

미세조직이 Sn계 무연솔더의 크리프 특성에 미치는 영향

유 진 · 이규오 · 주대권

한국과학기술원 재료공학과 전자패키지 연구센터

Effects of Microstructure on the Creep Properties of the Lead-free Sn-based Solders

J. Yu, K. O. Lee and D. K. Joo

Center for Electronic Packaging Materials (CEPM)

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Engineering, Daejeon 305-701, Korea

초 록: SnAg, SnAgCu, SnCu 무연솔더합금을 주조 상태에서 냉간압연한 후 열적으로 안정화한 시편 (TS)과, 실제 솔더 범프와 유사한 미세구조의 수냉에 급속 냉각(WQ)된 시편 두가지를 100°C에서 크리프 실험을 행하였다. 급속냉각한 시편의 냉각속도는 140~150 K/sec로 primary β -Sn 크기가 TS 시편보다 5~10배 정도 작았으며, 기지내 primary β -Sn이 차지하는 분율은 증가하였다. 반면에 공정상 내의 Ag_3Sn 상의 크기는 더 작아졌다. 크리프 실험 결과 WQ 시편의 최소크리프 변형률 속도($\dot{\epsilon}_{min}$)가 TS 보다 약 10^2 배 정도 작았으며, 더 큰 파괴시간을 보였다. TS-SnAg의 크리프파괴는 Ag_3Sn 또는 Cu_6Sn_5 에서의 공공의 핵생성, power-law 크리프에 의한 공공의 성장, 그리고 크리프 공공의 상호 연결로 일어났으며, WQ-SnAgCu는 시편이 두께가 얇아 네킹에 의해 파괴가 일어났다.

Abstract: The Sn-based lead-free solders with varying microstructure were prepared by changing the cooling rate from the melt. Bulky as-cast SnAg, SnAgCu, and SnCu, alloys were cold rolled and thermally stabilized before the creep tests so that there would be very small amount of microstructural change during creep (TS), and thin specimens were water quenched from the melt (WQ) to simulate microstructures of the as-reflowed solders in flip chips. Cooling rates of the WQ specimens were 140~150 K/sec, and the resultant β -Sn globule size was 5~10 times smaller than that of the TS specimens. Subsequent creep tests showed that the minimum strain rate of TS specimens was about 10^2 times higher than that of the WQ specimens. Fractographic analyses showed that creep rupture of the TS-SnAgCu specimens occurred by the nucleation of voids on the Ag_3Sn or Cu_6Sn_5 particles in the matrix, their subsequent growth by the power-law creep, and inter-linkage of microcracks to form macrocracks which led to the fast failure. On the other hand, no creep voids were found in the WQ specimens due to the mode III shear rupture coming from the thin specimens geometry.

Keywords: Pb-free solder, Electronic packaging, Creep, Solder bump

1. 서 론

전자제품 산업에서 Pb-Sn 공정 솔더가 오랫동안 접속 물질로 사용되어오고 있다. 하지만, 납의 인체에 대한 유독성이 알려지면서, 납 사용 억제에 대한 환경규제 움직임이 본격화 되고 있어^{1,2)}, 납

을 사용하지 않은 무연솔더의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 현재까지 Sn-3.5Ag, Sn-3.5Ag-Cu, Sn-0.7Cu 합금이 가장 적합한 후보로 여겨지고 있으며, 그와 관련된 많은 연구들이 진행되어 오고 있다. 하지만, 현재까지 각 합금에 대한 신뢰성 실험이 부족한 상태이며, 발표된 결과들조차 서로

많은 차이를 보여주고 있다. Sn을 기반으로 한 솔더의 경우 상온은 $0.6 T_m$ 에 해당되는 높은 온도이며, 사용환경에서 $0.8 T_m$ 까지 올라가기도 한다. 이러한 상황에서는 고온 크리프가 변형 기구 중에 가장 지배적이며, 솔더의 수명을 예측하기 위해서는 크리프변형에 대한 이해가 필수적이다. 또한 솔더에 대한 대부분의 연구가 크기가 큰 bulk 재료에 한해 이루어 졌으며¹⁻⁷⁾, 일반적으로 bulk 재료는 실제 접합부에 쓰이는 재료보다 상당히 크며, 그 미세조직은 실제 솔더 범프에서와 상당히 다르다. Kobayashi 등은 냉각속도가 증가함에 따라 β -Sn의 크기가 작아지고 기지내 분율이 증가한다고 보고하고 있다⁸⁾. 실제 전자제품에 쓰이는 솔더 접합부의 신뢰성 테스트를 위해서는 실제범프와 크기가 비슷한 솔더를 사용한 단순 전단 열 피로 실험을 하는 것이 이상적일 것이다. 하지만, 이러한 실험에서 조차 솔더 접합부의 모양과 크기 그리고 솔더와 금속패드 사이에 존재하는 금속간 화합물 때문에 크리프 결과를 해석, 다른 결과와 비교하는데 많은 어려움이 있다.

본 연구에서는 냉각속도를 조절함으로써 실제 솔더 범프와 유사한 미세구조를 가진 bulk 재료를 만들었다. 이러한 연구의 장점은 계면에 존재하는 금속간 화합물의 영향을 배제하고, 재료 자체의 순수 크리프 결과를 얻을 수 있으며, 얻어진 크리프 결과를 기존의 인장 크리프 결과와 직접적으로 비교할 수 있다는 데 있다.

2. 실험방법

SnAg, SnCu, SnAgCu 합금의 화학분석법으로 분석된 실제 조성은 Table 1과 같다. 고순도의 금

Table 1. Chemical Composition of Sn based solder alloys (in weight percent)

	Nominal Composition			Chemical Analysis		
	Sn	Ag	Cu	Sn	Ag	Cu
TS-SnAg	Base	3.5		95.7	3.61	
TS-SnAgCu	Base	3.5	0.75	95.1	3.65	0.75
TS-SnCu	Base		0.7	99.5		0.53
WQ-SnAg	Base	3.5		95.93	4.07	
WQ-SnAgCu	Base	3.5	0.75	96.38	3.25	0.4
WQ-SnCu	Base		0.7	99.48		0.51

마이크로전자 및 패키징학회지 제10권 제3호 (2003)

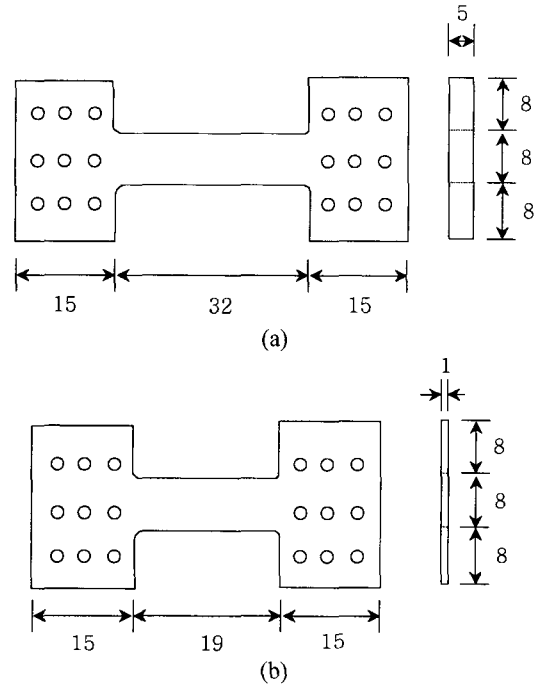


Fig. 1. A schematic diagram of the dog-bone shaped creep specimens (in mm).

속(99.9%)을 석영관에서 녹인 후, 수냉에 의해 응고시켰다. 주조된 합금은 50% 냉간 압연하였으며, 크리프실험시 안정하고 균질한 미세구조를 보장하기 위해서 393 K에서 12시간동안 열처리하였다. 위해서 말한 열처리를 본 실험에서 TS(thermally stabilized)라 명하였고, Fig. 1(a)와 같은 모양의 시편으로 가공하였다. 그리고, 실제 솔더 범프와 유사한 미세구조를 주기 위해, 솔더 합금을 시편 모양으로 생기고 두께가 8 mm인 얇은 Al 주형에서 녹인 후 수냉으로 응고시켰다. 그때의 냉각속도는 약 145 K/sec이었으며, 이 시편을 WQ(water quenched)로 명하였다. 이 WQ 시편은 추가 가공없이 그릇에 연결하는 구멍만 Fig. 1(b)와 같이 가공한 후 크리프실험을 하였다.

크리프 실험 전 TS시편과 WQ시편의 미세조직을 Fig. 2에 나타내었다. 여기서, 밝은 영역은 primary β -Sn 상이고 어두운 상은 Ag_3Sn 상과 Cu_6Sn_5 이 β -Sn상에 미세하게 분산된 공정 상이다. WQ시편에서 primary β -Sn 수지상의 한 입자의 지름은 약 5~10 μm 이며, TS시편에서는 50~100 μm 이다.

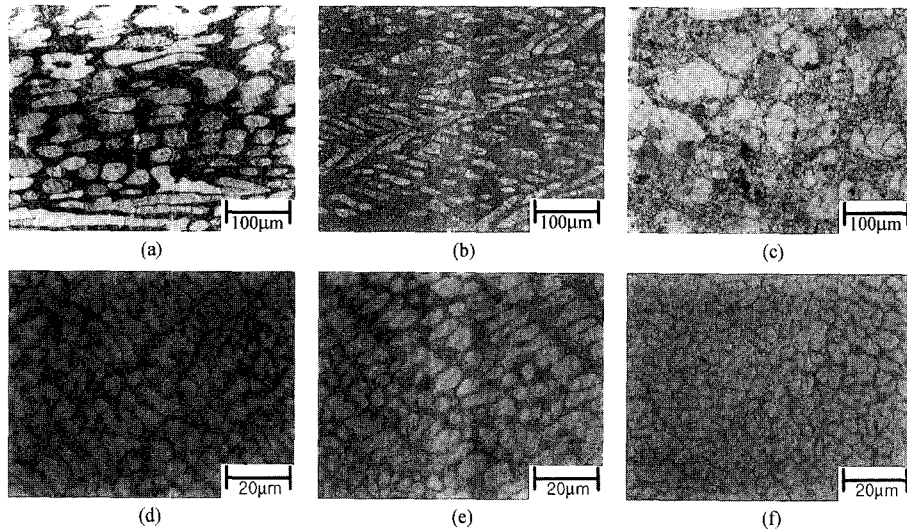


Fig. 2. Microstructures before the creep tests: (a) TS-SnAg (b) TS-SnAgCu (c) TS-SnCu (d) WQ-SnAg (e) WQ-SnAgCu and (f) WQ-SnAgCu alloys.

이것은 WQ 시편이 TS 시편보다 빠른 냉각속도를 가지고 있기 때문으로 보여진다. Sn-3.5Ag 공정합금에 Cu를 첨가하게 되면 β-Sn 수지상의 크기가 WQ에서는 큰 변화가 없지만, TS 시편에서 작아지는 것을 볼 수 있다. 그리고 Sn-0.7Cu 합금에서는 primary β-Sn 합금의 면적이 다른 조성의 합금보다 넓음을 알 수 있다. 이것은 제 2원소인 Cu가 또 다른 공정합금인 Sn-3.5Ag의 Ag보다 소량 첨가되었기 때문인 것으로 보인다.

크리프 실험은 373 K에서 일정 하중 하에서 시행되었으며, 시편의 경도는 시험 전, 후 게이지 부분에서 측정하였다. 또한 무연솔더 내 각 상의 경도가 크리프 저항성과 어떠한 관계가 있는지 알아보기 위해, 각 시편의 primary β-Sn상과 β-Sn상과 Ag₃Sn상이 혼재되어 있는 공정조직의 경도를 Nano Indentor XP를 이용 측정하였다. 파괴 후 파괴면과 단면을 광학 현미경과 주사전자 현미경을 이용하여 관찰하였으며, 이를 바탕으로 파괴기구를 제안하였다.

3. 결과 및 고찰

전형적인 크리프 곡선은 Fig. 3과 같다. 대부분의 합금의 크리프 곡선은 매우 적은 양의 초기 크리프 변형을 보여주고 있는데, 이는 변형 온도가

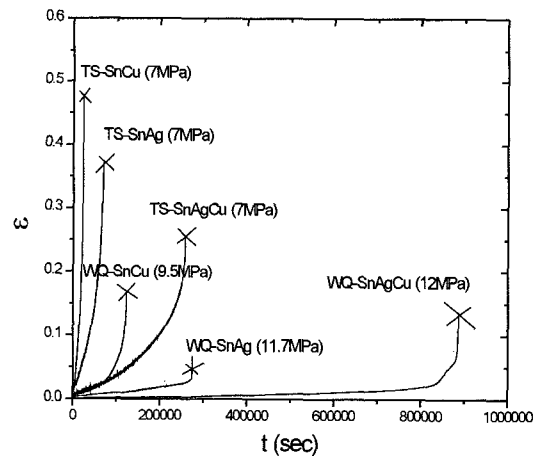


Fig. 3. Typical Creep Curves of the Sn based solder alloys under varying cooling rates and loads.

매우 높아(0.75 T_m) 변형과 동시에 회복이 빠르게 일어나기 때문인 것으로 보인다. WQ 시편의 크리프 변형이 TS 시편보다 적은 것을 알 수 있으며, SnAgCu 합금의 크리프 특성은 SnAg 합금과 비슷함을 알 수 있다. Fig. 4는 인가 하중에 따른 최소 변형률 속도를 나타낸 것으로 WQ 시편이 TS 시편보다 두 차수 작은 것을 보여주고 있다. SnAg에 Cu를 첨가할 경우 크리프 특성이 향상되었고, 특히 WQ 시편보다 TS 시편에서 그 효과가 컸다. 일

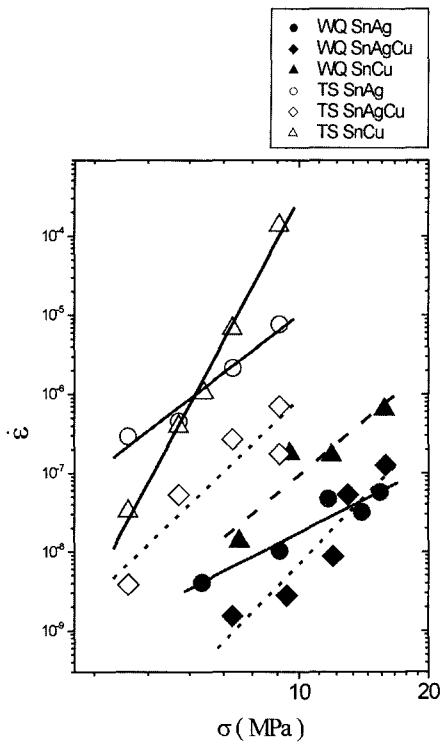


Fig. 4. Minimum strain rates at 373K as functions of the applied stresses. Stress exponents n were from the Norton's creep equation, where B is a temperature dependent material parameter and s is the stress.

반적으로 SnCu 합금은 여러 합금 중에서 가장 열악한 크리프 저항성을 보여주고 있다. 하지만, 낮은 응력에서는 TS-SnCu의 크리프 저항성이 TS-SnAg보다 더 높음을 알 수 있다. Fig. 4로부터 추론된 WQ-SnAg, WQ-SnAgCu, WQ-SnCu, TS-SnAg, TS-SnAgCu, TS-SnCu의 응력지수(n)는 각각 3, 5, 4.6, 4.5, 5.2, 10.2이다. Sn-3.5Ag합금의 경우 Mavoori 등¹⁾은 인장응력이 10~22 MPa 구간에서 $n=12$, Mathew 등³⁾은 3~11 MPa 에서 $n=5$, Wiese 등⁵⁾은 Sn-3.5Ag 합금의 bulk 시편의 경우 2~20 MPa에서 $n=5$, 접합부 경우 8~30 MPa 에서 $n=11$ 을 발표하여, 본 실험 결과가(WQ 시편 경우 $n=3$, TS 시편 경우 $n=4.5$) 다른 결과 보다 낮은 n 값을 보였다. Sn-3.8Ag-0.7Cu 합금의 경우 Wiese 등⁵⁾은 $n=10$ 을 Plumbridge는 $n=17$ 을 보고하였고⁹⁾, Wiese⁵⁾등은 Sn-4Ag-0.5Cu 합금이 20~70Mpa에서 $n=18$ 을 보고하였다. 이 값들은 본 실험에서 얻은 $n=5$ 보다 매우 높은 값이다. Frost와 Ashby의 변형지도¹¹⁾에 따

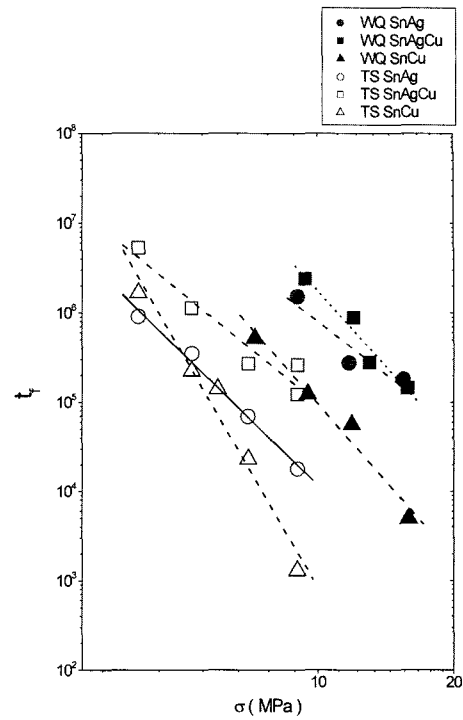


Fig. 5. Rupture time as functions of the applied stresses. Stress exponents m were from the equation where C is a temperature dependent material parameter.

르면¹¹⁾, 본 실험에서 사용한 응력이나 온도구간에서 주요한 크리프 변형기구는 입내 확산에 의한 전위 상승에 있다고 보여 진다.

인가 하중에 따른 파괴시간 변화를 Fig. 5에 나타내었다. SnAg 합금의 경우 WQ 시편이 TS 시편보다 약 두 차수 높은 파괴시간을 보였으며, SnAgCu 합금의 경우에는 WQ 시편의 파괴시간이 TS 시편보다 한 차수 높았다.

크리프 실험 시간에 따른 기지의 경도변화를 Fig. 6에 나타내었다. 초기 경도값의 차이는 냉각 속도의 차이에서 발생하는 미세구조의 차이에 기인하는 것으로 보이며, 그 차이는 크리프 실험 시간에 따라 감소함을 볼 수 있다. 특히, SnAgCu 합금에서 그 현상이 뚜렷한 것을 볼 수 있는데, 그것은 β -Sn 상의 재결정화와 Cu_6Sn_5 의 석출로 크리프 변형중 TS 시편의 경도 저하가 적게 일어나기 때문인 것으로 보인다⁶⁾. 한편, 시편의 머리 부분보다 게이지 부분의 경도가 급속히 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 응력 도움 확산이 2차상의 조대화

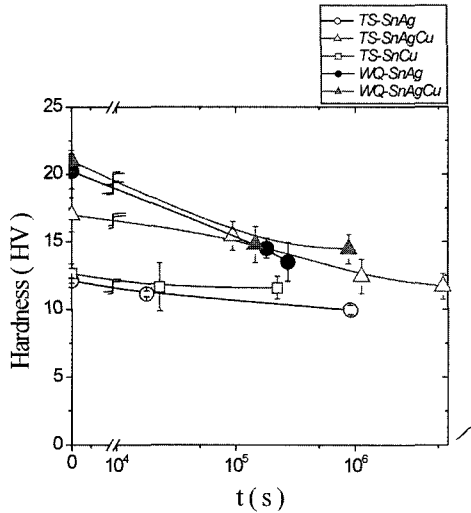


Fig. 6. Vickers hardness change during the creep test.

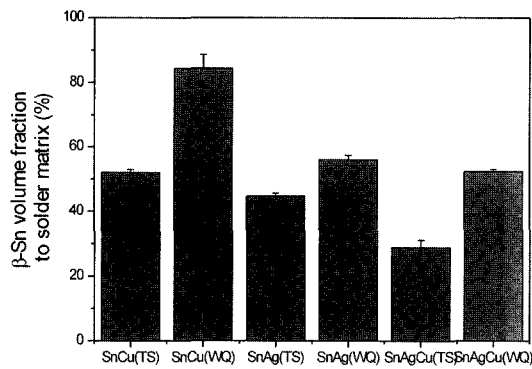


Fig. 7. Volume fraction of primary β -Sn phase for various lead free solders.

를 가속화시키기 때문인 것으로 보인다.

β -Sn상의 기지에 대한 체적 분율을 Matrox inspector 프로그램을 이용하여 측정하였다. Fig. 7과 9에서 WQ 시편이 primary β -Sn의 크기가 작은 반면, 기지 내 분율이 TS 시편보다 더 크며, Fig. 8, 9의 고배율 주사전자 현미경 사진은 TS 시편의 Ag_3Sn 상이 WQ 시편에서보다 큰 것을 보여주고 있다. 무연솔더 내 각상의 경도가 크리프 저항성과 어떠한 관계가 있는지 알아보기 위해, 각 시편의 primary β -Sn상과 β -Sn상과 Ag_3Sn 상이 혼재되어 있는 공정조직의 경도를 Nano Indentor XP를 이용 측정하였다. 표면 거칠기에 의한 오차를 줄이기 위해, 경면의 솔더 표면에 일정간격으로 경도를

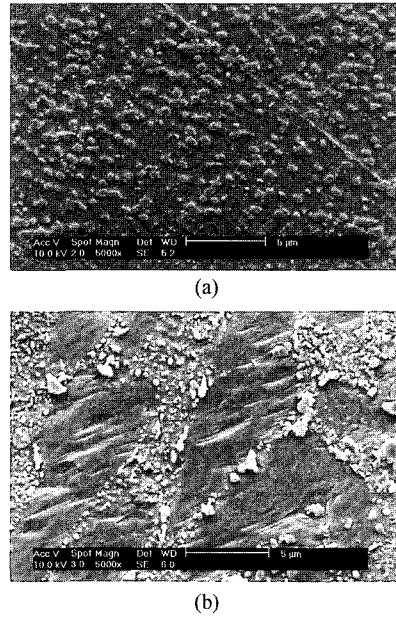


Fig. 8. The high magnified SEM images of (a) TS and (b) WQ-SnAgCu alloy.

측정한 후, 에칭에 의해 압흔이 각 상에 정확히 안착된 것만을 선별하였고, 변형에 따른 소성역이 다른 상에 미치지 않는 것만을 취하였다. Fig. 9는 각상에 안착되어 있는 압흔을 나타내고 있으며, Fig. 10은 TS와 WQ 시편에 대한 각 상의 경도값을 나타내고 있다. 50 nm 영역 내에 있는 편차는 표면거칠기와 장비의 불안정성에 기인한 것으로 보이며, 50 nm와 200 nm 사이의 값을 취할 때 WQ 시편의 모든 상의 경도값이 TS 시편보다 높고, 각 시편에서 공정조직이 primary β -Sn의 경도보다 높게 나타났다.

Fig. 11은 TS-SnAgCu와 WQ-SnAgCu 시편의 파괴 후 광학현미경과 주사전자 현미경을 이용하여 표면을 관찰한 사진이다. TS-SnAgCu의 경우 입내에 크리프에 의한 공공이 관찰된 반면, WQ-SnAgCu에서는 어떠한 공공도 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 SnAg 합금에서도 동일하게 관찰되었다. 그러므로 TS-SnAg의 크리프파괴는 Ag_3Sn 또는 Cu_6Sn_5 과 Sn 계면에서의 공공의 핵생성, power-law 크리프에 의한 공공의 성장, 그리고 크리프 공공의 상호 연결에 의한 것으로 보여진다. 반대로, WQ-SnAgCu는 어떠한 공공의 생성 없이, 네킹에 의해 파괴가 일어난 것으로 보인다. 이러한 차이

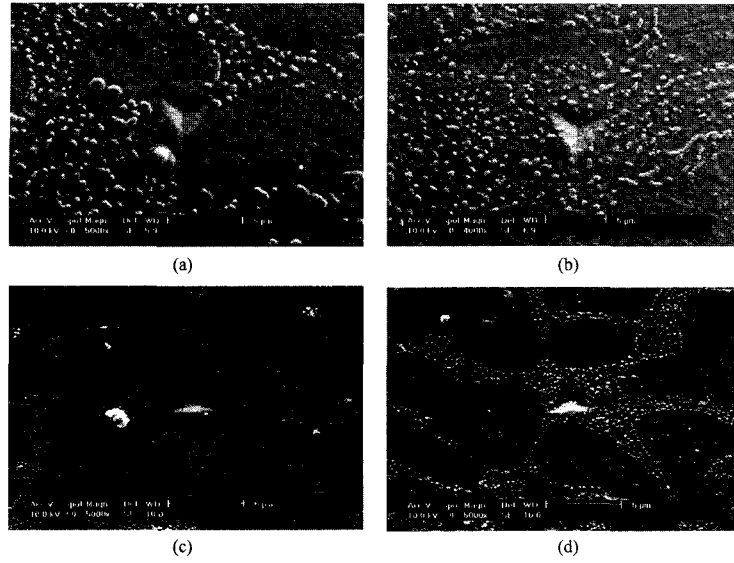


Fig. 9. SEM images of Nano-indentation marks out of (a) primary β -Sn and (b) composite regions of TS-SnAgCu alloy, and those from (c) primary β -Sn (d) composite regions of WQ-SnAgCu alloy.

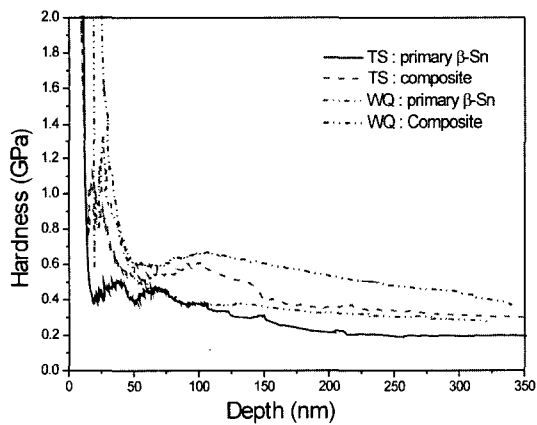


Fig. 10. Nano-indentation hardness of primary β -Sn and composite regions of TS-SnAgCu and WQ-SnAgCu alloy as function of the indentation depth.

는 TS와 WQ의 각 파괴기구의 차이 라기 보다는 시편의 형태의 차이에서 기인한 것으로 보여진다. 왜냐하면, WQ 시편의 형태가 두께가 얇아 네킹에 의해 쉽게 파괴가 일어나는 것으로 보인다.

4. 결 론

1. 열적으로 안정화된 시편과 급속 냉각된 시편을 통해, 미세조직이 SnAg, SnAgCu, SnCu 공정

마이크로전자 및 패키징학회지 제10권 제3호 (2003)

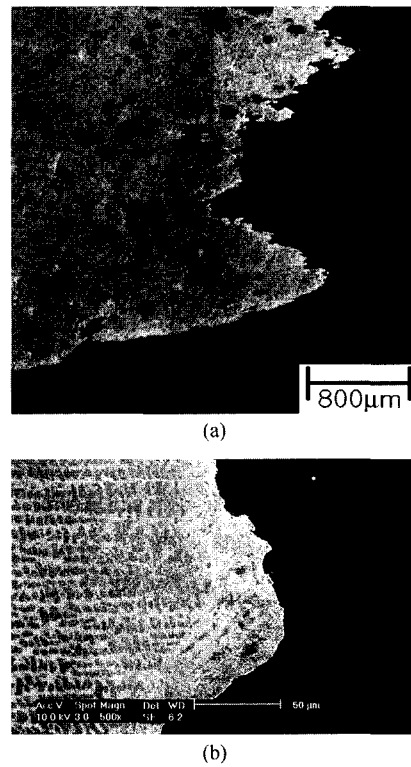


Fig. 11. Micrographs taken from the region near the rupture surfaces of the (a) TS-SnAgCu (4 MPa), and (b) WQ-SnAgCu (15.9 MPa) specimens.

합금의 크리프 특성에 미치는 영향을 조사해 보았다. 미세조직에 있어 WQ 시편의 경우 primary β -Sn의 크기가 TS 시편보다 5-10배정도 작은 반면, 전체 기지내 primary β -Sn이 차지하는 분율은 크며, Ag_3Sn 상의 크기는 WQ에서 TS보다 2-3배 적음을 알 수 있다.

2. 크리프 테스트 결과 WQ 시편이 최소 크리프 변형률 속도가 TS 시편의 최소 크리프 변형률보다 약 두 차수 정도 낮았고, 변형률에 반비례하여 약 두 차수 긴 파괴시간을 나타내었다. 이렇게 미세조직에 따른 크리프 변형률 속도의 차이는 실제 패키지에 쓰이는 솔더의 정확한 신뢰성 테스트를 위해서는 실제 패키지에 쓰이는 범프의 미세조직과 유사한 형태로 시편을 제작할 필요성이 있음을 시사하고 있다.

3. TS-SnAg의 크리프파괴는 Ag_3Sn 또는 Cu_6Sn_5 에서의 공공의 핵생성, power-law 크리프에 의한 공공의 성장, 그리고 미세균열의 상호 연결에 의한 것으로 보여지고, WQ-SnAgCu는 시편이 두께가 얇아 네킹에 의해 파괴가 일어난 것으로 보여져, 명확한 파괴기구의 차이를 보기 위해서는 WQ 시편의 미세조직은 실제 솔더범프와 유사하면서도 mode III 전단에 의한 파단이 일어나지 않는 조건에서 실험할 필요성이 있다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단에서 지원하는 전자패

키지재료 연구센터(CEPM)에서 수행되었습니다.

참고문헌

1. H. Mavoori, J. Chin, S. Vaynman, L. Keer, and M. Fine, *J. Electron. Mater.*, 26(7), pp. 783-790 (1997).
2. V. I. Igoshev, J. I. Kleiman, D. Shangguan, C. Lock, S. Wong, and M. Wiseman, *J. Electron. Mater.*, 27 (12) pp. 1367-1371 (1998).
3. M. D. Mathew, S. Movva, H. Yang, and K. L. Murty, *Creep Behavior of Advanced Materials for the 21st Century*, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 51-59 (1999).
4. V. I. Igoshev, J. I. Kleiman, D. Shangguan, S. wong, and U. Michon, *J. Electron. Mater.*, 29(12), pp. 244-250 (2000).
5. S. Wiese, A. Schubert, H. Walter, R. Duduk, F. Feustel, E. Meusel, and B. Michel, 2001 IEEE 51th ECTC, pp. 890-902 (2001).
6. D. K. Joo, J. Yu, and S. W. Shin, submitted to JEM.
7. S. W. Shin, submitted to Japaness J. Appl. Phy.
8. T. Kobayashi, J. Tanaka, S. Hayashi, T. Takashima, and T. Narita, *ICEP Proceedings*, pp. 66-71 (2001).
9. W. J. Plumbridge, C. R. Gagg, and S. Perers, *J. Electro. Mater.*, 30(9), pp. 1178-1183 (2001).
10. H. J. Frost and M. F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps*, Pergamen, New York. (1982).