

热循环对 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点界面与性能影响

姜楠¹, 张亮^{1,2}, 孙磊³, 王凤江⁴, 龙伟民⁵, 钟素娟⁵

(1. 江苏师范大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 南京航空航天大学 直升机传动技术国家重点实验室, 江苏 南京 210016)

(4. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212000)

(5. 郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 为了改善 Sn58Bi 低温钎料的性能, 通过在 Sn58Bi 低温钎料中添加质量分数为 0.1%的纳米 Ti 颗粒制备了 Sn58Bi-0.1Ti 纳米增强复合钎料。研究了纳米 Ti 颗粒的添加对-55~125 °C热循环过程中 Sn58Bi/Cu 焊点的界面金属间化合物(IMC)生长行为的影响。结果表明: 回流焊后, 在 Sn58Bi/Cu 焊点和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的界面处都形成一层扇贝状的 Cu₆Sn₅ IMC 层。在热循环 300 次后, 在 Cu₆Sn₅/Cu 界面处形成了一层 Cu₃Sn IMC。Sn58Bi/Cu 焊点和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的 IMC 层厚度均和热循环时间的平方根呈线性关系。但是, Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的 IMC 层厚度明显低于 Sn58Bi/Cu 焊点, 这表明纳米 Ti 颗粒的添加能有效抑制热循环过程中界面 IMC 的过度生长。另外计算了这 2 种焊点的 IMC 层扩散系数, 结果发现 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的 IMC 层扩散系数(整体 IMC、Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn IMC)明显比 Sn58Bi/Cu 焊点小, 这在一定程度上解释了 Ti 纳米颗粒对界面 IMC 层生长的抑制作用。

关键词: Sn58Bi 无铅钎料; Ti 纳米颗粒; 界面反应; 热循环; 扩散系数

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0327-06

焊点可以为电子设备中的基板和元件提供热、电连接和机械支撑^[1]。在热循环的过程中, 产生的交变应力和应变可能会使焊点内部出现大量微裂纹, 导致焊点内部裂纹沿晶界萌发和扩展, 最终导致焊点力学性能的恶化和破坏^[2]。焊点的力学性能一般取决于钎料合金与基体之间的结合强度^[3], 这意味着金属间化合物(IMC)对焊点的可靠性至关重要。特别是 IMC 的脆性会降低焊点的可靠性, 而薄且连续的 IMC 层可以有效地提高焊点的强度^[4]。因此, 研究热循环过程中界面 IMC 层的生长机制是十分必要的。

近年来, 许多专家学者对-55~125 °C热循环条件下的无铅焊点的界面 IMC 层生长情况进行了研究。孙磊等^[5]研究了 Sn3.0Ag0.5Cu/Cu、Sn1.0Ag0.5Cu/Cu 和 Sn0.3Ag0.7Cu 3 种焊点在热循环过程中的界面反应, 发现 3 种焊点的界面 IMC 层均随着热循环次数的增加而逐渐增厚。张亮等^[6]报道了 SnAgCu/Cu 焊点的界面 IMC 层厚度均和热循环时间的平方根成正比, 纳米 Al 颗粒的添加可以有效抑制热循环过程中界面 IMC 的加速增长。王俭辛等^[7]对热循环试验条件下

Sn-Cu-Ni/Cu 焊点的界面 IMC 的形成与长大情况进行了研究, 发现界面 IMC 在热循环过程中有明显粗化长大的趋势, 而添加微量稀土元素 Ce 可以抑制焊点的界面和钎料内部的 IMC 粗化, 这与薛松柏等^[8]的研究结果基本一致。但是, 关于 Sn-Bi/Cu 焊点在-55~125 °C热循环过程中的界面 IMC 生长情况的研究数据仍然很缺乏。因此本实验研究-55~125 °C热循环条件下 Sn58Bi/Cu 焊点的界面反应, 并分析热循环过程中 Ti 纳米颗粒的添加对 Sn58Bi/Cu 焊点界面 IMC 层的生长机制的影响。

1 实验

在 Sn58Bi 钎料焊膏中掺杂质量分数为 0.1%的纳米 Ti 粉末(50 nm), 制备 Sn58Bi-0.1Ti 复合钎料。选择尺寸为 25 mm×25 mm×0.3 mm 的铜片作为基板, 用超声波清洗仪对铜片进行超声波清洗。将 0.2 g 的焊膏放置于铜片的中央, 然后通过 T-962 小型回流焊炉进行回流焊, 回流的峰值温度为 180 °C, 回流温度曲线如图 1 所示。对 Sn58Bi/Cu 和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 进行剖

收稿日期: 2020-04-26

基金项目: 国家自然科学基金(51475220); 先进焊接与连接国家重点实验室开放课题重点项目(AWJ-19Z04); 江苏省“六大人才高峰”资助项目(XCL-022)

作者简介: 姜楠, 男, 1996年生, 硕士生, 江苏师范大学机电工程学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: jiangnan2972@163.com

面、冷镶嵌后，制备成需要的样品。

为了研究热循环对 Sn58Bi/Cu 和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 界面的影响，将样品放在高低温热循环试验箱中进行热循环试验。温度范围为 218~398 K^[9]，1 个循环的时间为 60 min。热循环温度循环曲线如图 2 所示，每 300 循环周期取出 1 个样品。

对样品进行打磨和抛光，然后用 95%CH₃CH₂OH +5%HNO₃ 溶液腐蚀样品 1~3 s。采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察其界面组织，并将其照片上传电脑，通过 Image-J 软件测量界面 IMC 层的长度 (L)和面积 (A)，然后通过公式 (1) 可得到界面 IMC 的平均厚度 (χ)。最后，采用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 对界面 IMC 的化学成分进行测定。

$$\chi = \frac{A}{L} \tag{1}$$

2 结果和分析

2.1 界面显微组织

图 3 为焊后的 Sn58Bi/Cu 和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的界面组织。从图 3a 中可以看出在钎料和 Cu 基板的界面处形成了一层扇贝状的 IMC 层。加入 0.1%的纳

米 Ti 之后，Cu-Sn IMC 层趋于平整，如图 3b 所示。为了确定界面 IMC 层的组成，通过 EDS 对 A 点进行分析，分析结果如图 4 所示。此 IMC 层主要由 52.72 at% 的 Cu 和 47.28 at% 的 Sn 组成，被证实是 Cu₆Sn₅，此外，可以明显看出 Sn58Bi/Cu 焊点的界面 IMC 的厚度比 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点要厚一些。通过公式(1)可得到其界面 IMC 的平均厚度。随质量分数为 0.1%纳米 Ti 颗粒的添加，焊点界面 IMC 的厚度从 1.53 μm 减小到 1.31 μm。

热循环 300 次后的 Sn58Bi/Cu 和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点界面组织如图 5 所示。热循环 300 次后，界面层形貌由焊后的扇贝状向层状转化。为了确定界面层状 IMC 层的组成，通过 EDS 对图 5 中标注线进行线扫描，分析结果如图 6 所示。此层状 IMC 被证实是 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn IMC。其中，靠近钎料基体一侧的是 Cu₆Sn₅ IMC，靠近 Cu 基板一侧的是 Cu₃Sn IMC。一般来说，Cu₃Sn IMC 的形成主要包括以下几个方面^[10]，如公式 (2) 和 (3) 所示。首先，Cu 原子从 Cu 基板中溶解并向钎料基体扩散。从钎料基体中扩散的 Sn 原子与 Cu 基板中扩散的 Cu 原子相互作用形成了 Cu₆Sn₅ IMC。最后，Cu₆Sn₅ IMC 与从 Cu 基板扩散出的 Cu 原子在

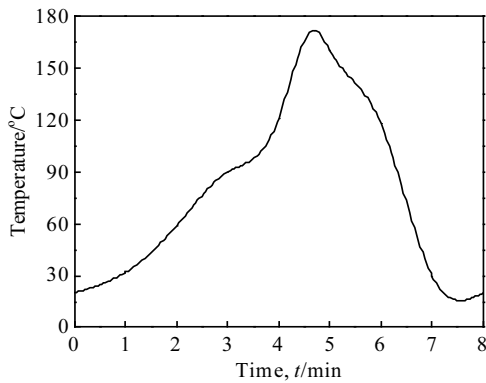


图 1 回流温度曲线

Fig.1 Temperature curve of reflow soldering

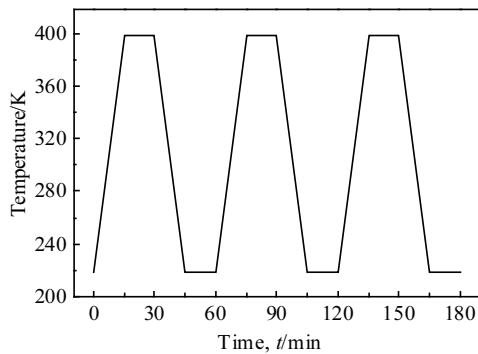


图 2 热循环温度循环曲线

Fig.2 Temperature cycle curve of thermal cycle

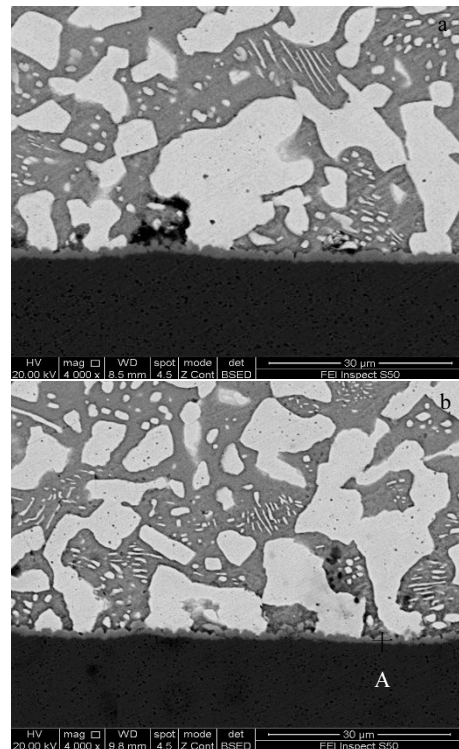


图 3 Sn58Bi/Cu 和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊后界面的 SEM 像

Fig.3 SEM images of interfacial organization of solder joint after soldering: (a) Sn58Bi/Cu and (b) Sn58Bi-0.1Ti/Cu

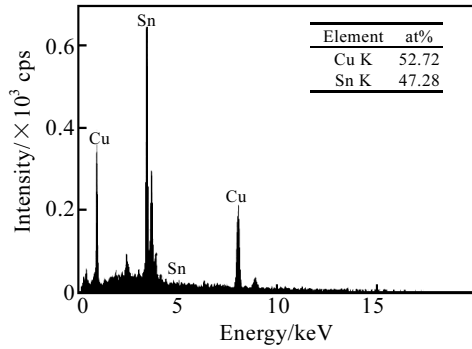


图 4 图 3b 中 A 点的 EDS 能谱分析
Fig.4 EDS spectrum of point A marked in Fig.3b

界面处发生反应, 形成 Cu_3Sn IMC 层。Sn58Bi/Cu 焊点和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的界面 IMC 厚度分别为 2.78 和 2.43 μm 。

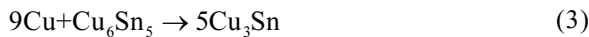


图 7 显示了热循环 600、900、1200 和 1500 次后的界面显微组织 SEM 照片。热循环 600 次后,

Sn58Bi/Cu 焊点和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的界面 IMC 厚度分别为 3.45 和 2.99 μm 。热循环 900 次, Sn58Bi/Cu 焊点和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的界面 IMC 厚度分别增长到 3.65 和 3.14 μm 。随着热循环的次数增加到 1200 次, 界面 IMC 的双层结构呈现的愈发显著。随着热循环次数增加到 1500 次, 界面 IMC 呈破碎状。可以从图中明显看出在 Sn58Bi/Cu 焊点的界面处有裂纹出现, 这可能是因为不同元素的扩散系数是有差别的, 在长时间的热循环过程中, 产生的交变应力和应变可能会使焊点内部出现大量微裂纹^[11], 导致焊点内部裂纹沿晶界萌发和扩展, 最终导致焊点力学性能的恶化和破坏, 从而影响电子元件在服役期间的可靠性。而与 Sn58Bi/Cu 焊点相比, Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点界面区域存在的裂纹较少, 这意味着 Ti 纳米颗粒的添加可能有助于提高电子元件在服役期间的可靠性。

总的来说, Sn58Bi/Cu 焊点和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的 IMC 层均随着热循环次数的增加而逐渐增厚。但是, Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的界面 IMC 层厚度明显比 Sn58Bi/Cu 焊点薄。这可能是因为纳米 Ti 颗粒的活性与表面能较高, 可以作为活性相吸附在界面 IMC

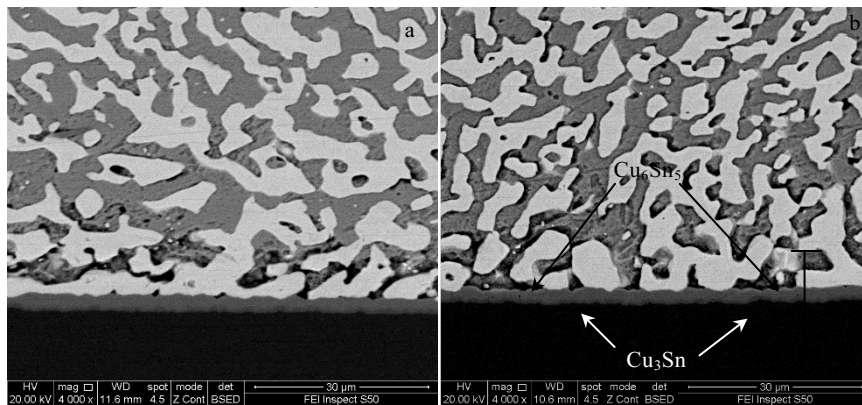


图 5 热循环 300 次后的 Sn58Bi/Cu 和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点界面显微组织
Fig.5 Interfacial microstructures of solder joint after 300 thermal cycles: (a) Sn58Bi/Cu and (b) Sn58Bi-0.1Ti/Cu

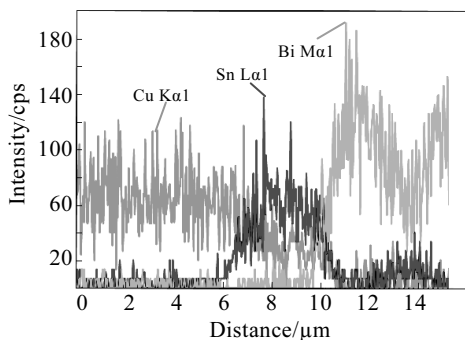


图 6 图 5b 中 EDS 线扫描结果
Fig.6 EDS line scanning analysis of the line marked in Fig.5b

表面^[12,13]。基于吸附理论, 界面 IMC 的表面能可以通过公式(4)表达:

$$\sum_K \gamma_c^K A_K = \sum_K \left(\gamma_0^K - RT \int_0^c \frac{\Gamma^K}{c} dc \right) A_K \rightarrow \text{Min} \quad (4)$$

式中: γ_c^K 表示吸附纳米 Ti 颗粒的 IMC 晶粒表面能, A_K 表示 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 的表面能, γ_0^K 表示未吸附纳米 Ti 颗粒的 IMC 晶粒表面能, R 表示气体常量, T 表示绝对温度, c 表示添加纳米 Ti 颗粒的浓度, Γ^K 表示纳米 Ti 颗粒在 IMC 表面的吸附量。为了使界面 IMC 的表面能最小, 则

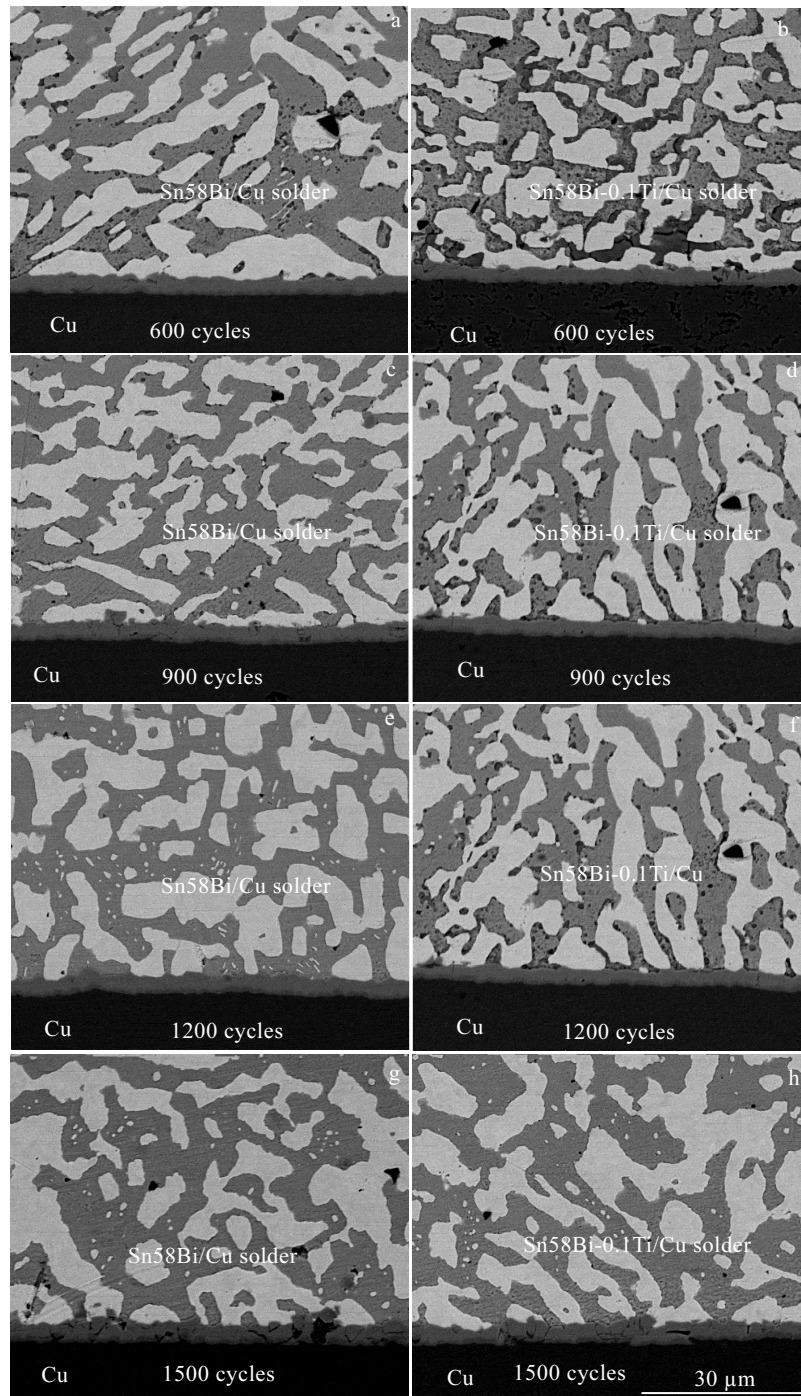


图 7 热循环 600、900、1200 和 1500 次后的焊点界面显微组织

Fig.7 Interfacial microstructures of solder joints after 600 (a, b), 900 (c, d), 1200 (e, f) and 1500 (g, h) thermal cycles: (a, c, e, g) Sn58Bi/Cu and (b, d, f, h) Sn58Bi-0.1Ti/Cu

$$\sum_k A_k \int_0^c \frac{\Gamma^k}{c} dc \rightarrow \text{Max} \quad (5)$$

从公式(5)可以明显看出当纳米 Ti 颗粒的吸附量达到最大值时，整个晶体的表面能最低。基于 Gibbs 吸附理论，可知晶粒表面能的降低会引起晶粒生长速率的减小^[14]。

对于在服役中的焊点来说，焊点的机械性能会随着 IMC 层的快速增长而恶化。这主要是因为 IMC 比较脆，裂纹可以沿着 IMC 层萌发和生长，而 0.1% Ti 纳米颗粒的添加可以有效抑制 IMC 层的过度生长，可能是提高焊点可靠性的一条有效途径。

2.2 扩散系数

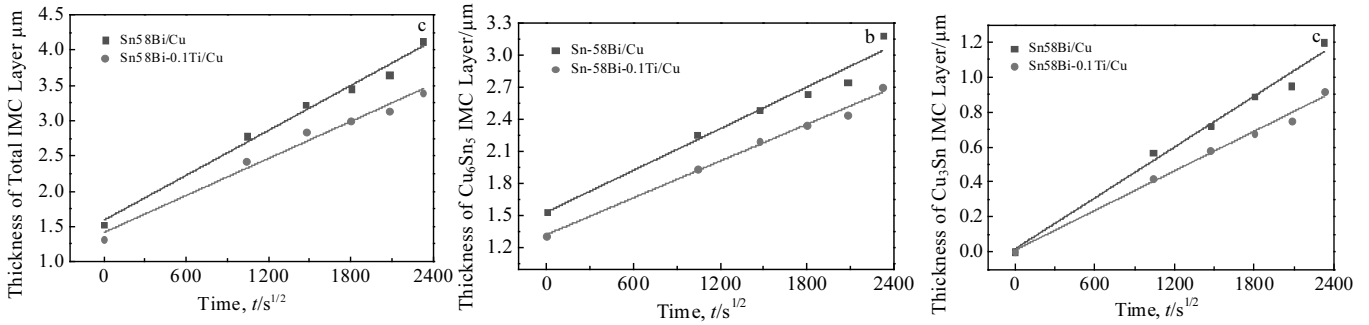


图 8 热循环过程中的界面 IMC 层厚度

Fig.8 IMC layer thickness of Sn58Bi/Cu and Sn58Bi-0.1Ti/Cu solder joints during the process of thermal cycling: (a) total IMC, (b) Cu₆Sn₅ IMC, and (c) Cu₃Sn IMC

为进一步研究 0.1%Ti 纳米颗粒的添加对焊点界面 IMC 生长机制的影响, 对 IMC 层的扩散系数进行了分析。2 种焊点界面 IMC 层的厚度和热循环时间的关系如图 8 所示。从图中可以明显看出 2 种焊点界面 IMC 层的厚度均和热循环时间的平方根呈线性关系。因此, 焊点界面 IMC 层的厚度和热循环时间的关系如式(6)所示:

$$X_t = X_0 + \sqrt{Dt} \tag{6}$$

式中, X_t 是热循环时间 t 时刻(s)的界面 IMC 层的厚度 (μm), X_0 是回流焊后的界面 IMC 层厚度(μm), D 是扩散系数($\mu\text{m}^2/\text{s}$)。

通过式(6)可求得 2 种焊点界面 IMC 的扩散系数, 如表 1 所示。从表 1 可明显看出, Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点界面的整体 IMC 层、Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn IMC 层的扩散系数均小于 Sn58Bi/Cu 焊点, 这证明 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的界面 IMC 层生长速率明显低于 Sn58Bi/Cu 焊点, 在一定程度上解释了添加 0.1%的 Ti 纳米颗粒对界面 IMC 层过度生长的抑制作用。

表 1 Sn58Bi/Cu 和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点界面 IMC 的扩散系数
Table 1 Diffusion coefficients of Sn58Bi/Cu and Sn58Bi-0.1Ti/Cu solder joint ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)

Solder	Total IMC	Cu ₆ Sn ₅ IMC	Cu ₃ Sn IMC
Sn58Bi/Cu	0.0040	0.0015	0.0009
Sn58Bi-0.1Ti/Cu	0.0028	0.0012	0.0005

3 结论

1) 随着热循环次数的增加, Sn58Bi/Cu 焊点和 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的 IMC 层均逐渐增厚, 且 IMC 厚度和热循环时间的平方根呈线性关系。

2) 在热循环过程中, 含 0.1%纳米 Ti 颗粒的焊点界面 IMC 层厚度明显小于 Sn58Bi/Cu 焊点, 这表明加入 0.1%的纳米 Ti 可以有效抑制 IMC 的过度生长。可能是因为 Ti 纳米颗粒吸附在界面 IMC 层表面, 降低了其表面能, 从而降低了晶粒生长速率。

3) 通过分析 2 种焊点界面 IMC 层的扩散系数, 发现 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点界面的整体 IMC 层、Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn IMC 层的扩散系数均小于 Sn58Bi/Cu 焊点, 这说明 Sn58Bi-0.1Ti/Cu 焊点的界面 IMC 层生长速率相对较低, 在一定程度上解释了 Ti 纳米颗粒对界面 IMC 生长的抑制作用。

参考文献 References

[1] Jiang Nan, Zhang Liang, Liu Zhiqian *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2019, 20(1): 876
 [2] Zhang Liang, Liu Zhiqian. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31: 2466
 [3] Wang Huigai, Zhang Keke, Zhang Meng. *Journal of Alloys and Compound*[J], 2019, 781: 761
 [4] Xiong Mingyue, Zhang Liang. *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54: 1741
 [5] Sun Lei(孙磊), Chen Minghe(陈明和), Zhang Liang(张亮) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2017, 53(5): 615
 [6] Zhang Liang(张亮), Han Jiguang(韩继光), He Chengwen(何成文) *et al.* *Journal of Materials Engineering (材料工程)*[J], 2014(3): 55
 [7] Wang Jianxin(王俭辛), Lai Zhongmin(赖忠民), Xue Songbai(薛松柏). *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2010, 31(2): 36
 [8] Xue Songbai(薛松柏), Wang Jianxin(王俭辛), Yu Shenglin(禹胜林) *et al.* *Transactions of the China Welding*

- Institution*(焊接学报)[J], 2008, 29(4): 5, 8
- [9] Xiong Mingyue, Zhang Liang, He Peng *et al. Soldering & Surface Mount Technology*[J], 2020, 32(1): 42
- [10] Peng Weiqun, Monlevade Eduardo, Marques Marco E. *Microelectronics Reliability*[J], 2007, 47(12): 2161
- [11] Lee T K, Zhou B, Blair L *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2010, 39(12): 2588
- [12] Jiang Nan, Zhang Liang, Liu Zhiqian *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(19): 17 583
- [13] Zhang Liang(张亮), Long Weimin(龙伟民), He Peng(何鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4336
- [14] Sun Lei(孙磊), Chen Minghe(陈明和), Xie Lansheng(谢兰生) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2018, 39(8): 47

Effect of Thermal Cycling on Interface and Properties of Sn58Bi (nano Ti)/Cu Solder Joints

Jiang Nan¹, Zhang Liang^{1,2}, Sun Lei³, Wang Fengjiang⁴, Long Weimin⁵, Zhong Sujuan⁵

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(3. National Key Laboratory of Science and Technology on Helicopter Transmission, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(4. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212000, China)

(5. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to improve the performance of Sn58Bi lead-free solder, the Sn58Bi-0.1Ti nanometer reinforced composite solder was prepared by incorporating 0.1 wt% Ti nanoparticles into the Sn58Bi solder. In this research, the effect of adding Ti nanoparticles on the growth behavior of intermetallic compounds (IMC) in Sn58Bi/Cu solder joints during thermal cycling was studied. The results show that a scallop-like Cu₆Sn₅ IMC layer forms at Sn58Bi/Cu and Sn58Bi-0.1Ti/Cu interface after reflow soldering. After 300 thermal cycles, a layer of Cu₃Sn IMC forms at the Cu₆Sn₅/Cu interface. The thickness of IMC layer of Sn58Bi/Cu and Sn58Bi-0.1Ti/Cu solder joint is proportional to the square of thermal cycling times. However, the IMC layer thickness of Sn58Bi-0.1Ti/Cu solder joint is significantly lower than that of Sn58B/Cu solder joint, which indicates that the addition of Ti nanoparticles can effectively inhibit the excessive growth of interfacial IMC during the thermal cycle process. In addition, the IMC layer diffusion coefficients of these two solder joints are calculated, and the diffusion coefficients of IMC layer in Sn58Bi-0.1Ti/Cu solder joint (overall IMC, Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn IMC) are smaller those that of Sn58Bi/Cu solder joint, which explains the inhibitory effect of Ti nanoparticles on the interface IMC layer to some extent.

Key words: Sn58Bi solder; Ti nanoparticles; interfacial reaction; thermal cycle; diffusion coefficient

Corresponding author: Zhang Liang, Ph. D., Professor, School of Mechanical & Electrical Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: zhangliang@jsnu.edu.cn