

SnAgCu계 무연솔더의 전기화학적 반응에 따른 타펠 특성

홍원식^{*,**†} · 김광배^{*}

*한국항공대학교 항공재료공학과

**전자부품연구원 신뢰성평가센터

Tafel Characteristics by Electrochemical Reaction of SnAgCu Pb-Free Solder

Won Sik Hong^{*,**†} and Kwang-Bae Kim^{*}

*Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Gyeonggi, 412-791, Korea

**Reliability and Failure Analysis Center, Korea Electronics Technology Institute, Gyeonggi, 463-816, Korea

(2005년 7월 12일 받음, 2005년 8월 3일 최종수정본 받음)

Abstract Recently European Council(EU) published the RoHS(restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) which is prohibit the use of Pb, Hg, Cd, Cr⁺⁶, PBB or PBDE in the electrical and electronic equipments. So EU member States shall ensure that, from 1 July 2006, new electrical and electronic equipment put on the market does not contain 6 hazardous substances. The one of the most important in electronics manufacturing process is soldering. Soldering process use the chemical substances which are applied in fluxing and cleaning processes and it can generate the malfunction of electronics caused by corrosion in the fields conditions. Therefore this study researched on the polarization and Tafel properties of Sn40Pb and Sn3.0Ag0.5Cu(SAC) solder based on the electrochemical theory. We prepared SnPb specimens which was aged in 150°C, 180°C for 15 minutes and Sn3.0Ag0.5Cu specimens that was aged in 180°C, 220°C for 10 minutes. Experimental polarization curves were measured in distilled ionized water and 3.5 wt%, 1 mole NaCl electrolyte of 40°C, pH 7.5. Ag/AgCl and graphite were utilized by reference and counter electrode, respectively. To observe the electrochemical reaction, polarization test was conducted from -250 mV to +250 mV. From the polarization curves that were composed of anodic and cathodic curves, we obtained Tafel slop, reversible electrode potential(E_{corr}) and exchange current density(I_{corr}). In these results, corrosion rate for two specimen were compared Sn3.0Ag0.5Cu with SnPb solders

Key words Pb-free soldering, SnAgCu, intermetallic compounds, corrosion rate, RoHS

1. 서 론

최근 선진국들이 친환경정책을 강화하는 추세에 따라 유럽연합(EU)은 2006년 7월부터 자국내 사용되는 모든 제품에 대한 납, 수은, 카드뮴 6가 크롬 등 6개 물질에 대해 사용금지 조치인 “유해물질 사용제한지침(RoHS)¹⁾”을 발표하였다. 이에 따라 우리나라의 주요 수출 대상국인 일본, 중국, 미국 등에서는 전기전자제품에 유해물질 대체를 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 전기전자제품 제조시 부품을 인쇄회로기판(PCB)에 부착하는데 사용하는 솔더링 공정 중 기존에 사용하고 있는 무연솔더(SnPb)에서 납을 사용하지 않는 무연솔더(Pb-free solder)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 솔더링 공정 중 사용되는 플럭스나 세척공정 또는 사용환경 조건

등에 의해 전자부품의 솔더 접합부에서 부식에 의한 고장이 유발될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 기존에 사용되고 있는 Sn40Pb 무연솔더와 Sn3.0Ag0.5Cu 무연솔더의 분극 및 타펠 특성을 비교 실험하였으며 이를 기초로 두 재료가 가지는 전기화학적 부식특성에 대해 연구하였다. 실험에 사용한 시편으로 SnPb 솔더의 경우, 150°C, 180°C에서 15분, 10분 그리고 SnAgCu 솔더는 180°C, 220°C에서 15분, 10분 시효처리 한 후 40°C의 증류수와 3.5 wt% 1 mole 농도의 NaCl 용액에서 각각 분극특성을 측정하였다. 측정에 사용된 표준전극으로 은/염화은 전극(Ag/AgCl) 전극을, 보조전극으로 탄소전극을 사용하였다. 분극특성은 타펠(Tafel) 영역의 전기화학적 반응을 관찰하기 위해 -250~+250 mV 범위에서 측정하였으며, 측정된 양극 및 음극 분극곡선으로부터 타펠 선(Tafel line)을 구하고 이로부터 타펠상수, 평형전위(E_{corr})와 교환전류밀도(I_{corr})를 구하였다. 이러한 결과를 기초

[†]E-Mail : wshong@keti.re.kr

로 유무연 솔더에 대한 부식속도(corrosion rate, mpy)를 구하였다.^{2,3)}

2. 실험 방법

본 시험에 사용된 유연솔더는 Sn40Pb 공정솔더를 사용하였으며, 150°C, 180°C에서 15분, 10분 시효처리 하였다. 무연솔더는 Sn3.0Ag0.5Cu를 180°C, 220°C에서 15분, 10분 시효처리 하여 사용하였다.

2.1 미세조직 및 기계적특성 분석

유무연 솔더의 시효에 따른 미세조직을 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 시효처리에 따른 시편의 금속간화합물(intermetallic compound, IMC) 형성을 조사하기 위해 에너지분산스펙트럼(EDS) 분석을 이용하여 성분분석을 실시하였고, X-선 회절분석(XRD)으로 형성된 IMC 종류를 분석하였다. 유무연솔더의 시효처리 전후 기계적특성의 변화를 비교평가하기 위해 미세경도시험기를 사용하여 비커스 경도(Hv)를 측정하였다.

2.1 분극실험

유무연 솔더 시편에 대한 분극특성을 측정하기 위해 40°C, pH 7.5의 증류수와 3.5 wt% 1 mole 농도의 NaCl 용액에서 각각 분극특성을 측정하였으며, 시험에 사용된 장치는 다음의 Fig. 1과 같다. 측정에 사용된 표준전극으로 은/염화은(Ag/AgCl) 전극을, 보조전극으로 탄소(graphite) 전극을 사용하였다. 분극특성은 타펠(Tafel) 영역의 전기화학적 반응을 관찰하기 위해 -250 mV~+250 mV 범위에서 측정하였으며, 측정된 양극 및 음극 분극 곡선으로부터 타펠영역(Tafel region)에서의 타펠 선(Tafel line)을 구하고 이로부터 타펠 상수와 기울기, 평형부식 전위(Ecorr)와 교환전류밀도(Icorr)를 구하였다. 이러한 결과를 기초로 유무연 솔더에 대한 부식속도(corrosion rate,

3. 결과 및 고찰

3.1 시효온도에 따른 미세조직 및 상분석

유무연 솔더의 시효에 따른 미세조직의 변화를 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. 두가지 솔더에서 모두 수지상정(dendrite) 조직을 가지고 있으며, SnPb의 경우 흰 부분의 Sn과 검은부분의 Pb로 이루어져 있고, 180°C에서 시효처리 한 경우 Sn과 Pb의 공정조직에서 벗어나 응집현상이 나타나는 것을 알 수 있다. Sn3.0Ag0.5Cu 무연솔더의 경우 시효온도가 증가함에 따라 수지상정의 입자 크기가 증가하고 있음을 알 수 있으나, SnPb 솔더의 경우와 같이 응집에서의 시효처리에도 수지상정 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다. 또한 SnPb 솔더에 비해 Sn3.0Ag0.5Cu의 미세조직이 보다 미세한 것을 알 수 있으며, 이는 SnPb 솔더에 비해 Sn3.0Ag0.5Cu 인장강도가 우수하다는 내용과 잘 일치함을 알 수 있다.

시효온도에 따른 석출상과 금속간화합물을 분석하기 위하여 X-선 회절분석(XRD)을 실시한 결과는 Fig. 3과 같다. SnPb 솔더는 Sn, Pb, SnO가 검출되었으며, SnAgCu 무연솔더의 경우 Sn, Ag, Cu, SnO₂ 외에 Ag₃Sn, Cu₆Sn₅ 금속간화합물(intermetallic compound, IMC)이 검출되었다.

금속간화합물의 관찰을 위해 SEM 분석을 한 결과 Fig. 4와 같이 나타났다. 이것은 전형적인 Sn3.0Ag0.5Cu 솔더의 미세조직 사진으로 β-Sn을 둘러싼 공정조직을 관찰할 수 있으며, 이 부분은 수 μm 이하의 미세한 섬유상의 안정 화합물인 Ag₃Sn이 β-Sn 조직 내에 미세하게 분산된 분산강화 조직임을 알 수 있다.⁵⁾ Cu₆Sn₅도 Ag₃Sn와 같이 모재에 미세하게 분산되어 있어 이러한 두 종류의 금속간화합물의 판별은 어렵고 XRD 분석결과와 같은 상분석을 통해 발생여부를 확인할 수 있다. Fig. 4

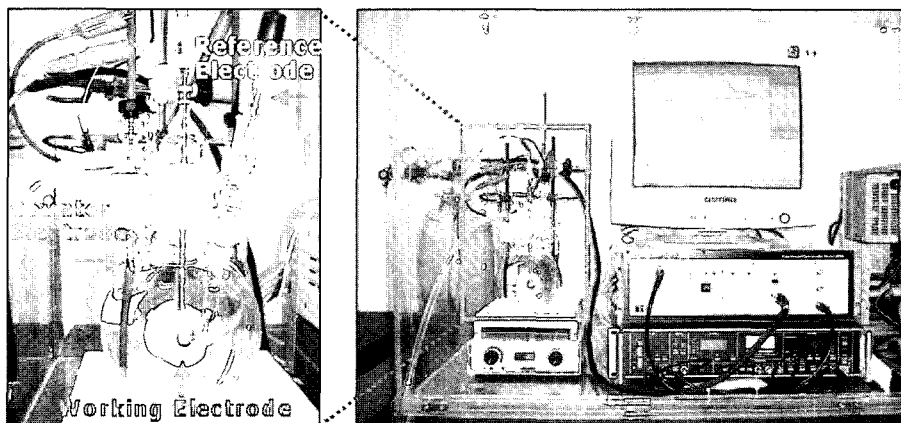


Fig. 1. Photographs of polarization test equipments.

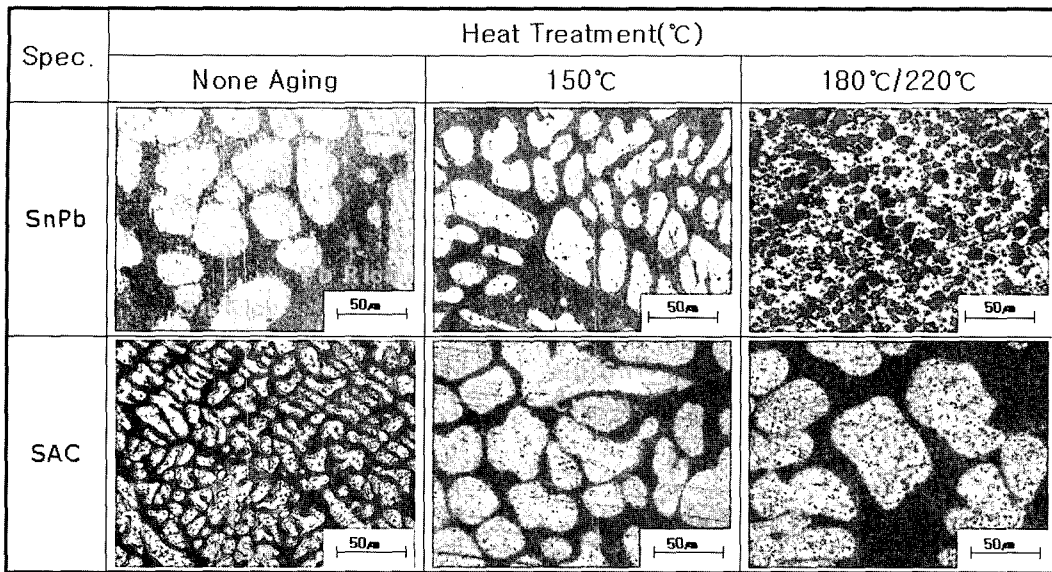


Fig. 2. Photographs of microstructure of SnPb and Sn3.0Ag0.5Cu solders.

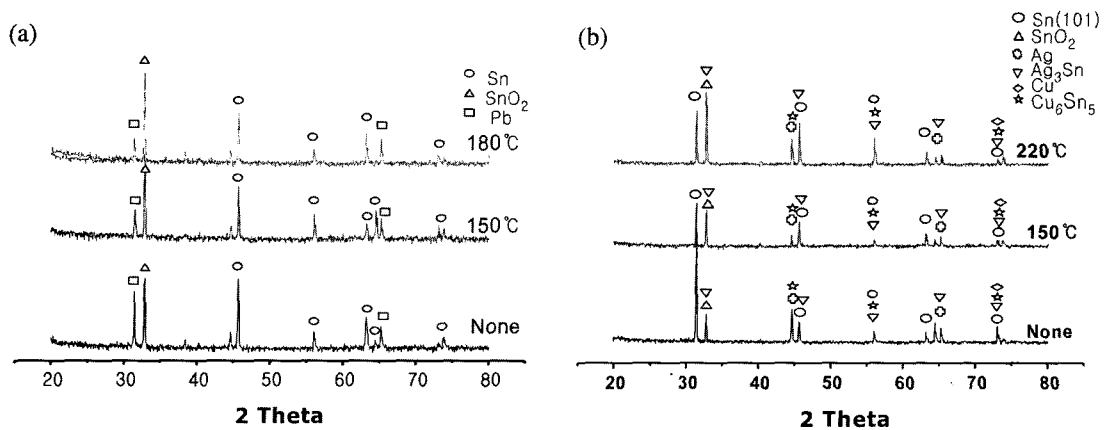


Fig. 3. XRD analysis results of (a) SnPb and (b) Sn3.0Ag0.5Cu solders.

(b)에서 IMC를 보면 입자 형태로 보이지만 사실상 3차원적으로 본다면 Cu₆Sn₅는 위스커(whisker)와 같은 섬유상으로 외부는 육각형이고 내부는 속이 빈 파이프 형태를 갖으며, Ag₃Sn 초정 입자는 조대한 판상입자를 가지고 있다.^{6,8)} IMC의 형성은 솔더의 용고과정을 통해 알 수 있으며, 초기 수지상정의 Sn 조직이 생성된 후 액상의 (L)→Sn + Ag₃Sn이 형성되고, 이후 (L)→Sn + Ag₃Sn + Cu₆Sn₅가 형성되는 것으로 알려져 있으며, 반면 Moon⁹⁾의 액상으로부터 초기에 Cu₆Sn₅가 형성된 이후 Ag₃Sn이 형성된다는 주장도 있다. 또한 Ag₃Sn은 모재인 β-Sn과의 정합성도 매우 우수하며 Sn 중에 Ag의 고용도가 거의 없어 Ag₃Sn은 고온방치 되어도 조대화가 되기 어려우며, Ag 함량이 증가하면 조대한 초정 Ag₃Sn이 생성되어 합금자체의 결합으로 작용해 결국 균열을 유발할 수 있다.¹⁰⁾ 이러한 이유로 인해 솔더의 기계적 특

성은 다음의 Fig. 5와 같이 150°C 이하에서는 두 솔더 모두 유사한 경도 값을 가지고 있으나, 용점부근의 고온에서는 Sn3.0Ag0.5Cu 솔더가 SnPb에 비해 고온에서 비커스 경도가 50% 이상 우수하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 언급한 상분석 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다. 고온에서의 기계적 특성을 중요한 평가항목으로 비교하는 이유는 솔더의 용점보다 30~40°C 정도 높은 고온에서 일반적인 전자제품의 솔더링(soldering) 공정이 이루어지고 있기 때문이다.¹¹⁾ 따라서 무연솔더의 실제적인 적용을 위해서는 고온에서 솔더합금의 안정성과 우수한 기계적 특성이 요구되고 있다. 또한 솔더링 공정 중 사용되는 플럭스(flux)와 세척공정에서 사용되는 화학적 성분의 잔존에 의해 내식성의 문제도 중요하게 검토되어야 한다. 이러한 부식특성에 대한 부분은 다음의 3.2와 3.3에서 구체적으로 언급하도록 하겠다.

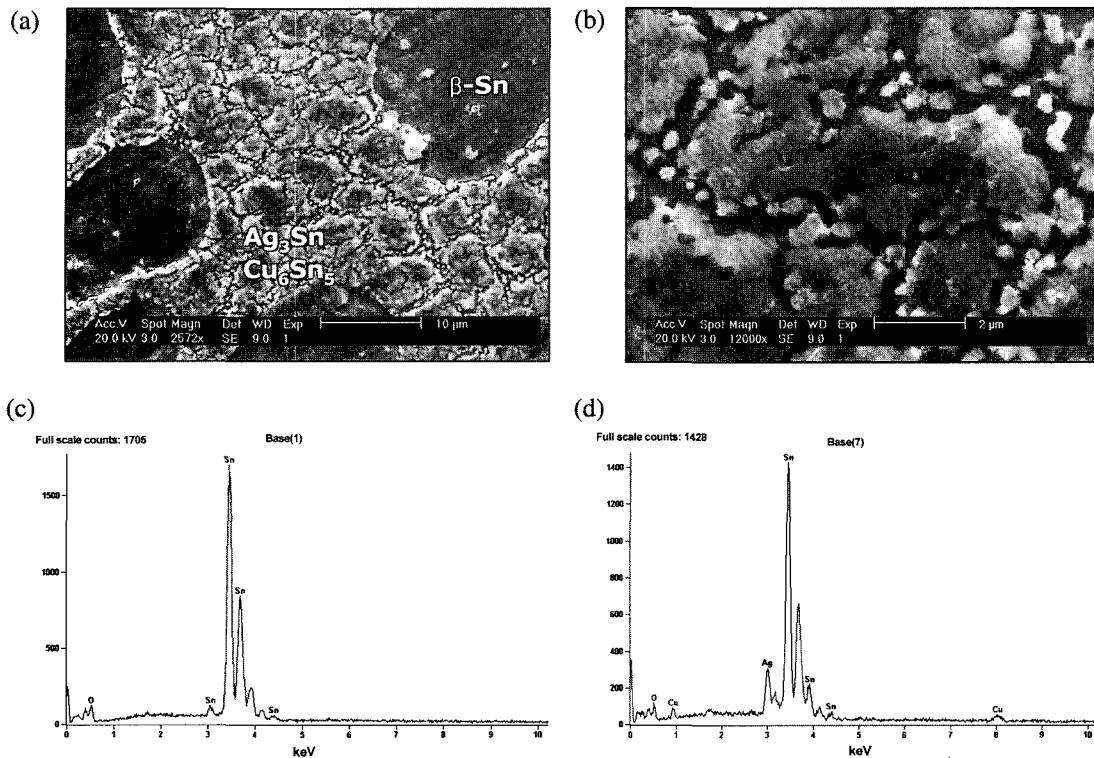


Fig. 4. SEM photograph and EDS analysis results of Sn3.0Ag0.5Cu aged at 150°C ; (a) Eutectic microstructure aged at 150°C, (b) Intermetallic compounds region of (a), (c) EDS results of β -Sn region, (d) EDS results of Intermetallic compounds.

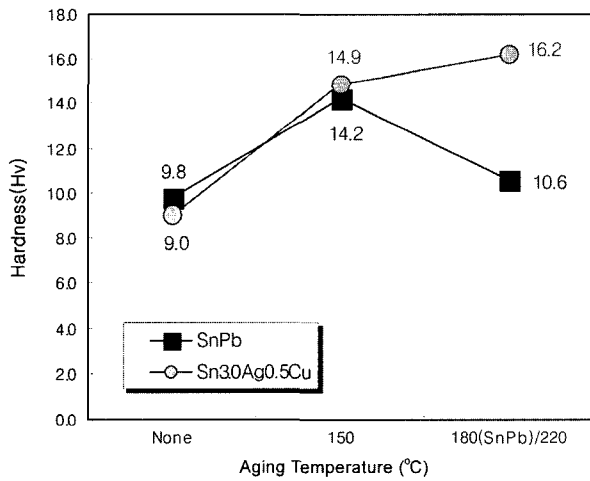


Fig. 5. Comparison of Vicker's hardness for SnPb and Sn3.0Ag0.5Cu.

3.2 타펠특성에 따른 부식속도 이론

부식속도의 측정은 혼합전위이론(mixed potential theory)^{2,7)}을 바탕으로 실험적으로 구할 수 있다. 이것은 금속의 산화반응과 수소의 환원반응에 의해 양극 및 음극의 반전지(half-cell) 반응이 측정되는 계(system) 내에서 동시에 반응이 이루어진다는 가정 하에 분극곡선을 측정하게 된다. 실험적으로 구한 분극곡선으로부터 금속의

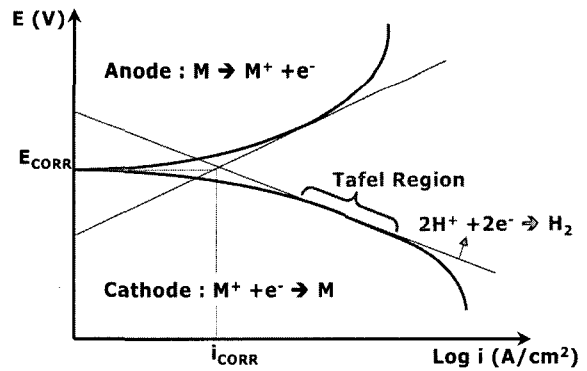


Fig. 6. Schematic diagram of Tafel extrapolation method for measuring the corrosion rate.

부식속도를 측정하는 방법으로 가장 많이 사용되는 것은 타펠 외삽법(Tafel extrapolation)이다. 이 방법은 Fig. 6에서와 같이 실험으로 얻은 양극 및 음극 분극곡선에 접선을 그어 두 접선의 교점으로부터 가역적 평형전위(reversible electrode potential)와 교환전류밀도를 구할 수 있으며, 이것으로부터 부식 전류밀도(current density, I_{corr})와 부식전위(corrosion potential, E_{corr})를 구할 수 있다. 일반적으로 양극반응은 금속의 양극분해(anodic dissolution)가 일어나지만 비가역적 반응으로 인해 측정하는 용액의 오염이나 금속 표면에 산화물 또는 수산화

물 층(oxide or hydroxide film)의 형성을 유발할 수 있으므로 부식속도 측정에 음극분극을 이용하는 것이 보다 정확하며 용이한 방법이라 할 수 있다.^{2,3)} 본 연구에서는 이러한 이론적 근거를 바탕으로 SnPb와 Sn3.0Ag0.5Cu 솔더 합금에 대해 -250 mV에서부터 +250 mV까지 전위를 인가한 후 전기화학적 반응에 의해 발생하는 전류밀도를 측정하여 양극 및 음극 분극곡선을 구하고 이로부터 타펠 선과 타펠 상수 및 부식속도를 구하였다.

3.3 유무연 솔더의 부식속도 비교

SnPb와 Sn3.0Ag0.5Cu(SAC) 솔더의 분극실험으로부터 Fig. 7과 같은 양극 및 음극 분극곡선을 구하였다. 증류

수에서 분극특성은 모든 시효조건에 대해 SnPb가 전반적으로 SAC에 비해 높은 평형전위를 가지는 것으로 보이며,¹²⁾ NaCl 용액에서는 유사한 평형전위 값을 가지는 것으로 사료된다. 그러나 실제 분극곡선으로부터 타펠영역에서 접선을 구하고 이로부터 E_{corr}와 I_{corr}를 비교하면 분극곡선에서 나타난 것과는 차이가 나타남을 알 수 있다. 증류수에서 분극측정 결과를 바탕으로 E_{corr}과 I_{corr}를 비교하면 Fig. 8과 같은 결과를 얻을 수 있다. 모든 시효처리 조건에서 SnPb가 높은 부식전위와 낮은 전류밀도를 나타내 부식특성이 우수한 것으로 보이나, 측정된 값의 차이가 많지 않아 부식특성에는 큰 차이가 없는 것으로 사료된다. Fig. 9는 부식성 환경인 3.5 wt% NaCl 용액에서 분극특성 측정결과로 증류수에서 측정할 것과 다르게 나타났다. 시효처리 조건에 무관하게 E_{corr}은 SnPb와 SAC가 대략 -407~-382 mV로 유사하였으며, I_{corr}은 150°C 이하에서 SAC의 전류밀도가 높은

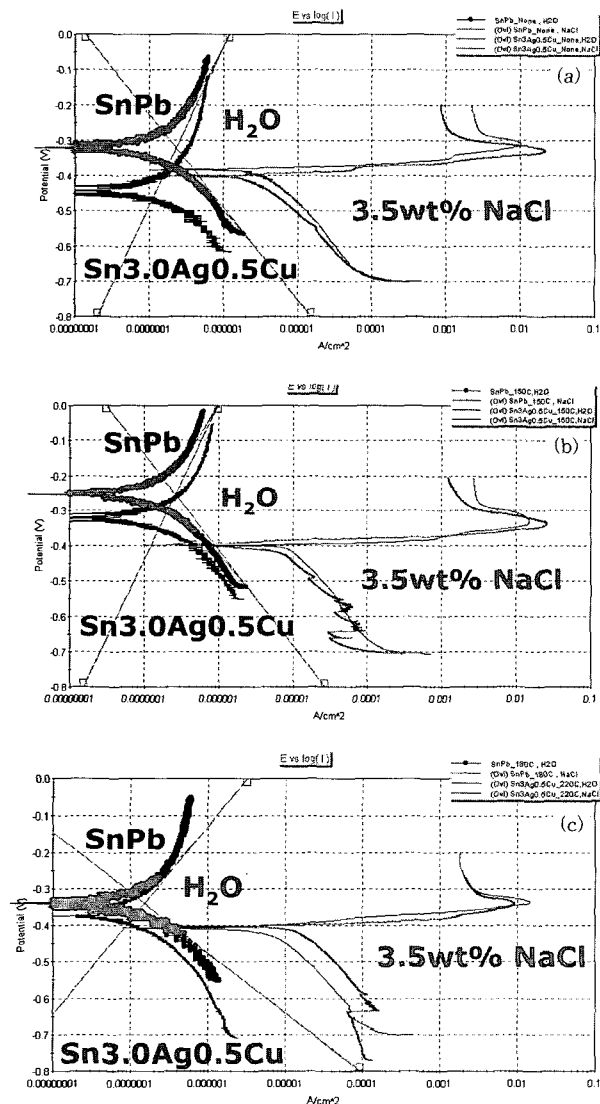


Fig. 7. Anodic and cathodic polarization curves of SnPb and Sn3.0Ag0.5Cu as follows aging temperature and electrolytes (Distilled ionized water and 1 mole, 3.5 wt% NaCl, pH 7.5, 40°C vs. SCE) ; (a) None aging, (b) Aged at 150°C, 15 min, (c) Aged at 180°C(SnPb)/220°C(SAC), 10 min.

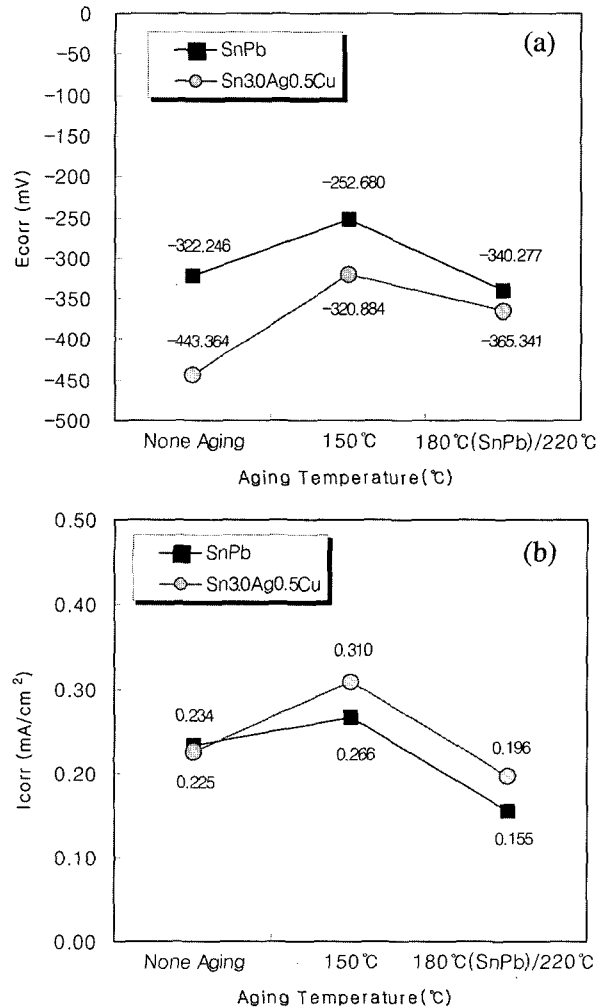


Fig. 8. Comparisons of (a) E_{corr} and (b) I_{corr} between SnPb and Sn3.0Ag0.5Cu as follows aging temperature in distilled ionized water, pH 7.5, 40°C vs. SCE.

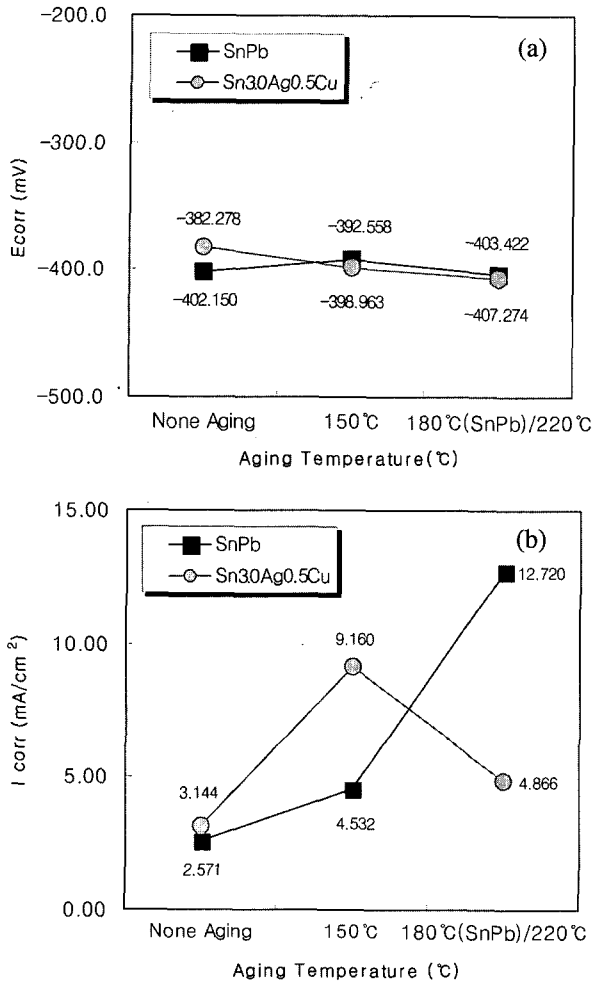


Fig. 9. Comparisons of (a) E_{corr} and (b) I_{corr} between SnPb and Sn3.0Ag0.5Cu as follows aging temperature in 1 mole, 3.5 wt% NaCl electrolyte, pH 7.5, 40°C vs. SCE.

반면, 용접근처의 고온에서 시효 처리된 시편의 경우 SAC가 4.8 mA/cm²로 SnPb 12.7 mA/cm²에 비해 약 3 배 정도 우수한 것으로 나타났다. 분극곡선으로부터 얻은 접선으로부터 양극, 음극 접선의 타펠상수와 E_{corr}, I_{corr}을 근거로 부식속도(Co rate)를 구하여 유무연솔더의 부식특성을 비교한 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 증류수 용액인 경우 유무연 솔더는 시효온도에 무관하게 부식속도는 0.175~0.227 mpy(mils/year)로 유사하게 나타났으며, 이중 150°C 이상의 온도에서 Sn3.0Ag0.5Cu가 약간 부식속도가 빠른 것으로 보이나 그 차이는 미비한 것으로 판단된다. 이것은 부식성 환경이 아닌 증류수인 경우 Sn3.0Ag0.5Cu의 평형전위가 높고 전류밀도가 높은 재료적 특성 때문에 기인한 것으로 보인다. 그러나 3.5 wt% NaCl 용액에서 부식속도를 비교한 결과 시효처리된 시편은 유무연 솔더 모두 2.9~3.1 mpy 정도로 유사하였고, 150°C 시효처리된 경우 SAC가 9.22 mpy, SnPb가

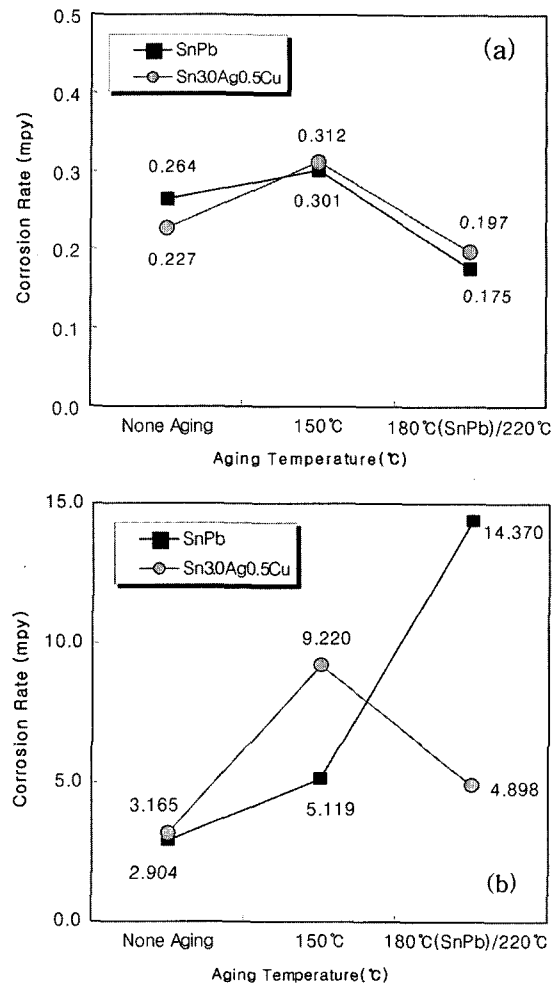


Fig. 10. Comparisons of corrosion rate between SnPb and Sn3.0Ag0.5Cu as follows aging temperature and electrolytes, pH 7.5, 40°C vs. SCE; (a) Distilled ionized water, (b) 1 mole 3.5 wt% NaCl electrolyte.

5.119 mpy로 유연솔더가 부식속도가 낮은 것으로 나타났다. 그러나 시편의 용접에서 시효처리된 경우 SAC가 4.898 mpy, SnPb가 14.370 mpy로 무연솔더의 부식 저항성이 3배 정도 현저히 높게 나타났다. 이러한 현상은 150°C 이하에서 시효처리된 경우 앞서 언급한 것과 같이 유연솔더의 부식저항성이 좋으나, 고온 시효처리된 경우 무연솔더는 고온에서 안정한 Ag₃Sn이나 Cu₆Sn₅과 같은 금속간화합물의 형성으로 인해 부식저항성이 유연솔더에 비해 우수한 것으로 사료된다. 특히 Ag의 함량이 3.2 wt% 이하로 첨가된 합금의 경우 Ag₃Sn 상은 초정을 형성하지 않고,^{6,13)} 고온에서 공정조직을 유지함에 따라 부식 저항성의 향상에 기여하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

SnPb와 Sn3.0Ag0.5Cu(SAC) 솔더를 시효처리한 후 미

세조직 분석과 경도를 측정하였으며, 증류수와 3.5 wt% NaCl 용액에서 분극특성을 측정하고 이로부터 타펠특성을 비교하였다. 이 결과로부터 유무연 솔더에 대한 부식속도를 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sn3.0Ag0.5Cu 솔더는 SnPb 솔더에 비해 미세한 수지상정(dendrite) 조직을 갖으며, 150°C 이상에서 시효처리된 시편에서도 유사하게 나타났다. 시효조건에 따른 경도측정 결과, Sn3.0Ag0.5Cu가 SnPb에 비해 우수한 경도를 나타냈으며, 이는 β -Sn과 정합성이 우수한 판상의 안정 화합물인 Ag_3Sn 과 Cu_6Sn_5 과 같은 금속간화합물이 모재인 β -Sn 공정조직에 미세하게 분산된 분산강화 조직을 형성하기 때문인 것으로 사료된다.

2. 유무연 솔더의 부식속도를 증류수에서 측정한 결과 0.17~0.31 mpy 정도로 유사하였다. 1 mole 3.5 wt% NaCl 용액의 경우 150°C 시효처리 조건까지는 Sn3.0Ag0.5Cu 시편이 부식속도가 빠른 것으로 나타났으나, 150°C 이상의 고온시효 처리된 무연솔더의 부식속도는 대략 10 mpy 정도 낮게 나타났다. 이것은 Ag_3Sn 이 모재인 β -Sn과의 정합성이 우수하고 Sn에 대한 Ag의 고용도가 거의 없어 Ag_3Sn 은 고온방치 되어도 조대화가 되기 어려움에 따라 고온에서의 부식 저항성이 SnPb에 비해 우수한 것으로 판단된다.

3. 솔더링시 용점이상의 온도에서 공정이 진행되고 고온에 노출된 경우, SnPb 솔더에 비해 Sn3.0Ag0.5Cu의 부식속도는 미세분산 강화된 Ag_3Sn , Cu_6Sn_5 금속간화합물이 기계적 특성 및 부식 저항성 향상에 기여하는 것

으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council, Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, EU (2003).
2. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, p.74, Macmillan Pub. Company, New York (1992).
3. M. G. Fontana, Corrosion Eng., 3rd Ed., McGraw-Hill Int. Ed., New York (1988).
4. K. Suganuma, S. H. Huh, K. Kim, N. and Y. Nakamura, Mater. Trans. JIM, **42**, 286 (2001).
5. Lead free soldering project final report, JEITA, Tokyo (2000).
6. JEITA, Lead Free Soldering Tech., Corona Pub. Co. Ltd., Tokyo (2003).
7. C. Wagner, W. Traud, Z. Electrochem., **44**, 391 (1938).
8. K. S. Kim, S.H. Huh, K.Suganuma, Int. Conf. on Electronics Packaging, JIEP, p.89 (2002).
9. W. Moon, J. of Electron. Mater., **29**(10), 1122 (2000).
10. J. W. Jang, P. G. Kim, K. N. Tu, D. R. Frear, P. Thompson, J. of Appl. Phys., **85**, 8456 (1999).
11. R. Strauss, SMT Soldering Handbook, 2nd Ed., p.148, Newnes, Oxford (1998).
12. W. S. Hong, B. C. Kang, B. S. Song, K. B. Kim, Kor. J. of Mater. Res., **15**(1), 54 (2005).
13. K. Suganuma, Lead free soldering in electronics, p.57, Marcel Dekker Inc. New York (2004).