

대체 세정제의 선정을 위한 세정성 평가방법 연구

신진호, 이재훈, 배재흠,* 이민재, 황인국

수원대학교 화공생명공학과
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2번지

(2009년 3월 24일 접수 2009년 6월 3일 수정본 접수 2009년 6월 4일 채택)

A Study on the Cleanliness Evaluation Methods for the Selection of Alternative Cleaning Agents

Jin Ho Shin, Jae Hoon Lee, Jae Heum Bae,* Min Jae Lee, and In Gook Hwang

Department of Chemical and Biochemical Engineering, The University of Suwon
San 2-2 Wawoo-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-743, Korea

(Received for review March 24, 2009; Revision received June 3, 2009; Accepted June 4, 2009)

요 약

본 연구에서는 산업체에서 대체 세정제를 객관적이고 체계적으로 선정하는데 도움을 주고자 여러 가지 세정성 평가방법을 실험을 통하여 비교 평가하였다. 세정성 평가방법으로는 중량법, OSEE (optically simulated electron emission)법, 접촉각법과 FTIR, UV-VIS, HPLC와 같은 정밀분석기기를 이용한 분석법을 사용하여 flux, solder, grease 등의 오염물질에 대한 세정성 평가를 수행하였다. 그 결과 중량법은 쉽고 간단하게 세정제의 세정효율을 측정할 수 있었지만 중량측정의 한계로 정밀측정이 어려웠다. 반면에 OSEE법은 세정제의 세정성 평가를 빠르고 정밀하게 수행할 수 있었다. 접촉각 측정법은 피세정물 표면에 오염물질과 세정제에 의한 얇은 친유성 막의 형성으로 인하여 접촉각 변화에 영향을 주기 때문에 세정성 평가에 특별한 주의가 요구되었다. 중량법으로 수행하기 어려운 정밀세정성 평가의 경우 UV-VIS, FTIR, HPLC와 같은 정밀분석기기를 이용하여 피세정물에 잔류한 flux, solder, grease 등의 극미량의 오염물을 특수 용제로 추출하여 아주 작은 농도의 오염물을 정량분석할 수 있었다.

주제어 : 세정성 평가방법, 산업세정, 세정제, 습식세정, 세정효율

Abstract : In this study various cleaning evaluation methods were tested and comparatively evaluated to help cleaning industry. In order to select alternative cleaning agents objectively and systematically, various cleaning evaluation methods such as gravimetric, optically simulated electron emission (OSEE), contact angle, and analytical instrument methods were employed for cleaning contaminants such as flux, solder and grease. The analytical instruments used in this work were Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet visible spectroscopy (UV-VIS) and high performance liquid chromatography (HPLC). The gravimetric method was able to measure cleaning efficiencies easily and simply, but it was not easy to analyze them precisely because of its limitation in the gravimetric measurement. However, the OSEE technique was able to measure quickly and precisely the cleanability of cleaning agents in comparison with the gravimetric method. The contact angle method was found to be necessary for taking special precaution in its application to the cleaning evaluation due to possible formation of tiny organic film on the substrate surface which might be generated from contaminants and cleaning agents. In case of precision analysis that cannot be done by gravimetric method, fine analytical instruments such as UV-VIS, FTIR and HPLC could be used in analyzing trace amount of flux, solder and grease quantitatively, which were extracted from the surface by special solvents.

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : jhbae@suwon.ac.kr

Key words : Cleanliness evaluation method, Industrial cleaning, Cleaning agent, Wet cleaning, Cleaning efficiency

1. 서 론

산업에서 제품을 생산하는 과정에서는 부품이나 제품들이 오염되어 제품의 불량, 성능 및 기능 하자, 안전 및 위생 문제 등의 문제가 발생될 수 있다. 따라서 세정은 제품의 품질 및 가치 향상, 제품의 성능 및 기능 향상, 부품 및 제품의 결함 등의 문제를 예방하기 위해 필요하며, 거의 모든 산업분야에서 세정공정이 적용되고 있다[1]. 그러나 최근까지도 산업현장에서는 세정공정에서의 세정제로서 세정성능은 우수하지만 오존층파괴 규제물질인 CFC-113, TCE (trichloroethylene)와 발암성 규제물질인 MC (methylene chloride), PCE (perchloroethylene) 등의 염소계 세정제가 많이 사용되고 있다. 대체 세정제로 사용되는 수계/준수계 등의 세정제도 세정성능, 독성, 부식, 폐수 발생 등의 문제점이 있어 이들 세정제의 단점을 보완할 수 있는 보다 환경친화적인 대체세정기술 도입의 필요성이 증대되고 있다[2].

환경친화적인 대체세정공정을 채택하기 위해서는 세정성, 환경성, 안전성, 경제성 등을 체계적인 선정절차에 의거 도입하여야 하나 이중 세정대상의 부품 및 제품의 품질과 기능에 지대한 영향을 미치는 세정성능의 문제가 발생할 수 있다면 대체세정공정으로 선정할 이유가 없다. 세정제의 세정성을 평가하는 방법으로는 일반적인 시험평가법과 분석기기를 이용한 정밀시험평가법으로 나눌 수 있고, 이 중에서 정밀시험평가법에는 세정 대상물 표면을 직접 관찰하는 방법과 세정대상물 표면의 오염물을 추출하여 측정하는 방법이 있다. 일반적인 평가방법은 정밀도는 떨어지지만 고가의 분석기기 없이 간편하게 현장에서 세정성능을 평가할 수 있는 장점이 있어 세정산업에 많이 이용되고 있으며, 이들 방법으로는 중량법, OSEE (optically stimulated electron emission)법[3], 접촉각 측정법, 광학현미경법, 닙아내기법, 물방울법, 수막법, 분무법, 형광법 등이 있다. 이러한 일반적인 평가방법은 여러 문헌에 자세하게 정리되어 있다[4,5].

정밀기기에 의한 측정방법에는 세정 대상물 표면을 직접 관찰하는 방법인 FTIR/ATR (Fourier transform infra-red spectroscopy/attenuated total reflectance), SEM (scanning electron microscope), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), SIMS (secondary ion mass spectroscopy), AES (auger electron spectroscopy), AFM (atomic force microscope), XRF (total reflection X-ray fluorescence) 등이 있고, 세정대상물 표면의 오염물을 추출하여 측정하는 방법인 TOC (total organic carbon), UV/VIS (ultraviolet/visible spectroscopy), FTIR (Fourier-transform infra-red spectroscopy), HPLC (high performance liquid chromatography), GC (gas chromatography), GC/MS (GC/mass spectrometry) 등의 분석기기를 사용하는 방법이 있다 [4,6-7].

최근까지 국내외의 기관과 산업체에서는 필요에 따라서 다양한 세정성 평가방법을 도입/적용하고 있다. 세정성을 평가하는 방법은 지금까지 여러 방법이 알려지고 있으나 세정성능 영향인자와 이에 대한 세정성을 평가하는 방법에 대한 객관적인 연구가 미흡한 실정이며 아직까지 표준화된 방법은 없다. 또한 세정을 하는 업체나 기관마다 각기 다른 세정성 평가법을 채택 적용하고 있고, 산업이 발전할수록 제품과 이들 부품이 정밀해지고 복잡한 구조를 가져 초정밀 세정이 요구되고 있으므로 보다 객관적으로 세정성능을 평가할 수 있는 평가법 정립이 필요하다.

국내외에서 세정성 평가와 관련된 연구로는 XPS를 이용하여 반도체 웨이퍼 세정도 측정[8], 원격 플라즈마(remote plasma)에 의한 photo-resist 세정표면 분석[9], 금속표면 세정도 평가 [10] 등에 적용하였으며 SIMS를 이용하여 유리/실리콘 기판 직접 접합에서의 세정과 열처리 효과[11], 실리콘웨이퍼 표면의 금속불순물 평가[12], AFM을 이용한 유리표면 세정 후 표면 거칠기(roughness) 정도 측정[13], SEM과 접촉각 측정 장치를 이용하여 플라스틱 표면의 청정도 측정[14] 등과 같은 연구에 적용하였다. 그리고 광학현미경을 이용하여 레이저 세정 기술을 이용한 웨이퍼의 표면세정 관찰[15], TOC, FT-IR를 이용한 표면에 잔류한 세정제의 잔류량 결정[16] 등 많은 분야의 연구에서 세정성 평가가 다양하게 응용되었으나, 이들 연구는 각각의 세정성 평가방법의 선택과 기준에 따라 적용되었으며, 세정성 평가방법들의 상호 비교연구는 수행되지 않았다.

최근에 Min 등[3]은 OSEE법을 이용하여 flux, solder, grease, cutting oil 등의 오염물에 대한 세정성 평가실험을 수행하여 flux 및 cutting oil 오염물의 경우 중량법으로는 측정이 어려운 극미량의 잔류물까지 측정할 수 있었지만 금속입자의 크기가 크거나 고르지 않은 solder와 그리스 세정의 경우는 OSEE의 UV를 반사 또는 흡수함으로써 측정이 어려움을 확인하였다. OSEE법은 피세정물에 자외선(ultraviolet ray; UV)을 비추면 피세정물 표면에 존재하는 오염물이 이 빛을 흡수한 후 반사한 광전자의 양을 검출기에서 감지한 수치화 자료를 이용하여 세정성 평가를 수행한다. 이 방법은 피세정물에 오염물의 양이 많을수록 UV 빛을 많이 흡수하여 OSEE의 측정수치가 작아져 세정 청정도를 정량적으로 비교 평가할 수 있으며, 측정신호가 신속하게 나타나 비접촉적, 비파괴적인 방법이고 신속하고 정확한 측정이 가능한 방법이지만, 유리 같은 오염물은 빛이 투과되어 반사된 광전자양이 극히 적어 측정이 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 지금까지 알려진 다양한 세정성 평가방법들 중에서 현장에서 쉽게 응용하여 사용될 수 있는 중량법, 접촉각, OSEE, HPLC, UV-VIS, FTIR 등을 이용한 평가법을 선택하고 이들 세정성 평가결과를 비교하여 각 평가방법들의 장 단점을 파악하고자 하였다. 또한 solder, flux, grease 등의 다양한 오염물 및 각 오염물에 세정력이 좋은 글리콜에테르

Table 1. Formulation ratio of cleaning agents and soils

| Soils | Cleaning agents | | | | | | | |
|--------|-----------------|-----|----|------|------|-----|-----|--------|
| | MG | EG | BG | IP-G | IP-C | MC | IPA | Hexane |
| Flux | F-1 | 100 | | | | | | |
| | F-2 | 70 | 30 | | | | | |
| | F-3 | 40 | 30 | 30 | | | | |
| | F-4 | | | | | 100 | | |
| | F-5 | | | | | | 100 | |
| Solder | S-1 | | | 100 | | | | |
| | S-2 | | | 70 | 30 | | | |
| | S-3 | | | 10 | 70 | 20 | | |
| | S-4 | | | | | 100 | | |
| | S-5 | | | | | | 100 | |
| Grease | G-1 | | | 100 | | | | |
| | G-2 | | 20 | 80 | | | | |
| | G-3 | | 10 | 10 | 80 | | | |
| | G-4 | | | | | 100 | | |
| | G-5 | | | | | | | 100 |

(glycol ether)계, 이소-파라핀(iso-paraffin)계 등을 일정량 배합한 탄화수소계 배합 세정제와 알콜(alcohol)계인 IPA (iso-propyl alcohol), 발암성 규제물질인 MC (methylene chloride)를 비교대상 세정제로 선정하였다. 이들 세정제를 앞에서 언급한 평가방법들로 세정성 평가실험을 진행하여 실제 현장에서 대체 세정제를 선택하는데 적용할 수 있도록 도움이 되고자 본 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 오염물 및 세정제

실험에 사용된 오염물은 인쇄회로기판과 인쇄배선조립기판의 조립생산 과정에서 납땀을 원활히 하기 위해서 사용되는 flux (abietic acid, Aldrich), 납땀용 합금으로 불리는 solder (solder paste, Koki Co.), 윤활유를 주입하기 어려운 부분과 베어링에 많이 사용되는 grease (KBR, 한국셀석유)를 선정하여 세정성 평가를 시행하였다[17].

실험에 사용된 flux 세정제로는 유효력이 좋아 여러 종류의 세정제 배합에 기초 원료로 많이 사용되는 글리콜에테르계인

MG (methylene glycol ether, 99.9%), EG (ethylene glycol ether, 99.9%), BG (butylene glycol ether, 99.9%)를 배합한 F-1, F-2, F-3 배합세정제와 IPA (iso-propyl alcohol, 98.0%), MC (methylene chloride, 99.9%)로 실험하였다. solder의 세정제로는 아로마틱 및 나프텐계 성분을 함유하지 않은 파라핀계 용제인 IP-C (Isol C, SK Chemical)와 IP-G (Isol G, SK Chemical)를 배합한 S-1, S-2, S-3 배합세정제와 IPA, MC를 그리고 grease의 세정제로는 IP-G, EG, BG를 배합한 G-1, G-2, G-3 배합세정제와 MC, hexane을 사용하여 비교 실험하였다[18]. 본 실험에 사용된 오염물 및 사용된 배합세정제의 배합 비율을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 세정성 평가방법 및 장치

다양한 세정성 평가방법들 중에서 비교적 적은 비용으로 폭넓게 응용될 수 있는 중량법, OSEE, 접촉각, HPLC, FTIR, UV-VIS 법을 선택하여 세정성 평가를 하였다. 중량법은 정량적으로 세정성을 비교평가 가능한 방법으로 시편에 잔류한 오염물의 무게를 측정하여 초기 시편에 오염된 양과 비교해 Eq. 1과 같이 세정효율을 계산하였다.

$$\text{Cleaning efficiency} = \frac{\left(\text{Initial amount of doped contaminant on the surface} \right) - \left(\text{Residual amount of contaminant on the surface after cleaning} \right)}{\text{Initial amount of doped contaminant on the surface}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Cleaning efficiency by OSEE method} = \frac{0.1A(C-B)}{A-B} \quad (2)$$

$$\text{Cleaning efficiency by FTIR method} = \frac{\left(\text{Initial transmittance of contaminated glass piece} \right) - \left(\text{Transmittance of cleaned glass piece} \right)}{\text{Initial transmittance of contaminated glass piece}} \quad (3)$$

Table 2. Evaluation methods of cleaning ability and instruments used in this work

| Evaluation methods | | Instruments used in this study |
|-----------------------------------|---------------|---|
| General method | Gravimetric | Electronic balance (E02140(210g~0.1mg), OHAUS, USA) |
| Direct surface observation | OSEE | Optically stimulated electron emission (SQM-200, PHOTO EMISSION TECH., USA) |
| | Contact angle | Video contact angle measuring system (Kruss, DSA-MK2, Germany) |
| | FTIR | FT/IR-4200 (JASCO, Japan) |
| Analysis of extracted contaminant | UV-VIS | UV-vis spectrophotometer (JASCO, V-530, Japan) |
| | FTIR | FT/IR-4200 (JASCO, Japan) |
| | HPLC | HPLC (JASCO, Japan) |

Table 3. Experimental conditions of gravimetry, OSEE, contact angle and FTIR methods

| Cleanliness evaluation methods | Substrates | Soils | Cleaning agents | Cleaning process | | |
|--------------------------------|-------------|--------|-----------------|---------------------------------------|---------|-----------------------------|
| | | | | Cleaning | Rinsing | Drying |
| Gravimetric | SUS304 | Flux | F-1 ~ F-5 | Immersion cleaning (20 min, 25 °C) | | Dry oven (10 min, 60 °C) |
| OSEE | | Solder | S-1 ~ S-5 | | | |
| Contact angle | | | | | | |
| FTIR | Slide glass | Grease | G-1 ~ G-5 | | | |

또한 OSEE는 세정 전후의 피세정물 표면을 OSEE 기기로 UV를 조사하여 측정된 OSEE peak 평균 전류를 구하며, 그 peak를 아래의 Eq. 2와 같이 계산하여 세정효율을 구하였다. OSEE의 구체적인 측정방법에 대해서는 Min 등[3]이 발표한 논문에서 자세히 기술되어 있다. 여기서 A는 깨끗한 시편의 OSEE의 peak 전류이고, B는 오염물을 도포한 시편의 OSEE의 peak 전류이며, C는 세정한 시편의 OSEE의 peak 전류를 의미한다.

접촉각은 물방울과 시편 표면이 맺는 각을 일정 횟수를 정하고 평균하여 측정하였고 FTIR은 0.5 mm 두께의 glass를 직접 투과하는 방법과 추출분석법을 병행하여 측정하였다. FTIR 세정효율은 다음 Eq. 3으로 계산하였다. Table 2에 본 실험의 세정성 평가 실험에 사용된 장비의 사양을 정리하였다. 여기서 투과율(transmittance)은 유리시편에 입사된 빛의 양(P₀)에 대한 유리시편을 투과한 빛의 양(P)의 비율(P/P₀)을 말한다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR법 비교 실험

중량법, OSEE, 접촉각법은 25 mm x 75 mm x 2 mm 크기의 SUS 304 시편을, 그리고 FTIR은 slide glass 시편을 사용하여 세정성 평가를 수행하였다. 오염물 flux는 아비에틱산(abietic acid, Aldrich, 75%) 5 g을 IPA 10 ml에 용해시켜 만들었으며 마이크로 피펫으로 흐르지 않도록 도포하여 1시간 동안 상온 건조 후 60°C에서 12시간 구워낸 후 실험에 임하였다.

Solder는 일정량(1.0 g ± 0.05 g)을 균일하게 도포하고 flux의 조건과 같이 60°C에서 구워 실험에 사용하였고, grease는 solder의 도포 방법과 동일하게 시편에 일정량(0.5 g ± 0.02 g)의 오염물을 도포한 후 12시간 동안 상온에서 정착시켜 실험에 임하였다. 세정공정은 일정한 시간동안 45 ml의 각 세정액에 단순 침적세정 후 헹굼 공정 없이 60°C의 오븐에서 건조한 뒤

각 세정시간 마다 중량법, OSEE, 접촉각을 측정하여 중량법은 무게, OSEE는 수치, 접촉각은 시편 표면과 물방울이 이루는 각, FTIR은 glass 투과율(transmittance)의 세정 전·후 변화를 세정효율로 계산하였으며, 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR법 비교 실험 조건을 Table 3에 요약하여 정리하였다.

2.3.2. 추출분석법을 이용한 세정성 평가실험

추출분석법을 이용한 세정성 평가실험은 앞선 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR법 비교 실험에서 가장 깨끗이 세정되었다고 판단되는 시편 중에서 중량법으로 100% 세정된 시편을 선택하여 사용하였다. 각각의 시편을 오염물이 flux, grease, solder인 경우 각각 용매 IPA, hexane, methylene chloride 80ml 용액에 침적시키고, 초음파(45 kHz)로 1시간 동안 잔류물을 추출하여 시편에 잔류한 미량의 오염물량을 분석하였다.

세정 대상물의 표면에 잔류한 오염물을 추출하여 정량분석하는 방법으로 HPLC, UV-VIS, FTIR을 이용한 평가법을 비교하였다. UV-VIS를 이용한 추출분석법은 flux를 IPA, grease는 hexane, solder는 MC 용매에 농도별(500, 300, 100, 80, 60, 40, 20 ppm)로 용해시킨 표준용액을 만들어 흡광도를 측정하고, 최대 흡수파장의 흡광도를 기준으로 정량곡선을 작성하여 분석하였다. UV-VIS는 response: medium, band width: 2.0 nm, scanning speed: 1000 nm/m, data pitch: 2.0 nm, measurement range: 600~200 nm, lamp exchange WL: 350 nm의 운전조건에서 측정하였다.

HPLC는 UV-VIS와 동일한 표준용액으로 정량곡선을 작성하여 분석하였다. 각각의 용매를 이동상으로 하여 flow rate: 1.0 ml/min, column temperature: 40°C, max. pressure: 50 MPa, column: Luna sil C18 (4.6 mm ID. x 150 mm L), detectors: UV (254 nm)의 조건에서 측정하였다.

FTIR 역시 동일한 표준용액을 이용하여 각각의 용매를

baseline으로 측정하고 나타난 오염물의 spectrum peak를 이용하여 정량분석하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR법 비교실험 결과

3.1.1. Flux의 세정

Figure 1은 F-1 ~ F-5의 flux용 세정제를 이용하여 오염물 flux를 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR법으로 세정성을 평가한 결과이다. (a)의 중량법 평가결과에서는 F-5를 제외한 모든 세정제가 모두 6분 이내에 100% 세정이 완료되어 대부분의 세정제가 flux 세정력이 높음을 확인할 수 있었다. (b)의 OSEE 평가 결과도 F-5가 세정력이 가장 떨어짐을 보였으나 모든 세정제가 100% 세정까지 10분 이상의 시간이 소요되어 중량법 평가와 다르게 세정완료 시간의 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 차이는 중량법에 의한 중량측정은 전자저울의 측정 한계로 인해 극미량의 오염물을 측정할 수 없는 반면에 OSEE 법 의한 표면 측정은 표면에 잔류한 미세 오염물이 측정이 가능하기 때문으로 판단된다. (c)의 접촉각 측정결과에서는 시편

표면의 flux가 세정될수록 표면과 물방울이 맺는 접촉각이 작아짐을 확인할 수 있으며 OSEE의 측정결과와 반대 형태의 그래프를 보였다. 세정 초기에는 접촉각이 급격한 감소를 보이다가 세정이 완료되면서 일정한 접촉각을 나타냄을 확인할 수 있었다. 그렇지만 이들 flux 세정제에 의한 세정이 완료 후에도 접촉각이 모두 다르게 나타나는데 이는 세정제에 의하여 표면에 미세막의 형성과 같이 표면에 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다. (d)는 FTIR을 이용하여 세정 전후에 glass 표면에 적외선(IR)을 직접 투사하여 세정효율을 측정한 결과로 대체적으로 중량법과 비슷한 결과를 보여주었다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 5종류의 flux 세정용 세정제의 세정성 평가 결과에서 F-5가 세정력이 가장 낮은 결과를 보여주었다. 그리고 중량법, OSEE, FTIR법은 F-4 세정제가, 접촉각법은 F-3 세정제가 가장 세정성능이 좋게 나타났는데 이러한 세정성능의 차이는 접촉각 측정법이 세정제에 의한 세정 및 건조 후에 세정제가 잔류하여 접촉각에 영향을 주기 때문인 것으로 판단된다. 결론적으로 flux 세정에 대한 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR법에 의한 세정성 평가 결과, 이들 모든 세정평가방법이 접촉각법을 제외하고 유사한 세정성 평가 결과를 보여주었고 이들 방법 중에서도 OSEE와 접촉각 측정방법은 미량의

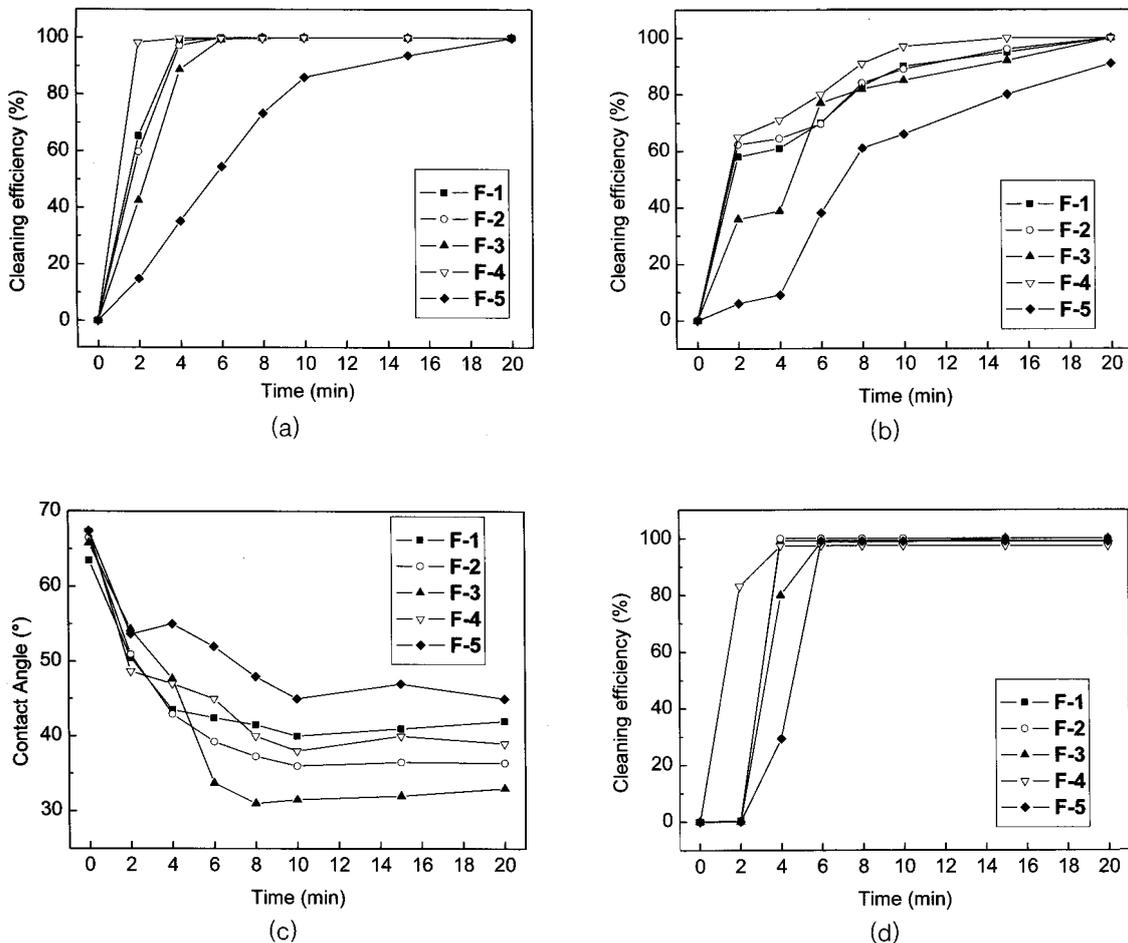


Figure 1. Comparison of cleaning evaluation methods for flux cleaning: (a) gravimetric, (b) OSEE, (c) contact angle, (d) FTIR.

Table 5. Residual quantities of solder extracted from the cleaned substrate that were measured by FTIR and UV-VIS

| Methods | Equation of standard curve | R ² | Unknown sample | Residual quantity of solder |
|---------|--------------------------------|----------------|------------------------------------|-----------------------------|
| FTIR | Abs. = 0.0013+0.0014×Conc. | 0.995 | Abs. = 0.060, Conc. = 42.23 ppm | 0.357 mg/cm ² |
| UV-VIS | Abs. = -0.0216+0.0028×Conc. | 0.998 | Abs. = 0.0977 Conc. = 42.61 ppm | 0.360 mg/cm ² |

잔류오염물 변화까지도 측정할 수 있음을 확인할 수 있었다.

3.1.2. Solder의 세정

Figure 2는 오염물 solder를 S-1~S-5의 solder용 세정제를 이용하여 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR법으로 세정성 평가한 결과이다. (a)의 중량법 평가결과에서는 S-4, S-3만이 10분 이내에 100% 세정력을 보였고, S-5는 100% 세정까지 시간이 15분이 소요되었으며, 나머지 S-1, S-2는 저조한 세정력을 나타내었다. (b)의 OSEE법에 의한 세정성평가결과에서도 S-4, S-3이 solder 세정력이 가장 우수한 것으로 나타났으나, flux 세정과

같이 중량법 결과와 다르게 세정완료 시간이 15분 이상으로 차이가 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 중량법과 마찬가지로 S-1, S-2에 의한 세정이 가장 저조한 것으로 나타났다. (c)의 접촉각 측정결과에서는 solder 도포 후 접촉각인 120°에서 60° 근처까지 감소한 S-3이 가장 큰 변화폭과 가장 낮은 접촉각을 나타냈고 S-2가 가장 높은 접촉각을 나타내었다. Solder 세정성 평가에서도 flux 세정과 같이 접촉각이 급격한 감소를 보이다가 세정시간이 길어질수록 접촉각의 변화가 줄어들면서 세정제에 따른 일정 크기의 접촉각으로 수렴되는 것을 확인할 수 있었다. (d)의 FTIR을 이용한 결과에서는 S-4, S-3, S-5의 순으

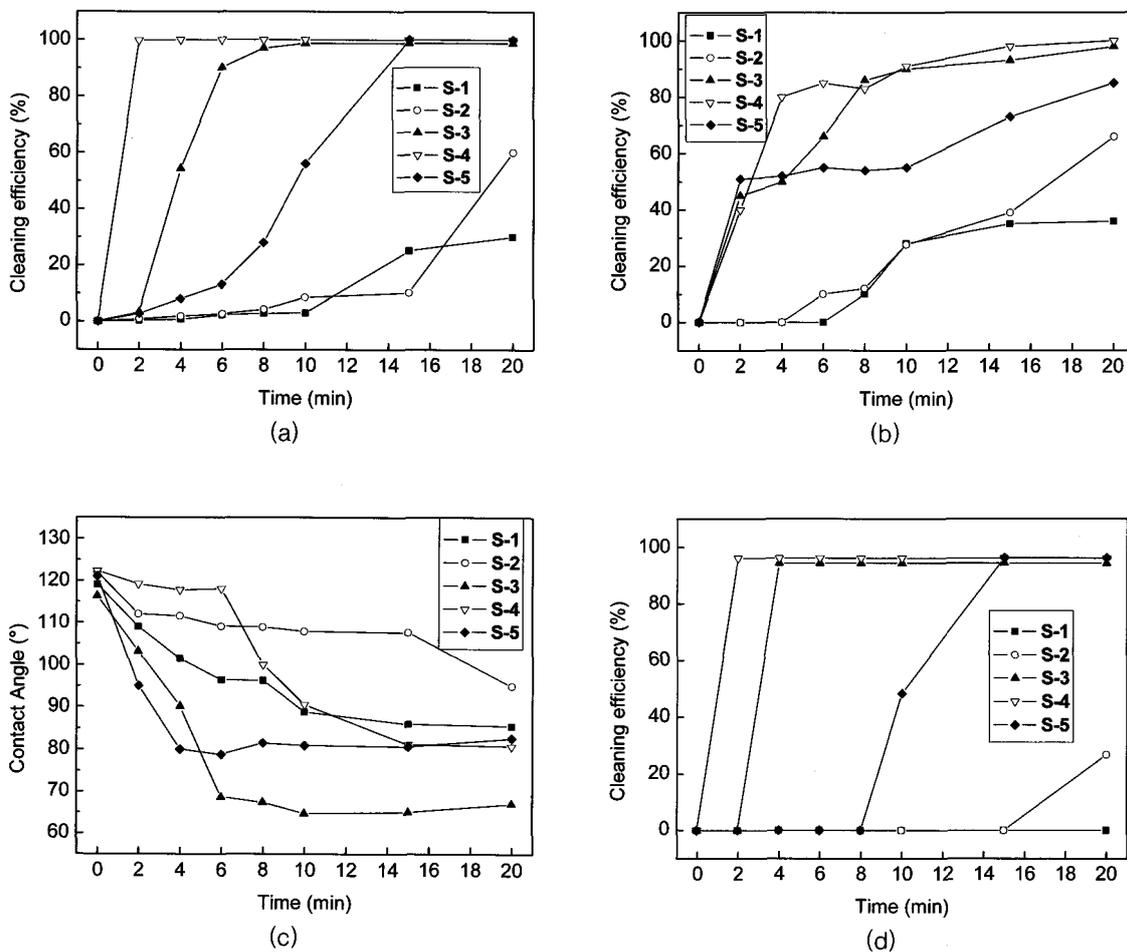


Figure 2. Comparison of cleaning evaluation methods for solder cleaning: (a) gravimetric, (b) OSEE, (c) contact angle, (d) FTIR.

로 세정력이 우수하게 나타나 중량법 결과와 거의 유사하게 나타났다. Solder의 세정의 경우에도 flux 세정과 유사하게 중량법, OSEE, FTIR법에서 S-4세정제가 가장 세정이 잘되고, S-3가 다음으로 좋은 세정제로 나타났다. 그러나 접촉각법에서는 이와 다르게 S-3세정제가 가장 세정성이 좋은 세정제로 나타나 세정성 평가방법에 따른 차이가 있음을 알 수 있었다. 특히 solder 세정에 있어서 접촉각 평가법이 flux 세정과 마찬가지로 다른 세정성 평가방법과 차이가 나타났는데, 이것은 물방울의 접촉면이 건조 후 세정제의 잔류에 따른 친수성/친유성에 따라 매우 민감(sensitive)하게 변하기 때문으로 판단된다.

3.1.3. Grease의 세정

Figure 3은 오염물 grease를 G-1~G-5의 grease용 세정제를 이용한 세정성 평가한 결과이다. (a)의 중량법 평가 결과에서는 대체적으로 실험한 모든 세정제가 좋은 세정력을 보였으며, 그 중에서 G-5, G-4 순으로 높은 세정력을 나타내었고 6분 이내에 100% 세정이 완료됨을 보여주었다. 그러나 탄화수소계 배합세정제인 G-1, G-2, G-3는 이보다 세정력이 떨어져 100% 세정을 위해선 15분 이상 소요됨을 나타내었다. (b)의 OSEE 평

가 결과에서도 G-5, G-4 순으로 높은 세정력을 보여주었다. 그리고 중량법과 같이 나머지 G-1, G-2, G-3 세정제는 거의 유사하게 세정력이 저조함을 보였다. (c)의 접촉각 측정 결과는 다른 종류의 오염물과 다르게 세정시간이 길수록 접촉각이 증가하다가 일정한 접촉각으로 수렴함을 보여주었다. 이러한 결과는 세정 초기 세정제에 의하여 피세정물 표면에서 grease가 제거되지만 피세정물에 잔류한 grease에 세정제가 침착되어 소수성을 증가시켜 피세정물 표면이 물과 접촉하는 각을 높이는 것으로 판단되며, 세정이 어느 정도 진행된 경우에는 미량 존재하는 grease와 세정제에 의한 미세 유기막이 형성되어 접촉각의 변화가 없거나 약간 증가하는 것으로 판단된다. 그리고 세정 후 최종 접촉각이 G-4, G-5 순으로 작게 나타나 중량법, OSEE법과 같이 이들 세정제가 우수한 것으로 판단할 수 있겠지만, 초기에 세정에 따른 접촉각 증가로 grease 세정성 평가에 접촉각법은 적용이 어려울 것으로 판단된다. (d)의 FTIR 평가법의 결과에서도 중량법, OSEE 법과 마찬가지로 G-5, G-4의 순으로 세정력이 우수하게 나타났으며, G-1, G-2, G-3는 세정력이 저조하게 나타났다.

오염물 flux, solder, grease 세정에 있어서 중량법, OSEE법,

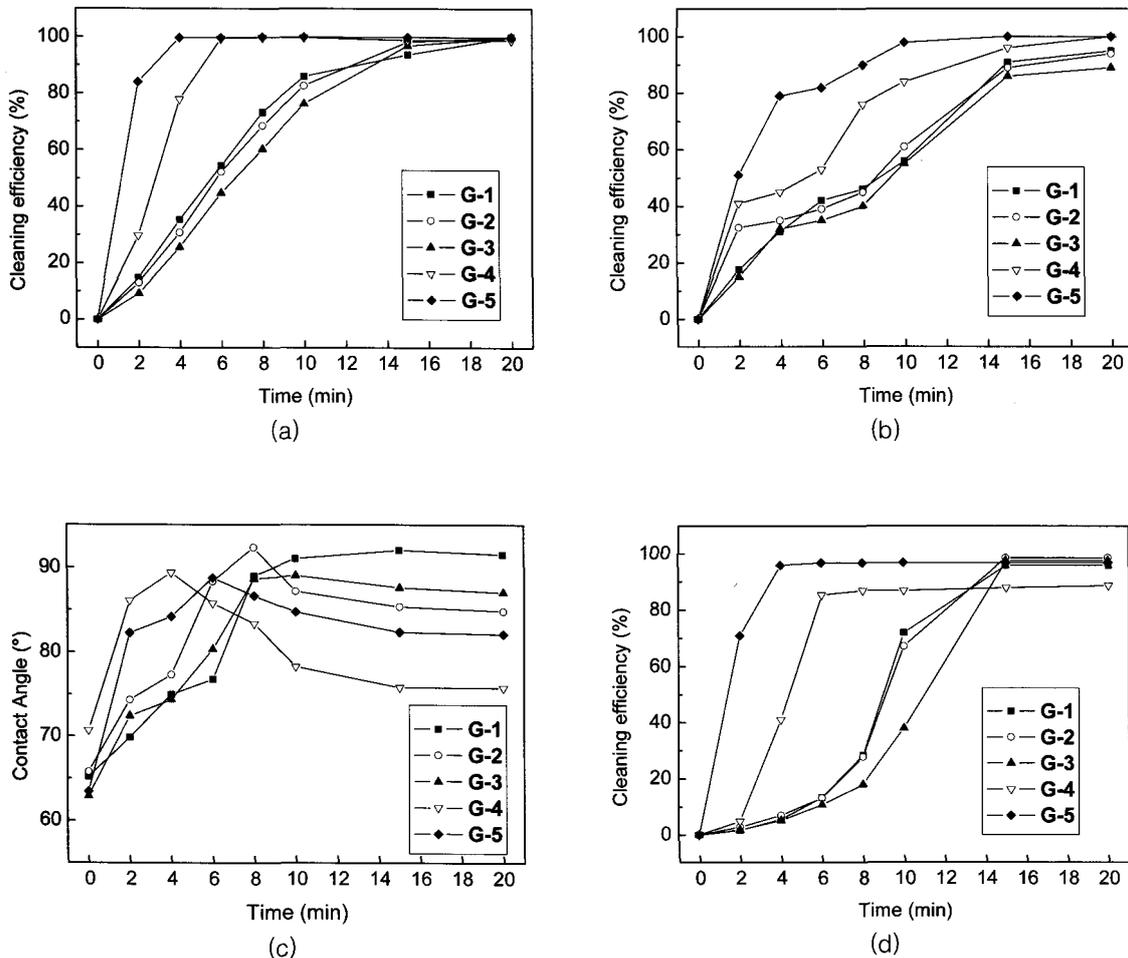


Figure 3. Comparison of cleaning evaluation methods for grease cleaning: (a) gravimetric, (b) OSEE, (c) contact angle, (d) FTIR.

Table 4. Residual quantities of flux extracted from the cleaned substrate that were measured by FTIR, HPLC and UV-VIS

| Methods | Equation of standard curve | R ² | Unknown sample | Residual quantity of flux |
|---------|------------------------------|----------------|-------------------------------------|---------------------------|
| FTIR | Abs. = 0.0717+0.0038×Conc. | 0.990 | Abs. = 0.2182, Conc. = 38.55 ppm | 0.257 mg/cm ² |
| HPLC | Height = 1.1073+0.8142×Conc. | 0.999 | Height = 31.6, Conc. = 37.45 ppm | 0.249 mg/cm ² |
| UV-VIS | Abs. = -0.0438+0.0034×Conc. | 0.999 | Abs. = 0.0848, Conc. = 37.82 ppm | 0.252 mg/cm ² |

접촉각법, FTIR법에 의한 세정성 평가 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다. 중량법은 flux, grease, solder 등의 다양한 종류의 오염물에 적용할 수 있으며 쉽게 이용될 수 있는 방법이지만, 중량측정의 한계로 세정이 잘 되는 오염물의 세정성 시험에는 미세 잔류 오염물 측정이 어려워 큰 의미가 없고 세정하기 어려운 오염물의 세정성을 평가하는데 적합한 것으로 판단되었다. OSEE의 경우는 측정시간을 고려할 때 중량법에 비하여 세정성 평가시간이 매우 빠르고 간단하며 미세 측정이 가능함을 보여주었다. 그러나 유리와 같은 피세정물이나 일부 광전자에 영향을 주는 표면 상태의 경우는 UV 빛이 많이 산란되어 측정이 어려워 모든 세정성 평가에 적용하기가 어렵다는 보고가 있다[3].

접촉각 측정법은 별도의 측정장치 없이도 쉽게 표면을 관찰할 수 있는 편리함이 있지만 표면에 소수성 또는 친수성의 세정제와 오염물이 잔류한다면 표면과 물방울과의 접촉각에 영향을 주어 정확한 세정성평가가 어려운 것으로 평가되어 선택적인 적용이 필요할 것으로 판단된다. FTIR을 이용한 유리표면 잔류물 측정은 측정을 빠르게 분석하고 표면에 존재하는 오염물의 정성과 정량을 분석할 수 있지만 광원이 유리를 극히 일부분만 투과하여 유리 표면 전체를 측정할 수 없다는 것이 단점으로 생각된다.

3.2. 추출분석법을 이용한 세정성평가 실험결과

3.2.1. Flux의 잔류량 분석 결과

앞선 실험에서 중량법으로 flux의 세정효율이 가장 좋았던 F-4 세정제로 세정하여 100% 세정효율을 보였던 시편을 취하여 IPA로 추출한 다음 이를 FTIR, UV-VIS 및 HPLC로 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다. flux 농도별 표준용액에 따른 FTIR 측정된 결과 flux의 phenyl ring group으로 추정되는 파동수 750.174 cm⁻¹ 영역에서 일정한 peak 변화를 관찰할 수 있었다. 이 흡광도 변화를 이용하여 FTIR 표준 정량곡선을 구하였다. 그리고 100% 세정이 끝난 시편을 세정제 F-4로 추출하여 FTIR 표준 정량곡선을 이용하여 정량 분석한 결과 0.257 mg/cm²의 flux가 시편 표면에 잔류함을 확인할 수 있었다.

UV-VIS를 이용한 추출 분석평가법의 결과는 flux의 UV 최대흡수파장을 299 nm에서 flux 표준용액의 흡광도 변화를 측정하여 표준 정량곡선을 만들었다. FTIR과 같이 세정후의 시

편 추출용액을 UV-VIS로 정량분석한 결과 시편에서 0.252 mg/cm²의 flux 잔류량을 확인할 수 있었다. HPLC를 이용한 flux 표준용액의 분석결과 체류시간(retention time) 2.1분에서 농도별 peak height 변화를 얻었으며 이를 이용하여 표준 정량곡선을 구할 수 있었다. FTIR과 같이 세정후의 시편 추출용액을 분석한 결과 시편 표면에는 0.249 mg/cm²의 flux 잔류량을 확인할 수 있었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 중량법으로 flux 세정이 100% 완료된 결과를 얻었지만 FTIR, HPLC, UV-VIS를 이용한 세정성 평가방법으로는 잔류 flux가 0.249~0.257 mg/cm²로 존재함을 알 수 있었다. 따라서 정밀 세정성 평가의 경우에는 중량법으로는 충분하지 않고 이들 분석기기들을 활용하거나 OSEE법이나 접촉각법 등을 활용할 필요가 있음을 알 수 있다.

3.2.2. Solder의 잔류량 분석 결과

앞선 실험에서 중량법으로 solder의 세정효율이 가장 좋았던 S-4로 세정하고 100% 세정효율을 보였던 시편을 이용하여 시편에 잔류한 solder를 정량하였다. Solder는 미세 금속 입자가 많이 포함되어 전처리 과정으로 10 ml의 MC에 solder를 용해시키고 하루 동안 정지시켜 solder particle 없이 solder가 용해된 상등액 5 ml만을 취해서 농도별 표준용액을 제조하였다.

금속 입자가 많이 함유되어있는 solder는 비록 작은 양이 존재하여도 HPLC 컬럼에 잔류되어 컬럼을 훼손할 우려가 있어 본 연구에서는 FTIR과 UV-VIS만을 이용하여 잔류 solder를 분석한 결과를 Table 5에 나타내었다. solder 농도별 표준용액을 FTIR로 분석한 결과 파동수 725.104 cm⁻¹의 영역에서 solder의 -C-H₂로 추정되는 일정한 peak 변화를 관찰할 수 있었고 이를 이용하여 solder 표준 정량곡선을 구하였다. 그리고 100% 세정이 끝난 시편을 세정제 MC로 추출하여 표준 정량곡선을 이용하여 정량 분석한 결과 0.357 mg/cm²의 solder가 시편 표면에 잔류함을 확인할 수 있었다. UV-VIS를 이용한 추출 분석평가법의 결과는 solder의 최대흡수 파장인 300 nm에서 표준용액의 흡광도 변화를 측정하여 표준 정량곡선을 만들었다. FTIR과 같이 세정후의 시편 추출용액을 정량 분석한 결과 시편에서 0.360 mg/cm²의 solder 잔류량을 확인할 수 있었다.

Table 5에서 보는 바와 같이 중량법 세정성 평가에서는 solder 세정이 100% 완료된 것으로 나왔지만, FTIR, UV-VIS 평가방법에서는 잔류 solder가 0.357~0.360 mg/cm²로 비슷하

Table 6. Residual quantities of grease extracted from the cleaned substrate that were measured by FTIR, HPLC and UV-VIS

| Methods | Equation of standard curve | R ² | Unknown sample | Residual quantity of solder |
|---------|------------------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| FTIR | Abs. = 0.0064+0.0013×Conc. | 0.996 | Abs. = 0.0780, Conc. = 55.10 ppm | 0.367 mg/cm ² |
| HPLC | Height = 0.5290+0.0629×Conc. | 0.999 | Height = 3.9, Conc. = 53.59 ppm | 0.357 mg/cm ² |
| UV-VIS | Abs. = -0.0152+0.0010×Conc. | 0.999 | Abs. = 0.0447, Conc. = 59.91 ppm | 0.399 mg/cm ² |

게 존재함을 알 수 있었다. 따라서 flux와 마찬가지로 solder의 정밀 세정성 평가의 경우에는 중량법으로는 충분하지 않고, FTIR, UV-VIS 분석기기를 이용하거나 OSEE법이나 접촉각법 등을 활용할 필요가 있음을 알 수 있다.

3.2.3. Grease의 잔류량 분석 결과

오염물 grease를 G-5로 세정성 평가 후 시편에 잔류한 grease를 분석하기 위해 FTIR, UV-VIS, HPLC를 이용한 추출 분석결과를 Table 6에 나타내었다. FTIR을 이용해서 grease 표준용액을 측정된 결과 파동수가 2965.98 cm⁻¹인 -C-H alkane 영역에서 일정한 농도별 peak 변화를 관찰할 수 있어 이를 이용하여 grease 표준 정량곡선을 작성하였다. 세정제 G-5로 세정후 중량법으로 측정 결과 100% 세정이 끝난 시편을 hexane으로 추출하여 grease 표준정량곡선을 정량 분석한 결과 0.367 mg/cm²의 grease가 시편 표면에 잔류함을 확인할 수 있었다.

UV-VIS를 이용한 평가법의 결과는 표준용액의 흡광도를 측정한 결과 274nm 파장에서 일정한 농도별 흡수 스펙트럼을 찾아낼 수 있었으며, 이 또한 FTIR과 같은 방법으로 분석한 결과 0.399 mg/cm²의 grease가 잔류함을 확인할 수 있었다. HPLC를 이용한 평가법은 체류시간(RT) 1.7분에서 grease 표준용액 농도별 peak height 변화를 이용해서 표준정량곡선을 만들었고 hexane 추출시료를 정량분석한 결과 0.357 mg/cm²의 grease 잔류량을 확인하였다. 따라서 중량법으로는 100% 세정효율을 나타내었지만 FTIR, UV-VIS, HPLC를 이용한 추출분석 평가법으로 그 시편에 0.357~0.399 mg/cm²의 grease가 잔류함을 확인할 수 있었다.

HPLC, UV-VIS, FTIR을 이용한 추출분석법은 flux, solder, grease와 같이 용매에 용해될 수 있는 오염물을 정량정성 분석할 수 있으며, 중량법으로 평가하지 못하는 미량의 표면 잔류 오염물도 단위면적당 오염물의 양으로 계산할 수 있지만 표준곡선을 이용한 정량측정은 표준용액의 신뢰도와 표면에 잔류한 오염물의 완벽한 추출이 잔류 오염물 측정의 신뢰도를 결정하는 것으로 생각할 수 있겠다.

4. 결 론

현재 산업 현장에서는 세정성 평가방법으로 중량법, 접촉각법 등이 흔히 채택되어 사용되고 있으나, 본 연구에서는 현장

에서 용이하고 정확한 평가를 하여 대체 세정제를 적용할 수 있도록 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR, HPLC, UV-VIS 등의 세정성 평가법들을 비교 연구하였다.

결론적으로 본 연구에서 수행된 중량법, OSEE, 접촉각, FTIR, HPLC, UV-VIS 등의 세정성 평가법은 각각 장점과 단점을 가지고 있으며, 이러한 세정성 평가법은 현장에서 대체 세정기술이나 현재 사용하고 있는 세정공정의 신뢰성 평가를 위해 오염물의 종류, 크기, 요구되는 청정도 수준에 따라서 선택적으로 응용하여 복수의 평가법을 병행하여야 신뢰도를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 지식경제부 청정생산기술개발보급사업의 연구비 지원에 의해서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shin, J. H., "A Study on Cleanliness Evaluation Methods for Development of Environmental-friendly Alternative Cleaning Technologies and their Filed Application," Master Thesis, University of Suwon, Suwon, 2008.
2. Jung, Y. W., Lee, H. Y., Lee, M. J., Song, A. L. and Bae, J. H., "Formulation of Alternative Non-Aqueous Cleaning Agents to Chlorofluorocarbon Compounds for Cleaning Flux, Solder and Grease," *Clean Tech.*, 12(4), 250-258 (2006).
3. Min, H. J., Shin, J. H. and Bae, J. H., "A Study on the Evaluation of Cleaning Ability Using Optically Stimulated Electron Emission Method," *Clean Tech.*, 14(2), 95-102 (2008).
4. Cohen, L. E., "How Clean is your "Clean" Metal Surface?," *Plat. Surf. Finish.*, 58-61 (1987).
5. Spring, S., *Industrial Cleaning*, Prism Press, Melbourne, 1974.
6. Shin, J. H., Min, H. J., and Bae, J. H., "A Study on Cleanliness Evaluation Methods for Selection and Development of Environmental-friendly Alternative Cleaning Agents," *Proceedings of the Fall Conference of the Korean Society of*

- Clean Technology, Busan, (2007).
7. Song, A. R. and Bae, J. H., "A Study on Cleaning Ability Method and Physical Properties of Industry Cleaning Agents," Proceedings of the Fall Conference of the Korean Society of Clean Technology, Suwon, (2006).
 8. Row, K. H., Lee, K. J., Jung, Y. A., "Measurement of Cleanliness of Wafer by ESCA," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(6), 715-720 (2001).
 9. Sho, H., Jeon, H. T., and Kim, Y. C., "In-situ Surface Analysis and Photo-Resist Cleaning by Remote Plasma," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(3), 382-387 (2002).
 10. Scheuerlein C., and Taborelli M., "The Assessment of Metal Surface Cleanliness by XPS," *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4279-4288 (2006).
 11. Min, B. S., Seo, K. H., Chung, W. S., Lee, I. S., and Park, S. H., "Application of Plasma Cleaning for Plating Pretreatment," *J. Korean Inst. Metals Mater.*, **40**(8), 886-890 (2002).
 12. Ketata, K., Masmoudi, M., Ketata, M., and Debie R., "A Comparative Secondary Ion Mass Spectrometry Technique for Evaluation of Metallic Impurity on Silicon Surface," *Mater. Sci. Eng.*, **B33**(2-3), L1-L5 (1995).
 13. Henke, L., Nagy, N., and Ulrich, J. K., "An AFM Determination of the Effects on Surface Roughness Caused by Cleaning of Fused Silica and Glass Substrates in the Process of Optical Biosensor Preparation," *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 547-555 (2002).
 14. Kuisma, R., Pesonen-Leinonen, E., Redsvén, I., Kymäläinen, H.-R., Saarikoski, I., Sjöberg, A. M., and Hautala, M., "Utilization of Profilometry, SEM, AFM and Contact angle Measurements in Describing Surfaces of Plastic Floor Coverings and Explaining their Cleanability," *Surf. Sci.*, **584**, 119-125 (2005).
 15. Lee, M. H., Baek, J. Y., Song, J. D., Kim, S. B., and Kim, G. S., "Surface Cleaning of a Wafer Contaminated by Fingerprint Using a Laser Cleaning Technology," *J. ILASS-Korea*, **12**(4), 185-190 (2007).
 16. Christopher, E. B., and Walter, K. G., "Use of Total Organic Carbon Analysis and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy to Determine Residues of Cleaning Agents on Surfaces," *J. AOAC Int.*, **80**(5), 1078-1083 (1997).
 17. Jung, Y. W., and Bae, J. H., "A Study on Combination of Non-aqueous Cleaning Agents Alternative to CFC for Cleaning of Flux, Solder and Grease," *Clean Tech.*, **12**(4), 250-258 (2006).
 18. Jung, Y. W., Lee, H. Y., and Bae, J. H., "Influencing Factors on Cleaning Ability in the Formulated Hydrocarbon-based Cleaning Agents," *Clean Tech.*, **13**(2), 143-150 (2007).