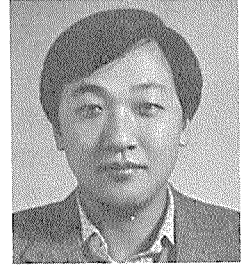


세정제의 특성 검사 방법(II)



노 경 호

KIST CFC 대체기술센터/공박

4. 화학적 청결도 검사방법

요구되는 청결도 수준은 피세 정물에 따라 또는 공정에 따라 각기 다르다. 표면에서 오염물질을 제거하는 것은 세정제의 단일 물성이 아니라 여러개의 혼합된 특성이 합하여 이루어지는 것이다.

(1) Visual examination

이 방법은 오염물질이 눈으로 확인할 수 있는 경우에 유용한다.

(2) Tissue paper test

세정된 표면을 흰색 tissue로 닦고 오염물질이 묻어 있는지를 확인하는 방법이다.

(3) Water break

세정된 표면에 물을 흘려서 연속적으로 막을 형성하며 흘러가는지 여부를 판별한다.

(4) Acid copper test

철판을 copper sulfate용액에 담근다. 깨끗한 표면에는 구리가 오점없는 약간 밝은 빛으로 덮히게 된다.

(5) Atomizer test

분무기로 깨끗하고 건조한 표면에 물을 분마한다.

깨끗한 정도는 접촉각의 값에 의해서 결정된다.

(6) Contact angle of water drop

물방울을 표면에 놓고 접촉각을 사진이나 분도계로 측정한다. 이 방법은 상대적으로 표면의 깨끗한 정도를 정확하게 측정할 수 있으나 실험실 조건 하에서만 할 수 있다.

(7) Kerosene viewing of water break

test panel을 물에서 빼낸 직후에 Kerosene이 남아 있는 투명한 용기에 넣고 하단부에서 빛을 비추어 준다. 물이 Kerosene에 의해서 점차 바뀌진다.

(8) Radioactive tracer

방사능물질을 test panel에 묻히고 세정후에 잔류방사능을 측정한다. 현재까지 중에서 가장 정밀한 방법이다.

(9) Fluorescent dye

기름에 녹는 형광 염료를 유성물질과 섞고 test panel에 묻힌다. 세정후에 panel에 묻힌다. 세정후에 panel을 UV 또는 검은 빛

하에서 잔류오염원이 있는지 확인한다.

(10) Gravimetric

test panel을 세정전후에 각각 무게를 측정한다. 이방법은 저울의 정밀도와 panel 크기에 좌우한다.

(11) Dil spot

solvent 한방울을 오염물질이 있는 부분에 떨어뜨리고 pipette으로 방울을 채취하여 유리위에서 증발시킨 후에 남아 있는 현상을 관찰한다.

(12) Particulate contamination

polyvinyl chloride의 얇은 박막을 표면에 입히고 116°C까지 가열하고 식힌다.

표면에서 조심스럽게 긁어내고 현미경으로 관찰한다.

(13) Particle removal test

ASTM-F24와 같은 nephelometric method, membrane filtration method 방법 등은 일반적인 세정정도를 평가하는데 유익하고 저렴한 방

법이다.

(14) Optical monitoring and polarized light microscopy

현미경을 사용한 육안검사자가 입자오염에 대해서 빠른 결과와 경비를 절감할 수 있다.

1) 물성값

물리적 또는 화학적 성질은 세정의 효율을 결정하는 것으로 다음과 같은 것이 포함된다.

- (1) Viscosity
- (2) Surface tension
- (3) Density
- (4) Boiling point
- (5) Freezing point
- (6) Specific heat
- (7) Latent heat of vaporization
- (8) Flammability
- (9) BOD, COD

2) KB의 측정

탄화수소나 solvent의 상대적인 용해력과 상대적인 aromatic의 함량을 나타내는 값으로서 Kauri-Butanol test에 의하여 결정된다. 이 test는 25°C의 n-butyl alcohol에 녹아 있는 Kauri resin 표준용액 20g에 첨가하여 특정의 탁도(degree of turbidity)를 얻는데 필요한 solvent의 양을 측정하는 것이다. 이렇게 구한 ml수가 그 solvent의 KB값이다. KB값이 105인 toluene이 표준물질이며 aromatic의 함량이 클수록 이 값이 커진다. KB값이 클수록 용해력이 커서 플라스틱에 대한 영향력이 크게 된다.(예, CFC-113의 KB값 : 31ml, 메틸클로로포름의 KB값

: 124ml)

3) 재질호환성

재질호환성 실험은 주로 여러 종류의 부식검사를 통하여 이루어지는데 다음과 같은 방법으로

시험을 한다.

- ① Test panel을 65°C의 1,1,1 TCE에서 담구고 종이 수건으로 잘 닦아낸다.
- ② 상온에서 MEK에 담근후에 잘 닦아내고 충분히 건조시킨다.

Table 7 Comparison of US and UK Cleaning Options Evaluation Programs

Collaboration Timescale Monitor	IPC/DOD/EPA	UK	UK	TRE internordic
	Voluntary 1988~1992/3 IPC, etc.	Contractual 1990~1992 DTI/MOD	Contractual 1990~1991 NPL	Contractual 1988~1992 IVF Sweden
TEST VEHICLE				
Substrate	FR4	SMT : FR4 Mixed Tech : FR4 SMT : ceramic	FR4	FR4
Components	LCC	PLCC : QEP : SOIC Chip capacitors	QEP : PLCC	LCC, PLCC, DIL, SOT chip capacitor
Max I/O	68	160	100	68
Min Pitch	0.050"	0.025"	0.025"	0.025"
Min Stand-off	0.005"(fixed)	-	0.003"	0.003"
Hight				
Flux	RA	RA : RMA : No clean	RMA : water soluble	RMA, Noclean, OA
Soldering Method	VPS : wave	IR : wave	IR : wave	VPS, IR, wave
ASSEMBLY	Multi-site Multi-line	Central Single Line	Multi-site Single Line	Multi-site
CENANING OPTIONS DATA				
CFC	(1989) Phase 1	1992	1990	Complete
Seim-Aqueous	(1991) Phase 2	1992	1990	Complete
HCFC	(1991) Phase 2	1992	1990	-
Aqueous	(1993) Phase 3	1992	1991	-
Low Solid Flux	(1993) Phase 3	1992	1991	Complete
Cont. Atmosphere	(1993) Phase 3	1992	-	Complete
Alcohol	-	1992	1990	*

* 1992 : Off-shelf commercial products, water cleaning micro-emulsion storage, handling, white residue

- ③ 무게와 크기를 정확히 측정한다.
 - ④ 해당하는 세정제를 box에 넣고 test panel을 끼운다.
 - ⑤ 일정한 온도를 유지시키기 위해서 항온조에 넣고 일정한 시간동안 놔둔다.
 - ⑥ 흐르는 더운물과 솔로서 test panel을 잘 닦는다.
 - ⑦ 증류수와 아세톤으로 세척 후에 잘 건조시킨다.
 - ⑧ 무게와 크기를 정확히 측정하여 이전것과 비교한다.
측정하는 실험값은 무게와 크기뿐만 아니라 Alliant Techsystems에서는 다음과 같은 특성을 살펴봄으로써 세정환호성의 정도를 측정하였다.
- (1) Visual
(visible corrosion, non-rin-sable films, crazing, flaking, cracks, color/golss change, markings removed)
 - (2) Weight change
 - (3) Dimension
 - (4) Tensile strength(ASTM D-3359)
 - (5) Specular gloss(ASTM D-323)
 - (6) Pencil hardness test(ASTM D-3363)
 - (7) Solderability(Mil. STD 202/208)
 - (10) Melting point(ASTM D-2117)
 - (11) Glass transition(ASTM D-2117)
 - (12) Change of contact resistance (ASTM D-237)
 - (13) Lap shear tensile strength (ASTM D-897)
 - (14) Peel strength(ASTM D-903)

- (15) Abrasion test(ASTM D-4060)
- (16) IZOD impact strength test
- (17) Long term aging tests (ASTM D-2290, D-3166)
- (18) Electrical testing(SIR measurement)

5. 환경 및 안전성

환경 및 안정성 평가에서 고려해야할 사항은 다음과 같다.

- (1) 법률이나 규제에의 적합성
- (2) 오존과피물질이나 지구온난화 유발 물질의 가능성
- (3) 사회적인 공감대
- (4) 오존과피 및 지구온난화에 미치는 영향

용매 또는 대체물질을 만들어 내는 화학회사들에서 CFC 113이 사용규제를 받게되면서 총체적인 동등 온난화 영향력(Total Equivalent Warming Impacts, TEWI)에 관한 연구를 지원하였다. 이 연구에는 기체용매가 온난화에 직접적으로 미치는 영향, 공급, 조업, 폐기물 처리에 필요한 에너지의 간접적인 영향 등을 포함하고 있다. 이러한 연구를 통해서 모든 직간접적인 영향을 포함하여 대체물질이 환경적인 적합성의 관점에서 비교하는 것이 목적이다. 연구 결과에서는 모든 대체물질이 CFC 113을 사용하는 것보다 TEWI가 훨씬 낮아졌으며 대체세정제를 사용하는 시스템에서 TEWI는 수계 또는 준수계 공정(물을 재사용하거나 열회수는 고려하지 않음)에서 보다 같거나 낮았으며 용매방출이 실질적으로 TEWI에 영향을 미쳤다는 것이다. 그러나 장치가 실제 작동되면 위의 결론에 많은 예외조항이 발

견되었다. 장치의 형태에 따라 사용되는 에너지의 소모는 차이가 많이 있기 때문에 결과적으로 에너지 설계는 각기 경우마다 평가를 해야 한다. 가끔씩 세정기를 사용하는 경우에는 회분식으로 수계 및 준수계시스템을 사용하는 것이 대체세정제를 사용하는 것보다 에너지적인 면에서 효율적이다. 후자에는 가열, 냉각, 환기에 비록 가동을 하지 않더라도 에너지를 많이 소모하기 때문이다. 흡착탑을 사용하는 것과 같은 용매회수기술은 직접적으로 TEWI를 줄이지만 팬, 재발전기 등 간접적인 TEWI는 증가시킨다. 무세정 부품들은 모든 세정공정보다 에너지 소비량이 훨씬 줄어들게 된다.

(5) 에너지 효율성

에너지 가격이 상승함에 따라 서 각 대체물질의 에너지 소요량을 고려하는 것이 중요하다. 에너지 효율적인 대체물질을 사용하는 것이 지구 온난화 면에서도 바람직하다.

(6) 대기오염과 폐수처리

① 대기오염

대기오염에 관한 규제는 나라 간에 심지어 주마다 차이가 있어서 특정한 것보다는 일반적인 사항을 기술한다. 수증기는 대기오염물질이 아니어서 자유롭게 방출될 수 있다. 검화제에 사용되는 monoethanolamine 증기는 자연적으로 분해되는 시간이 산기체와 반응하여 수시간밖에 소용되지 않기 때문에 오염수준이 매우 높은 물질은 아니다. 휘발성유기용매는 탄화수소 또는 탄화수소 유도체의 증기가 공기중의 산소

와 산화질소와 고양화학적으로 반응하여 오존 또는 스모그를 포함한 유해한 물질을 생기게 한다. 이러한 영향은 바람이 거의 없는 분지에서 특별히 심각하다. 그러나 광화학 스모그현상은 산업지역에만 국한되는것은 아니다. 스위스 Valais주에서는 산업지역은 아니고 인구가 밀집된 지역도 아니지만 때때로 오존이 위험수준까지 육박하고 있다. 산화질소물을 방출하는 번개와 인근지역에서 풍부하게 재배되는 과일나무에서 나오는 terpene가 증발하여 혼합되는데 공기가 정체되어 있는 여름의 기후조건에는 특히 심각하였다. 탄화수소/계면활성제의 세정공정에서 탄화수소는 대부분의 국가에서 휘발성유기용매로 간주되어서 규제 또는 세금을 가하고 있다. 세정제로 사용되는 알코올도 비슷한 문제점을 갖고 있는 휘발성유기용매로 분류된다.

② 폐수처리

수계 및 준수계 세정제를 사용하게 되면 폐수가 생기게 되는데 생분해성이 얼마나 좋은지를 측정하기 위해서는 생물화학 또는 화학적 산소 요구량을 측정해야 한다. 생분해성이란 박테리아 따위의 미생물이 용액중의 유독성분의 용매를 산화시키는 능력이다. 배출되어 나온 세정제를 분해하는데 요하는 시간은 세정방법, 박테리아, 희석도, 피세정물의 종류에 따라서 변한다. 유기물질의 생분해는 많은 물질에 걸쳐서 생기는 자연공정이다. 박테리아 따위의 미생물은 원래 다양한 물질들을 분해한다. 사용가능한 대부분의 미생물은 쉽게 구할 수 있으나 용매의 폐수처리나 공정중에서 이용하기 위해서는 특정폐

기물의 분해속도와 최대 분해속도를 어느 조건에서 얻는지를 명백히 결정해야 한다. 생분해성은 BOD와 COD에 의해서 일반적으로 측정하며 방법은 각기 다음과 같다.

- 생물화학적 산소 요구량(BOD)의 측정방법

측정하고자 하는 용매를 20°C에서 5일간 저장하여 두었을때 용매중의 호기성 미생물의 증식과 호흡작용에 의하여 소비되는 용존산소의 양으로부터 측정하는 방법이다. 용매중의 용존산소가 소비되는 산소의 양보다 적을 때에는 시료를 희석수로 적당히 희석하여 사용한다. pH가 6.5-8.5의 범위를 벗어난 시료는 염산 또는 4% 수산화 나트륨용액으로 중화하여 pH 7로 한다. 다만 이때 넣어주는 산 또는 알칼리의 양이 용매량의 0.5%가 넘지 않도록 하여야 한다. 예상 BOD에 대한 값을 모르는 경우는 세정공정에서 생기는 폐수의 심한정도에 따라 용매가 1~50% 정도가 되도록 희석한다. BOD용 희석수를 사용하여 희석을 할 때에는 21 메스 실린더에 공기가 갇히지 않게 조심하면서 1/2 용량만큼 채우고 용매를 적당량 넣고 BOD용 희석수를 희석배율에 맞는 눈금의 높이까지 채운다. 공기가 갇히지 않게 젖은 막대로 조심하면서 쉬고 3개의 330ml BOD 병에 완전히 채운 다음 두병은 마개를 꼭닫아 밀봉하여 BOD용 배양기에 넣고 20°C의 어두운 곳에서 5일간 배양한다. 나머지 한병은 15분간 방치후에 처음 용존 산소를 측정하는데 사용된다. 5일간 저장한 다음 남아있는 산소 소비량이 40~70% 범위안인 희석 검액을 선택

하여 용존산소량의 평균치를 구하고 처음 용존 산소량과의 차이로 부터 BOD를 계산한다.

- 화학적 산소 요구량(COD)의 측정방법 측정하고자 하는 용매를 과량으로 하여 과망간산 칼륨을 넣고 일정 시간 가열 반응시키고 소비된 과망간산 칼륨량으로부터 산소의 양을 측정하는 방법이다. 산성 100°C에서 과망간산 칼륨에 의한 화학적 산소 요구량의 시험 방법은 300ml 환저 플라스크에 용매적당량을 취하여 물을 넣고 전량을 100ml로 하고 황산 10ml를 넣고 황산은 분말 약 1g을 넣어 세계 흔들어 준 다음 수분간 방치하고 0.025N 과망간산 칼륨액 10ml를 정확히 넣고 플라스틱에 냉각관을 붙이고 수욕의 수면이 용매의 수면보다 높게 하여 끓는 수욕중에서 30분간 가열 냉각관의 끝을 통하여 소량의 물로 씻어 준다 다음 냉각관을 떼어내고 수산화 나트륨 용액(0.025N) 10ml를 정확하게 넣고 60~80°C를 유지하면서 0.025N 과망간산 칼륨용액을 사용하여 액의 색이 옅는 홍색을 나타낼 때까지 적정한다. 물 100ml를 사용하여 같은 조건으로 공시험을 한다.

$$COD = 200(b-a)f/v$$

a = 공시험 적정에 소비된 0.025N 과망간산 칼륨액(ml)

b = 본시험 적정에 소비된 0.025N 과망간산 칼륨액(ml)

f = 0.025N 과망간산 칼륨의 factor

v = 용매의 양(ml)

(7) 독성

독성(toxicity)이라는 것은 화학물질이 인체에 침투하거나 또

는 피부에 접촉하는 경우에 해를 끼칠수 있는 화학물질의 특성이 다. 모든 물질은 정도에 따라 저독성, 중독성, 고독성으로 나눌수 있다. 독성화학물질(toxic chemical)은 다음의 세가지 중에 속하게 된다.

- ① 무게가 200~300g인 백쥐에 입을 통하여 투약했을때 신체 단위 kg당 50mg 이상에서 500mg 이하인 평균 치사량(LD₅₀)을 갖는 화학물질
- ② 무게가 2~3kg인 백쥐의 피부에 24시간 동안(죽는 경우에는 24시간 미만) 연속적으로 접촉을 하였을 때 신체 단위 kg당 200mg 이상에서 1000mg 이하인 평균치사량(LD₅₀)을 갖는 화학물질
- ③ 무게가 200~300g인 백쥐에 1시간동안 연속적으로 흡입 하였을 때(죽는 경우에는 1시간미만) 공기중에 기체나 증기의 양이 200ppm이상에서 2000ppm이하이거나 단위 1당 2mg이상에서 20mg이하인 평균 치사농도(LC₅₀)를 갖는 화학물질

이에 비해서 맹독성 화학물질 (highly toxic chemical, poison)은 다음의 세가지 중에 속하게 된다.

- ① 무게가 200~300g인 백쥐에 입을 통하여 투약했을 때 신체 단위 kg당 50mg 이하인 평균 치사량(LD₅₀)을 갖는 화학물질
- ② 무게가 2~3kg인 백쥐의 피부에 24시간동안(죽는 경우에는 24시간 미만) 연속적으로 접촉을 하였을때 신체 단위 kg당 200mg 이하인 평

Table 8 CFC 113의 대체세정제

Company	Brandname	Chemistry	Uses and Cleaning Method
DuPont	Axarel 32, 38	HC/Surfactant	semi-aqueous defluxer
	Axarel 52, 58	HC/Surfactant	semi-aqueous metal cleaning
	Axarel 6000 9000	HC	solvnet cleaning metal cleaning
	Axarel 6100 9100	HC/Ester	solvnet cleaning metal cleaning
	Freon SMT	diluted CFC substitute	defouler
	KCD 9434	HCFC substitute	defluxer
ICI	Perlone	Perchloroethylene	solvnet cleaning metal cleaning
	Metaklone	Methylene Chloride	solvnet cleaning metal cleaning
	Triklone	Trichloroethane	solvnet cleaning metal cleaning
	Evolve	HC/Additives	semi-Aqueous defluxer
		HCFC 225 ca/cb	solvnet cleaning defouler
DOW		Polyglycol Ether/Surfactant	Semi-aqueous defluxer
DOW (E u-rope)	Dowanal PX-16 S		
Allied Signal	Genesolv 2010 Genesolv 2004	HCFC substitute HCFC substitute	Solvent cleaning Defluxer
Petroferm Alpha	EC-7	Terpene	Defluxer
	EC-7R		Metal cleaning
	EC-Ultra		Metal cleaning
	BioAct EC7M		Solvent cleaning Defluxer, metal cleaning
Kyzem	Ionox MC, FC	Alcohol/additive	Semi-aqueous defluxer
	Ionox HC, LC		
Agahi Glass Co.		HCFC 225 CA/CB	Solvent cleaning Defluxer
Showa Denko Co.	Solfine TM Solfine SK	HC HC	Solvent cleaning Defluxer Solvent cleaning Defluxer, metal cleaning
BP	Prozone	Glycol Ether	Solvent cleaning Defluxer
Arakawa	Pine Alpha	Glycol E/surfactant in water	Semi-aqueous Defluxer
Orang-Sol	Citrusave	Terpene	Solvent cleaning Metal cleaning
Glidco		Terpene	Defluxer
IBS	IBS EL, RF	HC	Solvent cleaning metal cleaning
	P3 Raffinate	HC	Solvent cleaning Metal cleaning
Martin Marietta	Marclean-F	semi-aqueous	
Purac	Purasolv ELS		
Hughes	RADS		
Envirosolv	Re-entry KNI		

(출처 : IPC Spring Meeting at Miami, April, 1992)

균 치사량(LD₅₀)을 갖는 화학물질

- ③ 무게가 200~300g인 백쥐에 1시간동안 연속적으로 흡입 하였을때(죽는 경우에는 1시간미만) 공기중에 기체나 증기의 양이 200ppm이하이거나 단위 1당 2mg이하인 평균 치사농도(LC₅₀)을 갖는 화학물질

(8) 가연성

위험한 화학물질(hazardous chemical)의 성질로서는 다음과 같다. 독성, 맹독성, 자극성, 부식성, 강산화성, 감광성, 연소성, 가연성, 매우 가연성이 큼. 위험하게 반응하는것, 자연히 타는것, 자연적으로 압력이 증가하는것, 취급이나 사용시에 급만성으로 해를 끼치거나 발병나게 하는 것들이다. 정도에 따라 extremely dangerous, dangerous, hazardous, nuisance로 나뉜다. 연소성과 가연성 액상물질의 구분은 인화점이 37.8°C이하이면 가연성(flammable)이고 37.8°C이상이면 연소성(combustible)이다. 인간의 경험상 얻은 결과가 동물에서 얻은 결과와 상이하다면 인체에 의한 결과가 우선한다. 위험한 물질은 다음의 문헌에 의해서 확인할 수 있다.

- Hazard Communication(final rule dates Nov. 25, 1983)
- Internation Agency for Research on Cancer(IARC)
- Environmental Protection Agency-Federal Clean Air Acts
- CAL/OSHA list of airborne Chemical contaminants(GISO 5155)

(9) 작업안전성

매일 대부분의 사람들에 노출

될 수 있는 물질은 TLV(threshold limit value)를 사용하고 TLV-TWA(Time Weighted Average)는 통상적으로 하루에 8시간 또는 일주일에 40시간 동안 시간평균의 허용농도이고, TLV-STEL(Short Term Exposur Limit)은 하루에 최대 연속적으로 15분씩 4차례(노출시간간에는 TLV-TWA를 초과해서는 안되고 60분의 여유를 둔다)까지의 허용농도이고 TLV-C(Ceiling)은 결코 넘어서는 안되는 노출농도이다. 특정물질에 대한 위의 값들은 American Conference of Governmental Industrial Hygienists 또는 OSHA에 의해서 얻을 수 있다.

6. 품질수준

전자산업에서 생산품은 크게 상업용, 산업용, 군사/우주용의 세가지로 나눌 수 있는데 각경우에서 기본적으로는 세정도의 실제조건과 요구조건은 공급자와 사용자의 합의에 의한다. 상업용 기판이나 부품들은 철저한 검거 없이 취득하여 사용하고 조립품의 세정은 선택적이다. 그러나 품질관리를 위해서 고온, 다습한조건에서(예를들면 40°C, 90% 상대습도) 전기기능을 확인하기 위해서 사용기간 시험을 하는 것이 바람직하다. 재질이나 부품들은 설계나 공정중에서 호환성이 있는 것을 선택해야 한다. 산업용인 경우는 대부분 통신장비에 해당하여서 원칙적으로 고도의 세정수준을 유지해야 하지만 비부식성 flux가 있다면 납땜 후에 세정은 요구되지 않을 수 있다. 산업용과 군사/우주용의 차이는 시험조건이 좀더 엄격한 차이이다.

7. 결언

몬트리올의정서에서 규제물질로 분류된 CFC113 세정제가 장차 사용금지가 됨에 따라서 많은 대체 세정제가 개발중이거나 상업화되어 시판중이다. 대체세정제는 각기의 장단점이 있기 때문에 최종 사용자는 각자의 실정에 적합한 세정제를 선택하기에 앞서 대체세정제로서 효율성, 안정성, 경제성, 환경평가 등을 고려한 종합적인 평가를 하는 것이 매우 중요하다. 따라서 Table 7에서 보는 바와 같이 세계 각국에서는 특히 미국의 IPC/DOD/EPA를 중심으로 Phase 1 & 2(Cleaning Alternatives), Phase 3(Water Soluble Fluxes)를 완료하였고 영국에서는 NPL(National Physical Laboratory, Teddington), 스웨덴은 IVF를 중심으로 거의 시험을 완료하였다. 미국의 IPC(the Institute for Interconnection and Packaging Electronic Circuits)에서는 총 8개의 공정중에서 Assembly Cleaning and Joining Process의 산하에 Cleaning and Coating Committee가 있다. 이 Committee에는 Cleaning and Contamination Control Subcommittee가 있어서 미국의 대기업인 Texas Instruments, AT & T 등의 협조로 현재까지 시험방법을 개선하거나 대체세정제를 검사를 하고 있다. Table 8에는 IPC의 Phase 2 program의 시험을 통과하였거나 시험중인 후보 대체세정제의 목록이다.