

<초순수의 Sampling 및 분석>

- 초순수의 제조와 수질관리 -

「초순수」란 말은, JIS K0211분석화학용어에는 「증류 및 이온교환을 행한 바꾸어 말하면, 이온교환, 역삼투 또는 한외여과 등을 행하여 고도로 정제된 물」, JIS Z8122 contamination control 용어에는 「초순수 제조장치에 의한 수중의 오탁물질, 용해물질 및 불순물을 고효율로 제거한 물」이라고 정의하고 있지만, 일반적으로 전자, 제약, 의료, 원자력발전 등의 첨단기술산업에서 사용되고 있는 고도로 정제된 물을 정제방법에 관계없이 초순수라고 부르고 있다.

이런 용도의 전자산업, 특히 반도체 제조업에서는 초고순도의 초순수가 세정수로 다량 사용되고 있다. 초순수의 수질에 대한 요구는 극도로 고순도인 것과 그 순도를 일정하고 안정되게 유지하는 것이다. 초순수의 수질관리에는 고순도의 정도 높은 수질시험방법과 실시간(real-time)으로 수질을 평가하는 계측기가 필요하다. 여기에서는 초순수의 수질관리에 이용되고 있는 주요 수질지표의 sampling 및 분석방법에 대해 설명한다.

[1] Sampling 방법

1. 미립자 sampling 방법

본 법은 초순수 중의 미립자 수를 filter상에 포집하여 현미경으로 관찰 계수 하여 측정하는 방법에 있어서의 sampling 법을 정하는데 있다.

1.1 sampling 배관의 구조

sampling용 배관, valve와 체류부의 용적이 가능한 작은 발전의 구조를 사용.

1.2 sampling 기구

- (1) cassette holder : sampling valve에 one touch 탈착시의 압력변동을 피할 수 있는 valve를 준비한 것을 사용한다.
- (2) 투과량 측정 기구 : 초순수계에는 비교적 압력변동이 적으므로 sampling 조기와 만기의 투과유량 및 투과시간을 일정하게 측정하고 산출한다.
- (3) filter : 측정하려고 하는 입경의 filter를 수납한다. (filter 지름 - 37mm ϕ)
- (4) teflon tube : sampling 배관에 직접 cassette holder를 접속할 수 없을 때 사용하는 teflon tube가 있다. 양단에 각각의 one touch joint의 hose mass가 사용된다.

1.3 sampling 조작 순서

- (1) sampling valve는 상시 open하고 항상 물을 흐르게 한다. (valve는 항상 적당하게 유량을 조절한다) 물을 항상 흐르게 하지 않을 때는 sampling kit를 장착 후 가능한 장시간 통수하고 line을 세정한다.
- (2) cassette holder의 blow valve를 확인한 후 cassette holder의 sampling 배관 (one touch joint)에 장착한다. 그리고, blow valve를 서서히 닫는다. 이 조작에서는 filter상류층의 압력 변동을 피하면서 filter에 물을 흘려 보낸다.
- (3) 투과량을 측정한다. 투과량은 투과 개시시간과 종료시간의 투과유량을 측정함에 따라 적산유량계 용량이 큰 것을 사용해도 좋다.
- (4) 투과종료 후 sampling line에서 cassette holder를 떼어낸다.
- (5) filter cassette를 떼어내고 속에 남아 있는 물을 출구측에서 주사기를 사용해 빼낸다. 입구측은 청색, 출구측은 적색 cap을 한다.
- (6) sample이름, sample 채취자, sample 기간, 투과수량 등을 cassette에 기입한다.

2. 생균의 sampling 방법

본 법은 초순수 중의 생균을 filter에 포착하고 배양한 후 생성한 colony수를 계수로 측정하는 방법에서의 sampling법을 정하는 것에 있다.

2.1. sampling 배관의 구조

미립자 sampling 법과 동일한 배관을 사용한다.

2.2 sampling 기구

- (1) Monitor set : bacteria analyse monitor는 (0.45 μ m의 filter를 사용) 감균 tube, 감균 air filter 및 3방 coke로 되어진다.
- (2) 흡입 Pump : 흡입 pump (자동 or 수동) 및 mass cylinder, sample 흡입전 사용된다.
- (3) 주사기의 살균제 : 1~5% H₂O₂ (또는 0.5~5% NaOCl)

2.3 sampling 조작 순서

- (1) 주사기를 이용해 sampling 입구의 살균 세정을 한다. sampling 입구에 주사기를 붙여넣고 살균제를 주입한다. 이때 sampling 입구의 바깥쪽도 살균한다.
- (2) 배수용 sampling 용기를 set하고, 유량을 적당량 조절한 뒤 2시간 이상 통수 세정한다. 직접 배수 가능 할 때는 배수용 sampling 용기를 사용하지 않아도 좋다.
- (3) 흡입 sample 및 monitor를 set하고 흡입을 개시 sample를 채취한다.(monitor set에 사용되고 있는 sampling tube는 직접 손에 닿지 않도록 주의한다.)
- (5) sample의 필요량이 채취되면 monitor set의 상방 coke의 knob이 tube측을 향하게 된다. (감균 air filter에 의해 공기가 들어가고 monitor 안의 물이 제거된다)
- (6) monitor set에서 3방 coke 흡입측 tube를 빼어내고 입구측에는 청색, 출구측에는 적색cap을 한다.
- (7) label에 필요 사항을 기입하고 monitor에 붙인 후 냉장 보존한다. (얼지 않도록 주의)

3. TOC Sampling 방법

본 법은 극미량의 TOC의 sampling에 관계하는 요인을 최소로 하는데 있다. 적정농도 20ppb 이하이다.

3.1 sample 용기

외부에서의 오염을 최소로 하기 위해 glass제의 2중 전병을 사용한다. 2중 전병의 구조는 용기 내전 및 외전으로 구성된다.

3.2 sampling의 조작 순서

- (1) sampling line의 유량을 조절하면서 30분 이상 물을 흘린다.(유량 0.5~2.0l/min) tube는 될 수 있는 한 사용하지 않으며, 분기 배관 등의 사수부분이 있을 때 tube를 사용하면 이때는 세정 시간을 보다 길게 하며, tube는 병에 넣지 않는다.
- (2) 용기의 입구나 전체에 손을 접촉하지 않아야 하며, sampling시는 반듯이 장갑을 착용한다.
- (3) 용기의 내부 및 외부의 알루미늄 호일 밖으로 손에 이르는 곳에 바로 보낸다.
- (4) 용기의 알루미늄 호일 밖에서 sample 채취한다. 물은 입구에서 넘치게 하여 입구를 세정한다.
- (5) 상두부를 위에서 가볍게 누르면서 병을 밀착시킨다. 상두부를 가볍게 좌, 우로 이동시키서 내병에 밀착시키고 있는가를 확인한다.
(주) 전 조작에 장갑을 사용하고 손의 접촉이 없어야 한다.

4. 미량 중금속, 이온, SiO₂의 sampling 방법

본 법은 초순수 중의 미량 중금속, 이온, 및 SiO₂의 sampling 법을 정하는데 있다.

4.1. sample 용기

sampling 용기를 측정항목에 있어서 전처리법과 사용에 있어서 용기가 다르며 이하처럼

아직 현장에서 용기의 세정을 실시하는 곳에서는 아래와 같이 행한다.

종 목	용 기	전 처 리 법
중금속용 용기 (Fe, Cu, Al, Zn, Ca, 기타)	PFA, PTFE 재질 (1L)	질산 (10%)을 만들어 하루 이상 방치한다. SAMPLING시에 염산을 버리고 공세를 하고 사용한다.
아교 ion, Na, K용 용기 (Cl ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , K ⁺ 기타)	PFA, PTFE 재질 (500ml)	초순수를 만들어 하루 이상 방치한 것을 사 용한다.
SiO ₂ 용 용기	PFA, PTFE 재질 (100ml)	상 동

4.2 sampling 조작 순서

- (1) sampling line의 유량을 조절하여 30분이상 물을 흐르게 한다.(유량은 0.5~2.0L/min)
tube(PFA 재질)는 될 수 있는 한 사용하지 말고, 분기 배관 등이나 정체된 물이 있는 곳에서 sampling tube를 사용 할 경우는 수세 시간을 길게 하고, tube는 병에 넣어서는 안된다.
- (2) 용기의 입구나 holder는 손을 접촉하지 않을뿐더러 사용시는 장갑을 사용한다.
- (3) sample 용기는 sample에 30분 정도 씻은 후 sampling을 한다. holder의 내측을 10분 정도 전체를 세척하고 뚜껑을 닫는다.
(주) 전 조작에 장갑을 사용하고 손의 접촉이 없어야 한다.

4.3 주의사항

sample water 중의 중금속이 적을 경우(약 1ppb 이하)는 현장에서 산 주입이 필요 없다. 그러나 Al, Fe¹³가 약 1ppb이상 존재가 예상되는 곳에서는 산 주입이 필요하므로, 분석센터에 산 주입을 의뢰한다. (순수, 초순수에서는 통상 주입이 필요 없다.)

[2] 분석방법

1. 저항률 (전기전도율)

일반적으로 수중의 전해질 농도 지표로 전기전도율이 사용되고 있고, JIS K0552도 「초순수 중의 전기전도율 시험방법」이라고 하고있다. 그러나 초순수중의 수질관리에 있어서는 전기전도율의 역수인 저항률이 많이 사용되고 있다. 저항률은 온도에 의해 변화한다. (25℃부근에서 1℃마다 2%변화한다.) 이러한 온도 변화를 위해 측정에는 온도 보상부의 저항률계가 이용되고 있다.

2. 미립자

초순수중에 0.1μm의 미립자가 1개/ml 있다고 하면 이것을 밀도 1g/cm³의 구형입자라고 하여 농도로 환산하면 5pg/L가 되어 극저농도이다. 그러나 초순수중의 미립자에 대해서도 ULSI의 최소 바탄층법의 1/5~1/10의 입경까지 관리할 필요가 있다

JIS K0554에는 현미경법 (광학 현미경법 및 주사형 전자현미경법)및 미립자 자동계측기법이 규정되고 있다. 현미경법은 측정에 장시간이 요구되지만, 미립자의 시각적인 정보를 얻을 수 있다. 일단, 미립자 자동계측기법에서는 실시시간으로 계측치가 얻어지지만 미립자의 입경은 폴리스틸렌계 표준입자의 광활성도를 기준으로 하는 것이고, 실제로 미립자의 입경을 직접 나타내는 것이 아닌것에 주의할 필요가 있다.

3 TOC(유기체탄소)

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

(1) On-line 시험방법

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

(2) Off-line 시험방법

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

현재의 TOC 측정은 자외선산화-전기전도율식의 기종은 고감도이기때문에 널리 사용되고 있다.

4. 생균

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

(1) 단시간 배양 - $36 \pm 1^\circ\text{C}$, 24 ± 2 시간, 액체배지

(2) 장기간 배양 - $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 5일간, 한천배지

초순수종의 생균에 대해서는 단시간 배양보다 장시간 배양쪽이 많은 colony를 얻을 수 있지만 측정시간을 감안하여 두 방법이 규정되고 있다. 수질관리의 입장에서는 생균에 대해서도 실시간 혹은 이것에 가까운 단시간 계측법의 확립이 요망되어, 생체 중에 있는 아데노신 3인산(ATP)을 이용한 발광분석장치가 개발되어 시판되고 있다.

5. 용존산소

저농도의 용존산소의 측정방법에 대해서는 JIS B8224 (보일러공급수 및 보일러수의 시험방법)에 규정을 참고로 기재된 방법이 적용되기 때문에 초순수 종의 용존산소의 시험방법은 규정화 되지 않았다.

(1) 원클러법 (정량범위, $\geq 0.005\text{mg O}_2/\text{L}$)

(2) 인디고카루민비색법 (정량범위, $\geq 0.005\text{mg O}_2/\text{L}$)

(3) 박막전극법 (참고, 정량범위, $\geq 20\text{mg O}_2/\text{L}$ 시험목적에 따라 측정범위를 조절할 수 있는 것을 $0 \sim 20\mu\text{g O}_2/\text{L}$, $0 \sim 200\mu\text{g O}_2/\text{L}$, $0 \sim 20\text{mg O}_2/\text{L}$ 등) 사용한다.

6. 금속원소 및 이온

초순수종의 금속원소의 시험방법에 대하여 JIS K0553에 전기가열원자흡광법(GFA-AAS), 발광분석법(ICP-AES), ICP-질량분석법(ICP-MS) 및 이온크로마토그래프법(IC)이 규정되어 있다. 또 시료의 농축에는 다음의 방법이 규정되어 있다.

(1) 석영글라스제 용기에서의 감압농축법

(2) 석영글라스제 또는 사염화에칠렌수지제 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.