

Sn계 무연 솔더에 관한 연구

이 창배, 정 승부, 서 창제

School of Metallurgical and Materials Engineering, SungKyunKwan University, 300 Chunchundong, Changan-ku, Suwon 440-746, Korea

Abstract

Three different kinds of substrate used in this study : bare Cu substrate, Ni-P/Cu substrate with a Ni-P layer thickness of 5 μm , and Au/Ni-P/Cu substrate with the Ni-P and Au layers of 0.15 μm and 5 μm thickness respectively. The wettability of various Sn-base solders was affected by the substrate metal finish used, i.e., nickel, gold and copper. On the Au/Ni-P/Cu substrate, Sn-base solders wet better than any of the other substrate metal finishes tested. The interfacial reaction between various substrate and Sn-base solder was investigated at 70°C, 100°C, 120°C, 150°C, 170°C and 200°C for reaction times ranging from 0 day to 60 day. Intermetallic phases was formed along a Sn-base solder/ various substrate interface during solid-state aging. The apparent activation energy for growth of Sn-Ag/Cu, Sn-Ag-Bi/Cu, and Sn-Bi/Cu couples were 65.4, 88.6, and 127.9 KJ/mol, respectively. After isothermal aging, the fracture surface showed various characteristics depending on aging temperature and time, and the types of BGA pad.

1. 서 론

현재 전자 부품 실장에 사용되는 솔더 합금들 중에서 Sn-Pb계 솔더는 취급이 용이하고 낮은 가격 및 솔더재로서의 우수한 특성(융점, 접합성 등)때문에 산업체에서 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 Pb의 인체에 대한 유해성과 환경 보존적인 관점에서 Pb의 사용을 제한하는 분위기가 점차 확산되고 있다.¹⁻⁸⁾ 경박단소화로 인한 미세 package의 개발, 환경문제로 인한 무연솔더 및 플릭스의 개발에 있어 가장 중요하고 기본적인 것은 솔더와 기판(모재)와의 젖음성이며 초기의 접합 특성은 접합부의 장기적인 신뢰성에 큰 영향을 미치게 된다. 예를 들어 솔더와 모재간의 젖음성이 떨어지게 되면 접합부의 기계적특성이 저하되고 반대로 너무 젖음성이 좋은 경우는 bridge 등의 결함이 발생되게 된다. 따라서 솔더의 젖음성의 평가는 솔더링 공정 중 초기의 접합특성에 영향을 미치는 가장 중요한 평가항목이 될 수 있다.

일반적으로 계면에 형성되는 금속간 화합물은 좋은 접합부의 형성을 의미하지만 생성되는 금속간 화합물의 종류, 성장속도 등에 의해 접합부의 장기적인 신뢰성에 영향을 미치게 된다.⁹⁻¹⁰⁾ 즉, aging처리 시 이들 금속간 화합물은 성장하게 되며 특히 높은 온도에서 빠르게 성장하여 두꺼운 층을 형성하게 된다. 솔더와 형성된 금속간 화합물 사이에는 열팽창계수(thermal expansion coefficient)가 다르고 조직적인 불일치(mismatch)로 인하여 솔더와 substrate사이에는 응력이 집중되게 된다. 또한, 금속간 화합물 자체의 brittle한 성질로 인하여 화합물내에 microcrack이 발생하여 솔더 접합부의 신뢰성에 악영향을 미치게 된다.

따라서 본 연구에서는 wetting balance method를 사용하여 무연 솔더의 젖음성을 평가하였으며 Sn-base 솔더와 Cu substrate 사이에 형성되는 금속간 화합물의 계면현상 및 열처리에 따른 성장 거동에 대해 고찰하였다. 또한, Bare Cu BGA 기판에 electroless Ni, immersion Au/ electroless Ni-P 을 도금 후 Sn-3.5Ag 솔더볼을 실장하여 열 시효에 따른 BGA 접합부의 기계적 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 젖음성 시험 및 Ball shear test

도금층에 따른 젖음 특성을 관찰하기 위해 실험에 사용된 substrate는 bare Cu, electroless Ni-P/Cu 및 immersion Au/electroless Ni-P/Cu substrate 3종류를 사용하였다. 젖음성 시험은 wetting balance tester (Rhesca Co. Ltd., SAT-5100)를 사용하여 시험하였다. 또한, 솔더 접합부의 접합강도는 bonding tester (Rhesca Co. Ltd., PTR-1000)를 이용하여 평가하였으며 시험조건은 하중 5000kF, 전단속도 0.2mm/s로 고정하여 실험을 하였다.

2.2 미세조직 관찰 및 두께 측정

각 열처리 단계에서의 시편은 미세 조직 관찰 및 두께 측정을 위해 epoxy로 mounting한 후 emery paper #2000까지 연마 후 alumina powder (Al_2O_3 0.05 μm)로 polishing 하였다. 부식액은 ethyl alcohol(96mL)+ HNO_3 (4mL)+ HCl(1mL)를 사용하였고 예칭 후 전자주사 현미경(Scanning electron microscope)으로 미세조직을 관찰하였으며 각상의 분석은 EDS(Energy dispersive spectroscope)로 분석하였다. 또한, Image analysis software를 사용하여 금속간 화합물의 두께를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 젖음성 시험

Fig. 1은 도금층에 따른 wetting angle을 나타낸 그림으로써 bare Cu, Ni-P/Cu, Au/Ni-P/Cu substrate 를 사용하였고 4종류의 무연 솔더를 비교하였다. 솔더링 온도는 각 솔더의 melting point에서 40°C 높은 온도에서 실험하였으며 RMA type의 flux를 사용하였다. 솔더의 종류에 관계없이 Ni-P/Cu substrate의 경우 가장 높은 wetting angle값을 나타내었으며 Au/Ni-P/Cu substrate의 경우 젖음성이 향상됨을 알 수 있었다. Fig.1 의 결과로부터 Au, Cu, Ni의 순으로 젖음성이 저하됨을 알 수 있는데 그 이유는 솔더와 substrate의 반응정도로부터 유추할 수 있다. 즉 솔더링시 솔더와 substrate는 계면반응에 의해 계면에 금속간 화합물을 형성하며 펴지게 되는데 Au는 Cu 및 Ni에 비하여 솔더와의 반응성이 높기 때문에 상대적으로 작은 γ_{sl} 값을 갖게 되므로 열역학적 평형관계식인 Young's equation으로부터 낮은 wetting angle을 갖게 된다. 반대로 Ni 도금을 하였을 경우 Ni과 solder와의 낮은 반응성으로 인하여 젖음성은 감소되는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 도금층에 따른 wetting force와 wetting time을 나타낸 그림으로써 bare Cu, Ni-P/Cu, Au/Ni-P/Cu substrate 3종류를 사용하였고 4종류의 무연솔더를 비교하였다. 시험 온도는 각 솔더

의 melting point에서 40°C 높은 온도에서 실험하였으며 RMA type의 flux를 사용하였다. 솔더의 종류에 관계없이 Ni-P/Cu substrate의 경우 가장 낮은 wetting force 및 높은 wetting time 값을 나타내었으며 Au/Ni-P/Cu substrate 사용시 젖음성이 향상됨을 알 수 있었다.

3.2 열처리에 따른 무연솔더 접합 계면의 미세조직변화 및 도금 효과

Fig. 3 은 Sn-3.5Ag / Cu substrate와 Sn-3.5Ag / Ni-P substrate에서의 시효시간이 증가함에 따른 계면의 미세 조직의 변화를 나타낸 주사전자현미경 사진이다. 주어진 온도와 시효시간의 증가에 따라 계면의 금속간 화합물 층은 성장하였으며 EDS 분석결과 솔더 / Cu pad 계면에서 형성된 금속간 화합물은 Cu_6Sn_5 와 Cu_3Sn 이며 솔더 / Ni pad 계면에서 형성된 금속간 화합물은 Ni_3Sn_4 임을 관찰할 수 있었다. 리플로우 후 계면에서 성장하는 금속간 화합물은 scallop 형태이지만 시효 시간이 길어질수록 planar 형태로 변하였다. 이러한 계면 형상의 변화는 열처리 과정 중 계면의 면적이 감소함에 따라 전체 계면 에너지를 낮추려는 경향 때문이다.

Fig. 4 는 Sn-58Bi / Cu substrate 와 Sn-58Bi / Ni-P substrate 계면 조직사진으로 각각 120°C에서 50일간 열처리한 경우이다. Sn-58Bi / Cu substrate 계면에 형성된 금속간 화합물은 Cu_6Sn_5 이며 화합물 층 내부에 Cu-Sn-Bi 3원계 화합물의 형성 및 crack을 관찰할 수 있으며 특히, 이들 crack은 Cu-Sn-Bi 3원계 화합물의 경계를 따라 발생하였다. Sn-Bi 이원계 상태도로부터 알 수 있듯이 Sn은 120°C에서 Bi를 약 9 atomic% 고용하게 되며 본 실험에서 솔더의 Sn-rich phase를 분석한 결과 9.03 atomic% (error 2.38%)의 Bi를 함유하고 있는 것으로 관찰되었다. 따라서 금속간 화합물층 내에 Bi를 함유한 화합물이 형성되는 이유는 Cu-Sn 화합물 형성시 Sn에 고용된 Bi에 의해 Cu-Sn-Bi 3원계 화합물이 형성되는 것으로 판단된다. Sn-58Bi / Ni-P substrate 계면에 형성된 금속간 화합물은 Ni_3Sn_4 이며 Cu-Sn 금속간 화합물에 비해 Ni-Sn 금속간 화합물이 상당히 적게 형성되는 것으로 보아 Ni-P 도금층은 확산 barrier로서 충분한 역할을 하는 것으로 판단된다. 본 연구에서 as-soldered 상태에서 Cu_6Sn_5 및 Ni_3Sn_4 의 두께는 각각 0.42 및 0.12 μm 이고 120°C에서 50일간 열처리하였을 경우의 Cu_6Sn_5 및 Ni_3Sn_4 의 두께는 각각 20.42 및 1.7 μm 였다.

Fig. 5는 170°C에서 30일간 열처리한 Sn-3.5Ag-5Bi/Cu 접합부에 형성된 금속간 화합물의 top view의 관찰 및 EDS 성분 분석 결과를 나타내며 Fig. 6은 같은 조건의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 금속간 화합물의 top view를 관찰하기 위해 솔더 부분만을 선택적으로 에칭하여 제거한 후 그 표면을 분석한 결과 전형적인 hexagonal 형태의 Cu_6Sn_5 화합물을 관찰하였다. Cu_6Sn_5 화합물의 경계 및 내부에 존재하는 구형 및 각진 모양의 화합물은 EDS 성분분석 결과 Ag_3Sn 화합물임을 확인하였다. 보다 정확한 상분석을 위해 XRD로 분석한 결과인 Fig. 6(a)로부터 계면에 형성된 화합물은 Cu_6Sn_5 화합물임을 확인하였으며 Fig. 6(b)는 Cu_6Sn_5 화합물과 Cu substrate 사이에 형성되는 화합물을 분석하기 위해 Cu_6Sn_5 화합물을 연마하여 제거 후 분석한 결과로써 생성된 화합물은 Cu_3Sn 화합물임을 확인하였다. 이들 결과들은 앞서의 EDS 성분 분석을 통한 결과와 동일함을 나타내고 있다.

3.3 Cu-Sn 금속간 화합물의 성장 Kinetics

일반적으로 Diffusion couple의 반응 층의 두께는 아래의 단순한 포물선 방정식에 의해 표현될 수 있다.¹¹⁻¹²⁾

$$W = k t^n$$

위 식에서 W 는 금속간 화합물 층의 두께, k 는 성장속도 상수(growth rate constant), n 은 time exponent이며 t 는 반응시간을 의미한다. 금속간 화합물 층의 성장이 volume diffusion에 의해 제어된다면 열처리 후 금속간 화합물 층의 두께증가는 $t^{1/2}$ law, $W = k t^{1/2}$ 을 따르게 되며 확산반응이 volume diffusion에 의해 제어될 때 time exponent n 은 경험적으로 0.5값을 갖게 된다

Fig. 7은 Sn-3.5Ag solder/Cu substrate 접합부에 대하여 70 ~ 200°C에서 0 ~ 60일 동안 열처리 한 후 전자주사현미경으로 접합 계면을 고찰함과 동시에 Image analysis software를 이용하여 금속간 화합물 두께를 측정 후 그 결과를 $t^{1/2}$ 와 W (Intermetallic compound layer thickness)의 관계를 나타낸 그림이다. Cu-Sn 금속간 화합물 층의 두께는 $t^{1/2}$ 에 parabolic하게 증가하였으며 이는 Cu-Sn 화합물 층의 성장이 고전적인 kinetic theory로 설명될 수 있는 일반적인 확산에 의한 성장이며 성장속도는 구성원소(Cu, Sn) 사이의 반응이라기보다는 확산에 의해 제어됨을 의미한다.

성장속도 상수(k)는 열처리시간($t^{1/2}$)의 변화에 따른 Cu-Sn 화합물 층의 두께(W) 변화의 linear regression analysis의 결과로부터 구할 수 있다. 즉, 이 plot의 기울기는 성장속도상수(k)를 의미한다. Table 1에 Sn-3.5Ag, Sn-5Bi-3.5Ag, Sn-58Bi 솔더의 주어진 온도에서의 total Cu-Sn, Cu_6Sn_5 (η -phase)와 Cu_3Sn (ϵ -phase)의 성장속도상수(k) 및 선형관계 계수값(linear correlation coefficient value, R^2)을 나타내었다. 이들 plot에 대한 선형관계 계수 값은 몇 가지 조건에서의 값을 제외하면 대부분 0.97보다 큰 값을 갖음을 알 수 있었으며 K^2 (the square of growth rate constant)값은 보다 높은 열처리 온도에서 증가됨을 확인하였다.

Time exponents(n)를 구하기 위해 각각의 주어진 온도에서의 성장 kinetics은 아래의 식으로 표현될 수 있다.¹³⁾

$$Y = At^n + B$$

위 식에서 Y 는 금속간 화합물 layer의 두께이고 t 는 열처리 시간, n 은 time exponent, B 는 금속간 화합물 layer의 두께(at $t=0$), A 는 constant이다. 위 식에 자연로그를 취하면 아래의 방정식을 얻을 수 있다.

$$\ln(Y-B) = n \ln t + \ln A$$

Time exponent(n)은 $\ln(Y-B)$ 와 $\ln t$ 의 plot의 기울기로부터 구할 수 있으며 각각의 솔더에 대한 time exponents(n)는 정확히 0.5값을 갖지는 않지만 금속간 화합물 layer의 성장은 대체로 체 확산에 의해 제어됨을 확인 하였다.

아래의 단순한 Arrhenius 관계식으로부터 금속간 화합물 layer 성장에 대한 활성화에너지(activation energy, Q)를 구할 수 있다.

$$k^2 = k_o^2 \exp(-Q/RT)$$

위 식에서 k^2 는 growth rate constant (m^2/s), k_o^2 는 frequency factor, Q 는 the activation energy, R 은 gas constant (8.314J/mol-K)이고 T 는 열처리 온도(absolute temperature)이다. 금속간 화합물 layer 성장에 대한 활성화에너지는 Arrhenius plot의 기울기로부터 구하였다.

Fig. 8은 Sn-3.5Ag / Cu substrate 계면에 형성된 total Cu-Sn layer 성장에 대한 Arrhenius plot을 나타낸 그림으로써 plot의 기울기는 금속간 화합물 layer 성장에 대한 활성화 에너지를 나타낸다. Table 2에 Sn-3.5Ag/Cu, Sn-5Bi-3.5Ag/Cu 및 Sn-58Bi/Cu 계면에 형성된 각각의 금속간 화합물 layer 성장에 대한 활성화 에너지 값을 나타내었다. Total Cu-Sn layer 두께에 대한 활성화에너지 값은 Sn-3.5Ag, Sn-5Bi-3.5Ag 및 Sn-58Bi 솔더에 대해 주어진 온도 범위에서 각각

65.43, 88.60, 127.90 KJ/mol로 계산되었다.

3.4 Ball shear test 및 파면 관찰

Fig. 9 는 BGA Cu, electroless Ni-P/Cu 및 immersion Au/ electroless Ni-P/ Cu pad에 대한 Sn-3.5Ag 솔더볼 접합부의 전단강도를 나타낸 것으로 150°C에서 0~100 일간 열처리한 후 각 단계에서의 전단강도를 나타낸다. 열처리시간이 증가됨에 따라 전단 강도 값은 감소하였으며 immersion Au/ electroless Ni-P/ Cu pad에 대하여 가장 낮은 값을 갖음을 알 수 있다. 그러나 Cu 및 electroless Ni-P/Cu pad의 경우 거의 유사한 전단 강도 값을 나타내었다.

Fig. 10은 전단강도 시험후의 파면을 관찰한 것으로 각각의 pad에 대하여 as-soldered 상태 및 150°C에서 100일간 열처리한 경우이다. As-soldered 시편의 경우 모든 pad에 대하여 솔더 내에서 파단 되어진 연성파괴모드를 나타내었다. 그러나 150°C에서 100 일간 열처리한 경우 electroless Ni-P/Cu pad 를 제외한 immersion Au/ electroless Ni-P/ Cu 및 Cu pad 접합부의 파면은 솔더와 금속간 화합물 또는 금속간 화합물내에서 파단 되었음을 알 수 있다. 즉, 열처리에 따라 파괴모드는 연성파괴에서 취성파괴 모드로 변화하였다.

4. 결 론

Sn계 무연 솔더의 젓음성 및 솔더/substrate의 계면반응에 대해 고찰한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) Surface finish에 따른 젓음성 시험결과 Au도금을 하였을 경우 가장 양호한 젓음 특성을 나타내었다.
- 2) 솔더링 초기의 솔더/금속간 화합물 계면은 열처리가 진행됨에 따라 non-planar에서 planar 한 계면으로 바뀌며 이는 열처리 과정중 계면의 면적을 감소함에 의해 전체 계면 에너지를 낮추려는 경향 때문이다.
- 3) 금속간 화합물의 성장속도는 온도가 증가함에 따라 커짐을 확인하였고 각 솔더에 대한 time exponent(n)은 정확히 0.5값을 갖지는 않지만 대체로 금속간 화합물 층의 성장은 체확산에 의해 제어됨을 확인 하였다. 또한, Sn-3.5Ag, Sn-5Bi-3.5Ag 및 Sn-58Bi 솔더와 Cu substrate 접합 계면에 형성되는 금속간 화합물(Total Cu-Sn) 성장에 대한 활성화에너지인 각각 64.53, 88.60 및 127.90 KJ/mol 이었다.
- 4) 솔더 접합부의 전단강도는 열처리 시간이 증가함에 따라 감소하였으며 초기의 연성파괴에서 취성 파괴 모드로 변화하였다.

참고문헌

1. T. Takemoto, A. Matsunawa and M. Takahashi : J. Mater. Sci. 32(1997) 4077-4084
2. C. B. Lee, S. B. Jung, Y. E. Shin and C. C. Shur : Mater. Trans., 5 (2001), 751-755
3. P. T. Vianco and F. J. Yost : Sandia Report, SAND 92-0211, Sandia Nat. Lab., April (1992) pp.1-9
4. J. A. Kern, M. W. Weiser, C. A. Drewien, F. J. Yost and S. Sackinger : Sandia Report, SAND 96-1431, Sandia Nat. Lab., June (1996) pp.1-5
5. W. B. Hampshire : Soldering and Surface Mount Techn. 14 June (1993) 49-52

6. M. McCormack, S. Jin, G. W. Lammott and H. S. Chen : *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 15-17
7. W. L. Winterbottom : *JOM* 45 (7) (1993) 20-24
8. P. L. Key, T. D. Schlabach : *Mater. Soc.* 10 (1994) 693-700
9. Mulugeta Abtew, Guna Selvaduray : *Master. Sci. Eng.* 27(2000) 95-141
10. J. Glazer : *Int. Mater. Rev.*, 40 (1995) 65-93
11. R. J. Klein, Wassink : *Soldering in Electronics* 2nd. Edn., (1989), pp.149
12. S. B. Jung : *Doctoral Thesis*, Osaka Univ., Japan (1993)
13. J. Burke : *The kinetics of phase transformations in metals*, (Robert Maxwell, M.C M.P.), 1st. Edn. (1965), pp. 45-52

Table 1. Calculated the square of growth rate constants (K^2) and linear correlation coefficient (R^2).

Solder	Temp. (°C)	Intermetallic	R^2	K^2 ($10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$)
Sn-3.5Ag	70	Total	0.981	3.18
		Cu ₃ Sn	-	-
		Cu ₆ Sn ₅	0.981	3.18
	100	Total	0.983	9.4
		Cu ₃ Sn	-	-
		Cu ₆ Sn ₅	0.983	9.4
	120	Total	0.955	12.8
		Cu ₃ Sn	-	-
		Cu ₆ Sn ₅	0.955	12.8
	150	Total	0.985	128.01
		Cu ₃ Sn	0.982	14.00
		Cu ₆ Sn ₅	0.969	56.21
	170	Total	0.995	297.68
		Cu ₃ Sn	0.996	32.58
		Cu ₆ Sn ₅	0.990	132.82
	200	Total	0.998	1573.36
		Cu ₃ Sn	0.975	134.68
		Cu ₆ Sn ₅	0.997	799.02
Sn-5Bi-3.5Ag	70	Total	0.992	1.27
		Cu ₃ Sn	-	-
		Cu ₆ Sn ₅	0.992	1.27
	100	Total	0.985	6.47
		Cu ₃ Sn	-	-
		Cu ₆ Sn ₅	0.985	6.47
	120	Total	0.956	13.3
		Cu ₃ Sn	-	-
		Cu ₆ Sn ₅	0.956	13.3
	150	Total	0.999	156.51
		Cu ₃ Sn	0.965	5.27
		Cu ₆ Sn ₅	0.998	102.62
	170	Total	0.999	336.59
		Cu ₃ Sn	0.978	9.94
		Cu ₆ Sn ₅	0.998	225.41
	200	Total	0.954	10076.75
		Cu ₃ Sn	0.964	42.55
		Cu ₆ Sn ₅	0.928	7986.78
Sn-58Bi	70	Total	0.85	1.16
	90	Total	0.97	4.5
	100	Total	0.98	13.37
	120	Total	0.96	374.75

Table 6. Calculated activation energy (Q) for various solder.

Solder	Temperature range (°C)	Intermetallic	Activation energy(Q) (KJ/mol)
Sn-3.5Ag	70 ~ 200	Total	65.43
	70 ~ 200	Cu ₆ Sn ₅	55.36
	150 ~ 200	Cu ₃ Sn	75.69
Sn-5Bi-3.5Ag	70 ~ 200	Total	88.60
	70 ~ 200	Cu ₆ Sn ₅	84.30
	150 ~ 200	Cu ₃ Sn	70.28
Sn-58Bi	70 ~ 120	Total	127.90

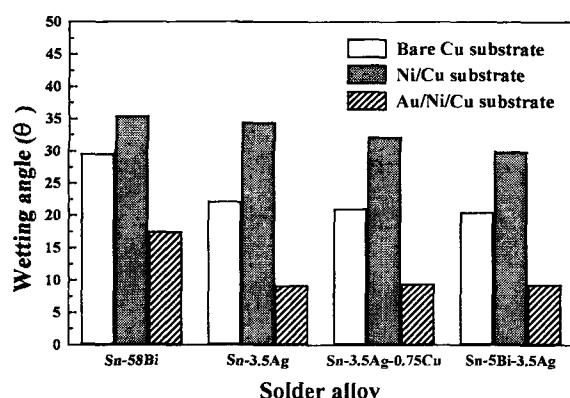


Fig. 1 Variations of wetting angle with various substrate types.

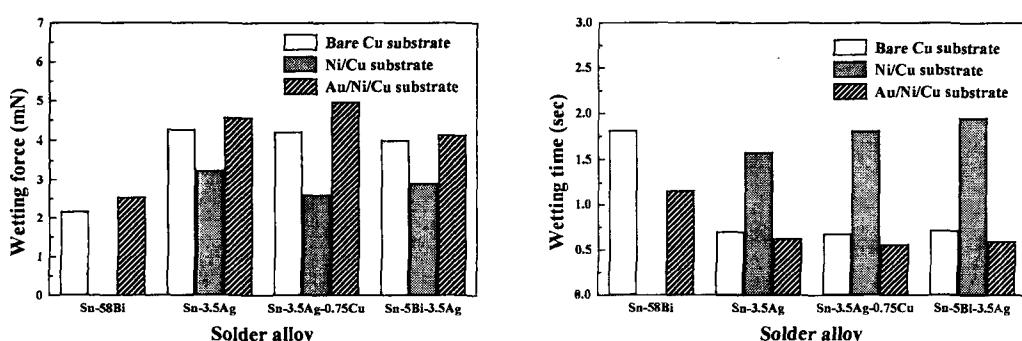


Fig. 2 Variations of (a) wetting force and (b) wetting time with various substrate and solder alloy.

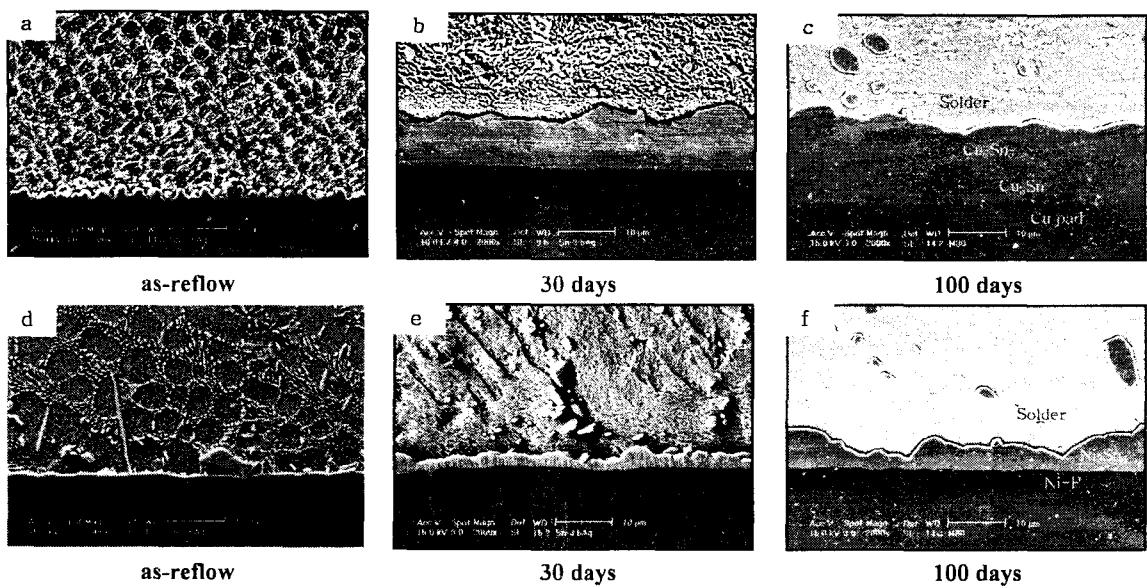


Fig. 3 SEM micrographs of microstructure evolution for aged at 170°C. :(a~c) on Cu pad, (d~f) on Ni pad

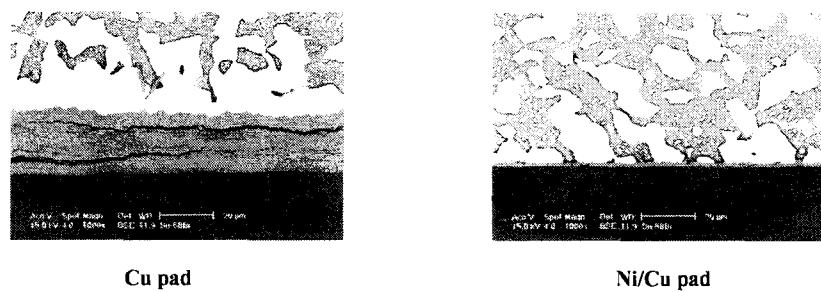


Fig. 4 SEM micrographs of Sn-58Bi solder joint aged at 120°C for 50 days.

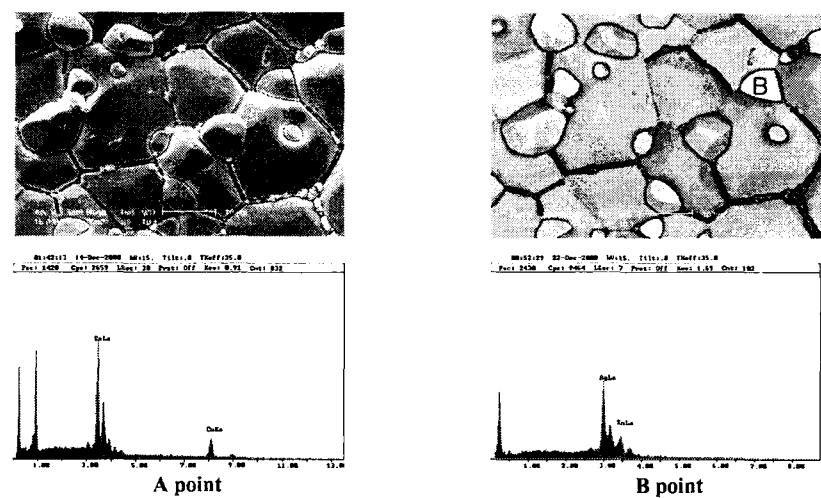


Fig. 5 SEM micrographs of top views on Sn-3.5Ag-5Bi/Cu interface aged at 170°C for 30 days. Phase identification : A = Cu₆Sn₅ and B = Ag₃Sn

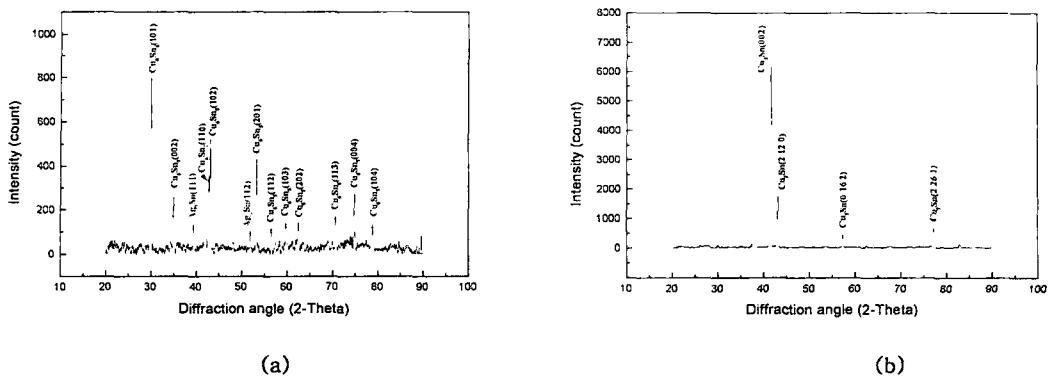


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for intermetallic compounds formed of top views on Sn-3.5Ag-5Bi/Cu interface aged at 170°C for 30days.

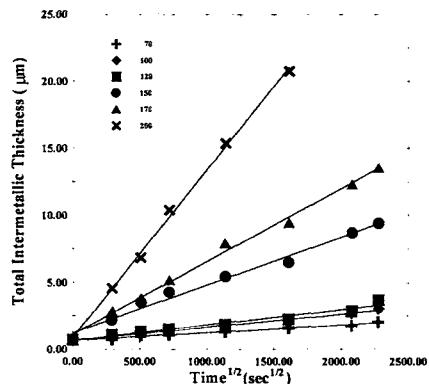


Fig. 7 Total intermetallic layer thickness as a function of the square root of time for each of the aging temperatures.

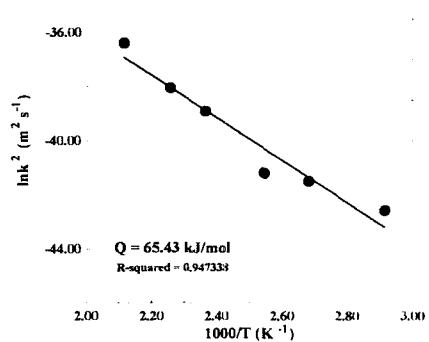


Fig. 8 Arrhenius plot for the growth of the total intermetallic layer.

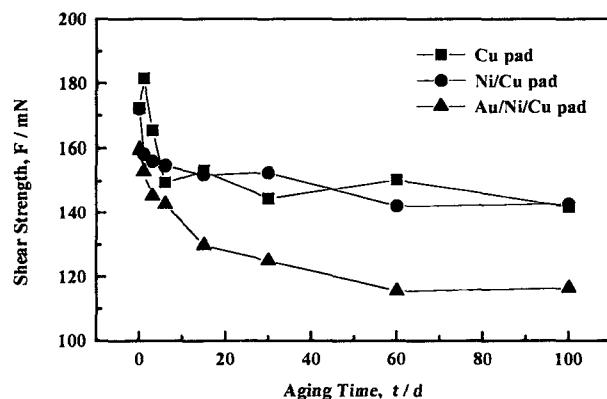


Fig. 9 Variations of the ball shear strength with aging time.

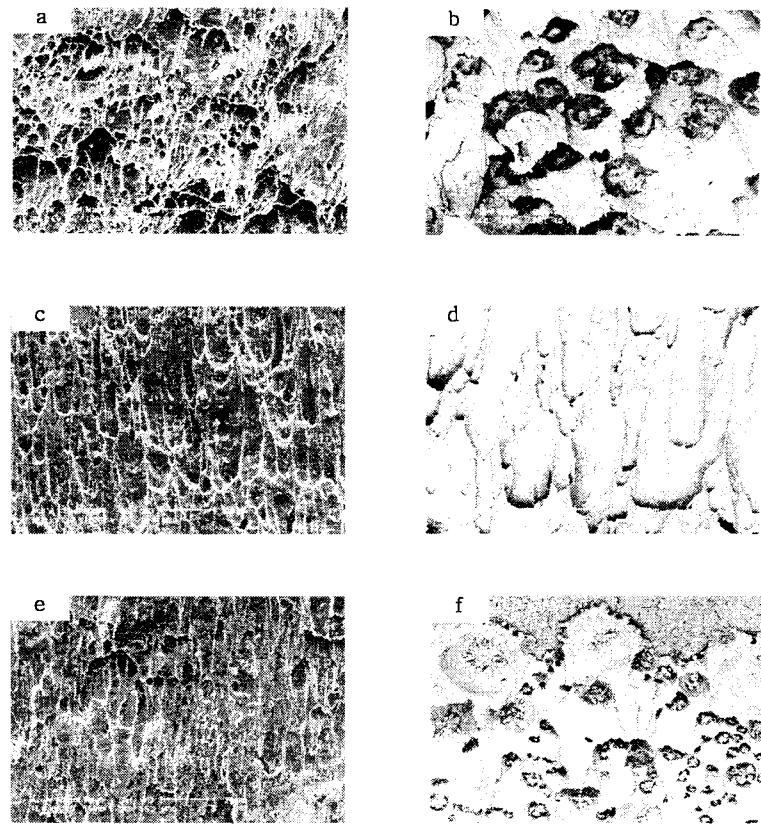


Fig. 10 Fracture surface after ball shear test for solder/Cu pad joint (a,b), solder/electroless Ni-P/Cu pad joint (c,d), and immersion Au/Ni-P/Cu joint (e,f) : as-reflowed (a,c, and e) and after aging at 150°C for 100 days (b,d, and f).