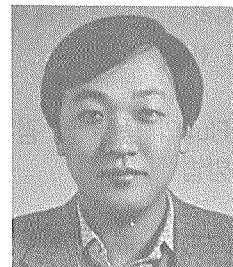


세정제의 특성 검사 방법(Ⅰ)



노 경 호

KIST CFC 대체기술센터／공박

1. 서론

최근들어 지구환경을 보호하기 위한 각종 국제환경협약 협상이 활발하게 진행이 되고 있다. 이중에 몬트리올 의정서에서는 오존층파괴의 원인인 CFC와 Halon의 사용을 규제하고 있다. 우리나라에서는 오존층을 파괴하는 특정물질의 제조 및 사용 등을 규제하고 대체물질의 개발 및 이용의 촉진과 특정물질의 배출억제 및 사용합리화 등을 효율적으로 추진하기 위해 1991년 “오존층보호를 위한 특정물질제조 등에 관한 법률”을 제정 공포하였으며 1992년 1월 1일부터 시행하고 있다. 그리고 지난 2월에 몬트리올의정서에 가입을 신청한데 이어 5월 27일부터는 정식 가입국이 되었다. 이에 따라 우리나라도 몬트리올의정서와 규정을 준수하여야 하며 금년부터 바로 CFC 사용량을 대폭 감축해야 할 입장에 있다. 특히 CFC 전폐일정이 1996년으로 앞당겨 질 전망임을 감안할 때 CFC 사용업체에서는 CFC를 합리적으로 사용하고 절감하는 방안을 강구하지 않으면 안될 것이고 가능한 한 CFC가 아닌 기존의 대체물질로 대체하는 노력

을 해야한다. 몬트리올의정서에 명시된 규제물질중에 전자산업의 필수 세정제로 사용되는 CFC 113이 포함되어 있다.

지금까지의 CFC대체물질 개발 현황을 보면 냉매로서 HFC-134a와 HFC-152a, 발포제로서 HCFC-141b와 HCFC-123 등이 대체물질로서 유력하고 세정제의 경우 다양한 종류의 대체물질이 이미 상품화되어 있다. Table 1에

는 불소계 세정제의 개발현황과 생산계획이 나타나 있다. 그러나 폐세정물질의 범위가 상당히 크기 때문에 각종 대체물질들에 대한 세정성능, 독성, 환경영향성, 경제성 등의 종합적이고 체계적인 시험방법이 절대적으로 필요하다. 본고에서는 전자산업에서 뼈납용 flux의 종류와 검사방법을 알아보고 CFC 113의 대체세정제로서 현재 개발중이거나 상품화

Table 1 주요회사의 CFC 113의 대체물질 개발현황과 생산 계획

제조회사	대체물질	공장건설위치	공장규모(ton/yr), 투자비용, 건설년
DuPont	HCFC 123	Maitland, Canada	Commercial, \$ 20 million, 1991
	HCFC 141b		1993
Allied Signal	HCFC 141b	Geismar, USA	\$ 50 million, 1992
ICI	HCFC 141b	Runcorn, Cheshire, 英	Pilot
	HCFC 123		
Atochem	HCFC 141b/142b	Pierre Benite(佛)	40,000 ton/yr, \$ 88 million, 1992
	HCFC 141b/142b	Calbert City (美)	50,000 ton/yr, \$ 30 million, 1991
Hoechst	HCFC 123		\$ 72 million
Montef- -luos	HCFC 123	Porto Marghera, (伊)	Semicommercial, L60,000 million, 1991
Akzo	HCFC 141b	Weert, Netherla- nds	
Daikin	HCFC 123	(日本)	
	HCFC 141b		
Asahi Glass	HCFC 225s	Kashima, (日本)	
	HCFC 123		800 ton/yr

된 세정용 CFC 대체물질의 특성을 검사하는 방법에 관해서 기술하고자 한다.

2. Flux의 종류 및 검사 방법

전자부품은 through-hole assembly 방법이나 surface-mounted assembly 방법(SMT)에 의해서 또는 두가지 방법을 결합하여 기판에 고정시킨다. SMT 방법은 through hole 방법과는 달리 hole이 없이 기판위에 직접 붙이는 방식으로 기판 단위면적당 부품들을 빼빼하게 놓을 수 있어 전체 기판크기를 줄일 수 있는 장점이 있다. 기판에 납땜을 하는 방법은 (1) 녹인 납을 사용하여 부품을 기판에 붙이는 방법과 (2) 고형납을 기판위에 놓고 열을 가하는 방법이 있는데 전자는 wave soldering이라고 하고 후자는 reflow soldering이라 한다. Wave soldering은 일반적으로 대용량 전자 조립공정에서 주로 사용된다.

땜납용 flux는 땜납과 피땜납 물질사이에 wetting을 크게하여 땜납이 잘되도록 하는 물질이다. 이러한 성질을 갖는 flux는 기능상 다음과 같이 세가지로 나눌수 있다.

- (1) 화학적 기능 : flux의 주요 기능은 피땜납 물질의 표면에서 녹막을 제거하고 깨끗한 표면을 재산화가 되지 않도록 한다.
- (2) 열적 기능 : 열원으로부터 접합부까지 열이 잘 전달 되도록 해준다.
- (3) 물리적 기능 : 납땜과 피땜납 물질이 잘 접촉하도록 반응생성물이 표면에서 제거되어야 한다.

이러한 기능들은 피땜납용 물질, 납땜, 경계면 사이의 표면 장력에 영향을 미친다. Flux는 유기용매에 녹는 flux와 물에 녹는 flux로 크게 두가지로 나눌 수 있다. 이러한 용해도는 땜납후에 특히 남아있는 flux 잔사에 특히 중요하다. Flux를 입힌후에 용매는 증발하고 표면에 활성 물질을 남겨둔다. 원통형의 땜납인 경우 flux는 용매없이 내부에 들어 있고 땜납선을 가열하면 flux가 생긴다. Flux의 선정은 flux 효능(땀납 wetting을 증발시키는 flux의 성능)과 flux 부식도(땀납이후에 땜납된 물질에 부식 영향을 주는 정도)의 두가지 기준에 의해서 결정된다. 이 두가지 성질은 서로 상반되는 것이다. 매우 활성이 큰 flux 또한 부식할 수 있으며 반면에 비 부식성 flux가 활성이 매우 약할 수 있다. 전자 부품의 대부분은 부식에 매우 민감하기 때문에 flux의 선정은 제한된 활성도를 갖는 물질로 제한될 수 있다. Flux 잔사의 유독한 성질은 세정에 의해서 계속될 수 있지만 완전한 세정력과 잔사를 비활성시키는 것이 중요하다.

Flux의 종류는 rosin/resin flux, 인위적으로 활성화된 flux, 수용성 flux로 나뉜다(참조 Table 2). 유기용매에 용해되는 flux의 대부분은 rosin이다. 고형 rosin은 flux로서 사용하기 곤란하기 때문에 thinner(aliphatic alcohols)를 첨가한다. 또한 chloride, bromide, mono-, dicarboxylic acids, hydroxyl substituted poly-basic acid를 포함하는 유기물질의 activator, 비이온성 계면활성제인 foaming agent, alkanol amine과 같은 안정제를 추가한다. Rosin flux는 고체로서 반응성이 없고, 액체로서는 녹슨 금속표면에 접촉성이 우수하고 점도가 낮기 때문에 반응생성물을 제거하기 쉽고 납땜 온도에서 비교적 안정하다. 납땜후에도 기판위에 충을 형성하여 남아있으며 절연성질이 좋다. Activator가 첨가되는 이유는 rosin만으로는 flux로서 제한된 효과를 보여주기 때문이다. 납땜온도에서 활성도가 상당히 증가하나 부식성도 약간 심해지게된다. 납땜용 flux(gum rosin)은 여러 종류의 소나무에서 나온 수액에서 얻는다. 이 수액(oleo-resin)은 종류에 의해서 액상의 turpentine($C_{10}H_{16}$)과 고형물질인 rosin(colophony)

Table 2 Flux types

Flux	cleaning ability					
	military approved	organic solvent	water	water/saponifier	HC _l water surfactant	HCFC
R(비활성 rosin)	●	●		●	●	●
RMA(약간 비활성 rosin)	●	●		●	●	●
RA(활성 rosin)	●	●		●	●	●
RSA(활성이 매우 큰 rosin)	●	●		●	●	●
WS(수용성)	●		●	●		
SA(인위적으로 활성)	●	●			●	
Low-solids	●					●

를 얻는다. Rosin은 isomeric resin acid의 혼합물로 되어 있으며 주성분은 abietic acid(sylvic acid), C₁₉H₂₈COOH이고 녹는점은 172°C이다. 그밖에 이성질체로서 dehydroabietic acid, levopimaric acid, pimamic acid 등이 존재한다.

수용성 flux는 flux 잔사가 물에 녹을 수 있다는 뜻이고 flux의 조성에 물은 함유되어 있지 않고 알콜계 용매를 사용한다. 수용성 flux는 높은 fluxing 활성도를 가지며 resin flux보다 부식성이 크기 때문에 잔사는 완전히 제거해야 한다. 수용성 flux의 구성성분은

- (1) 표면 세정을 위한 화학적으로 반응성이 있는 성분 (activator)
 - (2) 표면위에 flux를 골고루 잘 펴지게 할 수 있게 하는 wetting agent
 - (3) 알코올이나 물과 같이 flux를 균일하게 분배하는 용매
 - (4) activator를 열전달이 잘되도록 금속 표면과 가깝게 접촉하게 하고 재산화 방지를 위한 glycol이나 수용성 고분자 물질
- 수용성 flux는 activator에 따라 Table 3과 같이 분류할 수 있다.

이밖에도 인위적으로 활성화된 flux(synthetic acid, SA)는 rosin flux보다는 활성이 좋고 수용성 flux보다는 활성이 적지만 납땜후에 즉시 제거해야하며 halocarbon계 세정제를 사용하고 수세정은 바람직하지 않다. 일반 rosin flux의 고형분 함량이 15~40%인데 비해서 low solid flux는 2~10%에 불과하다. 납땜후에 기판위에 남아있는 잔사양이 작기 때문에 세정의 필요성이 줄어들게 되지만 정교한 기판에 사용하기에는 제품의 신뢰도에 문제가 있을 수 있다.

Flux의 형태나 제품의 최종 사용량에 따라 적절한 방법으로 flux 세정을 해야 한다. 납땜용 flux는 용매나 수세정에 의해서 제거해야 한다. 1987년도에 through-hole 부품을 제조하는 미국 회사들에 대한 조사에 의하면 약 46%가 CFC 113을 사용하고 13%가 1,1,1 TCE를 주로 하는 염소계 용체를 사용하며 36%가 수세정이며 5%가 세정을 하지 않는다고 하였다. Flux의 검사방법으로서 한국공업규격(KS C 2509-1989)에 의하면 납땜용 수지계 flux 시험방법으로 아래와 같이 규정되어 있으며 flux의 종류에 따라 각각 다르다.

(1) Flux 함유량시험 : 수지입 땜납 및 땜납페이스트속의 flux의 함유량을 조사하기 위한 시험

(2) 건조도시험 : 수지입 땜납, 땜납페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 및 로진 flux 잔류분의 건조도를 조사하기 위한 시험

(3) 점도시험 : 액상 flux에 관한 시험으로 flux를 도포할 때에 필요한 물리적 성질을 조사하기 위한 방법

(4) 비중시험 : 액상 flux에 관한 시험으로 flux의 품질관리에 도움이 된다.

(5) 염소함유량시험 : 수지입 땜납, 땜납페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 및 로진 flux 중의 염소 등의 함유량을 조사하기 위한 시험

(6) 부식시험

① 동판부식시험 : 수지입 땜납, 땜납페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 및 로진 flux 잔류분의 내습성을 조사하기 위한 시험

② 동경부식시험 : 수지입 땜납, 땜납페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 및 로진 flux의 부식성을 조사하기 위한 시험

③ 동세선부식시험 : 땜납 페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 및 로진 flux의 부식성을 측정하기 위한 시험으로 이 시험은 flux에 의해서 0.3mm 정도의 동세선이 어느 정도 부식되어 인장강도의 저하가 되는지를 측정하는 시험

Table 3 수용성 Flux

organic	salts	halide-containing salt(aniline hydrochloride, glutamic acid hydrochloride, dimethylammonium chloride)
	acids amines	lactic acid, glutamic acid, amino acids urea, triethanolamine
inorganic	salts	zinc chloride, hydrazine hydrochloride ammonium chloride-zinc chloride mixtures
	acids	hydrochloric acid orthophosphoric acid

(7) 수용액저항시험 : 수지입 뼈납, 뼈납페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 로진 flux의 수용액저항을 조사하기 위한 시험으로 이 시험은 flux속에 수용성의 도전성 성분이 있는가를 시험하기 위한 것으로 염소함유량시험, 부식시험에도 관계가 있는 아주 실용적이고 재현성이 있는 시험방법이다.

(8) 절연저항시험 : 수지입 뼈납, 뼈납페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 로진 flux의 절연저항을 조사하기 위한 시험으로 이 시험은 flux속에 이시험은 액상 flux를 전극판에 칠하고 그 절연저항을 측정하는 것으로

로 flux의 전기적 성질을 규명할 수 있다.

(9) 전압인가내습성시험 : 수지입 뼈납, 뼈납페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 및 로진 flux의 전압인가에 의한 내습성을 조사하기 위한 시험

(10) 퍼짐시험 : 수지입 뼈납, 뼈납페이스트, 액상 flux, 고형 flux, 및 로진 flux에 의한 뼈납 퍼짐성을 조사하기 위한 시험

다. Table 4에는 전자제품의 세정분야 및 청결도수준을 보여주고 있다. 청결도 검사방법에는 오염물질을 직접 검사하는 방법과 간접으로 검사하는 방법으로 나눌 수 있다.

1) 오염물질의 직접 검사법

일반적으로 청결도검사는 실험실보다는 현장에서 실제 오염정도를 확인한다. 이러한 검사방법은 정상적으로 오염물질의 종류를 확인하고 정량적으로 그 양을 결정한다.

(1) 육안검사법

육안으로 확인할 수 있는 것으로는 기계적인 세정공정에서 생기는 연마공구의 입자, wave soldering 공정(reflow 공정)에서는

3. 청결도 검사방법

CFC 113의 사용규제로 인해서 전자산업에서는 앞으로 필수적으로 사용되는 곳에만 세정을 하는 경향이 두드러질 것으로 예상된다.

Table 4 전자부품의 세정분야 및 청결도수준

응 용	분류	현재방법			예상 장래 방법		
		세정유무	방법	오염제어필요성	세정유무	방법	오염제어필요성
인공위성 항공기기 잠수함통신기기 군수용 장비 의료기기	top professional	절대필요	rosin/RA flux 복합세정	MIL, DEF 이온 오염	절대필요	rosin RA flux saponification 수용성 세정	IEC 이온오염 및 SIR
자동차(브레이크,모터) 지상통신기기	high professional	절대필요	모든 flux 모든세정방법	〃 약간완화된 값	〃	〃	〃
첨단산업용콤팍터 일반통신기기 자동차(라디오제외)	professional	필요	〃	〃	필요	〃	SMD에서 IEC 이온오염 및 SIR
산업용 생명에 지장이 없는 의료기기 저가콤팍터주변기기	medium professional	일반적으로	rosin/RSA	용매세정	거의필요	수용성 세정	거의 불필요 가끔검사
저가기기 사무용기기 TV ETH 회로	bottom professional	자주	〃	〃	불필요	No-clean rosin flux	SMD에서 납땜전 에 IEC 이온제어
대중용매체 자동차용라디오, TV	semi-professional	간혹	rosin/RSA	〃	〃	〃	불필요
라디오, TV등 대량 생산되는 가전제품	consumer goods	불필요	임의 rosin	〃	〃	〃	〃

납땜볼)에서 납땜, flux, 백색 잔사들이 있다. 육안검사는 그림자가 생기지 않는 형광 조사, UV에 민감한 유기물질, 특수조명을 사용하여 선명도를 개선할 수 있다. 확대경은 30배까지 가능하며 특히 비디오 시스템과 연결하여 사진을 남길 수 있다. 합격여부는 주관적이 될 수 있으나 사진 등으로 어느 정도 객관화 시킬 수 있다. 육안검사는 전공정중에서 수시로 검사를 해야한다.

(2) 용매 추출 전도도

이 검사법의 원리는 회석한 수용액의 전기전도도(저항의 연속)가 용존 이온농도에 직접 비례한다는 것이다. 비례상수는 이온의 종류에 따라 다르다. 실제 측정에서는 염화나트륨이 검정하는데 사용되고 결과는 단위 면적당 오염물질로서 표시된다. 예를들면 $\mu\text{g}/\text{in}^2$ of NaCl로 표시한다. 회로기판이나 조립품들은 물과 isopropyl alcohol의 혼합물(검사방법에 따라 IPA의 함량이 40~70%)로 닦는데 기판 단위 in^2 당 10~20ml 또는 상용제순환기기에서 닦아낸다. 합격판정은 표준 NaCl 용액의 검정에 의하여 결정한다. 상업적인 시험기들은 mic-

roprocessor가 내장되어 해당 NaCl의 농도로 표시되며 기기의 종류는 Table 5에 나타나있다.

(3) 표면 유기를 오염

두가지 방법이 사용되는데 그 중 하나는 acetonitrile(CH_3CN)이 다양한 오염물질을 녹일 수 있는 용해력이다. 이용매를 기판위에 흘리고 용매를 모아서 유리 슬라이드 판위에서 서서히 전조시킨다. 세정과 건조는 세척된 표면적(부품포함)의 단위 in^2 당 0.25에서 0.5ml까지 순차적으로 전체 2ml의 용액에 대해서 실험한다. 유기오염물질이 $10\text{Ng}/\text{in}^2$ 이상이 남아 있으면 육안으로 확인할 수 있다. Slide에 남아있는 오염물질을 acetonitrile로 닦아내서 MIR(Multiple Internal Reflectance) plate에서 Infrared Spectrophotometer에 통해서 확인할 수 있다. 또하나의 다른 방법은 IPA를 용매로한 UV spectrophotometer방법이다.

(4) Flux 제거

Rosin 계통의 flux가 주용 오염물질이면 간단한 실험방법을 사용할 수 있다. 시약 IPA를 tray속에서 해당부분에 뿌리거나 잡기

게 한다. 이 용액을 beaker(25~50ml)에 넣거나 여과지의 중심부분에 떨어뜨린다. Beaker에 acetic anhydride($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$) 1ml를 넣고 이어서 농축된 황산 1방울(0.05ml)를 첨가한다. 색깔이 변하면 rosin이 존재하는 것을 뜻하며 약 75 μg 의 감도를 가지고 있다. 여과지를 이용하는 경우에는 100ml의 물에 30g sucrose($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)의 용액 1방울과 황산 1방울을 떨어뜨릴때 분홍색이나 빨강색으로 변하면 rosin이 있다는 것이다.

(5) 표면분석

일상적인 검사방법으로 적합하지는 않더라도 표면적인 오염상태를 분석하는 방법으로 다양한 물리적 방법들이 있다. 다른 방법에 의해서 측정하기 힘든 경우에 적절히 이용될 수 있다. 이를 물리적 방법들은 X선, 전자, 또는 IR을 이용한 전자기 복사를 사용하여 표면에 있는 원자나 전자를 흥분시킨다. 이후에 생기는 spectrum을 분석한다. 작은 양의 샘플을 전공에서 검사하며 결과분석에 유의해야 한다(참조Table 6).

2) 오염물질의 간접 검사법

직접검사법이외에 오염물질의 영향이나 청결도에 관련된 간접적인 검사법들이 있다. 이중에는 flux의 부식정도를 측정하는 검사법이 있는데 flux가 비부성이라고 판정되면 외관상의 이유를 고려하지 않는다면 기능적으로는 세정을 할 필요는 없다. Flux의 활동도는 납땜성과 연관이 있다. 즉 납땜이 잘안되면 납땜성에 관한 규격을 엄격하게 하거나 좀더 활

Table 5 Examples of commercial conductivity and insulation resistance tester

	Instrument name	Supplier
Solvent extract conductivity tester	Ionograph	Alpha Metals Inc.
	Omega Meter	Alpha Metals Inc.
	Contaminometer	Protonique SA
	Ionex 2000	Kester Soler
	Zero Ion	Lonco
	Icom 4000	Westek
Surface insulation resistance tester	1864 Megohmmeter	General radio
	Sirometer	Alpha Metals Inc.
	Insulohmmeter	Protonique SA

Table 6 Physical methods for surface analysis

Instrument	Detect	Comments
SEM(scanning electron microscopy)	small particles	size and shape only
SEM with X-ray analysis	atomic elements	can show compositional map of surface
ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis)	chemical binding states	can inter presence of H, large area of monolayers
Auger spectroscopy	atomic elements	only outer few atomic layers
SIMS(secondry ion mass spectroscopy)	all elements	sensitivity to PPB in outer monolayers
FT-IR(fourier transform infra-red spectroscopy)	vibration of elements lighter than C1	needs 1 μm of material, or many passes on thinner layers

성이 있는 flux를 사용하거나 사전에 부품들을 미리 세정을 해야 한다.

(1) 육안검사법

기판으로 볼 수 있는 가장 눈에 띄는 것은 접착불량이다. 각종 사이가 균열된 것처럼 보인다. Solder mask 또는 conformal coating은 습기에 노출되면 균열이 생기는데 이는 습기가 침투하여 삼투압력으로 생긴다.

(2) Flux의 부식성

모든 flux는 기능상 납땜온도에서 화학적으로 활성이 있지만 전자들은 상온으로 냉각되면 거의 활성이 없어지게 된다. 비부식성 잔사는 고기능기판이라 할지라도 반드시 제거될 필요는 없다. 반대로 고기능의 부속품에서 부식성 잔사를 제거하는 공정에는 용매 추출 전도도와 같은 검사법을 연속적으로 검사를 실시해야 한다. 분류는 copper mirror 부식, halide 함량, SIR(Surface Insulation Resistance)과 같은 검사의 결과

에 따라 나눈다. 예상 flux는 사용 그대로의 형태로 검사를 받아야 한다. SMT에서 사용되는 고상 flux는 공급업자에게 직접 얻거나 짧은 길이를 잘라서 IPA로 추출하는 방법이다.

(3) 표면절연저항(SIR)

일반적으로 표면절연저항은 interdigitated comb이나 parallel track test pattern으로 측정한다. 이 검사법은 제어된 온도와 습도에서 test panel을 넣고 표면절연저항을 측정하는 것이다. 적합한 test pattern은 IPC-B-25, IPC-B-26 기판들이다. 해당 기기의 종류는 Table 5에 나타나 있다.

(4) Electromigration

표면절연저항(SIR)에서와 같은 patter과 방법에 의해서 electromigration 경향을 측정하는 것이다. 시험조건의 차이는 일정한 온도와 습도하에서 test pattern에 10V의 전압을 걸어주는 것이다. 이온성오염물질의 작은 양은 극성에 의해서 없어질 것이나 양이

많으면 conductor간의 금속 필라멘트가 형성이 된다. 이 필라멘트가 타서 없어지지 않도록 편차 전류(bias current)는 일련의 시험기판에서 1megohm정도로 제한된다. 마찬가지로 편차 전압은 코로나 영향에서 에폭시에서 이온 투과 담체의 활동도를 일으키는 절연판 물질에서 비현실적인 전위차가 생기지 않도록 해야 한다.

(5) 접촉저항

공장에서 생긴 전기 연결기의 오염물질은 신뢰도 문제의 주범이다. 회로기판위의 금으로 도장한 지문은 특히 의심스럽다. 오염의 가능성 있는 영향은 four-wire contact resistance의 측정에 의해 표시된다. Film이 끊어지는 것을 방지하기 위해서 전류는 20mA이상 흘려서는 안되며 open-circuit 시험전압은 50mV이하로 유지되어야 한다.

(6) 납땜성

납땜성능 실험은 기판 위에서나 부품위에서 생산공정 중 두단계로 행하여야 한다. 즉 조립전 후에서 한다. 조립전 단계는 비활성 flux를 사용하고 조립후 단계는 활성 flux를 사용하거나 단순히 기판의 성능을 검사해 본다. 대부분 납땜이 덜한 정도를 육안으로 확인하는 방법이 많지만 wetting balance와 같은 납땜성질 시험방법이 많이 있다.