

## Bi, In을 함유한 Sn-Cu-Ni계 솔더 합금 제조와 물성

### (The properties and processing of Bismuth and Indium added Sn-Cu-Ni solder alloy system)

박종원, 최정철, 최승철

아주대학교 재료공학과

**Abstract** : Sn-Cu-Ni계 솔더 합금에 소량의 Bi와 In을 첨가하여 새로운 무연솔더 합금 개발을 진행하였다. Sn-0.7%(Cu+Ni)에 2~5% Bi, 2~10% In을 첨가하여 각각의 열적, 전기적, 기계적 특성을 평가하였다. 솔더합금의 용점은 200~222℃, 응고온도범위는 20~37℃로 중·고온계 솔더로서 적용이 가능하다. 실험 조성별 솔더 합금중 실용적, 경제적인 면을 고려하여 Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5%Bi-2%In이 최적의 합금조성으로 판단된다. 이 합금은 용점이 220℃정도이며 응고범위는 25℃, 강도 면에서는 타 합금에 비해 상당히 우수한 값을 나타내었으며 연신율은 비교적 낮은 값을 나타내었다. 다른 기계적, 전기적 특성은 타 솔더 합금과 유사하거나 우수한 편이었으며 젖음특성도 양호하였다.

#### 1. Introduction

전자기기에서 부품의 장착은 대부분 Sn-37%Pb 솔더에 의한 접합기술을 근간으로 하고 있다. 전자 기기에 사용된 솔더 합금은 대부분 회수되지 않고 폐기되고 방치되어져 산성비와 반응하여 토양이나 수질에 흡수된다. Pb가 인체에 소량 흡수되어도 체내로 배출되지 못하고 축적되어 만성적인 질병을 일으킬 수 있다.<sup>1)</sup> 그러므로 Pb사용에 대한 규제 움직임이 활발히 진행되어 Pb의 사용을 금지하는 계획이 추진되고 있다. 이런 이유로 전자 기기에서 Pb 성분을 대체할 수 있는 무연솔더 합금(Lead free solder alloy)의 개발이 최근 활발히 진행되어 지고 있다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu합금과 비슷한 용점을 가진 Sn-Cu계열에서 새로운 무연 솔더 합금 개발을 목적으로 하였다. Ni이 미량 첨가된 Sn-0.7%(Cu+Ni)합금을 기본으로 2~5%Bi와 2~10%In을 첨가하여 열적, 기계적, 전기적 물성과 젖음성을 평가하여 플로우 공정용 솔더로서의 적합성을 검토하였다.

#### 2. Experimental

본 실험에서 사용한 합금 조성은 Table 1과 같다. 용점 및 응고 온도범위의 측정은 시차주사열량계(DSC)를 사용하였으며 젖음성은 메니스코그래프(meniscograph)법으로 250℃에서의 영점시간(zero cross time)과 최대 젖음력을 측정하여 평가하였다. 전기 저항은 4단자법(4 probe method)으로 측정하였으며 열팽창계수는 5℃/min의 승온속도로 25~200℃까지 Dilatometer를 사용하여 측정하였다. 각 조직의 미세조직을 관찰하기 위해서 광학현미경과 주사전자현미경(SEM, Hitachi S2400)을 이용하여 관찰하였다. 미세조직의 관찰 결과 나타난 상의 성분 분석을 위해 WDS(Wavelength dispersive spectroscopy, Microspec X600)를 이용하여 분석하였으며, XRD(MAC Science Co. MXP)를 이용하여 상분석을 행하였다. 각 합금의 경도값은 미소경도계(Micro Vickers)를 이용하여 측정하였다. 솔더의 인장 시험은 시편(KS B 0801 4호시험편)을 가공하여 측정하였다.

#### 3. Result and Discussion

Bi와 In이 함유된 응고 온도범위를 Table 2에 나타내었다. Bi의 함량이 3.5~5%에서는 실험대상

인 In 첨가의 전 범위에서 용점이 220℃이하였으며 Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5~5%Bi-10%In을 제외하면 용고온도범위가 30℃미만으로 용점과 더불어 용고온도범위에서도 좋은 열적 특성이 관찰되었다. 용점은 Sn-0.7%(Cu+Ni)의 용점 227℃에 비해 5~25℃정도 저하되었다. Bi와 In의 함유량이 증가함에 따라 열팽창계수가 약간 증가하는 것이 관찰되었으나 큰 차이는 없었다. 기존 Sn-37%Pb 솔더나 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu와 유사한 값을 가지고 있어 적절한 열팽창계수 값으로 평가된다. Fig. 1은 메니스코그래프(meniscograph)법을 이용하여 측정시 나타나는 조성별 젖음성의 변화를 나타낸 그림이다. Bi나 In의 첨가량에 따라서 젖음시간은 약 1.1~1.3 sec 범위내의 값을 가지고 있으며 젖음력에 있어서도 약 4~5.3 mN정도로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 이는 Sn-Cu-Ni의 젖음성과 거의 비슷한 값으로 Sn-Pb에 비해서는 젖음성이 떨어지는 것으로 평가된다. 또한 Bi 5%이하와 In 10%이하의 첨가는 젖음성에 큰 영향을 미치지 않았으나 Bi와 In의 첨가로 약간의 젖음성이 개선된다고 판단된다.<sup>2)</sup> 전기적 특성 평가에서는 Bi와 In의 함유량이 증가할수록 전기 저항이 약간씩 증가하는 경향이 관찰되었다. 이는 고용등을 통해 솔더합금의 전기 저항이 증가하는 것으로 생각된다. Bi 첨가의 경우 2%미만 정도의 미소량만이 Sn에 고용되어지고 대부분은 불균일하게 정출되며,<sup>4)</sup> In 첨가의 경우 8~10%정도범위에서는 Sn에 고용되어 제2상을 형성하지 않으며 10%이상 첨가량이 증가하면  $\gamma$ -In<sub>3</sub>Sn 상이 생성하는 것으로 추측된다. 광학현미경과 SEM을 통해 각각의 상을 확인한 후 그 결과를 토대로 XRD 분석결과  $\beta$ -Sn, (Cu,Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>화합물과 미소한 Bi상이 관찰되었다.<sup>5)</sup> Bi의 경우 미소량의 고용을 통한 고용강화와 더불어 Bi의 정출로 인해 경도의 증가 효과가 큰 것으로 생각된다. 이에 비해 In의 경우 첨가량에 따라 경도에는 큰 영향을 미치지 않으며 미량첨가시에는 고용강화로 인해 약간의 경도 증가를 보였으나, 과량 첨가할 경우에는 오히려 경도가 저하되었다. In이 과량 첨가되었을 경우에는 제2의 화합물상인  $\gamma$ -In<sub>3</sub>Sn의 영향으로 경도가 저하되는 것으로 판단이 된다. 그러나, Sn-Ag, Sn-Cu나 Sn-Pb등의 솔더합금과 비교하면 그 경도는 상당히 높다. 인장강도는 Bi 첨가량의 증가와 비례하였으며, In의 첨가 영향은 거의 없는 것으로 보여진다. Bi에 의한 고용강화효과와 더불어 석출에 의한 강도 상승효과가 큰 것으로 생각된다. Bi의 첨가에 의해 연신율은 타 솔더합금에 비해 상당히 낮은 값을 나타낸다. 특히 3.5%Bi이상의 경우에는 취성파괴의 경향이 관찰되었다. 이는 Bi가 정출됨에 따라 취성이 나타나는 것으로 보여진다. In에 의한 연신율의 증가는 미약하며 10%정도일 때 약간 증가하는 경향을 보이고 있으나 오히려 고용등의 영향으로 미량첨가했을 경우에는 연신율이 저하되는 것으로 추정된다. 결과를 토대로 용점이 217~222℃범위에 있는 Sn-0.7%(Cu+Ni)-3.5%Bi-2%In을 새로운 무연 솔더 조성으로 제안한다. 이 합금의 경도, 젖음성, 인장 성질, 열팽창계수, 접합강도, 전기저항등의 물성을 Table 3에 정리하였다.<sup>6)</sup> 먼저 용점에서는 Sn-37%Pb보다는 34~39℃정도 높은 값으로 리플로우 솔더링(reflow soldering)에는 적용에 어려움이 있을 것으로 보이며 Sn-Ag-Cu와는 유사한 용점을 가지고 있으며 열팽창계수는 타 솔더 합금과 거의 유사하며 경도면에서는 오히려 우수하다고 평가할 수 있다. 용점은 200℃부근이며 용고 온도범위가 30℃이하인 조성도 있으나 In 함량의 증가는 제조 가격 상승으로 연결되므로 In 함량이 미량인 합금으로 결정하였다. Bi는 함량에 따라 용점 저하 효과가 크지만 용고 온도범위가 30℃이상임으로 함량을 3.5%범위내로 결정하였다. 본 연구의 새로운 조성은 대표적인 무연 솔더 합금인 Sn-Ag-Cu에 비해서 가격적인 면에서 경쟁력이 있다고 판단되며 전체적인 특성에 있어서는 유사한 값을 나타내므로 충분히 대체 가능하다고 판단된다.

## References

1. 최규상, "Pb규제에 대한 선진 각국의 동향", LG 생산 기술, 3(7), 6~11 (2000)
2. B. Trumble, "Get the lead out!", IEEE Spectrum, 55~ 60 (1998)
3. 박일경, " Pb Free Sn-2Ag-Bi-In계 솔더의 특성에 관한 연구", 부산대학교 공학석사 논문, 4 0~43 (1997)
4. J. Glazer, "Microstructure and mechanical properties of Pb-free solder alloys for low cost

Electronic Assembly; A Review" J. Elect. Mater. 23(8), 693~700 (1994)

5. 유충식, 정종만, 김진수, 김미진, 이종연, "Sn-Cu-Ni계를 이용한 Pb-free Wave Soldering의 공정 적용 및 신뢰성에 관한 연구", 한국 마이크로 전자 및 패키징 학회, 8(4), 47~52 (2001)

6. M. Warwick, "Implementing lead free soldering - European Consortium Research", SMTAI conference Proceedings (1999)

Table 1. Chemical composition of Sn-0.7%(Cu+Ni) alloys with Bi and In

Element (wt%) Alloy	Sn	Cu	Ni	Bi	In
1	Bal.	0.5	0.2	2	2
2	Bal.				5
3	Bal.				10
4	Bal.			3.5	2
5	Bal.				5
6	Bal.				10
7	Bal.			5	2
8	Bal.				5
9	Bal.				10

Table 2. The thermal properties of various Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni)

Bi(wt%)	In(wt%)	Solidus Temp. A (°C)	Liquidus Temp. B (°C)	Mushy Zone B-A (°C)
2	2	204	224.7	20.7
	5	196.2	219.2	23
	10	183.8	211.3	27.5
3.5	2	197.7	223.4	25.7
	5	189	216.7	27.7
	10	175.9	211	35.1
5	2	194.3	220.6	26.3
	5	187.5	217.2	29.7
	10	170.8	208.1	37.3

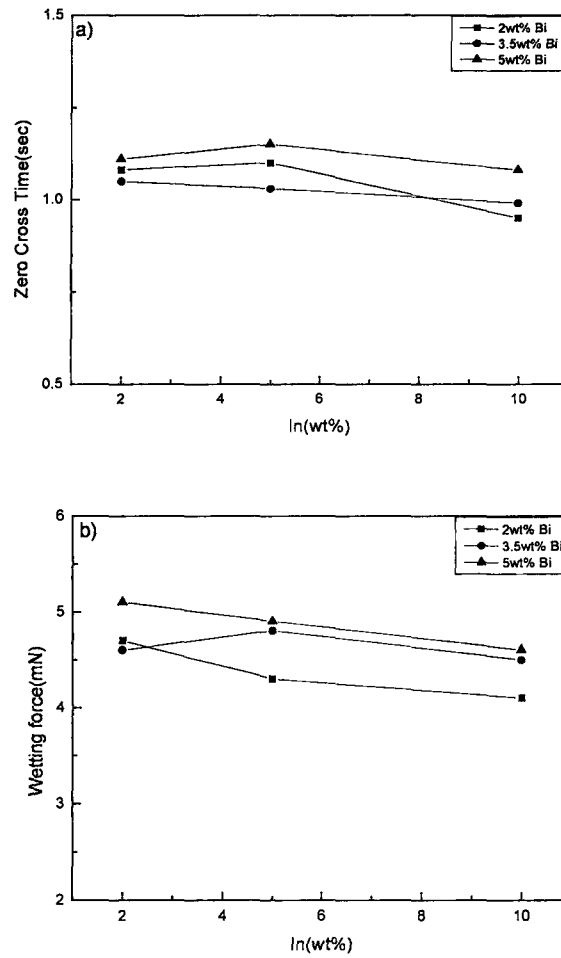


Fig. 1. Wetting properties of the various Bi and In added Sn-0.7%(Cu+Ni)  
 a) Zero cross time b) Wetting force

Table 3. The physical properties of solder alloys

Alloy	Sn-37%Pb	Sn-3.5%Ag-0.7%Cu	Sn-0.7%(Cu+Ni) -3.5%Bi-2%In
Melting point(°C)	183	217~220	217~222
CTE( $\times E-6/K$ )	23.9	23.5	18.0
Resistivity( $\mu \Omega Cm$ )	15~17	10~13	16~18
Hardness(Hv)	13	15~16	21~24
UTS(Mpa)	44	46	58
Elongation(%)	25	27~30	14~15
Wettability	Excellent	Good	Fair