

Sn-3.5Ag-xCu 무연 솔더의 크리프 성질 연구 (The Creep Properties of Pb-free Sn-3.5Ag-xCu Solder Alloys)

주대권, 유진
한국과학기술원

Abstract

Sn-3.5Ag 무연 솔더에 Cu를 첨가한 3원계 합금을 만든 후 압연과 열처리한 후 크리프 특성을 연구하였다. 모든 솔더 합금에서 1차 크리프는 거의 관찰되지 않았으며, 2차와 3차 크리프가 대부분을 차지하였고, 최소 크리프 변형율은 Cu 함량이 0.75 wt %에서 최소이었고, 응력 지수는 약 4이었으며, 파단 시간 또한 0.75 wt% Cu에서 가장 길었다. 크리프 기구는 격자 확산에 의한 전위의 상승과 전위 활주에 의한 고온 크리프임을 알 수 있었으며, Cu의 첨가는 1 wt% 까지 연성에 큰 영향을 주지 않았으나, 1.5 wt% 첨가했을 경우 연성은 크게 감소하였다.

1. Introduction

전자 패키지 내에서, Pb-Sn 공정 솔더는 오랫동안 널리 사용되어 왔다. 하지만, 전자 부품내에 납의 사용에 대한 규제와 납의 사용에 의한 환경오염에 대한 우려로 인해 전 세계적으로 납을 제거한 무연 솔더 개발 연구가 진행 중이다[1,2]. Sn-3.5Ag eutectic에 근거한 Sn-3.5Ag-xCu, Sn-3.5Ag-xBi는 이러한 대체 솔더 중 가장 주목받고 있는 솔더 합금이다. 이 합금의 기계적 특성에 대한 보고는 아직 충분하지 않다. 특히 솔더의 경우 상온도 융점의 $0.6T_m$ 에 해당되어 솔더의 열응력에 의한 크리프 피로는 가장 중요한 변형기구 중의 하나이다. 현재는 Sn-3.5Ag-xCu 합금의 크리프 특성에 대한 연구가 활발히 진행 중이며[3-7]. 이에 본 연구에서는 열적으로 안정화 된 Sn-3.5Ag-xCu 합금의 크리프 성질에 대해 연구하였다.

2. Experimental

이 연구에서 사용된 솔더는 Sn-3.5Ag-(0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5) Cu로 Cu 함량이 다섯 가지이며, 합금은 석영관 내에서 진공봉합 후 용해 응고시킨 후, 상온에서 50% 압연하였다. 이렇게 얻어진 합금을 그림 1과 같은 dog-bone 형태의 시편으로 가공했으며, 미세구조의 안정화를 위해 393K에서 12시간 동안 열처리를 하였고, 크리프 시험은 373K에서 4 - 9MPa 범위에서 행하였다.

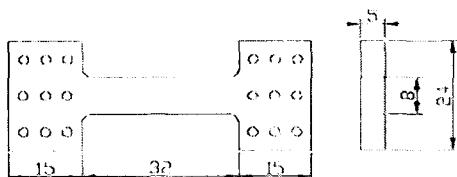


Fig. 1. The dimension of a don-bone shaped creep specimen. (in mm)

3. Results and Discussion

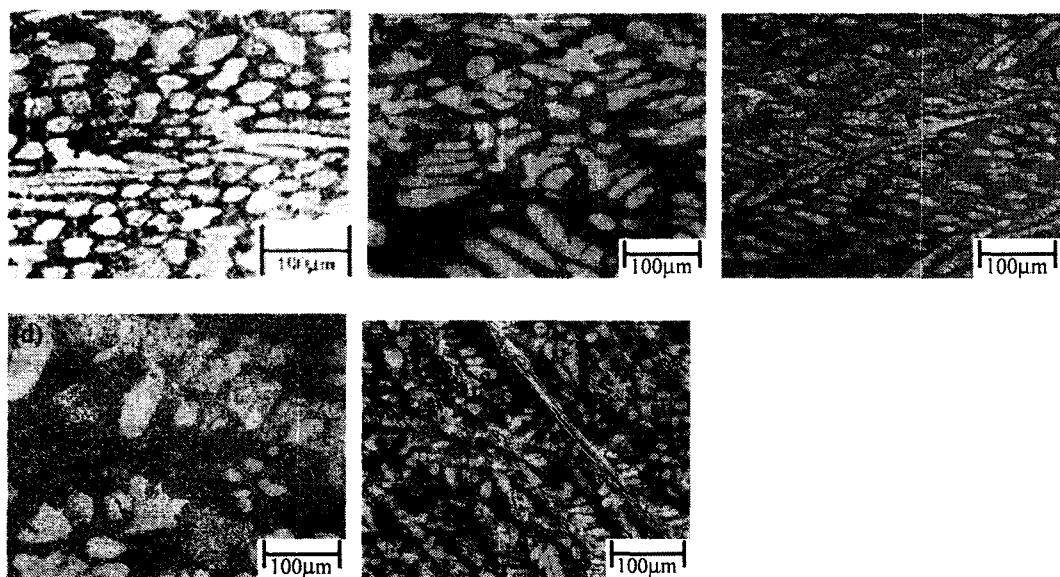


Fig. 2. Optical micrographs before creep test (a) 0 Cu, (b) 0.5 Cu, (c) 0.75 Cu, (d) 1.0Cu, and (e) 1.5 Cu

그림 2는 크리프 시험 전 시편의 미세 조직이다. (a)에서 밝은 부분은 primary β -Sn이고 어두운 부분은 미세한 Ag_3Sn 와 Sn이 있는 부분이다. 0.5 Cu, 0.75 Cu 시편의 경우 미세한 Cu_6Sn_5 금속간 화합물이 XRD로 관찰 되었으며 1.5 Cu의 경우 매우 큰 Cu_6Sn_5 금속간 화합물이 관찰 되었다.

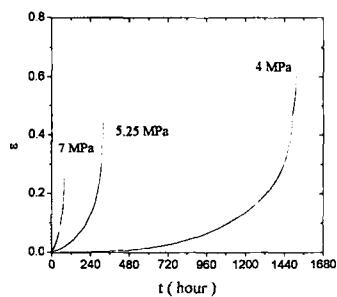


Fig. 3. Creep curves of the 0.75 Cu alloys

Fig. 3은 0.75 Cu 시편의 크리프 커브이다. 1차 크리프 영역은 거의 발견 돼지 않았으며, 2차와 3차 크리프가 대부분의 영역을 차지한다. 그림 4(a)는 응력에 따른 최소 크리프 변형속도의 변화를 보여 준다. 응력과 최소 크리프 변형속도는 다음과 같은 맥수 구성방정식 $\dot{\epsilon} = A\sigma^n$ 으로 표현 할 수 있는데, 이 합금의 경우 응력 지수는 약 4이고, 0.5 Cu, 0.75 Cu의 경우 6이상의 큰 값이 나왔다. 크리프 실험 온도가 융점의 $0.8T_m$ 에 해당되어 예상되는 크리프 변형 기구는 격자 확산으로 인한 전위의 상승과 전위의 활주로 인한 전형적인 고온 크리프로 사료된다. 그림 4(b)는 같은 응력에서 Cu 조성에 따른 최소 크리프 변형 속도의 변화를 보여주는데, 0.75 Cu 까지 Cu의 함량과

함께 최소 크리프 변형율이 감소하다 더 많은 Cu의 함량에 따라 변형속도가 증가함을 보이고 있다.

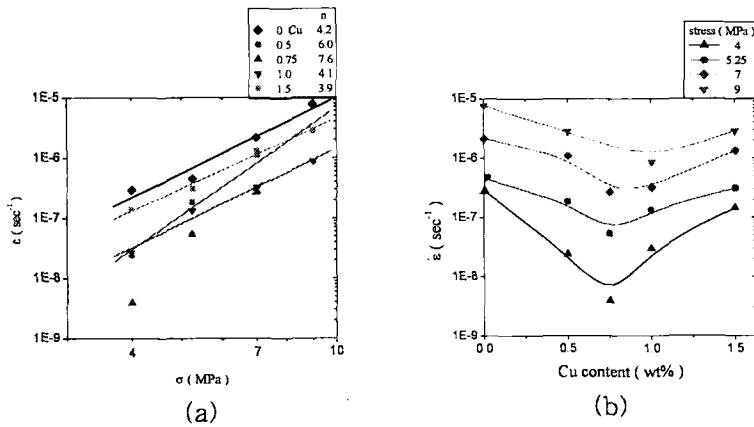


Fig. 4. Minimum creep rates as functions of (a) applied stresses, (b) Cu content at 373K

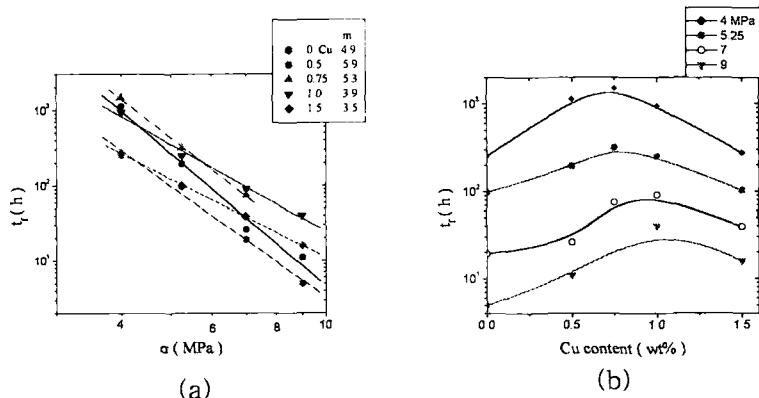


Fig. 5. Rupture time as functions of (a) applied stresses, (b) Cu content at 373K

Fig. 5(a)는 응력에 따른 파단 시간의 변화를 보여준다. 응력과 파단 시간사이에는 $t_f = B\sigma^m$ 의 식으로 나타낼 때, 파단 시간의 응력 지수는 3.5에서 6사이의 값을 갖고 있어 최소 크리프 변형율의 응력지수와 거의 같음을 알 수 있었다. Cu 조성에 따른 파단시간은 저응력에서는 0.75Cu의 경우 가장 길었고, 고응력의 경우 1.0 Cu에서 가장 길었다. Cu가 없는 시편의 경우 파단 시간이 가장 짧아 Cu의 첨가는 파단시간을 증가시켜 0.75~1%에서 최대 효과를 가져오나 1% 이상에서는 급격히 감속함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 Cu 조성에 따른 단면적 감소율의 변화를 보여준다. Cu의 조성이 0 ~ 1 % 일 때 단면적 감소율은 50%이상의 값을 보이나, 1.5 Cu의 경우 30% 정도로 급격한 감소를 보인다. Fig. 7은 7 MPa에서 크리프 시험을 한 1.5 Cu 시편의 광학 사진으로 크게 성장한 Cu_6Sn_5 금속간 화합물이 깨지면서 void가 생성됨을 보여 준다. Cu 함량이 0~1%의 경우 이런 조대한 금속간 화합물이 없었으므로, 이러한 형태의 void생성은 관찰되지 않았으며, 조대한 화합물의 취성 파괴가 1.5 Cu 시편의 연성을 낮추는 것을 알 수 있었다.

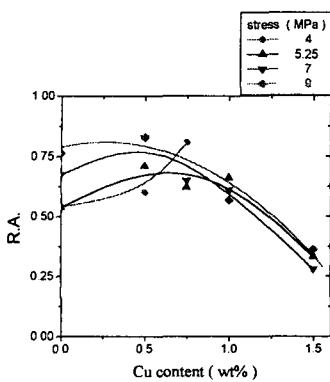


Fig. 6. Reduction of area as a function of Cu content.

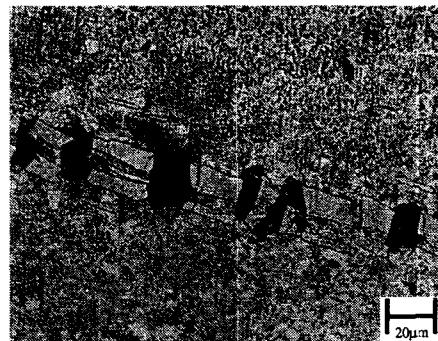


Fig. 7 The side view of 1.5 Cu at 7 MPa

Fig. 8은 파단 된 0.5 Cu 및 1.5 Cu 시편의 옆면을 찍은 사진으로 0.5 Cu 시편이 1.5 Cu 시편 보다 necking 이 심하게 일어났음을 알 수 있었으며 전자의 경우 파단면 내의 기지에 연성공공의 생성을 관찰할 수 있지만, 후자의 경우 0.5 Cu 시편에서와 같은 큰 void는 기지 내에 관찰되지 않았다.

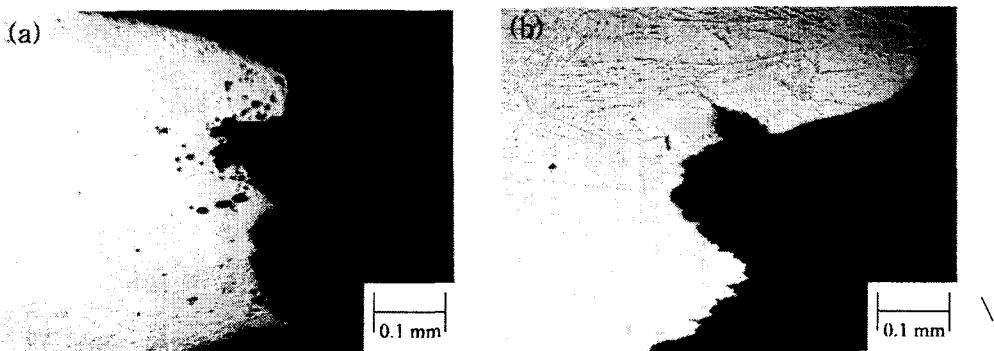


Fig. 8. Side views of ruptured specimens (a) 0.5 Cu, (b) 1.5 Cu at 9 MPa

4. Conclusion

- 열적으로 안정화 된 Sn-3.5Ag eutectic 계에 Cu를 첨가한 Sn-3.5Ag-0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5Cu 시편을 100°C에서 크리프 시험을 행하였는데 최소 크리프 변형율은 0.75 Cu 시편에서 가장 작았으며, 파단 시간은 저응력에서는 0.75 Cu, 고응력에서는 1.0 Cu 시편이 가장 길었다.
- Cu의 첨가는 파단시간을 증가시켜 0.75~1 Cu에서 최대를 이루나 1% 이상에서는 오히려 감소 했다.
- 최소 크리프 변형속도 및 파단시간의 응력지수는 4~6으로, 크리프 기구는 격자 확산으로 인한 전위 상승 및 전위 활주로 인한 고온 크리프로 추정되었다.
- Cu의 첨가는 1% 까지는 연성 (R.A.)에 큰 영향을 주지 않았으나, 1.5 Cu의 경우 급격히 감소 하였는데, 이는 조대한 Cu₆Sn₅ 금속간 화합물의 취성 파괴에 의한 것으로 추정 되었다.

Acknowledgement.

이 연구를 지원한 한국과학재단 지정 전자폐기지 재 연구센터에 감사드립니다.

Reference

- [1] D. R. Frear, J. W. Jang, and C. Zhang, JOM, Vol. 53, No. 6, 2001, pp. 28-32
- [2] Y.Kariya and M.Otsuka, J. Electron. Mat., Vol. 27, No. 11, 1998, pp.1229-1235.
- [3] M.D.Mathew, S. Movva, H.Yang, and K.L. Murty, Creep of Sn, Sn-3.5Ag and Sn-5Sb Solders For Electronic Packaging , Creep Behacior of Advanced Materials for the 21st Century, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, pp. 51-59
- [4] V.I.Igoshev, J.I.Kleiman,, D.Shangguan, S. wong, and U.Michon, J. Electron. Mater. Vol. 29, No. 12, 200, pp. 244-250.
- [5] S.Chi, J.G.Lee, F.Guo, T.R.Bieler,, K.N.Subramanian, and J.P.Lucas, L. JOM, Vol. 53, No. 6, 2001, pp. 22-26
- [6] S.Wiese, A.Schubert, H.Walter, R.Duduk, F.Feustel, E.Meusel, B.Michel, Proc 51st Electronic Components and Technology Conference, Orlando, FL, May, 2001, pp. 890-902
- [7] H. Mavoori, J. Chin, S.Vaynman, L. Keer, and M. Fine, J. Electron. Mater., Vol. 26, No. 7, 1997. pp. 783-790