연 구 논 문

Sn-3.0Ag-0.5Cu 솔더링에서 플럭스 잔사가 전기화학적 마이그레이션에 미치는 영향

방 정 환*,† · 이 창 우*

*한국생산기술연구원

Flux residue effect on the electrochemical migration of Sn-3.0Ag-0.5Cu

Junghwan. Bang*,† and Changwoo. Lee*

*Micro-Joining Center in Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-130, Korea

†Corresponding author : cwlee@kitech.re.kr

(Received October 17, 2011, Revised October 18, 2011 ; Accepted October 27, 2011)

Abstract

Recently, there is a growing tendency that fine-pitch electronic devices are increased due to higher density and very large scale integration. Finer pitch printed circuit board(PCB) is to be decrease insulation resistance between circuit patterns and electrical components, which will induce to electrical short in electronic circuit by electrochemical migration when it exposes to long term in high temperature and high humidity. In this research, the effect of soldering flux acting as an electrical carrier between conductors on electrochemical migration was investigated. The PCB pad was coated with OSP finish. Sn3.0Ag0.5Cu solder paste was printed on the PCB circuit and then the coupon was treated by reflow process. Thereby, specimen for ion migration test was fabricated. Electrochemical migration test was conducted under the condition of DC 48 V, 85 ℃, and 85 % relative humidity. Their life time could be increased about 22% by means of removal of flux. The fundamentals and mechanism of electrochemical migration was discussed depending on the existence of flux residues after reflow process.

Key Words : Pb-free solder, Electrochemical migration, ion migration, High temperature solders

1. 서 론

오늘날 전자장치의 고밀도, 고집적화에 따라 소형전자부품의 사용은 점진적인 증가추세에 있고 자동차의 제조기술 역시 각종 편의, 안전기능이 늘어남에 따라 전장품의 부품 소형화 및 미세피치 적용이 빠른 증가추세에 있다. 인쇄회로기판(PCB)의 미세피치화는 결국 패턴, 부품 간 절연저항을 떨어뜨리며 이러한 전자부품 전극과 패턴에 전압을 인가하고 고온고습 환경에 일정시간 노출하면 전기화학적으로 불안정한 상태가 된다[1]. 이 상태가 지속되면 금속전극이 이온화 되어 패턴 사이에 금속 수지상(dendrite) 형태의 필라멘트가 형성된다[2]. 이 금속 필라멘트는 PCB표면, 내층 계면, 코팅층 등에서 나타나며 수지상의 성장은 양극에서 용해된 금속이온을 포함한 용액으로부터 전기적 증착(electro-deposition)에 의해 Fig. 1 처럼 성장한다. 이 현상은 제품이 특정 환경에 일정시간 노출되었을 때 나타나며 이는 전자 회로에서 전기적 단락(short)을 유발한다[3].

환경적인 가속인자로는 전압, 온도, 습도, 오염 등이 있다[4]. 자동차의 실제 구동환경은 고온, 고습과 먼지, 유분 등이 다량 존재하기 때문에 전기화학적 마이그레이션(Electrochemical migration, ECM)이 발생하기 좋은 환경이다. 지금까지의 대부분의 ECM 시험은 패턴을 도금처리 하거나 리플로우 후 플럭스를 세정하는 등 전자제품의 실제 사용환경과는 다른 조건에서 진행

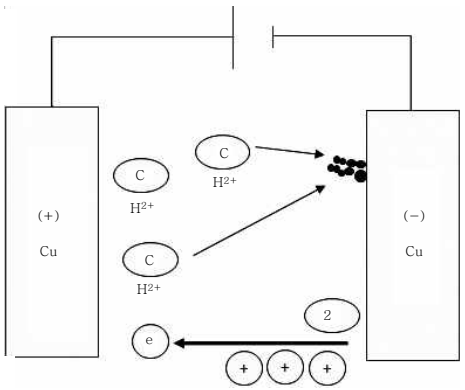

Fig. 1 Simplified mechanism of electrochemical migration phenomenon

되었다[1,4,7]. 근래 전자조립 산업에서 쓰이는 솔더페이스트는 리플로우 후 세정공정을 거치지 않기 때문에 솔더 페이스트용 플럭스가 잔존하는 상태에서 ECM 시험을 하여야 보다 정확한 결과를 얻을 수 있을 것이다. 본 실험에서는 실제 표면실장기술(Surface mount technology, SMT)공정을 이용하여 ECM 시편을 제작하였으며 리플로우 후 플럭스를 제거하지 않은 상태에서 ECM 시험을 하여 도선 주위에 잔존하는 플럭스가 시험결과에 미치는 영향을 조사하였다.

2 실험 방법

본 시험을 위해 PCB는 Glass/Epoxy계 FR4 기판을 사용하였으며 도체부분을 제외한 절연부분은 절연저항이 최소 200MΩ이 되도록 하였다. 도선은 JIS Z 3197에 준하여 콤패턴으로 제작하였다. PCB 크기는 50×50 mm, 도체간 거리 0.318 mm로 적용하였으며 도체의 재료는 Cu이고 Sn-3.0Ag-0.5Cu 무연솔더를 10 μm이상의 두께로 리플로우하여 Fig. 2 와 같이 제작하였다. ECM시험은 85 ℃, 85 %RH의 환경에서 도체 인가전압은 48 V로 설정하였다. 오늘날 자동차 전자장치의 구동전압은DC 12 V이지만 하이브리드 자동차 및 미래형 전기자동차의 24 V 구동전압을 감안해 최대 48 V로 설정하였다. 온도습도 환경과 인가전압을 고정한 대신 솔더페이스트용 플럭스를 제거한 시편과 그렇지 않은 시편으로 분류하여 시험을 진행하였다. 본 실험에 사용된 솔더 페이스트용 플럭스는 로진(Rosin) 계열 고활성 플럭스이다. 조건 당 10개의 시험편을 1000시간 진행하였고 500시간마다 광학분석과 SEM, EDS 등의 중간측정을 실시하였으며 절연저항 측정간격(measurement interval)은 10분, ECM 발생횟수는 5회를 기준으로 하였다(Fig. 3).

Fig. 2 Photograph of comb pattern PCB for electrochemical migration test

3. 실험 고찰

3.1 절연저항 측정결과

Fig. 3과 같이 항온항습 챔버내에 시편을 투입하고 DC 48V를 인가하여 실험을 진행한 결과 최초 절연저항은 플럭스를 세정하지 않은 시편에서 평균 8.49 × 10^9 Ω, 세정한 시편은 6.5 × 10^{11} Ω의 차이를 보였으며 이는 도체 간 substrate표면에 잔존하는 플럭스가 절연저항을 감소시키는 것으로 사료된다. Fig. 4와 같이 무세정 시편은 시험시작 약 9시간 경과 후 ECM이 최초로 발생하였으며 100시간을 경과하면서 ECM 발생빈도가 높아짐을 볼 수 있다. 이와 비교하여 세정 시편에서는 159시간 이후 최초발생이 있었으며 ECM 발생 산포가 500~1000시간에 걸쳐 광범위하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이는 도체 주변에 존재하는 플럭스 고형분에 의하여 도체 간 절연저항이 감소하게 되고 이는 시간이 지남에 따라 염소성분 오염(Chloride contaminant)에 의해 Sn 이온의 용해가 촉진되어 나타난 현상이라 보여진다[5]. Fig. 4는 시간에 따른 ECM

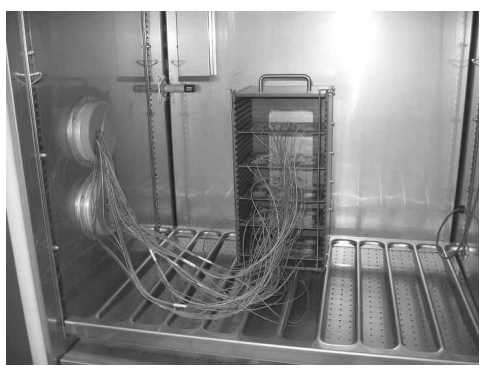

Fig. 3 Photograph of high temperature and high humidity test

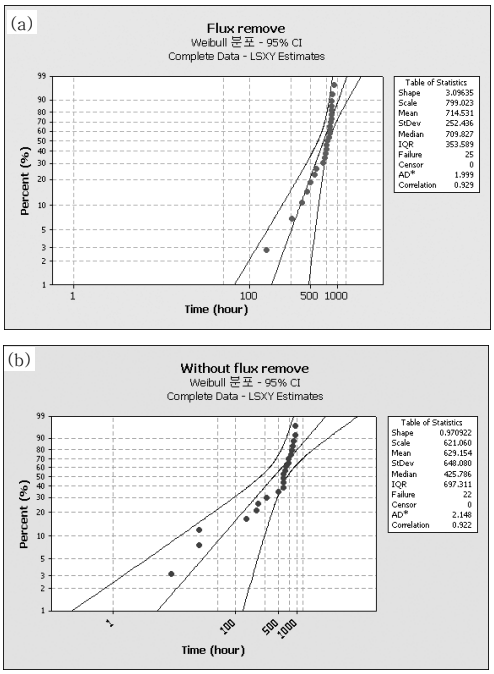

Fig. 4 Comparison of ECM results with flux residues(A) and without flux residues(B)

발생 산포를 와이블분포(Weibull distribution)로 나타낸 것이다. 분석한 결과 누적고장율을 63.2 % 기준으로 하였을 때 플럭스를 제거한 시편의 특성수명은 약 799 시간, 제거하지 않은 시편은 약 621시간으로 플럭스를 제거한 시편에서 약 22 %의 수명향상이 나타났다.

3.2 전기화학적 마이그레이션 발생원리

고습과 전계 하에서 금속원자(Ag, Sn, Cu, Au등)는 수지상 형태로 이동하는 반응이 발생한다. 또한 수분의 pH가 7~9사이에 존재할 때 발생이 용이하다. ECM이 발생하기 유리한 금속 전도체는 다음과 같은 순으로 발생하기 쉬운 경향을 갖는다[4].

$$Ag > Pb > Cu > Sn$$

본 실험에서의 양극과 음극의 반응L은 다음과 같다[6].

양극반응	음극반응	
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	(1)
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	

양극과 음극 도체 사이에서의 ECM 발생 및 수지상의 성장메커니즘과 전극에서의 발생반응을 관찰하면 (1)과 같고 Cu의 경우 도체 사이에서의 전압과 수분이 존재할 경우 양극에서 이온화되어 음극에 석출하게 된다. 이러한 석출반응이 지속되면 음극에서 양극방향으로 Cu의 수지상이 성장하게 되며 결국 두 도체의 단락을 유발하게 된다[4].

$$SnCl_4^- + H^+ \rightarrow HCl + SnCl_3 \rightarrow H{+}{+} 4Cl^- + Sn \quad (2)$$

플럭스 내 존재하는 Chloride 오염에 의한 화학반응식은 (2)와 같다. 환경이나 사용되는 재료로부터의 Chloride 오염은 결과적으로 이온 전도도를 증가시킨다. Chloride에 대한 환경적인 오염원인으로는 염수, 공기 중 먼지 입자, 사람 지문 등이 있다. 플럭스나 접착제등에는 다량의 Chloride가 포함되어 있는데 Cl^- 이온이 물에 용해되면서 HCl의 형태로 남게 되어 결과적으로 이온 전도도를 증가시키게 된다.

3.3 금속수지상 분석

Fig. 5는 플럭스를 제거하지 않은 시편에서 ECM 시험 종료 후 패턴 간 절연구역의 금속수지상을 관찰한 것이다. A와 같이 ECM 시험 후 도선 간 절연구역에 수지상이 발생하였으나 알려진 금속수지상 성장구조와

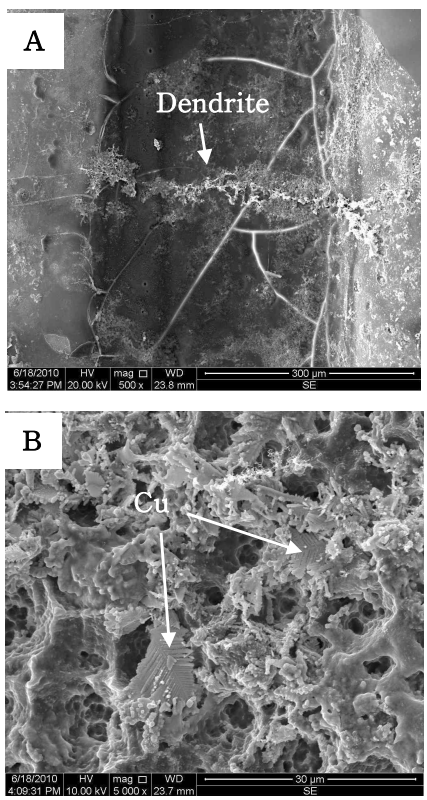

Fig. 5 Images of ECM dendrite structure under the 85℃, 85%RH

는 약간의 형상 차이를 보였다. 이는 금속수지상이 도체 사이에 잔존하는 플럭스와 혼합되어 나타난 것으로 판단되며, 전반적인 형상은 타 연구논문[7]의 금속수지상 구조와 흡사하다고 사료된다. Fig. 5의 B와 같이 수지상의 성분분석 결과 Cu 성분도 검출되었는데 이는 Fig. 6과 같이 Sn-3.0Ag-0.5Cu 무연솔더와 OSP 표면처리 보드의 특성상 열악한 젖음성 때문에 Cu 도선의 일부가 리플로우 후 노출되어 Cu의 전기분해에 의해 발생한 것으로 보인다. Fig. 7과 같이 도체 간 절연영역의 성분을 측정한 결과 Sn이 검출되었으며 위치에 따라서는 Cu도 함께 검출되어 Cu의 ECM도 발생하였음을 알 수 있었다. EPMA를 이용한 Sn-mapping 결과(Fig. 8)를 보면 고온고습 시간이 경과함에 따라 전계에 의해 Sn이온이 양극에서 석출되어 도체 간 절연구역에서 성장하는 형상을 관찰할 수 있다. 이것은 도체 간 전기화학적 반응에 의해 양극의 금속재료가 음극에 석출되어 단락을 유발한다는 이론과 잘 일치함을 알 수 있다.

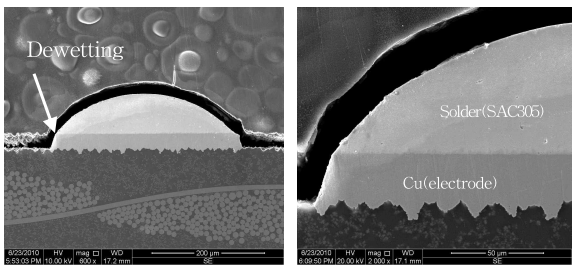

Fig. 6 SEM Images of ECM PCB electrode

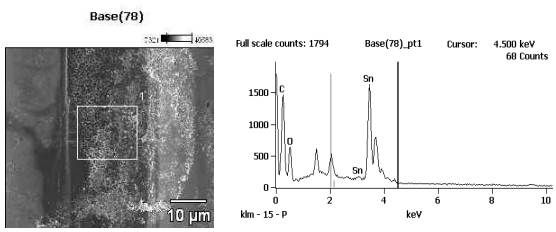

Fig. 7 EDS analysis of the between electrode

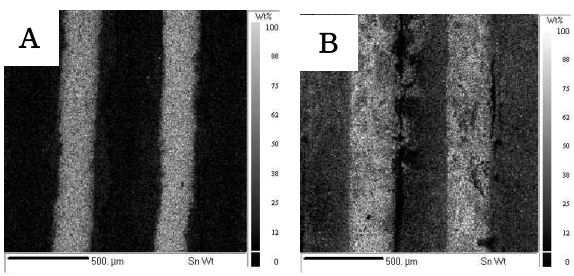

Fig. 8 Photographs of EPMA Sn mapping result: (A)As reflowed (B)ECM test 1000 hours

4. 결 론

ECM 시험에 있어 도체 간 플럭스의 존재는 결과에 큰 영향을 주며 플럭스를 제거한 시편이 그렇지 아니한 시편보다 22 %의 특성수명 향상을 가져왔다. 이는 초기 도체 간 절연영역에 존재하는 플럭스 고형분에 의해 도체 간 절연거리의 감소와 플럭스에 함유된 할로겐족 원소의 잔사로 인해 전기적 커리어 역할로 인한 절연저항 감소가 원인으로 사료된다. 이를 근거로 할 때 현재 리플로우 공정에서의 잔존하는 플럭스는 결과적으로 제품의 고온고습 환경에서 ECM을 가속시키는 인자로 작용함을 알 수 있었다. 미세 피치화 되어 갈수록 이 영향은 더 커질 것으로 사료된다. ECM 구조는 수지상 형태로 다른 연구논문에서와 유사한 형태의 조직을 보였지만 플럭스 고형성분과 혼재되어 명확한 금속 수지상 구조를 관찰할 수 없었다. 그러나 EDS 성분분석 결과, 도체 간 절연영역에서 Sn, Cu 성분이 검출된 것으로 보아 ECM 현상에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 사업비 지원에 의한 것임을 밝히며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T.TAKEMOTO, R. M. LATANISIONI_, T. W. EAGARt and A. MATSUNAWA “Electrochemical Migration Tests of Solder Alloys in Pure Water” Corrosion Science, 39-8 (1997), 1415-1430
2. Shin-Bok Lee, Young-Ran Yoo, Ja-Young Jung , Young-Bae Park, Young-Sik Kim, Young-Chang Joo “Electrochemical migration characteristics of eutectic SnPb solder alloy in printed circuit board” JooSeoul National University, Andong National University, Thin Solid Films, 504 (2006), 294-297
3. Bo-In Noh, Jong-Bum Lee, Seung-Boo Jung “Effect of surface finish material on printed circuit board for electrochemical migration” Microelectronics Reliability, 48 (2008), 652-656
4. W.S Hong, B.C Kang, B.S Song and K.B Kim “A study on the Metallic Ion Migration Phenomena of PCB” Korea Journal of Materials Research, 15-1 (2005), 54-60 (in Korean)
5. Gabor Harsanyi “Irregular effect of chloride impurities on migration failure reliability: contradictions or understandable?” Technical University of Budapest, Microelectronics Reliability, 39 (1999), 1407-1411
6. Won-sik Hong, Seung-Boo Jung and Kwang-Bae Kim “Analysis Method of Metallic Ion Migration” Journal of KWS, 23-2 (2005), 32-40 (in Korean)
7. D. Q. Yu · W. Jillek · E. Schmitt “Electrochemical migration of lead free solder joints” J Mater Sci: Mater Electron, 17 (2006), 229-241