

CFC 대체 산업세정제로의 HFEs의 적용가능성 연구

민혜진, 신진호, 배재흠*, 김홍곤[†], 이현주[†]

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

[†]한국과학기술연구원 에너지환경연구본부 청정에너지센터
136-791, 서울특별시 성북구 월송길 5

(2008년 9월 09일 접수; 2008년 9월 22일 1차 수정본 접수;
2008년 9월 25일 2차 수정본 접수; 2008년 9월 25일 채택)

A Study on Applicability of Hydrofluoroethers as CFC-Alternative Cleaning Agents

Hye Jin Min, Jin Ho Shin, Jae Heum Bae*, Hong Gon Kim,[†] and Hyun Joo Lee[†]

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

[†]Clean Energy Research Center, Energy & Environment Research Division, KIST
5 Wolsong-gil, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received for review September 09, 2008; 1st Revision received September 22, 2008;
2nd Revision received September 25, 2008; Accepted September 25, 2008)

요 약

불소계 화합물인 삼불화에탄올(2,2,2-trifluoroethanol, TFEA)와 수소화불화에테르(hydrofluoroether, HFE)는 성층권의 오존층을 파괴하지 않으며, 수소화불화탄소(hydrofluorocarbon, HFC) 및 수소염화불화탄소(hydrochlorofluorocarbon, HCFC)계 세정제에 비하여 지구온난화 영향력도 낮다. 특히, 인화점이 없는 HFE계 세정제는 낮은 인화점을 갖는 탄화수소계 세정제보다 취급에 안전하고 침투력이 우수하여 차세대 염화불화탄소(chlorofluorocarbon, CFC) 대체세정제로 주목받고 있다. 본 연구에서는 불소계 세정제인 TFEA, HFE-7100, HFE-7200, HFE-476mec, HFE-449mec-f, AE-3000, AE-3100E와 실리콘계 세정제인 트리플루오에톡시트리메틸실란(trifluoroethoxytrimethylsilane, TFES)와 헥사메틸디실라잔(hexamethyldisilazane, HMDS)의 물성과 세정력을 오존과 물질인 CFC-113, 삼염화에탄(1,1,1-trichloroethane)와 유해물질인 이염화탄소(methylene chloride, MC) 등의 염소계 세정제, 그리고 현재 대체세정제로 많이 사용하고 있는 이소프로필알코올(isopropyl alcohol, IPA) 등과 비교 평가하였다. 그 결과 TFEA와 HFEs는 일반적으로 발생하는 다양한 오염물질들에 대하여 염소계 세정제에 비하여 낮은 세정능력을 보여주었지만, 불소를 함유한 불소계 오염물의 제거에는 우수한 세정력을 보였다. 그리고 실리콘계 세정제인 TFES와 HMDS도 실리콘계 오염물에 대한 세정력이 우수함을 보여주었다.

주제어 : 삼불화에탄올, 트리플루오에톡시트리메틸실란, 헥사메틸디실라잔, 수소화불화에테르, 대체세정제, 세정성능 평가

ABSTRACT : Fluoride-type cleaning agents such as 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA) and hydrofluoroethers (HFEs) do not destroy ozone in the stratosphere and have low global warming potential compared to hydrofluorocarbons(HFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs). Especially, HFEs which have no flash

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

point are paid attention as next generation type of cleaning agents for chlorofluorocarbons (CFCs) since they are safe in handling and have excellent penetration ability compared to hydrocarbon cleaning agents with low flash point. Here, the physical properties and cleaning abilities of fluoride-type cleaning agents such as TFEA, HFE-7100, HFE-7200, HFE-476mec, HFE-449mec-f, AE-3000 and AE-3100E and silicide-type cleaning agents such as trifluoroethoxytrimethylsilane (TFES) and hexamethyldisilazane (HMDS) were measured and compared with those of ozone destruction substances such as CFC-113 and 1,1,1-trichloroethane. They were also compared with toxic methylene chloride (MC) and isopropyl alcohol (IPA) which are now being used as an alternative cleaning agents.

As a result, TFEA and HFEs had lower cleaning ability for removal of various soils compared to chloride-type cleaning agents, but they showed excellent cleaning ability for fluoride-type soils. TFES and HMDS also showed excellent cleaning ability for silicide-type soils.

Key words : 2,2,2-Trifluoroethanol, Trifluoroethoxy-trimethyl-silane, Hexamethyldisilazane, Hydrofluoroethers, Alternative cleaning agents, Cleaning evaluation

1. 서 론

전기·전자, 기계·금속 산업에서는 부품 가공 중에 흔히 가공유, 금속칩 등의 이물질이 부착되며 이러한 이물질을 부품 표면으로부터 제거하기 위해 산업체에서는 최근까지 CFC-113과 1,1,1-TCE를 주로 사용하여 왔다. 그러나 CFC-113, 1,1,1-TCE 등은 선진국에서는 오존파괴물질로 1995년 연말부터 생산 및 사용이 금지되었고 우리나라를 포함한 개발도상국에서는 CFC-113은 2009년 말 1,1,1-TCE는 2014년 말에 사용이 규제될 예정이다. 이에 따라 국내외 많은 국가에서는 이들 세정제의 대체물질 개발에 노력하여 왔으며, 현재 할로젠계, 탄화수소계, 알코올계, 수계, 준수계 세정제 등으로 대체하였거나 대체를 진행 중에 있다[1].

할로젠계 대체세정제로는 trichloroethylene (TCE), perchloroethylene (PCE), 그리고 MC가 현재 많이 사용되고 있으나, 이들 3종 모두 강한 인체 독성 및 발암성 등의 안전성에 문제가 제기됨에 따라 더욱 작업환경규제가 강화될 것이 확실시되어 빠르게 시장규모가 감소할 것으로 예상된다. 탄화수소계 대체세정제의 경우에는 인화성과 건조문제가 지적되고 있고 특히 최근 GWP(global warming potential) 물질과 VOCs(volatle organic compounds)에 포함된 물질 또한 국제적으로 사용을 감소시키는 추세여서 결국 이러한 탄화수소계도 다른 물질로의 대체를 할 수 밖에 없는 실정이다[2]. 이러한 환경 및 독성/안정성 문제들을 해결 가능한 세정제는 준수계 혹은 수계 세정제로 평가되는데 최근의 JICOP(일본 오존층 보호 대책 산업 협의회)의 조사 자료에 의하면 1,1,1-TCE와 CFC-113의 대체 사례로 수계, 준수계세정제의 중요도가 점차적으로 증가하고 있음을 보여주고 있다[3].

그러나 이러한 수계/준수계 세정제의 경우, 피세정물이 부식 염려가 있고 물을 이용한 행굼 단계가 있어야 하며 건조 단계의 어려움이 있고 폐수처리의 문제가 발생한다. 이 때문에 수계/준수계 세정제를 도입 할 경우, 세정시스템의 변환 또는 신규 도입이 필수적으로 따르게 되어 초기 설비 투자에 대한 부담을 주게 된다. 따라서 많은 제조업체에서 이러한 문제로 하여 수계/준수계 세정제의 도입이 어려운 경우가 많이 있다.

또한 수계/준수계 세정제는 환경 친화적이라고 평가되지만 물에 의한 부식 가능성이 있는 부품세정에는 사용이 제한되고 있다. 따라서 현재 CFC-113/1,1,1-TCE 등 오존 파괴물질이나 유해성 할로젠 세정제를 사용하는 업종에서는 flux, 오일, 그리스 등의 오염원에 우수한 세정력을 나타내면서 오존파괴지수(ODP, ozone depletion potential)가 전혀 없고 온실가스지수(GWP)가 낮은 환경 친화적인 비수계 세정제 개발이 절실하며 이러한 성질을 가진 물질이 HFE 등과 같은 불화에테르계 화합물이다.

HFE는 1990년 말 미국의 3M사에서 CFC 대체 세정제로 개발되었고 일본에서도 국가연구기관인 AIST(National Institute of Advanced Science and Technology)의 지원 아래 Asahi사가 2000년대 초 개발하였으나 HFE계 세정제 가격이 고가이므로 일부 특수 정밀세정분야에서 단일 세정제 또는 타 세정제와의 공비혼합물로 사용되고 있다[4-7]. 그러나 현재까지도 이들 HFE계 세정제의 현장 적용에 필요한 구체적인 물성 및 세정성 관련 국내의 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 한국과학기술연구원에서 개발한 ODP가 없고 기존의 CFC 혹은 HFC 물질들보다 GWP가 현저히 작아 환경 친화적이고 안전하며 세정 효율이 우수한 C₆계 HFEs 세정제의 물성 및 세정성능을 측정하고 CFC 대체 세정제로의 적합성여부를 평가하고자 하였다. 그리고 오존파괴 지수가 있는 CFC-113, 1,1,1-TCE 그리고 아직도 현장에서 많이 사용되고 있는 유해성 있는 MC, 인화점이 낮은 IPA를 HFE계 세정제를 비교 실험하였다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 세정제인 TFES, HFE-476mec (CF₃CHFCF₂OCH₂CF₃)과 HFE-449mecf (CF₃CHFCF₂OCH₂CH₃)는 한국과학기술연구원에서 자체적으로 합성한 제품[8]을 사용하였으며, HMDS는 ACROS사(USA)로부터 구입하여 사용하였다. HFE-7100 (methyl nonafluorobutyl ether)과 HFE-7200 (ethyl nonafluorobutyl ether)은 3M^T제품을 사용하였으

며, AE-3000 (HFE-349pcf)와 AE-3000과 ethanol을 배합한 A E-3100E는 ASAHI GLASS 제품을 사용하였다. 기존에 사용되고 있는 염소계 세정제와 알코올계 세정제는 CFC-113, 1,1,1-TCE, MC, IPA, TFEA는 시중에서 구입하여 사용하였다. 여기서 IPA는 시약급을 사용하였으며 본 연구에서 세정제는 정제 없이 사용하였다.

세정대상 오염물로는 금속, 전기, 전자 분야에서 많이 발생하는 flux (abietic acid, Aldrich), water-insoluble cutting oil (bath oil 70%, lard oil 15%, chlorinated paraffin 15%; KOTON 226G, 한국하우튼), fluoric oil (polyfluoropolyether) 과 silicone oil (다우코닝 실리콘 200F, 세한실리콘), rolling bearing grease (KBR, 한국셀), silicone grease (polyalkyl siloxane 80%, silica 20%; EUREKA SL, 한국하우튼), fluoric grease (perfluoropolyether 90%, polytetrafluoroethylene 10%; EUREKA FS, 한국하우튼), 구름 베어링 그리스(rolling bearing grease) 35%와 비수용성 절삭유(water-insoluble cutting oil) 65%를 섞은 후 교반하여 만든 혼합 오일(mixed oil) 등을 대상으로 하였다.

오염물 도포에는 오염물과 세정제에 의한 부식성이 거의 없는 스테인레스 평판(SUS 304 plate, 25 × 75 × 2 mm³)을 재질호환성 평가⁹⁾ 후 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 세정제의 물성 측정

본 연구에서는 세정제의 세정성능 평가에 앞서 세정제의 pH, 비등점(boiling point), 밀도(density), 점도(viscosity), 표면장력(surface tension)을 측정하고, 측정값을 이용하여 세정제의 세정성능을 예측할 수 있는 지수인 습윤지수(wetting index)를 구하였다. 습윤지수는 밀도, 점도, 표면장력의 관계식으로 습윤지수가 큰 값을 갖는 세정제일수록 오염물질에 용이하게 침투하고, 오염물질을 쉽게 세정제 속으로 탈착시켜 세정효율을 증가시키는 것으로 알려져 있다^[10-12]. 습윤지수(wetting index)는 아래 식(1)과 같이 무차원 값으로 계산된다.

$$Wetting\ index = \frac{density}{viscosity \times surface\ tension} \times 1000 \quad (1)$$

밀도는 density/specific gravity meter (DA-110M, KEM Kyoto Electronics, Japan)를 이용하여 25±1℃에서 3회 측정하여 평균값으로 구하였으며, 점도는 Brookfield viscometer (LV DV II +CP, USA)와 Ostwald viscometer, 표면장력은 surface tensiometer (Surface Tensiomat 21, Fisher Scientific, USA)를 이용하여 25±1℃에서 측정하였다. 그리고 pH는 pH meter (Istec 125PD, Korea)로 IPA (isopropyl alcohol)과 같이 물과 잘 섞이는 세정제는 직접 측정하였고, 물과 잘 섞이지 않는 세정제는 pH meter의 막(membrane)을 용해시킬 우려가 있기 때문에 분별할때기에 세정제 30 g과 증류수 30 g을 넣고 30 초가 교반 후 5분간 안정시켰을 때 상분리된 증류수 층의 pH를 측정^[8]하였으며, 비등점은 각 세정제가 비수계세정제라는

점을 착안하여 비커에 넣고 끓기 시작하는 지점의 온도를 직접 측정하였다.

그리고 세정제의 인화점 측정은 ASTM D 6450 표준시험법에 따라 휘발성이 있는 닫힌계(close cup system)에서 용체를 측정하는 인화점 측정기(MINIFLASH FLPH Tester, Grabner, Austria)를 사용하여 측정하였다. 측정방법은 표준시험법에 따라 시료부(sample cup)에 4 ml의 시료를 담아 운반틀(carrier)에 끼워 벽에 밀착시킨 후 규정된 온도로 상승시키며 불꽃을 점화시켜 증기의 인화점을 측정하였다. 이것을 3회 측정하여 평균값을 선택하였다. 또한, 증기압 측정은 ASTM D 323의 표준시험법에 따라 Automatic vapor pressure tester (TANAKA Scientific Limited, AVP-30D, Japan)를 사용하여 측정하였다. 이 측정법은 시료와 시료실을 각각 0~5℃로 냉각하여 시료실에 시료를 가득 채운 후 시료실과 기압실을 결합 밀봉 후 37.8℃의 항온조에 넣어 자동 교반하여 3회 반복 측정하였다. 증기압은 비점과 함께 세정제의 증발성 및 휘발성을 예측하는데 활용되며 비점이 낮고 증기압이 높은 세정제는 높은 휘발성을 가진다. 휘발성이 높은 세정제는 건조성이 높아 제품 생산성을 향상시키는데 도움이 되지만 저장이나 사용 시 증발에 의한 손실이 크다는 단점이 있다.

또한 세정제의 용해력을 판단하기 위하여 KS M2053에 의거하여 아닐린점(aniline point)을 측정하였다. KS M2053의 시험관법에서는 아닐린 10 ml와 측정 시료 10 ml를 정확하게 칭량하여 교반봉과 온도계가 부착된 내관에 채우고, 이를 외관에 끼운 후, 두 상이 완전히 혼합될 때까지 외관을 서서히 가열하여 두 상이 완전히 혼합되면 이를 다시 서서히 냉각하여 혼합액 전체가 급격히 백탁하게 변하는 온도를 측정하였다. 결과는 연속 3회 측정값의 오차 범위가 0.1℃ 이내일 경우 그 값을 평균하고, 0.1℃까지 반올림하여 시료의 아닐린 점으로 결정하였다^[13]. 아닐린점은 아닐린과 용체가 완전히 용해할 수 있는 최저온도로 방향족계 탄화수소값이 크고, 파라핀계 탄화수소 값은 작으며, 나프텐계 탄화수소는 중간값을 가진다. 따라서 탄화수소계 용제 중에 방향족 화합물의 함유율을 구하는데 사용되나 방향족 화합물의 유기물질에 대한 용해력이 일반적으로 파라핀계 화합물보다 높아 유기 용제의 용해력 세기를 판별하는데 사용되기도 한다.

그리고 세정제의 용해력을 판단하는 용제와 고분자와 같은 오염물질 간의 상대적인 상호 결합력(interaction)등에 의해 세정성에 영향을 미치는 인자로 용해도 매개변수가 있다. 용해도 매개변수는 분자간의 응집에너지 밀도(cohesion energy density)의 함수로 분자의 분산력(dispersion force), 수소결합력(hydrogen bonding force), 극성력(polar force)에 의하여 계산할 수 있다^[14-16].

본 연구에서 용해도 매개변수는 추정은 Jung et al^[16]이 수행한 방법에 따라 계산하였다. 원래 용해도 매개변수는 용제의 고분자 물질 용해도 평가를 위하여 Hildebrand가 제안한 인자로 용제와 고분자 물질의 용해도 매개변수 값이 유사하면 고분자 물질이 용제에 잘 용해되거나 팽윤(swelling)된다. 그래서 세정제와 오염물질의 용해도 매개변수를 계산할 수 있으

Table 1. Experimental conditions for measuring the cleaning ability of cleaning agents

Cleaning agents	CFC-113, 1,1,1-TCE, MC, IPA, TFEA, TFES, HMDS, HFE-7100, HFE-7200, HFE-476mec, HFE-449mecf, AE-3000, AE-3100E	
Contaminants	Flux, Cutting oil, Silicon oil, Polyfluoropolyether lubricating oil, Rolling bearing grease, Silicon grease, Fluoric grease Mixed oil (Cutting oil 65%, Rolling bearing grease 35%)	
Substrates (size)	SUS 304 (25x75x2 mm ³)	
Cleaning methods	Cleaning stage	Immersion cleaning (10~60 min, 25 °C)
	Rinsing stage	Immersion rinsing (1 min, 25 °C)
	Drying stage	Hot air drying (10 min, 60 °C)
Analytical methods	Gravimetric test	

면 세정제의 오염물질에 대한 용해력을 평가할 수 있다. 그러나 많은 경우 오염물질에 대한 정확한 용해도 매개변수를 구할 수 없어 이의 용해력 평가에 제한이 된다.

2.2.2 세정제의 세정성능 평가

세정성능은 TFEA, TFES, HMDS, HFEs, 염소계 세정제, 알코올계 세정제에 대하여 중량법으로 평가하였다. 중량법은 세정 전의 오염물의 질량과 세정 후 시편에 잔류하는 오염물의 질량을 무게로 측정하여 세정시간에 따른 오염물질의 제거 정도를 비교하여 세정성능을 평가하는 방법이다[11]. 세정은 세정, 헹굼, 건조의 3단계로 이루어졌으며, 오염물질을 균일하게 도포한 시편을 세정제에 교반없이 일정시간 동안 담가 단순 침적 세정하고, 세정한 시편을 초순수에 침적 헹굼 후, 60°C의 강제대류오븐(forced convection oven)에서 잔류 세정제와 헹굼수를 건조시킨 후의 시편의 무게를 측정하여 초기무게와 비교하는 순서로 진행하였다. 오염물로는 플릭스, 오일(불소계, 실리콘계), 그리스(구름 베어링용, 실리콘계, 불소계), 비수용성 절삭유, 혼합 오일을 선정하여 세정 실험을 수행하였다.

시편에 오염물 도포방법은 다음과 같다. 오염물 플릭스(flux)는 주성분인 아비에틱 산(abietic acid, Aldrich, 85%)을 IPA (Aldrich, 98%) 시약급 용액에 용해시켜 SUS재질로 만든 25 x 75 x 2 mm³ 크기의 시편 위에 마이크로 피펫으로 흐르지 않도록 도포하여 1시간동안 상온 건조 후 60°C에서 12시간 구워 실험에 임하였다. 오염물이 그리스의 경우 이를 일정량만큼 균일하게 도포하고 상온에서 12시간 동안 정착시켜 실험에 임하였다. 불소계 및 실리콘계 오일과 비수용성 절삭유 오염물은 시편을 오염물질에 침적하여 도포한 후 상온에서 6시간 동안 건조하여 사용하였다. 혼합 오일(Mixed oil)은 오일류과 같이 시편을 혼합 오일 용액에 침적하여 도포한 후 상온에서 1시간 동안 건조하여 사용하였다.

세정시간은 오염물의 종류에 따라 달리하였으며 플릭스와 그리스의 경우 60분, 불소계 오일과 비수용성 절삭유는 10분,

실리콘 오일은 20분, 혼합오염물은 30분까지 세정하였다. 단, 헹굼과 건조는 동일한 조건에서 실시하였다. 오염물질에 따른 세정성능 평가조건을 Table 1에 요약하여 나타내었다. 본 연구에서는 오염물질의 정량적인 평가를 위하여 중량법(gravimetric test)을 사용하였다. 중량법에 의한 세정성능 평가방법은 세정 후 피세정물 시편에 잔류한 오염물의 무게를 1.0×10^{-4} g까지 측정하여 초기 시편에 오염된 양과 비교하여 세정성능을 평가하는 방법으로 세정효율을 계산하였으며[16], 세정효율 측정 오차는 95% 신뢰수준으로 $\pm 4\%$ 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 세정제의 물성 평가 결과

Table 2에 TFEA와 HFEs 및 염소계, 알코올계 세정제의 물성을 나타내었다. pH 측정을 통하여 대부분의 세정제가 4.3~7.2로 약산성 또는 중성 세정제임을 알 수 있었다. 세정제의 비점 측정결과 HMDS를 제외한 대부분의 실험 대상 세정제의 비점이 물보다 낮고 증기압이 높아 쉽게 상압에서 휘발이 잘 되어 건조가 용이하지만 휘발된 세정제의 관리가 필요할 것으로 판단되었다.

세정제의 밀도 측정 결과에서는 HFE계의 세정제는 1.31~1.51 g/cm³의 높은 밀도 값을 가지므로 복잡한 구조의 피세정물 내부로의 침투성이 양호할 것으로 예상되며, 금속입자를 제외한 대부분의 오염물질은 밀도가 1보다 작기 때문에 세정 후 폐세정액을 용이하게 재활용할 수 있을 것으로 기대된다[13].

점도측정결과에서는 HFE계 세정제들의 점도가 0.61~1.0 cP로 규제대상물질인 CFC-113과 1,1,1-TCE의 점도가 0.65~0.86 cP로 비슷하거나 비교적 높은 점도를 나타냈다. 일반적으로 용액의 점도가 낮으면 침투력이 높고, 교반 시에 에너지 소비가 작은 장점이 있다[12]. 표면장력 측정결과에서도 HFEs의 표면장력이 13.6~16.1 dyne/cm²로 타세정제보다 매우 작은

Table 2. Physical properties of cleaning agents

Physical properties Cleaning agent	pH	Boiling point (°C)	Density (g/cm ³)	Viscosity at 25°C (cP)	Surface tension (dyne/cm)	Flash point (°C)	Vapor pressure 37.8°C (kPa)	Wetting index	Aniline point (°C)	Solubility parameter (MPa ^{1/2})
CFC-113	5.01	48	1.5136	0.65	20.7	none	123.7	112	<-20	19.4
1,1,1-TCE	5.78	87	1.3105	0.86	28.7	none	29.9	53	<-20	22.0
MC	6.13	40	1.2933	0.17	31.8	none	82.4	239	<-20	20.7
IPA	6.66	80	0.7832	2.71	23.6	18.9	20.9	12	<-20	23.7
TFEA	6.11	74	1.3621	0.20	23.0	34.0	9.3	296	-16.7	23.0
TFES	7.16	55	0.7624	0.10	19.4	<10	33.7	393	-3	15.0
HMDS	5.81	126	0.7622	0.52	18.6	11	14.3	79	93	14.6
HFE-7100	6.00	61	1.5097	0.61	13.6	none	54.2	182	<-20	15.3
HFE-7200	5.71	76	1.4115	0.61	13.6	none	38.0	170	<-20	15.4
HFE-476mec	5.29	71	1.3105	0.98	14.3	none	31.8	94	<-20	15.6
HFE-449mec-f	5.32	69	1.5354	1.05	14.0	none	31.5	104	<-20	15.2
AE-3000	4.93	56	1.4940	0.65	16.4	none	31.8	140	<-20	15.3
AE-3100E	4.32	54	1.4058	0.60	16.1	none	28.0	146	<-20	-

표면장력을 가져, 미세공간에 대한 침투성이 커지기 때문에 침투력에 의해 결정되는 입자의 세정성능이 우수할 것으로 기대되었다[17]. 또한 이들 불소계세정제들은 인화점이 없어 안전하지만 증기압이 높아 증발손실이 우려된다.

이와 같이 측정된 물성을 이용하여 습윤지수를 구한 결과, HFE-476mec를 제외한 나머지 HFE계 세정제들은 낮은 점도, 작은 표면장력과 큰 밀도를 가짐으로써 100 이상의 비교적 높은 습윤지수를 가져 입자와 같이 침투력에 의해 결정되는 세정성은 우수할 것으로 평가되었다.

세정제의 세정성능을 추정할 수 있는 또 하나의 인자가 되는 아닐린 점 측정결과 HFE계통의 세정제는 규제대상 세정제와 같이 낮은 아닐린 점을 나타내어 이들 규제대상의 물질들과 유사한 용해력을 가질 수 있을 것으로 판단되었다. 아닐린 점은 같은 부피의 아닐린과 측정 시료가 균일한 용액으로 존재하는 최저의 온도를 말하므로 아닐린 점의 온도가 낮을수록 일반적으로 용해도가 크다.

세정제에 대한 용해도 매개변수 계산식을 사용하여 추정된 결과에서는 HFE계 세정제는 15.2~15.6 MPa^{1/2}로 HMDS를 제외한 다른 세정제의 용해도 매개변수인 19.4~23.7 MPa^{1/2}보다 낮은 용해도 매개변수로 추정되었다. 용해도 매개변수는 오염물의 용해도 매개변수와 유사한 세정제의 경우 오염물과의 용해력이 증가하여 높은 세정성능을 기대할 수 있다[16].

3.2. 세정제의 세정성능 평가 결과

3.2.1. 플렉스 및 구름 베어링용 그리스의 세정

Figure 1에 여러 비수계 단일 세정제의 플렉스에 대한 세정 효율을 나타내었다. Ethanol이 첨가된 AE-3100E가 HFE계 세정제 중에서 60분 세정 후 75.4%로 가장 높은 세정효율을 보였고, 다음으로 HFE-7200이 52.7%의 효율을 보였지만 대부분의 HFE계통의 세정효율이 매우 저조하였다. 이에 비하여 플렉스의 주성분인 abietic acid의 용해도 매개변수(21.3 MPa^{1/2})와 유사한 값을 가진 1,1,1-TCE, MC, IPA, TFEA는 15분 이내에 100%의 우수한 세정효율을 보였다. 이 밖의 CFC-113, HMDS, TFES는 abietic acid의 용해도 매개변수와 많은 차이를 보여 플렉스에 대한 용해력이 약하기 때문에 세정효율이 저조한 것으로 판단된다.

Figure 2에는 구름 베어링용 그리스의 세정효율을 나타내었

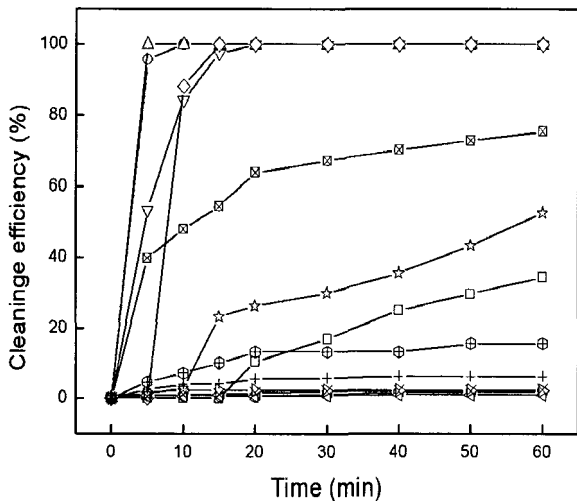


Figure 1. Cleaning efficiency of various single cleaning agents for flux.

(□:CFC-113, ○:1,1,1-TCE, △:MC, ▽:IPA, ◇:TFEA, ⊙:TFES, ◁:HMDS, ▷:HFE-7100, ☆:HFE-7200, ⊕:HFE-476mecf, +:HFE-449mec-f, X:AE-3000, ⊗:AE-3100E)

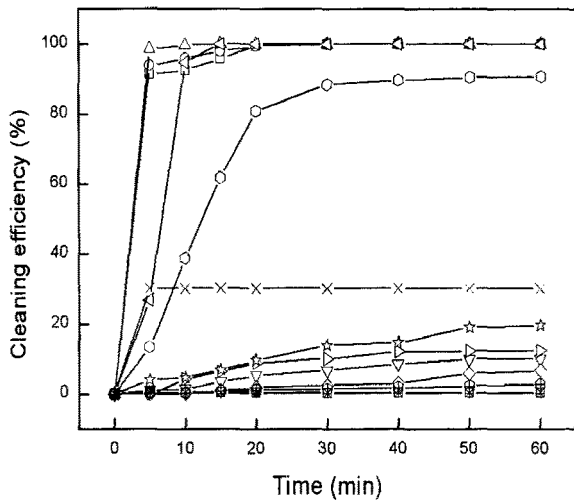


Figure 2. Cleaning efficiency of various single cleaning agents for rolling bearing grease.

(□:CFC-113, ○:1,1,1-TCE, △:MC, ▽:IPA, ◇:TFEA, ⊙:TFES, ◁:HMDS, ▷:HFE-7100, ☆:HFE-7200, ⊕:HFE-476mcf, +:HFE-449mec-f, X:AE-3000, ⊠:AE-3100E)

다. 구름 베어링용 그리스의 제거에는 CFC-113, 1,1,1-TCE, MC, HMDS가 30분 이내에 100% 그리고 TFES는 90%의 세정효율을 보인 반면, 습윤지수가 비교적 높고 표면장력이 낮은 HFE계 세정제가 침투력에 의한 세정성능이 우수할 것이라는 예상과는 달리 저조한 세정력을 보여주었다. 이것은 CFC-113, 1,1,1-TCE와 MC는 염소계 세정제이며 HMDS와 TFES는 실리콘계 세정제로 구름 베어링 그리스의 성분이 염소계 및 실리콘계로 구성되어 있는 것으로 추정되는데 세정제와 오염물질이 같은 계열의 성분으로 이루어져 있기 때문에 서로 용해가 잘 되어 세정이 우수한 것으로 평가된다.

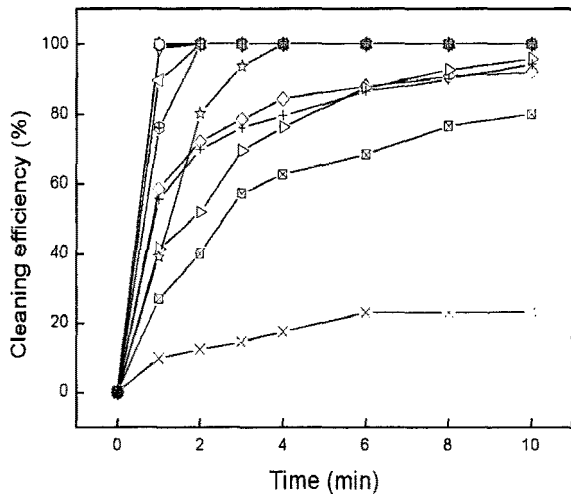


Figure 3. Cleaning efficiency of various single cleaning agents for water-insoluble cutting oil.

(□:CFC-113, ○:1,1,1-TCE, △:MC, ▽:IPA, ◇:TFEA, ⊙:TFES, ◁:HMDS, ▷:HFE-7100, ☆:HFE-7200, ⊕:HFE-476mcf, +:HFE-449mec-f, X:AE-3000, ⊠:AE-3100E)

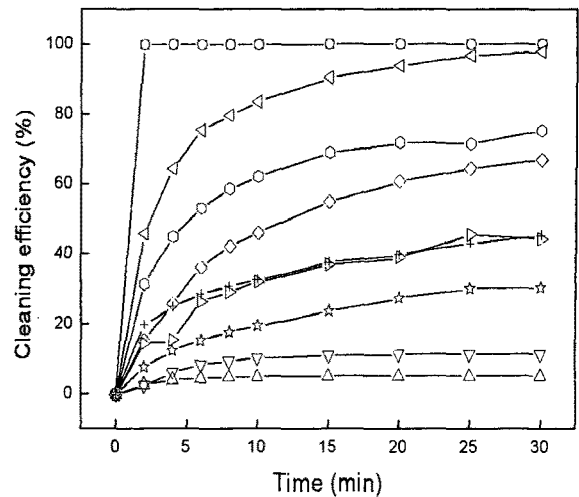


Figure 4. Cleaning efficiency of various single cleaning agents for mixed oil.

(□:1,1,1-TCE, ○:MC, △:IPA, ▽:TFEA, ◇:HFE-7100, ⊙:HFE-7200, ◁:HFE-476mec, ▷:HFE-449mec-f, ☆:AE-3000, +:AE-3100E)

3.2.2. 비수용성 절삭유의 세정

Figure 3에는 비수용성 절삭유에 대한 여러 단일 세정제들의 세정효율을 나타내었다. HFE계 세정제는 HFE-476mec는 2분 이내에 HFE-7200은 4분 이내에 100%의 매우 우수한 세정효율을 보여주었고 HFE-7100과 HFE-449mec-f도 90% 이상의 비교적 좋은 효율을 보여주었다. AE-3000은 ethanol이 첨가된 AE-3100E보다 저조한 세정효율을 보였다. 이는 일반적으로 비수용성 절삭유는 ethanol에 용해가 매우 잘 됨으로 비록 5%로 적은 양이 지만 AE-3000에 첨가된 ethanol이 비수용성 절삭유 세정에 기여하는 것으로 판단된다. 이렇게 같은 HFE계 세정제라도 세정효율이 차이가 나는 것은 각각의 세정제가 구조식이 다르고 제조공법에 따른 순도의 차이가 있기 때문인 것으로 판단된다. HFE계 세정제 이외의 대부분의 다른 세정제도 비수용성 절삭유에 대한 세정효율이 우수하였다.

3.2.3. 혼합 오일의 세정

Figure 4에 혼합 오일에 대한 여러 가지 단일 세정제들의 세정효율을 나타내었다. HFE계 세정제의 경우 개발 세정제인 HFE-476mec가 매우 우수한 세정효율을 보여준 반면 HFE-449mec-f는 세정효율이 44.3%로 저조한 세정효율을 보였다. 시판 중인 세정제인 3M사의 HFE-7100과 HFE-7200도 비교적 우수한 세정효율을 보였지만 Asahi사의 AE-3000, AE-3100E는 저조한 세정효율을 보였다. 혼합오염물에 대한 HFE계 세정제의 세정성능은 비수용성 절삭유와 마찬가지로 HFE계 세정제의 분자구조와 순도에 따라 달라짐을 알 수 있다. 그리고 염소계 세정제인 CFC-113, 1,1,1-TCE와 MC가 구름 베어링용 그리스와 마찬가지로 혼합 오일에 대해 2분 이내 100% 세정효율을 보여주어 혼합 오일은 염소계 세정제와 친화력이 있음을 나타내었다. 또한 MC, TFEA는 저조한 세정효율을 보인 반면 CFC-113, MC는 높은 세정효율을 보였다. 결과적으로 HFE

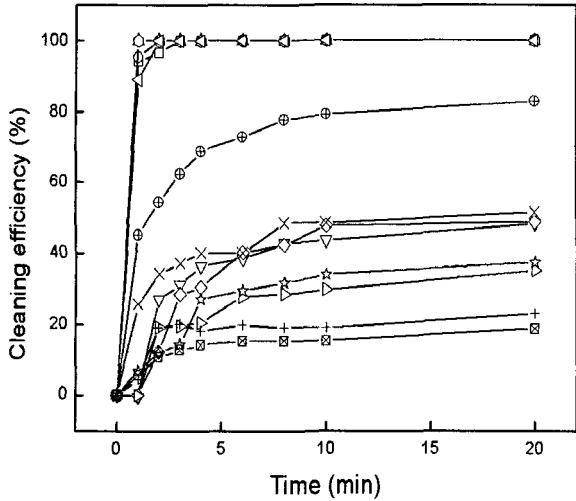


Figure 5. Cleaning efficiency of various single cleaning agents for silicone oil.

(□:CFC-113, ○:1,1,1-TCE, △:MC, ▽:IPA, ◇:TFEA, ⊕:TFES, <:HMDS, ▷:HFE-7100, ☆:HFE-7200, ⊕:HFE-476mcf, +:HFE-449mec-f, X:AE-3000, ⊠:AE-3100E)

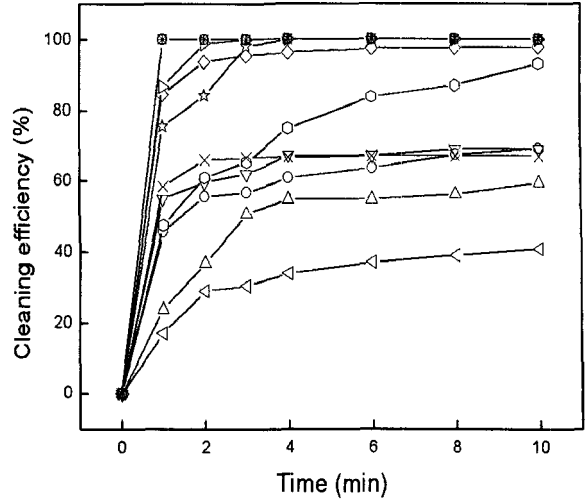


Figure 7. Cleaning efficiency of various single cleaning agents for polyfluoropolyether lubricating oil.

(□:CFC-113, ○:1,1,1-TCE, △:MC, ▽:IPA, ◇:TFEA, ⊕:TFES, <:HMDS, ▷:HFE-7100, ☆:HFE-7200, ⊕:HFE-476mcf, +:HFE-449mec-f, X:AE-3000, ⊠:AE-3100E)

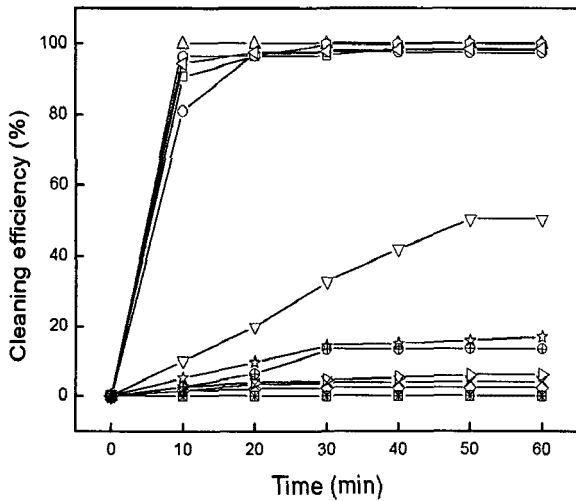


Figure 6. Cleaning efficiency of various single cleaning agents for silicone grease.

(□:CFC-113, ○:1,1,1-TCE, △:MC, ▽:IPA, ◇:TFEA, ⊕:TFES, <:HMDS, ▷:HFE-7100, ☆:HFE-7200, ⊕:HFE-476mcf, +:HFE-449mec-f, X:AE-3000, ⊠:AE-3100E)

계 세정제는 혼합 오일의 비수용성 절삭유에 대한 침투력 및 용해력이 비교적 높은 반면에 구름 베어링용 그리스에는 침투력 및 용해력이 낮을 것으로 판단되었다.

3.2.4. Silicone oil 및 silicone grease의 세정

Figure 5, 6에 실리콘 오일과 실리콘 그리스에 대한 세정제들의 세정성능평가 결과를 나타내었다. Figure에서 보는 바와 같이 HFE계 세정제 중에서 HFE-476mec와 AE-3100E가 실리콘 오일에 대해서 세정력이 조금 있었지만 전반적으로 HFE계 세정제는 실리콘 오일과 실리콘 그리스에 대한 세정력이 없었다. 이에 비하여 염소계 세정제인 CFC-113, 1,1,1-TCE와

MC, 실리콘계 세정제인 TFES, HMDS는 실리콘 오일과 실리콘 그리스에 대해서 우수한 세정력을 보여주었다. 따라서 실리콘 오일과 실리콘 그리스는 실리콘계 세정제와 염소계 세정제들과 친화력이 높아서 세정이 잘되는 것으로 평가된다.

3.2.5. 불소계 윤활유 및 불소계 그리스

Figure 7, 8에 불소계 윤활유 및 불소계 그리스에 대한 여러 가지 세정제들의 세정효율을 나타내었다. Figure 7에서 보는 바와 같이 AE-3000을 제외한 거의 모든 불소계 세정제가 불소계 윤활유에 대한 우수한 세정성을 보여주고 있다. 이에 비하여 앞에서 거의 모든 오염물에 우수한 세정성을 보여주었

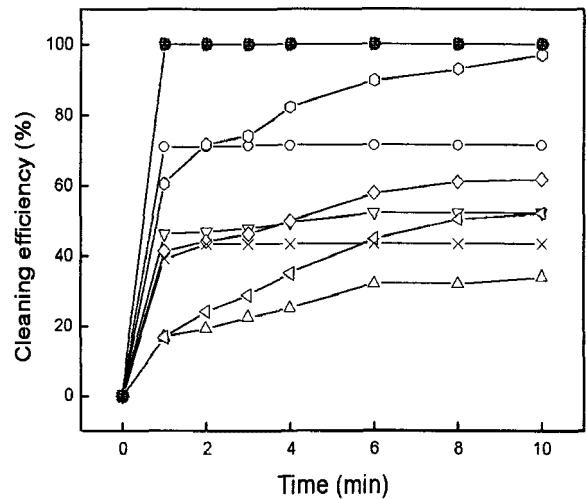


Figure 8. Cleaning efficiency of various single cleaning agents for fluorine grease.

(□:CFC-113, ○:1,1,1-TCE, △:MC, ▽:IPA, ◇:TFEA, ⊕:TFES, <:HMDS, ▷:HFE-7100, ☆:HFE-7200, ⊕:HFE-476mcf, +:HFE-449mec-f, X:AE-3000, ⊠:AE-3100E)

던 염소계 세정제인 1,1,1-TCE와 MC는 비교적 저조한 세정 효율을 보여주고 있다. 이것은 오염물인 불소계 윤활유가 불소계 세정제와의 친화력이 있어 세정이 잘 되는 것으로 판단된다. 여기서 CFC-113이 불소계 오염물 세정에서 우수한 것은 CFC-113이 CCl_2FCF_2Cl 과 같은 구조식을 가져 염소와 불소를 함유하고 있기 때문에 염소계뿐만 아니라 불소계 세정제로도 간주할 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 8에서 보는 바와 같이 오염물 불소계 그리스에 대한 세정은 불소계 윤활유 세정과 다르게 전반적으로 세정효율이 저조하였다. 이는 불소계 그리스가 불소계 윤활유보다 점성이 높고 물성이 고체에 근접하여 세정이 어렵기 때문인 것으로 판단된다. 불소계 그리스 세정에서도 불소계 윤활유보다 세정효율은 떨어지지만 불소계 세정제인 HFE-7100, HFE-7200, HFE-449mec-f가 우수한 세정 효율을 보여주었고 그밖의 불소계 세정제인 CFC-113, HFE-476mec도 어느 정도의 세정을 보여주었다. 이에 비하여 염소계 세정제인 1,1,1-TCE, MC와 실록산계 세정제인 TFES, HMDS 그리고 IPA는 전혀 불소계 그리스 세정이 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다.

불소계, 염소계, 실리콘계, 알콜계 등 비수계세정제를 사용하여 다양한 오염물질에 대한 세정성능 평가 결과, 염소계 세정제는 오일과 그리스 등 대부분의 오염물질에 대하여 단시간 내에 높은 세정효율을 보이며, 우수한 세정력을 확인시켜주었다. 알콜계 세정제는 염소계 세정제보다는 다소 떨어지지만 그리스를 제외한 오일류의 오염물질에 대하여 비교적 우수한 세정효율을 보였다. 그리고 실리콘계 세정제인 TFES와 HMDS는 실리콘계 오염물의 세정에서 타 세정제 못지않은 높은 세정효율을 보였다. 그리고 불소계 세정제인 HFEs의 불소화합물은 불소계 오염물의 세정에서 타세정제보다 높은 세정효율을 나타내어 불소계 화합물인 HFEs는 같은 종류인 불소계 오염물을 제거하는데 효과적임을 알 수 있었다. 불소계 그리스 세정에서 불소계 오일 세정과 다르게 세정효율이 다소 저조한 것은 그리스 오염물이 오일 오염물보다 점성이 높고 물성이 고체에 가까워 세정이 어렵기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 오존 파괴 물질인 CFC-113, 1,1,1-TCE 유해성 할로젠 세정제인 MC 등과 같은 유해물질의 대체 세정제로 유망한 환경친화적이고 안전성이 우수한 HFE계 세정제에 대한 물성 및 세정성 평가를 진행하였다.

대체세정제로 주목받는 HFEs 세정제의 물성측정 결과, 오존층파괴 물질인 CFC-113, 1,1,1-TCE와 유해물질인 MC와 비교하여 표면장력이 매우 낮고, 비교적 낮은 점도와 큰 밀도로 습윤지수가 커서 오염물질에 대한 침투력에 의하여 세정력이 지배될 것으로 추정되었다. 또한 아닐린 점도가 낮아 용해력이 클 것으로 예상되었으며, 불연성으로 안전하고 비점이 낮고 증기압이 커서 증기 탈지 공정에 적합한 것으로 판단되었다.

실질적으로 여러 오염물에 세정성능 평가를 한 결과 유사한 구조를 가진 물질은 서로 잘 녹는다(like dissolves like)는 원리

에 따라 HFE계 세정제의 불소계 오염물에 대한 세정력은 우수한 반면 flux, rolling bearing grease, silicone oil, silicone grease의 세정효율은 저조하였으며, 실리콘계 세정제인 TFES와 HMDS는 실리콘계 오염물에 대한 세정력이 우수한 것으로 보여주었다.

Flux의 세정결과 세정제중 모든 HFE계 세정제의 용해도 매개변수($15.2 \sim 15.6 \text{ MPa}^{1/2}$)와 flux의 주성분인 abietic acid의 용해도 매개변수($21.3 \text{ MPa}^{1/2}$)와 가장 많은 차이를 보여 플럭스에 대한 용해력이 약하기 때문에 세정효율이 저조한 것으로 판단된다. 그리고 silicone oil 세정 결과 HFE-476mec는 비교적 높은 세정효율을 보였지만 나머지 HFE계 세정제들은 저조한 세정효율을 보였다. 이것은 각 세정제의 제조 공법이 다르고 구조식이 다르며 순도의 차이로 인하여 오염물질 종류에 따른 세정성능의 차이가 있기 때문이며, 특정 오염물질 세정에 적합한 HFE계 세정제의 제조 가능성을 보여주었다.

감 사

본 연구는 CFC 대체 실용화 기술개발 사업의 수행결과물의 일부이며 수원대학교 환경청정기술센터(RRC) 일부 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Bae, J. H., "Alternative Cleaning Agents and Alternative Cleaning Technologies for Replacing CFC," *Prospectives of Industrial Chemistry*, 8(2), 25-40 (2005).
2. Jung, Y. W., "Evaluation of Cleaning Ability of Formulated CFC-Alternative Hydrocarbon-based Cleaning Agents and Their Application to Industrial Fields," Master's Thesis, University of Suwon (2007).
3. Bae, J. H., "Environmental-friendly Wet Cleaning Technology and Cleaning Mechanism," Seminar on CFC-alternative Technology, *Korea Speciality Chemical Industry Association*, (2006).
4. <http://multimedia.mmm.com/mws/mediawebserver.dyn?-6666660Zjcf6lVs6EVs6661oMCOrrrQ->
5. <http://www.nedo.go.jp/english/publications/brochures/fy2003/index.htm>.
6. http://www.denix.osd.mil/portal/page/portal/denix/publications/source/Navy/Currents/2006/Spring/Spr06_HFE-71DE_Gauge_Cleaning.pdf
7. Toxic Release Inventory Alternative Development (TRIAD) for Reliability and Maintainability of Warner Robins Air Logistics Center Weapons Systems, Process and Alternative Evaluation Report, BLDG 169 Vapor Degreasing, WR-ALC/EMP (Jan. 2000).
8. Song, A. R., "A Study on Applicability of Hydrofluoroethers as CFC-Alternative Cleaning Agents," Master's Thesis,

- University of Suwon, Korea (2007).
9. Shin, M. C., Lee, H. Y., and Bae, J. H., "A Study on Cleanliness Evaluation of Aqueous/Semi-Aqueous Cleaning Agents," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(8), 825-834 (2000).
 10. Park, J. H., Cha, A. J., Kim, H. G., and Bae, J. H., "A Study on Field Application of 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA) as an Alternative Cleaning Agent," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**(7), 773-778 (2004).
 11. Bae, J. H., and Shin, M. C., "A Study on Cleanliness Evaluation Methods of Industrial Cleaning Agents and Their Field Applications," *Clean Tech.*, **5**(2), 1-12 (1999).
 12. Kanegberg, B., and Sipikowski, J. M., Surface Cleaning Module, The Massachusetts Toxics Use Reduction Institute, University of Massachusetts at Lowell (1997).
 13. Cha, A. J., Park, J. N., Kim, H. G., and Bae, J. H., "Physical Properties and Cleaning Ability of New Cleaning Agents Based on 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA)," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(4), 533-541 (2005).
 14. Kang J. H., Chung S. T., and Row K. H., "Estimation of Solubility of the Useful Components in Some Natural Products," *Hwahak Konghak*, **39**(4), 390-396 (2001).
 15. Row K. H., and Lee Y. Y., "Prediction of Solubility of Abietic Acid in Cleaning Solvent," *Hwahak Konghak*, **31**(6), 623-627 (1993).
 16. Jung, Y. W., Lee, H. Y., and Bae, J. H., "Influencing Factors on Cleaning Ability in the Formulated Hydrocarbon-based Cleaning Agent," *Clean Tech.*, **13**(2), 143-150 (2007).
 17. Cha, A. J., Park, J. N., Kim, H. S., and Bae, J. H., "Evaluation of Cleaning Ability and Environmental Evaluation of Commercial Aqueous/Semi-aqueous Cleaning Agents," *Clean Tech.*, **6**(2), 73-87 (2004).
 18. Park, S. W., Cha, A. J., Kim, H. T., Kim, H. S., and Bae, J. H., "Effect of Surfactant Types in Aqueous Cleaning Agents on Their Physical Properties, Cleaning Ability and Oil-water Separation," *Clean Tech.*, **9**(1), 9-21 (2003).
 19. Allan F. M. Bartin, Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2nd ed., CRC, 1991, pp. 169-185.
 20. Brandrup J., Immergut E. H., and Grulke E. A., Polymer Handbook, 4th ed., Wiley Interscience, 1999, pp. 671-716.
 21. Hoftyzer P. J., and Van Krevelen D. W., Properties of Polymers, 2nd ed., Butterworth, London, 1976, p. 152.
 22. Kabin J. A., Saez A. E., Grant C. S., and Carbonell R. G., "Removal of Organic Films Rotating Disks Using Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants: Film Morphology and Cleaning Mechanisms," *J. Fluids Eng.*, **35**(12), 4494-4506 (1996).
 23. Lange K. R., Detergents and Cleaners, Hanser Publishers, 1994. pp. 43-47.
 24. Lee, J. W., "Use of the Solubility Parameter Concept in the Estimation of Polymer-Solvent Interactions," *Polymer*, **12**(1), 1-9 (1988).
 25. Park K. H., Lee T. W., Kim J. D., Lee C. H., and Lim J. S., "Solubility of Polycaprolactone and Various Solvents," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **8**(2), 3629 (2002).
 26. Park J. N., Kim, E. J., Jung, Y. W., Kim, H. G. and Bae J. H., "Physical Properties and Cleaning Ability of Fluoride-Type Cleaning Agents Alternative to Ozone Destruction Substances," *Clean Tech.*, **11**(3), 129-139 (2005).
 27. Row K. H., "Comparison of Cleaning Performance of 1,1,1-TCE and Methylene Chloride," *Chemical Industry and Technology*, **13**(3), 283-291 (1995).
 28. Salager J., "Microemulsion," Handbook of Detergents, 253-302 (1998).
 29. Shin M. C., "A Study on Field Application and Cleanliness Evaluation of Alternative Cleaning Agents," Master Thesis, University of Suwon (1999).
 30. Korean Standards Association, "Testing Methods for Aniline Point and Mixed Aniline Point of Petroleum Products," KS M 2053, Korean Standards Association (2004).
 31. Nynas Co., "Naphthenic Oils Advantageous in Grease Making," *Naphthenics Magazine*, **1**(1), 14-15 (2006).