

본 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술 진흥기금으로 수행하는 2014 ReSEAT프로그램지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 주석도금 피막에 관련한 위스커 성장

### Growth of Whiskers Relating to plated Films of Tin

김유상\*

\*한국과학기술정보연구원 전문연구위원(ReSEAT) (E-mail:kiysjns@reseat.re.kr)

**초 록:** 주석(Sn)은 뛰어난 유연성을 나타내기 때문에 접촉저항을 감소시킬 목적으로 전자부품과 전자기기의 도선과 단자를 피복하는데 사용된다. 하지만 특정한 조건에서 시간경과와 함께 위스커라는 침상결정이 발생하여 회로 단락을 초래하는 것이 문제이다. 위스커는 직선형, 굴곡형, 곡선형의 형태로 성장하며 직경은 1 $\mu$ m, 길이는 수백  $\mu$ m에서부터 수 mm에 이른다. 발생 초기단계에서 성장이 정지된 작은 덩어리도 위스커와 함께 관찰된다. 주석도금 피막에서 발생하는 위스커는 1940년대 미국의 전화교환기 단락원인으로 널리 알려지게 되었다. 이러한 위스커를 억제하는 방법으로 주석-납 도금이 개발되었다. 주석-납 도금피막에서는 작은 덩어리가 다수 발생하는 반면에 위스커는 발생하지 않는다. 하지만 2006년 7월에 시행된 RoHS(Restriction of the use of certain Hazardous Substances) 지령에서 수은, 카드뮴, 6가 크롬 및 납은 유해물질로 지정되어 사용이 엄격히 규제되고 있다. 주석 도금피막의 위스커가 발생하고, 성장하는 원인으로 도금피막 내부의 압축응력과 전위, 산화피막, 도금피막-기관계면에서 발생하는 금속간화합물 주변의 변형을 들 수 있다. 본고에서는 도금하여 얻은 주석피막 표면에 형성된 위스커를 중심으로 증착피막과 주석도금 피막을 용융·응고하여 형성된 합금의 경시변화를 비교하고, 작은 덩어리와 위스커의 발생 및 성장 기구에 관하여 기술하였다.

#### 1. 서론

주석도금에는 알카노솔판산욕을 사용하였다. 알칼리 전해탈지를 실시한 동 기관표면에 두께 1 $\mu$ m인 도금피막을 형성시켜 Auger 전자분광장치의 초고진공( $10^{-8}$ Pa) 분위기에서 위스커의 2차전자상(SEI)을 관찰하였다. 직선형의 위스커는 432ks에서 -x축 방향으로 변화했다. 굴곡형의 위스커는 346에서부터 432ks 사이에 축방향으로 성장한 후, 605ks에서 굴곡하였다. 도금 후 5.18Ms 후에는 +y축 방향으로 변화했다. 선형의 위스커는 도금 후 605ks까지는 축방향으로 성장하였지만 도금한 5.18Ms 후에서 종격과는 역방향인 +z축 방향으로 굴곡하여 방향이 변화하였다. 위스커는 일정속도로 성장하지 않고 어느 시점에서 성장이 정지함과 동시에 위스커의 근원이 굴곡하여 성장방향이 변화하는 경우도 자주 나타난다. 이와 같이 도금피막 내부의 동적 변화가 위스커의 성장과 방향변화를 초래한다. 주석도금 피막과 기관인 동이 실온에서 반응하여  $Cu_6Sn_5$ 가 형성되면 압축잔류응력의 증가와 함께 위스커가 발생하기 때문에  $Cu_6Sn_5$ 의 동적거동이 위스커 성장모양을 논의하는데 중요하다. 위스커의 SEI상을 관찰하기 위한 시료 조작 방법에 있어서, 이차전자상은 상기와 동일하게 Auger 전자분광장치의 초고진공 분위기에 설치하였다. 알곤 이온선 에칭하지 않았을 때에는 길이 100 $\mu$ m 이상으로 성장한 위스커가 다수 발견되었다. 반면에 아르곤이온선 에칭 하였을 때에는 작은 덩어리만 존재하였다. 대기중에 가시런히 놓았을 때에는 위스커의 길이와 빈도수가 감소하였다.

#### 2. 본론

동 기관상에 10% 납을 함유한 도금액을 사용하여 두께 1 $\mu$ m 주석-납 도금피막을 형성한 경우에 표면에 형성된 작은 덩어리의 SEI 및 반사전자상(BEI: Backscattered Electron Image)을 관찰하였다. BEI에서 작은 납덩어리는 밝은 영역으로 나타났고, 주석-납 도금피막의 경우에는 주석 및 납의 작은 덩어리가 높은 빈도로 발생할 뿐, 위스커는 확인되지 않았다. 동 기관상 주석-납 도금피막(두께 10 $\mu$ m)에 압축시험을 실시한 후의 표면과 단면에 대한 BEI를 관찰하였다. 압축시험 하중은 2.94N이며 직경 1mm인 산화지르코늄 구를 도금피막에 605ks 접촉시켰다. 압흔의 먼 곳에는 밝은 영역으로 납이 균일하게 분산되어 있으나 압흔의 중심부근에는 납이 존재하지 않고, 압흔의 경계부에 조대화한 납만 관찰된다. 이에 변형 에너지가 높은 영역에서부터 낮은 영역을 향하여 납의 응력이 생겨서 확산과 함께 Ostwald 성장이 일어나고 응력을 갖는 납이 작은 덩어리 발생을 촉진하고 위스커 성장을 억제할 것으로 사료된다.

동 기관상 주석 증착피막에 압축시험을 실시한 경우의 작은 덩어리와 위스커의 발생 상태를 이차전자상 및 주사이온상(SIM: Scanning Ion Micrograph)으로 관찰하면, 위스커는 주석도금 피막의 경우에만 형성되는 것이 아니라 증착피막의 경우에도 형성된다. 증착하기 전에 기관을 RF 스퍼터링하여 산화피막을 제거한 것에서는 위스커의 발생이 현저히 억제되었으며 작은 덩어리가 다수 발생하였다. 이들 각각의 단면에 있어서 증착하기 전에 기관을 에칭하지 않고 위스커가 다수 발생한 것에서는 입상의  $Cu_6Sn_5$ 가 불균일하게 형성된다. 반면에 에칭을 한 것에서는 층상의  $Cu_6Sn_5$ 가 관찰된다. 도금피막과 증착피막의 경우와 같이,  $Cu_6Sn_5$ 는 피막 내부에 형성되며 이 경우에 체적팽창을 수반한다. 이 때문에  $Cu_6Sn_5$  주변의 주석에 압축변형이 생기고  $Cu_6Sn_5$ 가 불균일하게 발생할 경우, 피막 내부에 변형에너지가 높은 불안정 영역과 낮은 영역인 안정영역이 발생할 것으로 사료된다. 알루

미늄 전해콘덴서의 도선접합부에 발생한 위스커의 표면 이차전자상(SEI)과 단면 반사전자상(BED)을 관찰했다. 접합부에서도 도금  
 • 증착피막의 경우와 같이 직선 • 곡선상의 위스커가 관찰되었다. 이러한 알루미늄 콘덴서는 2000년 제조한 전자기기에 탑재된  
 것이며 CP선의 피복으로 주석-납이 도금되어 있었는데 단면 반사전자상에서는 납상이 확인되지 않았고, 납은 표면에 압출되어  
 위스커의 일부가 되었다. 접합부에 있어서도 도금 • 증착피막의 경우와 같이 직선 • 곡선상의 위스커가 관찰된다. 이러한 알루미  
 늄 콘덴서는 2000년 제조한 전자기기에 탑재된 것이며 CP선의 피복으로 주석-납이 도금되어 있었는데 단면 반사전자상에서는  
 납상이 확인되지 않았고, 납은 표면에 압출되어 위스커의 일부가 되었다.

알루미늄-주석 합금 및 알루미늄-주석-납 합금은 주로 알루미늄과 주석으로써 제조한 모델합금이며 이들의 화학조성은  
 Al-5Sn(Al-5at%Sn), Al-5Sn-0.5Pb(Al-5at%Sn-0.5at%Pb)로 금형주조를 이용하여 제조했다. 합금표면의 마무리 연마에는 Colloidal  
 Silica 현탁액을 사용함과 동시에 정점관찰용의 표적을 도입하기 위하여 마이크로 비커스 경도 시험기를 사용했다. Al-5Sn은 알  
 루미늄상과 주석상으로 구성되며 Al-5Sn-0.5Pb는 알루미늄상 • 주석상 • 납상으로 구성된다. Al-5Sn에서는 연마후 5.18Ms에서  
 수십~100 $\mu$ m 위스커가 발생하고 주석도금피막 • 주석증착피막 • 도선접점부의 경우와 동일하게 직선 • 굴곡 • 곡선형상을 나타낸  
 다. 반면에 Al-5Sn-0.5Pb에서는 연마후 5.18Ms에서도 작은 덩어리만 볼 수 있을 뿐, 도금피막의 경우와 동일하게 납이 존재함  
 으로써 위스커 성장이 현저히 억제된다. Al-5Sn 주괴의 초기응고 영역인 주괴표면 근방에서는 최종응고 영역인 주괴중앙과 비  
 교하여 다수의 위스커가 관찰되었지만 합금의 미세구조에 현저한 변화는 볼 수 없었다. 이로써 계 내부에 존재하는 응고변형의  
 불균일 분포가 위스커 성장에 큰 영향을 줄 것으로 사료된다. 주석원자의 확산구동력은 변형에너지의 구배이며 동 기관상 주석  
 도금피막 및 주석증착피막의 경우에는 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>의 생성이 구동력을 발생시킨다. 알루미늄-주석 합금의 경우에는 응고할 때에 도  
 입된 불균일 변형이 구동력이 된 것으로 사료된다.

- 응력유기 확산에 따라서 안정영역에 주석원자가 유입되면 안정영역의 원자공공 농도가 낮아지기 때문에 안정영역은 불안  
 정화하고 주석원자가 유입되기 위한 구동력을 소실한다. 여기서 원자공공 농도가 열평형 값으로 복귀하면 주석원자의 유입에  
 필요한 구동력이 다시 발생하고 원자공공을 형성할 때의 체적팽창이 표면에의 용기로 반복되면 주석표면에 작은 덩어리가 형성  
 된다.

- 이러한 영역이 주위와 비교하여 계속해서 안정할 경우, 주석의 유입이 계속되고 작은 덩어리는 위스커로 발전할 것으로  
 사료된다. 주석표면의 산화피막은 위스커 성장을 억제할 필요가 있기 때문에 위스커가 성장하는 영역에서는 산화피막이 신장하  
 여 파괴되기 쉬우며 표면에너지가 낮아질 것으로 사료된다.

철이 존재할 경우, 작은 덩어리가 다수 발생하는 반면에 위스커는 성장하지 않는다. 이유는 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>의 불균일 형성에 의한 변형  
 과 불균일한 응고변형에 의해 납이 주석보다 신속히 응력유기 확산하여 안정영역인 표면으로 이동하기 때문이다. 납은 표면으  
 로 확산하여 솔더 젖음성을 개선하고 작은 덩어리 발생을 촉진한다. 작은 덩어리 발생의 촉진 요인은 표면에너지 감소와 균일  
 화 때문이며 이러한 작은 덩어리는 위스커 성장을 억제할 수 있다.

### 3. 결론

본고에서는 도금피막의 특성변화에 관련한 사례로 동 기관상 주석도금피막, 동 기관상 주석증착피막, 알루미늄-주석합금,  
 알루미늄-주석-납 합금을 채택하였다. 표면에서 발생하는 작은 덩어리 • 위스커에 대하여 경시변화의 사례와 위스커의  
 발생 • 성장 기구에 관하여 기술하였다. 주석내부의 불균일한 변형분포는 주석원자를 확산시키는 위스커 성장의 구동력이 된다.  
 산화상태인 표면에너지의 불균일성에 따라서도 작은 덩어리 • 위스커의 거동이 변화한다. 표면에너지가 낮고 분포가 균일할  
 경우, 작은 덩어리 발생의 빈도가 증가하기 때문에 위스커로 발전하지 않을 것이다. 위스커 현상을 보다 정량적으로 논의하기  
 위해서는 원자공공의 거동이나 변형 • 표면에너지 분포에 관하여 고분해능 • 비파괴 • 동적으로 포착하는 방법이 요구되고 있다.  
 향후, 더한층 고도의 관찰 • 분석법에 의해 위스커 현상의 가시화가 가능할 것으로 기대된다.

### 참고문헌

1. 村上 造二, 日野 実, スズめつき膜に関連するウィスカの発生 • 成長, 表面技術, 65(20140), pp.135~139