

전기화학적 환원 분석을 통한 무연 솔더 합금의 산화에 대한 연구

조성일^{1*} · 유진¹ · 강성권² · Da-Yuan Shih²

¹한국과학기술원 신소재공학과 전자패키지재료연구센터,
²IBM T. J. Watson Research Center, NY10598, USA

The Oxidation Study of Lead-Free Solder Alloys Using Electrochemical Reduction Analysis

Sungil Cho^{1*}, Jin Yu¹, Sung K. Kang², and Da-Yuan Shih²

¹Center for Electronic Packaging Materials, Department of Materials Science and
Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), KOREA
²IBM T. J. Watson Research Center, NY10598, USA

초 록: 전자 부품에 인체에 유해한 납을 사용하지 않기 위해서 Sn을 주 원소로 한 무연 솔더 합금의 개발이 활발히 진행되고 있다. 무연 솔더 합금의 열역학적, 기계적 특성은 많이 연구되었으나 산화 거동에 대해서는 거의 연구가 되어있지 않다. 따라서 본 연구에서는 Sn 및 Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag, Sn-1Zn, Sn-9Zn 합금에 대해 150°C 산화 거동을 연구하였다. 전기화학적 환원 분석을 통해 표면에 형성된 산화물의 종류와 양을 분석하여 합금 원소에 따른 산화 거동을 비교하였고 XPS 표면분석을 통하여 환원 실험 결과를 뒷받침하였다. 또한 합금 원소에 따른 산화물 성장 속도를 비교하였다. Sn-0.7Cu와 Sn-3.5Ag의 경우 Sn의 산화와 비슷한 거동을 보였다. 산화 초기에는 SnO가 형성되고 산화가 진행됨에 따라 SnO와 SnO₂가 같이 존재하되 SnO₂가 우세하게 성장하였다. Zn를 포함한 Sn 합금의 경우 ZnO와 SnO₂가 형성되었다. Zn의 첨가로 인해 SnO₂의 형성이 촉진되었고 SnO는 억제하는 것을 발견하였다.

Abstract: The oxidation of pure Sn and Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag, Sn-1Zn, and Sn-9Zn alloys at 150°C was investigated. 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. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was also conducted to support the results of reduction analysis. The effect of Cu, Ag and Zn addition on surface oxidation of Sn alloys is reported. For Sn, Sn-0.7Cu and Sn-3.5Ag, SnO grew first and then the mixture of SnO and SnO₂ was found. SnO₂ grew predominantly for a long-time aging. For Zn containing Sn alloys, both ZnO and SnO₂ were formed. Zn promotes the formation of SnO₂. Sn oxide growth rate of Pb-free solder alloys was also discussed in terms of alloying elements.

Key words: Oxidation, Electrochemical reduction analysis, Pb-free solder, Sn alloys

1. 서 론

대부분의 금속은 공기 중이나 수용액 내에서 자

발적으로 표면 산화물을 형성한다.^{1,2)} 특히 솔더 합금의 표면에 형성된 금속 산화물은 전자 패키징 분야에서 매우 중요한 역할을 한다. 산화물은 솔

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

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 보장하지는 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 개발할 수 있을 것이다.

무연 솔더의 경우 여러가지 합금원소가 첨가되는데 이러한 합금원소에 따라 표면 산화거동이 달라질 수 있고 이는 솔더의 젖음성 및 접합특성과 직접적으로 연관될 수 있다. 지금까지 많이 연구된 Sn-Pb 합금을 예를 들면 다음과 같다. 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 2.9 at%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. Cho et al.²⁰⁾은 최근의 연구를 통해 Sn-Pb 합금에 있어 Sn이 우선적으로 표면에서 산화되는 것을 확인하였고, 특히 Pb 내의 Sn의 조성이 고용도 이하로 존재할 경우 젖음성에 문제를 일으킬 수 있는 많은 양의 Pb 산화물이 형성되는 것을 확인하였다.

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.

본 저자의 연구 결과로써 이미 발표된 Sn-Pb 계열의 산화거동^{20,21)}에 이어 본 연구에서는 Sn을 주 원소로 한 여러 가지 무연 솔더 합금 (Sn, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag, Sn-1Zn, Sn-9Zn)이 150°C에서 어떤 산화 거동을 보여주는지에 대해 합금 원소의 관점에서 비교, 분석하였다.

2. 실험 방법

표면 산화물을 분석하는 방법은 여러 가지가 있다.^{1),11),13),16),17)} 그 중에서 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 통해 무연 솔더 합금의 표면 산화 거동을 연구하였다. 전기화학적 환원 분석 장비의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 환원 실험은 Sn 산화물을 용해하지 않는¹⁴⁾ pH 8.4의 borate buffer 용액(9.55 g/L sodium borate and 6.18 g/L boric acid)¹⁸⁾과 Pt 대전극, 그리고 Ag/AgCl 기준전극을 사용하여 진행되었다. 미세 정전류가 음극인 시편 표면에 공급되어 환원이 일어나고 이때 반응 전위 변화를 측정하여 전위-시간 곡

Table 1. Standard Gibbs free energies⁷⁾, equilibrium reduction potentials and measured reduction potentials of Cu, Pb and Sn oxides at -20 μ A/cm².

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	

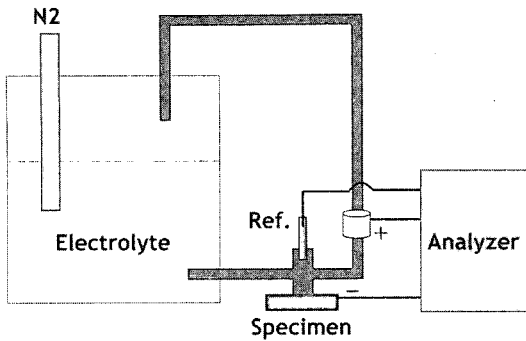


Fig. 1. A schematic diagram of the electrochemical reduction analysis.

선을 얻는다. 이 곡선으로부터 환원된 산화물의 종류와 양을 알아낼 수 있다. 여러 가지 금속 산화물의 평형 환원 전위 및 실제 환원 전위 값을 Table 1에 나타내었다. 이 값들은 여러 가지 Sn 합금의 표면을 환원하는데 있어 산화물을 판별하는 기준 데이터로 사용되었다. 자세한 실험 방법과 분석 원리는 이전 논문에 발표되었다.^{20,21)}

Cast/rolling 방법으로 약 100 μm 두께의 Sn, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag, Sn-1Zn, Sn-9Zn (wt%) 합금 박판을 형성하였다. 시편을 borate 용액에 넣고 높은 전류밀도를 주어서 표면의 산화물을 완전히 제거한 후 증류수로 씻어내고 질소를 불어 건조시킨 다음 바로 노에 집어넣어 150°C에서 열산화시켰다. 여러 시간 동안 열산화를 시킨 후에 노에서 꺼내어 표면에 생성된 산화물을 환원 분석하였다.

환원 분석한 결과를 검증하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 표면 산화물을 분석하였다. XPS 분석은 VG Microtech ESCA2000의 Mg Kα를 사용하였으며 분석 챔버의 진공도는 10⁻⁷ Torr 이하로 유지되었고 Mg X-ray 빔의 에너지는 12 kV, 15 mA를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sn의 산화

Fig. 2(a)는 150°C에서 Sn 표면에 생성된 Sn 산화물의 환원 결과를 나타내고 있고 Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)에서 산화 초기 부분을 확대한 것이다. 시편 표면을 깨끗하게 환원시킨 후 공기 중에 노출하여 바로 생긴 자연 산화물(as-reduced)은 SnO임을 알

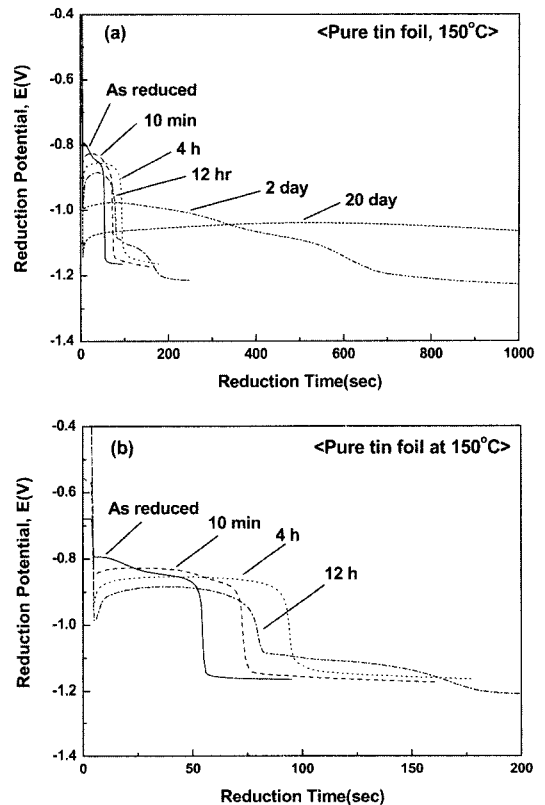


Fig. 2. (a) Reduction curves for pure tin oxidized at 150°C in dry air and (b) magnification of (a) for short time aging.

수 있고 그 두께는 대략 10 Å 정도이다. SnO의 환원 전위는 평형 전위 값과 거의 비슷한 -0.8 V 정도인 것을 알 수 있다. 열산화 시간이 길어짐에 따라 환원 전위는 조금씩 낮아지는 것을 볼 수 있다. Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 150°C에서 4시간까지는 SnO가 성장한다. 12시간 결과를 보면 명확히 구분되는 두 전위가 나타나는 것을 볼 수 있는데 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 바뀌는 것을 의미한다. 12시간 이후로는 SnO와 SnO₂가 모두 성장하는 것을 볼 수 있다. 20일의 환원 곡선에서 SnO와 SnO₂의 구분이 명확하지 않은 것을 볼 수 있다. 단 환원 전위가 -1.1 V에서 시작하는 것으로 보아 주로 SnO₂가 표면에 존재한다는 것을 알 수 있는데 이는 XPS 표면 분석을 통해 확인하였다. Fig. 3의 XPS 표면분석 결과를 보면

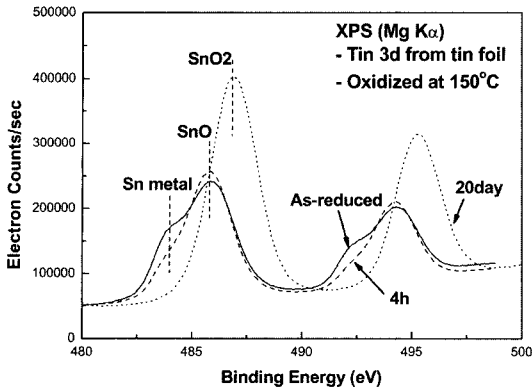


Fig. 3. XPS spectra for pure Sn foil oxidized at 150°C in dry air. The as-reduced spectrum shows a metallic Sn peak at 484.0eV.

20일 시편의 XPS peak은 SnO₂의 결합에너지와 거의 일치하는 것을 볼 수 있다. Bevolo¹³⁾ 및 Shah¹⁴⁾ 역시 SnO₂가 표면 최상층에 존재한다는 것을 발표한 바 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. 여러 가지 시편들에 대해 측정한 XPS 결과를 Table 2에 정리하였는데 Handbook²²⁾ 및 Farrell¹¹⁾의 결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

3.2 Sn 합금의 산화

Fig. 4는 Sn-0.7Cu 와 Sn-3.5Ag 시편에 대한 표면 산화물 분석 결과를 보여주고 있다. 두 합금의 산화 거동은 Sn의 결과와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 자연 산화물은 SnO이다. 16시간 결과에서 SnO와 SnO₂가 같이 존재하는 것을 볼 수 있고 그 이후로는 SnO₂가 우세하게 성장하는 것을 볼 수 있다. 16시간과 3일 산화에서 형성된 SnO의 양은 거의 변화가 없다. SnO₂가 우세하게 성장하는 것은 Table 1에서 SnO₂의 Gibbs 자유 에너지 값이 SnO보다 훨씬 작아서 더 안정하다는 점과 SnO₂가

Table 2. Binding energies of tin 3d_{5/2} from tin and its oxides.

Tin 3d	Farrell ⁸ (eV)	Experiment (eV)
Tin metal	484.2	484.0
SnO	485.9	485.9(± 0.15)
SnO2	486.7	486.8(± 0.23)

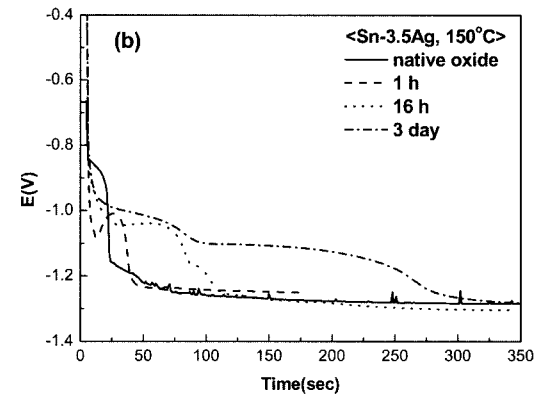
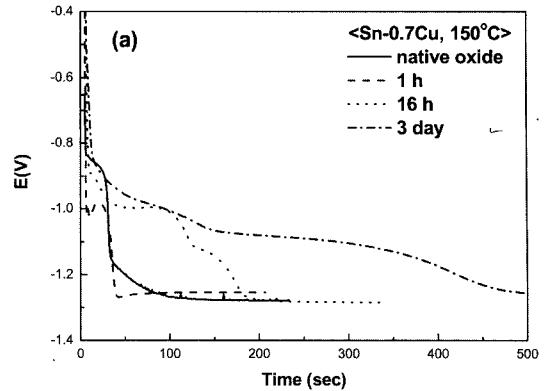


Fig. 4. Reduction curves for (a) Sn-0.7Cu and (b) Sn-3.5 Ag oxidized at 150°C in dry air.

고온에서 열적으로 더 안정한 산화물²³⁾이라는 것으로서 설명할 수 있다. 산화 속도를 나타내는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 Cu와 Ag는 Sn 산화물의 형성을 촉진시키는 역할을 하며, Sn-0.7Cu의 산화 속도가 Sn-3.5Ag의 산화속도보다 빠른 것을 알 수 있다. Cu와 Ag가 Sn의 표면 산화에 영향을 미치는 정확한 원인은 아직 확실하지 않다.

Fig. 5는 Zn를 함유하고 있는 두 가지 Sn 합금, Sn-1Zn와 Sn-9Zn의 150°C에서의 산화 거동을 나타내고 있다. Sn 산화물과 Zn 산화물 모두 표면에 형성되었다. 이중 Sn 산화물은 환원 분석으로 검출할 수 있었지만, Zn 산화물은 환원 방법으로 검출할 수 없었고 XPS 분석을 통해 확인 할 수 있었다. 따라서 Fig. 5는 Sn 산화물의 결과만 보여주고 있다. 재미있는 현상은 열산화를 하기전에 Sn-1Zn 표면에 형성된 자연 산화물의 경우 적은 양의 SnO와 대부분의 SnO₂가 형성되었는데, 일단 열산화가 시작되면 오직 SnO₂만 형성된다는 것이다. 이러한

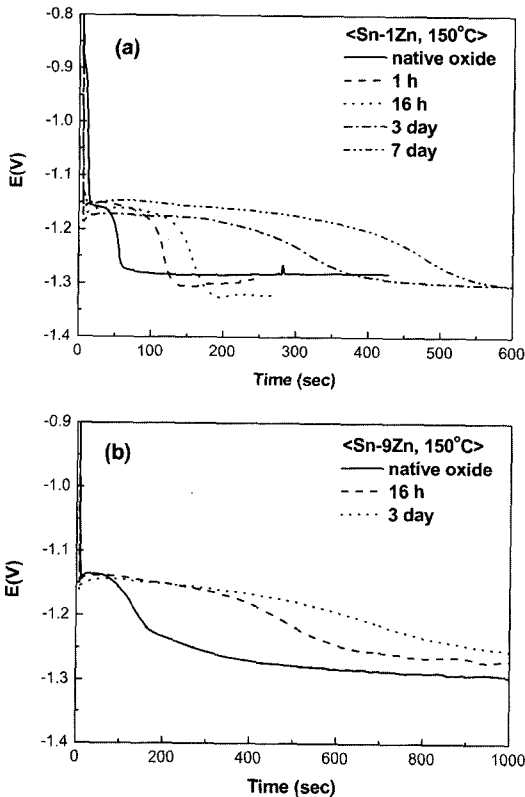


Fig. 5. Reduction curves for (a) Sn-1Zn and (b) Sn-9Zn oxidized at 150°C in dry air.

결과는 자연 산화물에서 SnO가 있다는 것을 제외하고는 Sn-9Zn의 결과와 동일한 것이다. 이는 Zn의 효과를 보여주는 것으로서 Sn에 Zn 원소를 첨가하면 표면에 SnO₂의 형성이 촉진된다는 것을 보여준다. Zn가 SnO₂의 형성을 촉진하는 이유는 아직 명확히 밝혀지진 않았다.

Lin et al.²⁴도 이와 비슷한 결과를 보여주는데 Zn의 첨가가 SnO₂의 생성을 촉진할 뿐만 아니라 Sn과 63Sn-37Pb의 산화속도를 저하시킨다고 발표하였다. 그러나 산화속도의 측면에서는 본 연구와 반대되는 결과를 나타내고 있다. Fig. 6에서 보듯이 Zn-1Sn은 Sn과 거의 동일한 산화 속도를 보여주고 있으며 Sn-9Zn의 경우에는 다른 합금들보다 월등히 빠른 산화 속도를 보여주고 있다. 뿐만 아니라 아직 분석이 완료되지 않았지만, Sn 산화물과 함께 존재하는 Zn 산화물까지 포함한다면 Sn-Zn 합금의 산화 속도는 더욱 클 것으로 예상된다.

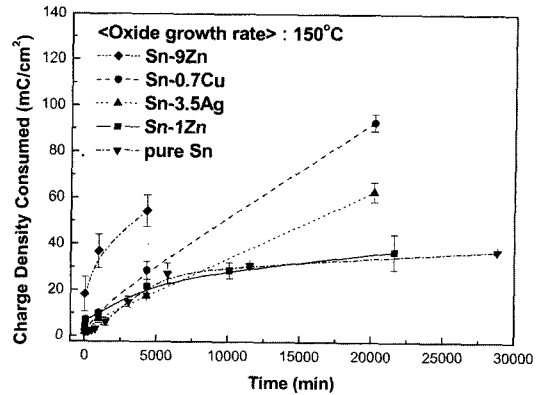


Fig. 6. Oxide growth rate of Sn and Sn alloys at 150°C in dry air.

4. 결 론

전기화학적 환원 분석을 통해 150°C에서 Sn 및 Sn 합금의 표면에 형성된 산화물을 분석하였다. 또한 XPS 표면 분석 방법을 이용하여 표면 산화물을 분석하였다.

1. Sn, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag의 자연산화물은 SnO였으며 그 두께는 약 10Å 정도였다.
2. 150°C에서 Sn, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag의 표면에 형성된 산화물은 산화 초기에는 SnO였으며 산화 시간이 지날수록 SnO와 SnO₂가 같이 존재하되 SnO₂가 우세하게 성장하였다.
3. Cu와 Ag는 Sn 산화물의 형성을 촉진하였고, Sn-0.7Cu의 산화속도가 Sn-3.5Ag의 산화속도보다 빨랐다.
4. Zn가 첨가된 Sn 합금의 경우, Zn는 SnO₂의 형성을 촉진하고 SnO는 억제하였다. Sn-9Zn의 표면에 형성되는 Sn 산화물의 성장 속도는 다른 합금들에 비해 월등히 빨랐다.

현재 여러 가지 조성의 무연 솔더에 대한 산화 거동뿐 아니라 이를 솔더의 젖음성 및 접합 특성과 연계시키는 실험을 진행하고 있으며 이는 솔더 접합의 신뢰성을 평가하는 데에 큰 기여를 할 것으로 예상된다

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하의 전자패키지재

료 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. Varsányi, J. Jaén, A. Vértes, and L. Kiss: Electrochemical and In Situ Mössbauer 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. Sungil Cho, Jin Yu, Sung K. Kang, Da-Yuan Shih, Oxidation Study of Pure Tin and its Alloys via Electrochemical Reduction Analysis, *J. Electron. Mater.* to be published in May.
21. Sungil Cho, Jin Yu, Sung K. Kang, Da-Yuan Shih, The Oxidation Study of Pure Tin via Electrochemical Reduction Analysis, *Journal of the Microelectronics & Packaging Society*, 11(3), 55 (2004).
22. J. F. Moulder et al., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., 1992.
23. G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum, 1973.
24. K. L. Lin and T. P. Liu: High-Temperature Oxidation of Sn-Zn-Al Solder, *Oxidation of Metals*, 50 255 (1998).