

전기화학적 환원 분석을 통한 Sn의 산화에 대한 연구

조성일^{a,*} · 유 진^a · 강성권^b · Da-Yuan Shih^b

^a한국과학기술원 신소재공학과 전자패키지 연구센터

^bIBM T. J. Watson Research Center, NY10598, USA

The Oxidation Study of Pure Tin via Electrochemical Reduction Analysis

Sungil Cho^{a,*}, Jin Yu^a, Sung K. Kang^b, Da-Yuan Shih^b

^aCenter for Electronic Packaging Materials, Department of Materials Science and Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Korea

^bIBM T. J. Watson Research Center, NY10598, USA

초 록: 여러 가지 온도와 습도에 따라 Sn의 표면에 형성되는 산화물을 전기화학적 환원방법을 이용해 분석하였다. 전기화학적 방법을 이용하여 금속표면에 형성된 산화물을 환원시킬 때 나타나는 환원전위와 소모된 전하량을 측정하여 표면 산화물의 종류와 양을 정량적으로 분석하였다. 우선 전기화학적 환원 방법이 금속 표면 산화물의 분석에 적합한 지 알아보기 위해 여러 가지 산화물 분말의 환원 전위와 수소 발생 전위를 측정하였고, 분석을 위한 최적의 전류밀도 값을 구하였다. Sn 표면에 생성된 산화물을 분석한 결과 85°C의 건조한 환경에서 보다 T/H (Temperature/Humidity, 85°C/85% 상대습도) 조건에서 SnO가 더 빠르게 성장하였다. 또한 T/H 조건에서 하루가 지난 이후부터는 Sn의 표면 최상층에 매우 얇은 (<10 Å) SnO₂가 형성되어 있는 것을 확인하였다. 150°C에서는 SnO와 SnO₂가 같이 존재하는 것을 확인하였다. 또한 XPS와 AES 표면분석을 통하여 환원 실험 결과를 뒷받침하였다.

Abstract: The oxidation of pure Sn and high Pb-Sn alloys was investigated under different oxidizing conditions of temperature and humidity. Both the chemical nature and the amount of oxides were characterized using electrochemical reduction analysis by measuring the electrolytic reduction potential and total transferred electrical charges. For pure tin, SnO grew faster under humid condition than in dry air at 85°C. A very thin (<10Å) layer of SnO₂ was formed on the top surface under humid condition. The mixture of SnO and SnO₂ was found for oxidation at 150°C. XPS and AES were performed to support the result of oxide reduction.

Keywords: electrochemical reduction analysis, oxide, tin

1. 서 론

대부분의 금속은 공기 중이나 수용액 내에서 자발적으로 표면 산화물을 형성한다.^{1,2)} 특히 솔더 합금의 표면에 형성된 금속 산화물은 전자 패키징 분야에서 매우 중요한 역할을 한다. 산화물은 솔

더 접합의 젖음성과 접합성에 큰 영향을 미칠 수 있기 때문이다.^{3,4)} 이러한 이유로 실제 공정에서는 플럭스라는 물질을 사용하여 리프로우 공정을 할 때 솔더 표면의 산화물을 제거해 준다. 그러나 플럭스의 사용은 환경문제를 일으킬 수 있고 플럭스의 적용이 산화물을 완벽하게 제거한다고 보장하

*Corresponding author
E-mail: sicho@kaist.ac.kr

지는 못한다.⁵⁾ 특히 최근에 활발히 연구되고 있는 Sn을 기반으로 한 무연 솔더의 경우 합금조성에 따른 표면 산화물의 종류와 두께를 정확히 알고 있어야 그에 상응하는 플럭스를 개발 할 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 무연 솔더의 기반이 되는 Sn의 산화를 연구하였다. 솔더 접합 공정에서뿐만 아니라 제품의 사용 기간 동안에도 솔더의 산화는 제품의 기계적 신뢰성에 영향을 미칠 수 있다. 보고된 한 연구에 따르면⁶⁾ 공기 중에서의 피로수명이 진공 중에서의 피로수명보다 현저히 짧고 파단 경로는 산화가 일어난 결정입계를 따라 일어난 것을 확인했으며 이는 결정입계를 통한 솔더의 산화가 제품의 신뢰성에 영향을 미칠 수 있음을 말해준다. 따라서 솔더의 산화거동을 이해하는 것은 성공적으로 솔더를 접합하고 그 신뢰성을 평가하기 위해 매우 중요한 요소라고 할 수 있다.

여러 가지 금속 산화물의 자유에너지를 Table 1에 정리해 놓았다. Sn-Pb 계에서 Sn의 산화물이 열역학적으로 더 안정한 것을 알 수 있다. 따라서 Sn-Pb 합금에서 Sn의 산화물이 우선적으로 형성되는 것을 예상할 수 있다. Sn(OH)₂와 Sn(OH)₄도 열역학적으로는 우선 형성되어야 하지만 Sn 산화물에 비해 안정하지 못하고 공기 중에서 쉽게 분해되어 버린다.⁹⁾ Sn-Pb 계에서 Sn 산화물이 우선적으로 형성되는 것은 여러 문헌을 통해 밝혀졌다. Bird¹⁰⁾와 Farrell¹¹⁾은 Sn-Pb 합금에서 Sn의 농도가 표면에서 매우 높다는 것을 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 표면분석을 통해 확인하였다. 또한 Konetzki and Chang¹²⁾은 아주 작은 양인 2.9at% Sn을 포함하고 있는 Sn-Pb 합금에서 Sn 산화물이 표면에 우선적으로 형성된 것을 확인하였고 Opila¹⁵⁾는 Pb-3at%Sn 합금에서 입계를 통해 Sn이 심하게 편석되어 있는 것을 발견하였다. Bevolo¹³⁾와 Shah¹⁴⁾는 SnO₂가 Sn-Pb 합금의 표면 산화물의 최상층을 완전히 덮고 있다는 것을 확인하였다. 위의 연구 결과들은 Sn의 산화가 입계를 통해 Sn이 표면으로 확산하는 원동력이라는 것을 말해준다.

2. 전기화학적 환원 분석

표면 산화물을 분석하는 방법은 여러 가지가 있

다.¹⁾ 산화물의 화학적인 상태를 알 수 있는 방법으로 AES¹⁶⁾, XPS¹¹⁾, LEELS¹³⁾, Mossbauer¹⁷⁾ 등이 있고, 산화물의 두께를 측정할 수 있는 방법으로는 Ellipsometry, X-ray emission, gravimetric method, AES 등이 있다. 전기화학적으로 표면 산화물을 환원시켜서 그 종류와 양을 측정하는 방법은 저렴하고 간단하면서도 상당히 정확하게 정량 분석할 수 있는 장점을 가지고 있다.⁴⁾ 본 연구에서는 전기화학적 환원 분석을 위해 ECI Tech.(East Rutherford, NJ, USA)에서 개발한 SurfaceScan QC-100이라는 장비를 사용하여 Sn의 산화를 연구하였다.

pH 8.4의 borate buffer 용액(9.55 g/L sodium borate and 6.18 g/L boric acid)¹⁸⁾속에서 표면 산화물의 환원반응이 진행된다. 전극은 음극인 시편 표면, 양극인 보조 전극, 그리고 기준 전극으로 구성된다. 미세 정전류가 음극인 시편 표면과 양극인 보조 전극 사이에 공급되고 이때 음극에서의 반응 전위 변화를 측정하여 전위-시간 곡선으로 나타낸다. 서로 다른 산화물은 특정한 환원 전위 값을 가지기 때문에 전위-시간 곡선에서 일정한 값을 유지하는 전위 구간(plateau)을 이용하여 환원된 산화물의 종류를 알아낼 수 있다. 여러 가지 금속 산화물의 평형 환원 전위 값을 Table 1에 나타내었다. 산화물의 환원이 끝나면 전해질이 환원되면서 표면에서 수소 기체가 발생하게 된다.

Table 1의 평형 환원 전위는 식(1)의 Nernst 식²⁾과 열역학 데이터를 이용하여 계산할 수 있다.

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} pH \quad (1)$$

$$E^{\circ} = \frac{\sum \nu \Delta G^{\circ}}{nF} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)는 298K 온도의 수용액 내에서 전극 반응과 Gibbs 자유 에너지 사이의 관계를 나타낸다. E는 평형 전위, E^o는 표준 평형 전위, n은 반응 전자의 개수, ν는 반응 계수, 그리고 F는 패러데이 상수를 나타낸다. 식(1)을 바탕으로 평형전위-pH 그래프를 작성할 수 있고 이것을 Pourbaix diagram이라고 한다. Table 1에 정리해 놓은 자유에너지 ΔG^{o7,9)} 값과 식 (1)을 이용하여 식 (3)⁴⁾으로 대표되는 산화-환원 반응에 대한 평형 환원 전위를 계산하여 Table 1에 정리하였다.

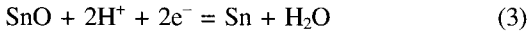


Table 1의 모든 환원 전위는 pH 8.4의 전해질과 표준전극 Ag/AgCl ($E = +0.2224$ vs. SHE (Standard Hydrogen Electrode))¹⁷⁾ 을 기준으로 계산하였다.

환원 전위를 통해 산화물의 종류를 구분해 낼 수 있을 뿐만 아니라 환원 반응에 소모된 전하량을 통해 그 산화물의 두께를 알아 낼 수가 있다. 산화물이 균일할 막으로 존재한다는 가정하에 식 (4)의 패러데이 식²⁰⁾을 이용하여 그 두께를 계산할 수 있다.

$$T = (Mit)/(nFSD) \quad (4)$$

M : 분자량, i : 전류, t : 시간, n : 산화물의 이온가수, F : 패러데이 상수, D : 산화막의 밀도, S : 환원 면적

3. 실험방법

모든 환원 실험은 Sn 산화물을 용해하지 않는 pH 8.4의 borate buffer 용액에서 진행되었다.¹⁴⁾ 용액은 질소로 충분히 충전되었고 기준 전극으로는 Ag/AgCl 을 사용하였다. 환원 반응에 공급되는 전류 밀도는 해상도, 정확성, 그리고 짧은 분석 시간을 보장해 주어야 한다.⁴⁾ Evaporation 방법으로 증착하여 370°C에서 리플로우한 Pb-3wt%Sn 시편을 이용하여 전류 밀도가 변화함에 따른 환원 곡선을 분석하여 최적의 전류 밀도 값을 선정하였다.

Table 1. Standard Gibbs free energies⁷⁾, equilibrium reduction potentials and measured reduction potentials of Cu, Pb and Sn oxides at $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Oxide	Free Energy of Formation, ΔG° (298K, kJ/mole)	Equilibrium potential (V)	Measured potential (V)
Cu ₂ O	-292.9 ⁸⁾	-0.267	-0.625
CuO	-254.6 ⁸⁾	-0.168	-0.406
PbO	-187.9	-0.4639	-0.554
SnO	-251.9	-0.7955	-0.972
SnO ₂	-515.8	-0.8266	-1.10
Sn(OH) ₂	-491.6 ¹²⁾	-0.8090	

고순도의 순수한 산화물 분말 (PbO, SnO, SnO₂, Cu₂O, CuO)을 환원시켜서 산화물의 실제 환원 전위값을 구하였다. 이 값들은 여러 가지 Sn 합금의 표면을 환원하는데 있어 산화물을 판별하는 기준 데이터로 사용되었다. 또한 측정된 환원 전위를 이론적으로 계산된 평형 전위와 비교하였다.

산화물의 환원 반응이 끝나면 전해질의 환원을 통해 수소 기체가 발생한다. 이 수소 기체가 발생하는 전위 값을 Cu, Sn, Pb, Au, 63Sn-37Pb 시편에 대해 측정하였다.

100 μm 두께의 순수한 Sn foil을 25 mm \times 10 mm 의 크기로 자른 후 borate 용액에 넣고 높은 전류 밀도를 주어서 표면의 산화물을 완전히 제거하였다. 용액에서 꺼내어 증류수로 씻어내고 질소를 불어 건조시킨 다음 바로 노에 집어넣었다. 산화 조건은 85°C, 150°C 그리고 T/H (Temperature/Humidity, 85°C/85%R.H.)였다. 여러 시간 동안 열 산화를 시킨 후에 노에서 꺼내어 $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 표면에 생성된 산화물을 환원 분석하였다.

Auger electron spectroscopy (AES)와 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS or ESCA)를 이용하여 표면 산화물을 분석하였다. AES 장비는 PHI Model 4300을 사용하였고 진공도는 2×10^{-7} Torr였다. 주 전자빔의 에너지는 5 keV, 300 nA를 사용하였다. 깊이에 따른 조성분석을 위한 아르곤 이온 빔은 3 keV, 15 mA (전류밀도= $120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)을 사용하였다. XPS 분석은 VG Microtech ESCA 2000의 Mg K α 를 사용하였다. 분석 챔버의 진공도는 10^{-7} Torr이하로 유지되었고 Mg X-ray 빔의 에너지는 12 kV, 15 mA를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 전류밀도의 영향

전기화학적 환원 분석에서 전류밀도는 해상도, 정확도, 짧은 분석시간을 위한 최적의 값을 사용해야 한다.⁴⁾ Fig. 1은 전류밀도의 변화에 따른 환원 곡선의 차이를 보여주고 있다. 전류밀도가 증가할수록 평형 반응에서 벗어나기 때문에 환원 전위 값은 낮아지고 환원 곡선의 명확성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한 수소 환원 전위도 낮아지는 것을 볼 수 있다. Fig. 1의 환원 곡선에서 환원

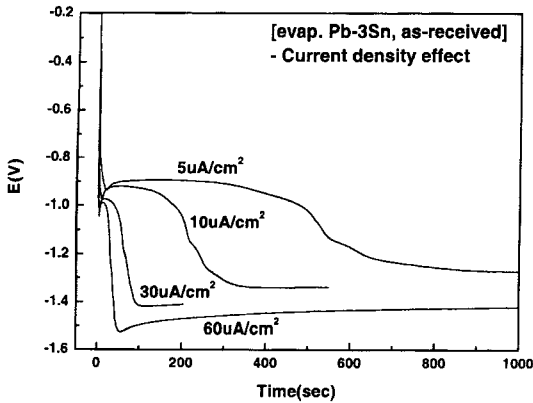


Fig. 1. Constant current density effects: reduction curves at various current densities.

에 사용된 전하량을 측정하여 식(4)를 이용해 환원된 산화물의 두께를 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 전류밀도가 변하면 같은 시편인데도 불구하고 측정된 산화물이 두께가 다른 것을 알 수 있다. 전류밀도가 높으면 낮은 전류밀도일 때 측정된 두께보다 더 저평가된 것을 알 수 있다. 반대로 전류밀도가 너무 작으면 전해질 내의 용존 산소나 기타 불순물이 환원될 수 있기 때문에 산화물의 양을 과대 평가할 수 있다.⁴⁾ 따라서 측정된 산화물의 두께가 거의 일정하게 나오는 $-30 \sim -60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도가 환원 실험에서 적합한 전류밀도라고 할 수 있으며 이는 Tench⁴⁾의 결과와 일치한다. 본 연구에서는 위의 결과를 바탕으로 $-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 사용하였으며 환원 곡선에서 산화물의 구분을 좀 더 명확하게 할 필요가 있을 경우에는 $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 사용하였다.

4.2 산화물 분말의 환원 전위

Fig. 2는 순수한 고순도 산화물 분말(PbO, SnO,

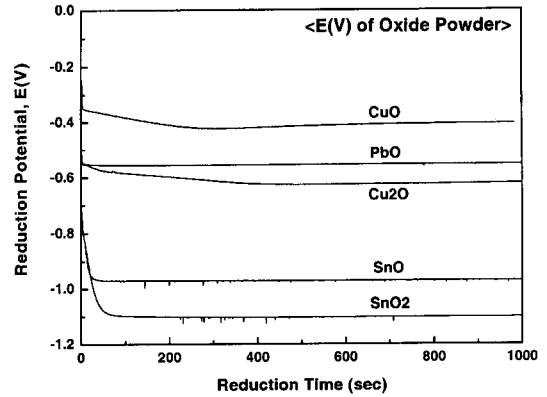


Fig. 2. Reduction potentials measured for oxide powders.

SnO₂, Cu₂O, CuO)의 환원 전위를 측정 한 결과를 나타내고 있다. 이 전위 값들은 여러 가지 Sn 합금들의 실제 표면 산화물을 환원 분석하였을 때 얻는 전위값과 비교하여 각각의 산화물을 구분해 내는 기준 값으로 사용되었다. Table 1에서 보면 실제로 측정 한 환원 전위값이 이론적으로 계산된 평형 환원 전위 값보다 더 낮게 나오는 것을 볼 수 있다. 이것은 실제 반응이 속도론적 과정이기 때문에 평형값과 차이가 나는 것이며 이전의 다른 연구자와 일치하는 결과이다.⁴⁾ SnO₂의 평형 전위는 SnO의 평형 전위와 거의 차이가 나지 않기 때문에 두 산화물을 환원 곡선에서 구분해 내는 것이 어려울 것으로 예상된다. 그러나 실제 측정된 환원 전위는 SnO₂가 더 낮게 나오는 것을 알 수 있다. 이것은 SnO₂의 환원반응이 SnO보다 속도론적으로 더 어렵다는 것을 나타내며 이로 인해 실제 환원 곡선에서 SnO₂와 SnO를 구분해 낼 수 있게 된다.

4.3 수소 발생 전위

표면 산화물의 환원이 끝나면 전해질 내의 수소 이온이 환원 되면서 수소 기체가 발생하고 환원 전위는 일정한 값을 유지하게 된다. 이러한 수소 환원 전위는 분석하고자 하는 산화물의 환원 전위보다 더 낮은 값을 가져야 한다. 즉 수소가 발생하기 전에 산화물이 먼저 환원되어야 한다. 그렇지 않으면 산화물이 환원하기도 전에 수소가 먼저 발생하기 때문에 정확한 환원 분석을 할 수가 없게 된다. 수소 발생의 열역학적 평형 전위 값은 pH 8.4 용액에서 $-0.72(\text{vs. Ag}/\text{AgCl})$ ⁴⁾ 이기 때문에 Sn 산화물의 환원전위보다 높아서 문제가 될 수 있다.

Table 2. Current density effects: oxide thicknesses calculated with consumed charge densities at various current densities

Current Density($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Thickness (\AA)
-5	$28(\text{SnO})+9(\text{SnO}_2) = 37$
-10	$22(\text{SnO})+6(\text{SnO}_2) = 28$
-30	$18(\text{SnO})+5(\text{SnO}_2) = 23$
-60	$17(\text{SnO})+4(\text{SnO}_2) = 21$

Table 3. Hydrogen evolution potentials (vs. Ag/AgCl) for various metals in borate buffer solution (pH 8.4) at $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

	Published ⁴ (V)	Experiment (V)
Copper	-1.03	-1.04
Eutectic Sn-Pb	-1.23	-1.39
Tin	-1.25	-1.22
Lead	-1.33	-1.36
Gold	-0.88	-0.97

그러나 다행히도 대부분의 금속은 수소 이온의 환원에 효과적인 촉매가 아니기 때문에 수소가 환원되기 위해선 overvoltage⁴라고 하는 일정량의 전위가 더 필요하게 되고 이것은 산화물의 분석에 필요한 전위의 범위를 확장시켜 줄 수 있다. Table 3은 여러 가지 금속표면이 pH 8.4 borate 용액에서 $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 환원 될 때 측정된 수소 환원 전위를 나타내고 있다. 표 1과 비교해 볼 때 수소 환원 전위 값은 해당 산화물의 환원 전위 값보다 더 낮은 것을 알 수 있고 따라서 분석하고자 하는 산화물의 환원전위를 얻을 수가 있게 된다.

4.4 Sn의 산화

Fig. 3, 4, 5는 85°C, T/H, 150°C 조건에서 Sn 표면에 생성된 Sn 산화물의 환원 결과를 각각 나타내고 있다. 시편 표면을 깨끗하게 환원시킨 후 공기 중에 노출하여 바로 생긴 자연 산화물(as-reduced)은 SnO임을 알 수 있고 그 두께는 대략 10

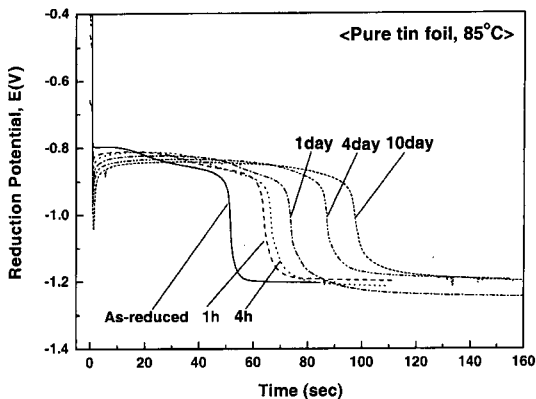


Fig. 3. Reduction curves for pure tin oxidized at 85°C in dry air for several times.

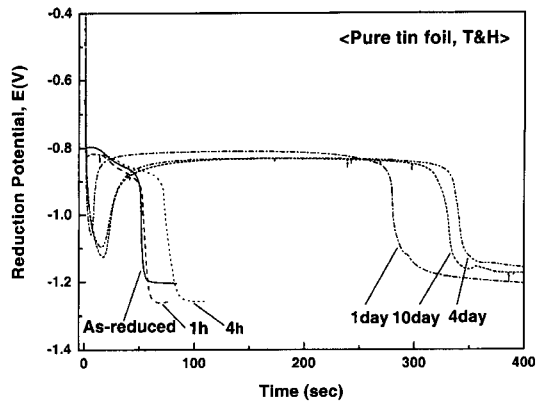


Fig. 4. Reduction curves for pure tin oxidized at T/H for several times.

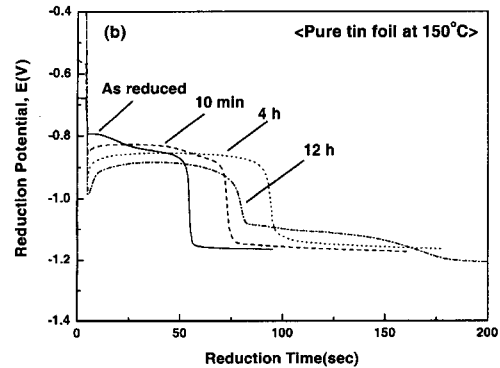
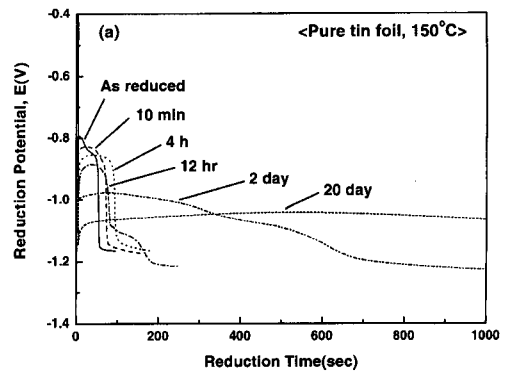


Fig. 5. (a) Reduction curves for pure tin oxidized at 150°C and (b) magnification of (a) for short time aging.

A 정도이다. 85°C와 T/H 조건에서 생성된 산화물은 모두 SnO이며 환원 전위는 평형 전위 값과 거의 비슷한 -0.8 V 정도 인 것을 알 수 있다. 열산화 시간이 길어짐에 따라 환원 전위는 조금씩 낮아지는 것을 볼 수 있는데 이는 산화물이 더욱 안정하

게 고착되어 속도론적으로 환원하기 어려워 지는 것으로 해석할 수 있다. 습한 환경에서 SnO가 더 빨리 성장하는 것을 볼 수 있다. 특이할 만한 점은 Fig. 4의 TH의 환원 곡선에서 환원이 시작되면 전위값이 낮아졌다가 다시 상승하면서 SnO의 환원 전위를 나타내고 있다. 이 시작 부분의 음의 꼭지점은 그 전위값으로 볼 때 SnO₂의 환원으로 해석되며 이는 이미 보고된 바와 일치한다.^{4,14)} SnO가 SnO₂보다 더 높은 전위에서 환원하기 때문에 그림에서와 같은 꼭지점이 나타나기 위해서는 SnO₂가 최상층에 막으로 존재해서 SnO가 전해질에 노출되는 것을 막아야 한다. 산화 시간이 증가함에 따라 SnO₂ 표면 막의 두께가 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5에서 보면 150°C에서 4시간까지는 SnO가 성장한다. 12시간 결과를 보면 명확히 구분되는 두 전위가 나타나는 것을 볼 수 있다. 높은 전위가 SnO를 나타내며 더 낮은 전위는 SnO₂인 것을 알 수 있다. 또한 12시간에서 SnO가 약간 줄어들면서 SnO₂가 생성되는 것을 볼 수 있는데 이것은 이미 형성된 SnO의 일부가 SnO₂로 바뀌어 외부 산소로부터 형성된 SnO₂에 더해진 것을 의미한다. 12시간 이후로는 SnO와 SnO₂가 모두 성장하는 것을 볼 수 있다. 20일의 결과를 보면 환원 전위가 -1.1 V에서 시작하고 SnO와 SnO₂의 구분이 명확하지 않은 것을 볼 수 있다. Fig. 6의 AES 깊이 분석에 따르면 2일짜리 시편과 비교해 20일 시편의 표면은 산소의 농도가 큰 것을 볼 수 있는데 이는 표면이 SnO₂로 구성되어 있다는 것을 나타내며 이는 환원 실험과도 일치하는 결과이다. 앞에서와 마찬가지로 역시 산화 시간이 길어짐에 따라 환원 전위값이 낮아지는 것을 볼 수 있다. Fig. 7은 150°C 산화 시편에 대한 XPS 표면분석 결과를 나타내고 있다. Sn은 세가지 화학상태를 가지고 있는데 순수 금속, SnO, 그리고 SnO₂가 그것이다. 각 상태의 Sn은 조금씩 다른 결합에너지를 가지기 때문에 XPS 분석을 하면 각각을 구분할 수가 있다. Farrell¹¹⁾은 순수한 Sn과 Sn 산화물 분말을 이용해서 XPS 분석을 통해 각각의 3d 결합에너지를 구하였는데 이를 Table 4에 나타내었다. Fig. 7에서 150°C 시편들에 대해 측정된 XPS 결과를 역시 Table 4에 정리하였는데 Farrell의 결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. Fig. 7에서 보면 as-

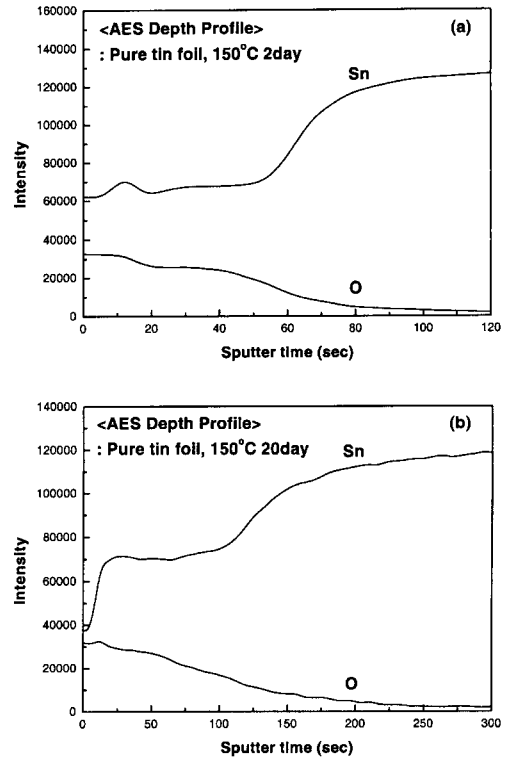


Fig. 6. AES depth profile of pure tin foil oxidized at 150°C for (a) 2 days and (b) 20 days.

Table 4. Binding energies of tin 3d from tin and its oxides

Tin 3d	Farrell ¹¹⁾ (eV)	Experiment (eV)
Tin metal	484.2	484.0
SnO	485.9	485.9(± 0.15)
SnO ₂	486.7	486.8(± 0.23)

reduced 시편과 4시간 시편은 표면이 SnO로 구성되어 있는 것을 나타내고 있다. 20일 시편은 SnO₂를 나타내고 있는데 이는 앞서 밝힌 환원 분석결과 및 AES 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. As-reduced 시편의 결과를 보면 산화물 밑에 존재하는 금속 Sn이 검출되었는데, XPS의 깊이 해상도가 20 Å 정도인 것을 고려하면 SnO가 20 Å 보다 얇게 존재한다는 것을 알 수 있다. 앞에서 환원 분석을 통해 자연 산화물의 두께가 10 Å 정도라고 했는데 이는 위의 XPS 결과와 잘 일치하며 따라서 환원 분석을 통한 산화물 분석이 신뢰할 수 있음을 반증하고 있다.

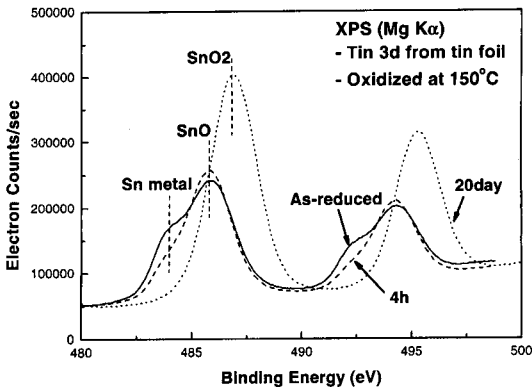


Fig. 7. XPS spectra for pure Sn foil oxidized at 150°C.

5. 결 론

전기화학적 환원 분석을 통해 여러 가지 조건에서 Sn 표면에 형성된 산화물의 종류와 양을 정량적으로 분석하였다. 또한 AES와 XPS 표면 분석 방법을 이용하여 표면 산화물을 분석하였다.

1. 85°C, T/H (85°C/85%R.H.) 조건에서 Sn의 표면에 생성된 산화물은 SnO 였으며 T/H 조건에서 더 빨리 성장하였다.

2. T/H 조건에서 성장한 산화물의 최상층은 SnO₂로 덮혀 있었다.

3. 150°C에서 산화시켰을 경우 처음에는 SnO가 먼저 형성되었다. 긴 시간 산화시킬수록 SnO₂가 성장을 하였으며 SnO와 SnO₂가 혼재하고 있음을 확인하였다.

현재 여러가지 조성의 무연솔더에 대한 산화거동을 연구하고 있으며 이는 산화 기구의 규명뿐 아니라 솔더 접합의 신뢰성을 평가하는 데에 큰 기여를 할 것으로 예상된다

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하의 전자패키지재료 연구센터 (Center for Electronic Packaging Materials)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. T. Fromhold, Jr., *Theory of Metal Oxidation, Vol. 1 Fundamentals*, North-Holland Publishing Company,

1976.
 2. Marcel Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, 1966.
 3. Frederick G. Yost, F. Michael Hosking, and Darrel R. Frear, *The Mechanics of Solder Alloy, Wetting & Spreading*, Van Nostrand Reinhold, 1993.
 4. D. Morgan Tench, D. P. Anderson, and P. Kim: Solderability Assessment via Sequential Electrochemical Reduction Analysis, *J. Appl. Electrochem.* 24, 18 (1994).
 5. Rao R. Tummala et al., *Fundamentals of Microsystems Packaging*, McGraw-Hill, 2001.
 6. D. A. Sluzewski, Y. A. Chang, and V. C. Marcotte: Oxidation of Pb-Sn and Pb-Sn-In Alloys: Bulk vs. Grain Boundary Regions, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 167, 353 (1990).
 7. David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edition, CRC Press. 5-75.
 8. Frederick G. Yost et al., *The mechanics of solder alloy "Wetting & Spreading"*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1993, Ch. 6.
 9. C. I. House and G. H. Kelsall: Potential-pH Diagrams for The Sn/H₂O-Cl System, *Electrochim. Acta* 29(10), 1459 (1984).
 10. R. J. Bird, Corrosion-Resistant Lead-Indium and Lead-Tin Alloys: Surface Studies by Photoelectron Spectroscopy, *J. Met. Sci.* 7, 109 (1973).
 11. T. Farrell: Surface Oxides on Al, Cu, Sn, Pb, and Some of Their Alloys: An ESCA Study, *Met. Sci.* 10 March, 87 (1976).
 12. R. A. Konetzki and Y. A. Chang, Oxidation of Pb - 2.9at.% Sn alloys, *J. Mater. Res.* 3(3), 466 (1988).
 13. A. J. Bevolo, J. D. Verhoeven, and M. Noack: A LEELS and Auger Study of the Oxidation of Liquid and Solid Tin, *Surf. Sci.* 134, 499 (1983).
 14. S. N. Shah and D. Eurof Davies: The Anodic Behaviour of Tin in Alkaline solutions-1. 0.1M Sodium Borate Solution, *Electrochim. Acta* 8, 663 (1963).
 15. R. L. Opila, The Role of Grain Boundaries in the Surface Segregation of Tin in Tin-Lead Alloys, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4(2) Mar/Apr, 173 (1986).
 16. E. E. de Kluizenaar: Surface Oxidation of Molten Soft Solder: An Auger Study, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1(3), 1480 (1983).
 17. M. L. Varsanyi, J. Jaen, A. Vertes, and L. Kiss: Electrochemical and In Situ Mossbauer Studies of Tin Passivation, *Electrochim. Acta* 30(4), 529 (1985).
 18. D. M. Tench and D. P. Anderson, *Method of Assessing Solderability*, U.S. Patent 5, 262, 022, Nov.19, 1993.
 19. S. E. S. El Wakkad, A. M. Shams DI Din, and Jeanette A. El Sayed: The Anodic Oxidation of Metals at Very Low Current Density, *J. Chem. Soc. Lond.*,

- 3103 (1954).
20. Peter Bratin, Michael Pavlov, and Gene Chalyt, *Surface Evaluation of the Immersion Tin Coatings via Sequential Electrochemical Reduction Analysis (SERA)*, Research Report from Homepage of ECI technology (www.ecitechnology.com).