

Sn-Bi 이원계 솔더 합금의 열처리에 따른 미세조직과 경도의 변화

Effect of heat treatment on microstructure and hardness of Sn-Bi solder

김정혁*, 이창배*, 서원찬**, 서창제*, 정승부*

* 성균관대학교 금속재료공학부

** 부경대학교 생산가공공학과

1. 서론

Sn-Pb계 솔더는 기계적 특성 뿐만 아니라 경제성, 작업성 등이 양호하기 때문에 전자기기의 부품 실장에 필수적으로 사용되어 왔다. 그러나, 환경적인 측면에서 Pb는 환경문제를 일으키고 인체에 해를 끼칠 수 있으므로, 이미 선진국을 중심으로 Pb의 사용을 규제하는 움직임이 활발하며, 더불어 환경친화적 솔더 합금의 개발이 요구되고 있다.^{(1)~(3)}

환경친화적 솔더로서는 Sn-Bi계, Sn-Ag계, Sn-Zn, Sn-Cu계 등이 있으나 이들 합금계 중 Sn-Bi계 솔더 합금은 가장 활발하게 연구되고 있는 합금계 중의 하나이고 산업현장에 일부 적용되고 있지만, 솔더 접합부의 기계적 특성에 영향을 미치는 온도 및 조성에 따른 조직학적 관점에 대한 연구는 미비한 실정이며 기존의 연구들은 대부분 Sn-58Bi 공정 솔더에 대한 연구가 주종을 이루고 있다.

본 연구에서는 조성비가 다른 4종류의 Sn-Bi 합금을 주조하여 솔더의 조성비에 따른 응고조직과 열처리가 미세 조직에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

솔더 제조를 위해서 순도 99.9wt% 이상의 Sn과 Bi를 사용하여 Ar 분위기에서 온도 300℃, 용탕 유지시간은 1시간으로 하여 Sn-5Bi, Sn-10Bi, Sn-25Bi, Sn-58Bi 등 4가지 조성의 ingot을 제조하였다. 본 실험에 사용된 솔더 합금은 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석을 통하여 솔더 합금의 용해온도 범위 및 용점을 예측하였으며, 합금조성 및 열처리에 따른 솔더의 경도측정을 위해 micro-vickers 경도시험기를 이용하여 50gf의 하중을 주어 경도 변화를 조사하였다.

솔더 합금의 미세 조직을 관찰하기 위해 bar형태로 제조된 솔더를 길이 방향에 수직인 방향으로 전단하였으며 열처리에 따른 미세조직 및 경도 분포를 조사하기 위하여 100℃에서 72~720hr 동안 시효처리를 하였다. 각 시편은 emery paper #2000까지 연마 후 micropolishing(0.3 μ m Al₂O₃ powder)을 행하였다. 부식액은 ethyl alcohol(96ml)+HNO₃(4ml)+HCl(1ml)를 사용하였고 에칭 후 OM(Optical Microscopy) 및 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 미세 조직을 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 경도

Fig.1은 Sn-Bi 이원계 합금의 Bi조성에 따른 100℃에서 열처리하였을 경우의 경도분포를 나타낸 그림이다. 순수한 Sn의 경도는 9.1Hv이며 Bi를 5, 10wt% 첨가하였을 경우 각각 26.01, 30.31 Hv로 경도값이 증가하였고 Bi를 25, 58wt% 첨가함에 따라 경도는 각각 28.10, 23.14Hv로 감소하였다. 열처리가 진행됨에 따라 5,10wt% Bi를 첨가한 경우 경도값이 상승하는 경향을 나타내며 특히, 10wt% Bi의 경우 상대적으로 경도값이 크게 상승하였다.

3-2. DSC 분석

Fig.2는 제조된 Sn-Bi 이원계 합금의 DSC분석 그래프이다. 솔더의 용해온도 및 고액공존 범위는 합금의 미세조직 뿐만 아니라 물성에도 영향을 미치는 요소이므로 DSC분석을 통하여 Bi의 함량이 Sn-Bi 솔더에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 실험은 승온속도 5℃/min, Ar gas(40ml/min) 분위기에서 행하였다. 공정온도(138℃) 부근에서 Sn-5Bi 합금의 미약한 흡열반응 peak를 제외하고 나머지 조성에서는 날카로운 1차 흡열반응 peak가 나타났다.

3-3. 미세조직 분석

Fig.3 (a)-(c)는 Sn-5Bi 합금의 열처리에 따른 조직 변화를 나타낸 주사전자현미경 사진이다. 주조 상태에서 Bi 석출물은 수지상 경계 및 Sn phase에 불균일 석출되지만 100°C에서 144hr동안 열처리할 경우 Sn phase에 미세한 Bi 석출물들은 Sn 기지내로 고용되어 소멸되기 시작하여 재결정에 의해 생성되는 결정립계를 따라 Bi가 분포됨을 확인할 수 있다. 또한 576hr동안 열처리하는 경우 조직은 재결정 후 결정립이 성장되기 시작하며 입계에 분포되어 있던 Bi 석출물도 Sn phase로 확산되어 크기 및 양이 감소되었다. 앞서 기술한 열처리에 따른 Sn-5Bi 합금의 경도 향상은 Fig.3 (a)-(c)에서 알 수 있듯이 주조시 나타나는 커다란 Bi 석출물들이 열처리 시간이 증가함에 따라 Sn phase에 고용되며 이러한 Bi의 고용이 합금의 경도값 상승의 원인을 확인할 수 있었다.⁽⁴⁾

Fig.3 (d)-(f)는 Sn-10Bi 합금의 열처리에 따른 조직 변화를 나타낸 주사전자현미경 사진이다. Fig.3 (d)는 주조상태의 조직으로서 사진에서 검은 부분은 Sn phase 이며 밝은 부분은 Bi rich지역으로 Bi 석출물은 수지상 경계 및 Sn phase에 불균일하게 석출되어진다. 72hr동안 열처리시 Bi 석출물은 Sn phase에 고용되어 소멸되어 감을 알 수 있으며, 576hr동안 열처리할 경우 용융 후 응고시 생성되었던 커다란 환상의 Bi 석출물들은 Sn에 고용되어 소멸되고, 일부는 주조 상태의 조직에서 발견할 수 없었던 침상으로 성장됨을 확인할 수 있었다.

Fig.4는 Sn-25Bi, Sn-58Bi 합금의 열처리에 따른 조직변화를 나타낸 주사전자현미경 사진이다. Fig.4 (a)는 Sn-25Bi 합금의 주조조직으로 검은 부분은 Sn phase 이며 밝은 부분은 Bi rich phase로써 공정에 가까운 조성을 갖는 지역이다. Sn-Bi 이원계 합금의 경우 21%Bi 이상의 조성에서 공정조직이 형성될 수 있다. 열처리가 진행됨에 따라 Fig.4 (b) 72hr의 경우 수지상 경계에 존재하는 공정조성의 Bi는 서로 합체되어 커다란 Bi상이 생성됨을 알 수 있다. 또한 Fig.4 (c) 576hr동안 열처리한 경우, Bi 석출물이 방사상으로 성장하였다.

Fig.4 (d)는 Sn-58Bi합금의 주조조직 사진으로 전형적인 층상구조를 가지며 검은 부분은 Sn rich phase이며 밝은 부분은 Bi상이다. Fig.4 e)-f) 72hr, 720hr의 사진에서 알 수 있듯이 열처리가 진행됨에 따라 층상구조는 사라지고 조직은 조대화 됨을 확인할 수 있었다.

4. 결론

(1) Sn-5Bi, Sn-10Bi 솔더의 경우 열처리 시간이 증가함에 따라 경도값이 증가하는 경향을 나타내었으며 Sn-25Bi, Sn-58Bi 솔더의 경우 초기에 경도값이 감소한 후 432hr 이후 증가하였다가 다시 감소하였다.

(2) Sn-25Bi 솔더의 경우 수지상 경계부에 존재하는 공정조성의 Bi는 서로 합체되어 커다란 Bi상이 생성되고 열처리가 진행됨에 따라 Bi 석출물이 방사상으로 성장하였으며, Bi가 상당량 존재하는 영역과 상대적으로 적게 존재하는 영역사이에는 뚜렷한 경계가 존재하였다.

(3) Sn-58Bi 공정 솔더의 경우 응고조직에 나타나는 Sn상중의 미세한 석출상은 Bi이며, 열처리 시간의 증가에 따라 석출상의 양 및 크기는 감소되어 소실된다. 또한, 응고조직에 나타나는 전형적인 라멜라 구조는 사라지고 조직은 조대화 되었다.

5. 참고문헌

1. J. Glazer, Journal of Electronic Materials, Vol.23, No.8 (1994) pp. 693~698
2. M. McCormack and S. Jin, JOM 45 (1993) pp. 36~40
3. K. Sukanuma, Scripta Materialia, Vol. 38, No. 9 (1998) pp. 1333~1340
4. J. HU, 5th Symposium on "Microjoining and Technology in Electronics" February 4-5 (1999) pp. 409~414

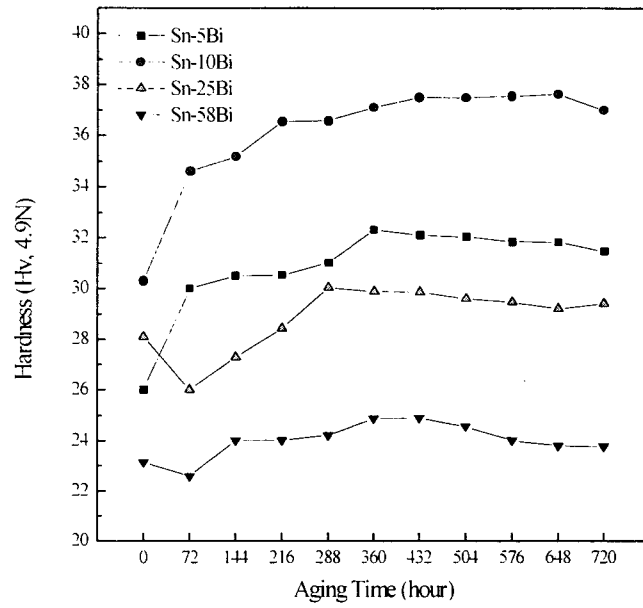


Fig.1 Effect of heat treatment on microvickers hardness of Sn-Bi solders

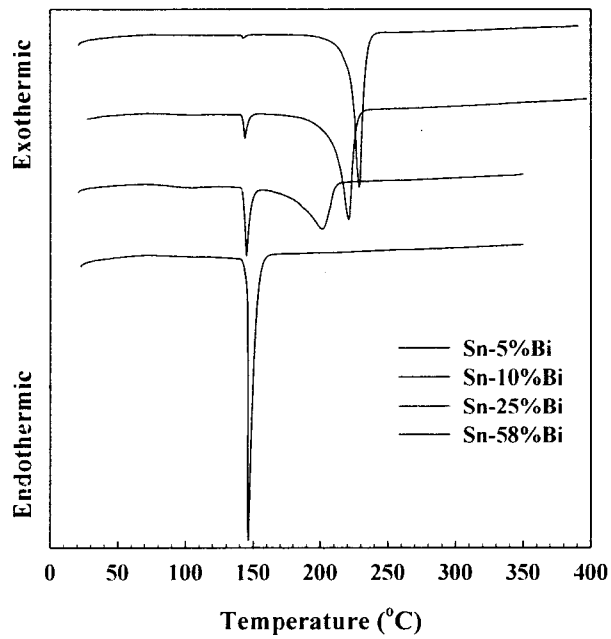
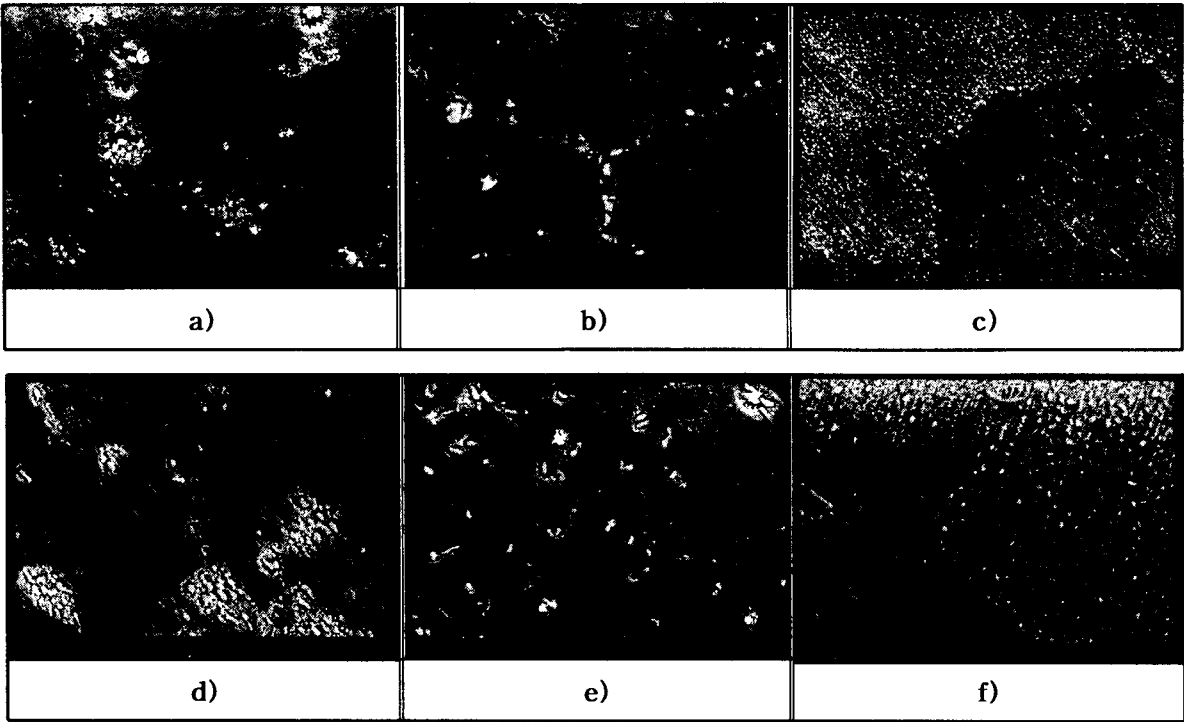
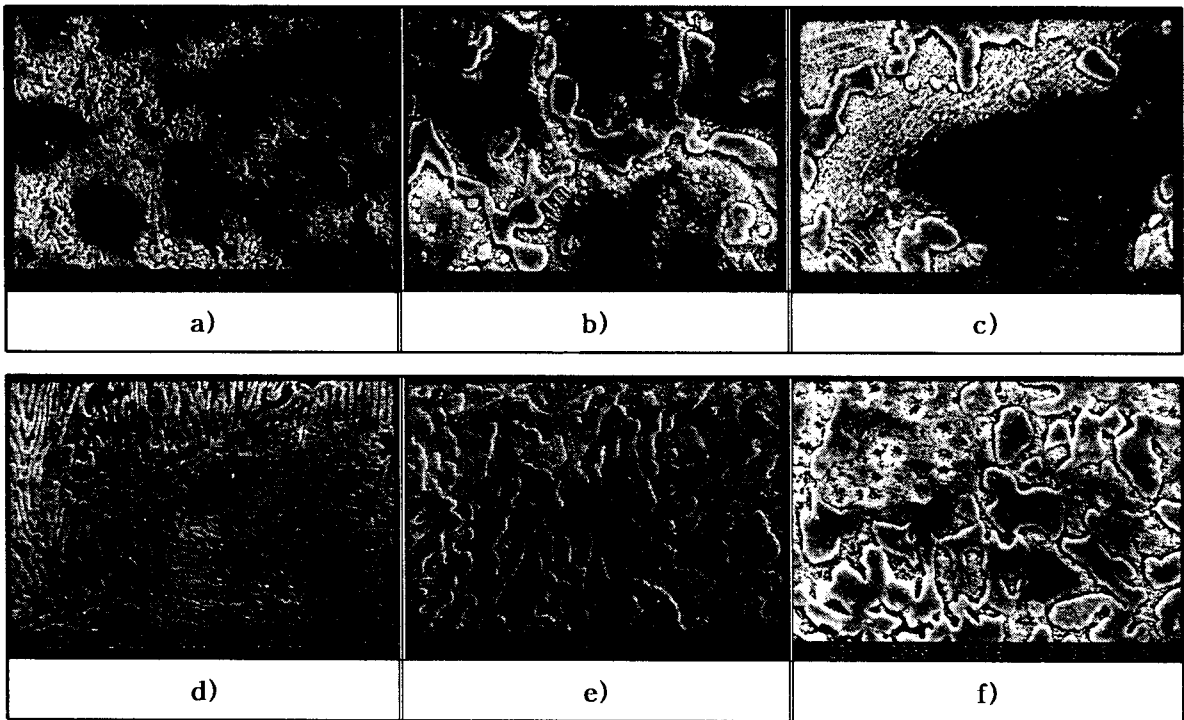


Fig.2 DSC curves of Sn-Bi solders



(a) as-cast (b) 100°C, 144hr and (c) 100°C, 576hr for Sn-5Bi
 (d) as-cast (e) 100°C, 72hr and (f) 100°C, 576hr for Sn-10Bi
 Fig.3 SEM morphology of Sn-5Bi and Sn-10Bi alloy



(a) as-cast (b) 100°C, 72hr and (c) 100°C, 576hr for Sn-25Bi
 (d) as-cast (e) 100°C, 72hr and (f) 100°C, 720hr for Sn-58Bi
 Fig.4 SEM morphology of Sn-25Bi and Sn-58Bi alloy