

한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 32 No. 2, Apr. 1999
<연구논문>

Methylene Chloride의 대체세정제 적용 사례 연구

배재홍, 신민철, 이통영*, 조기수**

수원대학교 화학공학과, *삼성전기, **삼성지구환경연구소

Field Application of an Alternative Cleaning Agent to Methylene Chloride

J. H. Bae and M. C. Shin,
T. Y. Lee*, K. S. Cho**

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

*SamSung Electro-Mechanics Co., Ltd., 314, Meatan-3 Dong, Paldal-Ku,
Suwon, Kyungki-Do, Korea, 442-743

**SamSung Global Environment Research Center,
9th FL., Glass Tower, 946-1 Deachi-Dong,
Kangnam-Ku, Seoul, Korea 135-280

Abstract

A study for replacing methylene chloride for an alternative cleaning agent which can be utilized for cleaning aluminium parts of hard disk drives was carried out at Suwon factory of Samsung Electro-mechanics Co. Ltd.

As a result, quite a good cleaning agent was selected through data collection of alternative cleaning agents, their analysis of environment effects and safty factors and testing of their cleaning power. As compared with methylene chloride, the selected cleaning agent has better cleaning power. It is also more environmental-friendly, less toxic and more economical. And the operating cost reduction due to adoption of this alternative cleaning agent in Samsung Electro-mechanics Co. Ltd. was more than ₩146,000,000 annually without any capital instrument in addition to improvement of environmental and safty conditions in the plant.

1. 서 론

전기·전자, 기계·금속 산업체에서는 부품 가공 중에 흔히 가공유, 금속칩 등 이물질이 부착된다.

이러한 이물질이 부착되어 있는 부품 표면을 세척하기 위한 세정제로 최근까지 CFC-113과 TCA (1,1,1-trichloroethane)를 주로 사용하였다. 이들 세정제는 기름의 용해력 및 침투성이 뛰어나고 건

조성도 좋으며 불연성이면서도 비교적 독성이 적어 세정제로서 많은 장점을 가지고 있지만 오존층 파괴물질로 판명되어 몬트리올 의정서에 의거 선진국에서는 '95년 연말부터 생산 및 사용이 금지되었고 개발도상국에서도 일정 유예기간을 두어 사용이 규제될 예정이다. 따라서 많은 국가에서는 이들 세정제를 대체하기 위한 세정제의 개발에 노력하여 현재 HCFC계열의 세정제를 개발 중에 있거나 이를 상용화시켜 대체세정제로 사용 중에 있다. 그러나 HCFC계열의 세정제는 비교적 가격이고 가이고 CFC보다는 적지만 오존층파괴물질이라 이들 세정제도 2020년까지는 사용이 규제될 예정이다. 그리고 TCE(trichloroethylene), MC(methylene chloride) 같은 세정제는 세정력이 비교적 우수하고 불연성이며, 오존층파괴지수가 작아 전 세계적으로 CFC대체 세정제로 현재 많이 사용되고 있지만 독성이 크고 작업장 배출허용농도

(TWA)가 매우 낮으며, 발암가능성이 있어 엄격한 작업환경 관리가 요구되는 유해세정제이다.

따라서 본 연구에서는 국내 삼성전기(주)가 Hard Disk Drive(HDD)용 소형알루미늄 부품(Hub)을 생산시 이를 세정하는데 사용하는 MC를 대체하기 위한 연구를 수행하였다. 이를 위하여 배 등¹⁾이 제시한 방법에 따라 세정력이 MC와 같거나 그 이상이며 MC보다 환경친화적이며 경제성도 갖춘 세정제를 문현조사, 시장조사, 세정제의 물성 및 세정력 시험을 통해서 MC 대체세정제를 찾고자 하였다.

2. MC세정시스템의 현황 분석

Fig. 1은 대체세정제 사용 이전의 MC 세정시스템을 보여주고 있고 Table 1은 이 시스템의 운전 조건을 보여주고 있다. MC 세정시스템은 침지세

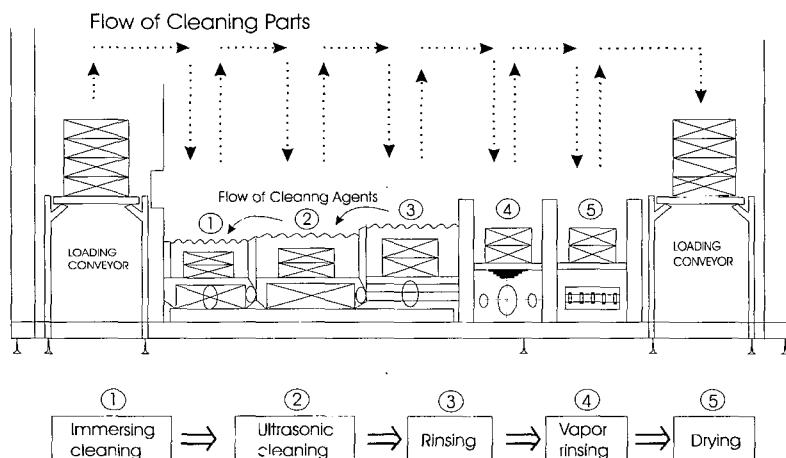


Fig. 1. MC Cleaning System

Table 1. Operating Conditions of MC Cleaning System

No. of step	①	②	③	④	⑤
Process	Immersion cleaning	Ultrasonic cleaning	Rinsing	Vapor rinsing	Drying
Condition, °C	38	38	27	50	50
Capacity, ℓ	70	75	90	48	60
Purpose	Oil 및 이물의 1차세정	2차 초음파세정	헹굼세정	증기세정	제품건조

정조, 초음파세정조, 침지휑굼조, 증기휑굼조, 건조조로 구성되어 있다. 그리고 MC 세정시스템에서 오염된 MC를 월류(overflow) 시켜 중류기로 보내어 재생시켜 침지휑굼조로 보내어 재사용하고 잔류 중류액은 주 단위로 제거되어 순실 양만큼 MC를 보충하도록 설계되어 있다. 또한 세정시스템에 설치된 냉각 배관부에 응축되어 발생할 수 있는 수분은 세정과정중에 포함되어 괴세정물에 부식과 같은 표면손상을 끼칠 수 있어 제거해야 한다. 따라서 이러한 수분을 제거할 수 있도록 수분분리조가 침지휑굼조에 연결 설치되어 있다. 이 수분분리조에서는 MC와의 비중차이에 의하여 수분이 분리 제거되고 MC는 휘旮굼조로 재 순환되도록 설계되어 있다. 현 MC 세정시스템의 운전에 의해 발생하는 월 수분양은 약 40ℓ였다. 이 MC 세정시스템은 1993년 설치하여 작업 시간이 24시간/일, 25일/월로 연속적으로 사용하고 있었다.

삼성전기(주)에서는 HDD의 알루미늄부품(Hub)을 제작하는 과정에서 가공 중에 부착된 오염물질을 MC세정제를 이용하여 세정하였는 바 이의 현황과 문제점을 Table 2에 요약 정리하였다. MC 세정시스템은 운전에 따라 Table 2에서 보는 바와 같이 폐 MC용액 및 폐 MC가스가 발생하였다. 폐 MC용액은 위탁 처리하였으며 작업장에 배출되는 폐 MC가스는 활성탄 흡착탑(1.3m×1.3m×1.5m, 250kg)에 의거 70%는 흡착 제거한 후 대기 중으로 배출시키고 있었으며 흡착제인 입상 활성탄(4~8mesh)은 6개월 주기로 교체하였다. MC세정제는 세정력은 비교적 우수하나 앞에서 언급한 폐액, 폐가스 발생에 의한 환경문제뿐만 아니라 유해성 때문에 사용상의 여러 가지 문제점을 안고 있다.

MC는 우리나라 산업안전보건법 및 그 시행령(노동부고시 제 91-21호, 1991년 3월 30일)에 규정되어 있는 제1종의 유기용제이고 발암성추정 물질이며 허용농도(TWA)가 50ppm인 마취성이 있는 유해물질로 사용 중에 작업자의 건강에 위해

Table 2. Operational Status of MC Cleaning System and Its Environmental Problems

Items		Names	Amount of Use or Production
Cleaning system	Cleaning agents	Methylene Chloride	5,000 kg/month
	Cleaning parts	Al parts (HDD hub)	400,000 EA/month
	Soils	Non-aqueous Cutting oil (mineral oil : 93%, fat oil : 5%)	
Environmental Problems		1) Environmental loads Waste MC liquid : 2,254kg/month Waste MC gas : 1,261kg/month 2) Installation and operation of air control facility : generation of waste activated carbon 3) VOC regulation	

를 끼칠 수 있는 물질이다. 또한 MC는 대기환경 보전법 시행령 제39조 제1항의 규정에 의한 휘발성유기화학물질(VOC)의 규제 제품 및 물질로 고시(환경부고시 제 1998-41호, 1998년 5월 1일)되어 있다. 따라서 삼성전기(주)는 MC세정제가 세정성은 양호한 편이지만 환경 및 안전성에 문제가 있어 MC보다 환경친화적이고 안전하며 경제적인 대체세정제를 모색하기에 이르렀다. 대체세정제로서는 세정력이 MC만큼 우수하고 저독성으로 환경안전성면에서 규제 대상이 안되는 물질이고 제품의 자동생산라인과 연계된 세정시스템에 사용되어야 함으로 건조를 포함한 전체 세정을 400초 안에 마칠 수 있는 경제적인 세정시스템이어야 할 것이다.

3. 대체 세정제의 선정

CFC-113, TCA, TCE, MC등과 같은 오존층 파괴물질이나 유해성 물질의 대체세정제로 수계/준

수계 세정제, 탄화수소/알코올계, 불화탄소계, 할로겐계와 같은 것이 있다. 이들 대체세정제에 관한 조사연구는 많은 연구자에 의해 수행되었다²⁻¹⁵⁾. 세정제 및 세정시스템의 선정은 Fig. 2에서 보여주는 바와 같이 피세정물의 재질, 크기 및 형상, 오염물 종류 및 양, 세정 표면청정도, 세정 처리량과 경제성, 그리고 안전성, 위생성 및 환경요건에 좌우된다.

수계세정제는 순수, 수돗물과 같이 물만으로 이루어졌거나 이를 주성분으로 하고 여기에 산, 알칼리, 계면활성제를 소량 첨가된 세정제이다. 수계세정제는 일반적으로 친수성 오염물질인 무기 물질이나 극성 오염물질의 세정에 적합하며 화재가능성이나 인체의 위해성이 매우 작거나 전혀 없어 타 세정제에 비해 보다 환경친화적이라 할 수 있다. 그러나 실리콘유나 비수용성 플렉스 오염물 세정은 어렵고 피세정물의 종류에 따라 부식대책이 필요하며 건조가 느려 세정공정시간이 긴 단점이 있다. 또한 공업용수를 직접 사용하기 곤란한 정밀세정인

경우 물의 정제 공급시설이 필요하고 경우에 따라 폐수처리시설의 추가 설치가 요구된다.

준수계 세정제는 세정시 물을 상당량 혼합하여 사용하는 NMP나 글리콜에테르계와 물의 첨가 없이 직접 세정에 이용하고 훈금과정에서 물을 사용하는 탄화수소, 터펜, 실리콘계로 나누어진다. 준수계 세정제 중 전자는 비록 가격이 고가이지만 수계 세정제의 여러 장점을 모두 갖고 있으며 플렉스, 악스, 그리스 등에 대해 높은 세정력을 갖는다. 후자는 세정력이 우수하고 세정과정중에 물없이 사용함으로 세정제의 분리 정제 및 재사용이 용이하고 장기간 사용이 가능하지만 세정제가 고가이고 화재예방을 위한 소방설비가 필요하다. 그리고 준수계 세정제는 수계 세정제와 마찬가지로 물을 세정 또는 훈금과정에서 사용함으로 방청대책 및 폐수처리대책이 필요하다.

알코올계 세정제로는 ethanol, IPA 등이 있으며 독성이 작고 높은 극성과 용해력을 가져 세정성이 비교적 우수하며 비금속 물질과도 재질호환성이 양호하다. 특히 IPA는 우수한 용해력 때문에 모든 표준 이온 청정도(Cleanliness) 시험에서 추출용매로 사용한다. 그러나 알코올은 비점이 낮아 휘발성이 좋고 건조성이 양호하지만 증발손실이 많고 인화점이 낮아 가연성이 높다. 또한 기름에 대한 세정이 약하고 흡습성이 있어 부식발생의 염려가 있다.

탄화수소계 세정제는 광유나 캐로센과 같은 석유계 물질로 독성이 작고 저가이며 그리스, 타르, 악스 등의 오염물질에 대해 세정성이 우수하다. 또한 금속에 대한 재질호환성이 양호하고 종류에 의한 재생이 가능하다. 그러나 비등점이 비교적 높아 증류손실은 적지만 건조시간이 비교적 길다. 또한 폭발성이 있어 증기 탈지가 불가능하며 소방법의 규제를 받는다.

할로겐 세정제로 HCFC계는 기존의 CFC세정제의 모든 장점을 가지고 있다. 이러한 할로겐계 세정제는 세정력이 우수하고 금속이나 비금속의 재

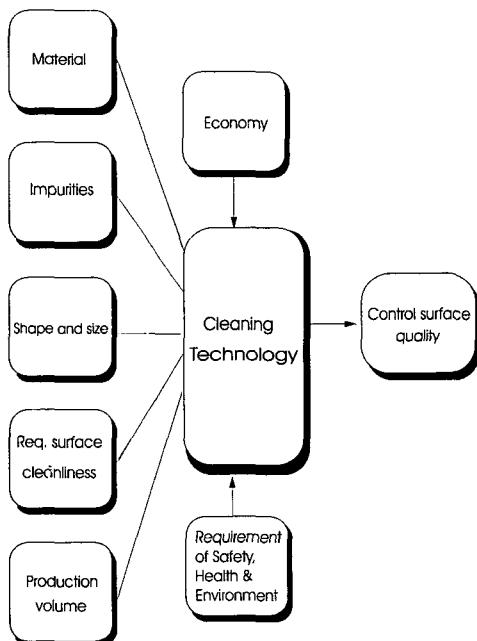


Fig. 2. Determination of Cleaning Technology

질호환성이 우수할 뿐만 아니라 건조가 용이하여 에너지 소모가 적고 기존의 증기탈지 세정장치를 사용할 수 있다. 그러나, 오존파괴물질로 과도기적으로 사용하는 세정제이고 가격이 고가인 단점이 있다. 이러한 할로겐제 세정제 중 몬트리올 의정서에서 규제를 받지 않는 TCE, MC 등이 있는데 이들 세정제는 침투성이 양호하여 세정력이 우수하고 불연성이라 증기탈지가 가능하다. 또한 비교적 운전비가 적게 들고 오존파괴지수가 극히 작다. 그러나 이들 세정제는 유해물질로 분류되어 수질오염 방지법, 대기환경보전법, 산업안전보건법 등에 규제를 받는 물질이다.

Table 3에 이들 대체세정제의 장단점을 비교하였다. 이들 세정제를 비교할 때 가장 환경친화적이고 안전성이 있는 세정제는 수계/준수계 세정제

로 볼 수 있다. 비록 폐수처리가 필요할 수는 있지만 여기에 재활용 공정을 도입한다면 무오염 배출(Zero discharge)도 실현 가능하다.

그러나 삼성전기(주)의 세정시스템은 비수계 절삭유와 같은 오염물질을 짧은 시간(400초) 안에 정밀세정을 요구하고 있어 수계/준수계 세정제를 도입하기 위해선 기존 세정시스템을 활용할 수 없고 건조시설, 폐수처리 시설을 포함한 추가적인 보조시설을 필요로 하여 상당한 투자비와 시간이 요구된다. 따라서 기존의 MC 세정시스템을 활용하기 위해서는 탄화수소계 및 알콜계 또는 HCFC계 세정제나 염소계 세정제 뿐인 것으로 판단된다.

Table 4에 MC와 세정제 공급업체에서 대체세정제로 추천하는 비수계 세정제의 물성을 MC와

Table 3. Characteristics of Alternative Cleaning Agents

세정제	특 성	유의점
수계	<ul style="list-style-type: none"> · 친수성·극성 오염물 세정가능 · 화재나 인체 위험성 작거나 전혀 없음 · 세정후 친수성 표면 형성 · 세정제 가격이 저렴 	<ul style="list-style-type: none"> · 실리콘유, 비수용성 플러스 세정 콘란 · 금속의 방청대책 필요 · 세정시간(건조시간)이 길 · 공급수의 경제 공정 및 폐수처리시설 필요
준수계	<ul style="list-style-type: none"> · 폴리스, 왁스, 그리스 등에 우수한 세정력 · 세정제 재활용이 비교적 용이 (장기간 사용 가능) · 독성이 작음 	<ul style="list-style-type: none"> · 금속의 방청대책 필요 · 일부 세정제의 인화성 · 폐수처리 대책 필요 · 세정제 가격이 비교적 고가
알콜계	<ul style="list-style-type: none"> · 광범위한 오염물에 세정력 양호 · 금속에 대한 재질호환성 우수 · 건조성 양호 · 독성이 비교적 작음 	<ul style="list-style-type: none"> · 인화성이 있어 방화, 방독설비 필요 · 소방법에 의한 규제 · 중발손실 큼 · 분무세정 불가능
탄화수소계	<ul style="list-style-type: none"> · 금속부품의 탈지세정에 많이 이용 · 그리스, 타르, 왁스 등에 우수한 세정력 · 종류 손실 적고 종류에 의한 재생가능 · 독성이 작음 	<ul style="list-style-type: none"> · 인화성이 있어 방화, 방폭 설비 필요 · 소방법에 의한 규제 · 건조시간이 비교적 길 · 증기세정 불가능
H C F C 계	<ul style="list-style-type: none"> · 세정력 우수 · 재질호환성 양호 · 건조 용이 · 에너지소모 적음 	<ul style="list-style-type: none"> · 오존파괴물질로 과도기적 사용 · 가격이 고가
염소계	<ul style="list-style-type: none"> · 세정력 우수 · 불연성 · 증기탈지 가능 · 오존 파괴지수 극히 적음 	<ul style="list-style-type: none"> · 많은 경우 유해물질로 지정됨 · 환경법, 산업안전법 등의 규제

Table 4. Composition of MC and Alternative Non-aqueous Cleaning Agents

세정제 특성	MC	Cleaner B1	Cleaner C	Cleaner D	Cleaner E
공급업체	A社	B社	C社	D社	E社
주성분 CAS No.	CH ₂ Cl ₂ 75-09-2	C ₆ H ₆ Cl ₂ 26638-19-7	CH ₃ CCl ₂ F	탄화수소	탄화수소 + 알코올 64742-48-9, 1569-01-3
밀도, 25°C (g/cm ³)	1.3244	1.15(20°C)	1.259(15°C)	0.82	0.82
표면장력 (dyne/cm)	28.12(20°C)	34.95(20°C)	21.8(25°C)	-	-
비점 (°C)	40.8	45~68	32	209~235	151
증발점열/ 증발속도	78.7cal/g	56cal/g	52.8cal/g	-	0.22 S(Butyl Acetate=1)
증기압 (mmHg)	348.9(20°C)	40(19.4°C)	502(20°C)	0.1(25°C)	5(25°C)
점도(cP)	0.425(25°C)	0.895	0.43	-	1.940
인화점(°C)	없음	없음	없음	86	44
KB값	136	120	58	-	-
물의 용해도	0.17%(25°C)	-	0.066g/100g물	1ppm 이하	7%(25°C)
Odor	Chloroform odor	알콜 냄새	약한 에테르향	석유 냄새	알콜 냄새
가연성 범위	불연성	불연성	불연성	가연성	가연성
허용범위(TWA)	50ppm	470ppm	PAFT-II	670ppm 이상	300ppm
발암성	있음(그룹B2)	없음	없음	-	없음
변이원성	음성	음성	음성	음성	-
ODP	0.007	0	0.07~0.11	0	0
가격(원)	2,250원/kg	1,800원/kg	4000~5000원/kg	1,500kg/drum	4,000원/kg
기타	·마취성 있음 ·산업 안전 제1종 유기용제	·화재 안전성 정보(NFPA) 보건=1 반응성=0 가연성=1	·유해 화학물질 관리법 미규정 ·소방법 규제 없음 ·ODP, GWP 있음	·소방법 저촉 ·폭발 방지시설 필요	·소방법 저촉 ·폭발 방지시설 필요

비교하여 보여주고 있다. 이들 세정제 중 B회사에서 생산하는 Cleaner B1은 오존파괴성이 없고 MC보다 저독성이며 표면장력이 비교적 적어 세정

성이 기대되는 세정제로 추정되었다. 또한 이 세정제는 MC와 물성이 유사하여 기존 세정시스템을 활용할 수 있어 초기 투자비가 전혀 없이 단순히

세정제만 교체하고 운전조건만 변경시키면 당장 사용이 가능한 것으로 평가되었다. Table 4의 Cleaner C는 근래에 CFC 대체세정제로 개발된 HCFC계열의 세정제로 세정성이 CFC-113이나 TCA와 같이 우수하고 기존의 MC 세정시스템을 사용할 수 있으며 난연성이고 발암성과 변이원성이 없다. 그러나 여전히 오존파괴지수가 높아 CFC 대체세정제로 한시적으로 사용이 허용되는 세정제이다. 따라서 단순히 세정제만을 교체하여 기존의 MC 세정시스템을 사용가능한 세정제는 B사의 염소계 세정제인 Cleaner B1과 C사의 HCFC계열의 Cleaner C이다. 그러나 HCFC계열의 세정제는 고가이고 국제적인 규약에 의거하여 한시적으로 사용 가능하므로 사업장에서 채택을 꺼리고 있어 B사의 Cleaner B1만을 선정하여 이의 세정성, 환경/안전성, 경제성을 MC, TCE와 비교 검토하였다. 그리고 Table 4의 cleaner D, E 같은 탄화수소계 및 알콜계 세정제는 인화성이 있어 화재 예방시설이 추가

로 필요하다. 특히, 탄화수소계 세정제는 비등점이 높아 건조시설이 필요하고 폭발 가능성성이 높아 소방시설이 추가로 요구되는 문제가 있어 본 연구에서는 MC대체가능성의 추가적인 검토를 배제하였다.

4. 세정제 Cleaner B1의 MC 대체 가능성 평가

4. 1. Cleaner B1의 구성성분 및 유해성, 환경/안전성 검토

B 회사에서 공급하는 세정제 Cleaner B1은 60~70%를 구성하고 있는 dichloropropane (DCP)이 주성분이고 colloidal silica와 coconut diethanol amine 그리고 안정제로 구성되어 있다. Table 5는 세정제 Cleaner B1 생산업체인 B사에서 제공한 Cleaner B1에 대한 구성성분의 물성을 보여주고 있다. Table 5에서 보듯이 세정제 Cleaner

Table 5. Physiochemical Properties of Individual Components in Cleaner B1

Composition Items	Mixture of DCPdimer	Colloidal silica	Coconut diethanol amine	Dimethyl ether
CAS NO.	26638-19-7	112926-00-8 200-338-0	61-791-31-9	115-10-6
주성 구성성분	$C_3H_4Cl_2$	<ul style="list-style-type: none"> ·amorphous ·synthetic ·silica gel ·$CH_3CHOHCH_2OH$ 	coconut diethanol amine	$(CH_3)_2O$
비등점, °C	70 - 120	100	170	-24°C
비중 (물=1)	1.1이상	1.3	0.874	0.661
물에의 용해도, %	-	100	불용성	7.6
발화점, °C	-	없음	-	350
인화점, °C	-5	없음	-	41
가연성 범위, %	-	없음	없음	3.4~2.7
NFPA 등급 (보건, 화재, 반응성)	1, 3, 0	1, 0, 0	2, 0, 0	2, 4, 1
혼합금지 물질	산, 염기, 산화제		가연성물질, 산화제	가연성물질, 산화제
주의 사항	점화원을 피할것		점화원을 피할것	점화원을 피할것

B1의 구성성분들은 인화성이 있는 것으로 추정되었지만 측정결과 이러한 문제는 없는 것으로 확인되었다. 이것은 Cleaner B1에 첨가된 안정제에 의하여 세정제가 난연성을 띠는 것으로 판단된다. Cleaner B1의 구성성분중 Dimethyl ether(DME)은 상온에서 기체이므로 실제 구성성분 중에 약간 용해되어 있을 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Cleaner B1의 FT-IR Spectrum을 보여주고 있으며 이때 FT-IR의 분석조건은 Table 6과 같다.

이 spectrum에서 Cleaner B1의 주성분인 DCP는 파동수(wavenumber)가 $2860\text{-}2990\text{cm}^{-1}$ 범위에 C-H기(stretching vibration)를, 그리고 750cm^{-1} 과 1250cm^{-1} 근처에 C-Cl기를 갖는다. 그리고 3300cm^{-1} 근방의 O-H기를 보여주는 것은 Cleaner B1의 구성성분인 colloidal silica가 알콜성분을 포함하고 있고 첨가제인 coconut diethanol amine이 O-H기를 가지고 있기 때문인 것으로 추정된다. 그리고 790cm^{-1} 근처 낮은 peak는 N-H기를 보여주는 것으로 coconut diethanol amine을 소량 함유한 것으로 판단된다. 또한 GC에 의하여 Cleaner B1의 성분을 분석하였고 이 때의 GC의 분석조건은 Table 7과 같다.

Table 6. Operating Condition of FT-IR

Items		Analytical Conditions
FT-IR Model	Bomen B-100	
Cell type	Material	KBr
Scan Speed		11 Scans/min
Resolution		22

Table 7. Operating Conditions of GC

분석기기	도남 DS 6200	검출기 종류	FID
Column 형태	Capillary DB-1, 30m \times 0.53mm, 5 μm (J & W Scientific 제품)		
오븐 운전 조건	70°C-1mm, 10°C/min, 120°C-30min		
주입부 온도	200°C	검출기 온도	250°C
Carrier gas	N ₂	Gas flow rate	1.22ml/min
Split ratio	1 : 33	시료 주입량	0.5 μl
회석용매	Methanol	시료 회석비	1:1

Table 8은 Table 7의 분석조건에 따라 GC에 의하여 측정한 Cleaner B1의 구성성분들의 체류시간(Residence time) 및 이의 면적분률이고 Table 9는 비교대상이 되는 단일성분 물질의 체류시간을 나타낸 표이다. Table 8에서 보는 바와 같이 Cleaner B1의 면적분율이 가장 큰 Peak 12

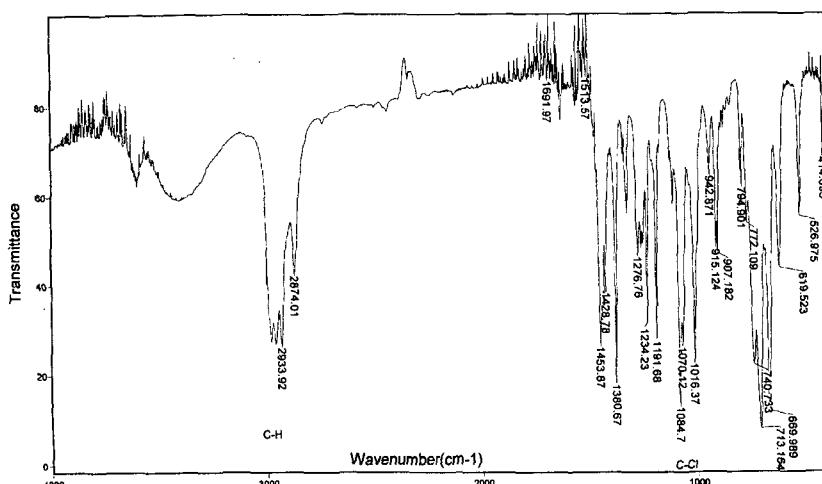


Fig. 3. FT-IR Spectrum of Cleaner B1

Table 8. Residence Time and Area Fraction of Individual Components in Cleaner B1

Cleaner B1 구성 성분 Peak 번호	체류시간(min)	Peak 면적 분율(%)
1	6.255	1.273
2	8.556	1.279
3	9.089	0.067
4	10.631	0.428
5	10.831	0.164
6	12.163	0.196
7	12.856	0.116
8	13.276	27.518
9	13.840	2.964
10	14.279	0.096
11	15.046	0.001
12	16.030	64.662
13	16.407	0.0598
14	18.636	1.172
15	20.206	0.0018
계		100%

Table 9. GC Residence Time of Several Chemical Agents

단일 성분명	체류시간(min)	단일 성분명	체류시간(min)
Methanol	6.24	MC	9.26±0.06 (95%신뢰구간)
Chloroform	7.22	CCl4	14.50±0.08 (95%신뢰구간)
IPA	7.77	1,2-DCP	16.01

(면적분율 65%)는 주성분인 1,2-DCP이고 그밖에 다른 첨가제가 많이 함유되어 있는 것으로 판단된다. Table 9의 몇몇 화학물질의 체류시간과 Cleaner B1의 구성성분의 체류시간을 비교할 때 독성 때문에 현재 세정제로 거의 사용하지 않지만 세정력이 우수하여 흔히 세정제공급업체에서 세정제중에 첨가가 의심되는 유해성 세정제인 chloroform, CCl₄는 포함되지 않은 것으로 확인되었다. 마찬가지 이유로 methanol이나 isopropyl alcohol

(IPA) 같은 알콜도 함유되어 있지 않은 것으로 판단된다.

Table 10은 세정제 (Cleaner B1)의 주요성분인 DCP의 네가지 이성질체 및 이들의 혼합물 (DCP), 비교 대상이 되는 TCE와 MC를 비교한 표이다¹⁶⁻¹⁹⁾. Table 10에서 보듯이 Cleaner B1은 TCE의 비등점과 증기압이 유사하지만 MC보다 비등점이 훨씬 높고 증기압은 매우 낮아 세정제로 이용할 경우 증발손실은 매우 적을 것으로 평가되었다. 특히 MC는 대기환경보전법에 의거 VOC 규제 대상물질로 고시되어 있어 MC를 계속 사용할 경우 이의 대비시설이 추가로 소요되는 문제점이 있다. 그리고 Cleaner B1은 구성성분이 DCP와 coconut diethanol amine과 같이 인화성 물질을 함유하지만 안정제를 첨가함으로써 난연성을 나타내고 있어 화재위험성은 없다고 볼 수 있다. 세정제의 독성인 면에서 TCE, MC는 산업안전보건법에 규정되어 있는 유해물질이고 허용농도가 50ppm(TWA)이다. 이에 비하여 Cleaner B1은 유해물질로 규정되어 있지 않고 다만 이들 구성성분중 1,2-DCP와, 2,2-DCP가 미국 ACGIH에서 허용농도가 75ppm으로 규정되어 있는 물질이다. 하지만 Cleaner B1은 이들 성분을 다른 첨가제와 혼합하여 사용함으로 유해성이 TCE와 MC에 비하여 비교적 적은 것으로 판단된다. 더욱이 TCE는 배출수기준에 규제대상의 물질이다. 그리고 TCE와 MC는 작지만 오존파괴지수와 지구온난화 물질인 반면에 Cleaner B1은 배출수기준이라든가 오존파괴나 지구온난화 규제 대상물질이 아니다. 따라서 Cleaner B1은 유해성과 산업안전 측면에서 TCE와 MC보다 안전하고 환경측면에서도 보다 바람직한 세정제로 볼 수 있다.

4. 2 세정 성능시험

4. 2. 1 시험 방법

대체세정제 Cleaner B1에 대한 세정성능시험을 탈지 세정성능시험 및 현장적용으로 구분하여 실

Table 10. Comparision of TCE, MC, DCP and Cleaner B1

비교항목	TCE	MC	1,1-DCP	1,2-DCP	1,3-DCP	2,2-DCP	Cleaner B1
화학식	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	CH_2Cl_2	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	CHClCHClCH_3	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$	혼합 용제 (DCP주성분)
CAS NO.	79-01-6	75-09-2	78-99-9	78-87-5	142-28-9	594-20-7	
물	비등점 (1기압), °C	87.21.465	39.8	88	96	120	83.3-98.6
	비중(20°C)	1.465	1.326	1.1321	1.1560	1.1876	1.15(22°C)
	증기압, mmHg	57.8(20°C)	348.9(20°C)	-	50(25°C)	39.5	-
	점도(20°C), cP	0.58	0.425	-	-	-	0.869(22°C)
	표면장력(20°C) dyne/cm	26.4	28.12	-	-	-	34.95(22°C)
	비열, cal/g-deg	0.223(20°C)	0.276(20°C)	-	-	-	-
	증발열(비점) cal/g	57.2	78.7	-	-	-	56
성	용해도 (25°C)	0.11	1.98	0.60	0.26	-	불용
	물 용해도 (20°C)	0.033	0.170	-	-	-	-
	발화점, °C	410	640	-	557	-	-
	인화점(밀폐식) °C	없음	없음	21	16	21	-5
환경	TLV-TWA (8시간), ppm (ACGIH)	50	50	-	75	75	-
	TLV-STEL (15분), ppm (ACGIH)	100 200	-	-	110	110	-
안전성	가연성범위, % (25°C)	(8.0-10.5%)	(14-25%)	3.1%이상	3.4~14.5	-	-
	경구급성독성(취), LD ₅₀	5650mg/kg	1600mg/kg	6500mg/kg	1947mg/kg	-	-
	발암성 유무 (ACGIH)	발암가능성 (A5)	발암가능성 (A3)	-	발암가능성 (IRIS)	발암가능성 (IRIS)	-
	냄새	보통	강함	-	-	-	보통(알콜냄새)
환경	누출사고 보고기준량 (CERCLA)	-	45kg	-	-	-	450kg
	배출수기준 mg/l	0.3이하*	0.2이하**	없음	없음	없음	없음
경	오존파괴지수	0.005	0.007	없음	없음	없음	없음
	지구온난화지수	무시가능	0.002	없음	없음	없음	없음
	대기중 평균 체류시간, 년	0.02 년	0.6 년	7.1-9.5일 (반감기)	7.1-9.5일 (반감기)	1.7월 (반감기)	-
기타	NFPA등급(보건, 화재, 반응성)	2, 1, 0	2, 1, 1	2, 3, 0	2, 3, 0	1, 3, 0	1, 3, 0

* 침정지역 : 0.06mg/l

** : 일본환경청 정기준(국내기준 없음)

시하였다. 세정제의 세정성 시험방법은 여러 가지 있으며^{20)~22)} 세정을 필요로하는 산업체의 각 사업장에서는 자체의 세정목적에 맞는 방법을 채택하여 사용하고 있다. 본 연구에서는 Table 11에서 보는 바와 같은 세정성 평가방법을 도입하여 사용하였다. 육안검사는 세정후 시편을 육안으로 직접 검사하거나 현미경(×100) 또는 image analyzer(×100)를 이용하여 확대검사하여 시편 표면 오염물의 잔류여부를 평가하는 방법으로서 평가방법이 간편하고 용이하여 대부분의 사업장에서 사용하는 보편적인 시험방법이다. 그리고 세정성능의 정량적인 평가방법으로 세정후 세정표면의 비휘발성 잔류물질(non-volatile residue)의 측정방법이 있고 염소계 세정제를 사용하는 경우 세정과정중에 세정제의 분해가능성으로 인한 시편표면의 Cl⁻

잔류성을 측정하는 방법이 있다. 부품표면에 Cl⁻의 잔류량이 많은 경우 부식의 원인도 될 수 있어 Cl⁻를 함유하는 세정제를 사용할 때는 이의 검사가 필요하다.

세정후의 시편표면의 Si 함유 유무 검사는 보통 수계/준수계 세정제를 사용하는 경우에 많이 사용하는 방법으로써 이는 이들 세정제중에 Si가 함유된 벌더를 보통 많이 사용하고 있기 때문이다. 여기서는 오염물(질산유, 분진 등) 중에 Si가 함유되어 있을 가능성이 높아 세정후의 Si 잔류성 유무를 검사하였다. 시편표면에 Si가 존재하는 경우는 Si의 응집효과로 인하여 시편에 유기물오염 가능성이 높은 것으로 판정할 수 있다. 또한 세정후의 부식 가능성 시험은 세정후 시편의 저장 및 운송 과정 중 발생할 수 있어 이를 평가하기 위한 시험

Table 11. Methods of Cleaning Tests

측정 구분	분석 방법(실험조건)	사용기기	기기제조회사/모델명	분석 목적
NVR	○ 세정된 시료를 hexane을 이용하여 시료 표면의 잔류유분을 추출 제거시켜 헥산처리 전후의 시료 무게 측정	○ 정밀실험용 Balance(검출한계: 0.1mg)	○ Metter사 AJ180	○ 세정후 비휘발성 물질(NVR)의 시료 표면 잔류성분 검출
Cl ⁻	○ 세정된 시료를 초순수 40 ml 비이커에 주입시켜 교반시키면서 30분간 가열(100°C) 후 시료에서 유출된 Cl ⁻ 이온을 상온에서 측정	○ IC(Ion Chromatography)	○ 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 헥산에 추출된 Si 존재 여부 판단	○ FT-IR -KBr Cell 사용	○ Bomen B-100	○ 시료에 잔류한 Silicate의 응집 효과로 인한 유기물 오염 가능성 점검
부식 시험	○ 고온 다습 조건(65°C, 95%, 100hr)에서 부식여부를 판단	○ 항온항습조	○ Tabai사 PH-3FT	○ 세정후 저장 및 운송중 시료의 부식 가능성 점검
육안 검사	○ 육안으로 직접 시편을 검사하거나 현미경 또는 image analyzer 이용	○ Image Analyzer	○ Winners사 Image-Pro Plus	○ 세정후의 잔류물질 유무 점검

으로 고온다습한 가혹한 조건에 시편을 두어 부식여부를 판단하는 것이다.

4. 2. 2 시험 결과

(1) 텔지 세정성능 시험

이 시험에서 A1 재질로 이루어진 HDD부품에 대한 MC와 대체세정제의 텔지세정성을 시험하였으며 Table 12에 이들 세정성 시험에 대한 시험조건 및 결과를 요약하였고 이들 시험결과는 육안검사 및 잔류시험으로 세정성을 판단하였다. Fig. 4의 a)는 어느 시편의 절삭유가 묻어 있는 경우의 image analyzer로 100배 확대한 사진이고 b) 사진은 또 다른 시편을 Cleaner B1으로 세정 후의 100배 확대하여 본 사진이다. Fig. 4의 a) 사진은 세정전 시편위의 오염물이 있음을 여실히 보여주고 있고 b) 사진은 세정후에 오염물이 시편위에 존재하지 않음을 나타내고 있다.

Cleaner B1의 텔지시험결과를 육안검사로 측정한 결과 불량물이 없었고 피세정물의 잔류물질 농도도가 기준치 이하여서 MC세정제의 대체가능성을 확인하였고 현장조건에 맞는 세정성의 정밀분석시험에 대한 필요성이 제기되었다.

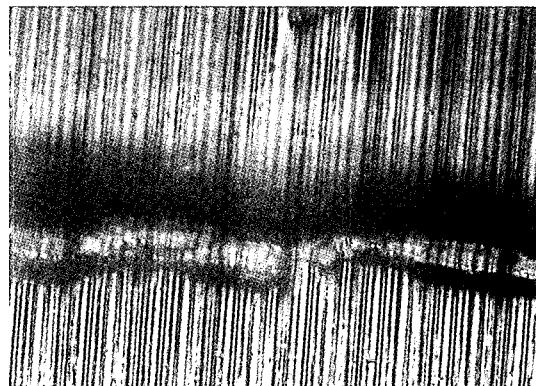
(2) 현장 적용 1차시험

대체세정제인 Cleaner B1을 현장 MC 세정시스

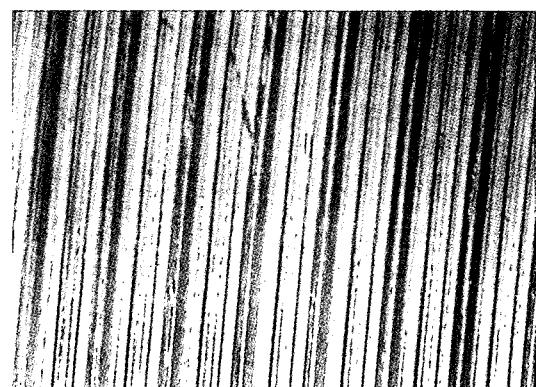
Table 12. Results of Pilot Plant Degreasing Test

구분	시험 조건	시험 결과												
MC세정	<ul style="list-style-type: none"> · 현 세정조건 (침지+초음파+헹굼+증기 탈지+건조 등 5조) 사용 · 총 세정시간 : 400초 · 작업량 : A1 부품 3상자(120개) 	<ul style="list-style-type: none"> · 육안 검사 : MC, Cleaner B1의 텔지세정성에 모두 불량 없었음 · 잔류물질 분석결과 												
Cleaner B1 세정	<ul style="list-style-type: none"> · 초음파세정 (상온) +증기탈지 (78°C) 등 2조 사용 · 총 세정시간 : 320초 · 작업불량 : A1 부품 3상자(120개) 	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>항목</th><th>현장기준</th><th>MC</th><th>Cleaner B1</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NVR* ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)</td><td>3.0</td><td>N.D.</td><td>0.24</td></tr> <tr> <td>Cl ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)</td><td>0.03</td><td>0.012</td><td>0.019</td></tr> </tbody> </table>	항목	현장기준	MC	Cleaner B1	NVR* ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	3.0	N.D.	0.24	Cl ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.03	0.012	0.019
항목	현장기준	MC	Cleaner B1											
NVR* ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	3.0	N.D.	0.24											
Cl ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	0.03	0.012	0.019											

* NVR : 피세정물 표면의 비휘발성 잔류물 (Non-Volatile Residue)



a) Surface image of a Test Article Before Cleaning



b) Surface image of a Test Article After Cleaning

Fig. 4. Surface Characterization of Test Article by Image Analyzer ($\times 100$)

템에 적용 가능성을 시험하였다. 시험조건은 기존의 MC 세정시스템에 세정제 Cleaner B1을 투입시켜 세정성을 시험하였다. 이를 위하여 1000개의 부품을 현장라인에 투입하여 작업하였으며 세정된 부품에 대하여 육안검사, 잔류검사, 부식시험을 수행하였다. 이때 피세정물 대상으로 AI부품(WIN) 이외에 stainless부품(TSB)도 사용하였다. Cleaner B1의 세정시험결과 육안검사에 의한 세정불량은 없었으며 세정후 피세정물의 잔류물질 분석과 부식시험결과는 Table 13에 요약하였다.

현장 적용시험 결과 세정력은 양호하였지만 세정과정중 악취가 발생하였고 세정제 Cleaner B1의 비등점이 불안정하였다. 이러한 문제점을 검토한 결과 비등점의 불안은 MC 세정시스템을 Cleaner B1으로 대체하는 과정에서 잔류하였던 MC가 Cleaner B1과 혼재하였기 때문에 발생하였던 것으로 판단되었다. 또한 MC 세정시스템에 Cleaner B1을 투입하여 MC운전조건하에 시험한 결과 대체세정제 Cleaner B1에 대한 운전조건 재설정의 필요성이 제기 되었으며 Cleaner B1이 비등점이 높기 때문에 기존 세정시스템에서 사용하던 가열기의 용량이 부족한 것으로 평가되었다.

(3) 현장 적용 2차시험(개선시험)

Cleaner B1 세정제를 사용할 때에 1차 현장시험에서 문제되었던 사항을 개선하고 일부 운전조건을 변경하여 현장 정상라인에서의 적용가능성을 재차 실증하였다. 세정제 Cleaner B1의 사용에 따른 보완 및 운전조건 개선사항은 다음과 같다.

Table 13. Results of Field Cleaning Tests

항목	현장기준	MC		Cleaner B1	
		WIN	TSB	WIN*	TSB**
NVR ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	3.0	0.2115	없음	없음	0.2109
FT-IR	Si 불검출	불검출	불검출	불검출	
부식시험	표면 검사	우수함		우수함	

* WIN : AI 부품, ** TSB : Stainless 부품

- 세정시스템의 가열기 용량 증대 ($1\text{kW} \rightarrow 3\text{kW}$)
- 배관부분의 잔류 MC 완전 제거
- 초음파세정조의 운전온도 증가 ($30^\circ\text{C} \rightarrow 60^\circ\text{C}$)

2차 현장 적용시험에서도 정상작업 룻트(lot)를 사용하여 1000개의 부품을 세정하였으며 MC 및 Cleaner B1의 세정성능을 비교하였다. 시험결과 세정성능이 1차시험 때보다 향상되고 우수함(육안검사결과)을 보여주었고 악취문제가 전혀 없었다. 또한 경제성도 MC에 비하여 양호한 것으로 판단되었다.

(4) 현장 연속 적용시험

MC 세정제를 대체하여 현장에서 세정제 Cleaner B1을 개선된 조건하에서 연속적으로 사용하였을 경우의 세정성능 및 문제 발생 여부를 조사하기 위하여 현장 연속 적용결과 운전 및 세정성능에 대한 문제점 없이 MC를 Cleaner B1으로 대체할 있었음을 확인하였고 오히려 세정불량률이 낮아졌다. 그리고 현장 세정과정중에 발생되는 휘발성분들을 흡착재로 흡착시킨후 이를 CS_2 로 탈착하여 GC에 의하여 분석한 결과 Cleaner B1의 주성분인 1,2-DCP이 전혀 검출되지 않았다. 이것은 1,2-DCP가 휘발성이 매우 작아 검출이 안되는 것으로 판단된다. 따라서 Cleaner B1의 증발에 의한 손실은 MC에 비하여 매우 적었고 유해물질로 의심되는 1,2-DCP에 의한 작업자의 작업안전성에 문제가 없음이 확인되었다.

4. 3. 경제성 분석

Table 14은 삼성전기(주) 수원사업장 녹색 경영그룹의 협조하에 경제성 분석을 수행한 것이다. 삼성전기(주) 수원사업장의 정밀 가공부와 중국천진 삼성전기(주) 공장의 MC 세정 시스템을 Cleaner B1으로 대체하는 경우 투자 없이 기존시설을 그대로 사용하고 단순히 세정제만 대체하면 되므

Table 14. Economic Analysis of Cleaner B1

구 분	사용부서	사용량 (kg/년)	단가 (원/kg)	총금액 (천원/년)
MC	정밀가공, OPC	68,000	1,800	122,400
	중국 천진	57,200	2,000	114,400
TCE	TU, FBT, MLCC	111,600	1,620	180,792
소계 (A)		236,800	-	417,592
Cleaner B1 (MC대체)		100,160	1,540 (예상)	154,246
Cleaner B2 (TCE대체)		111,600	1,050 (예상)	117,180
소계 (B)		211,760	-	271,426
년간 절감금액 (A-B)		146,166천원/년 (MC만 대체 경우 82,554천원 /년 절감)		

로 년간 82,554,000원을 절약할수 있음을 알수 있다. 또한, 삼성전기(주) 수원공장의 TV, FBT, MLCC부의 TCE 세정제를 세정제 Cleaner B1과 같은 계열인 Cleaner B2로 대체하는 것을 포함한다면 년간 1억원 이상 세정제 비용을 절약함으로써 공정 제조원가를 낮출수 있을 것으로 추정된다.

4. 4. TCE, MC와 Cleaner B1의 상대 평가

현재 세정제로 사용되고 있는 TCE, MC를 Cleaner B1로 대체를 검토하기 위해선 세정성능, 경제성, 환경/안전성을 비교 검토해야 할 것이다. 앞의 4.1, 4.2, 4.3의 분석결과를 토대로 Table 15 와 같이 세부항목을 정하여 이를 세정제에 대한 상대 평가를 시도하였다. 여기서는 편의상 가중치를 고려하지 않고 수행하였지만 평가자에 따라 가중치를 주어서 비교 평가할수 있을 것이다. Table 15의 분석에서 보는 바와 같이 기술성에서는 TCE, MC, Cleaner B1이 거의 같다고 할수

Table 15. Relative Evaluation of TCE, MC and Cleaner B1

항 목		TCE	MC	SC- 2100	비 고
기술성	세정성	◎	◎	◎	
	파세정물과의 양립성	◎	◎	◎	소재손상여부
	증발속도(건조성)	◎	◎	◎	
경제성	세정제 보충량	□	△	○	
	세정제 가격	△	□	○	
	인화성	◎	◎	○	
환경/ 안전성	별암성	△	×	□	별암유무
	환경법규제 (배출수 규제)	×	△ (VOC 규제)	□	저촉여부
	산업안전보건법 규제	△	△	□	저촉여부 (유해물질)
	ODP	□	□	○	오존파괴성
	점 수 (100점 만점)	57.5	57.5	75	

주) ◎ : 매우우수(10), ○ : 우수(7.5), □ : 보통(5),
△ : 열등(2.5), × : 불량(0)

있으나 경제성과 환경/안전성에서 Cleaner B1이 TCE, MC에 비하여 우수함을 알 수 있다. 전체 점수를 비교할 경우 TCE, MC, Cleaner B1이 각각 57.5, 57.5, 75로 TCE, MC는 보통의 대체 세정제로 Cleaner B1은 우수한 대체 세정제로 평가된다. 여기서 Cleaner B1이 최우수 대체 세정제가 될수 없는 것은 비록 현재의 환경 규제 및 안전 규제에 저촉되지 않으나 갈수록 엄격해지는 환경/안전 규제 때문에 염소계 세정제인 Cleaner B1은 궁극적으로는 보다 환경친화적인 수계/준수계 세정제로 대체되어야 하기 때문이다.

5. 결 롬

MC는 산업안전보건법에 의하여 유해물질이고 또한 발암성 물질로 규정되어 엄격히 관리되는 물질이며 비록 적지만 오존 파괴물질로 대체되어야 하는 세정제이다. MC의 대체세정제로는 MC

와 같이 세정력이 우수하고 환경/안전성면에서 보다 안전한 세정제이어야 할 것이다. 그리고 경제적인 면에서 기존 세정시스템을 사용할 수 있어야 할 것이다.

현재 이러한 조건을 만족시킬 수 있는 세정제로는 대체세정제 현황 조사, 세정성능을 파악하기 위한 세정제의 Pilot 및 현장 적용실험, 여러 대체세정제의 물성 분석과 환경/안전성, 그리고 경제성을 검토하여 볼 때 Cleaner B1이 단기적으로 MC 및 TCE의 대체 가능 세정제로 판단된다. 그러나, Cleaner B1은 제조업체에서 아직까지 정확한 물질안전보건자료가 작성되어 있지 않고, Cleaner B1의 구성성분인 DCP가 인화성이 있는 것으로 알려져 이에 대한 대비책도 세워야 할 것이다. 그리고 Cleaner B1은 비록 MC나 TCE보다 환경/안전성에서 우수하나 Cleaner B1도 염소계 세정제이므로 갈수록 염격해지는 환경/안전 규제에 대비하여 보다 환경친화적인 수계/준수계 세정 시스템의 도입을 중 장기적으로 검토해야 할 것이다.

감사의 글

수원대학교 소속의 저자들은 본 연구에 수원대학교 환경청정기술연구센터와 서울대학교 청정기술연구센터의 일부 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- 배재홍, 신민철, 이철호, "대체 세정시스템의 선정방법 및 수계/준수계 세정기술의 적용 사례연구", *화학공업과 기술*, 17(2) (1999) 161-171.
- 명현국, "대체 세정기술 및 대체 세정제 개발 현황", *공기청정기술*, 7(2) (1994) 33-47.
- 노경호, "CFC 대체물질을 이용한 세정기술", *공기조화/냉동공학*, 25(1) (1996) 53-66.
- 노경호, 최대기, 이윤용, "CFC 대체 세정제의 특성", *화학공업과 기술*, 10(5) (1992) 328-339.
- K. R. Monroe, "SAGE 2.1 Solvent Alternatives Guide-Users's Guide", EPA-600/R-95-049a (March. 1995).
- 이윤우, "CFC 대체물질 개발", SiChEM '94, KICHE Symposium Series '94-02 (April. 1994) 484-507.
- 노경호, 이윤용, "CFC의 대체 세정제", *Journal of the Korean Society of Analytical Sciences*, 5(3) (1992) 166-190.
- S. Nakano, "탈프론·탈에탄 대체세정제와 세정기술-환경문제에의 대체로 본 개발동향", *Fine Chemical*, 123(16) (1994) 5-14.
- U. Akio, "구미의 세정에 있어서 탈프론·탈에탄 기술의 최신 정보", *월간지구환경*, Vol. 28, (1997) 65-75.
- S. Kigasawa, "프론·에탄 대체세정제의 종류와 방법에 대해서", *도료와 도장* No. 542 (Dec. 1995) 27-35.
- 小玉満, "최근의 대체세정제, 대체 세정장치", 제1회 대체세정제 응용기술 개발, 한국화학시험 연구원 (Sep. 20, 1995).
- 河場邦夫, "최신의 대체세정제와 세정장치", 제2회 대체세정제 응용기술 세미나, 한국화학시험 연구원 (Nov. 28, 1996).
- 小玉満, "대체 세정기술과 전환사례", 제3회 대체세정제 응용기술 세미나 (April. 25, 1997).
- "1,1,1-TCE 및 CFC-113 대체 세정시스템의 프로그램 개발", 한국정밀화학공업 진흥회 (Feb. 1996).
- 배재홍, 김정식, "환경친화적 수계/준수계 세정기술", *Clean Technology*, 3(2) (1997) 36-46.
- U. Akio, "구미의 세정에 있어서 탈프론·에탄 기술의 최신정보-대체용제의 염화메틸렌의 발

- 암성 리스 크와 환경문제", PPM vol.2 (1997A) 65-75.
17. R. E. Lenga and K. L. Votoupal, The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Sigma-Aldrich Chemical Company (1993).
18. Hazardous Substance Data Handbook (HSDB)-1,2 (Data bank No. 4341). <http://www.ids.ac.uk/eldis/data>.
19. IRIS Substance File : 1-2 dichloropropane & 1-3 dichloropropane, <http://www.epa.gov/ngispqm3/iris/subst>.
20. S. Spring, Industrial Cleaning, Prism Press, Melbourne (1974).
21. H. O. Meserve et al., "Selection of Cleaning Process", Metal Handbook, ed. by W. G. Wood, American Society for Metal, Vol. 5, 9th ed. Vol. 5 (1986), 20-21.
22. A. C. Greene et al., Evaluating Cleaning Efficiencies of CFC Replacement System in the Disk-Drive Industry Using Surface Analytical Technologies, Microcontamination (March 1992), 37-65.