

Sn-Zn-Ag계 Pb-free solder 합금의 용융특성 및 미세조직에 관한 연구

A Study on the melting characteristics and microstructures of
Sn-Zn-Ag Pb-free solder alloys

정보영*, 조현경*, 홍순국**, 강정운*

*부산대학교 금속공학과, **LG생산기술원

I. 서론

전자산업이 다기능화, 경박단소화, 생산성 그리고, 저cost 등의 추세로 발전하고 있지만, 기판의 고밀도화와 저cost화는 오히려 전자기기의 recycle성을 곤란하게 만들고 있다. 이에 따라서, 폐기된 전자기기의 기판에 사용된 Sn-37Pb로부터의 Pb용출이 환경오염을 유발하고 있으므로 사용규제의 대상이 되고 있다. 선진국에서 새로운 Pb-free solder를 개발하기 연구가 활발히 진행되고 있지만, process는 그대로 유지하고 solder만을 대체하려는 연구가 진행되었기 때문에 기존 solder와 공정을 대체하기에는 아직 많은 문제점들이 해결되어야 할 것으로 예상된다. 과거 solder 합금에서의 Zn는 액상에서의 반응성 및 대기에서의 용융 Zn의 산화성과 dross가 문제시 되었다. 그러나, 요즈음은 oxygen-free(N₂, Oil 침적) 환경으로 산화를 최소화하고 dross를 제거할 수 있는 방법이 점점 일반화되고 있는 추세에 있으므로 더 이상 process의 주요 문제점이 아니다.

본 연구에서는 cost, 용점, 기계적성질 면에서 우수한 Sn-Zn계 solder에 부식성 개선을 위해 Ag를 첨가한 Sn-Zn-Ag계 solder의 합금조성에 따른 solder로서의 기본적인 요구성질인 용점, 퍼짐성, 인장성질 및 미세조직을 검토하였다.

II. 실험방법

합금의 조성은 용점 및 기계적 성질을 고려하여 Zn 함량을 5%, 6%, 7%, 8%, 9%로 점차 변경하였으며 Ag 함량은 가격을 높이지 않고 Zn의 부식성을 개선하고 미세조직학적 안정을 이루기 위하여 1%, 1.5%, 2%로 선정하였다. 그리고, 합금원소 Zn의 반응성 및 산화성을 억제하기 위하여 Ar분위기의 석영 tube내에서 용융시킨 후, 공랭하였다.

합금의 용점 및 응고온도범위의 측정은 시차주사열량법(DSC)을 이용하였다. 573K까지 승온 후, 5°C/min의 속도로 냉각시키며 응고시의 열분석곡선으로부터 데이터를 얻었다.

image analyzer를 이용하여 퍼짐면적과 퍼짐높이를 측정한 후, G.Humpston, D.M.Jacobson의 정의에 의한 spread ratio(Sr)와 spread factor(Sf)를 구하였다. Fig.1은 spread ratio와 spread factor에 대한 정의를 나타낸 것이다. 실험조건으로 온도는 523K, 543K, 563K, 유지시간을 30s로 하였다.

인장시험은 합금을 용해한 후, 동급형으로 Z2201(No.4)규격에 따라 주조하여 사용하였고, 인장시험은 cross head speed 5mm의 조건으로 실시하였다. 그리고, 인장값은 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다.

미세조직은 연마 후, 글리세린 80ml + acetic acid 10ml + 질산 10ml를 부식액으로 부식하였고, 광학현미경(O.M)과 주사식전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 그리고, 미세조직을 관찰하는 동안 나타난 상들은 EDX를 통하여 성분분석하였고 X-ray 회절분석기를 사용하여 각 상들을 동정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig.2는 시차주사열량법(DSC)을 이용하여 측정한 각 합금의 용점 및 응고온도범위를 나타낸 것이다. Zn 함량이 5, 6, 7, 8, 9%로 증가함에 따라 액상선이 선형적으로 감소함에 따라 응고온도범

위가 20℃에서 10℃이내로 좁아지고 있지만, 고상선의 변화는 거의 나타나지 않고 있다. Ag함량이 1%~2%로 증가함에 따라 약3℃의 용점의 상승이 나타나고 있다. 실험결과 나타난 solder합금의 용점은 Sn-37Pb(456K) 합금보다 15K~30K 높다. 그러나, 용점 측면에서 다른 Pb-free solder 계에 비해 낮고 가격이 저렴하므로 적용가능성은 큰 것으로 판단된다.

Fig.3은 퍼짐성시험 후의 spread ratio를 나타내는 것으로 Zn의 함량이 증가할수록 퍼짐성이 양호해짐을 알 수 있다. 반면 Ag의 함량 차이에 의한 경향성은 거의 없는 것으로 판단된다. 또한, 각 합금들은 543K에서 가장 양호한 퍼짐성을 나타내고 있다.

Fig.4는 인장시험 후의 결과를 나타내고 있다. Zn 함량의 증가에 따라 인장강도는 증가하지만 연신율은 줄어들고 있다. 실험결과 나타난 인장강도는 Sn-37Pb solder보다 약1.5배 정도 증가함을 알 수 있었고 인장강도의 증가에도 불구하고 연신율의 변화는 적었다. 그리고, Ag의 함량이 증가함에 따른 인장성질의 변화는 적은 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터, Zn의 함량이 5%~9%로 증가할수록 용점이 하강하고 있으며 이에 따른 응고온도범위를 낮추는 작용을 하고 있다. 또한, 퍼짐성을 향상시키는 효과가 있고 연신율이 다소 하강하지만 인장강도를 상승시키고 있다. Ag가 합금에 1%~2%로 첨가됨에 따라 용점이 약간 상승하고 있다. 그러나, 퍼짐성과 인장성질에 미치는 영향은 적고 어떠한 경향성도 없는 것으로 판단된다.

Fig.5는 Zn의 함량변화에 따른 광학현미경으로 관찰한 합금의 미세조직을 나타내고 있다. Zn 함량의 증가에 따라 백색의 초정 β-Sn 영역이 줄어들고 있고, 흑색의 Zn 침상(needle-like)이 포함된 binary의 공정 colony 영역이 확대되고 있음을 알 수 있으며 이 침상은 Zn함량의 증가와 함께 조대화되는 경향을 나타내고 있다. 그리고, colony내에서 작은 수지상정 형태의 고립된 Ag-Zn 석출물들이 관찰되고 있다. Fig.6은 광학현미경으로 확인된 상의 규명을 위해 SEM 및 EDX를 이용한 분석결과를 나타내내 것이다. 광학현미경에서 관찰되지 않았던 석출물들이 SEM에서 관찰되었으며 EDX/XRD 분석결과, Sn, Ag, Zn로 이루어진 Ag₃Sn(ε)상으로 판명되었다. Ag의 함량이 증가함에 따라 공정 colony 영역이 감소하며 석출된 Ag-Zn 금속간화합물의 양이 조금씩 늘어나고 있다. Ag는 응고과정중에서 고상의 핵생성을 촉진시키는데 실험결과 합금들에서는 Ag-Zn 금속간화합물로 석출하여 초정 β-Sn 수지상정의 핵생성을 유발하는 것으로 판단된다.

$$1. \text{ Spread ratio } (S_r) = \frac{\text{plane area of spread on the substrate surface}}{\text{plane area of the original spherical pellet}} \\ = \frac{4A^2}{[h(h^2 + 3A^2)]^{2/3}}$$

$$2. \text{ Spread factor } (S_f) = \frac{D - h}{D}$$

- D : Diameter of original spherical pellet
- A : Radius of pellet after spreading on the substrate surface
- h : Height of pellet after spreading on the substrate surface

Fig. 1 Definitions of spread ratio and spread factor

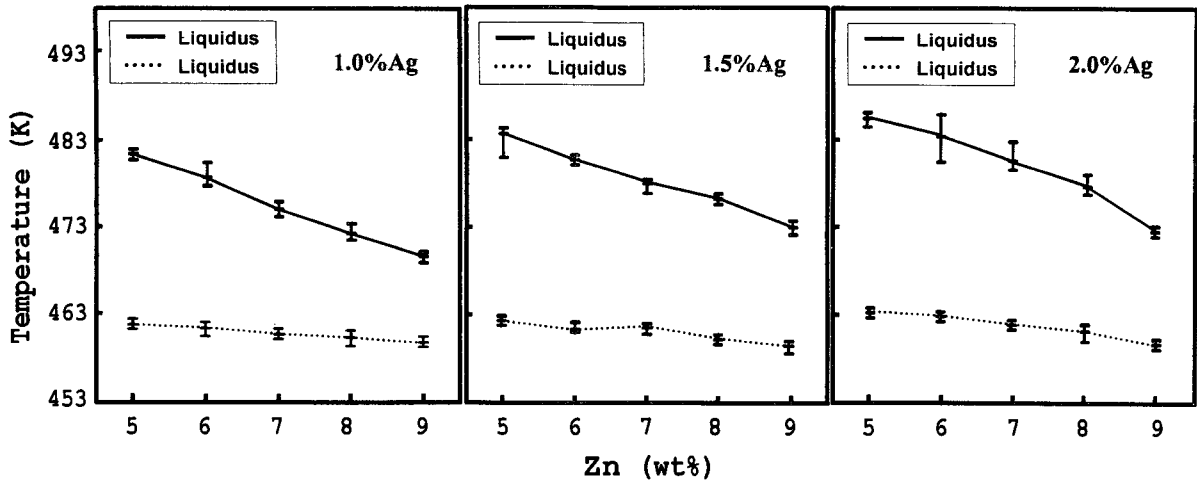


Fig. 2 Melting temperatures of Sn-XZn alloys with Ag 1wt%, 1.5wt%,

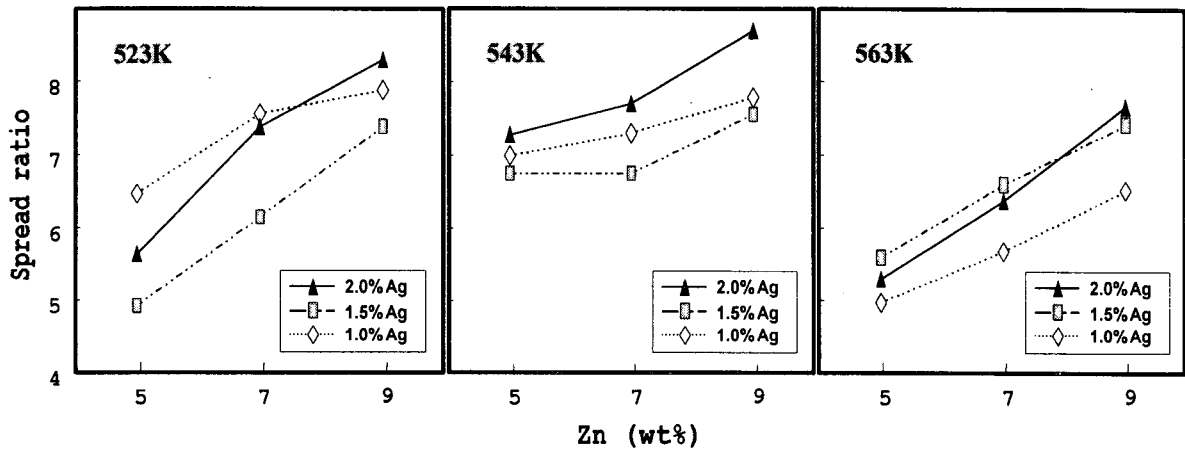


Fig. 3 Spread ratios of Sn-XZn alloys with Ag 1wt%, 1.5wt%, 2wt%

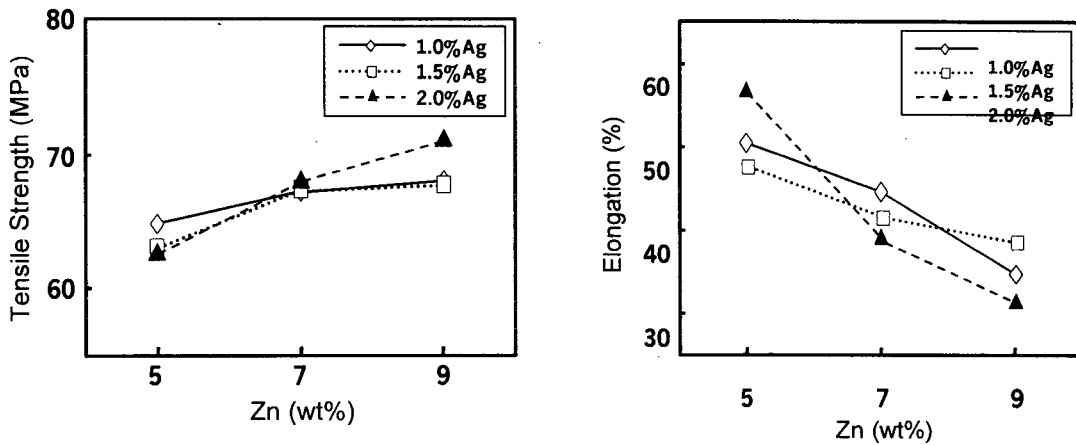


Fig. 4 Tensile properties of Sn-XZn(X=5, 6, 7, 8, 9) alloys with Ag 1wt%, 1.5wt%, 2wt%

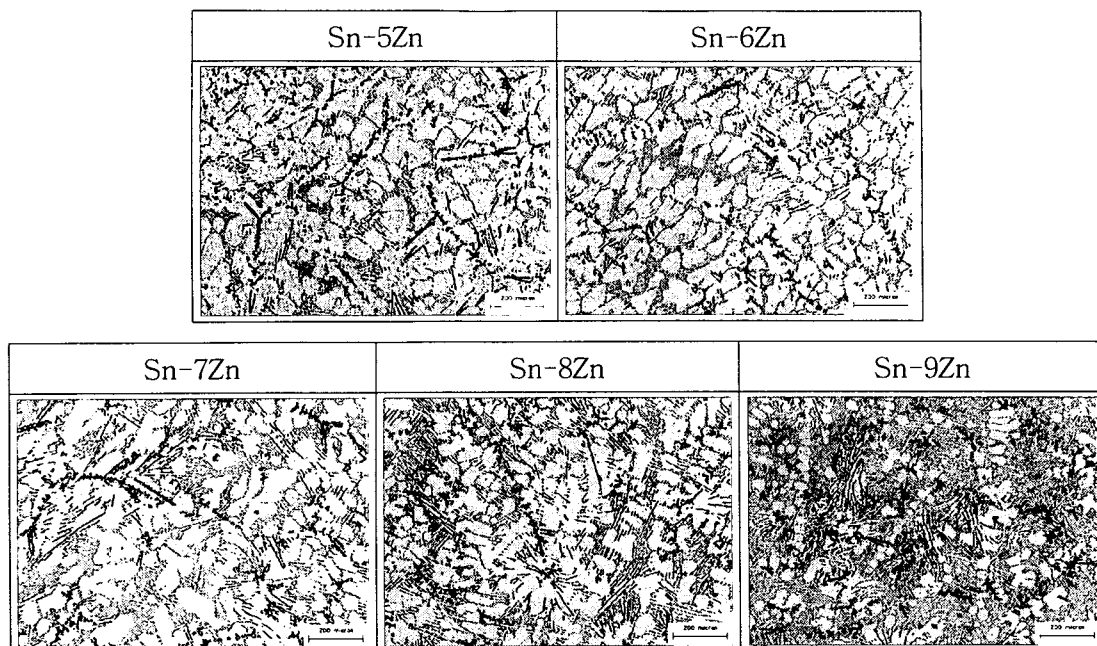


Fig. 5 Optical microstructures of Sn-XZn(X=5, 6, 7, 8, 9) alloys at 1wt%Ag

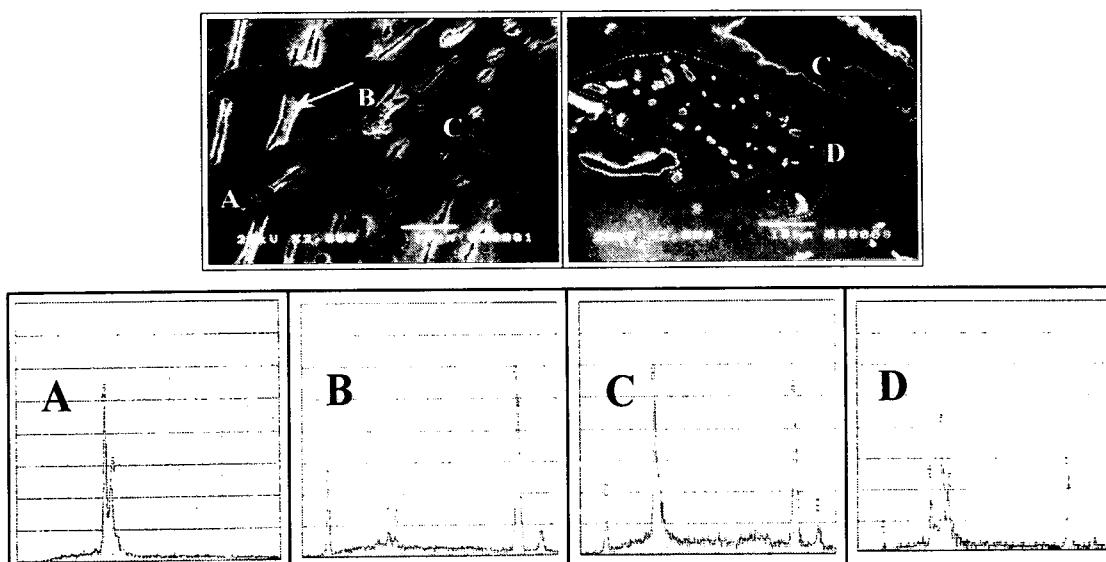


Fig. 6 Typical SEM microstructures and EDX analysis of Sn-XZn(X=5, 6, 7, 8, 9) alloys with Ag 1wt%, 1.5wt%, 2.0wt%