

증류수 및 NaCl 용액내 SnPb 솔더 합금의 Electrochemical Migration 우세 확산원소 분석

정자영 · 이신복¹ · 유영란 · 김영식 · 주영창¹ · 박영배*

안동대학교 신소재공학부, ¹서울대학교 재료공학부

Dominant Migration Element in Electrochemical Migration of Eutectic SnPb Solder Alloy in D. I. Water and NaCl Solutions

Ja-Young Jung, Shin-Bok Lee¹, Young-Ran Yoo, Young-Sik Kim,
Young-Chang Joo¹, Young-Bae Park*

School of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

¹School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

초 록: 인쇄회로기판이나 플라스틱 패키지 등 다양한 전자소자 부품내 배선간 간격이 갈수록 좁아짐에 따라 최근 많이 발생하고 있는 electrochemical migration(ECM) 현상은 양극에서 이온화된 금속에 의한 conductive anodic filament(CAF) 및 덴드라이트와 같은 전도성 필라멘트의 성장으로 인해 전자부품의 절연파괴를 일으키고 있다. 본 연구에서는 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 ECM 거동과 부식특성 사이의 연관성 평가를 통해 ECM 우세원소를 파악하기 위해 D.I Water 및 NaCl 용액에서 Water Drop Test(WDT)와 분극실험을 실시하여 서로 비교하였다. WDT 실시 결과 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금에서 Pb-rich 상이 Sn-rich 상보다 우선적으로 양극 패드에서 녹아나서 상대적으로 ECM 저항성이 낮았으며, 음극패드에서 자라난 덴드라이트에도 Pb가 훨씬 많이 존재하였다. NaCl에서의 분극실험 결과 전기화학적으로 부동태 피막을 형성하는 Sn에 비해 Pb의 부식속도가 크게 나타났으며, WDT의 결과와 같은 경향을 보였다. 따라서 공정조성 SnPb 솔더 합금의 부식저항성과 ECM 저항성 사이에는 좋은 상관관계가 존재한다.

Abstract: Higher density integration and adoption of new materials in advanced electronic package systems result in severe electrochemical reliability issues in microelectronic packaging due to higher electric field under high temperature and humidity conditions. Under these harsh conditions, metal interconnects respond to applied voltages by electrochemical ionization and conductive filament formation, which leads to short-circuit failure of the electronic package. In this work, in-situ water drop test and evaluation of corrosion characteristics for SnPb solder alloys in D.I. water and NaCl solutions were carried out to understand the fundamental electrochemical migration characteristics and to correlate each other. It was revealed that electrochemical migration behavior of SnPb solder alloys was closely related to the corrosion characteristics, and Pb was primarily ionized in both D.I. water and Cl⁻ solutions. The quality of passive film formed at film surface seems to be critical not only for corrosion resistance but also for ECM resistance of solder alloys.

Keywords : electrochemical migration, dendrite, solder, NaCl, SnPb, polarization

*Corresponding author

E-mail: ybpark@andong.ac.kr

1. 서 론

전자부품의 소형화와 고집적화에 따라 전자 패키지 입/출력 금속 단자간의 간격이 줄어들게 되고, 금속 단자 간 연결에 의한 절연파괴 현상에 쉽게 노출되어짐에 따라 인쇄회로 기판 및 칩 패키지의 신뢰성에 대한 관심이 높아지고 있다.¹⁾

높은 습도의 환경 조건이 인쇄 회로 기판 상에 이온의 이동을 일으키고, 전자제품의 소형화로 인해 가는 선으로 높은 수준의 기능 부여와 기판의 다층화가 동시에 이루어지고 있으며, 이동형 제품이 가능하여 짐에 따라 가혹한 환경 조건이 증가되고 있다. 또한 환경오염 규제에 의한 세척 방법 변경에 따른 잔류 플럭스에 의한 이온 이동의 가능성이 높아지고 있으며, 텔레비전의 예열기능과 같이 인쇄 회로 기판에 연속적으로 가해지는 전류의 증가도 이온 이동을 가속화시키고 있다. 이러한 전자 패키지가 고온 다습한 환경에서 금속 전극 간에 전압이 인가되게 됨에 따라 전기화학적으로 불안정한 상태가 되어 이온화된 금속이 양극과 음극의 두 전극 간에 전도성 필라멘트를 형성하여 전자부품의 절연파괴를 일으키게 되는 현상을 electrochemical migration(ECM)이라 한다.^{2,7)}

ECM 현상은 이온화된 금속이 양극 또는 음극으로 이동하여 수지상 형태로 성장하여 절연된 금속 단자가 연결되어 회로가 누전되거나 선 사이에 절연 결함을 야기 시키게 된다. ECM 현상을 일으키는 주된 메커니즘에는 두 가지가 있는데 하나는 conductive anodic filament(CAF)이고,^{1,8)} 다른 하나는 덴드라이트 성장이다.⁹⁾ CAF는 가해진 전기장에 의해 이온화된 금속이 이동하여 양극에서 음극으로 필라멘트가 성장하여 절연파괴에 이르게 하는 것이다. 그러나 덴드라이트 성장은 이온화된 금속이 이동하여 음극에서 양극으로 수지상의 형태로 자라나 절연파괴에 이르게 하는 것으로 이 두 가지 형태로 ECM이 발생한다.³⁾

기존 연구에 따르면 Sn-40Pb 합금을 증류수에서 Water Drop Test(WDT)를 실시한 결과 Sn에 비해 Pb가 ECM 현상에 있어서 더 큰 민감성을 나타내며, 덴드라이트 조성 또한 Pb가 더 많이 나타나는 것으로 보고되었다.¹⁰⁾ 또한 Sn-40Pb합금에 비해 Pb의 성분비가 적은 Sn합금의 ECM 저항성이 더 크다고 밝히고 있으며, 큰 양극용해 속도를 보이

는 것이 ECM 경향성이 크게 나타난다고 보고되었다.¹⁰⁾

이러한 ECM에 의한 절연파괴 현상은 양극 금속의 이온화에 따른 금속이온 물질의 이동과 깊은 관련이 있다고 보고 있으며, 이는 양극에서 금속의 부식 현상과 유사한 거동을 보인다.¹¹⁾ 그러나 이러한 기존 연구들은 대부분 증류수에 대한 평가만 이루어져 있을 뿐 전자 패키징 재료에 흡착되는 여러 이온의 영향들에 대한 ECM 평가는 충분히 이루어지지 않았으며, ECM 경향성과 부식 특성과의 상관관계에 대한 평가가 충분히 이루어지지 못했다.

따라서 본 연구에서는 현재 전자 패키지 재료로 주로 쓰이고 있는 공정조성의 Sn-37Pb 솔더 합금에 대해 증류수 및 NaCl 용액에서 WDT를 실시하였으며, 염소이온의 흡착에 따른 ECM 우세원소에 대해 평가하기 위해 실시간 덴드라이트 성장 거동 및 주사전자현미경을 이용하여 금속의 이온화된 모습을 분석하였다. NaCl 용액에서 전기화학적 분극실험을 통해 솔더 합금 및 순수한 Sn과 Pb에 대한 부식특성평가를 병행하여, WDT와 부식현상과의 상관관계를 평가하였다.

2. 실험방법

ECM 현상은 양극 금속의 이온화, 금속이온의 이동, 필라멘트 성장의 세 단계를 거치면서 발생하게 되며, 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 ECM현상에 있어서 주된 영향을 미치는 양극 금속의 우선적인 이온화 경향을 보이는 원소를 평가하기 위해 Fig. 1과 같이 패드 패턴 시편과 분극 시편을 제작하였다.

우선 p형 <100> Si 웨이퍼 위에 스퍼터를 이용하여 Ni를 0.3 μm 의 두께로 증착한 후에, 반도체 공정을 이용한 사진공정과 FeCl_3 용액을 사용한 에칭공정을 통하여 간격 300 μm 의 패드 패턴을 제작하였다. 그 후에 스크린 프린팅 공정을 이용하여 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금 및 Sn 솔더를 Ni UBM으로 패터닝 되어 있는 웨이퍼 위에 올려 195 $^{\circ}\text{C}$, 260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 리플로우를 실시하였다. 제작된 300 μm 간격의 패드 패턴은 양극과 음극 사이에 같은 전기장을 갖게 하기 위해 두께 10 μm 로 표면을 SiC 샌드페이퍼와 연마천을 사용하여 정

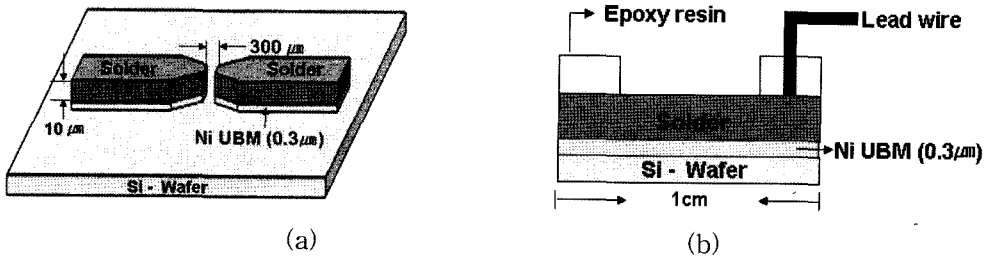


Fig. 1. Schematics of (a) pad pattern structure for in-situ WDT and (b) test structure for polarization test.

밀연마 하였다. 제작된 시편은 실험 중 나타날 수 있는 상의 변화, 금속산화합물의 성장 및 이동의 영향을 없애기 위해 마지막에 150°C에서 5시간 동안 hot plate에서 열처리 하여 미세구조를 안정화시켰다.

위와 같이 제작된 300 μm 패드 패턴 시편의 WDT 실험은 증류수와 0.001 vol.% NaCl 용액에서 각각 5V, 3V의 전압을 인가하여 절연파괴 시간 및 시간에 따른 덴드라이트 성장 속도를 실시간으로 관찰하였다. 먼저 마이크로실린지를 이용하여 1 μg의 용액을 패드 패턴의 두 전극 사이에 떨어뜨린 뒤 Digital Source Meter(Model 2400, Keithley)를 사용하여 각각 5V, 3V의 전압을 인가하여 CCD 카메라와 디지털 비디오카메라를 통해 실시간으로 성장하는 덴드라이트를 녹화하였다. 실험 종료 후 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산형 X선 측정기(EDS) 분석을 통해 양극 패드와 덴드라이트의 표면 관찰 및 조성을 분석하였다.

또한 ECM 현상과 부식특성 사이의 연관성 평가를 위해 패드패턴 시편 공정과 동일하게 제작된 Ni 박막 웨이퍼 상에 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금 및 Sn과 Pb 분극시편을 제작하였다. Ni를 0.3 μm의 두께로 증착 시킨 p형 Si 웨이퍼를 1 cm² 크기로 잘라 공정조성 Sn-37Pb 및 Sn을 각각 195°C, 260°C에서 리플로우 하였으며, 분극 실험 시 시편 표면에 따른 전류밀도의 영향을 없애기 위해 평탄하게 SiC 샌드페이퍼와 연마천을 사용하여 정밀 연마 하였다. 150°C에서 5시간 동안 열처리 하여 시편을 안정화 시켰다. Pb의 경우 열증착기를 사용하여 Ni 박막 웨이퍼위에 1.2 μm의 두께로 증착 하였다. 이렇게 준비된 시편에 전원 공급을 위한 절연 피복된 리드 와이어를 연결시키고, 0.09 cm²의 면적만을 노출시킨 후 실링(sealing) 처리 하여

일정한 면적을 가지는 분극실험을 위한 시편을 제작하였다. Potentiostat (Model Gamry, DC 105)를 사용하여 분극실험을 실시하였으며, 보조전극은 고밀도 흑연 봉을 기준전극은 포화감홍전극(SCE, Saturated Calomel Electrode)을 사용하였다. 실험 용액은 용존산소의 영향을 배제하기 위해서 N₂ 가스를 30분간 일정한 속도로 주입한 탈기된 0.001 vol.% NaCl 용액이었으며, 25°C에서 10분간 환원 처리 후에 1 mV/sec의 주사속도로 전위에 따른 전류밀도의 변화를 측정하여 부식특성을 평가하였다. 실험 후 SEM 및 EDS를 통하여 미세구조 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

WDT에 따른 ECM 경향성과 분극거동을 통한 부식특성의 비교를 통해 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 ECM 현상에 우선적인 경향을 나타내는 원소를 평가하였다.

3.1 실시간 WDT를 통한 ECM 우세원소 평가

In-situ WDT를 통하여 시간에 따른 공정조성 Sn-37Pb와 Sn의 덴드라이트 성장속도를 비교하여 Sn과 Pb의 ECM 우세 원소를 평가하였다.

Fig. 2는 증류수에서 Sn-37Pb 솔더 및 Sn에 대한 WDT를 통하여 덴드라이트 성장을 실시간으로 관찰한 결과이다. 두께 10 μm, 간격 300 μm를 갖는 패드 패턴에 증류수를 떨어뜨린 후 5V의 전압을 인가하여 실험을 실시하였다. 시간에 따른 덴드라이트 성장 속도를 비교해 본 결과 Sn에 비해 공정 조성 Sn-37Pb의 덴드라이트 성장속도가 훨씬 빠른 것을 관찰 하였으며, 성장한 덴드라이트의 총 면적도 훨씬 많음을 알 수 있다. 전류가 급격히 증

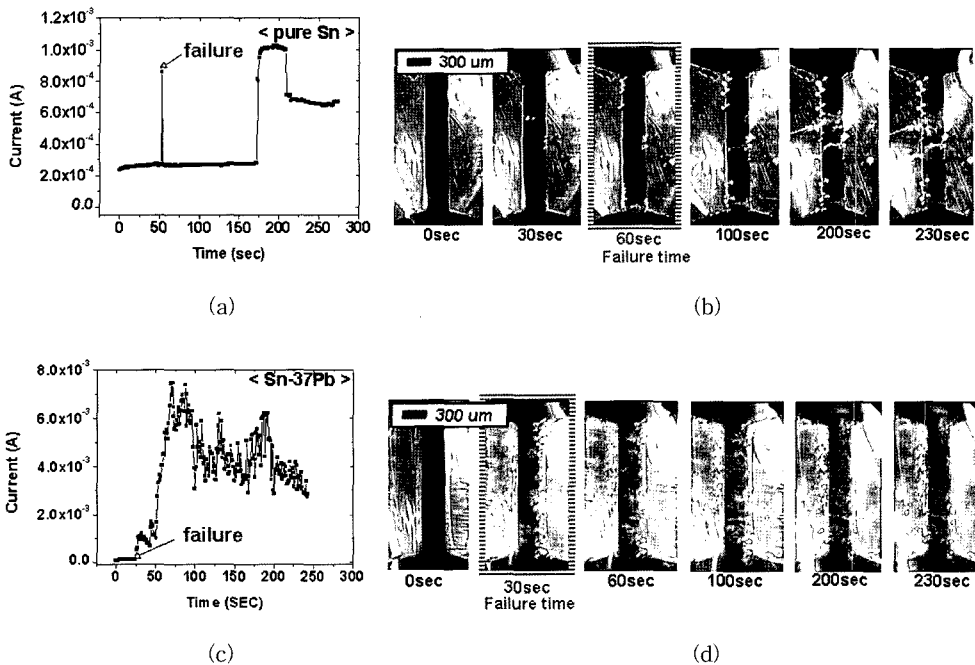


Fig. 2. Water drop test results for pure Sn and eutectic Sn-37Pb for 5V and D.I water; (a) electrical current vs. test time curve and (b) optical micrographs of migration during in-situ test for Sn, (c) electrical current vs. test time curve and (d) optical micrographs of migration during in-situ test for eutectic Sn-37Pb.

가하는 시간을 ECM에 의한 절연파괴 시간이라 할 수 있는데 그래프에서 볼 수 있듯이 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 절연 파괴 시간도 Sn에 비해 더 짧게 나타났다. 패드 패턴 사이에 흐른 최대 전류량을 보면 Sn은 $1.0 \times 10^{-3} \text{A}$, 공정조성 Sn-37Pb는 $7.0 \times 10^{-3} \text{A}$ 의 값을 나타내고 있으며, 이는 훨씬 많은 덴드라이트가 성장한 공정조성 Sn-37Pb가 Sn에 비해 큰 값을 보이고 있다. 또한 Sn의 경우 시간에 따른 전류변화 그래프를 살펴보면 성장한 덴드라이트에 의한 절연파괴가 일어난 후 전류의 급격한 증가 및 감소를 반복하며 ECM 현상이 일어나지만, 그에 반해 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금은 전류가 계속적으로 증가하는 양상을 보이고 있다.

Fig. 3은 0.001 vol.% NaCl에서 Sn-37Pb 솔더 및 Sn에 대한 WDT를 통하여 덴드라이트 성장을 실시간으로 관찰한 결과이다. 두께 $10 \mu\text{m}$, 간격 $300 \mu\text{m}$ 를 갖는 패드 패턴에 0.001 vol.% NaCl 용액을 떨어뜨린 후 3V의 전압을 인가하여 실험을 실시하였다. 공정조성 Sn-37Pb와 Sn의 절연파괴시간은 별다른 차이를 나타내고 있지 않지만 Sn에 비해 공정조성 Sn-37Pb가 시간에 따른 덴드라이트

성장 속도 및 그 측면적도 훨씬 큰 결과를 보이고 있으며, 패드 패턴 사이에 흐른 최대 전류량 또한 Sn은 $6.4 \times 10^{-3} \text{A}$, 공정조성 Sn-37Pb는 $1.2 \times 10^{-2} \text{A}$ 의 값으로 공정조성 Sn-37Pb가 큰 값을 나타내고 있다. 시간에 따른 전류변화 그래프의 경향을 살펴보면 증류수에서의 경향과 같이 Sn은 절연파괴 후 전류의 급격한 증가와 감소를 반복하며 ECM 현상이 일어나며, 덴드라이트 성장속도가 훨씬 빠른 공정조성 Sn-37Pb의 경우 전류변화가 계속적으로 증가하며 큰 값을 나타낸다.

이 결과는 기존 연구의 증류수에서 Sn-40Pb 솔더 합금 및 순수한 Sn에 대한 WDT 실시 결과 Pb가 Sn보다 ECM 현상에 있어서 더 큰 민감성을 나타낸다는 결과와 일치할 뿐만 아니라,¹⁰⁾ 0.001 vol.% NaCl 용액에서의 WDT 결과도 증류수에서의 결과와 같이 공정조성 Sn-37Pb의 덴드라이트 성장 속도가 모두 빨랐으며, 이는 Sn과 비교해 볼 때 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금을 이루고 있는 Pb가 Sn보다 ECM 저항성이 열악한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 2(d)의 240초에서의 시편을 확대한

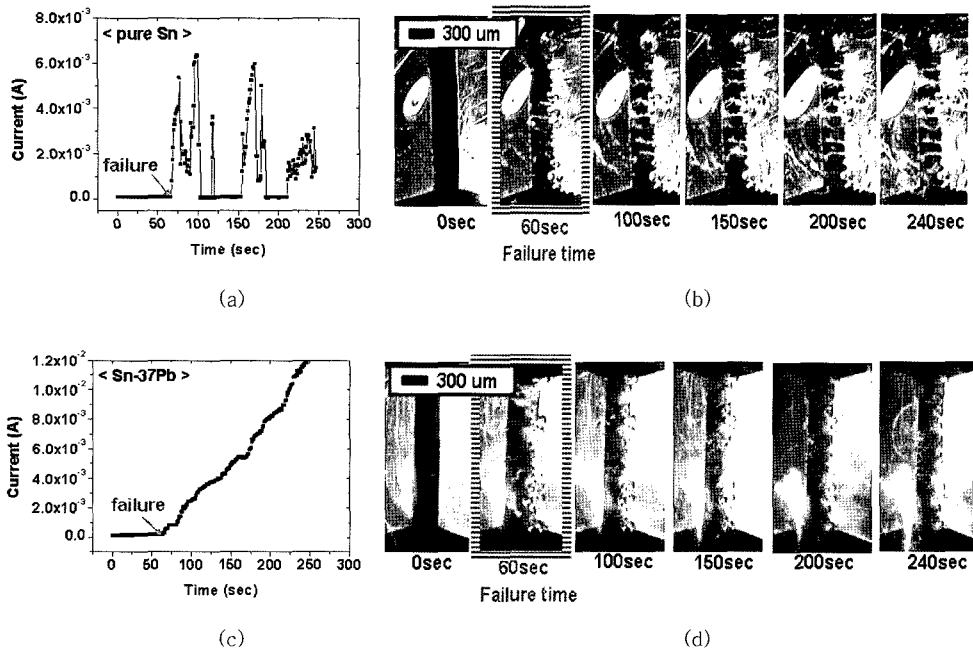


Fig. 3. Water drop test results for pure Sn and eutectic Sn-37Pb for 3V and 0.001% NaCl solution; (a) electrical current vs. test time curve and (b) optical micrographs of migration during in-situ test for Sn, (c) electrical current vs. test time curve and (d) optical micrographs of migration during in-situ test for eutectic Sn-37Pb.

것으로, 공정조성 Sn-37Pb 패드 패턴을 증류수에서 5V의 전압을 인가하여 WDT후 절연파괴를 일으키는 덴드라이트의 조성을 EDS를 통해 분석한 결과로 패드 및 덴드라이트를 구성하는 Sn, Pb의 조성을 분석하였다. 실험 실시 전 양극 패드의 공정조성 Sn-37Pb는 상온에서 Sn-rich 기지상에 Pb-

rich상이 분산된 형상으로 존재하고, 이때 상온에서의 Sn-Pb 상태도에 따라 Sn-rich은 약 99% 이상의 Sn이며, Pb-rich 상은 약 97% 이상의 Pb 조성을 갖는다. UBM으로 사용된 Ni은 덴드라이트에서는 검출되지 않았으며, 덴드라이트 형성에 영향을 주지 않는 것으로 측정되었다. Ni은 양극 패드의 공

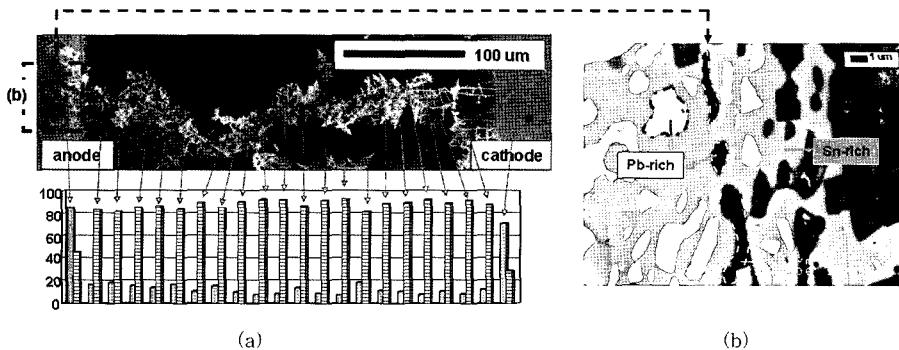


Fig. 4. Composition analysis results after 240sec of water drop test for eutectic Sn-37Pb under 5V and D.I water (Fig. 2(d)); (a) SEM SE images and EDS composition distribution for full length of dendrite and (b) Enlarged BSE image around dissolved area at anode pad.

정조성 Sn-37Pb 솔더가 전부 이온화 된 후 드러난 하부층의 금속간화합물의 형태로 존재한다. 시험 용액에 노출되지 않은 양극과 음극패드의 조성비는 공정조성 Sn-37Pb의 조성과 유사하나, 양극 패드에서 이온화 되어 형성되는 덴드라이트의 조성비는 80~90 at.% Pb와 10~20의 at.% Sn의 비로 공정조성 Sn-37Pb 조성에 비해 Pb의 양이 많게 분석되었다. 이는 양극과 음극사이에 필드가 형성되어 양극패드에서 금속이 이온화 될 때 Sn이 이온화 되는 속도에 비해 Pb가 이온화 되는 속도가 더 크므로 같은 시간 내에 Sn에 비해 더 많은 양의 Pb가 녹아나게 되며, 형성된 덴드라이트의 조성이 Sn보다 Pb가 많다. Fig. 4(b)는 (a)의 양극 패드를 Backscattered Electron(BSE) 모드로 촬영 결과이며, 밝은 상이 Pb-rich상, 회색으로 나타난 상이 Sn-rich 상을 나타내는데, 검게 나타난 부분은 Pb-rich 상이 이온화 되고 난 후의 금속간화합물 층이 드러난 자리이다. 사진에서 알 수 있듯이 Pb-rich 상이 Sn-rich 상에 비해 우선적으로 이온화된 모습을 관찰하였다. 이는 형성된 덴드라이트의 조성비 분석을 통한 결과와 일치하며, Pb-rich 상의 이온화 경향성이 더 크다는 것을 뒷받침해 준다.

따라서 공정조성 Sn-37Pb 및 Sn의 WDT를 통한 덴드라이트 성장 속도의 비교, EDS를 통한 성분 분석, 양극 패드의 BSE 이미지 결과 등을 통해 Pb-rich 상이 Sn-rich 상에 비해 금속의 이온화 경향성이 커서 결국 ECM 저항성이 낮은 것으로 판단된다.

3.2 솔더 합금의 부식특성평가

Fig. 5는 25°C, 30분간 탈기된(deaerate) 0.001 vol.% NaCl 용액에서 1 mV/sec의 속도로 공정조성 Sn-37Pb솔더 합금 및 순수한 Sn, Pb에 대해 전류밀도에 따른 전위의 변화를 측정하면서 분극을 행한 결과이다. 먼저 Sn의 분극거동을 살펴보면, 부식전위는 -790 mV(SCE)이고 양극분극에 의해 부동태 거동을 나타낸다. Sn의 표면에 생성된 부동태 피막은 전체 표면에 균일하게 형성되어 있지 않으므로 계속해서 보호받지 못하고^{13,14}, -110 mV(SCE)의 전위에서 부동태가 파괴되면서 공식(pitting corrosion) 형태의 부식이 발생하며, 그 후 급격한 전류의 증가를 보이다가 과부동태영역으로 전환된다.

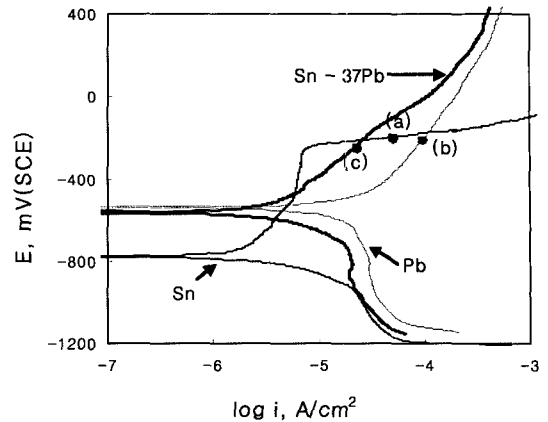
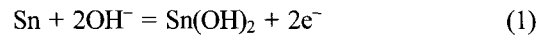
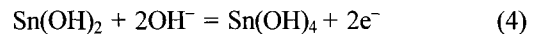
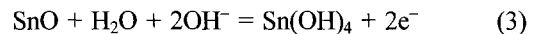


Fig. 5. Polarization curves of Sn, Pb, and eutectic Sn-37Pb solder alloy in a deaerated 0.001% NaCl solution.

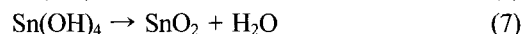
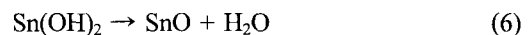
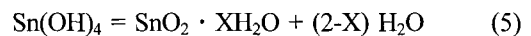
Sn의 부동태 형성 과정을 살펴보면, (1)과 (2)의 반응을 따라서 Sn이 용해되고, Sn(OH)₂에서 수분이 제거되면서 SnO를 형성하는 것으로 보고되고 있다.^{13,14}



그 후 (3)과 (4)이 반응과 같이 양극방향으로 전위가 증가되는 전기화학적 반응 과정을 거쳐 Sn(OH)₄를 형성하게 된다.



Sn(OH)₄는 부동태 필름의 증가를 촉진시켜주는 불용성이 매우 큰 염으로 탈수작용과 함께 부동태 피막의 안정성이 증가된다.



이러한 반응의 결과로 SnO 또는 SnO₂의 부동태 피막이 형성되며, 표면의 양극전류밀도는 부동태

피막의 영향으로 아주 작은 부동태 전류밀도 값을 가지게 된다.

반면 Pb의 경우, 부식전위는 -542 mV(SCE)이고 양극분극에 의한 부동태 거동이 나타나지 않고 급격한 양극용해 거동을 통한 균일한 부식형태의 거동을 나타낸다. 공정조성 Sn-37Pb의 경우, 부식전위는 -565mV(SCE)이고 양극분극에 의한 부동태 거동은 Pb와 같이 나타나지 않으며, Sn 과 Pb의 양극용해 거동의 중간 상태로 용해되고 있다.

또한 0.001 vol.% NaCl 용액의 pH를 측정 한 결과 5.7의 값으로 실험전후 변화가 없었으며, E-pH 전위도표를 통해 재료의 안정한 상태를 살펴보면, Sn의 경우 양극용해거동을 나타내는 -790mV~400mV의 범위에서 SnO₂의 부동태 피막이 열역학적으로 안정한 상태이며, Pb의 경우에 있어서는 양극용해거동을 나타내는 -542mV~400mV의 전위에서 이온의 상태가 안정한 상태로서 존재하게 된다.¹²⁾ 이를 통해 Sn이 Pb에 비해 부식 저항성이 큰 것을 알 수 있었으며, 공정조성 Sn-37Pb의 경우 Pb의 영향으로 인해 부식저항성이 감소되었다고 판단되어 진다.

Fig. 6은 탈기된(deaerate) 0.001 vol.% NaCl에서의 분극 실험 후 Fig. 5에 표시된 (a), (b), (c) 지점에서 SEM을 통해 표면을 관찰한 사진이다. Sn의 경우 부동태 파괴에 의한 공식을 관찰 할 수 있었으며, 이는 Sn의 부동태 존재를 확인시켜 준다. 공식은 부동태가 존재하는 재료에서만 나타나는 부식의 형태로 염화이온이 흡착에 의한 부동태의 파괴는 부동태표면 전반에 걸쳐 일어나지 않고 국부적으로 발생하게 되며 부동태피막의 조직이나 두께 등이 주위의 다른 영역과 조금 차이가 나는 곳

에 이러한 국부적 부동태 파괴 현상인 공식이 나타난다.¹³⁾ 전위증가에 따라 급격한 양극용해 거동을 보이는 Pb의 경우 시편 전반에서 균일하게 부식되는 형상을 나타내고 있다. 또한 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 경우 BSE 모드로 촬영한 결과 밝은상이 Pb-rich 상, 어두운상이 Sn-rich 상을 나타내는데 비교적 안정한 부동태를 형성하는 Sn-rich 상에 비해 Pb-rich 상이 우선적으로 부식되는 모습이 관찰되었으며, 이는 해수에서의 갈바닉 시리즈의 영향에서도 잘 확인되어진다.¹⁵⁾

산화물이 금속표면에 보호피막을 생성하여 부식 속도가 매우 느려지는 상태를 부동태 상태에 있다고 할 수 있는데, 부동태화 된 금속 표면은 활성상태일 때와 외관상 큰 차이가 없으며 그 두께도 수십Å 정도이지만, 부동태 피막은 환경의 부식 작용에 대해서 확산 장벽 피막층으로 역할을 하게 되어 금속을 그 주위 환경과 단절시킴으로서 반응속도를 억제시키게 된다. 따라서 부동태를 형성하는 Sn의 부식저항성이 불안정한 Pb보다 크게 나타난다.

이는 WDT에서 양극패드의 Pb가 우선적으로 이온화하여 덴드라이트로 성장되는 것과 같이 분극 실험에서도 Pb가 우선적으로 부식되고 있으며, 두 가지 테스트를 통해 Sn에 비해 Pb의 이온화 빠르며, ECM 저항성이 낮다고 판단된다. 또한 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 부식저항성과 ECM 저항성 사이에는 좋은 상관관계가 존재함을 알 수 있다.

4. 결 론

증류수 및 NaCl 용액에서 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금 및 순수한 Sn과 Pb의 ECM 저항거동을 이

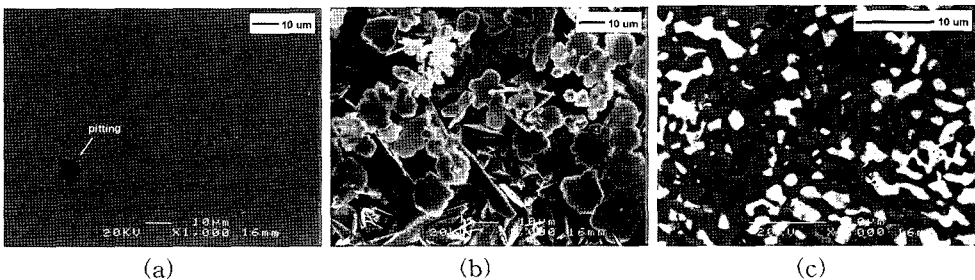


Fig. 6. SEM images of sample surfaces at the marked point stage of Fig. 5 during polarization test in a deaerated 0.001% NaCl solution; (a) Sn, (b) Pb, and (c) eutectic Sn-37Pb.

해하기 위한 실시간 WDT 및 분극테스트 비교를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 증류수 및 NaCl 용액에서 WDT 결과 Sn에 비해 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 덴드라이트의 성장속도가 빨랐으며, Pb-rich 상이 Sn-rich 상 보다 우선적으로 양극에서 이온화 된 후 이동하여 음극에서 덴드라이트로 성장하였다.

2) NaCl에서의 분극테스트 결과에서도 WDT에 서와 같은 경향을 보이고 있는데, Sn은 안정한 부동태 거동을 보이는 반면, Pb의 경우 급격한 양극 용해 반응으로 안정한 부동태를 형성하지 못한다. 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 경우는 두 거동의 중간상태로 Sn에 비해 불안정한 Pb가 우선적으로 부식된다.

3) 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 WDT를 통한 ECM 경향성은 분극거동과 잘 일치하였으며, 증류수 및 NaCl 용액에서는 불안정한 Pb에 비해 환경 작용에 대해 확산장벽피막의 역할을 하는 부동태 피막이 생성되는 Sn이 ECM 저항성이 우세한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 전자부품신뢰성 설계 기술사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B. Rudra, D. Jennings, "Failure-mechanism models for conductive-filament formation", IEEE Trans. Reliability, 43(3), 354-360 (1994).
2. S. J. Krumbein, "Metallic electromigration phenomena", IEEE Trans. Compon. Hybrids, Manufact. Technol, 11(1), 5-15 (1988).
3. W. J. Ready, L.J. Turbini, "The Effect of Flux Chemistry, Applied Voltage, Conductor Spacing, and Temperature on Conductive Anodic Filament Formation", J. Electron. Mater, 31(11), 1208-1224 (2002).
4. H. Shitamoto, T. Nagatani, "The effect of migration in electrochemical deposition on a horizontal plate", J. Phys. D: Appl. Phys, 31, 1137-1143 (1998).
5. G. Harsanyi, "Copper may destroy chip-level reliability: handle with care-mechanism and conditions for copper migrated resistive short formation" IEEE Electron Device Letters, 20(1), 5-8 (1999).
6. G. Harsanyi, "Electrochemical processes resulting in migrated short failures in microcircuits", IEEE Trans. Compon. Packaging, Manufact. Technol, Part A, 18(3), 602-610 (1995).
7. S. B. Lee, Y. R. Yoo, J. Y. Jung, Y. B. Park, Y. S. Kim and Y. C. Joo, "Electrochemical Migration Characteristics of Eutectic SnPb Solder alloy in Printed Circuit Board", Thin Solid Films, 504 (2006) 294-297
8. W. J. Ready, L. J. Turbini, S. R. Stock, B. A. Smith, "Conductive anodic filament enhancement in the presence of a polyglycol-containing flux [PWBs]", IEEE International Reliability Physics Symposium, 34th Annual Proceedings, 267-273 (1996).
9. P. Yalamanchili, M. Al-Sheikhly, A. Christou, "Failure analysis of cathode filament formation in multi-layer PWBs using combined electron spin resonance and micro-FTIR techniques", IEEE International Reliability Physics Symposium, 34th Annual Proceedings, 258-266 (1996).
10. T. Takemoto, R. M. Latanisioni, T. W. Eagart, A. Matsunawa, "Electrochemical migration tests of solder alloys in pure water", Corrosion Science, 39(8), 1415-1430 (1997)
11. O. Baradel, R. Nuttall, "Comparison of corrosion rates evaluated from polarisation resistance and electrochemical impedance spectroscopy measurements", IEEE Colloquium on Electrochemical Measurement, 8/1-8/10 (1994).
12. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in aqueous solutions, NACE International Cebelcor, 475-492 (1974)
13. S. A. M. Refaey, F. Taha, T. H. A. Hasanin, "Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn-Ni alloys in NaCl solutions", Electrochimica Acta (2005, In Press)
14. Udit S. Mohanty, K. L. Lin, "The effect of alloying element gallium on the polarization characteristics of Pb-free Sn-Zn-Ag-Al-XGa solders in NaCl Solution", Corrosion Science, 48, 662-678 (2006)
15. H. P. Hack, Metals Handbook, 13, corrosion, 9th ed, ASM, Metals Park, OH (1987)