

기-액 하이브리드 대기압 플라즈마 반응기 제작 및 특성 분석

권흥수 · 이원규[†]

강원대학교 화공·생물공학부
24341 강원도 춘천시 강원대학길1
(2022년 1월 13일 접수, 2022년 2월 18일 수정본 접수, 2022년 2월 23일 채택)

Fabrication and Characterization of Gas-liquid Hybrid Reactor Equipped with Atmospheric Pressure Plasma

Heoung Su Kwon and Won Gyu Lee[†]

Division of Chemical Engineering and Bioengineering, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwon, 24341, Korea
(Received 13 January 2022; Received in revised from 18 February 2022; Accepted 23 February 2022)

요 약

3가지 종류의 기-액 하이브리드 수평형, 수직형 그리고 needle-to-cylinder형 플라즈마 반응기가 제작되었다. 이들 반응기를 통하여 대기압 플라즈마 방전에서 발생하는 반응 활성종 생성과 전극 내의 전위차를 통한 세정성분의 기-액 활성화 반응을 일으키는 고효율 친환경 기반의 세정 개념을 제시하였다. 세정성능에 대한 효율성을 비교한 결과, needle-to-cylinder형 반응기가 가장 우수한 특성을 가졌다. 본 연구를 통해 기-액 하이브리드 대기압 플라즈마 반응기가 반도체 공정 등 초정밀 세정공정에 응용 가능성이 있음을 확인하였다.

Abstract – Three types of gas-liquid hybrid horizontal, vertical and needle-to-cylinder plasma reactors were fabricated. Through these reactors, a high-efficiency, eco-friendly cleaning concept that generates reactive active species generated in atmospheric plasma discharge and gas-liquid activation reaction of cleaning components through the potential difference within the electrode was presented. As a result of comparing the efficiency for cleaning performance, the needle-to-cylinder type reactor had the best characteristics. Through this study, it was confirmed that the gas-liquid hybrid atmospheric pressure plasma reactor has the potential to be applied to ultra-precision cleaning processes such as semiconductor processes.

Key words: Gas-liquid hybrid, Atmospheric pressure plasma, Cleaning process, Surface reaction, Glow discharge

1. 서 론

반도체 소자의 제조에서 세정공정을 통한 식각 잔류물 제거는 식각공정 다음 단계에 진행하며, 일반적으로 세정액을 사용하는 습식 세정공정과 플라즈마 발생을 통한 건식 세정공정으로 구분할 수 있다. 최근에는 세정액, 초순수 및 가스의 사용량을 혁신적으로 감소시키고 폐수 발생을 억제할 수 있는 친환경적 에너지 절약형 세정 기술의 채택과 높은 공간 효율성을 갖는 고효율 반도체 세정공정이 요구되고 있다[1]. 이에 대한 해결방안으로 본 연구에서 유기산 등 친환경 세정성분의 용액과 대기압 플라즈마가 결합된 기-액 하이브리드

리드 플라즈마 세정시스템을 제안하였다.

플라즈마를 이용한 건식 세정은 세정효과가 제한적이며, 소자 패턴의 손상을 가져오기도 하며 구리와 같은 금속 오염물은 제거하기 어려워 습식 세정을 통한 세정액의 사용이 더 효율적인 것으로 알려졌다[2]. 액상이 포함된 상태에서 저압 플라즈마 공정을 진행한다면 액상은 낮은 압력에서 쉽게 기화하기 때문에 지속적 공정이 불가능하다. 따라서 대기압에서 액상 내 세정성분들을 플라즈마 방전에서 생성되는 다양한 활성종들과 기-액 접촉을 통하여 용액의 반응성 향상이 가능할 것이라는 가정이 가능하다[3-6]. 물 표면이나 물속에서 고전압의 펄스 방전이 일어나면 다양한 물리적, 화학적 현상들이 발생하게 된다. 물 분자 또는 유기산은 플라즈마에 의해 이온 활성화 및 분해를 통한 수소이온, 수산화이온(OH⁻), 산소활성종(O⁻, O₂, O₃, H₂O₂, OH)들을 생성하여 이온 클러스터 형태로 확산하며, 표면의 유기물 및 금속 오염물과 반응 후 2~5시간 이내에 물로 다시 환원되므로 2차 오염이 없는 친환경적인 공정이 가능하다

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

다는 보고가 있다[7,8]. 또한 물의 높은 증기압으로 인하여 플라즈마와 용액 사이의 경계층이 불분명해지고 물의 증발로 인한 공정의 어려움이 발생하므로, 낮은 증기압을 가지는 이온성 액체를 혼합하여 문제를 해결하려는 시도가 있었다[9].

본 연구를 통하여 대기압 플라즈마 방전을 통하여 발생하는 반응 활성종 생성과 전극 내의 전위차를 이용한 친환경적인 차세대 세정 공정으로 세정성분의 기-액 활성화 반응을 통한 고효율과 초정정 기반의 표면세정에 대한 결과를 제시하고자 하였다. 이를 위하여 3가지 형태의 기-액 하이브리드 플라즈마 세정 장치를 제작하고, 이들 반응기가 갖는 세정공정에 대한 적합성과 효율성을 비교분석하였다. 본 연구를 통하여 하이브리드 세정 장치가 반도체 공정 등 초정밀 세정공정에 응용이 될 수 있는 기반 특성을 제시하고자 한다.

2. 기-액 대기압 하이브리드 플라즈마 반응기 제작

2-1. 수평형 반응기

DBD(dielectric barrier discharge) 방식의 수평형 플라즈마 반응기의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 수평형 반응기는 유전체로 외경 25 mm, 내경 23 mm, 길이 300 mm의 석영관(quartz tube)을 사용하였고, 석영관 중심에는 지름 13 mm 스테인리스스틸을 사용하는 고전압 전극을 배치하였다. 전극 중심에서 5 mm 정도의 공간을 가지며 플라즈마 여기된 반응 기체와 함께 반응성 용액이 펌프(PMD-D4M200ADS, 200 ml/min)를 통해 순환하는 형태이다. 접지전극으로 10 mm 너비를 갖는 구리판을 3 mm 간격으로 여러 개를 석영관 외벽에 감고 1 mm 구리선으로 고정했다. 석영관과 전극의 격리를 위하여 내화학성, 전기 절연성, 내열성이 뛰어난 테플론 절연재료를 사용하였다. 아크(arc)와 전극의 과열을 막기 위해 절연유로 반응기를 감싸고 펌프로 절연유를 순환시킴으로써 반응기 온도를 조절하였다[10].

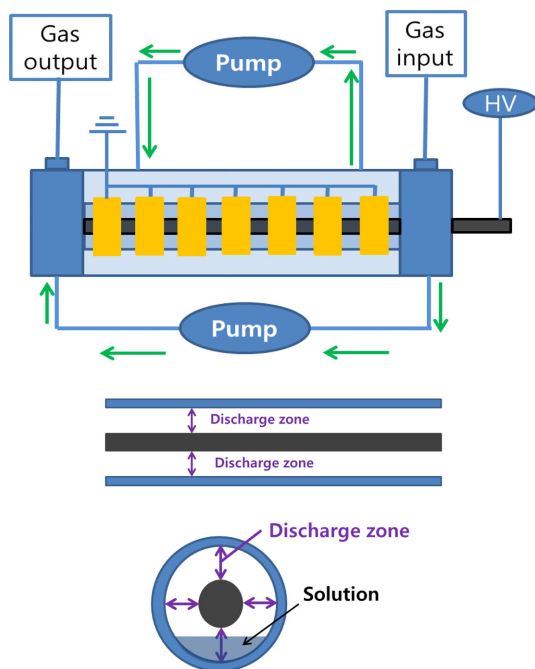


Fig. 1. Schematic of horizontal (platen) type of gas-liquid hybrid atmospheric plasma reactor. Below indicates the inside configurations of reactor.

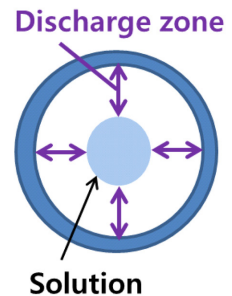
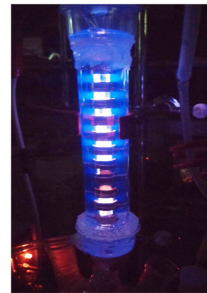
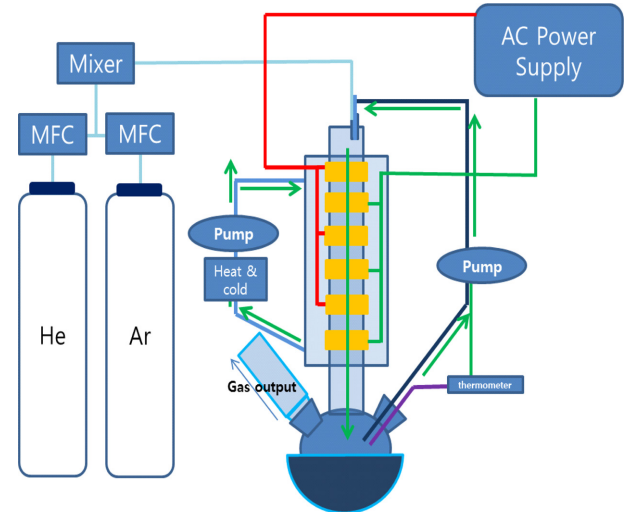


Fig. 2. Schematic of vertical type of gas-liquid hybrid atmospheric plasma reactor. Below shows the glow discharging and the cross section of reactor.

2-2. 수직형 반응기

Fig. 2에 수직형 플라즈마 반응기의 모식도와 실제 플라즈마 방전 현상을 나타내었다. 방전영역(discharge zone)을 넓히기 위해 유전체로 쓰인 외경 13 mm, 내경 11 mm, 길이 300 mm의 석영관에 10 mm 너비의 구리판을 3 mm 간격으로 12개를 감아 1 mm 굵기의 구리선으로 고정하고, 접지전극-인가전극-접지전극-인가전극 순으로 번갈아 접속되게 제작하였다. 접지전극과 인가전극 사이에 아크 발생으로 인한 전극 가열과 화재를 막기 위해 절연유를 수평형 반응기와 같은 방식으로 사용하였다. 용액과 절연유의 순환을 위해 펌프를 설치하였고, 용액이 중앙으로 떨어질 수 있도록 호스의 위치를 중앙으로 조절하여 방전영역에 최대한으로 노출했으며, 용액과 절연유의 온도 조절을 위해 히터와 냉각기를 설치하였다. 용액의 실시간 온도 측정을 위해 전자 온도계(PH610, Thermo)를 삽입하였다. 열로 인한 용액의 증발을 막기 위해 환류 응축기(reflux condenser)를 부착하였다.

2-3. Needle-to-cylinder형 반응기

Needle-to-cylinder형 플라즈마 반응기의 모식도를 Fig. 3에 나타내었다. DBD 방식을 이용하여 내경 22 mm, 길이 250 mm의 석영관을 사용하였고, 구리판을 이용하여 주위를 감싸 외부 전극을 만들었다. 내부 전극은 길이 250 mm인 스테인리스스틸을 사용하였으며, 길이 150 mm 석영관을 이용하여 내부 전극을 용액으로부터 보호하였다. 반응기 뚜껑은 내화학성과 절연성이 높은 테플론 소재를

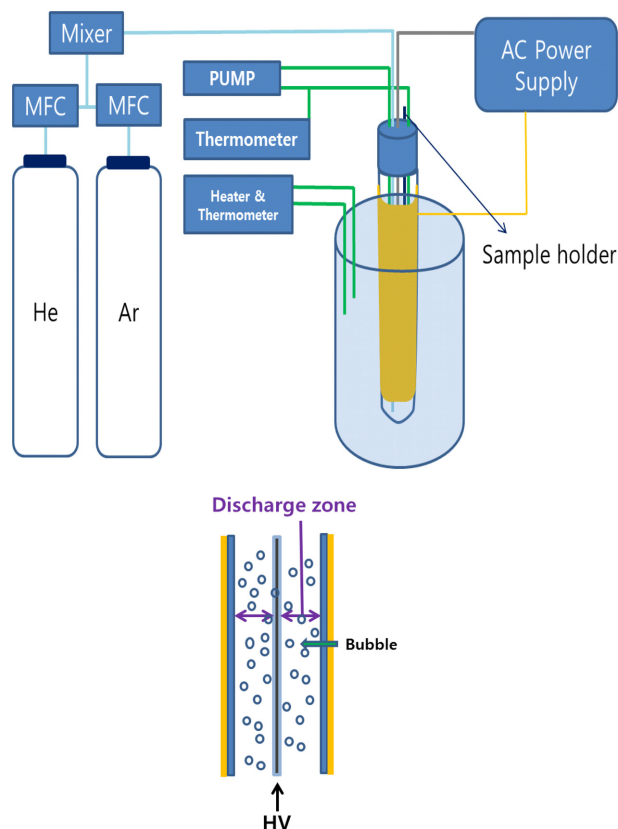


Fig. 3. Schematic of needle-to-cylinder type of gas-liquid hybrid atmospheric plasma reactor. Below shows the inside configurations of reactor.

사용하였다. 총 5개의 구멍을 만들어 용액의 input과 output, gas input, power 접지, sample holder(gas output) 시스템을 만들었다. 용액의 순환을 위해 외경 4 mm, 길이가 각각 120와 190mm인 석영관을 설치하여 상층 용액과 하층 용액의 섞임을 쉽게 하였고, gas input에는 외경 4 mm, 길이 190 mm인 석영관을 용액 내에서의 bubble 형성을 위해 용액 내에 배치하였다. Sample holder(gas output)에는 외경 4 mm, 길이 150 mm 석영관과 구리관을 고정할 수 있는 테플론 집게를 설치하였다. 용액의 순환으로 온도 조절, 플라즈마의 처리 효과를 높이기 위해 펌프를 설치하였다. 외부온도 조절을 위해 항온조를 설치하였고, 플라즈마 반응에 의한 용액의 증발을 막기 위해 환류 응축기를 부착하였다. 용액 온도를 관찰하기 위해 전자 온도계(pH610, Thermo)를 삽입하였다.

3. 실험

실험에 사용된 유기산은 citric acid (99.5%, Daejung), succinic acid (99.5%, Wako), oxalic acid(98%, Junsei), acetic acid (99.5%, Daejung) 들로 초순수(DIW, Deionized Water)를 용매로 0.1 M 용액을 만들어 사용하였다. MFC (mass flow controller)로 gas 유량을 조절하여 반응기 내부로 gas를 주입하였다. 사용된 AC 전원 공급기(HVP, AP Plasma Power Supply)는 가변으로 최대 주파수 30 kHz, 최대전압 15 kV, 최대전력 2000 W를 갖는 사양이다.

수평형, 수직형과 needle-to-cylinder형 반응기의 효율을 비교 분석하기 위해 반응기에 인가전압 5, 6, 7, 8 kV로 변수로 설정하고

30 kHz, Ar gas 200 sccm, 유량 200 mL/min, 반응시간 20 min으로 고정하여 실험을 진행하였다. 또한 UV/Vis spectrophotometer와 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS)를 통해 결과를 분석하였다. 반응기 별로 플라즈마 처리에 따른 과산화수소의 발생농도를 알아보기 위해 초순수(DIW)를 반응용액으로 사용하여 플라즈마 공정 조건으로 반응기체인 Ar gas 200 sccm, 용액의 순환 유량 200 mL/min으로 설정하고, 인가전압 5 kV, 주파수 30 kHz 조건으로 10분간 반응시켰다. DMP법은 중성 pH에서 DMP와 착화합물을 형성한 Cu^{2+} 이온이 과산화수소에 의해 환원되는 정도를 측정하는 방법이다. 용액을 1 g의 DMP를 100 mL를 에탄올에 녹인 후, 4 °C에서 갈색병에 보관한다. 다음으로 1248.5 mg $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 500 mL 증류수에 녹여 0.1 M Cu^{2+} 용액을 제조한 후 6804.5 mg KH_2PO_4 를 500 mL 증류수에 녹이고, 1N H_2SO_4 혹은 1N NaOH 를 사용하여 pH를 7로 조절한다. 적당량의 DMP에 플라즈마 처리된 용액을 넣은 후 454 nm 파장에서 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여파장 454 nm에서 흡광도를 측정함으로써 과산화수소의 농도를 분석하였다. 반응기별 산화구리의 용해도 효율을 분석하기 비교하기 위해 pH가 2인 1 M citric acid (99.5%, Daejung) 55 mL을 만들어 플라즈마 공정 중 용액의 온도를 35 °C로 설정하였다. 플라즈마 발생 시 발열로 인한 용액의 온도 변화를 막기 위해 수평형 반응기에서는 용액보관 항온조와 절연유 온도를 일정하게 유지하였다. 용액의 목표 온도 설정 후 Copper(II) oxide (95%, Daejung)를 0.1 g을 넣고 플라즈마 공정 처리를 진행하였다. 공정 후 용액을 qualitative filter paper (185 mm, 1-185, Advantec)를 이용하여 용해되지 않은 Copper(II) oxide를 분리한 후 10배 희석의 전처리 단계를 거쳐 ICP-MS 분석을 하였다.

- ICP-MS 분석: 시료 1 mL를 채취하여 1M H_2SO_4 9mL에 하루 동안 완전히 용해한 후 ICP-MS 분석을 한다. ICP-MS (OPTIMA 7300 DV, Perkin-Elmer)의 분석조건은 Radial Mode, Plasma: 15L/min, Auxiliary : 0.2L/min, Nebulizer: 0.65L/min, RF Power: 1300W, Pump (Flow Rate): 1.5 mL/min으로 설정하였다.

- UV-Vis Spectrophotometer 분석: 시료 200 μL 를 채취해 micro quartz cell에 넣은 후 파장간격 10 nm, 측정속도 100 nm/min으로 300~900 nm 범위로 분석하였다. UV-Vis Spectrophotometer (OPTIZEN α , MECASYS, Korea)를 사용하였다.

- FTIR Spectrophotometer: 분해능은 4 cm^{-1} 이고 측정범위는 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 이다. FTIR Spectrophotometer (FT-3000 MX, BIO-RAD, Frontier, UK)를 사용하였다.

4. 결과 및 토론

4-1. 플라즈마 방전에 따른 용액의 온도 변화

플라즈마 발생 시 전극에서 열이 발생하여 기-액 하이브리드 플라즈마 반응기 내 용액의 온도 상승이 일어나게 된다. 용액 온도에 따른 세정성분의 활성화는 세정 효율성에 영향을 주어 제어되어야 할 변수이다. Fig. 2와 같은 수직형 반응기에서 0.1M citric acid가 순환 용액일 때, 반응기 내 용액의 초기 온도를 35, 40, 45 °C로 각각 설정하기 위해 상온($25\pm0.5\text{ }^\circ\text{C}$)에서 항온조의 PV (Program Value)값과 SV (Set Value)값을 동일하게 35.4, 41.8, 46.4 °C로 각각 설정하였다. 플라즈마 방전 조건으로 5 kV 또는 6 kV의 인가전압과 Ar gas 200sccm, 용액의 순환 유량을 200 mL/min으로 설정

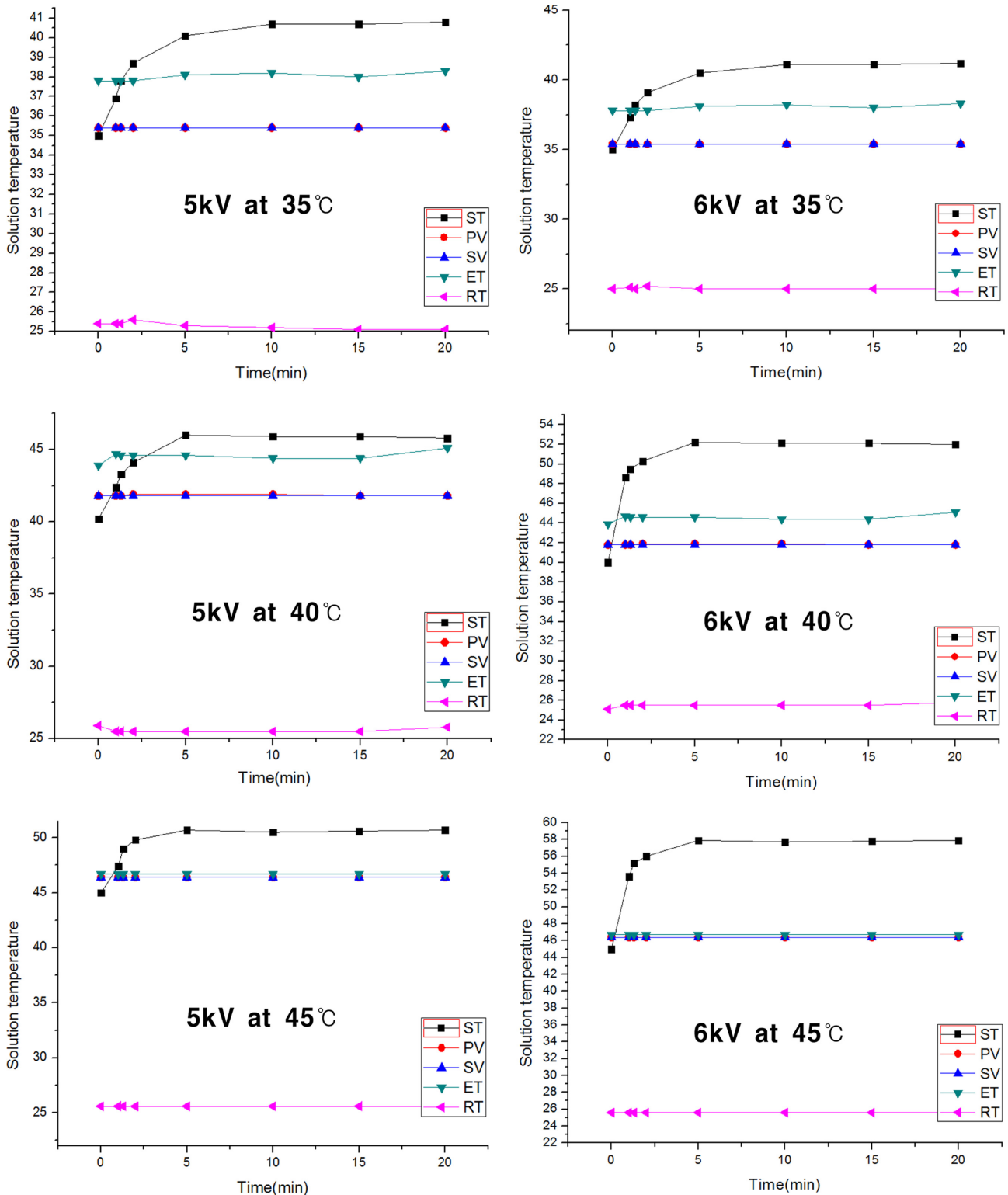


Fig. 4. Variations of solution temperature according to plasma treatment time and input applied voltage.

했다. Fig. 4는 플라즈마 반응기에서 플라즈마 방전에 따른 용액 온도 변화를 인가전압과 초기 용액 온도에 따라 변화하는 특성을 보여준다. 인가전압의 크기와 상관없이 용액 온도가 방전처리 초기에는 급격히 증가하나 특정 방전 처리 시간 이후로는 일정한 값을 유지하는 특성을 보였다. ST는 용액 온도, RT는 주위 실험 온도 그리

고 ET는 플라즈마 반응기 온도를 나타낸다. 용액 초기온도를 35 °C 설정하고 5 kV의 공정을 진행한 결과 5 °C 정도의 온도 상승을 관찰할 수 있었다. 또한 용액의 초기온도 40과 45 °C에서도 급격한 온도 상승이 일어나고 5분 경과 후에는 일정한 값으로 수렴하는 경향을 보였다. 인가전압이 6 kV인 공정 조건도 마찬가지로 용액의

초기 온도가 35 °C에서 5분 경과 후에 6.2 °C 정도 급격하게 증가하였으며, 40 °C의 경우는 10 °C의 증가, 45 °C의 경우에는 12 °C 정도 온도가 상승 후에 일정하게 유지하는 결과를 보였다. 기-액 하이브리드 플라즈마 반응기에 인가되는 전압이 증가할수록 용액 온도의 증가 현상은 플라즈마 방전에서 인가전압의 크기가 용액의 활성화에 미치는 공정변수가 될 수 있음을 나타낸다.

4.2. 플라즈마 처리에 따른 유기산의 pH 변화 및 작용기의 변화

사용된 유기산은 citric acid(99.5%, Daejung), succinic acid(99.5%, Wako), oxalic acid(98%, Junsei), acetic acid(99.5%, Daejung)이며 초순수(DIW)를 용매로 0.1M 농도의 용액을 각각 만들었다. AC 전원장치는 30 kHz, 최대전압 15 kV, 최대전력 2000W이다. Ar gas 200 sccm을 주입하고 AC 인가전압은 5 kV로 5, 10, 15, 20, 25, 30분의 플라즈마 발생 시간에 따른 용액의 산도 변화를 측정하였다.

초순수(DIW) 내에서 플라즈마가 발생하면 UV의 방사, 충격파 발생, H 라디칼, O 라디칼, OH 라디칼 및 H₂O₂ 등과 같은 화학적 활성종들이 생성하게 되는데 이와 같은 활성종 생성 효과가 이온화도가 낮은 유기산, 즉 0.1M citric acid, succinic acid, oxalic acid, acetic acid 용액에서 플라즈마 방전 효과에 따른 유기산 용액의 pH 변화 유무를 분석하였다. 플라즈마 공정 조건으로 인가전압이 5 kV, Ar gas 200 sccm, 용액의 순환 유량이 200 mL/min, 처리 시간을 20 min으로 설정하였다. Fig. 5는 각각의 유기산 용액의 플라즈마 처리에 따른 용액의 pH 측정 결과를 5분처리 후에 측정된 pH를 기준으로 한 상대치이다. pH가 감소한다는 것 즉 산도가 증가함은 용액 내에서 유기산의 해리가 증가하고 유기산의 활성이 증가함을 나타내는 지표로 생각할 수 있다. 실험에 사용된 모든 유기산 용액의 pH가 플라즈마 처리 시간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그중 citric acid와 oxalic acid 용액은 상대적으로 pH가 감소하는 경향성이 적으나 succinic acid와 acetic acid 용액인 경우는 직선적으로 감소하는 경향을 뚜렷하게 보였다. 이 결과는 플라즈마 방전에 대한 효과와 플라즈마 발생 시 용액의 증발 인한 pH 감소의 영향이 있을 수 있다는 점을 고려해서, 용액의 증발 효과를 최대한 차단하기 위

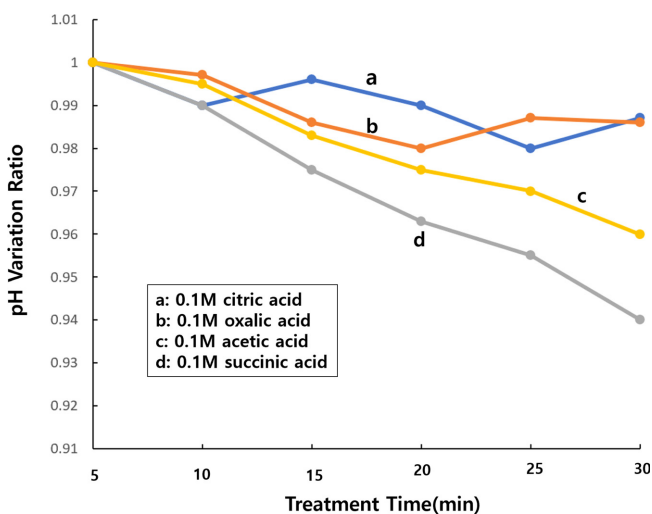


Fig. 5. pH variation ratio of organic acid's 0.1 M solution according to the plasma treatment time. Based on pH of 5 min treated solution.

하여 환류 응축기를 설치하였다. 이 점을 고려하면 플라즈마 방전에 의한 용액의 pH 감소로 활성화 효과가 반영됨을 알 수 있다. 또한 플라즈마 방전 에너지가 유기산의 분자결합에 어떤 영향을 미치는지 관찰하기 위해 인가전압이 5 kV, Ar gas 200 sccm, 용액의 순환 유량이 200 mL/min인 플라즈마 조건에서 20 min 동안 플라즈마 처리공정 이후 각각의 유기산 용액의 FTIR 분석 결과는 처리 전 후에 유기산의 작용기 구조를 나타내는 특정 peak들의 유의미한 변화가 없어 플라즈마 방전처리에 따른 용액 내 유기산 분자의 구조 변화에 미치는 영향이 매우 작다는 것을 알 수 있었다.

4.3. 하이브리드 플라즈마 반응기들의 특성 비교

본 연구에서 제작된 수평형, 수직형, needle-to-cylinder형 플라즈마 반응기의 power 생성량, 과산화수소 발생 효율 등을 비교 분석하였다. 실험에 사용된 반응기의 모식도를 Fig. 1, 2, 3과 같다.

플라즈마 반응기들의 공정 조건으로 인가전압을 5, 6, 7, 8 kV로 변경되게 설정하고, 주파수는 30 kHz, Ar gas의 유량은 200 sccm, 용액의 순환 유량을 200 mL/min으로 고정하고 오실로스코프를 이용하여 플라즈마 반응기의 power 생성량을 측정하였다. Fig. 6에 나타난 결과에서 인가전압의 증가에 따라 power 생성량도 증가하는 특성을 보였다. 같은 인가전압에서 needle-to-cylinder형 플라즈마 반응기가 수평형과 수직형보다 power 생성량이 커서, 같은 플라즈마 발생 조건에서 가장 효율적 장치 형태로 판단되었다. 수직형 반응기가 수평형 반응기보다 높은 power 생성 특성을 보여 needle-to-cylinder형>수직형>수평형의 순서로 반응기의 효율성을 정할 수 있었다.

각각의 플라즈마 반응기에 용액으로 초순수(DIW)를 넣어 인가전압이 5 kV이고 Ar gas의 유량이 200 sccm, 초순수의 순환 유량이 200 mL/min일 때의 반응기 종류가 과산화수소 생성에 미치는 영향을 DMP (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline)법으로 분석하였다[11]. Fig. 7에서 454 nm 파장의 흡광도를 비교한 결과 needle-to-cylinder, 수직형, 수평형 순으로 반응기에 따라 과산화수소의 농도가 높게 측정되었다. 이 결과는 반응기의 power 생성량 추이와 플라즈마 방전 영역(discharge zone)과 용액 간의 접촉 면적의 차이

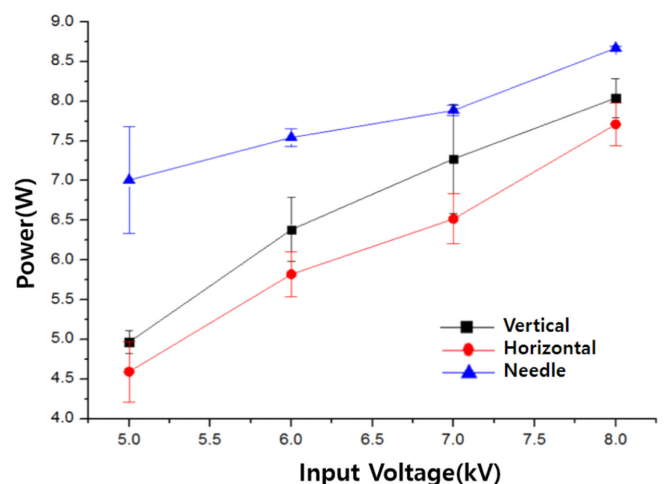


Fig. 6. Comparison of power generation efficiency among horizontal, vertical and needle-to-cylinder type of gas-liquid hybrid plasma reactor according to input applied voltage.

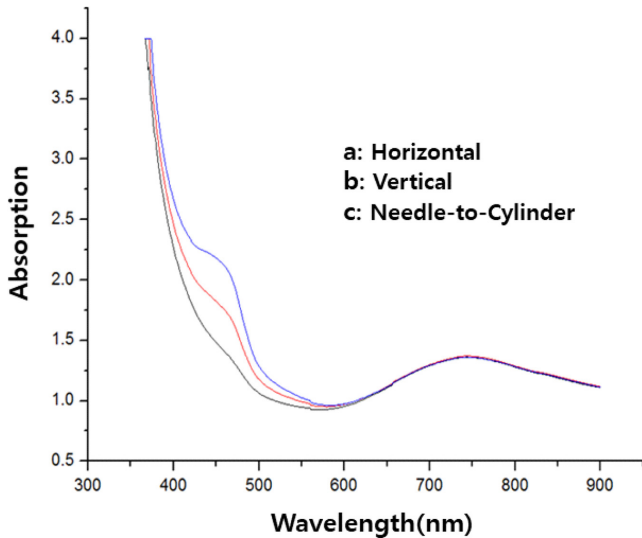


Fig. 7. Comparison of UV/Vis absorption spectrum from 3 types of gas-liquid hybrid plasma reactors at 454 nm, which indicates the formation of hydrogen peroxide.

로 효율이 설명된다. 본 연구에서 제작된 수평형 반응기의 경우 접촉 면적은 약 3007.2 mm², 수직형 3956 mm², needle-to-cylinder형의 경우 삽입된 석영관들을 제외하고 반응기 안이 bubble로 많은 공간을 차지하고 있다. Bubble과 용액이 직접적으로 접촉해 있어 방전영역과의 접촉면적(11366.8 mm²)을 형성하여 다른 반응기보다 훨씬 크다. 결과적으로 액 중에서 플라즈마가 발생 될 때의 전자와 충격파(shock wave)와 같은 플라즈마 활성종들의 영향을 더 많이 받아 과산화수소의 생성을 촉진한 것으로 보인다. 공급되는 용액과 가스의 주입되는 형태 등에 따라 과산화수소의 생성량은 공급되는 플라즈마 가스가 용액과 bubble 형태일 때 과산화수소의 생성 농도가 가장 높다[8].

Fig. 8은 power 생성량이 가장 우수한 needle-to-cylinder형 반응

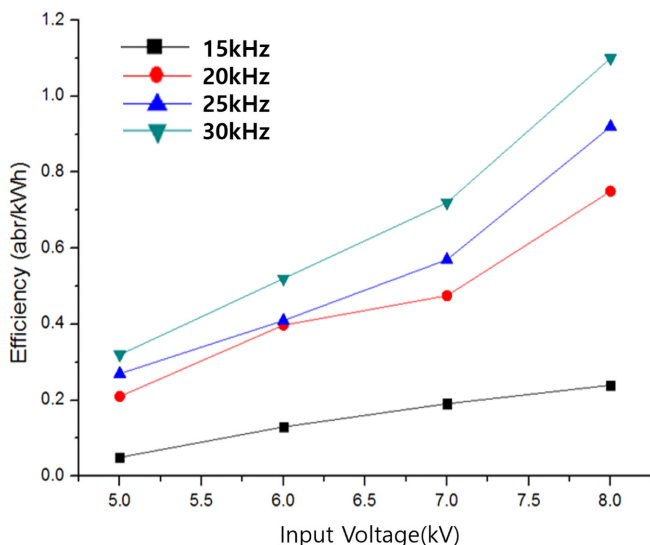


Fig. 8. Effects of energy efficiency in needle-to-cylinder type of gas-liquid hybrid plasma reactor on the applied input voltage according to various frequency of power supply.

기의 에너지 효율(energy efficiency)을 분석한 결과이다. 인가전압과 주파수를 변수로 설정하였으며, 인가전압과 주파수가 높을수록 반응기의 에너지 효율이 향상되었다. 특히 주파수가 15 kHz보다 높은 경우에 에너지 효율이 훨씬 크게 증가하는 특성을 보인다. 따라서 플라즈마 전원 공급기를 선정할 때 높은 주파수를 공급할 수 있는 장비를 선택하는 것이 바람직하다.

실험 결과를 기반으로 copper(II) oxide의 용해도 차이로 반응기의 효율을 확인하였다. 분석을 위하여 1M lactic acid 용액을 인가전압이 5 kV, 주파수가 30 kHz, Ar gas 유량이 200 sccm, 용액의 순환 유량이 200 mL/min인 플라즈마 발생 조건으로 20분간의 방전시킨 후에 용액 내에 용해된 Cu의 농도를 ICP-MS로 분석한 결과는 needle-to-cylinder형 반응기는 98.6 mg/L, 수직형은 55.6 mg/L, 수평형은 10.8 mg/L의 용해도 값을 얻을 수 있었다. Copper(II) oxide의 용해도는 pH와 과산화수소의 농도에 많은 영향을 받는데, 반응기의 효율이 높을수록 과산화수소의 생성량이 증가하게 되어 높은 용해도를 보였다[12].

5. 결 론

본 연구는 대기압 플라즈마 방전을 통하여 발생하는 반응 활성종 생성과 전극 내의 전위차를 이용하는 3가지 종류의 기-액 하이브리드 수평형, 수직형 그리고 needle-to-cylinder형 플라즈마 반응기가 제작되었다. 이들 반응기를 바탕으로 친환경적인 용액이 적용되는 표면세정 공정으로 기-액 활성화 반응을 검증하고 고효율 반응장치 구성 결과를 제시하였다. 수직형 반응기에서 플라즈마 방전으로 유기산 용액들의 pH가 플라즈마 접촉 시간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 특히 succinic acid와 acetic acid 용액은 선형적 감소 경향을 뚜렷하게 보였다. 같은 플라즈마 발생 조건에서 needle-to-cylinder형>수직형>수평형의 순서로 반응기의 power 생성 효율성을 보였다. 또한, 초순수(DIW) 처리에서 needle-to-cylinder형 반응기가 수직형과 수평형 반응기보다 높은 과산화수소 발생농도를 보였다. 플라즈마 전원 공급기는 높은 주파수를 공급할 수 있는 것이 바람직하다. Copper(II) oxide의 용해도는 pH와 과산화수소의 농도에 많은 영향을 받았다.

감 사

본 연구는 대한민국 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원으로 수행되었습니다(NRF-2019R1A2C1005445).

References

- Reinhardt K. A. and Kern W., *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*, 3rd ed., Elsevier(2018).
- Ko, C. K. and Lee, W. G., "Characteristics of Semi-Aqueous Vleaving Solution with Carboxylic Acid for the Removal of Copper Oxides Residues," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(4), 548-554(2016).
- Yamabe C., Takeshita F., Miichi T., Hayashi N. and Ihara S., "Water Treatment Using Discharge on the Surface of a Bubble in Water," *Plasma Process. Polym.*, **2**, 246-251(2005).
- Kim M. S., Ryu K. H. and Lee K.J., "Analysis of Water Clean-

- ing Solution Characteristics and Metal Dissolution Behavior according to the Addition of Chelating Agent," *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **28**(1), 25-30(2021)
5. Nomura S. and Toyota H., "Submerged Plasma Generator, Method of Generating Plasma in Liquid and Method of Decomposing Toxi Substance with Plasma in Liquid," Korean Patent No. 10-0709923(2007).
 6. Bruggeman, P. and Leys, C., "Non-thermal Plasmas in and in contact with Liquids," *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **42**(5), 053001 (2009).
 7. Chang, J., Dickson, S., Guo, Y., Urashima, K. and Emelko, M., *Electrohydraulic Discharge Direct Plasma Water Treatment Processes: Advanced Plasma Technology*, Wiley-VCH, 421-433 (2008).
 8. Locke, B. R. and Shih, K., "Review of the Methods to Form Hydrogen Peroxide in Electrical Discharge Plasma with Liquid Water," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **20**(3), 034006(2011).
 9. Schoenbach, K., Kolb, J., Xiao, S., Katsuki, S., Minamitani, Y. and Joshi, R., "Electrical Breakdown of Water in Microgaps," *Plasma Sources Sci. Technol.*, **17**(2), 024010(2008).
 10. Kwon, H. S. and Lee, W. G., "Atmospheric Pressure Plasma Apparatus," Korean Patent No. 10-1337047(2013).
 11. Baga, A. N., Johnson, G. R. A., Nazhat, N. B. and Nazhat, R. A. S., "A Simple Spectrophotometric Determination of Hydrogen Peroxide at Low Concentrations in Aqueous Solution," *Anal. Chim. Acta*, **203**, 349-353(1988).
 12. Lu, J., Garland, J., Pettit, C., Babu, S. and Roy, D., "Relative Roles of H₂O₂ and Glycine in CMP of Copper Studied with Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(10), G717-722(2004).

Authors

Heoung Su Kwon: Ph.D. Candidate, Division of Chemical Engineering and Bioengineering, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Korea; Sosan0053@kangwon.ac.kr

Won Gyu Lee: Professor, Division of Chemical Engineering and Bioengineering, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Korea; wglee@kangwon.ac.kr