CLEAN TECHNOLOGY, DECEMBER, 1999. 5(2) pp.1 - 12

산업 세정제의 세정성 평가방법 및 적용사례

배 재 흠 · 신 민 철

수원대학교 화학공학과
경기도 수원우체국 사서함 77호

A Study on Cleanliness Evaluation Methods of Industrial Cleaning Agents and Their Field Applications

Jea-Heum Bae and Min-Chul Shin

Department of Chemical Engineering, The University of Suwon
P. O. BOX 77 Suwon, Suwon, Kyongki-do 440-600, Korea

요 약

세정공정은 여러 산업체의 생산공정에 활용되고 있는 공정으로서 세정과정중 다양한 환경 오염물질을 배출하고 있다. 따라서, 환경 및 안전규제가 국내외적으로 엄격하여짐에 따라 기존의 세정공정에서 사용되었던 세정제를 환경문제나 유해성 문제를 야기시키지 않는 환경친화적인 세정제로 대체하는 것이 절실한 실정이다.

대체세정제를 선정하기 위해서 기존의 세정제에 필적할 만한 세정성을 갖춰야 하지만 세정성 평가방법이 정립되어 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 실험실이나 산업체에서 활용 가능한 여러 가지 세정평가법을 정리하여 보았고 국내외 현장 적용사례를 조사 분석하였다.

ABSTRACT : Cleaning Processes are widely employed in the manufacturing processes of many industries and various environmental contaminants are generated during their operation. Thus, as the environmental and safety regulations are getting severer at home and abroad, it is indispensable that the existing cleaning agents which are causing environmental and safety problems should be replaced by the more environmentally-friendly alternative ones.

In order to select alternative cleaning agents, it is necessary that their cleaning power is equivalent to or better than that of existing cleaning agents. However, the evaluation methods of cleaning power of industrial cleaning agents have not been established for comparison of cleanliness. In this study, various kinds of evaluation methods of cleanliness which can be utilized in the laboratory or in the industrial field are examined and their field application cases are reviewed and analyzed.

1. 서 론

세정은 표1에서 보는 바와 같이 산업의 각 분야에 걸쳐서 적용되며 생산효율, 경제성, 제품의 품질 및 기능 등에 크게 영향을 미치고 있고 근래에는 생산공정의 환경/안전성 문제의 중요한 요인의 하나로 부각되고 있다[1].

그 동안 많은 산업체에서는 생산가공중 부품이

나 완제품에 유분과 같은 이물질(soil)을 제거하기 위하여 CFC-113과 1,1,1-trichloroethane(TCA)과 같은 세정제를 사용하여 왔다. 이들 세정제는 세정성이 우수하고 건조성이 좋으며 불연성이면서도 비교적 독성이 적어 산업세정의 모든 분야에서 광범위하게 사용되어 왔지만 오존층파괴물질로 판명되어 몬트리올 의정서에 의거 선진국에서는 1995년 말부터 생산과 사용이 금지되었고 수출주도형 산업구조인 우리나라에서도 이의 규제를 받게되어 이들 오존층파괴 세정제를 대체할 수 있는 세정제를 개발하거나 선진국에서 개발된 세정제를 도입 적용하지 않으면 안될 시점에 있다. 이에 따라 선진국은 물론 우리 나라에서도 일부 대기업을 중심으로 보다 환경친화적인 세정제로 대체 적용하는 사례가 점증하고 있다.

대체세정제를 채택하기 위해서는 세정제의 세정성, 환경성, 안전성, 경제성을 평가하여 체계적인 선정절차에 의거 도입 적용하여야 할 것이다. 이들 평가중 세정대상의 부품 및 제품의 품질과 기능에 지대한 영향을 미치는 세정성 평가는 지금까지 여러 방법이 알려지고 있으며 업체마다 각기 다른 방법을 채택 적용하고 있어 대체 세정제의 채택이 점차적으로 확산되어 가고 있는 현시점에서 객관적인 세정성 평가방법의 정립이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 여러 세정성 평가방법들에 대하여 조사 분석하였으며 이러한 세정성 평가방법에 따라 대체세정제를 채택 도입하는 국내외 적용사례를 검토하였다.

2. 세정성 평가 방법

세정제의 세정성을 평가하기 위해서는 세정후 부품 또는 제품의 표면 청정도(cleanliness)와 표면 현상(surface phenomena)을 직접적으로 측정 관찰하는 방법과 세정제의 물리화학적 성질을 측정하여 세정성을 간접적으로 측정하는 방법이 있다. 여기에서는 세정성을 직접 측정하는 방법을 조사하였으며 일반시험 평가법과 분석기기를 이용한 정밀시험 평가법으로 구분하여 심층 분석하였다. 일반시험 평가법은 정밀도는 떨어지지만 고가의 기기 없이 간편하게 현장에서 측정할 수 있는 장점이 있다.

2-1. 일반시험 평가법[2-8]

가. 육안 판정법(visual test)

이 방법은 다른 시험법에 앞서서 일반적으로 행하여지는 보편적 시험법으로서 요구되는 품질이나 후속 공정에서의 요구 조건에 적합 여부를 육안으로 아래와 같은 항목을 선정하고 평가한다.

1) 오염의 정도와 상태　　2) 평활도
3) 거친 정도　　4) 광택
5) 색상　　6) 청정도

Table 1. 산업세정 적용 분야 및 용도

적 용 산 업	적용분야 및 용도
1. 금속	a. 도금 전후 b. 도장 전 c. 금속가공 전반 (판, 관, 코일 등) d. 열처리 전후 e. 파레트(palette)
2. 화학	a. 부품 (펌프 등) b. 프랜트 세정
3. 전력	a. 부품 (펌프, 터빈 등) b. 프랜트 세정
4. 항공기	a. 기체 b. 부품 c. 엔진 d. 활주로
5. 자동차	a. 자동차 (내외) b. 부품
6. 기계	a. 공조 b. 금속가공 부품 (절삭, 프레스, 인발) c. 금형 d. 열처리 전후
7. 조선	a. 부품
8. 전기·전자	a. 프리트기판 b. 자기테이프 (유리, 알루미늄) c. 가공 부품 d. 전기·전자 부품 e. 파레트
9. 요업	a. 유리 b. 세라믹 c. 타일
10. 식품	a. 식기·용기 b. 탱크 c. 파레트 d. 상(table)
11. 인쇄	a. 인쇄기 b. 용기 c. 도금 d. 제판·옵셋 (스크린 인쇄 포함)
12. 플라스틱	a. 이형제 b. 용기 c. 도금 전 d. 스크류 e. 성형품 f. 파레트 g. 재생을 위한 오염 제거 h. 도장 전처리
13. 의약	a. 주사침 b. 장치 c. 검사기기 d. 혈액제거 e. 파레트
14. 스포츠용품	a. 부품
15. 정밀기기	a. 부품 (카메라, 광학용 복사기, 베아링 등) b. 파레트

육안 판정법의 시험순서는 다음과 같다.

1) 세정한 시편 표면을 육안 또는 필요에 따라서 확대경으로 관찰해 표면에 잔존해있는 오염의 정도 및 청정상태를 평가한다.
2) 외관 관찰 장소에서 세정한 시편 표면에 눈에서 30cm 떨어져서 관찰한다. 필요에 따라서 표준사진과 비교한다.

여기서 육안판정법이 행하여지는 관찰장소는 백열등 또는 형광등에 의한 일정한 간접조명을 얻을 수 있는 곳이여야 하며 표준사진은 세정관련 당사자간의 협정에 따라 청정도의 상태를 식별할 수 있도록 만든 사진을 말한다.

나. 딱아내기법(Wiping test)

이 방법은 매우 단순하지만 다른 시험법에서 놓치기 쉬운 입자(particulate matter)를 탐색할 수 있는 방법으로서 시험순서는 다음과 같다.

1) 세정한 표면을 포(cleaning tissue), 여과지(filter paper) 또는 흰 천(white cloth), 테이프 등을 사용하여 닦아낸다.
2) 깨끗한 천으로 피세정물을 닦아낸 후에 도구에 묻은 부착오염물 상태를 보고 피세정물의 청정상태를 평가한다.

천이나 여과지를 사용하여 피세정물을 닦을 때 가해지는 압력은 딱아내기법에서 중요한 변수가 된다. 즉, wiping시에 가한 압력에 따라서 오염물이 포에 묻혀지는 정도가 달라 조심스러운 wiping이 중요하다. 또한 세정표면의 건조여부에 따라 결과가 다를 수 있다. 일반적으로 젖은 표면을 딲을 때가 미세입자 부착여부를 더 잘 알 수가 있다.

다. 수막법 또는 물분리법(Water-break test)

이 방법은 간편하고 널리 사용되는 청정도 평가방법으로서 피세정물 표면에 유분이 없으면 친수성이 되어 전 표면이 연속적인 수막(continuous water film)이 형성되고 유분이 일부 있으면 수막이 깨어지는 원리를 이용하여 청정도를 평가하는 방법으로서 피세정물 표면에 수막으로 덮인 부분은 청정하며 수막이 없는 부분은 유분이 표면에 부착되어 있어 세정이 잘되지 않았음을 의미한다. 시험순서는 다음과 같다.

1) 시편을 세정 및 헹굼 후에 깨끗하고 저온인 물에 담근다.
2) 시편을 물에서 꺼낸 후 표면에 묻어 있는 과잉의 물을 빠지도록 한다. 이때 지나치게 방수시간(drain time)이 길어 물의 증발이 일어나지 않도록 하며 일반적으로 30초 방수시간을 준다.
3) 수막상태를 평가한다. 수막이 깨어진 경우 유분이 표면에 존재하는 것이므로 세정을 더 수행하여야 할 것이다.
4) 3)에서 완전한 수막이 형성되었을 경우 1~2% 산에 적신 후 다시 물에 침적시켜 수막상태를 다시 평가한다. 이것은 세정표면에 계면활성제 같은 잔류성분의 영향을 없애기 위하여 수행하는 것이다.

그리고 수막법에 의한 세정성 평가방법과 주의사항은 다음과 같다.

1) 세정한 시편을 담그는 물로 온도가 낮고 깨끗한 물을 사용해야 한다. 고온의 물을 사용할 경우 물이 급격히 증발하고 부식을 촉진시킬 수 있으며 오염된 물의 경우 수막형성을 방해할 수 있다.
2) 피세정물 표면이나 시험에 사용되는 물에 비누(soap)나 습윤제(wetting agents)를 함유하였을 경우 피세정물에 잔류유분이 있어도 연속적인 유막을 형성한다. 이 경우에는 시험에 사용되는 물을 초순수로 교체하거나 피세정물을 물에 담그기 전에 묽은 산에 담근 다음 수막 시험을 진행한다. 산으로는 보통 휘발성이 높고 반응성이 큰 염산 사용을 피한다.

라. 분무법(Spray pattern test/Atomizer test)

분무법은 수막법과 유사하지만 보다 고감도의 세정 판정법이다. 이 방법은 표면상에 물 한방울을 분사시켜 수막이 표면에 형성되는지 여부를 조사하여 세정성을 평가하는 방법으로서 피세정물 시편 표면에 물방울이 불규칙하게 분포되어 있는 경우 유분 오염이 있는 것이고 물방울이 맺혀지지 않고 완전한 수막을 형성하는 경우 깨끗이 세정된 것으로 판단한다.

분무법은 다시 Spray Pattern test와 Atomizer test로 구분한다. Spray test는 피세정물 시편을 세정/헹굼 후 건조 전에 적용하는 방법으로 후진접촉각(receding contact angle) 형태의 적심(wetting) 정도를 측정한다. 그리고 Atomizer test는 피세정물 시편을 세정/헹굼 후 건조과정을 끝내고 적용하는 방법으로 전진접촉각(advancing contact angle) 형태의 적심 정도를 측정하며 spray pattern test보다 10배 내지 20배 더 민감하다. 시험순서는 다음과 같다.

1) 분무시에는 깨끗하고 저온의 물을 사용하여 피세정물 시편에서 60cm 떨어진 위치에서 분무장치(atomizer)로 과잉의 물을 분사한다.
2) 물 분사 후 시편이 건조되지 않도록 시편의 방수시간(drain time)은 1.5분 내지 2분을 유지하도록 한다.

세정성 평가법은 수막법과 같으며 분무법에서는 피세정물 시편이 실험실 대기 중에 노출될 경우 시편이 오염이 될 가능성이 높아 청정한 곳에서 실험하여야 한다. 이 방법은 시편을 일정한 규격으로 만들어 시험할 경우 물방울 입자 분포면적을 관찰할 수 있어 정량적 평가를 내릴 수 있다.

마. 접촉각 측정법(Contact angle test)

이 방법은 세정 시편 표면에 하나의 물방울(0.05ml)을 떨어뜨려 물방울이 시편 표면과 맺는 각을 측정하여 세정표면의 청정상태를 측정하는 방법이다. 간편하지만 정량성과 재현성은 비교적 좋지 않은 것으로 알려져 있고 오염정도의 상대비교가 가능하다. 시험순서는 다음과 같다.

1) 세정한 시편 면을 수평으로 놓고 액적 조정기용 펌프를 사용하여 물방울을 시편위에 떨어드린다.
2) 물방울을 떨어뜨린 직후 접촉각 측정기에 의해 포착할 수 있는 물방울을 포착한다.
3) 물방울을 떨어뜨린 후 1분이내 접촉각을 읽는다.

이 방법은 세정후 경과시간은 접촉각에 큰 영향을 미치므로 측정까지의 시간은 일정하게 정할 필요가 있다. 평가방법은 세정한 시편면의 한면당 5번을 측정해 그 평균치로 접촉각을 구한다. 이 경우 유분이 잔류한 면의 접촉각은 크고 깨끗이 세정된 부분의 접촉각은 거의 0도가 된다. 시편 표면이 깨끗한 경우 물방울은 조가비 형태로 평평해지고 유분이 약간 남아 있을 경우 물방울은 작게 되며 유분이 많을 경우 물방울은 퍼지지 않고 더욱 작은 물방울이 형성된다.

바. 전기 저항법(또는 오메가미터법)

세정과정을 마친 시편을 isopropylalcohol(IPA)과 물의 혼합용액(체적비 1/3)으로 시편 표면 위의 잔존 물질을 추출하고 이 추출액의 전기 저항을 측정하여 세정성을 평가한다.

이 방법은 전기저항 값을 단위 면적당 NaCl량(μg NaCl/inch^2)으로 표시하며 제품의 정밀도 요구조건에 따라 결정된다. 그리고 전기저항 측정계(오메가미터)의 기종이나 측정조건에 따라 측정값이 다를 수 있으므로 세정도를 평가할 경우 측정조건을 같게 하거나 측정계 기종간의 환산이 필요하다.

사. 중량법(Gravimetric test)

이 방법은 세정 후 피세정물 시편에 잔류한 오염물의 무게를 측정하여 초기 시편에 오염된 양과 비교함으로써 세정성을 평가한다. 세정효율은 다음식으로 계산한다.

$$\text{세정효율}(\%) = \frac{\text{시편에 도포된 초기오염량} - \text{세정후 잔류오염량}}{\text{시편에 도포된 초기오염량}} \times 100$$

시험순서는 다음과 같다.

1) 시험편을 준비하고 유기세정제(1,1,1-TCE 등)를 이용하여 초음파조에서 이를 깨끗이 세정한 후 완전히 건조시키고 시험편의 무게를 0.1mg 이하까지 측정한다.
2) 세정 건조된 시험편에 유지 등 오염물을 도포하고 이를 건조시킨 후에 오염물의 양을 정확히 측정한다.
3) 오염물이 도포된 시험편을 일정조건에서 세정하고 건조시킨 후에 충분히 냉각한 다음 잔류오염물의 양을 정확히 측정한다.

이 방법은 시편 표면이 넓을 경우 수분 또는 정전 전하에 의한 주위 입자의 흡착에 따라 정확성이 떨어질 수 있다. 세정이 잘되는 오염물의 세정성 시험에는 큰 의미가 없고 세정하기 어려운 오염물의 세정성을 평가하데 적합한 방법으로 널리 이용되고 있는 평가 방법이다.

아. 증발농축법

이 방법은 기계 가공부품 등의 가공유의 세정 평가에 유용한 방법으로 시험순서는 다음과 같다.

1) 가공유분을 용해할 수 있는 100℃이하의 유기용제(사이크로 핵산 등) 일정량을 비이커에 취하고 가공유가 부착된 시편을 담근다.
2) 소정시간 동안 초음파를 작동시켜 시편 표면의 부착 유분을 유출시킨다.
3) 이 유출액을 증발기에 넣어 휘발성 용제를 증발시키고 열풍건조기에 넣어 잔류용제를 제거한 후 잔류 유분량을 측정한다.
4) 정밀한 측정을 위하여 완전히 세정된 시편을 같은 방법으로 시험하여(blank test) 앞의 측정치를 보정한다.

이 때 사용 용제의 종류 및 부피, 건조온도 등은 부착된 유분의 종류와 시편 크기에 따라 다르므로 모델시험을 통하여 결정한다.

자. 최종 완제품 검사(End use test)

세정과정을 끝내고 후속공정을 거쳐 제작된 부품검사를 통하여 세정성을 간접적으로 평가하는 방법으로서 세정부품의 최종 사용 검사 항목으로서 다음과 같은 것이 있다.

1) 도금, 도장이 가능할 것
2) 인쇄가 가능할 것
3) 접착제의 접착강도를 만족할 것
4) 수지재료의 접촉에 따라 수지재료를 변질시키지 않을 것
5) 전자부품에서 접점 저항을 변화시키지 않을 것

표 2에 이들 일반시험 평가법을 요약 정리한 것이다

Table 2. 일반 시험 평가법

시험법	분석 원리	분석 방법	평가 방법
육안 판정법	육안 검사	시편을 30cm 떨어진 곳에서 눈으로 관찰	오염의 정도와 상태, 평활도, 거친 정도, 광택, 색상, 청정도로 세정성 평가
딱아내기법/ 접착테이프법	시험포 또는 테이프 이용	세정한 표면을 천, 종이 또는 테이프를 사용하여 닦아냄	시험포 또는 테이프의 상태를 보고 세정성 평가
수막법/ 물분리법	수분의 친수성을 이용	세정한 표면에 물을 침적시킨 후 꺼내어 세정 표면의 수막상태 관찰	수막이 연속적이면 세정이 양호하고 깨어지면 불량
분우법	물방울의 수막형성을 이용	Spray pattern test : 세정/헹굼 후 건조전 적심 정도를 측정 Atomizer test : 세정/헹굼/건조 후 적심 정도를 측정	수막이 연속적이면 세정이 양호하고 깨어지면 불량
접촉각 측정법	시편위의 물방울(0.05ml)과 시편 사이의 접촉각 이용	물방울과 시편의 계면활성도에 따른 접촉각의 차를 이용하여 세정성 평가	이 경우 유분이 잔류한 면의 접촉각은 크고 깨끗이 세정된 부분의 접촉각은 거의 0도가 됨
전기 저항측정법 (오메가 미터법)	오염물의 전기저항 특성 이용	세정 후 시편을 IPA와 물의 혼합용액(체적비 1/3)으로 시편 표면위의 잔존물질을 추출하고 이 추출액의 전기저항값을 측정	전기저항측정계를 이용하여 추출액의 전기저항 측정
중량법	세정 전후 오염물의 무게 변화차이를 이용	시편표면에 도포된 오염량의 세정전후의 무게차를 측정	초기 시편에 오염된 양과 세정후의 잔류오염량을 비교함으로서 세정성을 평가
증발농축법	세정 후의 잔류한 오염물량의 측정	세정 후에 시료표면의 오염물을 휘발성 용제로 추출후 용제분을 증발시켜 잔류유분량 측정	세정표면의 단위 면적당 잔류 오염물량으로 평가
완제품 검사법	완제품의 품질 검사	완제품의 품질 검사로 세정성을 간접적으로 평가	완제품의 불량 유무, 품질 정도 평가

2.2. 정밀분석기기 이용 평가법[8-12]

세정 후 표면에 존재하는 잔류물과 오염물 등의 확인은 물론 청정도(cleanliness)를 정량적으로 측정하기 위하여 여러 분석 기기가 이용되고 있다. 이러한 분석기기들은 오염물의 극미량을 측정할 수 있고 오염물중의 특정원자나 분자량의 존재를 확인시킬 수 있는 방법으로 Electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA), Surface secondary ion mass spectroscopy(SIMS), Auger electron spectroscopy (AES), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray(SEM-EDX),

Gas chromatography/mass spectroscopy(GC-MS), High-performance liquid chromatography (HPLC), Ion chromatography(IC), Total organic carbon analyzer(TOC) 및 Ultra-visible spectroscopy (UVS) 등이 있다.

ESCA는 자외선을 시편 표면에 주사해서 방출되는 광전자 운동에너지를 측정 함으로서 잔류 유기 오염물의 직접적인 척도가 되는 탄소함유량을 포함한 표면 오염물을 신속하게 측정할 수 있는 분석기기로써 이 분석기기의 고해상도 자료는 화학결합(chemical bonding)의 정보도 제공한다. 탄화수소, 에스텔, 실리콘 등 잔류 유기오염물의 성질은 기능성 그룹(functional group)의 비율로서 결정될 수 있다. 그러므로 ESCA분석기기는 특정한 분자 형태를 갖는 물질을 제거하기 위한 세정방법의 차별성 또는 특이성 (specificity)을 평가할 수 있다.

SIMS는 시편 표면에 이온빔을 주사해서 방출하는 2차 이온을 직접 질량분석하는 기기로서 표면 상부의 극히 얇은 층(10^{-3} monolayer이하)까지 분석이 가능하며 실리콘웨이퍼의 표면 불순물 세정평가에 많이 사용되며 양이온 및 음이온 질량 스펙트럼을 제공하여 유기 및 무기원소를 정량분석할 수 있다.

AES는 고진공중에서 조사한 전자빔으로 야기된 시료 표면원자가 방출하는 Auger전자의 에너지 값과 강도를 측정하는 방법으로 실험실적인 정밀 세정평가에 많이 이용되고 있으며 특히, 유기오염물의 양을 나타내는 탄소의 Auger peak의 크기에 의하여 표면에 잔류한 표면유기물의 상대적인 양의 비교가 가능하다. AES분석에서 검출원소의 Auger peak값을 표면 피복률의 형태로 흔히 변환하여 표시하고 있다. 즉 원소 i의 표면 피복률 C_i는 다음 식으로 계산한다.

$$C_i = \frac{a_i / a_{io}}{\sum(a_j / a_{jo})} \times 100$$

여기서,

a_i, a_j : 원소 i 및 j의 Auger peak값

a_{io}, a_{jo} : 원소 i 및 j의 순수 물질로부터 얻어진 Auger peak값

그리고 Σ는 원소 i를 포함하여 AES분석에서 검출된 전 원소에 관한 합을 나타낸다. 그러나 이 방법은 고가의 장치가 필요하고 유기물의 종류를 구별할 수 없고 휘발하기 쉬운 물질의 측정이 불가능한 단점이 있다. SEM-EDX는 AES와 마찬가지로 시료표면의 유기 및 무기원소의 미세 정량뿐만 아니라 오염물의 미세 입자크기(μm이하)와 image를 검색할 수 있는 장점을 가지고 있어 광범위하게 이용되고 있다.

FTIR과 UVS는 시료표면에 부착되어 있는 유기오염물질을 용매 추출을 이용하여 탈리시켜 용매 중에 함유된 오염물질을 분석하는 방법이다. 특히, FTIR은 오염물질이 함유하고 있는 유기물질의 종류 구별이 가능하여 정량 및 정성분석을 동시에 측정할 수 있다.

HPLC, IC, GC-MS도 FTIR과 UVS와 마찬가지로 용매 추출법에 의하여 시료표면의 오염물을 분석할 수 있다. HPLC와 GC-MS는 유기 오염물질의 성분 및 분해물질을 규명할 수 있고 IC는 오염물질중의 양이온 및 음이온의 농도를 정량적으로 측정할 수 있다. Pyrolysis GC법은 시료표면의 고분자 유기물질을 정량화 할 수 있는 분석방법이다. 이 방법은 carrier gas 중에서 시료를 240℃로 가열하여 표면부착 오염물질을 탈리시키고 저온(-180℃)의 냉각 분리컬럼에 수집하고 이 분리컬럼을 가온시키면서 carrier gas를 보내 탈착되는 유기물질을 FID detector로 측정하여 오염물질을 용출시간과 peak강도로 분석하는 방법으로 저가의 장치로 비교적 정확하게 시료표면의 유기오염물질을 측정할 수 있다.

표 3에 앞에서 언급한 세정성 평가에 이용되는 정밀 분석기기들의 특성을 요약하였다.

Table 3. 세정성 평가용 정밀 분석 기기

Analytic Instrument Techniques						
Capability	ESCA	SIMS	FTIR	AES/SEM-EDX	HPLC/GC/IC	UV
Information depth	Top 50 Å	Submonolayer	0.1㎛ to several mm	Below 100Å to 1㎛	Not applicable	Not applicable
beam diameter	150㎛ to 1mm	1mm	25㎛ to 1mm	100Å to 100㎛	Not applicable	Not applicable
Organic/ inorganic	Both	Both	Organic	Inorganic	Both	Organic
Molecular specificity	Chemical groups	Chemical groups/ molecules	Chemical groups/ molecules	Elemental	Detector dependent	Total organic
Sensitivity	0.5 atom %	10^{13} atoms	1ppm	1%	1ppm	Soil dependent
Analyzes liquids	Some(vacuum stable)	Some(vacuum stable)	Yes	Some (vacuum stable)	Yes	Yes
Analyzes solids	Yes	Yes	Yes(in reflection mode)	Yes	Yes	If soluble
Analyzes particles	Yes, > 150㎛	No	Yes, > 25㎛	Yes	If soluble	If soluble
Qualitative/ quantitative	Both	Both	Both	Both	Both	Quantitative
Sample size	Up to 2 in. diam.	Up to 2 in. diam.	Up to 2 in. diam.	Up to 2 in. diam.	Liquid volume at least 10㎕	Liquid Volume up to few ml

이밖에 오염물에 추적자(tracer)를 혼합해서 피세정물에 부착시킨 후 세정하여 피세정물 표면의 추적자 잔류농도를 측정하여 세정도나 청정도를 평가하는 추적자법이 있는데 형광법(fluorescent test)과 방사선 추적자법(radioactive tracer test)으로 구분된다.

형광법은 시험편에 오염물을 도포하고 이를 세정후 자외선 램프를 시편 표면에 조사하고 사진이나 육안 검사에 의해 형광염료의 잔존상태를 육안으로 암실에서 검사하여 세정성을 평가한다. 지방유지(fatty oils)와 같이 대부분의 오염물질들은 자연적으로 형광을 발생하지만 그렇지 않을 경우 형광염료를 오염물에 첨가하여 시편 표면에 부착시킨 후 세정성을 평가한다. 이 방법은 시편 표면에 세정효과 균일성을 육안 또는 형광검색기로 직접 관찰하지만 감도(sensitivity)는 비교적 타 방법에 비하여 떨어진다.

방사선 추적자방법은 방사성을 띤 오염물질의 잔류성을 측정하는데 특히 유용한 고감도(high sensitivity)의 세정성 평가방법으로서 이 방법을 이용하기 위해선 방사성 물질을 취급하기 위한 특별 차폐시설이 필요하고 Geiger-Muller Counter(GM관)와 같은 고가의 시설이 요구된다. 시험순서는 방사성을 띠지 않는 오염물질은 동위원소(isotope)를 혼합하여 오염물질을 만들고 다음에 이를 시편에 도포하여 세정후 동위원소의 잔존상태를 GM관으로 측정하여 세정성을 평가한다.

3. 국내외 세정성 평가 적용사례

3-1. 국외 사례

가. General Dynamics Corporation[14]

1) 배경

미국 Texas주 Ford Worth 소재의 General Dynamics사는 종합적인 항공기 생산시설을 운영하면서 trichloroethylene(TCE)를 주성분으로 1,1,1-trichloroethane(TCA), CFC-113, perchloroethylene (PCE) 등과 같은 오존파괴성이나 유해성을 가진 세정제를 사용하였다. 피세정물(substrate materials)은 Al 합금, 티탄, 철, 복합소재 및 플라스틱 부품으로 초기 조립 가공기간중 2~3차례, 그리고 표면처리 마감 전에 한차례 탈지작업을 수행하고 있다. General dynamics사는 이러한 오존파괴성이나 유해성 세정제

를 대체하기 위하여 오염원의 무 배출(Zero discharge)을 목표로 대체세정방법을 개발하였다.

2) 평가방법

대체세정방법을 개발하기 위하여 GD사는 다음과 같이 다섯 단계 절차에 의거 진행하였다.

Table 4. 대체세정방법 개발 절차

절 차	내 용
Phase I	평가대상의 피세정물(substrate), 오염물, 세정제의 조사 및 결정
Phase II	세정제 평가 및 최적화 • 물성 및 성분조사 실험 • 세정성 실험 • 세정의 최적화 실험
Phase III	피세정물 재질과의 양립성(material compatibility) 평가 • 부식실험 • 침식(etching)실험 • 코팅, 접착력 실험
Phase IV	Pilot 규모의 실험 및 현장적용 평가
Phase V	세정제의 재생 및 평가

이 회사는 평가 대상 세정제를 수계 세정제 38종, 준수계 세정제 9종을 선정하였고 오염물로는 일반 가공유 10종, 특수 가공유(forming, stamping) 11종, 보관 및 방청유 6종, 기타오염물 3종을 택하여 세정성을 시험하였다.

세정제들의 세정성을 평가하기 위하여 일정 크기의 시편(7.6×7.6×0.5cm)에 소정의 두께로 오염물을 도포하고 건조시켜 세정하였다. 수계 세정제의 경우 탄화수소계 오염물을 제거할 수 있도록 세정제 공급업체가 추천하는 농도로 탈이온수와 혼합하여 사용하였고 온도는 120°F~150°F로 변화시키면서 세정하였다. 세정후 GD사의 세정성 평가방법은 다음과 같다.

1) 세정후 헹굼공정을 거치고 바로 육안으로 시편 표면에 전체오염 잔류정도, 색도 변화, 피팅(pitting), 침식(etching) 등을 관찰한다.
2) 다음에 수막법에 의하여 유분잔류 여부를 평가한다.
3) 일반적으로 오염물들은 자연형광(natural fluorence)을 띠므로 UV선의 조사에 의하여 오염물 잔류여부를 평가한다.
4) 최종적으로 시험편을 황산용액에 침적시켜 동피막의 부착강도로 청정도를 판정하는 Nielson법에 의하여 세정성을 평가하였다[7].

3) 평가결과

GD사는 2)의 평가방법에 의하여 부품의 오염물 제거를 위한 최적세정공정의 data base를 구축할 수 있었고 TCE, TCA, CFC-113과 같은 오존파괴성이나 유해성이 있는 세정제를 대체할 수 있는 수계 및 준수계 세정제를 선정하여 현장에 적용할 수 있었다.

나. Hewlett Packard사[10]

1) 배경

Disk-drive 산업에서는 오랫동안 세정제로 CFC계통의 물질을 사용하였지만 몬트리올 의정서에 의거 대체세정제를 도입하지 않으면 안되었다. 이에 Hewlett Packard(HP)사는 Surface Science Laboratories와 협력하여 disk drive 세정용 CFC 대체시스템의 세정성 평가기술을 개발하였다.

Disk drive는 디스크와 자석 슬러이더(magnetic slider)와의 극히 정밀한 밀착접촉이 요구되어 매우 높은 청정도(cleanliness)가 요구된다. 따라서 HP사는 CFC 대체세정시스템의 청정도를 평가하고 최적조건을 설정할 수 있는 정밀 표면분석 방법을 개발하였다.

2) 평가방법

HP사는 정밀 분석기기를 사용하는 여러 분석방법을 검토한 후 표면오염물을 직접 분석할수 있는 ESCA 분석기기를 채택하여 세정성 평가를 수행하였다. 그리고 대체 세정시스템으로 가장 보편적으로 채택하고 있는 수계 세정시스템(계면활성제 세정+물헹금)을 선정하였다. 한편 시편으로 316-stainless steel을 사용하였고 이를 일련의 용매(hexane, acetone, isopropanol)로 일차 세정 후 알칼리비누로 다시 닦고 45% HNO_3용액에 20분 정치시켜 표면을 안정화(passivation)시켰다. 이렇게 준비된 시편을 시험오염물 용액(2 parts icosane, 10 parts palmitic acid, 2 parts dioctyl phthalate)에 침적시킨 후 완전 건조시켜 세정실험을 수행하였다.

3) 평가 결과

HP사는 2)의 평가방법에 따라 시험한 결과 ESCA를 이용한 표면 오염물 분석 방법을 통하여 계면활성제 Triton X-100을 사용한 수계 세정시스템이 적절한 계면활성제 농도, 헹금수의 높은 순도, 적절한 헹금 횟수가 최적으로 설정되었을 경우 CFC 세정시스템 이상의 청정성을 보여주고 있음을 규명하여 disk-drive 산업에 수계 세정시스템을 적용할 수 있음을 보여주었다.

다. Nagase 사[11]

1) 배경

이 회사는 정밀전자부품과 로진플럭스 제거용 CFC 대체 세정제로 수계 세정제(계면활성제+물)와 준수계 세정제를 개발하였고 이들 CFC 대체 세정제의 CFC계 세정제와의 세정성 비교 평가하는 방법도 아울러 개발하였다.

2) 평가방법

피세정물로는 실리콘웨이퍼, 전자부품 및 PCB 등이고 오염물로는 절삭유, 로진플럭스 등을 선택하여 개발된 세정제와 CFC계 세정제의 세정성을 비교 평가하였다. 개발된 세정제는 계면활성제를 함유한 d-limone계와 glycol계인 2종류의 준수계 세정제들과 계면활성제 Triton X-100(polyoxyethlene nonylphenyl ether) 및 polyoxyethylene alkyl ether를 함유한 2종류의 세정제(N-1, N-2)를 실험하였다. 세정성 평가방법으로 세정 전후의 무게차이를 측정하는 중량분석법, 세정표면의 입자수(0.5㎛이상) 측정법, 그리고 UVS 분석법 등을 검토하였으며 이들 평가 방법중에서 세정평가를 위하여 세정 후 잔류한 유기오염물질을 측정하기 위한 UVS 분석법을 개발 적용하였다. 세정변수들로는 세정제의 구조(종류), 계면활성제의 농도, 세정온도, 그리고 초음파장치의 사용여부 등이었다.

UVS 분석법은 오염물이 방향족 2중결합과 같은 자외선이나 가시광선 영역(200-400㎚)의 빛을 흡수하는 유기오염물질의 정량이 가능하다. 같은 원리(Beer's law)가 적용되어 알킬그룹과 같은 유기오염물질은 적외선(IR)영역의 빛을 흡수하여 FT-IR 분석기기를 이용하여 정량분석이 가능하다. 그밖에 GC나 HPLC는 유기오염물질의 정성 및 정량 분석이 가능하지만 UVS나 FT-IR보다 시간이 좀 더 걸리는 단점이 있다.

시편 표면의 유기오염물질을 분석하기 위하여 1차적으로 자외선이나 가시광선 영역에서 광 흡수 능력이 없고 유기물질 용해력이 큰 CCl_4, 2-ethylhexanol, decalin 등의 용매를 사용하여 오염물질을 추출한 후 이 추출된 용액에 함유된 유기물질을 UVS로 정량 분석하여 시료표면의 오염물질 제거율을 측정하였고 이를 기존에 많이 사용하고 있는 중량법, 입자수 측정법의 결과와 비교분석 하였다.

3) 평가결과

그리스나 광물유 형태의 절삭유, 방청성을 가진 합성유 등을 개발된 수계 세정제로 세정하는 것이 CFC-113 세정제와 같거나 더 우수함을 보여 주었다. 이를 위하여 개발된 UVS 세정성 평가 방법이 세정효율을 측정하는데 실제적이고 매우 편리함을 보여주었으며 이 방법은 세정표면의 입자수 측정하는 방법을 대체할 수 있음을 간접적으로 보여주었다.

3-2 국내 사례

가. 국립기술품질원 [15]

1) 배경

이 연구는 몬트리올 의정서에 의거 오존파괴물질(ODS)인 CFC-113, TCA 세정제를 국내에서 점차적으로 사용할 수 없게됨에 따라 국립기술품질원에서 한국정밀화학공업진흥회에서 연구 의뢰를 받아 이들 ODS 대체 세정제를 수집 조사 분석하고 국내 공급 가능한 세정제의 세정성능을 비교 평가하여 국내 산업에 적합한 최적 세정시스템을 개발하기 위하여 수행되었다.

2) 평가방법

평가 대상 세정제로는 수계세정제로 ET-1000외 14종, 준수계 세정제로 Axareal외 4종, 탄화수소계 세정제로 Excevent 170외 20종, 알콜계로 isopropylalcohol(IPA) 1종, 염소계로 HCFC-141b외 3종 등 45종을 수집하여 시험하였다.

세정대상 오염물로는 표준오염물 A, B와 그리이스를 선정하였고 이를 시편에 피복하여 앞에서 수집된 세정제를 사용하여 세정하였다. 표준오염물 A는 산화철, bentonite, 숯, 연마제(lapping powder) 등의 불용성 성분 60%와 pump oil, 절삭유, 그리이스 등 가용성 성

분 40%을 혼합하여 만들었고 표준오염물 B는 불용성 성분을 47%, 가용성 성분을 53%로 혼합하여 표준오염물 A에 비하여 보다 점도를 낮게 준비하였다. 세정방법은 침적법이나 초음파세정(28KHz, 60W)법을 사용하였고 건조방법으로는 진공건조를 채택하였다.

세정성 평가방법으로는 세정 전후의 오염물 무게 변화를 측정하는 중량법, 육안판정법, 여과법, image analyzer를 사용하여 세정제의 세정성을 비교 평가하였다. 여과법은 세정액에 의하여 부품표면의 오염물들이 세정됨에 따라 세정액에 용출된 오일류(절삭유, 펌프오일, 모터오일, 그리이스)와 불용성성분(산화철, betonite, 숯, 연마제)을 여과지(Type HA, Pore size 0.45㎛)를 사용하여 걸러낸 후 건조시켜 불용성분만의 무게를 측정하였다.

3) 평가결과

표준오염물 A, B 세정의 경우 세정효율이 염소계 세정제의 경우 대부분 우수하였고 수계 세정제는 비교적 저조하였으며, 탄화수소계 세정제는 중간 값을 유지하였다. 준수계 세정제는 탄화수소계와 유사하였으나 한 두개 제품이 매우 우수함을 보여주었다. 이러한 시험평가방법을 통하여 산업 현장에서 대체세정제, 세정장치, 관련 산업별 피세정물을 중심으로 적용 가능한 최적 세정공정기술 개발을 시도하였다.

나. LG 전자(주) 창원공장[16]

1) 배경

LG전자(주)에서는 ODS물질 세정제인 TCA를 대체하여야하고 신 냉매용 냉장고 및 compressor를 개발함에 따라 compressor 부품 대체 세정기술의 개발의 필요성이 제기되었으며 기존에 사용되고 있는 수계알칼리 세정의 경우 세정 후 부품 표면에 이물질이 잔존하고 세정설비 효율성이 저조하여 대체 세정기술을 개발하게 되었다.

2) 평가방법

평가대상 세정제로 수계(알칼리) 세정제 15종, 유기용제 세정제 7종을 선정하여 표 5의 세정평가 항목을 설정하여 세정제의 적합성여부를 평가하였다. 표 5에서 보는 바와 같이 세정효율은 중량법에 의하여, 그리고 표면 잔존성분은 ESCA 및 AES 정밀 분석기기를 이용하여 세정성을 평가하였다.

3) 평가결과

표 5의 세정평가 항목들에 관한 작업수행 결과 표 6과 같이 세정성이 개선되고 환경친화적인 세정기술을 도입할 수 있었다.

Table 5. 세정평가 항목

항 목	세부항목	시험장비명	목 적
세정제 & 방청제 분석	특정 성분(Cl, S, P)	• IC • ICP • GC-MASS	유기물중의 성분 분석
	일반 성분(Na, Si, K)		
세정력 효율평가	오염입자 무게	오염입자 무게	부품표면 미세 CHIP량
	기름함량 무게	습식 분석기	부품표면 가공유량
적합성 평가	Sealed Tube Test	전용 시험기	화공 부자재와 냉동기유와의 화학반응성 시험
표면 잔존 성분	특정 성분(Cl, S, P)	• ESCA • AES	세정 후 잔존성분 유무 판단
	가공유 성분(Mo, S)		
폐수 처리성 시험	JAR-TEST	전용 시험기	화공 부자재의 폐수 처리 가능성 조사
	COD, 유분	습식 분석	
세정제 & 방청제 특성 시험	유분 처리량	습식 분석	기본 물성 수준 조사
	증발 잔존량		
	증발 속도		
	기포 생성도		
	소재 용해성		
	부식성		
신뢰성 평가	COMP. 부품 수명	전용시험기	수명시험 후 OIL특성 및 compressor 성능 조사
	SET 부착 시험	냉장고 수명시험	수명시험 후 OIL특성 및 냉장고 성능 조사
오물 입자	성분 분석	ICP, AA기	오염물 성분 및 세정 후 잔류 물질 측정
	입자형태 및 크기	현미경, SEM	

Table 6. 대체 세정공정 요약

공정 구분	대체전 세정제 (R-12용)	대체후 세정제 (신냉매 R-134a)	비고
A세정	수계 알칼리	수계 알칼리	세정개선
B세정	수계 알칼리	탄화 수소계	세정개선
C세정	1,1,1-T.C.E	탄화 수소계	ODS 대체
D세정	1,1,1-T.C.E	수계 알칼리	ODS 대체
E세정	1,1,1-T.C.E	수계 알칼리	ODS 대체
		탄화 수소계	ODS 대체
F세정	수계 알칼리	수계 알칼리	세정개선

다. 삼성전기(주) 수원공장[17, 18]

1) 배경

삼성전기(주)는 hard disk drive(HDD)용 소형 알루미늄 부품(hub)을 제작 가공 중에 세정공정이 동반되는데 이때 세정제로 methylene chloride(MC)를 사용하였다. 그러나 MC는 오존파괴지수가 작아 몬트리올 의정서의 규제물질은 아니지만 발암성이 있고 유독성이 있으며 98년도 5월에 휘발성 유기화학물질(VOC)의 규제 대상 물질로 고시되어 MC를 계속 사용할 경우 VOC 방지시설을 추가로 설치해야 하는 문제점을 안고 있어 대체 세정시스템의 도입이 절실하였다. 따라서 이 회사는 삼성지구환경연구소, 수원대학교 환경청정기술협력센터와 공동으로 세정성, 환경안전성, 경제성을 맞출 수 있는 대체세정제를 조사하여 이를 평가하고 현장에 적용하는 연구를 추진하였다.

2) 평가방법

대체세정제로 국내에서 공급 가능한 수계/준수계 세정제, 탄화수소/알콜 세정제, 염소계 세정제 등 많은 세정제들을 조사 분석하였지만 추가 투자 없이 기존의 세정시스템을 사용할 수 있는 세정제는 할로겐계 세정제 밖에 없음을 확인하였다. 그리고 할로겐계 세정제 중에서 국내에서 개발된 Super cleaner 2100은 물성 및 환경안전성을 검토한 결과 MC보다 환경친화적이고 안전한 물질임을 확인하여 이 세정제에 대한 세정성 실험을 MC와 비교하여 실험하였다. 세정성 실험에 세정평가 항목은 표7과 같다. 이러한 세정 평가 실험은 실험실 및 현장에서도 수행하였다.

3) 평가결과

Super cleaner 2100과 MC와의 세정성 비교 실험 결과 Super cleaner 2100은 기존의 세정시스템을 사용할 수 있고 세정성도 MC와 동등하거나 그 이상의 작업성능을 보여주었다. 또한 가격도 MC에 비하여 저렴하여 곧 바로 현장에 적용할 수 있었으며 그 결과 추가 투자 없이 년간 1억 5천만원 가량의 운전비를 절감할 수 있었고 환경 및 작업안전성도 향상시킬 수 있었다.

Table 7. 세정평가 항목

측정 구분	분석 방법(실험조건)	사용기기	기기제조회사 / 모델명	분석 목적
육안 검사	· 육안으로 직접 시편을 검사하거나 현미경 또는 image analyzer 이용	· Image Analyzer	· Winners사 Image-Pro Plus	· 세정 후의 잔류물질 유무 점검
NVR	· 세정된 시료를 hexane을 이용하여 시료 표면의 잔류유분을 추출 제거시켜 헥산처리 전후의 시료 무게 측정	· 정밀실험용 Balance (검출한계 : 0.1mg)	· Metter사 AJ180	· 세정 후 비휘발성 물질(NVR)의 시료 표면 잔류 검출
Cl^-	· 세정된 시료를 초순수 40mℓ를 비이커에 주입시켜 교반시키면서 30분간 가열(100℃) 후 시료에서 유출된 Cl^- 이온을 상온에서 측정	· IC(Ion Chromato-graphy)	· Dionex사 DX-500	· 염소계 세정제의 유리 성분인 Cl^-의 시료표면 잔류성분 검출(세정성 및 부식 가능성 점검)
Si (실리케이트)	· 세정된 시료를 hexane을 이용하여 시료 표면에 잔류한 Si을 추출 제거시켜 핵산에 추출된 Si 존재여부 판단	· FT-IR - KBr Cell 사용	· Bomen B-100	· 시료표면에 잔류한 Si결정면에 활성이 있어 주변유기물질을 흡수함으로서 오염화 가능성이 높아 점검.
부식 시험	· 고온 다습 조건(65℃, 95%, 100hr)에서 부식여부를 판단	· 항온항습조	· Tabai사 PH-3FT	· 세정후 저장 및 운송중 시료의 부식 가능성 점검

4. 결 론

본 연구에서는 여러 가지 세정성 평가법을 조사 분석하였고 이러한 평가법의 국내외 현장 적용사례에 대하여 검토하여 대체세정제의 세정성 평가방법을 산업현장에서 용이하게 적용할 수 있도록 체계화하고자 하였다.

국내 각 산업체에서는 대체세정제 도입 적용시 자사 필요에 따라 여러 세정성 평가법을 채택하고 있지만 육안판정법, 중량법, 수막법, image analyzer 사용 등이 흔히 채택되고 있으나 보다 표준화된 세정평가 방법의 도입이 필요하다. 그리고 보다 정밀한 세정평가를 위해서는 정밀분석기기를 활용한 표면잔류물질 분석이 행해지고 있으며 피세정물과의 양립성(부식성, 침식 등), 세정폐액의 처리 및 재활용성에 관한 평가도 아울러 수행함을 보여주었다.

CFC계 대체세정제를 도입하기 위해서는 산업현장에 적합한 표준화된 세정성 평가법이 도입되어야 하며 이에 대한 계속적인 연구가 있어야 할 것이다. 그리고 반도체, 정밀전자 부품 등은 빠른 속도로 고성능화 됨에 따라 보다 정밀한 세정기술이 필요하며 이에 부합한 세정성을 평가하기 위한 정밀 표면분석기술의 활용이 점증되고 있으며 이에 대한 기술도 아울러 발전되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 수원대학교 환경청정기술연구센터의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 西村眞幸 : 제3회대체세정제 응용기술 세미나, 한국화학시험연구원(1997. 4. 25)
2. S. Spring : "Industrial cleaning", Prism Press Melborne(1974)
3. L. E. Cohen : Plating and Surface Finishing, 58 (Nov. 1987)
4. S. Scislowski : Metal Finishing 43 (Feb. 1990)
5. 일본산업세정협의회(위탁) : 1,1,1-trichloroethane 대체 세정시스템으로의 전화 촉진을 위한 정보 정비(1996)
6. 국립기술품질원 : 1,1,1-TCE 및 CFC-113 대체물질의 산업별 최적 세정공정 기술 개발 한국정밀화학공업진흥회(1997)
7. W. G. Wood et al : "Metal Handbook-Selection of Cleaning Process" 9th ed. American Society for Metals Vol. 3 (1986)
8. 迁薦 : 공업세정의 기술, 지인서관(1996)
9. B. F. Philips : J. Vac. Sci. Technol. A 1(2), 646 (1983)
10. A. C. Greene : Micro-contamination, 37-40, 63-69 (March 1992)
11. M. Sugita : International Conference on Ozone Protection Technologies, Conference Proceedings, 795 (Oct. 21-23, 1996)
12. W. K. Gavlick et al. : Pharmaceutical Technology, 136 (March 1993)
13. J. M. Smith : Pharmaceutical Technology, 86 (June 1993)
14. H. J. Weltman : 46th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 851 (1992)
15. 국립공업기술원 : "1.1.1-TCE 전폐를 위한 대체 세정제 실태 조사 및 평가사업", 한국정밀화학공업진흥회(1995.2)
16. 문정두 : 제1회 대체세정제 응용기술세미나, 한국화학시험연구원(1995. 9.24)
17. 배재흠, 신민철, 이동기, 이석우 : 청정세정기술심포지움 논문집, 서울대학교 청정기술연구센타, 수원대학교 환경청정기술연구센터(1999. 2. 24)
18. 배재흠, 신민철, 이통영, 조기수 : 한국표면공학회지 32(2), 109 (1999)