

Bi, In을 함유한 Sn-Cu-Ni계 솔더 합금 제조와 물성

박종원 · 최정철 · 최승철
아주대학교 재료공학과

The Properties and Processing of Bismuth and Indium Added Sn-Cu-Ni Solder Alloy System

Jong Won Park, Jung Chul Choi and Seung Chul Choi
Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

초 록: Sn-Cu-Ni계 솔더 합금에 소량의 Bi와 In을 첨가하여 새로운 무연솔더 합금 개발을 진행하였다. Sn-0.7%(Cu+Ni)에 2~5% Bi, 2~10% In을 첨가하여 각각의 열적, 전기적, 기계적 특성을 평가하였다. 솔더합금의 용점은 200~222°C, 응고온도범위는 20~37°C로 중·고온계 솔더로서 적용이 가능하다. 실험 조성별 솔더 합금중 실용적, 경제적인 면을 고려하여 Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5%Bi-2%In이 최적의 합금 조성으로 판단된다. 이 합금은 용점이 220°C정도이며 응고범위는 25°C, 강도 면에서는 타 합금에 비해 상당히 우수한 값을 나타내었으며 연신율은 비교적 낮은 값을 나타내었다. 다른 기계적, 전기적 특성은 타 솔더 합금과 유사하거나 우수한 편이었으며 젖음특성도 양호하였다.

Abstract: Bismuth and Indium added Sn-Cu-Ni solder alloy was investigated for a new lead free solder. The thermal, electrical and mechanical properties were characterized for the Sn-0.7%(Cu+Ni) solder alloy by adding 2~5% Bi and 2~10% In. The melting point of solder alloy was in range of 200 to 222°C and the mushy zone was in range of 20 to 37°C. This alloys could be adapted to middle and high temperature solder materials. A new solder alloy composition, Sn-0.7%(Cu+Ni) -3.5%Bi-2%In is very promising with high performance and effective cost. The melting point was 220°C, the mushy zone range was 25°C, and mechanical, electrical and wetting properties were competitive with those of other lead-free solder except the lower elongation value.

Keywords: Lead free solder, solder alloy, Sn-Cu-Ni alloy, Sn-Cu-Ni-Bi-In alloy

1. 서 론

전자기기에서 부품의 장착은 대부분 Sn-37%Pb 솔더에 의한 접합기술을 근간으로 하고 있다. 전자 기기에 사용된 솔더 합금은 대부분 회수되지 않고 폐기되고 방치되어져 산성비와 반응하여 토양이나 수질에 흡수된다. Pb가 인체에 소량 흡수되어도 체내로 배출되지 못하고 축적되어 만성적인 질병을 일으킬 수 있다.¹⁾ 그러므로 Pb사용에 대한 규제 움직임이 활발히 진행되어 Pb의 사용을 금지하는 계획이 추진되고 있다. 이런 이유로 전자 기기에서 Pb 성분을 대체할 수 있는 무연 솔더 합금(Lead free solder alloy)의 개발이 최근 활발히 진행되어 지고 있다.²⁾

Sn-37%Pb합금의 경우 용점이 183°C이며 크립(creep)특성을 제외하면 강도, 연신율, 전기적 성질, 내식성 및 젖음성, 접합부의 신뢰성 등 솔더 재료로서의 특성이 매우 우수하다. 무연 솔더는 이러한 Sn-37%Pb합금의 성질과 유사하거나 우수한 성질의 합금 개발을 목표로 하고 있으며, 그 대표적인 합금으로는 Sn-Ag계열의 Sn-3.5%Ag, Sn-3.5%Ag-0.7%Cu, Sn-3%Ag-(0.5~3)%Bi-(3~1)%In등이 있으며, Sn-Cu계열의 Sn-0.7%Cu, Sn-0.7%(Cu+Ni), Sn-Zn계열로는 Sn-8.8%Zn, Sn-8%Zn-3%Bi, 저온계로서는 Sn-58%Bi-(1%Ag), Sn-49.1%In을 예로 들 수 있다. Sn-Ag계열과 Sn-Cu계열의 솔더합금은 인성, 크립특성 등의 기계적 성질은 기존 Sn-37%Pb보다 우수하나, 비

교적 높은 용점으로 고온용 플로우 공정(flow process)에 적합하다. 특히 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu의 경우에는 용점이 217°C정도로서 Sn-3.5%Ag나 Sn-0.7%(Cu+Ni)합금에 비해 10°C정도 낮고 기계적, 전기적 성질이 우수하여 플로우 공정의 경우 대체 합금으로서 가장 주목받고 있다.^{3,5)} Sn-Cu-Ni합금의 경우 기계적, 전기적 성질은 Sn-Cu합금과 유사하지만 Ni첨가로 솔더링(soldering)시 유동성이 증가되며 표면 상태가 Sn-Cu에 비해 우수하다.⁶⁾ Bi와 In은 합금의 용점을 감소시키는 원소로서 많이 사용되어져 왔으며 Bi의 첨가는 합금의 강도를 증가시키는 장점이 있지만 연신율과 열피로 특성이 좋지 않으며 리프트 오프(lift-off)결함을 일으키는 것으로 알려져 있다.^{7,8)} In의 첨가는 내시효성과 연신율을 증가시키지만 드로스(dross)의 발생이 증가한다는 단점을 가지고 있다.⁹⁾

본 연구에서는 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu합금과 비슷한 용점을 가진 Sn-Cu계열에서 새로운 무연 솔더 합금 개발을 목적으로 하였다. Ni이 미량 첨가된 Sn-0.7%(Cu+Ni)합금을 기본으로 2~5%Bi와 2~10%In을 첨가하여 열적, 기계적, 전기적 물성과 젖음성을 평가하여 플로우 공정용 솔더로서의 적합성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 합금 조성은 Table 1과 같다. Sn-0.7%(Cu+Ni)합금을 기본 조성으로 Bi와 In을 첨가하여 Ar분위기의 전기로에서 용해한 후 급형으로 일정한 크기의 봉상 시편을 제조하였다.

Table 1. Chemical composition of Sn-0.7%(Cu+Ni) alloys with Bi and In

| Alloy | Element (wt%) | | | | |
|-------|---------------|-----|-----|-----|----|
| | Sn | Cu | Ni | Bi | In |
| 1 | Bal. | | | | 2 |
| 2 | Bal. | | | 2 | 5 |
| 3 | Bal. | | | | 10 |
| 4 | Bal. | | | | 2 |
| 5 | Bal. | 0.5 | 0.2 | 3.5 | 5 |
| 6 | Bal. | | | | 10 |
| 7 | Bal. | | | | 2 |
| 8 | Bal. | | | 5 | 5 |
| 9 | Bal. | | | | 10 |

용점 및 응고 온도범위의 측정은 시차주사열량계(DSC)를 사용하였으며 20 mg의 시료를 대기 중에서 300°C까지 5°C/min의 승온 속도로 열분석 곡선을 측정하였다. 시료당 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

시효실험은 시편을 10×10×10 mm³로 가공하여 대기중에서 150°C와 200°C로 유지하고 시간대별로 1시간에서 최고 120시간까지 열처리한후 강도 변화와 미세조직을 관찰하였다.

젖음성은 메니스코그래프(Meniscograph) 법으로 250°C에서의 영점시간(zero cross time)과 최대 젖음력을 측정하여 평가하였다. 측정조건은 10×20×0.2 mm정도의 동판(bare Cu plate, 4N)을 초음파 세척하여 사용하였으며 침적시간 5초, 침적 속도 5 mm/sec, 침적 깊이 4 mm, RMA type의 플럭스(flux)를 사용하였다. 각 합금당 3회씩 침적하여 평균값으로 나타내었다.

전기 저항은 4단자법(4 probe method)으로 측정하였으며 열팽창계수는 5 μC/min의 승온속도로 25~200°C까지 Dilatometer를 사용하여 측정하였으며 시편당 직경 5 mm, 길이 10 mm로 3개씩 가공하여 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

각 조직의 미세조직을 관찰하기 위해서 시편을 주조방향의 수직으로 절단한 후 정연마하여 ethyl alcohol(96%)+HNO₃(4%)+HCl(1%) 용액으로 부식시킨 후 광학현미경과 주사전자현미경(SEM, Hitachi S2400)을 이용하여 관찰하였다. 미세조직의 관찰 결과 나타난 상의 성분 분석을 위해 WDS(Wavelength dispersive spectroscopy, Microspec X600)를 이용하여 분석하였으며, XRD(MAC Science Co. MXP)를 이용하여 상분석을 행하였다.

각 합금의 경도값은 미소경도계(Micro Vickers)를 이용하여 측정하였다. 시험방법은 제조된 시편을 약 1 cm³ 정도로 절단하여 측정부위를 연마한 후 하중 10 gf, 하중 부과 시간 10초로 하여 5회 측정후 평균값을 구하였다.

솔더의 인장 시험은 시편(KS B 0801 4호시험편)을 가공하여 시험조건 인장속도(crosshead speed) 3 mm/min, 최대하중 1000 kg, 표점거리 50 mm로 하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Bi와 In이 조성별로 용점의 저하 효과는 상당히 크지만 솔더 합금에서의 응고범위는 작은 것일수록 우수한 특성을 나타낸다.¹⁰⁾ Bi와 In의 함량이 높아질

경우 넓은 응고 범위를 나타내므로 이것을 고려하여 Bi의 경우는 5%, In의 경우는 10%이내의 범위에서 합금을 설계하여 응고 온도범위가 30°C이하인 것을 실험대상으로 하였다.

3.1. 열적 및 전기적 특성

Bi와 In이 함유된 솔더조성의 용점과 응고 온도범위를 Fig. 1과 Table 2에 나타내었다. Bi의 함량이 3.5~5%에서는 실험대상인 In 첨가의 전 범위에서 용점이 220°C이하였으며 Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5~5%Bi-10%In을 제외하면 응고온도범위가 30°C미만으로 용점과 더불어 응고온도범위에서도 좋은 열적 특성이 관찰되었다. 용점은 Sn-0.7%(Cu+Ni)의 용점 227°C에 비해 5~25°C정도 저하되었다. 그러나, In의 경우 가

격적으로 고가인 것을 고려, 솔더 합금에서의 그 함량을 최소범위로 제한한다면 2%In이하가 적절하다고 판단된다. 2%In의 경우 용점은 Bi함량에 따라 222°C에서 217°C이며 응고온도범위는 20~28°C정도로 플로우 솔더링용으로 적용 가능한 온도특성을 나타내었다.

열팽창계수의 경우에는 솔더링시 모재 합금과 솔더 합금간의 박리의 문제를 일으킬 수 있기 때문에 기존의 Sn-37%Pb 솔더와 유사한 값을 가지는 것이 바람직하다. 조성별 열팽창계수 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Bi와 In의 함유량이 증가함에 따라 열팽창계수가 약간 증가하는 것이 관찰되었으나 큰 차이는 없었다. 기존 Sn-37%Pb 솔더나 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu와 유사한 값을 가지고 있어 적절한 열팽창계수 값으로 평가된다.

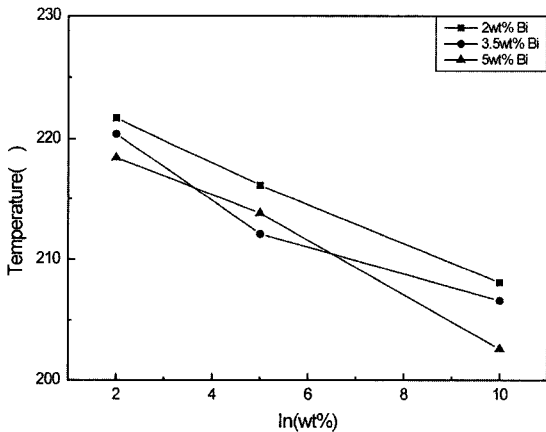


Fig. 1. Variation of the melting temperature in Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni).

Table 2. The thermal properties of various Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni)

| Bi (wt%) | In (wt%) | Solidus Temp. A (°C) | Liquidus Temp. B (°C) | Mushy Zone B-A (°C) |
|----------|----------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| | 2 | 204 | 224.7 | 20.7 |
| 2 | 5 | 196.2 | 219.2 | 23 |
| | 10 | 183.8 | 211.3 | 27.5 |
| 2 | 2 | 197.7 | 223.4 | 25.7 |
| 3.5 | 5 | 189 | 216.7 | 27.7 |
| | 10 | 175.9 | 211 | 35.1 |
| 2 | 2 | 194.3 | 220.6 | 26.3 |
| 5 | 5 | 187.5 | 217.2 | 29.7 |
| | 10 | 170.8 | 208.1 | 37.3 |

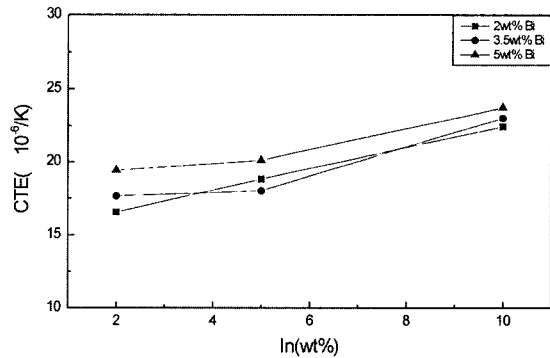


Fig. 2. Variation of the coefficient of thermal expansion in Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni).

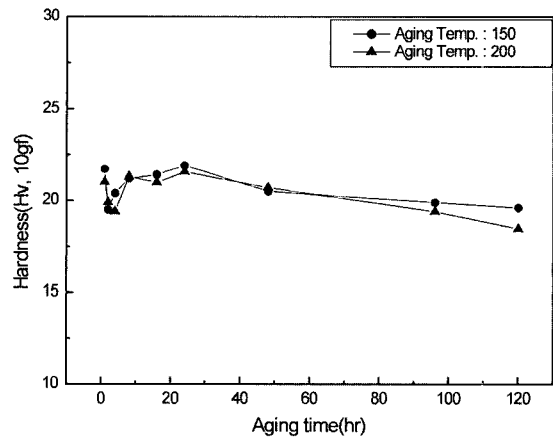


Fig. 3. Variation of the hardness of Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5%Bi-2%In as a function of aging time.

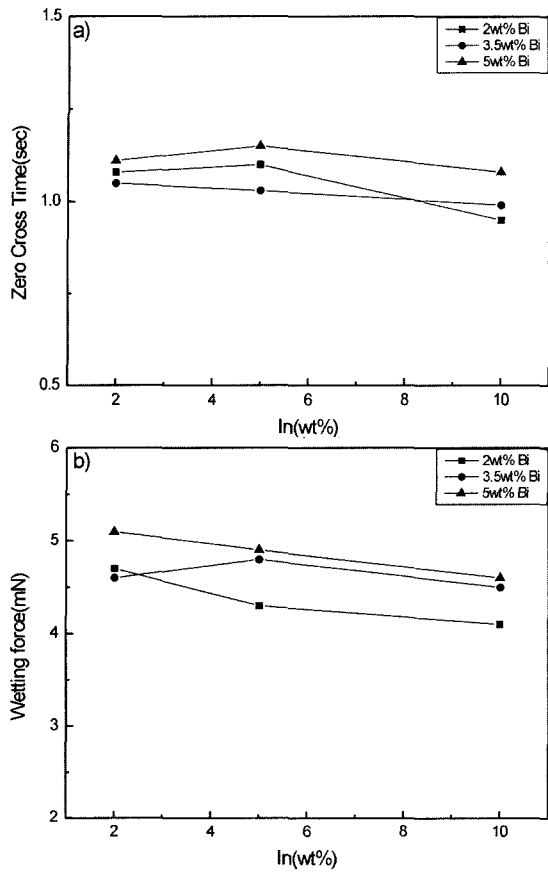


Fig. 4. Wetting properties of the various Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni). a) Zero cross time, b) Wetting force.

Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5%Bi-2%In의 시효 처리 후의 경도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 시효처리에 의한 합금의 경도 변화는 거의 없으며, 이것으로 200°C정도까지의 온도범위에는 내열성이 충분하다고 평가된다.

Fig. 4는 메니스코그래프(Meniscograph)법을 이용하여 측정시 나타나는 조성별 젖음성의 변화를 나타낸 그림이다. 이 장치를 이용한 젖음성 측정방법에서는 젖음시간이 짧고, 젖음력이 클수록 젖음성이 우수하다고 평가된다.¹¹⁾ Bi나 In의 첨가량에 따라서 젖음시간은 약 1.1~1.3 sec 범위내의 값을 가지고 있으며 젖음력에 있어서도 약 4~5.3 mN정도로 거의 비슷한

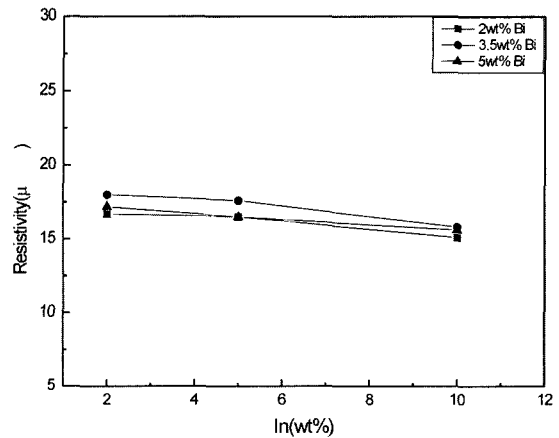


Fig. 5. Electrical resistivity of the various Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni).

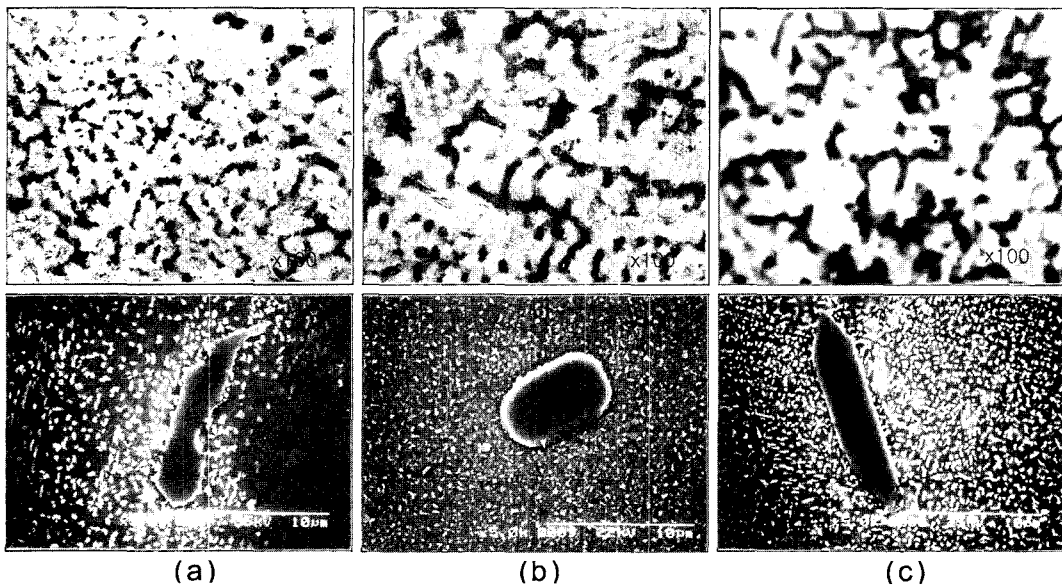


Fig. 6. Microstructures of Sn-0.7%(Cu+Ni)-2%In at various Bi content. a) 2%Bi, b) 3.5%Bi, c) 5%Bi.

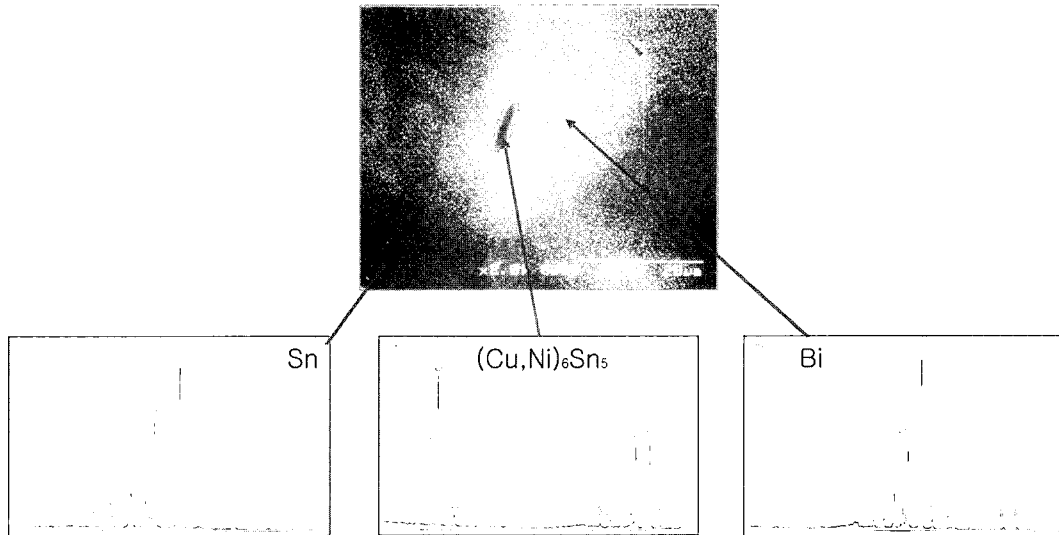


Fig. 7. SEM microstructure and WDS analysis of Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5%Bi-2%In.

값을 나타내고 있다. 이는 Sn-Cu-Ni의 젖음성과 거의 비슷한 값으로 Sn-Pb에 비해서는 젖음성이 떨어지는 것으로 평가된다. 또한 Bi 5%이하와 In 10%이하의 첨가는 젖음성에 큰 영향을 미치지 않았으나 Bi와 In의 첨가로 약간의 젖음성이 개선된다고 판단된다.¹²⁾

전기적 특성 평가에서는 Bi와 In의 함유량이 증가할수록 Fig. 5와 같이 전기 저항이 약간씩 증가하는 경향이 관찰되었다. 이는 고용등을 통해 솔더합금의 전기 저항이 증가하는 것으로 생각된다. 전기 저항값은 Sn-Pb합금과 거의 유사한 값이었으며, 이는 전기적 성질에 있어서도 대체합금으로서 충분한 특성을 가진 것으로 판단된다.

3.2. 미세 조직 및 기계적 특성

Bi 첨가의 경우 2%미만 정도의 미소량만이 Sn에 고용되어지고 대부분은 불균일하게 정출되며,¹³⁾ In 첨가의 경우 8~10%정도범위에서는 Sn에 고용되어 제2상을 형성하지 않으며 10%이상 첨가량이 증가하면 γ -In₃Sn 상이 생성하는 것으로 추측된다. Fig. 6는 Bi와 In을 첨가한 합금 중에서 2%In에 있어서 Bi 함유량에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 그림이다. Bi가 정출된 부분이 광학현미경 사진상에는 검은 부분이며 Bi양이 증가함에 따라 정출되는 양이 증가하여 검은 부분이 약간 조대해지는 경향을 보이고 있다. SEM 사진에서는 흰부분이 Bi가 정출되어 있는 부분이며 이는 Fig. 7의 WDS분석을 통해 각 부분을 확인할 수 있다. 앞에서의 결과를 토대로 Fig. 8와 같이

XRD 분석결과 β -Sn, (Cu,Ni)₆Sn₅화합물과 미소한 Bi상이 관찰되었다.¹⁴⁾

합금의 마이크로 비커스 경도를 측정된 값을 Fig. 9에 나타내었다. Bi의 경우 미소량의 고용을 통한 고용강화와 더불어 Bi의 정출로 인해 경도의 증가 효과가 큰 것으로 생각된다. 이에 비해 In의 경우 첨가량에 따라 경도에는 큰 영향을 미치지 않으며 미량첨가 시에는 고용강화로 인해 약간의 경도 증가를 보였으나, 과량 첨가할 경우에는 오히려 경도가 저하되었다. In이 과량 첨가되었을 경우에는 제2의 화합물상인 γ -In₃Sn의 영향으로 경도가 저하되는 것으로 판단이 된다. 그러나, Sn-Ag, Sn-Cu나 Sn-Pb등의 솔더합금과 비교하면 그 경도는 상당히 높다.

Bi, In의 조성별 최대 인장 강도를 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과 기존의 Sn-Pb합금의 인장강도(≈44 MPa)에 비해 월등히 높은 값이었다. 인장강도는 Bi 첨가량의 증가와 비례하였으며, In의 첨가 영향은 거의 없는 것으로 보여진다. Bi에 의한 고용강화효과와 더불어 석출에 의한 강도 상승효과가 큰 것으로 생각된다.

각 합금 조성에서 파괴 연신율의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. Bi의 첨가에 의해 연신율은 다 솔더합금에 비해 상당히 낮은 값을 나타낸다. 특히 3.5%Bi상의 경우에는 취성과파괴의 경향이 관찰되었다. 이는 Bi가 정출됨에 따라 취성이 나타나는 것으로 보여진다. In에 의한 연신율의 증가는 미약하며 10%정도일 때 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나 오히려 고용

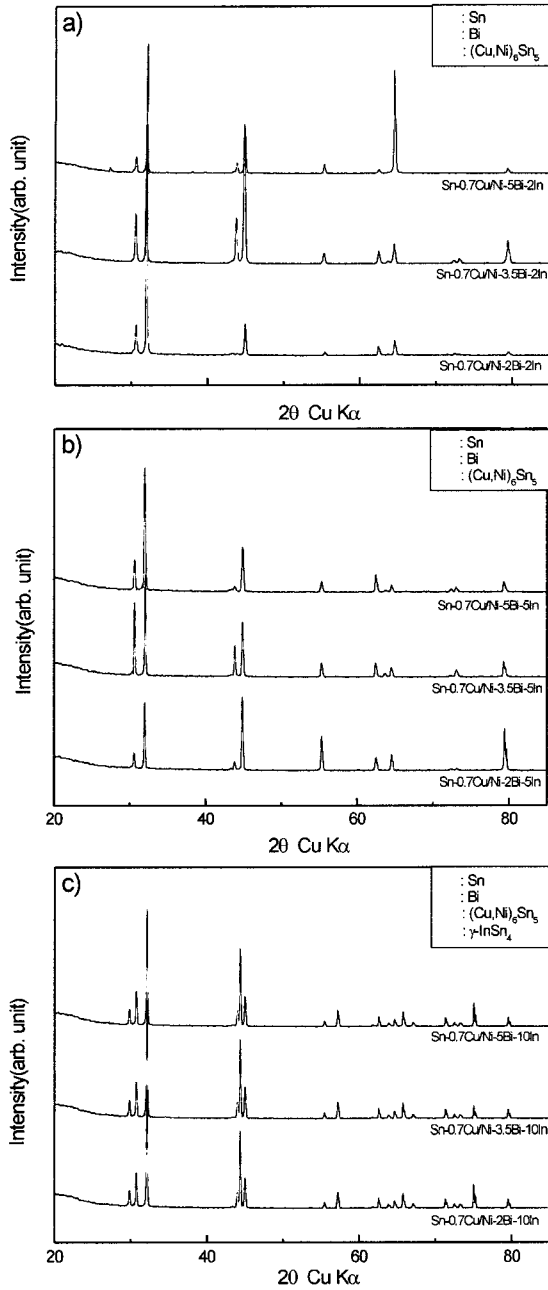


Fig. 8. XRD patterns of the various Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni). a) 2%In, b) 5%In, c) 10%In.

등의 영향으로 미량첨가했을 경우에는 연신율이 저하되는 것으로 추정된다.

3.3. 새로운 솔더 합금의 설계

용점이 217~222°C범위에 있는 Sn-0.7%(Cu+Ni)-

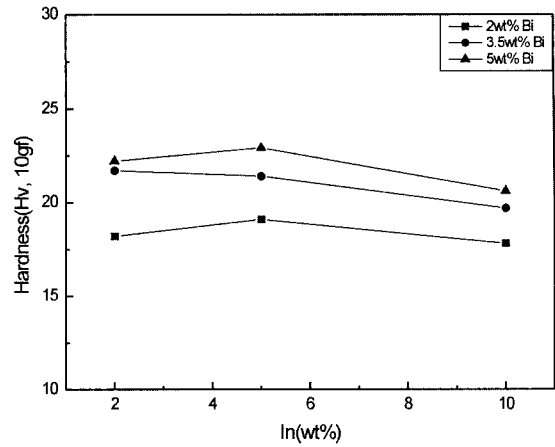


Fig. 9. Variation of the hardness in Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni).

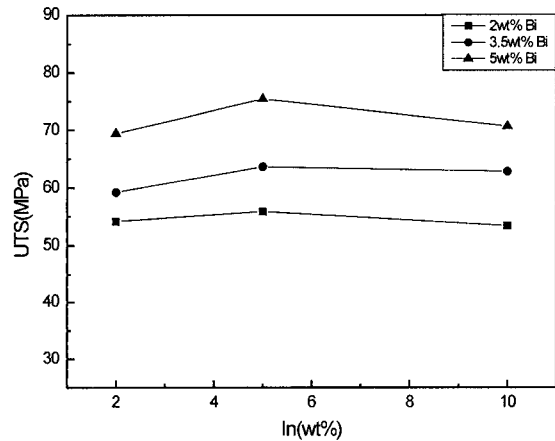
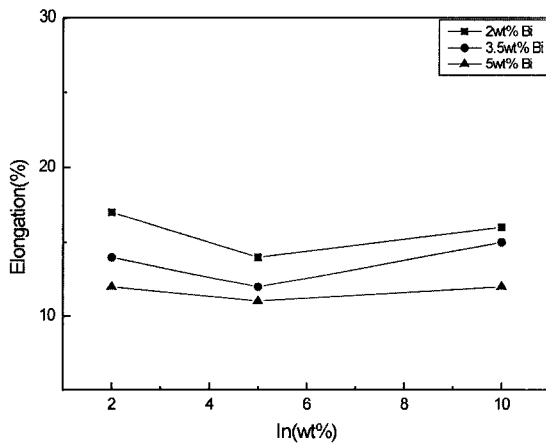


Fig. 10. Variation of the UTS in Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni).

3.5%Bi-2%In을 새로운 무연 솔더 조성으로 제안한다. 이 합금의 경도, 젖음성, 인장 성질, 열팽창계수, 접합강도, 전기저항등의 물성을 Table 3에 정리하였다.¹⁵⁾ 먼저 용점에서는 Sn-37%Pb보다는 34~39°C정도 높은 값으로 리플로우 솔더링(reflow soldering)에는 적용에 어려움이 있을 것으로 보이며 Sn-Ag-Cu와는 유사한 용점을 가지고 있으며 열팽창계수는 타 솔더 합금과 거의 유사하며 경도면에서는 오히려 우수하다고 평가할 수 있다. 용점은 200°C부근이며 용고 온도범위가 30°C이하인 조성도 있으나 In 함량의 증가는 제조 가격 상승으로 연결되므로 In 함량이 미량인 합금으로 결정하였다. Bi는 함량에 따라 용점 저하 효과가 크지만 용고 온도범위가 30°C이상임으로

Table 3. The physical properties of solder alloys

| Properties | Alloy | Sn-37%Pb | Sn-3.5% Ag-0.7%Cu | Sn-0.7%(Cu+Ni) -3.5%Bi-2%In |
|-------------------------------------|-------|-----------|----------------------|--------------------------------|
| Melting point(°C) | | 183 | 217~220 | 217~222 |
| CTE($\times 10^{-6}/K$) | | 23.9 | 23.5 | 18.0 |
| Resistivity($\mu\Omega\text{cm}$) | | 15~17 | 10~13 | 16~18 |
| Hardness(Hv) | | 13 | 15~16 | 21~24 |
| UTS(Mpa) | | 44 | 46 | 58 |
| Elongation(%) | | 25 | 27~30 | 14~15 |
| Wettability | | Excellent | Good | Fair |

**Fig. 11.** Variation of the elongation in Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni).

함량을 3.5%범위내로 결정하였다. 본 연구의 새로운 조성은 대표적인 무연 솔더 합금인 Sn-Ag-Cu에 비해서 가격적인 면에서 경쟁력이 있다고 판단되며 전체적인 특성에 있어서는 유사한 값을 나타내므로 충분히 대체 가능하다고 판단된다.

4. 결 론

새로운 무연 솔더 합금으로 Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5%Bi-2%In을 제안하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 솔더의 용점은 217~222°C정도이며 합금의 응고 온도 범위는 30°C미만으로 중, 고온계 플로우 솔더링용 솔더합금으로 적용가능하다.
2. 기존의 Sn-37%Pb솔더와 무연 솔더인 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu등과 비교해 볼 때 솔더자체의 연신율이 비교적 낮은 값을 나타내었으나 그 밖의 기계적, 전기적 특성은 우수하거나 유사한 특성

을 가지고 있다.

3. 솔더링시 요구되는 젖음성에 있어서는 Sn-37%Pb솔더와 비교하여 젖음력이 낮으나 작업조건 최적화로 충분히 적용가능하다고 판단된다. 시효에 의한 경도 저하가 매우 적어 열적으로 안정한 솔더 합금이다.

참고문헌

1. 최규상, "Pb규제에 대한 선진 각국의 동향", LG 생산기술, 3(7), 6-11 (2000).
2. B. Trumble, "Get the lead out!", IEEE Spectrum, 55-60 (1998).
3. 정재필, 신영의, 김승수, "무연 마이크로 솔더링", 삼성실업, 45-75 (2001).
4. A. J. Miric and A. Grusd, "Lead free alloys," Soldering & Surface Mount Technology, 10(1), 19-25 (1998).
5. 김미진, 김문일, 신규식, 정재필, "전자부품에서의 무연솔더", 한국 마이크로 전자 및 패키징 학회, 7(4), 49-56 (2001).
6. T. Nishimura and M. Ikeda, "Effect of Ni addition on properties and productivity of Sn-Cu lead free solder", MES'99, 53-56 (1999).
7. K. Suganuma *et al.*, "Lift off phenomenon in wave soldering", Acta Mater. 48, 4475-4481 (2000).
8. S. Tadashi, "무연솔더의 현상과 과제", LG생산기술, 3(7), 20-23 (2000).
9. 須賀 唯知 編著 "鉛フリーはんだ技術", 日刊工業新聞社, 43-47 (1999).
10. M. Abtey and G. Selvaduray, "Lead free solders in Microelectronics", Materials Science and Engineering, 27, 95-141 (2000).
11. Vianco, "An overview of the Meniscometer wetting balance technology for wettability measurement,"

- The Metal Science of Joining, TMS Meeting, 265 (1992).
12. 박일경, "Pb Free Sn-2Ag-Bi-In계 솔더의 특성에 관한 연구", 부산대학교 공학석사 논문, 40-43 (1997).
 13. J. Glazer, "Microstructure and mechanical properties of Pb-free solder alloys for low cost Electronic Assembly; A Review" J. Elect. Mater. 23(8), 693-700 (1994).
 14. 유충식, 정종만, 김진수, 김미진, 이종연, "Sn-Cu-Ni계를 이용한 Pb-free Wave Soldering의 공정 적용 및 신뢰성에 관한 연구", 한국 마이크로 전자 및 패키징 학회, 8(4), 47-52 (2001).
 15. M. Warwick, "Implementing lead free soldering - European Consortium Research", SMTAI conference Proceedings (1999).