

오존파괴물질 대체 비수계세정제 개발 및 현장 적용 연구

박용배, 배재흠*, 이민재, 이종기[†], 이호열[‡], 배수정[‡], 이동기[‡]

수원대학교 화학공학과
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2번지
[†]에이케이켄텍
305-345 대전광역시 유성구 신성동 217-2
[‡]한국화학융합시험연구원
150-038 서울특별시 영등포구 영등포동 8가 88-2

(2011년 8월 17일 접수; 2011년 11월 14일 수정본 접수; 2011년 11월 23일 채택)

A Study on Development of Alternative Non-aqueous Cleaning Agents to Ozone Depletion Substances and its Field Application

Yong Bae Park, Jae Heum Bae*, Min Jae Lee, Jong Gi Lee[†], Ho Yeoul Lee[‡], Soo Jung Bae[‡], and Dong-Kee Lee[‡]

Department of Chemical Engineering, The University of Suwon, San 2-2, Wawoo-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea
[†]AK ChemTech, 217-2, Sinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-345, Korea
[‡]Korea Testing and Research institute for Chemical Industry
88-2, 8th street, Yeongdeungpo-dong, Yeongdeungpo-gu, Seoul, 150-038, Korea

(Received for review August 17, 2011; Revision received November 14, 2011; Accepted November 23, 2011)

요 약

인쇄회로기판(PCB)과 같은 전자부품을 제조시에 솔더링을 하기 위하여 플럭스나 솔더페이스트를 사용하며 솔더링 후에 부품에 잔류한 플럭스나 솔더페이스트를 제거하여야 하는데 이것은 이들 물질이 잔류하였을 경우 부식이나 누전을 초래하여 부품의 성능을 떨어뜨리거나 고장을 일으킬 수 있다. 솔더링 후에 플럭스와 솔더플럭스 잔류물을 제거하기 위하여 오존 파괴물질 세정제인 1,1,1-trichloroethane이나 HCFC-141b가 아직까지 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 이들 오존파괴성질을 가진 세정제를 대체하기 위하여 인화점이 존재하지 않는 비수계세정제를 개발하였고 산업현장 적용도 시도해 보았다. 인화점이 존재하지 않는 세정제를 개발하기 위해 탄화수소계 용제를 주 용제로 하고 글리콜에테르계, 에스테르계 및 불소계 용제를 첨가하여 비수계세정제를 배합하였고 이들의 물성 및 세정성을 평가하였다. 그리고 이들 배합세정제 중에 세정력이 뛰어난 세정제를 현장에 적용하여 보았다. 또한 배합된 비수계세정제의 사용후에 재활용 가능성을 평가하기 위하여 감압증류장치를 가동하여 사용 후의 세정제를 재활용시에 요구되는 운전 조건과 재활용율을 구하여 보았다. 배합세정제의 물성 측정 결과 모두 표면장력이 18.0~20.4 dyne/cm으로 비교적 낮았고 습윤지수도 비교적 높아 오염물에 대한 습윤력과 침투력이 우수할 것으로 기대되었고 불소계용제를 첨가하여 배합한 세정제는 인화성이 없음이 확인되어 사용하고 보관하기에 안전하리라 사료된다. 플럭스 및 솔더페이스트 세정 연구 실험 결과 대체목표세정제인 1,1,1-TCE와 HCFC-141b보다 세정력이 우수함을 확인할 수 있었다. 그리고 배합세정제 중에 우수한 세정제를 선정하여 HCFC-141b를 사용하는 산업현장의 PCB 세정에 적용한 결과 HCFC-141b보다 우수한 세정을 나타내어 산업현장에 적용 가능성을 보여 주었다. 또한 이들 제품을 감압증류장치를 이용하여 재활용 가능성을 평가 결과 운전조건 100~110 °C, 20~30 mbar에서 91.9~97.5%를 재활용할 수 있음을 보여주었다.

주제어 : 비수계세정제, 탄화수소계, 플럭스세정, 인화점, 오존파괴물질

Abstract : Flux or solder is used in soldering process for manufacturing electronic parts such as printed circuit boards (PCB). After soldering process, residual flux and solder paste on the parts should be removed since their residuals could cause performance degradation or failure of parts due to their corrosion and electric leakage. Ozone depletion substances such as 1,1,1-trichloroethane (TCE) and HCFC-141b have widely been using for removal of residual flux and solder paste after soldering process In manufacturing of electronic parts until now. In this study, non-aqueous cleaning agents without flash point were developed and applied to industrial field for replacement of cleaning agents with ozone depletion. In order to develop non-aqueous cleaning agents without

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

flash point, they were formulated with hydrocarbon-type solvents as their major components and several additives such as glycol ethers, esters, fluoride-type solvents. And their physical properties and cleaning abilities were evaluated, and they were applied to industrial fields for cleaning of flux and solder on the PCB. And vacuum distillation apparatus were operated to determine their operating conditions and recycling yields for recycling of used cleaning agents formulated in this study. As a result of physical properties measurement of our formulated cleaning agents, they were expected to have good wetting and penetrating power since their surface tensions were relatively low as 18.0~20.4 dyne/cm² and their wetting indices are relatively large. And some cleaning agents holding fluoride-type solvents as their components did not have any flash point and they seemed to be safe in their handling and storage. The cleaning experimental results showed that some cleaning agents were better in their cleaning of flux and solder paste than 1,1,1-TCE and HCFC-141b. And industrial application results of the formulated cleaning agents for cleaning PCB indicated that they can be applicable to industry due to their good cleaning capability in comparison with HCFC-141b. The recycling experiments of the used formulated cleaning agents through a vacuum distillation apparatus also showed that their 91.9~97.5% could be recycled with its proper operating conditions.

Keywords : Non-aqueous cleaning agents, Hydrocarbon-type, Flux cleaning, Flash point, Ozone depletion substances (ODS)

산업세정은 제품의 품질 및 가치 향상, 제품의 성능 및 기능 향상, 순도가 높고 위생적인 제품의 제조 목적으로 거의 모든 산업분야에서 세정공정이 적용되고 있다. 세정공정은 우리나라 주요 기간산업인 전기, 전자, 자동차 산업에서 주요 공정으로 이용되고 있으며 특히, 우리나라가 세계시장을 선도하는 반도체와 디스플레이 산업은 세정공정이 전 공정의 30% 이상을 차지하고 있어 매우 중요한 공정으로 평가되고 있다. 그리고 이들 주요 산업의 정밀 부품들이 고집적화 되고 초소형화 되어 미량의 불순물이 존재할 경우 제품생산 수율에 지대한 영향을 미치고 있어 산업세정기술의 중요성은 갈수록 증대되고 있다[1].

산업세정기술은 물이나 유기 용제를 주성분으로 하는 세정제를 사용하는 습식세정기술과 CO₂, 레이저, Plasma, UV 등을 활용하여 세정제를 사용하지 않고 세정하는 건식세정기술로 구분할 수 있다. 건식세정기술은 세정제를 사용하지 않아 대기 및 수질 오염, 그리고 폐기물을 발생하지 않아 환경친화적인 공정으로 평가 받고 있지만 습식세정을 대체하기에는 아직 더 더욱 더 많은 연구와 개발이 필요하고 현재까지 개발되어 있는 기술로는 범용으로 사용하기에는 장치비가 고가이고 운전비도 높아 일부 제한된 특수 산업세정 영역에서만 이용되고 있으며 현재 대부분의 산업체에서는 습식세정을 보편적으로 사용하고 있다. 습식세정기술에서는 수계/준수계세정제, 알콜, 에스테르, 탄화수소, HFC, HFE, 실리콘 등의 세정제가 국내외적으로 연구 개발되어 보급 사용되고 있다. 이들 세정제 중에 CFC계 대체 세정제로 수계/준수계세정제가 개발되어 현재 전 산업에서 보편적으로 사용되고 있다. 그러나 수계/준수계세정제는 환경친화적인 세정제로 평가되나 이들 세정제에는 물을 함유하고 있어 부식성이 염려되는 부품에 적용하기 어렵고 다른 계통의 세정제에 비하여 일반적으로 세정력이 떨어지고 세정시간이 길며 세정 후에 건조에 어려움이 있으며 사용된 세정제의 재활용이 어려운 단점이 있다[2]. 이에 비하여 탄화수소계세정제는 유기오염물 세정에 뛰어나고 부품에 부식의 염려가 없고 재활용이 비교적 용이하여 오염물 종류에 따른 다양한 세정제가 개발되어 있어 여러 산업분야에 광범위하게 적용되고 있다. 그러나 이들 대부분의 탄화수소계세정제는 정용우 등[3,4]이 발표한 논문에서 보는 바와 같이 인화점이 낮아 세정제를 사용하거나 보관 중에 화재의 염려가 있고 이에 따라 산업안전보건법 및 소방법에 저촉되어 세정시스템에 방폭시설 등 부대시설이 요구되고

항상 안전사고에 노출되는 단점이 있다.

비수계세정제는 Hilderbrand가 제안한 용제의 용해도매개변수값이 수지 등과 같은 유기오염물질의 용해도매개변수값과 근접할수록 오염물질을 잘 용해하여 세정할 수 있다는 용해도매개변수(solubility parameter)의 이론에 따라 비수계세정제를 배합할 수 있다. Hildenbrand의 용해도매개변수(Solubility Parameter)는 다음과 같다[5].

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V}} \quad (1)$$

여기서, δ 는 전체 용해도매개변수로 단위는 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} = (4.187 \text{ J}/10^{-6}\text{m}^3)^{1/2} = 2.046 \times 10^{-3} (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2} = 2.046 (\text{MPa})^{1/2}$ 이고, E_{coh} 는 결합에너지(cohesion energy), ΔH 는 증발엔탈피(evaporation enthalpy), R 은 이상기체상수, T 는 절대온도, V 는 몰부피(molar volume)를 나타낸다.

본 연구에서는 전자부품 제조 공정에서 주요 오염물인 플럭스 및 솔더페이스트 제거용으로 많이 사용되는 오존파괴물질인 CFC/HCFC계 세정제를 대체하기 위하여 인화점이 높거나 존재하지 않는 비수계세정제를 개발하였고 개발된 제품을 산업현장에 적용하여 보았다.

비수계세정제 개발을 위해서 파라핀계 탄화수소를 주원료로 하고 여기에 글리콜에테르, 에스테르, 불소계화합물 등을 첨가하여 비수계세정제 13종을 배합 제조하였고 비교 대상으로 오존파괴물질인 1,1,1-TCE, HCFC-141b세정제와 유해성이 있지만 아직까지도 현장에서 많이 사용되고 있는 염소계세정제인 methylene chloride (MC)를 대체목표세정제로 선정하여 물성과 세정성을 비교 평가하였다. 이에 따라 이들 세정제의 비점, 증기압, 인화점, 표면장력 등의 물성을 측정함으로써 세정제의 기본 물성을 파악하고 세정제의 유지 관리 문제 및 세정성능을 추론하였다. 그리고 세정성 평가 실험에서 세정성능이 우수한 세정제를 선정하여 실제 현장의 전자부품 제조공정에 적용하여 주요 오염물인 플럭스 및 솔더페이스트 제거 실험을 수행하였다. 또한 개발된 탄화수소계 배합세정제의 재활용 가능성을 평가하기 위하여 감압증류실험을 통하여 재활용 시스템에 필요한 운전 조건을 구하였다.

2. 실험방법

2.1. 배합세정제 제조와 대체목표세정제 선정

전자회로기판(printed circuit board) 제조 공정에서 주요 오염물이 되는 플럭스 및 솔더페이스트 세정용 탄화수소계 세정제를 개발하기 위하여 파라핀계 탄화수소(C6~C8), propylene glycol monomethyl ether (G1), ethylene glycol monoethyl ether (G2), diethylene glycol dimethyl ether (G3) 등 글리콜에테르계, 에스테르계(E), 불소계 화합물(F)들을 Table 1과 같은 배합비로 비수계세정제 13종(A계열 배합세정제 A-1~A-8, B계열 배합세정제 B-1~B-5)을 제조하였다. 여기서, 파라핀계 탄화수소는 비극성 유기오염물질의 용해력이 크며 에틸과 에스틸계 화합물들은 수소결합력(hydrogen bonding force)이 커서 비극성 오염물질에 대한 세정력이 클 것으로 기대되어 선정하였으며, 불소계화합물들은 배합세정제의 인화점을 높이기 위하여 사용하였다. 이들 배합세정제 중에서 A계열 배합세정제는 인화점을 고려하지 않은 배합세정제이고, B계열 배합세정제는 인화점을 높이거나 없애기 위하여 불소계 화합물을 첨가하여 제조한 배합세정제이다. 이렇게 제조된 배합세정제들의 물성 및 세정성을 비교 평가하기 위하여 아직도 비수계세정제로 현장에서 많이 사용되고 있는 CFC계세정제인 1,1,1-TCE, HCFC-141b와 염소계세정제인 MC (Methyl Chloride)를 대체목표세정제로 선정하여 실험을 진행하였다.

2.2. 세정제의 물성 측정

배합된 세정제들과 대체 목표세정제의 기본적인 물리적 성능과 더불어 세정성능을 예측하기 위하여 비등점, 증기압, 표면장력, 밀도, 점도, 습윤지수, 아닐린점, 인화점 등을 측정하였다. 비등점과 증기압은 세정제의 유지 관리와 보관성, 그리고 세정 후의 건조성을 평가하는데 사용되고 있다. 비등점은

100 ml 비커에 50 ml를 넣고 가열 시켰을 때 끓기 시작한 온도를 측정하였고, 증기압은 자동 증기압측정기 AVP-30D (TANAKA, Japan)를 사용하여 37.8 °C일 때의 증기압을 측정하였다. 표면장력, 밀도, 그리고 점도는 각각 표면장력측정기 DST 60 (S-EO, Korea), 표준비중계 A Type (YOKOTA, Japan), 점도측정기 SV-10 (A&D, Japan)을 이용하여 측정하였다. 인화점은 인화점측정기(MINIFLASH FLPH T에스텔, Grabner, Austria)을 사용하여 측정하였다. 이것은 ASTM D 6450 표준시험법에 따라 측정할 수 있는 기기로 비교적 휘발성이 있는 용제를 측정하는 닫힌 계(closed cup system)를 이용하여 측정한다.

세정제의 오염물에서의 습윤 및 침투 성능을 예측할 수 있는 지수인 습윤지수(Wetting index)는 앞에서 측정한 밀도(ρ), 점도(μ), 표면장력(γ)값을 이용하여 다음 식 (1)에 의하여 무차원 값으로 계산된다.

$$W = \frac{\rho \times 1000}{\mu \gamma} \quad (1)$$

또한 비수계세정제의 오염물질에 대한 용해력을 간접적으로 나타내는 아닐린점은 아닐린과 시료가 같은 부피로 혼합되어 균일한 용액으로서 존재하는 최저의 온도를 말하며, 일반적으로 아닐린점이 낮을수록 유기오염물의 용해력이 높은 것으로 평가된다. 본 연구에서는 KS M 2053에 의거하여 U자관법을 채택하여 아닐린점을 측정하였다[6].

2.3. 오염물에 대한 세정성 평가

2.3.1 오염물 및 피세정물 준비

본 연구에서 배합한 세정제와 대체목표세정제를 이용하여 세정성 평가를 진행하였다. 세정대상 오염물로 정밀 부품 공정에서 주요 세정대상으로 지정되는 플럭스와 솔더 페이스트를 선

Table 1. Formulation ratio of non-aqueous cleaning agents for removal of flux and solder paste

Cleaning agent	Raw Materials (Solvent)							Total
	H ₁ (C ₆ ~C ₈)	H ₂ (C ₉ ~C ₁₂)	G ₁ (Glycol ether)	G ₂ (Glycol ether)	G ₃ (Glycol ether)	E (Ester)	F (Fluoro carbon)	
A-1	40	45	-	5	10	-	-	100
A-2	50	35	-	5	10	-	-	100
A-3	60	25	-	5	10	-	-	100
A-4	50	25	-	10	15	-	-	100
A-5	43	-	57	-	-	-	-	100
A-6	60	-	40	-	-	-	-	100
A-7	30	30	-	-	-	40	-	100
A-8	-	40	-	-	-	60	-	100
B-1	60	15	-	5	10	-	10	100
B-2	50	15	-	5	10	-	20	100
B-3	40	-	40	-	-	-	20	100
B-4	10	30	-	-	-	40	20	100
B-5	20	10	-	-	-	40	30	100

정하여 실험을 진행하였다. 플럭스의 경우 플럭스는 인쇄회로 기판과 인쇄배선조립기판의 조립 생산과정에서 납땜을 원활히 하기 위해서 사용되고 있는 것으로 여러 종류가 있다. 본 연구에서는 현장에서 보편적으로 많이 사용되고 있고 주요 성분이 abietic acid로 되어있는 플럭스를 오염물로 선정하여 실험하였다. 이를 위하여 한국 알드리치(Aldrich) 제품으로 순도 75%의 abietic acid 제품을 정제없이 사용하였다.

솔더페이스트는 정밀부품 제조과정에서 사용 후 제거해야 할 주요한 오염물 중 하나이다. 본 연구에서 사용된 솔더페이스트는 일본 고키(KOKI)사의 주석(Sn) 62%, 납(Pb) 36%, 은(Ag) 2%의 합금성분 90%에 플럭스 10%가 함유된 제품을 사용하였다[7].

인쇄회로기판에서 플럭스나 솔더페이스트 보다 오염물들이 가장 많이 접촉되고 세정되어야 할 대상은 구리(Cu)부분이다. 이에 따라 본 연구에서는 피세정물로서 mild etching된 구리(Cu) 재질의 시편(20 × 100 × 0.1 mm)을 선정하여 사용하였다.

2.3.2 세정성 평가방법

시편에 플럭스 및 솔더 페이스트 오염물질을 도포하는 방법은 다음과 같다. 플럭스는 abietic acid를 이소프로필 알콜 용액에 용해시켜 mild etching된 구리(Cu)재질의 시편위에 마이크로 피펫으로 흐르지 않도록 도포한 후 60 °C에서 24시간 구워낸 후 세정성 평가를 진행하였다. 솔더페이스트 역시 같은 시편을 사용하였고 글러브를 이용하여 시편 위에 일정량의 솔더 페이스트를 균일하게 도포하고 실온에서 1시간 건조 후 실험을 진행하였다.

세정성 평가방법은 중량법을 사용하여 다음과 같이 수행하였다. 우선 구리 시편의 오염물 도포 전·후의 무게를 측정하고 100 ml 메스실린더에 세정제 45 ml를 넣은 후 25 °C로 맞추고 실험을 시작하였다. 각 시편을 세정제가 담겨진 메스실린더에 교반 없이 침적시켜 30초 단위로 침적세정을 한 후 60 °C의 온풍건조기에 넣어 10분 동안 건조하였다. 건조 후 2분간 방냉하고 시편의 무게를 측정하여 중량법으로 세정효율을 계산하였다. 중량법은 다음과 같은 식 (2)로 계산된다.

$$E = \frac{C_{wb} - C_{wa}}{C_{wb}} \times 100 \quad (2)$$

E = Cleaning efficiency (%)

C_{wb} = Contaminant weight before cleaning

C_{wa} = Contaminant weight after cleaning

그리고 배합세정제들이 최적의 세정효율을 나타낼 수 있는 운전조건을 확립하기 위하여 앞의 실험결과에서 세정효율이 뛰어난 세정제들에 한하여 세정온도를 25 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C로 변화시켜 세정온도의 변화에 따른 세정성 영향 평가를 진행하였다.

2.4. 배합세정제의 현장적용 세정성 평가

세정효율이 좋은 배합 세정제를 선정하여 전자부품을 생산하는 S사의 PCB전자부품을 대상으로 세정성 비교 평가를 수행하였다. 현장에서 현재 사용하고 있는 대체목표세정제인 HCFC-141b를 비교대상으로 하여 납땜부분에 잔류한 플럭스 및 솔더 오염물의 세정성을 평가 하여 광학현미경 활용 방법으로 배합 세정제의 현장적용 가능성을 평가하였다.

2.5. 배합세정제의 재활용 가능성 연구

비수계 세정제를 장기간 사용하기 위해서는 세정제가 오염되어 세정효율이 저하된 세정제를 정제방법을 통하여 재활용하여 사용할 필요가 있다. 오염된 세정제의 정제방법으로는 멤브레인 등의 여과장치를 이용한 여과와 감압증류, 상압증류 등의 다양한 정제방법이 존재한다. 본 연구에서는 이들 정제방법 중에 비수계세정제에서 보편적으로 사용하고 있는 감압증류를 사용하여 재활용 가능성을 평가하였다. 앞의 실험을 통해 제조된 제품 Neozol-F6와 Neozol-HC50을 이용하여 증류농축장치(Syncore Reactor; BUCHI, Switzerland)를 이용하여 각 운전조건 별로 재생수율을 측정하였다. 각 세정제들의 온도 및 압력을 변화시켜가며 가장 빠른 시간에 가장 높은 재생수율을 나타내는 조건이 어느 것인지 찾고자 하였다.

3. 실험 결과

3.1. 물성측정결과

배합세정제와 대체목표세정제의 물성 결과 값을 Table 2에 비교하여 나타내었다. 비등점을 측정한 결과 배합세정제 A-1, A-2, A-3, A-7은 물보다 비등점이 높아 세정과정에서 세정제의 손실은 적겠지만 건조에 어려움이 있을 것으로 판단되었다. 이에 비하여 배합세정제 A-4, A-5, A-6, B-1, B-2, B-4, B-5는 비등점이 57~72 °C로 낮아 운전 중에 세정제의 소량 유출은 있을 수 있겠지만 세정 후에 건조에 유리할 수 있음을 확인하였다. 인화점은 불소계용제를 첨가하지 않은 A계열 세정제는 5~13 °C의 낮은 인화점을 보여주었고, 이를 보완하기 위하여 불소계 용제를 첨가한 B계열 세정제는 인화성을 보이지 않았다. 배합세정제들의 표면장력이 17.3~20.3 dyne/cm 사이의 낮은 값을 나타내어 세정표면에 대한 습윤성과 미세공간에 대한 침투성이 커져 세정능력이 좋을 것으로 기대되었다. 배합세정제의 밀도는 0.70~0.884 g/cm³으로 물의 밀도보다 낮게 나타났고 점도는 배합세정제의 구성성분에 따라 0.58~1.08 cP의 넓은 범위의 값을 나타내었다. 그리고 이렇게 측정한 표면장력, 밀도, 점도 값을 식 (1)을 이용하여 습윤지수를 구한 결과 배합세정제의 습윤지수는 HCFC-141b와 MC에 비하여 습윤지수가 낮아 오염물에 대한 침투력이 보다 적을 것으로 예상되어져 세정력이 떨어질 것으로 예상되었다. 유기오염물질에 대한 용해도를 간접적으로 나타내며 온도가 낮을수록 유기물질 용해도가 높다고 평가되는데 배합세정제의 아닐린점은 배합세정제인 A-5, A-6, B-3과 대체목표세정제인 HCFC-141b, 1,1,1-TCE,

Table 2. Physical properties of formulated cleaning agents and conventional cleaning agents at 25 °C

Physical properties		Boiling point (°C)	Vapor pressure (Kpa, at 37.8 °C)	Flash point (°C)	Surface tension (dyne/cm)	Density (g/cm ³)	Viscosity (cP)	Wetting Index	Anilin point (°C)	
Formulated cleaning agents	A-1	110	40.2	22	20.3	0.742	0.77	47.37	69	
	A-2	104	19.5	15	20.0	0.736	0.70	52.60	65	
	A-3	102	60.5	15	19.3	0.733	0.66	57.54	67	
	A-4	59	24.0	15	18.3	0.836	0.69	66.20	45	
	A-5	69	39.1	16	18.8	0.884	1.08	43.54	<-20	
	A-6	72	40.8	16	18.0	0.834	0.86	53.87	<-20	
	A-7	131	22.0	26	19.0	0.730	0.88	43.66	71	
	A-8	89	25.0	13	19.4	0.810	0.71	58.80	70	
	B-1	69	20.3	ND*	18.5	0.760	0.87	47.22	69	
	B-2	57	19.2	ND	18.0	0.798	0.69	64.25	64	
	B-3	94	18.2	ND	17.8	0.776	0.93	46.87	<-20	
	B-4	62	50.3	ND	17.3	0.788	0.73	62.39	63	
	B-5	57	17.2	ND	20.4	0.750	0.74	49.70	58	
	Conventional cleaning agents	HCFC-141b	32	78.1	ND	19.5	1.236	0.58	109.30	<-20
		1,1,1-TCE	87	29.9	ND	23.1	1.320	0.86	66.45	<-20
MC		40	104.3	ND	31.8	1.293	0.58	70.10	<-20	

* ND: nondetectable

MC가 -20 °C 이하의 값을 가져 다른 세정제와 비교하였을 때 유기오염물질에 대한 용해도가 높을 것으로 기대되었다.

3.2. 세정성 평가 결과

3.2.1. 오염물질에 따른 세정성 평가

Table 2에서와 같이 배합된 비수계세정제의 플럭스 세정성능 평가결과에서 세정효율이 뛰어난 배합세정제인 A-6, B-3를 선정하여 대체목표세정제와 플럭스 세정효율을 비교한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 배합세정제 A-6, B-3의 경우 초기세정효율은 MC에 비하여 조금 떨어지지만

만 최종효율은 모두 90초 이내에 100%의 세정효율로 세정효과가 우수하였다.

이것은 대체목표세정제 중 60~70%의 세정효율을 보여준 HCFC-141b와 1,1,1-TCE보다 뛰어난 세정효율을 나타낸 것이고, 우수한 세정효율을 가진 것으로 알려져 있는 MC와 비슷한 세정효율을 나타내었다.

배합세정제 중에서 솔더페이스트 세정성능이 우수한 A-8, B-4, B-5 세정제를 선정하여 대체세정제와 세정효율을 비교한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 MC보다 조금 떨어지지만 A-8, B-4, B-5의 경우 68~78%의 세정

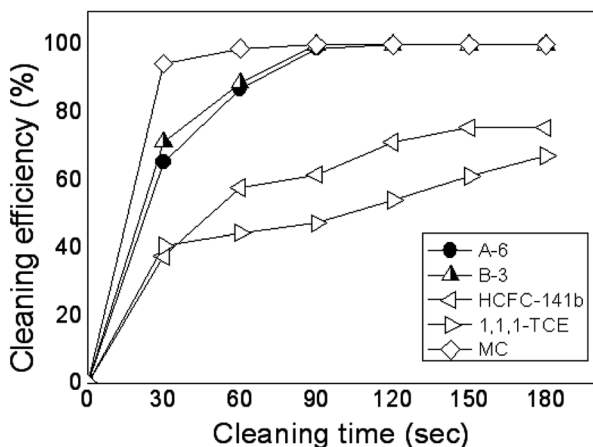


Figure 1. Experimental results of flux cleaning efficiency by different cleaning agents at 25 °C.

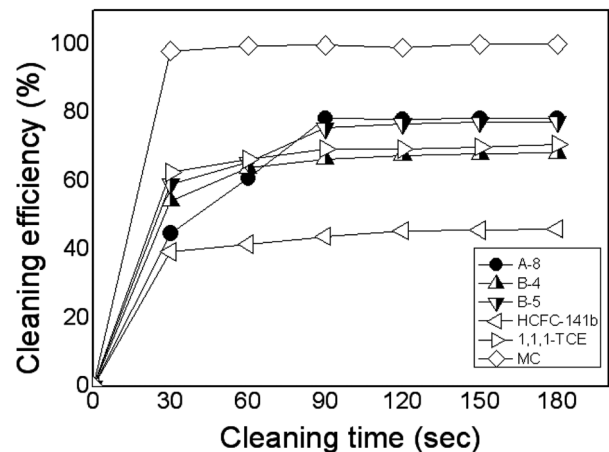


Figure 2. Experimental results of solder paste cleaning efficiency by different cleaning agents at 25 °C.

효율을 나타내어 HCFC-141b보다 우수하고 1,1,1-TCE와 비슷하거나 높은 효율을 보여주었다. MC의 경우는 30초 이내에 100%에 이르는 매우 우수한 세정효율을 보여주었다.

여기서, abietic acid가 주성분인 플럭스와 솔더페이스트의 용해력에 대한 세정력이 MC가 다른 대체목표세정제인 1,1,1-TCE와 HCFC141b보다 뛰어난 것은 MC의 용해도매개변수값이 $21.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 로 abietic acid의 용해도매개변수값인 $20.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 과 근접하지만 1,1,1-TCE와 HCFC141b는 각각 17.6, $15.7 \text{ MPa}^{1/2}$ 로 멀리 떨어져 있기 때문이다. 본 연구에서 개발된 배합세정제가 플럭스와 솔더페이스트에 비교적 우수한 세정력을 보여준 것은 이들 배합세정제의 용해도매개변수값이 abietic acid의 용해도매개변수값과 유사하기 때문인 것으로 판단된다.

3.2.2 온도에 따른 세정성 평가

플럭스 세정에 우수한 세정효율을 보여준 배합세정제 A-6, B-3에 한하여 온도별 세정성 평가를 진행하였고, 그 결과를 Figure 3~4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 배합세정제

Figure 3의 A-6과 Figure 4의 B-3는 초기 세정효율이 저온인 25 °C일 때 가장 높고 온도가 증가함에 따라 감소했다가 다시 증가하지만 최종 세정효율은 온도에 상관없이 100% 세정효율을 보여주고 있다.

Figure 5~7은 솔더 페이스트 세정에 대하여 우수한 세정효율을 보여준 배합세정제 A-8, B-4, B-5에 한하여 온도별 세정성 평가를 진행한 결과를 나타내었다. 이들 세정제 중 B-4와 B-5의 경우 비등점이 각각 62 °C, 57 °C로 세정온도 60 °C에 근접하여 세정제가 비등 현상을 보여 세정성을 평가하지 못하였다.

Figure 5에서 배합세정제 A-8의 경우 플럭스세정과 달리 40 °C에서 초기세정효율과 최종효율이 가장 좋고 나머지 온도에서는 세정효율이 거의 유사한 것으로 나타났다. Figure 6과 Figure 7에서 배합세정제 B-4와 B-5의 경우는 일반세정제의 성질과 같게 세정온도가 증가할수록 세정효율이 증가하고 가장 높은 50 °C에서 세정효율이 가장 높은 것으로 나타났다.

본 연구에서 개발한 세정제는 솔더페이스트 세정에서 B-4와

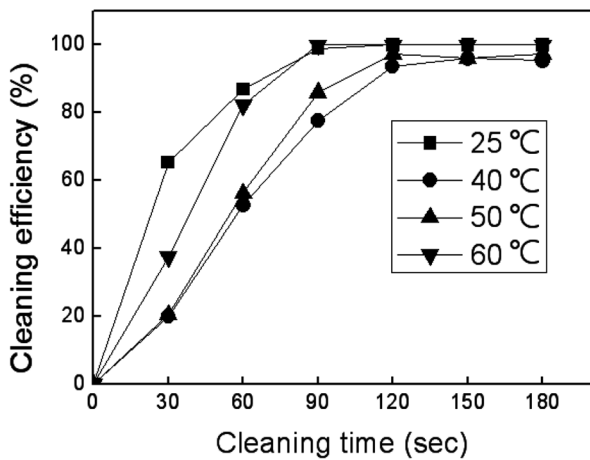


Figure 3. Change of flux cleaning efficiency by cleaning agent A-6 with temperature.

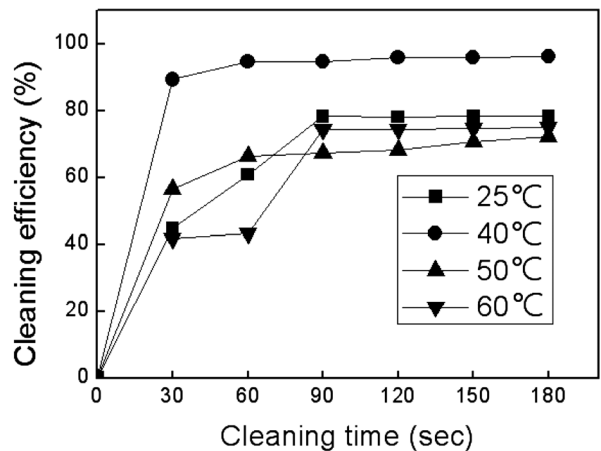


Figure 5. Change of solder paste cleaning efficiency by cleaning agent A-8 with temperature.

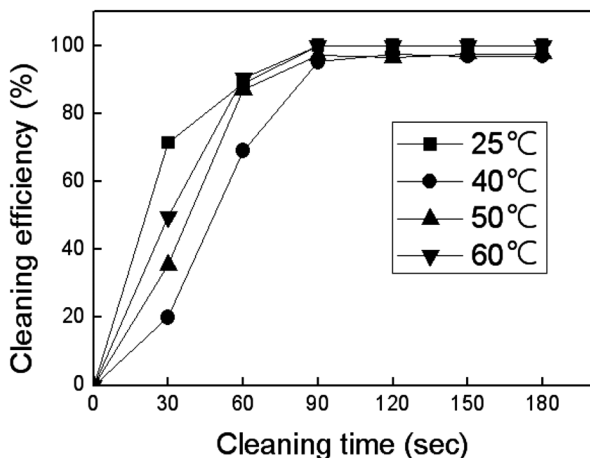


Figure 4. Change of flux cleaning efficiency by cleaning agent B-3 with temperature.

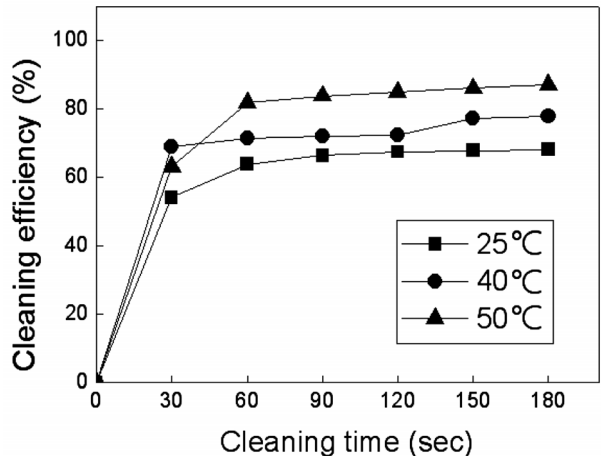


Figure 6. Change of solder paste cleaning efficiency by cleaning agent B-4 with temperature.

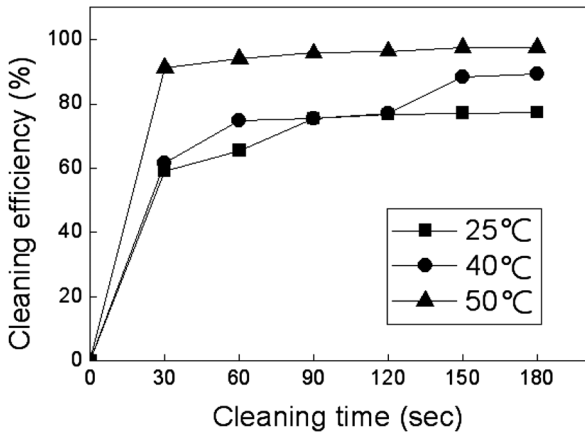


Figure 7. Change of solder paste cleaning efficiency by cleaning agent B-5 with temperature.

B-5를 제외하고 세정효율이 온도에 비례하지 않은 것으로 나타나고 플럭스 세정제인 A-6과 B-3은 오히려 저온에서 초기 세정효율이 우수한 것으로 나타났다. 대부분의 수계 및 준수계 세정제는 주성분이 ethylene oxide가 부가된 비이온계면활성제를 함유하고 있어 이들 비이온계면활성제의 구름점(cloud point)까지 온도가 증가할수록 세정효율이 증가하는 것으로 나타난다. 그러나 비수계세정제는 세정력이 오염물에 대한 세정제의 용해력에 기인하기 때문에 여러 화합물로 이루어진 배합세정제는 온도가 변화함에 따라 구성성분의 증발엔탈피, 몰부피 등의 물성이 변하므로 배합세정제의 용해도매개변수값이 변할 수 있어 온도가 증가할수록 세정효율이 반드시 증가한다고 할 수는 없을 것으로 추정된다.

3.3 배합세정제의 현장적용 평가

실험실에서 좋은 세정 효율을 보여준 앞의 배합세정제를 선정하여 전자부품을 생산하는 S사의 PCB전자부품을 대상으로

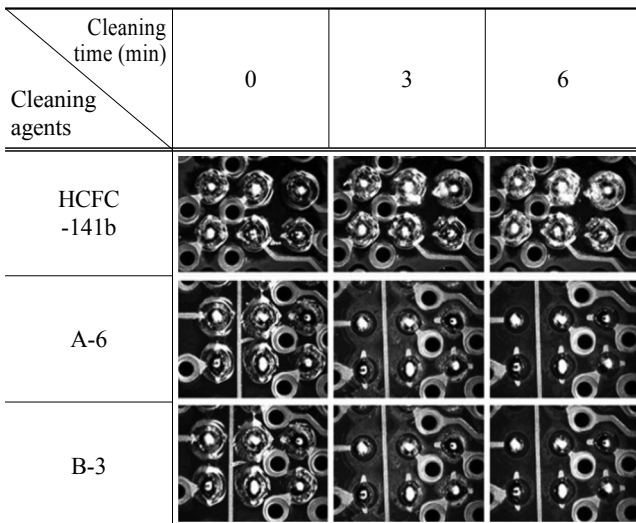


Figure 8. Photographical view of PCB flux cleaning by cleaning agents(A-6, B-3) and HCFC-141b.

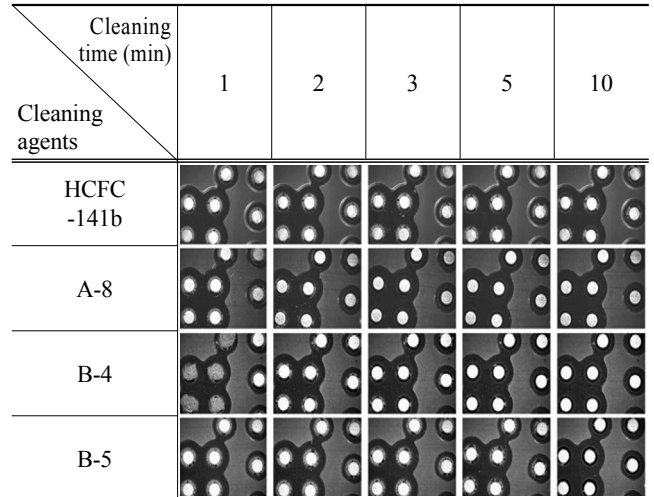


Figure 9. Photographical view of solder ball cleaning by cleaning agents (A-6, B-4, B-5) and HCFC-141b.

대체목표세정제인 HCFC-141b와의 플럭스 및 솔더페이스트 세정성 비교 평가를 진행하였다. Figure 8은 플럭스 세정을, Figure 9는 솔더페이스트 세정을 나타낸 것이다. 그림에서 나타나듯이 선정된 배합세정제들이 현재 사용하고 있는 HCFC-141b보다 빠르고 양호한 세정을 보여주어 대체세정제로서 현장적용이 가능하다고 판단된다.

3.4 배합세정제의 재활용 가능성 연구

앞에서의 실험을 통해 제조된 제품 Neozol-F6와 Neozol-HC50을 이용하여 증류농축장치(Syncore Reactor)를 이용하여 운전 온도 및 압력을 변화시키며 재생수율을 측정하였다.

배합세정제 Neozol-F6의 여러 온도 및 압력 조건에서 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. 배합세정제 Neozol-F6은 30 mbar 압력조건에서는 110 °C의 온도에서도 증류가 잘 되지 않고 시간이 오래 걸리는 결과를 보여, 압력을 20 mbar까지 내리고 비수계세정제의 재생작업시의 일반적인 운전온도인 90 °C~ 110 °C 정도의 온도에서 시험한 결과, 이 온도 범위에서는 모두 재생되었지만 재생량에는 약간의 차이를 보여주었다. 배합세정제 Neozol-F6은 110 °C에서의 재생량이 91.94%로 가장 높은 결과를 보였으며, 증류 완료시간도 가장 빠른 결과를 보여 주었다. 따라서 배합세정제 Neozol-F6은 운전압력 20 mbar, 운전온도 110 °C에서 증발잔량이 8%가량 존재하지만 충분히 재생 가능성을 보여주었다.

배합세정제 Neozol-HC50의 여러 온도 및 압력 조건에서 측

Table 3. Regeneration yield of formulated cleaning agent Neozol-F6

No.	Temp. (°C)	Pressure (mbar)	Regeneration yield (%)	Finishing time of distillation (min)
1	90	20	84.17	57
2	100	20	88.33	53
3	110	20	91.94	53

Table 4. Regeneration yield of formulated cleaning agent Neozol-HC50

No.	Temp. (°C)	Pressure (mbar)	Regeneration yield (%)	Finishing time of distillation (min)
1	70	15	85.1	-
2	80	15	90.3	-
3	90	30	92.22	-
4	100	30	97.50	58
5	110	30	97.22	45
6	120	30	97.22	45

정된 결과를 Table 4에 나타내었다. 증류농축장치의 운전압력을 15 mbar와 30 mbar 조건하에서 온도를 변화시켜 증류시험을 실시하였다. 그 중 15 mbar 운전압력과 80 °C 운전온도 조건하에서는 재생 수율이 최대 90.30%로 30 mbar 운전압력과 100 °C 운전온도에서의 재생수율 97.50%보다 낮게 나타났다. 그리고 30 mbar 운전압력에서 운전온도가 90 °C일 경우 세정제가 소량 남아 증류가 더 이상 이루어지지 않음이 관찰되었다. 그리고 운전온도가 100 °C 이상에서는 바이알에 세정제가 거의 남아 있지 않아 운전온도 100 °C~120 °C에서는 재생 수율이 비슷한 결과를 보여 주었다. 따라서 Table 4에서 보는 바와 같이 세정제 Neozol-HC50을 재활용하기 위한 최적 운전조건은 운전온도가 110 °C~120 °C, 운전압력 30 mbar로 이 조건에서 세정제 재활용 시스템의 재생수율이 높고 재생시간이 빠르기 때문에 가장 적합할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 탄화수소계 용제를 주축으로 하여 glycol ether계, 에스테르계, 불소계 용제를 첨가하여 세정성은 유지하면서 인화점이 없는 비수계세정제를 개발하였다. 플럭스 세정에는 B-3, 그리고 솔더페이스트 세정에는 B-4, B-5가 오존과피물질 세정제인 1,1,1-TCE와 HCFC-141b보다 실험실 세정평가에서나 현장 적용 평가에서 더욱 우수한 세정성을 보여 주었다. 또한 이들 세정제는 감압증류 실험 결과 최대 97.5%의 재활용성 가능성을 보여주었다.

따라서 본 연구에서 개발한 배합세정제들의 물성 및 세정성, 현장 적용성 그리고 재활용 가능성 연구결과를 가지고 판단할 때 오존과피물질세정제인 1,1,1-TCE와 HCFC-141b를 대체하여 정밀전자 부품 산업 현장에서 플럭스 및 솔더페이스트 오염물 세정에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

감사

본 연구는 지식경제부의 CFC 대체실용화기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Jung, Y. W., "Evaluation of Cleaning Ability of Formulated CFC-Alternative Hydrocarbon-based Cleaning Agents and Their Application to Industrial Fields," M. S. Dissertation, The University of Suwon, Suwon, 2007.
- Bae, J. H., "Alternative Cleaning Agents and Alternative Cleaning Technologies for Replacing CFC," *Prospectives of Industrial Chemistry*, **8**(2), 25-40 (2005).
- Jung, Y. W., Lee, H. Y., Lee, M. J., Song, A. R., and Bae, J. H., "Formulation of Alternative Non-aqueous Cleaning Agents to Chloro-fluorocarbon Compounds for Cleaning Flux, Solder and Grease," *Clean Technol.*, **12**(4), 250-258 (2006).
- Jung Y. W., Lee, H. Y., and Bae, J. H., "Influencing Factors on Cleaning Ability in the Formulated Hydrocarbon-based Cleaning Agents," *Clean Technol.*, **13**(2), 143-150 (2007).
- Brandrup J., Immergut E. H., and Grulke E. A., "Polymer Handbook," 4th ed. Wiley Interscience, New York, 1999, pp. 671-716.
- Park J. N., and Bae J. H., "Physical Properties and Cleaning Ability of Fluoride-Type Cleaning Agents Alternative to Ozone Destruction Substances," *Clean Technol.*, **11**(3), 129-139 (2005).
- Park S. W., "Development of Environmental-friendly Aqueous Cleaning agents-Characterization of their Physical properties and Evaluation of their Cleaning Performance," M. S. Dissertation, The University of Suwon, Suwon, 2002.