

저온 플라즈마 공정을 이용한 알루미늄 표면의 건식 세정에 관한 연구

임경택* · 김경환** · 김경석** · 이취지** · 송선정** · 손호경*** · 조동련*.*.*.†

*전남대학교 촉매연구소, 전남대학교 광소재부품연구센터, **전남대학교 응용화학공학부, BK21 기능성 나노 신화학소재 사업단, ***시드니 공과대학교 환경공학부
(2008년 9월 4일 접수, 2008년 9월 27일 채택)

A Study on the Dry Cleaning of Aluminium Surfaces by Low Temperature Plasma Process

Gyeong-Taek Lim*, Kyung Hwan Kim**, Kyung Seok Kim**, Hui Jie Li**, Sun Jung Song**, Hokyong Shon***, and Dong Lyun Cho*.*.*.†

Research Institute for Catalysis and Center for Photonic Materials and Devices, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

*School of Applied Chemical Engineering and Center for Functional Nano Fine Chemicals, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

**Faculty of Engineering, University of Technology, Sydney, P.O. Box 123, Broadway, NSW 2007, Australia

(Received September 4, 2008; accepted September 27, 2008)

저온 플라즈마 공정을 이용하여 알루미늄 표면에 묻은 윤활유를 세정하였다. 아르곤이 혼합된 산소 플라즈마를 사용하였으며, 아르곤의 혼합비, 방전전력, negative DC potential 등의 공정변수를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 저온 플라즈마 세정 후 케이스의 표면을 FTIR과 EDX를 사용하여 분석한 결과 순수 윤활유의 경우 대부분이 20 min 안에 제거되었다. 제거효율은 저온 플라즈마 공정조건에 따라 크게 달라졌으며, 산소에 아르곤이 약 30% 혼합된 기체를 사용하여 케이스에 -500 V 이상의 negative DC potential을 걸어주고 300 W로 처리할 때 가장 높은 효율을 보였다. 하지만, 무기물이 함유된 윤활유의 경우에는 어떤 조건에서도 60% 이상의 제거효율을 얻을 수 없었다.

Lubricating oil on aluminium surfaces was cleaned by a low temperature plasma process. Oxygen plasma mixed with argon was used, and process parameters were the mixing ratio of argon in oxygen, discharge power, and negative DC potential. The aluminium surfaces were analyzed with FTIR and EDX after the cleaning. It was found that almost all of the oil was eliminated in 20 min. if the oil was pure. Elimination efficiency was highly dependent on operational conditions of the process. The highest efficiency was obtained when treated at 300 W with oxygen plasma mixed with 30% argon applying negative potential more than -500 V on the aluminium surfaces. However, efficiency higher than 60% cannot be obtained at any condition if the oil contained inorganic materials.

Keywords: low temperature plasma, elimination efficiency, discharge power, negative DC potential

1. 서 론

세정기술은 제품의 품질과 가치를 향상시킬 뿐만 아니라 제품의 성능 유지와 부식 방지 등 순도가 높은 청정한 제품 생산을 위하여 산업 전반에 걸쳐 적용되고 있는 공정이다. 특히, 금속부품을 가공할 경우 마찰을 줄이고 공정을 원활하게 하기 위하여 액체 또는 고체 윤활제를 사용하게 되는데, 이 때 윤활제가 가공된 금속부품의 표면에 남겨지게 됨으로써 제품의 순도가 저하된다. 따라서 이를 제거하기 위한 세정공정을 필수적으로 거치게 된다[1].

일반적으로 우리나라의 세정공정은 산업발달과 함께 전기, 전자, 자동차, 기계 등의 여러 산업분야에서 부품 중의 이물질을 제거하기 위

한 주요 공정으로 사용되고 있으며 주된 세정 방법은 세정제를 사용하는 습식 세정공정을 이용하고 있다. 하지만 유기 세정제의 사용으로 인하여 각종 폐기물과 폐수, 오존층의 파괴, VOC의 발생으로 심각한 환경문제를 유발하고 있다. 또한, 이러한 유기 세정제는 휘발성 물질로서 항상 화재의 위험에 대비해야 함으로써 취급 및 보관의 어려움도 있다. 최근까지 국내의 대부분의 산업체에서 사용되는 세정제로는 1,1,1-Trichloroethane (1,1,1-TCE), TCE, CFC-113, Methylene Chloride (MC) 등과 같이 세정력과 재질 호환성이 우수한 염소계 세정제를 사용하여 왔다. 그러나 대부분의 염소 함유 화합물들은 인체에 유해할 뿐만 아니라 수질 오염도가 높고 특히 CFC-113과 1,1,1-TCE는 오존 파괴물질로써 선진국에서는 1996년 이미 전면 사용이 제한되고 있다. 우리나라에서도 2009년까지 CFC-113을, 2014년에

† 교신저자 (e-mail: dlcho@chonnam.ac.kr)

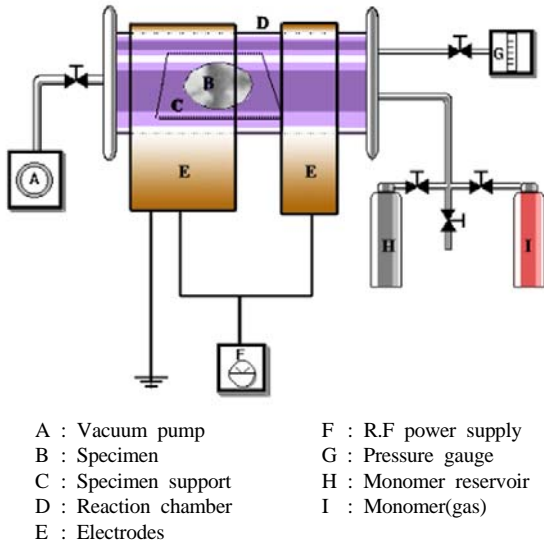


Figure 1. Schematic diagram of a low temperature plasma system.

는 1,1,1-TCE를 전폐하여야 하는 실정이다[2,3]. 따라서 수성 세정제를 사용하는 공정이 검토되었으나 수성 세정제를 사용할 경우 세척력이 낮고 건조 속도가 매우 느려 사용상 많은 문제가 발생되고 있다. 현재 국내외적으로 대체 세정제를 개발하고자 하는 노력이 활발하게 이루어지고 있으나 CFC-113이나 1,1,1-TCE 같은 우수한 세정제가 아직까지 개발되지 않고 있다[4].

한편, 대체 세정기술로서 정밀 세정이 가능하고 폐기물이 거의 발생하지 않아 보다 환경 친화적인 CO₂ 세정, UV/O₃ 세정, 플라즈마 세정, 레이저 세정 등의 건식 세정기술이 개발되고 있다[5-7]. 이들 기술 가운데 플라즈마를 이용하여 오염물질을 소각 또는 sputter etching 시키는 저온 플라즈마 세정공정은 국외에서 오래전부터 반도체, 미세전자 부품 등 높은 청정도가 요구되는 첨단 부품들의 세정에 이용되어 왔다 [8,9]. 저온 플라즈마는 일반적으로 저압 상태에 있는 기체 또는 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면 기체의 일부가 이온화되면서 생성되는데, 보다 널리 알려진 고온 플라즈마와는 달리 이온농도가 매우 낮고 평균온도 또한 상온보다 약간 높은 상태에 있게 된다. 플라즈마 상태에서는 전기적으로 중성인 분자들도 전자 또는 이온들과의 충돌 시 에너지를 얻어 활성화되기 때문에 화학반응이 쉽게 일어나게 된다. 따라서 각종 표면처리와 세정공정에 효과적으로 이용될 수 있다[10-12].

본 연구에서는 전자부품에 주로 쓰이는 알루미늄 표면을 저온 플라즈마 공정을 이용하여 세정하였다. 알루미늄 코일을 콘텐서 케이스로 연신할 때 다량의 윤활유가 사용되는데 윤활유의 대부분은 휘발성 유기용제이며 때에 따라 무기물이 함유된 윤활유가 사용되어진다. 따라서 유기물 처리에 탁월한 효과가 있는 산소 플라즈마를 이용하여 유기 용제를 제거하는 한편 비휘발성 물질의 제거에 적합한 기체를 혼합하여 sputter etching을 동시에 수행하였다. 공정의 최적화를 위해 혼합기체의 종류, 혼합비, 반응기 내의 압력, 방전전력(discharge power), negative DC potential 등의 공정 조건을 달리하며 이에 따른 영향을 살펴보고 그 결과를 고찰하였다.

2. 실험

플라즈마 처리에 의하여 세정할 시편은 알루미늄 금속 판을 2

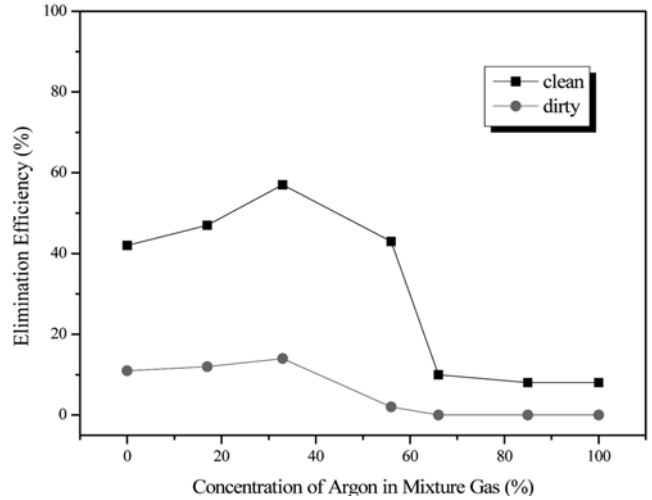


Figure 2. Elimination efficiency of lubricating oil as a function of concentration of argon in mixture gas. Discharge power: 220 W, treatment time: 20 min.

cm × 4 cm의 크기로 절단한 다음 콘텐서 케이스를 제작할 때 사용되는 윤활유를 0.02 g 도포하여 제작하였다. 윤활유는 순수한 윤활유만 존재하는 clean 윤활유와 무기물이 함유된 dirty 윤활유의 두 가지 종류를 사용하였다. 본 실험에 사용된 플라즈마 반응기는 회분식 관형 R.F. 플라즈마 반응기로서 부피는 4885.8 cm³이고, 길이와 내경이 각각 29 cm, 14.2 cm이며, 반응기 외부에 접지전극(11.5 cm 넓이의 구리판)과 열 전극(5.7 cm 넓이의 구리판)이 2.3 cm 간격을 두고 장착되어 있다(Figure 1).

반응기 내의 압력과 기체의 유량은 압력계이지에 의해 측정된 시간당 압력변화 값을 계산하는 방식으로 산출하였으며, 진공펌프는 로터리 형태의 진공펌프를 사용하였다. 시편은 시편지지대(14 cm × 14 cm 유리판)에 고정시킨 상태에서 처리하였다. 플라즈마 처리를 위한 혼합 기체로는 산소와 아르곤을 사용하였다.

실험은 먼저 기체의 종류에 따른 윤활유의 제거율을 살펴보았다. 산소에 대한 아르곤의 혼합 비율을 0%~100%로 변화를 주어가면서 220 W의 방전전력에서 20 min간 세정하였다. 다음으로 혼합 기체의 아르곤 농도를 30%로 유지한 채 방전전력을 150 W~400 W까지 변화시켜 가면서 20 min간 세정하였다. 각각의 조건에 따른 윤활유 제거율의 변화와 플라즈마 기체의 단위 무게 당 공급된 에너지량에 따른 윤활유의 제거속도를 살펴보았다. 또한 동일한 조건하에서 시편에 -500 V의 negative DC potential을 걸어주고 세정하였으며 각각 그 영향을 살펴보았다. 마지막으로 혼합 기체의 아르곤 농도를 30%, 방전전력을 300 W로 고정하고 negative DC potential을 -250 V~-1200 V까지 변화시키면서 20 min간 세정하고 그 영향을 살펴보았다. 알루미늄 시편의 표면 분석과 오염물질의 검출에는 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer: Jasco, FT/IR-430)과 EDX (Energy Dispersive X-Ray: Horiba, Emax energy EX-200)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

윤활유의 제거효율은 기체의 종류, 방전전력, 그리고 시편에 걸리는 negative DC potential의 세기 등의 공정조건에 따라 달라졌다.

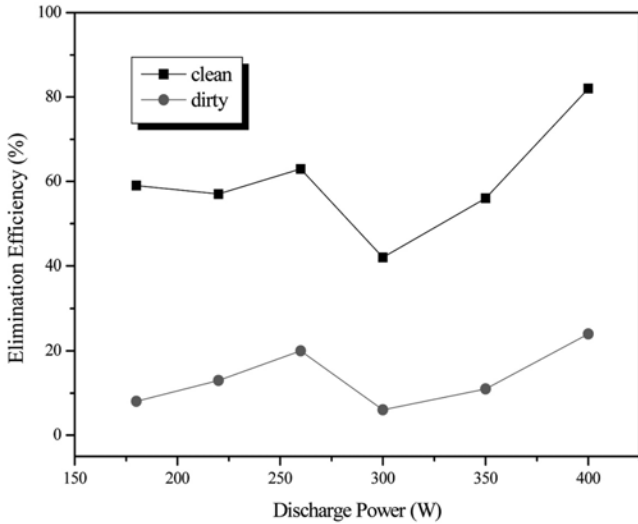


Figure 3. Elimination efficiency of lubricating oil as a function of discharge power. Concentration of argon: 30%, treatment time: 20 min.

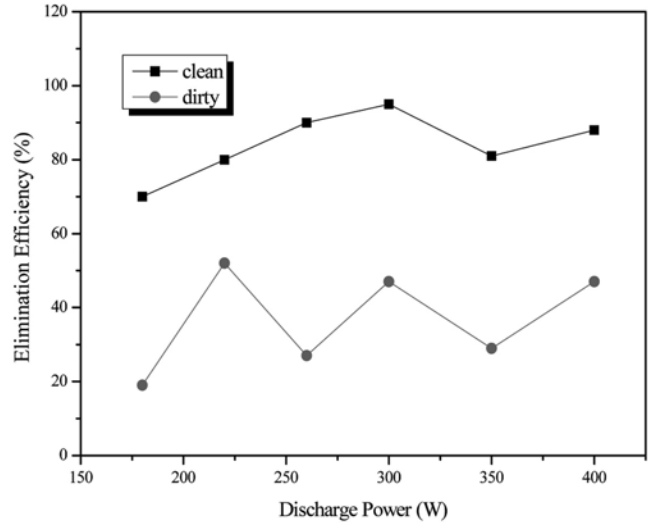


Figure 5. Elimination efficiency of lubricating oil as a function of W/FM when -500 V of negative potential was applied. Concentration of argon: 30%, treatment time: 20 min.

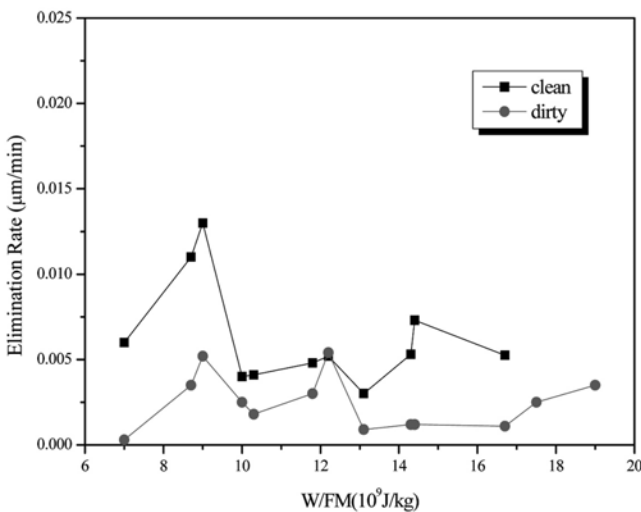


Figure 4. Elimination efficiency of lubricating oil as a function of W/FM. Concentration of argon: 30%, treatment time: 20 min.

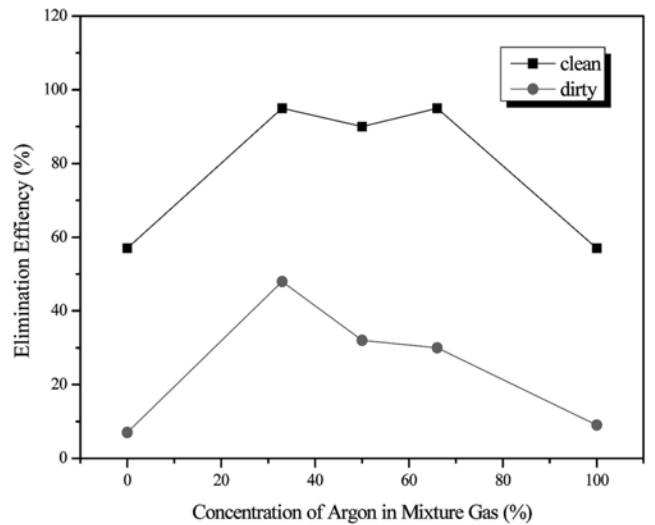


Figure 6. Elimination efficiency of lubricating oil as a function of concentration of argon in mixture gas when -500 V of negative potential was applied. Discharge power: 300 W, treatment time: 20 min.

Figure 2는 220 W의 방전전력에서 산소에 대한 아르곤의 혼합 비율을 0%~100%로 변화를 주어가면서 20 min간 세정한 clean 윤활유와 dirty 윤활유의 제거율을 보여주는 결과이다. 제거율(elimination efficiency)은 플라즈마로 처리하기 전과 후에 시편의 무게를 측정 한 다음 그 변화량을 도포된 윤활유의 무게로 나눈 값으로써 측정 하였다. Clean 윤활유의 경우, 산소 플라즈마만을 사용했을 때가 아르곤 플라즈마만을 사용할 경우보다 4배 이상 더 높은 제거율을 보였다. 이는 소각반응이 sputter etching보다 윤활유의 제거에 훨씬 더 효율적이라는 것을 의미하는데, 아마도 윤활유가 액체 상태이어서 energy/momentum transfer만으로 진행되는 sputter etching 반응은 큰 역할을 못 할 것 같다. 비록 아르곤 플라즈마 자체는 윤활유의 제거에 큰 역할을 못하였지만, 산소에 적당량을 혼합할 경우 윤활유의 제거율을 상승시키는 작용을 하였다. 아르곤의 농도가 약

33%까지 증가함에 따라 제거율이 계속 증가하다 그 이상에서는 다시 급격히 감소하고 있다. 이는 아르곤의 농도가 낮을 때는 산소에 의한 소각반응과 아르곤에 의한 sputter etching 반응이 시너지 효과를 발생하지만 아르곤 농도가 너무 높을 경우에는 산소의 농도가 낮아지면서 소각반응이 줄어들기 때문으로 해석된다. Dirty 윤활유 역시 clean 윤활유의 결과와 유사한 경향을 보여주고 있지만 Figure 2에 나타난 바와 같이 전체적으로 clean 윤활유보다 훨씬 낮은 제거율을 보이고 있다. 이것은 dirty 윤활유에 함유된 무기물은 소각반응에 의하여 제거되지 않는데다 윤활제에 둘러싸여 sputter etching 효과도 떨어지기 때문으로 추정된다.

Figure 3은 산소와 아르곤 혼합기체(아르곤 농도: 30%) 플라즈마로 20 min간 처리하였을 때 방전전력에 따른 clean 윤활유와 dirty

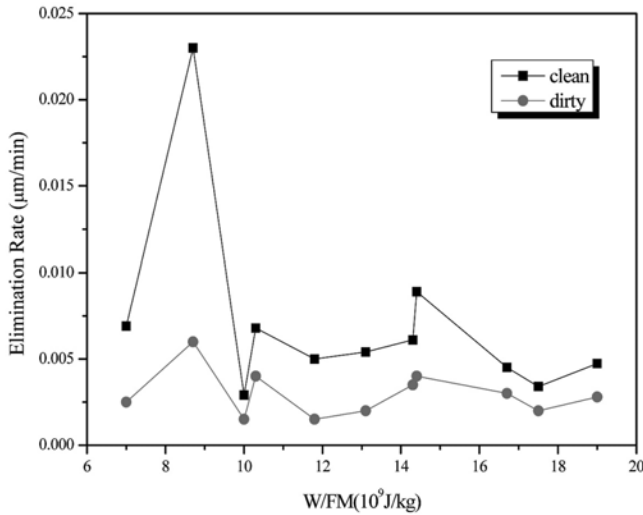


Figure 7. Elimination efficiency of lubricating oil as a function of W/FM when -500 V of negative potential was applied. Concentration of argon: 30%, treatment time: 20 min.

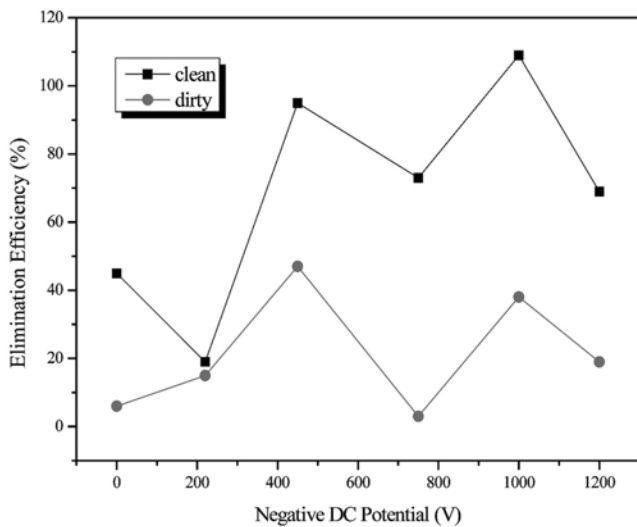


Figure 8. Elimination efficiency of lubricating oil as a function of negative potential. Concentration of argon: 30%, treatment time: 20 min.

윤활유의 제거율을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 방전 전력을 400 W까지 올릴 경우 제거율을 어느 정도 높일 수 있었으나 여전히 20 min 만에 윤활유를 100% 제거할 수는 없었다.

Figure 4는 플라즈마 기체 단위 무게 당 공급된 에너지 양(W/FM, J/kg)에 따른 윤활유의 제거속도를 나타낸 것이다. 여기서 W는 방전전력이고, F는 기체 유량, M은 분자량이며, 제거속도는 제거된 윤활유의 무게를 윤활유의 비중과 처리시간 및 시편의 면적으로 나누어 계산하였다. 그림에서 보는 바와 같이 제거속도는 공급된 에너지가 많다고 해서 꼭 높은 것은 아니며 적정 에너지가 있는 것을 알 수 있었다. 제거속도는 모두 W/FM이 9.0×10^8 J/kg 정도일 때 높게 나타났다.

윤활유의 제거율을 더욱 높이기 위해 시편에 -500 V의 negative

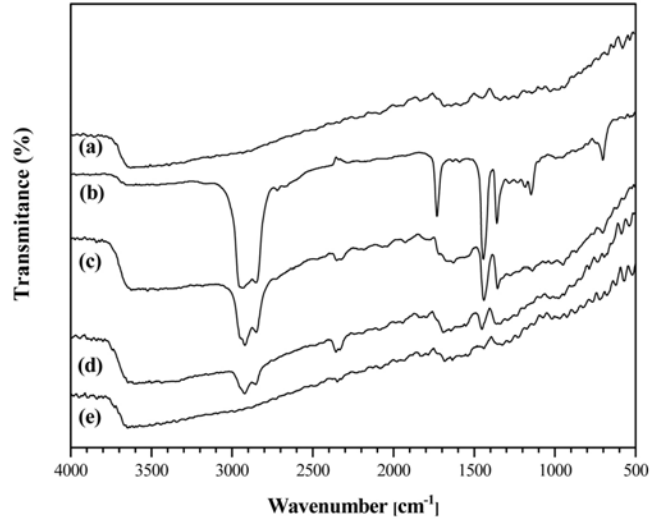


Figure 9. FTIR surface spectra of pure, contaminated with lubricating oil, and cleaned aluminum condenser cases. (a) Pure aluminium condenser case, (b) Lubricating oil contaminated, (c) elimination efficiency: 55.6%, (d) 87.0%, (e) 99.9%

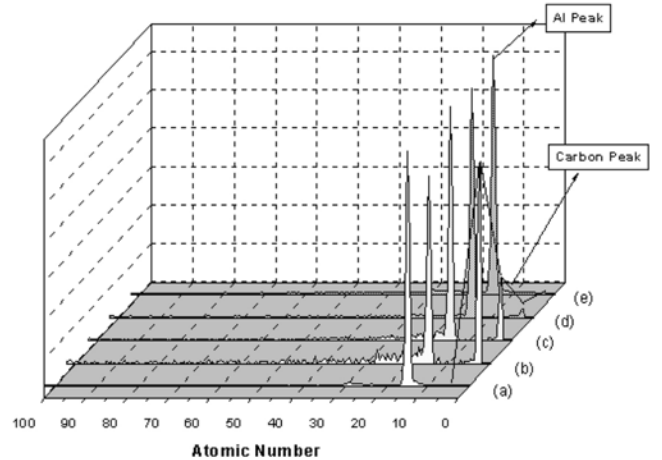


Figure 10. EDX spectra of pure, contaminated with lubricating oil, and cleaned aluminum condenser cases. (a) Pure aluminium condenser case, (b) Lubricating oil contaminated, (c) elimination efficiency: 55.6%, (d) 87.0%, (e) 99.9%

DC potential을 걸어보았다. Figures 5와 6은 알루미늄 시편에 -500 V의 negative DC potential을 걸고 산소와 아르곤 혼합기체(아르곤 농도: 30%) 플라즈마로 20 min간 처리하였을 때 방전전력 및 아르곤 함량에 따른 clean 윤활유와 dirty 윤활유의 제거율을 보여주고 있다. 예상한 바와 같이, negative DC potential을 걸어줌에 따라 제거율이 전체적으로 훨씬 증가하였으며, clean 윤활유의 경우 거의 100%에 가까운 제거율을 보이고 있다. 이에 따라 제거속도도 크게 증가하였다(Figure 7). Negative DC potential을 걸어줄 경우 플라즈마 내에 존재하는 양이온들이 시편의 표면으로 가속되어 sputter etching에 의한 상승효과가 더욱 커진 결과라고 추정된다.

Negative DC potential을 -1200 V까지 변화시켜 보았다. 그 결과, Figure 8에서 보는 바와 같이 clean 윤활유는 -1000 V를 걸어줄 경

우에 100% 이상의 제거율을 보였으며, dirty 윤활유의 경우에는 큰 변화가 없었다. clean 윤활유의 경우에 100% 이상이 제거된 이유는 윤활유와 함께 알루미늄 표면이 sputter etching으로 깎여져 나갔기 때문으로 추정된다.

Figures 9와 10에 순수 알루미늄 시편과 윤활유가 도포된 알루미늄 시편, 윤활유의 제거율이 55.6%, 87.0%, 99.9%인 시편들의 표면을 FTIR과 EDX로 분석한 결과를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 윤활유가 도포된 알루미늄 표면에서는 유기물의 존재를 나타내는 시그널이 강하게 나타나지만 제거율이 증가함에 따라 점점 줄어들어 제거율이 99.9%인 시편의 경우에는 윤활유를 도포하기 전의 알루미늄의 표면과 같이 유기물의 시그널이 사라짐을 알 수 있다. 이것은 도포된 윤활유가 플라즈마 처리에 의해 완전히 제거되었음을 보여주는 결과이다.

4. 결 론

저온 플라즈마 공정을 이용하여 알루미늄 표면의 윤활유 세정에 관해서 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 저온 플라즈마 세정을 실시하였을 때 방전전력이나 혼입가스의 양이 증가할수록 윤활유의 제거 효율이 증가하는 것이 아니라 공정조건에 따라 세정 결과도 크게 달라지며, 최적의 공정조건이 있음을 알 수 있었다. 윤활유의 제거에는 산소에 아르곤이 약 30% 혼합된 기체의 플라즈마가 적합하며, 방전전력은 300 W 정도, 그리고 negative potential을 -500 V 이상 걸어주었을 때 가장 좋은 세정 결과를 나타내었다. FTIR과 EDX의 분석 결과 윤활유의 특성 시그널이 대부분 제거되었다. 다만, 무기물이 다량 함유되어 있는 윤활유의 세정에는 적합하지 않았다. 이상의 결과에서 보듯이 저온 플라즈마 공정은 금속 표면의 윤활유를 20 min 안에 모두 제거할 수 있어 세정제를 사용하지 않고도 금속부품들을 건식 세정할 수 있기 때문에 환경친화성 세정공정이라 할 수 있다. 더구나, 플라즈마를 이용한 건식세정은 습식세정보다 많은 장점을 가지고 있어 기존의 습식세정이 건식세정으로 대체하는 것이 바람직하다고 판단된다.

감 사

이 연구는 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-412-J02002).

참 고 문 헌

1. R. Sherman, Carbon Dioxide Snow Cleaning, in *Particles on Surfaces 5&6: Detection, Adhesion and Removal*, Ed. by Mittal, K.L., VSP, 221 (1999).
2. Korea Specialty Chemical Industry Association, *The Trends of Supply and Demand for the Ozone Depletion Substances*, 2002 Technical Seminar for the Replacement of Ozone Depleting Materials, 7 (2002).
3. Ministry of Commerce, Industry and Energy, Chemicals & Biotechnology Industries Division, *The Law Data Book for Protection of Ozone Layer*, Korea Specialty Chemical Industry Association, 107 (1996).
4. J. H. Bae, *Prospect. Ind. Chem.*, **8**, 25 (2005).
5. L. Hill, Y. West, R. Sherman, and J. Sloan, Based on a panel presentation at Clean Tech'99, July/August 26 (1999).
6. S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2160 (1996).
7. B. L. Low, F. R. Zhu, K. R. Zhang, and S. J. Chua, *Thin Solid Films*, **417**, 116 (2002).
8. M. Mozetic and A. Zalar, *Vacuum*, **71**, 233 (2003).
9. M. Mozetic, A. Zalar, and M. Drobnic, *Thin Solid Films*, **101**, 343 (1999).
10. D. L. Cho, Ph. D. dissertation, University of Missouri-Rolla, (1986).
11. D. L. Cho, *Polymer Science and Technology*, **6**, 499 (1995).
12. H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, New York, (1985).
13. H. V. Boenig, *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*, Technomic, Lancaster (1988).