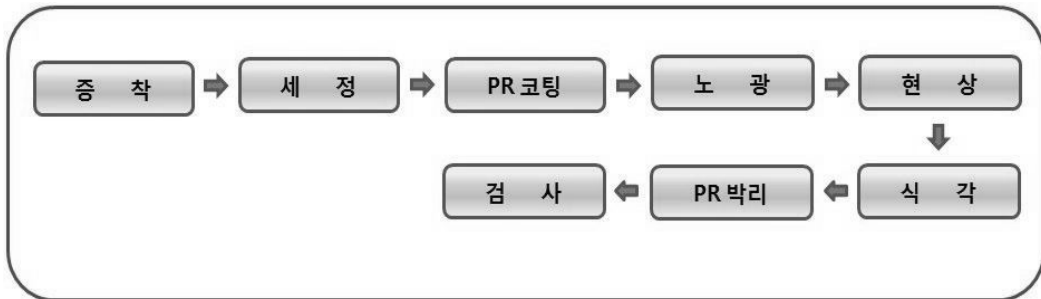


그림 3-8. Black matrix(Pattern A) 단위 공정도

- Color filter 단위 공정

TFT-LCD는 Red, Green, Blue의 3가지 셀을 생성하기 위해 각 셀(R.G.B) 별로 별도의 패턴 공정이 필요하다. 이 패턴 공정은 TFT공정이나 BM공정과 다르게 증착과 세정 과정이 필요 없이 컬러를 갖는 감광 물질을 도포하여 노광, 현상의 공정을 거치면 된다.

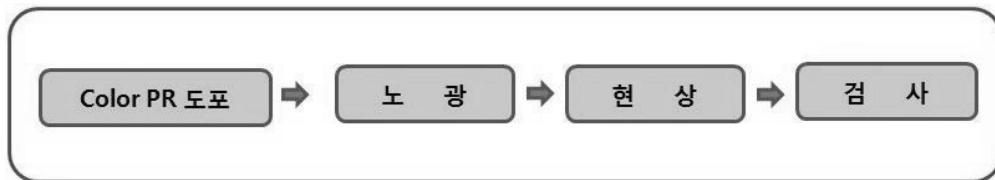


그림 3-9. Color filter(Pattern B) 단위 공정도

- ITO 단위 공정

유리 위에 BM, R. G. B 셀을 형성한 후 ITO를 셀 위에 증착하는 작업으로 black matrix공정과 동일한 패턴(pattern A) 공정을 수행한다. ITO 증착은 진공 상태에서 알곤 플라즈마를 이용한 sputtering 방식으로 증착하며, 근로자 노출은 ITO 교체작업 유지보수 과정에서 유리면에 증착하지 않고 sputter 내부에 남아 있는 ITO에 근로자가 노출될 수 있다.

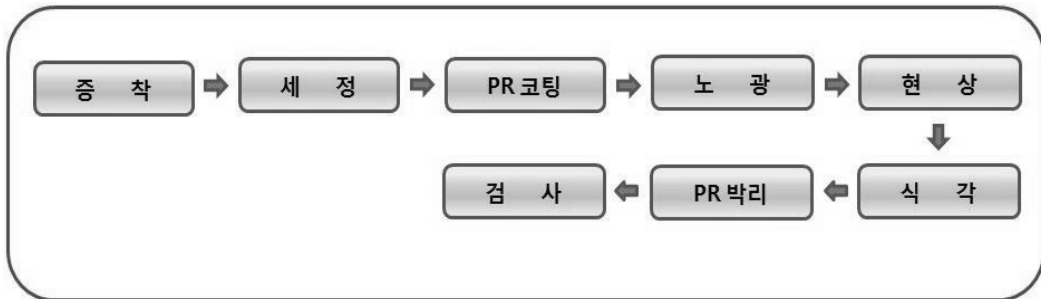


그림 3-10. ITO(Pattern A) 단위 공정도

(3) Cell 제조공정

CF 제조공정에서 만들어진 유리와 TFT 제조공정에서 만들어진 유리를 하나로 합치고 절단하는 공정이다. 셀 제조공정에서는 ITO를 사용하지는 않으나 두 개로 합친 유리를 절단하는 작업에서 매우 미량의 ITO에 노출된 가능성을 가지고 있다.

□ CF, TFT 세정(Cleaning)

- CF, TFT 유리 위에 남아 있을지 모르는 이물질을 제거한다.

□ 배향막 인쇄(Alignment layer printing)

- 유리위에 필요한 부분에만 배향막을 도포한다. 도포방법으로는

spining, dipping, roller coating 방법이 사용하는데, 주로 roller coating 방법을 사용하고 있다.

□ Rubbing

- 배향막 위에 일정한 힘, 속도, 방향으로 천(rubbing cloth)을 문질러 주면 골이 생겨, 액정이 배향될 수 있게 만드는 공정이다. 또한, LCD 사용 용도에 맞게 LCD의 시각방향도 rubbing 공정에서 결정하게 된다.

□ Spacer 산포(Spacer dispensing)

- TFT 기판과 CF 기판 사이에 일정한 간격을 유지하기 위해 spacer를 산포한다. 산포방법은 건식과 습식으로 나누어지며, 습식은 환경문제로 건식을 주로 사용한다.

□ 합착(Assembly)

- TFT 기판과 CF 기판을 합착한다. 두 기판의 위치가 조금이라도 어긋나면 불량품이 됨으로 고도의 정밀함이 필요하다.

□ 절단(Scribing & Breaking)

- 합착된 기판을 규격에 맞게 절단한다.

□ 액정주입(Liquid crystal injection)

- 두 기판사이에 액정을 주입하고 주입구를 막는다.

□ 검사(Autoprobe inspection)

- 화상신호를 인가하여 불량검사를 실시한다.

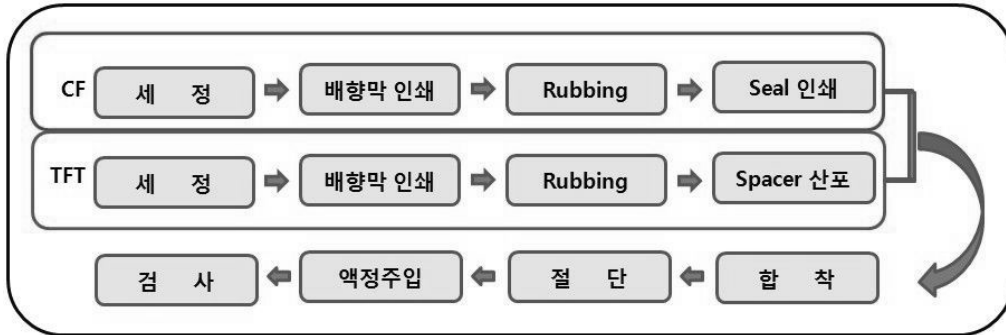


그림 3-11. Cell 제조 공정도

(4) Module 제조공정

셀 제조공정에서 만들어진 패널에 편광판, PCB, back light unit 등을 부착하여 최종 완제품을 완성하는 공정이다.

☐ 세정(Cleaning)

- 셀 제조공정에서 만들어진 패널을 세척하는 공정으로 미세한 먼지에 의해서도 불량화소가 만들어지기 때문에 세정은 매우 중요한 공정이다.

☐ 편광판 부착(Polarizer Attachment)

- 패널의 상 하단에 편광판을 부착하는 공정이다.

☐ TAB 부착(TAB Attachment)

- PCB 회로를 연결하기 위한 TAB을 부착한다.

☐ 탈포(Autoclave)

- 고온, 고압을 이용하여 패널과의 밀착성을 높인다.

☐ PCB 부착(PCB Attachment)

- TAB에 PCB 기판을 부착한다.

- ☐ Back light unit 조립(Back light unit assembly)
 - 기관과 Back light unit을 조립한다.
- ☐ 검사(Inspection)
- ☐ Aging
- ☐ 최종검사(Inspection)

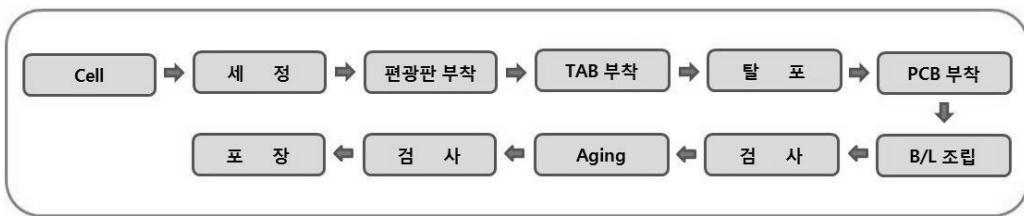


그림 3-12. Module 제조 공정도

4) 발광 다이오드(Light emitting diode, LED)

LED의 구조는 기판 - P 전극 - 활성층 - N 전극이 순차적으로 적층되어 있는데, 기판과 N 전극은 와이어 접착되어 있기 때문에 전류가 상호 통전될 수 있습니다. 기판에 전류를 인가하면, 전류가 P전극과 N전극에 공급되기 때문에, P전극에서 정공(+)이 방출되고, N 전극에서 전자(-)가 방출됩니다. 정공(hole)과 전자가 결합하면 에너지 준위가 낮아지며 방출되는 에너지가 빛의 형태로 발산된다. LED는 휘도에 따라 general, super, ultra의 3개 등급으로 분류되며, 사용되는 반도체도 달라진다. general 급에서는 GaP, GaN, GaAs, GaAlAs, super 급에서는 GaAlAs, GaAsP, GaN, InGaN, GaP 그리고 ultra 급에서는 GaAlAs, InGaAlP, GaN, InGaN이 사용되고 있다.

LED 제조는 기판(wafer), 에피(Epi) 웨이퍼 제조, 칩생산 그리고 패키징 및 모듈의 네 단계로 구분할 수 있다. 기판은 전문 제조사에서 구입하여 사용하고 있다.

□ 에피(Epi) 웨이퍼 제조

실리콘 기판 표면에 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition, 유기금속 화학 증착법) 장비를 이용하여 화합물 반도체를 성장시키는 작업으로 제조공정은 적층성장(epitaxial growth), patterning, 연마(back lapping)의 공정으로 구분할 수 있다. 실리콘 기판(Sapphire(Al_2O_3) 또는SiC)에 N형 반도체(N-GaN)와 활성층(InGaN), P형 반도체(P-GaN)를 MOCVD로 차례로 증착한 후 patterning 작업과 기판의 뒷면을 연마하여 에피 웨이퍼는 제조한다.

ITO는 패터닝공정 중 ITO 박막필름 증착공정에서 사용하며, 증착방법은 에너지 빔(E-beam) 방법을 사용한다. 에너지 빔 작업은 진공상태에서 수행되기 때문에 작업 중에 근로자의 인듐 노출 가능성은 매우 낮으나

ITO target 교체, 장비고장으로 인한 보수정비 작업에서는 ITO에 노출 가능성이 있다.

□ 칩 제조

에피 웨이퍼 공정에서 생산된 기판을 LED 칩 단위로 절단, 분리하는 작업공정이다. 웨이퍼 절단은 습식공정에서 자동화 설비를 사용하나 절단된 웨이퍼에서 개별 칩을 분리하는 작업에는 수작업이 많은 부분에서 사용되고 있다.

□ 패키징 및 모듈

LED 제품 특성에 맞게 각종 부품과 조립하는 공정이다.

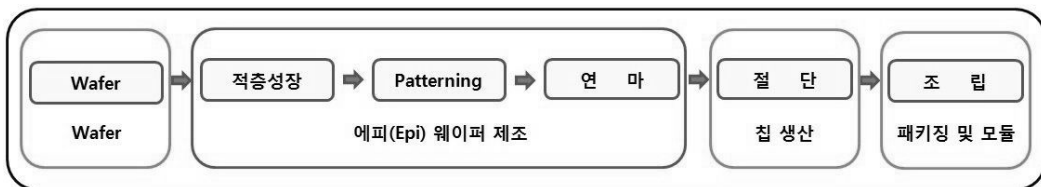


그림 3-13. LED 제조 공정도

5) 전도성 필름(Polyester conductivity film)

PET 필름 등 플라스틱 필름에 ITO를 증착하는 공정은 유리면에 ITO를 증착할 때와 유사한 sputtering 방법을 이용하여 증착한다. 유리면에 ITO를 증착하는 방법과 차이점은 증착 온도가 다르다는 점이다. 플라스틱 필름의 특성상 고온에서 증착할 수 없기 때문에 상온에서 작업이 이루어진다. 플라스틱 필름에 증착되는 ITO의 두께도 15~20 μm 로 유리보다 얇게 증착된다. Sputter는 유리 증착방법과는 다르게 매우 크다. 그 이유는 sputter 내부에 PET 등의 필름을 넣고 작업을 수행하기 때문이다. 필름 교환은 1개의 설비를 기준으로 1개월에 10~14회 정도 교환하며, 필름 5~7회 증착하는 동안 1개의 ITO target을 교환하고 있다. 전도성필름 제조 사업장에서 ITO에 노출된 가능성이 있는 곳은 ITO를 필름 표면에 증착하는 증착공정(Deposition)이다. 증착 작업중에는 장비가 진공상태로 진공하기 때문에 근로자 노출이 미미할 것으로 예상되나 필름 교환, ITO target 교체 그리고 장비 수리작업을 할 때 노출 가능성이 매우 높다. Sputter의 용량이 너무 크고, sputter의 측면을 슬라이드 방식으로 열고 닫으며 작업을 수행하기 때문에 오염물질 제거가 쉽지 않기 때문에 작업자가 노출된 가능성은 매우 크다.

☐ 원재료(Raw materials)

- PET 필름 등을 제품의 목적에 맞는 필름을 입고한다.
- 입고된 필름을 육안검사, 각 부위의 두께 검사, 치수검사 등을 확인한다.

☐ 플라즈마 세척(Pretreatment)

- 증착하고자 하는 필름의 표면을 진공 플라즈마(DC Plasma)를

사용하여 유기물을 세척한다.

☐ Outgas

- 필름의 표면을 약 80℃ 장파장 히터를 이용하여 물(H₂O) 분자를 활성화시 후 -150℃로 급속 냉각시켜 물 분자를 제거한다.

☐ Barrier

- 필름 표면에 8~10nm의 두께로 SiO₂ barrier layer를 증착한다.

☐ 증착공정(Deposition)

- Barrier layer 위에 투명 전도성의 ITO를 증착시키는 시킨다.
- ITO 증착은 진공상태의 sputter에서 알곤 플라즈마를 이용하여 증착하며 필름에 증착되는 ITO의 두께는 약 15~20nm이다.

☐ 검사(Inspection)

- 필름에 증착된 투명전도성 박막의 광학특성 및 전기적 특성을 측정하여 제품의 불량여부를 검사한다.

☐ 합지(Laminator)

- 필름에 증착된 ITO 박막을 보호하기 위해 보호필름을 합지한다.

☐ 재단(Slitter)

- 제품의 규격에 맞게 전도성필름을 재단한다.

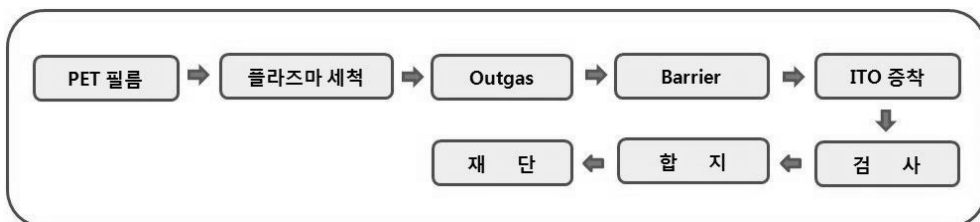


그림 3-14. 전도성필름 제조 공정도

6) 플라즈마 표시패널(Plasma display panel, PDP)

제품의 특성에 맞게 재단된 유리면에 sputtering 방법으로 ITO를 증착하여 제품을 생산한다. ITO를 증착하는 sputter 내부의 온도는 약 500℃의 온도에서 증착 작업을 수행하고 있다. PDP 제품의 특성상 ITO을 증착해야하는 유리가 매우 크기 때문에 대형 sputter를 사용한다. 제품에 ITO를 증착시키는 작업중에는 sputter에 진공을 형성하기 때문에 근로자 노출우려가 매우 적으나 ITO target 교체, 방작판 교환, 정비작업 등에서 근로자의 노출될 수 있다.

☐ 유리입고

- PDP용 유리를 입고한다.

☐ 절단/가공

- 제품의 규격에 맞게 유리를 자르고 가공한다.

☐ 면취

- 유리의 옆면을 C자 형태로 가공한다.

☐ 공명

- 유리의 상하단에 구멍을 내어 유리를 세정할 때 세정액이 원활하게 배출되도록 한다.

☐ Sputtering

- 유리면 위에 투명 전도성의 ITO를 증착시키는 시킨다.
- ITO 증착은 진공상태의 sputter에서 알곤 플라즈마를 이용하여 증착하며 필름에 증착되는 ITO의 두께는 약 1,200Å이다.

☐ 검사(Inspection)

- 유리에 증착된 투명전도성 박막을 검사하여 제품의 불량여부를 검사한다.

☐ 포장

☐ 출하

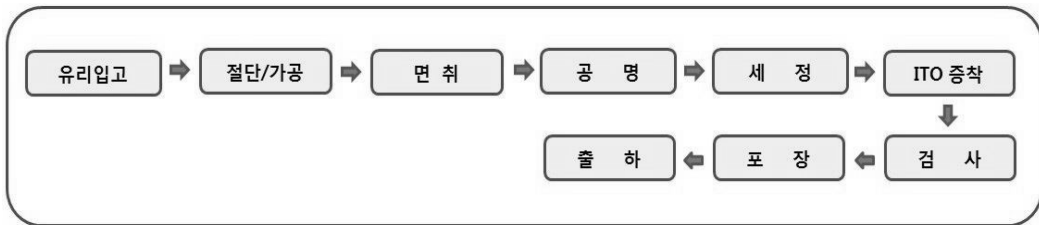


그림 3-15. 플라스마 표시패널 제조 공정도

7) 유기발광다이오드(Organic Light-Emitting Diode, OLED)

OLED의 핵심공정은 TFT(Thin film transistor) 제조공정과 OLED 제조공정으로 나눌 수 있다. ITO는 TFT 제조공정에서 사용되고 있으며, TFT-LCD와 유사한 공정 패턴을 가지고 있다. OLED 공정에서는 ITO를 사용하지 않으며, TFT 제조공정에서 제조된 기판 위에 진공상태에서 고열을 이용하여 유기막을 형성시킨 후 보호용 유리를 덮는 공정이다.

(1) TFT(Thin film transistor, 박막 트랜지스터) 제조공정

TFT-LCD 공정을 유사하며, ITO는 패턴공정 중 sputter 증착에서 사용되고 있다. 근로자가 ITO 분진에 노출될 가능성이 있는 공정은 증착공정으로 sputter 내부에 설치된 ITO target을 교환하거나 수리할 때 ITO에 노출될 수 있다.

(2) OLED 제조공정

TFT 제조공정에서 제조된 기판위에 RGB source와 metal source를 증착시킨 후 보호용 유리를 덮고 수분으로부터 제품을 보호하기 위해 유리를 합착한 후 제품 사이즈에 따라 자르는 공정이다.

☐ Pre Treatment :

- TFT 기판을 DI water를 이용하여 세척 후, 열을 사용하여 TFT 기판에 남아있는 수분을 제거한다.

☐ Evaporation(RGB Source)

- 진공상태에서 고체 유기물을 열을 이용하여 기화시켜 기판에 증착시켜 유기 EL층(HIL, HTL, RGB용 EML 등)을 형성하는 공정

☐ Evaporation(Metal Source)

- 진공 상태에서 고체 metal을 열을 이용하여 기화시켜 기판에 증착하여 상부전극 형성함

☐ Canister Clean

- 기판의 RGB source와 metal source를 보호하기 위한 encap glass을 DI water를 이용하여 세척한 후 열을 사용하여 수분을 제거한다.

☐ Getter Input

- 수분을 제거하기 위해 흡습제 부착한다.

☐ Seal Dispensing

- TFT기판과 Encap Glass를 합착하기 위해 접착제를 바르는 공정

☐ 합착

- TFT기판과 Encap Glass를 UV를 이용하여 합착하는 공정

☐ Aging

- 기판의 Tr 및 소자 안정화 시켜주는 공정

☐ Cell Cut

- 양산되는 제품의 크기에 맞도록 치수별로 자르는 공정

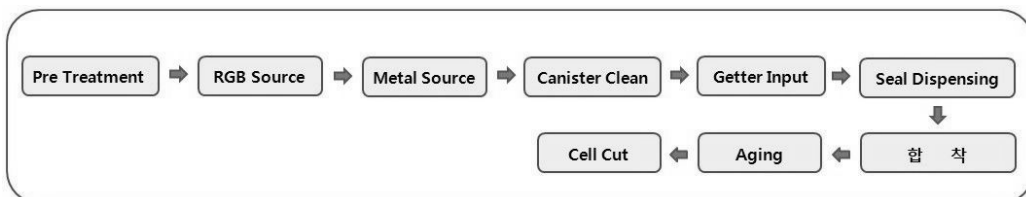


그림 3-16. OLED 제조 공정도

9) 인듐 재생(Recycling)

(1) 습식공정

습식재생 공정은 인듐의 순환주기(life cycle)의 마지막 단계에서 폐 ITO target, 산화인듐 제조와 ITO target 제조과정에서 발생하는 각종 슬러지, ITO target과 동판을 접착하는 공정에서 발생하는 스크랩 등을 재생하여 인듐(indium metal)으로 재생하는 공정이다. 습식 재생공정은 일부 작업을 제외하고는 대부분 습식에서 진행되고 있다. 그러나 파쇄, 불밀, 소결 등의 작업이 이루어지는 원재료에서는 ITO 또는 난용성 인듐에 노출 수 있는 공정이다. 또한 원재료를 염산용액에 용해시키기 위해 용해 공정으로 이동과정에도 노출될 수 있다. 원재료 입고에서 인듐 회가 만들어지기까지의 공정은 약 10~12일이 소요된다.

□ 원재료(Raw materials)

- 폐 ITO target, sludge, bonding scrap 등을 원재료가 입고되면 초벌 파쇄 및 불밀작업을 통해 일정크기가 되도록 파쇄한다.
- 파쇄된 원료는 소결로에 입고하여 약 900℃의 온도로 소결한다.

□ 용해(Melting)

- 약 35%의 염산용액에 담겨있는 용해조에 원재료를 넣고 용해시킨다.
- 용해조 작업자가 소결된 원재료를 수작업으로 투입하기 때문에 인듐에 노출될 가능성이 매우 높다.

□ 정련(Refining)

- 인듐이 용해되어있는 염산 용액에 함유되어 있는 Sn, Pb, Ni 등의 불순물을 제거하는 작업이다.

- 불순물 제거는 주석(Sn)판을 정련조에 넣어 제거한다. 이때 불순물이 충분히 제거되도록 한다.

□ 환원(Reduction)

- 아연 판을 이용하여 용액에 있는 인듐을 환원 시킨다. 이때 만들어지는 인듐은 덩어리 형태로 만들어진다.
- 환원된 인듐을 수작업으로 회수하여 주조공정을 거쳐 anode 판을 만든다.

□ 전기분해(Electrolysis)

- 전해조에 환원 공정에서 만들어진 양극을 가지는 Anode 판을 넣은 후, 음극을 가지는 cathode 판을 넣어 전기분해를 실시한다.
- 전기분해를 실시하면 양극에 있는 인듐이 음극으로 이동하며, 동시에 불순물도 제거되어 인듐의 순도가 99.99% 이상이 된다.
- 음극판에 회수된 인듐은 수작업을 통해 제거한다.

□ 주조(Casting)

- 인듐을 약 210℃의 온도에서 용융하여 인듐 괴를 만든다.

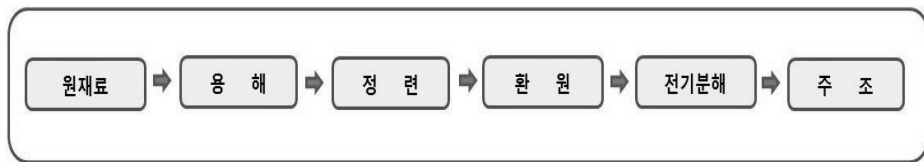


그림 3-17. 인듐 재생 공정도(습식공정)

(2) 건식공정

건식재생 공정은 폐 target(ITO, IZO), 고순도 스크랩 등을 재생하여 인듐(indium metal)으로 재생하는 공정이다. 모든 공정에서 인듐 및 ITO에 노출될 가능성을 가지고 있는 작업이다.

☐ 원재료(Raw materials)

- 폐 target(ITO, IZO), bonding scrap 등을 원재료로 사용한다.

☐ 분쇄(Crush)

- 원재료를 공정의 특성에 적합한 크기로 분쇄한다.
- 분쇄 작업에서 ITO 등에 노출될 가능성을 가지고 있다.

☐ 환원(Reduction)

- 전기로에서 원료와 코크스를 넣어 원료에 남아있는 산소(O_2)를 제거한다.
- 인듐과 주석 등의 물질이 금속형태로 존재하게 된다.

☐ 정련(Refining)

- 환원공정을 거친 crude metal을 약 $250^{\circ}C$ 의 온도에서 전해액으로 건식전해를 한다.
- 전해액으로 사용되는 용융염은 암모늄과 아연을 혼합한 물질이다.

☐ 전기분해(Electrolysis)

- 정련공정을 crude metal을 3단계에 걸쳐 전기분해하여 99.99%의 인듐금속으로 제조한다.
- 전해 A 단계 : crude metal을 전기분해하여 일정 순도의 인듐을 추출한다.
- 전해 B 단계 : 전해 A 단계에서 얻은 인듐을 전기분해하여

A 단계보다 순도가 높은 인듐을 추출한다.

- 전해 C 단계 : 전해 B 단계에서 얻은 인듐을 전기분해하여 99.99% 순도를 가지는 인듐을 추출한다.

□ 주조(Casting)

- 인듐을 약 210℃의 온도에서 용융하여 인듐 피를 만든다.

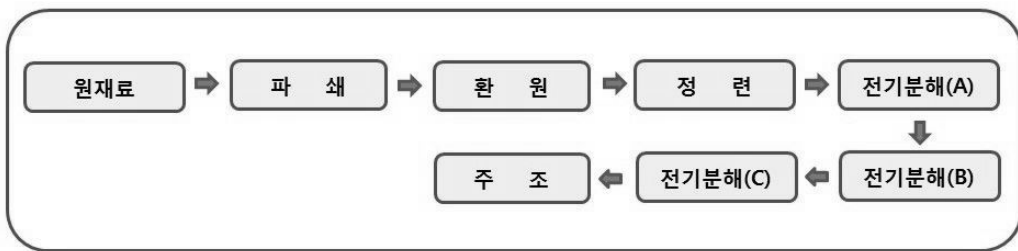


그림 3-18. 인듐 재생 공정도(건식공정)

3. 인듐 및 인듐화합물의 측정 · 분석방법

1) 전처리 방법

인듐 및 그 화합물의 전처리는 전처리 장비에 따라 산의 선정 및 전처리 조건 등에 변화를 주며 반복 실험을 통해 전처리 방법을 최종적으로 선정하였다. 본 연구에서 제시된 아래의 세 가지 전처리 방법은 어떤 방법을 사용해도 좋은 결과를 얻을 수 있다. 따라서 산업위생실험실에서는 각 여건에 맞는 방법을 선정할 수 있다.

(1) 마이크로웨이브파 회화기 방법

- 가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 마이크로웨이브의 용기(vessel)에 옮긴다.
- 나) 질산 1 ml를 넣는다.
- 다) 용기의 뚜껑을 닫고 마이크로웨이브 내에 회전판위에 장착시킨 후, 마이크로웨이브 회화기의 운전조건(온도, 압력, 시간 등)을 설정하여 회화한다.
- 라) 마이크로웨이브 회화기의 작동이 멈추면 용기가 식을 때까지 기다린 후, 흡후드 내에서 용기의 뚜껑을 조심스럽게 연다.
- 마) 용기 및 뚜껑을 초순수로 행군 후 10~25 ml 용량플라스크 옮긴다. 용기 내부를 수회 행구어 동일 용량플라스크에 넣고 초순수를 가해 최종 용량이 10~25 ml되게 한다.

(2) 가열판 방법

- 가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 비이커에 옮긴다.
 - 나) 비이커에 회화용액(질산 1 : 염산 1) 5 ml를 넣고 유리덮개를 덮은 후, 실온에서 30분 정도 놓아둔다.
 - 다) 가열판 위로 비이커를 옮긴 후, 140 °C에서 회화용액이 약 0.5 ml 정도가 남을 때까지 가열시킨다.
 - 라) 유리덮개(watch glass)를 열고 회화용액 2 ml를 첨가하여 가열시킨다. 회화용액이 투명해 질 때까지 이 과정을 반복한다.
 - 마) 회화용액이 투명해지면 유리덮개를 들고 비이커와 접한 유리덮개 내부를 약간의 초순수로 행구되 행군 초순수는 그 비이커 내로 들어가게 한다. 유리덮개는 제거하고 비이커 내의 용액량이 거의 없어져 건조될 때 까지 증발시킨다.
 - 바) 회석용액 2 ~ 3 ml를 비이커에 가해 잔유물을 다시 용해시킨 후, 10 ml 용량플라스크에 옮긴 후 회석용액을 가해 최종용량이 10 ml가 되게 한다.
- ※ 최종 용량은 시료내의 인듐 농도를 고려하여 20 ml 또는 25 ml로 만들어 사용해도 된다.

(3) 흑연블럭 산 분해장치(Hot block) 전처리 방법

- 가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 흑연블럭 산 분해장치의 용기(vessel)에 옮긴다.
- 나) 용기에 회화용액(질산 1 : 염산 1) 2 ml를 넣는다.
- 다) 용기의 뚜껑을 닫고 흑연블럭 산 분해장치에 장착시킨 후, 190 °C에서 회화용액이 약 1 ml 정도가 남을 때까지 가열시킨다.

- 라) 흑연블럭 산 분해장치를 끄고 용기가 식을 때까지 기다린 후, 흡 후드 내에서 용기의 뚜껑을 조심스럽게 연다.
- 마) 용기 및 뚜껑을 초순수로 행군 후 10~25 ml 용량플라스크 옮긴다. 용기 내부를 수회 행구어 동일 용량플라스크에 넣고 초순수를 가해 최종 용량이 10~25 ml되게 한다.

2) 검출한계 및 정량한계

ICP와 ICP-MS를 이용한 인듐의 검출한계를 산출하기 위하여 method detection limit(MDL) 방법에 따라 표준용액 농도범위를 결정한 후, 가장 낮은 농도수준의 시료를 7회 반복 측정하여 검출한계 및 정량한계를 표 3-1과 같이 산출하였다.

ICP는 표준용액 농도수준은 0 ~ 0.2 $\mu\text{g/ml}$ 범위 이었으며, 표준용액 농도와 인듐의 intensity간의 상관계수(r^2)는 0.999이었다. ICP에서 검출한계는 0.0075 $\mu\text{g/ml}$ 이었으며 정량한계는 0.0238 $\mu\text{g/ml}$ 이다.

ICP/MS는 표준용액 농도수준은 0 ~ 80 ng/ml 범위 이었으며, 상관계수(r^2)는 0.999, 검출한계는 0.3126 ng/ml, 정량한계는 0.9955 ng/ml 이다.

ICP의 경우, 현재 우리나라의 노출기준은 0.1mg/m³이므로 노출기준의 0.1배 이하의 농도 수준에서도 인듐 및 그 화합물을 측정이 가능함을 알 수 있다. 그러나 ITO를 사용하는 디스플레이 산업의 경우 ITO에 노출될 수 있는 시간은 약 30분에서 3시간이기 때문에 근로자의 실제 노출량은 노출기준의 0.1배 이하보다 더 낮은 농도에 노출 될 수 있고, 일본 노동위생성에서 호흡성분진으로 채취한 ITO의 권고기준이 0.01 mg/m³인 것을 고려하면 일본의 권고기준의 0.1배 보다 낮은 수준을 분석할 수 있는 장비가 필요하다.

표 3-1. 인듐의 검출한계 및 정량한계

	LOD,	LOQ	Concentration range	r ² value
ICP	0.0075 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.0238 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0 ~ 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$	0.999
ICP-MS	0.3126 ng/ml	0.9955 ng/ml	0 ~ 80 ng/ml	0.999

2) 분석과정의 정밀도

ICP와 ICP/MS를 이용하여 분석방법의 정밀도를 평가하기 위하여 두 종류의 시료를 제조하여 분석하였다. 첫 번째 시료는 여과지에 인듐 표준용액을 주입하여 제조하였으며, 두 번째 시료는 방법은 여과지에 ITO 분말을 염산으로 녹인 용액을 주입하여 제조하였다. ICP 분석방법에 사용된 시료는 두 종류의 시료 모두 동일하게 10, 25, 50 μg 를 여과지에 주입하여 제조하였으며, ICP/MS 시료는 80, 200, 400 ng을 여과지에 주입하여 제조하였다.

(1) ICP 분석방법

인듐 표준용액과 ITO 분말 용액 시료를 각각의 전처리 방법으로 처리한 후, ICP로 분석하여 전처리 방법에 따른 정밀도 평가결과는 표 3-2, 3-3과 같다. 인듐 표준용액으로 제조된 시료의 전처리 방법 간의 정밀도 평가결과인 통합변이계수(%)를 살펴보면 마이크로웨이브와 회화기 방법이 0.99, 가열판 방법이 0.54, 흑연블럭 산 분해장치 방법이 0.89로 나타났다. ITO 분말 용액으로 제조된 시료의 통합변이계수는 마이크로웨이브와 전처리 방법이 0.67, 가열판 방법이 0.79, 흑연블럭 산 분해장치

방법이 0.80으로 나타났다. 전처리 방법 간에 나타난 통합변이계수 결과는 0.54 ~ 0.991%의 결과를 보여주고 있다. 이러한 결과를 바탕으로 ICP를 사용하여 인듐을 분석할 때 위의 세 가지 전처리 방법을 사용해도 된다.

(2) ICP/MS 분석방법

ICP/MS로 분석하여 전처리 방법에 따른 정밀도 평가결과는 표 3-4, 3-5와 같다. 인듐 표준용액 시료의 경우, 마이크로웨이브와 회화기 방법이 1.83, 가열판 방법이 3.84, 흑연블럭 산 분해장치 방법이 4.39 이었으며, ITO 분말 용액으로 제조된 시료는 마이크로웨이브와 회화기 방법이 5.09, 가열판 방법이 2.52, 흑연블럭 산 분해장치 방법이 2.94로 나타났다. 전처리 방법 간에 나타난 통합변이계수 결과는 1.83 ~ 5.09 %의 결과를 보여주고 있다. ICP/MS를 이용하여 저농도 수준의 인듐을 분석할 때 위의 세 가지 전처리 방법을 사용해도 된다.

표 3-2. 인듐 표준용액 시료의 분석결과(ICP)

	Microwave digestion system			Hot Plate			Hot Block		
	10 μ g	25 μ g	50 μ g	10 μ g	25 μ g	50 μ g	10 μ g	25 μ g	50 μ g
	10.04	25.30	50.85	9.74	24.64	49.96	10.12	24.72	49.46
	10.05	25.18	50.45	9.80	24.83	50.14	9.87	24.87	49.58
	10.04	25.42	50.88	9.70	24.92	50.31	10.08	24.74	50.02
	10.06	25.16	49.93	9.80	24.88	49.95	9.86	24.84	50.05
	10.36	25.46	50.55	9.86	25.04	50.40	10.08	25.16	50.17
	10.01	24.98	49.86	9.87	24.87	49.91	9.95	24.81	49.15
Mean	10.09	25.25	50.42	9.80	24.86	50.11	9.99	24.86	49.74
STD	0.13	0.18	0.44	0.06	0.13	0.20	0.11	0.16	0.40
CV(%)	1.31	0.70	0.87	0.66	0.53	0.41	1.14	0.64	0.81
Pooled CV		0.99			0.54			0.89	

표 3-3. ITO 분말 시료의 분석결과(ICP)

	Microwave digestion system			Hot Plate			Hot Block		
	10 μ g	25 μ g	50 μ g	10 μ g	25 μ g	50 μ g	10 μ g	25 μ g	50 μ g
	10.55	26.68	53.75	10.33	25.55	51.94	10.47	26.67	53.81
	10.64	27.16	53.74	10.16	25.56	51.69	10.65	27.06	53.72
	10.79	27.10	53.46	10.15	25.71	52.22	10.65	26.67	54.49
	10.70	27.13	53.94	10.36	25.65	52.12	10.66	26.47	53.06
	10.60	26.84	53.25	10.31	26.15	52.06	10.55	26.73	54.02
	10.68	27.07	53.45	10.36	25.94	51.93	10.61	26.86	54.15
Mean	10.66	27.00	53.60	10.28	25.76	52.00	10.60	26.74	53.87
STD	0.08	0.19	0.25	0.10	0.24	0.18	0.08	0.20	0.48
CV(%)	0.80	0.71	0.47	0.95	0.92	0.35	0.74	0.74	0.90
Pooled CV		0.67			0.79			0.80	

표 3-4. 인듐 표준용액 시료의 분석결과(ICP/MS)

	Microwave digestion system			Hot Plate			Hot Block		
	80ng	200ng	400ng	80ng	200ng	400ng	80ng	200ng	400ng
	81.63	199.13	398.43	74.74	199.56	381.16	75.24	175.35	350.15
	80.59	194.19	395.15	75.76	191.03	378.25	66.19	164.33	360.41
	81.67	199.77	409.15	74.63	192.16	359.50	70.30	183.65	350.15
	80.01	196.04	402.58	74.74	177.45	351.35	76.30	177.23	346.75
	79.56	199.66	391.56	80.47	194.39	365.69	67.54	169.65	346.79
	79.48	207.85	407.49	72.55	178.40	369.54	76.26	174.78	361.01
Mean	80.49	199.44	400.72	75.48	188.83	367.58	71.97	174.17	352.54
STD	0.98	4.69	6.93	2.66	8.95	11.26	4.55	6.60	6.51
CV(%)	1.2	2.35	1.73	3.53	4.74	3.07	6.33	3.79	1.85
Pooled CV		1.83			3.84			4.39	

표 3-5. ITO 분말 시료의 분석결과(ICP/MS)

	Microwave digestion system			Hot Plate			Hot Block		
	80ng	200ng	400ng	80ng	200ng	400ng	80ng	200ng	400ng
1	87.67	215.20	427.19	77.72	212.91	399.20	75.84	169.73	368.71
2	91.48	222.75	439.60	78.02	208.42	401.39	72.33	186.89	355.81
3	86.05	226.11	429.37	77.42	205.67	393.16	74.30	185.00	357.69
4	90.87	222.79	427.83	82.28	200.54	421.27	76.22	183.84	362.64
5	86.27	212.37	436.62	81.19	204.84	387.88	72.15	190.74	355.73
6	85.22	219.62	517.54	80.47	205.82	395.88	74.41	176.59	350.71
Mean	87.92	219.47	446.36	79.52	206.37	399.79	74.21	182.13	358.55
STD	2.64	5.58	35.23	2.06	4.10	11.54	1.70	7.65	6.29
CV(%)	3.01	2.54	7.89	2.59	1.99	2.89	2.30	4.20	1.75
Pooled CV		5.09			2.52			2.94	

3) 정확도

정확도 평가는 회수율(recovery test)을 가지고 평가하였으며 그 기준은 OSHA에서 제시하는 방법에 따라 수행하였다. 3개 농도수준에서 각 농도별로 6개의 첨가시료(spiked sample)를 만들었으며 하룻밤 실온에서 방치한 후 분석하였다.

(1) ICP 분석방법

회수율 검정 시료를 각각의 전처리 방법으로 처리한 후, ICP로 분석하여 구한 회수율 결과는 표 3-6과 같다. 마이크로웨이브파 전처리 방법의 회수율은 100.6%(범위 : 99.4 ~ 103.8, 통합표준편차 : 0.99), 가열판 방법은 99.3%(범위 : 98.3 ~ 100.9, 통합표준편차 : 0.89), 흑연블럭 산 분해장치 방법은 98.9%(범위 : 96.8 ~ 100.5, 통합표준편차 : 0.54)이었다. 시료 전처리 방법에 따른 회수율의 차이는 없는 것으로 평가되었다.

(2) ICP/MS 분석방법

ICP/MS 분석방법으로 분석한 회수율 결과는 표 3-7과 같다. 마이크로웨이브파 전처리 방법의 회수율은 99.9%(범위 : 96.8 ~ 103.6, 통합표준편차 : 1.83), 가열판 방법은 93.3%(범위 : 87.6 ~ 100.3, 통합표준편차 : 3.84), 흑연블럭 산 분해장치 방법은 88.1%(범위 : 81.9 ~ 95.1, 통합표준편차 : 1.83)이었다. 시료 전처리 방법 간에 회수율의 차이가 약 10% 정도 발생하고 있으나 ICP/MS를 이용하여 저농도 수준의 인듐을 분석할 때 위의 세 가지 전처리 방법을 사용해도 된다.

표 3-6. ICP 분석방법에서의 회수율

	Microwave digestion system			Hot Plate			Hot Block		
	10 μ g	25 μ g	50 μ g	10 μ g	25 μ g	50 μ g	10 μ g	25 μ g	50 μ g
	100.1	100.9	101.4	97.1	98.3	99.6	100.9	98.6	98.6
	100.2	100.4	100.6	97.7	99.0	100.0	98.4	99.2	98.9
	100.1	101.4	101.5	96.8	99.4	100.3	100.5	98.7	99.7
	100.3	100.4	99.6	97.7	99.2	99.6	98.3	99.1	99.8
	103.3	101.5	100.8	98.3	99.9	100.5	100.5	100.3	100.0
	99.8	99.6	99.4	98.4	99.2	99.5	99.2	98.9	98.0
Average	100.6	100.7	100.5	97.7	99.2	99.9	99.6	99.1	99.2
Overall average		100.6			98.9			99.3	
Pooled CV(%)		0.99			0.54			0.89	

표 3-7. ICP/MS 분석방법에서의 회수율

	Microwave digestion system			Hot Plate			Hot Block		
	80ng	200ng	400ng	80ng	200ng	400ng	80ng	200ng	400ng
	101.7	99.3	99.3	93.1	99.5	95.0	93.8	87.4	87.3
	100.4	96.8	98.5	94.4	95.2	94.3	82.5	81.9	89.8
	101.8	99.6	102.0	93.0	95.8	89.6	87.6	91.5	87.3
	99.7	97.7	100.3	93.1	88.5	87.6	95.1	88.4	86.4
	99.1	99.5	97.6	100.3	96.9	91.1	84.2	84.6	86.4
	99.1	103.6	101.6	90.4	88.9	92.1	95.0	87.1	90.0
Average	100.3	99.4	99.9	94.1	94.1	91.6	89.7	86.8	87.9
Overall average		99.9			93.3			88.1	
Pooled CV(%)		1.83			3.84			4.39	

IV 결론 및 고찰

본 연구는 인듐 및 난용성 인듐의 사용과 관련된 각 업종별 공정 및 근로자 노출원 파악, 산업구조에 따른 인듐 및 난용성인듐의 유통흐름 및 사용량 추정, 취급공정의 특성규명, 인듐 및 인듐화합물의 측정·분석방법을 개발하였다. 본 연구결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 인듐 및 인듐화합물의 생산량, 소비량 및 수·출입과 관련한 자료는 관세청 HS Code가 갈륨 등 다른 물질과 혼합하여 관리되고 있기 때문에 정확한 자료를 알 수 없다. 그러나 인듐 관련 사업장을 방문 조사한 결과, 우리나라 인듐은 연간 약 140톤, ITO는 약 700톤이 생산되는 것으로 추정된다. ITO는 디스플레이 산업에서 대부분 사용되며 소비량은 연간 약 950톤이며 실제 ITO의 사용량은 소비량의 30%인 300톤으로 추정되며, 인듐 재생은 약 500톤 정도이다.

2. 인듐산업은 인듐제련, 산화인듐 제조 및 ITO 제조, 디스플레이 등 박막코팅, 인듐 재생산업으로 구분되며 각 업종에 따른 인듐 및 난용성인듐의 노출원은 아래와 같다.

- 인듐제련 : 주조공정에서 인듐에 노출될 가능성이 있으며 난용성 인듐에 근로자가 노출될 가능성은 없다.
- 산화인듐 : 산화인듐에 건조, 하소, 분말포장 공정에서 근로자가 산화인듐에 직접적으로 노출되나 실제로는 전 공정에서 산화인듐에 노출될 수 있는 작업구조이다.
- ITO 제조 : 모든 공정에서 산화인듐 및 ITO에 직접적으로 노출될 수 있다.

- Display 산업 : LCD, PDP, OLED, 필름코팅 산업 등의 산업에서는 ITO 분진이 sputter 공정에서 ITO target 교체, 수리 등을 수행할 때 노출될 수 있다. 작업특성에 따라 ITO가 코팅된 유리 절단공정에서도 노출될 수 있다.
- LED 산업 : 에너지 빔 공정에서 ITO target 교체, 수리 등을 수행할 때 노출될 수 있다.
- 인듐 회수 : 인듐 슬러지 및 ITO target 파쇄, 불밀작업, 소결된 제품 운반, 용해 공정 등에서 난용성 인듐에 노출될 수 있으며, 주조공정에서는 인듐 금속에 노출된다.

3. 인듐 및 인듐화합물의 분석방법에서 시료 전처리는 마이크로웨이브파, 가열판, 흑연블럭 산 분해장치를 이용하였으며, 분석은 ICP, ICP/MS로 분석하였다. 분석장비의 검출한계는 ICP가 $0.0075\mu\text{g/ml}$ 이었으며, ICP/MS는 0.3126ng/ml 이었다.

4. 인듐 표준용액으로 제조된 시료를 ICP로 분석하여 정밀도 평가를 실시한 결과 통합변이계수는 마이크로웨이브파 전처리 방법 0.99, 가열판 방법 0.54, 흑연블럭 산 분해장치 방법 0.89이었으며, ICP/MS에서는 마이크로웨이브파 회화기 방법 1.83, 가열판 방법 3.84, 흑연블럭 산 분해장치 방법 4.39이었으며, ITO 분말용액으로 제조된 시료를 ICP로 분석한 통합변이계수는 마이크로웨이브파 전처리 방법 0.67, 가열판 방법 0.79, 흑연블럭 산 분해장치 방법 0.80이었으며, ICP/MS에서는 마이크로웨이브파 전처리 방법 5.09, 가열판 방법 2.52, 흑연블럭 산 분해장치 방법 2.94이었다.

5. ICP를 이용한 시료의 탈착효율은 마이크로웨이브파 전처리 방법 100.6%

(98.3~103.8%), 가열판 방법 99.3%(98.3~100.9%), 흑연블럭 산 분해장치 방법 98.9%(96.8~100.5%)이었으며, ICP/MS는 마이크로웨이브와 전처리방법 99.9%(96.8~103.6%), 가열판 방법 93.3%(87.6~100.3%), 흑연블럭 산 분해장치 방법 88.1%(81.9~95.1%)이었다.

6. 정밀도 평가와 정확도(탈착효율) 평가를 통해 ICP 또는 ICP/MS를 이용하여 인듐을 분석할 때 본 연구에서 제시한 세 가지의 전처리 방법이 모두 적합함을 알 수 있었으며, 인듐 또는 ITO의 근로자 노출평가를 위해서는 노출원에 따라 ICP 또는 ICP/MS를 이용하여 평가해야한다. 인듐제련, 산화인듐 및 ITO 제조 그리고 인듐 재생업 등 인듐의 발생량이 많은 산업에서는 ICP를 이용하여 분석하고, sputter 또는 에너지빔을 이용하여 박막필름 코팅을 하는 LCD, PDP, OLED 등 디스플레이 산업에서는 ICP/MS를 이용하여 인듐 및 ITO 노출평가를 실시하도록 한다.

본 연구에서는 인듐 및 난용성 인듐 취급 근로자의 현황 파악 및 직무분석에 대한 부분이 정확하게 제시되지 못한 것이 한계점이다. 따라서 2차년도 연구에서는 산화인듐 및 ITO 취급사업장의 작업환경 평가와 취급 근로자의 직무분석을 반듯이 수행할 필요가 있다.

참 고 문 헌

1. 다이야상. 권상직, 한형석 공역. TFT-LCD 패널의 구동과 설계. 두양사. 2009
2. 엄금용. 디스플레이공학. 기전연구사. 2008
3. 지식경제부 : 희유금속 인듐, 리튬 해외개발 본격 추진(보도자료). 지식경제부. 2011. <http://www.mke.go.kr>
4. 하나금융경제연구소 : 산업연구시리즈 - 국내·외 태양광발전 시장 전망. 하나금융그룹 , 2010. <http://www.hanaif.re.kr>
5. 한국지질자원연구원 : 지질자원 정보·기술 활용가치 제고 및 국제화. 교육과학기술부. 2007.
6. 한국자원정보서비스 : 인디움 정보, 한국자원정보서비스, 2011. <http://www.kores.net>
7. Tsukada T. 이충훈 역. TFT/LCD. (주)북스힐. 2007
8. Cummings KJ, Donat WE, Ettensohn DB, Roggli VL, Ingram P, Kreiss K, Pulmonary alveolar proteinosis in workers at an indium processing facility, Am J Respir Crit Care Med. 2010
9. Cummings K.L, Donat W.E., Ettensohn DB, Roggli V.L., Ingram P. and Kreiss K. : Pulmonary Alveolar Proteinosis in Worker at an Indium Processing Facility Am. J. Respir. Crit. Care Med. 1;181(5):458-64(2010)

10. Health and Safety Executive. Methods for the determination of hazardous substances (MDHS) 99; Metals in air by ICP-AES. HSE;2006. <http://www.hse.gov.uk>
11. National Toxicology Program(NTP) : Chemical information profile for indium tin oxide. Nation Institute of Environmental Health Sciences. 2009. <http://ntp.niehs.nih.gov>
12. National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH). Chemical information profile for Indium tin oxide. NIOSH;2009. <http://ntp.niehs.nih.gov/>
13. National Institute of Occupational Safety and Health(NIOSH). NIOSH Manual of Analytical Method. 4th ed. NIOSH;1994. <http://www.cdc.gov/niosh>
14. Omae K., Nakano M., Tanaka A., Hirata M., Hamaguchi T. and Chonan T. : Indium lung-case reports and epidemiology. Int. Arch Occup. Environ. Health 84:471-477(2011)
15. Occupational Safety and Health Administration(OHSA). Sampling & Analytical Methods. OSHA;2002. <http://www.osha.gov>

Research on exposure and management of insoluble indium compound

Gwang Yong Yi, Naroo Lee and Jung Ah Shin

*Department of Work Environment**Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA**34-4, Gusan-Dong, Bupyeong-Ku, Incheon 403-711, Korea*

While there have been increasing a number of workers, amount of ITO usage, and adverse health effect cases by its exposure there have been very few studies to know currently status of the chemical exposure, and where the chemical has been used. The aim of this work was to know the quantity of the chemical used, produced, imported, and exported; to investigate characteristics of the using processes; to validate the sampling and analytical methods. According to our survey it was estimated that the production amount of indium and ITO was 140 tons/year and 700 tons/year, respectively. Most of ITO were used in display industry. Airborne insoluble indium could be generated in ITO manufacturing company, display making company, and indium recycling company. Main processes of generating airborne indium were sintering process in ITO manufacturing company, and maintainance work, such as ITO target replace, repair work of sputter in display making company. The limit of detection of ICP, and ICP/MS with three different ashing methods, such as microwave digestion system, hot plate, hot

block was $0.0075\mu\text{g}/\text{ml}$, $0.3126\text{ng}/\text{ml}$, respectively. The overall coefficient of variation in reanalysis of indium standard solution by ICP was 0.99 in microwave digestion system method, 0.54 in hot plate method, and 0.89 in hot block method. The overall coefficient of variation in reanalysis of indium standard solution by ICP/MS was 1.83 in microwave digestion system method, 3.84 in hot plate method, and 4.39 in hot block method. The recovery test results by ICP was 100.6%(98.3~103.8%) in microwave digestion system method, 99.3%(98.3~100.9%) in hot plate method, and 98.9%(96.8~100.5%) in hot block method. The recovery test results by ICP/MS was 99.9%(96.8~103.6%) in microwave digestion system method, 93.3%(87.6~100.3%) in hot plate method, and 93.3%(87.6~100.3%) in hot block method. We found all tested methods could be suitable to analytical methods for indium.

인듐 및 그 화합물의 작업환경측정 및 분석 방법

1. 적용범위

이 방법은 작업장 공기 중에 존재하는 인듐[In, CAS No. 7440-74-6] 및 그 화합물의 농도를 측정하여 노동부고시 제2011-13호 『화학물질 및 물리적 인자의 노출기준』를 판정하는데 적합한 측정·분석방법이다.

2. 시료채취

가. 시료채취기

막여과지(0.8 μm , 셀룰로오즈 에스테르 막여과지)가 장착된 3단 카세트를 사용한다.

나. 시료채취용 펌프

작업자의 정상적인 작업 상황에서 작업자에게 부착 가능해야 하며, 적정유량(1~4 L/분)에서 8시간 동안 연속적으로 작동이 가능해야 한다.

다. 유량보정

시료채취기와 펌프를 유연성튜브로 연결한 후, 비누거품 유량보정기로 적정유량(1~4 L/분)으로 시료채취용 펌프의 유량을 보정한다. 유량보정은 시료채취 전·후에 실시한다.

라. 시료채취

시료채취 직전 3단 카세트의 마개를 열고 유연성튜브를 이용하여 시료채취기와 펌프를 연결한다. 개인시료 채취의 경우 펌프를 근로자에게 장착

시키고 시료채취기는 근로자의 호흡영역에 부착하여 시료를 채취한다.

마. 시료채취 유량, 시료채취 총량 등

시료채취시의 펌프유량 및 채취총량은 다음 표의 정보를 참고하여 시료 채취할 때 여과지에 채취된 먼지의 무게가 2 mg을 초과하지 않도록 펌프의 유량 및 시료채취 시간을 조절하여 시료채취를 한다.

시료채취		
유량 (L/분)	총 량(L) ¹⁾	
	최소	최대
1~3	25	1500

¹⁾ 작업장 공기 중 농도가 0.1 mg/m³ 존재시 시간가중평균농도 평가를 위한 기준임

바. 시료운반, 시료안정성, 현장 공시료

채취된 시료는 3단 카세트의 마개를 완전히 밀봉한 후 상온, 상압 상태에서 운반하며, 시료보관시의 상온에서 보관하여도 시료는 안정하다. 현장공시료의 개수는 채취된 총 시료 수의 10% 이상 또는 시료세트 당 2~10개를 준비한다.

[주의] 현장 공시료는 시료채취에 사용하지 않은 3단 카세트의 마개를 막아 두어야 하며, 시료채취에 활용되지 않은 점만 제외하고는 모두 현장시료와 동일하게 취급 운반한다.

사. 주의사항

과도하게 시료채취가 되는 경우 3단 카세트 내부 벽에 분석대상물질이 포함된 먼지 등이 흡착되는 경우가 발생할 수 있다. 따라서 이러한 경우가 발생치 않도록 적정량의 시료를 채취토록 해야 한다.

3. 분석

가. 분석장비

유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 또는 유도결합플라즈마분광광도계-질량분석기(ICP-MS)를 사용한다.

나. 회화장비

마이크로웨이브(Microwave) 회화기, 가열판(Hot plate) 또는 흑연블럭 산 분해장치(Hot block)를 사용한다.

다. 표준용액

1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 표준용액 또는 동등 이상의 인듐 표준용액을 사용한다.

라. 전처리 시약

1) 마이크로웨이브 회화기(Microwave digestion system) 전처리

가) 회화용액은 진한질산 또는 진한염산을 사용한다.

(1) 진한질산(conc nitric acid; HNO_3), 특급시약

(2) 진한염산(conc hydrochloric acid; HCl), 특급시약

2) 가열판(Hot plate) 전처리

가) 회화용액은 진한질산과 진한 염산을 부피비로 1:1 혼합하여 사용한다.

나) 회석용액은 회화용액을 5% 농도로 회석하여 사용한다.

3) 흑연블럭 산 분해장치(Hot block) 전처리

가) 회화용액은 진한질산과 진한 염산을 부피비로 1:1 혼합하여 사용한다.

[주의] 모든 산 취급할 때 흡후드 내에서 행해야 하며, 피부 및 눈에 산 접촉을 방지하기 위해 보안경, 보호장갑 등을 착용하고 작업을 수행해야 한다.

마. 회수율 검정(RE, recovery)시료 제조

- 1) 회수율 시험을 위한 첨가량을 결정한다. 첨가량은 현장시료의 인덱스 농도를 모두 포함하는 범위이어야 한다.
- 2) 인덱스 표준용액을 이용하여 계산된 첨가량이 될 수 있도록 적당량을 미량주사기로 취해 시료채취시와 동일한 막여과지에 떨어뜨린다. 동일 첨가량을 가진 각기 다른 여과지에 떨어뜨려 동일 농도수준에서 총 3개의 회수율 검증용 시료를 조제토록 하고, 서로 다른 두 가지 농도수준에서 동일한 요령으로 회수율 검증시료를 조제토록 한다.
- 3) 하룻밤(over night) 정도 실온에서 놓아둔다.

[주의] 일반적으로 저농도, 중농도, 그리고 고농도의 각 농도수준에서 각각 동일한 첨가량으로 3개의 첨가시료를 조제하기 때문에 총 9개의 회수율 검증용 첨가시료가 조제된다.

바. 시료전처리

1) 마이크로웨이브와 전처리 장비를 이용한 시료 전처리

- 가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 마이크로웨이브의 용기(vessel)에 옮긴다.
- 나) 질산 1ml를 넣는다.
- 다) 용기의 뚜껑을 닫고 마이크로웨이브 내에 회전판위에 장착시킨 후, 마이크로웨이브 회화기의 운전조건(온도, 압력, 시간 등)을 설정하여 회화한다.
- 라) 마이크로웨이브의 작동이 멈추면 용기가 식을 때까지 기다린 후, 흡후드 내에서 용기의 뚜껑을 조심스럽게 연다.
- 마) 용기 및 뚜껑을 초순수로 행군 후 10~25 ml 용량플라스크 옮긴다. 용기 내부를 수회 행구어 동일 용량플라스크에 넣고 초순수를 가해 최종 용량이 10~25 ml되게 한다.

2) 가열판을 이용한 시료 전처리

- 가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 비이커에 옮긴다.
- 나) 비이커에 회화용액 5 ml를 넣고 유리덮개를 덮은 후, 실온에서 30분 정도 놓아둔다.
- 다) 가열판 위로 비이커를 옮긴 후, 140 °C에서 회화용액이 약 0.5 ml 정도가 남을 때까지 가열시킨다.
- 라) 유리덮개(watch glass)를 열고 회화용액 2 ml를 첨가하여 가열시킨다. 비이커 내의 회화용액이 투명해 질 때까지 이 과정을 반복한다.
- 마) 비이커 내의 회화용액이 투명해지면 유리덮개를 들고 비이커와 접한 유리덮개 내부를 약간의 초순수로 행구되 행군 초순수는 그 비이커 내로 들어가게 한다. 유리덮개는 제거하고 비이커 내의 용액량이 거의 없어져 건조될 때 까지 증발시킨다.
- 바) 회석용액 2~3 ml를 비이커에 가해 잔유물을 다시 용해시킨 다음 10 ml 용량플라스크에 옮긴 후 회석용액을 가해 최종용량이 10 ml가 되게 한다.

[주의] 최종 용량은 시료내의 인듐 농도를 고려하여 20 ml 또는 25 ml로 만들어 사용해도 된다.

3) 흑연블럭 산 분해장치를 이용한 시료 전처리

- 가) 3단 카세트로부터 막여과지를 핀셋 등을 이용하여 들어낸 후, 흑연블럭 산 분해장치의 용기(vessel)에 옮긴다.
- 나) 회화용액 2 ml를 넣는다.
- 다) 용기의 뚜껑을 닫고 흑연블럭 산 분해장치에 장착시킨 후, 190 °C에서 회화용액이 약 1 ml 정도가 남을 때까지 가열시킨다.
- 라) 흑연블럭 산 분해장치를 끄고 용기가 식을 때까지 기다린 후, 흡후드

내에서 용기의 뚜껑을 조심스럽게 연다.

- 마) 용기 및 뚜껑을 초순수로 헹군 후 10~25 ml 용량플라스크 옮긴다.
용기 내부를 수회 행구어 동일 용량플라스크에 넣고 초순수를 가해
최종 용량이 10~25 ml되게 한다.

사. 검량선 작성과 정도관리

- 1) 분석기기(ICP, ICP-MS)의 감도 등을 고려하여 3개 이상의 표준용액으로 검량선을 작성한다. 이때 표준용액의 농도 범위는 현장시료 농도범위를 포함하는 것이어야 한다.

[주의] 가열판을 이용한 전처리 시료의 표준용액 제조는 회석용액을 사용하며, 마이크로웨이브파 회화기와 흑연블럭 산 분해장치를 이용한 표준용액 제조시의 산(acid) 농도는 시료속의 산농도와 동일하게 한다.

- 2) 검량선 작성용 표준용액 시료와 공시료를 이용하여 검량선을 작성한다. 한번 작성한 검량선에 따라 10개의 시료를 분석한 후, 분석기기 반응에 대한 재현성을 확인하기 위해 1개의 표준용액 시료를 분석하여 그 재현성을 점검하도록 한다.
- 3) 작업장에서 채취된 현장시료, 회수율 시험시료, 현장공시료 및 공시료를 분석한다.
- 4) 회수율 검증시료는 아래와 같이 회수율을 구한다.
회수율(RE, recovery) = 검출량/첨가량

아. 기기분석

- 1) 유도결합플라즈마분광광도계(ICP) 또는 유도결합플라즈마분광광도계-질량분석기(ICP-MS)의 기기를 작동시켜 최적화시켜 측정하도록 한다. 만일 방해물질이 존재할 경우 다른 파장을 선택하여 분석한다.

2) 표준용액, 공시료, 현장시료, 그리고 회수율 검증시료를 흡입시켜 인듐을 측정한다.

3) 검출한계 및 정량한계

유도결합플라즈마분광광도계(ICP)의 검출한계(LOD, limit of detection)는 $0.0075 \mu\text{g}/\text{ml}$, 정량한계(LOQ, limit of quantitation)는 $0.0238 \mu\text{g}/\text{ml}$ 이다.

유도결합플라즈마분광광도계-질량분석기(ICP-MS)의 검출한계는 $0.3126 \text{ ng}/\text{ml}$, 정량한계는 $0.9955 \text{ ng}/\text{ml}$ 이다.

자. 농도

다음 식에 의해 작업장 공기 중 인듐 및 그 화합물의 농도를 계산한다.

$$C, \text{ mg}/\text{m}^3 = \frac{(C_s^{1})V_s^{2}) - C_b^{3})V_b^{4})}{V^{5}) \times RE^{6})}$$

- 1) : 시료에서 인듐 농도, $\mu\text{g}/\text{ml}$
- 2) : 시료의 최종용량, ml
- 3) : 공시료에서 인듐 농도, $\mu\text{g}/\text{ml}$
- 4) : 공시료의 최종용량, ml
- 5) : 시료공기 채취 총량, L
- 6) : 평균 회수율

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며,
우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드
립니다.

산업안전보건연구원장

(2011-연구원-1409)

난용성인툼 화합물의 노출실태 및 관리방안 연구 I

발 행 일 : 2011년 11월 30일 초판발행

발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 강성규

연구책임자 : 직업환경연구실 연구원 이광용

발 행 처 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

주 소 : (403-741) 인천광역시 부평구 무네미로 478

전 화 : (032) 5100-806

F A X : (032) 518-0864

Home page : <http://oshri.kosha.or.kr>
