

공정조성 SnPb Solder 합금의 부식 및 Electrochemical Migration 특성에 미치는 SO_4^{2-} 이온의 영향

정자영 · 유영란 · 이신복* · 김영식 · 주영창* · 박영배†

안동대학교 신소재공학부

*서울대학교 재료공학부

Effect of SO_4^{2-} Ion on Corrosion and Electrochemical Migration Characteristics of Eutectic SnPb Solder Alloy

Ja-Young Jung, Young-Ran Yoo, Shin-Bok Lee*, Young-Sik Kim, Young-Chang Joo* and Young-Bae Park†

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

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

(2006년 12월 18일 받음, 2007년 1월 16일 최종수정본 받음)

Abstract Electrochemical migration phenomenon is correlated with ionization of anode electrode, and ionization of anode metal has similar mechanism with corrosion phenomenon. In this work, in-situ water drop test and evaluation of corrosion characteristics for SnPb solder alloys in Na_2SO_4 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 Sn was primarily ionized in SO_4^{2-} solutions. The quality of passive film formed at film surface seems to be critical not only for corrosion resistance but also for electrochemical migration resistance of solder alloys.

Key words electrochemical migration, solder, Na_2SO_4 , SnPb, polarization.

1. 서 론

최근 전자부품은 고밀도 고집적화 됨에 따라 패키지 등의 전자부품의 실장에 사용되는 솔더에 여러 가지 신뢰성 문제가 발생하고 있다.¹⁾ 그 중에서 고온 다습하고 오염물이 존재하는 특정한 환경 하에 일정시간 노출되었을 경우 발생하는 electrochemical migration (ECM)은 전압이 인가되면 전기화학적 반응으로 인해 전기적 단락을 유발하게 된다. 이러한 특정 환경 하에 전압이 인가되면 전위가 증가됨에 따라 전기화학적으로 불안정한 상태가 되어 금속의 이온화가 일어나게 되고, 이온화된 금속이 이동하여 양극과 음극 두 전극 간에 전도성 필라멘트를 형성하여 전기적 단락을 유발하는 현상을 ECM 이라고 한다.^{2,11)}

ECM 현상은 두 가지 유형으로 발생하는데, 이온화된 금속이 주위의 염화물과 결합하여 양극에서 성장하는 전도성 양극 필라멘트(conductive anodic filament; CAF)와

이온화된 금속이 음극으로 이동하여 양극으로 수지상의 형태로 성장하는 덴드라이트가 있다. 그러나 본 연구에서는 금속염으로 구성되어 있는 전도성 양극 필라멘트에 대해서는 고려하지 않았다. 두 가지 형태의 ECM 현상은 양극 금속의 이온화에 따른 물질의 이동과 관련되어 있다. 이러한 양극 금속의 이온화는 부식현상과 유사한 메커니즘을 가지고 있다고 보고되고 있으며,²⁾ 전압, 상대습도, 온도, 오염물질, 전극재료 등에 따라 ECM 현상은 많은 영향을 받게 된다.^{10,11)}

기존 연구에 따르면 큰 양극용해 속도를 나타내는 재료가 ECM에 더 큰 민감도를 나타낸다고 보고되고 있다.^{11,12)} 증류수에서 water drop test (WDT)를 실시한 결과 Sn-40Pb 솔더 합금의 경우 부식 저항성이 상대적으로 낮은 Pb가 ECM 민감도가 크게 나타나며, Pb의 성분비가 적게 함유된 솔더 합금의 ECM 저항성이 크다고 밝히고 있다.¹¹⁾ 또한 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 NaCl 용액에서 부식거동에 따른 ECM 미세원소를 평가한 결과에 따르면 Pb의 ECM 저항성이 낮다고 보고되고 있다.¹²⁾

그러나 이러한 기존 연구들은 ECM 거동과 부식특성

†Corresponding author

E-Mail : ybpark@andong.ac.kr (Y. B. Park)

을 따로 평가하고 있을 뿐 서로의 연관성에 대한 평가가 충분히 이루어져 있지 못하다. 그리고 전자 패키징 재료에 흡착되는 수분 또는 CF에 대해 일부 평가가 이루어져 있을 뿐, 흡착되는 다양한 이온들의 영향에 따른 ECM 평가가 충분히 이루어져 있지 못하다.

따라서 본 연구에서는 전자 패키징 재료에 주로 흡착되는 이온 중에서 SO_4^{2-} 의 영향에 따른 ECM에 민감한 원소를 평가하기 위해 현재 주로 쓰이고 있는 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금 및 순 금속 Sn에 대해 Na_2SO_4 용액에서 WDT를 실시하여 덴드라이트 성장거동을 관찰하였다. 또한 SO_4^{2-} 의 흡착에 따른 이온화 경향을 살펴보기 위해 주사전자 현미경을 이용하여 표면을 관찰하였으며, 같은 용액에서 전기화학적 분극 특성을 평가하였다. 이와 같이 부식특성과 ECM 현상과의 상관관계를 통해 ECM 현상에 민감한 원소를 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

SO_4^{2-} 가 존재하는 환경에서 양극 금속의 ECM에 민감한 우세 원소를 평가하고자 Fig. 1과 같이 패드 패턴 시편과 분극 시편을 제작하였다.

먼저 p형 <100> Si 4인치 웨이퍼 위에 스퍼터를 이용하여 Ni를 $0.3 \mu\text{m}$ 의 두께로 증착한 뒤 반도체 공정 통하여 간격 $300 \mu\text{m}$ 의 패드 패턴을 제작하였다. 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금 및 Sn 솔더를 Ni UBM으로 패터닝되어 있는 웨이퍼 위에 올려 195°C , 260°C 에서 각각 리플로우를 실시하였다. 양극과 음극 사이에 같은 전기장을 갖게 하기 위해 두께 $10 \mu\text{m}$ 로 표면을 SiC 샌드페이퍼와 연마 천을 사용하여 정밀연마 하였다. 이때 시편의 두께는 공초점 레이저 현미경(LEXT OLS3000)을 통해 측정하였다. 제작된 시편은 실험 중 나타날 수 있는 상의 변화, 금속간 화합물의 성장 및 이동의 영향을 없애

기 위해 마지막에 150°C 에서 5시간 동안 hot plate에서 열처리 하여 미세구조를 안정화 시켰다(Fig. 1(a)).

위와 같이 준비된 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금과 Sn 패드 패턴 시편을 $1000 \text{ ml H}_2\text{O}$ 에 $99.5\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 0.01 g/l 을 용해한 $0.001\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 용액에서 실시간 WDT를 실시하였다. 이때 용액의 pH는 5.6으로 유지시켰다. 마이크로실린지를 이용하여 $1 \mu\text{g}$ 의 실험용액을 패드 패턴 사이에 떨어뜨려 ECM 발생조건인 수분 흡착 및 이온 흡착의 환경을 만들어 주었다. 그 후에 Digital Source Meter (Model 2400, Keithley)를 이용하여 3 V의 전압을 인가한 후 실시간 덴드라이트의 성장 모습을 관찰하였다. 덴드라이트의 성장 모습은 CCD 카메라와 디지털 비디오 카메라를 통해 녹화하였고 시간에 따른 전류 변화 값을 얻었다. 실험 종료 후에 양극 패드의 이온화된 모습을 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산형 X선 측정기(EDS)를 통해 분석하였다.

ECM 거동과 부식 거동과의 상관관계를 살펴보기 위해 Fig. 1(b)와 같이 분극 시편을 제작하였다. 패드 패턴을 위한 시편준비와 같이 p형 <100> Si 웨이퍼에 Ni를 증착시킨 뒤 직경 1 cm의 크기로 웨이퍼를 절단하였다. 그 후에 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금과 Sn을 리플로우 시켰으며, 표면의 영향을 없애기 위해 SiC 샌드페이퍼와 연마 천을 이용하여 평탄하게 정밀 연마하였다. Pb의 경우에는 두께 $1.2 \mu\text{m}$ 로 열 증착기를 사용하여 증착시켜 준비하였다. 준비된 시편에 전압인가를 위한 리드 와이어를 연결한 뒤 직경 0.3 mm의 면적을 남기고 에폭시 레진을 사용하여 실링하였다.

분극 실험은 Potentostat (Model Gamry, DC 105)를 사용하였으며, 보조전극으로는 고밀도 흑연 봉을 기준전극은 포화염화수소전극(SCE, Saturated Calomel Electrode)을 사용하였다. pH 5.6, 25°C 로 유지시킨 Na_2SO_4 용액은 용존 산소의 영향을 없애기 위해, 일정한 속도로 N_2 가스를 30분간 주입하여 탈기시켰다. 준비된 용액에 시편을 담그고 10분간 환원처리를 시킨 후 다시 10분간 용액에 유지시키고 난 후 1 mV/sec 속도로 전위에 따른 전류밀도 값을 통하여 부식특성을 평가하였다. 또한 실험 후 표면 미세구조 변화 분석을 위해 400 mV에 해당하는 전위에서 SEM, back scattering electron (BSE) 및 EDS를 통하여 표면의 미세구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Water Drop Test를 통한 우세원소 평가

SO_4^{2-} 의 영향에 따른 ECM 이온화 경향성을 평가하기 위해 $0.001\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 용액에서 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금과 Sn에 대해 실시간 WDT를 실시하였다.

Fig. 2는 $0.001\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 용액에서 WDT를 실시하여

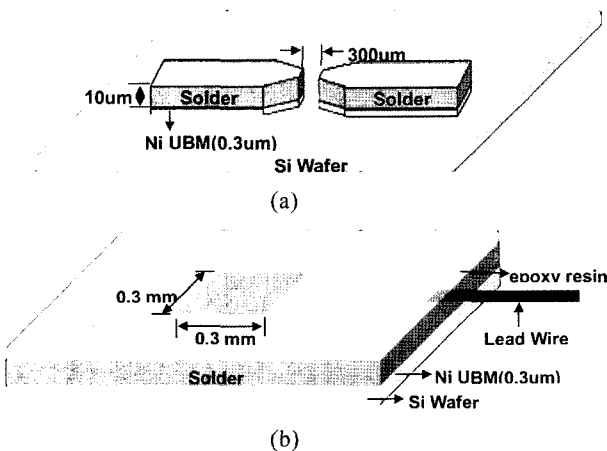


Fig. 1. Schematics of (a) pad pattern structure for in-situ WDT and (b) test structure for polarization test.

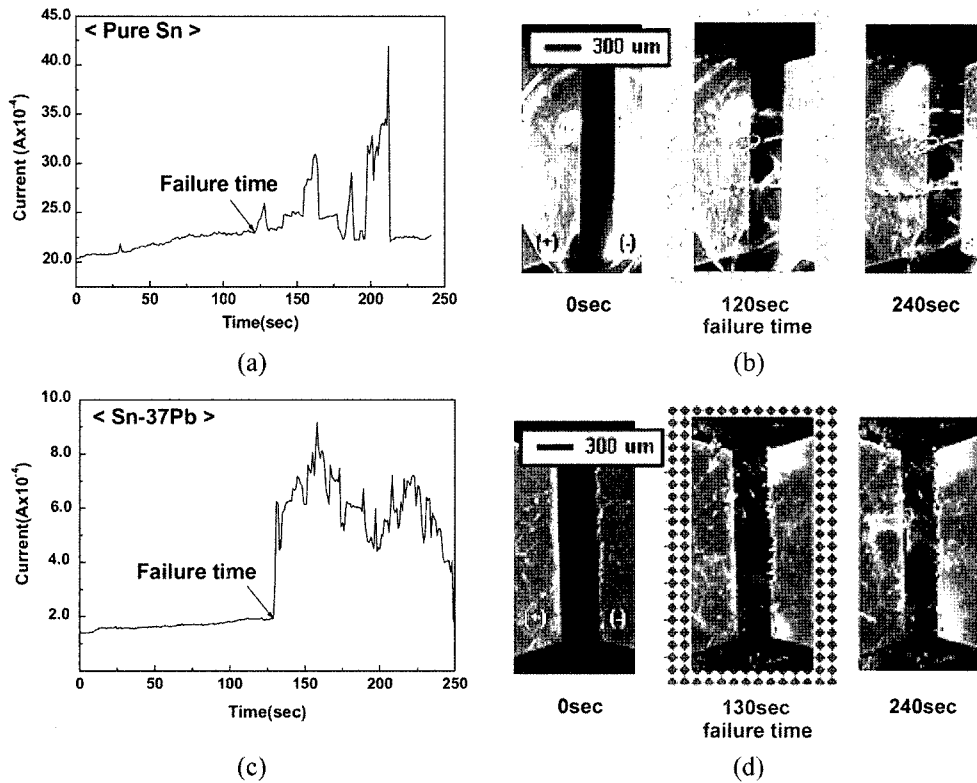


Fig. 2. Water drop test results of pure Sn and eutectic Sn-37Pb at 3 V in 0.001% Na_2SO_4 solution; (a) electrical current vs. test time curve and (b) optical micrographs of migration during in-situ test for pure Sn, (c) electrical current vs. test time curve and (d) optical micrographs of migration during in-situ test for eutectic Sn-37Pb.

실시간 덴드라이트 성장을 관찰한 결과이다. 300 μm 의 간격을 갖는 패드 패턴에 1 μg 의 0.001% Na_2SO_4 용액을 떨어뜨린 후 3 V의 전압을 인가하여 시간에 따른 전류 변화 및 덴드라이트 성장을 관찰하였다. 실시간 덴드라이트 성장 관찰을 통해 음극에서 자라난 덴드라이트가 양극에 닿아 전류량이 급격히 증가하는 시간을 절연파괴 시간이라 정의할 때, Sn의 절연파괴 시간은 120초, 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 절연파괴는 130초로 Sn의 절연파괴 시간이 좀 더 짧은 것을 관찰 할 수 있었다. Sn의 시간에 따른 전류 변화 그래프를 살펴보면, 절연파괴를 일으킨 120초에서의 덴드라이트의 전류량은 26×10^{-4} A의 값을 나타내고 있으며 전류 량의 증가와 감속을 반복하다가 최대 전류량은 42×10^{-4} A의 값을 나타내었다. 이는 Sn의 덴드라이트의 성장의 증가로 인해 두 배정도의 전류량이 증가된 것으로 보여 진다.

반면에 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 시간에 따른 전류량의 그래프를 살펴보면 절연파괴가 일어난 130초에서의 전류량은 6.2×10^{-4} A의 값을 나타내며, 최소에서 최대 전류량의 변화 폭이 $\pm 1.0 \times 10^{-4}$ A 범위의 값에서 증가와 감소를 반복하며 나타나고 있다. 이는 처음 덴드라이트가 생성되어 절연파괴를 일으킨 뒤 크게 성장하지 않은 것으로 보여 진다. 따라서 0.001% Na_2SO_4 용액에서

공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금보다 Sn의 ECM 민감도가 더 큰 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Fig. 2의 Sn 및 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 WDT 후 양극패드의 이온화 된 모습을 관찰한 결과이다. Fig. 3(a)는 실시간 WDT를 실시 한 뒤 240초에서 Sn의 양극 패드의 SEM 관찰 결과로, 국부적으로 이온화 된 것을 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 240초에서의 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 양극 패드를 관찰한 것이다. 실험 실시 전 양극 패드는 약 99 wt.% 이상의 Sn을 갖는 Sn-rich상에 약 97 wt.% 이상의 Pb를 갖는 Pb-rich상이 석출되는 형상으로 Pb-rich상이 국부적으로 존재한다. 실험 실시 240초 후 양극패드를 SEM 촬영 결과 a로 표시된 가장 밝고 표면에 침전되어 있는 상은 이온화된 Sn이 음극으로 이동하여 덴드라이트 형성에 전부 참여하지 않고 일부가 남아 양극패드에 산화물의 형태로 침전되어 있는 것으로 보여 진다. 이는 Fig. 3(c)의 EDS 결과에서도 볼 수 있듯이 Sn, S, O가 검출되었으며, 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금을 이루고 있는 Pb는 검출되지 않았다. 또한 그 다음으로 밝은 상은 Pb-rich상이며, 희색부분은 Sn-rich상, 그리고 검게 표현된 부분은 Sn-rich상이 이온화된 지역을 보여준다. 이를 통해 SO_4^{2-} 가 존재하는 환경에서 양극과 음극 사이에 전기장이 형성되

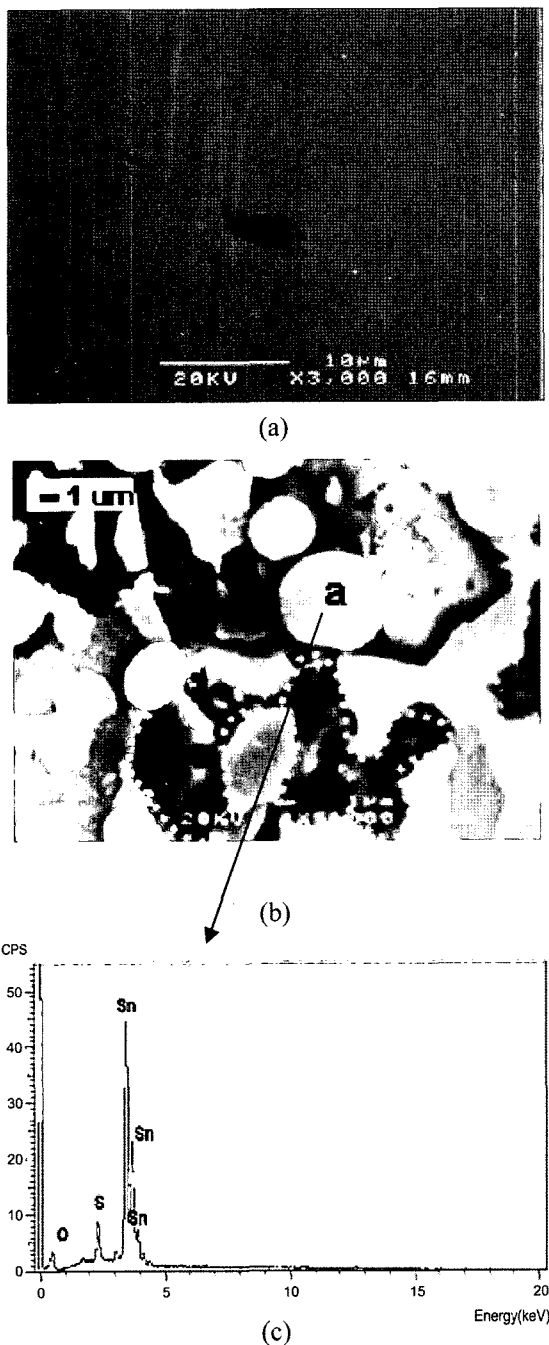


Fig. 3. Composition analysis results after 240 sec of water drop test for pure Sn and eutectic Sn-37Pb under 3 V and 0.001% Na_2SO_4 (Fig. 2(d)); (a) Enlarged SEM image around dissolved region at anode pad of pure Sn, (b) Enlarged SEM image around dissolved region at anode pad of eutectic Sn-37Pb, and (c) EDS analysis result of sample surface at the marked point of 'a' in Fig. 3(b).

어 양극 패드의 솔더가 이온화 될 때 Pb-rich상 보다 Sn-rich상이 이온화 속도가 커 우선적으로 이온화 된 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 2(d)의 240초에서의 공정조성 Sn-37Pb

솔더 합금의 WDT 후 생성된 덴드라이트의 조성비를 EDS를 통해 분석한 결과이다. 이때 UBM으로 사용된 Ni 은 Sn과 반응하여 계면에 금속간 화합물로 존재하고 있으며, 덴드라이트에서 검출되지 않았다. 따라서 Ni UBM 은 덴드라이트 형성에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 양극과 음극 패드의 조성 비는 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 조성비와 비슷하게 나타났다. 양극패드에서 이온화 되어 음극패드로부터 자라나는 덴드라이트의 경우는 58~80 wt.%의 Sn과 18~41 wt.%의 Pb의 비로 공정조성 Sn-37Pb의 조성과 비슷하게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 기존의 연구에서는 D.I Water와 NaCl 용액에서 WDT를 실시한 후 덴드라이트의 조성비를 분석한 결과 이온화 경향성이 더 큰 Pb가 모두 덴드라이트의 형성에 참여하여, Sn에 비해 훨씬 큰 Pb의 조성을 나타낸 것으로 판단된다.¹²⁾ 또한 양극패드 관찰 결과에서도 이온화된 Pb 산화물의 흔적은 나타나지 않았다.¹²⁾ 그러나 SO_4^{2-} 가 존재하는 환경에서 이온화 경향성이 Pb에 비해 Sn이 더 큰 데 비해 덴드라이트의 조성에서 Sn-37Pb 솔더 합금에 비해 확연히 Sn이 많이 존재하지 않는 이유는 Fig. 3(b)의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 이온화된 Sn이 전부 덴드라이트 형성에 참여하지 않고 양극 패드에 산화물로 존재하기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 조성과 비교하여 0.001% NaCl과 Na_2SO_4 용액에서 WDT 240초 후에 덴드라이트의 각각의 위치 별 조성비를 평균값으로 나타낸 그래프이다. NaCl 용액에서 이온화 경향성이 큰 Pb가 덴드라이트에서도 크게 나타난 것을 볼 수 있다.¹²⁾ Na_2SO_4 용액에서의 이온화 경향성이 Pb에 비해 Sn이 큰 데 비해 덴드라이트의 조성비는 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금에 비해 약간 더 많은 Sn의 조성비를 보이고 있다. 이는 위에서도 설명한 것과 같이 Sn이 이온화 된 양에 비해 덴드라이트로 성장되는 양이 적기 때문으로 생각된다.

따라서 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금 및 Sn의 WDT를 통한 실시간 덴드라이트 성장 비교, 전류 량의 변화, 양극패드의 SEM 이미지 분석 결과 등을 통해 Sn-rich상이 Pb-rich상보다 SO_4^{2-} 가 존재하는 환경에서 이온화 경향성이 더 큰 것으로 판단된다.

3.2 Polarization Test를 통한 솔더 합금의 부식특성 평가

ECM 거동과 부식 특성과의 상관관계 비교를 통한 ECM 이온화 우세 원소를 평가하기 위해 양극 분극 실험을 실시하였다. Fig. 6(a)는 30분간 탈기된(deaerate) 0.001% Na_2SO_4 용액에서 25°C로 유지시키면서 1 mV/sec의 속도로 양극 분극을 실시한 결과이다. Sn의 부식전위는 -530 mV (SCE), 공식전위(pitting potential)는 -74 mV(SCE)로 나타

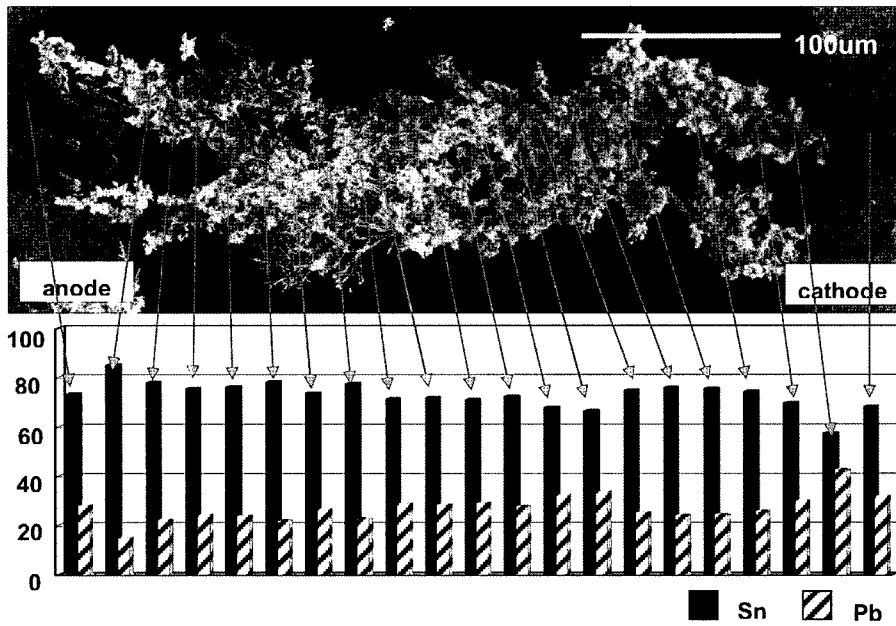


Fig. 4. SEM images and EDS composition distribution for full length of dendrite after 240 sec of water drop test for eutectic Sn-37Pb under 3 V and 0.001% Na_2SO_4 (cf. Fig. 2(d))

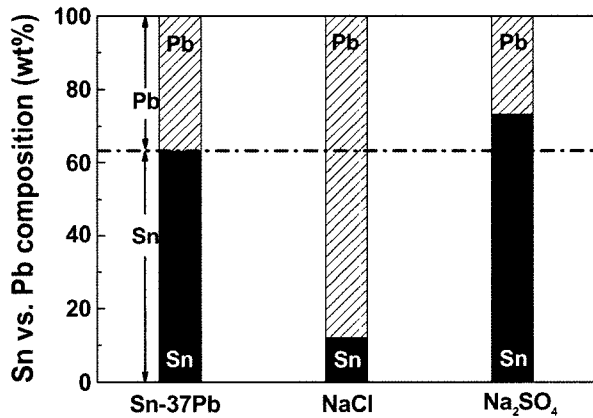


Fig. 5. EDS average composition ratio of dendrite after 240 sec of water drop test for eutectic Sn-37Pb under 3 V, 0.001% NaCl and 0.001% Na_2SO_4 .

났다. 공식이 발생하기 전의 부동태 전류밀도는 $10^{-6.0} \text{ A/cm}^2$ 의 값을 보였다. 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 부식전위는 -536 mV(SCE) , 공식전위는 $+282 \text{ mV(SCE)}$ 로 Sn에 비해 공식전위가 약 356 mV 정도 높게 나타났으며, 부동태 전류밀도는 $10^{-5.1} \text{ A/cm}^2$ 의 값을 보였다. Sn이 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금에 비해 작은 전류밀도 값을 보이고 있으나 안정한 부동태 거동을 보이지 않고 전위증가에 따라 전류밀도도 함께 증가하고 있다. 이는 상기 환경에서 안정한 내식성을 가지지 못하는 Sn의 부동태가 생성, 파괴를 반복하기 때문으로 생각된다. 또한 작은 부동태 전류밀도를 가지나, 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금에 비해 낮은 전위에서 공식이 발생하는 것으로 볼 때

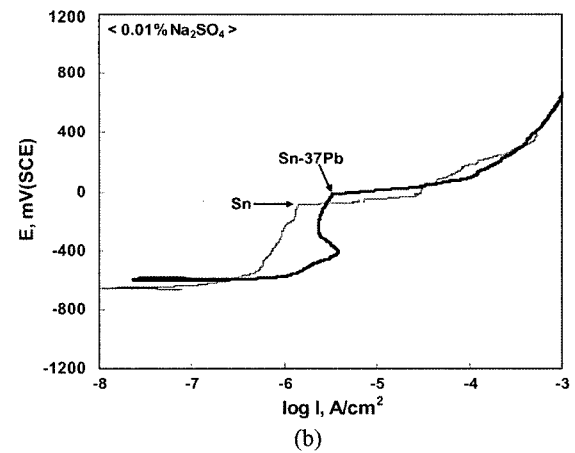
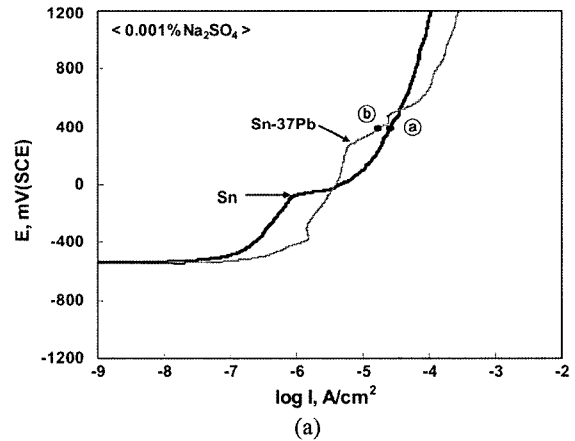


Fig. 6. Polarization curves of pure Sn and eutectic Sn-37Pb solder alloy in a deaerated Na_2SO_4 solution ; (a) 0.001% Na_2SO_4 and (b) 0.01% Na_2SO_4 .

공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 부식저항성이 큰 것으로 판단된다.

Fig. 6(b)는 0.01% Na₂SO₄에서의 양극 분극을 실시한 결과이다. Sn의 공식전위는 -83 mV(SCE), 부동태 전류밀도는 10^{-5.8} A/cm²의 값을 나타내었다. 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 공식전위는 -14 mV(SCE)의 값으로 Sn에 비해 약 69 mV 정도 크게 나타났다. 부동태 전류밀도는 10^{-5.5} A/cm²의 값으로 Sn에 비해 작은 값을 보이고 있지만 안정한 부동태 거동을 하지 못하고 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금에 비해 낮은 전위에서 공식이 발생한다. 따라서 Sn에 비해 Sn-37Pb 솔더 합금의 부식 저항성이 크다고 판단된다. 그러나 0.001% Na₂SO₄ 용액에서 보다 0.01% Na₂SO₄ 용액에서의 공식전위 및 부동태 전류밀도에 따른 부식저항성의 차이가 감소하는 거동을 보이고 있다. 그 이유는 Sn과 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 내식성이 0.001% Na₂SO₄ 용액에서 0.01% Na₂SO₄ 용액으로 농도가 증가됨에 따라 부식강도가 더욱 증가 되기 때문으로 판단된다.

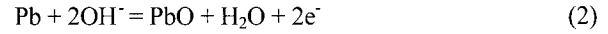
위와 같이 양극 분극 거동을 통해 Sn과 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 부식저항성을 살펴본 결과 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 부식 저항성이 더 크게 나타났다. 이는 SO₄²⁻가 존재하는 환경에서 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금을 이루고 있는 Pb의 영향으로 인해 부식 저항성이 증가된 것으로 생각된다. Sn의 경우 표면에 형성된 SnO 또는 SnO₂의 피막이 SO₄²⁻가 존재하는 환경에서 보호받지 못하고 Pb의 산화피막에 비해 불안정하여 우선적으로 이온화 된다고 판단된다.^{13,15)}

부동태의 정의는 두 가지로 살펴 볼 수 있는데 하나는 기전력 계열에서 활성인 금속 또는 그 합금의 전기 화학적 거동에 접근할 때를 부동태라 하며 화학적 부동태라 부를 수 있다. 이는 금속 표면에 눈에 보이지 않는 대단히 얇은 보호 피막이 형성됨으로써 금속의 전위가 귀 방향으로 크게 이동되기 때문에 화학적 부동태가 생성 된다고 설명한다. 다른 하나는 금속 또는 합금이 어떤 환경에서 열역학적으로는 부식경향성이 크더라도 실제로 부식속도가 느리면 부동태라고 정의할 수 있는데 이를 기계적 부동태라 한다. 기계적 부동태의 발생 원인은 두껍고 다소 기공성이 있는 염의 층이 생성되기 때문인데 이러한 피막은 금속을 주위로부터 효과적으로 차단시키게 되는데 Pb의 경우 표면에 SO₄²⁻가 존재하는 용액에서 PbSO₄와 같은 기계적 부동태 피막을 형성함으로써 보호하게 된다.¹⁴⁾ Pb의 부동태 형성 과정을 살펴보면, (1)의 반응을 따라 먼저 Pb에서 PbSO₄를 형성한다.^{16,17)}

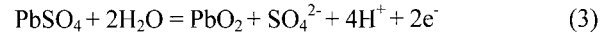


PbSO₄ 피막은 안정하지 않은 상태로 성장하고, 전위

가 증가함에 따라 SO₄²⁻ 또는 Pb²⁺는 침투시키지 않지만 선택적으로 H⁺ 또는 OH⁻는 침투시킨다. 게다가 분극되는 동안 Pb 표면에 발생된 Pb 이온은 PbSO₄ 피막의 작은 구멍을 통하여 확산되는 OH⁻와 반응하여 (2)의 식과 같은 반응을 따라 PbO를 생성한다.^{16,17)}

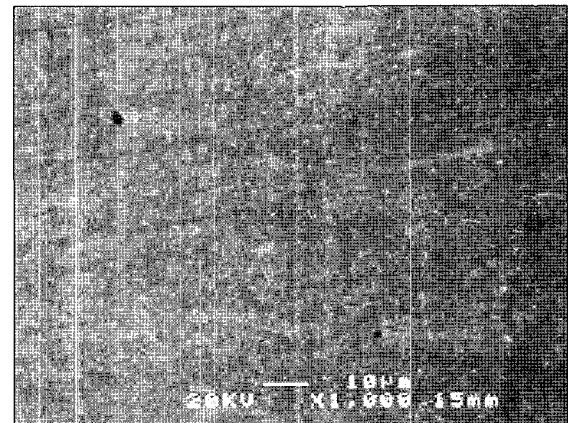


또한 (3)의 반응식과 같이 전위가 귀 방향으로 빠르게 증가됨에 따라 PbSO₄에서 PbO₂를 형성하게 된다.

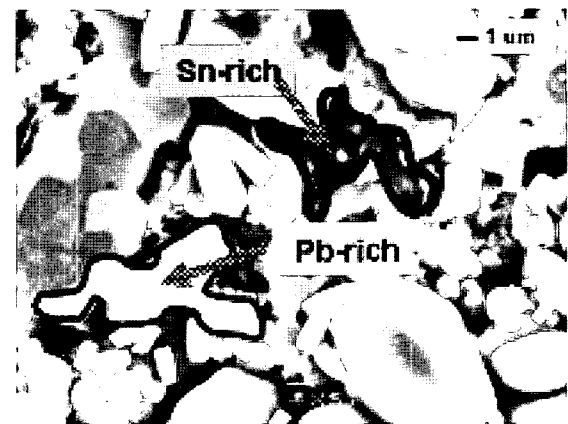


이처럼 Pb는 PbSO₄의 산화피막을 표면에 형성하여 전위 증가에 따라 좀 더 안정한 PbO 또는 PbO₂의 산화피막으로 성장하여 SO₄²⁻가 존재하는 환경에서 부동태 거동을 하게 된다.¹⁵⁾

Fig. 7은 Fig. 6의 ㉠과 ㉡로 표시된 지점에서의 시편을



(a)



(b)

Fig. 7. SEM images of sample surfaces at the marked point stage of Fig. 4 during polarization test in a deaerated 0.001% Na₂SO₄ solution; (a) pure Sn, (b) eutectic Sn-37Pb.

주사전자현미경을 통해 관찰한 사진으로 탈기된 0.001% Na_2SO_4 용액에서 400 mV의 전위까지 분극 실험한 시편이다. Sn은 부동태를 형성한 뒤 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금보다 낮은 전위에서 국부적으로 부동태가 파괴되며, 이는 SEM 관찰 결과에서도 공식형태의 부식을 관찰할 수 있었다. Fig. 7(b)는 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금을 BSE 모드로 촬영한 결과로 회색으로 나타난 영역은 Sn-rich상, 그보다 밝게 나타난 영역은 Pb-rich상으로 Pb-rich상보다 Sn-rich상이 우선적으로 이온화 된 것을 볼 수 있으며, 이온화된 Sn-rich상이 표면에 산화물로 남아있는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 표면에 형성된 Sn 산화피막에 비해 Pb의 산화피막의 부식저항성이 상대적으로 크기 때문에 Sn-rich상이 우선적으로 이온화 되는 것으로 생각된다.¹⁵⁾

SO_4^{2-} 가 존재하는 환경에서 부식특성에 따른 ECM 거동을 평가해본 결과 부식특성과 ECM 거동은 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, Pb에 비해 ECM 현상에 있어서 이온화 경향성은 Sn이 더 큰 것으로 판단된다.

4. 결 론

SO_4^{2-} 의 영향에 따른 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 ECM 이온화 거동을 평가하기 위한 실시간 WDT 및 분극 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Na_2SO_4 용액에서 WDT 실시 결과 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금에서 Sn-rich상이 Pb-rich상 보다 우선적으로 이온화 된 것을 관찰하였다. 그러나 이온화된 Sn-rich상이 모두 이동하여 덴드라이트로 성장하지 않고 양극 표면에 Sn 산화물의 형태로 남아 일부만 덴드라이트로 성장하였다.

2) 분극 실험 결과에서도 WDT에서와 같은 경향을 보이고 있는데, Sn은 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금 보다 부식 저항성이 낮았으며, 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금에서 Sn-rich 상이 Pb-rich상 보다 우선적으로 부식되며, Sn 산화물이 표면에 남아 있는 것을 관찰 하였다.

3) 공정조성 Sn-37Pb 솔더 합금의 ECM 이온화 경향성은 부식거동과 잘 일치하였으며, Na_2SO_4 용액에서 좀 더 안정한 산화피막 거동을 하는 Pb의 ECM 이온화 저

항성이 우세한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 전자부품신뢰성 설계기술사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Rudra and D. Jennings, IEEE Trans. Reliab., **43**(3), 354 (1994).
2. O. Baradel and R. Nuttall, IEEE Colloquium on Electrochemical Measurement, 8/1 (1994).
3. G. Harsanyi, IEEE Trans. Compon. Packaging, Manufact. Technol, Part A, **18**(3), 602 (1995).
4. P. Yalamanchili, M. Al-Sheikhly and A. Christou, IEEE International Reliability Physics Symposium, 34th Annual Proceedings, 258 (1996).
5. W. J. Ready, L. J. Turbini, S. R. Stock and B. A. Smith, IEEE International Reliability Physics Symposium, 34th Annual Proceedings, 267 (1996).
6. T. Takemoto, R. M. Latanisioni, T. W. Eagart and A. Matsunawa, Corros. Sci., **39**(8), 1415 (1997).
7. H. Shitamoto and T. Nagatani, J. Phys. D: Appl. Phys., **31**, 1137 (1998).
8. G. Harsanyi, IEEE Electron Device Lett., **20**(1), 5 (1999).
9. W. J. Ready and L. J. Turbini, J. Eletron. Mater., **31**(11), 1208 (2002).
10. S. B. Lee, Y. R. Yoo, J. Y. Jung, Y. B. Park, Y. S. Kim and Y. C. Joo, Thin Solid Films, **504**, 294 (2006).
11. T. Takemoto, R. M. Latanisioni, T. W. Eagart and A. Matsunawa, Corros. Sci., **39**(8), 1415 (1997).
12. J. Y. Jung, S. B. Lee, Y. R. Yoo, Y. S. Kim, Y. C. Joo and Y. B. Park, J. Microelectronics & Packaging Soc., **13**(3), 1 (2006).
13. P. Simon, N. Bui, N. Pebere, F. Dabosi and L. Albert, J. Power Sources, **55**, 63 (1995).
14. H. P. Hack, Metals Handbook, 13, Corrosion, 9th ed, ASM, Metals Park, OH (1987).
15. P. Simson, N. Bui, N. Pebere and F. Dabosi, J. Power Sources, **53**, 163 (1995).
16. E. E. Abd El Aal, J. Power Sources, **75**, 36 (1998).
17. E. F. El-Sherbini and S. S. Abd El Rehim, Mater. Chem. Phys., **88**, 17 (2004).