

이온마이그레이션에 대한 플라스틱과 금속첨가제의 영향 연구

전상수* · 김지정* · 이호승*

A Study on the Effect of Metallic Fillers and Plastic for Ionic Migration

Sang Soo Jeon*, Ji Jung Kim*, Ho Seung Lee*

Key Words: Ionic migration, Copper iodide(CuI), Zinc stearate(Zn-St), Calcium stearate(Ca-St), Polyphthalamide(PPA), Liquid crystal polymer(LCP)

ABSTRACT

Electrical failures and reliability problems of electronic components by ionic migration between adjacent device terminals have become an issue in automotive electronics. Especially unlike galvanic corrosion, ionic migration is occurred at high temperature and high humidity under applied electric field condition. Until now, although extensive studies of the ionic migrations dealing with PCBs, electrodes, and solders were reported, there is no study on the effect of insulation polymers and metallic fillers for ionic migration. In this research, therefore, ionic migration induced by the types and contents of polymers and metallic fillers, and variety conditions of temperature, humidity, and applied voltage was studied in detail. Ester and amide types of liquid crystal polymer (LCP) and poly (phthalamide) (PPA) were used as base polymers, respectively and compounded with the metallic fillers of Copper iodide (CuI), Zinc stearate (Zn-st), or Calcium stearate (Ca-st) in various compositions. The compounding polymers were fabricated in IPC-B-24 of SIR test coupon according to ISO 9455-17 with Cu electrodes for ionic migration test. While there is no change in LCP-based samples, ionic migration in PPA compounding sample with a high water absorption property was accelerated in the presence of 0.25 wt% or above of CuI at the environmental conditions of 85°C, 85% RH and 48V. The dendritic short-circuit growth of Cu caused by ionic migration between the electrodes on the surface of compounded polymers was systematically observed and analyzed by using optical microscopy and SEM (EDX).

1. 서론

자동차의 전장화 및 전동화가 가속화됨에 따라 차량 내 적용되는 전장부품의 수가 증가하고 있으며 경량화, 원가절감 및 패키징성 때문에 이러한 전장부품들은 점점 소형/집적/통합화 되고 있는 추세이다. 이에 따라 전장부품 내 회로 단자 설계가 복잡해지고 피치가 감소하여 단

자 간 절연 성능을 유지하는 것이 중요하다. 절연을 위한 방법으로는 콘포멀 코팅, 몰딩, 인몰드사출 및 수밀하우징 등의 방법이 있다. 절연성이 확보되지 않을 경우 이상 신호, 오작동 등의 품질 결함이 발생할 수 있으며 최근에는 단자의 갈바닉 부식에 의한 전장품의 전기적 특성 저하 문제뿐만 아니라 인접 단자간 이온마이그레이션에 의한 쇼트로 전장품의 오작동 사례들이 이슈화 되고 있다. 이온마이그레이션은 부식과 달리 전기장이 인가된 고온/고속 환경 하에서 절연체 표면상의 양극의 전극 금속이

* 현대자동차, 책임연구원
E-mail: ssjeon@hyundai.com

이온화 되어 용출이 되고 음극에서 해당 이온의 덴드리틱 성장을 통하여 금속으로 석출되는 현상이다.⁽¹⁾ 이온마이그레이션 현상에 대한 연구는 대부분 PCB기판, 전극 및 솔더 재료를 중심으로 온습도와 전압 조건에 따른 이온마이그레이션의 영향도를 평가하는 방향으로 수행되어져 왔다.⁽²⁻⁴⁾ 그러나 최근 PA66-GF30을 인서트 사출한 센서 부품이 이온마이그레이션 현상으로 인접한 단자가 단락되어 오작동한 사례가 보고되었는데 이온마이그레이션이 발생한 부위에서 폴리아마이드계 내열안정제 CuI의 조성 원소인 Cu 및 I가 다량 검출되었다.⁽⁵⁾ 원인 분석 결과, 플라스틱 내의 CuI 금속계 첨가제로 인한 단자 금속의 이온마이그레이션 현상이 가속된 것으로 판단되었다.

위의 필드 사례와 같이 이온마이그레이션 현상은 단자 및 솔더와 같은 금속 뿐만 아니라 단자와 솔더를 지지하는 플라스틱에 의해서도 영향을 받을 수 있다는 것을 보여준다. 그러나 지금까지 단자 및 솔더를 지지하는 플라스틱 재질, 플라스틱 첨가제 종류와 조성에 따른 이온마이그레이션 특성 연구는 없었다. 따라서 본 연구에서는 처음으로 플라스틱 및 플라스틱에 첨가되는 첨가제 종류, 온도, 습도 및 인가 전압 조건에 따른 이온마이그레이션 영향성을 파악하고 메커니즘을 규명하고자 한다.

2. 실험

이온마이그레이션 평가를 위한 베이스 고분자는 에스터계 고분자인 Liquid crystal polymer(LCP)와 아미드계 고분자인 Polyphthalamide(PPA)를 선정하여 short glass fiber(GF) 30wt%, 금속계 첨가제는 내열안정제로 사용되는 CuI, 활제로 사용되는 Zn-St(Zinc stearate), Ca-St(Calsium stearate)를 선정하여 Table 1과 같이 다양한 조성으로 컴파운딩하였다.

컴파운딩한 소재는 50mm × 50mm × 3mm로 사출하였고 ISO9455-17의 SIR(Surface insulation resistance) 평가 쿠폰 타입 IPC-B-24와 동일한 규격(전극 폭: 0.4mm,

피치: 0.5mm, 전극 길이: 20mm)으로 Cu 전극을 도금하여 Fig. 1과 같이 이온마이그레이션 평가시편을 제작하였다. 온습도가 조절되는 챔버에서 Table 2와 같이 다양한 시험조건으로 절연저항이 10⁶ Ω에 도달한 시점을 이온마이그레이션에 의한 절연과피로 규정하고 평가를 진행하였다.

Table 1 Compound compositions for SIR test specimens

샘플 #	베이스 고분자	첨가제(wt%)
1	PPA-GF30	-
2	PPA-GF30	CuI 0.1
3	PPA-GF30	CuI 0.25
4	PPA-GF30	CuI 0.5
5	PPA-GF30	Zn-St 0.3
6	PPA-GF30	Zn-St 3.0
7	PPA-GF30	Ca-St 0.3
8	PPA-GF30	Ca-St 3.0
9	LCP-GF30	-
10	LCP-GF30	CuI 0.1
11	LCP-GF30	CuI 0.5
12	LCP-GF30	Zn-St 0.3
13	LCP-GF30	Zn-St 3.0
14	LCP-GF30	Ca-St 0.3
15	LCP-GF30	Ca-St 3.0

Table 2 Various test conditions of ionic migration

#	온도 (°C)	습도 (% RH)	인가전압 (V)	시간 (hrs)
1	85	85	48	1,000
2	85	85	96	1,000
3	85	85	12	1,000
4	85	35	96	1,000
5	25	85	96	1,000

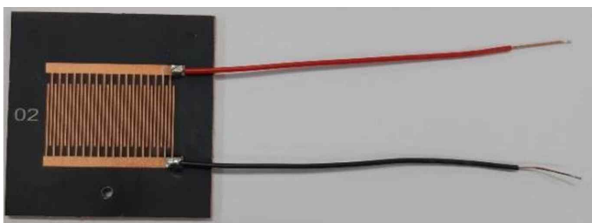


Fig. 1 SIR test specimen for ionic migration

3. 결과 및 고찰

이온마이그레이션 평가 결과, 85°C, 85% 상대습도, 48V 인가전압 이상의 조건에서 PPA-GF30에 CuI 0.25wt% 이상을 첨가한 시편에서 이온마이그레이션 현상이 발생하였다. 같은 시편 및 환경 조건에서 인가전압을 12V로 감소시킬 경우에는 이온마이그레이션 현상이 발생하지 않았다. 또한 인가전압이 96V라 하더라도 상대습도를

35%로 감소시킨 경우와 습도를 85%로 유지한 채 온도를 25°C로 감소시킨 시험 조건에서도 이온마이그레이션은 발생하지 않았다. 이 결과로부터 이온마이그레이션에 영향을 미치는 환경 인자가 온도, 습도, 전압이라는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이온마이그레이션이 발생한 시편에서도 알 수 있듯이 베이스 고분자와 금속 첨가제의 종류와 함량에 따라서도 이온마이그레이션이 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

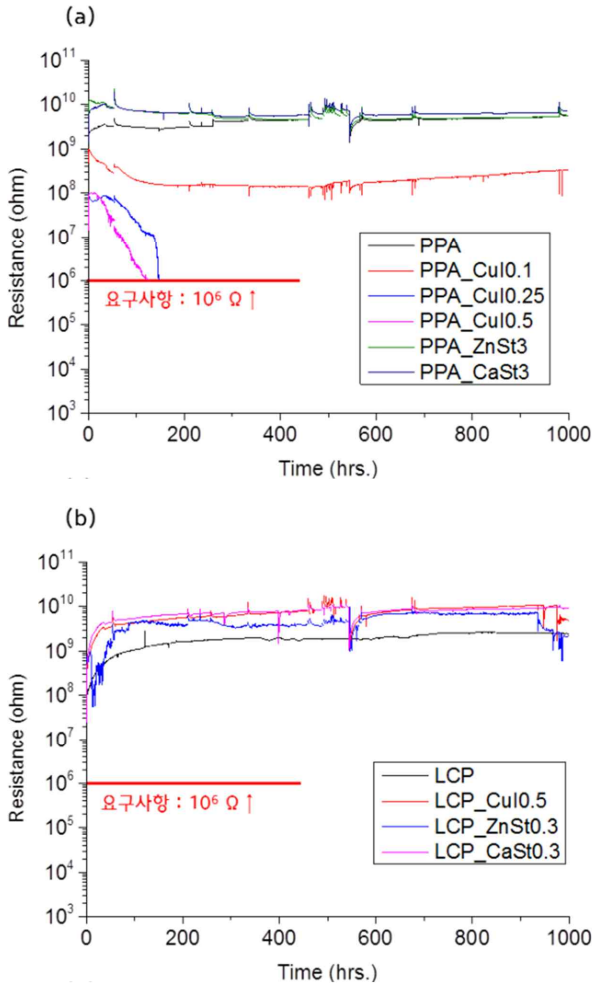


Fig. 2 Time-resistance curve of the ionic migration test specimens in the condition of 85% RH and 48V at 85°C for 1,000 h. (a) PPA-GF30 and metallic filler compositions, (b) LCP-GF30 and metallic filler compositions

Fig. 2는 대표적인 시험조건(85°C, 85%RH, 48V, 1,000h)에서 각 시편 별 시간에 따른 저항변화 그래프를 보여주고 있다. 베이스 레진이 PPA-GF30인 경우 Zn-St와 Ca-St 첨가제 시편에서는 거의 저항 변화가 거의 관찰되지 않았

다. 그러나 CuI 함량이 증가함에 따라 0.25wt% 첨가 시편에서는 약 146.5 시간, 0.5wt% 첨가 시편에서는 약 124.6 시간에서 저항이 10^6 ohm으로 급격히 감소하여 이온마이그레이션 규제 저항 수준에 도달하였으며 이온마이그레이션 평가장비 프로그램 조건에 따라 시험이 자동 종료되었다.

Fig. 3은 85°C, 85%RH, 48V의 시험 조건에서 1,000 시간 이온마이그레이션 평가 전후 전극의 광학현미경 사진이다. Fig. 3b의 이미지에서도 보는 바와 같이 1,000 시간 후 전극 표면에 Cu가 석출되어 성장한 것을 확인할 수 있다(빨간색 화살표). 그러나 베이스 레진이 에스터계 LCP인 경우 금속 첨가제의 종류에 상관없이 저항 변화는 관찰되지 않았고 광학현미경을 통한 전극 이미지 Fig. 3d에서도 이온마이그레이션에 의한 금속 석출이 확인되지 않았다. 이로부터 CuI의 함량이 증가함에 따라 이온마이그레이션 현상이 가속된다는 것과 이온마이그레이션 현상은 PPA계 고분자 수지에서 발생한다는 사실을 확인할 수 있었다.

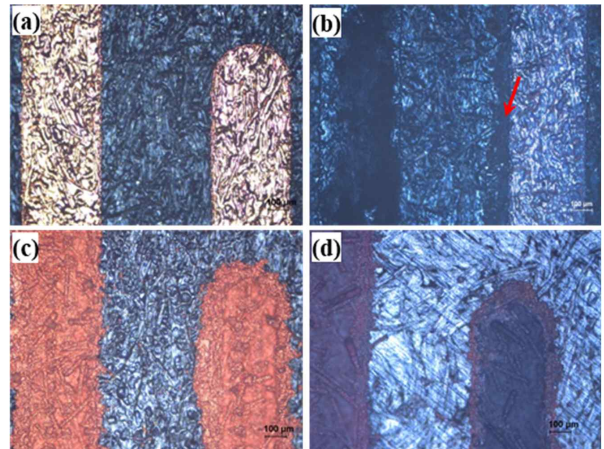


Fig. 3 Optical microscopy images of PPA-GF30 CuI0.5 of before test (a) and after test (b), LCP-GF30 CuI0.5 of before test (c) and after test (d) in the condition 85% RH and 48V at 85°C, for 1,000 h

Fig. 4 이온마이그레이션 평가를 수행한 플라스틱 재질에 대한 수분흡수율과 water drop에 대한 접촉각 측정 결과를 보여준다. PPA의 친수성 아마이드 그룹(-NHCO-)으로 인해 소수성 에스터 그룹(-COO-)을 갖는 LCP보다 수분 흡수율이 월등히 높고 그에 따라 접촉각이 낮은 것을 알 수 있다. 친수성 금속계 첨가제인 CuI의 함량이 증가함에 따라 수분흡수율은 증가하며 Zn-St, Ca-St는 함량 증가에 따라 오히려 수분 흡수율은 감소하였는데 이는 stearate의 aliphatic tail로 인해 소수성이 상대적으로

증가한 결과로 판단된다. PPA-GF30 CuI0.5%의 접촉각은 PPA-GF30 대비 상대적으로 높았으나 수분흡수율은 2.31%로 가장 높은 값을 나타내었다. 본 결과로부터 베이스 플라스틱과 금속계 첨가제로부터 기인한 높은 수분흡수율과 낮은 접촉각은 이온마이그레이션을 가속화하고 유도할 수 있는 Cu⁺ 이온의 해리와 이동 및 덴드라이트 성장에 중요한 인자라는 것을 유추할 수 있다. 반대로 LCP-GF30 CuI 0.5wt%에서 이온마이그레이션 현상이 발생하지 않은 이유는 CuI가 첨가되었다 하더라도 수분흡수성이 매우 낮아 Cu⁺ 이온의 해리 및 이동에 제한이 있기 때문인 것으로 판단된다.

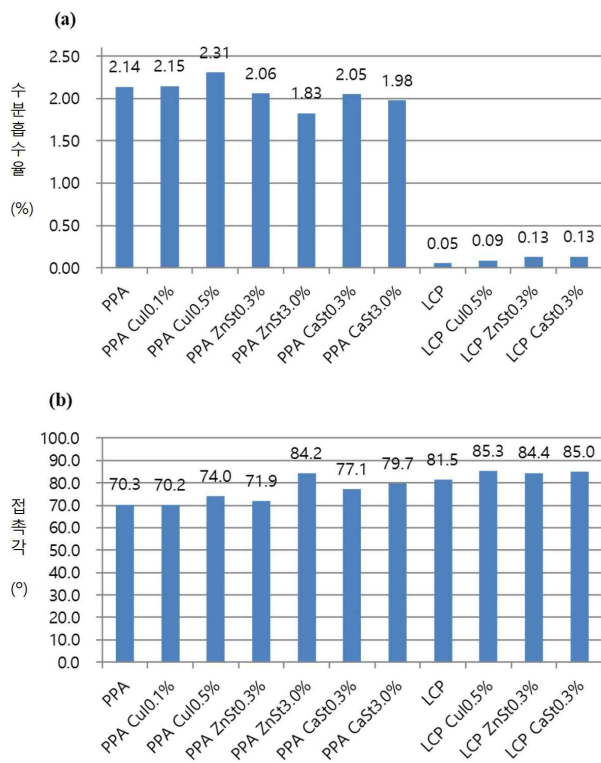


Fig. 4 (a) Water absorption, (b) water contact angle of test specimens with various compounding compositions after 48 hrs at 85°C and 85% RH

Fig. 5는 PPA-GF30 CuI0.5wt% 시편의 85°C, 85% 상대습도, 96V 인가전압에서 이온마이그레이션 전(0h)과 후(93.5 h)의 SEM과 Cu EDX 이미지를 보여주고 있다. 이온마이그레이션 평가 전 시편 전극 이미지에서는 Cu 전극과 베이스 고분자의 경계가 명확히 구분이 되고 전극 주변의 이온마이그레이션 현상이 발생하지 않은 것을 알 수 있다. 그러나 93.5 시간 경과 후 시편에서는 전극 주변에 Cu 금속이 이온마이그레이션 현상으로 인접

전극 방향으로 성장한 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 5c 화살표). 또한 SEM EDX 이미지로부터 전극 주변에 넓게 석출되어 분포되어 있는 Cu를 확인하였다(Fig. 5d).

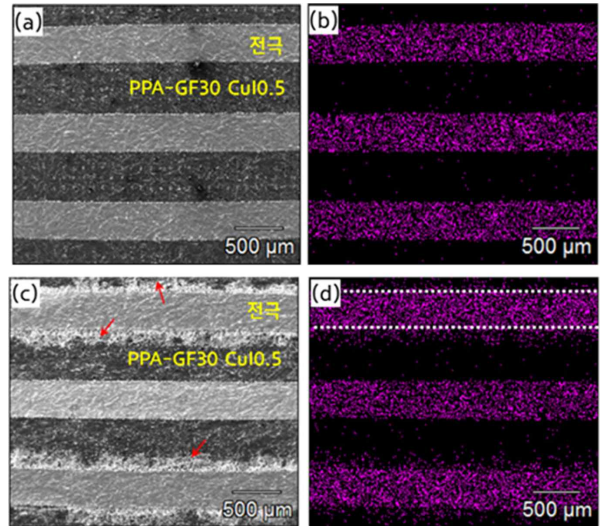


Fig. 5 SEM and Cu K SEM EDX images of PPA-GF30 CuI0.5 wt% before (0 h) (a, b) and after (93.5 h) (c, d) ionic migration at 85°C and 85% RH under applied 96 V

4. 결론

본 연구에서는 고분자 및 금속계첨가제의 종류와 함량, 다양한 가속 조건에 대한 이온마이그레이션 영향성을 고찰하였다. 베이스 고분자 자체의 흡수성이 높은 아미드계 PPA는 CuI 0.25wt% 이상의 첨가로 인하여 흡수성이 더욱 증가하여 Cu 금속의 이온화와 해리 및 이동이 용이하게 되었고 85°C, 85% 상대습도, 48V 이상의 전압조건에서 이온마이그레이션이 가속화 되었다. 반면 에스터계 LCP는 상기 조건에서 이온마이그레이션 현상이 전혀 관찰되지 않은 것으로 볼 때, 이온마이그레이션은 인접 전극을 지지하는 고분자의 흡수성에 가장 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 본 연구를 통하여 플라스틱의 재질 및 첨가제 조성에 따라 이온마이그레이션에 영향을 줄 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 향후 연구에서는 플라스틱 재질에 대한 이온마이그레이션을 평가할 수 있는 보편적이고 간단한 평가 전극 및 평가법을 개발하여 실제로 당사에 적용되고 있는 전장플라스틱 그레이드의 평가를 통하여 이온마이그레이션에 대한 전장 플라스틱 요구 기준을 수립할 예정이다.

참고문헌

- (1) Minzari, D., Jellesen, M. S., Moller, P., and Ambat, R., 2011, "On the electrochemical migration mechanism of tin electronics", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 3366~3379.
- (2) Krumbein, S., 1988, "Metallic electromigration phenomena, components, hybrids, and manufacturing technology", *IEEE Trans.*, Vol. 11, pp. 5~15.
- (3) He, X., Azarian, M. H., and Pecht, M. G., 2011, "Evaluation of electrochemical migration on printed circuit boards with lead-free and tin-lead solder", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40, pp. 1921~1936.
- (4) Oh, S., Kim, D., Hong, W., Kim, K., and Oh, C., 2019, "Copper electrochemical migration growth in an air HAST", *Microelectronics Reliability*, Vol. 100, pp. 1~6.
- (5) Janssen, K., Gijssman, P., and Tummers, D., 1995, "Mechanistic aspects of the stabilization of polyamides by combinations of metal and halogen salts", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 49, pp. 127~133.