

Sn-3.5Ag-Bi 솔더의 크리프 특성

신승우 · 유 진

한국과학기술원 재료공학과 전자패키지 연구센터

Creep Properties of Sn-3.5Ag-xBi Solders

S. W. Shin and Jin Yu

Center for Electronic Packaging Materials
Korea Advanced Institute of Science and Technology

초 록: Bi(0, 2.5, 4.8, 7.5, 10 wt%)가 첨가된 Sn-3.5Ag-xBi 합금을 주조 및 압연을 거쳐 준비하였다. 그 후, dog-bone 형상의 시편의 안정한 미세 조직을 위해 열처리를 거친 후, 일정하중에서 크리프 실험을 수행하였다. 2.5%Bi 첨가 합금의 경우, 크리프 저항성이 가장 우수하였으며, Bi가 더 첨가됨에 따라 크리프 저항성은 감소하였다. 합금의 응력 지수는 전형적인 전위 크리프에 의한 4를 나타내었으며, 10%Bi 시편의 경우, 입계 미끄러짐에 의한 2를 나타내었다. 0%Bi 합금의 경우, 연성 파괴 양상을 보인 반면, Bi 첨가 합금의 경우, 약간의 단면적 감소를 보이는 취성 파괴 양상을 보여주었다. 파단 시편의 미세 조직 관찰 결과, 응력축에 수직한 방향으로 기공이 관찰되었으며, 상당량의 입계 미끄러짐이 관찰되었다.

Abstract: Sn-3.5Ag-xBi alloys with five different levels of Bi (0, 2.5, 4.8, 7.5, 10 wt%) were prepared for evaluating creep properties. Cast alloys were rolled and heat treated to provide stable microstructures during the subsequent creep tests, which were conducted under constant load using dog-bone specimens. For the Bi containing alloys, creep strength showed the maximum around 2.5 wt%Bi and tended to decrease with increasing Bi content. The stress exponent of the alloy was around 4, suggesting typical dislocation creep, but the exponent was 2 for the 10 wt%Bi alloy, suggesting creep assisted by grain boundary sliding. For the Bi containing alloys, the brittle fracture mode appeared showing small amount of reduction of area, while the ductile fracture mode was true for the Bi free alloy. Microstructural examination of ruptured specimens showed cavitations on grain boundaries normal to the load axis, and a significant of grain boundary sliding for the Bi containing alloys.

Key Words: Sn-3.5Ag, Bi, Creep, Grain boundary sliding

1. 서 론

전자 부품의 실장에 사용되는 솔더(solder) 합금은 지금까지 63Sn-37Pb 합금을 비롯한 Pb-Sn계 솔더합금이 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나, 인체에 유해하고 환경을 오염시키는 Pb에 대한 사용규제 움직임이 전세계적으로 확산되고 있어서, 많은 나라에서 전기·전자 제품에서의 Pb 사용 금지 법제화를 추진하고 있다¹⁻³⁾. 따라서, Sn-Pb계 솔더합금을 대체할 저공해, 고기능의 무연 솔더합금에 대한 연구는 전자업계의 중요한 문제

가 되고 있다.

Pb-Sn계 솔더합금을 대체하려는 이원합금에 대한 연구는 그 동안 많이 진행되어 왔고⁴⁻⁸⁾, 대체합금으로 가장 주목받고 있는 솔더는 Sn-Ag 공정합금이다. 그러나, 이 합금은 Pb-Sn 공정합금에 비해 높은 용융점과 낮은 접촉(wetting) 특성을 갖고 있어 Bi, In, Cu, Zn등과 같은 제3원소의 첨가를 필요로 한다⁹⁾. Shimokawa 등¹⁰⁾은 Sn-57Bi-Ag 솔더의 lap shear creep test를 통하여 Sn-37Pb와 비교하였는데, Sn-Bi-Ag의 변형 거동은 Sn/Bi 입계의 슬립에 의존하는 것이라 밝히고 있다. Vianco¹¹⁾는 Sn-

3.5Ag alloy에 Bi 함량을 변화시키면서 경도 및 미세조직을 관찰하였다. 경도는 4~5 wt%Bi (이하 wt 생략) 이상에서 포화됨을 관찰하였는데, 이는 Sn내 Bi의 고용한계와 일치한다. Bi 첨가합금의 주 강화기구는 고용강화 및 석출강화였으며, 이는 TEM 관찰 결과, Bi 입자가 Sn 기지 입계를 pinning하고 있음을 보였다. 본 연구에서는 Sn-3.5Ag 합금에 제 3원소의 하나인 Bi를 첨가한 합금에 대하여 creep 특성을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구를 위하여 선택된 조성은 Sn-3.5Ag 합금에 Bi

Table 1. Composition of solder alloy. (wt%)

Alloy	Sn	Ag	Bi
0Bi	95.7	3.61	-
2.5Bi	93.7	3.57	2.51
4.8Bi	91.5	3.59	4.84
7.5Bi	88.5	3.63	7.62
10Bi	85.8	3.68	10.1

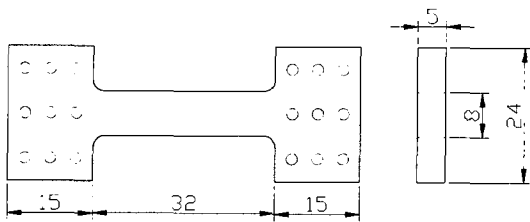


Fig. 1. The dimension of a dog-bone shaped creep specimen (in nm).

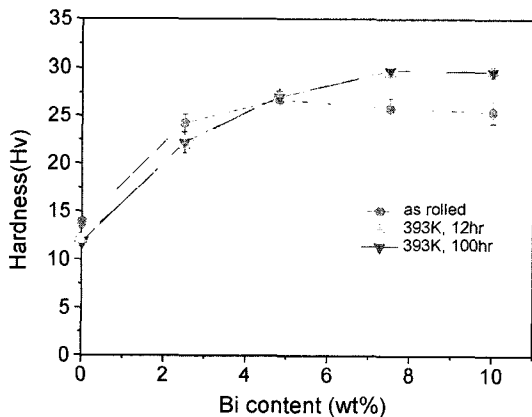


Fig. 2. Hardness of Sn-3.5Ag-xBi alloys with varying Bi content in the as-rolled and heat treated states.

를 각기 0, 2.5, 4.8, 7.5 및 10% 첨가한 것으로 정확한 조성은 Table 1과 같다. 많은 문헌¹²⁻¹⁴⁾에서 주조된 시편을 그대로 사용하였는데, 일반적으로 크리프 시편은 패키지내의 솔더보다 매우 커서 주조된 시편의 미세구조가 패키지에 사용되는 솔더의 미세구조와 매우 다르다. 또한 크리프 실험 중 솔더의 미세구조 변화가 매우 큰데, 본 실험에서는 안정화된 미세조직에서의 크리프 특성을 비교해 보고자 하였다. 용융합금을 수냉에 의해 급냉시킨 후 50% 냉간압연을 행하고, Fig. 1과 같은 형태의 시편을 제작하였다. 그 후, 안정된 미세구조를 위해 393 K에서 12시간 열처리하였다. 실험조건은 373 K에

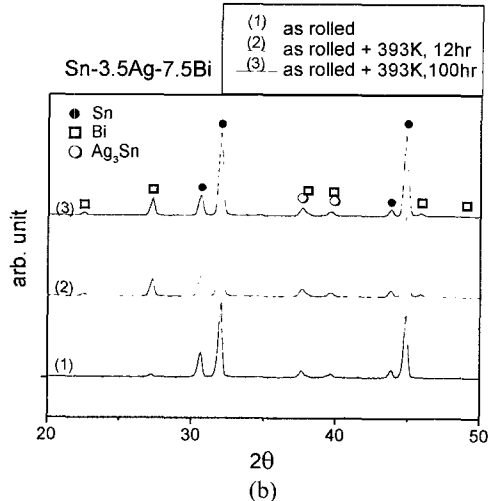
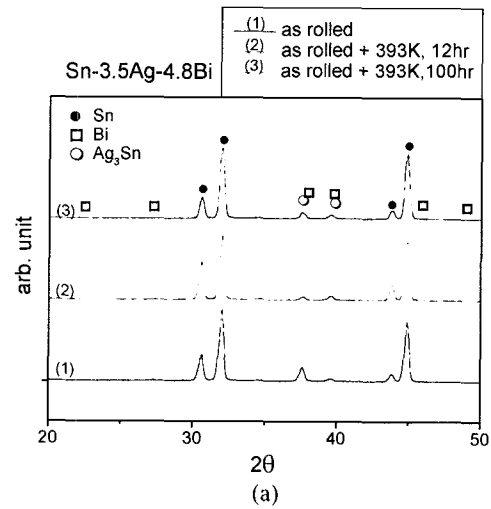


Fig. 3. X-Ray diffraction of Sn-3.5Ag-(a) 4.8Bi, (b) 7.5Bi specimen.

서 4~9 MPa의 일정하중을 가하였으며, 상 분석을 위하여 광학현미경, SEM, EDS 등을 이용하였고, 파단면 및 파단측면을 관찰하여 파단기구등을 규명하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Bi 함량 증가에 따른 비커스(Vickers) 경도 변화를 나타낸 것이다. Bi 함량이 증가함에 따라 경도는 계속 증가하다가 4.8% 이상에서는 포화됨을 알 수 있다. 이는 Sn-Bi의 상태도¹⁵⁾를 고려해 볼 때, β -Sn내에 Bi의 고용으로 고용강화에 의한 경도의 증가를 가져오다가 과포화 후에는 더 이상의 경도의 증가가 없는 것으로 생각된다. 한편, 4.8%Bi 이상에서는 압연 후 열처리에

따라 경도가 증가됨을 알 수 있는데, 이는 Fig. 3의 XRD 분석 결과, Bi 상이 석출됨에 따라 경도가 증가된 것으로 생각된다. 또한, 압연 후 393 K에서 100시간 열처리한 시편의 경도가 12시간 열처리한 시편과 변화가 없다. 즉, 393 K에서 12시간 열처리하면 미세구조가 안정화되어 크리프 변형시 미세구조의 변화는 적을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 크리프 실험전 시편으로서 압연후 393 K에서 12시간 열처리한 시편의 단면을 보인 그림이다. Sn-3.5Ag 합금에서 밝게 보이는 부분은 Sn 기지 조직이고, 어둡게 보이는 부분은 미세하게 분산된 Ag_3Sn 금속간화합물(Intermetallic Compound)이 모여 있는 부분으로 이는 급속 냉각된 경우에 나타난다^{16,17)}. 한편, 7.5%Bi 이

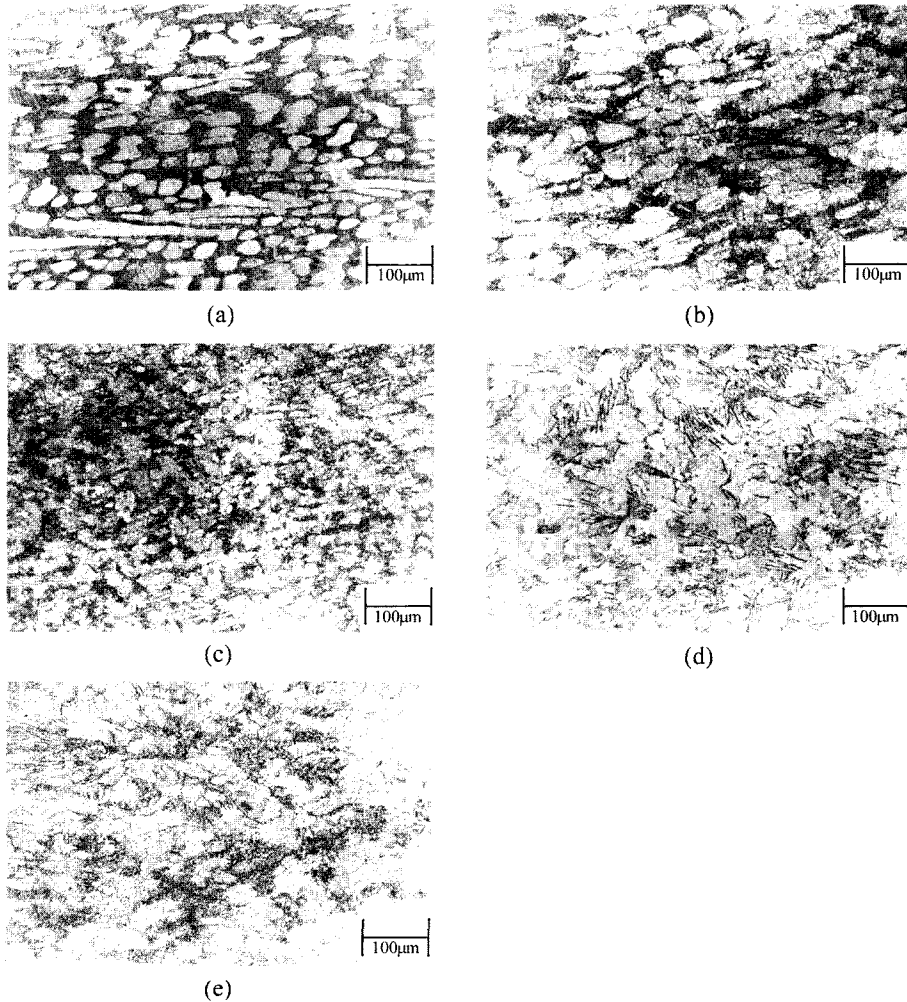


Fig. 4. Optical micrographs of (a) 0, (b) 2.5, (c) 4.8, (d) 7.5, and (e) 10Bi alloys which were annealed for 12 hrs at 393 K after rolling.

상의 합금에서 침상의 석출물을 관찰할 수 있는데, EDS 분석결과 이는 Ag_3Sn 금속간화합물임을 알 수 있어, 고용한계 이상의 Bi 첨가는 과포화된 Bi의 석출과 $\beta-Sn$ 격자주위에 불규칙한 형상의 Ag_3Sn 금속간화합물을 형성함을 관찰할 수 있었다¹⁸⁾.

Fig. 5는 전형적인 크리프 곡선으로 초기 크리프는 거의 관찰되지 않고 바로 2차 크리프에 이은 3차 크리프 변형을 보이는데, 거의 모든 시편에서 이와 같은 형태의 크리프 곡선을 보여주었다. Fig. 6은 373 K에서 주어진 하중에 따른 최소 크리프율을 나타낸 것이다. Bi 함량이 2.5% 일 때, 크리프 저항성이 가장 우수하고, Bi가 더 증가됨에 따라 최소 크리프율도 다소 증가함을 알 수 있

다. Sn 기지내 Bi 원자가 고용되어 있을 때에는 고용강화 효과가 다소 있으나, 고용한계를 넘는 합금에서는 Bi의 계면응집이나 석출이 크리프 저항성을 오히려 떨어뜨리는 것으로 보인다. 크리프 변형률의 응력지수는 약 4 ± 0.6 정도로 전위활주 및 상승에 의한 크리프가 주된 변형기구임을 보이고 있으나, Bi 함량이 7.5% 이상이 되면서 응력지수(n)는 감소하여 Bi 함량이 10% 일 때는 2에 불과하였다. 응력지수 2인 것은 입계 미끄러짐(grain boundary sliding)으로 인한 슬더의 초소성 크리프 변형의 경우¹⁹⁻²¹⁾에 보고된 바 있으나, 본 실험의 10Bi 시편은 초소성이 나타나지 않는 과단 변형률이 0.8 미만의 취성크리프 파괴여서 다소 상이하다(Fig. 11(b) 참조).

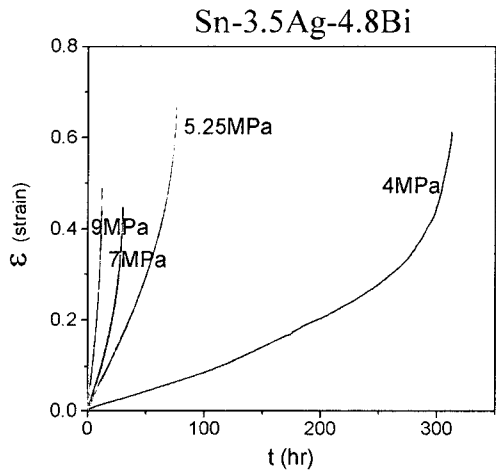


Fig. 5. Typical creep curves of the 4.8 Bi alloy.

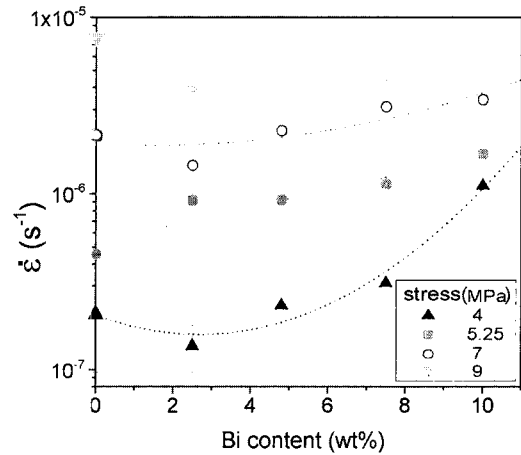


Fig. 7. Minimum creep rates as functions of the Bi content under several stress levels at 373 K.

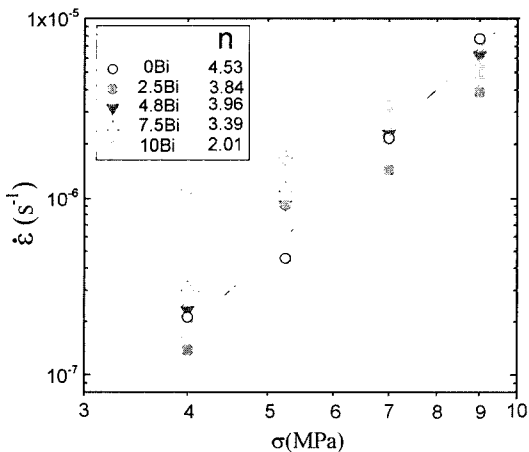


Fig. 6. Minimum creep rates as functions of applied stresses at 373 K. (n is the stress exponent in $\dot{\epsilon} = B\sigma^n$).

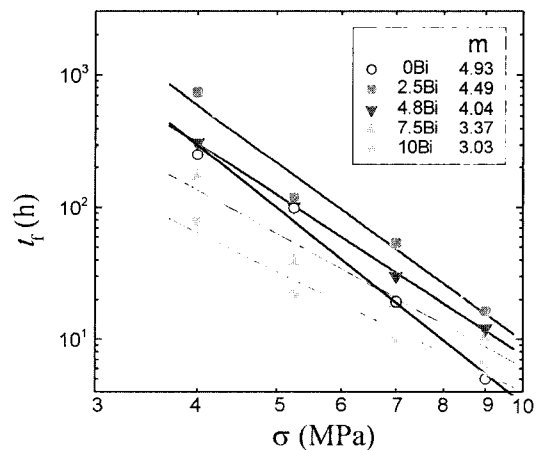


Fig. 8. Rupture time as functions of applied stresses at 373 K. (m is the stress exponent in $t_r = A\sigma^{-m}$).

따라서, Bi가 과다하면 크리프 변형률도 커질 뿐 아니라, 응력 지수도 감소하여 특히 저응력(4 MPa)에서의 크리프 저항이 악화됨을 알 수 있었다. Grivas²⁰⁾는 Sn/37Pb 솔더의 크리프 실험에서 전단응력이 7 MPa보다 큰 경우 전위상승 크리프가 주도($n=7$)하고, 7 MPa보다 작은 경우 입계 확산에 의한 초소성 크리프($n=2$)가 주도함을 보였다. 한편, Sn-3.5Ag 솔더의 경우, Mavoori 등²²⁾은 응력 지수 $n=11.3$ (293~353 K, 10~22 MPa)을 보였는데, 이는 Mathew 등²³⁾이 밝힌 $n=5.0$ (296~423 K)과는 다소 상이한 값이다. 본 실험에서 Bi가 첨가되지 않은 Sn-3.5Ag 시편의 경우, $n=4.5$ 정도를 나타내고 있어 Mathew 등²³⁾의 결과와 비슷한 값을 가짐을 알 수 있었다. Fig. 7의 경우, 여러 응력에서의 최소크리프 변형률을 Bi 함량에 따라 그린 것인데, 5.25 MPa 경우만 빼고 일반적으로 2.5%의 Bi가 첨가되면 크리프 저항성이 약간 좋아지나, Bi 함량이 많아지면 다시 나빠짐을 알 수 있다. Bi 효과는 저응력(4MPa)에서 가장 명료히 보이는

데, 이는 저응력에서 전위회주나 상승에 의한 변형률이 상대적으로 적기 때문으로 사료된다.

Fig. 8은 373 K에서 주어진 하중에 따른 파단시간의 변화를 나타내는데, 2.5Bi 시편의 파단시간이 가장 길고, 10Bi 시편이 가장 낮았다. 0Bi 시편의 경우 파단시간의 응력 지수 m ($t_f \sim A\sigma^{-m}$)이 5이며, Bi 양이 증가하면 m 도 감소하여 10Bi 시편의 경우 $m=3$ 이다. 따라서, 0Bi 시편의 경우 고응력(9 MPa)에서의 파단시간은 가장 짧았으나, 저응력(4 MPa)에서의 파단시간은 7.5Bi나 10Bi 시편보다 길었다. Bi 함량이 2.5% 이상 증가하면 파단시간은 감소하였으며, 파단시간의 응력지수는 10Bi 시편을 제외하고는 최소크리프 변형률의 응력지수와 크기가 비슷하였다. Fig. 9는 Fig. 7과 유사하게 Bi 함량에 따른 파단 시간의 변화를 나타내었는데, 2.5Bi 시편의 파단시간이 제일 길었으며, 5.25 MPa이하의 낮은 응력의 경우 Bi 첨가 효과가 두드러져 10Bi 시편의 파단시간이 가장 짧음을 알 수 있었다.

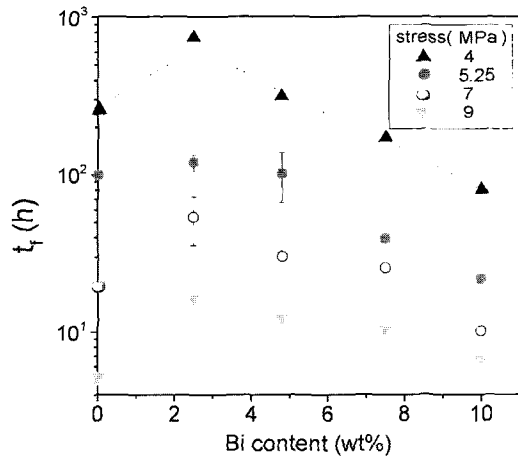


Fig. 9. Rupture time versus Bi content at 373 K.

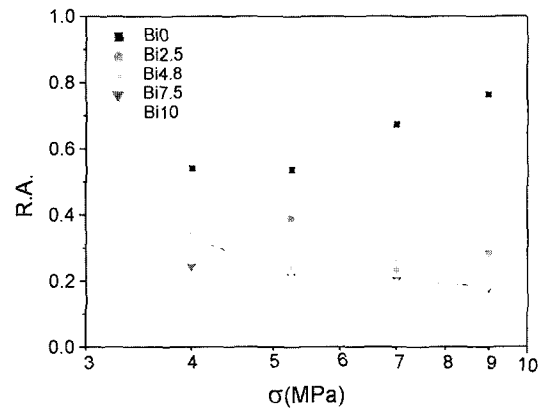
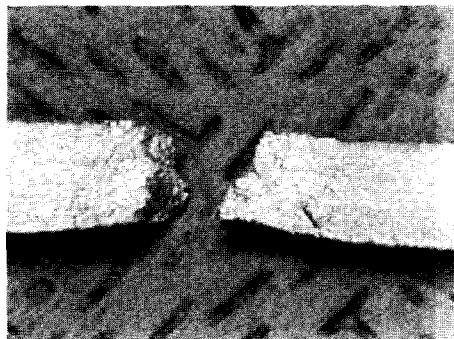
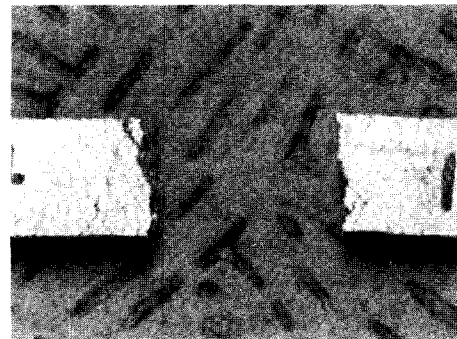


Fig. 10. Reduction of area vs. the applied stress for various specimens.



(a)



(b)

Fig. 11. Side views of ruptured creep specimens of (a) 0, (b) 10 Bi specimens at 5.25 MPa.

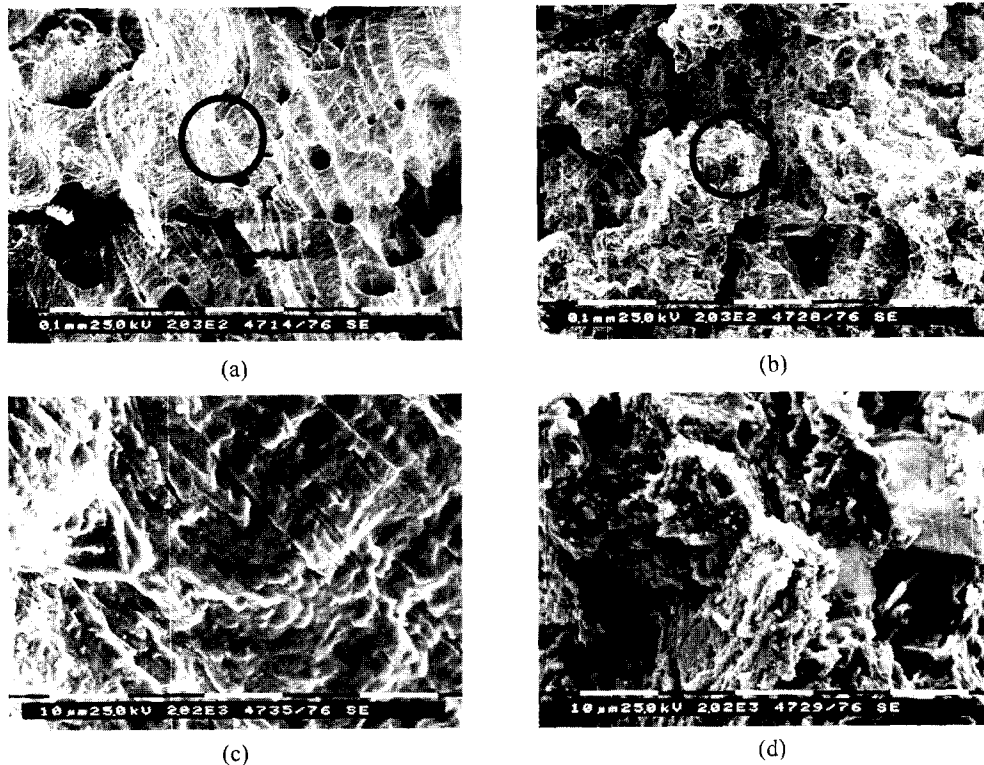


Fig. 12. Reapture surfaces of (a) 0Bi and (b) 7.5Bi specimens at 5.25 MPa. (c) and (d) are magnified versions of the circled areas in (a) and (b), respectively.

Fig. 10은 Bi 함량에 따른 파단면의 단면감소율을 나타낸 것이다. 일반적으로 Bi가 함유된 솔더가 Bi가 없는 솔더에 비해 현저히 적은 단면감소율을 보이며, Bi 함량이 7.5~10%일 때 단면감소율은 최소값이 되어, Bi 첨가로 인한 취성파괴가 진행됨을 나타낸다. 0Bi 시편의 경우, 응력이 감소하면 단면감소율이 감소하는데 이는 저응력에서는 전위크리프로 인한 네킹(necking)이 적기 때문으로 사료된다. Fig. 11은 5.25 MPa 응력에서 파단된 시편의 측면 사진이다. 0Bi 시편의 경우는, 네킹 부위에서 'hear-lip' 이나 'cone' 모양이 약간 나타나는 취성/연성 파단 양상을 보이고 있으나, Bi 첨가 합금의 경우는 취성 파단 양상을 보이고 있다.²⁴⁾

Fig. 12는 5.25 MPa의 응력에서 파단된 시편의 SEM 사진인데, (a),(c)의 0Bi 시편은 파단면에 전위활주로 인한 변형자국을 보이고 있는데 비해, 7.5Bi 시편은 석출물 주위에 공공이 생성되는 연성파괴를 연상시키는 파단면을 보이고 있다. 이는 Igoshev 등¹²⁾의 Sn-3.5Ag 크리프 실험의 경우, 8.75 MPa 이상의 하중에서는 입계면 취성 파괴를 보이고, 7.5 MPa 하중에서는 연성 입내 파괴를 보인다는 것과 대조적으로 모든 하중 범위에서 연

성파괴를 나타내었다. Fig. 12(d)의 오른쪽 윗 부위에 저 응력 취성 파괴의 입계면으로 보이는 것을 발견할 수 있는데, 이러한 취성파괴가 크리프 강도의 저하를 가져오는 요인으로 작용하는 것으로 보인다.

Fig. 13은 각각의 하중 조건에서 파단된 크리프 시편의 측면을 예칭하지 않고 찍은 사진이다. 0Bi 합금에서는 상대적으로 적은 양의 원형의 크리프공공이 결정입내에 있음을 보이고 있고, 4.8Bi 합금에서는 하중축에 수직인 방향의 입계에 상당량의 크리프 기공이 관찰되고 있다. 0Bi 시편의 경우, 9 MPa에서 거의 입내에서의 크리프 기공 생성 없이 바로 네킹으로 인한 파단이 일어난 것처럼 보이며, 4.8Bi 시편의 경우, 입계의 크리프 기공이 더 작은 것은 높은 하중에서 기공의 입계에서의 핵생성이 더 활발하기 때문으로 사료된다.

Fig. 14은 4.8Bi 합금의 파단된 시편의 사진으로, 크리프 기공이 성장해 계면 균열로 성장한 후 연결되어 파단을 이루는데, 입계 미끄러짐이 작용하였음을 보여준다. 그러나, 같은 시편이라도 높은 응력(7 MPa)에서는 입계 미끄러짐이 적어보인다. 이는 입계미끄러짐으로 인한 변형률의 총 변형률에 대한 상대적 크기가 저응력에서 더

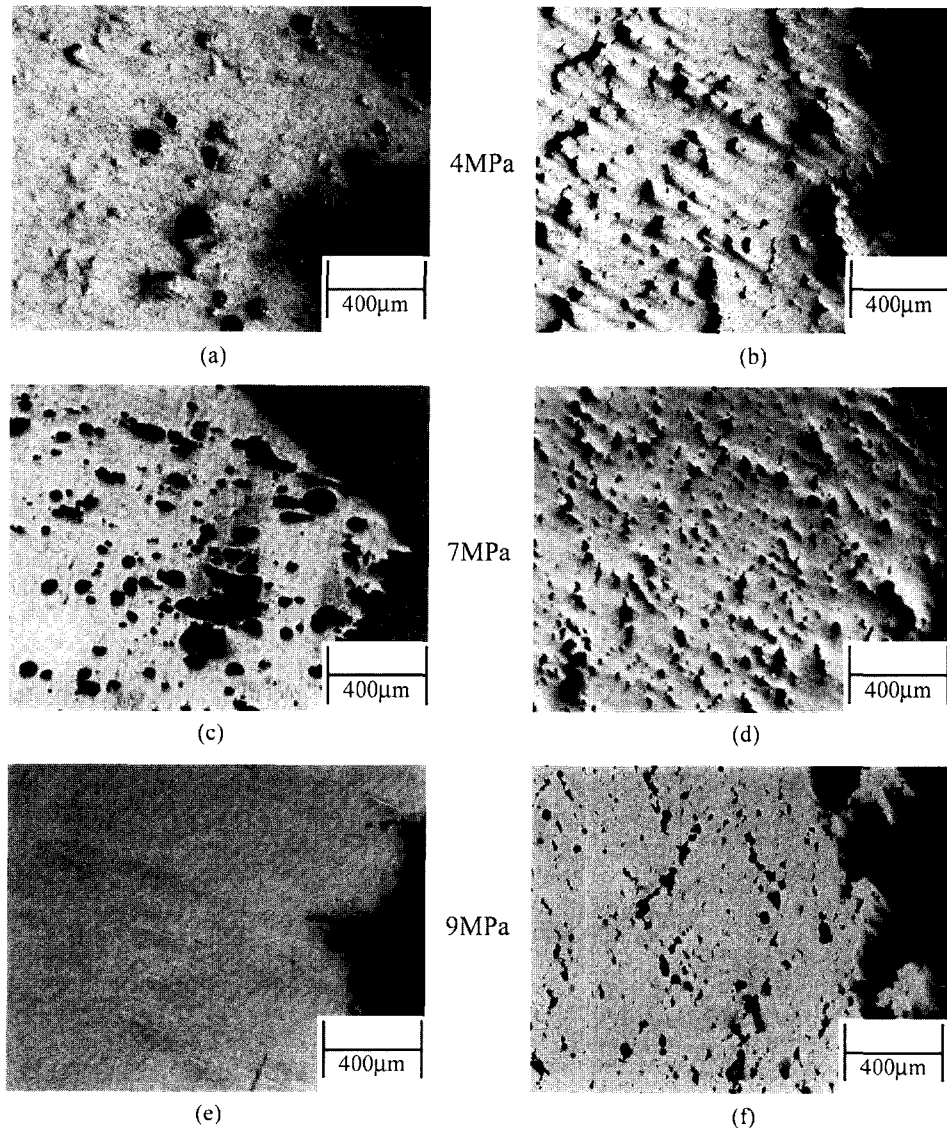


Fig. 13. Side views of ruptured (a, c, e) 0Bi and (b, d, f) 4.8 Bi specimens under various stresses.

크기 때문이다. Fig. 14(c)는 4.8Bi 합금의 파단된 시편, Fig. 14(b)의 원으로 표시된 부분을 SEM으로 관찰한 것이다. 응력축에 수직인 입계에 입계면 크기의 기공이 균열로 성장한 것을 볼 수 있다. EDS분석에 의하면 다소 커다란 입자들은 Ag_3Sn 이고, 작은 입자들은 Bi가 분산된 것으로 나타났다.

위의 파단면 및 크리프 응력지수를 분석해 볼 때, Bi 첨가 합금의 크리프 파단은 역시 크리프에 의한 크리프 공공의 핵생성 및 성장, 입계 미끄러짐과 아울러 입계 취성 파괴의 복합기구에 의한 것으로 결론지을 수 있다.

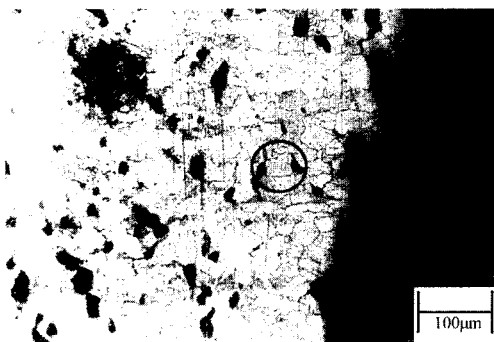
4. 결 론

1) 안정화된 미세조직을 가진 벌크 시편을 만들어 무연 Sn-3.5Ag-xBi 합금의 크리프 실험을 행하였는데 2.5Bi 합금의 크리프 저항성이 가장 우수하였으며, 2.5% 이상의 Bi 첨가는 크리프 특성을 저하시키는 것으로 나타났다. 2.5Bi 첨가 합금의 경우, 0Bi나 4.8Bi 시편에 비해 약 0.5배 느린 크리프 변형률을 나타내었다.

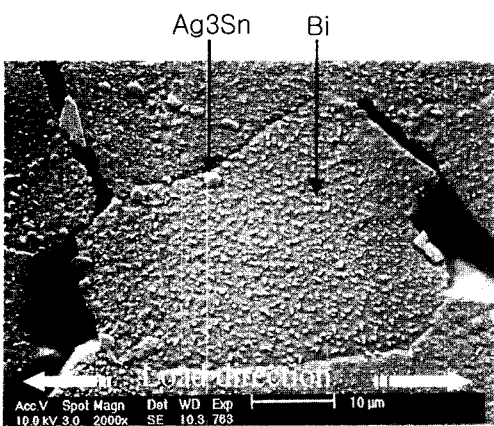
2) 모든 시편이 초기 크리프 특성을 거의 보이지 않았으며, 크리프 변형의 응력지수는 약 4 ± 0.6 이고, 10Bi 시



(a)



(b)



(c)

Fig. 14. Optical micrograph of the ruptured 4.8Bi specimen at (a) 5.25 and (b) 7 MPa. (c) A SEM micrograph of the circled region in (b).

편은 2였다. 파단시간의 응력지수는 역시 약 4 ± 0.9 였고, 10Bi 시편의 경우, 약 3을 나타내었다.

3) Bi 첨가는 파단면의 단면감소를 0.6에서 0.2로 낮추어 취성파괴를 조장함을 알 수 있다.

4) 최소 크리프율의 응력지수와 파단 시편의 측면 관찰 결과, Bi 첨가 합금의 크리프 파단은 전위 상승 활주로 인한 전위 크리프에 크리프 공공의 핵생성 및 성장,

입계 미끄러짐과 아울러 입계 취성 파괴의 복합기구에 의한 것임을 알 수 있었다.

5. 감사의 말씀

본 논문은 한국과학재단에서 지원하는 전자패키지재료 연구센터(CEPM)에서 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. Muller, H. Griese, and H. Reichl, ICPworks'99 in Minneapolis (1999).
2. European Union WEEE Directive, 3rd Draft, May (2000).
3. Japanese Ministry of Health and Welfare Waste Regulation, June (1998).
4. S. K. Kang and A. K. Sarkhel, "Pb-free solders for Electronic Packaging", J. Electronic Materials, 23(8), 701 (1994).
5. S. K. Kang, R. S. Rai, and S. Purushothaman, "Interfacial Reactions During Soldering with Lead-Tin Eutectic and Lead(Pb)-Free, Tin-Rich Solders", J. Electronic Materials, 25(7), 1113 (1996).
6. Judith Glazer, "Microstructure and Mechanical Properties of Pb-Free Solder Alloys for Low-Cost Electronic Assembly: A Review", J. Electronic Materials, (23)8, 693 (1994).
7. M. McCorMack and S. Jin, J. Electronic Materials, "Improved Mechanical Properties in New, Pb-Free Solder Alloys", 23(8), 715 (1994).
8. M. E. Loomans, S. Vaynman, G. Ghosh, and M. E. Fine, "Investigation of Multi-Component Lead-Free Solders", J. Electronic Materials, 23(8), 741 (1994).
9. Y. Kariya and M. Otsuka, "Mechanical fatigue characteristics of Sn-3.5Ag-X (X=Bi, Cu, Zn and In) solder alloys", J. Electronic Materials, 27(11), 1229 (1998).
10. H. Shimokawa, T. Soga, T. Nakatsuka, and K. Serizawa, "Evaluation on the Properties of Sn-Bi-Ag Solder with Low-Melting Point", ICEP Proc. 78 (2001).
11. P. T. Vianco and J. A. Rejent, "Properties of Ternary Sn-Ag-Bi Solder Alloys: Part I - Thermal Properties and Microstructural Analysis", J. Electronic Materials, 28(10), 1127 (1999).
12. V. I. Igoshev, J. I. Kleiman, D. Shangguan, C. Lock, S. Wong, and M. Wiseman, "Microstructure Changes in Sn-3.5Ag Solder Alloy during Creep", J. Electronic Materials, 27(12), 1367 (1998).
13. J. K. Tien, B. C. Hendrix, and A. I. Attarwala,

- “Creep-Fatigue Interactions in Solders”, IEEE CHMT, 12(4), 502 (1989).
14. S. Vaynman, G. Ghosh, and M. E. Fine, “Effects of Palladium and Solder Aging on Mechanical and Fatigue Properties of Tin-Lead Eutectic Solder”, *J. Electronic Materials*, 27(11), 1223 (1998).
 15. T. B. Massalski (Ed.-in-chief), *Binary Alloy Phase Diagram*, 2nd ED.
 16. R. Darveaux and K. Banerji, “Constitutive Relations for Tin-Based Solder Joints”, IEEE CHMT, 15(6), 1013 (1992).
 17. W. Yang, L. E. Felton, and R. W. Messler, Jr., “The Effect of Soldering Process Variables on the Microstructure and Mechanical Properties of Eutectic Sn-Ag/Cu Solder Joints”, *J. Electronic Materials*, 24(10), 1465 (1995).
 18. Y. Kariya and M. Otsuka, “Effect of Bismuth on the Isothermal Fatigue Properties of Sn-3.5Ag Solder Alloy”, *J. Electronic Materials*, 27(7), 866 (1998).
 19. M. L. Vaidya, K. Linga Murty, and J. E. Dorn, “High-Temperature deformation Mechanisms in Superplastic Zn-22Al Eutectoid”, *Acta Metallurgica*, 21, 1615 (1973).
 20. D. Grivas, K. L. Murty, and J. W. Morris, Jr., “Deformation of Pb-Sn Eutectic Alloys at Relatively High Strain Rates”, *Acta Metallurgica*, 27, 731 (1979).
 21. Z. Mei, D. Grivas, M. C. Shine, and J. W. Morris, Jr., “Superplastic Creep of Eutectic Tin-Lead Solder Joints”, *J. Electronic Materials*, 19(11), 1273 (1990).
 22. H. Mavoori, J. Chin, S. Vaynman, B. Moran, L. Keer, and M. Fine, “Creep, Stress Relaxation and Plastic Deformation”, *Proc. of Symp. of Minerals, Metals & Materials Society*, (1997).
 23. M. D. Mathew, Sashidhar Movva, Hong Yang, and K. Linga Murty, “Creep of Sn, Sn-3.5Ag and Sn-5Sb Solders for Electronic Packaging”, *Proc. of Symp. of Minerals, Metals & Materials Society* (1999).
 24. M. F. Ashby, C. Gandhi and D. M. R. Taplin, “Fracture-Mechanism Maps and Their Construction for F.C.C. Metals and Alloys”, *Acta Metallurgica*, 27, 699 (1979).