(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
*C22C 13/00* (2006.01)
*B23K 35/22* (2006.01)
*B23K 35/26* (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0082057
(43) 공개일자 2007년08월20일

(21) 출원번호 10-2007-0015637
(22) 출원일자 2007년02월14일
심사청구일자 2007년02월14일

(30) 우선권주장 1020060014289 2006년02월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인 주식회사 에코조인
경기도 용인시 고림동 723-3

(72) 발명자 고명완
경기 성남시 분당구 야탑동 530 탑마을 509-1603호
박상복
서울 도봉구 창3동 487-26
송명규
경기 용인시 처인구 이동면 천리 118-1 동아아파트 1013호
박윤수
경기 용인시 처인구 마평동 609-5
이광열
부산 수영구 망미1동 945-2

(74) 대리인 특허법인 신성

전체 청구항 수 : 총 8 항

# (54) 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판

(57) 요약

본 발명은 종래의 무연 솔더 합금에 의한 솔더링 시, 용융솔더가 산소와 결합하여 산화물이 형성되어 솔더링 작업성이 저하되고, 접합부의 기계적 특성이 저하되는 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 주석(Sn), 동(Cu), 인(P), 비스무스(bi), 실리콘(Si) 및 코발트(Co)를 포함한 무연 솔더 조성물에 관한 것이고, 보다 구체적으로는 동 0.1~2중량%, 인 0.001~0.2중량%, 비스무스 0.1~17중량%, 실리콘 0.001~0.05 미만 중량%, 코발트 0.001~0.01 미만 중량%, 및 주석을 잔부로 포함하는 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판에 관한 것이다.

따라서, 본 발명에 의하면 용융솔더의 산화를 지속적이고 효과적으로 방지할 뿐만 아니라, 초미량의 실리콘 및 코발트 원소를 첨가함에도 불구하고, 종래의 무연솔더링 온도 및 젖음성을 유지함과 동시에 솔더링 후 변색방지 및 인쇄회로기판의 동패드 침식방지 등 솔더링 접합성을 향상시킬 수 있는 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판을 제공하는 효과를 갖는다.

대표도

도 1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

동 0.1~2중량%, 비스무스 0.1~17중량%, 실리콘 0.001~0.05 미만 중량% 및 주석을 잔부로 포함하는

무연 솔더 조성물.

### 청구항 2.

제1항에 있어서,

인 0.001~0.2중량%를 더 포함하는

무연솔더 조성물.

### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

코발트 0.001~0.01 미만 중량%를 더 포함하는

무연솔더 조성물.

### 청구항 4.

무연 솔더 합금에 의해 고착되는 다수개의 전자부품을 포함하는 전자기기로서,

상기 무연 솔더 합금은 동 0.1~2중량%, 인 0.001~0.2중량%, 비스무스 0.1~17중량%, 실리콘 0.001~0.05 미만 중량% 및 주석을 잔부로 포함하는

전자기기.

### 청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 무연 솔더 합금은

코발트 0.001~0.01 미만 중량%를 더 포함하는

전자기기.

## 청구항 6.

제4항에 있어서,

상기 전자기기는 컴퓨터, 디지털 비디오 캠코더, 디지털 텔레비젼, 디지털 카메라, 이동통신단말기 중 하나가 선택되는

전자기기.

## 청구항 7.

무연 솔더 합금에 의해 고착되는 인쇄회로기판으로서,

상기 무연 솔더 합금은 동 0.1~2중량%, 인 0.001~0.2중량%, 비스무스 0.1~17중량%, 실리콘 0.001~0.05 미만 중량%, 및 주석을 잔부로 포함하는

인쇄회로기판.

## 청구항 8.

제7항에 있어서,

상기 무연 솔더 합금은

코발트 0.001~0.01 미만 중량%를 더 포함하는

인쇄회로기판.

명세서

# 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 인체에 유해한 납을 포함하지 않고, 주석(Sn), 동(Cu), 인(P), 및 비스무스(bi)로 이루어진 4원계 조성물에 실리콘(Si) 및 코발트(Co)를 함유시킴으로써, 상기 실리콘에 의해 산화물 발생이 지속적으로 억제되어 솔더링의 작업효율이 향상되고, 소량의 첨가에 의하여 종래의 무연 솔더링 온도 및 젖음성을 유지함과 동시에 변색이 방지되며, 젖음성이 향상되고, 변색이 방지되며, 코발트(Co)를 실리콘과 함께 소량으로 함유시킴에 따라 산화물 발생방지, 동침식방지 및 접합파단하중가 월등히 향상되는 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판에 관한 것이다.

종래의 경우 납이 포함된 합금은 오래전부터 다양하게 사용되어 왔고, 이중에서 주석-납계 유연솔더는 오랜기간동안 인쇄회로기판의 부품실장시 접합재로 사용되어 왔다. 보다 구체적으로 솔더링(soldering)은 납땜을 이용한 접합기술로서, 특히 인쇄회로기판(PCP)에 반도체칩이나 저항칩과 같은 소형 전자부품을 실장하기 위한 접합재로 이용되고 있다. 이러한 납땜을 이용한 접합기술로서, 특히 인쇄회로기판에 반도체칩이나 저항칩과 같은 소형 전자부품을 실장하기 위한 접합재로 이용되고있다.

이러한 납땜을 이용한 접합기술은 최근 전자제품의 소형경량화와 고기능화에 따라 부품장착의 고밀도화가 요구되므로 한층 더 고도화된 수준이 요구되고 있다. 한편, 이와 같은 솔더링 재료로서 주석(Sn), 납(Pb)으로 이루어진 2원계공정합금을 주로 사용하여 왔으나, 이를 폐기할 경우 납이 유출되어 환경오염의 원인이 되고, 이에 따라 납 사용을 규제하기에 이르렀다. 이는 납에 의해 환경오염에 이어 인체에도 치명적인 악영향을 미치기 때문이다.

따라서 최근에는 솔더합금의 제조시 납사용을 규제하거나 배제함으로써 환경 친화적인 무연 솔더 조성물은 다양하게 개발되고 시도되어 왔다. 그러나, 종래기술에 따른 무연 솔더 조성물은 유연솔더에 비하여 융점이 높고, 젖음성이 떨어질 뿐만 아니라, 솔더링시 용융솔더의 산화가 심하게 발생되어 솔더링 작업성이 떨어지고, 솔더링에 의한 PCB Assey의 품질과 신뢰성이 저하되는 문제점을 지니고 있다.

또한, 종래기술에 따른 무연솔더는 젖음성등 솔더링 접합성을 만족시키면서 종래의 유연솔더(Sn37Pb)의 융점 183℃에 근접한 개발품이 없는 상태로, Reflow Oven의 교체등 솔더링 공정 개선에 의존해서 사용되고 있다. 이는 Cu, Ag, Zn, Bi, In 등 극히 수적으로 제한된 저융점 금속만이 융점강하 첨가 원소로 대상이 되기 때문이다.

또한, 종래기술에 따른 무연솔더는 젖음성, 내식성 등의 솔더링 접합성을 만족하면서 종래의 유연솔더(Sn37Pb)의 융점 183℃를 만족할 수 없다. 그리고 이는 대부분의 무연솔더는 Sn에 Cu, Ag, Zn, Bi, In 등 저융점 금속을 소량첨가하여 융점강하를 구현하고 있으나, 이에 따른 융점강하(저융점화)된 무연솔더의 개발은 더 이상의 진전되지 않고, 한계에 도달된 실정이다.

따라서, 현재에는 융점 220℃ 내지 230℃의 SnAgCu의 Ag계통 및 SnCu의 비Ag 계통합금이 주류를 이루고 있다. 이와 같이, 솔더의 융점강하 측면에서는 개량에 한계에 도달되어, 주로 솔더링의 특성향상, 작업성 향상, 품질 및 신뢰성 향상에 대하여 개발이 집중되어있다.

그리고, 무연솔더는 융점이 높다는것 외에 고가 원재료의 사용 및 솔더링 산화에 따른 드로스가 유연솔더 보다 많이 발생되어, 생산비용이 증가할 뿐아니라 용융솔더에 혼재된 산화물이 PCB Assey의 솔더링 필렛(솔더링부)에 혼입되어 솔더링 조립의 품질 및 신뢰성의 저하에 주 원인이 되고 있다.

상기의 문제점을 해결하기 위하여, KR 10-0327767, JP 3622788, JP 3296289에 기재된 바와 같이, SnAgCu 및 SnCu계의 모함금 솔더에 P, Ni, Ge, Ga 등 산화방지용 원소를 첨가한 솔더합금이 개발되어 있다. 그러나, 첨가원소인 Ge, Ga, Ni의 경우, 융점이 상승되고, 경화로 인하여 열 가공 및 열피로에 노출될 경우, 솔더부에 크랙이 발생하는 등 신뢰성을 저하시킬 우려가 되어 제한적으로 사용되고 있다.

특히, P의 경우 다량으로 첨가될 경우, 솔더함금의 경화로 인해 솔더링부가 브리틀해지는 역효과가 발생된다. 또한, 용융시 P이 솔더링 용탕표면에 부상하여 용융솔더의 산화가 방지되나, P은 휘발성이 강하여 260℃ 전후의 솔더링 온도에서 Dross(산화물) 발생이 일시적으로 방지되는 효과는 있으나, 웨이브 솔더링(Wave soldering) 및 딥 솔더링(Dip soldering)의 경우, 수백 kg의 솔더를 용탕에 충진한 후, 소량의 소모량만 보충하는 방식으로 수개월 동안 연속적으로 사용하는 경우가 대부분이고, 이와 같은 조건에서 P 첨가 원소는 단순히 단시간의 드로스 방지효과만을 나타내고 지속적 산화방지는 기대할 수 없는 문제점을 지니고 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 상기의 제반 문제점을 해결하기 위해 제안된 것으로서, 본 발명의 목적은 Sn-Pb 및 Sn-Cu-Bi-P 솔더에 필적할 수 있는 기계적 특성 및 작업성을 갖고, Pb을 포함하지 않으면서도 주석(Sn), 동(Cu), 인(P), 및 비스무스(bi)로 이루어진 4원계 조성물에 실리콘(Si) 및 코발트(Co)를 함유시킴으로써, 용융솔더의 산화를 지속적이고 효과적으로 방지할 뿐만 아니라, 초미량의 원소를 첨가함에도 불구하고, 종래의 무연솔더링 온도 및 젖음성을 유지함과 동시에 솔더링 후 변색방지, 인쇄회로기판의 동패드 침식방지 등 솔더링 접합성을 향상시킬 수 있는 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판을 제공하기 위한 것이다.

### 발명의 구성

본 발명은 동 0.1~2중량%, 인 0.001~0.2중량%, 비스무스 0.1~8중량%, 실리콘 0.001~0.05 미만 중량%, 코발트 0.001~0.01 미만 중량%, 및 주석을 잔부로 포함하는 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판을 제공한다.

도1은 본 발명에 따른 무연솔더 조성물의 산화물 발생량 억제원리를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도면에 나타낸 바와 같이, SnAgCu 모합금에 산화물 발생억제를 위하여 P 및 Si 원소를 첨가한 솔더 합금을 사용하여 웨이브 솔더링(Wave Soldering)을 할 경우, 우선, 미량 첨가된 P 및 Si 원소량의 일부는 용융 솔더 모합금의 탈산에 소모된 후 일부 용융 솔더 모합금에 고용되나, P 및 Si은 용융 Sn에 거의 고용되지 않는 원소로써, 첨가된 P 및 Si 원소의 대부분은 비중차에 의해서 표면에 부상하게 된다. 그리고, 상기 인산화물 및 실리콘산화물 피막은 대기중의 산소와 용융 솔더를 차단하여 무연솔더의 산화물 발생을 억제한다.

그러나, P의 경우 표면에 부상된 일부는 산화막을 형성시키나 상당 부분은 대기중으로 휘발되어, 용융솔더 표면의 산화물 발생의 지속적인 억제 효과가 떨어진다. 반면, Si의 경우 대기중으로 휘발되지 않아 용융 솔더 표면에 지속적으로 실리콘 산화물을 형성시켜, 산화물 발생억제 효과가 지속된다. 이에 대한 실험데이터는 도2 및 도3을 통해 확인할 수 있다.

도2는 도1의 모식도에 대한 실지 측정 Data로써 용해,주조하여 소정의 Ingot를 제조한 후, 상하 방향으로 절단,연마하여 솔더 합금 단면의 Auger 원소 분석 결과이다. 도3은 동일 방법으로 제작한 Ingot를 260℃에서 3시간 Dross 실험(산화실험)를 한 경우의 Auger 원소 분석 결과이다. 도2에 나타낸 바와 같이, 초기상태에는 Ingot 표면에 인이 부상되어 상부에 1.86질량%로 대부분 농축되어 있으며, P의 하부로 Si이 분포되어 있고, 이는 1,2,3의 ⊕ 지점별 성분 데이터를 통해 확인할 수 있다.

그리고, 도3에 나타낸 바와 같이, 260℃에서 3시간 동안 Dross 실험한 경우는, 상부에는 P이 0.06질량%, Si이 0.08질량%로 Si이 상대적으로 P보다 더 잔존하고 있으며, 하부 방향의 2 ⊕지점에서도 P 보다는 Si이 더 잔존하고 있음을 알 수 있다. 또한, Auger의 Peak치를 보면, 상부에는 $SiO_2$로 간주되는 실리콘 산화물이 형성되어 있는 반면, 하부 방향 2, 3 ⊕ 지점에는 도4에서 알 수 있듯이 $SiO_2$ Peak치가 아닌 Si Peak가 나타나고 있다.

이상의 결과로부터 요융 초기의 용융 솔더 표면에는 P과 Si가 용융 솔더로부터 비중차에 의하여 P. Si 순으로 부상된후, P는 상당부분 휘발되며 연속적인 공기와의 접촉에 의하여 일부만이 산화막을 형성하는 한편, Si의 경우는 대부분의 첨가량이 $SiO_2$등 산화실리콘막을 형성하여 용융솔더의 산화를 억제한다고 사료된다.

본 발명에 따른 무연 솔더조성물의 성분조성별 성질 및 용도를 살펴보면 다음과 같다.

상기 주석(Sn)은 무연 솔더의 필수성분으로서 베이스 메탈로 사용된다.

Cu(동)은 약간의 융점을 강하시키며, 접합체의 접합강도를 향상시키고, 0.1중량% 미만 첨가는 상기 효과가 적고 2중량% 초과 첨가는 융점이 상승되므로, 0.1~2중량% 범위의 첨가가 바람직하다.

상기 인은 솔더링 시 산화물의 생성을 억제하여 솔더링의 작업을 향상시키기 위한 것으로서, 0.001 중량% 미만으로 첨가될 경우, 상기 효과가 발생되지 않고, 0.2중량%를 초과하여 첨가될 경우, 융점이 상승되어, 최적함유량은 0.001~0.2중량% 이다.

상기 비스무스는 융점강화 및 접합강도 향상을 위하여 첨가되는 원소로서, 0.1중량 % 미만의 경우, 융점강화효과가 없으며, 17 중량% 초과시에는 Sn합금 융점을 210℃ 근방까지 강하시키거나 과경화가 발생함으로 17 중량%까지 첨가하는 것이 바람직하다.

Si(실리콘)은 본 발명의 주 첨가 원소로써 부상성 및 비휘발성을 지니고 있어, Sn-Cu-P-Bi의 솔더 모합금에 소량 첨가함으로써 산화물 발생을 억제하면서도 인(P)과 달리 장시간이 경과해도 그 효과가 지속되며, 솔더링 후 솔더링 부위의 변색을 방지에 뛰어난 효과를 나타낼 뿐만 아니라, 동침식 방지 효과도 향상시킨다.

Co(코발트)는 부상성은 없으나, Si와 함께 첨가함으로써 소량의 첨가로 솔더링시 산화물의 생성이 억제되고, 변색 및 침식(erosion)이 방지되는등 솔더링 특성 및 작업성을 더욱 향상시킨다.

이하, 본 발명에 따른 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판의 바람직한 구체예에 대하여 실험데이터를 통한 성분조성범위에 따른 기능 및 효과에 대하여 상세하게 설명한다.

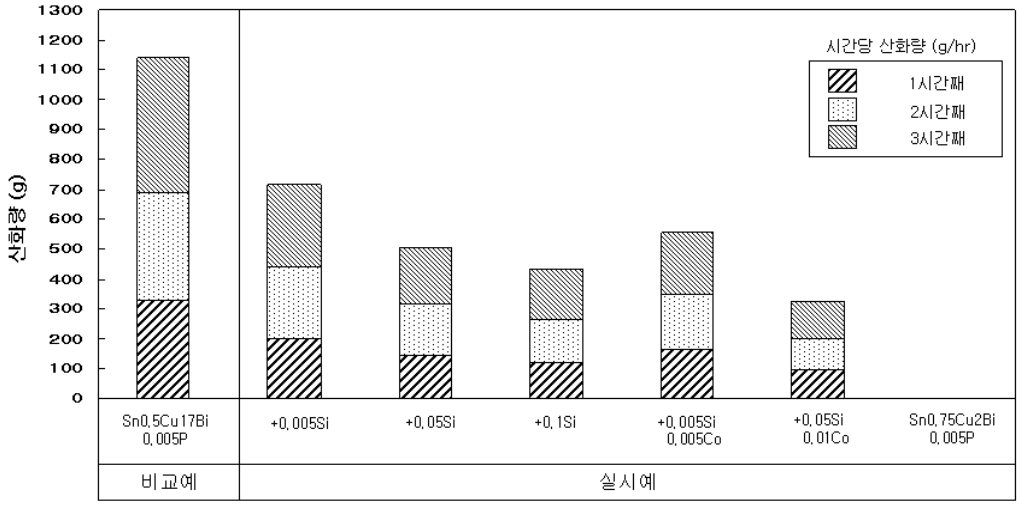
본 발명에 따른 무연 솔더 조성물은 주석(Sn), 동(Cu),인(P), 비스무스(Bi) 실리콘(Si), 및 코발트(Co)를 포함하여 이루어진다.

상기 솔더 조성물은 비은계통이며 그 융점이 210℃ 근방까지 강화되는 저온 무연솔도합금이다.

이하, 그래프 1을 통하여 실리콘 및 코발트의 성분조성범위에 따른 산화방지효과에 대하여 자세히 기술한다.

하기의 그래프 1은 산화량 발생량의 실험데이터로서, 주석-구리-비스무스-인 모합금에 실리콘 및 코발트를 함류량에 따라 선택적으로 각각 또는 동시에 용해하여 솔더링 조성물을 형성하고, 상기 솔더링 조성물을 직경 160㎜ SUS 도가니에서 핫플레이트를 사용하여 260℃로 가열하였다. 그리고, 결과물을 직경 140㎜의 교반자를 이용하여 60rpm의 회전속도로 1시간, 2시간, 3시간 동안 각각 교반한 후 시간대별로 산화물을 채취하여 무게를 측정하는 방식으로 산화량을 측정하였다.

그래프 1.




그래프 1.에 나타낸 바와 같이, Cu 0.5 중량%, Bi 17 중량%, P 0.005 중량%, 및 Sn을 잔부로 포함하는 Sn0.5Cu17Bi0.005P은 산화물 발생량이 1시간 경과 후 330(g), 2시간 경과 후 360(g), 3시간 경과 후 450(g)으로 총 1,140(g)이 발생되었다.

그리고, 상기 Sn0.5Cu17Bi0.005P에 Si 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 산화물 발생량이 1시간 경과 후 201(g), 2시간 경과 후 241(g), 3시간 경과 후 273(g)로 총 715(g)이 발생되었고, Sn0.5Cu17Bi0.005P에 비하여 산화량 발생량이 감소됨을 확인할 수 있다.

상기 결과로부터 P를 0.005중량%를 첨가한 경우, 3시간대에 Dross 발생이 급격히 증가하는 한편 Si를 0.005중량% 첨가한 경우는 2시간대와 유사한 산화 속도를 나타냄으로써 Si 첨가의 경우가 P의 첨가 보다 지속적인 산화 방지 효과가 있다고 할 수 있다.

그리고, Si 0.05 중량%를 포함할 경우, 산화량 발생량은 더욱 감소됨을 확인할 수 있다.

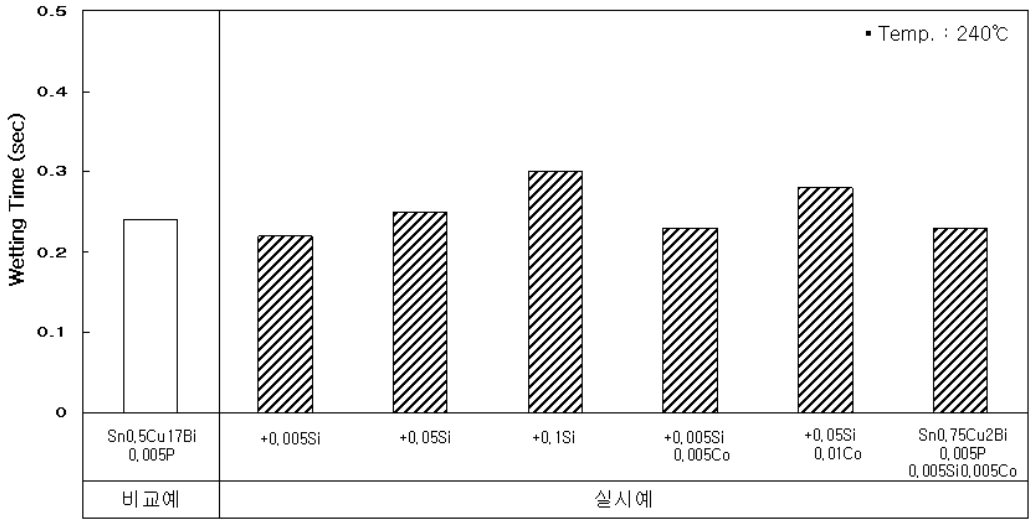
또한, 상기 Sn0.5Cu0.005P17Bi0.005Si에 Co 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 산화물 발생량은 1시간 경과 후 168(g), 2시간 경과 후 181(g), 3시간 경과 후 205(g)로 총 554(g)이 발생되었고, 상기 Sn0.5Cu0.005P17Bi0.005Si에 비하여 산화량 발생량이 감소됨을 확인할 수 있다.

따라서, Sn-Cu-Bi-P 모합금에 Si이 소량으로 첨가될 경우, 종래의 P이 첨가된 솔더링 조성물에 비하여, 산화량 발생량이 지속적으로 방지됨을 확인할 수 있고, Si 및 Co가 동시에 소량으로 첨가될 경우, 보다 지속적이고 효과적으로 방지됨을 확인할 수 있다.

이하, 그래프 2를 통하여 실리콘 및 코발트의 성분조성범위에 따른 젖음성에 대하여 자세히 기술한다.

하기의 그래프 2는 젖음성에 대한 실험데이터로서, 솔더링 조성물의 젖음 시간을 측정하기 위하여 MalCom사 SP2 Wetting Tester를 사용하여 240℃로 솔더를 용융하여 1mm로 침지하여 5초간 유지후의 젖음시간을 측정하였다.

그래프 2.




그래프 2.에 나타낸 바와 같이, Sn0.5Cu17Bi0.005P 젖음시간은 0.24 sec이다.

그리고, 상기 Sn0.5Cu17Bi0.005P 에 Si 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 젖음시간은 0.22sec이고, Si 0.05 중량 %를 포함시킬 경우, 젖음시간은 0.25sec로 Sn0.5Cu17Bi0.005P보다 젖음시간이 증가됨이 확인되었다.

또한, 적용온도가 낮음에도 불구하고 0.24초간 우수한 젖음성을 나타내고 있다.

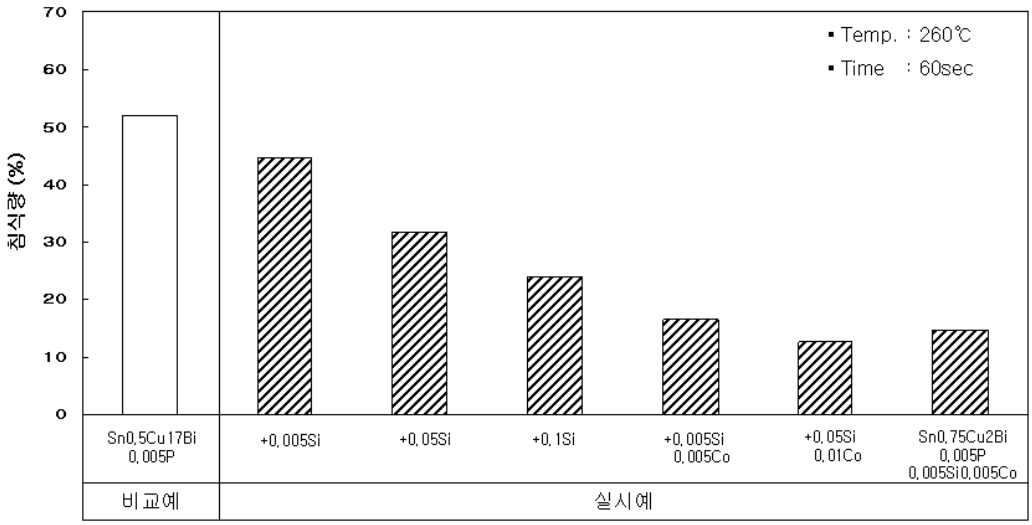
그리고, Sn0.5Cu17Bi0.005P0.05Si에 Co 0.01 중량 %를 포함시킬 경우, 젖음시간은 0.28sec이고, Sn0.75Cu2Bi0.005P0.005Si에 Co 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 젖음시간은 0.23sec이다.

따라서, Sn-Cu-Bi-P 모합금에 Si이 0.005중량%가 첨가될 경우는 젖음성이 다소 향상되나 0.05중량% 이상이 되면 젖음성이 떨어지는 것을 확인 할 수 있다. 이는 0.005중량% 초소량의 Si를 첨가하면, 용융 모합금 솔더 (SnAgCu) 내의 산소등을 제거하여 청정시키므로써 젖음성이 다소 향상되나, 0.05중량% 이상 첨가되면, 융점 상승과 더불어 과잉 Si에 의하여 용융 솔더의 젖음성이 떨어진다고 사료된다. 또한, Si 및 Co가 동시에 소량으로 첨가될 경우, 젖음성이 보다 향상되나, Co 가 다량으로 예를들어 0.01 중량% 이상으로 첨가될 경우, 오히려 젖음성은 저하된다.

이하, 그래프 3을 통하여 실리콘 및 코발트의 성분조성범위에 따른 동침식량에 대하여 자세히 기술한다.

하기의 그래프 3은 동침식량에 대한 실험데이터로서, 동침식량을 측정하기 위해 솔더를 용융시켜 260℃로 유지시키고, 직경 0.8mm의 동선을 용융솔더에 30mm 깊이로 침지하여 60초간 유지시킨 후, 상기 동선을 꺼내여 침지 전후의 무게를 측정하여 침식율(%)을 구하였으며, 5개 샘플의 평균값을 산출하였다.

그래프 3.




그래프 3에 나타낸 바와 같이, Sn0.5Cu17Bi0.005P의 동침식량은 51.9%이다.

그리고, 상기 Sn0.5Cu17Bi0.005P에 Si 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 동침식량은 44.7%이고, Si 0.05 중량 %를 포함시킬 경우, 동침식량은 31.7%로서, Sn0.5Cu17Bi0.005P의 침식량에 비하여 감소되었음을 확인할 수 있다.

또한, Sn0.5Cu17Bi0.005P0.05Si에 Co 0.01 중량 %를 포함시킬 경우, 동심식량은 12.7%로 월등히 감소되었음을 확인할 수 있다.

따라서, Sn-Cu-Bi-P 모합금에 Si이 소량으로 첨가될 경우, 동침식량이 감소됨을 확인할 수 있고, Si 및 Co가 동시에 소량으로 첨가될 경우, 동침심량은 월등히 감소된다.

이하, 표 1을 참고로 실리콘 및 코발트의 성분조성범위에 따른 산화물 발생량, 융점, 변색, 젖음시간, 동침식율, 접합강도에 대하여 자세히 기술하고, 이를 통하여 Sn-Cu-Bi-P 모합금에 포함되는 실리콘 및 코발트의 최적 함유량에 대하여 기술한다.

표 1은 상술된 그래프 1,2 및 3을 데이터를 포함하고, 융점, 변색 및 접합강도의 시험데이터를 추가한 실리콘 및 코발트의 성분조성범위별 종합실험데이터이다.

표 1.

SnCuBiP Solder 저온계

| | 합금조성 (질량%) | | | | | | 산화물발생량 (g) | | | | 융점(고상점/액상점), ℃ | 변색 | 젖음시간 (sec) | 동침식율 (%) | 파단하중 (kgf) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sn | Bi | Cu | P | Si | Co | 1시간 | 2시간 | 3시간 | 누계 | | | | | |
| 실시예1 | 잔부 | 17 | 0.5 | 0.005 | 0.005 | | 201 | 241 | 273 | 715 | 182/211 | 11.87 | 0.22 | 44.7 | 117 |
| 실시예2 | 잔부 | 17 | 0.5 | 0.005 | 0.05 | | 145 | 171 | 190 | 506 | 181/212 | 8.97 | 0.25 | 31.7 | 127 |
| 실시예3 | 잔부 | 17 | 0.5 | 0.005 | 0.1 | | 121 | 145 | 168 | 434 | 184/214 | 5.61 | 0.30 | 24 | 135 |
| 실시예4 | 잔부 | 17 | 0.5 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 168 | 181 | 205 | 554 | 183/212 | 6.81 | 0.23 | 16.5 | 119 |
| 실시예5 | 잔부 | 17 | 0.5 | 0.005 | 0.05 | 0.01 | 96 | 105 | 127 | 328 | 183/214 | 4.99 | 0.28 | 12.7 | 131 |
| 실시예6 | 잔부 | 2 | 0.75 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 159 | 175 | 195 | 529 | 221/225 | 6.01 | 0.23 | 14.8 | 96 |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 비교예1 | 잔부 | 17 | 0.5 | 0.005 | | | 330 | 360 | 450 | 1,140 | 182/211 | 16.78 | 0.24 | 51.9 | 95 |

우선, 표 1의 융점데이터에 나타낸 바와 같이, Sn0.5Cu17Bi0.005P의 융점은 211℃이다. 그리고, 상기 Sn0.5Cu17Bi0.005P에 Si 0.1중량%를 포함시킬 경우 융점은 214℃로 다소 상승한다.

또한, Sn0.5Cu17Bi0.005P0.05Si에 Co 0.01중량%를 포함시킬 경우 214℃로 융점이 다소 상승하였다. 상기 결과로부터 통상적으로 금속 합금 상태도상 저융점 Sn 합금에 1400℃ 이상 고융점인 Si을 소량 첨가하면 그 융점이 급격히 상승되나 Si 첨가량에 비하여 융점 상승이 미미한 것으로 보아 전술한 바와 같이 용융 Si의 대부분은 용융 솔더 표면에 부상한 것에 기인 된다고 사료된다.

다음으로, 표 1의 변색데이터는 합금 조성물의 변색도를 측정하기 위하여 25X31X0.3mm의 무산소동(99.99%)을 420℃에서 3초간 침적하여 시편을 만든후, 이 시편을 250℃에서 10분간 가열후 변색 정도를 미놀타사 CM3700B 모델의 색수차계를 사용하여 노란색의 변색 정도를 나타내는 수치값을 측정하였다.

표 1에 나타낸 바와 같이, Sn0.5Cu17Bi0.005P의 변색도는 16.78이다.

그리고, 상기 Sn0.5Cu17Bi0.005P에 Si 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 변색도은 11.87이고, Si 0.05 중량 %를 포함시킬 경우, 변색도은 8.97로 월등히 감소되었으며, Sn0.5Cu17Bi0.005P의 변색도에 비하여 감소되었음 확인할 수 있다.

또한, Sn0.5Cu17Bi0.005P0.005Si에 Co 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 변색도는 6.81로, Sn0.5Cu17Bi0.005P0.05Si에 Co 0.01 중량 %를 포함시킬 경우, 변색도는 4.99로 월등히 감소되었음을 확인할 수 있다.

따라서, Sn-Cu-Bi-P 모합금에 Si이 소량으로 첨가될 경우, 변색도는 감소됨은 확인할 수 있고, Si 및 Co가 동시에 소량으로 첨가될 경우, 변색도는 월등히 감소된다.

다음으로, 표 1의 접합파단하중(kgf)데이터는 접합파단하중를 측정하기 위하여 PCB 기판의 홀에 주석-비스무스로 도금된 직경 2mm의 와이어를 수직삽입 후 웨이브 솔더링하여 시편을 만든 후 인장시험기를 사용하여 접합파단하중(kgf)를 측정하였다.

표 1에 나타낸 바와 같이, Sn0.5Cu17Bi0.005P의 접합파단하중는 95kgf이다.

그리고, 상기 Sn0.5Cu17Bi0.005P에 Si 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 접합파단하중는 117kgf이고, Si 0.05 중량 %를 포함시킬 경우, 접합파단하중 127kgf로 월등히 향상되었으며, Sn0.5Cu17Bi0.005P의 접합파단하중에 비하여 향상되었음 확인할 수 있다.

또한, Sn0.5Cu17Bi0.005P0.005Si에 Co 0.005 중량 %를 포함시킬 경우, 접합파단하중는 119kgf로, Sn0.5Cu17Bi0.005P0.05Si에 Co 0.01 중량 %를 포함시킬 경우, 접합파단하중는 131로 월등히 향상되었음을 확인할 수 있다.

따라서, Sn-Cu-Bi-P 모합금에 Si이 소량으로 첨가될 경우, 접합파단하중는 향상됨은 확인할 수 있고, Si 및 Co가 동시에 소량으로 첨가될 경우, 접합파단강는 월등히 향상된다.

상술된 바와 같이, 본 발명에 따른 무연 솔더 조성물은 Sn-Cu-Bi-P 모합금에 소량의 Si를 첨가하는 것에 의해 종래의 무연 솔더링 온도 및 젖음성을 유지하며, 산화물발생량이 지속적으로 감소되고, 동침식량이 감소되고, 변색도가 감소되며, 접합파단강도가 증가된다.

또한, 상기 Si를 소량 포함하는 Sn-Cu-Bi-P 모합금에 Co이 극소량으로 첨가되어 Si 단독으로 포함될 경우에 비하여, 산화물발생량이 지속적으로 월등히 감소되고, 동침식량이 감소되고, 변색도가 감소되며, 접합파단하중가 증가된다.

그러나, Si을 다량으로 함유할 경우, 즉 0.05 중량% 이상으로 함유할 경우, 융점이 다소 증가되고, 피접합물에 대한 젖음성이 떨어지는 점을 고려하여, Si의 함유량 최적치는 0.001~0.05 미만 중량%이다.

또한, Co를 다량으로 함유할 경우, 즉, 0.01 중량% 이상으로 함유할 경우, 젖음성이 떨어진다. 그리고, 0.05중량%의 소량의 Si와 더불어 초소량 첨가로도 각각의 월등한 효과를 나타내고 있는 바, Co의 함유량 최적치는 0.001~0.01 미만 중량%이다.

이와 같이, 상기 실리콘과 코발트는 각각 산화물 발생 억제 및 변색방지의 효과를 나타내고 있으며, 이들을 동시에 첨가함으로써, 보다 월등한 효과를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 무연 솔더 조성물은 Bar, Wire 형태로 사용될 수 있고, 무연 솔더 합금에 의해 고착되는 다수개의 전자부품을 포함하는 전자기기로 구현된다. 그리고 상기 전자기기는 컴퓨터, 디지털 비디오 캠코더, 디지털 텔레비젼, 디지털 카메라, 이동통신단말기 등 다양한 제품에 적용된다.

또한, 본 발명은 무연 솔더 합금에 의해 고착되는 인쇄회로기판으로서, 상기 무연 솔더 합금은 동0.1~2중량%, 인 0.001~0.2중량%, 비스무스 0.1~8중량%, 실리콘 0.001~0.05 미만 중량%, 코발트 0.001~0.01 미만 중량%, 및 주석을 잔부로 포함하는 인쇄회로기판으로 구현된다.

이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 명백할 것이다.

## 발명의 효과

상술된 바와 같이, 본 발명에 의하면 Sn-Pb 및 Sn-Cu-Bi-P 솔더에 필적할 만한 기계적 특성 및 작업성을 갖고, Pb을 포함하지 않으면서도 주석(Sn), 동(Cu), 인(P), 및 및 비스무스(bi)로 이루어진 4원계 조성물에 실리콘(Si) 및 코발트(Co)를 함유시킴으로써, 용융솔더의 산화를 지속적이고 효과적으로 방지할 뿐만 아니라, 초미량의 원소를 첨가함에도 불구하고, 종래의 무연솔더링 온도 및 젖음성을 유지함과 동시에 솔더링 후 변색방지 및 젖음성 향상 및 인쇄회로기판의 동패드 침식방지 등 솔더링 접합성을 향상시킬 수 있는 무연 솔더 조성물과 이를 이용한 전자기기 및 인쇄회로기판을 제공하는 효과를 갖는다.

## 도면의 간단한 설명

도1은 본 발명에 따른 무연솔더 조성물의 산화물 발생량 억제원리를 개략적으로 나타낸 모식도.

도2는 도1의 모식도에 대한 초기상태의 원소분석결과도 및 결과표.

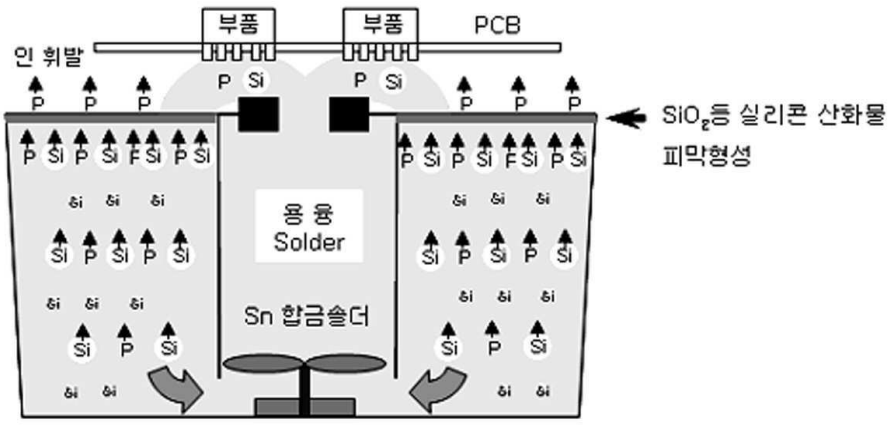
도3은 도1의 모식도에 대한 3시간 드로스(Dross) 실험후의 원소분석결과도 및 결과표.

도4는 도1의 모식도에 대한 아우거(Auger) Si 측정피크(peak).

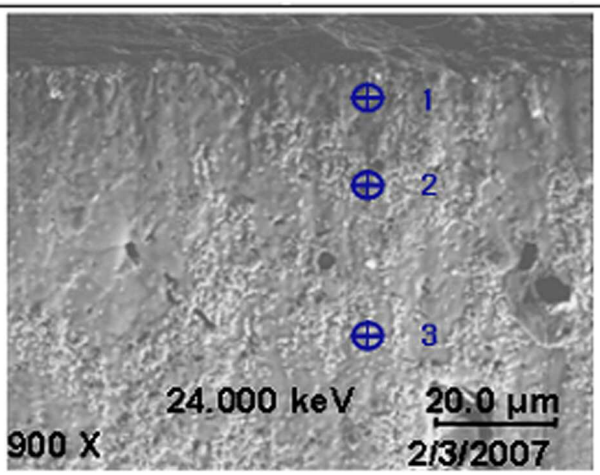
도5는 도1의 모식도에 대한 아우거 $SiO_2$ 측정피크.

## 도면

### 도면1



도면2



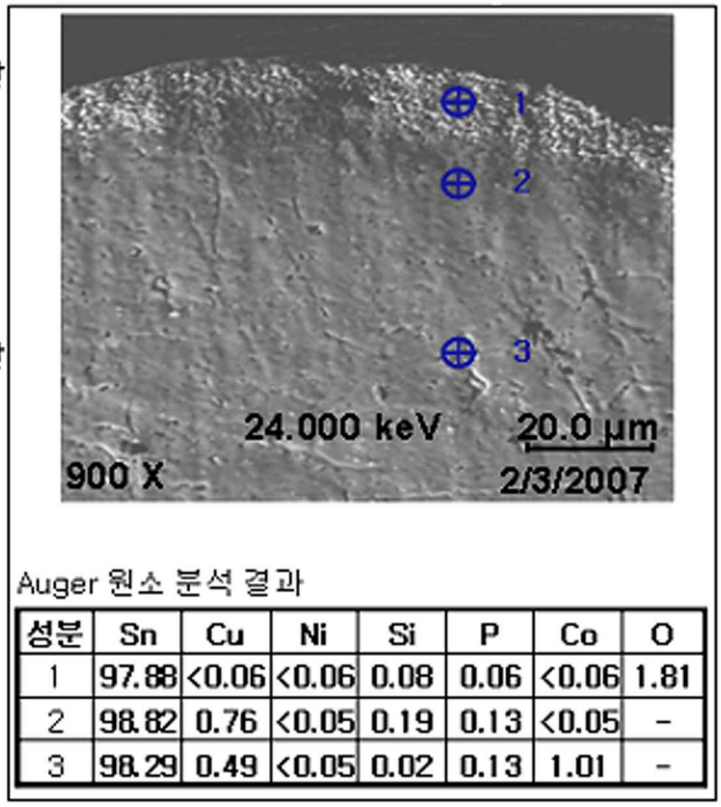

상단

하단

Auger 원소 분석 결과

| 성분 | Sn | Cu | Ni | Si | P | Co |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 82.39 | 0.65 | 0.48 | <0.03 | 1.86 | 14.5 |
| 2 | 93.58 | <0.06 | 0.58 | <0.03 | 0.48 | 5.27 |
| 3 | 98.72 | 0.38 | <0.05 | 0.31 | 0.03 | 0.51 |

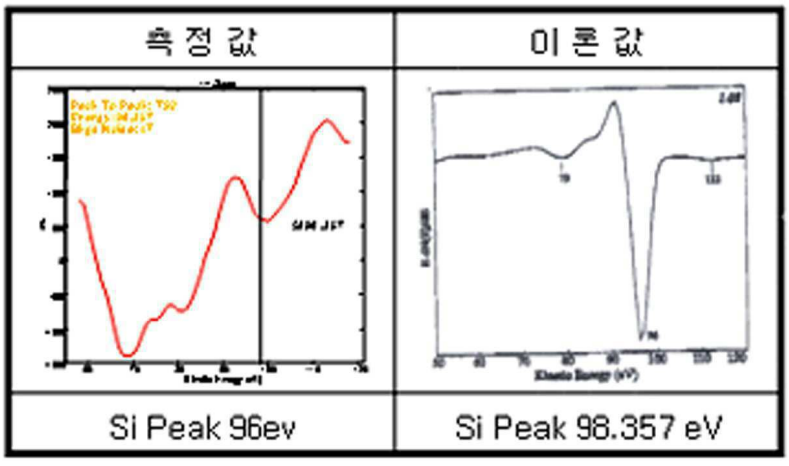
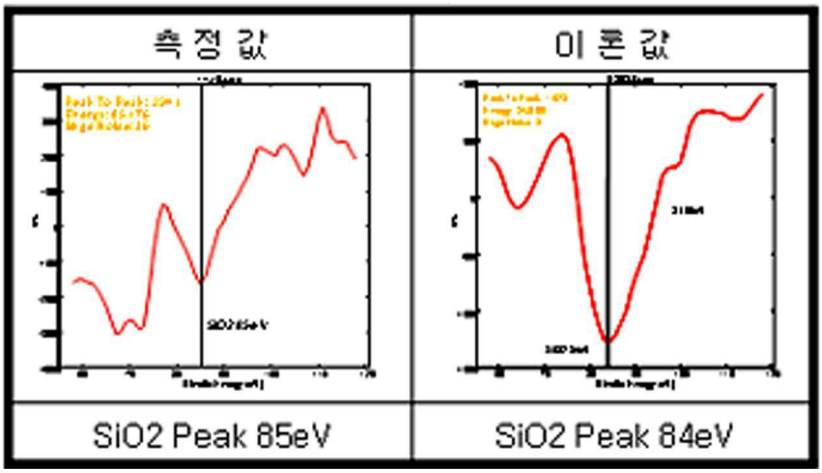
도면3




Auger 원소 분석 결과

| 성분 | Sn | Cu | Ni | Si | P | Co | O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 97.88 | <0.06 | <0.06 | 0.08 | 0.06 | <0.06 | 1.81 |
| 2 | 98.82 | 0.76 | <0.05 | 0.19 | 0.13 | <0.05 | - |
| 3 | 98.29 | 0.49 | <0.05 | 0.02 | 0.13 | 1.01 | - |

도면4



도면5