

Tin Pest 방지 솔더합금의 크리프 특성

김성범* · 유진 · 손운철

한국과학기술원 신소재공학과

Creep Deformation Behaviors of Tin Pest Resistant Solder Alloys

S. B. Kim*, Jin Yu, and Y. C. Sohn

Dept. of Mater. Sci. & Eng., KAIST, Daejeon 305-701, Korea

초 록: 전세계 전자패키지 산업에서 납(Pb) 사용에 대한 환경규제 움직임이 본격화 되고 있어 새로운 무연솔더의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 게다가 무연솔더의 신뢰성에 대한 정보가 아직까지 많이 부족한 실정이다. 무연솔더의 신뢰성에 영향을 줄 수 있는 것 중의 하나가 Sn pest라고 알려진 동소체 변태이다. Sn pest가 형성될 때 동반되는 부피의 증가는 솔더 조인트의 신뢰성을 저하시킨다. 이미 보고된 바에 따르면, Sn에 고용도가 있는 원소(Pb, Bi, Sb)들을 첨가시킬 경우 Sn pest가 효과적으로 억제된다. 그러나 Sn pest를 억제하는 합금에 대한 기계적인 특성에 연구가 거의 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 Sn과 Sn-0.7Cu를 기반으로 하여 Bi, Sb를 첨가한 솔더 합금을 사용하여 lap shear 크리프 실험을 하였다. 본 연구에서 사용한 합금들의 변형율은 전체적으로 Sn-3.5Ag를 기반으로 하는 합금들보다 높았다. 파괴까지 이르는 변형량은 Sn-0.5Bi가 가장 크고 Sn-0.7Cu-0.5Sb 합금이 가장 작았는데 이러한 경향은 Sn-0.5Bi 합금의 파단면에 Sn globules이 길게 늘어나 있고 Sn-0.7Cu-0.5Sb 합금에서는 더 짧은 Sn globules이 관찰되는 결과와 일치하였다.

Abstract: Worldwide movement for prohibition of Pb usage drives imminent implementation of Pb-free solders in microelectronic packaging industry. Reliability information of Pb-free solders has not been completely constructed yet. One of the potential reliability concerns of Pb-free solders is allotropic transformation of Sn known as tin pest. Volume increase during the formation of tin pest could deteriorate the reliability of solder joints. It was also reported that the addition of soluble elements (i.e. Pb, Bi, and Sb) into Sn can effectively suppress the tin pest. However, the mechanical properties of the tin pest resistant alloys have not been studied in detail. In this study, lap shear creep test was conducted with Sn and Sn-0.7Cu based solder alloys doped with minor amount of Bi or Sb. Shear strain rates of the alloy were generally higher than those of Sn-3.5Ag based alloys. Rupture strains and corresponding Monkman-Grant products were largest for Sn-0.5Bi alloy and smallest for Sn-0.7Cu-0.5Sb alloy. Rupture surface Sn-0.5Bi alloy showed highly elongated β -Sn globules necked to rupture by shear stresses, while elongation of β -Sn globules of Sn-0.7Cu-0.5Sb alloy was relatively smaller.

Keywords: Pb-free solder, Creep, Tin pest

1. 서 론

전자제품 산업에서 Pb-Sn 공정 솔더가 오랫동안

널리 사용되어 왔으나 환경 규제와 녹색제품을 원하는 소비자들의 요구로 전세계적으로 기존의 Pb-Sn 공정 솔더를 대체할 무연 솔더 개발이 활발히

*Corresponding author
E-mail: bummy@kaist.ac.kr

이루어지고 있다¹⁻³). Sn, Sn-Cu, Sn-Ag를 기반으로 한 무연솔더가 Pb-Sn을 대신할 적합한 후보로 여겨지고 있으며, 그와 관련된 많은 연구들이 진행되고 있다. 하지만 각 합금의 신뢰성에 연구가 부족한 상태이며, 발표된 결과들조차 차이를 보여주고 있다. Sn을 기반으로 한 무연 솔더의 신뢰성에 영향을 줄 수 있는 것 중 하나가 Sn pest이다. Sn pest는 13°C이하의 온도에서 β -Sn (bct)이 α -Sn (diamond cubic)으로 바뀌는 동소체 변태를 말하며, Sn pest의 발생은 약 26%의 부피증가를 수반하며, 이러한 부피의 증가가 솔더 조인트의 신뢰성을 저하시킨다. 이미 보고된 바에 따르면, Sn에 고용도가 있는 Pb, Bi, 그리고 Sb 등을 첨가시키면 동소체 변태가 억제된다⁴).

Sn을 기반으로 한 솔더 합금의 경우 상온은 0.6T_m의 높은 온도에 해당하며, 사용환경에서 0.8T_m까지 올라가기도 한다. 이러한 상황에서는 고온 크리프가 변형 기구 중 가장 지배적이다. 또한 솔더 조인트에서 칩과 기판의 CTE의 차이로 열피로 현상이 반복적으로 일어나기도 하는데, 이러한 과정에서도 크리프가 중요한 변형기구가 된다. 그러므로 솔더의 수명을 예측하기 위해서는 크리프 변형에 대한 이해가 필수적이다. 본 연구에서는 tin pest를 억제하는 솔더 합금의 신뢰성 정보를 얻기 위해서, 실제 패키지와 유사한 시편을 이용하여 lap shear 크리프 실험을 실시하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 솔더 합금의 조성은 Sn-0.7Cu, Sn-0.5Bi, Sn-0.5Sb, Sn-0.7Cu-0.5Bi, 그리고 Sn-0.7Cu-0.5Sb이다. 실험에서 사용된 직경 760 μ m의 솔더볼은 벌크 솔더 합금을 0.13mm 두께까지 냉간 압연을 한 후, 편칭하여 직경 1.5mm의 디스크를 만들고 300°C의 실리콘 오일에 넣어 볼 모양으로 만들었다⁵). 크리프 실험 시편은 Fig. 1(a)에 제시한 것처럼 두 개의 FR4 PCB를 760 μ m 솔더볼을 사용하여 접합함으로써 제작하였다. 각 PCB의 금속층은 Cu 위에 6 μ m 두께로 증착된 무전해 Ni(P)를 사용하였고, 무전해 Ni(P)의 P 함량은 7 wt%였다. 두 PCB 사이의 간격은 Fig. 1(b)에 나타난 것처럼 0.39mm±0.01mm이다. 시편은 공기 분위기에서 230°C이상에서 약 180초 동안 리플로우

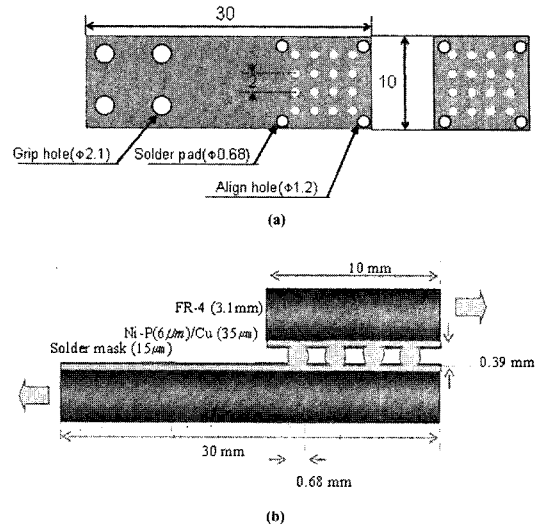


Fig. 1. Schematic diagrams of the lap shear creep specimen; (a) top and (b) cross-sectional view.

하였으며, 최고온도는 265°C이다. 사용된 리플로우 온도 프로파일을 Fig. 2에 나타내었다. 솔더볼을 먼저 아랫쪽 PCB위에 붙여서 첫번째 리플로우를 하였고, 위쪽 PCB를 붙여서 두번째 리플로우를 하였다.

크리프 실험은 시편을 실리콘 오일에 장입하여 100±1°C의 온도에서 일정한 하중을 가하면서 실시하였고, 하중을 가하기 전에 실험 온도에서 약 2시간동안 유지시켰다. 전단 응력은 주어진 힘을 패드 면적으로 나누어 계산하였다. 솔더 조인트 시편은 주사전자현미경 (SEM)과 에너지 분산 X-ray 분광기 (EDS)를 이용하여 관찰하였고, 단면 시

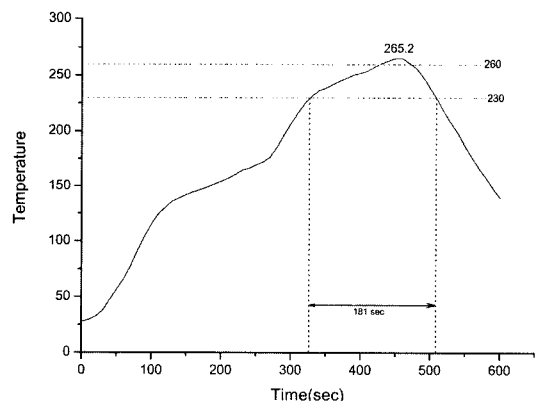


Fig. 2. A typical temperature profile for the reflow process.

편은 시편을 에폭시 마운팅을 한 후 전형적인 폴리싱과 에칭 과정을 통해서 제조하였으며, 시편 에칭은 3%HCl-4%HNO₃-92%CH₃OH (in vol.%) 용액으로 5~8초 동안 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 솔더 합금의 미세구조

크리프 실험전의 미세구조는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 솔더의 미세구조는 큰 Sn globules과 금속간 화합물 (IMC)이 β-Sn 기지와 같이 존재하는 공정 영역으로 구성된다. Sn-0.5Bi와 Sn-0.5Sb 솔더 합금에서의 금속간 화합물은 Ni₃Sn₄이었으며, Sn-0.7Cu-0.5Bi와 Sn-0.7Cu-0.5Sb내에는 Cu₆Sn₅의 금속간 화합물이 존재하였다. Ni-Sn 공정 구조는 Cu가 함유되지 않은 합금들 (Sn-0.5Bi와 Sn-0.5Sb)과 Ni(P) 금속층과의 반응시 형성된다. Sn-Ni 공정점은 Sn-0.33at.%Ni (231.15°C) 의 조성에 존재하는 반면 Sn-Cu 공정점은 Sn-0.7wt.%Cu (227°C)에서 존재한다⁶⁾. EDS 분석 결과 Sn-0.5Bi와 Sn-0.5Sb내에 존재하는 Ni₃Sn₄에서 미량의 Cu가 검출되었는데, 이는 PCB의 금속층으로부터 확산되었을 가능성이 있다. Fig. 3에서 한가지 흥미

로운 부분은 Bi를 함유하고 있는 솔더 합금과 Sb를 함유하고 있는 솔더 합금의 공정 영역에 존재하는 β-Sn의 에칭 속도가 다르다는 것이다. Sn-0.5Bi와 Sn-0.7Cu-0.5Bi 솔더 합금은 β-Sn globule의 Sn과 공정 영역의 Sn이 비슷하게 에칭되는 반면에, Sb를 함유한 솔더 합금들에서는 공정 영역에서 β-Sn globule에서보다 더 빠른 속도로 에칭되기 때문에, IMC 석출물들이 Sn globule들 사이에 남아있다. 한편, Bi를 함유하고 있는 솔더 합금들내에 석출된 IMC가 Sb를 함유하는 솔더 합금들의 IMC보다 더 크고, Sn-0.7Cu-0.5Sb 솔더 내부에 Sn-0.5Sb 솔더에서 보다 더 많은 IMC 석출물들이 존재하는 것을 볼 수 있다.

3.2 크리프 곡선 특성

Sn을 기반으로 하는 무연솔더 합금의 크리프 곡선에서 흥미로운 특징은 전자 산업에서 많이 사용된 기존의 Pb-Sn 솔더 합금과 비교하여 primary 크리프 단계가 극히 짧다는 것이다⁷⁾. 100°C에서 다양한 응력에서의 Sn-0.7Cu 솔더 합금의 크리프 곡선을 Fig. 5(a)에 나타내었다. Sn-0.7Cu 솔더 합금

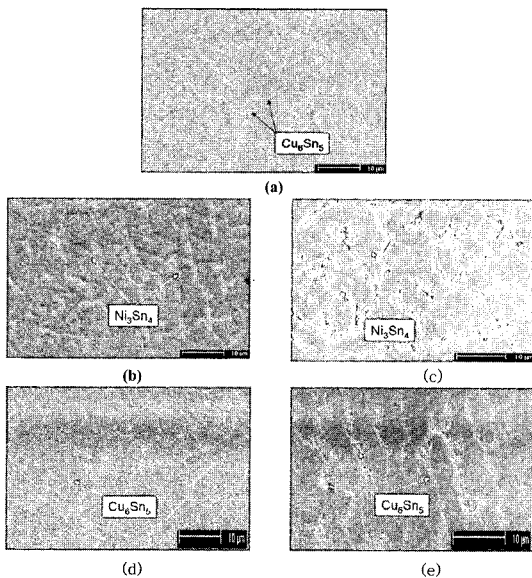


Fig. 3. SEM micrographs of (a) Sn-0.7Cu, (b) Sn-0.5Bi, (c) Sn-0.5Sb, (d) Sn-0.7Cu-0.5Bi, and (e) Sn-0.7Cu-0.5Sb alloys before the creep test.

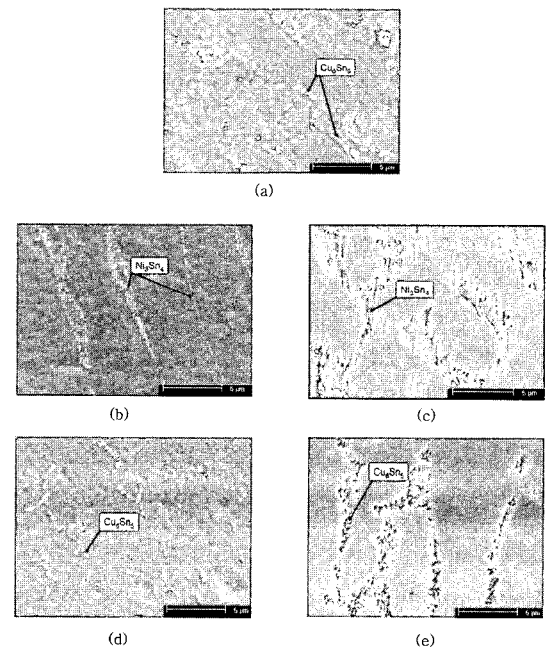


Fig. 4. Magnified SEM micrographs of (a) Sn-0.7Cu, (b) Sn-0.5Bi, (c) Sn-0.5Sb, (d) Sn-0.7Cu-0.5Bi, and (e) Sn-0.7Cu-0.5Sb alloys before the creep test.

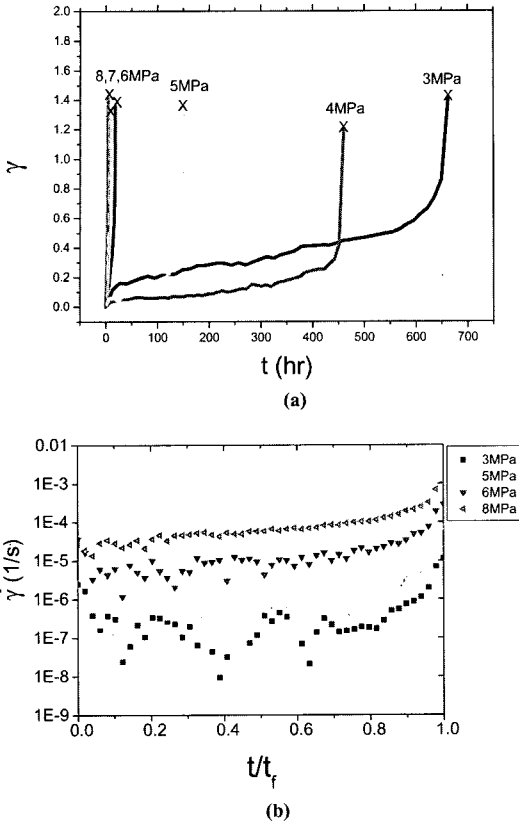


Fig. 5. (a) Creep curves of Sn-0.7Cu alloy as a function of applied stress at 100°C, (b) creep strain rate as a function of normalized time of the creep curves of (a).

은 극히 짧은 primary 크리프를 나타내었고, 이러한 경향은 본 연구의 다른 솔더 합금에서도 동일하게 나타난다. Sn을 기반으로 하는 솔더 합금에서 primary 크리프가 짧은 이유는 크리프 온도 ($0.75T_m$)에서 Sn grain의 회복과 재결정이 빠르기 때문일 것으로 생각된다. Sn-0.7Cu의 변형율을 정형화된 크리프 시간 (t/t_f)의 함수로 Fig. 5(b)에 나타내었다. Fig. 5(b)는 본 연구에서 사용된 솔더 합금들의 primary와 tertiary 크리프가 극히 짧고, secondary 크리프가 전체 크리프 곡선을 지배하는 것을 명확하게 보여준다.

솔더 합금의 최소 전단 변형율 ($\dot{\gamma}$)을 주어진 전단 응력 (τ)의 함수로 Fig. 6에 나타내었다. Sb를 함유한 합금들 (Sn-0.5Sb와 Sn-0.7Cu-0.5Sb)은 다른 솔더 합금들보다 높은 stress exponent ($n \sim 10$)을 가지며, Sn-0.5Sb 솔더 합금에 0.7Cu를 첨가하면

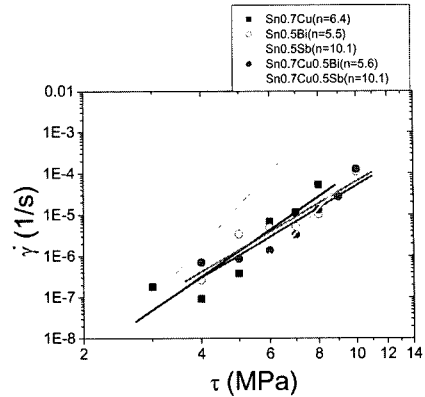


Fig. 6. Minimum shear strain rates of the lap shear creep specimens at 100°C.

변형율이 약 100배 정도 낮아진다. 이것은 공정 영역에 미세한 Cu_6Sn_5 석출물들이 분산되기 때문이라고 할 수 있다. 다른 stress exponent를 가지는 것은 다른 크리프 기구를 가진다는 것을 의미하며, stress exponent는 아래와 같이 주어진 power-law 크리프 방정식에서 알 수 있듯이 전단 변형율과 관계가 있다.

$$\dot{\gamma} = B\tau^n \quad (1)$$

위의 식에서 B는 온도에 의존하는 크리프 상수이다. Sn-0.5Sb 솔더 합금과는 달리, Sn-0.5Bi 솔더 합금은 0.7Cu의 첨가가 크리프 특성에 큰 영향을 미치지 않는 것을 Fig. 6에서 보여주고 있다. Bi보다 Sb의 첨가가 Sn의 미세구조와 크리프 특성에 더 많은 영향을 주는 이유에 대해서는 더 상세한 연구가 필요하다.

주어진 전단 응력에 대한 솔더 합금의 파단 시간을 Fig. 7에 나타내었다. 파단 시간은 아래 식으로 나타낼 수 있으며, 식에서 m은 파단 시간 (t_f)의 stress exponent이다.

$$t_f = C\tau^{-m} \quad (2)$$

솔더 합금들의 파단 시간 특성은 Fig. 6의 전단 변형율의 경향과 일치한다. Sb를 함유한 합금의 stress exponent ($m=7.5 \sim 9.0$)는 다른 솔더 합금 ($m \sim 6.3 \pm 0.5$) 보다 높고, Sn-0.5Sb 솔더 합금에 0.7Cu를 첨가함으로써 파단 시간이 40배 정도 길어지는 것

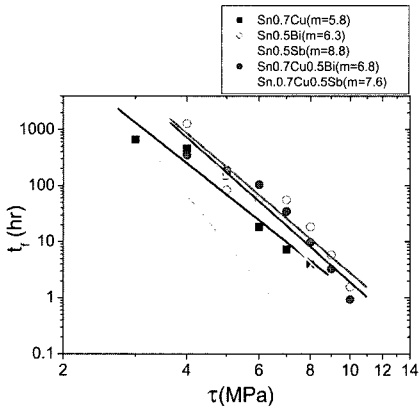


Fig. 7. Measured rupture times of the solder alloys at 100 °C as functions of the applied shear stress.

을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 모든 합금에서 전단 변형율과 파단 시간의 stress exponent가 거의 일치한다. 이것은 모든 솔더 합금의 파단이 power law 크리프 기구에 의한 크리프 공공의 핵 생성과 성장에 의해서 일어나는 것을 의미한다⁸⁾. Sn-0.5Bi 솔더 합금이 Sn-0.7Cu 솔더 합금보다 긴 파단 시간과 파단 변형을 나타내었으나 Sn-0.5Bi 솔더 합금에 0.7Cu를 첨가하는 것은 파단 시간에 큰 영향을 미치지 않았다. Sb를 함유한 솔더들의 높은 stress exponent를 명확히 설명하기 위해서 다른 온도 (70°C와 130°C)에서 크리프 실험이 진행 중이다.

각 솔더 합금의 파단에 이르는 변형량을 Fig. 8 (a)에 나타내었다. Sn-0.5Bi가 상대적으로 가장 큰 파단 변형을 나타낸 반면, Sn-0.7Cu-0.5Sb가 가장 작은 파단 변형을 나타내었다. 대부분의 파단 변형이 파단 시간 중 작은 부분을 차지하는 tertiary 단계에서 일어나기 때문에, 파단 변형과 $\dot{\gamma}$ 와 t_f 간의 직접적인 관련은 없다 (Figs. 5(a)와 (b) 참고). 솔더 합금의 Monkman-Grant (MG) product, $C_{MG} = \dot{\gamma}t_f$,를 Fig. 8(b)에 나타내었다. Sn-0.5Bi와 Sn-0.7Cu-0.5Sb 솔더 합금의 MG 값이 각각 가장 크고 가장 작은 값을 각각 나타낸다는 점에서 파단 변형과 경향이 유사하다. Bi를 함유한 솔더 합금들의 MG 값은 주어진 전단 응력에 따라 감소하는 반면 Sn-0.7Cu와 Sb를 함유한 솔더 합금들은 반대의 경향이 나타내지만 명확한 설명을 위해서는 더 많은 연구가 필요하다.

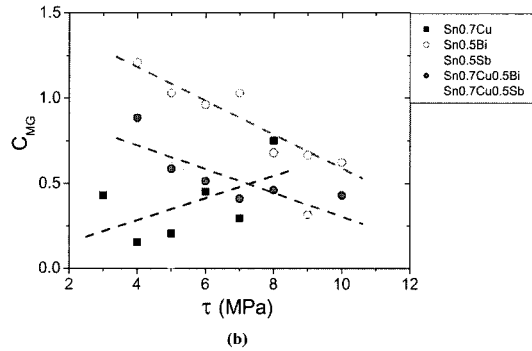
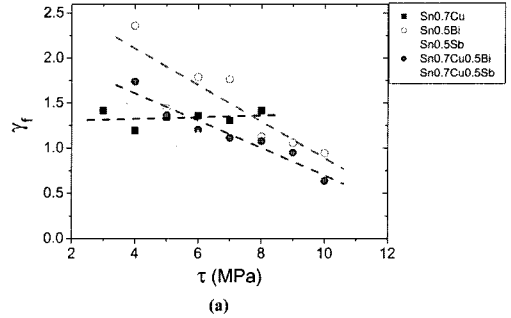


Fig. 8. (a) Creep rupture strain, and (b) Monkman-Grant product as functions of shear stress at 100°C.

3.3 파단면 분석

솔더 합금들의 파단면들은 Fig. 9에 나타낸 것처럼 두가지 서로 다른 파괴 유형이 혼재하는 미세 구조를 보여주고 있다. 길게 늘어난 shear lip (큰 파단 변형량)을 보여주는 연성 파괴 유형이 β -Sn globule 영역에서 나타나는 반면에 공정 영역에서는 분산된 IMC 석출물들이 존재하고 shear lip이 거의 없어서 파단 변형량이 작은 것을 알 수 있다. Bi를 함유한 솔더 합금의 파단면은 Sn-0.7Cu와 유사하였고 전단 응력에 의해서 길게 늘어난 shear lips을 보여준다. 이것은 Fig. 8(a)에 제시한 파단 변형량이 Sn-0.7Cu와 Bi를 포함하는 합금에서 큰 것과 일치하는 경향이다. 반면에, Sn-0.7Cu-0.5Sb 솔더 합금의 β -Sn globule이 상대적으로 조금 늘어난 것을 Fig. 9(c)에서 볼 수 있으며 이것은 Sn-0.7Cu-0.5Sb의 작은 파단 변형량과 일치한다.

4. 결론

Tin pest를 억제하는 Sn-0.5Bi, Sn-0.5Sb, Sn-0.7Cu-0.5Bi, 그리고 Sn-0.7Cu-0.5Sb 솔더 합금을

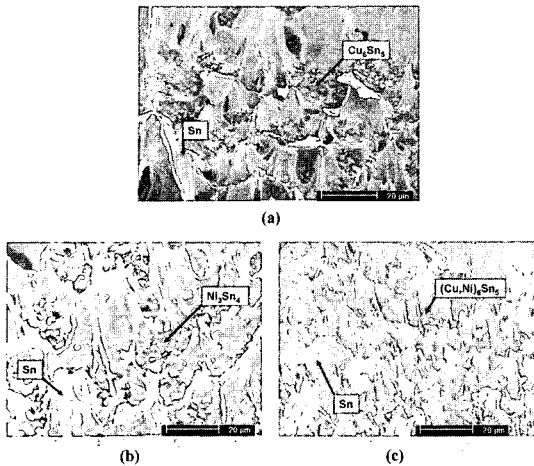


Fig. 9. SEM micrographs of ruptured specimen surfaces of: (a) Sn-0.7Cu alloy under 4MPa, (b) Sn-0.5Bi alloy under 6MPa, and (c) Sn-0.7Cu-0.5Sb alloy under 7MPa at 100°C.

사용하여 100°C에서 lap shear 크리프 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에서 사용한 솔더 합금의 크리프 곡선은 Pb-Sn 솔더의 경우에 비하여 짧은 primary 와 tertiary 크리프를 보여주었다.

2. tin pest 억제 솔더 합금들의 전단 변형율이 Sn-3.5Ag기반 솔더 합금들의 경우보다 높았다. 상대적으로 Sn-0.5Sb가 가장 좋은, Sn-0.7Cu-0.5Sb가 가장 나쁜 크리프 특성을 보여주었다. Stress exponent는 Sb를 함유한 솔더 합금을 제외하고는 6 ± 0.5 이었다.

3. 파단 변형량은 Sn-0.5Bi 솔더 합금이 가장 큰 값을 나타낸 반면에, Sn-0.7Cu-0.5Sb 솔더 합금이 가장 낮은 값을 나타내었으며, $\dot{\gamma}$ 와 t_f 와는 직접적인 연관성은 없었다.

4. Sn을 기반으로 하는 솔더 합금의 파단면은 확연한 다른 두개의 파괴 유형이 혼재되어 나타났다.

큰 변형량을 가진 β -Sn globules의 연성파괴와 분산된 IMC 석출물들을 가지는 공정 영역에서의 준연성파괴가 그것이다.

감사의 글

본 논문은 한국과학기술연구원 전자패키지재료 연구센터 (Center for Electronic Packaging Materials)의 지원으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. S. K. Kang and A. K. Sarkhel, "Pb-free solders for Electronic Packaging", *J. Electron. Mater.* 23, 701 (1994).
2. H. Mavoori, J. Chin, S. Vaynman, B. Moran, L. Keer, and M. Fine, "Creep, Stress Relaxation and Plastic Deformation in Sn-Ag and Sn-Zn Eutectic Solders", *J. Electron. Mater.* 26, 783 (1997).
3. J. Glazer, "Microstructure and Mechanical Properties of Pb-free Solder Alloys for Low Cost Electronic Assembly: A Review" *J. Electron. Mater.* 23, 693 (1994).
4. Y. Kariya et. al., "Tin Pest in Sn-0.5wt% Cu Lead-Free Solder", *JOM* 23 (2001).
5. W. K. Choi and H. M. Lee, "Effect of Soldering and Aging Time on Interfacial Microstructure and Growth of Intermetallic Compounds Between Sn-3.5Ag Solder Alloy and Cu Substrate", *J. Electron. Mater.* 29, 1207 (2000).
6. T. B. Massalski, Ed., *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed. (ASM International, Metals Park, Ohio, 1991).
7. Z. Mei, D. Grivas, M. C. Shine, and J. W. Morris, Jr., "Superplastic Creep of Eutectic Tin-Lead Solder Joints", *J. Electron. Mater.* 19, 1273 (1990).
8. A. Needleman and J. R. Rice, "Plastic Creep Flow Effects in the Diffusive Cavitation of Grain Boundaries", *Acta Metall.* 28, 1315 (1980).