

Pb Free Solder 개발에 대한 연구동향

강 정 윤*

Research Trend in Development of Pb Free Solder

C. Y. Kang*

1. 서 언

전자기기의 소형화, 경량화 추세에 따라 기판실장 기술도 미세화, 집적화 기술에 대한 개발이 활발해지고 있다. 한편 지구환경보호 관점에서 이미 프론의 사용이 엄격히 규제되고 있고, Pb도 앞으로 사용이 규제될 전망이다기 때문에 이에 대한 대책 방안이 시급히 이루어져야 할 것이다.

Sn-Pb계 솔더는 용점, 접합성, 가격등과, 작업성이 양호하기 때문에 전자기기 실장에 사용되어 왔고, 모든 실장장치도 Sn-Pb 솔더용으로 만들어져 있다. 그러나 솔더중의 Pb는 사용할 수 없다는 분위기가 점차 확산되고 있다. 이것은 Pb가 인체에 들어가면 중추신경을 손상시킨다고 알려져 있기 때문이다. Pb의 사용 규제 조치에 대해서는 10년전 부터 미국 국회에 몇 번이나 상정된 바가 있지만, Pb피해에 대해서 입증할 수 없다는 이유로 입안이 되지 않았지만, 실제로 대체합금이 없기 때문에 입안이 되지 않은 것으로 알려져 있다. 그러나 앞으로 5년 이내에 유예기간을 두고 2000년 이후 부터 사용을 규제할 것으로 알려져 있다. 또한 북유럽에는 Pb 솔더 금지법이 의회에 제출되어 있는 것으로 알려져 있고, 곧 OECD에서도 상정될 예정이다. 결국 지구상의 환경보호 차원에서 앞으로 Pb사용이 규제될 것임은 틀림이 없다. 따라서 Pb가 함유되어 있지 않은 솔더의 개발은 각나라 마다 핫 이슈임에 틀림이 없다.

미국 AT & T 등에서 이미 Pb Free 솔더와 공정

개발에 들어가 특허화하고 있고, 특히 유럽은 연구 개발이 왕성하여 Pb Free 솔더로서 실장한 핸드폰을 생산하는 실적까지 있다. 일본도 이미 대학, 연구소, 회사로 구성된 Pb Free 솔더 연구회가 구성되어 솔더 개발에 박차를 가하고 있다. 국내에 기업체, 연구소, 학교 등에서는 이러한 긴박감을 느끼지 못하는 것으로 사료된다.

본 해설에서는 Sn-Pb 공정계 대체 솔더인 Pb Free 솔더의 개발 방향과 문제점을 정리하여 기술하고자 한다.

2. 전자제품의 Pb사용 규제의 배경

현재 산업계나 가정생활에서 전자기기는 필수품이고, 그 집합부에는 Sn-Pb가 널리 사용되고 있다. Pb가 포함되어 있는 가전제품이 가정에서 폐기 되었을 때, 일반 쓰레기로 처리되어 매립되고 있는 실정이다. 이렇게 매립된 전자제품의 기판은 산성비가 내리는 경우, 산성비와 반응하여 Pb가 이온 상태로 용출되는 가능성이 많은 것으로 알려져 있다.

표 1.¹⁾은 폐기된 각 전자제품을 산업폐기물의 처리과정을 거쳐 폐하 3인 산성용액에 6시간동안 진동시키면서 침적하여 Pb용출량을 조사한 결과이다. 제품에 따라서 그 양은 다르지만, 상당히 많은 Pb량이 용출된다는 것을 알 수 있다. 이 실험결과로 부터 Pb를 사용한 전자제품 기판이 산성비와 만나면, 서로

*정회원, 부산대학교 금속공학과

표 1. 부품을 PH 3인 산용액에 침적한 경우 Pb용출량

Parts	Pb Dissolve weight(ppm)
CD Player	124
Cassette	23
Hard disc	161
TV Brown	40-60
Head Phone Stereo Moter	5-11
Magnet Head	5-11

반응하여 Pb의 오염 가능성이 있다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 산업폐기물의 용출시험에서 Pb가 3 ppm 이상 검출되면, 폐쇄된 콘크리트제 처분장에 폐기해야 하는 것으로 의무화되어 있음에도 불구하고 지켜지지 않는 실정이다.

오염된 토양에서 생산된 농작물을 먹거나, 만지게 되면 자연적으로 인체 내로 흡수되고 축적된다. Pb가 인체에 축적되어 그 양이 증가하면 단백질과 결합하기 쉬워 신체조직의 기능을 훼손시키는 것으로 알려져 있다. 이 결과 신경계의 인식기능이 둔화되고 육체의 성장을 느리게 하며 빈혈과 고혈압을 초래하고 헤모글로빈의 생성속도를 느리게하는 등 인체에 큰 영향을 미치는 것으로 보고²⁾되고 있다.

OHSA에서는 산업체의 무기질 Pb 경우 폭로허용한계를 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 규정하고 있고 수중농도는 $50\mu\text{g}/\text{l}$ 이하로 규정하고 있다. 이것은 혈액 중의 농도가 $40\mu\text{g}/\text{dl}$ 인 것을 의미한다. 최근 환경단체인 EPA에서는 수중의 농도를 $15\mu\text{g}/\text{l}$ 이하로 규제하여야 한다고 주장하고 있다. 따라서 앞으로 규제치가 보다 낮아질 것으로 사료된다.

Pb가 일상생활 용품에 사용되는 예로는 페인트, 물감 등과 같은 도료, 휘발유, 수도관, 자동차용 전지, Sn-Pb 솔더 등이 있다. 선진국에서는 도료, 수도관, 휘발유에 의한 Pb 오염문제는 이미 사용을 제한하는 법규를 정하여 해결된 상태이다. 그러나, 자동차용 전지 및 전자제품과 관련된 Sn-Pb 솔더에 대해서는 그 대책이 마련되어 있지 않기 때문에 규제를 미루고 있는 실정이다.

이러한 이유 때문에 Sn-Pb 솔더를 사용한 전자제품은 환경문제 규제 대상이 되고 폐품회수업자가 전자제품의 스크랩을 취급하려고 하지 않는다. 따라서 미국과 같은 선진국에서는 현재 큰 사회문제로 대두되고 있다.

전자기기의 제조에 있어서 Sn-Pb의 접합기술은

이미 완성되어 있고, 장기간 동안 안정적으로 사용되어 왔기 때문에 한순간에 다른 방법으로 대체한다는 것은 어려운 일이다. 새로운 접합기술을 개발하기 위한 노력은 하고 있으나 신뢰성면에서 아직 정립되어 있지 않은 실정이다.

이러한 이유때문에 미국에서는 잠정적인 대책방안으로서 Pb사용량 1kg당 약 1달러의 과징금을 부과하도록 일시적으로 조치를 취하고 있다. 그러나 Pb 사용금지를 위해서 입법조치를 준비하고 있기 때문에 수년 내에는 사용할 수 없을 것으로 전망된다. 현재 완구용 제품 및 전구 등은 Pb free 솔더를 사용하고 있다.

3. Pb Free 솔더의 개발시 고려해야 할 점

Sn-Pb는 전자제품 조립에 안정적으로 사용되어 왔고 솔더링 공정 및 설계가 모두 이것을 기준으로 정립되었기 때문에 새로운 합금으로 대체한다는 것은 아주 어려운 일하면서도 반드시 이루어야 하는 실정에 와 있다. 이러한 배경 때문에 Pb를 사용하지 않는 대체합금에 대한 필요조건은 많다. 요구되는 특성으로는 크게 합금의 기본특성, 작업성, 접합부의 신뢰성으로 나눌 수 있다.

요구되는 기본적인 성질로는 용점, 젖음성, 가격, 공급 가능성, 환경문제일 것이다.

현재 전자기기의 솔더링은 Sn-Pb 공정합금을 중심으로 용점 120°C 부터 용점 300°C 전후의 고융점 합금 까지 다양한 용점을 가진 합금이 사용되고 있다. 이 중에서 Sn-Pb 공정계합금이 가장 많이 사용되기 때문에 이 합금의 용점인 183°C 을 기준으로 개발하는 것을 생각한다면, 용점은 약 200°C 이하이어야 할 것이다. 현재 사용되고 있는 솔더의 양은 연간 약 6만톤을 사용하고 있기 때문에 매장량과 생산량이 풍부하면서 가격이 낮은 원소로 구성되어야 하며 환경상의 문제가 발생하지 않는 합금으로 구성되어야 할 것이다. 또한 기관 및 리드 선 재료와 젖음성이 양호하여야 한다.

다음에 이러한 기본적인 특성을 만족하더라도, 작업공정에 적합성이 문제가 된다. 즉 현재 사용되고 있는 공정을 변경하지 않고 사용이 가능하여야만 한다.

리프로우(Reflow) 솔더링의 경우 인쇄성이 양호하여야 하고 분말로 만들기 쉬워야 하며 안전하게

보존하기 위해서는 내산화성이 양호하여야 할 것이다. 또한 모재나 도금층과의 반응에 의한 금속 간 화합물의 형성이 가능하면 없어야 하고 브리지(bridge)나 솔더 볼(solder ball)과 같은 결함이 발생하지 않고 필렛 형성이 양호하여야 할 것이다.

웨이브(Wave), 침적(deep), 프로우(Flow) 솔더링에서는 드로스(Dross)량이 적어야 하고 브리지 발생 빈도가 낮아야 할 것이다.

이러한 작업공정의 적합성의 문제는 다음의 제품의 신뢰성의 문제로 연결된다.

마지막으로 사용자 접합부의 신뢰성이다. 접합부의 기계적, 물리적, 화학적, 전기적 성질이 우수하여야 할 것이다. 특히 기계적 성질 중에서 열피로 특성은 신뢰성의 가장 중요한 인자이다. Sn-Pb합금은 일반적으로 열피로 특성이 아주 낮기 때문에 큰 염려가 되지 않는다.

Pb Free 솔더를 개발하는 데에 가장 바람직한 것은 현재 사용되고 있는 공정을 변경시키지 않는 것이다. 이것은 현재의 생산설비와 생산공정을 모두 변경하는 데에는 장시간이 소요될 뿐만 아니라 막대한 비용이 들고 신뢰성을 확인하는 데에는 수십년의 기간이 요구되기 때문이다.

4. Pb free 솔더 합금 개발에 대한 연구동향

이제까지 사용되어 오던 Sn-40%Pb과 대체할 수 있는 합금은 완전히 합금계를 변경하는 것이 아니라 Sn을 베이스로 하고 여기에 Pb 대신에 다른 원소들을 첨가한 합금 개발이 주축을 이루고 있다. 왜냐하면 Sn 이외에 다른 원소는 용점이 높고 Ga, In 등은 용점이 낮더라도 매장량이 적어 충분히 생산할 수 없고 고가이기 때문이다. Sn 베이스의 합금이어야만 한다는 그 근거는 다음과 같다.

- 1) Sn은 환경문제를 유발하지 않는다. 오히려 인간에 필요한 자영성분이다.
- 2) Sn은 Pb를 치환할 수 있는 만큼 자원이 풍부하여 많은 양의 생산이 계속 가능하다.
- 3) Sn의 용융온도는 232°C로 접합온도로서는 약간 높으나 합금화에 의해 해결이 가능하다.
- 4) Sn의 전기전도도 등이 Pb보다 양호하여 물성에 대한 문제는 없다.
- 5) 접합부의 성질은 합금화에 의해 개선이 가능할 것으로 예상된다.

- 6) 수리작업이 용이한 것이 Sn합금의 특징이다.
- 7) Sn 사용량의 증가에 의해 가격이 상승하지만 그중에서도 가장 낮다.

Sn 베이스 2원계 합금으로 개발된 합금은 표 2와 같다. 전자제품의 조립용으로 사용될 솔더는 주로 Sn-Pb합금이고 이 합금의 용점은 183°C이다. 모든 부품설계와 솔더링 공정도 이 합금을 대상으로 정립되어 있기 때문에 개발될 합금도 용점이 180-200°C인 것이 가장 적당하다. 이러한 관점에서 보면 사용 가능한 2원계 합금으로는 Sn-Zn, Sn-Bi 및 Sn-In계 합금이다. 특히 Sn-In 합금은 In의 가격이 고가이므로 가격면에서 대체재료로는 문제가 많다.

표 2. 2원계 Pb free solder의 종류

Materials (mass%)	Melting range(°C)	Remark
Sn - 5Sb	236 ~ 240	온도가 너무 높다(고온용)
Sn - 0.7Cu	227	불활성 분위기 中.
Sn - 2Ag	221 ~ 226	저렴한 대용 땀납.
Sn - 3.5Ag	221	은(%)가 높아 고가.
Sn - 9Zn	199	불활성 분위기 만. 부식성.
Sn - 58Bi	138	Bi 공급에 문제.
Sn - 52In	118 ~ 131	가격이 고가. 기계적 성질이 낮다.
Sn - 50In	114 ~ 125	
Sn - 48In	118	
In - 3Ag	143	

용점과 강도 및 접합성 등을 개선하기 위해서는 제3,4의 원소를 첨가할 필요가 있다. 전자제품의 조립용이 아닌 수도관 이음을 위하여 Pb Free 솔더는 이미 개발되어 있다. 개발되어 특허화 합금의 종류를 표 3에 표시한다. 이 합금 들은 용점이 높고 용융 범위가 크기 때문에 전자제품의 조립에 사용하기는 어렵다. 즉 전자제품의 조립용 솔더는 응고시 응고 구간이 짧아야 하기 때문에 이 합금을 사용하는 데에는 많은 문제점이 있을 것으로 예상된다.

최근에는 전자제품 조립용 Pb Free Sn 솔더 합금에 대한 연구가 활발이 이루어지고 있는 것으로 정보가 입수되고 있으나 문헌상에 나타난 것은 아주 적다. 문헌상에 나타나 있는 것을 정리하면 다음과 같다.

가장 실용화가 가능한 것으로 알려져 있는 합금계는 Sn-Ag(Cu)-Bi(혹은 Sn-Bi-Ag)계이고 Tin research Co.에서 Sn-7.5%Bi-2%Ag-0.5%Cu가 개발³⁾된 이후로 이 합금계에 대한 연구가 미국 일본 유럽 등지에 대해 많은 검토가 이루어졌다. Sn-3.5%Ag에 Bi를

표 3. Pb free Sn solder 합금의 특허

Patent No.	Year	Company	Chemical composition(mass%)			
			Ag	Cu	Sb	etc
US 4,879,096	1989	Ostey	0.05~3.0	0.5~6.0		0.1~3.0Bi
Eur 336,575	〃	Cookson	0.01~1.5	0.02~1.5		0.08~2.0Bi 0~0.01P+0~0.02Re
US 4,806,309	〃	Willard Indus	0.1~0.5		3.0~5.0	1.0~4.5Bi
US 4,758,407	1988	J.W.Harris	0.50 0.50	3.0~5.0	4.0~6.0	0.1~2.0Ni 0~2.0Ni
US 4,695,428	1987	〃	0.1~3.0	0.1~3.0	0.5~4.0	0.5~4.0Zn
Eur 251,611	1988	Engelhard	0.05~3.0	0.7~6.0		
US 4,670,217	1987	J.W.Harris	0.5~2.0		0.5~4.0	0.5~4.0Zn
UK 2,158,459	1985	IMI Yorkshire		0.3~0.7		
일본 8,230,598	1982	青木 金屬	0.1~2.0		0.05~0.5	0.5~1.0In
US 1,437,641	1922		0.5~4.5	0.5~4.5		

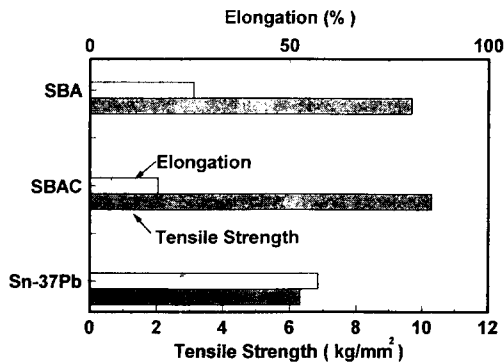


그림. 1 Sn-Bi-Ag계 합금의 인장성질

첨가한 경우 Bi의 첨가량이 증가하면 조정 Ag₃Sn이 정출하여 기계적성질 중에서도 연신을 밀 충격치가 저하하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Bi의 첨가량을 증가시키는 경우에는 Ag의 첨가량을 감소시키는 것이 바람직하다. 이 경우 액상선 온도는 수 도(°C) 증가하지만 가격면에서는 유리하다. 그림. 1⁹⁾은 이 합금계의 인장강도 및 연신율을 Sn-37%Pb와 비교한 것이다. Sn-37%Pb보다 강도면에서는 우수하지만 연신율은 저하하는 것으로 나타난다. 이것은 Sn고용체인 초정외에 3원계 공정이 출현하기 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 열피로 및 고온에 사용시에는 주의 할 필요가 있다. 한편 Ag 및 Bi의 량을 제외하고 Sn량이 95% 이상인 합금은 균일한 단상조직을 얻을 수 있고 100°C의 열피로성 및 열전도성은 Sn-Pb에 비하여 우수하지만 젖음성은 Sn-Pb에 비하여 약 80-90% 수준이기 때문에 솔더링성이 나쁠 것으로 예상된다.

그림 2⁵⁾ 및 그림. 3⁵⁾은 Sn-Ag-Bi 3원계의 젖음성에 대하여 검토한 결과이다. Sn-Pb와 같은 수준의 젖음성을 표시하는 합금은 20%Bi를 첨가한 것이지만 표 4.⁵⁾에서 나타난 바와같이 고액공존 구간이 넓은 것이 문제가 된다. 한편 젖음력(wetting force)으로부터 구한 접촉각은 5%Bi가 Sn-Pb와 같지만 고상선온도가 낮고 젖음시간이 것이 문제가 된다. 결국 이 합금은 Sn-Pb에 비하여 젖음성이 나쁜 것으로 나타났다.

이 합금에 대하여 N₂분위기에서 플라스의 희석량을 변화시켜 젖음성에 대해 조사한 결과 N₂분위기에서는 젖음성이 개선되는 것으로 보고⁶⁾하고 있다.

Sn-Zn-X계는 가거면에서는 유리하지만 젖음성이 나쁘다. Bi를 첨가한 합금 개발은 일본의 특허^{7),8)}로 되어 있고 Sn-10%Bi-8%Zn은 용융온도 범위(186-188

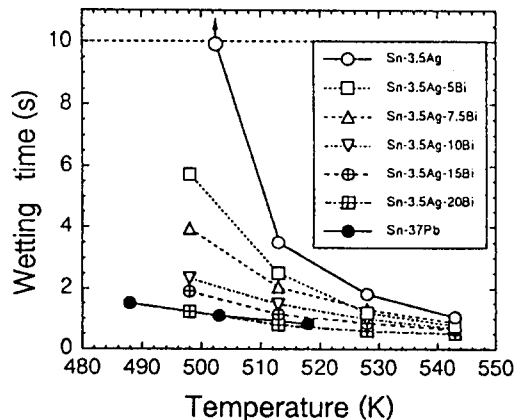


그림. 2 Sn-Bi-Ag계 합금의 조성에 따른 젖음성 시간

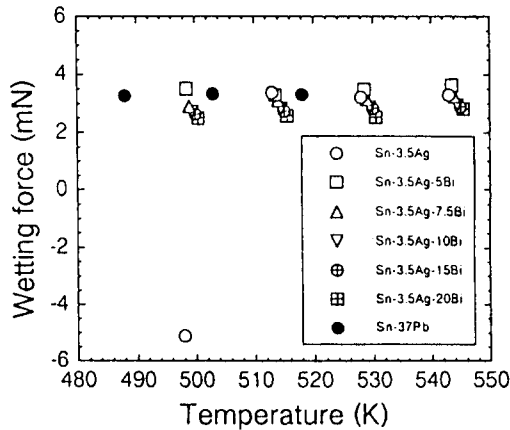


그림 3 Sn-Bi-Ag계 합금의 조성에 따른 젖음력

표 4. Sn-Bi-Ag계 합금의 용융온도

Materials	Chemical compositions				Melting Point(°C)	
	Sn	Bi	Ag	Cu	Solidus	Liquidus
SBA	92	4.5	3.5	--	201	222
SBAC	90	8	2	1	186	212

℃)가 좁고 우수한 기계적 성질을 나타내기 때문에 젖음성만 개선되면 실용화가 가능한 것으로 추측된다. 그러나 현행 Sn-Pb에서는 Zn이 악영향을 미치는 원소이므로 함유량을 0.003% 이하로 제한하고 있다. 따라서 Sb-Pb와 조합하여 사용하면 문제가 많고 특히 회수시 관리 문제 즉 Sn-Pb 리사이클이 어려워 산업폐기물로 처리하여야 할 것이다.

Sn-Zn에 In을 첨가하면 용점 및 젖음성이 개선되지만 가격이 고가인 점이 문제가 된다.

Sn-Zn에 Sb를 첨가하면, 액상선 온도가 증가하지만, Sn-8%Zn-4%Sb의 경우, 용융온도범위는 198-204℃ 정도로 좁다. 이 합금은 Sb_3Zn 라는 금속간화합물이 정출되지만, Zn함유량을 낮추면 이와같은 금속간화합물은 생성되지 않는다.

Sn-In-Ag합금계의 경우 Sn용체는 In을 약 10%, Ag을 약 2% 함유하지만 In의 첨가량에 따라 고상선이 약간 감소하여 용융온도범위가 Sn-Ag합금계보다 넓다. 이 합금은 강도 및 연신율의 밸런스가 좋지만 산화피막의 문제가 있기 때문에 특히 프로(Flow)솔더링법에는 적합하지 않다. 이외에도 크립 특성 및 페이스트의 시효에 의한 열화 등이 문제가 될 것으로 예상된다.

5-10%Sb 및 2-5%Ag가 첨가된 Sn-Sb-Ag합금계의 용점과 금속조직학적 연구에 의하면 Sb의 증가에 의해 액상선온도를 상승시키지만 고상선온도는 230℃ 근방으로 크게 변화하지 않고 용융온도범위는 약 14-40℃ 범위인 것으로 나타났다. Sb가 5% 이하인 경우에는 매우 미세한 Ag-Sn 석출물이 생성되지만 Sb의 첨가량이 증가되면 석출물들은 조대화되고 침상의 Sb-Sn이 생성된다.

전자제품 조립용 Pb free 솔더 합금으로 이미 개발된 3원계 이상의 합금의 특성과 적용성 문제 등에 대하여 정리하면 표 5와 같다.

한편 개발된 합금일지라도 접합성은 물론이고 각 재료에 대한 물성, 기계적성질, 산화성, 시효특성에 대한 연구는 이루어져 있지 않은 실정이다. 결국 어떤 합금이 가장 최적이고 현장에 적용가능한지도 알려져 있지 않다.

표 5. 전자제품 조립용으로 특허화된 3원계합금의 특성과 적용성

Alloy	Su-Ag(Cu)	Sn-Bi	Sn-Zn	Sn-In
Company	NASDA CASTIN	Tin Research	AT & T Bell Laboratory	Indium Corporation
Composition	Sn-3.5Ag-Cu Sn-2Cu-0.8Sb-0.2Ag	Sn-7.5Bi-2Ag-0.5Cu	Sn-8Zn-5In-0.1Ag	Sn-20In-2.8Ag
Melting Point	×	△	○	○
Melting Range	◎	△	○	×
Wettability	○	○	××	○
Thermal Fatigue	◎	△	○	○
Corrosion	○	○	×	○
N ₂ Atmosphere	None	None	Necessary	(Necessary)
Flow	○	△	○	×
Reflow	○	○	○	○

5. 결 언

Pb의 환경문제로 인하여 전자제품 조립용으로 Sn-Pb 솔더는 앞으로 사용할 수 없다는 것은 명백한 사실이다. 이제까지의 연구는 주로 Sn을 베이스로 한 합금조성의 개발, 용점, 미세조직, 인장성질, 젖음성 등에 대한 것이 대부분이다. 그러나 신합금들의 물성, 기계적성질, 접합부의 신뢰성과, 세정, 플라스 등과 같은 솔더링 공정, 수리성 등과 같은 문제에 대해서는 전혀 해결되어 있지 않은 실정이다. 신합금이 현장에 적용되기 위해서는 이와같은 사항들을 해결하거나 새로운 기술을 확립하기 위해서는 많은 연구자들이 장기간 동안 노력을 경주하여야만 이루어질 것으로 예상된다.

선진국에서는 이러한 문제점을 빨리 인식하고 대책방안을 마련하기 위하여 이미 수년 전부터 연구를 착수하여 합금개발과 접합부의 신뢰성문제 현장의 적용문제에 대하여 좋은 결과를 얻고 있는 것으로 알려져 있지만 현재 공식적으로 발표된 바는 적다. 특히 일본의 경우 전자제품 회사와 금속 제조 회사가 공동으로 연구하고 외부에 정보를 유출하는 것을 엄격히 제한하는 한편, 대학, 금속 제조회사, 전자제품 제조회사와 연계하여 연구회를 만들어 합금개발 및 적용성 등에 대한 정보를 서로 교환하고 있으나 데

이타를 제출하지 않은 참가자는 참석할 수 업도록 제한할 정도로 정보 유출을 기피하고 있다.

그러나, 우리나라에서는 이 문제를 인식하면서도 전혀 연구가 이루어지지 않고 있다. 그 예로 Pb Free 솔더에 대한 연구논문이 국내 재료관계 학회지에 게재된 것은 1편도 없고 1-2편 정도가 심사 중에 있는 실정이다.

따라서 우리나라에서도 문제의 심각성을 인식하고 많은 노력을 경주하여야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 일본 매일신문 : 1993년 9월 18일 (석간)
2. Puman R. D. : Am Ind. Hyg, J 47(11) 1986, p700
3. J.H. Vincent : Circuit World 19(1993) No.3 p32
4. Asano : 電子材料(일본), 1994년 4월호 p29
5. 竹本 : 일본용접학회 전국대회 강연개요 57집 (1995-9), p276
6. 竹本 : 일본용접학회 전국대회 강연개요 57집 (1995-9), p278
7. 일본특허공보 : 평-28274((1991)
8. 일본공개특허공보 : 소 57-11793(1982)
9. E.P. Wood : J. of Electronic Materials 23-8(1994), p 709