

세정제에서 Abietic Acid의 용해도 예측

노경호 · 이윤용

한국과학기술연구원 CFC 대체기술센터
(1993년 3월 26일 접수, 1993년 6월 30일 채택)

Prediction of Solubility of Abietic Acid in Cleaning Solvent

Kyung Ho Row and Youn Yong Lee

CFC Alternatives Technology Center, Korea Institute of Science and Technology
(Received 26 March 1993; accepted 30 June 1993)

요 약

몬트리올의정서에 의하여 오존층 파괴물질로 규정된 전자산업의 필수불가결한 세정제인 CFC 113(1,1,2-trichloro 1,2,2-trifluoroethane)의 사용이 앞으로 규제가 됨에 따라서 대체세정제의 개발이 활발히 진행되고 있다. 세정제로서 갖추어야 할 가장 중요한 성질인 오염물질을 용해시키는 용해도를 Scatchard-Hildebrand relation에서의 용질의 활동도계수와 용해도 매개변수를 이용하여 이론적으로 구하였다. 전자산업에서 인쇄회로기판의 납땜전에 사용하는 로진계 flux의 주성분인 비극성 abietic acid를 오염물질로 정하고 세정제로서는 CFC 113을 비롯하여 water, acetonitrile, methanol, IPA, acetone, d-limonene, trichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane, chloroform, methylene chloride, carbon tetrachloride, perchloroethylene을 사용하였다. 각 세정제에서의 몰용해도와 abietic acid의 용융열 8831 cal/g-mol을 비선형 회귀방법으로 구하였다. 계산결과에 의하면 극성용매(water, acetonitrile, methanol)에 대한 몰용해도는 Scatchard-Hildebrand relation을 적용할 수 없으나 그밖의 비극성용매에 대한 몰용해도는 실험값과 비교한 결과 비교적 잘 일치하였다.

Abstract—According to the Montreal Protocol, CFC 113(1,1,2-trichloro 1,2,2-trifluoroethane), one of the ozone-depleting substances, will be prohibited to use as a cleaning solvent essentially in the electronic industry. Therefore, the development of the alternative cleaning solvents to CFC 113 is being accelerated. As one of the main characteristics of solvents, the solubility is theoretically calculated using the activity coefficient of solute from Scatchard-Hildebrand relation and the solubility parameters. Abietic acid is a major constituent of the rosin-based flux used for PCB soldering, and is designated as a contaminant. The cleaning solvents used in this work include water, acetonitrile, methanol, IPA, acetone, d-limonene, trichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane, chloroform, methylene chloride, carbon tetrachloride, perchloroethylene as well as CFC 113. By use of a non-linear regression technique, the mole fraction solubilities are calculated and the heat of fusion of abietic acid is found to be 8831 cal/g-mol. The results show that for the polar solvents(water, acetonitrile and methanol), the mole fraction solubility can not be calculated using the Scatchard-Hildebrand relation, but for the other nonpolar solvents, the agreements between the calculated and the experimental solubilities are relatively good.

1. 서 론

현재 전세계적으로 시급한 문제가 되고 있는 CFC에 의한 환경문제는 안전하다고 여겨졌던 CFC가 오존층을 파괴하기 때문에 지구의 환경을 보호하려는 취지에서 범세계적으로 감축 및 사용금지의 움직임이 되고 있다. 이에 1987년 몬트리올 의정서가 채택되어 1989년 1월 1일 발효되었고 이 의정서의 규제일정에 따르면 모든 CFC는 1996년 이후에는 전면 생산과 사용이 금지될 예정으로 있다[1, 2].

CFC중에서 전자산업에서 세정제로 사용되고 있는 CFC 113의 용도는 납땜공정 이후, 부품들에 남아있는 flux 잔사를 제거하는 목적으로 주로 사용되고 있다[3-5]. CFC 세정제는 독성이 적어 작업환경에 쉽게 사용할 수 있고 불연성으로 안정성이 높고 표면장력과 점도는 낮고 밀도가 커서 전자제품 및 정밀기기의 미세한 부분까지도 세척이 가능한 장점이 있어서 지금까지 압도적으로 많이 사용되어 오고 있다. 전자부품에서 flux를 제거해야 하는 이유로서는 부식성있는 flux 성분을 제거하고 conformal coating의 접착을 좋게 하고 육안검사를 용이하게 하고 검사를 자동화할 수 있으며 전류 누수를 최소화하고 제품의 외관을 보기 좋게 하여 전자제품의 정확도와 신뢰도를 높이기 때문이다[6, 7].

특정한 오염물질을 제거할 수 있는 세정제는 매우 많은 종류가 있을 수 있다. 세일 확실한 방법은 적절한 세정제를 선정하여 오염물질을 직접 용해시키는 방법이나 이 경우에는 많은 시간이 소요되고 선택하지 않은 세정제 또한 적지 않을 수 있다[8, 9]. 그러므로 오염물질인 용질과 세정용매의 용해능력을 수치적으로 표시하기 위해서 용해도 매개변수(solubility parameter)를 이용한 용해도와 Kauri-Butanol값(KB value)이 사용된다. 용해도 매개변수의 값은 용질의 내부압의 크기를 표시한 것으로서 용매 1 ml를 증발시키는데 필요한 에너지의 양이고 특정온도에서 증발잠열과 밀도로부터 계산한다. 두 물질의 상호 용해도를 추정하는 경우에는 두 물질의 이 값의 차이가 적을수록 서로 잘 용해됨을 의미한다. 한편 KB값은 lacquer, paint공업에서 회석제의 용해력을 표시하는데 사용하는 값으로서 25°C에서 표준 Kauri Gum Butanol 용액 20 g으로부터 Kauri Gum을 석출시키는데 필요한 회석제의 ml의 수로서 이 값이 높을수록 용해능력이 크다.

앞으로 규제가 될 CFC 113의 대체 세정제를 찾기 위해서 가능성이 있는 용매를 선정하여 오염물질에 대한 용해도를 비교하는 것은 매우 필요한 일이다. 전통적으로 flux의 성분으로는 로진계의 abietic acid가 주성분이다. KB값을 측정하는데 사용하는 Kauri Gum은

abietic acid보다 화학적으로 안정하고 용해되는 물질이 제한적이기 때문에 flux의 주성분인 abietic acid의 용해도를 나타내기에는 부적합하다[10]. 본 고에서는 오염물질로서 abietic acid를 정하고 이를 용해시킬 수 있는 세정제를 선정하고 용해도 매개변수를 이용하여 이론적인 방법으로 용해도를 계산하여 실험값과 비교하는 것이 목적이다.

2. 실험

2-1. 시약

Abietic acid는 Sigma Chemical Co.에서 구입하였다. 세정제의 종류는 13개이고 각기 구입한 회사는 water, acetonitrile, methanol, IPA, acetone은 J.T. Baker에서, d-limonene은 Sigma Chemical Co.에서, 염소계 용매인 CFC 113, trichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane, chloroform, methylene chloride, carbon tetrachloride, perchloroethylene은 Aldrich Chemical Co.에서 시약용으로 구입하여 더이상 정제하지 않고 사용하였다.

2-2. 방법

Model 510 HPLC Pump와 Model U6K Universal Liquid Chromatographic Injector를 가진 Waters회사의 HPLC를 사용하여 오염물질인 abietic acid를 분석하였고 검지는 254 nm에서 Series 441 Absorbance Detector를 사용하였다. Interface Engineering에서 만든 Chromate Software(Ver. 2.1)를 Dell Computer에 설치하여 초당 2 points의 peak data를 얻었다. 사용한 HPLC column은 10 μ m의 입자를 가진 μ -Bondapak C18로 column의 크기는 3.9 mm \times 300 mm이고 guard column을 설치하여 불순물이 column으로 직접 유입되지 못하도록 하였다. 또한 용질이 빨리 용출되도록 하기 위해서 column에 heater를 설치하여 60°C로 가열하였다. 이동상의 조성은 acetonitrile/water를 50 : 50(vol%)으로 하였고 유량은 2.0 ml/min로 하였다. 세정제 sample의 주입량은 1.0 μ l이다. Abietic acid에 대한 보정곡선을 구하여 정량분석을 하는데 이용하였다.

30 cm³의 세정제를 담은 100 ml 비이커에 과량의 abietic acid를 넣는다. Aluminum foil로 마개를 잘 봉한 다음 일주일 정도 25°C에서 방치한다. 녹지 않은 abietic acid가 있을 정도로 충분히 용해가 된 후에 주사기를 이용하여 용액만 일정량을 채취하였다. IPA/water(75/25 wt%) 용액으로 100배 희석하여 HPLC를 이용하여 분석하였다. Column은 수시로 methanol로써 세척을 하여 잔류한 불순물을 제거하였다. Sample은 3번씩 반복 분석을 한 결과를 평균하여 몰 용해도를 구하였다.

3. 용해도의 계산

세정용매 (1)과 abietic acid 용질 (2)의 이성분계에 대해서 고려한다. 액상용매에 고형용질의 활동도계수를 예측하는 방법으로 Scatchard-Hildebrand relation을 사용하면

$$\ln \gamma_2 = v_2^L (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1^2 / RT \quad (1)$$

v_2^L 는 용질의 몰부피, δ_1, δ_2 는 각각 용매와 용질의 용해도 매개변수이고 Φ_1 는 다음과 같이 정의된다[11].

$$\Phi_1 = \frac{x_1 v_1^L}{x_1 v_1^L + x_2 v_2^L} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)로부터

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2^L \{x_1 v_1^L (\delta_1 - \delta_2)\}^2}{RT \{x_1 v_1^L + x_2 v_2^L\}^2} \quad (3)$$

위의 활동도계수와 용질의 용해도는 순수한 용질에 대해서 일정한 온도 T에서 다음과 같이 표시할 수 있다 [12].

$$\ln \gamma_2 x_2 = -\frac{\Delta H_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_f - T}{T}\right) - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_f}{T} \quad (4)$$

T_f 는 삼중점이고 ΔC_p 는 용질의 몰 열용량이다. 식 (4)를 간단하게 하기 위해서 두 가지 가정을 하였다. 대부분의 물질에서는 삼중점(T_f)과 융융점(T_m)에서 큰 차이가 없기 때문에 융융점의 차이는 무시할 수 있다. 또한 식 (4)의 오른쪽 첫째항이 나머지 항에 비해서 상대적으로 크고 두번째, 세번째 항은 기호가 서로 반대가 되어 T와 T_f 가 매우 큰 차이가 없다면 근사적으로 서로 상쇄될 수 있어서 다음과 같이 간단하게 표시할 수 있다[11, 12].

$$\ln \gamma_2 x_2 = -\frac{\Delta H_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (5)$$

$$= \ln \gamma_2 + \ln x_2 \quad (6)$$

식 (3), (5), (6)에서

$$-\frac{\Delta H_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) = \frac{v_2^L \{x_1 v_1^L (\delta_1 - \delta_2)\}^2}{RT \{x_1 v_1^L + x_2 v_2^L\}^2} + \ln x_2 \quad (7)$$

위의 식을 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{v_2^L \{x_1 v_1^L (\delta_1 - \delta_2)\}^2}{\{x_1 v_1^L + x_2 v_2^L\}^2} + RT \ln x_2 = \Delta H_f \left(\frac{T}{T_m} - 1\right) \quad (8)$$

위의 식에서 알고 있는 값으로서는 abietic acid의 몰부피 $V_2^L = 280.0 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$, $x_1 = 1 - x_2$, $\delta_2 = 9.7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, $R = 1.987 \text{ cal/g-mol K}$, $T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$, $T_m = 273 + 85 = 358 \text{ K}$ 이다. 그러므로 임의의 용매의 용해도 매개변수 (δ_1)와 몰부피(v_1^L)를 알면 이 용매에서 abietic acid의 몰 용해도(x_2)와 융융열(ΔH_f)을 구할 수 있다. 식 (8)은 비선형식이기 때문에 Marquart optimization technique에 의해서 x_2 와 ΔH_f 를 얻었다.

4. 결과 및 고찰

오염물질을 제거할 때 가장 좋은 용해도를 갖은 세정제를 사용하려면 하는 이유로서는 최소한의 세정제를 사용할 수 있고 오염물질을 신속하게 제거할 수 있어서 생산성을 극대화할 수 있다. 세정제로서의 기본적인 성질은 오염물질과 유사한 구조를 가지면 잘 녹일 수 있다는 것이다. 상용화된 로진계 flux는 소나무에서 얻은 gum을 증류한 후에 남은 천연물이다. 이 물질의 주성분은 abietic acid($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$)로 비극성이고 융점이 85°C 이다.

Abietic acid가 오염물질이고 이를 가장 잘 용해할 수 있는 세정제를 찾기 위해서는 오염물질과 세정제의 상호작용을 규명해야 하며 이는 용해도 매개변수를 사용하는 것이다. 모든 화학물질은 구조에 의해서 결정되는 고유의 용해도 매개변수를 갖고 있다. 전체 용해도 매개변수(δ_i)는 다음의 세 개의 부분적인 용해도로서 구성되어 있으며 단위는 $\text{cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 이다.

$$\delta_i = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (9)$$

δ_d =dispersion component of solubility parameter, δ_p =polar component of solubility parameter, δ_h =hydrogen bonding parameter of solubility parameter이다. 용매의 용해도 매개변수 뿐만 아니라 고형용질의 값은 표에서 쉽게 얻을 수 있다[13, 14]. 25°C 에서 abietic acid의 $\delta_i = 9.7 (\delta_d = 8.5, \delta_p = 1.3, \delta_h = 4.4) \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 이고[15] 25°C 에서 세정용매의 이들 값은 Table 1에 나타나 있다. 또한 이 연구에서 선정된 비극성용매들의 abietic acid에 대한 용해도는 CFC 113보다 좋은 것을 보여주고 있다. 용해도 매개변수의 이론에 의하면 용질과 용매의 식 (9)의 각 항이 서로 비슷한 값을 가질수록 용질의 용매에 대한 용해도가 커지게 된다. 이러한 정도는 radius of interaction(i_{ij})으로서 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$i_{ij} = \{4(\delta_d^i - \delta_d^j)^2 + (\delta_p^i - \delta_p^j)^2 + (\delta_h^i - \delta_h^j)^2\}^{1/2} \quad (10)$$

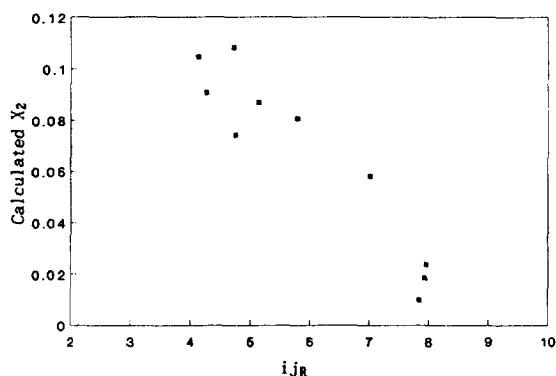
위의 식에서 i는 abietic acid, j는 세정용매를 뜻한다. Dielectric constant가 큰 극성용매인 water(80.1),

Table 1. Solubility parameters, molar volumes, calculated mole fraction solubility and dielectric constants of cleaning solvents*

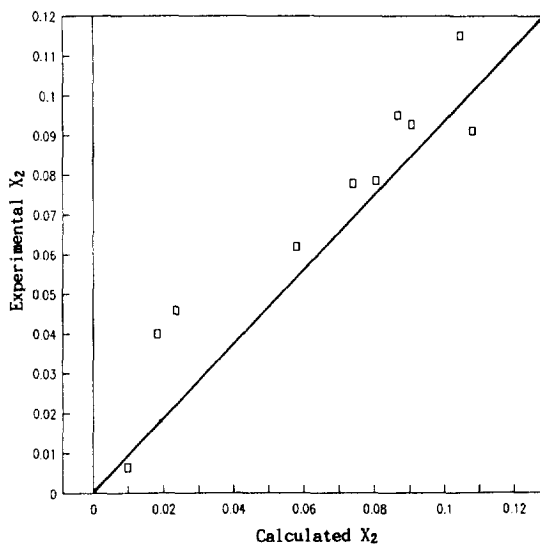
Solvent	δ_t	δ_d	δ_p	δ_h	v_1^L	Calculated X_2	Dielectric constant
Unit		$\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$			$\text{cm}^3/\text{g-mol}$	—	—
Water	23.4	7.6	7.8	20.7	159.5	**	80.1
Acetonitrile	11.9	7.5	8.8	3.0	52.9	**	37.5
d-Limonene	8.5	8.0	2.8	0.0	162.9	0.058	2.3, 20°C
Methanol	14.5	7.4	6.0	10.9	40.7	**	32.7
IPA	11.5	7.7	3.0	8.0	76.8	0.018	19.9
Acetone	9.8	7.6	5.1	3.4	74.0	0.024	20.7
CFC 113	7.2	7.2	0.8	0.0	119.3	0.010	2.4
Trichloroethylene	9.3	8.8	1.5	2.6	90.0	0.105	34.1, 20°C
1,1,1-trichloroethane	8.9	8.3	2.1	1.0	100.4	0.081	7.5
Chloroform	9.3	8.7	1.5	2.8	80.2	0.091	4.8
Methylene chloride	9.9	6.6	5.7	4.7	64.5	0.108	8.9
Carbon tetrachloride	8.7	8.7	0.0	0.3	96.9	0.087	2.2
Perchloroethylene	9.9	9.3	3.2	1.4	101.1	0.074	2.2

*: 25°C

**: polar solvent

**Fig. 1. Effect of the radius of interaction(ij_R) on solubility.**

acetonitrile(37.5), methanol(32.7)은 식 (8)에서 구한 계산된 X_2 값이 각기 0.5이상을 얻었다. 이는 실험결과와는 엄청나게 차이가 있는 것으로 예를들면 물에 대한 abietic acid의 실험적인 용해도는 거의 0이었다. 극성용매와 비극성용매는 dielectric constant에 의해서 구분할 수 있는데 30이상이면 극성용매, 30이하이면 비극성용매로 구분한다[16]. 따라서 비극성용질인 abietic acid의 용해도를 구하기 위해서 Scatchard-Hildebrand relation [식 (1)]을 확장 또는 개선시키지 않고서는 극성 용매에는 적용할 수 없었다. 그밖의 비극성 세정제 10개에 대한 식 (8)에서 구한 X_2 와 ij_R 의 관계는 Fig. 1에 나타나 있으며 heat of fusion(ΔH_f)은 8831 cal/g-mol이었다. 이 그림에서는 비극성 세정제의 용해도 매개변수가 abietic acid의 값에 근접할수록 즉 ij_R 가 작을수록 abietic acid에

**Fig. 2. Comparison between calculated and experimental mole fraction solubility.**

대한 용해도는 증가하였다. Scatchard-Hildebrand relation에서 구한 X_2 를 실험값과 비교한 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 비극성용매의 비극성 용질에 대한 실험값과 이론적인 용해도값은 비교적 잘 일치하였다.

5. 결 론

Abietic acid가 용질인 오염물질이 세정용매에 용해되

는 용해도를 예측하기 위해서 Scatchard-Hildebrand relation을 적용하여 용매중의 용질의 활동도계수를 구하여 용해도를 이론적으로 계산하였다. 각 세정제에서의 물 용해도와 abietic acid의 용융열 8831 cal/g-mol을 비선형 회귀방법으로 구하였다. 비극성 용질인 abietic acid의 극성용매에 대한 물용해도는 Scatchard-Hildebrand relation을 적용할 수 없었으나 비극성용매에 대한 물용해도는 실험값과 비교한 결과 비교적 잘 일치하였다. 극성용질을 포함한 극성용매 및 다성분계의 용매와 용질에 대한 용해도를 예측할 수 있는 항을 Scatchard-Hildebrand relation에 포함시킬 수 있는 모델개발은 세정제 개발에 매우 중요하며 이에 관한 연구가 진행되고 있다.

사용기호

ΔC_p : molar heat capacity of solute [cal/g-mol K]
 ΔH_f : heat of fusion [cal/g-mol]
 $i j_R$: radius of interaction defined in Eq. (10)
 v_1^L, v_2^L : molar volume of solvent and solute, respectively [$\text{cm}^3/\text{g-mol}$]
 R : gas constant [1.987 cal/g-mol K]
 T, T_m, T_i : temperature, triple-point temperature and melting point, respectively [K]
 x_1, x_2 : mole fraction of solvent and solute, respectively

그리스 문자

γ_2 : activity coefficient of solute
 $\delta_1, \delta_2, \delta_t$: solubility parameter of solvent and solute, total solubility parameter, respectively [$\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$]
 δ_d : dispersion component of solubility parameter
 δ_h : hydrogen bonding parameter of solubility parameter
 δ_p : polar component of solubility parameter
 Φ_1 : parameter defined in Eq. (2)

참고문헌

1. "CFC 대체기술개발을 위한 사전조사연구", 한국과

- 학기술연구원 보고서 UCQ24-4344-6, 1991년 11월.
2. UNEP Report: "Solvents, Coatings, and Adhesives Technical Options Report", S. O. Anderson, Chairman(1991).
3. Report of EPA and ICOLP Technical Committee: "Conservation and Recycling Practices for CFC 113 and Methyl Chloroform"(1991).
4. Report of EPA and ICOLP Technical Committee: "Aqueous and Semi-Aqueous Alternatives for CFC 113 and Methyl Chloroform Cleaning of Printed Circuit Board Assemblies"(1991).
5. Report of EPA and ICOLP Technical Committee: "Alternatives for CFC 113 and Methyl Chloroform in Metal Cleaning"(1991).
6. 노경호 : 전자진흥(전자공업진흥회), 10월호, 31, 11월호, 23(1992).
7. 노경호 : 전자부품, 10월호, 70(1992).
8. 노경호, 최대기, 이윤용 : 화학공업과 기술지, 10(5), 328(1992).
9. 노경호, 이윤용 : 분석과학, 5(3), 166A(1992).
10. Morgans, W. H.: "Outlines of Paint Technology", Chares Griffin and Company, Ltd.(1969).
11. Prausnitz, J. M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall(1969).
12. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill(1977).
13. Barton, A. F. M.: "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", 2nd ed., CRC Press, Inc.(1985).
14. Flick, E. W.: "Industrial Solvents Hanbook", 4th ed., Noyes Data Corp. (1991).
15. IPC Technical report, "Post Solder Solvent Cleaning Handbook", IPC(1987).
16. Covington, A. K. and Dickinson, T.: "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", Plenum Press (1973).