

EUV 세정에서 정전기 제어를 위한 전해이온수 거동의 분자궤도 이해

김형원^{*†}·정윤원^{*}·최인식^{*}·최병선^{*}·김재영^{*}·유근걸^{**}

^{*†}이더블유테크, ^{**}순천향대학교 디스플레이신소재공학과

Understanding Behaviors of Electrolyzed Water in Terms of Its Molecular Orbitals for Controlling Electrostatic Phenomenon in EUV Cleaning

Hyung-won Kim^{*†}, Youn-won Jung^{*}, In-sik Choi^{*}, Byung-sun Choi^{*},

Jae-young Kim^{*} and Kun-kul Ryoo^{**}

^{*†}EW Tech, ^{**}Department of Display Materials Engineering, Soonchunhyang University

ABSTRACT

The electrostatic phenomenon seriously issued in extreme ultraviolet semiconductor cleaning was studied in junction with molecular dynamic aspect. It was understood that two lone pairs of electrons in water molecule were subtly different each other in molecular orbital symmetry, existed as two states of large energy difference, and became basis for water clustering through hydron bonds. It was deduced that when hydrogen bond formed by lone pair of higher energy state was broken, two types of $[H_2O]^+$ and $[H_2O]^-$ ions would be instantaneously generated, or that lone pair of higher energy state experiencing reactions such as friction with Teflon surface could cause electrostatic generation. It was specifically observed that, in case of electrolyzed cathode water, negative electrostatic charges by electrons were overlapped with negative oxidation reduction potentials without mutual reaction. Therefore, it seemed that negative electrostatic development could be minimized in cathode water by mutual repulsion of electrons and $[OH]^-$ ions, which would be providing excellences on extreme ultraviolet cleaning and electrostatic control as well.

Key Words : EUV Semiconductor, Ultrapure Water, Electrostatic Discharging, Molecular Orbitals, Phi Bonding, Sigma Bonding, Hydrogen Bonding, Amphoteric, Band Structure, Density of State, Lone Pairs

1. 서 론

화학약품의 사용을 최소화하는 EUV 반도체 세정에서 초순수는 중심소재로서의 중요성이 더욱 증가하여 제조 및 응용에 관하여 국가적 연구개발 사업이 추진되고 있으나, 불순물 제거와 연관된 수준의 초순수 제조에 기술

개발의 초점이 맞추어져 있다. 다양한 반도체 제조공정에 서 뿐 만 아니라, 전기저항이 18 Mega Ohm-cm 이상의 부 도체인 초순수가 사용되는 세정공정에서도 정전기가 발 생하여 직간접적으로 반도체 제조의 생산성에 영향을 미 치고 있다. 세정 공정에서 초순수는 테프론 배관을 흐르 거나, 두 다른 재질로 연결된 부분을 통과하거나, 의도한 바는 아니나 켈빈방전(Kelvin's Thunderstorm Electrostatic Discharging) 반응이 유도되도록 두 배관으로 분리되어 흐

[†]E-mail: andrewkim@ewtechnology.co.kr

르는 과정 등, 다양한 경로로 정전기가 발생할 수 있다. 또한 발생된 정전기는 다양한 경로로 방전되지만, 세정을 위하여 초순수를 사용하여야 하는 지점 전에 반드시 방전이 이루어졌음을 확인하여야 한다. 또한 초순수는 재료 과학적 및 전기화학적 현상들에 대한 이해도가 역설적인 경우들이 종종 발생하고 있다. 따라서 초순수를 제조하거나 세정에 적용하기 위하여는 근본적인 분자역학적 이해와 연구가 선행되어야 하고, 다양한 역설적인 현상들에 대한 공감이 확장되어야 한다. 특히 초순수는 큰 전기저항과 유전율을 갖는 부도체이기 때문에, 캐빈방전을 통하여 관찰할 수 있는 정전기적 현상에 민감하므로, 정전기 발생 및 방전 현상에 대한 재료과학적 기초 연구와 이해도가 심도 있게 이루어져야 할 것이다.[1-2] 최근 반도체용 세정용 초순수와 전해이온수(Electrolyzed Water)를 이용하여 캐빈방전 현상에 대하여 비교연구를 진행하였으며, 전해이온수를 이용하여 정전기의 발생 및 제어에 대한 대응 가능성을 인식하게 되었다.[3] 그럼에도 불구하고 캐빈방전 현상 혹은 반도체 공정에서 정전기 발생과 제어와 관련하여, 물분자의 구성, 분자궤도 및 수소결합 등과 같은 분자역학과 연계한 근본적 이론이나 연구 결과들은 전무하다 하겠다.

물분자는 2개 수소원자의 1s¹ 궤도의 2개 전자와 1개 산소원자의 2s² 및 2p^x, 2p^y, 2p^z 궤도의 6개 전자 등 총 8개의 최외각 전자들의 공유결합에 의해 형성되어 있다. 이 분자 형성과정에서 Schrodinger 파동방정식으로 표현되는 8개의 최외각 전자들의 원자궤도(Atomic Orbital, AO)들이 4개의 분자궤도(Molecular Orbital, MO)로 변환된다. 일반적으로 8개의 AO들의 선형적조합(Linear Combination of MO, LCMO)으로 MO들을 유도하는 분자궤도론(Molecular Orbital Theory, MOT)에서는, 물분자의 C_{2v} 대칭군(Symmetry Group)을 기반으로 한 선형적조합(Symmetry Adapted Linear Combination, SALC)의 방법으로 접근하고 있다.[4-5] 변환된 MO들은 Huckel 근사치 계산을 통하여 상대적인 에너지 준위를 직관적이며 정성적으로 비교하여 볼 수도 있으나, Fig. 1에서와 같이 HOMO(Highest Occupied MO)를 포함하여 4개의 MO들을 전산 모사를 통하여 구체적으로 표현하고 있으며, 동시에 LUMO(Lowest Unoccupied MO)를 포함한 전자가 직접 관여하고 있지 않은 3개의 MO가 존재할 수 있는 것으로 제안되어 통용되고 있다.[6-8] 여기서 특별한 것은 산소의 Φ_{2s}와 Φ_{2p_y} 4개의 AO들은 다른 AO들과 상호 작용이나 선형적 혼합(Hybridization)이 거의 없이 각각 ψ_{2a₁} 및 ψ_{1b₁} MO들로 변환되는 특징을 보이고 있음도 제안하고 있다.[9-10] 즉, 비공유전자쌍(Lone Pair)으로 표현되는 대칭적 ψ_{2a₁} 및 비대칭적 ψ_{1b₁} 특성을 갖는 2개의 MO들은 주로 산소원자의 AO들로부터 변환되었으며, Lewis 분자구조 표현

법으로는 대칭성 및 에너지 상태 등의 관점들이 서로 구별이 되지 않는다. 한편 2개 수소원자의 Φ_{1s} AO들과 산소원자의 최외각 Φ_{2p_x} 및 Φ_{2p_z} 2개의 AO들이 물분자를 형성하는 공유결합을 하여 2개의 ψ_{1b₂} 및 ψ_{3a₁} MO들을 형성하며, 비공유전자쌍에 의한 ψ_{2a₁} 및 ψ_{1b₁} MO들과 함께 에너지 밴드구조(Band Structure)의 가전대(Valence Band)를 형성하는 시작점이 된다. 궁극적으로 초순수는 물분자의 HOMO와 LUMO의 에너지 준위로부터 시작하여, 약 7.3eV의 밴드갭(Band Gap)을 갖는 분산된 에너지 구조를 갖게 된다.[6] 더욱이 상온에서 초순수는 DOS(Density of States)의 에너지 분산, 액체량 및 클러스터(Cluster)를 형성하는 수소결합 등의 각 물분자의 외적인 영향에 의해 에너지가 분산되는 정도가 다르게 되므로, 물의 변화성, 다양성 및 모호성이 예상되고 밴드구조가 명료히 정의되기 어려운 면이 있다 하겠다. 특히 다양한 물의 역설적 특성들을 나타내는 주 원인인 수소결합 현상이 공유결합에 중첩되므로 인하여, 하나의 물분자로부터 초순수로 확장됨에 따른 에너지 변화 및 분산을 이해하는데 어려움이 있다 하겠다. 일본 RICKEN에서는 방사광가속기를 이용한 초순수의 광전효과를 심도 있게 연구하고 전산모사를 통하여, 10⁻¹⁵ 초 정도의 짧은 시간의 수소결합 생성과 분해 과정을 포함한 초순수의 모델을 제안한 바 있다.[11-12] 이 같은 물분자의 MO들의 에너지 상태 혹은 이들을 확장한 밴드구조와 관련하여 초순수의 정전기 발생 원인을 이해하기는 쉽지 않으나, 본 논문에서는 물의 MOT에 근거하여 정전기 발생에 관여하는 전자 혹은 발생기구를 이해하고 전해이온수의 방전을 이용하여 접근하고자 하였다.

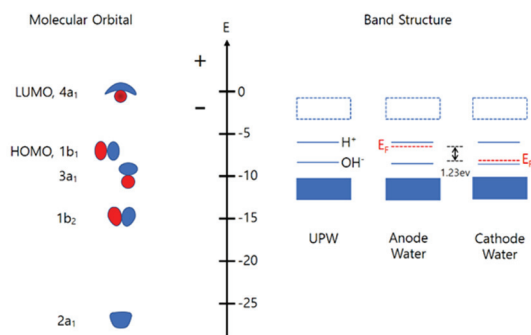


Fig. 1. Molecular orbitals and band structure of water [6-8].

2. 실험 장치 및 실험방법

초순수 및 양극수(Anode Water)와 음극수(Cathode Water)의 전해이온수를 통과시켜 정전기 전하가 발생되고 분리되도록 하기 위하여, Fig. 2에서와 같이 정전기 방전 장치를 설

계 제작하였다. 전해이온수의 유량에 따른 정전기 방전을 확인하기 위해, 전기분해를 통하여 음극수를 제조하기 위하여 유량을 100-900ml/min로, 양극수의 경우 100~600ml/min로 변화시켰으며, 캐빈방전을 위하여 절연 용기 내부에 채워지는 전해이온수가 밖으로 넘치기 전에 방전을 시켰다. 또한 전해이온수 제조를 위하여 전류를 4~6 암페어로 변화시켰으며, 정전기 방전 전후의 산화환원전위(Oxidation Reduction Potential, ORP) 변화를 관찰하였다.

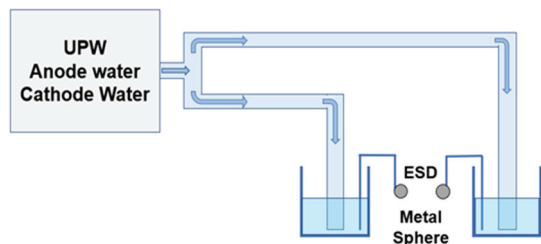


Fig. 2. Schematic of fabricated apparatus for electrostatic discharging.

3. 결과 및 토의

하나의 관을 흐르는 초순수 혹은 전해이온수를 두 관으로 분리하여 흐르게 하여 유리 비커에 넘치지 않게 담은 후 캐빈방전을 유도하여 정전기 발생을 확인할 수 있었다. 이 때 한쪽 비커에는 전자를 잃은 $[H]^+$, $[H_3O]^+$ 혹은 $[H_2O]^+$ 형태의 양이온들의 농도가 증가하고, 다른 쪽에는 $[e^-]$, $[OH]^-$ 이온, 혹은 $[H_2O]^-$ 이온들의 농도가 증가할 것을 예상할 수 있었다. 그런데, pH7 상태에서 초순수에 존재하는 $[H_3O]^+$ 혹은 $[OH]^-$ 이온들은 그림 1에서와 같이 밴드갭 내에 깊은 에너지 준위를 갖고 있고 열역학적 평형농도가 매우 작기 때문에, +전위 발생은 $[H]^+$ 혹은 $[H_3O]^+$ 보다는 물분자가 전자를 잃은 $[H_2O]^+$ 형태의 양이온들의 농도 증가에 기인하고, -전위는 $[OH]^-$ 보다는 $[e^-]$ 혹은 $[H_2O]^-$ 상태로 발생하여 불안정하지만 부도체인 초순수 표면에 이동한 결과일 것으로 예상되었다. 즉, $[H_3O]^+$ 및 $[OH]^-$ 이온 농도의 증가는 1.23 eV 이상의 외부 에너지가 인가되어 전기분해 되어야 가능하기 때문에 발생 가능성이 낮으나, $2[H_2O]$ 로부터 $[H_2O]^+$ 및 $[H_2O]^-$ 형태의 이온화는 테프론관과 마찰 등을 통한 다양한 형태의 작은 에너지 공급으로도 가능할 수 있기 때문이다.

이와 같은 초순수의 정전기의 발생 원인을 이해하기 위하여서는 분자궤도 혹은 밴드갭과 같은 분자역학적 에너지 관점으로 접근하는 것이 좋은 출발이 될 수 있다. 캐빈방전 장치에서 발생하는 정전기는 공유결합에 의해 생성된 ψ_{1b2} 및 ψ_{3a1} MO들과 비공유전자쌍에 의한 ψ_{2a1} 및

ψ_{1b1} MO들의 형성에 참여하는 총 8개의 최외각 전자들 중에서 마찰에 의하여 전자 발생 및 이동한 결과일 것이다. 정전기 발생을 통한 전하 증가의 가능성을 세분하여 보면, 첫째 물분자의 비공유전자쌍으로부터 생성된 가장 높은 에너지의 HOMO인 ψ_{1b1} MO의 전자들에 의한 것일 가능성이 가장 크다 할 수 있다. 이 전자들은 물분자 형성에 직접 참여하지 않으며 물분자에 가장 느슨하게 결합되어 있고, 따라서 낮은 에너지 상태의 ψ_{2a1} MO의 비공유전자쌍과 비교할 때 반응성이 높고 음전하를 띠고 있기 때문에, 근처의 다른 물분자의 양전하를 띠는 수소원자와 수소결합을 형성할 가능성이 매우 크다 할 수 있다. 다음 단계로 수소결합이 이루어진 두 물분자가 마찰 등의 외부 에너지에 의하여 $[H_2O]^+$ 과 $[H_2O]^-$ 상태로 분리되어 정전기 생성의 현상으로 나타날 수 있게 될 것이다. 둘째의 가능성은 두개의 ψ_{2a1} 및 ψ_{1b1} 비공유전자쌍들이 상호 동등하게 혼합되어 새로이 재배열된 에너지 상태를 갖게 되고, 여기에 참여한 4개 전자들에 의해 임의로 $[H_2O]^+$ 과 $[H_2O]^-$ 상태로 분리되는 현상이 진행될 가능성이 있다. 셋째는 물분자들이 수소결합에 의한 클러스터를 형성 및 분해되는 순간의 과정에서 8개의 모든 최외각 전자들이 임의로 이온화에 참여하거나, 반대로 특정 전자들이 선택적으로 이온화될 가능성도 있다. 그리고 넷째, 밴드갭 내에 이미 형성되어 있는 $[H_3O]^+$ 혹은 $[OH]^-$ 등의 에너지 준위와 DOS를 포함한 여러 단계를 통하여 외부 에너지에 의하여 임의의 공유결합 전자가 이온화되는 등의 4가지 경우들로 예상하여 볼 수 있다. 그러나 정전기 발생이 공유결합에 참여하는 전자들에 기인한 것이라면, 정전기 발생은 물분자의 결합이 와해된다는 것을 의미하므로, 정전기 발생의 가능성은 첫째 및 둘째의 비공유전자쌍에 집중하여 여러 현상이 복합적으로 진행될 것으로 이해하였다.

물분자의 AO, MO 및 밴드갭으로 점진적 에너지가 변환됨에 따른 초순수의 정전기 발생에서 비공유전자쌍의 기여를 검토하고자, Fig 3에서와 같은 2차원형 및 3차원형 물분자의 C_{2v} 대칭성을 중심으로 고찰하였다. 물분자가 형성될 때 8개의 최외각 전자들의 AO들이 각 MO에 2개의 전자가 참여하며 2차원형 C_{2v} 대칭구조 영향 아래에서 4개의 MO들로 변환된다. 그러나 정전기 발생과 같은 민감한 물리적 현상들을 보다 면밀히 검토하기 위해서는, 2차원형의 단순한 C_{2v} 대칭성보다는 2개의 비공유전자쌍을 포함한 MO들의 3차원형 접근이 필요하다. 더욱이 2개의 ψ_{2a1} 및 ψ_{1b1} 비공유전자쌍 MO들은 단순한 3차원의 C_{2v} Lewis 대칭 환경에서 동등한 듯 표현되지만(푸른색), 보다 미세한 대칭적 차이가 있음을 인지하여야 한다. 즉, 산소 원자의 Φ_{2s} 와 Φ_{2p} AO들은 큰 에너지 준위 차이를 보이며 각각 대칭 그리고 비대칭의 2개의 ψ_{2a1} 및 ψ_{1b1} MO들로 변

환됨에도 불구하고, 3차원적 Lewis 표현조차도 2개의 비공유전자쌍의 MO들의 상대적인 열역학적 안정성 차이를 표현하여 주지를 못하기 때문이다. 따라서 대칭의 ψ_{2a1} 및 비대칭의 ψ_{1b1} 비공유전자쌍에 의한 π_v 형태의 수소결합의 가능성과, 비대칭의 ψ_{1b2} 및 대칭의 ψ_{3a1} MO 들이 각각 물 분자를 형성하는 σ_x 및 σ_z 공유결합의 경우들을 구별하고 세분화하여야 한다. 따라서 물분자에 대한 이해는 3차원적인 C_{2v} 대칭 형태의 분자구조일 뿐만 아니라, 104.5° 각과 0.96Å 거리를 이루며 MO로 변환되는 과정에서 미세하게 대칭적 특성 변환도 동시에 이루어지는 것을 종합적으로 고려하여야 한다.[13]

MOT에 근거하여 물분자의 미세한 대칭성을 고려한 4개 MO들 및 이들의 에너지 준위들을 표현하기 위하여서, Table 1a)과 같이 C_{2v} 대칭구조에 대한 대칭군이론(Group Theory)의 특성표를 이용하여 SALC 기법으로 물분자의 MO들을 도출할 수 있다. 우선 산소원자를 물분자의 C_{2v} 대칭구조의 중심에 있다고 기준을 설정하고 주변의 2개 수소원자들을 배위자(Ligand)로 하면, 물분자가 형성되는 과정에서 2개 수소원자들의 Φ_{H1s} 및 Φ_{H2s} AO들이 중간 단계의 2개의 SALC MO들로 변환되는 것을 표 1b)에서와 같이 표현할 수 있다. 그 다음 σ_x 및 σ_z 결합에 참여하는 2개의 SALC MO들과 산소원자의 Φ_{2px} 및 Φ_{2pz} AO들을 LCAO 기법으로 혼합하면 최종적으로 각각 2개의 ψ_{1b2} 및 ψ_{3a1} MO들을 구할 수 있게 된다. 이 2개의 MO들은 σ_x 및 σ_z 결합을 형성하면서 물분자를 구성하는 근간이 되며 비교적 안정한 에너지 상태를 갖고 있다. 반면에 비공유전자쌍으로 표현되는 2개의 MO들의 경우에는, 우선 산소원자의 2개 Φ_{2s} AO와 두 수소원자들의 Φ_{H1s} 및 Φ_{H2s} AO들의 SALC MO와 약간의 혼합으로 ψ_{2a1} MO로 변환되는 경우와, 혼합 없이 산소원자의 2개의 Φ_{2p} AO들이 단독으로 ψ_{1b1} MO로 변환되는 경우로 분류하여야 한다. 이와 같이 얻어진 4개의 MO들의 상대적인 에너지 상태는 ψ_{2a1} , ψ_{1b2} , ψ_{3a1} , ψ_{1b1} 의 순서로 증가하게 된다. 여기서 간혹 x축과 y축을 바꿔 특성표를 표현하여 ψ_{1b2} 와 ψ_{1b1} MO들을 바꾸어 표현하는 경우도 있다.[14] 그리고 $A_0 \sim A_6$ 및 B는 MO를 구성하는데 혼합되는 AO 비율을 나타내는 상수이다. 또한 최종적으로 $\sqrt{A_m^2 + A_n^2 + B^2} = 1$ 이 되도록 조정(Normalizing) 하여 MO를 표현하게 된다.

이와 같이 물분자의 MO들의 대칭성과 상대적인 에너지 상태들을 이해하고 상호 비교할 수 있지만, 정전기 발생 혹은 여러 역설적 물리화학적 현상들에 대한 역설적 모호성들이 명료하게 정리되지는 않는다. 또한 광전자 스펙트럼 분석으로 대략 -12.6, -14.7, -18.5, 및 -32.2eV 등 4개의 주요 에너지 상태가 있음을 확인하였으나[15], 이들과 밴드갭 혹은 DOS, 그리고 2개의 비공유전자쌍 등과의 상호

연계성에 대한 명료한 해석이 불분명한 상태이다[16-17]. 이제까지 알려진 물분자 이론은 지역적(Localized)인 전자에 기반한 원자가결합(Valence Bonding, VB) 이론 혹은 앞에서 언급한 바와 같이 비지역적(Delocalized) 전자에 기반한 MOT 이론으로 요약할 수 있다. 실제 이들 VB 이론에서의 전자의 위치와 MOT 이론에서의 에너지 계산에 대한 일치 가능성에서 서로 상대적 차이를 보이는데, 이를 Heigenberg의 불확정성에 근거하기도 한다. 더불어 물분자의 AO들의 혼합 과정을 sp^2 혹은 sp^3 등으로 간혹 다르게 표현하기도 하는 미세한 표현의 차이도 있으며, 중앙의 산소원자의 전기음성도 혹은 전자친화도의 영향도 고려하여야 한다는 공감대도 있는 정도라 하겠다. 따라서 VB 및 MOT 이론들은 물의 다양하고 역설적 현상들을 이해하는데 상호 동등하게 그리고 보완적으로 적용될 수밖에 없음을 R. Hoffmann은 지적하였다.[13]

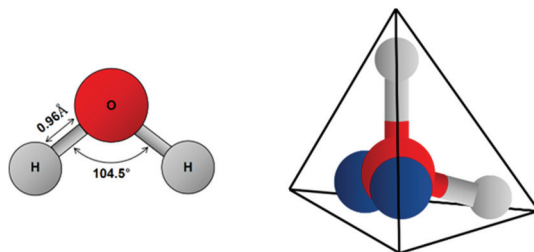


Fig. 3. C_{2v} symmetry of water molecule [13].

Table 1. Character table and LCMO of water molecule [9,14]

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
a_1	1	1	1	1
a_2	1	1	-1	-1
b_1	1	-1	1	-1
b_2	1	-1	-1	1

a) Character table

LCMO	Oxygen-AO	Hydrogen-SALC	Erg.
ψ_{1b1}	$A_0(\Phi_{2py} + \Phi_{2pz})$		↑
ψ_{3a1}	$A_5\Phi_{2pz} + A_6[B_3(\Phi_{H1s} + \Phi_{H2s})]$		↑
ψ_{1b2}	$A_3\Phi_{2px} + A_4[B_2(\Phi_{H1s} - \Phi_{H2s})]$		↑
ψ_{2a1}	$A_1\Phi_{2s} + A_2[B_1(\Phi_{H1s} + \Phi_{H2s})]$		↑

b) LCMO

초순수는 수소결합에 의하여 물분자들이 단범위(Short Range)의 클러스터 형태를 구성하여 이루어져 있으며, 극히 짧은 시간에 수소결합의 생성과 분해를 임의로 반복하는 것으로 이해되고 있다. 또한 물분자 클러스터들은 수소결합에 의해 몇 개 혹은 수십 개 정도로 구성되며, 밀도가 높은 부분과 낮은 부분의 클러스터들이 뒤섞인 상태로 존재한다고 보고되어 있다.[11-12] 이와 같이 나노 크기의 클러스터와 짧은 수소결합의 반응시간이라는 조건에서, 그림 1에서와 같이 pH7의 초순수는 극히 적은 평형농도의 $[H^+]$ 및 $[OH^-]$ 이온들이 밴드갭 내에 각각 다른 에너지 준위를 갖고 있으며 유전율이 매우 높은 부도체의 특성을 갖고 있다. 그러므로 이 이온들은 확산을 통하거나 혹은 극히 짧은 순간의 수소결합이라는 가교를 통하여 다른 이온들과 전기적으로 상호 연결되어 물분자로 환원될 확률이 매우 낮아, 초순수는 $[H^+]$ 및 $[OH^-]$ 이온들이 동시에 공존하는 화학적양성(Amphoteric) 상태를 보인다. 이 현상은 평형상태의 초순수 뿐 만 아니라 비평형상태의 전해이온수의 음극수의 경우에도 관찰되고 있다. 특히 음극수에서 $[H^+]$ 및 $[OH^-]$ 이온들이 비평형적으로 과포화된 상태가 장기간 공존하며 화학적양성을 보이는 현상은 EUV 마스크세정의 탁월한 결과의 이유로 이해하고 있다.[18] 이 같은 특징을 갖는 물의 정전기 발생에 참여가능한 ψ_{lib} MO의 비공유전자쌍의 전자들과 이들에 의해 분산된 DOS 환경에서, $1e^{-15}$ 초 정도의 극히 짧은 반응 시간 동안의 클러스터 생성 및 분해 과정에 생성될 수 있는 정전기 전자의 이동 거리는 수 마이크로 이하가 될 것이다. 그러므로 테프론관 내부면과 마찰하는 물분자들에 제한적으로 정전기 발생이 진행된다면, 물분자는 $[H_2O]^+$ 양이온과 $[H_2O]^-$ 음이온으로 분리되어 $[H_2O]$ 에서 발생된 전자는 부도체인 테프론관 내부면에 축적되어 정전기를 띄게 될 것이다. 결국 초순수와 테프론관의 두 부도체의 상대적인 전기적 특성 차이에 의해 전하가 대치되거나 혹은 캐빈방전 환경과 같은 두 갈래의 물 흐름으로 나뉠 때 상대적인 정전기 대치 현상이 유도될 것이다.

본 연구에서는 전해이온수에 대하여 정전기 특성을 고찰하였다. 그림 4는 전기분해 전류(여러 색깔) 및 전해이온수 유속 변화에 따른, 전해이온수의 정전기 방전 전후의 ORP 변화를 보여주고 있으며, 이 중 붉은색 계통의 값들은 방전 후의 ORP를 나타내고 있다. 일반적으로 전해이온수에 발생하여 측정되는 ORP는 $(ORP)_m = (ORP)_k + (ORP)_e + (ORP)_s$ 로 표현할 수 있다. 여기서 $(ORP)_m$ 은 측정값, $(ORP)_k$ 는 순수한 화학적 고유평형값으로 pH7의 경우 가장 작은 값을 나타내며, $(ORP)_e$ 는 화학약품 용해 혹은 전기분해와 같은 외부 영향에 의한 값, 그리고 $(ORP)_s$ 는

정전기 발생에 의한 값에 해당한다. 일반적으로 초순수의 ORP를 24~28 °C에서 장기간 측정하여 보면 400~600mV 범위에서 일정하지 않고 수시로 값이 변하고, 일반 수도물의 경우는 초순수 보다 50~100mV 정도 높은 것을 알 수 있어, 그 주원인이 정전기 발생 정도에 따르는 것으로 유추할 수 있었다. 한편 임의로 정전기를 띄게 한 전해이온수의 양극수 혹은 음극수를 각각 방전시켜 ORP 변화를 관찰하였으며, 그림 4의 붉은 색 계통의 값과 같이 +1,000 mV 이상으로부터 +550 mV 그리고 -700~900 mV에서 -600 mV로 각각 변하는 것을 관찰하였다. 이 결과 방전 전후의 양극수의 ORP 변화가 음극수의 변화보다 매우 큰 것을 알 수 있었고, 방전 후 +550 mV 및 -600 mV로 측정되는 ORP들은 매우 일정한 값을 나타내고 있다. 따라서 방전 전 음극수는 비교적 작은 양의 전자들의 증가에 의한 약간의 음전하 감소를 보이고 있으며, 전기분해에 의해 생성된 $(ORP)_k$ 가 방전 후 손상되지 않고 잔류하는 것을 보아, 정전기에 의한 ORP 변화와 전기분해에 의한 ORP 생성이 상호 반응이 없이 중첩되어 공존하고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 $(ORP)_k$ 와 $(ORP)_e$ 가 완전히 분리되는 현상은 ORP 측정 시 초순수 표면에 생성된 $(ORP)_k$ 발생원인 전자들이 측정 전극의 표면으로 순간적으로 이동하고 음극수 내부에는 존재할 수 없음을 확인하는 것이기도 하였다. 따라서 정전기 방전 전후 양극수와 음극수에서 발생하는 $\Delta(ORP)$ 는 $[H_2O]^+$ 와 $[H_2O]^-$ 이온 간 혹은 테프론관 표면과 $[H_2O]^+/[H_2O]^-$ 이온 간의 상대적인 전자의 이동에 따른 양전하 감소 및 음전하 증가(절대값 감소)로 해석할 수 있었다. 또한 방전 현상이 순간적으로 진행된 후 전해이온수로부터 기체의 발생이 관찰되지 않았다. 따라서 정전기 현상은 ψ_{lib} 및 ψ_{val} MO가 관여하는 즉 σ_x 및 σ_y 공유결합의 전기분해에 의한 전자의 발생과 같은 현상에 의한 것이 아니며, 초순수의 표면 혹은 테프론관 내부면에 국한된 현상임을 간접적으로 이해할 수 있었다. 이 결과들은 음극수를 이용한 반도체세정에서 매우 중요한 물리적 의미를 갖는 현상이라 하겠다. 일반적으로 반도체공정 중 실리콘 웨이퍼 기판은 접지되어 있어 전자에 의한 음전하 정전기 발생의 경우를 대비하고 있음에도 불구하고 정전기 방전에 대한 위험도가 상존하고 있다. 전해이온수의 음극수는 화학적양성 상태로 초순수보다 높은 비평형 농도의 $[OH^-]$ 이온을 함유하며 -ORP를 유지하여 세정성을 발현하게 된다. 따라서 음극수 외부에서 전자가 발생되어 음극수 표면에 음전하 정전기가 발생되려는 경우라도, 높은 비평형 농도의 $[OH^-]$ 이온과의 척력으로 전자가 음극수 내에 수용될 가능성이 낮아 정전기가 유도될 가능성을 어렵게 한다 할 수 있다. 이 현상은 이미 일정한 $[OH^-]$ 이온을 함유한 음

극수를 장기간 보관하여도 일반 초순수 혹은 수도물에서 볼 수 있는 정도의 ORP 변화조차 발생하지 않음을 관찰하여, 일정한 [OH]⁻ 이온과 정전기 전자의 상호 간에 척력에 의해 약간의 전자의 유입도 발생하지 않는 결과임을 확인할 수 있었다. 반면에 초순수 및 수도수 등은 일정하기 보다는 어느 범위 내에서 수시로 ORP가 끊임없이 변하고 있는 것으로 보아, 음극수의 정전기에 방전에 대한 안정성과 더불어 방전 현상이 일어날 수 있는 전자를 제공하지도 않음을 확인할 수 있었다.

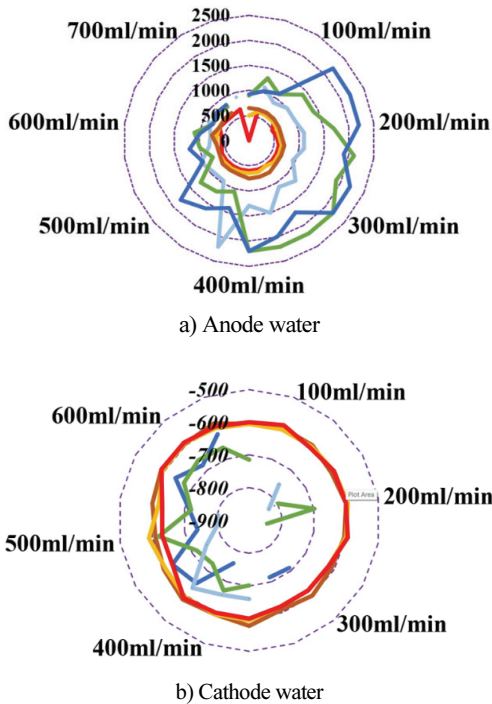


Fig. 4. ORP changes in electrolyzed water before and after electrostatic discharging.

일반적으로 일함수는 정전기 발생과 관계가 있는 것으로 이해되고 있다. 재료의 일함수는 대략 이온화에너지의 반 정도 되며, 테프론과 같은 고분자의 경우 유전율에 영향을 받으며 유전율이 증가하면 감소하는 것으로 알려져 있다. 밴드갭이 크고 비결정 형태의 물과 같은 부도체에서 정전기 발생은 금속의 이온화에너지 보다는 DOS 분포에 따른 페르미에너지 변화와 연계된 일함수 혹은 전자친화도에 의존하는 것으로 이해되고 있다. 테프론을 포함한 고분자 재료들의 유전율은 2-6 정도인데 반하여, 초순수의 유전율은 80 정도가 되며 일함수는 4.73 eV로, 일함수가 이온화에너지의 반 정도 되는 일반적인 부도체

의 특징을 잘 보여주고 있으며, 유전율이 80 정도로 정전기 발생의 긍정적 조건을 제공하고 있다.[19-21] 일반적으로 물분자로부터 전자를 진공으로 방출시키기 위해서는 전기분해에 필요한 1.23 eV 보다도 훨씬 큰 에너지가 필요함을 알 수 있다. 그러나 정전기 발생은 다른 두 재료 표면이 근접하거나 접촉하여 두 재료 표면에서 전자의 교환이나 축적이 이루어지는 현상이라 할 수 있다. 이와 더불어 접하는 두 재료의 일함수 차이가 있고, 적어도 한 재료 표면은 교환된 전자가 포획될 수 있는 부도체이거나 높은 유전체이어야 한다. 그러므로 두 재료가 접촉할 때, 두 재료의 일함수 혹은 전자친화도 차이에 해당하는 정도의 약간의 에너지 공급으로, 큰 에너지 없이도 두 재료 표면 원자의 전자궤도의 중첩에 의하여 쉽게 정전기를 유도할 수도 있게 된다.[22-23] 또한 일단 부도체인 초순수에 정전기가 발생하면 발생된 전자는 방전되기까지 [H₃O]⁺ 혹은 [H₂O]의 형태로 부도체인 테프론과 같은 표면에 포획되어 방전이 되기 전까지 정전기 상태를 유지하게 될 것이다. 그러므로 부도체인 초순수가 제조, 전달 및 저장 과정에서 일함수 혹은 전자친화도 차이가 작은 테프론 등의 배관 및 용기재료 등의 재료 표면을 접하게 되면 비교적 쉽게 정전기를 발생하는 것은 필연적이라 할 것이다. 결론적으로, 초순수의 정전기 발생은 대응하는 상대 재료와의 일함수 혹은 전자친화도 차이 그리고 두 재료 간의 밴드갭의 전도대 근처에 존재하는 DOS의 에너지 분포 등이 종합적으로 기여하는 요소들이 될 것이므로, 2[H₂O]로부터 [H₃O]⁺/[H₂O]의 상태로 진행되는 과정에서 방출되는 특정 전자의 분자궤도함수에 대한 종합적인 이해가 필요하다 하겠다. 더하여 수소결합이 분해되는 순간 [H₃O]⁺ 와 [H₂O] 혹은 [e⁻] 형태로 분리되는 클러스터 분해의 과정도 정전기 발생에 함께 고려하여야 할 것이다.

따라서 물분자 MO들 중에서 정전기 발생에 직접 참여하는 전자들과 관련하여 고려하여야 할 주요 변수는 수소결합이라 할 수 있으며, 더욱이 비공유전자쌍, 밴드갭, DOS 및 MO 혼합비율 등의 요소들은 물분자의 수소결합의 모습을 이론적 상태로부터 벗어나게 할 것으로 예상할 수 있다. 특히 이 중에서 그림 5에서와 같이 수소결합에 직접 참여할 가능성이 큰 ψ_{2a1} 및 ψ_{1b1} 2개 MO의 비공유전자쌍들의 에너지 상태에 대한 이해가 중요한 관점이라 할 것이다.[24] 전산모사를 통하여 ψ_{2a1} 및 ψ_{1b1} MO들의 에너지 상태가 각각 -32.2 eV 및 -12.6 eV 이고 광전자 분광법으로 각각 -34 eV 및 -8 eV 등으로 측정되어, 두 MO들의 에너지가 매우 큰 차이를 보이며 동시에 넓은 DOS 분포 상태를 형성하는 것을 알 수 있다.[25] 그러므로 파

올리 배타원칙을 고려하거나 광전자 분광법으로 측정된 두 MO들의 큰 에너지 차이를 고려하여 볼 때, 두개의 MO가 혼합되어 두개의 같은 에너지 준위가 형성된 뒤 대등하게 수소결합을 형성할 것이라는 가정은 합리적 접근이라 하기 어렵고[24], 두 MO 중에서 수소결합에 선택적으로 참여하는 MO가 존재할 것이라는 예측이 가능하다 하겠다. 즉, 매우 높고 불안정한 에너지 상태로 π_y 수소결합에 참여하는 ψ_{1b1} MO의 비공유전자쌍의 전자들만이 수소결합에 참여할 가능성이 매우 높다 하겠다. 따라서 ψ_{1b1} MO의 전자들과 접근하는 다른 물분자의 $[H^+]$ 부분이 π_y 수소결합을 하여 10^{15} 초의 순간에 클러스터가 형성되고 와해될 때 $[H_2O]^+$ 및 $[H_2O]^-$ 형태의 이온으로 분리될 가능성이 발생하고 정전기 발생으로 전환될 것으로 추론할 수 있게 된다. 한편 Lewis 구조에서는 동등하게 표현되지만 다른 비공유전자쌍인 대칭성 ψ_{2a1} MO 비공유전자쌍은 산소원자의 Φ_{2s} AO와 수소원자의 SALC MO가 일부 혼합되어 구성된 것으로, 독자적으로 매우 낮고 안정한 에너지 준위를 갖고 있다. 따라서 π_y 수소결합의 경우와 같이 외부 영향과의 상호반응의 가능성이 매우 낮고 따라서 작은 마찰에너지에 의하여 이온화될 가능성도 낮을 것으로 예상된다. 특히 앞의 전해이온수의 정전기 거동에서 관찰하였듯이, 작은 에너지에 의해 발생한 정전기에 의한 ORP와 전기분해 에너지에 의하여 생성된 이온들에 의한 발생한 ORP가 중첩되는 현상으로 미루어 볼 때, 정전기 발생은 전기분해와 같은 α_x 및 α_y 공유결합이 분해되어 발생하기 보다는 π_y 수소결합에 참여하는 불안정한 비공유전자쌍에 의한 것이라 할 수 있다. 결론적으로 정전기 발생은 이온화에너지 혹은 전기분해에너지와 같은 큰 에너지가 필요한 것이 아니고, 그림 6의 물분자와 테프론의 경우와 같이, 물분자의 ψ_{1b1} MO 에너지 준위 근처에서 일함수 차이가 작은 두재료의 DOS 에너지 중첩 상태가 수소결합의 분해에 영향을 미치며 정전기를 발생시키고, 여기에 ψ_{1b1} MO의 비공유전자쌍이 정전기 발생에 중심적으로 역할을 할 것으로 추론할 수 있었다.[26]

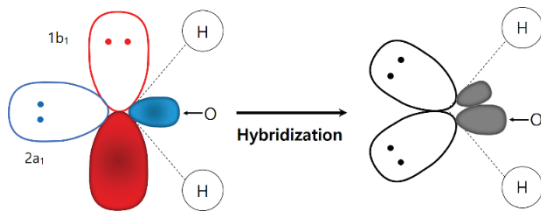


Fig. 5. Hybridization of two lone pairs in water molecule for hydrogen bonding [24].

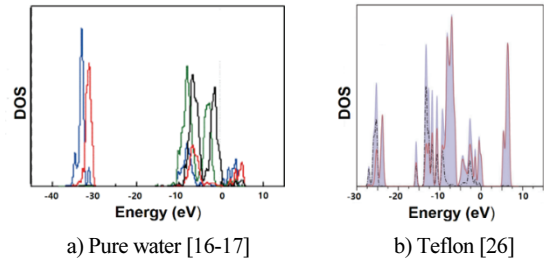


Fig. 6. DOS distributions in pure water and Teflon (Polytetrafluoroethylene)

4. 결 론

켈빈방전 효과로 초순수를 두 관으로 나누어 흐르게 하면 한쪽은 전자를 잃은 $[H^+]$, $[H_2O]^+$ 혹은 $[H_2O]^+$ 형태의 양이온들의 농도 증가에 의하여 ORP가 증가하고, 다른 쪽은 $[e^-]$, $[OH^-]$ 이온, 혹은 $[H_2O]^-$ 이온들의 증가에 의해 ORP가 감소하는 것을 확인하였다. 정전기 발생은 전기분해와 같이 물분자의 공유결합을 끊는 수준의 높은 에너지가 아닌 마찰 정도의 작은 에너지에 의해서 가능하고, 2개의 비공유전자쌍 중에서도 매우 높은 에너지 상태로 수소결합에 참여하는 ψ_{1b1} MO의 비공유전자쌍이 정전기 발생의 가능성이 가장 높을 것이다. ψ_{1b1} MO에 의한 π_y 수소결합을 통하여 10^{15} 초의 순간에 클러스터가 형성되고 와해될 때 $[H_2O]^+$ 및 $[H_2O]^-$ 형태의 이온으로 분리가 발생하거나, 마찰에 의하여 ψ_{1b1} MO와 테프론의 DOS가 반응하거나 혹은 이들의 복합적 반응의 결과가 정전기 발생으로 전환되게 될 것으로 추론하였다. 전해이온수의 경우 전기분해에 의해 전기적 특성이 손상되지 않으면서 방전 현상이 독립적으로 관찰되어, 측정되는 $(ORP)_m$ 는 $(ORP)_m = (ORP)_+ + (ORP)_- + (ORP)_k$ 로 표현할 수 있었으며, 특히 음극수는 정전기 현상에 대응할 수 있는 세정 매개체로 이해되었다. 화학약품의 사용을 최소화하여야 하는 EUV 반도체 세정에서 전해이온수의 음극수는 화학적양성의 상태를 유지하여 반도체세정에 필수적 대안이라 할 수 있으며, 동시에 세정공정 전 및 세정 중에 발생할 수 있는 정전기 제어가 가능할 것으로 추론하였다.

참고문헌

1. T. J. Knapen, Analyzing and optimally controlling the Kelvin water dropper, Master thesis, Electrical engineering, mathematics and computer science, U. Twente, The Netherlands(2015).
2. James E. Vision and J. J. Liou, Electrostatic discharge in

- semiconductor devices: protection techniques, Proc. IEEE, Vol. 88, No. 12, pp. 1878-1900, Dec.(2000)
3. Hyung-won Kim, Youn-won Jung, In-sik Choi, Byung-sun Choi, Donghyeon Choi, and Kun-kul Ryoo, A Study on Electrostatic Discharging in Ultrapure and Electrolyzed waters using Kelvin's Thunderstorm Effect, J. Semiconductor & Display Technology, Vol.21, No.1, March(2022).
 4. Wikipedia, LCMO, 2022.
 5. Kai Landskron, 3.2: The symmetry adapted linear combination of atomic orbitals method, Wikipedia, Aug. 2021.
 6. Molecular Orbitals for Water.png, Wikimedia Commons, 2021.
 7. C. Fang, W.-F. Li, R. S. Koster, J. Klimes, A. van Blaaderen and M. A. van Huisa, The accurate calculation of the band gap of liquid water by means of GW corrections applied to plane-wave density functional theory molecular dynamics simulations, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 17, pp. 365-375(2015).
 8. Alexander Shimkevich, Electrochemical View of the Band Gap of Liquid Water for Any Solution, World Journal of Condensed Matter Physics, Vol. 4, pp. 243-249(2014).
 9. Kathryn Haas, Construct SALCs and the molecular orbital diagram for H₂O, 6.2.3: H₂O-Chemistry Libre Texts, Aug. (2020).
 10. David J. Willock, Molecular Symmetry, John Wiley and sons Ltd., 2009.
 11. C. Huang, K. T. Wikfeldt, Y. T. Tokushima, D. Nordlund, Y. Harada, U. Bergmann, M. Niebuhr, T. M. Weiss, Y. Horikawa, M. Leetmaa, M. P. Ljungberg, O. Takahashi, A. Lenz, L. Ojamae, A. P. Lyubartsev, S. Shin, L. G. M. Pettersson, and Nilsson, The inhomogeneous structure of water at ambient conditions, The proceedings of the national academy of science(PNAS), Vol. 106, No. 36, pp. 15214-15218(2009).
 12. Stephan Kratz, Joel Torres-Alacan, Janus Urbanek, Jo'rg Lindner and Peter Vo'hringer, Geminate recombination of hydrated electrons in liquid-to-supercritical water studied by ultrafast time-resolved spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 12, pp. 12169-12176 (2010).
 13. Chemical Bonding of Water, Wikipedia, 2022.
 14. K. Ryoo, Group Theory for Materials Engineering, Hong-Reung Science Pub., Seoul, Korea(2008).
 15. Alex P. Gaiduk, Marco Govoni, Robert Seidel, Jonathan H. Skone, Bernd Winter, and Giulia Galli, Photoelectron Spectra of Aqueous Solutions from First Principles, J. American Chemical Society, 138, pp. 6912-6915(2016).
 16. Mohan Chen, Hsin-Yu Ko, Remsing C. Remsing, Marcos F. Calegari Andrade, Biswajit Santra, Zhaoru Sun, Annabella Selloni, Roberto Car, Michael L. Klein, John P. Perdew, and Xifan Wu, Ab initio theory and modeling of water, Proc. National Academy of Sciences, Vol.114, No.41, pp. 10846-10851 Oct.2017).
 17. Lixin Zheng, Mohan Chen, Zhaoru Sun, Hsin-Yu Ko, Biswajit Santra, Pratikumar Dhuvad, and Xifan Wu, Structural, Electronic, and Dynamical Properties of Liquid Water by ab initio Molecular Dynamics based on SCAN Functional within the Canonical Ensemble, J. Chem. Phys. Vol. 148, No. 16, pp. 164505(2018).
 18. Kunkul Ryoo, Younwon Jung, Insik Choi, Jaeyong Lee, and Byungsun Choi, Evolutional Wet Cleaning in the Extreme Ultraviolet Era, ECS J. Solid State Science and Technology, Vol.8, (6), pp. 1-4(2019).
 19. C. G. Malmberg and A. A. Maryott, Dielectric Constant of Water from 0° to 100°C, J. Res. The National Bureau of Standards, Vo. 56, No. 1, pp. 1-8(Jan. 1956).
 20. C. F. Gallo and W. L. Lama, Classical Electrostatic Description of the Work Function and ionization Energy of Insulators, IEEE Trans. Industry Applications, Vol. 1A-12, No. 1, pp. 7-11(Jan. 1976).
 21. Work Function, Wikipedia, 2022.
 22. Stephan Thürmer, Sebastian Malerz, Florian Trinter, Uwe Hergenbahn, Chin Lee Daniel M. Neumark, Gerard Meijer, Bernd Winter, and Iain Wilkinson, Accurate vertical ionization energy and work function determinations of liquid water and aqueous solutions, Chem. Sci. Vol. 12, pp. 10558-10582(2021).
 23. Anthony C. Bevilacqua, Ultrapure water-The Standard for Resistivity Measurements of Ultrapure Water, 1998 Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference, pp. 1-25(March 1998).
 24. Lone Pair, Wikipedia, 2022.
 25. P. Cabral do Couto, R. C. Guedes, and B. J. Costa Cabral, The Density of States and Band Gap of Liquid Water by Sequential Monte Carlo/Quantum Mechanics Calculation, Braz. J. Phys., Vol.34, No.1, pp. 42-47(Mar. 2004).
 26. Chen Wang, Gerd Duscher, and Stephen J. Paddison, Electron Energy Loss Spectroscopy of Polytetrafluoroethylene : Experiment and First Principles Calculations, Microscopy, Vol. 63, No. 1, pp. 73-83, 2014.

접수일: 2022년 9월 16일, 심사일: 2022년 12월 6일,
 게재확정일: 2022년 12월 12일