

# NaBr 및 NaF 용액에 대한 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더 합금의 Electrochemical Migration 특성

정자영\* · 장은정\* · 유영란\* · 이신복\*\* · 김영식\* · 주영창\*\* · 정태주\* · 이규환\*\*\* · 박영배\*

\*안동대학교 신소재공학부

\*\*서울대학교 재료공학부

\*\*\*한국기계연구원 표면기술연구센터

## Electrochemical Migration Characteristics of Sn-3.0Ag-0.5Cu Solder Alloy in NaBr and NaF Solutions

Ja-Young Jung\*, Eun-Jung Jang\*, Young-Ran Yoo\*, Shin-Bok Lee\*\*, Young-Sik Kim\*,  
Young-Chang Joo\*\*, Tai-Joo Chung\*, Kyu-Hwan Lee\*\*\* 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

\*\*\*Surface Technology Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

### Abstract

Electrochemical migration characteristics of Pb-free solder alloys are quantitatively correlated with corrosion characteristics in harsh environment conditions. In-situ water drop test and corrosion resistance test for Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloys were carried out in NaBr and NaF solutions to obtain the electrochemical migration lifetime and pitting potential, respectively. Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy shows similar ionization and electrochemical migration behavior with pure Sn because of Ag and Cu do not migrate due to the formation of resistant intermetallic compounds inside solder itself. Electrochemical migration lifetime in NaBr is longer than in NaF, which seems to be closely related to higher pitting potential in NaBr than NaF solution. Therefore, it was revealed that electrochemical migration lifetime of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloys showed good correlation to the corrosion resistance, and also the initial ionization step at anode side is believed to be the rate-determining step during electrochemical migration of Pb-free solders in these environments.

\*Corresponding author : ybpark@andong.ac.kr

(Received April 13, 2007)

Key Words : Electrochemical migration lifetime, SnAgCu, NaBr, NaF, Polarization, Corrosion

### 1. 서 론

전자부품의 급속한 고성능화, 소형화, 및 융합 요구에 대응하기 위해 다양한 전자패키지에 사용되는 금속 배선 및 접합 층의 선풍 및 간격이 점점 작아짐에 따라 기존에는 심각하게 발생하지 않았던 electromigration 및 electrochemical migration(ECM) 등의 전류, 전압, 습도, 환경 등과 복합적으로 연관된 새로운 신뢰성

문제들이 점점 중요해지고 있다<sup>1,2)</sup>. 또한 최근 환경규제 방침에 따른 납 사용의 규제로 인해 현재까지 널리 사용되어 오던 공정조성 SnPb 대신 SnAgCu, SnCu, SnAg등 다양한 무연솔더가 많이 연구되고 실제 전자부품에 적용되고 있으며<sup>1-5)</sup>, 이러한 새로운 솔더 재료에 대한 신뢰성 평가 또한 중요한 관심 대상이 되고 있다. 특히 ECM은 전기적으로 절연되어 있던 두 금속 전극 사이에 오염 물질 등을 함유하는 수분의 흡착과 함께 동시에 전압이 인가되었을 때 전기화학적으로 불안정하

게 되어 두 전극 사이에 필라멘트가 성장하여 전기적 단락을 이루는 현상이다<sup>1,2,6-11</sup>. ECM은 수분, 온도, 인가되는 전압 뿐만 아니라 전극 사이의 간격, 그리고 공정과정에서 발생할 수 있는 불순물 이온의 흡착 등으로 인해 더욱 가속화 될 수 있다. ECM 현상은 전기화학적 과정의 하나로서 부식 및 전기도금과 매우 유사한 현상을 보여주고 있으며, 수분의 흡착과 함께 전압이 인가되게 되면 양극 전극의 이온화, 이온화된 금속의 이동, 그리고 필라멘트의 성장 등의 단계를 거치며 두 전극 사이의 전기적 단락을 일으키게 된다<sup>6,7</sup>. ECM 현상에는 양극에서 이온화된 금속이 이동하여 음극에서 성장한 덴드라이트(dendrite)가 양극전극에 연결되어 전기적 파괴가 발생하는 경우와 양극에서 성장한 전도성 양극 필라멘트(Conductive Anode Filament; CAF)에 의한 절연 파괴가 있는데, 사용되는 재료, 구조, 환경, 발생경로 등에 따라 변하는 경향을 보인다<sup>6-12</sup>.

빠른 양극용해 속도를 가지는 재료가 ECM 현상에 보다 민감하고, 부식저항성이 크게 나타나는 재료가 ECM 수명이 보다 길다는 일부 결과가 보고되고 있다<sup>1,2,6,11</sup>. 그리고 ECM 수명은 흡착되는 이온의 종류에 의해서도 영향을 받게 되는데<sup>9-11</sup>, Sn과 SnAgCu 솔더의 경우  $Cl^-$  이온이 존재하는 환경에서 표면에 형성된 산화피막이 열역학적으로 좀 더 안정하고 부식 및 이온화 저항성이 증가하여  $SO_4^{2-}$  이온의 경우보다 ECM 수명이 보다 길어진다고 보고되고 있다<sup>11</sup>. 그리고 SnAgCu 솔더의 경우 Ag나 Cu가 순 금속으로 있을 때는 ECM에 가장 민감한 금속이지만 솔더에 첨가되어 있을 때  $Ag_3Sn$ 이나  $Cu_6Sn_5$  등과 같은 금속간 화합물로 존재하기 때문에 용액 내에서 안정하게 거동하여 이온화 거동에는 거의 영향을 미치지 않아서, 거의 순수한 Sn으로서 거동한다고 보고되고 있다<sup>1,2</sup>. 한편, 반도체 패키지는 공정 중 에칭이나 세척 등의 과정을 거치면서 Cl, S, Br, F 등의 오염물이 남아있게 된다<sup>13</sup>. 기존 연구에서는 D.I Water에서의 ECM 수명 거동, 또는, 오염물의 영향을 살펴보는 경우에도 Cl 이나 S의 이온 흡착에 관해 일부 보고되었을 뿐, 오염물로서 많이 검출되는 Br과 F 분위기에서의 이온화 경향성과 무연솔더의 ECM 수명과의 상관관계에 대해서는 보고된 바가 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 Br과 F 이온 오염물들이 존재하는 환경인 10ppm NaBr 및 NaF 용액에서 Sn-3.0Ag-0.5Cu(SnAgCu) 무연 솔더 합금에 대해 양극 분극 실험 및 water drop test(WDT)를 실시하여 무연솔더의 부식거동과 ECM 수명 사이의 상관관계를 이해하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 양극 분극실험을 통한 부식 저항성 평가

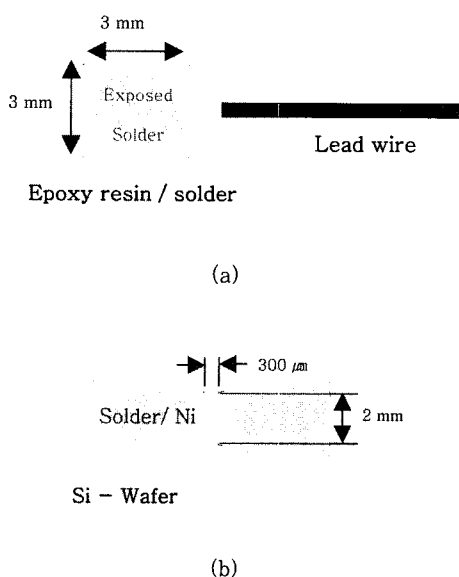
SnAgCu 솔더 합금의 부식 및 이온화 저항성을 평가하기 위해 양극 분극 실험을 실시하였다<sup>9,10</sup>. 먼저 p형 <100> Si 웨이퍼에 Ni박막을 0.3 $\mu$ m의 두께로 스퍼터 증착한 후, 1cm<sup>2</sup>의 크기로 절단하였다. 그 위에 준비된 Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더 페이스트를 리플로우(Reflow)하여 도포하였다. 이때 리플로우는 hot plate에서 240 $^{\circ}$ C의 온도로 실시하였다. 리플로우 된 시편은 양극 분극 실험(Anode polarization test)에서 영향을 줄 수 있는 표면의 영향을 없애기 위해 #4000번까지 SiC 샌드페이퍼로 연마한 후, 0.05 $\mu$ m의 알루미늄아 페이스트를 사용하여 정밀연마 하였으며, 미세구조 안정 및 충분한 금속간화합물 성장을 위해 150 $^{\circ}$ C에서 5시간(hr) 동안 열처리 하였다. 시편 표면에 전압을 인가하기 위해 Sn-55Pb를 이용한 솔더링하여(Soldering) 리드와이어를 연결한 뒤  $9 \times 10^6 \mu$ m<sup>2</sup>의 면적을 남기고 에폭시 레진을 사용하여 실링하여 Fig. 1(a)와 같이 시편을 준비하였다. 준비된 시편으로 Potentiostat (Model Gamry, DC 105)를 사용하여 양극 분극 실험을 실시하였다. 이때 보조전극은 고밀도 흑연 봉을 기준전극은 포화감홍전극(SCE, Saturated Calomel Electrode)을 사용하였다. 용액은 1000ml H<sub>2</sub>O에 0.01g/l의 NaBr과 NaF를 용해하여 10ppm NaBr과 NaF 용액을 만들었고, 용액의 pH는 5.6으로 유지시켰다. 양극 분극 실험 전에 10ppm NaBr과 NaF 용액은 용존 산소의 영향을 배제하기 위해 30분간 N<sub>2</sub> 가스를 일정한 속도로 주입하여 탈기시켰으며, 25 $^{\circ}$ C를 유지하면서 10분간 환원처리 후에 1mV/sec의 주사속도로 전위 증가에 따른 전류밀도의 변화를 측정하여 부식특성을 평가하였다. 그 뒤 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 표면 미세구조를 관찰하였다.

### 2.2 Water drop test를 통한 ECM 수명평가

분극 시편과 같이 준비된 Ni 박막 웨이퍼를 반도체 공정을 사용하여 Fig. 1(b)와 같이 300  $\mu$ m 간격으로 마주 보는 패드패턴을 형성시켰다<sup>9,10</sup>. 그 뒤 형성된 Ni 박막 패드 패턴 위에 SnAgCu 솔더 페이스트를 리플로우하여 도포하였다. 그리고 전압 인가 시 동일한 전기장을 갖게 하기 위해 패드 패턴을 10  $\mu$ m의 두께로 정밀연마 하였으며, 실험 중 변화될 수 있는 미세구조를 안정화 시키고 충분한 금속간화합물을 성장시키기 위해 150 $^{\circ}$ C에서 5시간 동안 열처리하였다. 이때 시편

의 두께는 시료의 표면에 레이저 (408nm, UV)를 조사하여 공초점 상의 반사 레이저를 감지하여 시편의 3차원적인 이미지를 얻어 폭, 각도, 단차 등의 측정이 가능한 공초점 레이저 현미경(Model: LEXT OLS3000)을 통해 측정하였다.

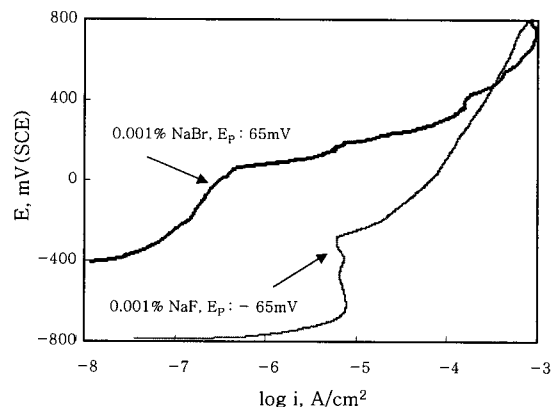
Fig. 1(b)와 같이 만들어진 SnAgCu pad pattern 시편에 마이크로실린지를 이용하여 용액 1 $\mu$ g을 두 전극 사이에 떨어뜨려 ECM 발생조건인 수분과 이온 흡착의 환경을 만들어 주었다. 이때 용액은 분극 실험에서와 같은 방법으로 만들었으며, 10ppm NaBr과 NaF 용액에 대해 따로 WDT를 실시하여 관찰하였다. WDT는 Digital Source Meter (Model 2400, Keithley)를 사용하여 3V의 전압을 인가하여 시간에 따른 전류 변화 값을 얻었으며, 덴드라이트(Dendrite)의 성장 모습은 CCD 카메라와 디지털 비디오카메라를 통해 녹화하였다. 덴드라이트 성장에 따른 파괴시간(failure time)은 시간에 따른 전류 값이 급격히 증가되는 시점으로 정의하였으며, 실시간으로 관찰한 덴드라이트의 성장 모습을 관찰한 결과 음극에서 성장한 덴드라이트가 양극 패드에 연결되는 시간과 거의 일치하였다. 이러한 파괴시간을 바탕으로 log-normal 분포를 가정하여 각 조건에서 5개의 시편에 대한 평균파괴시간을 평가한 후 부식거동과 비교 평가 하였으며, 주사전자현미경(SEM) 및 에너지 분산형 X-선 측정기(EDS)를 통해 미세구조 및 덴드라이트의 성분 분석을 실시하였다.



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

### 3. 실험결과 및 고찰

두 종류의 NaBr, NaF 용액에서 SnAgCu 솔더 합금의 부식거동과 ECM 수명 사이의 관계를 살펴보기 위해, 먼저 Fig. 2와 같이 NaBr 및 NaF 용액에서 양극 분극 실험을 실시하였다. 10ppm NaF 용액에서의 양극 분극 그래프를 보면 부식전위(Corrosion potential)는 -786 mV(SEC, Saturated Calomel Electrode)의 값을 나타내고 전위의 증가에 따른 전류밀도의 변화가 없는 비교적 안정한 부동태 거동을 하고 있다. 부동태(Passive film)가 파괴되기 전의 부동태 전류밀도는  $10^{-5.2}$  A/cm<sup>2</sup>의 값을 보이고 부동태가 파괴되면서 나타나는 공식전위(Pitting potential)는 -272mV(SEC)의 값을 보이고 있다. 10ppm NaBr에서의 양극 분극 거동을 살펴보면, -406mV(SEC)의 부식전위를 나타내며, 부동태는 안정한 거동을 하지 못하고 생성 및 파괴를 반복하며 거동한다. 그리고 부동태 전류밀도는  $10^{-6.3}$  A/cm<sup>2</sup>의 값으로 NaF에서 보다 작게 나타났다. 공식전위는 +65mV(SEC)의 값으로 NaF에서 보다 약 207 mV정도 큰 전위를 가지고 있다. 금속재료는 환경과 접함으로써 열역학적으로 불안정한 상태가 되는데 안정화되기 위해 표면에 부동태를 형성시킴으로 인해서 부식속도를 감소시키게 된다<sup>9-11,14</sup>. 부동태는 산소에 의해서 덮여있게 되며 이러한 피막이 생성됨으로 인해 흡착된 물 분자가 떨어져 나가게 되고, 금속 이온의 수화를 포함하고 있는 양극용해속도가 느려지게 한다<sup>14</sup>. 또한 부동태 피막은 임계 전류 이상에서 전류가 급격히 증가하면서 국부적으로 파괴되고, 이때를 공식전위라 한다. 공식전위는 부동태가 형성된 재료에서 나타나는 특징으로 공식전위가 높다는 것은 그만큼 용해속도가 느리다는 것으로 판단된다<sup>9-11,14</sup>. 두 용액에서의 부식거동을 비교해보면, 부동태 전류밀도가 작을수록 그리고 공식

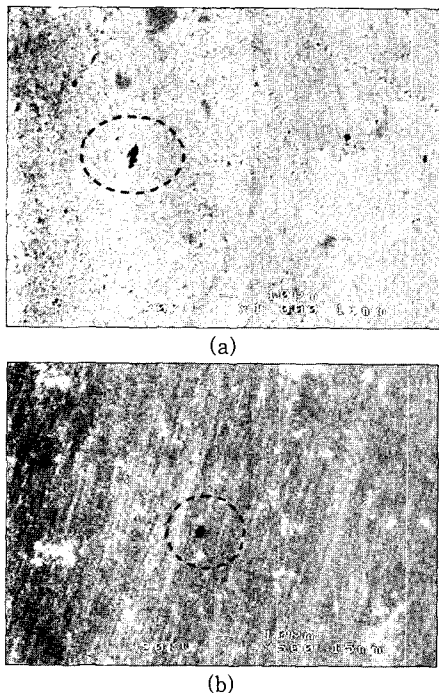


**Fig. 2** Polarization curves of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy in a deaerated 10ppm NaBr and 10ppm NaF solutions

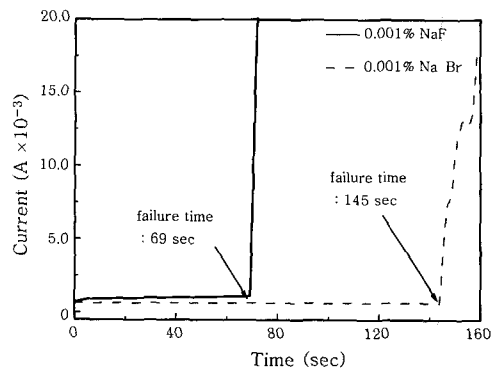
전위가 클수록 부식저항성은 일반적으로 증가하게 되므로,<sup>13)</sup> NaBr에서의 부식 및 이온화 저항성은 NaF에서 보다 큰 것으로 판단된다.

Fig. 3은 +400 mV(SCE)까지 양극 분극 실험을 실시한 후 주사전자현미경을 통해 관찰한 사진이다. Fig. 3(a)는 10ppm NaBr, 3(b)는 10ppm NaF 용액에서의 관찰결과로서, 앞서 말한 부동태를 형성한 재료의 경우 국부적으로 부식이 되는 공식(pitting) 형태의 부식이 발생하게 되는데 이를 잘 나타내고 있다. 그러나 두 용액에서 모두 부동태 피막을 형성하지만 NaBr 용액에서 좀 더 열역학적으로 안정한 거동을 하기 때문에 부식저항성이 크게 나타나는 것으로 판단된다.

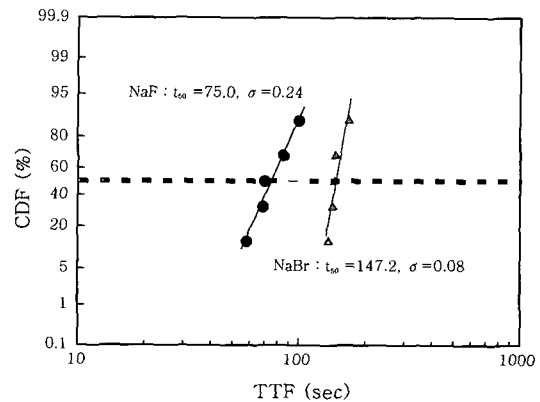
두 용액 NaBr, NaF 용액에서 SnAgCu 솔더 합금의 부식 및 이온화 거동과 ECM 수명을 비교하기 위해 3V의 전압을 인가하여 Fig. 4와 같이 WDT실험을 실시하였다. SnAgCu 솔더 합금의 WDT를 실시한 결과 NaF 용액에서 덴드라이트 성장에 의한 절연 파괴시간은 그림에서 보는 바와 같이 69초, NaBr 용액에서의 파괴시간은 145초로 NaBr 용액에서 2배 이상 더 길게 나타났다. 이때 파괴시간은 앞서 말했듯이 시간에 따른 전류 값이 급격히 증가되는 시간으로 정의하였으며, Fig. 6(a)에 나타난 것과 같이 음극에서 성장한 덴드라이트가 양극 전극에 닿은 시간과 일치하였다. 통계적으로 신뢰성 있는 수명평가를 위해 Fig. 5에 나타낸



**Fig. 3** SEM images after polarization test up to +400mV(SEC) for Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy in (a) 10ppm NaBr and (b) 10ppm NaF solutions



**Fig. 4** Water drop test results of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy for 3V in 10ppm NaBr and 10ppm NaF solutions



**Fig. 5** Cumulative distribution function (CDF) plots of electrochemical migration lifetime for Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy in 10ppm NaBr and 10ppm NaF solutions

것과 같이 각각의 조건에서 시편 5개씩을 실험하여 ECM 수명을 평가하였다. ECM 파괴시간의 변화를 log-normal 분포로 나타내어 평균파괴시간( $t_{50}$ ) 및 표준편차( $\sigma$ )를 구한 결과,  $t_{50}$ 은 NaBr 용액에서는 147.2초, NaF 용액에서는 75.0초로 NaBr 용액에서의 평균파괴시간이 더 긴 것으로 분석되었다. Table 1에 ECM 평균파괴시간( $t_{50}$ ), 표준편차( $\sigma$ ), 공식전위평균값( $E_p$ )을 각각 정리하여 나타내었다. 여기서, 공식전위 값은 각각의 조건에서 5개의 시편에 대해 양극 분극 실험을 하여 공식전위를 평균으로 나타낸 값이다. 표를 보면 알 수 있듯이 NaBr 용액에서의 공식전위가 NaF 용액에서의 공식전위보다 큰 값을 가지며, 이에 따른 ECM 수명 또한 길게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 NaF 용액에서 보다 NaBr 용액에서 SnAgCu 솔더 합금의 부식 저항성이 크게 나타나기 때문에 용해속도가 느려 NaBr 에서의 ECM에 의해 전기적 단락이 일어날 때까지의 시간이 길게 나타나는 것으로 판단된다. 그리고 ECM 현상은 부식과 같은 메커니즘을 가지며, 큰 양극 용해속도(Anode dissolution rate)를 가지는 재료가

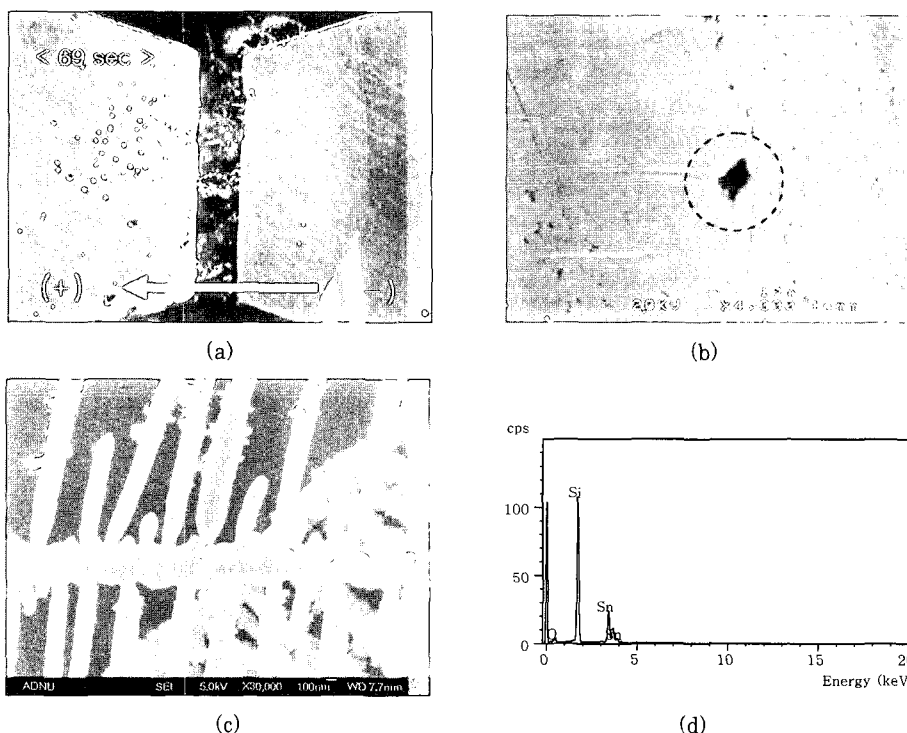
ECM에 민감하며 수명 또한 짧아진다는 기존 결과와 같은 경향을 보이고 있다<sup>6,11)</sup>.

SnAgCu 솔더 합금의 Ag와 Cu가 ECM 현상에 미치는 영향을 관찰하기 위해 Fig. 6에서 보는 것과 같이 10ppm NaF 용액에서 WDT(Water Drop Test) 후 양극패드 및 덴드라이트를 분석하였다. Fig. 6(a)는 덴드라이트 성장에 의한 파괴시간인 69초에서의 광학 사진으로서, 양극과 음극 전극이 덴드라이트에 의해 전기적으로 연결되어 있으며, 이로 인해 Fig. 4에서와 같이 전류가 급격히 증가하게 된다. Fig. 6(b)는 WDT 실시 240초 후 이온화된 양극 패드를 관찰한 사진이다. 양극패드의 이온화 된 형상은 Fig. 3에서 양극 분극 실험 후 관찰한 표면사진 결과처럼 공식 형태의 이온화가 된 것을 볼 수 있다. ECM 과정은 일종의 전기화학적 반응의 하나로서 SnAgCu 솔더에 용액을 떨어뜨리고 전압을 인가하게 되면 전기화학적 전위의 증가로 이어지게 된다. 그로 인해 솔더 표면의 산화피막의 안정성이 깨어지면서 국부적으로 이온화가 발생하여 공식과 같은 형상을 보이는 것으로 판단된다. 또한 이를 통해 ECM에 의한 양극 전극의 이온화는 부식과 같은 표면 이온화 메커니즘을 가지고 있다고 판단된다.

Fig. 6(c)와 (d)는 WDT 후 덴드라이트의 모습과 성분분석의 결과를 보여주고 있다. 이온화된 금속이 음

극에서 양극으로 성장하여 전기적 단락을 이룰 때 덴드라이트는 도금과 같은 메커니즘으로 Fig. 6(c)에서 보는 것과 같이 수지상의 형태를 띠며 성장하게 된다. 그리고 Fig. 6(d)의 덴드라이트의 EDS 분석결과를 보면 Sn, Si, O가 분석되었다. Si는 시편의 기판으로 사용된 Si 웨이퍼에서 온 것으로 판단되며, O는 기판과 덴드라이트의 산화로 인해 검출된 것으로 판단된다. 덴드라이트의 경우 도금과 같은 형태로 순수한 금속이 성장하게 되지만 WDT 실험 시 수분이 증발할 때 산화되어 산화물의 형태가 되기 쉬운 특성을 지니고 있다. 따라서 SnAgCu 솔더 합금은 NaF 용액에서 순수한 Sn으로 거동하고 있으며, NaBr 용액에서도 같은 경향을 나타내었다. 이는 SnAgCu 솔더 합금의 경우 D.I Water 뿐 아니라 NaCl 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 ECM 현상이 일어날 때 Ag나 Cu가 솔더 내부나 계면에 금속간화합물을 형성하게 되므로 이온화 되지 않아 Sn만으로 거동하는 결과와 일치하고 있다<sup>1,2,11-14)</sup>.

Fig. 7은 SnAgCu 솔더 합금의 pad pattern 시편을 제작하여 NaCl 용액에서 WDT를 실시하여 금속간화합물의 거동을 관찰한 결과이다<sup>11)</sup>. Fig. 7(a)는 WDT 10분 후 양극패드의 이온화 된 모습을 관찰하였는데 SnAgCu 솔더 내부에 존재하는 금속간화합물 Ag<sub>3</sub>Sn는 이온화되어 덴드라이트 성장에 참여하지 않고 그 자



**Fig. 6** Water drop test results of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy under 3V and 10ppm NaF (Fig. 4): (a) Optical micrographs of failed sample after 69sec in-situ water drop test, (b) enlarged SEM image around dissolved region at anode pad, (c) enlarged FE-SEM image of dendrite, and (d) EDS analysis result of dendrite

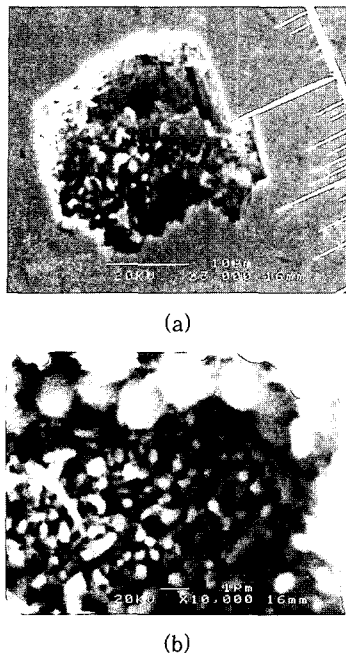


Fig. 7 SEM image of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy anode pad after (a) 10 mins and (b) 20 mins of water drop test in 0.001% NaCl

리에 남아 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 Fig 7(b)는 (a)에서 실험한 시편을 다시 10분간 추가로 WDT를 실시하여 계면의 금속간 화합물 (Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>가 드러나도록 충분히 실험을 실시한 후 관찰한 결과이다. 이때 솔더 내부에 존재하던 Ag<sub>3</sub>Sn은 계속 그 자리에 남아있었으며, 계면의 금속간화합물을 구성하는 Cu, Ni와 함께 EDS결과 분석되었으나 덴드라이트에는 Sn만으로 구성되어 있었다<sup>12)</sup>. 이러한 결과는 SnAg 합금에 대해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 침지실험을 실시한 후 표면관찰을 통해 Sn은 우선적으로 이온화 되며, 합금 내에 존재하는 금속간화합물 Ag<sub>3</sub>Sn은 용액 내에서 안정하여 용해되지 않고 표면에 남아있다고 보고된 결과와 일치하고 있다<sup>14)</sup>. 기 보고된 연구결과와 본 실험의 연구결과를 통해 Ag<sub>3</sub>Sn등과 같은 금속간화합물은 용액 내에서 안정하여 이온화 하지 않고 SnAgCu 솔더 합금은 Sn만이 이온화 되는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 각각의 용액에 따른 공식전위와 평균파괴시간 t<sub>50</sub>을 비교한 그래프이고, 앞서 Table 1에서도 언급한 바와 같이, NaBr 용액에서의 공식전위가 NaF 용액에서의 공식전위보다 큰 값을 가지며, 이에 따른 ECM 수명 또한 길게 나타나는 것을 명확히 알 수 있다. 보고된 연구결과에 의하면, SnAgCu 솔더 합금의 ECM거동은 인가된 전압으로 인해 양극에서 Sn만이 용해되어 Sn<sup>2+</sup> 이온을 형성하게 된다<sup>1)</sup>. 동시에 Sn<sup>2+</sup>

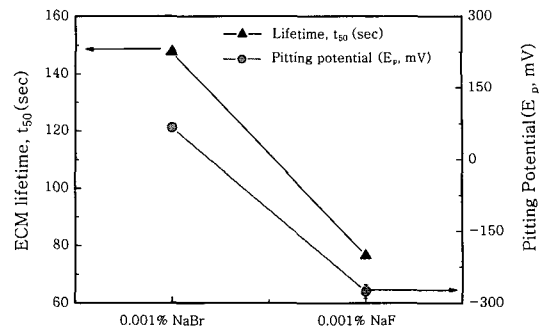


Fig. 8 Electrochemical migration lifetime(t50) and pitting potential(EP) of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy in 0.001% NaBr and 0.001% NaF solutions

Table 1 Electrochemical migration lifetime and pitting potential statistics of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy

Solutions	Lifetime		Ep(mV(SCE))
	t <sub>50</sub> ( sec )	σ	
10ppm NaBr	147.2	0.08	66.25
10ppm NaF	75.0	0.24	-276.2

이온은 직접적으로 음극으로 이동할 수 없기 때문에 물의 전기분해로 인해 생성된 OH<sup>-</sup> 이온과 결합하여 Sn(OH)<sub>2</sub>의 형태로 음극으로 이동하게 되며, 이때 Sn(OH)<sub>2</sub>로부터 Sn<sup>2+</sup> 이온은 쉽게 분리되어 음극으로부터 전자를 받아 Sn이 도금되는 것과 같은 형태로 덴드라이트 성장을 하게 된다고 말하고 있다<sup>1,11)</sup>. 그리고 SnAgCu 솔더 합금의 경우 표면에 충분히 산화피막이 형성된 경우 형성된 SnO<sub>2</sub>의 산화피막이 Sn의 이온화를 감소시켜 그에 따른 ECM 수명이 길어지게 되며, 표면에 산화피막이 열역학 적으로 안정하게 거동하게 되면 이로 인해 이온화 저항성이 커져 수명이 길어진다고 보고되고 있다<sup>1,2,11)</sup>. 따라서 보고된 연구결과와 본 연구결과를 통해 볼 때 SnAgCu 솔더 합금의 ECM 수명이 NaF 용액에서 보다 길게 나온 이유는 부식저항성과 큰 관련이 있는 것으로 판단되며, 표면에 형성된 Sn 산화피막이 NaBr용액에서 열역학적으로 좀 더 안정하게 작용하여 부식 및 이온화 저항성이 증가하였기 때문으로 판단된다. 또한 SnAgCu 솔더 합금은 Sn만으로 ECM 거동을 하며, Br 및 F 이온이 존재하는 환경에서도 양극 전극의 이온화, 이온화된 금속의 이동, 덴드라이트 성장에 의한 전기적 단락의 세 단계 중 양극에서의 금속의 이온화 단계가 ECM 수명에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

SnAgCu 솔더 합금의 NaBr 및 NaF 용액에서의 부식저항성과 ECM 수명 비교를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 10ppm NaBr과 NaF 용액에서 모두 부동태 거동을 하여 공식형태의 부식경향성을 나타내었으며, NaBr용액에서의 부식 및 이온화 저항성이 NaF 용액에서보다 크게 나타났다.

2) ECM 수명평가 결과 10ppm NaBr 용액에서의  $t_{50}$ 은 147.2초, NaF 용액에서는 75.0초로 평가 되었으며, NaF 용액에서 보다 부식 및 이온화 저항성이 큰 NaBr 용액에서의 ECM 수명이 길게 나타나서, 부식저항성과 ECM 수명 사이에는 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

3) SnAgCu 솔더 합금은 순수한 Sn으로 거동하였고, 중성 pH 영역에서는 NaBr 용액에서 좀 더 안정한 부동태 거동을 하기 때문에 양극전극의 이온화 저항성이 크며, 결국 양극 전극에서의 이온화 단계가 ECM 수명에 가장 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

#### 후 기

이 논문은 2006년도 안동대학교 특성화 추진 지원사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. D. Q. Yu, W. Jillek, E. Schmitt, : Electrochemical migration of Sn-Pb and lead free solder alloys under distilled water, *J Mater Sci. : Mater Electron*, **17** (2006), 219-227
2. C.A. Tseng, J.C. Lin, Y.F. Hong, H.W. Chien: Influence of cooling rate of the reflowed Sn-9Zn-(0~4)Ag solder on the electrochemical migration, 14th Asian-Pacific Corrosion control Conference, (2006)
3. Udit S. Mohanty, K. L. Lin : Effect of Al on the electrochemical corrosion behavior of Pb free Sn-8.5Zn-0.5Ag-XAl-0.5Ga solder in 3.5% NaCl solution, *Applied Surface Science.*, **252** (2006), 5907-5916
4. Udit Surya Mohanty, Kwang-Lung Lin: Electrochemical corrosion behavior of lead-free Sn-8.5Zn-XAg-0.1Al-0.5Ga solder in 3.5% NaCl solution, *Material Science and Engineering A*, **406** (2005), 34-42
5. Fei-Yi Hung, Hung-Mao Lin, Puo-Sheng Chen, Truan-Sheng Lui, Li-Hui Chen : A study of the thin film on the surface of Sn-3.5Ag/Sn-3.5Ag-2.0Cu lead free alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **415** (2006), 85-92
6. T. Takemoto, R. M. Latanisioni, T. W. Eagart, A. Matsunawa: Electrochemical Migration Test of Solder alloys in Pure Water, *Corrosion Science*, **39-8** (1997), 1415-1430
7. Hirokazu Tanaka, ESPEC TECHNOLOGY REPORT, No. 14
8. B. Rudra, D. Jennings: Failure-Mechanism Models for Conductive-Filament Formation, *IEEE Transactions on reliability*, **43-3** (1994), 354-360
9. J. Y. Jung, S. B. Lee, Y. R. Yoo, Y. S. Kim, Y. C. Joo and Y. B. Park : Dominant migration Element in Electrochemical migration of Eutectic SnPb solder Alloy in D.I Water and NaCl solution, *Journal of the Microelectronics & Packaging Society*, **13-3** (2006), 1-8 (in Korean)
10. J. Y. Jung, Y. R. Yoo, S. B. Lee, Y. S. Kim, Y. C. Joo and Y. B. Park : Effect of  $SO_4^{2-}$  Ion on Corrosion and Electrochemical migration of Eutectic SnPb solder alloy, *Korean journal of Material Research*, **17-1** (2007), 43-49 (in Korean)
11. J. Y. Jung, S. B. Lee, E. J. Jang, Y. R. Yoo, Y. S. Kim, Y. C. Joo and Y. B. Park: Correlation between Corrosion Resistance and Electrochemical migration Lifetimes of solder alloys in  $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$  ion environment, the 14<sup>th</sup> Korean Conference on Semiconductors (2007) (in Korean)
12. Masato Mori, Kazuma Miura, Takeshi Sasaki, Toshiaki Ohtsuka: Corrosion of tin alloys in sulfuric and nitric acids, *Corrosion Science*, **44** (2002) 887-898
13. F. J. Grunthner, T. W. Griswold, P. J. Clendening, Migratory gold resistive shorts: Chemical aspects of a failure mechanism, California Institute of technology Jet Propulsion lab., 91103.
14. Denny A. Jones: Principles and Prevention of Corrosion (9th Edition), Macmillan Publishing Co., 1987