

微连接用 Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1RE) 钎料 焊点界面 Cu_6Sn_5 的长大行为

王要利^{1,2}, 张柯柯^{1,2}, 刘 帅¹, 赵国际¹

(1. 河南科技大学, 河南 洛阳 471003)

(2. 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 河南 洛阳 471000)

摘 要: 利用 XRD、SEM 及 EDAX 研究了钎焊和时效过程中低银 Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1RE)/Cu 焊点界面区显微组织和 Cu_6Sn_5 金属间化合物的生长行为。结果表明, 钎焊过程中焊点界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物的厚度是溶解和生长两方面共同作用的结果; 随时效时间的增加, 焊点界面区 Cu_6Sn_5 的形貌由扇贝状转变为层状, 其长大动力学符合抛物线规律, 由扩散机制控制; 添加 0.1% (质量分数, 下同) 的 RE 能有效减慢界面 Cu_6Sn_5 金属间化合物在钎焊及时效过程中的长大速度, 改变焊点的断裂机制, 提高其可靠性。

关键词: Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1RE) 钎料; 钎焊; 时效; Cu_6Sn_5 ; 长大动力学

中图分类号: TG42

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0117-05

随着电子产品向小型化、轻量化和多功能化的发展及人们环保意识的增强, Sn-Ag-Cu 系钎料合金由于具有优良的润湿和力学性能^[1,2], 被认为是 Sn-Pb 钎料中最有潜力的替代品之一^[3]。向无铅钎料中添加微量稀土(RE)来改善或提高钎焊焊点的综合性能已取得了较好的试验结果^[4-6], 尤其是我国稀土资源丰富, 意义重大。研究表明, 钎焊焊点界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物 (Intermetallic Compound) 的厚度及形态对焊点的可靠性有很大影响, 特别是形成很厚的反应层时, 其与基板及钎料之间的热膨胀系数等差别较大, 易产生龟裂^[7,8]。但迄今为止, 针对焊点界面 Cu_6Sn_5 金属间化合物的系统研究尚未见文献报道。为此, 本研究选择 Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1RE)/Cu 焊盘的界面反应为研究对象, 重点研究钎焊及时效过程中钎焊焊点界面区金属间化合物 Cu_6Sn_5 的长大行为, 这对焊点可靠性预测、高可靠性软钎焊材料, 尤其是当前环保型无铅钎料的开发均有着重要的理论和实用价值。

1 实 验

原材料采用纯度为 99.9% 的 Sn、Ag、Cu 及富 Ce 和 La 的混合稀土。在真空度为 5×10^{-3} Pa 的非自耗电炉 ZHW-600A 中制备 Cu-RE 中间合金及 Sn-2.5Ag-0.7Cu

钎料合金, 在相同条件下取适量中间合金与 Sn、Ag、Cu 制备试验所需的 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE 钎料合金。在熔炼过程中加强合金翻转以保证合金成分的均匀性。采用 IRIS Intrepid 全谱直读等离子体发射光谱仪测定 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE 钎料合金中 RE 的残余量。钎焊焊点尺寸如图 1 所示。母材为紫铜板, 钎料合金在轧辊机上轧制成 0.1 mm 厚的薄带, 钎剂为 $22\% \text{ZnCl}_2 + 2\% \text{NH}_4\text{Cl}$, 钎焊温度为 270 。

将钎焊后的试样置于干燥箱中进行时效处理, 为了保证钎焊焊点不受氧化等问题的干扰, 将钎焊焊点试样放在二硫化钼中进行时效处理^[5], 为了缩短时效试验时间, 时效温度选取微电子连接的最高服役温度 150^[6-10]。

采用 4% 的硝酸乙醇溶液腐蚀钎料合金及钎焊焊

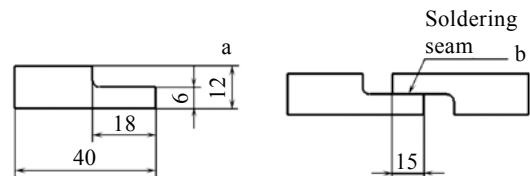


图 1 钎焊焊点试样

Fig.1 Specimen before soldering (a) and test sample of the solder joint (b)

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50774029); 河南省高校创新人才基金 (教高 2004-294); 河南省高校杰出科研人才创新工程项目 (2004KYCX020); 河南省杰出青年科学基金 (074100510011)

作者简介: 王要利, 男, 1980 年生, 硕士, 讲师, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003, 电话: 0379-64276880, E-mail: wangyaoli001@163.com

点，在 JSM-5610LV 扫描电镜上观察焊点的显微组织并采用 EDAX 进行成分分析。金属间化合物厚度的测量是将 JSM-5610LV 扫描电镜上所得的照片导入 AutoCAD 中，采用相关软件测量不同照片中 Cu_6Sn_5 金属间化合物的面积再除以其长度后求平均值得到。

2 结果与分析

2.1 界面区金属间化合物的显微结构

图 2 为 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE/Cu 焊点界面区的 XRD 图谱。由图 2 可知，Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 钎焊焊点界面区的金属间化合物主要由靠近钎料一侧厚度不均匀的脆硬 Cu_6Sn_5 相和靠近基体 Cu 一侧的 Cu_3Sn 相两部分组成。图 3a 为界面区金属间化合物 Cu_6Sn_5 的截面 SEM 形貌照片。由图 3a 可知， Cu_6Sn_5 金属间化合物呈扇贝状分布，并且其厚度较薄，通过对近界面区的能谱分析可知，界面附近 Sn 和 Cu 元素的质量分数（如图 3b 所示）。由图 3b 可见，Cu 原子在钎料中扩散的距离相对较远，而 Sn 原子在 Cu 基体内的扩散相对较近；靠近界面处 Cu、Sn 原子扩散比接近 6:5。图 3c 为 Cu_6Sn_5 金属间化合物的切面形貌 SEM 照片。由图 3c 可以看出，该区有许多圆形或抛物面形的金属间化合物小颗粒组成，大多数的颗粒周围都有 5~7 个颗粒紧挨着，通过能谱分析的原子分数比推测及文献 [9-10] 可知，这些颗粒为 Cu_6Sn_5 金属间化合物，且在 Cu_6Sn_5 金属间化合物颗粒之间存在较深的沟槽，在三点交合处沟槽最深，这可能是由于初生相 $\beta-Sn$ 在扩散过程中与基板扩散过来的 Cu 元素发生反应生成了 Cu_6Sn_5 金属间化合物而形成了显微的 Kirkendall 空洞^[11]。这对钎料合金焊点的可靠性有很大的影响。

2.2 界面区裂纹萌生

图 4 为 Sn-2.5Ag-0.7Cu (0.1RE) 钎料合金钎焊焊点萌生的裂纹。由图 4 可知，Sn-2.5Ag-0.7Cu 钎料合金焊点界面区的 Cu_6Sn_5 金属间化合物的厚度很不均

匀，在焊点服役过程中，大部分裂纹在界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物内沿 Cu 基板方向萌生，这是由于硬脆^[12-14]的 Cu_6Sn_5 与钎料合金和基板 Cu 之间的热膨胀系数差别较大，在焊点服役过程中，导致焊点的断裂韧性下降而出现裂纹。当添加 0.1% 的 RE 后，焊点界面区 Cu_6Sn_5 变得相对较为均匀，此时裂纹在钎料合金内部萌生， Cu_6Sn_5 主要起到连接钎料合金与基板 Cu 的作用。这说明界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物的几何尺寸及形态对焊点的裂纹萌生有很大的影响，这与文献 [12] 表述一致。鉴于此，重点研究钎焊及时效过程中焊点界面区的 Cu_6Sn_5 金属间化合物生长行为。

2.3 钎焊过程中 Cu_6Sn_5 的界面反应

Cu 在 270 的液态 Sn2.5Ag 钎料中的溶解度为 1.40%^[13]。因此，在钎焊过程中，只要液态钎料中 Cu 未达到饱和状态，金属间化合物就会通过晶界或晶粒表面向液态钎料中溶解^[14]，所以在钎焊过程中 Cu_6Sn_5 的生长和溶解过程同时存在。Dybkov^[15]对固态物质向液态物质中溶解动力学的研究表明，化合物在钎焊过程中的溶解速度可用下式表示：

$$\frac{dc}{dt} = k \frac{S}{V} (C_s - C) \quad (1)$$

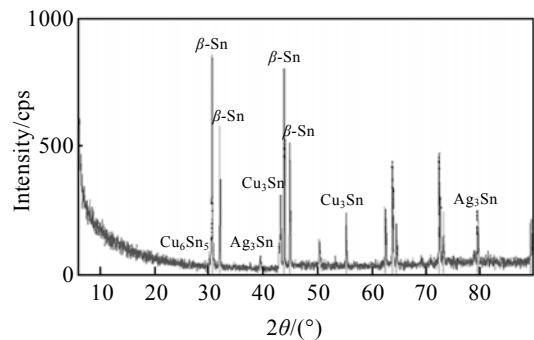


图 2 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE/Cu 焊点界面区的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE/Cu solder joint interface

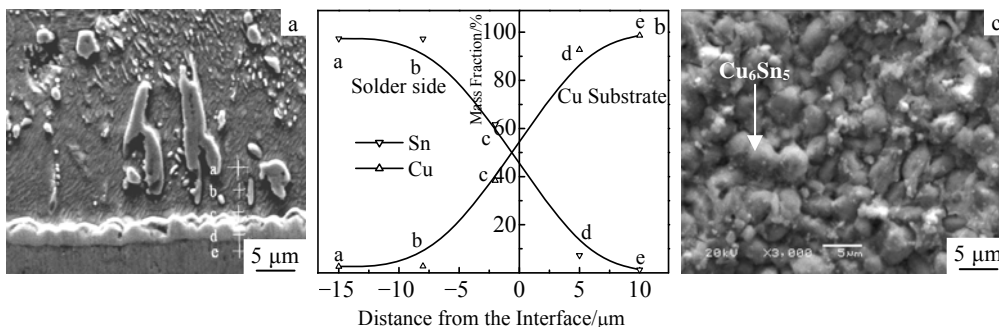


图 3 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE 焊点界面区 Cu_6Sn_5 的形貌及元素线分布

Fig.3 The content of Cu, Sn elements and Cu_6Sn_5 morphology of Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE solder joint interface: (a) Cu_6Sn_5 cross-section morphology, (b) content of Cu, Sn element distribution at the solder joint interface, and (c) Cu_6Sn_5 section morphology

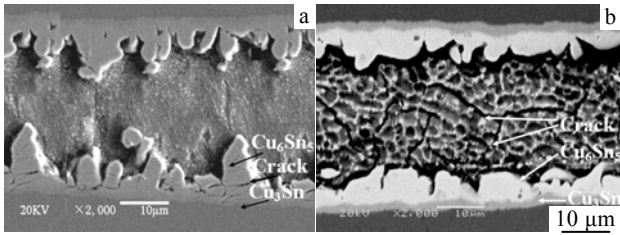


图 4 不同钎料合金的焊点裂纹萌生区形貌照片

Fig.4 Solder joint crack initiation area of Sn-2.5Ag-0.7Cu-xRE solder joints: (a) Sn-2.5Ag-0.7Cu and (b) Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE

式中, C_s 是 Cu 在液态钎料中的溶解度, C 是 Cu 在液态钎料中的浓度, k 是溶解速度常数, S 是和液态钎料相接触的金属间化合物的表面积, V 是液态钎料的体积, t 是时间。式 (1) 表明, 金属间化合物的溶解速度与 Cu 在液态钎料中浓度和固溶度差成正比。

图 5 为钎焊时间对界面区 Cu₆Sn₅ 厚度的影响关系。由图 5 可知, 钎焊时间较短时, 钎料合金钎焊焊点界面区的 Cu₆Sn₅ 长大速度相对较快, 随着钎焊时间的延长, 界面区 Cu₆Sn₅ 的长大趋势变慢。这是由于钎焊时间较短时, 虽然 Cu₆Sn₅ 金属间化合物在钎料合金中的固溶度较大, 其溶解速度较大, 但界面区还没有形成连续的金属间化合物层, Cu₆Sn₅ 金属间化物的生成是液态金属与 Cu 直接反应形成的, 因此其长大速度也大; 随着钎焊时间的延长, 虽然界面 Cu₆Sn₅ 金属间化物的溶解速度减慢了, 但界面区形成了连续的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物, 其生长受扩散机制控制, 故而生长速度减慢。

由图 5 还可看出, 在相同条件下, 添加微量 RE 元素的 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE 钎料合金钎焊焊点的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物的长大速度明显小于 Sn-2.5Ag-0.7Cu, 说明添加微量 RE 元素能有效地阻止钎焊过程

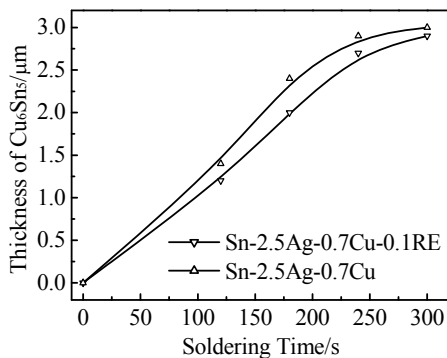


图 5 钎焊时间对 Cu₆Sn₅ 厚度的影响

Fig.5 Effect of soldering time on thickness of Cu₆Sn₅

中 Cu₆Sn₅ 金属间化合物的长大, 这可能是由于微量富 Ce 和 La 的混合稀土不溶于 Sn 基体但具有亲 Sn 性, 易与 Sn 发生反应生成化合物而降低 Sn 的活度, 这有利于抑制界面 Cu₆Sn₅ 金属间化合物的生长。这与钎焊过程中 Cu-Sn 在扩散过程中形成金属间化合物不仅取决于元素的浓度梯度而且取决于元素的活度相一致^[15]。

2.4 时效过程中焊点界面区的显微结构

在时效过程中, 外界为钎料和基体 Cu 提供了足够的能量, 合金内部及界面区的金属间化合物经历了析出、扩散与重新组合, 因而合金内部的形貌与界面区的形貌将相应地发生变化。图 6 为不同时效时间下 Sn-2.5Ag-0.7Cu 及 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE 焊点界面区 Cu₆Sn₅ 的 SEM 照片。由图 6 可知, 界面区 Cu₆Sn₅ 金属间化合物层随着时效时间的增加而生长, 形貌由扇贝状转变为较平整的层状, 而焊点中的钎料合金也由时效 0 h 时较为均匀的共晶组织长成了较大颗粒状的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物。且在 Sn-2.5Ag-0.7Cu 钎料合金焊点界面区的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物内出现了较为明显的 Kirkendall 现象; 而添加 0.1% 的富 Ce 和 La 的混合 RE 对钎料合金在时效过程中共晶组织的均匀化及界面区 Cu₆Sn₅ 的生长有一定的阻碍作用, 这与文献[13] 研究结果相一致。

2.5 时效过程中 Cu₆Sn₅ 的长大动力学

钎焊后钎料与 Cu 基板界面的金属间化合物在时效过程中的生长速度, 可用以下经验方程来描述^[6,16] :

$$X(t) = X_0 + At^n \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

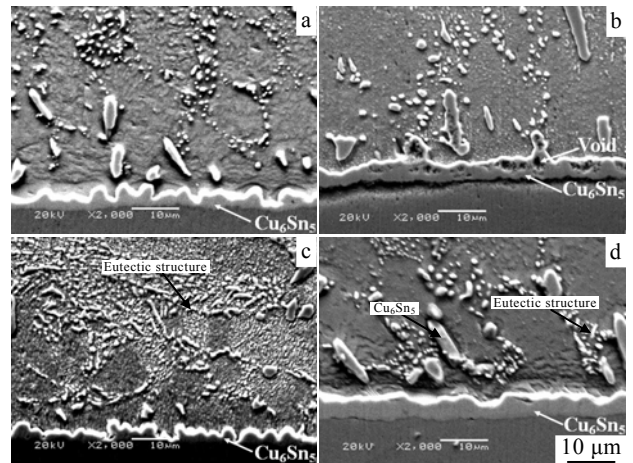


图 6 不同时效时间下 Sn-2.5Ag-0.7Cu 及 Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE 焊点界面区 Cu₆Sn₅ 的 SEM 照片

Fig.6 SEM images for Cu₆Sn₅ of Sn-2.5Ag-0.7Cu (a, b) and Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE (c, d) solder joint for different aging time (a, c) 0 h; (b, d) 96 h

式中, t 为时效时间; $X(t)$ 为时效时间为 t 时界面金属间化合物的厚度; X_0 为时效开始时界面区金属间化合物的厚度; Q 为激活能; A 为常数; n 为时间常数, 与金属间化合物的生长机制有关。不同钎料与 Cu 反应的时间常数 n 一般在 $0.35 \sim 0.7^{[6,16]}$ 之间。

将两种钎料焊点界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物的厚度与时效时间的关系进行线形拟合可得图 7。可以看出, Cu_6Sn_5 的厚度与时效时间之间的关系大致呈抛物线规律, 这表明界面区 Cu_6Sn_5 的生长受扩散机制控制。

图 8 为钎料合金钎焊焊点界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物的厚度与时效时间的平方根的关系。通过对图中曲线进行线形拟合可知, Sn-2.5Ag-0.7Cu (0.1RE)/Cu 钎焊焊点界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物的生长由扩散机制控制, 这与文献[6,16]的研究结果相一致, 即焊点界面区金属间化合物的生长可简化为:

$$X - X_0 = Kt^{1/2} \quad (3)$$

式中, X 为时效后金属间化合物层的厚度 (μm); X_0 为焊接完成后未时效时金属间化合物层的厚度 (μm); t 为反应时间 (h); K 为金属间化合物生长速率常数。

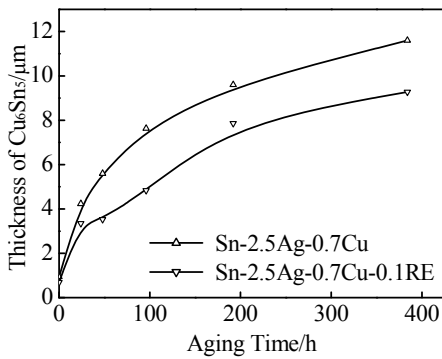


图 7 Cu_6Sn_5 厚度与时效时间的关系

Fig.7 Relationship between the thickness of Cu_6Sn_5 and the aging time

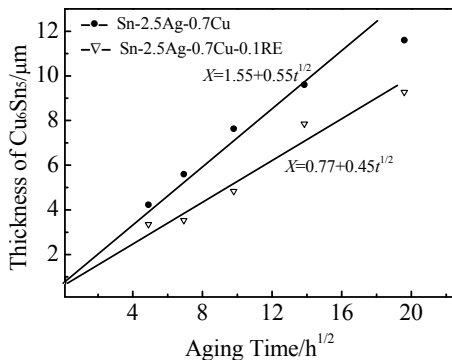


图 8 Cu_6Sn_5 厚度与时效时间平方根的关系

Fig.8 Relationship between the thickness of Cu_6Sn_5 and the square root of the aging time

由图 7 和图 8 可知, 添加微量 RE 元素的 $\text{Sn-2.5Ag-0.7Cu-0.1RE}$ 焊点界面区的 Cu_6Sn_5 金属间化合物的生长速率小于 Sn-2.5Ag-0.7Cu , 这可能与 RE 的包覆作用有关。

3 结 论

1) 钎焊过程中 $\text{Sn-2.5Ag-0.7Cu}(0.1\text{RE})/\text{Cu}$ 焊点界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物的厚度是溶解和生长两方面共同作用的结果; 时效过程中焊点界面区 Cu_6Sn_5 由扇贝状转变为层状, 其生长动力学与时效时间的平方根呈线性关系, 生长受扩散机制控制。

2) 添加微量的 RE 能减慢焊点界面区 Cu_6Sn_5 金属间化合物的生长速度, 可改变焊点的断裂机制, 提高焊点可靠性。

参考文献 References

[1] Zhang Keke(张柯柯), Wang Yaoli(王要利), Fan Yanli(樊艳丽) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1473

[2] Fan Yanli(樊艳丽), Zhang Keke(张柯柯), Wang Shuangqi(王双其) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2006, 26(9): 604

[3] Xu Tianhan(许天旱), Zhao Maiqun(赵麦群), Zhao Xinhua(刘新华). *Electronic Components & Materials*(电子元件与材料)[J], 2004, 23(8): 14

[4] Zhang Keke(张柯柯), Wang Shuangqi(王双其), Yu Yangchun(余阳春) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(11): 1908

[5] Yan Yanfu, Feng Lifang, Zhang Keke et al. *Tsinghua Science and Technology*[J], 2007, 12(3): 296

[6] Ahat S, Du Liguang(杜黎光), Sun Zhiguo(孙志国) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2001, 37(4): 439

[7] Guo F, Lucas J P, Subramanian K N. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 12: 27

[8] Song H G, Morris J W, Hua F. *Journal of Minerals, Metals and Materials*[J], 2002, 6: 30

[9] Yinhui Wang(王廷惠) et al. *2005 6th International Conference on Electronics Packing Technology*(2005 年第 6 届国际电子封装技术会议)[C]. Shenzhen: China Electronics Packing Society, 2005: 404

[10] Suganuma K. Translated by Ning Xiaoshan(宁晓山). *Welding Technology of Lead-Free Solder*(无铅焊接技术)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 62

[11] Yoon J W, Jung S B. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39(13): 4211

- [12] Vianco P T, Rejent J A, Hlava P F. *Journal of Electronic Materials*[J], 2004, 33(9): 990
- [13] Zhang Keke, Wang Yaoli, Fan Yanli *et al.* *Key Engineering Materials*[J], 2007(353-358): 2912
- [14] Wang Ye(王 烨), Huang Jihua(黄继华), Zhang Jiangan(张 建纲) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(11): 495
- [15] Kim K S, Huh S H, Sukanuma K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 352: 226
- [16] Yue Yixin(岳译新), Tan Chengyu(谭澄宇), Zheng Ziqiao(郑子樵) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(10): 1793

Growth Behavior of Cu_6Sn_5 at the Interface of Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1RE) Solder Joints for Micro-Joining

Wang Yaoli^{1,2}, Zhang Keke^{1,2}, Liu Shuai¹, Zhao Guoji¹

(1. Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China)

(2. Non-Ferrous Materials Science and Processing Technic Key Laboratory of Henan Province, Luoyang 471000, China)

Abstract: The microstructure of low-Ag-content Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1RE)/Cu solder joint interface and growth behavior of Cu_6Sn_5 intermetallic compound (IMC) were investigated by XRD, SEM and EDAX. The results show that the Cu_6Sn_5 thickness of the solder joint interface is decided by its dissolution and growing during soldering. With the aging time increasing, the Cu_6Sn_5 morphology of the solder joint interface changed from scallop-like to lamellar; the growth dynamics follows the parabola law and its growth behavior is controlled by diffusion mechanism. Addition of 0.1% RE (mass fraction) in the Sn-2.5Ag-0.7Cu solder alloy can effectively reduce the growing rate of the solder joint Cu_6Sn_5 IMC during the soldering and aging period, and change the fracture mechanism of solder joint; therefore the reliability of the solder joint can be greatly improved.

Key words: Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1 RE) solder; soldering; aging; Cu_6Sn_5 ; growth dynamics

Corresponding author: Wang Yaoli, Master, Lecturer, School of Materials Science & Engineering, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, P. R. China, Tel: 0086-379-64276880, E-mail: wangyaoli001@163.com