

## In, Bi를 함유한 Sn-Ag계 무연솔더의 솔더링성 연구

김문일 · 문준권 · 정재필  
서울시립대학교 재료공학과

### A Study on the Solderability of In and Bi Contained Sn-Ag Alloy

Moon-Il Kim, Joon-Kwon Moon and Jae-Pil Jung

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

**초 록:** Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더는 중온계 무연솔더의 하나로서 개발되었다. In 함유 솔더는 고가이지만, 솔더의 용점은 Sn-Ag-Cu 합금계보다 낮다. 본 연구에서 사용된 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 용융범위는 188~204°C 사이이다. 본 연구에서는 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 무연솔더로서의 적용가능성을 조사하기 위하여 솔더의 젖음특성을 평가하였다. Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 젖음성을 기존 솔더 및 다른 무연솔더와 비교하기 위하여 Sn-37Pb, Sn-3.5Ag 공정솔더의 젖음특성도 조사하였다. 실험결과 영점시간과 젖음시간은 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 경우 240°C에서 각각 1.1, 2.2초로서 Sn-37Pb 및 Sn-3.5Ag 무연솔더에 비하여 비슷하거나 다소 우수하였다. 또한, Sn-3Ag-8Bi-5In의 평형젖음력은 240°C에서 5.8 mN으로 Sn-37Pb 솔더보다 낮고 Sn-3.5Ag 솔더보다 높았다.

**Abstract:** Sn-3Ag-8Bi-5In was developed for the intermediate melting point solder. Although In-contained solder is expensive, its melting point is lower than these of Sn-Ag-Cu alloys. Sn-3Ag-8Bi-5In solder used for this research has a melting range of 188~204°C. On this study wetting characteristics of Sn-3Ag-8Bi-5In were evaluated in order to investigate its availability as a Pb-free solder. Wettabilities of Sn-37Pb and Sn-3.5Ag solders were also studied to compare these of the Sn-3Ag-8Bi-5In. Experimental results showed that the zero-cross-time and wetting time at 240°C for the Sn-3Ag-8Bi-5In were 1.1 and 2.2 second respectively. These values are a little better than these of Sn-37Pb and Sn-3.5Ag solders. The equilibrium wetting force of the Sn-3Ag-8Bi-5In was 5.8 mN at 240°C, and it was turned out to be a little higher than that of Sn-3.5Ag and lower than that of Sn-37Pb.

**Key words:** Pb-free solder, Sn-3Ag-8Bi-5In, Wetting balance test, Wettability

### 1. 서 론

납은 체내에 소량만 흡수되어도 몸밖으로 배출되지 않으며 체내에 남아서 뼈속의 칼슘을 대체하여 만성적 질병을 일으키는 원인이 된다. 이러한 이유로 인하여 공기 중 Pb 함유량의 허용기준치는 1리터 당 0.00001밀리그램으로 극히 제한되어 있다<sup>1)</sup>. 따라서, 세계적으로 전자산업에 있어서 Pb의 사용을 제한하려는 경향이 증가하게 되었고, 점진적으로 Pb의 사용을 전면 금지하는 계획이 추진되고 있다.

전자제품에서 Pb를 함유한 솔더를 대체하기 위한 노

력으로 무연솔더(lead-free solder)의 개발과 이에 관한 평가가 최근 관심의 대상이 되어 왔다<sup>2)</sup>. 무연솔더 중 실용화에 가장 근접하여 있으며 일부 실용화가 시작된 것으로 Sn-Ag계를 기본으로 한 것이 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Sn-Ag계 중 Sn3.5Ag 솔더 합금은 Sn37Pb 공정솔더에 비해 인성, 크리프(creep) 및 기계적 성질이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한, Cu와의 젖음성도 양호한 편이며 비교적 높은 용점(221°C)을 가지므로 고온용 재료로 주목 받고 있다<sup>3)4)</sup>. 반면 몇가지 문제점을 가지고 있기도 하다. 즉, 이러한 무연솔더는 기존에 사용하던 Sn37Pb 공정솔더에 비하여 용점이 높다

는 것이다. 이로 인하여 기존에 사용하던 솔더링 장비들을 그대로 이용하는 것에 제약을 받게 되었다<sup>5)</sup>.

Sn3.5Ag 공정솔더의 이러한 문제점들을 해결하기 위하여, In이나 Bi를 첨가하여 용점을 낮추는 연구가 진행되어 왔다. In, Bi 원소는 솔더의 용점을 감소시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. In 첨가에 의하여 내 시효성과 연신율은 증가하지만 드로스(dross)의 발생이 증가하는 단점도 있다. Bi를 첨가하면 솔더의 강도가 증가하는 장점이 있지만, 연신율과 내시효성이 저하되고 Sn과의 낮은 공정온도로 인하여 열피로 특성이 저하되기도 하는 단점이 보고되었다<sup>6)</sup>. 또한, Bi의 첨가는 리프트 오프(lift-off)의 발생을 유발하기도한다. 예로서 리프트 오프 문제로 인하여 Bi를 넣으면 Sn-Pb-Bi의 삼원계 합금의 공정온도가 100°C 이하(약 95°C)로 매우 낮기 때문에 이 합금은 Pb도금된 기판에는 사용하기 어려운 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 또한, 미량의 납 오염에 의해서도 동일한 결과를 초래할 소지가 있다. 한편, Sn-Ag계 솔더에 In과 Bi를 동시에 적절히 첨가하면, 강도와 연신이 균형을 이루고 고신뢰성 합금의 형성이 가능하지만, 이 합금도 플로 솔더링에는 부적절하다.

본 연구에서는 Sn-Ag계 합금의 고용점 문제에 대한 해결법의 하나로 Sn-37Pb솔더와 용점에 비교적 근접한 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더를 선정하였다. 선정된 솔더를 리플로 솔더링에 적용하기 위한 선행연구로서 본 솔더의 젖음성에 대해서 조사하고자 하였다. Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 젖음성을 객관적으로 비교 평가 해보기 위하여 기존에 사용되었던 Sn-37Pb 유연솔더와 대표적인 무연솔더인 Sn-3.5Ag의 젖음특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 솔더의 조성은 무연 솔더로서 Sn-3Ag-8Bi-5In와 Sn-3.5Ag이고, 비교값으로서 대표적인 유연 솔더인 Sn-37Pb를 사용하였다.

각 솔더의 기초 특성인 젖음성 평가를 위하여, Wetting balance tester<sup>8)</sup>를 이용하여 젖음성 실험을 행하였다. 젖음성 실험 장치의 구성은 Fig. 1과 같이 wetting balance tester, CCD카메라, PC로 이루어져 있으며, 측정된 실험 데이터는 PC에 저장한 후 젖음성 곡선으로 환산하였다.

젖음성 실험의 시편으로는 순도 99.99%이고, 크기 8×20×0.3(mm)인 동 판(Cu-coupon)을 사용하였다. 동 시편 표면에 존재하고 있는 산화막 등의 이물질들을 제거하기 위하여, 먼저 아세톤 용액에서 동 시편을 초음파 세척하였다. 초음파 세척된 시편을 염산 회석액에 담근 후, 에탄올로 세정하였다. 세척된 동 시편에는 RMA-type의

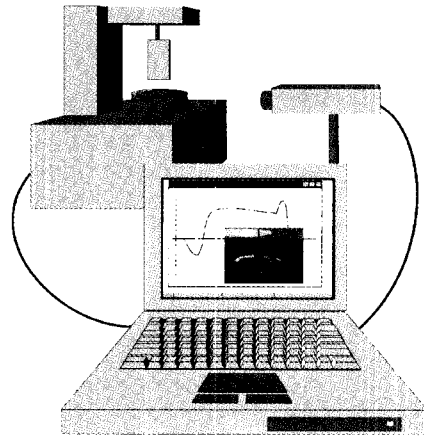


Fig. 1. Wetting balance test.

플럭스를 도포하여, 시편 홀더에 매달았다. 매단 시편은 솔더 배스 위에서의 예열을 통하여 플럭스의 활성화를 도모하였다<sup>9)</sup>.

홀더에 매달려 있는 시편은 정지한 채로 있고, 시편 아래에 있는 솔더 배스(solder bath)가 상승하다가 시편과 맞닿게 되면 측정이 시작된다. 이 때, 솔더 배스의 온도는 각 솔더의 용융온도를 고려하여 Sn-37Pb 솔더는 198~228°C, Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더는 220~250°C, Sn-3.5Ag 솔더는 236~266°C로 설정하였다. 시편의 하단부가 미리 정해진 침지깊이에 까지 도달하게 되면 솔더 배스가 정지하며, 솔더 배스가 정지한 후 정해진 시간동안 유지한 후 솔더 배스는 다시 하강하게 된다. 본 실험에서, 동 시편의 침지깊이는 4 mm, 침지속도는 5 mm/sec, 침지시간은 5초로 하였다.

이렇게 측정된 시편의 젖음력은 뉴턴(N)으로 환산되어 그래프로 그려졌다.

## 3. 실험결과 및 검토

현재 젖음 특성을 표현하기 위하여 사용되고 있는 대표적인 값으로는 (1) 영점시간(zero cross time), (2) 젖음 시간(wetting time), (3) 평형젖음력(equilibrium wetting force)의 세가지를 들 수 있다. Fig. 2는 시편이 솔더를 솔더에 침지 후 다시 끄집어낼 때에 나타나는 일반적인 젖음곡선을 보인 것이다. 침지 초기에는 부력에 의하여 솔더가 시편을 밀어내므로 젖음력이 음의 값을 보이지만, 이후 시간이 지남에 따라 젖을 수 있는 시편은 양의 값으로 젖음력이 상승하게 된다. 젖음력이 음의 값에서 양의 값으로 변화할 때 젖음력이 0이 되는 점이 나타나는데, 이 때의 시간을 영점시간이라 한다. 또한, 충분히 젖은

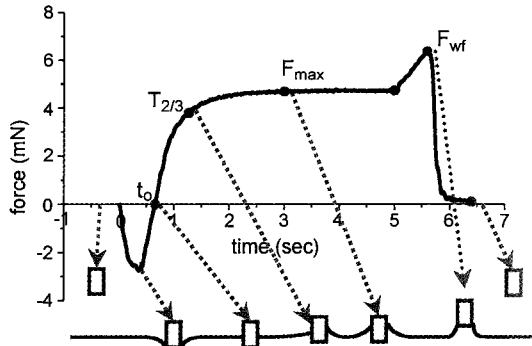


Fig. 2. Wetting balance curve.

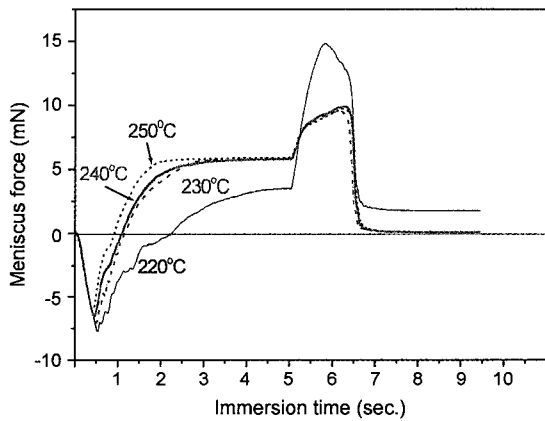


Fig. 3. Wetting balance curve of Sn3Ag8Bi5In solder.

후 젖음력의 변동이 없는 구간의 젖음력을 평형젖음력이라 하며, 평형젖음력의 3분의 2의 값을 나타낼 때의 시간을 젖음시간이라 한다. 영점시간과 젖음시간은 시편에 솔더가 얼마나 빨리 젖어 올라가는 가를 나타내는 값이다. Fig. 3은 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 220~250°C에서의 젖음력을 나타낸 것이다. 평형 젖음력  $F_{max}$ 는 230~250°C 사이에서는 비슷한 값을 나타냈으나, 220°C의 경우에는 상대적으로 낮게 나타났다. 이것은 웨이브 솔더링(wave soldering)의 경우 솔더가 젖어서 상승할 수 있는 높이가 작다는 것을 뜻한다. 본 연구의 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더에 대하여 220°C의 솔더링 온도는 다소 낮은 것으로 판단된다. 따라서, 영점시간 측면에서 볼 때 230~250°C정도가 적절한 온도인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 온도에 따른 영점시간을 Sn-3Ag-8Bi-5In, Sn-3.5Ag, Sn-37Pb 솔더에 대해서 측정한 것이다. 온도가 상승함에 따라 세 종류 솔더의 영점시간은 전반적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 영점시간은 Sn-3Ag-8Bi-5In의 경우 가장 적게 나타났는데, 그 값은 220~240°C로 온도가 증가함에 따라 약 1.8초에서 1.1초로 감소하였

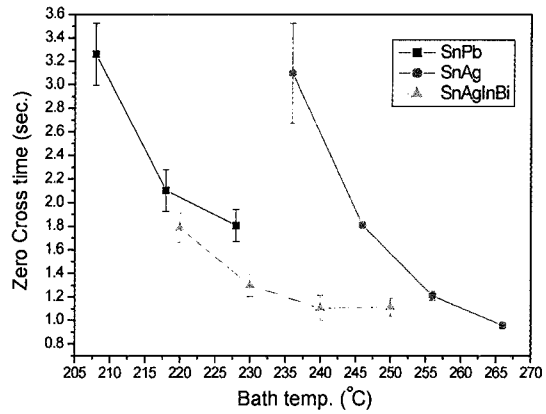


Fig. 4. Comparison of zero cross time ( $t_0$ ) for SnPb, SnAg, SnAgInBi solders.

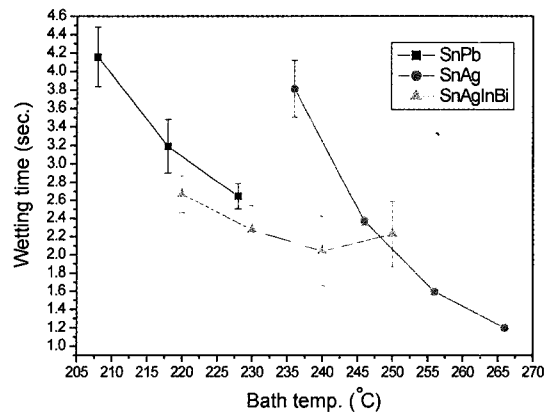


Fig. 5. Comparison of wetting time ( $t_{2/3}$ ) for SnPb, SnAg, SnAgInBi solders.

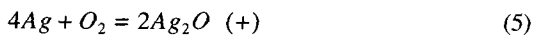
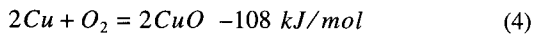
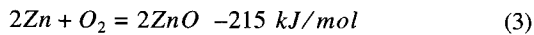
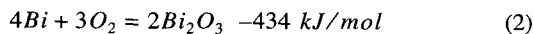
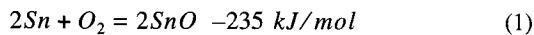
다. 그러나, 240°C에서 250°C로 온도를 더 증가시켜도 영점시간은 더 이상 감소하지 않아 젖음성 측면에서 240°C가 양호한 온도인 것으로 사료된다. Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 영점시간을 Sn-37Pb의 경우와 비교할 때 Sn-37Pb 솔더는 208°C에서 228°C로 증가함에 따라 3.2초에서 1.8초로 감소하였다. 즉, Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더는 Sn-37Pb 솔더에 비해 약 50% 감소된 것이다. 반면, SnAg는 236~266°C로 온도를 증가시키기에 따라 영점시간은 약 3.1초에서 1.0초로 감소하였다. 실제로 리플로 솔더링의 경우 상한 온도가 240°C<sup>(10)</sup>라는 것을 감안하면 240°C 이하에서 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 젖음성이 가장 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 솔더 배스의 온도를 Fig. 4와 동일한 조건에서 각각의 솔더의 젖음시간을 보인 것이다. 영점시간의 경우와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 젖음시간은 감

소하는 경향을 보였다. Sn-37Pb의 경우 208°C에서 228°C로 온도가 증가함에 따라 젖음시간은 약 4.2초에서 2.7초로 감소하였다. Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 경우 220°C~240°C로 온도가 증가함에 따라 젖음시간은 약 2.6초에서 2.2초로 감소하였다. 또, Sn-3.5Ag의 경우 236~266°C로 온도를 증가시키기에 따라 젖음시간은 3.8초에서 약 1.2초로 감소하였다. 이 실험결과로부터 실용적인 리플로 솔더링 범위인 240°C 이하에서는 Sn-3Ag-8Bi-5In의 젖음시간이 가장 우수한 것으로 나타났다. 그러나 플로 솔더링 온도의 상한으로 여겨지는 250°C 부근에서는 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더와 Sn-3.5Ag 솔더의 젖음시간이 거의 유사한 것으로 나타났다.

이와 같이 Bi를 함유한 무연계 솔더가 Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Zn계 등 다른 무연계 솔더에 비해 젖음성이 대체로 우수한 것으로 보고되고 있다. 이러한 현상의 원인은 솔더 중에 포함된 Bi가 Sn에 비해 산화되기 쉽기 때문인 것으로 생각되고 있다. 즉, Bi가 산화되면 Sn의 산화물인 SnO의 생성을 억제하여 더이상의 솔더의 산화를 억제하기 때문이라는 것이다.

식(1)~(5)는 온도가 250°C일 때의 무연솔더구성원소의 산화물의 표준자유에너지<sup>10-11)</sup> ( $\Delta G^\circ$ )를 보인 것이다.



온도와 압력이 일정한 경우 자유에너지가 0보다 작으면 정반응이고 자발적이며, 0이면 평형상태, 0보다 크면 역반응이 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>12)</sup>. 또한, 그 값이 작을수록 반응이 일어나기 쉬운 상태가 된다. 만일 본 솔더합금에서도 표준자유에너지에 의해 산화물생성이 좌우된다고 하면, Bi 첨가에 의해 SnO의 생성이 억제될 수 있다는 가능성을 식(1)~(5)의  $\Delta G^\circ$  값으로부터 추측해 볼 수 있다. 솔더 배쓰위의 드로스분말의 산화농도는 약 5at%정도인데, XRD 분석결과 확인된 주석산화물의 대부분은 SnO이고 SnO<sub>2</sub>는 거의 없다고 보고된 바 있다<sup>13)</sup>. 따라서, SnO와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자유에너지를 비교하였을 때 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자유에너지는 -434 kJ/mol 이고 SnO는 -235 kJ/mol 로서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 자유에너지가 작기 때문에 우선적으로 자발적인 반응이 일어나게 되고, Bi의 산화로 인하여 Sn의 산화를 억제하는 것이다. 또한, Bi를 함유하지 않는 다른 무연솔더의 산화물의 자유에너지는 ZnO,

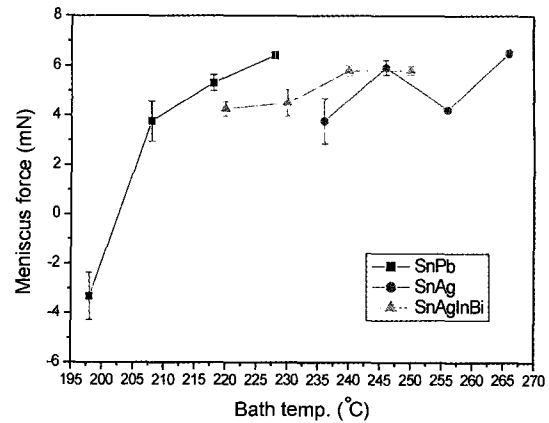


Fig. 6. Comparison of meniscus force ( $F_{max}$ ) for SnPb, SnAg, SnAgInBi solders.

CuO가 각각 -215 kJ/mol, -108 kJ/mol로서 주석산화물보다 자유에너지가 크기 때문에 주석의 산화를 억제하지 못한다. 또, Ag의 산화물인 Ag<sub>2</sub>O의 자유에너지는 양의 값을 가지기 때문에 정반응이 일어나지 않는다.

Fig. 6은 Fig. 4와 동일한 온도조건에서의 평형젖음력 ( $F_{max}$ )을 보인 것이다. 평형젖음력은 충분히 젖은 솔더가 시편을 당기는 힘을 나타낸다. 솔더 배쓰의 온도가 증가함에 따라서 평형젖음력은 증가하는 경향을 보였다. Sn-37Pb의 경우 198~238°C로 온도가 증가함에 따라 평형젖음력은 -3.3 mN에서 6.4 mN으로 증가하였다. 이 때 평형젖음력이 음의 값을 보이는 것은 젖지 않았음을 의미한다. Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 경우 220~250°C로 온도가 상승함에 따라 4.2 mN에서 5.8 mN으로 평형젖음력이 증가한다. 또, Sn-3.5Ag 솔더의 경우 236~266°C로 온도가 증가함에 따라서 평형젖음력은 3.7 mN에서 6.5 mN으로 증가하였다. 솔더의 온도가 220~230°C일 때의 평형젖음력은 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더가 Sn-37Pb솔더에 비하여 낮았으며, 236~250°C일 때에는 Sn-3.5Ag 솔더에 비하여 높았다. 시간에 따른 평형젖음력의 변화는 세 가지 솔더 모두 유사하였으며, 리플로 적정온도인 220~240°C에서의 Sn-3Ag-8Bi-5In의 평형젖음력은 Sn-37Pb 보다 낮고, Sn-3.5Ag보다 높았다.

#### 4. 결 론

Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더를 대상으로 젖음특성을 측정하고 이를 Sn-37Pb, Sn-3.5Ag 솔더와 비교 분석한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Wetting balance test 결과 Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더는 230~250°C 사이에서 정상적인 젖음곡선을 얻을 수

있었다.

(2) Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 영점시간은 솔더 배스의 온도가 230~250°C일 때 Sn-37Pb, Sn-3.5Ag 솔더와 비교하여 가장 우수하였다. 또, Sn-3Ag-8Bi-5In 솔더의 젖음시간은 리플로 솔더링 상한온도인 240°C에서는 가장 우수하였으나, 플로 솔더링이 가능한 온도인 250°C에서는 Sn-3.5Ag 솔더와 거의 유사하였다.

(3) 240°C에서의 Sn-3Ag-8Bi-5In의 평형젖음력은 약 6 mN이었으며, 전체적으로 볼 때 각각의 솔더가 거의 유사한 값을 나타내었으며, 측정된 온도구간에서의 평형젖음력은 Sn-37Pb 솔더보다는 약간 작고 Sn-3.5Ag 솔더보다는 약간 컸다.

### 참고문헌

1. Venetsky, "Tales about Metals", Powells Books, pp. 2, Protland (1990).
2. B. Trumble, "Get the Lead out !", IEEE spectrum, pp. 55-60 (1998).
3. W. Yang, R.W. Messler Jr and L.E. Felton, "Microstructure evolution of eutectic Sn-Ag solder joints" J. Electronic Materials, Vol. 23, pp. 765-772 (1994).
4. D.R. Flanders, E.G. Jacobs and R.F. Pinizzotto, "Activation Energies of Intermetallic Growth of Sn-Ag Eutectic Solder on Copper Substrates" J. Electronic Materials, Vol. 26, pp. 883-888 (1997).
5. 김문일, 신규식, 정재필, "Sn37Pb계 무연솔더의 연구 개발동향", 대한용접학회지, Vol. 19, No. 1, pp. 15-20 (2001).
6. 須賀 唯知 外, "鉛フリーはんだ技術", Tokyo, pp. 43-47 (1999).
7. K. Suganuma, "Microstructural Features of Lift-Off Phenomenon in Through-Hole Circuit Soldered by Sn-Bi Alloy", Scripta Materialia, Vol. 38, pp. 1333-1340 (1998).
8. Wallis, D.R., "Assessment of solderability", The Metallurgist & Mat. Technologist, Vol. 6, No. 1, pp. 15-22 (1974).
9. Park Jae Yong, Jung Jae Pil and Kang Choon Sik, "The Analysis of the Withdrawal Force Curve of the Wetting", IEEE Trans. Component and Packaging Technology, Vol. 22, No. 3, pp. 372-377 (1999).
10. 정재필, 신영의, 임승수, "무연 마이크로 솔더링", 삼성실업, pp. 48-49 (2000).
11. T.N. Belford and C.B. Alcock, E.m.f., "Measurements on Sn-SnO<sub>2</sub> system", Trans. Faraday Soc., Vol. 61, pp. 443 (1965).
12. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed., Pergamon press, Frankfurt, pp. 378-384 (1979).
13. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon press, pp. 17 (1979).
14. 竹本 正 *et al.*, "鉛フリーはんだのウエーブソルダリングにおけるドロス形成低減化", 7th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", pp. 491-496 (2001).