

## 초순수의 Sampling 및 수질 분석 기법

최 호 상 · 함 용 규\* · 이 석 기\*

경일대학교 화학공학과, \*동일시마즈(주)  
(2000년 10월 9일 접수, 2000년 10월 20일 채택)

### The Sampling and Analysis Methods of Ultrapure Water

H. S. Choi, Y. K. Ham\*, and S. K. Lee\*

Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Kyungbuk 712-701, Korea  
\*Dongil Shimadzu Co., Ltd., Kangnam-gu, Seoul 135-010, Korea  
(Received October 9, 2000, Accepted October 20, 2000)

#### 1. 서 론

반도체 산업이 급성장 하면서 공정에서 발생하는 미세 오염물질을 제거하기 위한 세정공정이 중요한 역할을 담당하게 되었다. 이들 세정공정에 도입되는 용수는 고도로 정제된 용수를 요구하게 되었으며, 이의 사용량은 급속도로 증대되는 실정이다. 「초순수」란 일본공업규격의 JIS K0211 분석화학용어에서는 정의된 용어로 정리하면, 「증류 및 이온교환 등을 통하여, 즉 이온교환, 역삼투 또는 한외여과 등에 의해 고도로 정제된 물」로 정의되어 있으며, JIS Z8122 오염관리 용어에는 「초순수 제조장치에 의한 수증의 오탁물질, 용해물질 및 불순물을 고효율로 제거한 물」이라고 정의하고 있지만, 일반적으로 전자, 제약, 의료, 원자력 발전 등의 첨단기술산업에서 사용되고 있는 고도로 정제된 물을 정제방법에 관계없이 초순수라고 부르고 있다. 이와 같은 용도의 용수가 전자산업, 특히 반도체 제조공정에서는 초고순도의 초순수가 세정수로 다량 사용되고 있다. 초순수의 수질은 극도로 고순도를 유지하는 것과 그 순도를 일정하고 안정되게 유지하는 것을 요구한다. 반도체 산업에서 요구되는 초순수는 수중에 용해되어 있거나 분산되어 있는 이온류, 유기물, 생균, 미립자 등이 전연 함유되지 않은 100 %의 이론순수라고 할 수 있다. 그러나 이론순수를 실제로 얻는 것은 불가능하다. 이론순수가 되면 순수 자체로 정용해 하는 힘이 높아지고 제조장치 재질에서의 용출이 무시될 수 없으며 순도가 유지되지 않기 때문

이다. 따라서 초순수는 현실적으로 이론순수에 가장 근접할 수 있고, 현재 제조 가능한 수질을 지칭한다.

초순수의 수질관리에는 고순도의 정밀도가 높은 수질시험방법과 실시간(real-time)으로 수질을 평가하는 계측기가 필요하다. 여기에서는 초순수의 수질관리에 이용되고 있는 주요 수질지표의 sampling 방법, 수질 분석방법 및 분석시의 오염원과 그 대책에 대하여 정리하였다.

#### 2. 초순수의 물성기준

초순수에 적용되는 물성기준을 산정하는데 대표적으로 필요한 전기전도도, 표면장력 및 도전율에 대한 기본 계산과 기준을 정리하면 다음과 같다.

##### 2.1. 전기전도도

이온전도는 전기전도도로 측정된다. 이론순수의 전도도 또는 미량 전해질 희석용액의 전도도는 다음 식에 의해 계산된다. 따라서 전도도계에 의해 측정되는 값에 의해 그 순도를 추측할 수 있다. 일반적으로는 전도도의 역수인 비저항을 사용한다.

##### (1) 이론순수의 비저항 계산

비저항은 다음 식(1)과 (2)에 의하여 계산한다.

$$R = \frac{1}{\kappa} \quad (1)$$

$$x = (\wedge H^+ + \wedge OH^-) d \times \frac{1}{2} K_w \times 10^{-3} \quad (2)$$

여기서,  $R$ 은 비저항,  $x$ 는 전도도,  $\wedge H^+$ 는  $H^+$ 의 당량전도도,  $\wedge OH^-$ 는  $OH^-$ 의 당량전도도,  $d$ 는 밀도,  $K_w$ 는 물의 해리상수이다.

(2) 전해질 희석용액의 비저항 계산

$$R = \frac{1}{(\wedge \times \frac{C}{M} + x)} \quad (3)$$

여기서,  $R$ 은 비저항,  $\wedge$ 는 전해질의 당량 전기전도도,  $M$ 은 전해질의 g당량,  $C$ 는 전해질의 농도,  $x$ 는 물의 전도도이다. 예를 들면, 25°C에서 NaCl 미량이 용해된 물의 비저항을 식(3)에 의하여 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \wedge &= \wedge Na^+ + \wedge Cl^- = 50.11 + 76.34 \\ &= 126.45 \quad (S \cdot cm^2) \\ M &= NaCl의 \text{당량} = 23 + 35.5 = 58.5 \quad (g) \\ R &= \frac{1}{126.45 \times \frac{C}{58.5} + 548.1 \times 10^{-10}} \\ &= \frac{1}{2.16 C + 548.1 \times 10^{-10}} \\ x &= 548.1 \times 10^{-10} \quad (\mu S/cm) \end{aligned}$$

따라서 NaCl의 농도가 2 ppb( $2 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^3$ )이면 비저항은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2.16 \times 2 \times 10^{-9} + 548.1 \times 10^{-10}} \\ &= 16.91 \times 10^6 = 16.9 \text{ M}\Omega \cdot cm \end{aligned}$$

(3) pH의 온도변화

pH는 다음의 식으로 정의되고 있다.

$$pH = -\log[H^+] \quad (4)$$

여기서,  $[H^+]$ 는 정의식으로 농도가 아닌 활동도(activity)이지만 극저농도에서는 농도와 근사한 값을 갖는다. 순수 증에 잔존하는 이온류는 수소이온과 수산화물 이온이 전부이고, 그들 농도는 대단히 낮기 때문에 농도와 근사한 값을 갖는다. 또 전하중화의 원리

에 의해서  $[H^+] = [OH^-]$ 이 되므로 식(4)는 다음과 같이 된다.

$$pH = -\log K_w = -\frac{1}{2} \log K_w \quad (5)$$

여기서,  $K_w$ 는 온도증가에 따라 증가되기 때문에 pH는 반대로 감소한다. 수온상승에 따른 순수의 산성화 현상에서는 수용액 중에는 수소이온과 수산화이온이 같은 수가 존재한 상태이고, 일반적인 수온 일정조건하에서의 수소이온농도가 증가하고 수산화이온이 감소하는 것에 의한 pH 강하는 서로 다른 것이다.

2.2. 표면장력

일반적으로 두 개 이상의 계면에는 반드시 계면장력이 존재하게 되고 특히 계의 한쪽이 기체일 경우에는 표면장력이라 한다. 표면장력은 표면이 줄어들려는 힘을 다시 되돌리는데 필요한 일의 양이다. 수축하려는 힘은 액체를 구성하는 분자의 응집력으로 기본적으로는 분자간의 상호작용의 강함과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 분자량이 큰 물질은 표면장력이 큰 경향이 있다. 물은 분자량이 작으면서도 큰 표면장력을 갖는 것은 수소결합에 의해 보다 큰 분자를 구성하고 있기 때문이다. 물의 cluster는 온도가 상승함에 따라 아주 작은 cluster의 분자로 분산되어 물의 표면장력이 감소하게 된다. 그 결과로 물은 보다 쉽게 증발이 되면서 증기압이 상승하게 된다. 실제로 웨이퍼를 초순수로 세정할 때, 세정력은 물의 표면장력에 의한 세정보다는 물과 Si 표면 또는 물과 Si 표면에 부착된 오염물간의 표면장력에 직접적인 상관관계를 갖는다. 또한 이것이 세정효과에 중요한 역할을 하게 된다.

수온이 상승하면 세정력이 상승되는데 이것은 온도상승에 따른 열운동이 활발하게 되는 결과 수소결합의 절단이 일어나 물의 cluster가 작게되어 표면장력이 감소되고 보다 작은 사이에도 물이 쉽게 들어가게 되고 오염물 자체도 열운동이 활발하게 되어 분리가 쉬운 상태가 된다. 이런 상승효과에 의해 세정이 쉽게 된다.

2.3. 도전율

수용액의 전기전도도는 용존이온의 이동속도에 의해 결정된다. 수용액 중의 양 도전체 단면 사이의 전지저항  $R_e(\Omega)$ 은 다음 식(6)으로 계산된다.

$$R_e = \rho \frac{l}{A} \quad (6)$$

**Table 1.** 각종 ion의 도전율( $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{ppm}$  as  $\text{CaCO}_3$  at  $25^\circ\text{C}$ )

Ion	APHA <sup>*1</sup>	GiLBERT <sup>*2</sup>	ASTM <sup>*3</sup>
$\text{Ca}^{2+}$	1.04	1.201	1.189
$\text{Mg}^{2+}$	0.93	1.075	1.050
$\text{Na}^+$	0.98	1.018	1.001
$\text{K}^+$	-	-	0.273
$\text{NH}_4^+$	-	-	1.467
$\text{H}^+$	-	<b>6.95</b>	5.991
$\text{HCO}_3^-$	0.87	1.390	0.889
$\text{CO}_3^{2-}$	1.69	1.378	1.661
$\text{SO}_4^{2-}$	1.48	1.578	1.593
$\text{Cl}^-$	1.52	1.511	1.524
$\text{NO}_3^-$	1.48	1.418	1.425
$\text{PO}_4^{2-}$	-	1.410	1.558
$\text{OH}^-$	-	<b>3.84</b>	3.956

<sup>\*1</sup>APHA: American Public Health Association,

<sup>\*2</sup>GiLBERT: Gilbert's

<sup>\*3</sup>ASTM: American Society for Testing and Materials

$$\rho = \frac{R_e(\Omega) \times A(\text{cm}^2)}{\ell(\text{cm})} \quad (7)$$

$$= \frac{R_e A}{\ell} (\Omega \cdot \text{cm})$$

여기서,  $A$ 는 단면적( $\text{cm}^2$ ),  $\ell$ 은 단면 사이의 거리( $\text{cm}$ ),  $\rho$ 는 전기 비저항( $\Omega \cdot \text{cm}$ )이다. 식(7)로 표시된 비저항의 역수를 도전율이라 한다.

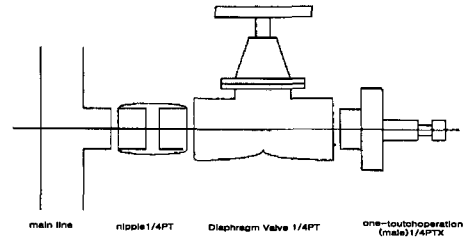
$$\text{도전율} = \frac{1}{\text{비저항}(\Omega \cdot \text{cm})} \quad (8)$$

도전율의 단위는  $\text{S}/\text{cm}$ 가 사용되지만, 용존이온 농도가 적기 때문에 주로  $\text{S}/\text{cm}$ 의 100만분의 1인  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 가 사용된다.

$$\mu\text{S}/\text{cm} = 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$$

$$x = \sum n \wedge$$

여기서,  $x$ 는 수용액 중의 도전율( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ),  $n$ 은 수용액 중의 각 ion의  $\text{eqM}$ ( $\text{mg}$ 당량/ $\text{L}$ ),  $\wedge$ 은 수용액 중의 각 ion의 당량 전도율( $\mu\text{S}/\text{cm} \cdot \text{eqM}$ ),  $\sum$ 는 합계(각 ion의  $n \times \wedge$ 합계)이다. Table 1에 각종 이온의 도전율을 제시하였고, Table 2에 GiLBERT에 의한 계산예를 정리하였다.



**Fig. 1.** Sampling 배관설치 구성 모형도.

### 3. 초순수의 sampling 방법

#### 3.1. 미립자 sampling 방법

초순수 중의 미립자를 필터상에 포집하여 현미경으로 관찰하는 것으로 미립자의 개수를 직접 계수하여 측정하는 방법으로서 sampling 하는 방법과 과정을 정리한다.

##### (1) Sampling 배관의 구조

Sampling용 배관, 밸브 및 체류부의 용적이 가능한 작은 발전의 구조를 사용하여야 하며, 배관에 설치한 구조의 모형도를 Fig. 1에 도시하였다.

##### (2) Sampling 기구

① Cassette holder : Sampling 밸브에 one touch 탈착식의 압력요동을 방지할 수 있는 밸브를 준비하여 사용한다.

② 투과량 측정 기구 : 초순수계에는 비교적 압력요동이 적기 때문에 sampling 초기와 말기의 투과유량 및 투과시간을 일정하게 하여 측정하고 산출한다.

③ 필터 : 측정하려고 하는 입경( $37\text{mm } \phi$ )의 필터를 수납한다.

④ 테프론 튜브 : Sampling 배관에 직접 카세트 홀더를 접속할 수 없을 때는 테프론 튜브를 사용한다. 양단에 각각 one touch joint를 사용한다.

##### (3) Sampling 조작 순서

① Sampling 밸브를 항상 열어서 물이 흐르게 한다. (밸브는 항상 적당한 유량으로 조절한다.) 물을 항상 흐르게 하지 않을 때는 sampling kit를 장착시킨 후에 가능한 장시간 통수하고 line을 세정한다.

② 카세트 홀더의 밸브를 확인한 후 카세트 홀더의 sampling 배관(one touch joint)에 장착하고, 채취한 후에 밸브를 서서히 닫는다. 이 조작에서는 필터 상층의 압력요동을 피하면서 필터에 물을 흘려 보낸다.

③ 필터의 투과량을 측정한다. 투과량은 투과 시작 시간과 종료시간의 투과유량을 측정함으로써 적산 유량계 용량이 큰 것을 사용해도 무방하다.

④ 투과종료 후 sampling line에서 카세트 홀더를

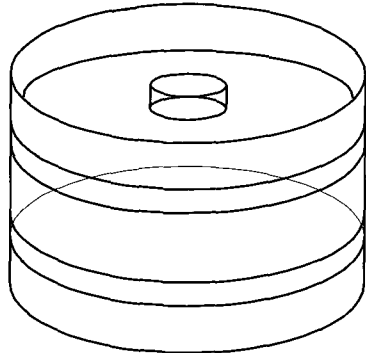


Fig. 2. Sampling monitor set.

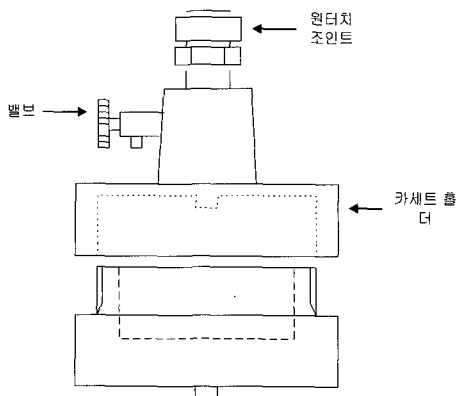


Fig. 3. Sampling valve 구성도.

떼어낸다.

⑤ 필터 카세트를 분리시켜 속에 남아 있는 물을 출구측에서 주사기를 사용해 뽑아낸다. 입구측은 청색, 출구측은 적색 캡을 사용하여 막는다.

⑥ Sample 명, 채취자, sampling 기간, 투과수량 등을 카세트에 기입한다.

### 3.2. 생균의 sampling 방법

초순수 중의 생균을 필터에 포집하여 배양시킨 후 생성한 colony 수를 측정한다. 이것은 sampling 방법에 따라 생균의 수에 영향을 크게 받으므로 정확한 sampling이 요구된다.

#### (1) Sampling 배관의 구조

미립자 sampling 법과 동일한 배관을 사용한다.

#### (2) Sampling 기구

Fig. 2와 3에 sampling monitor set와 밸브 구성도를 도시하였다.

① Monitor set : 박테리아 분석 monitor는 공경 0.45  $\mu\text{m}$ 의 필터를 사용하고, 감균 튜브, 감균 air filter 및 3방 coke로 구성된다.

② 흡입 펌프 : 흡입 펌프 (자동 또는 수동) 및 매스실린더, sample 흡입전을 사용한다.

③ 주사기의 살균제 : 1~5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  또는 0.5~5% NaOCl을 사용한다.

#### (3) Sampling 조작 순서

① 주사기를 이용해 sampling 입구를 살균, 세정시킨다. Sampling 입구에 주사기를 붙여서 살균제를 주입한다. 이때 sampling 입구의 바깥쪽도 살균한다.

② 배수용 sampling 용기를 장착하고, 유량을 적당량 조절한 뒤 2시간 이상 통수시키면서 세정한다.

③ 직접 배수시킬 수 있는 경우는 배수용 sampling 용기를 사용하지 않아도 좋다.

④ 흡입 sample 및 monitor를 장착하고 흡입시키면서 sample을 채취한다. (Monitor set에 사용되고 있는 sampling tube는 직접 손에 닿지 않도록 주의한다.)

⑤ Sample의 필요량이 채워지면 monitor set의 3방 coke의 knob이 TUBE 측을 향하도록 한다.(감균 air filter에 의해 공기가 들어가면서 monitor 내의 물이 제거된다)

Table 2. 이온순수의  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 계산예 (GILBERT 이용)

$\text{H}^+ \quad 10^{-7} \quad \text{Normal}$ $50,000 \times 10^{-7} \quad \text{ppm as CaCO}_3$ $\frac{5 \times 10^{-3} \times 6.95}{3.475 \times 10^{-2}}$ $= 5.395 \times 10^{-2} \quad \mu\text{S}/\text{cm}$ $= 5.395 \times 10^{-2} \quad \mu\text{S}/\text{cm} = 18.536 \quad \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	$\text{OH}^- \quad 10^{-7} \quad \text{Normal}$ $50,000 \times 10^{-7} \quad \text{ppm as CaCO}_3$ $\frac{5 \times 10^{-3} \times 3.84}{1.92 \times 10^{-2}}$
$+$	
<p>[예] NaOH 1ppm as <math>\text{CaCO}_3</math>의 경우</p> $1.018 \times 1 + 3.81 \times 1 = 4.828 \quad \mu\text{S}/\text{cm} \approx 5 \quad \mu\text{S}/\text{cm}$	

**Table 3.** 측정레벨에 따른 투과량과 검체수

측정 LEVEL	투과량	검체수	비고
0.1 개/ml	50ml 이상	2 개	
0.05 개/ml	100ml 이상	2 개	
0.02 개/ml	200ml 이상	3 개	
0.01 개/ml	200ml 이상	3 개	
0.001 개/ml	1000ml 이상	3 개	

⑥ Monitor set에서 3방 coke 흡입측 튜브를 제거시키고 입구측에는 청색, 출구측에는 적색 cap을 한다.

⑦ Label에 필요 사항을 기입하고 monitor에 붙인 후 냉장 보관한다. (이때 동결되지 않도록 주의하여야 한다.)

(4) 투과량

시료의 투과량 및 검체수는 측정하려는 초순수의 수질에 따라 Table 3과 같이 구성한다.

**3.3. TOC sampling 방법**

초순수 중의 총유기탄소를 건증하기 위하여 극미량의 TOC도 sampling에 관계되는 요인을 최소로 하여야 한다. TOC의 적정농도 20 ppb 이하이다.

(1) Sample 용기

외부에서의 오염을 최소화하기 위하여 유리제의 2중 전병을 사용한다. 2중 전병 구조는 용기 내전 및 외전으로 구성된다.

(2) Sampling의 조작 순서

전 조작에 장갑을 사용하고 직접 손과 접촉되지 않도록 한다.

① Sampling line의 유량을 0.5~2.0 L/min로 조절하면서 30분 이상 물을 흘려 보낸다. 튜브는 될 수 있는 한 사용하지 않으며, 분기 배관 등에 사수부분이 있을 때 튜브를 사용한다. 이때는 세정 시간을 보다 길게 하고, 튜브가 병 속에 들어가지 않도록 한다.

② 용기의 입구나 전체에 직접 손이 닿지 않도록 하며, 채취를 할 때는 반드시 장갑을 착용한다.

③ 용기의 밖에서 sample을 채취한다. 물이 시료병을 넘치게 하여 입구가 세정되도록 한다.

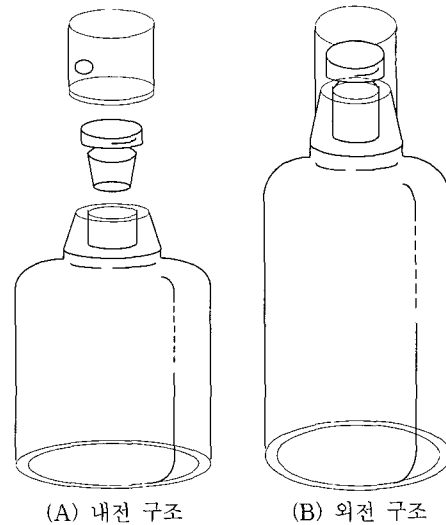
④ 상두부를 위에서 가볍게 누르면서 병을 밀착시킨다. 상두부를 가볍게 좌, 우로 이동시키면서 내병에 밀착되었가를 확인한다.

**3.4. 미량 중금속, 이온, SiO<sub>2</sub>의 sampling 방법**

초순수 중의 미량 중금속, 이온, 및 SiO<sub>2</sub>의 sampling 방법을 규정한다.

(1) Sample 용기와 용기의 전처리

멤브레인, 제 10 권 제 3 호, 2000



**Fig. 4.** 2중 전병의 구조 모형.

Sampling 용기를 이용한 측정항목에 있어서 전처리법은 용기마다 다르며, 일반적으로 사용되는 용기의 전처리 및 sampling 방법은 다음과 같다.

① 중금속용 용기(Fe, Cu, Al, Zn, Ca, 기타)

a. 재질 : PFA, PTFE 재질(1ℓ)

b. 전처리 및 sampling

가. 15 % 질산수용액을 만들어서 병에 가득 주입하고 1일 이상 방치한다.

나. 질산을 버리고 병의 1/4을 DI water로 채우고 세척한다. 세척을 10회 이상 반복한 후 DI water를 채워서 1일 이상 방치한다.

다. Sampling 지점에서 DI water를 버리고 다시 병의 1/2를 채워서 세척한다. 세척을 10회 이상 반복한 후 sampling을 시작하고 약 20분 이상 overflow를 시킨 후 마개를 닫는다.

라. 이때 모든 작업은 polyethylene 장갑을 착용 후 실시한다.

② 음이온, Na, K용 용기(Cl<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 기타)

a. 재질 : PFA, PTFE 재질(1ℓ)

b. 전처리 및 sampling

가. DI water를 병의 1/4에 채운 후 세척한다. 10회 이상 반복한 후 DI water를 채워서 1일 이상 방치한다.

나. Sampling 지점에서 DI water를 버리고 다시 병의 1/2를 채워서 세척한다. 세척을 10회 이상 반복한 후 sampling을 시작하고 약 20분 이상 overflow를 시킨 후 마개를 닫는다.

다. 이때 모든 작업은 polyethylene 장갑을 착용 후 실시한다.

용 후 실시한다.

③ SiO<sub>2</sub>용 용기

a. 재질 : PFA, PTFE 재질(1ℓ)

b. 전처리 및 sampling

가. 5% 불산수용액을 만들어 병에 가득 주입 후 1일 이상 방치한다.

나. 불산을 버리고 병의 1/4에 DI water를 채워서 세척한다. 세척을 10회 이상 반복한 후 DI water를 채워서 1일 이상 방치한다.

다. Sampling 지점에서 DI water를 버리고 다시 병의 1/2를 채워서 세척한다. 세척을 10회 이상 반복한 후 sampling을 시작하고 약 20분 이상 overflow를 시킨 후 마개를 닫는다.

라. 이때 모든 작업은 polyethylene 장갑을 착용 후 실시한다.

(2) Sampling 조작 순서(공통사항)

전 조작에 장갑을 사용하고 직접 손과 접촉되지 않아야 한다.

① Sampling line의 유량을 0.5~2.0 L/min로 조절하면서 30분 이상 물을 흐르게 한다. 튜브(PFA 재질)는 될 수 있는 한 사용하지 말고, 분기 배관 등이나 정체된 물이 있는 곳에서 sampling 튜브를 사용할 경우는 수세 시간을 길게 하고, 튜브는 병 속에는 넣지 않도록 한다.

② 용기의 입구나 holder는 직접 손으로 접촉하지 않아야 하고 사용시는 장갑을 사용한다.

③ 용기는 sample에 30분 정도 세척한 후 sampling 한다. 홀더의 내측을 10분 정도 전체를 세척하고 뚜껑을 닫는다.

(3) 주의사항

채취된 sample 중에 중금속이 적을 경우(약 1 ppb 이하)는 현장에서 산 주입이 필요 없다. 그러나 Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>가 약 1 ppb 이상 존재가 예상되는 곳에서는 산 주입이 반드시 필요하기 때문에 분석센터에 산 주입을 의뢰한다. (순수, 초순수에서는 통상 주입이 필요 없다.)

4. 분석방법

4.1. 전기전도율

일반적으로 수중의 전해질 농도 지표로 전기전도율이 사용되고 있고, JIS K0552도 「초순수 중의 전기전도율 시험방법」이라고 한다. 그러나 초순수 중의 수질관리에 있어서는 전기전도율의 역수인 저항률이 많이 사용되고 있다. 저항률은 온도변화에 의한 영향

을 크게 받게 되는데 25℃ 부근에서는 1℃ 변화마다 약 2 %의 변화를 보인다. 이러한 온도 변화를 보정하기 위해 측정에는 온도 보상부의 저항률계가 이용되고 있다.

4.2. 미립자

초순수중에 0.1 μm의 미립자가 1개/ml 있다고 하면, 이것을 밀도 1 g/cm<sup>3</sup>의 구형입자라고 하여 농도로 환산하면 5 pg/L가 되어 극저농도이다. 그러나 ULSI 반도체 공정에서는 초순수 중의 미립자는 최소 바탄층법의 1/5~1/10의 입경까지 관리할 필요가 있다

JIS K0554에는 현미경법 (광학현미경법 및 주사형 전자현미경법) 및 미립자 자동계측기법이 규정되고 있다. 현미경법은 측정에 장시간이 요구되지만, 미립자의 시각적인 정보를 얻을 수 있다. 일단, 미립자 자동계측기법에서는 실시간으로 계측치가 얻어지지만 미립자의 입경은 폴리스티렌계 표준입자의 광활성도를 기준으로 하는 것이고, 실제로 미립자의 입경을 직접 나타내는 것이 아닌 것이므로 주의하여야 한다.

4.3. TOC(총유기탄소)

초순수중의 유기물농도의 지표로 TOC가 사용되고 있다. JIS K0551에는 다음의 시험방법이 규정되어 있다.

(1) On-line 시험방법

- ① 연소산화-적외선식 TOC자동계측법
- ② 혼식산화 (자외선산화 또는 고온고압혼식산화)
  - 자외선식 TOC자동계측기

(2) Off-line 시험방법

- ① 연소산화-적외선식 TOC분석법
- ② 혼식산화 (자외선산화 또는 고온고압혼식산화)
  - 자외선식 TOC자동분석법

현재의 TOC 측정은 자외선 산화-전기전도율식의 기종이 고감도이어서 널리 사용되고 있다.

4.4. 생 균

초순수라 말하는 빈 영양 환경에서도 생균은 증식할 수 있기 때문에 생균수는 초순수의 중요한 수질자료이다. JIS K0550에서는 다음의 2종류의 배양조건을 규정하고 있다.

- (1) 단시간 배양 - 36±1℃, 24±2시간, 액체배지
- (2) 장기간 배양 - 25±1℃, 5일간, 한천배지

초순수중의 생균에 대해서는 단시간 배양보다 장시간 배양 쪽이 많은 colony를 얻을 수 있지만 측정시간을 감안하여 두 방법을 규정하고 있다. 수질관리의 입장에서는 생균에 대해서도 실시간, 또는 이것에 가

까운 단시간 계측법의 확립이 요망되어, 생체 중에 있는 아데노신 3인산(ATP)을 이용한 발광분석장치가 개발되어 시판되고 있다.

#### 4.5. 용존산소

저농도의 용존산소의 측정방법에 대해서는 JIS B8224 (보일러공급수 및 보일러수의 시험방법)에 규정을 참고로 기재된 방법이 적용되기 때문에 초순수 중의 용존산소의 시험방법은 규정화되어 있는 것은 아니나 다음의 방법이 준용되고 있다.

- (1) 윙클러법 (정량범위,  $\geq 0.005 \text{ mgO}_2/\text{L}$ )
- (2) 인디고카루민색법 (정량범위,  $\geq 0.005 \text{ mgO}_2/\text{L}$ )
- (3) 박막전극법 (정량범위,  $\geq 20 \text{ mgO}_2/\text{L}$ )

시험목적에 따라 측정범위를 조절할 수 있는 장비를(0~20  $\mu\text{gO}_2/\text{L}$ , 0~200  $\mu\text{gO}_2/\text{L}$ , 0~20  $\text{mgO}_2/\text{L}$  등) 사용한다.

#### 4.6. 금속원소 및 이온

초순수 중의 금속원소의 시험방법은 JIS K0553에 전기기열원자흡광법(GFA-AAS), ICP-발광분석법(ICP-AES), ICP-질량분석법(ICP-MS) 및 이온크로마토그래프법(IC)이 규정되어 있다. 또 시료의 농축에는 다음과 같은 방법이 규정되어 있다.

- (1) 석영글라스제 용기에서의 감압농축법
- (2) 석영글라스제 또는 사염화에틸렌수지제 등의 비커에서의 가열 농축법
- (3) 원심감압농축법(Teflon 재질)

본 시험방법에서는 농축에 의해 아주 낮은 농도까지 정량 할 수 있지만, 시료채취, 시료의 질산첨가, 시료의 농축 및 정량조작이 수반되는 단계에서 철저한 오염관리가 필요하다.

### 5. 흔적량 무기분석에 있어서의 오염원

#### 5.1. 오염원

##### (1) 공기오염

외부 대기에는 여러 가지 종류의 액체와 고체입자, 에어로졸 및 먼지를 포함하고 있는데, 이러한 외부대기에는 자연 원천의 흙먼지, 꽃가루, 박테리아 및 기타 공업이나 인공적 원천의 분진, 시멘트먼지 등이 포함되어 있다. 특히 분진 입자 중의 흔적량 원소는 Al, Ca, Cl, Fe, K, Na, Zn 등이 있다.

##### (2) 기구의 오염

기구의 오염은 용기 재질, 흔적량 원소의 농도, 용액 조성, 온도 및 시간에 크게 영향을 받는다. 따라서, 재질의 선택에 있어서는 화학적 조성, 화학적 저항성,

열적 안정성, 투과성, 흡착과 탈착의 거동 등이 고려되어야 한다. 시판되는 무기물과 플라스틱 제품 등에는 여러 가지 종류의 원하지 않는 흔적량 불순물이 존재한다. 플라스틱 용기의 제작과정 중 도입될 수 있는 원소로는 Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Ti 등이 포함되어 있으므로 특별한 세척과정이 필요하다.

##### (3) 샘플자와 분석자에 의한 오염

시료를 직,간접적으로 접촉하게 되는 사람들에 의해 오염이 발생될 수 있다. 용기의 표면에 직접 손이 접촉하게 되면 유기물질과 함께 Ca, Na, Cl, Pb 등의 오염이 발생될 수 있다. 분석자에 의해서도 오염은 유발된다. 흔적량 분석 원소를 함유한 용액을 농축할 때 농축 기술에 따른 고유한 시료의 불완전성과 극단적인 묽은 용액에서 흔적량 원소의 비정상적 콜로이드 거동 등이 오염의 원인이 될 수 있다.

#### 5.2. 오염 제거의 방법

##### (1) 공기오염의 제거

공기 오염을 방지하기 위하여 청정실에서 sampling 하여야 한다. 미국연방표준 209a에서 규정된 분류 100의 청정도 기준에는 최소한 맞추어져야 한다. 청정실 대기에는 1 m<sup>3</sup>당 1 ng Fe, 2 ng Cu, 0.2 ng Pb 이어야 하며, 보편적인 화학 실험실 대기에는 1m<sup>3</sup>당 200 ng Fe, 20 ng Cu, 400 ng Pb 가 포함되어 있어야 한다. 따라서 sample을 채취하는 장소는 청정도 10 이하가 반드시 필요하다.

##### (2) 기구의 오염의 제거

상업적으로 시판되는 무기물과 플라스틱 제품들에는 여러 가지 종류의 원하지 않는 흔적량 불순물이 존재한다. 불순물의 농도는 제조업체 등급과 생산단위 번호에 따라 달라진다는 것을 유념해야 한다. 예로서 24°C에서 0.1M 수산화나트륨 용액을 16개월 보관한 후에, 파이렉스 용기에서 1.5  $\mu\text{g/g}$ 의 Al, B 가 관찰되었다. 또한 폴리에틸렌 용기에 보관된 물 시료의 수은 오염은 용기 기벽을 통한 주변 공기로부터 용기 내로 침투되어 오염이 발생되기도 한다. 이런 이유로 샘플은 채취에서 분석에 이르는 과정이 24시간 이내에 모두 처리할 수 있어야 한다. 즉, 최단 시간(통상적으로 5 시간 이내) 내에 분석할 필요가 있다.

용기의 세척제(Cleaning agents)에는 무기산과 그들의 혼합물, 아세톤, 메탄올 및 세척제가 사용된다. 세척은 불순물 등이 쉽게 용출되어 나올 수 있으므로 용기 표면이 거칠어질 우려가 있다. 어떤 세척 절차든지 순수한 물로 상당히 많이 닦아야 한다. 가운, 증기 처리 및 초음파 세척이 세척의 효과를 증가시킬 수

있다. 이와 같은 세척과정을 거치더라도 절차상 용기를 검정(Qualify)해야 한다. 이 기간은 상당히 오랜 시간이 요구된다.

(3) 샘플자 및 분석자에 의한 오염제거

가장 기본적인 것으로는 무진복 착용과 장갑의 사용예로서, 혼적량 염소 이온을 정량하는데 있어서 플라스틱 장갑의 사용이 필수적이다. 장갑도 Class 100 Cleanroom 용을 사용해야 하며 샘플자의 교육 또한 필수적이다.

6. 결 론

현재 여러 분야에서 사용이 증가되고 있는 추세에서 초순수의 검증은 필수 불가결한 요소이다. 초순수의 sampling과 분석시 가장 중요하게 요구되는 사항은 첫 번째로 sampling 환경 및 분석환경 이다. 초순수의 sampling 환경은 외부에서 실시하게 되므로 인하여 초순수의 flow line에 밸브를 연결하여 직접적으로 sampling을 하는 것이 바람직하다. 분석환경 또한 clean room에서 하는 것이 바람직하지만, heaper filter를 이용한 boot를 이용할 수도 있다. 두 번째로는 초순수용 sampling 용기 및 분석시 사용되는 실험 기구가 요구된다. 사용되는 용기는 sampling 하는 항목에 따라 다르지만 TOC를 제외하고는 통상 PFA 재질이나 PTFE 재질을 이용하는 것이 용기에 대한 오염을 최소화 할 수 있다. TOC의 경우는 2중구조의 pyrex를 이용하는 것이 좋으며, 분석용기 또한 sampling 용기와 같은 재질의 것을 사용하는 것이 좋다. 세 번째로는 분석시의 분석방법과 오염원을 최소화하는 것이다. 분석방법의 경우는 ASTM이나 JIS 규정을 많이 사용하고 있다. 오염원을 최소화하는 것은 초순수 분석 중에 가장 중요한 사항으로 이중 샘플자와 분석자에 의하여 가장 많은 오차가 발생하므로 샘플자와 분석자는 초순수의 분석에 많은 지식과 응용력을 갖도록 해야 한다.

이상에서와 같이 초순수의 sampling과 분석은 매우 철저한 준비와 세심한 점검이 필요하므로, sampling 및 분석전에 충분한 검토가 이루어져야 하며, 샘플자 및 분석자 각자가 초순수의 sampling과 분석에 풍부한 이론과 경험을 토대로 sampling과 분석을 실시하여야 한다.

기 호 설 명

A : cross-sectional area (cm<sup>2</sup>)

C : concentration of electrolyte (mg/L)  
 d : density (g/cm<sup>3</sup>)  
 x : specific electric conductivity (μS/cm)  
 K<sub>w</sub> : dissociation constant of water (-)  
 ℓ : distance between two cross-sectional areas (cm)  
 M : gram equivalence of electrolyte (g)  
 n : eqM(equivalence point of Mole) of ion in aqueous solution (mg/L)  
 R : specific resistivity (Ω · cm)  
 R<sub>e</sub> : electric resistance (Ω)  
 ^ : equivalent electric conductivity of electrolyte (S · cm<sup>2</sup>)  
 ρ : electric resistivity (Ω · cm)

참 고 문 헌

1. C. Y. Chang and S. M. Sze, "ULSI Technology", McGraw · Hill (1996).
2. T. H. Meltzer, "High-purity water preparation", Tall Oaks Pub. (1997).
3. W. Byrne, "Reverse Osmosis", Tall Oaks Pub. (1995).
4. W. Stumm and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry", 3rd Ed., Wiley, New York, NY (1996).
5. F. N. Kemmer, Ed., "The Nalco Handbook", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, NY (1988).
6. F. Liebau, "Structural Chemistry of Silicates", Springer-Verlag, New York, NY (1985).
7. "超純水の科學", 半導體基盤技術研究會編, 리아리즈出版 (1990).
8. 石害修一, "半導體における化學計測", Semiconductor World (1989).
9. "SEMI suggested guidelines for pure water for semiconductor processing", Book of SEMI standard, No. 1 Chemical division (1986).
10. 飯田睦子, "イオンクロマトグラフィーによる超純水中の微量イオンの測定", 工業用水, 410(11), 66-73 (1992).
11. 橋本芳美, 遠藤 博, "超LSI用有機材料中の微量陰微量イオンの分析", 日本分析化學會第40年會講演旨集, 3B10 (1991).
12. 及川 朗, 鼻中泰範, "不純物濃度低減下における化學增幅型レジストのパターニング、第23回ウルトラ



- クリーンテクノロジーシンポジウム, p172 (1994).
13. 橋本芳美, 岡田 章, “イオンクロマトグラフィーによるクリーンルーム中の微量アンモニア及びアルカリ金属イオンの定量”, *分析化学*, **43**, 89-92 (1994).
  14. D. L. Campbell, J. Stillian, S. Carson, R. Joyce and S. Heberling., *J. Chromatogr.*, **546**, 229 (1991).
  15. JIS K0556「超純水中の陰イオン試験方法」(1995).
  16. JIS K0553「超純水中の金属元素試験方法」(1995).
  17. 野々村 試 : 解説 ; 「イオンクロマトグラフィーと環境分析」、*環境と測定技術*, **18(11)**, 39 (1991); **19(1)**, 42 (1992); **19(2)**, 14 (1992).
  18. 武藤義一, 他 ; 「イオンクロマトグラフィー」、日本分析化学会編、共立出版 (1988).
  19. JIS K0127 「イオンクロマトグラフ分析通則」(1992).
  20. H. Small, T. Stevens and W. Bauman, *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
  21. D. T. Gjerde, J. s. Fritz, G. Schmuckler, *J. Chromatogr.*, **186**, 509 (1979).
  22. H. Small and T. E. Miller, Jr., *Anal. Chem.*, **54**, 462 (1982).
  23. 日本ダイオネクス(株), イオンクロマトグラフ用オートサプレッサSRS取扱説明書.
  24. 浜田尚樹, 後藤 武, 八木孝夫, *工業用水*, **410(11)**, 45 (1992).