

초고온용 Zn-Al-Cu계 Pb-free 솔더 합금의 특성

김성준* · 나혜성* · 한태교* · 이봉근* · 강정윤*

*부산대학교 공과대학 재료공학과

A Characteristics of Zn-Al-Cu System Pb-free Solder Alloys for Ultra High Temperature Applications

Seong-Jun Kim*, Hye-Seong Na*, Tae-Kyo Han*, Bong-Keun Lee* and Chung-Yun Kang*

*Dept. of Material Science and Engineering, Pusan national University, Busan 607-845, Korea

Abstract

The purpose of this study is to investigate the characteristics of Pb-free Zn-(3~6)%Al-(1~6)%Cu solder alloys for ultra high temperature(>573K) which applied to air craft, space satellite, automotive, oil, gas well exploration and data logging of geo-thermal wells. Melting range, solderability, electric resistivity, microstructure and mechanical properties were examined with solder alloys casted in Ar gas atmosphere.

Zn-4%Al-(1~3)%Cu, Zn-5%Al-(2~4)%Cu and Zn-6%Al-(3~5)%Cu alloys satisfied the optimum melting range of 643 to 673K for ultra high temperature solder. A melting temperature increased with increasing Cu content, but decreased with increasing Al content. The spreadability was improved with increasing Al content. But the content of Cu had no effect on the spreadability. The electric resistivity was lowered with increasing Al and decreasing Cu content. In all Zn-Al-Cu solder alloys, primary dendritic ϵ phase(Zn-Cu), dendritic η phase(Zn-Cu-Al), α (Al-Zn)- η eutectic and eutectoid phase were observed. The addition of Al increased the volume fraction of eutectic and eutectoid phase and it decreased η phases. Also, the addition of Cu increased slightly the volume fraction of ϵ , the eutectic and eutectoid phases. With increasing total content of Al and Cu, a hardness and a tensile strength were linearly increased, but an elongation was linearly decreased.

*Corresponding author : sjkim-pnu@pusan.ac.kr

(Received June 30, 2005)

Key Words : Pb-free solder, Ultra high temperature, Zn-Al-Cu system solder, Alloy design, melting range, spreadability, Microstructures, Hardness, Tensile property

1. 서 론

자동차, 우주항공 산업과 지하, 석유탐사에 이르기 까지 다양한 분야에서 고온용 전자기기에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이다. 고온용 전자기기는 고온 환경에서 동작하는 각종 센서, 제어장치에 장착되며, 일반 전자기기가 필요로 하는 원격제어선 및 냉각장치 등을 제거할 수 있기 때문에 경제적으로 큰 장점을 가지는 동시에, 기기의 보수 유지 측면에도 이점이 있다.¹⁻⁶⁾ 현재 고온 적용이 가능한 기관이나 접합재료에 대해서 다양한 연구가 진행되고 있으나, 573K이상의 고온용 전

자기기에 사용되는 솔더로는 Au와 같은 고가의 솔더 합금만이 연구되고 있다. 따라서 향후 솔더 공급의 용이성, 경제성, 친환경성 등을 고려한 고온용 무연 솔더 합금에 대한 연구가 필요할 것이다⁷⁻⁸⁾.

P. T. Vianco⁹⁾는 573K 이상의 온도에서 견딜 수 있고, 최대 623K까지 사용이 가능한 솔더합금을 "초고온용 솔더(Ultra high temperature solder)"라고 명명하였으며, 용융온도 범위 측면을 고려하여, Zn계 합금을 가장 가능성 있는 합금으로 제안하였지만, 연구 결과에 대해서는 제시하지 않고 있다.

솔더의 용융온도 범위는 솔더에서 가장 중요한 고려 사항이다. 즉 솔더링 후, 다음 공정이나 사용 중에 용

해가 되지 않아야 하므로, 고상선 온도는 최대 사용 온도보다 20~25K 높아야 하고, 액상선 온도는 최소 공정 온도보다 20~40K정도 낮아야 한다. 따라서 623K 까지 사용할 수 있도록 하기 위해서는 최소 고상선 온도가 643K이상, 최대 액상선 온도가 673K인 것이 적정 수준으로 판단된다. 이를 만족하는 합금계로는 Sn, Pb, Cd, Zn기 합금계가 있다. Pb-Sn합금과 Cd계는 환경에 유해한 금속임을 감안할 때 용융 온도 범위로서 가장 적합한 합금계는 Zn계임을 예상할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 초고온용 솔더 합금으로서 가장 적정 용융 온도 범위를 가지는 Zn-Al-Cu 합금조성을 선정하고, 이들 솔더의 솔더링성, 전기적 성질 및 기계적 성질을 검토하였다.

2. 사용재료 및 실험방법

합금의 용해는 Ar을 주입하면서 고주파로 용해한 후, 동 금형에 주조하여 직경 12mm, 길이 100mm의 봉상으로 제조하였다. 용점측정은 시차주사열량계(DSC)를 사용하였다. 용점은 20mg의 시료를 Ar분위기에서 773K까지 승온시킨 후, 1K/min.의 냉각속도로 상온까지 냉각하여, 냉각 시의 열분석곡선으로부터 구하였다. 각 합금에 대해서 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

퍼짐성은 Ar분위기에서 납조(solder bath)를 사용하여 측정하였고, 퍼짐율(spread ratio)을 통해 평가하였다. 측정조건은 직경 5mm, 무게 300mg의 시편을 온도 703, 723K에서 유지시간 30초, 플럭스는 RMA-type의 액상 플럭스로 하였다. 각 합금 당 3회씩 측정하였고, 평균값으로 평가하였다.

전기저항은 IEC 60468에 의거해 시험하였으며, 전위차계(potentiometer)를 이용해 측정하였다.

미세조직을 관찰하기 위해 봉상형태로 제조된 솔더를 길이 방향에 수직한 방향으로 절단한 후 연마하여, 에칠 알콜(95ml)+HCl(5ml)의 용액에 부식시킨 후, 광학현미경과 주사식 전자현미경으로 관찰하고, EPMA, XRD를 통해 상을 분석하였다.

경도는 비커스 경도계를 사용하여 측정하였고, 하중 500g, 하중 부가시간 10초의 조건으로 하였다. 인장시험편은 Fig. 1과 같은 봉상 형태로 주조하여, ASTM E8-m에 의거해 유압식 만능시험기를 사용하여 인장속도를 2mm/min.로 시험하였다.

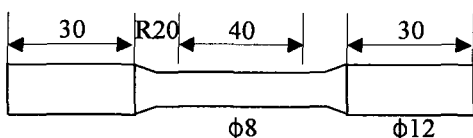


Fig. 1 Tensile test specimen

3. 실험결과 및 고찰

3.1 용점

각 합금조성에 대해 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 용점 및 응고 온도 범위를 측정하였다. Fig. 2 및 Fig. 3은 각각 Cu 및 Al 첨가량에 따른 고상선 온도 및 액상선 온도 변화를 나타낸 것이다. 고상선 온도는 Al 및 Cu의 첨가량과 관계없이 약 643K로 거의 일정하지만, 액상선 온도는 합금 첨가량에 따라 650~690K로 변화하고 있다. Zn-Al-Cu합금의 3원계 공정 온도¹⁰⁾가 645K(89.1%Zn-7.05%Al-3.85%Cu)인 것으로부터 실험적 오차가 있으나, 이 고상선 온도는 3원계 공정 온도인 것으로 생각된다. 일정한 Al량을 갖는 합금에서 Cu의 첨가량이 증가할수록, 액상선 온도는 거

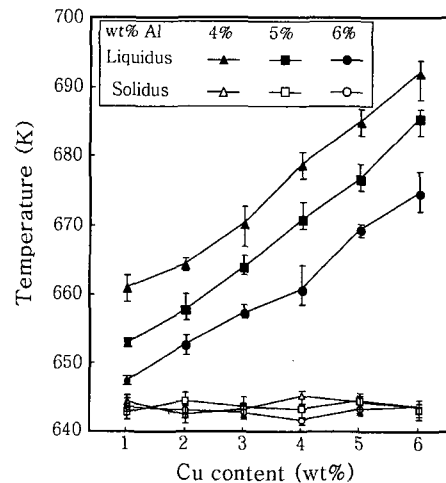


Fig. 2 Effect of Cu content on the melting range

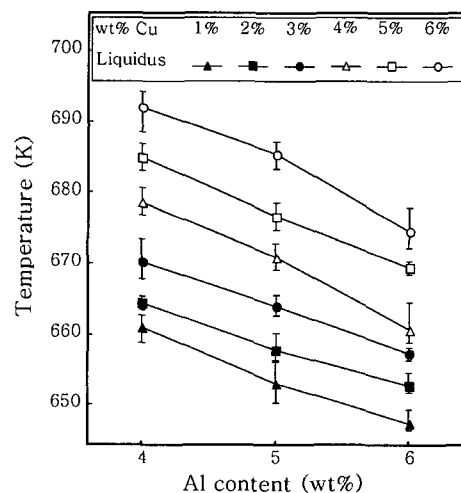


Fig. 3 Effect of Al content on the melting temperature

의 직선적으로 증가하는 경향이 있다.

반면에 Al의 첨가량이 증가할수록 액상선 온도는 감소하는 경향이 있다. 각 첨가원소의 1wt%당 첨가량에 따른 온도변화폭을 대략적으로 계산하여 보면, Al은 6.8~9.1K/wt%이고, Cu는 5.4~6.4K/wt%이었다. 이 결과로부터 액상선 온도의 변화폭에 미치는 영향은 Al이 Cu보다 큰 것을 알 수 있다. 또한 합금첨가량에 따라 고상선온도 변화가 거의 없으므로, 용융온도 범위는 액상선 온도에 좌우되고, Al량이 감소할수록, Cu량이 증가할수록 증가하고 실험에 사용한 조성 범위에서 용융온도 범위는 최소 10K, 최대 50K이었다. 이들 합금 중에 623K까지 사용 가능한 초고온용 솔더로 적용하기 위해서는 고상선 온도가 643K이상, 액상선 온도가 673K 이하여야 할 것이다. 이러한 조건을 만족하는 합금 조성으로는 Table 1에 나타난 9개 합금이 있었다. 이후 솔더의 특성평가는 9개 합금만을 대상으로 실시하였다.

3.2 퍼짐성

초고온용 솔더의 솔더링성은 목표 용점인 673K보다 30K와 50K 높은 703K와 723K에서 퍼짐성으로 평가하였다. 퍼짐율(spread ratio)은 직경 5mm의 디스크 형태 시편에 대해 가열 전후의 솔더의 면적을 측정하여, (1)식으로부터 계산하여 구하였다. 여기서 A_i 는 초기 솔더 면적이고, A_f 는 가열 후의 솔더 면적이다.

$$\text{Spread ratio}(\%) = \frac{A_f - A_i}{A_i} \times 100 \quad (1)$$

Fig. 4는 Cu 및 Al의 첨가량에 따른 퍼짐율의 관계를 나타낸 것이다. 시험온도에 따른 퍼짐율을 비교하면 시험온도가 높을수록 증가하는 것을 볼 수 있다. Cu

Table 1 Melting range of Zn-Al-Cu solder alloys

Alloy	Chemical composition(wt%)			$T_s(K)$	$T_L(K)$	$\Delta T(K)$
	Zn	Al	Cu			
ZAC41	95	4	1	644.4	661.1	16.5
ZAC42	94	4	2	642.5	664.4	21.7
ZAC43	93	4	3	643.2	670.3	26.9
ZAC52	93	5	2	644.4	657.8	13.2
ZAC53	92	5	3	643.5	664.0	20.3
ZAC54	91	5	4	643.2	671.0	27.6
ZAC63	91	6	3	642.8	653.4	10.4
ZAC64	90	6	4	641.6	660.7	18.9
ZAC65	89	6	5	643.3	669.4	25.9

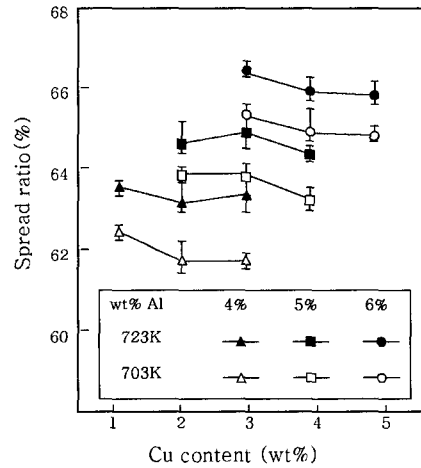


Fig. 4 Spread ratio of Zn-Al-Cu solder alloys

가량에 따른 퍼짐율의 변화는 미미하며, 뚜렷한 경향이 적지만, Al의 경우는 첨가량의 증가에 따라 퍼짐율이 상승하는 경향이 있다. Zn합금에서 Al을 첨가하면 유동성이 증가하는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 따라서 Al의 첨가에 의해 액상의 유동성이 증가하기 때문에 퍼짐성이 상승하는 것으로 생각된다.

실험에 사용한 Zn-Al-Cu계 솔더의 퍼짐율은 62~67%이었으며, 이 값들은 기존의 Sn계 무연솔더의 75~90%에 비해서 다소 낮았지만, RS D0015 무연솔더 규격의 퍼짐성 지수 기준 값인 50%보다 높은 값을 가진다. 따라서 솔더링성은 어느 정도 확보 가능한 것으로 판단된다.

3.3 전기적 특성

Zn-Al-Cu계 솔더의 전기적 특성을 평가하기 위해 전기저항을 측정하고, Sn 솔더의 전기저항과 비교하여 보았다. Fig. 5는 Cu 및 Al 첨가량에 따른 전기저항 변화를 나타낸 것이며, 비교를 위해 순 Zn의 전기저항 값도 함께 나타낸 것이다. 전기저항은 Cu의 첨가량이

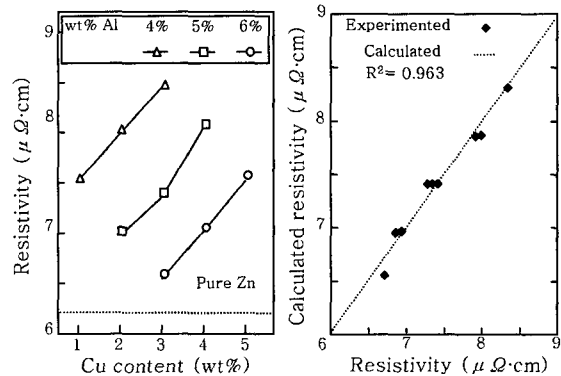


Fig. 5 Resistivity of Zn-Al-Cu solder alloys

증가할수록 증가하지만, Al의 첨가량은 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이 솔더 합금계에서 전기저항과 Al, Cu의 첨가량의 상관관계를 중회귀분석으로 실험식을 구한 결과, 다음과 같은 식이 얻어졌다. 이 식으로부터 Al은 전기저항을 감소효과를 가지고, Cu는 증가 효과를 가지며, 그 효과는 Al이 큰 것을 알 수 있다.

$$R(X_{Al}, X_{Cu})=10.561-0.897(X_{Al})+0.448(X_{Cu}) \quad (2)$$

X_{Al} : Content of Al(wt%)

X_{Cu} : Content of Cu(wt%)

Zn-Al-Cu계 솔더의 전기저항은 약 7~8.5 $\mu\Omega \cdot cm$ 의 값을 나타내며, 순 Zn(6.12 $\mu\Omega \cdot cm$)보다는 다소 높지만, Sn-Pb 공정 솔더(14.25 $\mu\Omega \cdot cm$)보다 낮은 저항값을 가졌다. 이 결과로부터 Zn-Al-Cu계 솔더는 전기적 특성 면에서 문제가 없을 것으로 판단된다.

3.4 미세조직

Fig. 6 및 Fig. 7은 각각 Al(3%Cu)과 Cu(5%Al) 첨가량에 따른 광학현미경 조직사진을 나타낸 것이다.

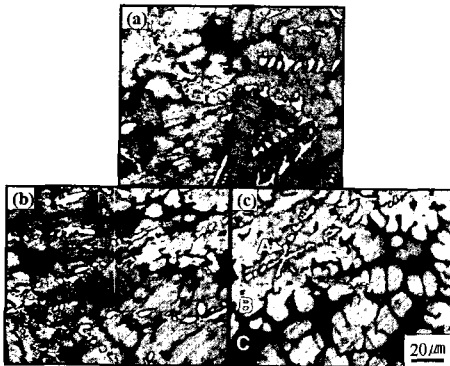


Fig. 6 Optical microstructures of Zn-x%Al-3%Cu solder alloys. (a) 4%Al (b) 5%Al (c) 6%Al

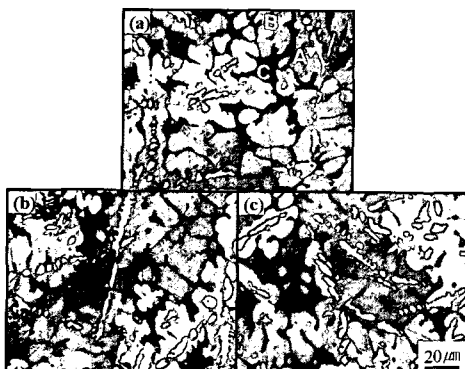


Fig. 7 Optical microstructures of Zn-5%Al-x%Cu solder alloys. (a) 2%Cu (b) 3%Cu (c) 4%Cu

Fig.6 및 Fig. 7을 비교해보면, Al과 Cu의 첨가량과 관계없이 상의 종류는 흰색의 긴 수지상정(A), 회색의 수지상정(B)과 흑색상(C)의 3상으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 이들 상이 어떤 상인지를 규명하기 위하여 대표적으로 Zn-5%Al-3%Cu 솔더를 EPMA, XRD로 분석하였다. Fig. 8은 EPMA로 점분석한 결과를 나타낸 것이고, Fig. 9는 각 솔더를 XRD로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 정량분석 결과로부터 흰색의 수지상정의 조성은 Zn-Cu(12.46wt%)이고, 회색의 수지상정은 Zn-Cu (3.5wt%)-Al(1.3wt%)으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Zn-Al-Cu 합금 3원계 상태도¹¹⁾에 의하면, Cu 고용 범위가 12~18wt%이며, hcp구조를 갖는 CuZn₄의 ϵ 상, Zn기 3원계 고용체(0.5~1.5%Al, 1.8~3.6% Cu)인 η 상과 Al기(0.5~1%Zn)인 α 상 등이 존재한다. Fig. 9의 XRD분석 결과에서도 이들 3상이 동정되었다. EPMA 및 XRD의 실험결과와 3원계 상태도로부터 흰색의 긴 수지상정(A)은 CuZn₄의 ϵ 상, 회색의 수지상정(B)은 Zn-rich인 3원계 고용체 η 상임을 알 수 있다.

흑색의 상을 보다 자세하게 검토하기 위하여 SEM으로 확대하여 관찰하고, EPMA 면분석 및 점분석을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 10, Fig. 11에 나타낸다. Fig. 10으로부터 흑색상은 A와 같이 아주 조밀한 층상 구조를 갖는 조직과 B와 같이 2상이 혼합된 조직으로 구성되어 있고, 전형적인 공정 혹은 공석조직 형태이다. Zn-Al-Cu 3원계 상태도에서는 본 실험 조성 부근에서

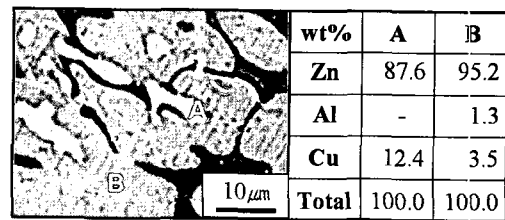


Fig. 8 Results of EPMA analysis

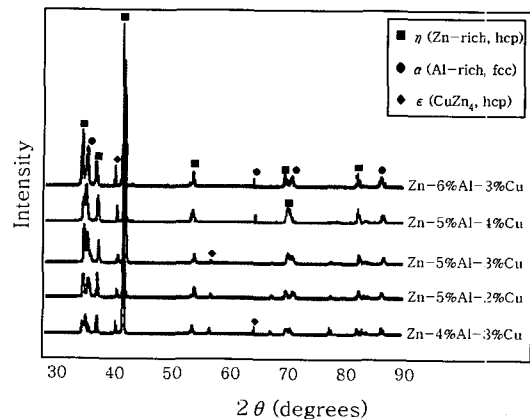


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Zn-Al-Cu solder

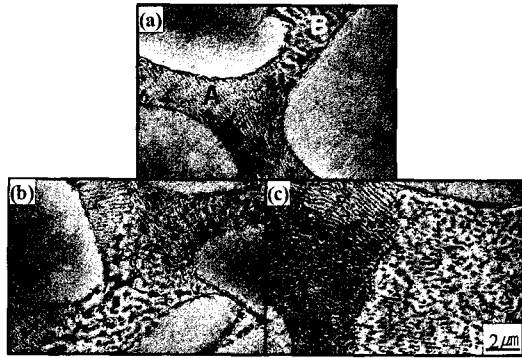


Fig. 10 SEM micrographs for Zn-x%Al-3%Cu solder. (a)4%Al (b)5%Al (c)6%Al

Table 2. Result of EPMA analysis

wt%	A phase			B phase		
	Zn	Al	Cu	Zn	Al	Cu
1	87.57	9.11	3.32	86.11	10.32	3.57
2	87.39	9.15	3.46	85.36	11.20	3.44
3	87.13	9.79	3.08	85.56	11.40	3.04
Average	87.36	9.35	3.29	85.68	10.97	3.35

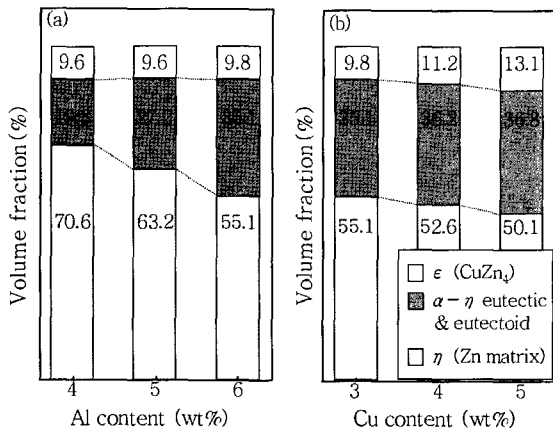


Fig. 11 Effect of Al, Cu content in volume fraction (a) Zn-x%Al-3%Cu, (b) Zn-6%Al-x%Cu

다음과 같은 공정변태와 공석변태가 일어난다.

- 공정변태(645K)
: $L \rightarrow \alpha' (\text{Zn-22\%Al-3.5\%Cu}) + \eta (\text{Zn 3원계 고용체})$
- 공석변태(548K)
: $\alpha' \rightarrow \alpha (\text{Al-32.4\%Zn-1.0\%Cu}) + \eta$

Table 2는 Fig. 10에서 층상구조를 갖는 A와 구상인 B에 대하여 EPMA로 정량분석한 결과로서, 층상조직이 구상조직보다 Al의 농도가 낮음을 알 수 있다. 상태도로부터 Al농도가 낮은 조밀층상조직이 먼저 형성된 공정상이며, Al농도가 높은 2상 조직이 공석상인 것으로 추측된다.

Fig. 11은 ε상, η상 및 α-η 공정상과 공석상의 체적율을 나타낸 것이다. Al 첨가량의 증가에 따라 ε상의 체적율은 거의 변화가 없으나, 공정상과 공석상의 체적율이 증가하는 반면 η상이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Cu 첨가량 증가에 따라서는 ε상이 아주 미소하게 증가하고, 공정상과 공석상도 약간 증가하는 것을 알 수 있다.

3.5 기계적 성질

Fig. 12는 합금원소 첨가량에 따른 비커스 경도 변화를 나타낸 것이다. Cu 및 Al의 첨가량이 증가할수록 경도값이 증가하는 경향이 있다. Cu+Al 총 첨가량에 따른 경도 변화를 조사하여 보았다. 그 결과를 Fig. 13에 나타낸다. 이것으로부터 경도는 총 합금 첨가량에 따라 직선적으로 비례하는 것을 알 수 있다.

Fig. 14는 Al 및 Cu 첨가량에 따른 인장강도 및 연신율의 변화를 나타낸 것이다. Al 및 Cu의 첨가량이 증가할수록 강도는 증가하는 반면, 연신율은 감소한다.

Cu+Al의 총 첨가량에 따른 인장성질의 변화를 조사하여 보았다. 그 결과를 Fig. 15에 나타낸다. 이것으로

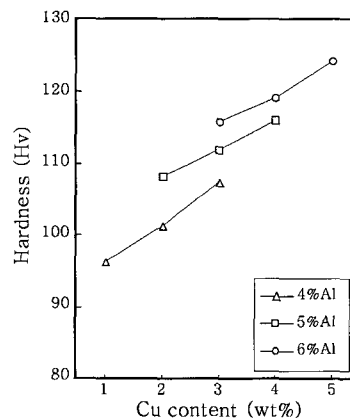


Fig. 12 Result of Vickers hardness test

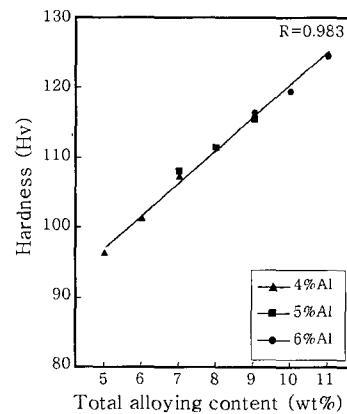


Fig. 13 Effect of total alloying content on the vickers hardness

부터 총 합금 첨가량이 많을수록 인장강도는 거의 직선적으로 증가하지만, 연신율은 직선적으로 감소하는 것을 알 수 있다.

Al과 Cu의 첨가에 따라 경도 및 강도가 증가하는 이유를 미세조직과 상관관계를 고찰하여 보면 다음과 같다. Al과 Cu량이 증가함에 따라 경도가 낮은 η 상이 감소하는 반면에 경도가 높은 α - η 공정 및 공석상이 증가하기 때문에 전반적인 경도값이 증가하고, 강도가 증가하는 것으로 생각된다.

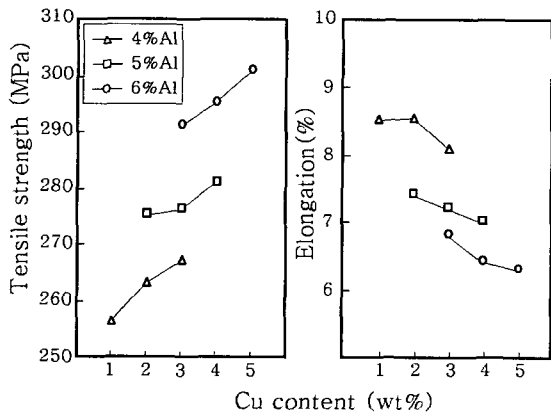


Fig. 14 Tensile property of Zn-Al-Cu solder alloys

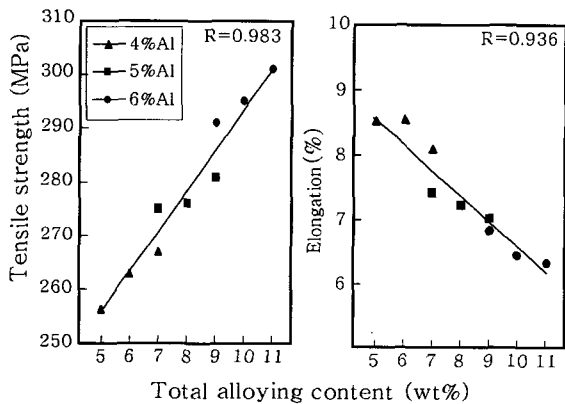


Fig. 15 Effect of total alloying contents on the tensile property

4. 결 론

합금조성을 4~6%wt Al, 1~5%wt Cu로 변화시킨 Zn-Al-Cu계 초고온용 솔더를 제조하여 용점, 퍼짐성, 전기저항, 미세조직, 기계적 성질을 평가하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1) 용점측정 결과, 초고온용 솔더로서 적합한 643~673K의 용융범위를 가지는 조성으로는 Zn-4%Al-(1~3)%Cu, Zn-5%Al-(2~4)%Cu, Zn-6%Al-(3~5)%Cu의 9개 조성이었다.

2) Cu에 대한 퍼짐성 시험 결과, Al 첨가량이 많을

수록 퍼짐성이 향상되지만, Cu는 퍼짐성에 영향을 주지 않았다. Zn-Al-Cu계 솔더의 퍼짐성은 Sn계 무연솔더보다는 나쁘지만, 중고온용 솔더 규격에 제시된 기준보다 높아 솔더링성에 큰 문제가 없을 것으로 판단되었다.

3) 전기저항 측정 결과, Zn-Al-Cu계 솔더 합금은 순 Zn보다는 다소 높고, Sn-Pb 공정 솔더보다 낮은 저항값을 나타내었다. 합금원소의 영향은 Al첨가량이 높을수록, Cu첨가량이 낮을수록 저항값이 감소하였다.

4) Zn-Al-Cu계 솔더합금의 미세조직은 Al 및 Cu 첨가량과 관계없이 초정 수지상 ϵ 상(CuZn₄), 수지상정인 η 상(Zn기 Al, Cu고용체), Al기의 Zn 고용체인 α 상과 η 상의 공정 및 공석상이 존재하였다. Al 첨가량이 증가할수록 공정상과 공석상의 양이 증가하는 반면 η 상이 감소하였다. Cu도 첨가량이 증가할수록, ϵ 상이 미미하게 증가하고 공정상과 공석상의 양도 증가하였으나, 그 증가율은 Al보다 적었다.

5) Zn-Al-Cu계 솔더 합금의 경도와 인장강도는 Al+Cu의 총 첨가량의 증가에 따라 직선적으로 증가하고, 연신율은 감소하였다. 이러한 원인은 합금 첨가량이 많을수록 경도가 높은 α - η 공정 및 공석상이 증가하는 반면에 경도가 낮은 η 상이 감소하기 때문인 것으로 생각되었다.

후 기

본 연구는 부산대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. M. Carlin et al., 2nd Int. High-temperature electronics conf., Charlotte, NC, June 1994, 19-26
2. R. K. Kirschman, IEEE Press, NY, 1999
3. O. Vermesan, et al., SINTEF Report, STF72F02617, Oslo, Norway, 2002
4. O. Vermesan, et al., SINTEF Report, STF72F02619, Oslo, Norway, 2002
5. T. Veneruso, International High Temperature Electronics Conference, Albuquerque, NM, June 1991
6. P. G. Neudeck, et al., IEEE 2002, Proceedings of IEEE, 90-6, 1065-1076
7. P. L. Dreike, et al., IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol. A, Vol. 17, 594-609
8. W. Wondrak, Microelectronics Reliability(1999), Vol. 39, 1113-1120
9. P. T. Vianco, Solder Technology for Ultra High Temperatures, AWS, Welding Journal, 81-10, 51-55
10. H. Schumann, Metallographie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie(1991), 505-511
11. G. Petzow, et al., Ternary Alloys, A Comprehensive compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase diagrams, Vol. 4(1988), 92-110