



고신뢰성 적층 세라믹 커패시터를 위한 침식방지형 주석도금액 개발

구본일 · 김준성 · 손유진 · 민경석 · 백성현*

인하대학교 화학·화학공학 융합학과

Development of Electrolyte with Enhanced Corrosion Resistance for Sn Electroplating on Multi-Layer Ceramic Capacitors

Bonil Ku, Junseong Kim, Yujin Son, Kyeongseok Min, and Sung-Hyeon Baeck*

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Education and Research Center for Smart Energy Materials and Process, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea.

Abstract: Capacitors not only store and release electricity but selectively conduct alternating current. Among the various types of capacitors, multi-layer ceramic capacitors (MLCCs) have been widely used in automotive, smartphone, and wearable devices because of their compact size and high capacitance capabilities. In this study, we have developed an electrolyte for tin electroplating on multi-layer ceramic capacitors (MLCCs) to address the barium leaching issue at the termination points of the MLCCs. This issue has been effectively mitigated by introducing NaHSO_4 into the conventional tin plating electrolyte as a corrosion inhibitor. This addition facilitates a rapid reaction between the dissolved barium ions and NaHSO_4 , resulting in the formation of a thin passivation layer on the surface of the MLCC. The BaSO_4 passivation layer effectively prohibits excessive leaching of barium ions from the glass in MLCCs, thereby maintaining chip insulation resistance and preventing crack formation. However, the chemical reaction of NaHSO_4 and the formation of the passivation layer can lead to the generation of tin hydroxide precipitates due to pH fluctuations. To address this issue, we increase the amount of complexing agent from 100 g/L to 130 g/L. This adjustment enhanced the ability of tin ions to form stronger complexes, thereby enabling stable electrodeposition on the termination of MLCC. Consequently, the final electrolyte for Sn electroplating (denoted as LW-3) simultaneously achieves corrosion resistance and practical working efficiency, resulting in a uniform 5.4 μm -thick tin plating layer with outstanding solderability, and high temperature/humidity stability.

(Received 24 October, 2023; Accepted 5 December, 2023)

Keywords: multi-layer ceramic capacitor, termination, Sn electroplating, corrosion resistance, complexing agent

1. 서 론

커패시터는 일반적으로 전기를 축적 및 방출하여 전류 중 교류전류만을 통과시키는 역할로 사용되며, 그 중 적층 세라믹 커패시터(Multi-Layer Ceramic Capacitor, MLCC)는 고주파 및 정전 용량이 우수하며 크기가 작기 때문에 최근 IT 기기의 소형화 및 경량화에 따라 그 수요가 매우 커지고 있다 [1-3].

티탄산바륨 BaTiO_3 은 뛰어난 유전적 특성을 가지고 있어 MLCC의 주재료인 유전체로 사용되고 있다 [4,5]. 하지만 구조내의 산소 공극(oxygen vacancy)이 소결과정에서 migration 현상이 발생하는 문제를 근본적으로 가지고 있다 [6,7]. 이는 과거의 저용량, 큰 사이즈의 제품에서는 신뢰성 문제가 미미하였으나 전자제품이 소형화되고 기술 수준이 높아지면서 초소형, 고용량의 고신뢰성 MLCC 사양이 요구되고 있다 [8]. 이에 따라 산소 공극 migration에 기인한 신뢰성 불량 해소가 전 공정에 확대되고 필요한 상황이다.

MLCC의 도금 공정은 부품을 기판에 실장하기 위하여 제조 공정중 마지막에 진행되며 외부전극의 마감으로 니켈

- 구본일: 박사과정, 김준성: 석사과정, 손유진: 석사과정, 민경석: 박사과정, 백성현: 교수

*Corresponding Author: Sung-Hyeon Baeck

[Tel: +82-10-4724-9497, E-mail: shbaeck@inha.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

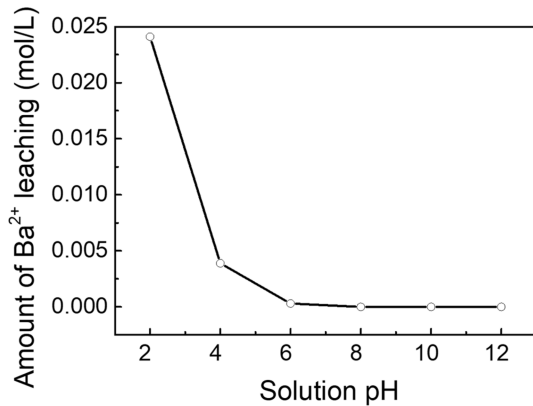
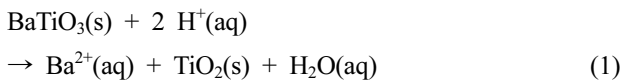


Fig. 1. Ba²⁺ leaching amount of barium titanate according to pH

도금과 주석도금 시행한다 [9,10]. 하지만 이 도금과정에서 발생하는 수소 기체가 유전체를 환원시키면서 산소 기포를 발생시키고, 산소 기포에 의해 터널링 현상이 유도되어 커패시터의 절연저항이 저하될 수 있다 [11]. 또한 기존에 사용하고 있는 산성 조건의 도금액에 의해 커패시터 내의 글라스를 구성하는 주성분인 Ba 성분이 쉽게 침식 및 용출될 수 있다 [12]. MLCC 내의 Ba는 세라믹과 외부전극인 금속 물질이 잘 접합되도록 하는 역할을 담당하고 있으며 세라믹 내의 구성 성분으로도 사용되고 있다 [13]. 이러한 Ba 성분이 주석 도금시 도금액에 의해 Ba²⁺로 용출됨에 따라 외부전극과 유전체에 손상을 가하면 칩의 절연저항 저하 및 크랙 발생을 야기한다 [14]. 따라서 유전체 침식 및 크랙 발생을 억제하면서도 균일한 도금이 보장되는 고신뢰성 MLCC를 위한 주석 도금액 개발이 매우 시급하다.

MLCC의 외부 주석 도금은 일반적으로 낮은 pH 조건에서 환원 전류를 인가하여 진행한다. MLCC 유전체의 주요 구성성분인 Ba₂O₃, BaO 및 BaTiO₃와 같은 Ba 기반의 물질은 수용액 상에서 열역학적으로 불안정하여 다음 반응식(1)과 같이 Ba²⁺ 이온을 내놓는 반응이 우세하게 진행된다 [15].



이 반응은 pH가 낮아질수록 촉진되며 유전체로 사용되는 BaTiO₃ 입자 표면의 Ba/Ti의 비율에 따라 그 용출량이 달라질 수 있다 [15]. 선행 연구에 따르면, BaTiO₃의 pH에 따른 Ba²⁺ 용출량은 그림 1과 같이 pH 6 이하의 약산성 영역에서 증가하기 시작하여 강산이 될수록 더욱 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다 [16]. 이러한 pH에

다른 BaTiO₃의 Ba²⁺ 용출은 반응 초기 30분 내에 빠른 속도로 용출된 후 평형에 도달하는 것을 확인하였다. MLCC 외부전극 주석도금 과정에서 염기 혹은 중성 조건에서는 금속 양이온이 화학반응을 통해 수산화물 형태로 침전되거나 이온 이동도가 감소하여 도금 효율이 매우 저하된다는 단점이 있다. 따라서 실제 작업시에는 약산성 조건에서의 도금을 진행하는데, 이 때 MLCC 표면에 얇은 부동태막을 형성하는 것은 Ba 성분의 침식 및 용출을 막기 위한 효율적인 방법 중 하나이다 [17]. MLCC 유전체로부터 용출되는 Ba²⁺와 반응하여 표면에 부동태막을 형성할 수 있는 첨가제 후보군으로 카보네이트 이온 (CO₃²⁻), 옥살레이트 이온 (C₂O₄²⁻), 설페이트 이온 (SO₄²⁻) 등이 있다 [18–20]. 이 중 약산성 조건에서 Ba²⁺와 자발적이고 빠르게 반응하는 물질로는 SO₄²⁻가 매우 유망하며, 결과적으로 MLCC 외부에 얇은 BaSO₄ 부동태막을 형성한다 [20]. 따라서 본 논문에서는 설페이트 이온을 포함하는 NaHSO₄를 도금액의 첨가제로 사용하여 Ba²⁺ 용출을 억제함으로써 MLCC 소자의 신뢰성을 확보하였다. 다양한 설페이트 이온을 포함하는 침식 방지제 후보군 중 (Na₂SO₄, MgSO₄) 도금 경쟁반응이 발생하지 않고, 양극에서 수소 발생반응에 의한 pH 변동을 막을 수 있는 NaHSO₄를 선정하였다.

한편, 도금액에 위와 같은 첨가제를 추가할 경우 착화제의 농도차 및 용액 내 pH 변동성을 야기할 수 있다 [21]. 이는 도금을 위한 주석 이온 전구체와 OH⁻의 반응을 촉진하여 비가역적인 Sn(OH)₂ 침전물을 형성한다 [22]. 따라서 MLCC의 외부 주석 도금 효율을 낮추는 Sn(OH)₂ 침전물의 형성을 억제하기 위해 착화제(sodium gluconate) 함량의 조정 또한 필수적이다 [23]. 착화제의 함량을 증가시킬 경우 주석 이온을 안정화시켜 다른 음이온과 화학적 반응을 막고 도금 표면에서 효율적인 전착을 유도할 수 있다 [24].

2. 실험 방법

2.1. 도금액 제조 방법

기존 도금액 조성(LW-1)은 메테인 술폰산(methane sulfonic acid)을 전도제로 사용하고 틴 메테인 술포네이트(tin methane sulfonate)를 금속 전구체로 사용하여 Sn²⁺의 농도를 20 g/L로 조성하였다. 추가적인 도금액의 첨가제는 착화제(sodium gluconate), pH 완충제(붕소 계열), pH 조절제(sodium hydroxide), 계면활성제(PEG 계열), 입자 조절제(sulfonate 계열)를 사용하였다. 1차 개선 도금액(LW-2)은 LW-1 도금액에 침식 방지제로 NaHSO₄를 추가하였

Table 1. The role of consisting elements in electrolyte

구성물질	기능
Conducting salt(전도염)	도금액의 전도성 \uparrow
	도금액의 안정화
Complexing agent(착화제)	주석이온의 안정화
Buffer salt(pH 완충제)	pH의 급격한 변화 방지
Wetting agent(계면활성제)	습윤제, 계면활성기능, 조직 개선,
	칩 붙음관여
Grain refining agent (입자조절제)	입자의 구조와 크기를 개선

으며, 2차 개선 도금액 (LW-3)은 LW-2 도금액의 착화제 함량을 증가시켰다. 구체적인 각 도금액별 조성 및 구성물질의 역할은 아래의 표와 같다.

다른 도금액의 구성은 대부분 동일하나, Ba 침식을 방지하기 위해 LW-1에서 LW-2 (30)으로 개선됨에 따라 침식 방지제를 30 g/L 추가하였다. 또한 주석 기반 침전물 형성을 억제하여 도금 효율을 향상시키기 위해 LW-2 (30)에서 LW-3로 개선됨에 따라 착화제의 양을 100 g/L에서 130 g/L로 증가시켰다. 최종 도금액 LW-3의 도금액 상 pH는 4.5로 약산성을 띄며, 선행연구에 따르면 단순히 이 pH 조

건에서는 0.0025 mol/L의 Ba^{2+} 용출이 발생하지만, 본 연구에서는 부동태막에 의한 침식방지 효과를 기대하였다.

2.2. 주석 도금 방법

도금성능평가를 위하여 실제 양산 제품인 적층 세라믹 콘덴서(MLCC 0603 SIZE)에 대한 도금을 시행하였다. 기존 양산제품의 방식과 동일하게 니켈 전해도금을 먼저 시행하여 2.0-3.0 μm 의 얇은 도금표면을 확보한 후 주석 도금을 시행하였다. 외부 주석 전해도금은 소형 Barrel 도금 장비를 사용하여 시행하였으며, 항온조를 이용하여 도금용액 온도를 23°C로 일정하게 유지시켰다. 양극은 Sn 금속을 plat 타입으로 구성하였고 극간 거리는 4.0 cm로 유지하였으며 도금시간은 60분으로 통일하였고, 도금 전류밀도는 0.25 A/dm²로 고정하였다.

2.3. 분석 방법

다양한 조성의 외부 주석도금액에 MLCC 유전체 소재인 BaTiO₃ 글라스 파우더를 0.5 g/L 넣고 60분동안 교반 후 여과장치로 걸러낸 뒤 유도 결합 플라즈마(ICP-AES) 분석을 통해 여액 내의 Ba^{2+} 검출량을 확인하였다. 여액상에 Ba^{2+} 농도가 낮을수록 칩 표면에 BaSO₄(s)를 형성한 것으로 추론할 수 있으며, 외부 주석도금 과정에서 발생하

Table 2. The composition of consisting elements in each electrolyte

구성 물질		도금액 조성		
		LW-1	LW-2 (30)	LW-3
Metal	Sn	20 g/L	20 g/L	20 g/L
Conducting salt	Methane sulfonic acid	20~100 g/L	20~100 g/L	20~100 g/L
	NaOH	50~100 g/L	50~100 g/L	50~100 g/L
Complexing agent	Sodium gluconate	100 g/L	100	130 g/L
Buffer salt	붕소 계열	1~2 g/L	1~2 g/L	1~2 g/L
Wetting agent	PEG 계열	1~3 g/L	1~3 g/L	1~3 g/L
Grain refining agent	Sulfonate 계열	0.1~0.5 g/L	0.1~0.5 g/L	0.1~0.5 g/L
침식 방지제	NaHSO ₄	x	30 g/L	30 g/L

Table 3. Reliability evaluation of external tin plating for the final MLCC

솔더링 테스트 (Solderability)	1. Pressure cooker test (PCT) 미 실시 후 zero crossing time (ZCT) 측정 2. Pressure cooker test 실시 후 ZCT 측정 (PCT 조건 : 2 시간, 온도 105°C, 습도 85%, 압력 1.23 kgf/cm ²) Wetting balance method 측정 : ZCT 3 초 이내를 합격으로 간주
정전용량측정	1. 고온고습시험 미 실시 후 정전용량 측정 2. 고온고습시험 실시 후 정전용량 측정 (고온고습시험 조건 : 24 시간, 온도 85°C, 습도 85%) OSC level : 1.0 V, frequency : 1.0 kHz (고정밀 LCR 미터 ; 4284A, Agilent) 고온고습시험 후 정전용량 변화율 $\pm 10\%$ 이내 합격

는 Ba 용출 및 침식을 방지한다고 판단할 수 있다. 주사전자 현미경 (scanning electron microscopy, SEM; Hitach, S-4300SE) 분석을 통해 MLCC 칩의 외부 형상을 비교하였다. 또한 유전체 소재의 내부 침식을 확인하기 위해 MLCC에 외부전극 주석도금을 진행한 후 칩을 폴리싱하여 단면을 노출시킨 뒤 SEM을 통해 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

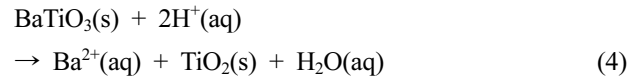
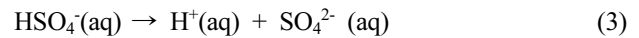
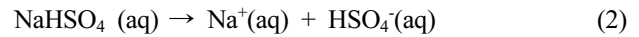
3.1 침식 방지제가 첨가된 주석도금액의 효과 (LW-2)

도금액 내에 glass powder (BaTiO_3)를 침출시키는 원인을 확인하기 위해 다양한 조성의 외부 주석도금액에 동일한 양의 BaTiO_3 를 넣고 장시간 교반하여 침출을 유도하였다. 도금액은 침식 방지제를 넣지 않은 LW-1과 NaHSO_4 침식 방지제를 각각 30, 50 g/L 첨가한 LW-2 (30), LW-2 (50)으로 구성하였다. 모든 용액에 대하여 상온에서 60 분동안 교반 후 여과장치를 통해 여액을 취하고 유도 결합 플라즈마(ICP-AES) 분석을 통해 Ba의 검출량을 비교하였다. 표 4에서 나타나듯이 LW-1 도금액을 사용하여 테스트를 진행한 결과 3.297 ppm의 높은 양의 Ba이 검출되었다. 반면 침식 방지제를 첨가한 LW-2 (30)과 LW-2 (50) 도금액의 경우에는 각각 0.201, 0.077 ppm의 매우 낮은 수준의 Ba 검출량을 보였다.

Table 4. Contents of Ba ions in each electrolyte filtrate

	LW-1	LW-2 (30)	LW-2 (50)
Ba 검출량 (ppm)	3.297	0.201	0.077

이 결과를 통해 NaHSO_4 의 첨가가 MLCC의 주요 유전체 소재인 BaTiO_3 침식을 효과적으로 방지한다는 것을 도출할 수 있으며 NaHSO_4 의 Ba에 대한 침식 방지 메커니즘은 아래의 화학식(2)~(5)를 통해 설명할 수 있다 [20].



실제 MLCC 외부도금 공정에서 침식 방지제가 첨가된 도금액을 사용할 경우, 도금 초기 유전체 소재에서 용출된 바륨은 NaHSO_4 가 내놓은 SO_4^{2-} 이온과 즉각적으로 반응한다. 따라서 도금 중 칩 표면에 얇게 형성된 BaSO_4 부동태막은 일정량 이상의 Ba^{2+} 용출을 억제하여 칩의 절연저항을 유지하고 크랙 발생을 방지할 수 있다.

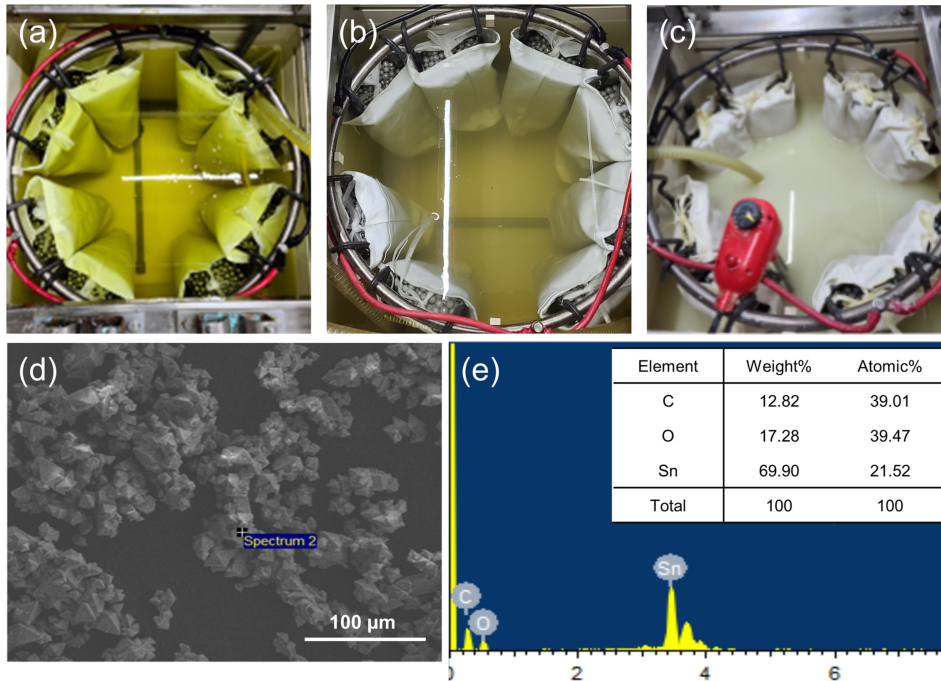


Fig. 2. Digital photograph images of electroplating bath after Sn Electroplating on MLCC using (a) LW-1, (b) LW-2 (30), and (c) LW-2 (50). (d) Scanning electron microscopy (SEM) image of solid sediments in electroplating bath and (e) corresponding energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental analysis.

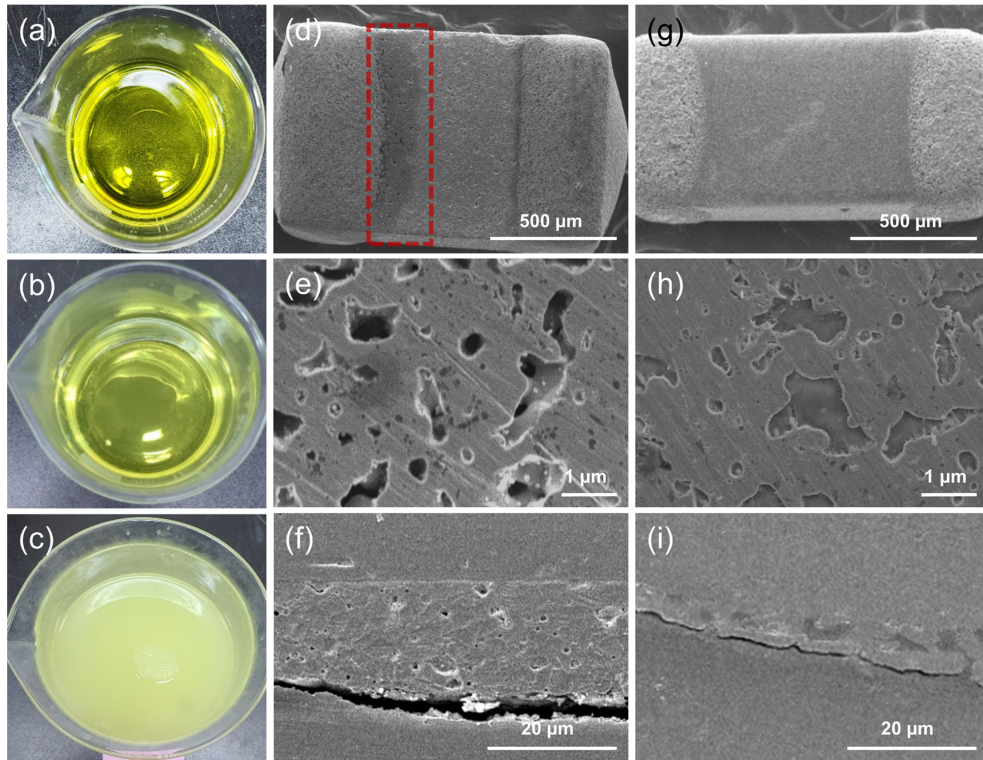


Fig. 3. Digital photograph images of electrolytes after Sn electroplating using (a) LW-1, (b) LW-2 (30), and (c) LW-2 (50). Scanning electron microscopy (SEM) images of MLCCs electroplated using (d-f) LW-1 and (g-i) LW-2 (30).

앞선 실험을 통해 LW-1에 비해 LW-2 도금액이 우수한 침식 방지 효과를 가진다는 것을 확인하였고, 실제 소형 Barrel 도금장비를 사용하여 0.25 A/dm²의 전류밀도로 MLCC 외부전극 주석도금을 진행하였다. 60분동안 일정한 온도 및 환원 전류밀도 조건 하에 도금을 진행한 이후의 도금조 사진을 그림 2 (a)~(c)에 나타냈으며, LW-1, LW-2 (30), LW-2 (50)의 도금액으로 변경할수록 도금조에 불투명한 흰색 고형물이 생성되었다. 해당 고형물을 취하여 건조 후 SEM 및 energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) 분석을 통해 표면 형상 및 구성 원소를 파악하였다. 그림 2 (d)의 SEM 이미지를 통해 부유물이 각진 입자 형태를 갖는 것을 확인하였고, EDS 원소분석 결과를 그림 2 (e)에 나타냈다. 검출된 탄소는 SEM holder의 carbon tape에 의해 발현된 것이며, 주석과 산소의 원자비는 약 1:2로 측정되었다.

추가적으로 그림 3 (a)~(c)에서 볼 수 있듯이, 침식 방지제를 과량 사용함에 따라 도금 진행 과정에서 주석 기반 침전물이 발생하여 도금 효율을 저하시킬 뿐만 아니라 빈번한 도금액 교체에 의해 작업 효율이 감소된다는 문제점이 있다. 이 주석 기반 침전물은 침식 방지제의 역할로 BaSO₄ 부동태막을 형성하는 과정에서 pH 변동에 의해 나

타난다. NaHSO₄가 해리되면서 생긴 양성자가 pH 불균형을 유발하고 즉각적으로 BaTiO₃ 침식 및 BaSO₄ 형성에 소모되며 상대적으로 풍부한 OH⁻이온이 Sn²⁺와 반응하여 주석 수산화물(Sn(OH)₂)을 형성한다 [25]. 도금액의 탁도를 정량적 분광분석을 통해 비교하기 위해 UV-Vis 분광광도계를 이용하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이, 전체적인 파장 구간에서 LW-1 도금액이 가장 높은 투과도를 갖는 것을 확인할 수 있고, LW-2 (50)의 경우에는 과량의 주석 수산화물 침전물에 의해 모든 파장 구간에서 빛이 투과되지 않는 것을 확인할 수 있다. 가시광선 영역 중 600 nm 파장에서 비교할 경우, LW-1은 97.4%, LW-2 (30)은 92.3%, LW-2 (50)은 0.9%의 투과도를 보였다. 따라서 과량의 침전물이 발생하는 LW-2 (50)을 제외하고 LW-2 (30)을 선정하여 이후 분석을 진행하였다. LW-2 (30)의 유전체 소재 침식 방지 효과를 다각도로 확인하기 위해 외부전극 주석도금 후 칩을 폴리싱하여 단면을 노출시키고 SEM 분석을 진행하였다. 먼저 그림 3 (d)와 (g)는 각각 LW-1과 LW-2 (30) 도금액을 사용한 MLCC의 외부 표면 형상 이미지이다. LW-1을 사용한 MLCC의 경우와 외부전극 사이 경계면에 침식에 의한 어두운 띠 모양을 관찰할

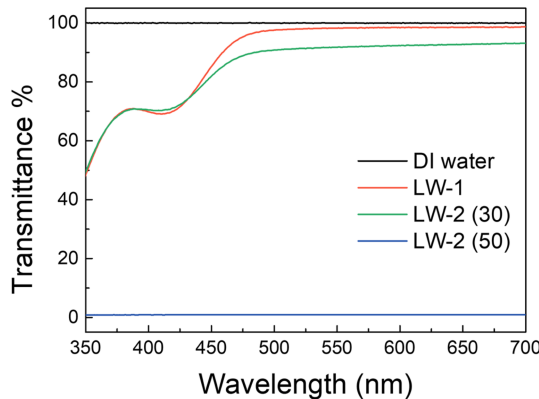


Fig. 4. UV-Vis spectra of DI water, LW-1, LW-2 (30), and LW-2 (50).

수 있었다. 이 부분에 대해 자세히 비교하기 위해 MLCC 칩을 종으로 폴리싱하여 단면을 노출시킨 후 SEM을 이용하여 고배율로 관찰하였다 (그림 3 (e)와 (h)). 그림 3 (e)의 경우 MLCC 유전체 소재인 BaTiO_3 가 침식되며 깊은 구멍이 생성되어 신뢰성이 매우 떨어지는 칩 단면 형상을 보인다. 반면 침식 방지제를 사용하여 도금한 그림 3 (h)의 경우 유전체 소재의 침식과 동시에 BaSO_4 부동태막이 표면에 형성되어 더 이상의 침식 반응을 막을 수 있었다. 또한, 바디와 외부전극 사이 경계면을 자세히 관찰하기 위해 MLCC 칩을 횡으로 폴리싱하여 마찬가지로 단면을 노출시킨 후 SEM을 이용하여 고배율로 관찰하였다 (그림 3 (f)와 (i)). 그림 3 (f)의 경우 MLCC 유전체 소재의 심한 침식이 발생하여 외부전극과의 경계면이 들뜨고 크랙이 생긴 것을 관찰할 수 있다. 그림 3 (i)의 경우에는 LW-2 (30) 도금액의 NaHSO_4 침식 방지제에 의해 Ba 용출이 더 이상 진행되지 않아 MLCC 바디와 외부전극이 잘 접합하고 있다. 이러한 경계면의 들뜸 및 크랙 현상은 MLCC 구동 시 고온 항습 조건에서 수분의 유입경로가 될 수 있으며, 이로 인해 절연특성의 저하를 초래하여 소자의 효율 및 신뢰성을 매우 떨어트린다 [26]. 위 분석 결과를 통해 LW-2 (30)이 MLCC의 유전체 소재 침식 방지에 우수한 효과를 갖는다는 것은 확인했으나, 표 3과 그림 2에서 나타나듯이 침식 방지제의 pH 변동에 의해 여전히 형성되는 주석 수산화물 침전물은 도금 효율 및 작업 효율 저하를 야기하기 때문에 더욱 개선할 필요가 있다.

3.2 착화제 함량을 증가시킨 주석도금액(LW-3) 및 최종 신뢰성 평가

상기 언급한 침식 방지제 도입 및 pH 변동에 따라, 도

금액 내의 주석 이온과 수산화 이온의 화학적 반응 및 침전을 억제하기 위해 complexing agent의 양을 100 g/L에서 130 g/L로 증가시켰다. 이를 LW-3 주석도금액이라고 명명하였다. 먼저 위의 표 3 결과를 얻은 것처럼 BaTiO_3 글라스 파우더 0.5 g/L를 LW-3에 넣고 60분동안 교반 후 ICP로 Ba^{2+} 검출량을 확인하였다. 그 결과 Ba 이온의 검출량은 0.238 ppm으로 LW-2 경우와 비슷한 수치를 (0.201 ppm) 보였으며 여전히 Ba 침식방지 효과는 우수하게 유지되는 것으로 확인되었다. 그 후, LW-1, LW-2를 사용한 MLCC 외부전극 주석도금 조건과 동일하게 LW-3 도금액을 사용하여 바렐도금을 진행하였다.

그림 5 (a)는 바렐도금 이후 도금조에 남아있는 LW-3 도금액을 취한 사진이다. LW-2를 사용한 경우 (그림 2 (b) 및 그림 3 (b))와 비교하면 탁한 침전물이 발생하지 않아 투명한 색을 띠었다. 이를 통해 글루콘산 나트륨 착화제의 양을 증가시켜 주석 이온이 더욱 안정한 착체를 형성하였고, 수산화 이온과의 화학반응 및 침전을 막고 MLCC 외부전극 표면에서 안정적인 전착을 유도하였음을 도출할 수 있다 [24]. 따라서, 최적 도금액인 LW-3를 사용하여 외부전극 주석도금을 진행한 MLCC의 최종 신뢰성 평가를 위해 칩을 폴리싱하여 단면을 노출시킨 후 광학 현미경을 통해 Sn 도금층 두께를 측정하였다 (그림 5 (b)). 그 결과 약 $5.4 \mu\text{m}$ 두께의 Sn 도금층이 고르게 전착된 것을 확인하였고, 외부전극과 바디의 경계면을 SEM을 통해 확대하여 본 그림 5 (c)에서도 유전체 소재의 침식 및 크랙이 발생하지 않았다. 이를 통해 최종 도금액 LW-3는 바름 침식 방지 성능과 동시에 주석 침전물 형성 방지 성능을 확보하여 신뢰성 및 안정성, 작업 효율까지 향상시킬 수 있었다. 최종적으로 SEM을 통해 확인한 MLCC의 외부 표면형상 이미지를 그림 5 (d)~(f)에 나타내었다. 기존 도금액을 사용했을 때와 다르게, 바디와 외부전극 사이 경계면에 침식에 의한 어두운 띠 모양이 관찰되지 않았으며, 외부전극 도금층을 확대해보면 주석 도금 파티클들이 매우 고밀도로 세밀하게 전착되어 있는 것을 확인할 수 있다.

반도체 리드 및 단자에 부식과 산화는 부품 조립과정에서 전반적인 솔더링 프로세스에 품질저하를 야기하며, 제품의 실사용 환경에서 주요 불량요인으로 꼽힌다 [27]. 이에 따라 모든 반도체 소자의 신뢰성 보증 항목에 기본적으로 포함되어 있는 solderability 평가를 LW-3 도금액을 사용한 최종 MLCC를 사용하여 진행하였다. Solderability 평가는 부품의 리드 및 단자에 요구되는 solder의 젖음성을 충족하는지 확인하고, 장기보관과 다양한 환경 (고온,

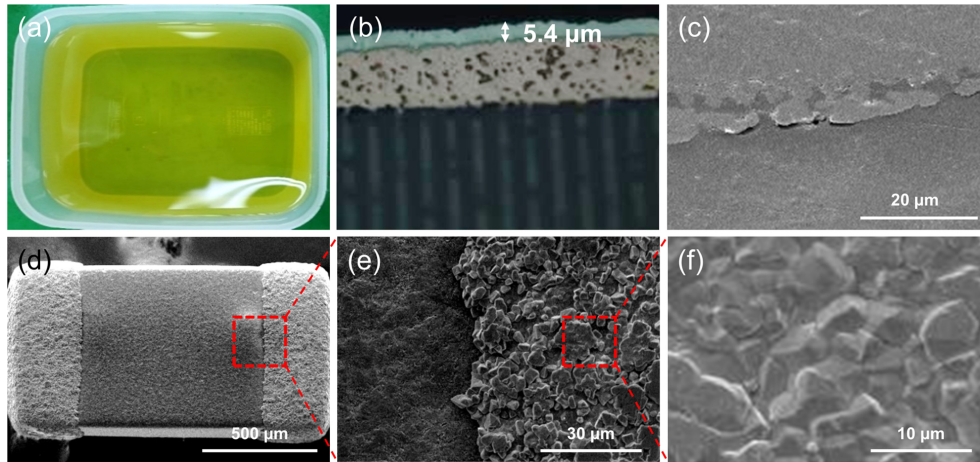


Fig. 5. (a) Digital photograph image of electrolyte after Sn electroplating using LW-3. (b) Optical microscope image of cutting surface of MLCC. (c) SEM image of interface between body and termination. (d)~(f) Surface morphologies of MLCC prepared using LW-3 electrolyte.

고압, 고습)에 따른 부정적인 영향이 없는지를 검증한다. 따라서 본 실험은 2시간동안 온도 105°C, 습도 85%, 압력 1.23 kgf/cm²의 가혹환경을 MLCC에 가하여 pressure cooker test (PCT)를 진행한 후, wetting balance method를 통해 zero crossing time (ZCT)을 측정하였다 [28,29]. 용융된 solder의 표면장력 변화를 감지하여 기록된 젖음 곡선 (wetting curve)의 주요 파라미터를 통해 MLCC의 젖음 특성이 얼마나 좋은지 확인할 수 있다. 본 실험에서는 최종 MLCC에 대해 3회 ZCT를 측정하였고, 통상적으로 3초 이내의 ZCT를 갖는 MLCC를 합격으로 간주한다. 그림 6 (a)~(c)는 PCT를 진행하기 전 MLCC의 젖음 곡선을 나타낸다. 그래프에 나타나 있는 T0는 앞서 언급한 ZCT로, 각각 1.68, 1.65, 1.58초로 (평균 1.637초) solder의 젖음성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또한 그림 6 (d)~(f)는 동일한 MLCC에 PCT를 진행한 후 측정한 젖음 곡선으로, 각각 1.63, 1.70, 1.70초의 ZCT를 나타내 (평균 1.677초), MLCC의 우수한 젖음성이 유지되는 것을 확인할 수 있다.

세라믹 유전체는 온도에 따라 유전율이 변화하는 특성을 가지고 있으며, 온도에 따라 정전용량 또한 변할 수 있다 [30]. MLCC 유전체로 사용되고 있는 BaTiO₃는 높은 정전용량을 갖고, 온도에 따른 유전율의 변화가 큰 강유전체의 단점을 극복할 수 있다는 구조 특성이 있다 [31]. 따라서 기존 도금액인 LW-1과 개선된 최종 도금액 LW-3를 사용하여 외부 주석도금을 진행한 MLCC의 신뢰성을 테스트하기 위해 각각 5개의 MLCC 샘플을 사용하여 정전용량을 측정하였다. 정전용량은 OSC level : 1.0 V,

frequency : 1.0 kHz로 측정하였으며, 아래의 표 5에서 볼 수 있듯이 고온고습시험 이전에는 LW-1로 도금을 진행한 칩의 경우 6.992 μF, LW-3로 도금을 진행한 칩의 경우 7.832 μF의 평균 정전용량을 나타냈다. LW-3를 사용하였을 때 더 높은 정전용량을 갖는 것은 앞서 물성 분석에서 확인하였듯이 유전체의 Ba 성분 침식 방지가 구현되었기 때문이며, 더 높은 신뢰성을 갖는 MLCC임을 반증한다. LW-1과 LW-3 모두 고온고습시험 시행 이후 각각 평균 -2.634% 및 -2.606%의 정전용량 변화율을 보였으나 이는 통상 성능 평가 기준인 ±10 % 이내이므로 성능 유지가 우수하다고 판단할 수 있다.

위와 같은 MLCC의 우수한 성능 및 안정성은 물성 분석을 토대로 살펴보았듯이 바륨 소재 침식 방지형 도금액 (LW-3) 개발에 의해 안정적인 유전체를 확보하고 칩 내부 구조 변화 및 크랙을 성공적으로 방지할 수 있었기 때문이다. 본 연구를 통해 개발한 LW-3 도금액의 우수한 침식 방지 성능 및 도금층 안정성과 향상된 작업효율을 확인하였으므로, 다양한 수동소자의 외부 주석 도금액으로 확대하여 적용해보았다. 칩 인덕터 및 칩 바리스터 또한 도금층 발생하는 침식 및 신뢰성 문제가 MLCC보다도 심각하여, LW-1, LW-2, LW-3 도금액을 사용하여 칩 인덕터 및 칩 바리스터 바렐도금을 각각 진행한 후 SEM 분석을 통해 바디와 외부전극 계면 부분을 비교해보았다 (그림 7). 먼저 그림 7 (a)에 LW-1을 사용한 칩 인덕터의 경우 바디 부분에 침식에 의한 어두운 띠 모양을 관찰할 수 있었다. 심지어 그림 7 (b)의 칩 바리스터의 경우에는 바디 소재 침식이 심해 내부 크랙이 발생하고 이에 따라 바디의

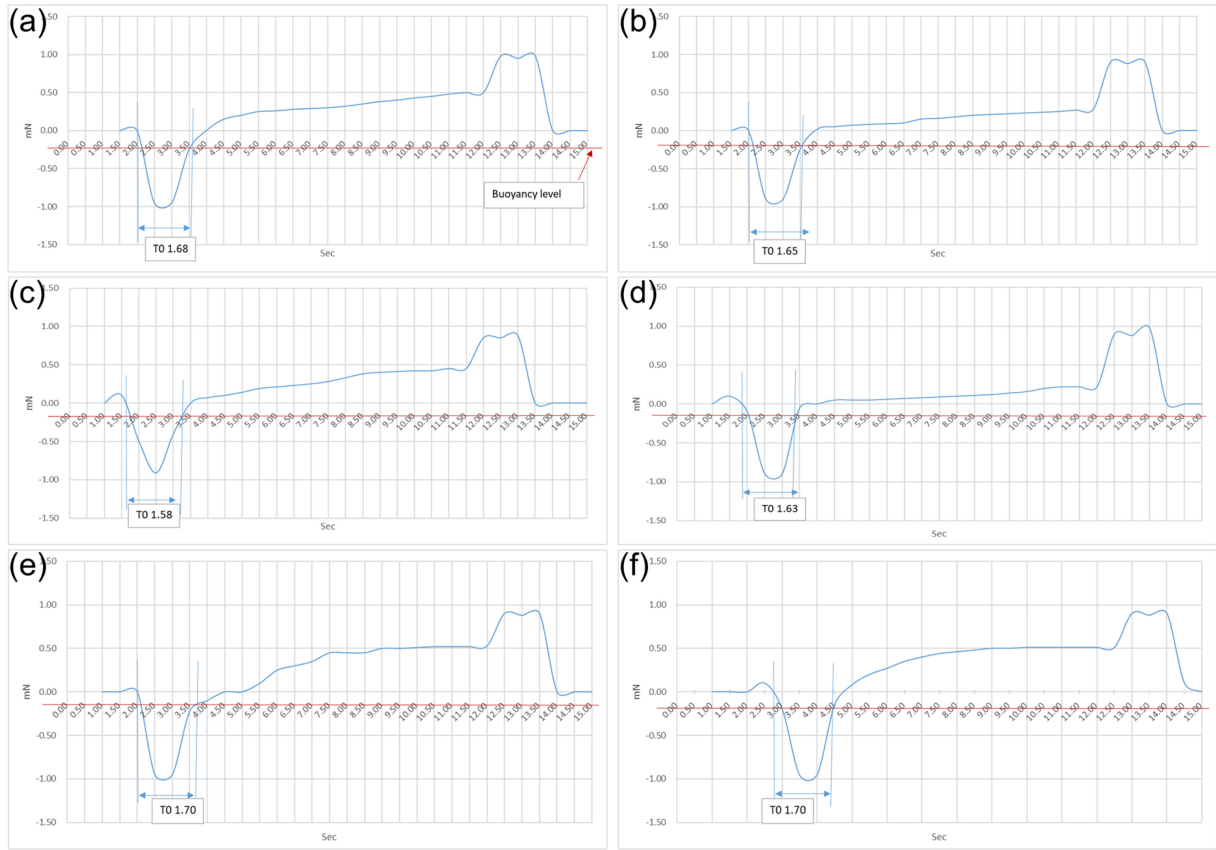


Fig. 6. Wetting curves of MLCC prepared using LW-3 electrolyte (a)~(c) before and (d)~(f) after the PCT.

Table 5. Measured capacitances of MLCC prepared using LW-1 and LW-3 electrolyte before and after the PCT.

시료 No.	정전용량 (μF)		정전용량 변화율 (%)
	고온고습시험 이전	고온고습시험 이후	
LW-1 #1	7.02	6.81	-2.99
LW-1 #2	6.93	6.75	-2.60
LW-1 #3	7.12	6.98	-1.97
LW-1 #4	7.08	6.88	-2.82
LW-1 #5	6.81	6.62	-2.79
LW-3 #1	7.83	7.60	-2.94
LW-3 #2	7.96	7.78	-2.26
LW-3 #3	7.70	7.53	-2.21
LW-3 #4	7.92	7.71	-2.65
LW-3 #5	7.75	7.52	-2.97

일부분이 완전히 떨어져 나간 것을 확인할 수 있었다. 반면, NaHSO_4 침식 방지제가 첨가된 LW-2와 LW-3는 칩 인덕터와 바리스터의

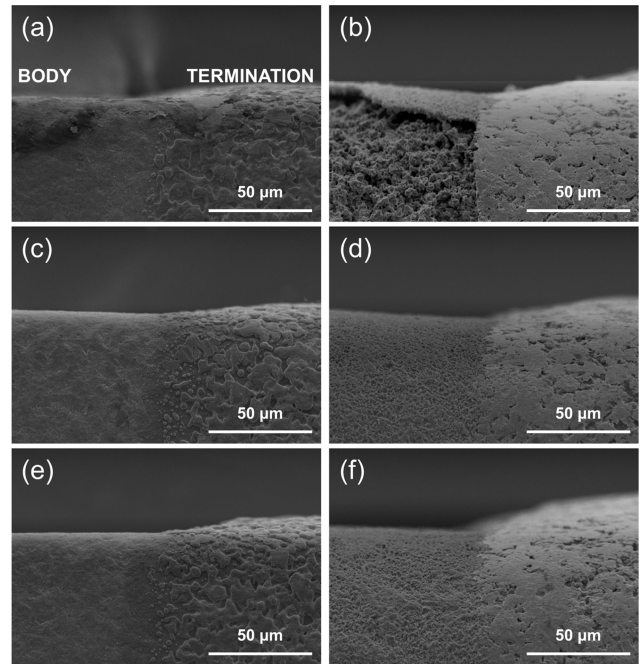


Fig. 7. Surface morphologies of (a), (c), (e) chip inductor and (b), (d), (f) chip varistor prepared using (a), (b) LW-1, (c), (d) LW-2, and (e), (f) LW-3, respectively.

경우 모두 침식이 발생하지 않아 우수한 신뢰성을 보인다 (그림 7 (c)~(f)). 따라서, 본 연구를 통해 제안된 침식 방지형 주석 도금액 LW-3는 다양한 수동소자의 외부도금에도 확대 적용할 수 있다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 MLCC 외부 주석 도금액이 글라스 소재 주성분인 바륨을 침식시키고 유전체에 손상을 가해 칩의 절연저항 향상 및 크랙 발생을 야기한다는 문제점을 해결하기 위해 침식 방지형 주석 도금액을 개발하였다. 기존 주석 도금액에 NaHSO_4 30 g/L를 침식 방지제로 첨가한 LW-2는 초기에 MLCC 글라스에서 용출되는 Ba 이온과 즉각적으로 반응하여 BaSO_4 부동태막을 형성하였다. 따라서 표면에 얇게 형성된 부동태막은 일정량 이상의 Ba 용출을 억제하여 칩의 절연저항을 유지하고 크랙 발생을 방지할 수 있었다. 하지만 침식 방지제의 부동태막 형성 반응에 pH 변동이 수반되고, 상대적으로 풍부해진 수산화 이온과 주석 이온이 반응하여 주석 수산화물 침전물을 형성한다. 이는 작업효율 및 도금효율을 저하시키기 때문에 LW-2의 착화제 양을 100 g/L에서 130 g/L로 증가시켜 LW-3를 제조하였다. 이 LW-3 도금액의 경우 주석 이온이 더욱 안정한 착체를 형성하도록 도와 외부전극 표면에 안정적인 전착을 유도하였다. 따라서, LW-3 도금액을 사용한 최종 MLCC는 침식 방지 성능과 침전물 형성 방지 성능을 동시에 확보하였으며, 5.4 μm 두께의 고른 Sn 도금층을 얻었고 우수한 solder 젖음성 및 고온 고습 안정성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. D. Kim, W. Kim, W.C. Kim, *J. Mech. Sci. Technol.* **33**, 1595 (2019).
2. Y.Q. Wang, B.H. Ko, S.G. Jeong, K.S. Park, N.C. Park, Y.P. Park, *Microsyst. Technol.* **21**, 2565 (2015).
3. X. Zhang, Z. Yue, B. Peng, Z. Xie, L. Yuan, J. Zhang, L. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 2921 (2014).
4. S.H. Yoon, S.H. Kim, D.Y. Kim, *J. Appl. Phys.* **114**, 074102 (2013).
5. H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1 (2003).
6. X. Zhang, J. Zhang, Y. Zhou, Z. Xie, Z. Yue, L. Li, *J. Alloys Compd.* **662**, 308 (2016).
7. D. Brown, *2018 Pan Pacific Microelectron. Symp. (Pan Pacific)*, pp.1–6, IEEE, USA (2018).
8. K. Beak, M. Choi, D.H. Kim, Y. Yu, J. Theerthagiri, A.M. Al-Mohaimed, Y. Kim, H.J. Jung, M.Y. Choi, *Chemosphere* **286**, 131734 (2022).
9. F.R. Anderson, R. Haynes, S.C. Pinault, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*. **12**, 609 (1989).
10. D.A. Benm, C.J. Feltz, R. Haynes, S.C. Pinault, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 2279 (1989).
11. M. Wu, I. Cheng, M. Fujimoto, *Appl. Phys. Express* **16**, 066504 (2023).
12. N. Nishioka, Y. Hosono, S. Sukenaga, N. Saito, *Mater. Trans.* **62**, 1583 (2021).
13. S.H. Yoon, M.Y. Kim, D. Kim, *J. Mater. Chem. C* **8**, 9373 (2020).
14. W.-H. Lee, N.G. Puteri, J. Lee, C.T. Lee, Studies on Ni termination of a multilayer ceramic capacitor with high capacitance by using DC electrodeposition, <https://link.springer.com/article/10.1007/s10832-023-00334-w#citeas> (2023).
15. M.C. Blanco-Lopez, B. Rand, F.L. Riley, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 281 (1997).
16. D.H. Yoon, B.I. Lee, P. Badheka, X. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **14**, 165 (2003).
17. O.A. Kovalenko, I.O. Dulina, A. V. Raguly, *Int. Conf. Nanomater. Appl. Prop. N.*, pp.4–7, IEEE, Ukraine (2016).
18. D.H. Yoon, B.I. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 753 (2004).
19. T.-G. Woo, I.-S. Park, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 404 (2021).
20. B.S. Bageri, M.A. Mahmoud, R.A. Shawabkeh, A. Abdulraheem, *J. Pet. Sci. Technol.* **7**, 42 (2017).
21. N.M. Martyak, R. Seefeldt, *Electrochim. Acta* **49**, 4303 (2004).
22. E. Rudnik, *Ionics* **19**, 1047 (2013).
23. S.-H. Kim, S.-J. Kim, H.-K. Shin, H. Park, C.-H. Heo, S. Moon, and H.-J. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **59**, 223 (2021).
24. S.S. Abd El Rehim, S.A. Refaey, G. Schwitzgebel, F. Taha, M.B. Saleh, *J. Appl. Electrochem.* **26**, 413 (1996).
25. A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckait, G. Stalnionis, *J. Electroanal. Chem.* **667**, 59 (2012).
26. Z. Bachok, A. Abas, H.A. Raja Gobal, N. Yusoff, M.R. Ramli, M.F. Mohd Sharif, F. Che Ani, M.A.F. Muhamed Mukhtar, *Solder. Surf. Mt. Technol.* (2023).

27. R. Rashidi, H. Naffakh-Moosavy, Metallurgical, physical, *J. Mater. Res. Technol.-JMRT*. **13**, 1805 (2021).
28. J. Barthelmes, S.-W. Kok, D.-G. Neoh, O. Kurtz, *2008 33rd IEEE/CPMT Int. Electron. Manuf. Technol. Conf.*, pp. 1-4, IEEE, Malaysia (2008).
29. Y. Liu, A. Mukherjee, H. Wu, P. Yu, Y. Li, C. Hsieh, *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, pp.0707-0709, IEEE, USA (2020).
30. A. Zeb, S.J. Milne, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **26**, 9243 (2015).
31. P.Y. Foeller, J.S. Dean, I.M. Reaney, D.C. Sinclair, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 082904 (2016).