

무연솔더 동판부식 시험법 연구

김미송* · 홍원식* · 오철민* · 김근수**,*†

*전자부품연구원

**호서대학교 신소재공학과

Cu Corrosion Test Method for Lead-Free Solders

Mi-Song Kim*, Won Sik Hong*, Chul Min Oh*, and Keun-Soo Kim**,*†

*Electronic Convergence Materials & Device Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Gyeonggi-do 13509, Korea

**Dept. Materials Science and Engineering, Hoseo University, Dangjin 31702, Korea

†Corresponding author : keunsookim@hoseo.edu

(Received May 15, 2017 ; Revised June 6, 2017 ; Accepted June 8, 2017)

Abstract

A soldering temperature of (235 ± 3) °C is described in ISO 9455-15 for the copper corrosion test. However, this temperature is not suitable for performing lead-free solder pastes. We evaluated the compatibility of a lead-free solder paste in the experimental conditions of $(\text{Liquidus temperature} + (35\pm 3))$ °C. Based on the results after a Cu corrosion test, a proper temperature for Pb-free soldering was $(\text{melting point} + (35\pm 3))$ °C. Criteria used to evaluate corrosion due to discoloration of flux residue is described in ISO 9455-15, but a more quantitative evaluation standard is needed. In this study, experimental error level was estimated by analyzing flux residue after a corrosion test for 72, 500 hours of specimens using EDS analysis with acceleration voltage. It was determined that the copper area at the flux residue boundary is suitable for the EDS analysis area.

Key Words : Cu, Corrosion, Test method, Lead-Free, Solder

1. 서 론

RoHS(Restriction of Hazardous Substances Directive), WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment) 등 각종 유해물질 제한 지침이 전 세계적으로 확대되어가고 있으며, 이에 따라 각 나라와 기업에서는 독성이 있는 납, 카드뮴, 수은, 크롬 등과 같은 유해물질의 사용을 제한하고 있다¹⁾. 전자 및 자동차 전장제품에 사용하는 무연솔더 역시 납을 다량 함유하고 있기 때문에 점차 무연솔더로 대체되고 있으며, 무연솔더에 대한 여러 연구를 통해 다양한 분야로 적용을 확대하고 있는 추세이다²⁻³⁾.

무연솔더는 솔더 와이어, 솔더 바, 솔더 볼, 솔더 페이스트 등으로 다양한 종류가 있다. 보통 솔더 페이스트는 솔더와 플럭스의 조합으로 이루어져 있지만, 그 밖에는

플럭스가 함유된 솔더와 함유되지 않은 솔더로 나뉜다. 플럭스는 전극의 주재료인 동(銅)에 솔더링을 할 때 동 표면의 산화막 또는 오염물을 제거하며, 솔더의 젖음성을 향상시켜주는 매우 중요한 역할을 한다⁴⁾. 그런데 이러한 플럭스가 잔사로 남아 공기 중 수분이나 각종 전해질과 만나게 되면 Fig. 1과 같이 각종의 부식생성물을 유발할 수 있기 때문에⁵⁻¹⁰⁾ 플럭스 개발 시 동판 부식시험을 진행하여 검증 절차를 거치게 된다.

동판 부식시험 방법은 보통 솔더링 후 플럭스 잔사에 부식생성물이 발생했는지를 확인하는 절차로 진행된다. 시험법은 ISO 9455-15 규격이 있으며, 시편 제작부터 시험 방법까지 상세히 명시되어 있다. 하지만 본 규격에는 무연솔더용 플럭스에 대한 시험법만이 명시되어 있어 용점이 다른 무연솔더용 플럭스를 시험하기에는 부적합하다. 또한, 부식생성물 판단 기준이 Fig. 2와 같이, 부식시험 전·후의 시편을 현미경(실체) 또는 카메

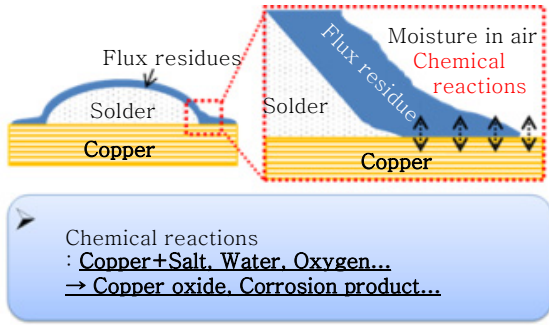


Fig. 1 Copper corrosion by flux residue

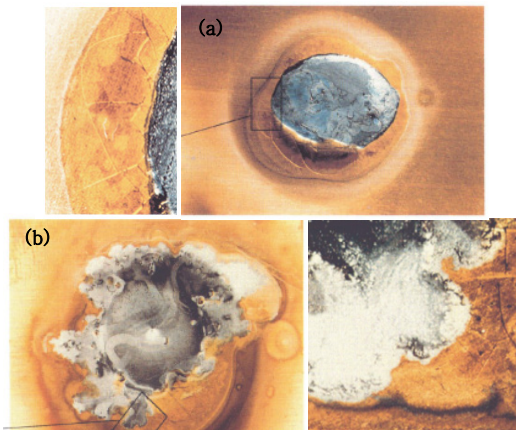


Fig. 2 Examples of varying degrees of corrosion resulting from the copper corrosion test. ((a) Brownish-green flux residue but no evidence of corrosion growth, (b) Corrosion product growth (blue spots) at the flux/copper boundary)¹¹⁾

라를 이용하여, 솔더부 전체, 플럭스 잔사부, 솔더/플럭스 잔사 경계부 등을 관찰하여, Brownish-green, Olive-green 색은 부식 성장물이 아니라고 판단하고, 플럭스 잔사/동 경계부의 blue spot만 부식생성물로 판단한다¹¹⁾.

한편, JIS 3197에서는 부식시험 후 각 시편을 꺼내어 현미경, 카메라 등으로 부식의 흔적을 관찰하여 비교시험편과 비교한다. 평가 장소는 동판 상의 플럭스 잔사의 경계, 잔사 중의 불연속 또는 크랙 부분, 잔사의 밑 부분이다¹²⁾. 부식은 솔더링 후의 부식시험에 의해 생기는 동 및 솔더와 플럭스 잔사와의 화학적 반응에 의한 결과이며, 고품상의 부식 생성물로 성장하여 나타나며, 부식생성물의 색은 녹색, 청색, 백색 등으로 판단한다¹³⁾. 하지만, 이들 모두 부식 여부를 플럭스 잔사의 색깔로 판단하고 있어 관찰자의 시각이나 현미경의 상태 및 조명에 따라 판단 기준이 상이한 문제가 발생하고, 부식물의 색상이 중첩되는 경향이 있어, 판단하기는 어렵다.

본 연구에서는 기존의 ISO 9455-15 규격의 시험법을 무연솔더를 포함하는 내용으로 개정하기 위해 무연

솔더 페이스트를 이용한 동판 부식시험법에 대한 연구를 진행하였다. 현재 시판되고 있는 상용의 무연솔더 페이스트를 이용하여 각 조성에 적합한 피크온도를 설정하여 솔더링을 진행하였고, 부식시험 후 실체현미경을 이용한 외관 관찰과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM), 에너지 분산형 X선 분광분석기(Energy Disperse X-ray Spectrometer, EDS)를 이용한 평가를 동시에 진행하여 부식생성물의 발생 여부를 판단하였다.

2. 실험 방법

2.1 솔더 페이스트 선정

솔더 페이스트는 A~D사의 무연제품을 선정하였고, Table 1에 나타내었다. 각 페이스트는 적용 기기에 따라 전자용과 전장용으로 분류하였으며, 현재 무연솔더 중 주류로 적용되고 있는 Sn-Ag-Cu계를 중심으로 선정하였다.

2.2 시험조건 설정

실험 샘플 수는 기존 ISO 9455-15 규격에서 부식 시험 샘플 2개, 비교용 초기 샘플 1개로 설정되어 있으나, 본 연구에서는 시험의 신뢰성을 높이기 위해 부식 시험 샘플 5개, 비교용 초기 샘플 1개로 진행하였다. 솔더링 온도는 기존 규격에서 유연솔더용 플럭스의 경우 솔더 합금의 액상선보다 약 50℃ 높은 (233±5)℃로 설정되어 있다.

본 시험에서는 Table 2에 나타난 바와 같이 산업계의 무연솔더 리플로 공정 온도를 반영하여 각 무연솔더

Table 1 Pb-free solder pastes for copper corrosion test

Maker	Use	Alloy	
A	1	Automotive electronics	Sn-3.0Ag-0.5Cu
	2	Automotive electronics	Sn-0.3Ag-0.7Cu
	3	Electronics	Sn-3.0Ag-0.5Cu
	4	Electronics	Sn-0.3Ag-0.7Cu
B	1	Automotive electronics	Sn-3.0Ag-0.5Cu
C	1	Automotive electronics	Sn-8.0Sb-3.0Ag
	2	Automotive electronics	Sn-3.0Ag-0.5Cu
D	1	Electronics	Sn-3.0Ag-0.5Cu

Table 2 Solder bath temperature according to alloy

Alloy	Melting point	Solder bath temperature
Sn-3.0Ag-0.5Cu	217℃	(255±3)℃
Sn-8.0Sb-3.0Ag	232℃	(267±3)℃
Sn-0.3Ag-0.7Cu	227℃	(262±3)℃

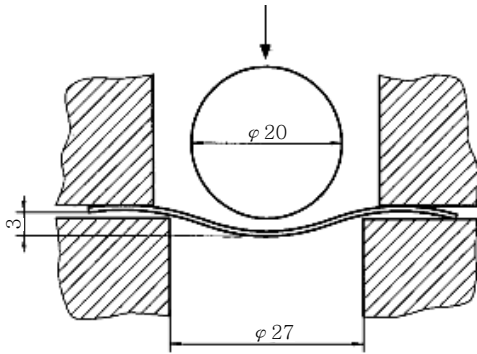


Fig. 3 Schematic diagram of the cupping device¹¹⁾

합금의 액상선 온도 보다 (35±3)℃ 높게 설정하였다.

2.3 동판 산세 및 세척

동판 부식시험을 위해서는 초기 산화막이나 오염물이 없어야하므로 산세와 세척이 필요하다. 본 연구에 사용한 동판은 ISO 9455-15 규격에 따라 솔더링 전처리를 진행하였다. 먼저, 두께 0.5mm, 크기 50mm×50mm의 동판을 Fig. 3과 같은 컵핑장치를 이용하여 가압하였다. 컵핑한 동판은 아세톤에 담가 탈지시킨 후, 증류수 400ml에 황산 50ml를 넣어 교반시킨 후 증류수 11로 희석한 (65±5)℃의 황산 용액에 1분간 담가 오염막을 제거하였고, 증류수 적정량에 과산화황산암모늄 250g과 황산 5ml를 넣어 교반한 후, 증류수 11로 희석한 20~25℃의 과산화황산암모늄 용액에서 1분간 에칭하였다.

흐르는 물에 세척 후 25℃ 이하의 황산 용액에 1분간 넣어 2차 오염막을 제거하였고, 다시 흐르는 물에 세척 후 증류수로 행군 샘플을 아세톤에 넣어 보관하며 솔더링 직전에 꺼내어 건조하였다.

2.4 부식시험용 샘플 제작

무연솔더 페이스트는 약 2시간 상온 방치 후 5분간 교반하였고, 도포가 용이하도록 주사기에 주입하였다. 건조한 동판의 홈 가운데에 솔더 페이스트를 (0.5±0.05)g을 도포하였고, Table 2와 같이 각 솔더 조성에 따라 설정한 온도의 솔더조 위에 동판을 올려 5초간 솔더링을 진행하였다(Fig. 4). 솔더조의 온도는 Fig. 4와 같이 thermocouple을 사용하여 실시간으로 확인하며 진행하였다.

2.5 부식시험

부식시험은 각 솔더 페이스트당 5개의 샘플을 Fig. 5와 같이 수직으로 위치시킨 후 ISO 9455-15 규격 조건대로 40℃, 92%RH 환경에서 72시간 진행하였다. 또한, 부식생성물 발생 경향을 명확히 파악하기 위해 428시간 추가 부식시험을 진행하였다.



Fig. 5 Vertically aligned samples for copper corrosion test in temperature & humidity chamber

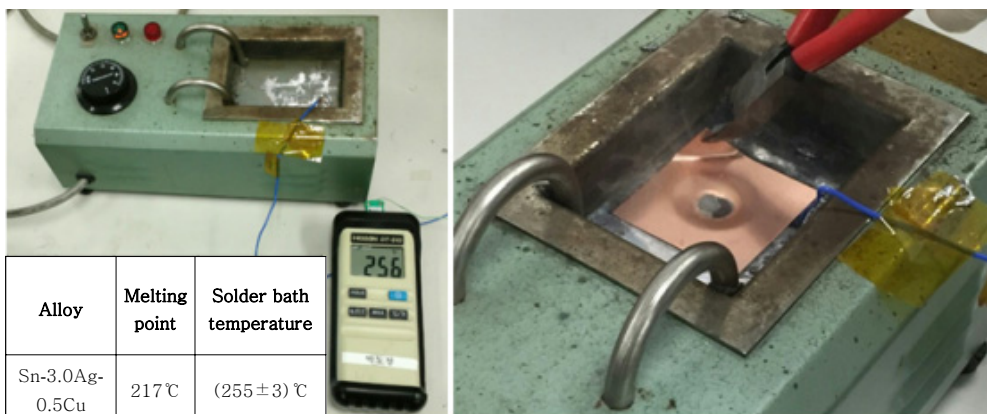


Fig. 4 Sample preparation for copper corrosion test

2.6 부식생성물 관찰

부식시험 후 샘플의 외관은 실체현미경을 이용하여 관찰하였고, 부식생성물 발생 여부를 판단하기 위해 플럭스 잔사와 동판 사이 영역의 EDS 성분 분석을 진행하였다(Fig. 6). EDS의 특성 상, C, O, S, Cl, Ag 등은 가속전압 5kV 이상에서 검출이 용이하고, Cu, Sn, Sb, Bi 등은 가속전압 10kV 이상에서 검출이 용이하여, 부식생성물을 검출하기 위해 가속전압을 5, 10, 15kV로 각각 정량분석을 실시하였다. 단, EDS의 정량분석은 검출한계가 약 0.1wt%이므로, 소수점 이하 수치는 유효하지 않으며, 또한 신호발생 깊이 및 공간분해능의 한계로, 시편 최표면의 성분은 분석이 어렵다.

3. 실험 결과

3.1 부식시험 후 샘플 외관 관찰

부식시험 후 외관을 실체현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 동판과 플럭스 잔사의 경계 영역(Point 2)을 보면 대부분이 녹색이나 갈색을 띄고 있는 것을 확인할 수 있었다. A, B 샘플의 경우 플럭스 잔사의 두께가 C, D사 샘플보다 얇고 대체로 무색을 띄는 반면, C-1 샘플은 갈색, C-2 샘플은 플럭스 잔사의 녹색 라인이 가장 두껍게 관찰되었다. D 샘플 역시 녹색갈색의 플럭스 잔사가 관찰되었다. ISO 9455-15 규격의 부식생성물 판단 기준은 Fig. 2와 같이 'blue spot'으로 표기되어있다. 본 샘플을 ISO 9455-15의 기준으

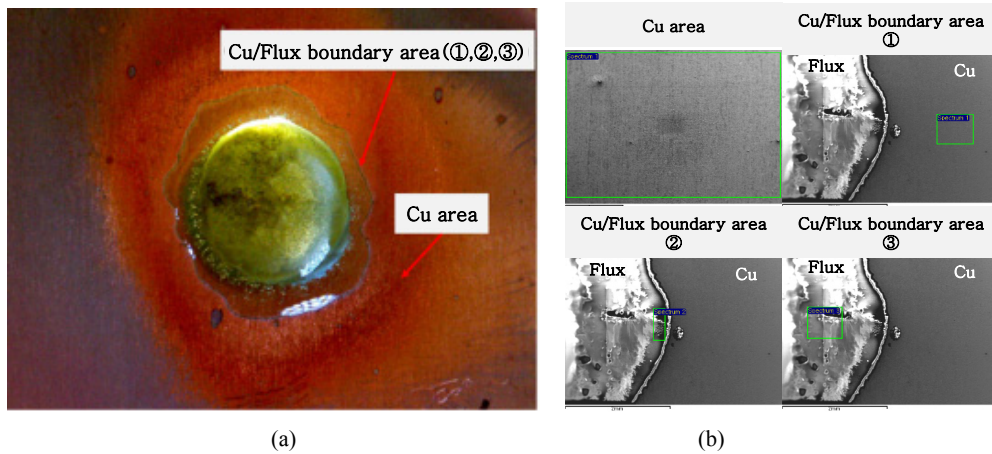


Fig. 6 Example of EDS analysis area of sample after copper corrosion test. ((a) Optical microscope photograph, (b) SEM micrographs)

A-1 : Sn-3.0Ag-0.5Cu (for automotive)	A-2 : Sn-3.0Ag-0.5Cu (for automotive)	A-3 : Sn-3.0Ag-0.5Cu (for electronics)	A-4 : Sn-0.3Ag-0.7Cu (for electronics)
B-1 : Sn-3.0Ag-0.5Cu (for automotive)	C-1 : Sn-8.0Sb-3.0Ag (for automotive)	C-2 : Sn-3.0Ag-0.5Cu (for automotive)	D-1 : Sn-3.0Ag-0.5Cu (for electronics)

Fig. 7 Optical photography after corrosion test for 72 hours

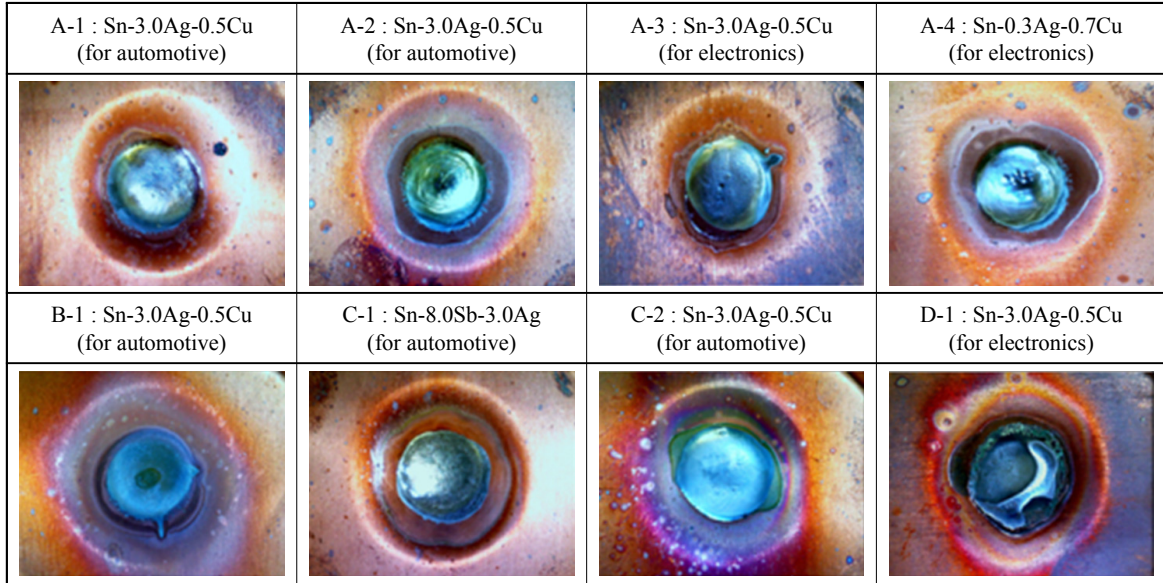


Fig. 8 Optical photography after corrosion test for 500 hours

로 평가했을 때, 모두 부식생성물이 없는 것으로 판단할 수 있었다.

428시간 추가시험을 진행한 총 500시간 부식시험 샘플들은 Fig. 8과 같이 동판 부분(Point 1)의 변색이 많이 일어난 것을 관찰할 수 있었고, 플럭스 잔사 영역(Point 3) 또한 변색되는 것을 알 수 있었다. 특히 A 샘플은 72시간 부식시험 샘플에서 플럭스 잔사가 대체로 무색이었지만, 500시간 시험 후 변색이 일어난 것을 관찰할 수 있었고, A-4 샘플에서 하얗게 보이는 부분이 관찰되어 부식생성물로 의심되었다. 정확한 부식 판단을 위해 EDS 성분 분석을 진행하였다.

3.2 부식시험 후 샘플 EDS 성분 분석

72시간 및 500시간 부식시험 샘플의 동판 영역과 동판/플럭스 경계영역을 가속전압 5, 10, 15kV로 분석한 결과 모두 플럭스의 C, O 성분과 Cu, Sn 성분만이 검출되었다. 그밖에 샘플들 역시 플럭스 잔사의 변색이 있었지만 O 함량이 매우 낮고, 부식생성물로 추정될만한 황화물이나 염화물 등은 검출되지 않았다. 대표적인 예로 A-1 샘플의 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 동판 영역에서는 72시간 샘플에서 가속전압 5kV 일 때 산소가 검출된 반면 500시간 샘플에서는 가속전압이 5, 10, 15kV일 때 모두 검출되는 것을 확인하였다. 또한 동판/플럭스 경계영역의 ②, ③에서 탄소 함량이 매우 높게 나타났으며, 플럭스 잔사가 두껍게 분포되어있는 것으로 판단되었다. 따라서 동판부식을 분석하기 위해서는 동판/플럭스 경계영역의 ①(동판 영역) 지점을 분석하는 것이 적합하다고 판단하였다.

EDS 가속전압에 따른 샘플들의 평균 산소 함량 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 예상대로 부식시험 72시간보다 500시간 샘플에서 산소 함량이 더 높게 나타났지만, 동판/플럭스 경계영역의 ①(동판 영역)에서 가속전압 5kV로 분석했을 때 500시간 부식시험 샘플의 산소 함량이 더 낮은 것을 알 수 있었다. 동판/플럭스 경계이기 때문에 미량의 플럭스들이 동판 표면에 분포되어 있어서 플럭스의 탄소와 산소 함량이 영향을 미친 것으로 보인다. 따라서 동판 표면의 부식생성물을 분석하기 위해서는 이러한 영향을 배제하기 위해 10kV로 분석하는 것이 적합하다고 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ISO 9455-15 동판 부식시험 규격을 무연솔더에 적용 가능하도록 시험법을 변경하여 부식시험 후 실체현미경을 이용한 외관 관찰 및 SEM, EDS 분석을 통해 본 시험법의 적합성을 판단하였다.

72시간 부식시험 후의 실체현미경 관찰에서는 모든 샘플에서 기존의 ISO 9455-15 규격 상 부식생성물로 판단하는 색이 아닌 갈색 혹은 녹색 계열의 변색이 발견되었다. 또한, 부식생성물로 예상되었던 A-4 500시간 부식시험 샘플을 포함한 모든 샘플의 EDS 성분 분석 결과, 부식생성물과 관련된 성분이 검출되지 않았다. 따라서 플럭스 잔사의 색으로 부식생성물을 판단하는 기존 시험 규격 기준은 부적합한 것을 알 수 있었다. 동판 산화물 등을 검출하기 위한 분석 방법으로는 EDS 성분분석을 이용하는 것이 더 적합하다고 판단되며, 동판/플럭스 경계영역의 동판영역을 가속전압 10kV로 분

Table 3 Component of A-1 after corrosion test for (a) 72 hours and (b) 500 hours by EDS analysis

(a)				(b)			
Cu area							
(wt%)	C	O	Cu	(wt%)	C	O	Cu
5kV	7.7	0.5	91.8	5kV	17.5	3.0	79.5
10kV	7.7	-	92.3	10kV	14.6	1.9	83.5
15kV	6.8	-	93.2	15kV	15.0	1.9	83.1
Cu/flux boundary area ①							
(wt%)	C	O	Cu	(wt%)	C	O	Cu
5kV	7.0	0.6	92.4	5kV	10.0	-	90.1
10kV	7.2	-	92.8	10kV	8.8	-	91.2
15kV	6.8	-	93.2	15kV	11.4	-	88.6
Cu/flux boundary area ②							
(wt%)	C	O	Sn	(wt%)	C	O	Sn
5kV	97.5	2.5	-	5kV	97.3	2.7	-
10kV	93.7	6.3	-	10kV	95.2	4.8	-
15kV	90.9	7.7	1.4	15kV	94.9	5.1	-
Cu/flux boundary area ③							
(wt%)	C	O	Sn	(wt%)	C	O	Sn
5kV	95.8	4.2	-	5kV	95.7	4.4	-
10kV	90.0	8.7	1.4	10kV	92.7	3.3	4.0
15kV	82.0	16.4	1.6	15kV	91.6	5.5	2.9

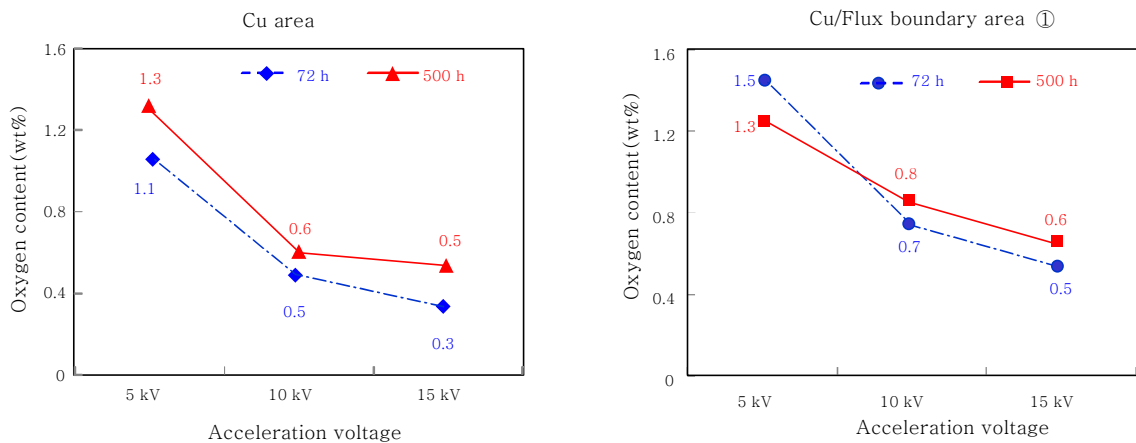


Fig. 9 Oxygen content with acceleration voltage

석하는 것이 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다.

본 연구의 결과를 바탕으로 유연솔더로 국한된 기존의 동판부식 시험법의 규격을 무연솔더를 포함한 규격으로 변경하기 위해, 무연솔더의 솔더링 온도는 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더의 경우 (255±3)℃, 그밖에 무연솔

더의 경우 액상선 온도 보다 (35±3)℃ 높은 온도로 설정하며, 플럭스 잔사의 색으로 구분하는 부식생성물 판단 기준을 삭제하는 내용으로 ISO TC 44/SC12에 제안하였으며, 모든 승인 절차가 완료되어 2017년 하반기에 수정된 규격이 출판될 예정이다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부 국가표준기술력향상사업(과제번호: 10053593)의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

References

1. Minako Hara, Tomonori Honda, Hong Xuan Nguyen, Katsuhito Nakazawa, Ryoichi Yamamoto, Itaru Yasui, Risk evaluation with waste scenario, lead emissions in solder waste treatment, *J Mater Cycles Waste Manag*, 7 (2005), 78-87
2. Jung-Hwan Bang, Dong-Yurl Yu, Young-Ho Ko, Jeong-Won Yoon and Chang-Woo Lee, Lead-free Solder for Automotive Electronics and Reliability Evaluation of Solder Joint, *J. Welding and Joining*, 34 (1) (2016), 26-34 (in Korean)
3. Won Sik Hong, Chul Min Oh, Degradation Behavior of Solder Joint and Implementation Technology for Lead-free Automotive Electronics, *Journal of KWJS*, 31(3) (2013), 22-30 (in Korean)
4. M. K. Choi, C. Y. Lee, J. P. Jung, C. J. Shur and Y. E. Shin, A Study on Wettability and Defects Behavior of Flow-soldered Joint using Low Residue Flux, *Journal of KWJS*, 16 (6) (1998), 77-85 (in Korean)
5. M. Fleischmann, K. Korinek, and D. Pletcher, The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Amines and Alcohols at Oxide-covered Nickel, Silver, Copper, and Cobalt Electrodes, *J. C. S. Perkin II*, (1972), 1396-1403
6. Mui Chee Liew, Ibrahim Ahmad, Liu Mei Lee, Muhammad Firdaus Mohd Nazeri, Habsah haliman, and Ahmad Azmin Mohamad, Corrosion Behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu Lead-Free Solder in Potassium Hydroxide Electrolyte, *Journal of Metallurgical and Materials Transactions A*, 43A (2012), 3742-3747
7. Mingna Wang, Jianqiu Wang, Wei Ke, Corrosion behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder under high-temperature and high-humidity condition, *J Mater Sci, Mater Electron*, 25 (2014), 1288-1236
8. Udit Surya Mohanty and Kwang-Lung Lin, Corrosion Behavior of Pb-Free Sn-1Ag-0.5Cu-XNi Solder Alloys in 3.5% NaCl Solution, *Journal of Electronic Materials*, 42 (4) (2013), 628-638
9. Morten S. Jellesen, Daniel Minzari, Umadevi Rathinavelu, Per Moller, Rajan Ambat, Corrosion failure due to flux residues in an electronic add-on device, *Journal of Engineering Failure Analysis*, 17 (2010), 1263-1272
10. G. Kear, B.D. Barker, F. C. Walsh, *Journal of Corrosion Science*, 46 (2004), 109-135
11. ISO/TC 44/SC 12 Soldering materials, Soft soldering fluxes-Test Methods - Part 15, Copper corrosion test, ISO 9455-15 (1996), 1-10
12. Japanese Standards Association, Test methods for soldering fluxes, *JIS 3197* (2012), 1-72 (in Japanese)
13. C. N. Hinshelwood, On the Structure and Chemical Activity of Copper Films, and the Colour Changes Accompanying their Oxidation, *Proceedings of the Royal Society of London(Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character)*, 102-716 (1922), 318-328