[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 7, No. 4 (1997)

무연 솔더 Sn-Bi-In-Zn 합금의 열역학적 설계 및 특성 평가

윤승욱 · 이병주* · 이혁모
한국과학기술원 재료공학과
*한국표준과학연구원 소재특성평가센터

Alloy Design and Evaluation of Sn-Bi-In-Zn Solder Alloys through Thermodynamic Calculation

Seung Wook Yoon · Byeong-Joo Lee* and Hyuck Mo Lee
Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejon 305-701
**Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-660*

(1997년 1월 29일 받음, 1997년 3월 3일 최종수정본 받음)

초 록 기존의 전자 기판에서 땜납으로 사용되고 있는 Sn-Pb계 합금을 대체하기 위한 새로운 합금을 개발하기 위하여 열역학을 이용한 상평형계산을 통해 얻은 다원계 상태도를 바탕으로 적정한 녹는점과 용융구간을 가지는 Sn-Bi-In-Zn계 솔더합금을 설계하였다. 설계된 합금을 제작하여 XRD, DSC 및 EDX로 분석하여 상의 확인, 조성분석 및 고상점과 액상점 등의 녹음 거동을 확인하였다. 또한 열처리에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였고, 이러한 조직변화가 기계적 성질에 미치는 영향을 경도실험과 인장실험을 통해 연구하였다.

Abstract Thermodynamics studies on the Sn-Bi-In-Zn quaternary system were carried out to design Pb-free solder alloys which are drop-in replacements for Sn-Pb solders. Based on the result of phase equilibria calculations, several specific alloy compositions, which are similar to Sn-Pb solders in terms of melting behavior, were selected and they were analyzed by the XRD, DSC and EDX to investigate the phase identification, chemical composition and melting behavior such as liquidus temperature and solidus temperature. In addition, microstructures of as-cast and heat-treated alloys were examined, and hardness and tensile tests were carried out with the microstructural change.

1. 서 론

Sn-Pb솔더합금은 용융점이 낮을 뿐 아니라 젖음성, 연성, 부식 저항성 및 전기 전도도가 우수하여 전자 산업 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나 환경오염과 인체 건강에 대한 우려 때문에 납의 사용을 제한하거나 금지하려는 움직임이 있다. 따라서 Sn-Pb 솔더합금을 대체할 저공해, 고기능 및 고강도의 무연솔더합금에 대한 연구가 세계 각국에서 진행중이다[1~5].

새로운 솔더합금으로 기존의 공정에 큰 변화없이 Sn-Pb 합금을 대체하기 위해서는 공정조성인 Sn-37Pb (이하 사용된 조성은 모두 wt%임) 의 녹는점인 183℃와 유사한 녹음특성을 가져야 한다. 하지만 대체 합금으로 제시되고 있는 이원계 공정 합금의 녹는점은 이에 비해 매우 높거나 낮기 때문에 사용에 문제가 있다. 이들 이원계 합금 중 공정온도가 198℃인 Sn-8.8Zn 합금은 녹음 특성이 Sn-Pb계에 제일 근접한다. 따라서 Sn-Zn 이원계에 제 3, 4의 원소를 첨가하여 녹음 특성이 Sn-37Pb와 유사하게 할 필요가 있다. Bi와 In은 각각 Sn과 139℃, 120℃에서 공정반응을 보이고, Sn-8~9Zn에 5, 10wt% In을 첨가한 경우 녹는점은 각기 188, 178℃로 낮아진다는 보고가 있다[6]. 또한 In과 Bi의 첨가는 녹는점을 낮출 뿐만 아니라, In은 솔더의 젖음성을 향상시키고[6] Bi는 기계적 강도를 증가시킨다[7]. 따라서 본 연구에서는 Sn-Zn 이원계에 In과 Bi를 첨가한 Sn-Bi-In-Zn 사원계 합금계의 상태도를 계산하여 녹음거동이 Sn-37Pb와 유사한 합금을 설계한 후 이 솔더합금의 미세구조와 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실 험 방 법

4원계 합금의 대략적인 상태도에 대한 정보를 얻기 위해서 스웨덴의 Royal Institute of Technology에서 개발한 열역학 계산용 Thermo Calc[8] 프로그램을 이용하여 Sn-Bi-In-Zn 4원계 합금계에 대한 상태도를 계산하였다. 본 연구에서의 상평형계산은 CALPHAD방법을 이용, Gibbs 자유에너지를 조성과 온도의 함수로 수식화하여 이를 사용하며, 수식화 모델은 Redlich-Kister model[9]을 사용하였다. 먼저 상평형계산에 필요한 이원계 열역학 자료를 Sn-Bi[10], Sn-In[10], Sn-Zn[11], Bi-In[12], Bi-Zn[13], In-Zn[14] 등 6개의 이원계로 부터 수집한 후 변수들로 이용하였다. 이러한 열역학 변수들과 Thermo Calc 프로그램을 이용하여 상

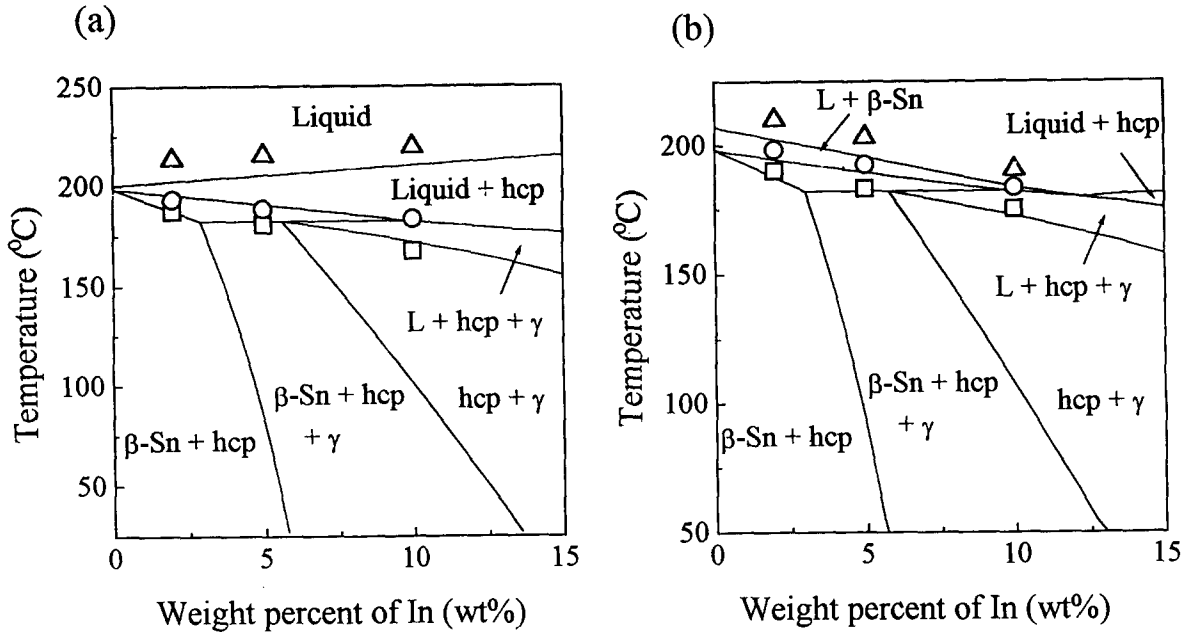

Fig. 1. Calculated isopleths of (a) Sn-In-9Zn and (b) Sn-In-6Zn systems. Symbols of △, □, ○ represent temperatures experimentally measured through DSC.

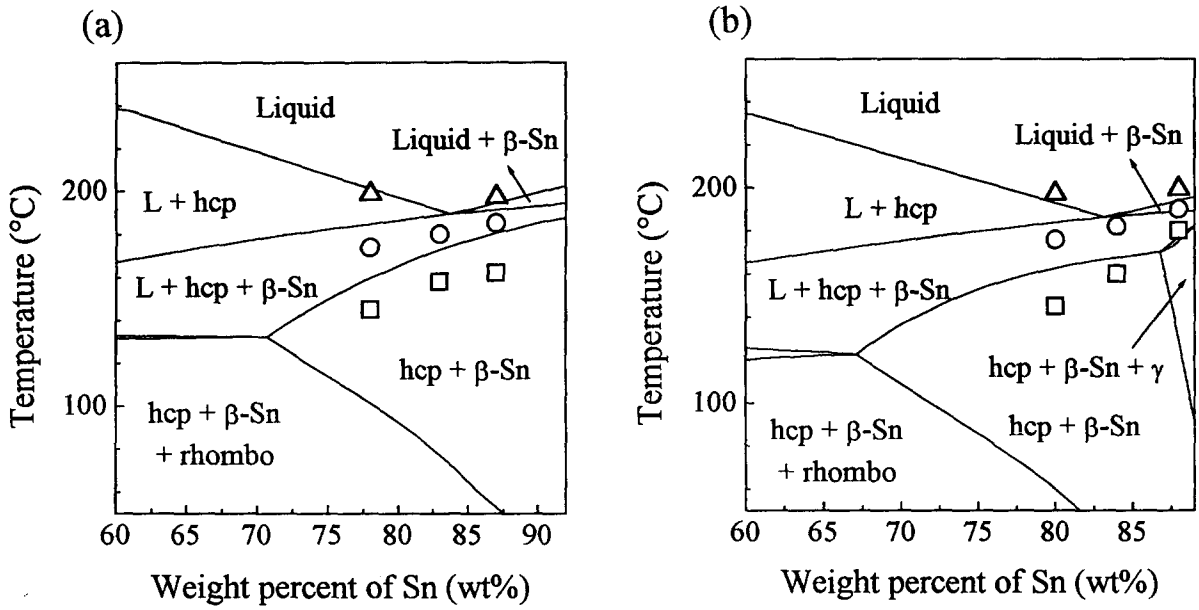

Fig. 2. Calculated isopleths of (a) Sn-Bi-2In-6Zn and (b) Sn-Bi-5In-6Zn systems. Symbols of △, □, ○ represent temperatures experimentally measured through DSC.

태도를 계산한 후 적절한 조성의 합금들을 선택하고 이를 석영관에 진공상태로 밀봉하여 800℃에서 30분간 혼합용융한 후 급냉하여 시편을 준비하였다. 계산된 상태도와 실제 합금과의 녹음거동을 비교하기 위해서 선택된 합금에 대해 분당 5℃로 승온시키면서 DSC 분석(Perkin Elmer, DSC-7)하였다. 또한 시편들의 상확인과 각 상의 조성분석을 위해 XRD 및 EDX 분석을 하였다. 주조 상태의 시편과 열처리에 따른 미세구조 변화를 알아보기 위해 130℃에서 200시간 열처리하여 공냉시킨 후 시편을 미세연마하여 그 단면의 미세구조변화를 SEM으로 관찰하였다. 설계된 합금의 기계적 특성은경도시험과 인장시험으로 확인하였다. 인장시험은 Instron 4206을 이용하여 상온, 80℃ 및 120℃에서 변형률 속도, 1×10^{-3}/sec로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

상태도 계산 및 DSC 실험결과와의 비교

먼저 Sn-Zn 이원계에 In이 첨가됨에 따라 상경계의 이동과 새로운 상의 석출 등을 알아보기 위해 Sn-9Zn와 Sn-6Zn에 In이 첨가된 삼원계 단면도를 계산하였다. Sn-Zn 이원계의 경우 공정조성은 Sn-8.8Zn이므로 이와 유사한 Sn-9Zn를 기조합금으로 선정하였으며, 또한 Zn가 공기중에서 부식에 약하므로 초정상이 Zn-hcp보다는 β-Sn이 주

조공정상 유리할 것으로 생각되어 Sn-6Zn의 조성을 더 추가하였다. Fig. 1에서와 같이 Sn-9Zn-In의 경우 In이 첨가됨에 따라 액상선이 증가하고 고상선은 감소하는 경향을 보여 용융구간이 점차 넓어지는 것을 알 수 있다. 또한 5 wt% 이상의 In 첨가시에는 새로이 γ상이 석출되는 것으로 계산되었다. 일반적으로 γ상은 매우 무른 특성을 가지고 있으며 Sn-In 이원계에서 나타나는 중간상으로 이러한 γ상의 석출은 기계적 특성의 감소를 가져온다[4]. Sn-6Zn-In 삼원계에서는 앞의 Sn-9Zn-In 삼원계와 달리 In이 첨가됨에 따라 액상선과 고상선이 동시에 감소하면서 일정한 정도의 용융구간을 유지하는 것으로 계산되었다. 이와 같은 상평형 계산 결과를 확인하기 위해 Sn-9Zn와 Sn-6Zn 합금에 각각 2, 5, 10 wt%의 In을 첨가시킨 삼원계 합금들을 제작하고 이들의 녹음거동을 DSC로 측정하였다. 분석된 DSC 결과와 상평형 계산 결과를 Fig. 1에 비교하였다. 액상선에서의 약간의 오차가 있을 뿐 다른 상경계온도등은 비교적 잘 일치하였다. 또한 각 상에 대한 XRD측정을 통해 계산에서 예측한 상들의 생성을 확인하였다. McCormack 등[5]은 Sn-8~9Zn에 5, 10wt% In이 첨가된 경우 녹는점이 각각 188, 178℃로 낮아진다고 보고하였다. 하지만 본 연구결과에 의하면 이들이 보고한 온도는 액상+hcp/액상+β-Sn+hcp 상경계 온도로, 상평형 계산 결과 이와 같은 상변태가 일어나는 온도는 각각 190℃, 181℃로 McCormack 등[6]이 보고한 녹는점들과 거의 일치한다. 실제 DSC분석에 의해 측정된 녹는점은 215℃와 219℃이었으며, 계산값은 202℃와 205℃로 계산값과 측정값에 약간의 오차가 존재하였다. 이러한 오차는 본 액상에 대한 상태도 계산시에 삼원계 및 사원계 보정항의 도입없이 단순히 이원계만의 열역학자료를 사용함에서 오는 오차로 생각된다.

앞에서의 상평형 계산 결과와 실험 결과를 바탕으로 기계적 성질의 저하를 가져오는 γ상의 석출을 억제하고 적정한 녹는점을 가지는 조성으로 Sn-6Zn에 2wt%와 5wt%가 첨가된 2개의 삼원계, 즉 Sn-6Zn-2In과 Sn-6Zn-5In을 선택하고, 여기에 Bi를 첨가함에 따라 액상선과 고상선의 변화 및 상의 석출 등의 상변화를 알아보기 위해 다시 상평형을 계산하였다. 계산된 상태도를 바탕으로 Sn-Pb합금의 녹는점인 183℃에 근접한 녹음 특성을 보이는 합금들을 선정한 후 이들에 대해 DSC분석과 XRD분석을 실시하였다. 측정한 DSC분석 결과와 계산된 사원계 상태도를 Fig. 2에 나타내었다. 두 경우 모두 10wt% Bi영역까지는 액상에서부터 Zn-hcp가 아닌 β-Sn가 먼저 석출되는 것으로 계산되었고, 또한 액상이 액상+ hcp + β-Sn로의 상변태를 보이는 점이 관찰되었다. 특히 이러한 부분의 조성은 녹는점이 180℃ 부근이며 용융구간도 20℃내외로 작기 때문에 무연 솔더합금으로 사용하기에 적당한 녹음 특성거동을 보였다. 이러한 액상선이 최소가 되는 Sn-9Bi-2In-6Zn와 Sn-5Bi-5In-6Zn 합금에 대해 액상으로 부터 응고가 시작할 때 생성되는 상들의 상대적인 변화를 온도에 따라 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)의 Sn-9Bi-2In-6Zn의 경우 초기에는 액상으로부터 β-Sn와 Zn-hcp상이 동시

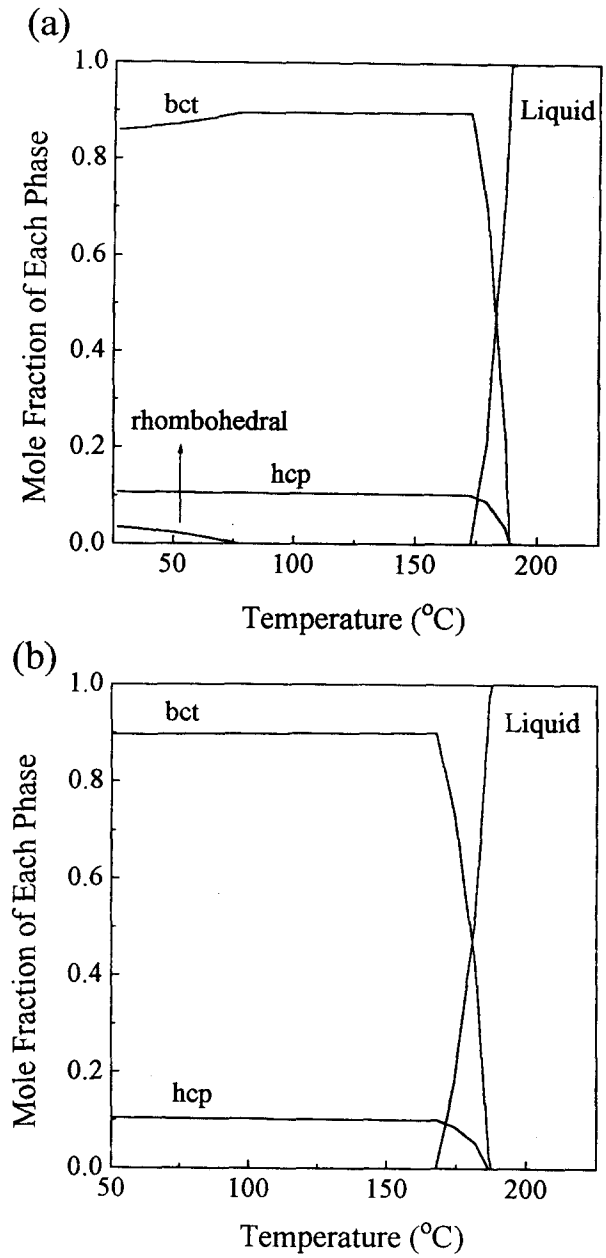

Fig. 3. Calculated molar fraction of each phase of (a) Sn-9Bi-2In-6Zn and (b) Sn-5Bi-5In-6Zn alloys.

에 석출되고 80℃ 부근에서 부터는 β-Sn상이 감소하면서 Bi-rhombohedral 상이 석출되는 것으로 계산되었다. 하지만 Sn-5Bi-5In-6Zn의 경우에는 Bi상이 석출하지 않고 단순히 β-Sn, Zn-hcp 두상으로만 이루어짐을 알 수 있다.

또한 Zn의 양에 따른 상경계 이동과 녹음거동을 좀 더 자세히 알아보기 위해 Bi양을 4wt%, In의 양을 2wt%로 고정시킨 Sn-4Bi-2In-Zn 사원계에 대한 상평형을 계산하였다. 계산된 상태도를 바탕으로 Zn의 조성을 5~10wt%까지 변화시킨 5개 조성의 시편을 앞의 실험방법에 따라 준비한 후 이를 DSC분석으로 녹음특성을 알아보았고 XRD로 통해 상을 확인하였다. 상평형 계산결과와 DSC 분석결과를 Fig. 4에서 비교하였다. Zn가 첨가됨에 따라 액상선은 점차 감소하다가 7wt% Zn영역을 넘으면서 앞의 Sn-In-Bi-6Zn계에서와 같이 액상→액상+β-Sn+hcp로

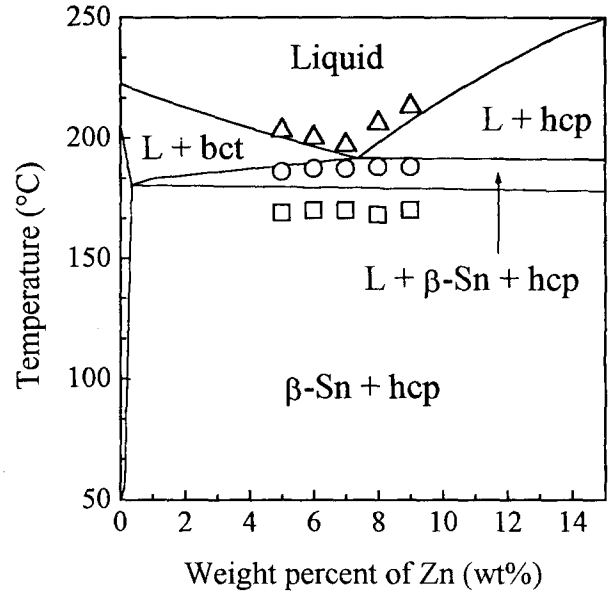

Fig. 4. Calculated isopleths of Sn-4Bi-2In-Zn systems. Symbols of △, □, ○ represent temperatures experimentally measured through DSC.

변하는 점을 지나게 되고 다시 액상선이 증가하는 녹음특성을 보이며, 계산된 Zn영역내에서는 고상선은 큰 변화없이 일정한 값을 유지하게 된다. 또한 Bi와 In이 소량이기 때문에 모두 기지에 용해되어, 존재하는 상은 β-Sn와 Zn-hcp 상 뿐이었다.

주조합금의 미세구조

Fig. 5(a-c)는 Sn-5In-6Zn에 Bi가 첨가됨에 따른 미세구조의 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 기지상과 검은색의 제 2상으로 구성되어 있으며, Sn-9Bi-5In-6Zn의 조직은 다른 두 경우 달리 흰색의 상이 불규칙적으로 분포되어 있다. 각 상의 화학적 조성을 확인하기 위해 EDX로 분석한 결과 기지상은 Bi를 소량 함유한 β-Sn 상으로 이루어져 있고, 검은 침상 모양은 Zn-hcp상으로 이루어져 있었다. 흰색을 띠는 부분은 Bi-rhombohedral 인 것을 확인하였다. Fig. 5(a-b)에서와 같이 Bi가 5wt%까지 첨가되었을 경우에는 앞의 상태도 계산에서 예측했던 것과 같이 Bi 상이 기지에 석출하지 않고 기지에 용해되었다.

위의 3가지 시편은 각각 4wt%의 Bi양 차이가 나지만 Fig. 5(a-c)에서와 같이 미세구조는 매우 다른 형태를 보이고 있다. 특히 Zn-hcp 상의 석출형상이 매우 다른 것을 알 수 있다. Fig. 5(a)의 경우, 10~20㎛정도 크기의 작은 Zn-hcp 상들이 분포되어 있지만, Fig. 5(b)의 경우는 띠모양으로 작은 크기의 Zn-hcp 상들이 석출되고 또한 Fig. 5(a)에서의 조직도 공존하는 전형적인 공정 colony (축퇴(degenerate)된 공정조직) [15]을 나타냈다. Fig. 5 (c)의 경우는 Bi가 기지상에 석출되었으며, 띠 모양의 Zn -hcp석출물이 감소하며 대신 50~80㎛ 크기의 새로운 Zn-hcp 상이 석출되었다.

이러한 미세구조의 변화는 앞에서 계산된 상평형도로 설명이 가능하다. 세 합금의 미세조직의 변화와 상평형도 계산을 비교해보면, 액상→액상+β-Sn+hcp의 반응점을 가지는 것으로 계산된 Sn-5Bi-5In-6Zn인 경우 미세조직에서도 전형적인 공정 colony구조를 나타내며, β-Sn상이 초정상(primary phase) 인 Sn-1Bi-5In-6Zn와 Zn-hcp상이 초정상인 Sn-9Bi-5In-6Zn의 미세구조를 비교해 보면, β-Sn가 먼저 석출한 경우 작은 크기의 Zn-hcp 상이 형성되고 부채꼴 모양을 가지게 되지만, Zn-hcp 상이 먼저 석출된 경우는 100㎛정도의 큰 Zn-hcp 침상이 석출됨을 알 수 있다.

열처리에 따른 미세구조의 변화

솔더를 사용한 전자기판의 경우 전원이 공급되었을 경우, 솔더자체의 온도도 상승하게 되어 최고 125℃까지 도달하는 것으로 보고되고 있다[16]. 따라서 본 연구에서는 이러한 고온에서의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 시편을 130℃

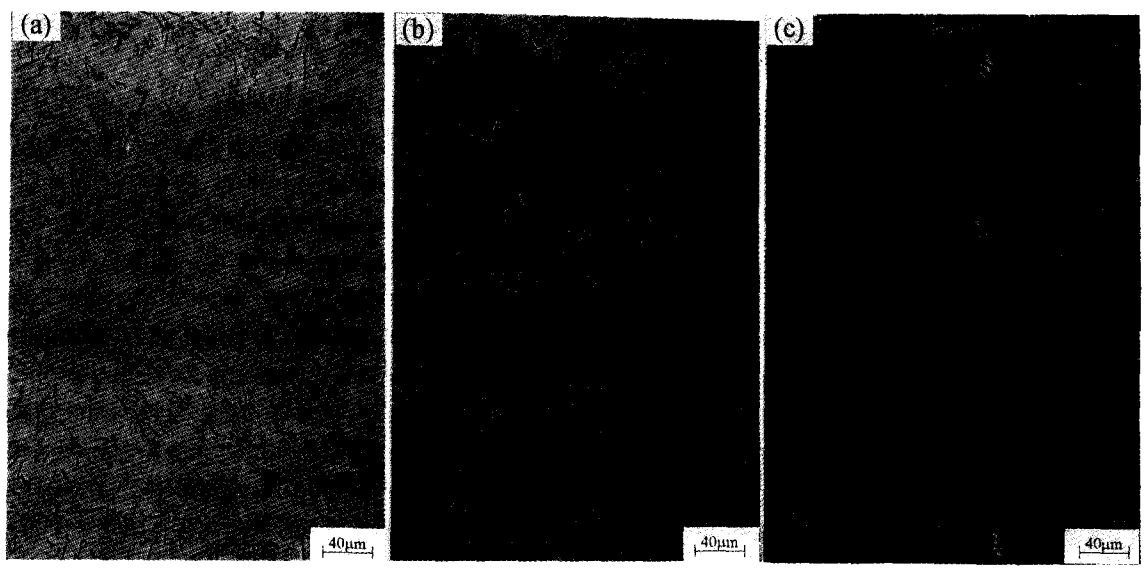

Fig. 5. SEM micrographs of as-cast (a) Sn-1Bi-5In-6Zn, (b) Sn-5Bi-5In-6Zn and (c) Sn-9Bi-5In-6Zn solder alloys.

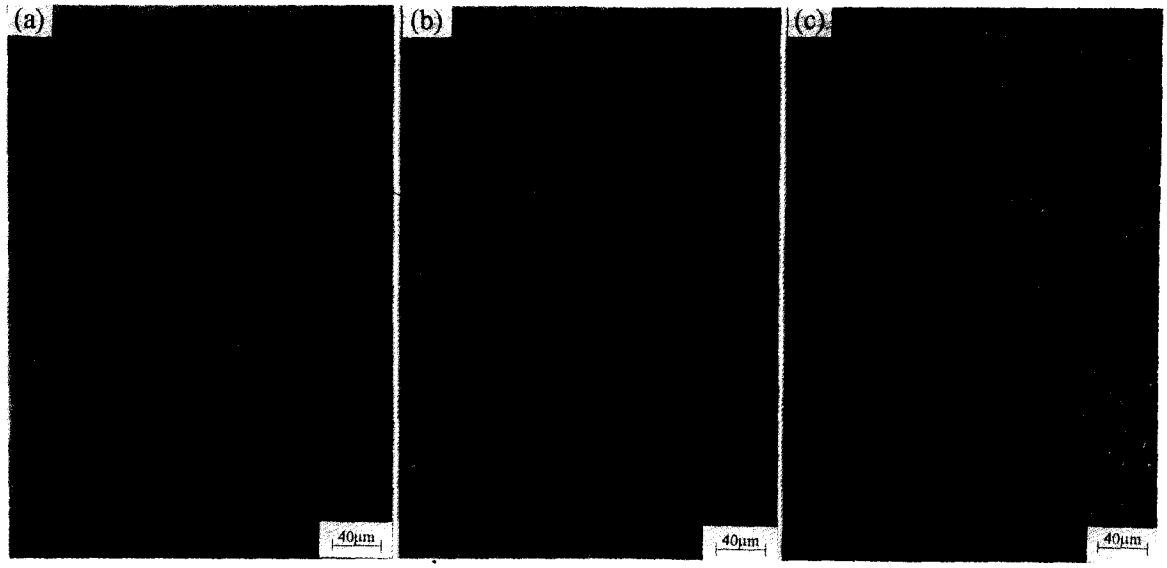

Fig. 6. SEM micrographs of (a) Sn-1Bi-5In-6Zn, (b) Sn-5Bi-5In-6Zn and (c) Sn-9Bi-5In-6Zn solder alloys aged at 130℃ for 200 hours.

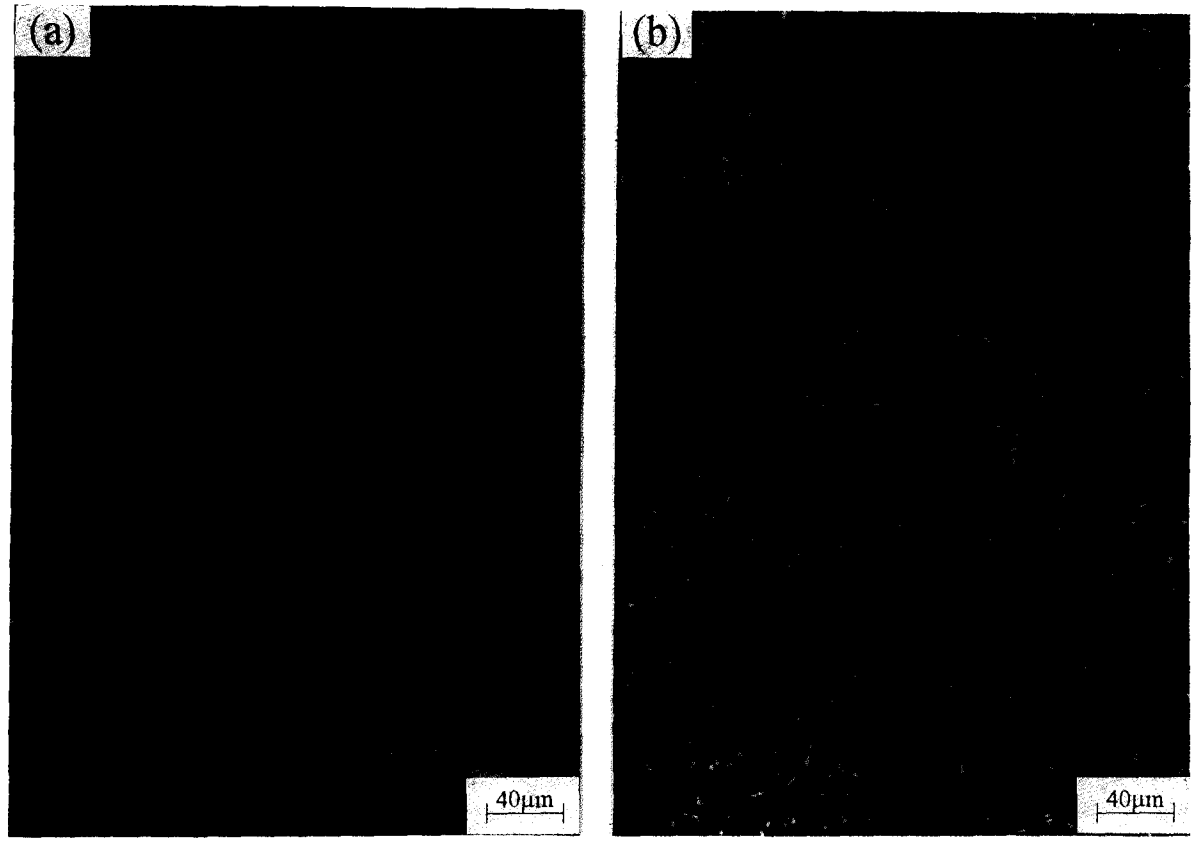

Fig. 7. SEM micrographs of Sn-9Bi-2In-6Zn solder alloy of (a) as-cast and (b) aged at 130℃ for 200 hours.

에서 200시간동안 열처리하여 이를 공냉시킨 후 미세연마하여 그 단면을 관찰하였다. Sn-Bi-5In-6Zn 사원계에서 3가지 조성에 대해 열처리한 후의 미세구조를 Fig. 6에 나타내었다. Sn-1Bi-5In-6Zn와 Sn-5Bi-5In-6Zn의 경우는 침상의 Zn-hcp 상이 약간 조대화되었을 뿐 전체 미세조직에는 큰 변화가 없었다. Sn-9Bi-5In-6Zn의 경우, 급냉조직에서는 불규칙하게 분포되어 있던 Bi상이 열처리 후에는 매우 미세하게 분포되고 상의 모양도 구형을 유지하고 있다. 이러한 열처리 후의 미세구조의 변화는 앞에서 계산된 상태도(Fig. 2)를 통해 설명이 가능하다. 즉 고온으로

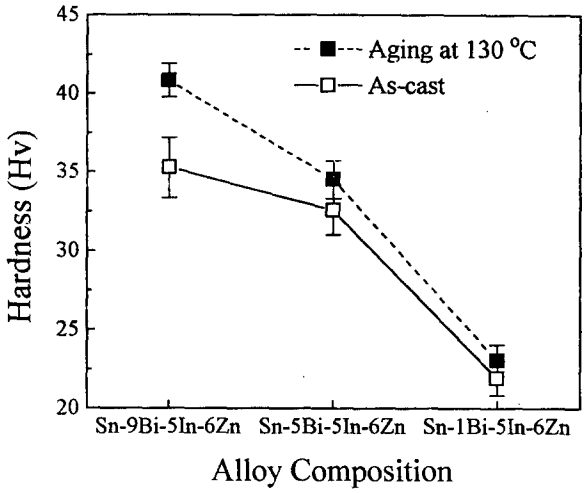

Fig. 8. Comparison of microhardness values of Sn-Bi-5In-6Zn system in the as-cast and after aging at 130℃ for 200 hours.

올라감에 따라 상온에서 존재하던 Bi가 기지에 고용되었다가 공냉 중에 기지에 재석출하는 과정을 거치게 되므로 매우 미세하고 균질하게 분포되는 것이다. 이러한 제3상의 기지내의 미세한 재분포는 기계적 특성의 향상을 가져올 것으로 예상된다.

Sn-9Bi-2In-6Zn의 주조상태와 130℃에서 200시간 열처리 후의 미세구조의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 이 합금의 경우도 앞의 Sn-9Bi-5In-6Zn의 경우와 마찬가지로 Bi가 미세하고 균일하게 재석출됨을 알 수 있으며 기계적 특성의 향상을 기대할 수 있다.

미세구조에 따른 기계적 특성 변화

앞에서 관찰된 3가지 조성에 대한 기계적 특성을 조사하기 위해 경도를 측정하였다. Fig. 8에서와 같이 Bi가 증가할수록 경도값이 증가됨을 알 수 있다. 즉 Bi가 기지내에 고용되어 고용강화로 인해 경도값이 증가하며 열처리 후에 주조상태에 비해 약간의 경도가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. Sn-5Bi-5In-6Zn, Sn-1Bi-5In-6Zn의 경우는 Zn-hcp 상의 조대화로 인해 경도값이 증가하는 것으로 생각되며, Sn-9Bi-5In-6Zn의 경우는 Zn-hcp상의 조대화 뿐만 아니라 Bi의 균일하고 미세한 분포가 경도의 증가를 가져온 것이다.

녹음거동에서 가장 좋은 특성을 보인 Sn-9Bi-2In-6Zn, Sn-5Bi-5In-6Zn 두 종류의 합금과 기존의 Sn-40Pb합금에 대한 기계적 특성을 상온, 80℃, 130℃에서 인장 시험을 하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 새로운 두 합금의 경우 최대 인장강도 (UTS)와 항복강도(yield strength) 모두 기존의 Sn-Pb합금에 비해 매우 높은 값을 보였으며, 측정온도가 증가함에 따라 기계적 특성이 Sn-Pb 합금에 비해 비교적 완만한 감소 경향을 보였다. 두 합금에서 Bi가 많이 첨가되었을 경우최대인장강도의 차이는 별로 없으나 항복강도에서 많은 차이를 보였으며 이는 기지상에 고용된 경우보다 석출한 상태가 좀더 높은 항복강도의 값을 보인 것을 알 수 있다.

130℃에서 200시간 열처리 후 미세하고 균일한 Bi의 분포를 보인 Sn-9Bi-2In-6Zn 합금의 인장 실험한 결과 주조상태에 비해 최대인장강도는 8.6 ksi에서 11 ksi로, 항복강도는 7.5 ksi에서 8 ksi로 기계적 특성이 향상된 것을 확인하였다.

4. 결 론

이원계 열역학자료를 이용한 상평형 계산으로 아직 보고되지 않은 Sn-Bi-In-Zn사원계에 대한 상태도를 계산하였으며 이를 이용해 Sn-37Pb와 유사한 녹음 특성을 가지는 합금으로 Sn-9Bi-2In-6Zn 및 Sn-5Bi-5In-6Zn를 선정한 후 실제 합금을 준비하고 이들을 DSC로 분석하여 녹음 특성을 관찰하였다. DSC 분석결과 상평형 계산으로 얻은 상변태온도들이 실제 측정값과 비교적 잘 일치하였으며, XRD 측정에서도 계산에서 예측한 상들을 확인할 수 있었다. 주조상태와 열처리 후의 미세구조를 관찰하였고 조성에 따른 미세구조의 변화를 계산된 상태도를 통해 설명할 수 있었다. 또한 열처리에 따라 Bi가 균일하고 미세하게 재석출되는 것을 확인하였고 이에 따라 경도시험과 인장시험을 통해 기계적 특성이 향상됨을 관찰하였다. 본 연구에서 설계된 Sn-Bi-In-Zn계 솔더합금은 녹는점이 180℃ 부근이며 용융구간이 15~20℃ 정도로 Sn-Pb합금과 근접한 녹음특성을 보이고 또한 기계적 특성도 Sn-Pb합금에 비해 매우 향상된 특성을 가졌다. 또한 이와 같은 상평형 계산과 연구를 통해 녹는점이 180℃이하인 저온 솔더나 녹는점이 200℃ 이상인 고온용 솔더합금의 설계를 보다 효과적으로

Table 1. Comparison of mechanical properties of solder alloys.

Alloys	RT		80℃		120℃	
	UTS(ksi)	YS(ksi)	UTS(ksi)	YS(ksi)	UTS(ksi)	YS(ksi)
Sn-40Pb	3.63	2.61	1.45	1.2	0.65	0.5
Sn-5Bi-5In-6Zn	8.7	6.2	7.23	5.2	6	5
Sn-9Bi-2In-6Zn	8.6	7.5	7.4	5.8	6.3	4.3
Sn-9Zn[17]	9.5	7	-	-	-	-
Sn-5In-8Zn [17]	7.5	7	-	-	-	-
Sn-0.1Ag-5In-8Zn[17]	7.8	6.5	-	-	-	-

수행할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 '96년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비 (IRSC 96-E-4024)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S.W. Yoon, S.R. Soh, B.-J. Lee and H.M. Lee, Acta Metall., 45 (3) (1997) 951.
2. B.J. Lee and H.M. Lee, Acta Metall., accepted (1996).
3. Z. Mei and A.J. Sunwoo, Metall. Trans., 23A (1992) 857.
4. M. McCormack and S. Jin, JEM, 23 (1994) 635.
5. D. Tribula, J.W. Morris, Jr., J. Elec. Packaging, 112 (1992) 87.
6. M. McCormack, S. Jin, H.S. Chen and D.A. Machusak, JEM, 23 (1994) 687.
7. L.E. Felton, C.H. Reader and D.B. Knorr, JOM, 7 (1993) 28.
8. B. Sundman, B. Jansson and J.O. Andersson, CALPHAD, 9 (1985) 153.
9. O. Redlich and A.T. Kister, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 345.
10. B.-J. Lee, C.S. Oh and J.H. Shim, JEM, 25 (1996) 983.
11. M. Srivastava and R.C. Sharman, J. Phase Equil., 14 (1993) 747.
12. P. Y Chevalier, CALPHAD, 12 (1988) 383.
13. C. Girad, Ph. D. Thesis, Universite de Provence, Marseille, France (1985).
14. J.P. Hajra and A.K. Sinha, CALPHAD, 11 (1987) 247.
15. L.K. Quan, M. S. Thesis, University of California, Berkeley, US (1988).
16. W.L. Winterbottom, JOM, 45 (1993) 20.
17. M. McCormack and S. Jin, JEM 23 (1994) 715.