

나노테크놀로지 분야의 중요세척 Nanotechnology Critical Cleaning for Quality & Safety

저자: 말콤 맥플린, 알코낙스社 생산 및 영업 개발 부사장

서론 ABSTRACT

나노기술은 최근 다양한 분야의 산업, 연구 및 학술에 적용되고 있다. 엄격한 세척 프로토콜은 나노기술의 부품, 구성 및 시스템을 조립하는데 필수적이다. 또한, '환경·건강 및 안전(EHS)'에서는 연구자와 작업자의 보호에 매우 민감하다.

수성세척제는 다양한 방법과 재료로 설계되는 다양한 화학분야의 나노 기술 조립 공정에서 중요한 역할을 담당한다. 선호하는 방법에 따른 가장 올바른 세척제를 선택함으로써 조립의 품질과 EHS의 가이드라인에 부응할 수 있다.

LESS IS MORE

1 나노미터(nanometer)는 10 억분의 1 미터이다. 그러한 극도로 작은 사이즈의 입자로부터 새로운 시대의 과학적 진보를 가져다 줄 것이다. 제약, 생명공학, 일반 산업 및 의료의 분야에서도 나노기술, 양자현상(quantum phenomena) 등의 잠재적인 적용 가능성을 경험하고 있으며, 제작 기술은 현재의 영역을 뛰어 넘어 새로운 분야로 뻗어나가고 있다.

이러한 새로운 개발을 성공시키기 위해서, 새로운 건강 프로토콜 뿐만 아니라 엄격한 품질 표준에 맞출 수 있는 신뢰할 수 있는 세척 기술의 개발은 절대적이다.

오염은 나노 수준의 생산 공정을 파괴할 수 있을만큼 치명적이며, 제품에 남아있는 나노 입자들은 작업자의 건강을 나쁜 영향을 줄 수도 있다.

다양한 세척 프로토콜이 이러한 새로운 도전과제를 해결하기 위해 개발되고 있으며, 수성세척제는 많은 사례에서 최적의 세척제임을 입증받고 있다.

TOP DOWN 기술과 BOTTOM UP 기술

나노 시스템을 만드는 방법에는 대표적으로 2 가지 방법이 있다.

리소그래피(Lithography; 나노인쇄기술)은 표면에서 측정물질을 제거하여 나노구조물을 구축하는 Top-down 접근방식이다. (거대한 벌크조직을 깎아서 만드는 방법)

그리고 화학적 약품, 결정(crystal; 結晶) 약품 또는 생물학적 약품을 이용하여 나노구조물을 만드는 것에는 Bottom-up 기술이 있다. (매우 작은 입자들을 결정화시켜 만드는 방법)

두 방법 모두 여러 산업분야와 연구에 광범위하게 적용되며, 품질과 안전 기준을 달성하기 위해서 엄격한 세척 가이드라인을 필요로 한다.

나노 제조 기술은 광학 마스크, 전자빔리소그래피(electron beam lithography); 물리, 화학 및 플라즈마 강화 화학 증착; 에칭 및 엠보싱 등의 다양한 분야에 적용되고 있다. 어느

국립연구소의 경우에는, 생-무기 하이브리드(bio-inorganic hybrid)를 생산하기 위해서 DNA와 금속산화물 이산화티탄(metal oxide titanium dioxide)을 결합시킨 사례도 있다.

산업분야 또는 기술과 관계없이, 나노 기술 제조의 목표는 한가지이다.

생산 공정에서 나노입자를 작업자에게 최소한 노출시키는 동시에 무결점의 순도를 달성하는 것이다.

NANO 와 미국 국립산업안전보건연구원(NIOSH)

최근들어, 2009년 2월 미국 국립산업안전보건연구원(The National Institute for Occupational Safety and Health; NIOSH)은 가공된 나노입자에 작업자가 노출될 가능성에 대비한 검진과 위험감시에 대한 지침을 발표했다.

NIOSH는 산업건강에 대한 나노 물질이 위험한지의 여부를 확인하여는 의도를 이 지침에 반영했다.

미국 보건복지국 산하 질병통제예방센터(the Centers for Disease Control and Prevention)와 미국 국립직업안전위생연구소(National Institute for Occupational Safety and Health)에서 편찬한 "나노기술에 대한 연구 *Approaches to Safe Nanotechnology* "에는 다음과 같이 나와있다.

"나노물질은 작업자들의 건강에 대한 잠재적 위험성에 대한 이해, 예측 및 관리라는 새로운 도전과제를 던져준다.

새로운 물질이 개발될 때마다, 작업자의 노출이 건강에 미치는 영향에 대한 과학적 데이터는 많지 않다. 나노 물질의 경우, 불확실성이 매우 크다. 나노 입자의 특성은 화학적 복합물 의 커다란 입자들과는 매우 다르기 때문이다."

이에 따라, 업계의 선도적인 연구소들, 학술연구센터 및 제조사들은 작업자가 나노입자에 최소한 또는 전혀 노출되지 않도록 안전 지침을 만들었다. 많은 경우 NOISH가 제공한 나노물질 세척 및 제거 방법에 대한 조언을 따랐다. 세척분말을 뿌려서 나노 입자를 제거하는 표준 방법에는 HEPA 필터 진공청소기 사용, 폭 적신 천을 이용하여 분말을 문지르는 방법 또는 드라이 와이핑(dry wiping) 전에 분말을 적시는 방법 등이 있다. NOISH에 의하면 습식청소방법을 더 권장하는 반면, 물기없는 상태에서 쓸어내는 방식이나 콤프레셔 압력 공기를 이용한 청소법은 절대 하지 말 것을 권장한다.

초음파 세척 ULTRASONIC CLEANING

작업자의 안전에 대한 중요한 관심과 더불어, 세척은 나노 기술 제조에서 매우 중요한 역할을 한다. 어떤 생산 프로토콜은 클린룸(clean room)기술을 필요로 하며, 작업공정은 오염제거를 통해서 최고의 공기와 표면을 최고의 상태로 유지하는 것과 직결된다.

어떤 제조와 연구 환경에서는 간단한 작업대 후드를 사용하기도 한다. 환경에 대한 고민을 제외하더라도, 장비세척과 조립과정 중 주변의 표면 뿐만아니라, 나노기술코팅 또는 공정에서 기질(substrate)의 위에 침전된다.

두 경우 모두에서, 까다로운 표면은 반드시 청결해야 하며 방해 잔류물과 입자로부터 자유로워야 한다. 종종 세척할 장비 또는 표면의 크기가 상당히 작은 경우는 효과적으로 배치(batch)를 운영할 수 있다.

배치의 사이즈와 세척대상이 작은 경우, 세척방법으로 초음파세척이 선호된다.

작은 배치 규모의 세척에 초음파 세척을 적용하면, 잔류물과 세척대상에 화학적으로 맞춘 적합한 세척을 선택할 수 있는 장점이 있다.

또한 초음파 세척은 세척할 입자의 사이즈에 가장 적합한 초음파 주파수를 선택할 수 있는 장점도 있다. (높은 초음파 주파수 일수록 미세한 입자를 세척하기 좋다)

최근, 초음파 세척은 Lastly, ultrasonic cleaning delivers highly reproducible and reliable cleaning with a high level of local mechanical energy for very efficient batch cleaning.

재현성이 높게 만들 뿐 아니라, 높은 수준의 국소적인 기계적 에너지를 사용하여 매우 효과적인 배치세척을 할 수 있게 해준다.

세척제 DETERGENTS

미국화학협회의 논문을 보면 수 십 개의 연구에서 ALCONOX 분말 세척제를 나노기술 연구와 생산 분야에서 광범위한 방법으로 인정하는 사례가 있다. 가장 전형적인 방법들에는 증착공정(deposition process) 수행 전 유리 또는 금속 기질에 대한 세척을 포함하고 있다. 알코낙스 분말세척제가 채용된 몇 가지 적용 예를 살펴보면,

- 실버 나노와이어의 나노압입
Nanoindentation of Silver Nanowires,
- 기계적 견고성을 향상시키는 나노입자 박막 필름의 수열(水熱)처리
Hydrothermal Treatment of Nanoparticle Thin Films for Enhanced Mechanical Durability,
- 프리-스탠딩 나노기공 실리카 콜로이드 입자 멤브레인
Free-Standing Silica Colloidal Nanoporous Membranes
- 나노스피어 리소그래피를 이용해 제작된 실버 나노입자의 전기화학튜닝
Electrochemical Tuning of Silver Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography

등이 있다.

연구자와 생산자는 알코낙스 세척제를 사용하고 있다. 오랜 기간 동안 연구실, 클린룸, 반도체, 진공 공정 및 GMP 생산과 관련된 고객들이 알코낙스의 입증된 성능을 신뢰하고 있다.

나노기술 분야에서 초음파를 이용한 세척에 적용되는 또 다른 세척제는, 리퀴낙스 LIQUINOX와 시트라낙스 CITRANOX이다.

두 세척제 모두 뛰어난 유화제와 침윤제가 들어 있어서, 광범위한 오일성 유기 잔류물을 제거하는데 효과적이다. 또한 분산제를 포함하고 있어서, 광범위한 용해되지 않는 입자들을 제거하는 데에도 효과적이다.

리퀴낙스 LIQUINOX는 알칼리 세척제이다. 알칼리 세척제는 오일 및 입자 잔류물 제거에 효과적인 일반적인 목적의 세척 및 광범위 세척제로 이용된다.

시트라낙스 CITRANOX는 산성세척제이다. 시트라낙스는 금속 산화물, 염 및 복합물질 등과 같이 산으로 더 쉽게 세척할 수 있는 세척제이다.

전하의 이용 ENLISTING ELECTRICAL CHARGE

일반적인 환경에서는, 어떤 기질/잔류물의 조합은 기질과 잔류물이 가진 pH 매개 등전점에 따라 산성 또는 알칼리 pH로 쉽게 세척된다. pH 매개 등전점은 서로 밀어낼 수 있도록 조절가능하기 때문이다. 특히 전하를 쉽게 지니게 되는 나노 입자의 세척에 자주 이용된다. 수성 중요세척은 pH에 의해 세척력에 영향을 주는 다양한 변수에 대한 이해가 높다. 세척효과를 증진시키는데 영향을 주는 정전기를 이용하기 위해서는 pH가 중요한 역할을 한다.

같은 극끼리 반발(밀어내기)하는 현상을 이용하여, 표면의 등전점(isoelectric point)과 잔류물의 산성 해리상수(pKa)의 역의 log를 관련시켜서 적절한 pH의 세척제를 선정하면 훨씬 더 효율적으로 세척할 수 있다.

특히 이는 산, 염기 및 양성 단백질 같은 세척 잔류물이 pH에 따라 전하가 달라질 때 특히 더 뚜렷하다.

표면 등전점은 산/염기 및 전자 공여-수용반응(EDA반응)과 관련해서 표면 전하가 중성이 되는 pH이다. 보다 높거나 보다 낮은 pH로 바꾸면, 효과적으로 표면전하 또는 전자밀도를 음의 방향 또는 양의 방향으로 바꿀 수 있다.

다음에 일반적인 기질 재료에 대한 두 가지 예를 든다.

- ① 강철 Steel — 일반적으로 강철은 금속 표면의 산화물, 산화제이철(Fe_2O_3), 사삼산화철(Fe_3O_4), 그리고 산화크롬(III)(Cr_2O_3)에 있는 산소와 수성 용액에 형성된 수화물 및 수산화물의 반응과 관련되어 8.5의 등전점을 가진다.
- ② 유리 Glass — 유리는 이산화규소(SiO_2)와 관련해서 2.5의 등전점을 가진다. 세척액의 pH를 등전점보다 높여주면, 표면은 더욱 음전하를 띠게 된다.

만일 제거할 잔류물이 그와 같은 pH를 가지고 있다면, 음전하를 띤 표면은 음전하를 띤 잔류물을 밀어낼 것이다.

재료의 표면만 그런 게 아니라, 대부분의 잔류물 역시 pH에 간단한 변화를 주게 되면 전하가 바뀐다. 대부분의 산에서 pKa는 하이드로늄 이온(hydronium ion)과 짝염기(conjugate base)가 같은 농도로 존재하는 pH를 나타낸다. pH가 올라가면 평형을 오른쪽으로 이동시켜서 음전하

짜염기의 농도가 증가한다. 따라서 산을 세척할 때 등전점과 산의 pKa 이상의 pH를 갖는 세척용액을 사용하는 것이 바람직하다. 그 결과로 음전하 짜염기가 증가한다. 표면은 등전점 이상의 pH를 갖게 되어 음전하 특성을 배척하는 성질을 가지게 된다.

예를 들어 스테아르 산($C_{17}H_{35}COOH$)과 함께일 때, 짜염기는 음전하로 바뀐 스테아르 이온($C_{17}H_{35}COO^-$)이다. pKa는 대략 5가 된다. 이것은 pH가 5나 그 이상일 때 오른쪽으로 향하는 반응이 유도되어 스테아르 산이 음전하로 바뀐 스테아르 이온으로 전환된다는 것을 의미한다.

스테아르 이온이 강철 위에 잔류물을 형성하고 pH가 8.5나 그 이상이 된다고 가정해 보자. 그러면 우리는 음전하를 띤 스테아르 이온뿐만 아니라 등전점 이상의 pH를 가진 음전하를 띤 강철 표면을 갖게 된다. 강철과 스테아르산은 서로 배척하고, 그에 따라 세척이 활발해지는 것이다.

그 반대의 경우, 즉 알칼리성(염기) 잔류물도 같은 결과를 가져온다(표 6D 참조). 잔류물의 pH를 pKa 및 세척 중인 표면의 등전점 아래로 낮춰서, 양전하-양전하(positive-positive) 반발력을 얻을 수 있다. 아주 드물게 서로 끌리지 않는 중성 잔류물과 염기성 표면이 생기기도 한다.

모든 경우에 있어서, 세척 중인 표면에 대한 pH의 부식효과를 고려하는 것이 중요하다. 일반적으로 표면에 에칭(etching) 또는 부식을 일으키지 않는 pH를 지닌 세척제를 선정하는 것이 바람직하는데, 스테인리스 스틸의 경우에는 부동태화(不動態化 Passivation)가 되는 한계 내에서, 그리고 우리는 에칭(etching)이 일어나지 않는 한계 내에서 선정한다. 부식 억제제를 첨가하면 수용 가능한 pH 범위를 확대할 수 있다.

행굶 RINSING

일반적으로, 비이온수(DI Water)는 이온의 적은 물이다. 따라서 비이온수는 무기질 나노 기술 분야에 적합하다.

증류수는 비이온수에 비해 유기물이 적은 물이므로, 유기물에 민감한 분야의 최종행굶단계에 적용된다.

RO 수(역삼투압 정제수; Reverse osmosis water)는 비이온수나 증류수만큼 좋거나 때론 더 좋은 물이기 때문에, 거의 모든 행굶 공정에 적용된다.

주사용수(WFI; water for injection)는 이온과 유기 미세물로 인한 오염을 비이온화, 증류 또는 삼투압 필터로 발열물질을 필터하거나 추가적인 처리를 한 물이다.

처리 DISPOSAL

공적과 세척방법에 맞는 최적의 세척제를 선택하여 생산과 성능에 긍정적인 효과를 거둘 수 있으며, 안전 프로토콜을 지킬 수 있다. 알코낙스 ALCONOX 세척제, 리퀴낙스 LIQUINOX 세척제 및 시트라낙스 CITRANOX 세척제는 실험실 기구의 준비에서 뿐만 아니라 나노물질 생산공정에서 사용되는 기질의 준비에도 매우 중요한 역할을 한다.

또한, 작업장 내의 표면에 나노물질이 축적되는 것을 방지하고, 나노물질이 작업자에게 노출되는 위험성을 줄이기 위해서는 정기적인 세척이 필요하다. 작업대 표면과 모든 노출된 작업 구역은

정기적으로 목적신 천으로 닦아내는(damp-wiped) 작업을 해야 하며, 모든 잔류하는 나노물질과 청소 Wipe(천)은 반드시 위험폐기물로 처리해야 한다.

세척 표준작업지침서 (SOP; STANDARD OPERATING PROCEDURES)

성공적인 세척의 성공은 올바르고 재현성이 있는 절차에 달려있다. 일반적으로, 좋은 SOP 는 반드시 재료, 참여작업자, 세척대상표면 등이 명확히 기재되어야 한다. 또한 세척 효율성에 영향을 주는 다음의 8 가지 변수를 정의해야 한다.

- 1) 전前-세척 precleaning handling
- 2) 세척 화학물 및 농도 cleaning chemistry/concentration
- 3) 시간 time
- 4) 온도 temperature
- 5) 교반의 방법 type of agitation
- 6) 헹굼 조건 rinsing conditions
- 7) 건조 조건 drying conditions
- 8) 후後-세척 postcleaning handling

세척액을 세척조나 세척통에서 재사용하는 경우에는, 통제 변수와 사용 장비의 한계치(전도성 또는 pH), 세척조 모니터링 책임자, 리포트 종류, 출입 기록, 정확히 규정해야 한다.

유발점(trigger points)과 위험경고 수준, 위험 발생시 대응방법, 세척조가 넘어지는 경우를 넘치는 경우에 대한 대책 등에 관한 내용을 정하고 명시해야 한다.

다음은 유리 제품을 세척하는 경우의, 표준작업지침의 예이다.

유리 제품(기질)을 세척하기 위해서는 : 뜨거운 (50 deg C) 비이온수(DI water)에 알코낙스 Alconox 세척제 (10 g/L) 을 1 %로 희석하여 초음파 세척 탱크에 넣는다.

유리를 랙(rack)에 적치하여 5 분간 침지한다.

1 분간 흐르는 비이온수로 헹굼작업을 하되, 모든 표면에 10 초 이상 헹굼액이 접촉하도록 작업을 실시한다.

HEPA air filtration 으로 건조 오븐에서 2 시간 동안 건조한다.

사용 전, 20 분 간 상온에서 냉각한다.

문의

65년간 알코낙스는 중요 세척 분야의 세척제에서 선두적인 연구와 제품을 개발해 왔습니다.
그리고 삼보교역상사는 한국에서 지난 30년 동안 알코낙스의 한국독점대리점으로서, 본사와의
뛰어난 커뮤니케이션과 고객에 대한 성실한 지원을 아끼지 않고 있습니다.

전화 : 02-2275-1115 이메일 : young@samboi.co.kr 홈페이지 : www.SAMBOi.co.kr