

# 초임계 이산화탄소를 이용한 초순수 건식 세정기술

정승남 · 김선영 · 유기풍

서강대학교 화학공학과

## Ultra Dry-Cleaning Technology Using Supercritical Carbon Dioxide

Seung Nam Joung · Sun Young Kim, and Ki-Pung Yoo

Dept. of Chem. Eng., Sogang Univ., Seoul, Korea

### 요 약

정밀 기계산업과 반도체 산업의 진보와 더불어 대상물의 초순도 세정이 하이테크 산업발전에 가장 중요한 핵심기술로 부각되고 있다. 현재 초순수 세정은 크게 습식세정과 건식세정으로 분류하고 있다. 습식세정의 경우 오랜 경험과 높은 세정효율을 보이고 있지만, 다량의 탈이온수에 과산화수소, 황산, 불산 또는 수산화 암모늄 등의 독성첨가제를 반복적으로 사용하고 있어 독성 폐수발생등 심각한 환경오염을 유발하고 있다. 따라서, 최근에는 습식 세정에 따른 환경오염의 문제를 개선하기 위한 노력으로 몇 가지 건식 세정기술이 개발되고 있다. 최근 들어 건식세정 방법 중에 소위 초임계상태의 환경 용매를 사용하는 기술이 개발되고 있으며, 높은 세정효율과 더불어 환경친화성이 높은 유망한 기술로 받아들여지고 있어 국제적인 관심이 집중되고 있다. 이 논문에서는 초임계 이산화탄소 세정에 관심을 두어, 초임계 용매의 물리화학적 특성과 환경친화측면, 세정공정의 엔지니어링, 그리고 국내외 기술 현황을 종합적으로 분석 평가하였다.

ABSTRACT : With fast advancement of fine machineries and semiconductor industries in recent decades, the ultra-cleaning of organic chemicals, submicron particles from contaminated unit equipments and products such as silicon wafers becomes one of the most important steps for further advancement of such industries. To date, two kinds of ultra cleaning techniques are used; one is the wet-cleaning and the other is the dry cleaning. In case of wet cleaning, removal of organic contaminants and submicron particles is made by DIW with additives such as  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$ , HCl,  $NH_4OH$  and HF, etc. While the wet cleaning method is most widely adopted for various occasions, it is inevitable to discharge significant amount of toxic waste waters in environment. Dry cleaning is an alternative method to mitigate environmental pollution of the wet cleaning with maintaining comparable degree of cleaning to the wet cleaning. Although there are various concepts of dry cleaning have been devised, the dry cleaning with environmentally-benign solvent such as carbon dioxide proven to show high degree of cleaning from the contaminated porous surface as well as from the bare surface. Thus, special global attention has been placing on this technique since it has important advantages of simple process schemes and no environmentally concern, etc. Thus, this article critically reviews the state-of-the-art of the supercritical fluid drying with emphasis on the thermo-physical characteristics of the supercritical solvent, environmental gains compared to other dry cleaning methods, and the generic aspects of the basic design and processing engineering.

## 1. 서 론

초순도 세정(Ultra-Cleaning)은 하이테크 산업의 각 분야에 광범위하게 적용되고 있으며 생산수율, 경제성, 제품의 품질 및 기능 등에 가장 중요한 영향을 미치고 있다. 이러한 세정은 금속, 화학, 전력, 항공기, 기계, 전기/전자 및 정밀기기 분야에서 사용될 뿐만 아니라 식품, 인쇄, 의약 및 스포츠 분야 등의 생활에 밀접한 분야에서도 사용되고 있다[1].

그 동안 산업체에서 생산되는 각종 부품과 정밀기기의 유기 오염물 등을 제거하기 위해서 사용되었던 CFCs(Chlorofluorocarbons), TCE(Trichloroethane)는 선진국을 중심으로 1995년 이후로 생산과 사용이 중지되었으며 국내에서도 점차 규제를 받으면서 대체용매 개발 및 공정 개발이 요구되는 시점에 이르렀다. 또한, 국내의 핵심 산업으로 부각되는 반도체 분야에서는 황산, 염산, 아세트, 톨루엔 등의 독성 화합물과 다량의 DIW(Deionized Water)를 사용하고 있어 폐수 발생을 최소화하면서 원하는 수준의 정밀 세정이 가능한 기술이 요구되고 있다.

이를 위해서는 통상 산업에서 활용되고 있는 용매 대체와 새로운 공정 도입이 불가피하다. 현재 산업에서 사용되고 있는 세정제는 기체이거나 액체이다. 물리 화학적으로 기체는 낮은 밀도 및 점도, 그리고 높은 확산특성을 지니며, 액체는 높은 밀도 및 점도, 그리고 낮은 확산 특성을 지니고 있다. 높은 세정력을 위해서는 액체에 유사한 높은 밀도와 기체에 유사한 높은 확산도 및 낮은 점도가 요구되는데, 이러한 물성은 소위 초임계 상태에 존재하는 유체들이 갖는 특성이다. 국내외에서 세정 공정에 이들 유체를 활용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[2-15].

모든 유체에 존재하는 초임계 상태의 열역학적 인 의미를 간략히 살펴보면 다음과 같다. 용매로 사용되는 순수한 물질들은 고유한 특성으로 기체와 액체가 공존하는 열역학적 상태인 임계점(임계온도  $T_c$ , 임계압력  $P_c$ )을 지난다. 기체나 액체상태는 특정 물질의 임계점 이하에서 존재하는 상태를 말한다. 그러나, 임의의 물질이 지니는 임계 온도와 압력보다 높은 온도와 압력에 있도록 열역학적 상태를 조정하면 유체는 기체나 액체상이 아닌 초임계 상태에 있게 된다.

특정 유체의 상태를 임계점 이상의 초임계 상태에 있도록 조정된 경우에는 고정된 온도에서 미소한 압력의 변화를 줌으로서 밀도를 기체에 상응하는 값으로부터 액체에 상응하는 광범위한 값으로 자유롭게 조정이 가능하다. 따라서, 기체나 액체상태의 물질과는 달리 초임계 유체(SCF, Supercritical Fluid)는 밀도에 의존하는 모든 성질(예: 확산계수, 열전도도, 부분 몰부피, 용해도, 수소결합의 세기 등)을 공정 엔지니어가 의도하는 대로 정밀한 조정이 가능하다. 고전 열역학의 측면에서 이와 같은 SCF의 특성은 이미 오래전부터 잘 알려져 왔으며 최근에는 환경 및 정밀 화학 분야 등에 SCF가 광범위하게 활용되고 있다. 세정 용매로서 초임계 유체를 이용한 건식 세정기술의 장점을 보면 다음과 같다.

- ◆ 신속한 세정 시간 및 세정후 건조 공정의 불필요 (공정의 단순화)
- ◆ 기존 독성 유기용매의 환경친화성 대체 용매
- ◆ 독성 폐 용매 및 폐수 생성의 원천적 차단
- ◆ 저온 세정으로 인한 고온 산화방지 및 에너지 절약
- ◆ 용매 사용비 저렴 (이산화탄소 리사이클링 공정)
- ◆ 높은 확산력으로 인한 복잡한 구조의 소자, 정밀 기기 및 반도체 세정

일반적으로 알려져 있는 초임계 유체 세정 기술의 기본 공정 개념을 보면 Fig. 1과 같다. 우선 펌프

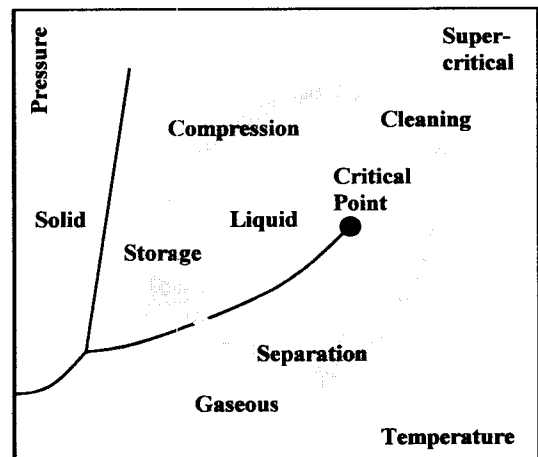


Fig. 1. A basic process scheme of supercritical fluid cleaning technology.

를 이용하여 기체를 임계 압력 이상으로 가압하여 액체 상태로 상변화시킨 후 임계 온도 이상으로 온도를 유지시키면 사용에 적합한 초임계 유체로 머물게 된다. 이때 초임계 상의 용매는 폐쇄 순환루프 내에 존재하게 되며 이 초임계 용매를 압력 강하 밸브를 통해서 낮은 압력으로 감압함으로써 다시 기상의 용매로 자연스럽게 전환된다. 초임계 용매에 용해되었던 성분들은 압력강화로 전환된 기체상태의 용매에 거의 용해되지 않기 때문에 쉽게 완전 분리된다. 방출된 기체 이산화탄소는 냉각되어 액체 상태로 다시 전환되고 이를 초임계 상태로 변환 순환시킴으로써 세정공정에 재 이용되는 순환사이클을 반복한다. 이렇게 이산화탄소의 상변화만을 이용하여 세정공정에 연속적으로 이용할 수 있다는 것이 가장 중요한 공정 특성이다.

이러한 공정 특성과 초임계 유체의 물성에도 불구하고 초임계 유체 공정은 임계 압력 이상의 조업과 비교적 높은 장치비, 그리고 기존 산업체제의 전환 계기 부족 등으로 인해 상업화에 대한 투자가 미흡하였고, 대학을 중심으로 하는 연구수준에 머물러 온 것이 사실이다. 그러나, 21세기에는 에너지 가격의 상승, 전통적인 세정공정의 환경 문제, 반도체 산업에서 고집적 회로 생산을 위한 건식 세정기술 요구 등으로 인해 초임계 유체 공정의 상업화가 이루어질 것으로 예상된다. 이미 선진 각국에서는 지난 20여년간 전통적인 공정 미디어를 초임계 유체(SCF)로 사용하는 신 기술의 개발에 심혈을 기울여 오고 있다.

미국, 일본과 독일 중심으로 선진국에서 개발하고 있는 초임계 유체 세정과 관련한 기술 및 장치들을 소개하면 다음과 같다. 미국은 이 분야에서 대학의 탁월한 기초 연구를 통해 이미 정부와 기업 연구소를 중심으로 상용화 연구가 진행되고 있다. 이와 관련된 기업을 보면 AT&T 사는 이산화탄소 드라이아이스를 이용한 세정 연구를 수행한 바 있으며[16], ECT(Environ-Clean Technology) 사는 정밀 부품 세정과 세정 장치를 개발하였다[17]. Painter Design & Engineering 사는 이산화탄소 세정 장치를 제작하였고[18], DePalma Mfg. Services 사에서는 노즐을 이용한 고속 이산화탄소 세정 장치를 이용하여 웨이퍼,

고분자 및 금속 등의 다양한 대상물 표면의 미세 입자 세정에 성공하였다[19]. 국립 연구소 LANL(Los Alamos National Laboratory)에서는 이산화탄소 세정의 적용 범위와 가능성을 검토하기 위해서 150여개의 유기물과 50여개의 피세정 대상물간의 세정정도를 확인하였다[20]. 또한, 고속의 이산화탄소 세정과 관련하여 표면 층에서의 속도 분포에 따른 세정정도를 이론적으로 접근한 바 있다. 프랑스 Separex 사에서도 이산화탄소를 이용한 세정 공정 개발과 장치 개발을 진행중이며[21], 독일의 Forschungszentrum Karlsruhe 연구소에서는 초임계 유체 공정을 위한 대규모의 자동화 장치를 개발하고 있다[22]. 그리고, 일본 Tohoku 대학의 초임계 연구소에서는 자동화된 벤치규모의 세정 장치를 개발하여 초임계 유체의 리사이클링 공정을 개발하고 있다[23]. 이러한 선진국들의 동향은 향후 세정 시장의 기술 우위를 위한 기술 축적과정으로 파악된다.

세계의 세정 시장 규모를 반도체 분야를 통해서 살펴보면 1990년대에 들어 인터넷을 비롯하여 전자 및 컴퓨터 장치의 비약적인 발전으로 반도체 산업은 경기변동에도 불구하고 비약적으로 발전하고 있다. WSTS(World Semiconductor Trade Statistics)에 따르면 세계 반도체 시장의 규모가 '99년의 경우 1,494억 불이며, 2000년에는 1,951억불 2001년에는 2,344억불로 예상하고 있으며, 1999년과 2000년 사이에 약 30.6%의 성장을 보이고 있다[24]. 올해 2000년에는 약 20% 성장률을 기록할 것으로 전망하고 있다. 이를 근거로 2000년의 세정기술 시장은 390억불 규모이며, 2001년에는 469억불의 시장 규모가 형성될 것으로 예상된다.

이러한 선진국의 영향으로 최근 국내에서도 벤처와 반도체 회사를 중심으로 새로운 세정기술을 개발하려는 움직임이 점증되고 있다. 15년간 대학과 국립 연구소를 중심으로 추출과 환경 분야에서 축적되어온 국내 초임계 유체 기술을 활용한다면 충분히 선진 기술을 따라잡을 수 있다. 이미 초임계 유체 기술을 확보하고 있는 서강대, 수원대, 중앙대, 울산대 등의 학교를 중심으로 세정 기초 연구를 수행하고 있으며, 최근 K-C Tech., 그린텍21(주), CS Engineering 등의 벤처 기업들이 세정 장치를 개발하고 있다.

본 논문에서는 초임계 이산화탄소에 대한 설명과 세정분야에서 어떻게 SCF가 활용되고 있는지 소개함으로써 세정 분야에 종사하는 이들에게 관심을 제고할 수 있는 자료 제공을 하고자 한다. 또한, SCF 미디어를 활용하는 세정기술의 적용 범위와 선진국의 경제성 평가 예를 통해서 그 가능성을 검토하고자 하였다.

### 2. 초임계 이산화탄소

자연에 무한량 존재하면서 동시에 초임계 유체(SCF)로 환경분야에서 가장 폭넓게 사용하고 있는 성분은 이산화탄소이다. 여기에서는 초임계 상태에서 압력변화에 따른 밀도의 가변성으로 유발되는 물리적 성질의 가변특성에 관하여 간략히 검토하였다.

이산화 탄소는 자연에 무한량 존재할 뿐만 아니라 제철산업이나 석유화학산업에서 다량 생성되는 부산물이다. 이산화탄소는 비극성을 띄면서 무색, 무취, 무미의 화학적으로 매우 안정한 물질이다. 특히, 초임계 이산화탄소를 사용하는 공정에서 이산화탄소는 단위장치내에 폐쇄되어 있으며 공기중으로 배출되지 않는다. 그러므로, 이산화 탄소를 사용하는 초임계 유체 공정은 이산화탄소의 배출원이 아니며 다른 공장으로부터 부생되는 이산화 탄소의 효과적인 소비원이라 할 수 있다. 이산화탄소는 낮은 임계 온도(31.1℃)와 임계 압력(7.38 MPa)을 지니고 있어 쉽게 초임계 조건으로 조정이 가능하다. 이산화탄소의 압력-온도 상 다이어그램과 각 상의 유체 거동을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 초임계 유체를 보면 액체와 유사한 모습이지만 밀도, 점도와 확산계수가 기체와 액체의 양면성을 지니고 있다.

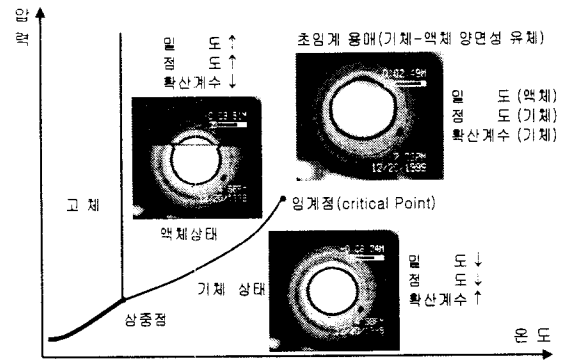


Fig. 2. Properties and phase diagram of carbon dioxide.

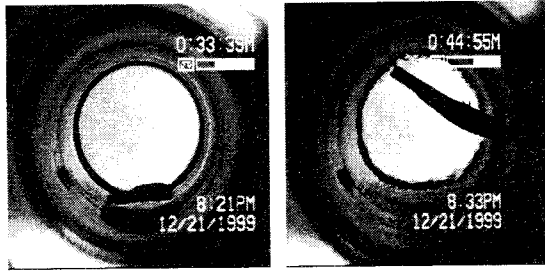
일반적으로 공정 유체로서 어떤 상태의 유체(기체, 액체, 및 초임계 유체상태)를 사용할 것인가의 대표적인 판단기준은 세정에 요구되는 유기물의 추출능력을 나타내는 밀도, 이동능력을 나타내는 점도와 확산계수이다. Table 1에 이산화탄소에 대한 물성의 특성을 수록하였다.

Table 1에서 보면 기체나 액체 상태에서 밀도, 점도 및 확산계수는 온도 압력에 대하여 거의 상수 값을 나타낸다. 그러나 초임계 상태에서는 미소한 압력의 변화로 밀도를 매우 민감하게 액체에 상응하는 값으로부터 기체에 상응하는 값으로 조정이 가능하다. 또한, 민감하게 점도나 확산 계수를 임의로 조정이 가능하다.

이러한 초임계 유체의 가변 물성 중에서 밀도 변화의 예를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 반응기내에 밀도가 약 0.5 g/cm<sup>3</sup>인 고체를 넣은 상태에서 압력 변화에 따른 이산화탄소의 밀도 변화를 육안으로 관찰한 결과이다. (a)는 50기압 부근의 기체 이산화탄소인데 밀도가 낮아 고체시료가 바닥에 가라앉아 있는 것을 보여준다. 그리고, (b)는 200기압 부근의

Table 1. Properties of density, viscosity and diffusion coefficient of carbon dioxide

	Gas	Supercritical Fluid		Liquid
	P=0.1MPa T=15-30℃	T <sub>c</sub> , P <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> , 4P <sub>c</sub>	P=0.1MPa T=15-30℃
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.0006~0.002	0.2~0.5	0.4~0.9	0.6~1.6
Viscosity(μPa·s)	10~30	10~30	30~90	200~3000
Diffusion Coefficient (cm <sup>2</sup> /sec)	0.1~0.4	0.7×10 <sup>-3</sup>	0.2×10 <sup>-3</sup>	(0.2~2)×10 <sup>-5</sup>



(a) low density carbon dioxide (b) high density carbon dioxide  
 Fig. 3. Density-tuning property of carbon dioxide (solid density : 0.5 g/cm<sup>3</sup>).

액체 이산화탄소로서 고체시료가 떠오른 상태를 보여주고 있다. 즉, 액체 이산화탄소의 밀도가 고체시료 밀도보다 크다는 것을 의미한다. (b) 상태의 높은 밀도는 세정해야 하는 입자와 유기물의 용해력 즉 세정력을 증가시키며, (a) 상태에서는 용해된 오염물과의 자연스러운 분리가 이루어질 수 있다. 이와 같은 가변 성질이 초임계 유체를 새로운 세정 용매로 사용하게 되는 이유라 할 수 있다.

### 3. 초임계 이산화탄소를 이용한 세정기술

세정 용제로서 초임계 이산화탄소의 세정성을 검토하고, 초임계 이산화탄소가 활용된 연구 결과 및 상용 제품 사례를 살펴보고자 한다.

#### 3-1. 초임계 이산화탄소의 세정성 검토

앞서 설명한 초임계 유체의 특성은 전자조립품, 광학 및 레이저부품, 정밀기계, 전자기계 그리고 컴퓨터부품 등의 제조공정에서 발생하는 유기 오염물의 제거를 위한 대체 용매로 매우 이상적이다. 게다가 초임계 유체는 전자 및 다공성 부품들의 복잡한 내부 구조에 상관없이 쉽게 내부로 침투할 수 있으며, 연속적으로 초정정 수준까지 오염물 제거가 가능하기 때문이다.

많은 제조업에서 제품화를 위한 부품 및 제품 세정을 위해서 요구되는 세정 수준은 각 공정의 계획된 세정수준에 따라 정해지지만 일반적으로 통용되고 있는 정밀세정의 수준은 오염물을 면적(cm<sup>2</sup>)당

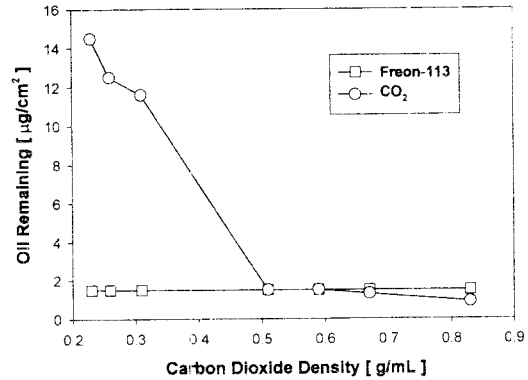


Fig. 4. Comparison of the cleaning efficiency of CO<sub>2</sub> as a function of density with Freon-113 for the removal of drawing oil.

10µg 이하의 수준까지 낮추어야 하는 것으로 알려져 있다[20,25,26]. 따라서 새로운 CFCs 대체용매라고 하더라도 반도체, 플라스틱, 금속, 고무, 복합체, 그리고 유리를 포함하는 피세정체 표면으로부터 적어도 10 µg/cm<sup>2</sup>까지 일반 오염물을 세척할 수 있어야 한다.

이를 확인하기 위해서 초임계 이산화탄소와 기존의 세정 용매로 널리 알려진 프레온 113과의 세정성 비교를 Fig. 4에 나타내었다[20]. Fig. 4에서 이산화탄소의 밀도가 0.5 g/mL일 경우는 프레온 113을 사용하여 얻은 값과 비슷하였으나 초임계 이산화탄소의 밀도가 증가함에 따라 추출 효과가 증가하여 프레온 113을 이용한 추출결과에 비해서 더 효과적인 결과를 보여주고 있다. 결과적으로 초임계 유체는 대상 물질의 표면코팅에는 거의 영향을 주지 않으면서 표면으로부터 오염성분들을 선택적으로 제거할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

미국 Los Alamos 국립 연구소에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 이러한 정밀 세정수준에 도달할 수 있는지를 조사하였다[20]. Table 2에서 나타난 10가지 유기오염물과 피세정물은 제조공정에서 일반적으로 발생하는 계에서 선정되었다. 금속 표면으로부터 여러 가지 오일과 오염성분의 제거를 위한 소규모의 실험에서 3-IN-ONE® 오일의 경우 86~99% 정도를 제거하였다. 그러나 금속표면에서 실리콘 오일의 제거나 주조된 마그네슘 표면에서 오염 성분의 제거에는 비교적 낮은 효율을 나타내었다. 오염 성분들의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도 차이와 기질

Table 2. Contaminants cleaned from substrate materials using SC-CO<sub>2</sub>[20]

Contaminants		Substrate Materials
Triton <sup>®</sup> X-100	Skin Lipid Mixture	Aluminum
Hexadecane (C16)	30% Triolein	Borosilicate glass
3-IN-ONE <sup>®</sup> Oil	25% Oleic acid	Copper
Tapmatic <sup>®</sup> Cutting Fluid	25% Cotyl Palmitate	Brass
SAE 30 Motor Oil	15% Squalene	†Glass fiber filled epoxy board
Silicon Oil	2.5% Cholesterol	†Cast magnesium
TRIM <sup>®</sup> SOL	2.5% Cholesterol oleate	†340 Stainless steel
Mineral Oil		†316 Stainless steel
Hydraulic Jack Oil		‡314 Stainless steel
		‡Rigid-flex. through-hole epoxy board

†Substrate used in the small scale study only

‡Substrate and compound used in the large scale study only

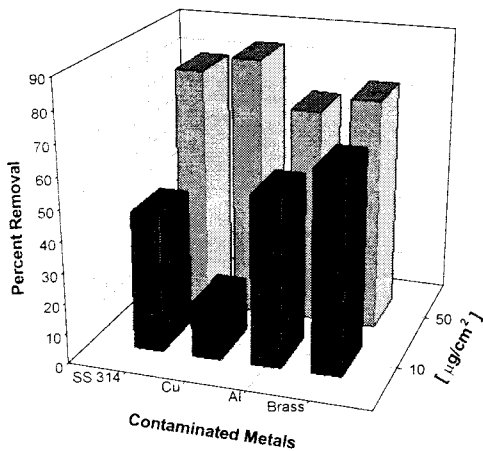


Fig. 5. Comparison of the cleaning efficiency of supercritical CO<sub>2</sub> for the removal of TRIM<sup>®</sup> SOL from metal surfaces contaminated at 10 and 50 µg/cm<sup>2</sup>[20].

불질의 표면의 특성에 따라 추출 효율에 많은 차이를 보였다. 대규모 실험에서는 TRIM<sup>®</sup> SOL 그리고 실리콘 등을 제외하고는 정밀세정 수준이하로 기계 오일이나 유체와 같은 오염성분들이 추출되었다. 그리고 TRIM<sup>®</sup> SOL의 경우 더 높은 압력과 온도 조건에서 추출효율이 향상될 수 있음이 확인되었다. 그리고 유기 오염물의 경우 피하지방을 제외하고서는 대부분 요구되는 수준까지 제거되었다. 그리고 추출 시간이 길수록 추출효율은 더욱 크게 나타났다. 그리고, 다양한 금속에 대한 TRIM<sup>®</sup> SOL의 추출효율을 Fig. 5에 나타내었다[20]. 10µg/cm<sup>2</sup>와 50µg/cm<sup>2</sup>으로 오염된 금속들에 대한 실험에서 50µg/cm<sup>2</sup>의 경우 추출

효율이 더 높음을 보여주고 있다.

### 3-2. 초임계 이산화탄소를 이용한 유기오염물의 세정

초임계 이산화탄소가 많은 유기오염물에 대한 선택적인 세정용매로 알려져 있으나 세정이 요구되는 그외의 물질 즉 무기물, 이온성 물질등은 이산화탄소와는 친화력이 매우 약하여 거의 용해되지 않기 때문에 이 분야에서는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다. 게다가 세정이 요구되는 많은 물질들은 초임계 이산화탄소에 요구되는 압력에 약한 특성을 보이기도 한다. 따라서 초임계 이산화탄소를 이용한 세정공정은 비교적 낮은 휘발성을 보이는 유기성분들에 가장 적합한 것으로 판단되고 있다.

미국 Los Alamos 연구소의 Spall과 Laintz는[27] 145개의 오염성분과 49종의 피세정체를 대상으로 초임계 이산화탄소 세정 기술의 가능성과 적용범위를 조사하였다. 이 결과로부터 초임계 이산화탄소 세정은 오염된 대상물의 표면 특성보다는 오염 성분에 더욱 의존한다는 것과 표면 오염물의 제거에 비해서 내부 오염물의 제거를 위해서는 많은 시간과 기술이 요구됨을 파악할 수 있다. 그러나, 초임계 이산화탄소는 비극성 용매임에도 불구하고 기존의 수세식 세정에 의해서 처리되던 많은 성분들에 대해서도 세정이 가능하였다. 따라서 정밀세정 분야에서 이산화탄소의 사용은 효율성뿐만 아니라 다른 기술에서도 사용 가능한 대체용매임을 보고하고 있다. 이들 결과

Table 3. Results of SC-CO<sub>2</sub> removal of adhesives and sealants[27]

Substrate	RTV-3110 Silastic Adhesive-Sealant	RTV-732 Silastic Adhesive-Sealant	Devcon F-Fast Setting Epoxy	Loctite 242 Threadlocker	Eastman 910 SuperGlue
<b>Metals</b>					
Machined Aluminum	26	56	5	26	5
Cast Aluminum	46	35	4	35	4
Foil Aluminum	35	46	6	24	6
Machined Magnesium	46	37	3	27	7
Cast Iron	42	50	4	21	3
StainlessSteel 340	35	46	5	28	4
StainlessSteel 316	45	42	4	24	5
StainlessSteel 306	28	45	7	23	2
Silver	41	47	6	24	3
Silver	36	50	5	27	5
Gold	27	45	6	24	4
Tin	34	39	3	22	3
Copper	27	47	4	24	6
Copperclad wire board	31	37	5	25	5
Brass	35	45	7	23	6
<b>Glasses</b>					
Borosilicate Silde	35	45	3	24	6
Fused Silica Plate	34	39	4	25	4
Sapphire Flat	36	44	2	22	3

Table 4. Results of SC-CO<sub>2</sub> removal of phenols and benzenes from stainless steel, copper sheet, epoxy board, and cast magnesium[27]

compound	substrate				
	SS	Cu	Epoxy	Glass	Mg
<b>Substitute Phenols</b>					
Phenol	56	57	56	60	45
2-Chlorophenol	65	65	67	66	56
4-Chlorophenol	68	67	65	67	55
2,4-Dichlorophenol	56	57	68	67	54
2,4,6-trichlorophenol	57	57	57	57	45
2,4,5-trichlorophenol	56	57	55	54	45
Pentachlorophenol	45	46	47	43	35
2-Nitrophenol	56	67	65	64	68
4-Nitrophenol	56	56	54	57	45
2,4-Dinitrophenol	52	54	56	53	46
2-Methyl-4,6-Dinitrophenol	62	61	62	63	52
2-Methylphenol	67	68	66	66	56
4-Methylphenol	68	66	65	67	60
2,4-Dimethylphenol	67	68	68	67	56
Resorcinol	89	89	90	91	78
Thiophenol	87	87	89	88	79
O-Cresol	89	89	93	95	80
M-Cresol	91	92	93	92	89
P-Cresol	89	92	90	91	91
<b>Substituted Benzenes</b>					
1,3-Dichlorobenzene	78	78	79	76	68
1,4-Dichlorobenzene	79	79	76	78	56
1,2-Dichlorobenzene	79	79	78	76	60
1,2,4-Trichlorobenzene	87	86	88	87	68
Hexachlorobenzene	97	98	97	96	89
2,4-Diaminitoluene	78	68	78	72	50
Nitrobenzene	82	84	83	89	70
1,2-Dinitrobenzene	86	87	88	86	80
1,4-Dinitrobenzene	86	87	87	88	78
2,6-Dinitrobenzene	89	89	89	88	78
2,4-Dinitrobenzene	88	87	89	86	76

중에서 다양한 금속과 유리표면에서 수행된 오염물의 제거 결과를 Table 3에 수록하였다. 그리고, 극성 유기용매인 페놀계와 벤젠계에 대한 추출 결과를 Table 4에 나타내었다. 19종의 페놀에 대해서 약 60%의 평균 추출결과를 보였으며, 크레졸과 같은 페놀은 90%이상의 추출결과를 보였다.

### 3-3 초임계 이산화탄소를 이용한 웨이퍼/반도체 세정

일반적으로 웨이퍼/반도체 제조 공정은 크린룸에서 이루어지지만 공정상에서 미세 입자나 소량의 유기물 오염은 완전히 막을 수 없다. 특히, 반도체 산업에서 이들 오염물의 제거 수준에 따라 최종 제품의 불량률이 결정되며 이는 생산량에 직결된다. 따라서 연속적인 세정공정이 각 공정 중간마다 이들 오염물의 제거를 위해 진행되고 있으며, 다량의 세정제와 독성 유기용매가 사용되고 있다. 차세대 반도체 회로는  $1\mu\text{m}$ 보다 적은 최소배선폭(feature size)이 예상되고 있으며 따라서  $1\mu\text{m}$ 의 10분의 1크기 정도의 모든 입자를 반도체 웨이퍼로부터 제거시켜야만 한다. 이러한 작은 크기의 오염물들은 더이상 습식 세정방식으로는 한계가 있어 점차 건식 세정으로 대체되어야 한다.

현재 국내외에서는 이산화탄소를 건식 세정에 활용하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있으며, 그중에서 이산화탄소의 고속 분사를 이용하는 스노우젯(snow-jet) 기술이 가장 앞서 있다[28]. 스노우젯은 이미 오래전에 발표된 바 있는 고속 공기를 이용한 세정기술(high pressure jet scrubbing)과 유사하다[29]. 고속 공기 세정기술은 Bhattacharya와 Mittal[30] 그리고 Zimon[31]에 의해 연구된 바 있다. 그러나, 공기에 비해서 초임계 이산화탄소를 사용하였을 때 두가지의 장점이 있는데 첫째는 초임계 이산화탄소의 밀도가 공기보다 매우 커서 입자에 대한 접촉력이 크다는 것이고, 둘째는 초임계 이산화탄소가 유기물질에 대한 용해도가 크다는 데 있다. 몇몇 오염입자들이 자연상태에서 유기물들이기 때문에 초임계 이산화탄소는 입자표면위의 입자들과 좋은 친화력을 보일 수 있는 잠재력을 갖고 있다.

이러한 액체 및 초임계 이산화탄소를 이용하는 스노우젯 기술은 마이크로 이하의 입자와 탄화수소

류 오염물의 제거에 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 이 세정은 작은 직경의 비대칭 벤츄리 오리피스(asymmetric venturi orifice) 즉 노즐을 통과하는 액체 혹은 기체 이산화탄소의 팽창을 통해서 이루어진다. 이러한 팽창은 고속의 기체 흐름과 조그만 드라이 아이스 입자의 생성을 유발시키며, 이들 입자가 웨이퍼 등의 처리표면과 부딪치면서 마이크로 이하의 오염 입자를 모멘텀 전달에 의해서 제거할 수 있다. 또한, 이들 드라이 아이스 입자의 전이 용매 메카니즘(transient solvent mechanism) 혹은 동결 파쇄(freeze fracture)를 통해서 탄화수소 오염물을 제거할 수 있다. 본 기술은 광학 소자, 반도체, 의학 기기 및 전기 기계 소자 등의 초기 세정과 마무리 세정에 모두 적용가능한 것으로 평가되고 있다. 스노우젯을 이용한 오염입자 제거 원리를 보면 다음과 같다.

우선 오염입자의 제거 공정은 두가지로 설명할 수 있는데, 이산화탄소 흐름과 오염 입자 사이의 모멘텀 전달과 고속의 가스 흐름이 동반하는 힘을 이용한다. 고속 가스 흐름만으로는 입자와 표면간의 부착 에너지를 충분히 제거할 수 없으며, 이산화탄소의 드라이 아이스의 모멘텀 전달과 함께 마이크로 이하의 오염 입자를 제거할 수 있다. 오염입자의 세정과정을 Fig. 6에 나타내었다.

두 번째로 웨이퍼 표면위의 탄화수소 오염물의 세정은 오염 입자의 처리과정으로는 설명이 부족하며 고속의 드라이 아이스가 표면에 충돌하는 순간 액체 이산화탄소로 전환되면서 유기 오염물을 용해시키는 공정(transient solvent mechanism)으로 잘 설명될 수 있다. 이 액체 이산화탄소는 탄화수소와 다른 비극성 오염물에 대한 좋은 용해도를 갖고 있다. 높은 속도를 갖는 드라이 아이스가 표면에 부딪치는 순간 드라이 아이스가 삼중점 압력 이상의

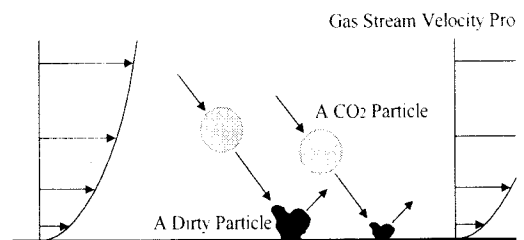


Fig. 6. A CO<sub>2</sub> cleaning mechanism of contaminants.



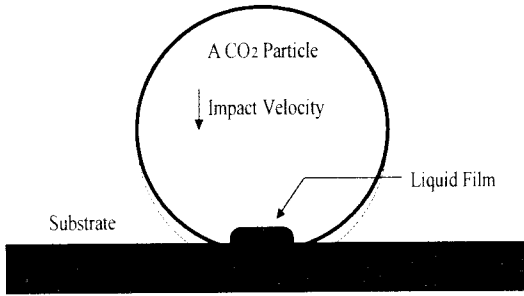


Fig. 7. Liquid-phase CO<sub>2</sub> generated on the impact.

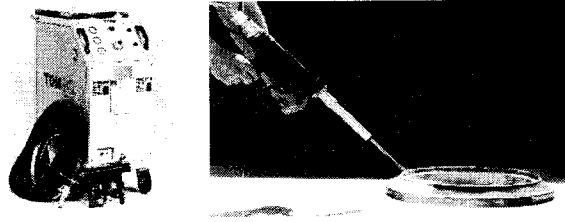


Fig. 8. TOMCO2's cleaning system (USA).

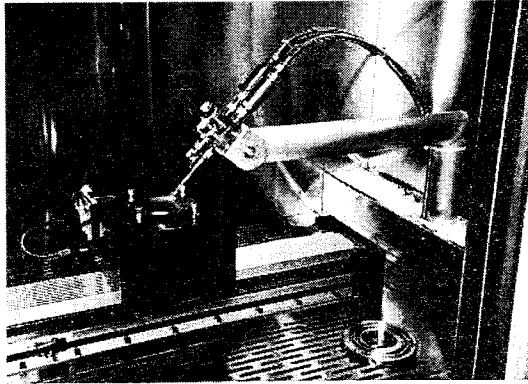


Fig. 9. TECTRA's automated cleaning system (Germany).

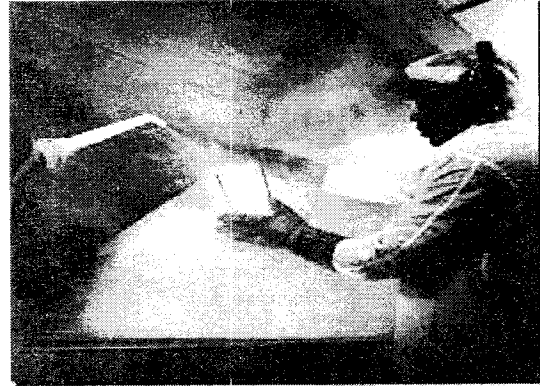
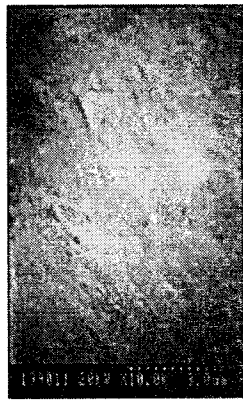


Fig. 10. BOC's semiconductor cleaning system (USA).



(a) before cleaning

(b) after cleaning

Fig. 11. Results of CO<sub>2</sub> removal of submicron particles from a bare wafer.

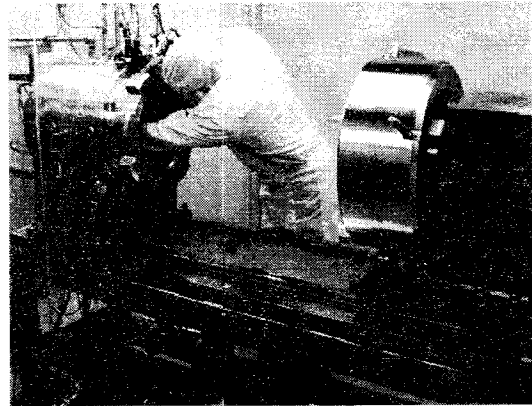


Fig. 12. Automated cleaning system in Tohoku university (Japan).

압력을 받으면, 순간적으로 액화되는데 이 때 표면위의 유기물을 용해시킬 수 있다. 그리고, 연속해서 용해시킨 오염물을 가지는 드라이 아이스 입자는 다시 고체화하면서 표면을 떠난다. 즉, 표면에서의 순간적인 액상 존재를 통해서 이들 유기물의 세정을 설명할 수 있다. 이러한 원리를 Fig. 7에 나타내었다.

그리고, 이산화탄소에 용해도가 낮은 혹은 용해되지 않는 실리콘 혹은 플루오르화 성분 등의 유기물들은 동결 파쇄(Freeze fracture) 공정을 이용해서 처리될 수 있다. 우선 차가운 드라이 아이스 흐름을 통해서 표면의 오염물을 동결(freeze) 시킨 후 표면위에서 파쇄(fracture)하는 공정이다. 이 공정은 이산화

탄소에 용해되지 않는 epoxy 등의 고분자 층의 세정에 응용될 수 있다. 특히, 이 공정을 위해서는 표면 형태, 표면 물성, 오염물의 크기 등이 주요 인자로 작용할 수 있으며, 드라이 아이스의 모양과 흐름 속도 등에 대한 이해가 요구된다.

현재 스노우-젤을 이용한 세정기술은 이미 상품화 되었으며, 웨이퍼와 반도체 표면의 입자 세정 및 저분자량의 유기물 세정에 사용되고 있다. 자료를 통해서 수집된 세정 제품을 소개하면 다음과 같다. Fig. 8은 미국 TOMCO2 사 제품이며, Fig. 9는 독일 TECTRA 사의 자동 세정 시스템을 나타낸 것이다. 그리고, Fig. 10은 미국 BOC 사의 반도체 세정 시스템을 보여주고 있다. 이들 시스템으로 세정된 웨이퍼 표면을 Fig. 11에 나타내었다. 미국 Los Alamos의 연구결과로는 실제 세정에서 입자를 제거하기 위해서는 노즐의 설계 뿐만 아니라 이산화탄소 저장기의 온도 압력 조건이 매우 중요하다고 밝히고 있다. 즉, 저장된 이산화탄소의 온도와 압력에 따라 노즐을 빠져나오는 이산화탄소의 흐름 속도가 입자 제거의 효율에 큰 영향을 준다는 것이다. 이 결과에 따르면 액체 상태보다는 초임계 조건에 있는 이산화탄소를 사용하는 것이 보다 효과적임을 보이고 있다.

스노우 젤 방식이외에 반응기를 이용한 초임계 이산화탄소 세정 기술을 반도체 세정에 응용하기 위해 개발하고 있다. 대규모 반도체 생산을 위해서는 대형 세정기를 이용한 자동화된 순환식 시스템으로 발전되어야 한다. 선진국에서는 이미 대형 고압 반응기, 분리기 등을 포함하는 리사이클링 공정을 연구하고 있다. Fig. 12는 2000년도 국제 초임계 학회에 발표된 일본 토호쿠 대학 연구소의 세정시스템으로서 자동화 리사이클링 공정이 가능하다[23]. 국내에서도 최근 일부 벤처기업에서 이와 유사한 연구를 진행하고 있다.

그밖에 초임계 이산화탄소가 적용 가능한 분야로는 미국 Los Alamos 연구소에서 시도한 바 있는 반도체 공정중에 석판인쇄(photolithography) 공정에서 사용되는 감광제(photoresist)의 제거가 있다. UV 방사선에 양성색조(positive tone) [32] 혹은 음성색조(negative tone) [33,34]의 감광제가 노출된 후 잔류하고 있는 저분자량의 성분들이 선택적으로 초임계 이산화탄소에 용해될 수 있음이 확인되었다. 이러한 초

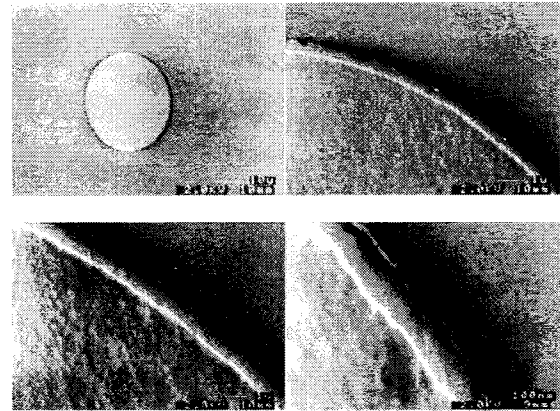


Fig. 13. Results of SC-CO<sub>2</sub> removal in a photoresist.

임계 유체를 이용한 감광제의 처리 단계는 기존의 공정에서 방출되는 많은 양의 폐기물의 부피를 감소 시킴으로써 환경 친화적인 석판인쇄 공정의 가능성을 제시하고 있다.

또한, 기존의 X선 감광제 공정에서 사용되고 있는 열기건조나 열고정단계가 초임계 이산화탄소 기술에 의해서 대체될 수 있다[35]. 고온에 의해 휘발성 용매를 처리해오던 기존공정과 달리 초임계 이산화탄소를 이용하여 이들 휘발성 성분들을 선택적으로 추출 제거할 수 있을 뿐 아니라 공기중의 용매 증기량을 크게 감소시킬 수 있다. 그리고 열처리 공정으로 반도체의 제작상에서 고정된 감광제 성분들은 가해지는 물리, 화학적 충격에 강한 저항력을 갖기 때문에 결국 이 성분들의 제거는 일반적인 방법으로는 쉽게 이루지지 않고 있다[36]. Los Alamos 연구소에서는 초임계 이산화탄소와 완전히 혼합되면서 무독성이며 낮은 증기압을 갖는 PCO<sub>3</sub>를 혼합하여 고정된 감광제를 완전히 제거하는데 성공하였다. 아직 전체적인 메카니즘은 연구단계에 있으나 초임계 이산화탄소가 고분자대로 쉽게 침투할 수 있는 물성이 감광제 제거에 있어 좋은 역할을 하고 있는 것으로 알려지고 있다. 이들 감광제의 제거를 보여주는 예를 Fig. 13에 나타내었다.

#### 4. 초임계 유체 세정 기술의 경제성

초임계 유체 세정 기술이 전자 부품, 정밀 기계,

다공성 소재를 비롯하여 생활 산업 등 전반적인 산업에 활용되기 위해서는 경제성이 뒷받침 되어야 한다. 그러나, 고집적 회로로 구성되는 반도체 생산에서는 초임계 유체 기술의 경제성 전망이 상대적으로 밝다. 차세대 고집적 회로와 생산 공정에서 세정 기술의 대체로 인한 생산성 향상을 감안한다면 고가의 장치 투자비용은 충분히 고려할 수 있기 때문이다.

그리고, 환경 기술에 대한 사회분위기와 세정에 대한 중요성이 부각되는 미래에는 현재와 같은 경제성 평가는 의미가 없게 될 것이다. 초임계 유체 세정 기술은 초기 개발비만 투자된다면 유기용매 사용비와 공정 단순화로 인한 경비절감이 충분히 가능하다. 실제, 외국에서 평가된 이산화탄소 세정 공정의 경제성 예를 보면 다음과 같다.

- ◆ 미국 Texas Instruments 사는 TCE를 대체하기 위한 벤치규모의 이산화탄소 세정 장치를 이용하여 조업 비용을 확인하였다. 초기 장치비용은 \$75,000-100,000이었다. 후자로 전환되기 위해서는 약 10년이 소요되는 것으로 해석되었으며, 10년 기간의 적자는 초기 설비비로 인해 발생되었다. 따라서 초기 설비가 이루어진 이후로부터 연간 조업비는 경제성이 있는 것으로 평가하였다.
- ◆ 미국 AT&T 사는 노즐을 이용한 고속 세정 공정을 검토한바 있다. 이 공정은 초기 장치비가 비교적 저렴한 것이 장점이며 습식 세정과 비교할 때 초기 드라이 아이스 생성 장치만 고안된다면 약 4년내에 장치비가 회수될 것으로 평가되었고, 초기 설비가 이루어진 후에는 단순히 이산화탄소의 소비만이 주 조업비로 사용되어 경제성이 있는 것으로 확인되었다.
- ◆ 미국 LANL 연구소에서는 60리터 규모의 반응기를 갖는 세정 장치에 대한 전기비용을 측정하였다. 조업은 30-50℃였으며, 1500-3500 psi의 압력조건에서 이루어졌다. 전기세는 10 cent/KWh를 기준으로 하여 \$0.9-2.8/h으로 산출되었다. 즉, 연간 2080시간 조업시 \$1872-5824/년이었다. 이 비용은 장치비와 인건비를 고려할 때 상대적으로 중요하지 않은 것으로 평가되

었다.

아직 국내에서는 엔지니어링 기술 부족과 국산화 장비 부족으로 인해 경제성에 있어 좋은 평가를 받지 못하고 있다. 그러나, 기업 주도하에 국내 기술력을 쌓는다면 충분히 국산화가 가능한 기술임에는 틀림없다.

## 5. 맺 음

본 논문에서는 초임계 유체 중에서 가장 많이 사용되고 있는 이산화탄소에 대한 밀도 가변 물성을 통해서 이산화탄소가 미래의 세정 용매로서 사용 가능한지를 검토하였다. 또한, 이러한 특성이 세정에서 어떻게 활용되는지 기본 개념을 살펴보고, 기존의 세정 용매와 세정 대체 가능성을 간략히 소개하였다. 그리고, 정밀 부품 및 기계 분야 등에서 발생하는 수종의 유기물에 대한 세정 정도를 실험 예로서 제시하였고, 웨이퍼와 반도체 등의 고부가 산업에서 적용 가능성을 예로 제시하였다.

초임계 유체를 이용한 세정 공정을 수행하기 위해서 고려해야 할 사항을 있는데, 우선 피 세정물(웨이퍼, 반도체 등)의 구조 특성 및 상태를 파악해야 하며, 오염물 또는 오염 입자의 크기와 물리 화학적 특성을 고려해야 한다. 그리고, 세정 온도와 압력을 적절히 조절해야 함은 물론이고 가장 적합한 초임계 용매와 세정보조제의 선택도 요구되는 사항이다. 현재 국내 기술 수준에서 초임계 유체를 이용하여 추출, 소재 및 환경분야에서 많은 응용 경험이 있어 정부와 기업에서 투자와 분위기를 조성한다면 충분히 상용화를 위한 연구를 진행할 수 있을 것이다. 오랜 전통을 갖고 있는 선진 외국과 우리나라의 경우 기초엔지니어링에 대한 기술 격차가 심한 게 사실이다. 그러나, 초임계 유체 매질을 사용하는 기술의 역사는 불과 20여 년밖에 되지 않아 국내의 경우 연구 여파에 따라, 선진외국과의 기술 격차를 줄이거나 기술 우위를 점할 수 있는 신기술 분야이다. 따라서, 산학협동을 통해서 이 분야에 대한 실질적인 연구가 재고되어야 할 시기에 있는 것으로 평가된다.

## 참고 문헌

1. 배재흠, 신민철: *Clean Technology*, 5(2), 1 (1999)
2. 정승남, 안상훈, 유기풍, 노민정, 한주희, 한승호: *HWAHAK KONGHAK*, 36(1), 92 (1998)
3. Ahn, S. H., Joung, S. N., Yoo, K.-P., Noh, M. J., Han, J. H., Han, S. H.: *KJChE*, 15(4), 390 (1998)
4. 정승남, 김선희, 전성호, 최은현, 유기풍: "초임계 유체 추출법에 의한 회토류 원소분리", 한국원자력연구소 군분리 공정 기술개발 최종보고서 KAERI/CM-205/97 (1998. 4.)
5. Joung, S. N., Kim, S. Y., Yoo, K.-P. and Bae, S. Y.: *Proceedings of the Second China-Korea Conference on Separation Science and Technology*, August 24-27, Qingdao, China, 37 (1998)
6. Joung, S. N., and Yoo, K.-P.: *J. Chem. Eng. Data*, 43, 9 (1998)
7. Choi, E. S., Noh, M. J. and Yoo, K.-P.: *J. Chem. Eng. Data*, 43, 6 (1998)
8. 김선영, 이진홍, 배성렬, 유기풍: *HWAHAK KONGHAK*, 36(2), 293 (1998)
9. You, S.-S., Lee, C. S., Yoo, S. J. and Yoo K.-P.: *J. Supercrit. Fluids*, 6, 69 (1993)
10. You, S.-S., Lee, C. S. and Yoo, K.-P.: *J. Supercrit. Fluids*, 7, 251 (1994)
11. Noh, M. J., Choi, E. S., Kim, S. H., Yoo, K.-P., Choi, Y. H., Chin, Y. W. and Kim, J.: *KJChE*, 15(1), 78 (1998)
12. 유기풍, 노민정, 정승남, 최기혁, 한주희, 장길상: *화학공업과 기술*, 14(3), 263 (1996)
13. 유기풍, 노민정, 정승남, 최기혁, 한주희, 장길상: *화학공업과 기술*, 14(4), 319 (1996)
14. 한승호, 한주희, 노민정, 유기풍: *화학공업과 기술*, 15(6), 538 (1997)
15. 노민정, 유기풍: *화학공업과 기술*, 10(2), 25 (1992)
16. News Release, <http://www.att.com/press/0394/940328.cha.html>, March 28 (1994)
17. Environ-Clean Technology, Inc. Home Page, <http://environ-clean.com>
18. Painter Design & Engineering, Inc. Home Page, <http://www.painterdesign.com>
19. DePalma Manufacturing Services Inc. Home Page, <http://depalmamfg.com>
20. Los Alamos National Laboratory Home page, <http://scrub.lanl.gov>
21. PERRUT, M.: *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, April 8-12, Atlanta, Georgia, USA, 2 (2000)
22. Dahmen, N., Schon, J., and Dinjus, E., *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, April 8-12, Atlanta, Georgia, USA, 55 (2000)
23. Tatsuya, M., Bernard M. K., Richard, L. S. Jr., Hiroshi, I. and Kunio, A.: *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*, April 8-12, Atlanta, Georgia, USA, 56 (2000)
24. World Semiconductor Trade Statistics, "WSTS Semiconductor Market Forecast Release(10/26/1998)", <http://www.wsts.org/html/pressrelease.html>
25. Spall, W. D.: *International Journal of Environmentally Conscious Design & Manufacturing*, 2(1), 81 (1993)
26. American National Standards Institute. ANSI/IPC-Ch-65, 7.2.3, 47 (1990)
27. McHardy, J. and Sawan, S.: *Supercritical Fluid Cleaning*, Noyes Publications, NJ, p. 162-194 (1998)
28. Archibald, L. C. and Lloyd, D.: *Particles on surfaces*, Vol.3, Ed., K. L. Mittal, Plenum Press, NY (1988)
29. Musselman, R. P. and Yarbrough, T. W.: *J. Environmental Sci.*, JANUARY/FEBRUARY, 51 (1987)
30. Bhattacharya, S. and Mittal, K. L.: *Surface Technology*, 7, 413 (1978)
31. Zimon, A.: *Adhesion of Dust and Powder*, Plenum Press, NY, p.252 (1966)
32. Gallagher-Wetmore, P. M., Wallraff, G. M. and Allen, R. D.: *Advances in Resist Technology*

- and Processing XII (SPIE, Bellingham, WA) p. 694-708 (1995)
33. Ober, C. K., Gabor, A. H., Gallagher-Wetmore, P. and Allen, R. D.: Adv. Mater. 9, 1039 (1997)
34. Allen, R. D. and Wallraff, G. M.: US Patent No. 5,665,527 (1997)
35. Ziger, D. H., Wolf, T. M. and Taylor, G. N.: AIChE J., 33, 1585 (1987)
36. Bakker, G. L. and Hess, D. W.: J. Electrochem. Soc., 145, 284 (1998)