

대체세정기술 및 대체세정제 개발현황

명 현 국
국 민 대 학 교 / 교 수

1. 서론

1974년 미국 캘리포니아 대학의 F. S. Rowland 교수와 M. J. Molina 교수가 잡지 <Nature>에 발표한 논문에서 CFC에 의한 오존층 파괴 가능성을 지적한 이래, 1989년 7월부터 특정 CFC(프레온)의 생산 및 소비에 대해서 동결규제가 실시되기에 이르렀다. 더우기, 1990년 6월에 개최된 제2회 체약국회의에서 특정 CFC 및 다른 CFC, 사염화탄소 <ODP=1.0~1.2>에 대해서 2000년 전폐를 향한 규제 스케줄 및 소비량이 많은 1.1.1-트리클로로에탄 <ODP=0.13~0.16>의 규제에 대해서 합의를 하였다. 그 이후 신문 등에서 보도되고 있듯이 오존층 파괴는 예상을 뛰어넘는 속도로 급속히 진행되고 있어서, 잘 알려진 바와 같이 특정 CFC나 트리클로로에탄 등 파괴물질의 국제규제가 1992년 11월에 개최되었던 제4회 몬트리올 의정서 체약국회의에서 더욱 크게 강화되었다. 이러한 상황에서, 각국은 예를들어 미국에서는 경고레벨의 표시 등 상층세 규제를 실시해 전폐를 더욱 가속화시키고 있다.

한편, 국내에서도 1990년부터 각 연구소,

학교 및 산업체가 독자적으로 기술자료 수집과 기술개발을 활발히 수행중에 있으나, 주로 대체 냉매 및 응용기기 개발에 치우친 감이 없지 않다. 그러나, 현재 국내 CFC 사용량중 약 20~25%를 차지하고 있는 세정제로서의 CFC 사용량은 앞으로도 국내 전자부품 산업의 발달로 인하여 급속한 증가 추세에 있을 것을 고려해 볼 때, 세정용 프레온 CFC-113의 삭감에 대해서 세정의 필요성, 세정 제품의 신뢰성과의 관계를 명확하게 하여, 대체세정기술을 확립하는 것이 급선무이다.

일반적으로 프레온 CFC-113 및 트리클로로에탄은 기름의 용해력 및 침투성이 뛰어나고, 건조성도 좋으며, 불연성이면서도 비교적 독성이 적은 세정제로서 매우 뛰어난 특성을 가지고 있다. 그러나, 이것을 대신할 대체 세정제로 이와같이 우수한 특성을 가진 것은 없다고 하여도 과언이 아니다. HCFC-225는 가장 이것에 가깝다고 여겨지나, 제품화까지는 다소 시간이 걸린다고 알려져 있다. 이와 같이 광범위하게 사용할 수 있는 세정제가 없다고 하면 당연히 이해할 수 있듯이 그 목적에 맞는 대체기술, 대체 세정제를 선택할 수 밖에 없다는 사실에 직면하게 된다. 이것

이 세정분야에 있어서 CFC 문제를 해결하는데 가장 중요한 점으로, 제품분야가 넓은 대기업에서는 그만큼 많은 종류의 대체기술을 필요로 하는 것이 된다. 즉, 프레온 CFC-113이나 트리클로로에탄을 도입하는 경우에는 그 적용분야가 급속히 확장되었으나 이것들을 전폐하는 것의 어려움은 바로 이러한 점에 있으며, 세정 대상 각각의 대표적 분야에서 우수한 대체사례가 제시되지 않는한 보급에는 상당한 시간이 걸린다. 따라서, 대체화에 있어서 우선 검토하여야 할 일은 종래 행해져온 세정의 목적을 잘 분석하여, 그것에 대해서 가장 적합한 대체기술을 선택하는 것이다.

이러한 배경하에서, 본 고에서는 불연성 세정용제 CFC-113의 특성을 재확인하고, 현재 개발중이거나 개발된 대체 세정기술 및 대체 세정제의 특징과 문제점에 대해서 소개한다.

2. 세정 용제로서의 CFC-113의 특징

CFC-113의 물성면에서의 특징은 첫째로 불소원자를 가지고 있기 때문에 (1) 열적, 화학적 안정성이 크고, (2) 증발잠열, 표면장력, 점도가 작다는 특성을 가진다. 다음으로, 염소원자를 가지고 있기 때문에 (1) 기름과의 용해성이 증대되고, (2) 불연성을 가지게 되며, (3) 적절한 비점을 가진다. 즉, 프레온에서의 염소원자는 세정제로서 필요 불가결하다.

다음으로 불소계 세정제로서 본 경우의 CFC-113의 특징은

(1) 불연성이다.

세정작업은 일반적으로 개방계 또는 반밀폐계에서 행하여지기 때문에 불연성 세정

용제가 바람직하다.

(2) 저독성이다.

성능이 아무리 뛰어나다고 하여도 인체에 대해서 유해하면 안된다. 대체 프레온에 대해서는 세계 주요 메이커가 PAFT를 결성하여 독성평가를 진행시키고 있다.

(3) 적절한 세정력을 가진다.

세정이란 제품 표면에 부착해 있는 오염된 부분을 제거함을 목적으로 하며, 제품을 구성하고 있는 기계를 변형, 변질시켜서는 안된다. CFC-113은 기계를 침투하지 않고 오염된 성분만을 선택적으로 용해제거하는 세정제이다. 따라서, 프린트 실장기판 등의 복합재료 세정에 적합하여 반도체 산업에서 많이 사용하고 있다.

(4) 저비점이다.

플라스틱류는 고온 상황하에 놓여질 경우 변형될 위험성이 있다. 따라서, 세정용제를 가열해서 사용하는 경우, 그 비점은 낮은 쪽이 바람직하다. CFC-113의 비점은 50°C 정도로 플라스틱을 거의 변형시키지 않는다.

(5) 표면장력이 작다.

표면장력이 작을수록 피세정물과 오염성분과의 계면에 침투되는 작용이 크게 되어, 오염제거가 용이해 진다.

(6) 전기절연성이 높다.

CFC-113이 전기절연성은 질소의 약 4배로 전기를 통하기 어려운 물질이다. 전기기기류의 세정에 CFC-113이 널리 사용되고 있는 이유는 이 점에 있다.

(7) 안정성이 뛰어나다.

CFC-113은 열적으로 안정해, 통상의 세정조에서 사용되는 한은 거의 열화되지

않는다.

3. 불소계 세정 용제의 종류와 특징

CFC-113 세정 용제에는 조성에 따라 많은 종류의 품종이 있으며, 각각의 특성을 살린 용도에 제공되고 있다. 참고로 표1에 이 품종과 주된 용도를 나타낸다. 여기에 제시한 것은 CFC-113 AM를 제외하고는 모두 플라스틱류를 침투하지 않기 때문에 전자관계를 중심으로 폭 넓게 사용되고 있다. CFC-113 AE, AES, AC, AM은 공비 혼합물로 단일 물질과 같은 거동을 나타내기 때문에 용제를 가열해서 이용하는 경우에 적합하다.

다음으로 품종별로 특징을 기술하면, 먼저 CFC-113은 탈지 세정제로서 반도체 관련부품, 시계 및 카메라 등 정밀기기류, 우주관련기기, 인공장기 등의 세정외에 드라이크리닝에도 적합하다.

CFC-113 AE 및 AES는 탈지력과 함께 플

라스틱에 대해서 뛰어난 용해력을 가지고 있어, 주로 IC관련, 정밀기기부품 등 뎀공정후의 플라스틱 제거에 이용되고 있다.

CFC-113 AM은 불소계 용제중 가장 용해력이 높아 금속류에 부착된 기름, 그리스 등의 제거제로서 이용된다.

CFC-113 AP는 유기질의 오염제거 및 수분제거 등에 효과가 있으나, 공비혼합물이 아니기 때문에 세정방식으로는 증기세정 이외의 방법이 바람직하다.

CFC-113 AD-7 및 AD-9는 발수(撥水)형의 수치환 용제로, 유리 및 플라스틱 렌즈, 액정표시 디바이스, 수지 도금 등 수세정후의 부착수 제거에 이용된다.

CFC-113 AW는 유성 오염과 수성 오염양자를 용해하는 작용이 있어서, 물품표면에 부착된 지문제거에 적합하다. 앞의 AD-7, AD-9에는 발수타입의 계면활성제가 첨가되어 있으나, AW의 경우는 유화(乳化)타입의 계면활성제가 첨가되어 있다.

표 1. CFC-113 세정제의 품종과 용도

품 종	조 성	용도			
		탈지세정	플렉스세정	수치환건조	드라이크리닝
CFC-113	CFC-113	○			○
CFC-113 AE	CFC-113/에탄올 공비계	○	○		
CFC-113 AES	CFC-113/에탄올 공비계	○	○		
CHC-113 AC	CFC-113/아세톤 공비계	○			
CFC-113 AM	CFC-113/염화메틸렌 공비계	○			
CFC-113 AP	CFC-113/이소프로판올 혼합계	○	○	○	
CFC-113 AD-7	CFC-113/계면 활성제			○	
CFC-113 AD-9	CFC-113/계면 활성제			○	
CFC-113 AW	CFC-113/계면 활성제	○			

표 2. 대표적인 피세정물

피세정물	형상	재료	세정 목적
프린트 기관	입체, 복잡	유리-에폭시 기관, 금속부품, 절연체	플렉스제거, 건조
액정표시소자	평면, 미세홈	유리	먼지제거, 액정, 지문제거, 건조
자기기록 부품 • 디스크 헤드	평면, 평활	유리, 수지기관, 자성재료도표	먼지제거, 탈지, 건조
실리콘 웨이퍼	평면, 평활	실리콘 기관	먼지제거, 레지스트, 건조
전기부품, 전동기 부품	입체, 대형	금속	탈지, 건조
정밀기계 부품	입체, 복잡	금속	탈지, 건조
금형	입체, 대형	금속	탈지, 건조
기계공구	입체, 대형	금속	탈지, 건조
수지가공부품	입체, 각종	각종수지	이형제, 건조
렌즈, 포토마스크	평면, 평활	유리, 수지	지문제거, 먼지제거, 건조
안경부품, 시계 부품	입체	수지, 금속	탈지, 먼지제거, 건조
의료품	각종	섬유, 수지	유성오염, 무기성오염, 건조

대표적인 피세정물의 성질을 표2에 정리하였다.

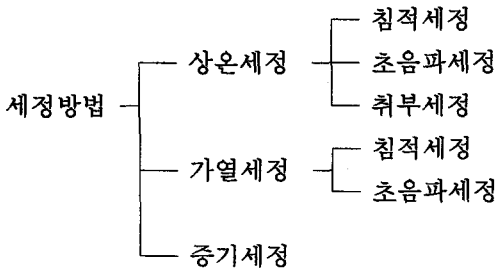
4. 세정 시스템

세정은 습식세정과 건식세정으로 분류되며, 습식세정의 가장 단순한 방법으로서 손으로 훑치는 방법이 있으나 생산 공정에서는 세정기를 사용하는 방법이 일반적이다. 습식세정 방법으로서 표3에 나타낸 것을 들 수 있으나, 통상 이중 어느것을 단독으로 사용하던지 몇 종류를 조합하여 사용한다. 일반적으로 어느 방식이 좋은가는 피세정물의 성질, 피세정물의 오염정도, 청정요구도 등에 따라 결정되

며, 또한 청정도가 어느정도 필요한가는 최종 제품에의 영향으로 평가되고 있어서 각 제품마다 다르다. 일례로 증기조 1조로 충분한 경우도 있으나, LSI 상품의 마무리 공정과 같이 각종 방식을 복합시켜서 5조 이상의 세정기를 사용하는 경우도 있다.

그러나, 가장 범용적으로는 그림 1에 구조를 나타낸 3조식 세정기가 사용되어진다. 첫째조는 예비 세정조로 대부분의 오염을 여기서 제거한다. 일반적으로는 초음파 발진기를 설치하여 초음파에 의해 액진동을 시켜 오염 성분속으로의 용제 침투를 물리적으로 촉진시킨다. 둘째조는 피세정물의 행금세정과, 셋째조의 증기세정을 위한 피세정물의 냉각을

표 3. 세정방법 예



- (1) 세정과 수치환 건조가 동시에 가능하다.
- (2) 증기재생회수가 가능하여, 재사용할 수 있다.
- (3) 액 열화가 작기 때문에, 액 수명이 길다.
- (4) 효과적인 세정을 할 수 있기 때문에 필요공간이 작다.
- (5) 저점도(0.68 cp at 25°C)이기 때문에 작업성이 좋다.
- (6) 폐수발생이 전무에 가깝다.

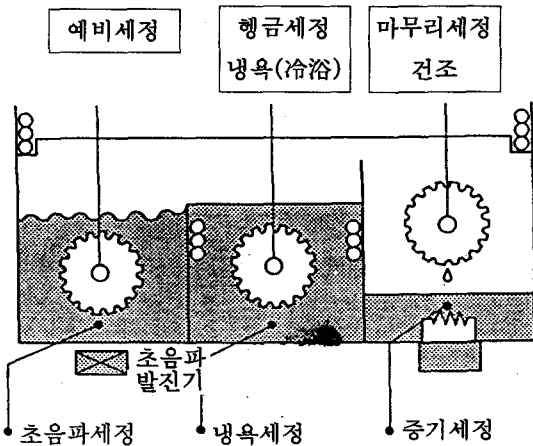


그림 1 3조식 증기세정조

으로한 세정조이다. 셋째조는 증기조로 용제 증기에 의한 마무리 세정과 동시에 건조도 행한다. 즉, 증기조에서는 피세정물 표면에 용제증기를 응축액화시켜 마무리 세정을 행함과 동시에 용제증기가 가지고 있는 열에 의해 피세정물의 건조도 행한다. 증기조에서 발생한 용제증기는 세정기 상부에 설치된 응축기에서 액화회수되고, 수분리기에서 유리수를 분리하여 둘째조로 회수되어 재이용된다.

CFC-113 용제에 따른 세정의 특징을 정리하면,

5. 세정 용제 사용량 삭감방법

규제대상 세정 용제의 삭감책을 표4에 제시하였으나, 우선 세정하는 것의 필요성으로부터 시작하여 세정방법, 운전방법 등의 사용방법을 재검토하므로써 대폭적인 삭감을 기대할 수 있다. 그위에 더욱 삭감을 도모하기 위해서는 CFC-113을 삭감시킨 신혼합 세정용제를 채용하던가 회수장치를 도입하여 회수재이용으로 대응하는 것을 고려할 수 있다.

(1) 사용방법의 재검토

우선 사용량의 삭감에 돌입하기 전에 정말로 세정이 필요한가, 세정효과는 무엇인가라는 근본적인 필요성을 음미할 필요가 있다. 즉, 제품의 제조과정은 많은 공정으로 성립되므로, 각각의 공정에서 세정이 필요한가, 세정작업을 절감할 수 없을까라는 논의부터 시작할 필요가 있다. 다음에 비교적 용이하게 할 수 있으며, 효과가 큰 운전, 조작의 개선, 관리점검의 철저에 임하게 된다. 구체적인 개선책을 아래에 기술한다.

(가) 여유공간(Free Board)의 확보

세정기는 개구부로부터 용제증기의 유출손실을 방지하기 위해서 개구부에 냉각판(응축

표 4. 규제 대상 세정제의 삭감대책
단기대책

사용방법 재검토	세정의 필요성, 운전·조작 개선, 관리·점검 철저
세정장치 재검토	세정장치의 개량, 용제 절약형 세정장치의 도입
재생·회수장치 도입	분리회수 재생장치, 증류재생장치
혼합용제 도입	삭감형 혼합용제

중장기 대책

대체 프레온 도입	C ₂ 계 프레온, C ₃ 계 프레온, 불소계 알콜
대체기술 도입	무세정, 수세정, 알콜세정, 탄화수소화합물, 얼음세정

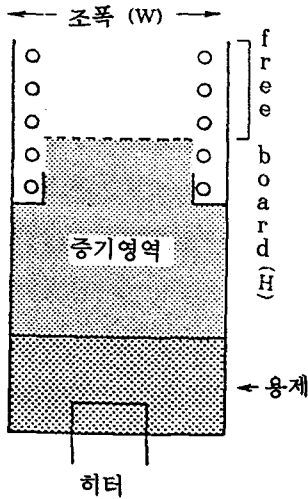


그림 2 여유공간 확보

기)을 설치하고 있으나, 용제손실을 더욱 억제하기 위해서는 냉각관의 안쪽 증기구역보다 윗부분(Free Board)을 어느정도 확보하는 것이 필요하다(그림 2 참조). 여유공간의 높이(H)는 세정조의 폭을 W라고하면 (개구부를 L x W, L > W), CFC-113과 같이 저비점의 용제는

$$H > W$$

을 확보하는 것이 필요하다. 즉, 여유공간의 높이를 충분히 취해서 용제증기가 도망가지 않도록 한다.

(나) 냉각수 온도 관리

충분한 여유공간이 확보되어 있다고 하여도, 냉각수의 온도가 적절하지 않으면 용제증기를 손실시키게 된다. CFC-113, 염화메틸렌과 같이 저비점 용제에서는 다른 용제보다 낮은 5~15°C로 관리할 필요가 있다. 냉각수 온도관리를 수돗물이나 공업용수로 대응할 수 없는 경우에는 칠러를 설치할 필요가 있다.

(다) 피세정물에 의한 반출손실 절감

피세정물에 부착되어 반출되는 용제량을 억제하기 위해서 다음 사항에 주의할 필요가 있다.

- 피세정물의 끌어올리는 속도를 5cm/sec 이하로 억제하여 작업하는 것이 바람직하다.
- 증기세정을 행할 경우 피세정물을 충분히 건조시킨 후에 세정조 바깥으로 꺼낸다.

- c. 세정조로부터 꺼내기 전에 수치환 건조용 조를 설치한다.
- d. 액을 흡출하지 않도록 들어올리는 각도등에 주의한다.
- e. 작은 피세정물을 다량으로 세정하는 경우에는 회전치구(바렐 세정)을 사용해서 액의 흡출을 작게한다.

(라) 자연 증발량 절감

세정액을 정지하고 있을 때 등의 자연 증발량을 억제하기 위해서 이하의 점에 주의한다.

- a. 세정 시스템을 정지할 때에는 세정조의 온도가 상온 정도가 될 때까지 (2시간 정도)냉각수를 순환시켜 둔다.
- b. 작업정지중은 세정기에 뚜껑을 덮는 등 밀폐화에 힘쓴다. 또한 장시간 사용하지 않는 경우에는 세정조로부터 액을 빼낸다.

(마) 적절한 액관리

용제를 장시간에 걸쳐 안정되게 사용하기 위해서는 액의 상태를 관리할 필요가 있다.

- a. pH측정에 의해 액의 열화정도를 관리한다 (pH>5로 관리).
- b. 비중이나 비점 측정에 의해 액의 오염정도를 관리한다. 오염이 심해졌으면 증기재생 등을 행한다.
- c. 수분리기 작동을 체크하여 세정조내에 물을 혼입시키지 않도록 한다.

(바) 적당한 히터 용량

증기세정조나 회수조의 히터 용량은 너무 크면 증발손실이 많게 된다.

(사) 워크쇼크의 방지

피세정물(work)를 세정기에 출입시킬 때 증기영역이 교란되는 것을 워크쇼크(Work

Shock)라고 부르며, 이 때에 용제증기 일부가 손실되는 경우가 있다. 이것을 방지하기 위해서 피세정물의 출입은 천천히 일정속도로 행함과 동시에 피세정물을 각 조간에 이동시킬 때에는 증기영역 중에서 이동시킬 필요가 있다.

(아) 덕트 풍량의 관리

세정기의 주위에 국소배기장치를 설치하고 있는 경우에는 팬의 흡입량을 적절히 관리하여, 용제증기를 과도하게 흡입하지 않도록 한다.

(2) 재생, 회수장치의 도입

세정조로부터의 세정 용제의 손실은 (가) 세정조 개구로부터 빠져나가는 용제증기, (나) 피세정물에 부착되어 반출되는 액, (다) 오염이 심해졌을 때 증기조 배출바닥액의 3군데에서 생긴다. (가) 에 대해서는 여러가지 회수장치를 사용하므로써 해결될 수 있다. (나) 에 대해서는 5절(1) 항의 (다) 를 참고하여 비산방지책을 취하는 것이 필요하다. 세정장치에서 씻겨져 떨어진 유지분 등의 오염은 세정제속에 용해되어 증기조에서 응축된다. 일정 농도이상 오염이 농축하면 바닥액을 배출시켜 바닥액의 유분농도를 일정 농도이하로 유지하여 바닥액의 온도상승을 방지하고 있다. (다) 의 배출액에 대해서는 증류재생조를 설치하므로써 증기조로부터 배출된 폐액을 증류회수하여 용제를 재이용할 수 있다.

(3) 삭감형 혼합용제의 도입

CFC-113 세정 용제가 가지고 있는 저독성, 불연성, 빠른 건조성, 유연한 용해성 등의 뛰어난 특성을 유지하면서, 특정 프레온을 20~30% 삭감시킨 혼합 용제가 현재 국내의외 각 CFC 메이커에서 개발되어 있다. 이 혼합

용제는 현재 가지고 있는 세정 설비를 변경하지 않고 사용할수 있는 것을 전제로 개발되어 있으나, 사용에 있어서는 그 특성(물성, 용해성, 안전성 등)을 확인하는 것이 중요하다.

6. 대체 기술, 대체 세정제의 도입검토

현재 규제 세정제의 대체로서 개발되어 있는 대체 세정제 및 대체 기술은 표5과 같이 비용제계세정과 용제계 세정으로 크게 구분할 수 있다. 그러나, 이들 대체기술, 대체 세정제에도 아래와 같이 아직 검토해야 할 과제가 많다.

- (가) 수용성 플럭스에 의한 수세정 → 폐수 처리설비의 설치
- (나) 플럭스, 절삭유등의 알칼리 세정 → 폐수처리 설비의 처리
- (다) 로진계 플럭스의 탄화수소, 알콜류에 의한 세정 → 설비의 방폭화, 폐액처리, 폐수처리 시스템의 설치
- (라) 염소계 용제에 의한 탈지세정 → 수질 오염, 작업환경대책 필요
- (마) 불소계 대체용제 → PAFT(독성평가)의 평가를 기다려야함

등, CFC-113 용제 특성 모두를 만족시키는 세정제는 아직 발견되지 않고 있다. 따라서, 피세정물마다 그 피세정물의 특성, 오염종류, 세정요구도 등을 감안해서 대체 세정제를 선정하게 된다. 이하에 대표적인 대체 세정기술 및 대체 세정제에 대해서 간단히 소개한다.

(1) 무세정화기술

먼저, 세정의 필요성을 근본적으로 재검토하여 무세정화를 달성한 기술에 대해 소개한다.

종래 프레스 가공에서는 비점이 높은 석유계를 기본으로한 기름이 사용되어 왔다. 이 때문에 가공후 이들 기름을 제거하기 위해 프레온 또는 트리클로로에탄이 사용되었다. 이 기름을 증발시키기 위해서는 진공중에서 가열건조할 필요가 있다. 최근 대기중에서도 증발가능한 휘발성 가공류가 외국의 여러회사로부터 시판되고 있다. 이것을 도입하므로서 무세정화가 가능하게 되었다. 그러나 이 기술은 가공후의 도금등의 표면처리나 도장을 행하기에는 적합하지 않다.

건조작업도 필요로하지 않는 대체기술로서 윤활성 피막을 형성한 강판의 도입이 있다. 이것은 강판표면에 약 1 마이크로미터의 윤활제 피막이 형성되어 있기 때문에, 프레스

표 5 플럭스 성분비교

	기능	로진 플럭스	수용성 플럭스
용매	플럭스의 유동화	알콜류	알콜류
활성제	금속표면 산화물 제거	<ul style="list-style-type: none"> 로진 유기 아민 유기 아민염 산염 	<ul style="list-style-type: none"> 유기산 유기아민 유기아민염산염
수지분	금속표면 재산화 방지	로진	폴리글리콜
계면활성제	세정성 향상	-	비이온계 계면활성제

작업에 있어서 윤활유를 필요로 하지 않는다. 이 재료로 대체할 수 있는 분야에서는 세정 비용을 고려하면 종래보다도 낮은 가격으로 대체를 실현할 수 있는 경우가 많다. 이들 강판은 철강회사로부터 현재 시판되고 있다.

이 외에 박리가능한 수지시트가 부착되어 프레스 가공후 이것을 박리하는 것이 알루미늄 박판등에 이미 도입되고 있으며, 또한 용도는 한정되어 있으나 소성가공시에 초음파를 부과함으로써 윤활유를 사용하지 않고 동파이프의 구브림 및 확관이 가능하게 된다.

다음으로, 유지, 플럭스 등의 피세정물의 변경 등 제조공정의 개량에 의해 달성할 수 있는 무세정화 기술에 대해서 몇가지 소개한다.

우선 납땜공정에서의 무세정화 기술이 있다. 일반적으로 플럭스의 역할은 납땜작업에서의 납땜부의 산화물제거, 가열중의 산화방지 등을 목적으로해서 플럭스를 도포해, 납땜후 그 플럭스 잔재를 세정, 제거하고 있다. 무세정화 기술로서 독일에서 금속의 산화를 방지하기 위해 불활성 기체중에서의 납땜 기술이 개발되어 발표되었다. 이것은 카르본산계 활성제를 초음파장치에 의해 안개상으로 분출시킨 후, 납땜공정을 모두 질소분위기중에서 실시하는 것이다. 독일의 Northern Telecom사의 시험결과에서는 실장기판의 품질은 양호하고, 세정이 필요없는 땜납방법으로서 실용성이 높다고 결론짓고 있다. 이 방법은 순도가 높은 땜납을 사용하고, 땜납조 상부의 질소농도를 ppm 수준 정도로 관리할 필요가 있어서 설비적으로는 고가가 될 가능성이 높다.

다음으로 무세정화 플럭스가 있다. 플럭스

로서는 고형분을 15~35%포함한 로진계 플럭스가 일반적이거나, 무세정을 가능하게 하기 위해서는 저고용분화할 필요가 있으나 단순히 희석해서 저고형분화하면 땜납성을 저하시켜버린다. 즉, 로진함유량을 저하시키면 할로겐에 의한 부식이 염려되어 신뢰성에 문제가 발생한다. 따라서 할로겐을 포함하지 않는 형태의 플럭스 개발이 필요하게 된다. 저고형분 플럭스와 종래형 플럭스의 비교를 표6에 나타내나, 성분으로서는 활성제가 다르며, 할로겐화합물 대신에 카르본산의 사용량을 증가시키고 있다. 현재 무세정 플럭스의 가능성은 프린트 기판 실장품의 장기적 신뢰성을 어떻게 평가하는가에 달려있다고 사료된다.

이 외에도,

(가) 컬러 TV용 브라운관의 샤프도우마스크에 부착하는 미세한 먼지 제거를 정전기 중화기구를 설치하므로써 프레온 세정에서 공기세정으로 변경할 수 있다.

(나) 동합금의 구멍가공을 다이세제 금형에서 행하는 경우 금형의 재질을 초경합금으로 변경하므로써 프레스기름을 사용하지 않으므로 세정이 필요없게 된다.

등의 무세정화 실시예가 보고되어 있다.

(2) 물리적세정

이 기술은 기체나 고체를 피세정물에 충돌시켜 물리적으로 오염을 떨어뜨려 제거하는 방법으로 기체의 경우에는 미소부착 이물질의 제거에 한정된다. 고체입자를 이용한 경우에는 충돌시키는 입자가 표면에 남을 확률이 높아, 이 용도는 도장전 세정에 한정된다. 이러한 점을 고려하면 얼음입자나 드라이 아이스 입자는 충돌시에는 고체로, 특히 드라이아스는 상온에서 고체층으로부터 기체층으로

표 6 대체세정 기술 및 대체 세정제

구분	대체 세정기술, 대체 세정제	
비용제계 수정	무세정	휘발성 가공유, 윤활피막도포 강판, 박리피막부착박판
		초음파 소성 가공 기술
		무세정 플릭스, 불활성 기체속에서의 납땜 기술
	물리적 세정	솔질, 홈침
		브래스트 법(얼음입자, 드라이 아이스, 기타 입자)
		고압가스 취부 공기, 질소가스, 탄산가스, 희가스
	프라즈마 세정	
	오존 세정	
	초임계 세정	
	수계세정	수용성 가공유, 알칼리계 세정제, 계면활성제, 준수계 세정제, 수증기 세정
용제계 세정	HCFC (HCFC-123, HCFC-14lb, HCFC-255ca/cb)	
	알콜계 세정제(이소 프로필 알콜)	
	테르펜계 세정제(유기탄화수소 화합물 세정제)	
	고급 알콜계 세정제(탄화수소계 세정제)	
	불소계 알콜 화합물	
	석유계 용제 (파라핀 계, 아로마계, 나프테인계)	

변하기 때문에 건조의 문제가 없다. 그러나 얼음이나 드라이아이스를 이용한 설비는 일반적으로 고가이며 적용범위 또한 한정된다. 또한, 이들 기술의 적용에 있어서는 제거한 오염이 재오염되지 않도록 하는 것이 중요하다.

(3) 프라즈마 세정

CFC 문제 이전부터 반도체 공업에서는 포토레지스터막 제거에 프라즈마 세정기가 사용되어 왔다. 그 외 분야에서의 실용화는 그다지 보고되어 있지 않으나 미국에서는 제품화되어 있다. 그러나, 본 기술은 복잡한 형상을 가진 제품의 세정에는 적합하지 않다.

(4) 오존 세정

이 기술은 오존층의 강한 산화력을 이용해서 유기물의 오염을 수증기나 탄산가스로서 기화시켜 제거하는 것으로, 복잡한 표면형상을 갖지 않은 반도체나 액정 등의 초정밀 세정분야에서는 실용화되어 있다. 그러나, 이 기술도 운전비용을 고려하면 용도가 한정된다.

(5) 초임계세정

어떤 종류의 기체는 고압의 액층하에서 유기물 등의 용해력이 매우 높은 데, 이 성질을 이용한 세정설비로서 탄산가스를 이용한 것이 현재 제품화되어 있다. 이 기술은 매우 유효하나 설비비나 운전비용을 고려하면 적용되는 곳은 초정밀 세정분야로 한정되리라고

여겨진다.

(6) 수세세정

물을 이온성 오염물, 수용성 플럭스, 수용성 절삭유에 대해서 우수한 세정력을 가지고 있으며, 운전비용이 비교적 싸므로 CFC-113의 대체 세정방식으로 실용성이 높다. 그러나, 수용성 플럭스는 종래의 로진계 플럭스의 로진 대신에 유기산, 글리콜을 사용하고 있기 때문에 폐액이 COD, BOD도 높고 부식성도 높기 때문에 공정관리, 배수처리가 매우 중요한 요소가 된다. 수세정에서는 일반적으로 세정능력을 향상시키기 위해서 초음파 등의 기계적 에너지, 표면장력, 세정온도 등을 이용하나 그 능력이 부족한 경우에는 침투성을 강화하기 위해서 계면활성제를 첨가하여 성능강화를 도모하고 있다. 또한, 수세정은 활성제, 세정 잔재를 제거하기 위해 세정, 행금, 건조공정으로 되어 있으나, 계면활성제는 계면흡착이라는 특성때문에 행금성이 나빠서, 고도의 세정도가 요구되는 경우에는 이온교환수를 사용하던지 온수에 의한 많은 행금조를 설치할 필요가 있다. 피세정물, 세정요구도에도 의존하나, 수세정은 일반적으로 세정시간이 많이 걸리기 때문에 시간을 줄이기 위해서 여러조를 사용할 필요가 있으므로 설치공간이 크게 된다. 또한, 수세정은 불소계 용제세정과 달리 일회성(one-pass)세정이기 때문에 배수량이 많아, 배수의 재이용에 따른 배수량의 저감, 배수처리가 커다란 검토 과제이다. 또한, 다른 하나의 과제는 뒤에서 기술하는 건조 작업문제이다. 그러나, 세정수의 수질관리와 건조공정의 고안을 결합하여 제품의 요구품질에 맞춘 설비상의 개조를 행하면 수세정에 의한 대체는 향후 상당히 확대될 가능성이 있다.

한편, 유지분, 로진계 플럭스 등의 비극성 더러움에 대해서는 알칼리 세정제를 사용하므로써 피세정물을 경화시켜 제거할 수가 있다. 특히, SMF(Surface Mount Technology)기판의 세정에는 로진계 플럭스 제거를 위한 알칼리 세정이 실용화되고 있다. 행금, 건조공정이 필요한 것은 수세정과 같으나, 알칼리 세정은 녹청발생이 높기 때문에 방청을 위해 린스공정을 많이 하던지 방청처리를 할 필요가 있다. 또한, 폐수처리, 건조공정의 검토도 수세정과 비슷하다.

수세 세정에 대한 최근의 동향을 보면 수세세정 설비는 폐수처리를 부하를 줄이기 위해서 세정액 그 자체와 행금물을 가능한한 혼합하지 않으려는 장치구조로 하여, 세정액은 산업 폐기물로서 전문의 회수처리 업체에 의뢰하고, 행금물의 사용량을 줄인 설비도 시판되고 있다. 이 경우 복잡한 형상의 것은 세정액의 잔류에 주의할 필요가 있다. 또한, 대부분의 세정제는 세정액이나 행금액의 하수도에의 방류가 불가능하므로, 이 경우에 전용의 회수차로 회수하여 이것을 일괄해서 폐수처리를 행하는 것도 현재 검토되고 있다.

(7) 알콜 세정제

플럭스 오염에 대해서 에탄올 등의 알콜류는 저독성과 뛰어난 세정성을 가진다. 이 때문에 유성 오염물이나 플럭스 세정용의 불소계 용제로서는 CFC-113에 에탄올을 첨가한 혼합용제가 사용되고 있다. 또한, 수치환 건조제로서는 CFC-113과 함께 이소프로필알콜(IPA)이 액정유리, 실리콘 웨이퍼등의 분야에서 사용되고 있다. 사용상 유의할 점은 IPA의 인화점이 13°C인 점과 경구독성(LD₅₀)이 5.045mg/kg이라는 점이다(CFC-113의 LD₅₀은 43,000 mg/kg이다). 즉, 알콜 세정제의 문

표 7. EC-7의 특성

외관	담황색투명	
비중(25°C)	0.840	
응고점	-40°C	
표면장력	33 dyne/cm	
증기압	1.6 torr	
비점(최저)	172°C	
증기밀도(공기=1)	>1	
인화점	COC	71°C
	TCC	47°C
물への 용해	현탁	
5% pH	4~6	

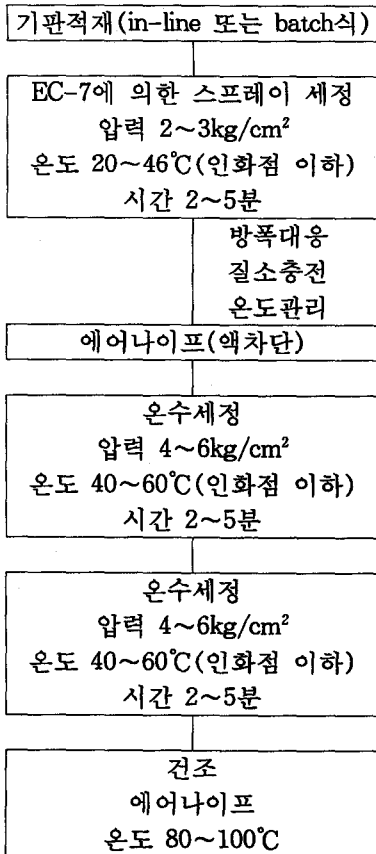


그림 3 EC-7의 세정 프로세스

제점은 인화성과 재료에 대한 영향이다. 또한, 알콜세정은 증기세정에 의한 마무리세정, 건조가 가능하기 때문에 세정시스템으로서 방폭대책을 어떻게 세울것인가가 알콜계 세정제 보급의 관건이 된다.

(8) 테르펜계 세정제(유기탄화수소 화합물 세정제)

천연감귤류의 껍질로부터 추출되는 d-리모넨을 주성분으로하는 테르펜 클리너 EC-7이 미국 Alpha Metals사에서 개발되었다. 그 특성을 표7에 나타낸다. 이 세정제는 용해성이 높아, 로진계 플럭스에 대한 세정력이 크다고 알려져 있다. 테르펜 클리너 EC-7 세정 시스템을 그림 3에 나타낸다. 로진 플럭스로 뿜납된 기판은 <EC-7>로 스프레이 세정되며, 에어나이프로 부착액을 저감시킨 후 수세정, 에어나이프, 건조순으로 된다. <EC-7>의 문제점은 인화점이 47°C인 점과 오렌지 냄새가 많이 나며, 또한 <EC-7>세정에는 수세정이 동반되기 때문에 폐수처리와 건조공정 및 사용이 끝난 폐액처리가 필요한 점이다.

(9) 고급 알콜계 세정제 (탄화수소계 세정제)

로진계 수지를 잘 용해시키는 용제로서 고급 알콜계 세정제, 탄화수소계 세정제가 개발되어 발표되고 있다. 이들 세정제는 인화점을 가지는 것이 문제가 되므로 인화점을 높게 하여 저인화성 용제로 하고 있다. 인화점을 높게하면 용제의 점도가 상승하여 세정성도 나빠지며 접촉시간이 길게되는 등 작업성의 문제가 발생한다. 이것을 해결하기 위해서 가열세정하여 저점도화를 도모하나 가열한다고 하여도 인화점이하에서의 가열로 되어 인화점과 세정작업온도 양쪽에서의 점도에 대한 물성을 만족할 수 있는 용제가 개발될것인가 핵심과제이다. 또한, 이들 세정제도 전항에서

기술한 테르펜계 세정제와 같이 물에 의한 수세정, 건조공정이 필요하며 폐액 및 폐수처리를 고려할 필요가 있다. 세정액이 세정수에 섞여들어오는 것을 삭감하여 폐수처리 부하를 저감하기 위해서는 에어나이프를 사용하는 것이 유효하다. 수세정후의 건조를 겸하는 경우에는 IPA, 5불화 프로파놀(5FP)로 린스할 것이 권장되고 있으나, 이 경우 사용이 끝난 린스액의 처리도 고려할 필요가 있다.

(10) 불소계 세정제(HCFC-225)

CFC-113의 대체 세정제 후보로서 HCFC-123, HCFC-141b, HCFC-225를 들 수 있다. 그러나, HCFC-225이외는 세정제로서 도입되기 어렵고, HCFC-225도 제품화시기에 문제가 있다. 또한, 이들 대체 프레온은 이번 몬트리올 의정서의 개정에 따라 규제 물질로되어 전폐가 결정되어져 있다는 본질적인 문제점을 안고 있다.

(가) HCFC-22

전술한 바와 같이 CFC-113, 트리클로로에탄 세정제로서의 특징은 증류회수하여 재이용할 수 있는 점과 증기세정공정에서 마무리

세정과 동시에 건조할 수 있다는 것이다. 대체 세정제로서 개발이 추진되고 있는 전향의 수세정(알칼리 세정), 테르펜계, 고급알콜계 등의 세정제는 일회성 세정이기 때문에 폐수처리 부하가 크고, 또한 건조공정을 별도로 부대시켜야 한다.

CFC-113 대체 세정제 탐색에 있어서 특용도로의 대체라는 사고방식을 버리고, 어디까지나 CFC-113의 성능을 가능한 치환해서 얻어지는 “Drop-in Replacement”의 것을 추구하여 개발된 용제가 HCFC-225이다. 대체 세정제 탐색에 있어서 비점, 안정성, 용해성, 독성 등을 감안하면 탄소수가 1개, 2개의 CFC 중에는 후보물질이 발견되지 않으므로 탄소수 3개의 CFC로 후보를 옮겨, 300개 이상 있는 C₃계 CFC 중에서, 비점범위(40~100℃), 화학적 안정성(탈염산되기 어려운 구조: CF₂) 및 CFC-113과 동등한 용해성능을 가질 것을 조건으로 컴퓨터를 구사하여 대체품을 탐색한 결과, HCFC-225ca, cb 2종류의 화합물이 유망한 대체 후보로서 선정되었다. 이들 후보물질의 구조, 물성을 그림 4 및 표 8

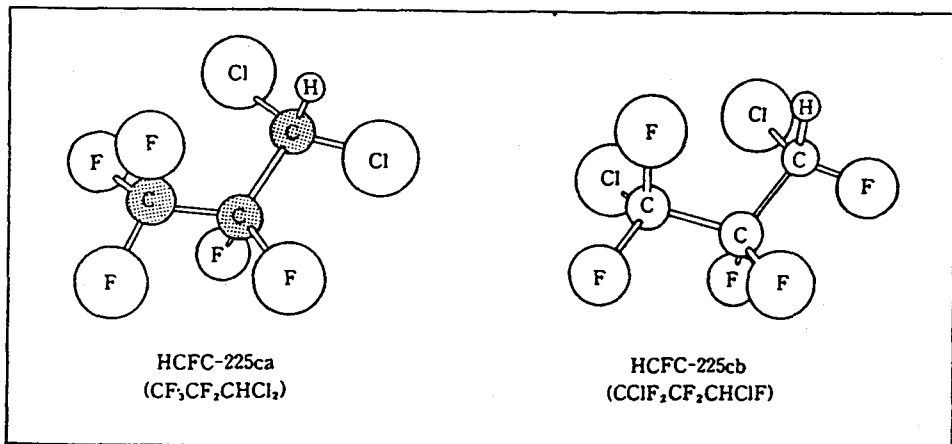


그림 4 HCFC-225ca, cb 구조

표 8. HCFC-225 물성

	HCFC-225ca	HCFC-225cb	CFC-113
구조식	$CF_3CF_2CHCl_2$	$CClF_2CH_2CHCl_2$	CCl_2FCClF_2
비점(°C)	51.1	56.1	47.6
비중 @25°C	1.55	1.56	1.57
점도 @25°C	0.58	0.60	0.68
표면장력 (dyne/cm)	15.8	16.7	17.3
KB값	34	30	31
증발속도 (에테르=100)	101	84	123
증발잠열 (cal/g)	33	33	34
인화성	없음	없음	없음

에 각각 나타난다. 비점은 HCFC-225ca가 51.1°C, cb가 56.1°C로 CFC-113의 값과 비슷하며, 용해성의 지표인 KB값도 CFC-113과 같은 정도인 34와 30이며, 인화성도 없다. 오존층 파괴 영향에 대해서도 오존파괴계수가 들다 CFC-113의 1/20이하로 추정되고 있다. 그러나, 이 세정제는 신규화학물이므로 독성평가를 어떻게 진행할 것인가가 문제로, 1990년 6월 HCFC-225의 독성평가를 위한 PAFT IV가 결성되어 '94~'95년 평가완료목표로 본격적인 독성평가에 들어가 있다.

(나) HCFC-123, 141b

CFC-113의 대체물로서, HCFC-123, 141b가 개발 평가되고 있으나, CFC-113보다 저비점이 라는 문제는 있으나, CFC-113의 대체 세정제로서 검토할 가치는 있다고 사료된다. 우선, HCFC-123은 독성때문에 작업환경농도 10ppm 이하를 확보할 필요가 있으며, 또한 듀폰사는 세정용도로서 본 대체 프레온은 발매하지 않을 것을 표명하고 있어서 앞으로 이의 사용은 어려울 것이다. 반면, HCFC-141b는 독성은 낮다고 추정되고 있으나 오존 파괴계수가 커서 대체 세정제로서의 의미가 없

음이 지적되고 있어 이것의 사용도 어렵다. 그러나, 듀폰사는 HCFC-141b를 주체로 하여 HCFC-123과 안정제를 첨가한 공비혼합세정제 KCD-9450을 세정용 대체품 후보로서 발표하였다. 또한, 메탄올을 첨가하여 로진계 플럭스의 세정용으로 공비혼합세정제 KCD-9434도 발표하고 있다. 이들 대체 세정제는 CFC-113에 비해 저비점이기 때문에 세정기의 칠리 강화 등에 따른 비산로스 방지대책을 강구할 필요가 있으며, 전용의 세정 시스템을 개발할 필요가 있다.

(1) 불소계 알콜 화합물

CFC-113 대체가 가능한 불소계 알콜 화합물을 일본 다이킨 공업과 미국 듀폰사가 개발하였다. 이 대체 세정제는 염소원자를 포함하고 있지 않기 때문에 오존파괴 계수는 0이고 불연성이며, 표면 장력이 작기 때문에 용제가 미세한 부분에까지 침투한다. 또한, 증기세정도 가능하기 때문에 탈수건조에도 사용할 수 있으나 수분포화량이 크기 때문에 사용액의 수분리공정을 할 필요가 있다. 이 세정제는 알콜계로 수용성이기 때문에 로진

계 플릭스, 수용성 플릭스나 수용성오염을 비수계(非水系)로 제거할 수 있다. 그러나, ABS 수지 등 일부의 플라스틱을 용해하는 결점을 가지고 있다.

(12) 석유계용제

석유계 용제는 CFC-113이나 트리클로로에탄이 사용되기 이전에는 상당히 사용되어졌다. 그러나, 가연성이 있기 때문에 이들 불연성 세정제로 치환하였으나 원래로 되돌아가 사용하는 것도 필요할 것이다.

7. 건조기술

물을 세정제 또는 린스로서 사용한 경우, 건조공정이 필요하게 되나, (가) 에어나이프의 이용, (나) 온순수의 이용, (다) 각종 수치환제의 이용 등 건조공정의 간소화를 도모하는 것이 유효하다. 블린스후의 건조방법으로서는 이하의 방법이 고려될 수 있다.

- (1) 온풍건조 : 이것은 복잡한 형상으로 비교적 큰 피세정물에 대해서는 건조 구역이 길게되어 비효율적이다.
- (2) 적외선 등에 의한 열건조 : 다른 방법에 비해 열록이 생기기 쉬운점과 건조에 시간이 걸려 건조조내의 부유물에 닿게되는 시간이 길게되므로 재오염의 염려가 있다.
- (3) 원심력을 이용한 스펀건조 : 건조대상물의 형상에 제한이 있으며 작업성이 나쁘다.
- (4) 용제에 의한 수치환 건조 : 알콜류, 불소계 세정제를 고려할 수 있으나, 알콜류는 수분용해도가 높기 때문에 사용이 끝난 용제의 재생설비가 필요하다.

8. 맺음말

이상으로 CFC-113규제에 따른 세정제 삭감방법, 대체 세정기술 및 대체 세정제의 특징에 대해서 소개하였으나, 규제대상 세정제의 삭감에 대해서는 서론에서 기술하였듯이 세정의 필요성을 원점에서 재검토할 필요가 있다. 또한, 대체 세정제로서의 전환에 있어서는 많은 검토과제를 극복할 필요가 있으며, 단지 대체 세정제가 내포하는 문제점만을 검토하는 데 그치지 말고, 세정 전(前)공정의 대응책을 검토하므로써 대책의 선택폭이 넓어질 가능성도 있기 때문에 끝으로 아래에 그 대응책을 몇가지 소개한다.

- (1) 보다 내식성, 안정성 등이 우수한 재료로의 피세정물 재료의 변경.
- (2) 오염을 제거하기 쉬운 재료로의 피세정물 대체.
- (3) 세정하기 쉬운 기름 등 전(前)처리재료의 변경.
- (4) 오염 부착량이 적은 세정 전(前)공정의 검토.
- (5) 무세정을 가능하게하는 전(前)처리제의 검토.

-참고문헌-

- (1) 일본 프레온 가스 협회 “특정 프레온 사용삭감 매뉴얼”, 1990.
- (2) 乙竹直 “대체 프레온의 탐색”, 공업조사회, 1989.
- (3) 石川延男 “특정 프레온, 불화탄소 대체품 개발의 현상과 방향”, 화학공업일보사, 1990.
- (4) 福島 哲郎, “프레온을 사용하지 않는 금속, 정밀세정이 직면한 과제”, Clean Technology, Vol. 3, NO.2, pp. 11-14, 1993.