

研究論文

저Pb Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi계 솔더 합금의
특성에 관한 연구A study on the characteristics of low Pb
Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi solder alloys

홍순국* · 주철홍** · 강정윤*** · 김인배***

S. K. Hong*, C. H. Ju**, C. Y. Kang*** and I. B. Kim***

Key Words Sn-37%Pb, Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi, Alloying design, Melting range, Wettability, Meniscus, Microstructure, Hardness, Tensile Strength, Dross**Abstract**

Recently as environmental pollution caused by Pb has posed a serious threat to the global environment, the trend to regulate the usage of Pb in electronic industry is on the rise. Currently, the solder alloy with high Pb content, Sn-37%Pb, is utilized in the electronic assembly; therefore, the objective of this study is to develop an alternative solder alloy for the existing Sn-37%Pb solder alloy.

First thing, this work choosed Sn-5%Pb-1.5%Ag, Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi ($x=1\sim 5\%$) for candidate solder alloys, and examined their properties such as melting range, wettability, microhardness, tensile property, oxidation behavior and microstructure.

Wettability was on the same level of Sn-37%Pb. Dissolution of Pb ion in Sn-5%Pb solder was 0.46ppm. This solder alloy revealed cellular dendrite microstructure β -Sn matrix, Pb-rich phase, Ag/Sn, and Cu/Sn Intermetallic compounds. The range of solidification temperature was within 30°C. Also these alloy displayed higher tensile strength and lower elongation than Sn-37%Pb.

The resistance of oxidation in Sn-5%Pb-1.5%Ag solder alloy was superior to that of Sn-37%Pb solder alloy. But that of Sn-5%Pb-1.5%Ag-5%Bi solder alloy was equal to that of Sn-37%Pb solder alloy.

※ 1998년 4월 27일 접수

* 학생회원, 부산대학교 대학원 (현재 LG전자(주))

** 학생회원, 부산대학교 대학원 (현재 한국중공업(주))

*** 정회원, 부산대학교 공과대학

1. 서 론

최근 환경오염에 대한 사회의 관심이 커지고 있고, 특히 Hg, Cd, Cr, Pb 등과 같은 중금속에 의한 환경오염이 심각한 사회문제로 부상되고 있다. 현재 산업현장이나 가정 등에서의 전자제품의 사용은 필수적이고 이런 전자제품의 접합부에는 Pb 함량이 많은 Sn-37wt%Pb 공정합금 솔더가 가장 널리 사용되고 있다. 전자제품은 폐기되면 일반쓰레기로 처리되어 매립되어지는데 이때 접합부에 사용된 Sn-Pb 솔더합금중의 Pb 성분과 산성비가 반응하여 Pb가 이온상태로 용출되어 환경을 오염시키는 것으로 보고¹⁻³⁾되고 있다.

특히 전자기기의 제조에 있어서 Sn-Pb 솔더합금에 의한 접합기술은 이미 완성되어 있고, 장기간 동안 안정적으로 사용되어져 왔으므로 한순간에 완전히 성분과 조성이 다른 재료를 사용한 접합기술을 개발한다는 것은 매우 어려운 일이다.

현재 전자기기의 기판에 사용되고 있는 Sn-37% Pb(이하 중량비) 공정조성의 솔더합금을 대체할 새로운 솔더합금의 개발방향은 Pb를 완전히 배제한 Pb-free 솔더와 기존의 솔더합금에서 Pb함량을 환경상의 문제가 되지 않을 정도로 저감시킨 저 Pb 솔더의 2가지로 크게 나누어 볼 수 있다. 미국, 일본 등 선진국에서 새로운 솔더합금 개발에 대해 연구⁴⁻¹³⁾하고 있으나, 아직까지 기존의 Sn-Pb 솔더에 필적할 만한 성질을 가진 새로운 솔더합금은 개발되지 못하고 있으며 신뢰성 또한 정립되어 있지 않은 실정이다. 이러한 이유 때문에 미국에서는 기존의 Sn-Pb 솔더합금을 대체할 수 있는 새로운 합금이 개발되기까지의 잠정적인 대책 방안으로서 환경오염 부담금을 부과하고, 약 2000년경부터는 Pb의 사용량을 규제할 것으로 계획^{4,5)}하고 있다. 따라서 이런 국가들에 많은 전자제품을 수출하고 있는 국내의 현실에 비추어 볼 때 Pb를 완전히 배제하거나 환경오염상의 문제가 발생하지 않을 정도로 저감시킨 새로운 솔더합금의 개발은 매우 시급한 문제라고 할 수 있다.

새로 개발된 합금이 실제 산업현장에 적용되기 위해서는 여러가지 문제점을 해결하여야만 가능할 것으로 생각된다. 많은 문제점 중에서 공정상의 측면에서는 용점과 젖음성이 상당한 비중을 차지

하고 있다. 현재 연구되고 있는 Pb-free 솔더합금들의 젖음성은 기존의 Sn-Pb 솔더와 비교하여 볼 때 다소 떨어지는 것으로 알려지고 있다.^{5,6)} 그러나 기존의 솔더합금을 대체하기 위해서는 솔더합금 자체의 특성, 접합부의 신뢰성, 플럭스, 부품설계, 솔더링공정, 가격 등의 수많은 인자에 대해서 연구할 필요가 있다.

따라서 본연구에서는 기존의 Sn-Pb 솔더합금에서 Pb함량을 5%로 낮추고 1.5%Ag를 첨가한 3원계합금에 제4원소로서 Bi를 1~5%첨가한 합금의 용점, 젖음성, 인장강도, 산화성, 미세조직에 미치는 영향을 검토하여, 저농도 Pb 솔더합금 개발을 위한 기초자료를 제공하는 것을 본 연구의 목적으로 하고 있다.

2. 실험방법

합금의 용해는 알콘을 주입하면서 전기로로 용해한 후, 미리 70℃로 예열시킨 등금형에 주조하여, 직경 15mm, 길이 110mm의 봉상으로 제조하였다.

용점 측정은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry ; DSC)를 사용하였다. 용점은 20mg의 시료를 대기 중에서 300℃까지 승온시킨 후, 10℃/min의 냉각속도로 상온까지 냉각하여, 냉각 시의 열분석 곡선으로부터 구하였다. 각 합금에 대해서 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

젖음성은 구형의 meniscus장치를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 시편의 무게 200mg, 침적시간 5초, 침적깊이 0.3mm, 온도 255℃, 플럭스는 RH-15SH-RMA를 사용 하였다. 젖음시간 및 최대젖음력의 값은 각 합금당 5개의 시편을 주조하고, 각 시편당 3회씩 측정하였고, 총 15회 측정된 값들의 평균값으로 평가하였다. Fig 1은 이 장치를 이용하여 측정하였을 때 나타나는 대표적인 젖음성 곡선을 나타낸다. 침적 초기에는 용융 솔더와 부품간에 척력이 작용하다가 시간이 지남에 따라 인력이 작용하는데, 이와같이 용융 솔더와 부품사이에 작용하는 힘이 척력에서 인력으로 바뀔 때, 즉 젖음력이 0이 되는 젖음시간과, 용융 솔더와 부품간의 인력이 최대가 되는 최대젖음력을 측정하여 젖음성을 평가하고 있고, 젖음성은 최대젖음력이 클수록 젖음시간이 짧을수록 양호하다고 알려져 있다.⁶⁾

각 합금의 미세조직을 관찰하기 위하여 봉상형태

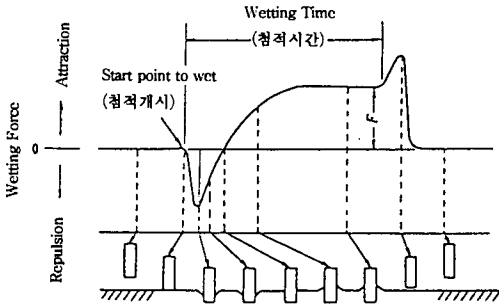


Fig. 1 Shape and dimension of tensile specimen

로 제조된 솔더를 길이 방향에 수직한 방향으로 절단한 후 연마하여, 에칠알콜(96ml)+HNO₃(4ml)+HCl(1ml)의 용액에 부식시킨 후, 광학현미경(O. M)과 주사식 전자현미경(SEM)으로 관찰하고, EDX, XRD를 이용하여 정출상을 분석하였다.

경도시험은 마이크로 비커스 경도계를 사용하였고, 하중 50g, 하중부과 시간 15sec의 조건으로 측정하였다.

인장 시험편은 Fig 2와 같은 형태로 주조하여 제조하고, 100℃에서 72hr 동안 열처리하여 인장시험편으로 사용하였다.

산화성 시험은 다음과 같은 순서로 행하였다. 우선 스테레스 용기에 500g의 시료를 담고, 이것을 핫플레이트에 올려 놓고 용해하여, 용탕의 온도를 250℃로 유지시킨다. 그후 세라믹 교반봉을 용탕에 침적시키고 100rpm의 속도로 교반시킨다. 산화량의 측정은 30분 단위로 180분까지 생성된 산화물 무게를 측정하였다. 단 산화성 시험시 생성된 고체는 산화물과 금속성분이 혼합되어 있으므로, 가로, 세로가 각각 710μm인 체로 걸러서 금속과 슬러지와 분리시킨 후, 순산화물만의 무게를 측정하였다

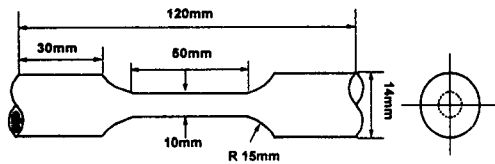


Fig. 2 Typical wetting curve agained from meniscus method

3. 실험결과 및 고찰

3.1 합금설계방안

전자기기 제품의 조립시 가장 많이 사용되는 솔더합금은 공정조성인 Sn-37%Pb합금이다. 이 합금을 대체할 수 있는 새로운 합금이 개발되더라도 현장에서 사용하기 위해서는 해결하여야 할 문제들이 매우 많다. 솔더 합금을 개발할 때 가장 우선적으로 생각하여야 할 특성은 용점과 솔더링 특성이고, 고려하여야 할 사항은 환경문제이다. 한편, 솔더합금의 주원소로는 공급상의 문제, 환경상의 문제, 용점 및 기계적 특성 때문에, Sn이 가장 최적의 원소로서 사용되고 있고, 대체할 다른 원소가 없다. 이러한 관점에서 보면, Sn과 합금화되었을 경우, 용점을 낮추면서 독성이 없는 원소를 첨가하는 것이 바람직하다.

용점면에서 생각한다면, Sn-37%Pb합금의 용점이 183℃이고, 현재 모든 솔더링 공정은 이 온도에 맞추어져 있고, 개발될 합금의 용점이 현저히 높거나 낮을 경우 기존의 솔더링 공정을 변경하여야 하므로, 경제적인 문제를 비롯하여 많은 문제가 발생할 우려가 있기 때문에, 개발될 새로운 합금의 용점은 180~200℃ 사이에 있는 것이 가장 좋을 것으로 예상된다.

그래서 Sn을 주성분으로 한 경우, 어떤 원소를 첨가하면, 용점을 낮출 수 있는지를 상대도를 조사하여 보았다. Table 1은 Sn 2원계 합금에서 공정을 이루어 용점을 낮출 수 있는 원소를 대상으로 용점, 고용도 및 가격 등을 조사하여 정리한 것이다. Sn과 공정을 이루고, 공정점이 200℃ 근방인 원소로는 Pb, In, Na, Li, Ca, Tl, Cd, Ga, Bi, Zn, Mg, Ag, 및 Cu 등이 있다. 이들 원소중에 공정점이 200℃ 이하인 원소로는 Pb를 제외하고, In, Bi, Cd, Ga, Zn, Mg, Tl 등이 있다. 여기서 Ca, Tl, Cd은 인체에의 유해성과 이용성 측면에서 첨가원소로서 부적당하고, Ga은 가격이 너무 높고, 구입하기가 매우 어렵다는 점에서 문제가 있다. 결국, 목표로 설정한 용점을 200℃ 이하로 낮출 수 있고, 독성이 없고, 가격면에서 유리한 합금 원소로는 Bi, Zn, Mg이 만족한다는 것을 알 수 있다.

그러나, Bi, In은 용점을 목표인 200℃ 이하로

Table 1. Effect of element added on characteristic of Sn solder alloy

Element	Eutectic Composition (mass%)	Melting Temp. (°C)	Cost (to Pb)	Remark
Pb	63Sn-37Pb	183	1	유독성
In	48Sn-52In	117	281	cost ↑
Bi	43Sn-57Bi	138	10.5	강도 ↑, 열피로특성 ↑
Cd	67Sn-33Cd	176		유독성
Ga	8Sn-92Ga	20	916	cost ↑, 용점 ↓
Zn	91Sn-9Zn	199	2	dross성 ↑
Mg	98Sn-2Mg	200	2~3	산화성 ↑, 활성 ↑
Tl	56.5Sn-43.5Tl	170		유독성
Ce	97.5Sn-2.5Ce	220	high	활성 ↑
Ag	96.5Sn-3.5Ag	221	175	강도 ↑, 열전도도 ↑, 가격 ↑
Li	99.8Sn-0.2Li	228	high	활성
Na	99Sn-1Na	220		활성
Cu	98.3Sn-1.7Cu	227	1-2	강도 ↑, 열전도도 ↑

낮추기 위해서 다량 첨가되어야 가능하므로 2원계 합금만으로는 사용할 수 없고, 용점을 저하시키기 위한 제 3, 4의 첨가원소로서 첨가하는 것이 바람직하다고 생각된다. 또한 In은 용점을 저하시키는 효과는 크지만, 가격이 높은 것이 단점이다.

한편 Pb는 용점면에서 유리한 첨가 원소이고, Pb가 전혀 함유되지 않은 전자제품 조립용 솔더합금은 사용한 적이 없기 때문에, 현장에서 바로 적용하기가 힘들 것으로 예상된다. 이러한 면에서 환경문제만 해결된다면 Pb를 사용하는 것이 바람직하다.

선진국에서는 Sn-37%Pb 솔더의 용출시험에서 Pb가 3ppm 이상 검출되면, 폐쇄된 콘크리트제 처분장에 폐기해야 하는 것으로 의무화하고 있다¹⁾. 저 Pb함유 Sn솔더인 경우, 산성비에 용출되는 양도 아주 적어 환경문제를 유발하지 않을 것으로 예상된다. 그래서 Sn-5%Pb합금과 Sn-37%Pb합금을 pH4인 산성용액에 침적시켜 6시간 동안 교반시킨 후, IA기기를 사용하여 Pb 이온의 용출량을 측정하여 보았다. Table 2는 그 측정결과를 나타낸 것이다. Sn-5%Pb합금의 Pb이온 용출량은 Sn-37%Pb합금의 1/10 수준이고, 국제 규제치인 3.0ppm보다 훨씬 적은 양으로 환경오염에 큰 영향을 끼치지 않을 것으로 예상된다. 이것으로부터 Pb가 5%이하로 첨가하면 환경에 문제가 없는 것을 알 수 있다.

Table 2. Weight percentage of Pb dissolved in acid solution (pH4).

Alloy (mass%)	Sn-5Pb	Sn-37Pb
Dissolved Pb (ppm)	0.46	8.0

결국 용점면에서는 Bi, In, Zn, Mg과 5%이하의 Pb가 적당한 원소임을 알 수 있다. 여기서 Zn 및 Mg은 강도 및 열피로성을 개선시키는 효과는 있지만, 젖음성, 부식(전기음성도), 드로스(dross)의 문제와 시효변화가 크고, 분위기 중에서 솔더링을 행하여야 접합이 가능하다는 큰 단점이 있으므로 첨가원소로는 부적당한 원소로 판단된다.

한편 Ag^{8,14)} 및 Cu^{8,14)}는 용점강하 효과는 낮지만, 크립특성, 산화특성, 열전도도, 강도 등이 향상되리라 예상되며, 열팽창계수도 Sn과 비슷하여 열피로특성도 향상시킬 수 있을 것으로 예상되기 때문에 제 3의 첨가 원소로는 적당한 원소라고 판단된다.

이상의 검토 결과로부터 Sn-5%Pb-Bi-Ag 합금계가 가장 적당할 것으로 판단되었다. 또한 Ag 및 Bi의 첨가량은 다음과 같은 생각하에 결정하였다.

Ag는 함유량이 증가하면 Ag₃Sn(ε상)의 양이 증가하여 기계적 성질을 저하시키고, 함유량이 약 3%정도 이상 첨가되면 유동성이 저하하는 것으로 보고⁹⁾되고 있다. 이러한 면과 경제성면에서 Ag는

1.5%로 고정하였다.

Bi는 함유량이 증가할수록 젖음성이 저하하고, 침상의 Ag₃Sn 금속간화합물의 정출을 촉진시키고, 제 2상의 수가 증가하게 되어 기계적 성질을 악화시키는 것으로 보고^{15~17)}되고 있다. 이 이유로 Bi의 첨가량은 5%이하로 하였다.

최종적인 합금계는 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi로 결정하고, Bi의 첨가량은 1, 3, 5%로 변화시켜, 솔더의 특성 및 기계적 성질을 평가하여 결정하고자 하였다.

3.2 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi 합금의 융점

Fig 3은 시차주사열량법(DSC)을 이용하여 Sn-5%Pb-1.5%Ag 및 여기에 Bi를 1, 3, 5% 첨가한 합금의 융점 및 응고온도범위를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이것으로부터, Sn-5%Pb-1.5%Ag 합금의 융점은 188℃이고, 응고온도범위는 약 5℃정도로써 매우 좁다는 것을 알 수 있다. Sn-5%Pb합금의 융점은 약 220℃이지만, 1.5%Ag를 첨가함에 따라서, 3원계 공정에 가까운 조성이 되어 융점이 아주 저하하는 것으로 생각된다. Sn-5%Pb-1.5%Ag에 Bi를 1, 3, 5% 첨가함에 따라서, 융점은 조금씩 증가하여 5%Bi를 첨가한 경우 약 195℃로 Sn-37%Pb보다 약 12℃정도 높지만 목표로 한 200℃ 범위 내에 존재함을 알 수 있다. 1%Bi를 첨가한 합금의 응고온도범위는 약 2.6℃ 정도이고, Sn-5%

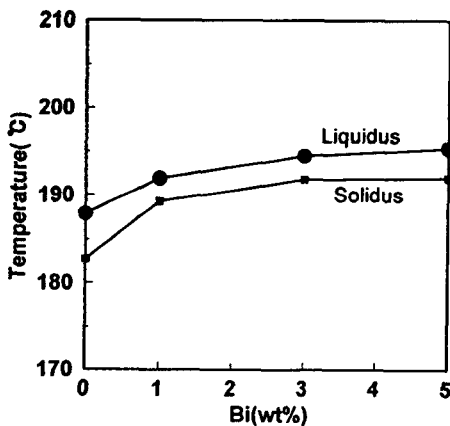


Fig. 3 Effect of the content of Bi on the melting point in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi alloys

Pb-1.5%Ag의 5℃보다 더욱 좁아지고 있고, 5%Bi를 첨가한 합금은 약 3.2℃ 정도로 1%Bi를 첨가한 합금의 범위와 거의 변화하고 있지 않음을 알 수 있다. 이것은 Bi를 첨가는 액상선보다 고상선의 온도가 증가하는 폭이 크고, 첨가량에 따른 증가 폭은 아주 작기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 선정된 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi 합금계는 목표로 삼은 용점 범위 180~200℃ 내에 존재하고, 응고온도범위도 5℃내외로 매우 좁음을 알 수 있었다. 따라서 이 합금계는 기존의 솔더링 공정 및 장치를 사용하는 데에 큰 무리가 없을 것으로 판단된다.

3.3 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi 합금의 솔더링성

Fig 4의 (a) 및 (b)는 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금과 여기에 Bi를 1, 3, 5% 첨가한 합금에 대하여 구형의 meniscus장치를 사용하여 젖음시간과 최대젖음력을 측정한 결과를 나타낸 것이고, Sn-37%Pb의 결과와 함께 나타낸 것이다. 이것으로부터, Sn-5%Pb-1.5%Ag의 젖음시간은 0.22~0.31초이고, Bi를 1, 3, 5%첨가함에 따라서 젖음시간은 0.17~0.28초 범위에서 0.15~0.23초로 다소 낮아짐을 알 수 있다. Sn-37%Pb의 젖음시간인 0.21~0.31초와 비교하면, Bi를 첨가한 것이 젖음시간은 다소 감소함을 알 수 있다. 한편 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금의 최대젖음력은 0.45~0.54mN이고, Bi를 1~5%첨가한 합금의 최대젖음력은 0.42~0.55mN으로 거의 같은 범위의 젖음력을 나타내고 있다. Sn-37%Pb의 최대젖음력은 0.46~0.54mN으로 이 합금계의 것과 거의 같은 범위지만 편차가 다소 작음을 알 수 있다. 이것으로부터 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금 및 여기에 Bi를 1, 3, 5%첨가한 합금은 Sn-37%Pb과 비교하여 젖음시간은 조금 짧고, 최대젖음력은 거의 같은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이것은 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금 및 Sn-5%Pb-1.5%Ag-(1-5%)Bi 합금의 솔더링성은 Sn-37%Pb합금과 거의 동등한 수준임을 의미하다.

따라서 융점 및 솔더링성측면에서는 본연구에서 합금설계한 Sn-5%Pb-1.5%Ag-(1~5%)Bi 합금계는 Sn-37%Pb합금의 대체합금으로 가능성이 아주 큰 것으로 판단된다.

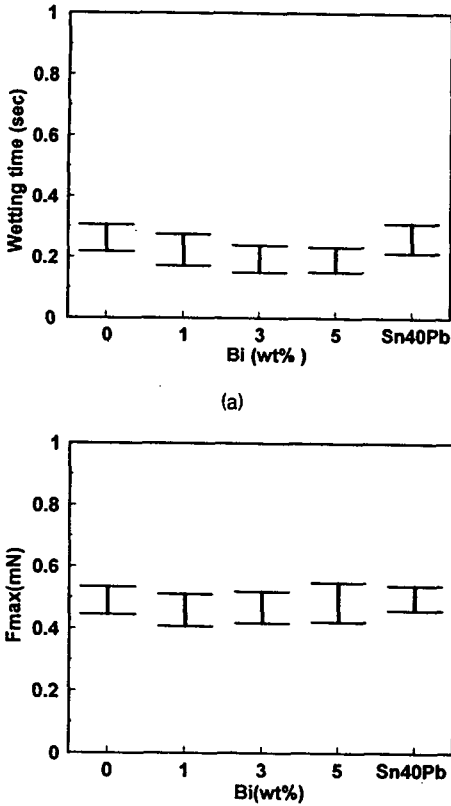


Fig. 4 Effect of the content of Bi on the wettability in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi alloys (a) Wetting times (b) Wetting force

3.4 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi 합금의 미세조직

Fig 5는 Sn-5%Pb-1.5%Ag의 광학현미경 조직과 SEM조직 및 EDX분석 결과를 나타낸 것이다. 광학현미경상의 주조직은 셀 수지상정 형태를 보이며, 2차 수지상정 가지의 성장은 미약함을 볼 수 있다. 또한 수지상정 경계부에 광학현미경상으로는 구분이 명확하지 않은 미세한 제2상 또는 3상이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. SEM사진에서 A로 표시된 기지는 Sn만의 피크가 나타나고, B로 표시된 상은 Pb의 피크가 아주 높지만, Sn의 피크가 아주 약하게 나타나고, C로 표시된 상은 Ag와 Sn의 피크가 나타나고 있다. 이 결과로부터 수지상정의 경계부에 존재하는 상은 두 종류

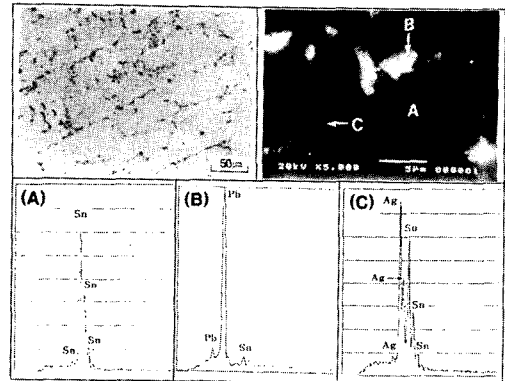


Fig. 5 Optical microstructures and SEM structure of Sn-5%Pb-1.5%Ag alloy and results of EDX analysis for each phases

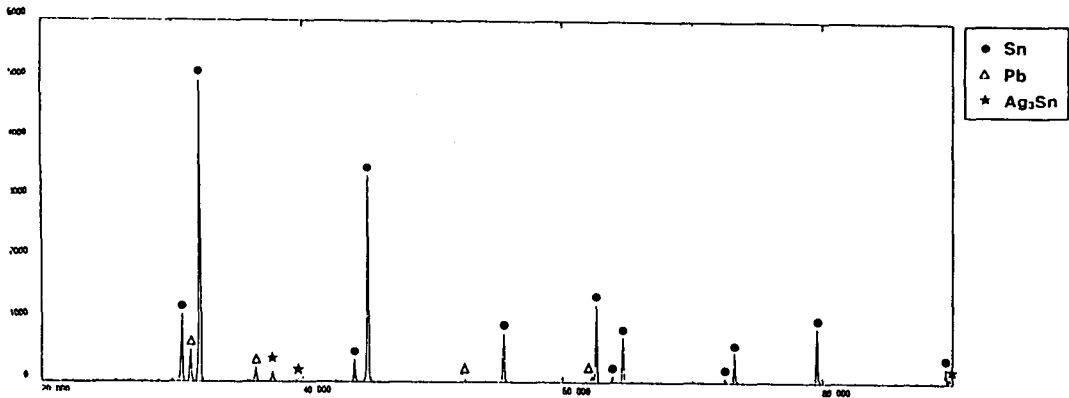


Fig. 6 Result of XRD analysis in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi alloys

로서, 하나는 Pb-rich α 상이고, 또 하나는 Ag/Sn의 금속간화합물일 것으로 예상된다.

Fig 6은 XRD분석 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 기지는 β Sn 단상으로 되어 있고, SEM조직상의 B로 표시된 상은 Pb-rich α 상, C로 표시된 타원형의 제3상은 금속간화합물인 Ag₃Sn (ϵ 상)임이 알 수 있다.

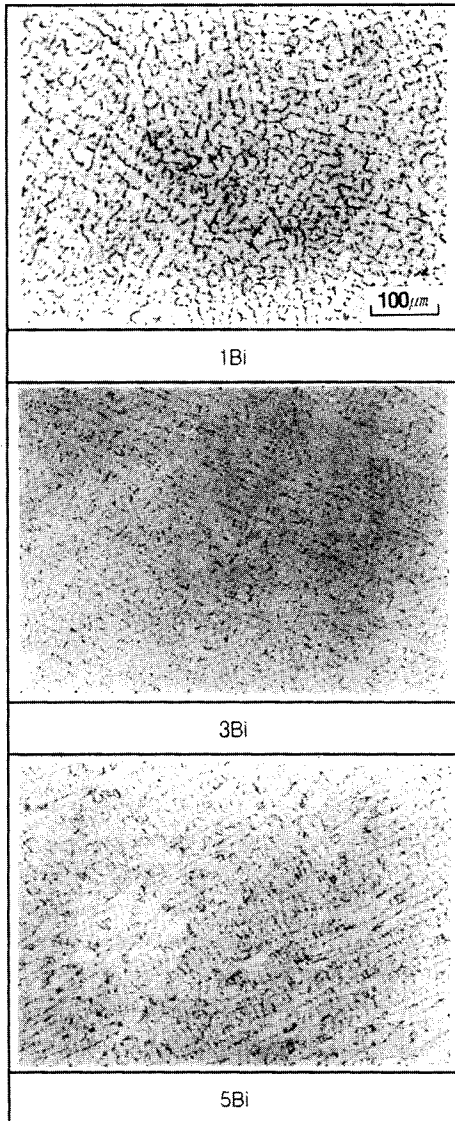


Fig. 7 Optical microstructures of Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi alloys

Fig 7은 Sn-5%Pb-1.5%Ag에 Bi를 1, 3, 5%로 첨가한 합금의 광학현미경 조직을 나타낸 것이다. 주조직은 Sn-5%Pb-1.5%Ag와 비슷한 셀 수지상정이고, Bi의 첨가에 따른 상들의 크기, 양 및 분포의 변화를 명확히 구별할 수 없는 것이 특징이다. Fig 8은 수지상정 경계에 존재하는 상들을 자세히 관찰하기 위하여, Sn-5%Pb-1.5%Ag-5%Bi 합금을 대상으로 SEM조직과 각 상들을 EDX로 성분분석한 결과를 나타낸 것이다. SEM조직에서 A로 표시된 기지는 Sn만이 존재하며, B로 표시된 피상은 Pb와 Bi로 이루어져 있으며, C로 표시된 긴 침상형태의 상은 Ag와 Sn으로 이루어져 있음을 알 수 있다. EDS성분분석 결과 나타난 각 상들을 동정하기 위하여 XRD분석을 행하였다. Fig 9에 그 결과를 나타낸다. 이것으로부터 A로 표시된 기지는 β Sn, B로 표시된 피상의 상은 금속간화합물인 Pb₇Bi₃, C로 표시된 상은 Ag₃Sn 금속간화합물로 동정되었다. 또한 Bi가 3%정도로 첨가된 경우에는 Pb₇Bi₃상이 나타나지 않고, 대신에 Pb로 정출되고, 5%이상 첨가되어야 Pb₇Bi₃로 정출되는 것이 특징이다. 따라서 Bi의 양이 증가함에 따라서 금속간화합물이 생성이 촉진되어, 양이 증가하게 되므로서 기계적 성질이 저하할 것으로 예상된다.

3.5 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi 합금의 기계적성질

Fig 10 및 Fig 11은 Sn-5%Pb-1.5%Ag 및 여기

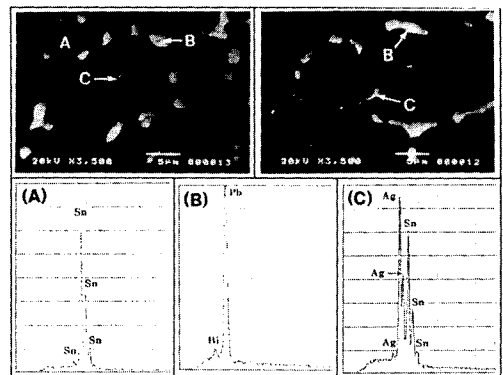


Fig. 8 SEM structure of Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi alloys and results of EDX analysis for each phases

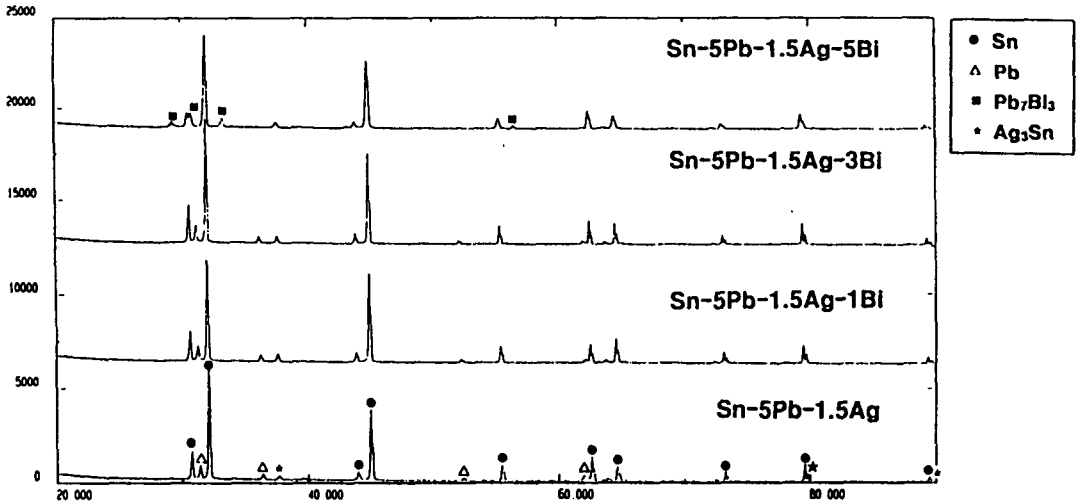


Fig. 9 Result of XRD analysis in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi alloys

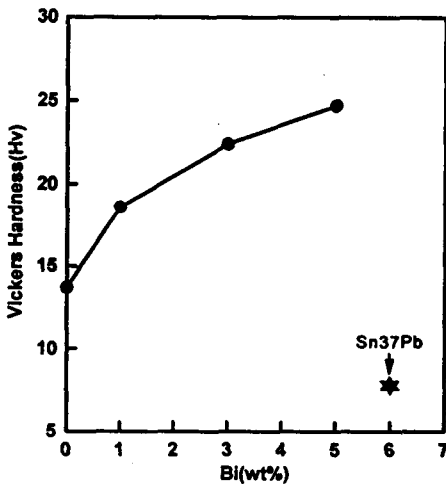


Fig. 10 Effect of the content of Bi on the microhardness

에 Bi를 1, 3, 5%첨가한 합금의 경도값 및 인장성질을 나타내고, 동시에 Sn-37%Pb의 것과 비교한 것이다. Sn-5%Pb-1.5Ag% 합금의 경도값은 14Hv이고, Sn-37%Pb의 경도값의 약 2배 가까운 값을 갖는다. 한편 Bi의 양이 증가함에 따라 경도값이 약간 증가하는 경향이 있다. 이런 경도상승은 Ag가 첨가되면 Sn과 반응하여 금속간화합물이 생성되기 때문이며, Bi 함유량의 증가에 따른 경도 상승효과는 Bi의 고용강화에 의한 것으로 생각된다. 또한 Bi 량이 증가하여도 제 2상이 크게 변화

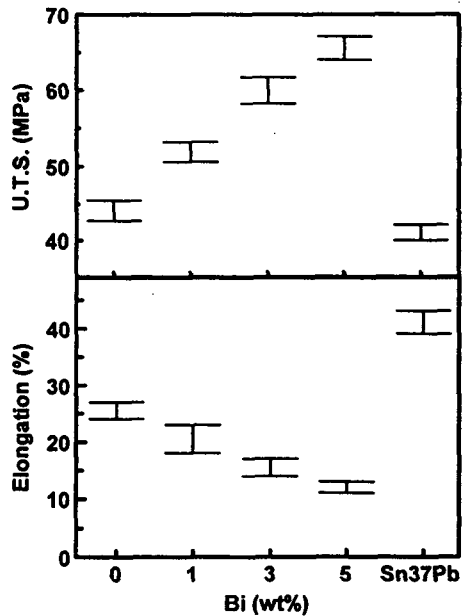


Fig. 11 Effect of the content of Bi on the hardness in Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys

하지 않고 경도 상승도 미약한 것으로 보아 Bi가 함유되면 기지의 경도를 강화시켜 경도를 증가시키는 것으로 사료된다.

Sn-5%Pb-1.5%Ag의 인장강도는 42.6~45.5MPa이고, Sn-37%Pb의 것과 비교하여 보면 2-

3MPa정도 높다. 반면에 연신율은 약 1/2정도로 감소하는 것이 특징이다. 또한 Bi를 첨가함에 따라 최대인장강도는 급격히 증가하지만, 연신율은 감소하는 경향이 있다.

Sn-5%Pb-1.5%Ag 합금이 Sn-37%Pb합금보다 경도 및 인장강도가 높고, 연신율이 낮은 것은 Ag의 첨가로 미세한 Ag₃Sn과 같은 경한 금속간화합물이 정출하기 때문인 것으로 생각되며, Ag외에Bi도 금속간 화합물을 생성하기 때문으로 사료된다. 또한 경도 및 인장강도가 증가하고, 연신율이 감소하는 것은 Ag의 첨가로 미세한 Ag₃Sn의 정출량이 증가하고, Bi의 양이 많으면 경한 Pb₇Bi₃상이 정출되기 때문인 것으로 생각된다. Ag₃Sn은 수 μ m - 수십 μ m의 크기로 Network을 형성하며 Ag량이 증가하면 Network의 크기는 작아지며 Subgrain을 형성하여 강도와 경도를 향상시킨 것으로 생각된다. 그러나 경도상승과 동시에 상대적으로 연신율이 급격히 저하됨으로써 Soldering 접합부의 기계적 성질 및 신뢰성에 나쁜 영향을 미칠 것으로 사료된다.

3.6 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi 합금의 드로스성(Dross)

침적 솔더링공정에서 장시간 조업하는 경우 솔더 용탕의 표면이 산화되어 산화물의 분말(Dross)이 형성되기때문에 솔더링 작업을 할 수 없게 되는 문제가 발생할 경우가 많다. 따라서 드로스성(산화성)은 솔더의 중요한 특성중에 하나이다.

Fig 12는 Sn-5%Pb-1.5%Ag, Sn-5%Pb-1.5%Ag-5%Bi 및 Sn-37%Pb 합금의 드로스성을 평가한 것으로, 유지시간에 따른 생성된 산화물의 양 변화를 나타낸 것이다. 생성된 산화물의 양은 유지시간이 증가함에 따라 증가하고 있고, 산화속도는 Sn-37%Pb합금과 Sn-5%Pb-1.5%Ag-5%Bi합금이 거의 같고, Sn-5%Pb-1.5%Ag합금이 가장 느리다.

초기 산화과정 중에 생성된 산화물은 노란색과 검은색 분말의 2 종류이었다. 생성된 노란색 및 검은색 각각의 산화물 분말을 XRD로 분석한 결과, 노란색의 분말은 PbO이고, 검은색의 분말은 SnO로 동정되었다. 산화 초기에는 노란색의 PbO와 검은색의 SnO분말이 혼재하고 있었으나, 그 량은 SnO가 훨씬 많았다. 1시간 이상부터는 거의 SnO 산화물만이 존재하였다. 이것은 Sn이 Pb보다 산소와의 친화력이 강하기 때문인 것으로 생각된다.

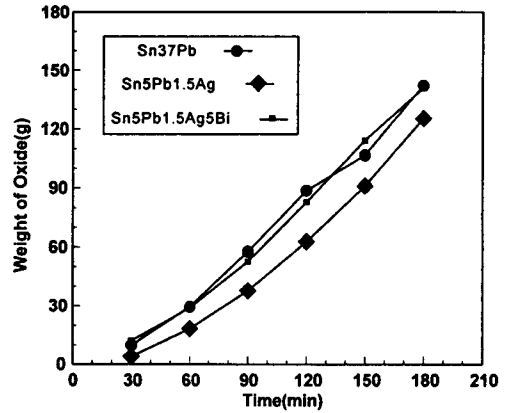


Fig. 12 Effect of the content of Bi on the tensile properties in Sn-2%Ag-x%Bi solder alloys

한편 Sn-37%Pb의 경우 생성된 산화물의 80%정도가 Sn의 산화물인 것으로 보고되고 있다. 8) Sn-5%Pb-1.5%Ag 합금이 Sn-37%Pb합금보다 산화속도가 낮은 것은 Ag가 첨가되어 산화저항성을 증가시키기 때문인 것으로 생각되며, Bi는 오히려 산화저항성을 감소시키는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pb의 환경오염 문제를 발생시키지 않는 저농도 Pb 솔더합금을 개발하는 것을 목적으로, 기존의 Sn-37%Pb 솔더합금에서 Pb함량을 5%로 낮추면서 1.5%의 Ag를 첨가한 3원계합금에 Bi를 1~5%로 첨가한 새로운 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi계 합금 조성을 설계하고, 이 합금의 용접, 젖음성, 상분석, 경도, 인장강도, 드로스성을 평가하여, Sn-37%Pb 솔더와 대체 가능성을 타진하여 보았다. 얻어진 결과는 다음과 같았다.

1) Sn-5%Pb 솔더 합금의 Pb이온 용출 실험결과, 0.46 ppm으로서 국제규체치인 3ppm 이하이고, Sn-37%Pb의 5%이하 수준으로 환경문제를 유발하지 않는 것으로 판단되었다.

2) Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi계 합금의 용점은 190~200°C 내에 존재하고, 용고온도범위도 5°C 내외로 매우 좁은 것이 특징이고, Bi의 양이 증가하면 액상선이 증가하는 경향이 있다. 따라서 이 합금계는 기존의 솔더링 작업 및 장치를 변경하지 않아도 가능한 것으로 확인되었다.

3) Sn-5%Pb-1.5% Ag-x%Bi계 합금의 젖음성을 젖음시간과 최대젖음력으로 평가한 결과, Bi양에 따라 차이가 거의 없었으며, Sn-37%Pb와 동등한 것으로 나타났다. 이것으로 부터 젖음성 측면에서도 Sn-37%Pb와 대체 가능한 것으로 판단된다.

4) Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi계 합금의 경도 값은 Sn-37%Pb의 약 2배 가까운 값을 가지고, Bi의 양이 증가함에 따라 경도값이 증가하는 경향이 있었다. Bi가 첨가되지 않은 Sn-5%Pb-1.5%Ag의 인장강도는 Sn-37%Pb보다 2~3MPa정도 높으나, 연신율은 약 1/2정도로 감소하였다. 또한 Bi를 첨가함에 따라 최대인장강도는 급격히 증가하지만, 연신율은 감소하는 경향이 있었다.

5) 이 합금계의 광학현미경 조직은 셀 수지상조직이고, Bi 첨가의 영향은 거의 없었다. Bi가 3% 이하로 첨가된 합금에서는 수지상정 경계에 Ag_3Sn 과 Pb가 정출되어 있고, 5%첨가된 합금에서는 Pb_7Bi_3 와 Ag_3Sn 상이 정출되었다. Bi의 양이 증가함에 따라 금속간화합물의 양이 증가하였고, 그 결과 연신율이 저하하고, 인장강도 및 경도가 증가한 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- Ruman, R. D. : Review of Toxicology of Inorganic Lead, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. Vol 47. No. 11, (1986), p. 700-703
- Yoshihiro, Taicase : Dissolution Mechanism of Lead from Tin-Lead Solder Alloys under Acid Rain. MES 97, 7회. p. 49-52
- 坂村博康 : 폐기 電化제품에 함유되어진 유해금 속의 환경 영향 평가 生産研究, Vol 45. No. 7, (1993), p506
- 川口寅之輔, 澤村經夫 : ALMIT Technical Journal, Vol 22(1994), p. 26-35
- 川口寅之輔, 澤村經夫 : ALMIT Technical Journal, Vol. 23, (1994), p. 46-47.
- 竹本 正 : 溶接學會 マイクロ接合 研究委員會 ソルダリング 分科會資料, MJS-104-95, (1995)
- 川口寅之輔, 澤村經夫 : ALMIT Technical Journal, Vol. 22(1994), Vol 23, (1993)
- J. Glazer : Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly, International Materials Reviews 1995, Vol. 40 . No. 2, p. 79-81.
- W. J. TOMLINSON and I. COLLIER : Mater. Sci. Eng., Vol. 22, (1987), 1835
- J. PHILLIPS and K. STILLAHN : Electron. Packag. Prod., Vol. 32, No 2, (1992), 78
- J. M. FERRITER and S. P. REDMOND : Mater. Eng., Vol. 8, (1992)
- S. PATTANAIK and V. RAMAN : Proc. Conf. Materials developments in microelectronic packaging, Montreal, PQ, (1991, Aug) ASM International, p. 251
- E. P. Wood : J. of Electronic Materials, Vol 23 . No. 8(1994), p. 709
- H. H. MANKO : Solders and Soldering New York, McGraw-Hill (1964), p. 102
- 竹本正, 佐藤了平 : 高信頼度マイクロソルダリング 技術, Kogyo Chosakai .Pub., Tokyo, (1991), p. 89-105
- R. W. HERTZBERG : Deformation and fracture of engineering materials, 2nd, New York, Wile (1983), p. 503
- 左平 : Pb-Free Solder Sn-Ag Solder의各種特性, 日本溶接學會 第19會 マイクロ接合研究會, ソルダリング分科委員會, (1995). 7, p. 17-26