

비휘발성이며 불연성인 새로운 납땜 Flux의 개발

배재흠 · 장용운* · 이통영** · 조기수***

수원대학교 화학공학과

*(주)대영케미, ** (주)삼성전기, ***삼성지구환경연구소

Development of a New Nonvolatile and Nonflammable Soldering Flux

J. H. Bae, Y. Y. Jang*, T. Y. Lee**, K. S. Cho***

Department of Chemical Engineering, University of Suwon

* : DaeYoung Chemical Co., Ltd.

** : SamSung Electro-Mechanics Co., Ltd

*** : SamSung Global Environment Research Center

요 약

비휘발성이고 불연성의 새로운 납땜 플럭스를 개발하였다. 이 플럭스는 기존의 플럭스에서 사용하는 VOC 물질인 이소프로판올/메타놀과 같은 용제를 사용하지 않고 VOC 규제물질이 아닌 디클로로프로판 용제를 사용하여 제조하였다. 이 플럭스는 기존의 이소프로판올/메타놀 용제로 제조한 플럭스에 비하여 전기절연성, 작업성, 신뢰성면에서 우수하였고 작업장의 환경 안정성 면에서 우수하며 경제적임을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT : A new nonvolatile and nonflammable soldering flux was developed. This flux was synthesized with dichloropropane as its solvent instead of VOC solvents such as isopropanol and methanol etc. which had been used in the conventional flux. It was confirmed that the nonflammable and nonvolatile flux(NFV-flux) was better in insulation resistance, workability, and reliability and that it was better in the environment and safety of the working place and more economic in comparison with the conventional flux.

1. 서 론

인쇄회로기판(Printed circuit board)과 인쇄배선 조립기판(Printed wiring board)의 조립 생산 과정에서 플럭스(Flux)는 납땜되어질 기판과 전자부품상의 금속성 납을 세정하는데 사용되고 있다. 납땜 플럭스는 가공되어지는 인쇄 회로/배선 기판, 납땜공정, 그

리고 플럭스 잔류물 제거 시스템 등의 형태에 따라 여러 종류의 조성물을 가진다.

현재 일반적으로 많이 사용되고 있는 납땜 플럭스는 로진을 기초로한 조성물(Rosin-based formulation)이다. 이 플럭스는 주요 성분이 10%~40%의 유기상 고형물인 Abietic acid(AA)이고 나머지 60%~90%는 이 고형물을 용해시키는 용제, 그리고 활성화제(Activator)

로 구성되어 있다. 납땜 플럭스의 활성화제는 Diethylammonium chloride, Butyl amine hydrogen bromide salts 등으로 기판과 전자부품 상에 있는 금속성 납의 산화층과 오염물을 제거하고 AA는 납땜전에 재오염을 방지하기 위하여 세정된 납을 도포하기 위하여 사용된다. 그리고 용제로는 지금까지 Isopropyl alcohol(IPA), Methyl alcohol(MA), Ethyl alcohol(EA)이 주로 사용되어 왔으나 이들 알콜들은 대기환경보전법[1]에 의거하여 휘발성 유기 화합물질(VOC)로 규정되어 있어 이를 계속 사용할 경우 VOC 배출 저감시설과 같은 별도의 조치를 취하여야 한다[2-4].

IPA, MA, EA 등과 같은 저비점 유기화합물질들은 상온에서도 증기압이 높아 쉽게 대기중으로 증발되어 대기중의 질소 산화물과 공존시 광화학 반응에 의하여 오존, PAN(Peroxyacetyl nitrate) 등 2차 오염물질을 생성하고 광화학 스모그를 유발하는 VOC 규제 물질이다. 따라서 이들 화합물질을 용제로 사용하는 경우 배출억제, 회수 및 방지 시설을 별도로 설치하여야 하며 이에 따른 과도한 설비 투자 등 여러 가지 환경문제가 내재하고 있다. 또한 이들 물질은 인화성 및 폭발성때문에 화재 등 보관상의 문제도 있어 납땜 플럭스 용제로 이들 알콜계 대체물질의 개발이 절실 요구되어 왔다. 이에 따라 IPA, MA, EA 등을 용제로 사용하는 플럭스에 대한 대체 플럭스로서 물을 용제로 사용한 플럭스가 개발 되었다[5]. 그러나 플럭스 조성물의 주요 성분인 로진이 용제인 물에 직접적으로 용해되지 않기 때문에 물에 NaOH와 같은 알칼리를 로진양의 40%~50% 첨가하여 알칼리성 용매로 만들어 알칼리와 로진의 반응에 의하여 로진을 비누화시킴으로서 로진을 물에 용해시켜 사용하여 왔다. 그러나 로진의 종류에 따라 용해되지 않는 것도 있어 일부 제한적으로 사용되어 왔지만 로진을 물에 용해시키는데 장시간이 소요되고 이렇게 제조한 수용성 로진을 실제 사용하는 경우 비누화 반응에 의하여 생성된 계면활성제로 인하여 flux 사용시에 기포가 발생하는 문제점이 있다. 또한 물을 용제로 사용하는 경우 표면장력이 커지고 젖음성이 저하되어 기판에 로진을 균일하게 도포하기가 어렵다.

그러므로 본 연구에서는 기존 납땜 플럭스와 같은 용해성, 젖음성, 납땜성, 내부식성, 피침성 및 신뢰

성을 유지하면서 알콜류와 같은 휘발성 유기물질을 함유하지 않으므로서 환경친화적일 뿐만 아니라 인체에 유해하지 않고 인화 및 폭발의 위험성이 없는 납땜 플럭스 조성물을 개발하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1 재료

플럭스 주성분인 Dichloropropane을 D사에서, 그리고 그 밖의 용제 로진, 첨가제 및 활성화제는 S사에서 입수하여 처리 없이 원액 그대로 사용하였다. Dichloropropane은 세정제로 시판되어 사용하고 있는데 Methylene chloride와 Trichloroethylene보다 환경친화적으로 평가되었다 [6].

2.2 플럭스 제조

용제로선 Dichloropropane 용제를 적당량 칭량하여 비이커에 넣고 여기에 로진과 첨가제 성분을 일정량 투입한다. 이들 혼합액을 10~40℃에서 로진과 첨가제가 용제에 완전히 용해될 때 까지 1~3시간 동안 교반시킨다. 다음에 2-Ethoxy ethanol을 적당량 칭량하여 비이커에 넣고 여기에 Butylamine hydrofluoric acid salts 등의 활성화제를 일정량 가하고 10~40℃에서 활성화제가 용매에 완전히 용해될 때까지 10~30분 동안 교반시킨다. 이렇게 제조된 활성화 용액을 앞서

Table 1. Typical flux formulation compositions and its weight fraction

| Classification | Composition | Weight Fraction(%) |
|----------------|-------------------------------------|--------------------|
| Solvents | Dichloropropane | 73~80 |
| | Dichlorofluoro ethane | 14.7~17.7 |
| | 2-Ethoxy ethanol | 2.2~2.3 |
| Rosins | Hydrogenated rosin | 5.2~6.7 |
| | Deter-phenol copolymer | 0.5~0.96 |
| Additives | Palmitic acid | 0.8~1.0 |
| | 3-Fluoroboron ethyl amine complexes | 0.2 |
| Activators | Butylamine hydrofluoric acid salts | 0.07~0.08 |
| | Butylamine hydrochloric acid salts | 0.03 |
| | 2,3-Dibromo-1-propanol | 0.07 |

제조한 로진용액에 투입하여 10~40℃에서 10~30분간 혼합한 다음 침전조에서 8시간 이상 침전시켜 디클로로프로판계 플럭스를 제조하였다. 기존의 Isopropanol/methanol계 flux도 Dichloropropane계 flux와 같은 방법으로 제조하였다.

표 1은 본 연구에서 개발된 전형적인 Dichloropropane 플럭스의 조성예를 보여주고 있다.

2.3 플럭스 성능 실험

1) 절연저항 시험

개발된 플럭스의 전기적 특성에 대한 영향을 알아보기 위한 것으로 고온, 다습 조건에서 플럭스 잔사의 절연 저항시험을 행하였다. 이의 실험을 위하여 S사의 절연저항 실험용 기관을 연마한 후 알콜로 세척건조하고 여기에 플럭스를 고르게 도포하여 100℃에서 30분간 건조시킨 후 DC 100V전압을 인가하여 초기 절연저항을 측정하였다. 또한 초기 절연저항 측정후 온도 40±2℃, 상대습도 90~95%의 항온 항습조에 넣고 96시간 경과후 절연저항값을 측정하였다.

2) 부식성 평가

이 평가방법은 납땜후 플럭스 잔사성분이 일으킬 수 있는 부식의 유무를 알아보기 위한 실험으로 고온, 다습 조건하에서 납땜부의 부식성에 대하여 평가하였다. 먼저 산화 피막이 제거된 동판에 땜납(solder)를 올려 놓고 땜납 중심부에 플럭스 0.1g을 도포한 다음 250℃의 납조에서 5초간 땜납후 초기의 동판에 변색 또는 부식 발생이 있는지 여부를 확인하였다.

다음에 온도 40±2℃, 상대습도 90~95%의 항온 항습조에 넣고 96시간 경과후 동판의 표면상태를 현미경으로 관찰하여 항온 항습조 주입전의 시편과 비교하여 변색과 부식 발생 유무를 확인하였다.

3) 땜납의 퍼짐성 평가

플럭스의 작업성을 평가하기 위한 시험으로 부품 및 기관 등에 땜납하는 경우 플럭스의 활성력에 의한 젖음력 및 퍼짐정도를 확인하는 시험이다. 이의 실험을 위해서 먼저 일정 규격의 동판을 준비하고 동

판표면을 연마지를 이용하여 연마후 알코올로 깨끗이 세척한 다음 산화 피막처리를 하였다. 다음에 동판의 두께를 마이크로 미터로 정확히 측정한 후 동판 중심부에 정확히 일정양의 땜납을 올려 놓고 그 위에 플럭스 약 0.5g (3방울)을 도포한 다음 250℃의 납조 위에 올려 놓고 30초간 가열하였다. 가열 후 상온으로 냉각한 다음에 플럭스를 깨끗이 제거하고 땜납 두께를 측정하고 다음 식으로 계산하였다.

$$\text{퍼짐율}(\%) = \frac{D-H}{D} \times 100$$

여기서, H: 퍼진 땜납의 높이

D: 땜납을 구로 보았을 때의 지름 ($V = \frac{4}{3} \pi D^3$)

V: 땜납부피 또는 땜납부중/비중 (Sn60: 8.5, Sn63: 8.4)

본 연구에서는 S전기의 부품조립 사양에 맞추어 퍼짐성이 85%이상일 경우를 합격으로 하였다.

4) 신뢰성 평가

신뢰성 평가를 위해서 CATV튜너에 플럭스를 도포한 후 납땜을 수행하고 순차적으로 고온 다습의 부하시험, 열충격시험, PCT방치 시험 및 염수 분무시험을 수행하였다.

고온 다습 부하시험에서는 납땜 처리된 CATV튜너에 온도 85℃, 상대습도 85%에서 전압을 인가한 후에 168시간 지난 다음 부품의 부식 정도를 평가하였다.

열충격시험은 땜납 부품을 -40℃에 1시간, 그리고 110℃에서 1시간 방치하는 것을 1사이클로 하여 50사이클을 반복한 후 납땜 면의 균열 유무에 대하여 관찰하여 평가하였다.

PCT 부하 방치시험은 증기압시험으로 부품에 121℃, 습도 100%에서 1atm의 압력을 가한 상태에서 30분간 방치한 다음 전류를 30분간 인가하여 납땜의 균열, 브리지(Bridge), 샷(shot) 및 부식 상태에 대하여 평가하였다.

염수분무시험은 35℃에서 5% 염수 용액을 땜납 부품에 8시간 분무한 다음 16시간동안 방치하는 것을 1사이클로 하여 3사이클 반복한 후 납땜의 부식정도를 평가하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 실험결과 및 토론

1) 절연 저항시험

표 2에 플럭스 도포 전에 여러 상태의 절연저항을 가진 기판에 대하여 플럭스 도포한 후에 기판의 절연저항 변화 값을 측정한 결과를 수록하였다. 표2의 절연저항 실험결과를 볼 때 기판에 플럭스를 도포한 경우 일반적으로 초기에는 절연저항이 비교적 크고 온도 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 90~95%의 항온항습조에서 96시간 경과 후는 절연저항이 약간 감소하였다. 그러나 본 실험의 두 종류의 시료 모두 평균 절연저항이 $4.0\sim 5.3 \times 10^{12}\Omega$ 이어서 절연저항의 기준치인 $1.0 \times 10^{12}\Omega$ 보다 4~5배 크므로 요구되는 플럭스의 절연저항 사양을 충분히 만족시킬 수 있음을 알 수 있다.

2) 부식성 평가

부식성 평가를 위하여 동판에 본 연구에서 개발한 플럭스를 도포한 다음 땀납 직후에 부품상태의 육안 관찰, 그리고 납땜된 부품을 온도 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$, 상대 습도 90~95%의 항온 항습조에 넣고 96시간 경과후 표면상태를 현미경으로 관찰하여 변색 또는 부식 발

생여부를 평가한 바 변색 또는 부식이 전혀 발생하지 않음이 확인되었다.

3) 퍼짐성 평가

퍼짐성 평가는 플럭스를 도포한 후에 땀납의 젖음력(wetting)과 퍼짐 정도(spreading level)와 같은 작업성을 평가하는 방법으로 표 3에 퍼짐성 실험 결과를 수록하였다.

Table 3. Experimental results of NFV-flux soldering spreading tests

| Sample No. | Copper plate | | Spreading of soldering | | Pass or Fail |
|------------|--------------|----------------|------------------------|--------------------|--------------|
| | Weight (g) | Thickness (mm) | Height (mm) | Spreading ratio(%) | |
| 1 | 0.314 | 0.304 | 0.537 | 87.0 | Pass |
| 2 | 0.314 | 0.304 | 0.524 | 87.3 | Pass |
| 3 | 0.314 | 0.304 | 0.620 | 85.0 | Pass |
| 4 | 0.314 | 0.304 | 0.604 | 85.0 | Pass |
| Average | 0.314 | 0.304 | 0.571 | 86.2 | Pass |

표 3의 실험결과 땀납의 퍼짐성은 평균 86.2%로 S전기의 땀납 퍼짐성 사양인 평균 85%이상을 만족함

Table 2. Test results of insulation resistance of circuit boards doped with the NFV-flux

| Sample No. | Insulation resistance of circuit boards before dopping with NFV-flux | Insulation resistance of circuit boards after their dopping with NFV-flux | | Pass or Fail |
|------------|--|---|----------------------|--------------|
| | | Initial Value | After 96hrs | |
| 1-1 | 3.0×10^{13} | 1.5×10^{13} | 6.6×10^{12} | Pass |
| 1-2 | 1.3×10^{13} | 5.8×10^{13} | 6.9×10^{12} | |
| 1-3 | 1.4×10^{13} | 1.1×10^{14} | 6.0×10^{12} | |
| 1-4 | 7.0×10^{12} | 3.6×10^{13} | 1.5×10^{12} | |
| Average | 1.6×10^{13} | 5.5×10^{13} | 5.3×10^{12} | |
| 2-1 | 6.4×10^{13} | 2.9×10^{12} | 5.0×10^{12} | Pass |
| 2-2 | 6.2×10^{13} | 1.6×10^{12} | 3.2×10^{12} | |
| 2-3 | 6.5×10^{13} | 2.6×10^{12} | 3.1×10^{12} | |
| 2-4 | 7.8×10^{13} | 1.2×10^{14} | 4.9×10^{12} | |
| Average | 6.7×10^{13} | 8.3×10^{13} | 4.0×10^{12} | |

Table 4. Test results of reliability evaluation of the NFV-flux

| Classification of reliability tests | Purpose of tests | Test conditions | Pass or Fail |
|--|--|---|--------------|
| Loading test of high-temperature & high-humidity | Evaluation of chemical change | 168-hour shelf test at 85 °C and 85% humidity | Pass |
| Thermal shock test | Evaluation of soldering defect (crack) | 1-hour shelf test at -40 °C and 1- hour shelf test at 110 °C for 50 times | Pass |
| PCT loading test | Evaluation of soldering defect (bridge, shot, corrosion) | Shelf test with pressurized steam at 121 °C, 1 atm and 100% humidity for 30 min. and induction of electricity for 30 min. | Pass |
| Salt spray test | Evaluation of corrosiveness | 8-hour spray of 5 % salt water and 16-hour shelf test for 3 times | Pass |

으로 양호하다고 할 수 있다.

4) 신뢰성 평가

본 연구에서 개발된 플럭스를 사용하여 납납을 수행한 제품의 신뢰성을 평가하기 위하여 순차적으로 고온 다습 부하시험, 열충격시험, PCT 부하 방치시험 및 염수 분무시험을 행하였다. 그 결과 표 4에서 보는 바와 같이 상기 모든 시험에서 제품의 납납 상태가 양호하고 불량품이 전혀 없는 것으로 판명되었다.

한 납납의 성능을 표 5와 같이 비교하였다.

표 4에서 보는 바와 IPA/Methanol을 주성분으로 하는 기존의 플럭스에 비하여 본연구에서 개발된 NFV-flux가 납납 불량율, 플럭스 교체주기, 절연저항, 납납의 퍼짐성 등 모든면에서 우수한 것으로 평가되었다. 또한 개발된 NFV-flux는 기존의 플럭스에 비하여 납납의 작업성 및 품질향상, 내구성 증진 뿐만 아니라 플럭스 조성물의 사용 용제가 VOC 규제를 받지 않는 난연성이므로 보다 환경안전성면에서 우수하다고 할 수 있다.

3.2 기존 IPA/Methanol계 Flux와의 비교

1) 성능 및 환경 안전성

본 연구에서 개발된 Dichloroprane계 플럭스(NFV-flux)와 기존의 IPA/Methanol계 플럭스를 사용

2) 경제성 분석

표 6는 기존 플럭스를 본 연구에서 개발된 NFV-flux로 대체하는 경우 기대할 수 있는 경제적 분석결과를 수록하였다 [7].

Table 5. Comparison of soldering tests between the conventional flux and NFV-flux

| Classification | Conventional flux | NFV-flux |
|--------------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| Defective portion of soldering(%) | 0.083 | None |
| Replacement period of flux per month | 2 weeks | one month |
| Insulation resistance(Ω) | 1.0×10^{12} | $4.0 \sim 5.3 \times 10^{12}$ |
| Spreading ratio of soldering(%) | 85 | 86.2 |
| Corrosiveness | None | None |

Table 6. Economic analysis of the NFV-flux

| Classification | Amount of saving* (thousand won) | Note |
|---|-------------------------------------|---|
| Investment of VOC removal facility | 1,000,000 | Introduction of adsorption & combustion facility for VOC removal in 3 locations |
| Procurement of NFV-flux | 20,000 | 15% lower in price than the conventional flux |
| Profit from NFV-flux sale | 260,000 | Approximate profit due to commercialization of NFV-flux and its sale |
| Total savings from NFV-flux commercialization | 1,280,000 | |

* Calculation basis: Total amount of flux sale = 5,280 ton/year in 1998

표 6에서 보듯이 본 연구에서 개발된 Flux가 상용화되고 시판되어 기존의 플럭스를 사용하는 12곳 중에 25%인 3곳을 NFV-flux로 대체함으로써 VOC제거 장치 설치비 절감, 저렴한 NFV-flux를 사용함으로써 인건 플럭스 구입비용 절감액, 그리고 개발된 플럭스의 판매이익 등에서 약13억 가량의 이득을 가져올 수 있는 것으로 평가되고 있다.

4. 결 론

인쇄회로기판, 인쇄배선회로기판 등의 전기 전자 부품의 납땜에 사용되는 환경안전성이 우수한 NFV-flux를 개발하였다. 이 플럭스는 기존의 플럭스에 비하여 납땜 불량률이 적고 절연저항과 퍼짐율도 우수하며 고온다습 부하시험, 열충격 시험, PCT부하 방치시험 및 염수 분무시험 등 모든 시험에 통과하여 신뢰성도 좋았다. 또한 이 NFV-flux는 VOC규제물질이 아닌 난연성, 비휘발성 용제인 dichloroprane 용제를 사용하여 기존의 플럭스에 비하여 환경 친화적이어서 VOC 제거 시설이 필요 없을 뿐만 아니라 가격도 저렴하여 매우 우수한 경쟁력을 갖는 플럭스로 평가된다.

감사의 글

본 연구 수행에 한국과학재단 지정 수원대학교

환경청정기술연구센터의 일부 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 대기 환경 보전법 시행령 제28조의 2 - 환경부 고시(1998.7.1)
2. Woodgate, R.W.; Handbook of Machine Soldering, A Guide for the Soldering of Electronic Printed Wiring Assemblies, John Wiley and Sons, New York (1983).
3. Beaudoin S.P. et al, "Removal of Organic Films from Solid Surface Using Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants. 1. Experiments" Ind. Eng. Chem. Res, 34(10), PP. 3307~3317 (1995).
4. 이통영 외 3인 "납땜 플럭스 조성분용 용제 시스템, 이를 포함한 플럭스 조성분 및 그 제조 방법", 대한민국 특허 출원번호 특1999-0044164 (1999).
5. 다카사 오카베, "수용성 납땜용 플럭스", 대한민국 특허 출원번호 특1990-0019064(1999).
6. 배재홍 외 3인: Methylene Chloride의 대체 세정제 적용 사례 연구, 한국표면공학회지, 32(2), pp.109-124(1999).
7. 이통영 외 4인: NFV-Flux 개발, 제 1회 청정재료 기술 Workshop 청정 재료 기술의 현황과 발전 방향, (1999.11.18).