

무연 Sn-Ag-Bi-Ga계 솔더의 특성에 관한 연구

노보인* · 이보영**

* 한국항공대학교 대학원 기계설계학과

** 한국항공대학교 기계설계학과

A Study on the Characteristic of Pb-free Sn-Ag-Bi-Ga Solder Alloys

Bo-In Noh* and Bo-Young Lee**

* Mechanical Design and Engineering, Gradurate School of Hankuk Aviation University, Koyang 412-791, Korea

** Mechanical Design and Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 412-791, Korea

Abstract

The object of this study is to estimate Sn-Ag-Bi-Ga solder alloy as a substitute for Sn-37Pb alloy. For Sn-Ag-Bi-Ga alloys, Ag, Bi and Ga contents are varied. (Ag : 1~ 5%, Ga : 3%, Bi : 3~6%)

Comparing to Sn-37Pb alloy Sn-Ag-Bi-Ga alloys have wider melting temperature range up to max. 18.7°C. With increasing Ag, Bi contents, the wettability of the alloys increased up to max. 6.6 mN. The vickers hardness of the alloys was max. 46.4 Hv. The ultimate tensile stress of the alloys was max. 60.3 MPa and the elongation was max. 1.2 %. The joint strength between circuit board and solder was max. 55.5 N and the joint strength between connector and solder was max. 176.1 N. There were no cracks in this alloys after thermal shock test.

(Received February 3, 2000)

Key Words : Soldering, Pb-free solder, Melting temperature, Wettability, Vickers hardness, Ultimate tensile stress, Joint strength, Thermal shock test

1. 서 론

솔더링(soldering)은 450°C이하의 낮은 온도에서 솔더(solder)를 사용하여 두 모재를 접합하는 방법으로 가전 및 산업계에서의 전자 제품에 필수적으로 사용되고 있다. 현재 이러한 전자 제품의 접합부는 Sn-Pb계 솔더를 사용하여 접합하고 있다. Sn-Pb계 솔더는 낮은 용융 온도를 갖고 있으며 기계적 성질(mechanical property)과 젖음성(wettability)이 우수하며 저가라는 장점을 갖고 있다.

그러나 최근 환경오염에 대한 관심이 커지면서 인간에게 해를 끼치는 Hg, Cd, Pb 등과 같은 중금속에 대한 문제가 전 세계적으로 심각한 문제로 인식되고 있다¹⁾. 이에 OSHA(United State Occupational Safety and Health Administration)에서 Pb의 사

용을 규제하게 되었고 이미 유럽이나 미국 같은 선진국에서는 전자업계를 제외한 완구, 식음료, 수도관, 도로에서는 Pb의 사용을 제한하고 있다. 따라서 무연 솔더(Pb-Free solder)의 개발이 필요하게 되었고 주로 Sn계 솔더의 교체를 이루려고 노력하고 있다^{3-5,8,9,11)}. 그러나 전자 제품 및 전지에 사용되는 Pb계 솔더는 현재까지 완전한 대체 재료가 개발되지 않았기 때문에 규제가 지연되고 있는 실정이다.

환경 규제가 가장 엄격한 유럽의 경우 전자 및 전자 제품의 폐기물 처리에 관해 EU의 집행부는 2004년부터 Pb의 사용을 규제할 것을 제한하였으나 EFIP(The European Federation of Interconnection & Packaging)는 EU에 대체 솔더의 개발을 위해 적어도 2009년까지 Pb의 규제를 연기해 달라고 청원해 놓은 상태로 정확한 Pb 규제의 시점은 아직 확정되지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 Sn-Ag-Bi-Ga계 합금을 설정하고 Ag의 함량을 1~5%, Bi의 함량을 3~6%, Ga의 함량을 3%로 제한한 후 이 각각의 합금들의 용융 온도, 젖음성, 기계적 성질 및 기판과 솔더, 콘넥터와 솔더와의 접합부 신뢰성을 평가하여 기존의 Sn-37Pb 솔더와 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 합금의 제조는 전기로를 이용하여 Ar 분위기에서 1,100℃에서 용해하였다. 각 합금의 용융 온도의 측정에는 시차주사열량법(Differential Scanning Calorimetry)을 이용하였다. 측정 방법은 N₂ 분위기에서 10℃/min의 속도로 300℃까지 측정하여 얻어진 열분석 곡선을 해석하였다.

젖음성의 측정은 Wetting Balance Tester를 이용하였다. 실험 조건은 7mm×30mm×0.3mm의 Cu 시편과 RA형 무연 솔더용 플럭스(flux)를 사용하였고 솔더의 질량은 600g이다. 무연 솔더와 Sn-Pb계 솔더의 경우 bath의 온도를 각각 260℃와 245℃로 실험하였다. 또한 침적 시간(wetting time)은 5sec, 침적 속도는 2.5 mm/sec, 침적 깊이는 0.2 mm였다. 각 합금 당 10회의 실험을 하고 평균값을 얻었다.

경도 측정은 마이크로 비커스 경도계를 사용하였고 하중 조건은 50g이었으며 각 합금 당 10회의 실험을 한 후 평균값을 얻었다.

인장 실험은 Ar을 주입하면서 100℃에서 72hr 열처리를 한 시편편으로 Fig. 1과 같이 가공한 후에 시간당 변위(displacement) 0.002 mm/sec의 조건으로 실험하였다. 각 합금 당 3회의 실험을 한 후 평균값을 얻었다.

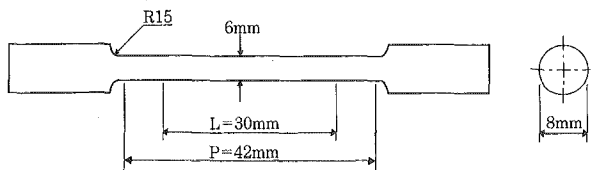


Fig. 1 Dimensions of tensile test specimen

RA형 무연 솔더용 플럭스를 사용하여 무연 솔더와 Sn-Pb계 솔더의 경우 솔더의 온도를 각각 260℃와 245℃로 국부 침적 솔더링(deep soldering) 한 후 콘넥터(connector)와 솔더의 접합 강도를 측정하였다. 실험 조건은 하중은 50 kgf이며 시간당 변위는 10 mm/min이었다. 각 합금 당 7회의 실험을 한 후 평균값을 얻었다.

열 충격 시험은 국부 침적 솔더링을 실시한 시편을 -

40℃와 120℃에서 각각 유지시간을 5분씩 설정하고 300 cycle로 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Ag, Bi의 변화에 따른 용융 온도의 변화

Fig. 2는 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 사용하여 용융 온도를 측정한 실험 결과이다.

Sn-x%Ag-3Bi-3Ga 합금의 경우 Ag가 1~5%로 증가함에 따라 고상 온도(solidus temperature)는 193.7℃에서 212.7℃로 증가하였고 액상 온도(liquidus temperature)도 212.4℃에서 220.8℃로 증가하여 공존구간이 18.7℃에서 8.1℃로 작아지는 경향을 보였다.

Sn-x%Ag-6Bi-3Ga 합금의 경우도 Ag가 1~5%로 증가함에 따라 고상 온도는 204.1℃에서 210.7℃로 증가하였고 액상 온도도 210.9℃에서 213.2℃로 증가하여 공존구간이 6.8℃에서 2.5℃로 작아지는 경향을 보였다. 그리고 88Sn-3Ag-3Bi-3Ga 합금은 204.7℃의 공정 온도를 형성하였다.

Sn-1Ag-x%Bi-3Ga 합금의 경우 Bi가 3%에서 6%로 증가함에 따라 고상 온도는 193.7℃에서 204.1℃로 증가하였고 액상 온도는 212.4℃에서 210.9℃로 감소하여 공존 구간이 18.7℃에서 6.8℃로 작아지는 경향을 보였다.

Sn-3Ag-x%Bi-3Ga 합금의 경우 Bi가 3%에서 6%로 증가함에 따라 고상 온도는 210.5℃에서 204.7℃로 약간 감소하였고 액상 온도는 219℃에서 204.7℃로 감소하여 공존 구간이 9.5℃에서 0℃로 작아지는 경향을 보였다.

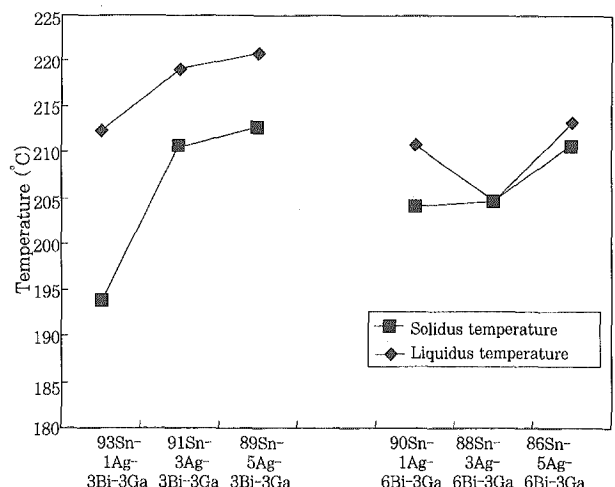


Fig. 2 Effect of Ag and Bi on the melting temperature of Sn-x%Ag-x%Bi-3Ga solder alloys

Sn-5Ag-x%Bi-3Ga 합금의 경우 Bi가 3%에서 6%로 증가함에 따라 고상 온도는 212.7℃에서 210.7℃로 감소하였으며 액상 온도도 220.8℃에서 213.2℃로 감소하여 공존 구간이 8.1℃에서 2.5℃로 작아지는 경향을 보였다.

따라서 Sn-x%Ag-x%Bi-3Ga계 합금의 경우 Ag의 증가로 인해 고상 온도와 액상 온도가 동시에 증가되거나 고상 온도 증가보다 액상 온도 증가 정도가 작아 공존 구간이 감소하고 용점이 상승하는 것을 알 수 있으며 Bi의 증가로 인해 고상 온도와 액상 온도가 동시에 감소하여 공존 구간이 감소하고 용점이 감소하는 것을 알 수 있었다.

이 결과는 기존의 Sn-Ag-Bi계 솔더에서 Ag의 증가에 따라 용점이 증가하고 Bi의 증가에 따라 용점이 감소하는 특성과 일치함을 알 수 있다^{4,5,11)}.

3.2 Ag, Bi의 변화에 따른 젖음력과 젖음시간의 변화

Fig. 3은 Wetting Balance Tester를 사용하여 측정된 젖음력과 젖음 시간의 실험 결과이다. 2초, 3초, 4초시의 젖음력과 젖음 시간을 측정하였으며 4초시의 젖음력과 젖음 시간이 실제 사용되는 결과이다.

본 연구에 사용된 모든 합금이 Sn-37Pb 솔더의 젖음력 6.2mN와 젖음 시간 0.6sec와 비슷한 젖음력과 젖음 시간을 나타내었다. 특히 Sn-3Ag-6Bi-3Ga 합금과 Sn-5Ag-6Bi-3Ga 합금은 Sn-37Pb 솔더보다 젖음력이 크며 젖음 시간이 짧게 나타나 젖음성이 우수한 것으로 판단된다.

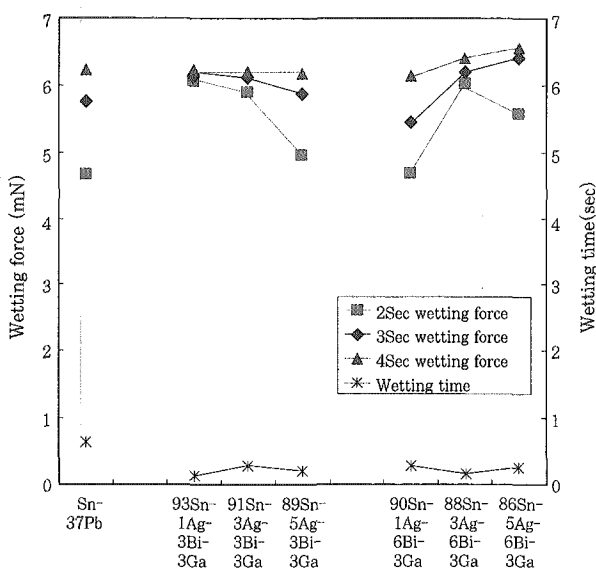


Fig. 3 Effect of Ag and Bi on the wetting force and wetting time of Sn-x%Ag-x%Bi-3Ga solder alloys

Sn-x%Ag-3Bi-3Ga 합금의 경우 Ag가 1~5%로 증가함에 따라 젖음력의 변화는 거의 없었으며 Sn-x%Ag-6Bi-3Ga 합금의 경우 Ag가 1~5%로 증가함에 따라 젖음력이 0.4mN이 증가하였다.

Sn-3Ag-x%Bi-3Ga 합금의 경우 Bi가 3%에서 6%로 증가함에 따라 젖음력이 0.2mN이 증가하였으며 Sn-5Ag-x%Bi-3Ga 합금의 경우 Bi가 3%에서 6%로 증가함에 따라 젖음력이 0.4mN이 증가하였다.

따라서 Ag와 Bi의 증가는 젖음력을 약간 향상시키는 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

이 결과는 기존의 Sn-Ag-Bi계 솔더에서 Ag와 Bi의 증가에 따라 젖음성이 향상되는 특성과 일치함을 알 수 있다^{4,5,11)}.

3.3 Ag, Bi의 변화에 따른 경도의 변화

Fig. 4는 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 경도를 측정 한 결과이다. Sn-37Pb 솔더의 경도가 11.7Hv인데 비해 본 연구에 사용된 합금의 경도는 39.6Hv~46.4Hv로 나타났다. Ag나 Bi의 첨가로 인한 경도 증가 효과를 기대하였으나 그림에서 보는바와 같이 이들 원소의 증가로 인한 경도 증가에 대해서 명확한 영향을 해석하기 어려웠다.

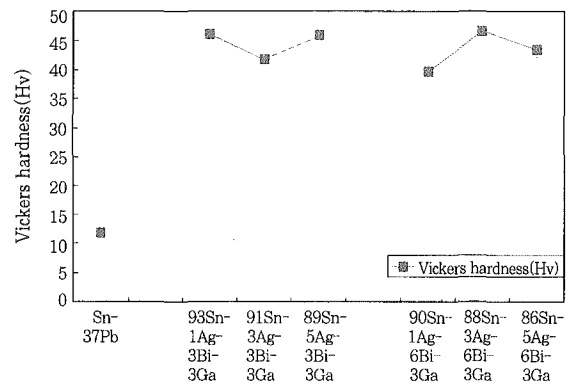


Fig. 4 Effect of Ag and Bi on the vickers hardness of Sn-x%Ag-x%Bi-3Ga solder alloys

3.4 Ag, Bi의 변화에 따른 최대 인장 강도와 연신율의 변화

Fig. 5는 Ar을 주입하면서 100℃에서 72hr 열처리 한 합금 재료의 최대 인장 강도와 연신율을 측정 한 실험 결과이다. Sn-37Pb 솔더의 최대 인장 강도가 46.3MPa, 연신율이 8.5%와 비교하면 본 연구에 사용된 합금의 최대 인장 강도는 비슷하거나 우수하나 연신율이 떨어지는 것을 알 수 있다.

Sn-x%Ag-3Bi-3Ga 합금의 경우 Ag가 1~5%로 증가함에 따라 최대 인장 강도는 49.5MPa에서 56.3MPa로 증가하였으며 연신율은 0.6%에서 1.2%로 증가하였다. Sn-x%Ag-6Bi-3Ga 합금의 경우도 Ag가 1~5%로 증가함에 따라 최대 인장 강도는 30.5MPa에서 46.9MPa로 증가하였으며 연신율은 0.3%에서 0.8%로 증가하였다.

Sn-1Ag-x%Bi-3Ga 합금의 경우 Bi가 3%에서 6%로 증가함에 따라 최대 인장 강도는 49.5MPa에서 30.5MPa로 감소하였으며 연신율은 0.6%에서 0.3%로 감소하였다.

Sn-3Ag-x%Bi-3Ga 합금의 경우 Bi가 3%에서 6%로 증가함에 따라 최대 인장 강도는 60.3MPa에서 43.3MPa로 감소하였으며 연신율은 0.9%에서 0.6%로 감소하였다.

Sn-5Ag-x%Bi-3Ga 합금의 경우 Bi가 3%에서 6%로 증가함에 따라 최대 인장 강도는 56.3MPa에서 46.9MPa로 감소하였으며 연신율은 1.2%에서 0.8%로 감소하였다.

따라서 Ag의 증가는 최대 인장 강도와 연신율을 증가시키며 Bi의 증가는 최대 인장 강도와 연신율을 감소시키는 것을 확인 할 수 있었다.

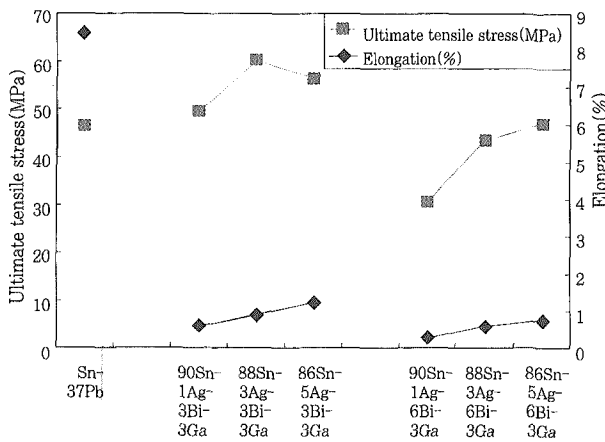


Fig. 5 Effect of Ag and Bi on the ultimate tensile stress and elongation of Sn-x%Ag-x%Bi-3Ga solder alloys

3.5 Ag, Bi의 변화에 따른 솔더와 기판, 콘넥터와의 접합 강도 변화

본 연구에서 사용한 접합 강도 시험 방법은 실용되는 기판을 활용한 것으로 일종의 관재 꺾힘 이음부에 대한 압축 전단 시험으로 판단하고 있는 시험 방법이다.

Fig. 6은 접합 강도 실험에서 사용된 시편의 형상이다.

Fig. 7, Fig. 8은 하중 50 Kgf의 조건으로 기판과 솔더, 콘넥터와 솔더와의 접합 강도를 실험한 결과이다.

기판과 솔더의 접합 강도 실험 결과 Sn-37Pb 솔더의 접합 강도가 50.3N인데 비해 90Sn-1Ag-6Bi-3Ga 합금을 제외하고는 Sn-37Pb 솔더보다 우수한 접합 강도를 나타내었다.

또한 콘넥터와 솔더와의 접합 강도 실험 결과 Sn-37Pb 솔더의 접합 강도가 137N인데 비해 본 연구에 사용된 모든 합금이 Sn-37Pb 솔더보다 우수한 접합 강도를 나타내었다.

이들 합금의 접합 강도가 우수한 원인 중의 하나는 본 연구에 사용된 합금의 젖음성이 Sn-37Pb 솔더보다 우수하기 때문이라고 판단된다.

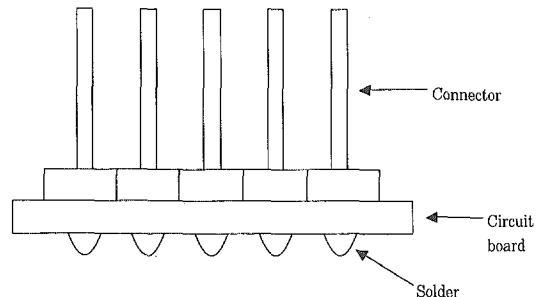


Fig. 6 Specimen of joint strength test

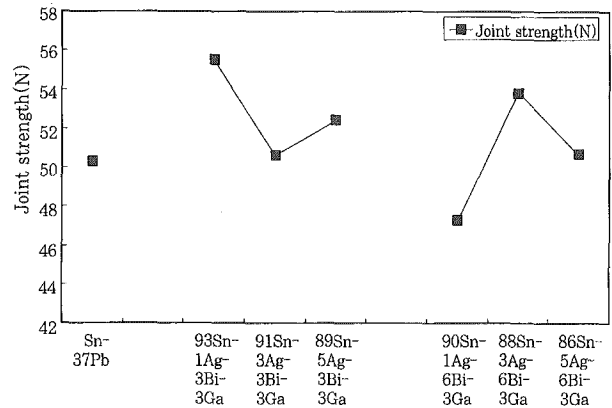


Fig. 7 Effect of Ag and Bi on the joint strength between circuit board and solder of Sn-x%Ag-x%Bi-3Ga solder alloys

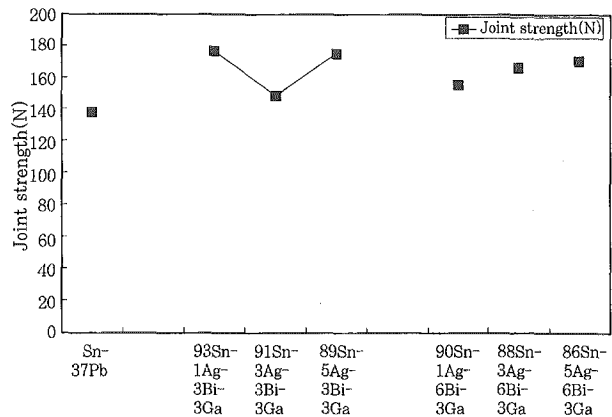


Fig. 8 Effect of Ag and Bi on the joint strength between connector and solder of Sn-x%Ag-x%Bi-3Ga solder alloys

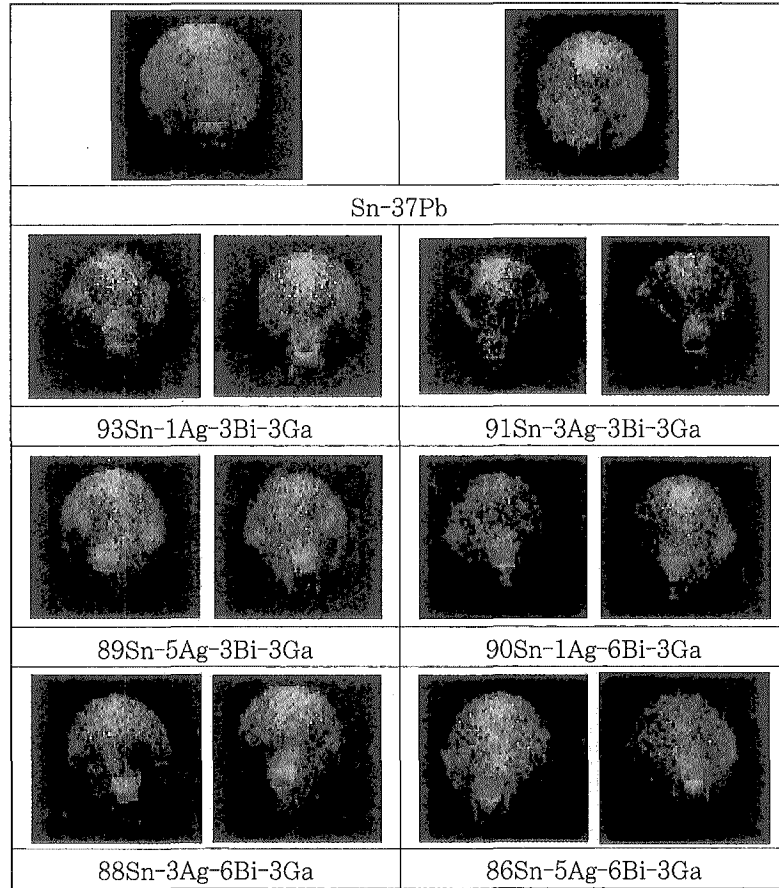


Fig. 9 Specimen of solder alloys after thermal shock test

3.6 열 충격 시험 후 균열 유무의 확인 결과

열 충격 시험 후 Image System을 사용하여 균열의 유무를 확인한 결과 균열이 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다. 따라서 실제 응용이 가능할 수도 있을 것이라 판단된다.

Fig. 9는 열 충격 시험 후 시편의 사진이다.

4. 결 론

(1) 용융 온도의 실험 결과 본 연구에 사용된 합금 중 93Sn-1Ag-3Bi-3Ga 합금을 제외 한 모든 합금의 고상-액상의 공존 구간이 10℃를 벗어나지 않았으며 88Sn-3Ag-6Bi-3Ga 합금의 경우 204.7℃의 공정 온도를 형성하였다.

(2) 젖음성 실험 결과 본 연구에 사용된 모든 합금이 Sn-37Pb 솔더와 비슷한 젖음력과 젖음 시간을 나타내었다. 특히 Sn-3Ag-6Bi-3Ga 합금과 Sn-5Ag-6Bi-3Ga 합금은 Sn-37Pb 솔더의 젖음력 6.2mN보다 각각 0.2mN, 0.4mN이 높은 결과를 나타내었다.

(3) 경도 시험 결과 Sn-37Pb 솔더의 경도가 11.7Hv

인데 비해 본 연구에 사용된 합금의 경도는 39.6Hv~46.4Hv로 약 4배 정도의 큰 경도값을 나타내었다.

(4) 인장 시험 결과 Sn-37Pb 솔더의 최대 인장 강도가 46.3MPa, 연신율이 8.5%인데 비해 본 연구에 사용된 합금의 경우 최대 인장 강도는 43.3~60.3MPa로 비슷하거나 우수하게 나타났으나 연신율이 0.3%~1.3%로 상당히 떨어지는 것을 알 수 있었다.

(5) 일종의 관재 접침 이음부에 대한 압축 전단 시험 결과 기판과 솔더의 접합 강도는 본 연구에 사용된 합금 중 90Sn-1Ag-6Bi-3Ga 합금을 제외하고는 Sn-37Pb 솔더의 접합 강도 50.3N보다 0.3N~5.2N이 높게 나타났으며 콘넥터와 솔더의 접합 강도 실험 결과 모든 합금이 Sn-37Pb 솔더의 접합 강도 137N보다 10.9~39.1N이 높은 결과를 나타내었다.

(6) 열 충격 시험 후 Image System을 사용하여 균열의 유무를 확인한 결과 균열이 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다.

(7) 본 연구에 사용된 합금 중에서 Sn-37Pb 솔더의 특성을 비교한 결과 88Sn-3Ag-6Bi-3Ga 합금이 용융 온도, 젖음성과 접합 강도의 측면에서 대체 가능성이 가장 높은 합금이라 판단된다.

참 고 문 헌

1. Robert D. Putnam : Review of Toxicology of Inorganic Lead. American Industrial Hygiene Association, November(1986)
2. L. J. Matienzo, R. R. Schaffer : Wetting Behavior of Eutectic Tin/Lead Solder and Fluxes on Copper Surfaces. Journal of Materials Science, vol. 26(1991)
3. Sung K. Kang : Lead(Pb)-Free Solders for Electronic Packaging. Journal of Electronic Materials, vol. 23, No.8(1994)
4. E. P. Wood, K. L. Nilmo : In search of New Lead-Free Electronic Solders. Journal of Electronic Materials, vol. 23, No.8(1994)
5. M. McCormack, S. Jin : New, Lead-Free solders. Journal of Electronic Materials, vol. 23, No.7(1994)
6. H. K. Kim, H. K. Liou, K. N. Tu : Morphology of Instability of The Wetting Tips of Eutectic SnBi, Eutectic SnPb, and Pure Sn on Cu. Materials Research Society, vol. 10, No.3. March(1995)
7. X. B. Zhou, J. Th. M. De Hosson : Influence of Surface Roughness on the Wetting Angle. Journal of Materials Research Society, vol. 10, No.8, August(1995)
8. 강정윤 : Pb Free Solder 개발에 대한 연구동향. Journal of KWS, vol 13, No.4, December(1995)
9. S. K. Kang, R. S. Rai, S. Purushothaman : Interfacial Reactions during Soldering with Lead-Tin Eutectic and Lead(Pb)-Free, Tin-Rich Solders. Journal of Electronic Materials, vol. 25, April(1996)
10. Ryuji Ninomiya, Koichi Miyake, Junichi Matsunaga : Microstructure and Mechanical Properties of New Lead-Free Solder. Advances In Electronic Packaging, vol. 19-2(1997)
11. 홍순국, 박일경, 강정윤 : Pb Free Sn-2%Ag-x%Bi계 Solder의 특성에 관한 연구. Journal of KWS, vol 16, No. 3(1998)
12. 홍순국, 주철홍, 강정윤, 김인배 : 저 Pb Sn-5%Pb-1.5%Ag-x%Bi계 솔더 합금의 특성에 관한 연구. Journal of KWS, vol 16, No. 3(1998)