

다양한 산소분압에 따른 용융 Ag-Sn 및 Ag-Cu 합금의 표면장력

민순기 · 이준호[†]

고려대학교 신소재공학부

Surface Tension of Molten Ag-Sn and Au-Cu Alloys at Different Oxygen Partial Pressures

Soonki Min and Joonho Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 5 Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea

(2008년 12월 1일 접수 : 2008년 12월 12일 최종수정 : 2008년 12월 16일 채택)

Abstract A semi-empirical method to estimate the surface tension of molten alloys at different oxygen partial pressures is suggested in this study. The surface tension of molten Ag-Sn and Ag-Cu alloys were calculated using the Butler equation with the surface tension value of pure substance at a given oxygen partial pressure. The oxygen partial pressure ranges were $2.86 \times 10^{-12} - 1.24 \times 10^{-9}$ Pa for the Ag-Sn system and $2.27 \times 10^{-11} - 5.68 \times 10^{-4}$ Pa for the Ag-Cu system. In this calculation, the interactions of the adsorbed oxygen with other metallic constituents were ignored. The calculated results of the Ag-Sn alloys were in reasonable accordance with the experimental data within a difference of 8%. For the Ag-Cu alloy system at a higher oxygen partial pressure, the surface tension initially decreased but showed a minimum at $X_{Ag} = 0.05$ to increase as the silver content increased. This behavior appears to be related to the oxygen adsorption and the corresponding surface segregation of the constituent with a lower surface tension. Nevertheless, the calculated results of the Ag-Cu alloys with the present model were in good agreement with the experimental data within a difference of 10%.

Key words molten alloy; oxygen partial pressure; surface tension

1. 서 론

최근 무연 솔더재의 개발과 함께, 솔더재의 젖음특성을 결정하는 용융 합금의 표면장력에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 무연 솔더볼의 제조 방법 중 하나로 가스 아토마이저를 이용한 제조법을 들 수 있는데, 이 경우 용융 합금을 비활성 가스를 이용 분사시켜 일정한 미세 분말로 제조한다.⁵⁾ 이 경우, 용융 합금의 표면장력은 입자의 크기 조절을 위한 주요 물성 중 하나로 요구된다. 한편, 비활성 가스 내에는 미량의 산소가 포함되어 있는데, 산소의 경우 미량 존재하여도 금속 또는 합금 표면에 흡착하기 쉽기 때문에 표면장력을 크게 저하시키는 원인이 된다. 최근 솔더볼의 크기가 미세화되면서, 비활성 가스 분위기 중 미량 존재하는 산소의 영향에 대한 검토가 요구되고 있다.

순수한 용융 금속의 표면장력에 미치는 산소분압의 영

향은 다양하게 보고되었으나,⁶⁻²⁸⁾ 용융 합금의 표면장력에 미치는 산소분압의 영향에 대한 연구는 매우 제한적이다.²⁸⁻³¹⁾ 또한, 이러한 연구들은 실험 결과로 제한되어 있어, 측정 조성 사이에 위치한 임의의 합금 조성에서 합금의 표면장력에 미치는 산소분압의 영향에 대한 평가 방법은 전혀 알려져 있지 못한 실정이다. Lee 등은 일반적으로 순수한 금속에 적용되는 깁스의 흡착식(Gibbs adsorption isotherm)을 합금에 적용하여 합금의 표면장력에 미치는 산소분압의 영향을 평가하였으나,^{30,31)} 이 방법은 측정 데이터가 없는 합금 조성에서의 표면장력 평가는 불가능한 단점이 있다. 한편, 최근 합금의 상태도 계산을 위한 열역학 데이터 베이스의 구축은 성분 원소의 물성과 열역학 데이터를 이용하여 합금의 표면장력 계산을 가능하도록 하였으나,³²⁾ 산소와 같은 침입형 원소가 존재할 경우 표면장력의 계산은 현실적으로 어려운 것으로 판단된다. 또한, 순금속에 미치는 산소분압의 영향을 계산하는 모델은 일부 보고되었으나,^{33,34)} 이를 합금계로 적용시키는 데는 한계가 있다.

본 연구에서는 최근 본 연구자 등에 의하여 측정된 다

[†]Corresponding author

E-Mail : joonholee@korea.ac.kr (J. Lee)

양한 산소분압 하에서의 Ag-Sn 및 Ag-Cu 합금의 표면장력 데이터를 바탕으로, 다양한 산소분압 하에서 합금의 표면장력의 평가 방법에 대한 고찰을 실시하였다.

2. 실험 방법

일반적으로 i - j 이원계합금계의 표면장력계산은 다음과 같은 버틀러식³⁵⁾을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln\left(\frac{X_i^{surface}}{X_i^{bulk}}\right) \\ &+ \frac{1}{A_i} [G_i^{Ex, surface}(T, X_i^{surface}) - (G_i^{Ex, bulk}(T, X_i^{bulk}))] \\ &= \sigma_j + \frac{RT}{A_j} \ln\left(\frac{X_j^{surface}}{X_j^{bulk}}\right) \\ &+ \frac{1}{A_j} [G_j^{Ex, surface}(T, X_j^{surface}) - (G_j^{Ex, bulk}(T, X_j^{bulk}))] \quad (1) \end{aligned}$$

여기서 σ_i , σ_j 는 순수성분 i , j 의 표면장력값이고 R 은 기체상수, T 는 온도(K), A_x ($A_x = 1.091N_0^{1/3}V_x^{2/3}$)는 순수 액상 x ($=i, j$)의 단위 원자당 표면적, N_0 은 아보가드로 수, V_x 는 순수 성분원소 x 의 몰 부피를 나타내고 $X_x^{surface}$ 는 표면에서 성분 x 의 몰 분율, X_x^{bulk} 는 벌크상에서 성분 x 의 몰 분율을 나타낸다. 또한, $G_x^{Ex, bulk}(T, X)$ 는 성분 x 의 분몰 잉여 자유에너지로써 온도와 성분의 함수로 나타낼 수 있다. 표면 원자 x 의 분몰 잉여 자유에너지인 $G_x^{Ex, surface}$ 다음 식으로 구할 수 있다.³⁶⁾

$$G_x^{Ex, surface}(T, X_x^{surface}) = \beta^{Mic} G_x^{Ex, bulk}(T, X_x^{bulk}) \quad (2)$$

$\beta^{Mix}(=Z_s/Z_b)$ 는 표면과 벌크의 최인접 원자수의 비로서 용융합금의 경우 그 값을 보통 0.83으로 한다.³⁸⁾

순수한 금속 (Me) 표면에 산소가 흡착할 경우, 버틀러식의 성분 원소 i, j 를 Me와 "MeO"로 가정한 뒤 계산을 실시한다. 이렇게 계산하는 이유는 산소의 표면장력을 알 수 없기 때문이며, 성분원소인 Me와 "MeO"의 분몰 잉여 자유에너지를 열역학 데이터로부터 새롭게 도출해야 한다. 더욱이, 계산에서 사용하는 β^{Mix} 값으로 더

이상 0.83을 사용할 수 없기 때문에,^{33,34)} 적절한 β^{Mix} 값을 얻기 위하여 각각의 조건에서의 실험값이 요구된다.

한편, 합금 성분원소의 산화물이 생성되지 않으며 벌크 합금의 내부의 산소 용해도가 매우 낮은 조건에서는, 벌크 내부에서 합금 원소 i - j 간 상호작용에 미치는 산소의 영향을 무시할 수 있다. 이때 표면에 흡착한 산소의 경우 성분원소 i 또는 j 에 미치는 영향이 무시 가능하다고 가정하면, 버틀러식에서 순수 성분원소의 표면장력으로 주어진 산소분압에서의 성분원소의 표면장력을 대입하고, 성분 원소의 분몰 잉여 자유에너지의 경우 산소를 제외한 나머지 성분원소의 몰비에 따른 값을 대입하여 계산할 수 있다. 본 연구에서는 주어진 산소 분압에서 합금의 표면장력을 계산하기 위하여, 순수 성분원소의 표면장력값으로 주어진 산소 분압에서의 측정값을 사용하였고, 성분 원소의 분몰 잉여 자유에너지는 산소의 흡착의 영향을 고려하지 않고 계산하였다. 본 계산 결과는 실험값과 비교하여 계산 방법의 타당성을 검토하였다.

한편, 버틀러식을 통하여 합금 표면 농도 또한 계산할 수 있는데, 순물질의 표면장력이 낮은 성분 원소가 우선적으로 표면에 흡착하여 벌크에 비하여 상대적으로 높은 표면 농도를 갖는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 표면장력이 낮은 성분 원소가 우선 산화되는 경우로 Ag-Sn 합금을, 표면장력이 높은 성분 원소가 우선 산화되는 합금계로 Ag-Cu 합금을 선정하였다. Table 1에는 본 연구에서 사용된 Ag-Sn 및 Ag-Cu 합금이 측정온도에서 각 성분 원소의 금속 산화물이 생성되는 산소분압 조건을 나타내었다. 따라서, 본 연구에서는 Ag-Sn 합금의 경우 측정온도 1253K에서 금속 산화물이 생성되지 않는 산소분압이 1.24×10^{-9} Pa 이하의 범위에서 측정된 표면장력값을 사용하였으며, 마찬가지로 Ag-Cu 합금의 경우 1373K에서 금속 산화물이 생성되지 않는 산소분압이 5.68×10^{-4} Pa 이하의 실험값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ag-Sn 합금계

Fig. 1(a)-(d)에 1253K에서 산소분압 변화에 따른 Ag-

Table 1. The standard free energy of formation of Ag, Cu and Sn oxides³⁷⁾ and corresponding oxygen partial pressures at the experimental temperatures (1253 and 1373K).

| Equilibrium reaction | $\Delta G^0 / Jmol^{-1}$ ³⁷⁾ | $\ln P(O_2)/atm$ | $P(O_2)^{sat}/atm$ | |
|--|---|-----------------------------|---|---|
| | | | 1253(K) | 1373(K) |
| Ag $4Ag_{(l)} + O_{2(g)} = 2Ag_2O_{(s)}$ | -106,326+168.95T | $20.321 - \frac{12,789}{T}$ | 2.47×10^4 (2.50×10^9 Pa) | 6.03×10^4 (6.10×10^9 Pa) |
| Cu $4Cu_{(l)} + O_{2(g)} = 2Cu_2O_{(s)}$ | -376,600+176.96T | $21.284 - \frac{45,296}{T}$ | 1.71×10^{-7} (1.73×10^{-2} Pa) | 4.48×10^{-6} (4.54×10^{-1} Pa) |
| Sn $Sn_{(l)} + O_{2(g)} = SnO_{2(s)}$ | -575,163+198.46T | $23.871 - \frac{69,180}{T}$ | 2.45×10^{-14} (2.48×10^{-9} Pa) | 3.05×10^{-12} (3.09×10^{-7} Pa) |

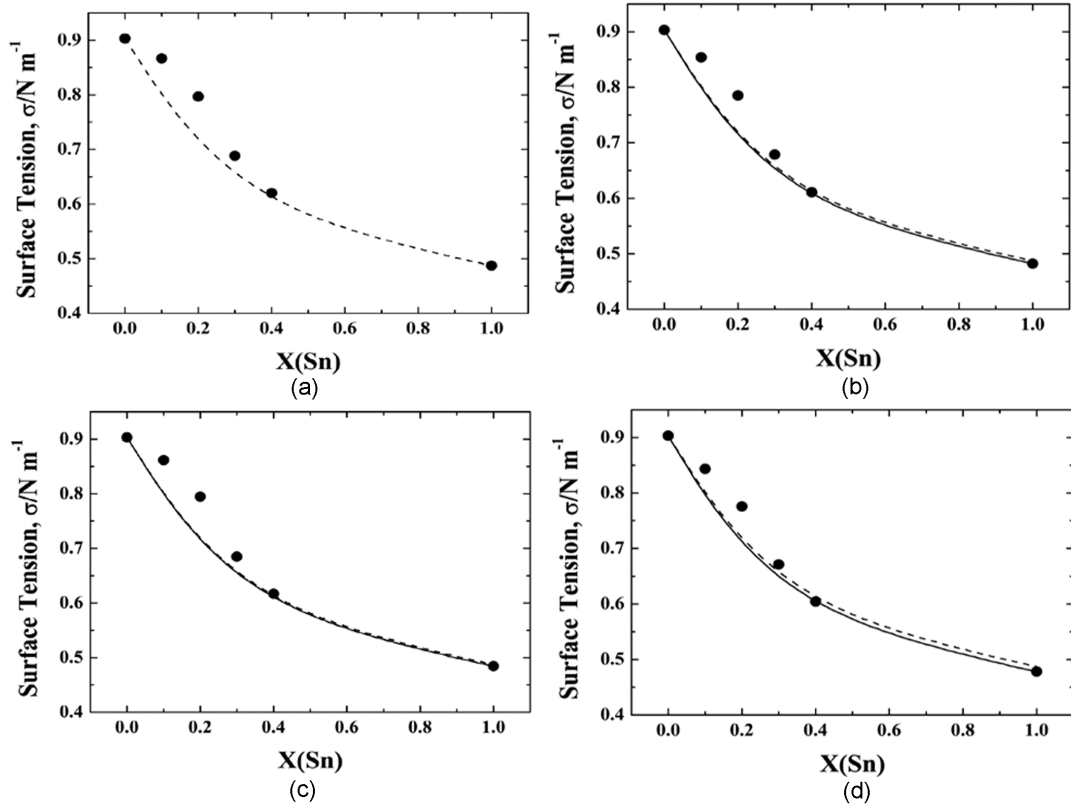


Fig. 1. The surface tension of the Ag-Sn alloys at 1253K with the various oxygen partial pressures. (a) $p(O_2) = 2.86 \times 10^{-12} \text{Pa}$, (b) $p(O_2) = 9.78 \times 10^{-12} \text{Pa}$, (c) $p(O_2) = 9.23 \times 10^{-11} \text{Pa}$, (d) $p(O_2) = 1.24 \times 10^{-9} \text{Pa}$. Closed circles are the experimental data.³⁰⁾ Solid lines are the calculated results with the surface tension value of pure substance at the given oxygen partial pressure. Dashed line is the calculated result at $p(O_2) = 2.86 \times 10^{-12} \text{Pa}$ (no oxygen adsorption).

Sn 합금의 표면장력 측정값³⁰⁾과 계산값을 나타내었다. 점선은 산소 흡착을 무시할 수 있는 산소분압 $2.86 \times 10^{-12} \text{Pa}$ 에서의 표면장력 계산값을 나타낸다. 실선은 각 성분 원소의 표면장력 값으로 주어진 산소 분압에서의 측정값을 사용한 계산 결과를 나타낸다. 산소분압이 $2.86 \times 10^{-12} \text{Pa}$ 인 경우, 표면장력 측정값은 계산값과 최대 8%의 차이를 보였다. 실험에서 사용된 정적법의 경우 액적의 대칭성, 표면 궤적의 선명도, 기판의 수평 유지 여부 등으로 인해 측정 오차가 발생할 수 있으며, 대부분의 경우 5~10%의 측정 오차를 나타낸다.³⁸⁾ 따라서, 본 계산 결과는 측정 오차 범위 이내에서 실험값과 양호한 일치율을 보이는 것으로 판단된다. Fig. 1(b)-(d)에는 산소분압 증가에 따른 표면장력 계산 결과를 실험값과 함께 나타내었다. 산소분압이 점점 증가함에 따라 불구하고 ($2.86 \times 10^{-12} \rightarrow 1.24 \times 10^{-9} \text{Pa}$) 표면장력은 실험값 및 계산값 공히 전체적으로 크게 변하지 않았다. 이는 우선 산화되며 표면장력이 낮아 상대적으로 표면 농도가 높을 것으로 생각되는 Sn의 표면장력에 미치는 산소분압의 영향이 낮기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, Ag-Sn 합금의 경우 계산값 (실선)과 실험값은 대체적으로 8% 이내의 범위에

서 양호한 일치율을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. Ag-Cu 합금계

Ag-Sn 합금의 경우 매우 낮은 산소 분압에서 Sn이 산화물을 생성하는 것에 비하여, Ag-Cu 합금의 경우에는 비교적 높은 산소 분압에서도 Cu의 산화물이 생성되지 않기 때문에 폭넓은 산소 분압 영역에서 계산결과와 실험값을 비교할 수 있다. Fig. 2(a)-(g)에 1373K에서 다양한 산소분압에 따른 Ag-Cu합금의 표면장력 측정값³¹⁾과 계산값을 나타내었다. Ag-Sn 합금의 경우와 마찬가지로 점선은 산소 흡착이 거의 일어나지 않는 조건($2.27 \times 10^{-11} \text{Pa}$)에서의 표면장력 계산 결과를 나타내며, 실선은 주어진 산소 분압하에서의 성분 원소의 표면장력값을 대입하여 계산한 결과이다. 산소분압이 (a) $2.27 \times 10^{-11} \text{Pa}$ 과 (b) $7.86 \times 10^{-10} \text{Pa}$ 의 경우 계산값(실선)은 실험값에 대하여 4~6%정도 높게 평가되었다. 산소분압이 높아짐에 따라 그 차이는 점차 감소하게 되고 (d) $8.05 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 영역에서는 그 편차가 0.5% 정도로 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 산소분압을 더욱 높여 주었을 경우 ($2.07 \times 10^{-6} \rightarrow 5.68 \times 10^{-4} \text{Pa}$) 측정값과 계산값의 차

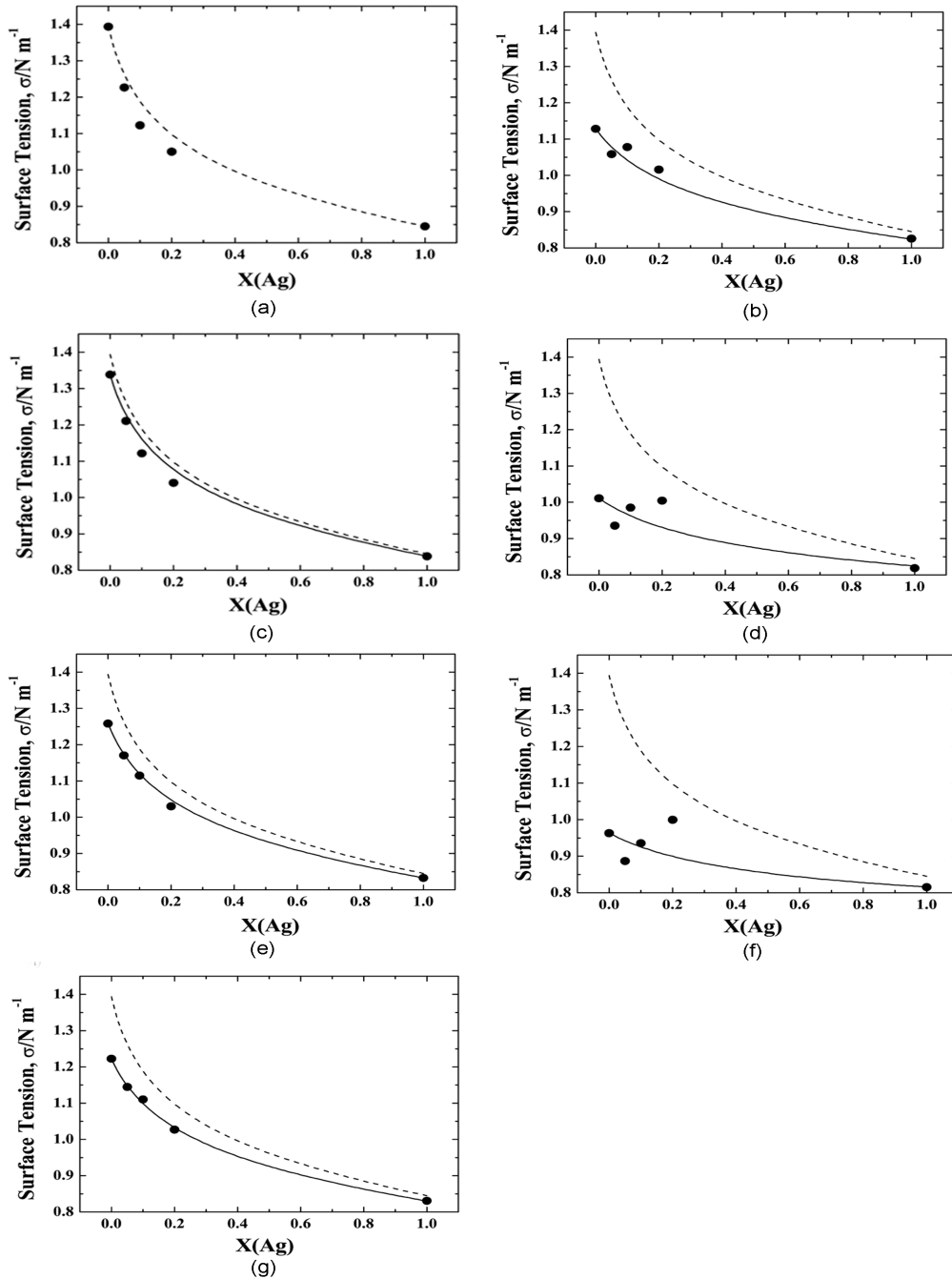


Fig. 2. The surface tension of the Cu-Sn alloys at 1373K with the various oxygen partial pressures. (a) $p(\text{O}_2)=2.27 \times 10^{-11}\text{Pa}$, (b) $p(\text{O}_2)=2.07 \times 10^{-6}\text{Pa}$, (c) $p(\text{O}_2)=7.86 \times 10^{-10}\text{Pa}$, (d) $p(\text{O}_2)=1.18 \times 10^{-4}\text{Pa}$, (e) $p(\text{O}_2)=2.12 \times 10^{-8}\text{Pa}$, (f) $p(\text{O}_2)=5.68 \times 10^{-4}\text{Pa}$, (g) $p(\text{O}_2)=8.05 \times 10^{-8}\text{Pa}$. Closed circles are the experimental data.³¹⁾ Solid lines are the calculated results with the surface tension value of pure substance at the given oxygen partial pressure. Dashed line is the calculated result at $p(\text{O}_2) = 2.27 \times 10^{-11}\text{Pa}$ (no oxygen adsorption).

이는 다시 조금씩 증가하게 된다. 산소분압이 $1.18 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 이상인 경우 (Fig. 2(f), (g)), 표면장력 측정값은 Ag의 농도 증가에 따라 초기에는 감소하였다가 0.05%에서 극소값을 갖으며 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 낮은 Ag 농도 영역에서는 계산값과 실험값이 상호 근접

하나, Ag 농도가 증가함에 따라 실험값은 산소의 흡착이 이루어지지 않은 것을 가정한 계산결과(점선)에 근접해지는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 상대적으로 순수 금속의 표면장력이 낮은 Ag가 표면에 농화되어 표면에서의 Cu의 농도를 감소시킴으로 표면 Cu 원자로의

산소의 흡착을 억제하였기 때문에 판단된다. 이와 같이 산소의 흡착 거동이 실제로 표면장력에 미치는 영향이 존재함에도 불구하고, 본 모델을 사용하여 계산된 표면장력과 실험값의 최대 오차는 10% 미만인 것을 확인할 수 있었다. 이것은 순수 Cu의 표면장력 값이 산소분압이 증가함에 따라 감소하면서 순수 Ag의 표면장력값에 근접하기 때문으로, 결과적으로 본 연구에서 구한 표면장력의 계산값이 임의의 농도에서 오차범위가 최대 10% 미만일 것으로 예상된다.

4. 결 론

이상에서 버틀러식을 이용한 일정 산소 분압에서의 이원계 합금의 표면장력 평가 방법의 타당성을 Ag-Sn 합금 및 Ag-Cu 합금을 대상으로 평가하였다. 본 계산에서는 순수한 성분원소의 표면장력으로 주어진 산소 분압에서의 표면장력을 사용하였고, 성분 원소의 상호작용에 미치는 산소의 영향은 무시하였다. 본 연구에서 얻은 주요 결과는 다음과 같다.

1) Ag-Sn 합금의 경우, 산소분압 1.24×10^{-9} Pa 이하의 조건에서 계산 결과는 측정값의 오차 범위인 약 8% 이내에서 일치하였다.

2) Ag-Cu 합금의 경우, 산소 분압 2.07×10^{-6} Pa 이하의 조건에서는 계산 결과와 측정값은 오차 범위 6% 이내에서 일치하였으며, 산소 분압이 더욱 증가하여 $1.18 \times 10^{-4} \sim 5.68 \times 10^{-4}$ Pa 영역에서는 오차 범위 10% 이내에서 일치하였다.

3) 실제 실험상 발생할 수 있는 용융합금으로의 산소 흡착이나 계산과정에 도입되는 열역학 데이터를 신뢰도를 고려하였을 경우, 정확한 표면장력 평가는 어려울 수 있다. 그러나 주어진 산소분압에서 성분 원소의 표면장력 값을 버틀러식에 대입할 경우 약 10% 오차 이내 범위에서 표면장력을 예측할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. Lee, W. Shimoda and T. Tanaka, *Mater. Trans.*, **45**(9), 2864(2004).
2. I. G. Kaban, S. Gruner and W. Hoyer, *Monatsh. Chem.*, **136**(11), 1823(2005).
3. M. Kucharski and P. Fima, *Monatsh. Chem.*, **136**(11), 1841(2005).
4. Z. Moser, W. Gasior and J. Patrus, *J. Phase Equil.*, **22**(3), 254(2001).
5. R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, 2nd ed., p.100, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, U.S.A., (1994).
6. G. Bernard, C.H.P. Lupis, *Metall. Trans.*, **2**(11), 2991(1971).
7. R. Sangiorgi, A. A. Passerone and M. L. Muolo, *Acta Metall.*, **30**(8), 1597(1982).
8. H. Timatsu, M. Abe, F. Nakatani, K. Ogino, *Jpn. Inst. Metals*, **49**(7), 523(1985).
9. S. P. Mehrotra, A. C. D. Chaklader, *Metall. Trans. B*, **16B**(3), 567(1985).
10. D. Chatain, F. Chabert and V. Ghetta, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1), 197 (1994).
11. L. Goumiri, J. C. Joud, *Acta Metall.*, **30**(7), 1397(1982).
12. K. Momma, H. Suto, *Jpn. Inst. Metals*, **24**(6), 377(1960).
13. T. E. O'Brien, A. C. D. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(8), 329(1974).
14. Z. Morita, A. Kasama, *Jpn. Inst. Metals*, **40**(8), 787(1976).
15. B. Gallios, C. H. P. Lupis, *Metall. Trans. B*, **12**(3), 549(1981).
16. K. Ogino, H. Taimatsu, F. Nakatani, *Jpn. Inst. Metals*, **46**(10), 957(1982).
17. P. Kozakevitch, G. Urbain, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **58**, 517(1961).
18. B. J. Keen, K. C. Mills, J. W. Bryan and E. D. Hondros, *Can. Met. Q.*, **21**(4), 393(1982).
19. A. Kasama, A. McLean, W. A. Miller, Z. Morita, M. J. Ward, *Can. Met. Q.*, **22**(1), 9(1983).
20. K. Ogino, H. Taimatsu, *Jpn. Inst. Metals*, **43**(10), 871(1979).
21. H. Taimatsu, K. Ogino and F. Nakatani, *Jpn. Inst. Metals*, **50**(2), 176(1986).
22. D. H. Bradhurst, A. S. Buchanan, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1486(1959).
23. Z. Niu, K. Mukai, Y. Shiraishi, T. Hibiya, K. Kakimoto and M. Koyama, *Jpn. Assoc. Crystal. Growth*, **24**(4), 369(1997).
24. K. Mukai, Z. Yuan, *Mater. Trans. JIM*, **41**(2), 331(2000).
25. A. Passerone, R. Sangiorgi and G. Caracciolo, *J. Chem. Thermodynamics*, **15**(10), 971(1983).
26. H. Taimatsu, R. Sangiorgi, *Surf. Sci.*, **261**(1-3), 375(1992).
27. Z. Yuan, K. Mukai, K. Takagi and M. Ohtaka, *Jpn. Inst. Metals*, **65**(1), 21(2001).
28. V. Ghetta, J. Fouletier and D. Chatain, *Acta Mater.*, **44**(5), 1927(1996).
29. C. H. P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials*, p. 433, North-Holland, New York, (1983).
30. J. Lee, T. Tanaka, M. Yamamoto and S. Hara, *Mater. Trans.*, **45**(3), 625(2004).
31. J. Lee, T. Tanaka, Y. Asano and S. Hara, *Mater. Trans.*, **45**(8), 2719(2004).
32. K. S. Yeum, R. Speiser and D. R. Poirier, *Metall. Trans. B*, **20B**(5), 693(1989).
33. T. Tanaka, S. Hara, *Steel Res.*, **72**(11+12), 439(2001).
34. J. Lee, K. Morita, *Scan. J. Metall.*, **34**(2), 131(2005).
35. J.A. Butler, *Proc. Roy. Soc. A*, **135**, 348(1932).
36. T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda, *Z. Metallkd.*, **89**(5), 368(1998).
37. E. T. Turkdogan, *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, p. 5-21, Academic Press, New York, (1980).
38. T. Tanaka, M. Nakamoto, R. Oguni, J. Lee and S. Hara, *Z. Metallkd.*, **95**(9), 818(2004).