

저Pb Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In계 솔더 합금의 특성에 관한 연구

홍순국 · 주철홍 · 강정윤 · 김인배
부산대학교 금속공학과

A Study on the Characteristics of Low Pb Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In Solder Alloys

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

Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National University, Pusan 609-735

(1998년 5월 4일 받음, 1998년 9월 10일 최종수정본 받음)

초 록 Pb의 환경오염 문제를 발생하지 않는 저농도 Pb 솔더합금을 개발하기 위하여, 새로운 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In계 합금 조성을 설계하고, 이 합금의 용점, 젖음성, 상분석, 경도, 인장강도, 드로스성을 평가하여, Sn-37%Pb 솔더와 대체 가능성을 타진하였다. Sn-37%Pb 솔더 합금의 Pb이온 용출농도는 국제규체치인 3ppm보다 훨씬 적은 0.46ppm이었고, 환경문제를 유발하지 않는 것으로 확인되었다. 이 합금계의 용점은 183~192°C이고, 응고온도범위도 5°C 내외로 매우 좁았다. 젖음성은 In의 첨가량에 따라 큰 차이가 거의 없었으며, Sn-37%Pb와 비슷하였다. 용점 및 젖음성 측면에서 Sn-37%Pb와 대체 가능한 것으로 판단되었다. 경도는 Sn-37%Pb의 약 1.5배이고, 인장강도는 Sn-37%Pb의 것보다 높고, In의 첨가량에 따라 증가하였지만, 연신율은 감소하였다. In이 1% 첨가된 합금에서는 수지 상정 경계에 Ag₃Sn과 Pb가 정출되고, 3% 이상에서는 Ag₃Sn과 Ag₃In 및 Pb가 정출되었다.

드로스 생성속도는 Sn-37%Pb 합금이 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금보다 빠르고, In을 첨가할수록 느리고 2%의 In을 첨가한 합금은 180분에서도 거의 드로스가 발생하지 않았다.

Abstract This work designed Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In solder alloy to develop the solder alloy with low Pb content. This solder alloy doesn't cause environmental pollution, and this study reviewed the probability of replacement of Sn-37%Pb solder as evaluation of melting range, wettability, microstructure, microhardness, tensile strength, drossability of this new solder alloys. The level of international regulation in dissolution amount of Pb ion was 3ppm. But dissolution amount of Pb ion in Sn-5%Pb solder alloy confirmed not to threat the global environmental is 0.46ppm.

The melting range of this solder alloy was 183~192°C. Also the range of solidification was very narrow within 5°C.

The wettability was similar to Sn-37%Pb solder, and the effect of amount of In addition of wettability couldn't be founded. The probability of replacement in the melting range and wettability is very high. And microhardness of this solder alloy was 1.5 times of conventional type solder. Tensile strength of new solder alloys was a little high than that of conventional type solder. With increasing amount of In% addition, tensile strength was increased, but elongation was decreased.

The solder alloy of 1%In addition revealed Ag₃Sn and Pb on dendrite microstructure boundary, and Ag₃Sn, Ag₃In and Pb were revealed on it at the solder alloy of 3% In addition.

The drossability was superior to Sn-37%Pb solder alloy and the solder alloys of 2% In addition was not generated for 3hrs.

1. 서 론

전자제품의 조립 방법 중에는 솔더링 기술이 가장 많이 사용되고, 솔더 합금으로는 Pb 함량이 많고 공정조성인 Sn-37wt%Pb(이하 중량비)합금이 가장 널리 사용되고 있다.

전자제품이 폐기되면 일반 쓰레기로 매립되고, 조립에 사용된 Sn-Pb 솔더합금 성분중에 Pb 성분과 산성비가 반응하여 Pb가 이온상태로 용출되어 환경을 오염시키는 것으로 보고^{1~3)}되고 있다. 이러한 이유 때문에, 선진국에서는 Pb를 함유한 Sn-Pb 솔더합금의 사용을 제한하거나, 완전히

사용할 수 없도록 규제하려는 법안을 제안 중에 있다.

미국, 일본 등 선진국에서는 최근 몇 년 동안 Sn-37% Pb의 솔더합금을 대체할 새로운 솔더합금 개발에 대한 연구^{4~13)}가 활발히 전개되고 있다. 연구 개발 방향으로는 Pb를 완전히 배제한 Pb-free 솔더의 개발과 기존의 솔더합금보다 Pb 함량을 환경상의 문제가 되지 않을 정도로 저감시킨 저농도 Pb 솔더합금의 개발로 크게 나눌 수 있다. 아직까지 기존의 Sn-Pb 솔더에 필적할 만한 성질을 가진 새로운 솔더합금은 개발되지 못하고 있으며 신뢰성 또한 정립되어 있지 않은 실정이다. 이로 인하여 미국에서는 기존의 Sn-Pb 솔더합금을 대체할 수 있는 새로운 합금이 개발되

기까지의 잠정적인 대책 방안으로서 '환경오염 부담금'을 부과하고, 약 2000년경부터는 Pb의 사용량을 규제할 것으로 계획^{4,5)}하고 있다. 따라서 이런 국가들에 많은 전자제품을 수출하고 있는 국내의 현실을 감안할 때 Pb를 완전히 배제하거나 환경오염상의 문제가 발생하지 않을 정도로 저감시킨 새로운 솔더합금의 개발은 매우 시급한 과제라고 할 수 있다.

새로 개발된 합금이 실제 산업현장에 적용되기까지는 해결하여야 할 문제점이 많다. 공정상의 측면에서는 솔더의 용점과 젖음성이 가장 중요하므로, 현재 사용되고 있는 Sn-37%Pb의 용점과 솔더링성이 거의 비슷한 합금을 개발하는 것이 급선무이다. 이외에 솔더합금 자체의 특성과 접합부의 신뢰성의 규명, 플락스, 부품설계 기술, 솔더링공정 기술의 개발과 같은 해결하여야 할 과제가 많다.

현재 연구되고 있는 Pb-free 솔더합금들의 젖음성은 기존의 Sn-Pb 솔더와 비교하여 볼 때 다소 떨어지는 것으로 알려지고 있다.^{5,6)} 상기에 열거한 과제에 대한 연구는 거의 발표된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 Sn-5%Pb 합금과 Sn-37%Pb 합금을 pH4인 산성용액에 침지시켜 6시간동안 교반 후 IA 기기를 사용하여 Pb 이온의 용출량을 측정한 결과(표 1) 환경에 영향을 미치는 않는 Pb의 함량은 5% 이하로서 용점은 180~200℃ 범위이고, 기계적 특성, 드로스성, 경계성 등을 고려하여 Ag를 1.5% 이내인 합금에, 제 4원소로서 In을 5% 이내로 첨가하여 제조한 합금에 대한 용점, 젖음성, 인장강도, 드로스성, 미세조직 등을 분석하여 Sn-37%Pb 솔더와의 대체 가능성을 검토하였다.

Table 1. Weight percentage of Pb dissolved in acid solution(pH4).

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

2. 실험방법

합금의 용해는 알곤을 주입하면서 전기로로 용해한 후, 미리 70℃로 예열시킨 동금형에 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 Globle 형상의 meniscus장치를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 시편의 무게 200mg, 침지시간을 5초, 침지깊이를 0.3mm, 온도를 255℃로 고정하였다. 플락스는 RH-15SH-RMA로 하였다. 젖음시간 및 최대젖음력의 값은 각 합금당 5개의 시편을 주조하고, 각 시편당 3회씩 측정하였고, 총 15회 측정된 값들의 평균값으로 평가

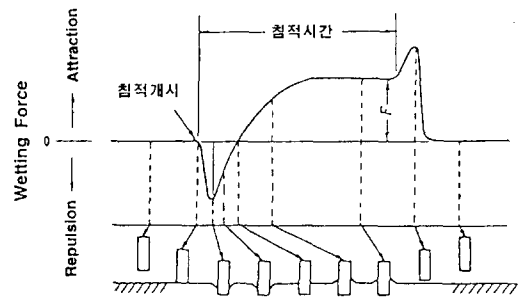


Fig. 1. Typical wetting curve gained from meniscus method.

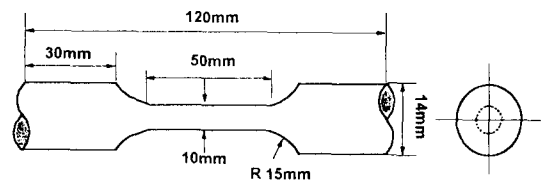


Fig. 2 Shape and dimension of tensile specimen.

하였다. 그림 1은 이 장치를 이용하여 측정하였을 때 나타나는 대표적인 젖음성 곡선을 나타낸다. 침지 초기에는 용융 solder와 부품간에 척력이 작용하다가 시간이 지남에 따라 인력이 작용하는데, 이와 같이 용융 solder와 부품 사이에 작용하는 힘이 척력에서 인력으로 바뀔 때, 즉 젖음력이 0이 되는 젖음시간과, 용융 solder와 부품간의 인력이 최대가 되는 최대젖음력을 측정하여 젖음성을 평가하고 있고, 젖음성은 최대젖음력이 클수록 젖음시간이 짧을수록 양호하다고 알려져 있다.⁶⁾

각 합금의 미세조직을 관찰하기 위하여 봉상형태로 제조된 솔더를 길이 방향에 수직인 방향으로 절단한 후 연마하여, 에칠알콜(96ml) + HNO₃(4ml) + HCl(1ml)의 용액에 부식시킨 후, 광학현미경(O.M)과 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하고, EDX, XRD를 이용하여 정출상을 분석하였다.

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

인장 시험편은 그림 2와 같은 형태로 주조하여 제조하고, 100℃에서 72hrs 동안 열처리하여 인장 시험편으로 사용하였다.

산화성 시험은 다음과 같은 순서로 행하였다. 우선 스텐레스 용기에 500g의 시료를 담고, 이것을 핫플레이트에 올려 놓고 용해하여, 용탕의 온도를 250℃로 유지시킨다. 그 후 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.

3. 결과 및 고찰

3.1 합금설계 방안

3.1.1 5%Pb 선택 근거

전자 기기 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.

현재 솔더합금의 주 원소로는 공급상의 문제, 환경상의 문제, 용점 및 기계적 특성 때문에, Sn이 가장 최적의 원소로서 사용되고 있고, 대체할 다른 원소가 없는 것이 현실이다. 이러한 관점에서 보면, Sn과 합금화되었을 경우, 용점을 낮추면서 독성이 없는 원소를 첨가하는 것이 바람직하다.

여러 합금원소 중에 Pb는 용점, 경제성 면에서 가장 유리한 첨가 원소이므로 이제까지 사용되어 왔지만, 독성을 가지고 있기 때문에 사용이 제한되고 있다. 그러나, 공정면에서는 Pb가 전혀 함유되지 않은 솔더합금은 사용한 적이 없기 때문에, 현장에서 바로 적용하기가 힘들 것으로 예상된다. 이러한 측면에서 환경문제만 해결된다면 Pb를 사용하는 것이 바람직하다.

Sn-37%Pb 솔더의 가장 큰 환경문제는 솔더링된 가전 제품이 일반 쓰레기로 처리되고 매립되었을 때, 산성비와 솔더의 Pb가 반응하여 Pb가 이온 상태로 용출하여 토양을 오염시키는 것이다. 따라서 선진국에서는 용출시험에서 Pb가 3ppm 이상 검출되면, 폐쇄된 콘크리트제 처분장에 폐기하는 것을 의무화하고 있다.¹⁾ 그러나, Pb의 함유량이 적은 솔더는 산성비에 용출되는 량도 아주 적을 것으로 예상된다.

3.1.2 첨가원소의 선택 근거

Sn을 주성분으로 한 경우, 어떤 원소를 첨가하면, 용점을 낮출 수 있는지를 상태도를 조사하여 보았다. 표 2는 Sn 2원계 합금에서 공정을 이루어 용점을 낮출 수 있는 원소를 대상으로 용점, 고용도 및 가격 등을 조사하여 정리한 것이다. Sn과 공정을 이루고, 공정점이 200℃에 가까운 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, In, Zn, Mg 등이 가장 가능성이 있음을 알 수 있다.

그러나, Bi, In은 용점을 목표인 200℃ 이하로 낮추기 위해서 다량 첨가되어야 가능하므로 2원계 합금만으로는 사용할 수 없고, 용점을 저하시키기 위한 제 3, 4의 첨가원소로서 첨가하는 것이 바람직하다고 생각된다. 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 첨가 원소로는 부적당한 원소로 판단된다. 한편 Ag^{8,14)} 및 Cu^{8,14)}는 용점강화 효과는 낮지만, 크립특성, 산화특성, 열전도도, 강도 등이 향상되리라 예상되며, 열팽창계수도 Sn과 비슷하여 열피로특성도 향상시킬 수 있을 것으로 예상되기 때문에 제 3, 4의 첨가 원소로는 적당한 원소라고 판단된다.

Table 2. 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	Toxic
In	48Sn-52In	117	281	Cost ↑
Bi	42Sn-57Bi	138	10.5	Strength ↑ Thermal Fatigue ↑
Cd	67Sn-33Cd	176		Toxic
Ga	8Sn-92Ga	20	916	Cost ↑ Melting Point ↑
Zn	91Sn-9Zn	199	2	Drossability ↑
Mg	98Sn-2Mg	200	2~3	Drossability ↑ Active ↑
Ti	56.5Sn-43.5Ti	170		Toxic
Ce	97.5Sn-2.5Ce	220	High	Active ↑
Ag	96.5Sn-3.5Ag	221	175	Strength ↑, Cost ↑ Thermal Conductivity ↑
Li	99.8Sn-0.2Li	228	High	Active ↑
Na	99Sn-1Na	220		Active ↑
Cu	99.3Sn-0.7Cu	227	4(3)	Strength ↑ Thermal Conductivity ↑

이상의 검토 결과로부터 본 연구에서는 용점저하 원소로 In을, 기계적성질 등을 개선하기 위한 원소로 Ag를 선택하고, Ag 및 In의 첨가량은 다음과 같은 배경하에 결정하였다.

3.2 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In 합금의 용점

그림 3은 시차주사열량법(DSC)을 이용하여 Sn-5%Pb-1.5%Ag 및 여기에 In을 1, 3, 5% 첨가한 합금의 용점 및 응고온도범위를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이것으로부터, Sn-5%Pb-1.5%Ag 합금의 용점은 188°C이고, 응고온도범위는 약 5°C 정도로서 매우 좁다는 것을 알 수 있다. Sn-5%Pb합금의 용점은 약 220°C이지만, 1.5%Ag를 첨가함에 따라서, 3원계 공정에 가까운 조성이 되어 용점이 아주 저하하는 것으로 생각된다. Sn-5%Pb-1.5%Ag에 In을 1% 첨가하면 용점은 약 192°C로 약간 상승하지만, 그 이상으로 첨가되면 용점은 감소하여 5%의 In을 첨가한 경우 약 183°C이고, Sn-37%Pb의 용점과 같다. 이 합금계의 응고온도범위는 약 5°C 정도를 유지하고 있는 것이 특징이다. 이것은 1~5%의 In의 첨가량 범위에서는 액상선 및 고상선 온도의 증감폭이 거의 같기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 선정한 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In 합금계는 목표로 삼은 용점 범위 '1180~200°C' 내에 존재하고, 응고온도범위도 5°C내외로 매우 좁음을 알 수 있었다. 따라서 이 합금계는 기존의 솔더링 공정 및 장치를 사용하는 데에 큰 무리가 없을 것으로 판단된다.

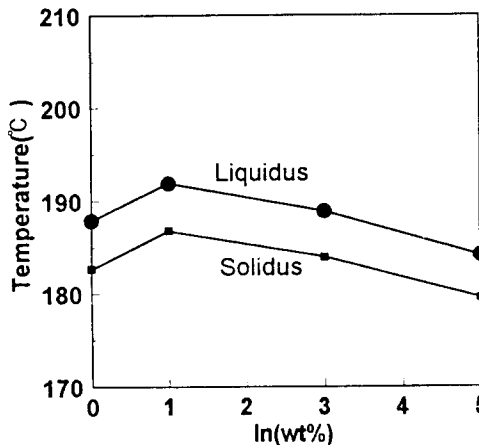
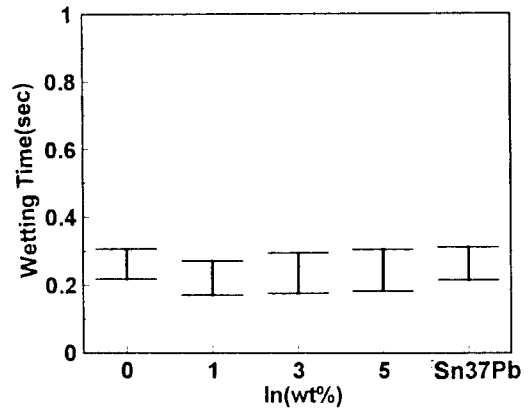


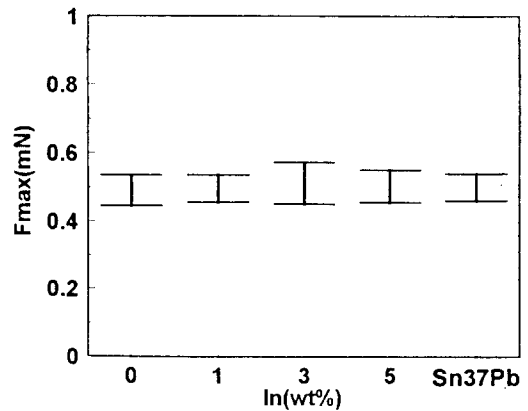
Fig. 3. Effect of the content of In on the melting point in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In alloys.

3.3 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In 합금의 솔더링성

전자제품의 기관에 사용되는 솔더의 역할은 여러 가지 부품들을 기관위에 설계되어 있는 Cu-substrate에 접합시키는 것이다. 따라서 솔더가 이런 역할을 수행하기 위해서는 부품의 리드선 및 Cu-substrate와의 젖음성이 우수해야만 한다. 젖음성을 평가하는 방법^{15,18~21)}은 여러가지가 있으나, 대부분 젖음시간과 최대젖음력을 측정하여 평가한다. 상대적으로 젖음시간이 짧고, 최대젖음력이 클수록 젖음성



(a)



(b)

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

이 우수하다고 볼 수 있다. 젖음시간의 정의는 연구자들간에 차이가 있는데, 본 실험에서는 부품과 용융솔더가 젖기 시작할 때까지 걸린 시간, 즉 부품과 솔더 사이에 작용하는 힘이 척력에서 인력으로 바뀌는 데 걸리는 시간으로 정의하였다.

그림 4의 (a) 및 (b)는 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금과 여기에 In을 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, In을 1, 3, 5% 첨가함에 따라서 젖음시간은 0.17~0.28초 범위에서 0.18~0.30초로 큰 차이를 알 수 있다. Sn-37%Pb의 젖음시간인 0.21~0.31초와 비교하면, In을 첨가한 합금은 젖음시간이 거의 유사함을 알 수 있다. 한편 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금의 최대젖음력은 0.45~0.54mN이고, In을 1~5% 첨가한 합금의 최대젖음력은 0.42~0.55mN으로 거의 같은 범위에 있고, Sn-37%Pb의 최대젖음력(0.46~0.54mN)과 거의 대등한 것을 알 수 있다.

이것으로부터 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금 및 여기에 In을

1, 3, 5% 첨가한 합금은 Sn-37%Pb과 비교하여 젖음시간 및 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%)In 합금의 솔더링성은 Sn-37% Pb합금과 거의 동등한 수준임을 의미한다.

따라서 용점 및 솔더링성면에서 본다면, 본연구에서 합금 설계한 Sn-5%Pb-1.5%Ag-(1-5%)In 합금계는 Sn-37%Pb합금의 대체합금으로 가능성이 아주 큰 것으로 판단된다.

3.4 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In 합금의 미세조직

그림 5는 Sn-5%Pb-1.5%Ag의 광학현미경 조직과

SEM조직 및 EDX분석 결과를 나타낸 것이다. 광학현미경상의 주조직은 셀 수지상정 형태를 보이며, 2차 수지상정까지의 성장은 미약함을 볼 수 있다. 또한 수지상정 경계부에 광학현미경상으로는 구분이 명확하지 않은 미세한 상이 존재함을 알 수 있다. SEM사진에서 'A'로 표시된 기지는 Sn만의 피크가 나타나고, 'B'로 표시된 상은 Pb의 피크가 아주 높지만, Sn의 피크가 아주 약하게 나타나고, 'C'로 표시된 상은 Ag와 Sn의 피크가 나타나고 있다. 이 결과로부터 수지상정의 경계부에 존재하는 상은 두 종류로서, 하나는 Pb-rich α 상이고, 또 하나는 Ag/Sn의 금속간화합물일 것으로 예상된다.

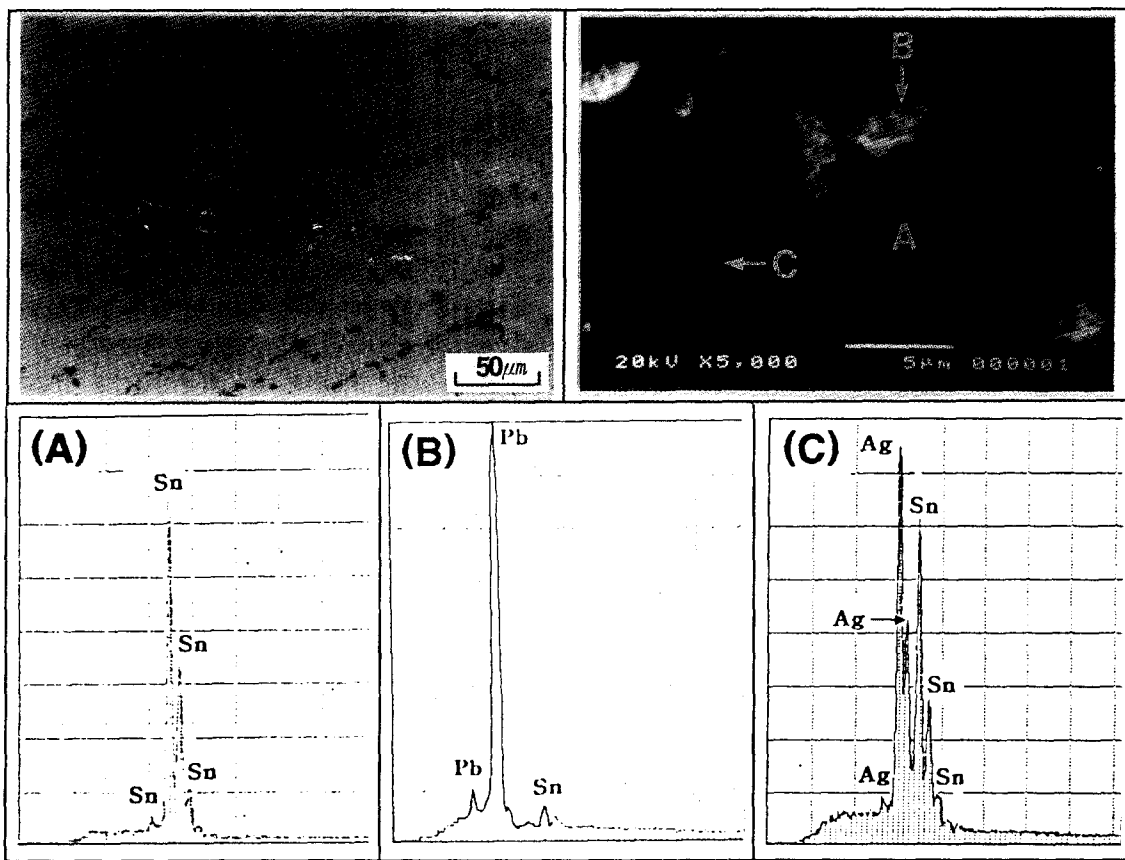


Fig. 5. Optical microstructures and SEM structure of Sn-5%Pb-1.5%Ag alloy and results of EDX analysis for each phases.

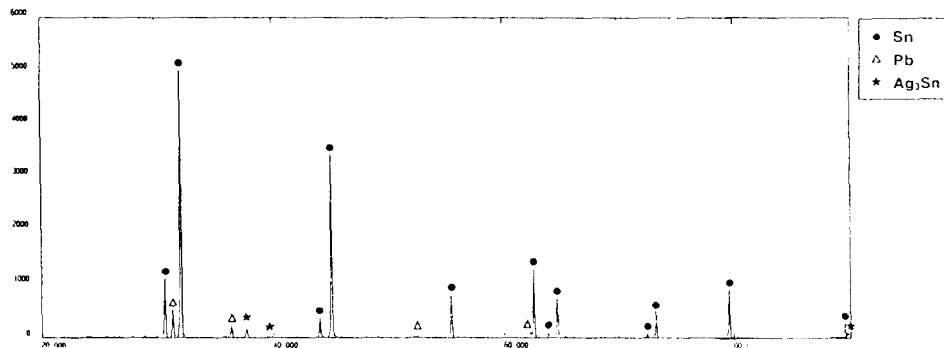


Fig. 6. Result of XRD analysis in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi alloys.

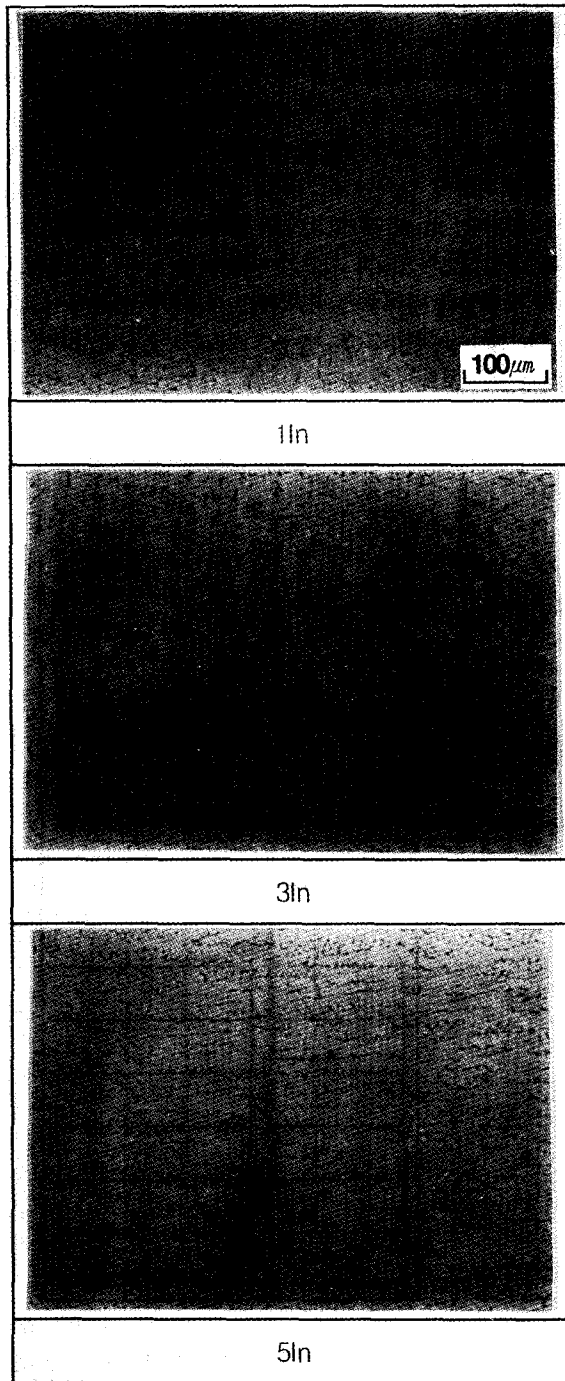


Fig. 7. Optical microstructures of Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In alloys.

그림 6은 XRD분석 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 기지는 β Sn 단상으로 되어 있고, SEM 조직상의 'B'로 표시된 상은 Pb-rich α 상, 'C'로 표시된 타원형의 제3상은 금속간화합물인 $Ag_3Sn(\epsilon)$ 임이 알 수 있다. 그림 7은 Sn-5%Pb-1.5%Ag에 In을 1, 3, 5%로 첨가한 합금의 광학현미경 조직을 나타낸 것이다. 주조직은 Sn-5%Pb-1.5%Ag와 비슷한 셀 수지상형이고, In의 첨가량에 따른 상들의 크기, 양 및 분포의 변화를 명확히 구별할 수 없는 것이 특징이다. 그림 8은 수지상정 경계에 존재하는 상들을

자세히 관찰하기 위하여, Sn-5%Pb-1.5%Ag-5%In 합금을 대상으로 SEM조직과 각 상들을 EDX로 성분 분석한 결과를 나타낸 것이다. SEM조직에서 'A'로 표시된 기지는 Sn만이 존재하며, 'B'로 표시된 피상은 Pb와 Sn로 이루어져 있으며, 'C'로 표시된 미세한 상은 Ag 및 In과 Sn으로 이루어져 있음을 알 수 있다. EDX성분분석 결과 나타난 각 상들을 동정하기 위하여 XRD분석을 행하였다. 그림 9는 그 결과를 나타낸다. 이것으로부터 'A'로 표시된 기지는 β Sn, 'B'로 표시된 피상의 상은 Pb, 'C'로 표시된 미세한 상은 Ag_3Sn 및 Ag_3In 의 금속간화합물로 분석되었다. 그러나 In이 3% 이하로 첨가된 경우에는 Ag_3In 의 피크가 거의 나타나지 않고 있다.

3.5 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In 합금의 기계적성질

그림 10 및 그림 11은 Sn-5%Pb-1.5%Ag 및 여기에 In을 1, 3, 5% 첨가한 합금의 경도값 및 인장성질을 나타내고, 동시에 Sn-37%Pb의 것과 비교한 것이다. Sn-5%Pb-1.5%Ag 합금의 경도값은 14Hv이고, Sn-37%Pb의 경도값의 약 2배 가까운 값을 갖는다. 한편 In의 양이 증가함에 따라 경도값이 증가하는 경향이 있다.

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 In을 첨가함에 따라 최대인장강도는 급격히 증가하지만, 연신율은 완만하게 감소하는 경향이 있다.

Sn-5%Pb-1.5%Ag 합금이 Sn-37%Pb합금보다 경도 및 인장강도가 높고, 연신율이 낮은 것은 Ag의 첨가로 미세한 Ag_3Sn 과 같은 경한 금속간화합물이 정출하기 때문인 것으로 생각된다. In의 양이 증가함에 따라 경도 및 인장강도가 증가하고, 연신율이 감소하는 것은 경한 금속간화합물인 Ag_3Sn 이외에 Ag_3In 의 정출량이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

3.6 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In 합금의 드로스성 (Drossability)

플로우(Flow) 솔더링공정에서 장시간 조업하는 경우 솔더 용탕의 표면이 산화되어 산화물의 분말인 드로스가 형성되면, 작업성이 나빠고, 용탕의 조성이 변화하여 솔더링성을 해친다. 따라서 드로스성(산화성)은 솔더의 중요한 특성중의 하나이다.

그림 12는 Sn-5%Pb-1.5%Ag-(0%-2%)In합금 및 Sn-37%Pb 합금의 드로스성을 평가한 것으로 유지시간에 따라 생성된 산화물 양의 변화를 나타낸 것이다. 산화실험은 각 합금을 공기중에서 250°C로 가열유지하면서 세라믹 봉으로 100rpm의 속도로 교반시켜 행하였고, 산화물의 양은 30분 단위로 180분까지 생성된 산화물의 무게를 측정하였다. 생성된 산화물의 양은 유지시간이 증가함에 따라 증가하는 경향이 있다. 산화속도는 Sn-37%Pb합금이 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금보다 빠르고, In을 첨가할수록 느리고, 2%의 In을 첨가한 합금은 180분에서도 거의 드로스가 발생하지 않는 것이 특징이다.

초기 산화과정 중에 생성된 산화물은 노란색과 검은색 분

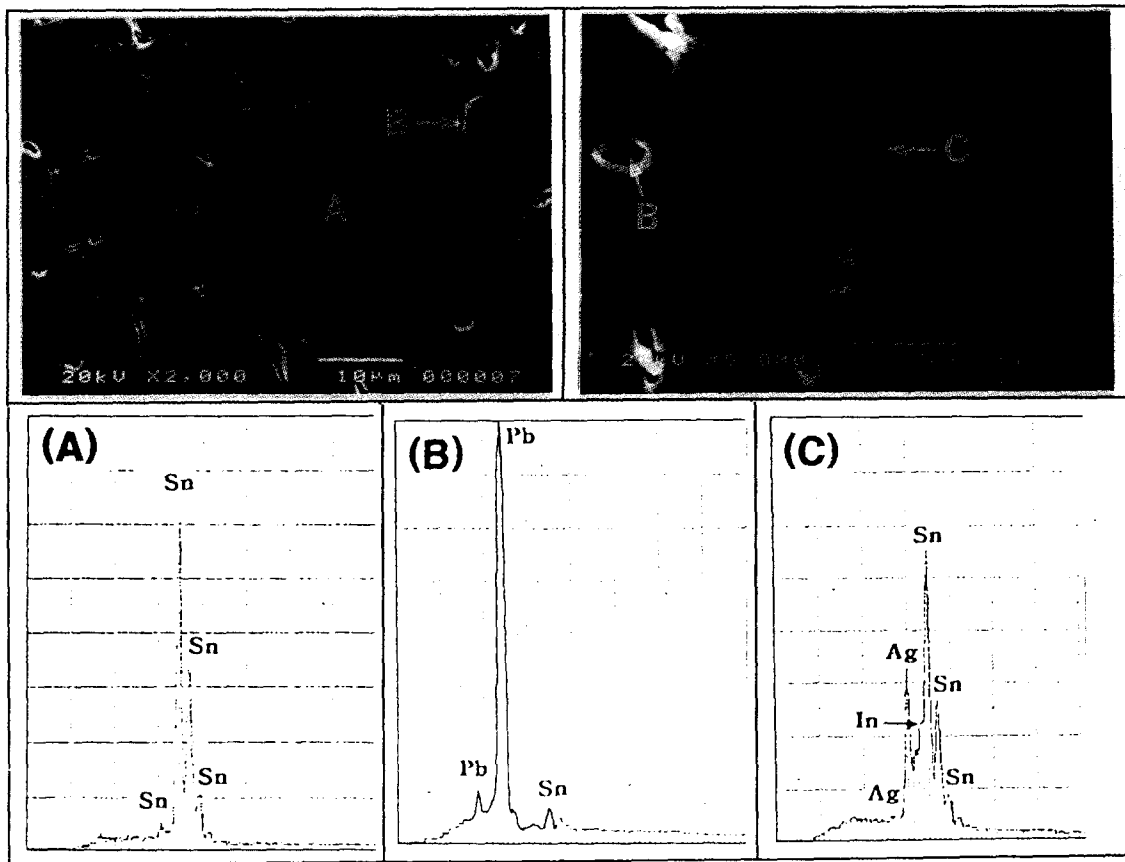


Fig. 8. SEM structure of Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In alloys and results of EDX analysis for each phases.

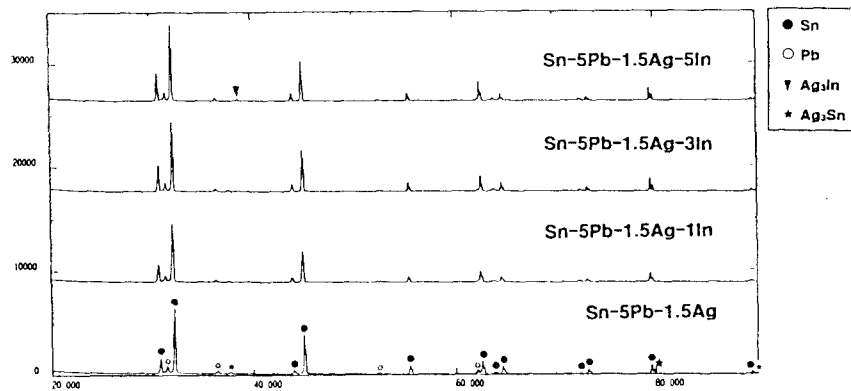


Fig. 9. Result of XRD analysis in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%In alloys.

말의 2종류이었다. 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, 그량은 SnO가 훨씬 많았다. 1시간 이상부터는 거의 SnO산화물만이 존재하였다. 이것은 Sn이 Pb보다 산소와의 친화력이 강하기 때문인 것으로 생각된다. 한편 Sn-37%Pb의 경우 생성된 산화물의 80%정도가 Sn의 산화물인 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 이것으로부터 Ag 및 In은 산화저항성을

증가시키는 원소이고, In이 효과가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 In이 용융금속의 표면에 아주 얇은 산화피막을 형성하여, 용탕과 산소와의 접촉을 차단하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 Pb의 환경오염 문제를 발생하지 않는 저농도 Pb 솔더합금을 개발하는 것을 목적으로 하였다. 참고문헌 및 실험의 결과로부터, 새로운 Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%

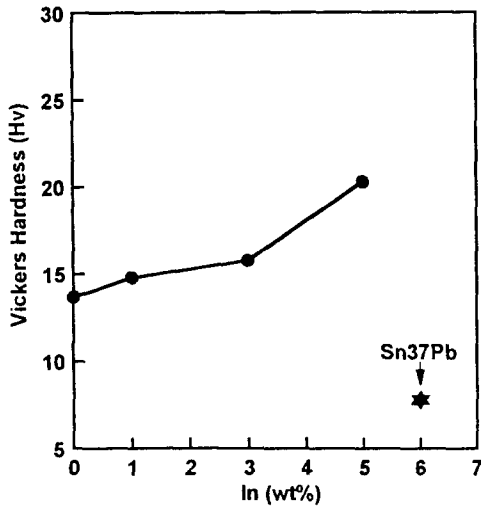


Fig. 10. Effect of the content of In on the microhardness in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%B i alloys.

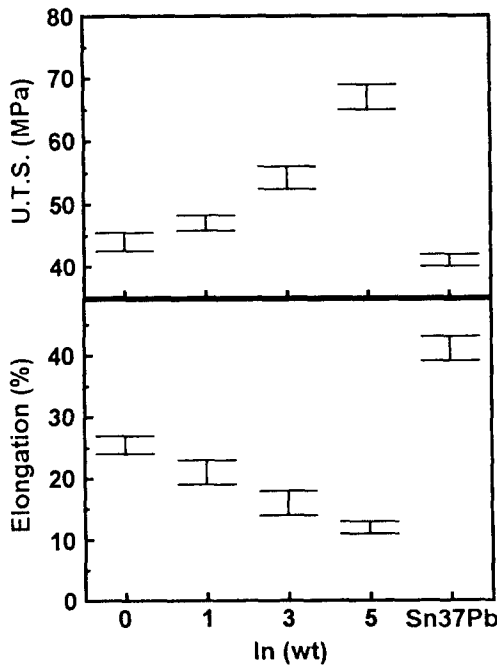


Fig. 11. Effect of the content of Bi on the tensile properties in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%B i alloys and Sn-37%Pb alloy.

In계 합금 조성을 설계하고, 이 합금의 용점, 젖음성, 상분석, 경도, 인장강도, 드로스성을 평가하여, Sn-37%Pb 솔더와 대체 가능성을 타진하여 보았다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) Sn-5%Pb 솔더 합금의 Pb이온 용출 실험결과, 0.46 ppm으로서 국제규체치인 2ppm 이하이고, Sn-37%Pb의 1% 이하 수준이었다.

2) Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%B i 합금계의 용점은 183~192°C이고, 응고온도범위도 5°C 내외로 매우 좁았다. 1%의 In을 첨가하는 경우, 액상선 및 고상선 온도가 증가하지만, 3% 이상 첨가하면 감소하였다.

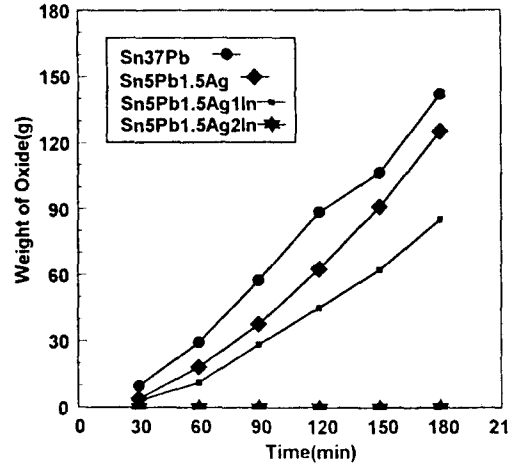


Fig. 12. Change of oxides weight with holding time in Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%B i alloys and Sn-37%Pb alloy.

3) 젖음성을 젖음시간과 최대젖음력으로 평가한 결과, In의 량에 따라 차이가 거의 없었으며, Sn-37%Pb와 동등한 것으로 나타났다.

4) 이 합금계의 경도 값은 Sn-37%Pb의 약 1.5배 가까운 값을 가지고, In의 량이 증가함에 따라 경도값이 증가하였다. Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%B i의 인장강도는 Sn-37%Pb의 것보다 2~3MPa 정도 높지만, 연신율은 약 1/2 정도로 감소하였고, In을 첨가함에 따라 최대인장강도는 급격히 증가하지만, 연신율은 감소하였다. 이것은 In의 량이 증가함에 따라 금속간화합물의 량이 증가하여, 연신율이 저하하고, 인장강도 및 경도가 증가한 것으로 생각되었다.

5) 이 합금계의 광학현미경 조직은 셀 수지상조직이고, In 첨가의 영향은 거의 없었다. In이 1% 첨가된 합금에서는 수지상정 경계에 Ag₃Sn과 Pb가 정출되고, 3% 이상 첨가된 합금에서는 Ag₃Sn과 Ag₃In 및 Pb가 정출되었다.

6) 드로스 생성속도는 Sn-37%Pb합금이 Sn-5%Pb-1.5%Ag합금보다 빠르고, In을 첨가할수록 느리고, 2%의 In을 첨가한 합금은 180분에서도 거의 드로스가 발생하지 않았다. Ag 및 In은 용탕의 산화저항성을 증가시키는 원소이고, In이 효과가 더 크다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. Ruman, R.D. ; 「Review of Toxicology of Inorganic Lead」, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **47**(11), 1986, p.700~703 (1986)
2. Yoshihiro, Taicase ; "Dissolution Mechanism of lead from Tin-Lead Solder Alloys under Acid Rain." MES'97, 7회. p.49~52 (1997)
3. 坂村 博康. "폐기 電化제품에 함유되어진 유해금 속의 환경 영향 평가" 生産研究, **45-7**(1993), p506 (1993)
4. 川口 寅之輔, 澤村 經夫 ; ALMIT Technical Journal, **22**(1994), p.26~35 (1994)
5. 川口 寅之輔, 澤村 經夫 ; ALMIT Technical Journal, **23**(1994), p.46~47 (1994)

6. 竹本 正 ; 溶接學會 마이크로接合 研究委員會 솔더링 분과會資料, MJS-104-95 (1995)
7. 川口寅之輔, 澤村經夫 ; ALMIT Technical Journal, No.22, 26 (1994), No.23, 46 (1993)
8. J. Glazer ; 「Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly」, International Materials Reviews 1995, Vol.40, No.2, p.79~81 (1995)
9. W. J. TOMLINSON and I. COLLIER ; Mater. Sci. Eng., 22 (1987), 1835 (1987)
10. J. PHILLIPS and K. STILLAHN ; Electron. Packag. Prod., 32-2, 78 (1992)
11. J. M. FERRITER and S.P. REDMOND ; Mater. Eng., No.8, 8 (1992)
12. S. PATTANAIK and V. RAMAN ; Proc. Conf. Materials developments in microelectronic packaging, Montreal, PQ, ASM International, 251 (1991, Aug)
13. E. P. Wood ; J. of Electronic Materials, 23-8, 709 (1994)
14. H. H. MANKO ; 「Solders and Soldering」New York, McGraw-Hill, p.102 (1964)
15. 竹本 正, 佐藤了平 ; “高信頼度マイクロソルダーリング技術,” Kogyo Chosakai .Pub., Tokyo. p.89~105 (1991)
16. R.W. HERTZBERG ; 「Deformation and fracture of engineering materials」, 2nd, New York, Wiley. 503 (1983)
17. 左平 ; “Pb-Free Solder Sn-Ag Solder의各種特性,” 日本溶接學會 第19會 마이크로接合 研究會, 솔더링 분과委員會, p.17~26 (1995. 7)
18. C. Lea ; A Scientific Guide to Surface Mount Technology, Electron. Pub., Ltd., Ayr, Scotland, UK, p345 (1988)
19. P. Vianco ; The Metal Science of Joining, TMS, Warrendale, PA, p.265 (1992)
20. F. G. Yost et. al ; “The Mechanics of solder alloy wetting and spreading,” Van Nostrand Reinhold, N. Y 9, p95 (1993)
21. John H. Lau ; “Solder Joint Reliability,” Van Nostrand Reinhold, N.Y., p.69 (1991)