

热冲击下 Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni/Cu 钎焊接头组织与性能

张柯柯^{1,2}, 郭兴东¹, 王悔改¹

(1. 河南科技大学, 河南 洛阳 471023)

(2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心 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 471023)

摘要:借助于 SEM、EDS、XRD 等检测手段对 Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni/Cu 钎焊接头进行观察分析,研究了钎焊工艺参数及热冲击条件对 Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni/Cu 钎焊接头界面金属间化合物和力学性能的影响。结果表明:添加 0.05% (质量分数) Ni 能细化 Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE 钎料合金的初生 β-Sn 相和共晶组织;钎焊温度 270 °C 和钎焊时间 240 s 时,钎焊接头抗剪切强度最大达 26.9 MPa,较未添加 Ni 的钎焊接头提高 8.9%;随着热冲击周期的增加,钎焊接头界面金属间化合物层平均厚度增加,界面粗糙度先增大后减小,钎焊接头强度降低;添加 0.05%Ni 能够抑制接头界面金属间化合物的成长、钎焊接头强度的降低,有利于改善接头可靠性。

关键词: Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni 钎料; 热冲击; 钎焊; 界面金属间化合物; 剪切强度

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1353-06

随着电子产品向高功率、高密度、高可靠性及多功能化和无铅组装和封装方向发展,对无铅焊点质量和可靠性提出了更高要求,开发环境友好、高可靠性的无铅钎料已成为微连接研究领域的热点之一^[1-4]。SnAgCu 系尤其是我国独具特色 SnAgCuRE 系钎料合金因其具有较好的润湿性和综合性能,被认为是 Sn-Pb 系钎料的最佳替代品之一^[5,6]。采取微合金化方法(如降银添加合金元素)以提高钎料合金的强韧性,成为改善无铅钎料组织性能的重要手段^[7],如我国开发出低银高强韧 Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni 钎料合金,具有显著的技术经济优势。但迄今为止,关于微电子连接用 SnAgCuRENi 系无铅钎料合金接头组织与性能的研究却鲜见文献报道。本实验拟对钎焊工艺参数及热冲击条件下 Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni/Cu 钎焊接头组织与性能进行研究,为新型微连接用高强韧高可靠性无铅焊点的设计开发提供理论依据。

1 实验

采用 99.9% 以上纯度的 Sn、Ag、Cu、Ni 及含 Ce 和 La 的混合稀土 (RE),在真空度为 5×10^{-3} Pa 的非自耗电炉 ZHW-600A 中先制备 RE 与 Cu 中间合金,再取一定量的中间合金与 Sn、Ag、Cu、Ni 制备

Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni 钎料合金;母材选用纯度为 99.9% 的紫铜板;焊剂为商用 CX600 水洗钎剂。

钎焊试样形状尺寸如图 1 所示。待焊表面用砂纸打磨,丙酮清洗。将制备好的钎料合金轧制成 15 mm × 20 mm × 0.1 mm 的薄带,在自行研制箱式钎焊炉内进行搭接钎焊。钎焊温度为 250, 260, 270, 280 和 290 °C,钎焊时间为 200, 220, 240, 260 和 280 s。热冲击试验在 SM-KS-50-CC 型微连接接头可程式快速温变试验箱中进行,其参数为:极限温度 -40~125 °C,升降温速率 15 °C/min,高低温各保温 10 min,循环周期数为 100, 300, 500, 700, 1000。钎焊接头经打磨、抛光后经 4% 硝酸乙醇溶液腐蚀,借助于 JSM-5610LV 扫描电镜观察接头组织形貌,必要时进行 EDS 能谱成分分析;采用尺寸为 8 mm × 65 mm × 4 mm 的剪切试样,在 AG-1250kN 万能试验机上室温条件下进行剪切拉伸,拉伸速度为 1 mm/min,借助于 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对钎焊点界面进行物相分析。为保证剪切强度测试结果准确性,取 5 个不同试样的算术平均值作为剪切强度值。

参照文献[8]微连接焊点界面厚度、粗糙度的评估方法(界面金属间化合物 IMC 粗糙度测量见示意图 2),利用 AutoCAD 软件测量观察界面 IMC 面积,根

收稿日期: 2016-05-30

基金项目: 国家国际科技合作专项 (2014DFR50820); 河南省科技创新杰出人才计划 (154200510022); 河南省创新型科技团队; 河南省高校科技创新团队计划 (13IRTSTHN003)

作者简介: 张柯柯,男,1965 年生,博士,教授,河南科技大学材料科学与工程学院,河南 洛阳 471023, E-mail: zhkeked@163.com

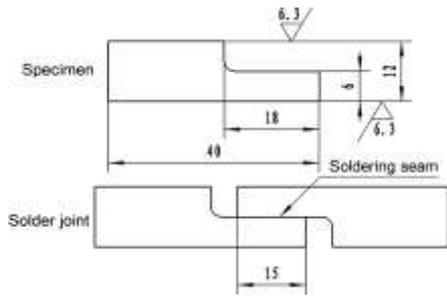


图 1 钎焊试样尺寸及形状

Fig.1 Brazing specimen size and shape

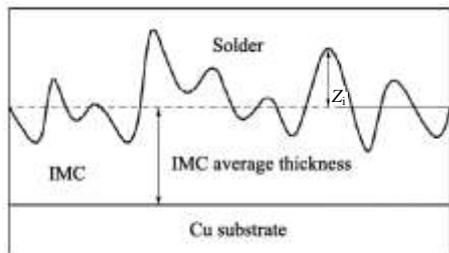


图 2 接头界面粗糙度示意图

Fig.2 Schematic view of the solder joint interface roughness

据等积法原理求得界面 IMC 的平均厚度。以平均厚度线作为粗糙度测量基准线(图 2 中虚线),测量选定区域界面 IMC 的峰值到基准线间的距离,代入粗糙度公式(1)计算选定区域的界面粗糙度。为减小测量误差,以 5 次随机测量区域的平均值作为测量结果。

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N Z_i^2}{N}} \quad (1)$$

式中: R_{rms} 为粗糙度, μm ; N 为选定区域测量点的个数; Z_i 为所测量选定区域的 IMC 峰值到测量基准线间的距离, μm 。

2 结果与分析

2.1 Ni 对钎料合金组织性能影响

Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 和 $\text{Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni}$ 钎料合金的显微组织见图 3。由图 3 可见, Ni 添加量为 0.05% 时,显著细化钎料合金初生 $\beta\text{-Sn}$ 相和共晶组织,共晶组织所占比例增多。这是由于在钎料合金凝固过程中,添加 Ni 元素增加了结晶形核的数量,起到细化钎料合金组织的作用。

2.2 钎焊工艺对钎焊接头组织性能影响

图 4 为钎焊温度 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 、钎焊时间 240 s 下 $\text{Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu}$ 钎焊接头 IMC 层的 EDS 及剪切断面的 XRD 分析结果。由图 4a 可见,在接头

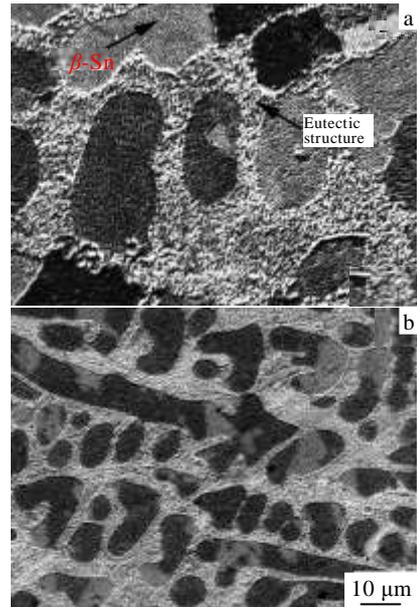


图 3 $\text{Sn2.5Ag0.7Cu0.1RExNi}$ 显微组织

Fig.3 Microstructure of the alloy $\text{Sn2.5Ag0.7Cu0.1RExNi}$: (a) Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE and (b) $\text{Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE-0.05Ni}$

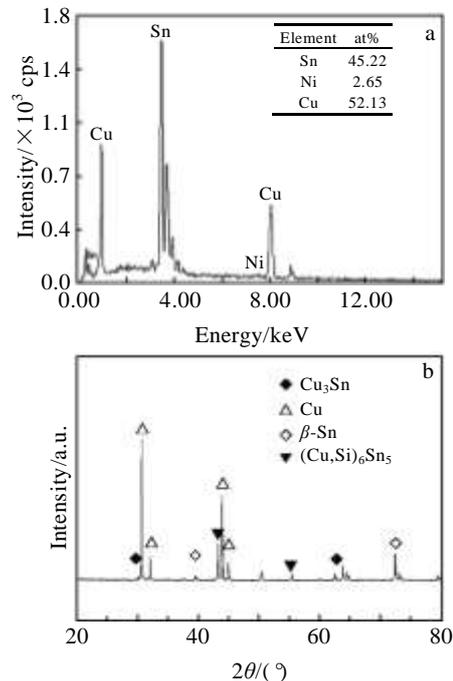


图 4 $\text{Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu}$ 钎焊接头 IMC 层检测结果
Fig.4 Analysis of $\text{Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu}$ soldered joint in IMC layer: (a) interface EDS and (b) XRD pattern of cross-section

IMC 层中检测到 Sn、Cu 和少量的 Ni 元素,EDS 及 XRD 分析结果表明在共晶组织中生成了以 Cu_6Sn_5 为

基的 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相。这是由于 Ni 原子和 Cu 原子具有相同的晶体结构, 钎料熔化过程中 Ni 置换出 Cu_6Sn_5 中部分 Cu 原子形成了 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相^[9]。本研究中, 界面 IMC 层生成极薄的 Cu_3Sn 难以检测到。这可能是由于复合钎料中 Ni 的存在使得钎焊接头界面上的 Cu_6Sn_5 层转化为非常稳定的 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$, 抑制了 Cu_3Sn 的生成 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 9\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Sn})$ ^[10]; 此外, 从热力学分析, Cu_6Sn_5 相的生长驱动力高于 Cu_3Sn 相^[11], IMC 层中可能生成极薄的 Cu_3Sn 难以检测到。

图 5 为不同钎焊温度 (钎焊时间 240 s) Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 钎焊接头界面 IMC SEM 图像。由图 5 可见, 钎焊接头分 3 个区域: 母材 Cu 基体、IMC 界面层和钎缝。钎缝由初生相 $\beta\text{-Sn}$ 和共晶组织组成, 其共晶组织包括颗粒状 $\beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 、针状 $\beta\text{-Sn} + \text{Ag}_3\text{Sn}$ 二元共晶组织以及 $\beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ag}_3\text{Sn}$ 三元共晶组织^[12]。IMC 界面层主要由钎料一侧厚度不均匀脆硬 Cu_6Sn_5 为基的 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相以及 Cu 基体侧较为平坦且极薄的 Cu_3Sn 相两部分组成^[13]。随钎焊温度升高, 接头界面区 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 和 Cu_3Sn 反应层厚度均增加, $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 层 IMC 形貌由尺寸细小的扇贝状转变为粗大且不均匀的扇贝状, 向钎缝侧不规则长大, Cu_3Sn 层形貌则始终保持层片状且厚度相对较薄。

图 6 为钎焊温度对 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 钎焊接头剪切强度及界面区 IMC 粗糙度和厚度的影响。由图 6 可见, 随着钎焊温度增加, 接头界面 IMC 粗糙度和厚度增加, IMC 层局部温度不均导致 IMC 呈“山”状前沿不规则成长使粗糙度增加, 钎焊接头剪切强度亦呈“山”形变化。当钎焊温度为 270 °C 时, 抗剪切强度达到最大值 26.9 MPa, 较未添加 Ni 时提高 8.9%。接头剪切断面 SEM 图像存在抛物线形剪切韧窝 (图 5c), 呈现明显的韧性断裂特征。这是由于添加 Ni 能显著细化 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 钎料合金, 增

加钎焊接头的韧性储备。

图 7 为不同钎焊时间 (钎焊温度 270 °C) Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 钎焊接头 IMC SEM 照片。由图 7 可知, 随着钎焊时间增加, 界面 IMC 的粗糙度增大且 IMC 层的厚度增大。此外, 在 IMC 层内部观察到空洞及裂纹。界面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^[14]。这可能是因为相邻的 2 个扇贝状 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 颗粒沿不同方向快速长大, 消耗了大量的 Cu、Sn 和 Ni, 在间隙处没有充足的 Cu、Sn 和 Ni 原子以形成 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相, 从而导致在相邻的两个颗粒间形成空洞, 产生裂纹。

图 8 为钎焊时间对 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 钎焊接头剪切强度和界面区 IMC 粗糙度和厚度的影响。由图 8 可知, 随钎焊时间延长, 钎焊接头的抗剪切强度呈先增大后降低的变化趋势。界面 IMC 逐步长大并粗化, 局部甚至生长为“笋状”, 界面区 IMC 粗糙度和厚度增加。钎焊接头剪切断面 SEM 图像呈大小不一的抛物线形剪切韧窝 (图 7c), 这表明添加适量的 Ni 能够提高 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 钎料合金钎焊接头的韧性, 改善接头可靠性。钎焊时间过长, 有利于 Cu、Sn 和 Ni 原子的扩散, 但形成厚且粗糙的 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 层, 易产生缺陷, 对钎焊接头强度的提高不利。

综上所述, 钎焊接头厚且粗糙的界面 IMC 不利于提高钎焊接头的可靠性。

2.3 热冲击对钎焊接头组织性能的影响

热冲击周期对 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 钎焊接头界面 IMC 的影响如图 9 所示。由图 9 可见, 在 500 周期内钎焊接头界面 IMC 生长较快, 波浪状 IMC 形态均匀局部出现较大尺寸的“笋状”甚至开裂。随着冲击周期数的增加, 接头界面 IMC 层 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 逐步长大并粗化, 向钎缝内部不规则长大, 界面粗糙度呈先增加后降低趋势。热冲击初期界面 IMC 生长速率较快, 一方面可能是由于界面处扇贝状 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$

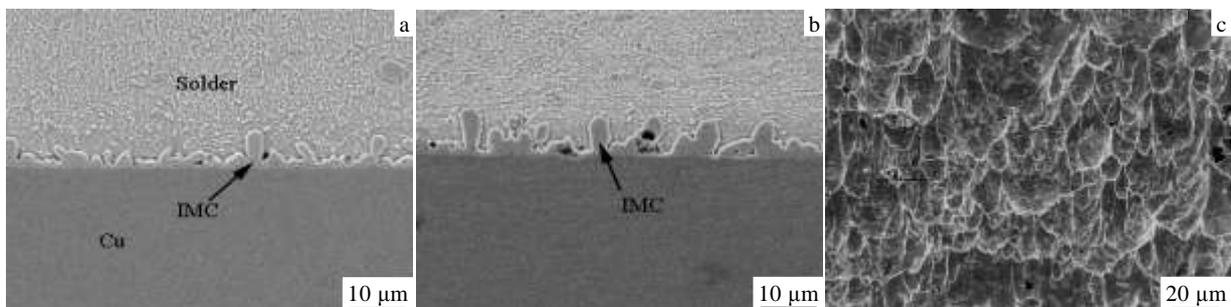


图 5 不同钎焊温度 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 接头界面 IMC SEM 图像

Fig.5 SEM IMC morphologies (a, b) and shear fracture (c) of Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu interface at different soldering temperatures: (a) 270 °C and (b) 290 °C

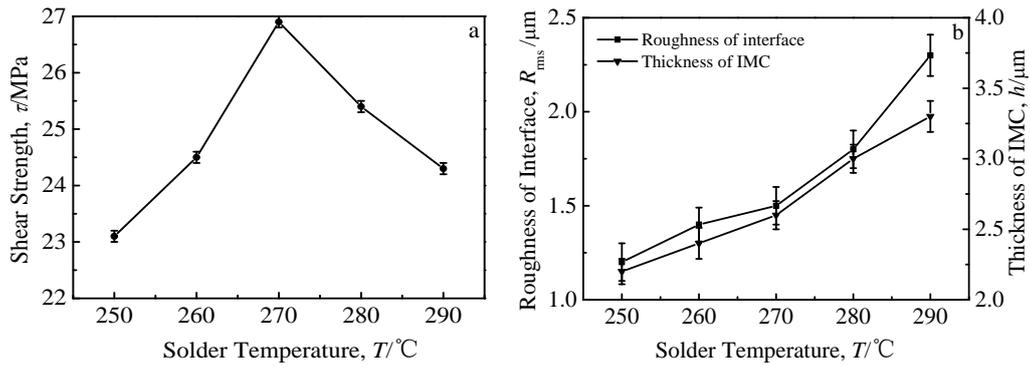


图 6 钎焊温度对 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 接头剪切强度及界面 IMC 粗糙度和厚度的影响

Fig.6 Effect of temperature on shear strength (a) and interface roughness and thickness (b) of IMC in soldered joints

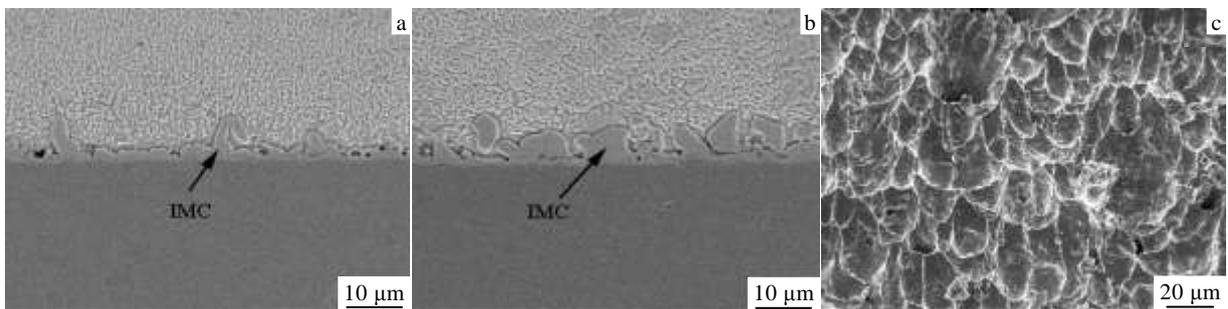


图 7 不同钎焊时间 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 接头界面 IMC SEM 图像

Fig.7 SEM IMC morphologies (a, b) and shear fracture (c) of Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu solder joint interface at different soldering time: (a) 240 s and (b) 280 s

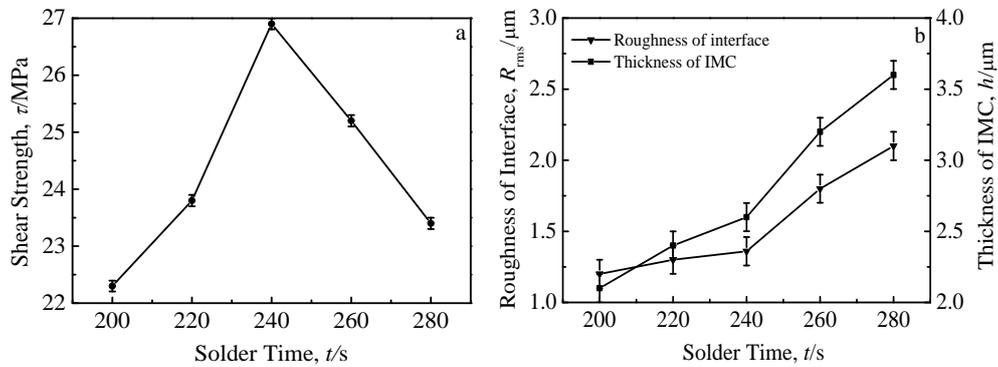


图 8 钎焊时间对接头剪切强度及界面 IMC 粗糙度和厚度的影响

Fig.8 Effect of soldering time on shear strength (a) and interface roughness and thickness (b) of IMC in soldered joints

之间的凹槽是 Cu 原子向 $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 颗粒与钎料界面处扩散的快速通道, Cu 原子通过凹槽快速扩散至扇贝状颗粒与钎料界面处与 Sn、Ni 原子发生反应; 另一方面可能是由于钎料在热冲击条件下发生了动态再结晶, 促使钎料中的 Sn、Ni 原子快速扩散至钎料/ $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 界面处与 Cu 原子发生反应, 从而加快了界面化合物的生长。热冲击 500 周期后界面 IMC 生长较慢, 基本趋于层状, 这可能是由于初期界面处形成连续致密的

$(Cu, Ni)_6Sn_5$ 相阻碍了钎料中 Sn、Ni 原子与基板上 Cu 原子间的相互扩散, 使得界面 IMC 生长较慢。

热冲击周期对 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE_xNi/Cu 钎焊接头剪切强度和剪切断口影响如图 10、图 11 所示。由图 10、图 11 可见, 随热冲击周期数增加, 接头剪切强度降低。在热冲击小于 700 周时, 接头剪切强度下降幅度较大; 在热冲击大于 700 周时, 接头剪切强度基本趋于稳定状态。与 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE/Cu 相比,

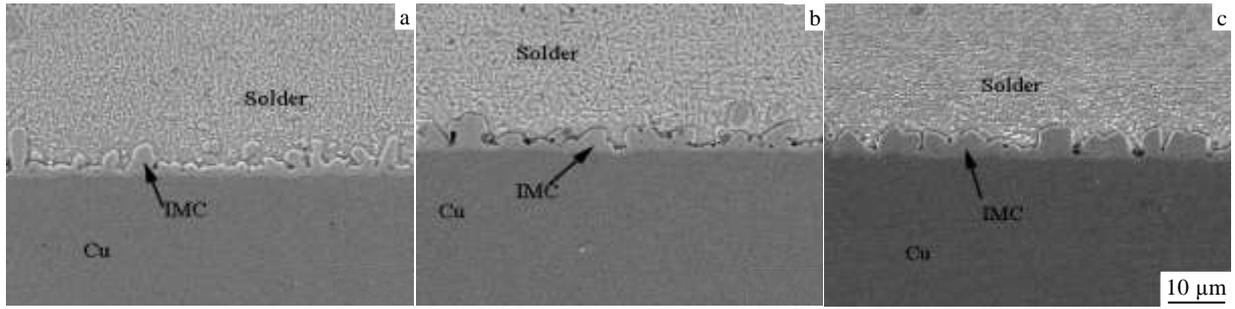


图 9 不同热冲击周期下钎焊接头界面 IMC SEM 照片

Fig.9 SEM images of joint's interface with different thermal shock: (a) 0 cycle, (b) 500 cycles, and (c) 1000 cycles

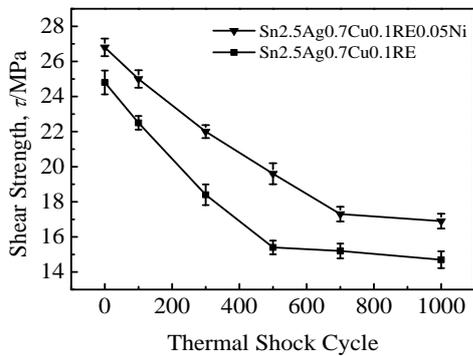


图 10 不同热冲击周期下钎焊接头剪切强度

Fig.10 Shear strength of solder joint with different thermal shock

添加 0.05% Ni 的钎焊接头热冲击过程中剪切强度明显较高 (高 7%)。添加适量 Ni 可降低 Sn2.5Ag0.7Cu0.1-RE_xNi/Cu 钎焊接头界面粗糙度, 减小热冲击过程中接头界面 IMC 的生长系数, 抑制接头剪切强度下降速度。随热冲击周期增加, Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 接头剪切断口中蜂窝状韧窝数量减少, 断口中短而平的断裂小刻面增多, 该断裂更多是发生在接头界面的 IMC 层(Cu, Ni)₆Sn₅ 中呈脆性断裂特征。热冲击 500 周期, 接头剪切断口可见大小深浅不一的山峰状韧窝; 热冲击 500 周期后, 接头剪切断口韧窝数量明显减少而光滑脆断区域明显增大。与无热冲击时钎焊接头剪切断裂呈韧性断裂特征相比, 热冲击后接头剪切呈在

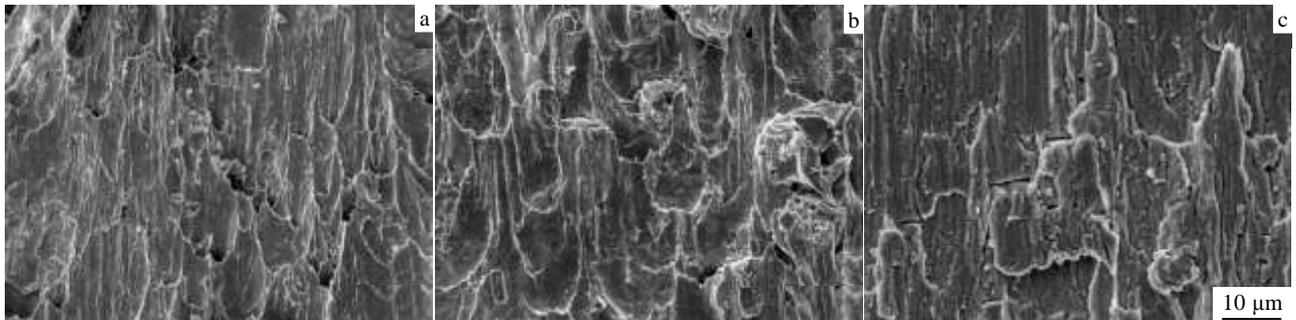


图 11 热冲击下 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE0.05Ni/Cu 钎焊接头断口 SEM 照片

Fig.11 SEM image of Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE_xNi/Cu solder joint's shear fracture with different thermal shock:

(a) 0 cycle, (b) 500 cycles, and (c) 1000 cycles

钎缝和 IMC 层之间韧-脆混合断裂特征, 添加 0.05%Ni 抑制了热冲击钎焊接头强度的降低, 改善了钎焊接头可靠性。

3 结 论

1) 添加 0.05% 的 Ni 能细化 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 钎料合金的初生 β-Sn 相和共晶组织, 增加共晶组织比例。

2) 随着钎焊时间和温度的增加, Sn2.5Ag0.7-Cu0.1RE0.05Ni/Cu 钎焊接头界面 IMC 粗糙度和厚度增加, IMC 层由波浪状转变为尺寸较大的扇贝状。钎焊温度 270 °C, 时间 240 s 时, 钎焊接头的抗剪切强度达最大值 26.9 MPa, 较未添加 Ni 时提高 8.9%。

3) 随热冲击周期增加, Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE_xNi/Cu 钎焊接头界面 IMC 长大, 接头强度降低。添加 0.05%Ni

能降低 Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE/Cu 钎焊接头热冲击过程中界面粗糙度,减小界面 IMC 的生长,抑制接头剪切强度下降速度,改善接头可靠性。

参考文献 References

- [1] Ma Hongtao, Jeffrey C. Suhling. *J Mater Sci*[J], 2009, 44(5): 1141
- [2] Li Jun(李 军), Hu Zongbao(胡宗保). *Chinese Journal of Electron Devices*(电子器件)[J], 2004, 27(3): 537
- [3] Wang Chunqing(王春青), Wang Xuelin(王学林), Tian Yanhong(田艳红). *Transactions of the China Welding Institution* (焊接学报)[J], 2011, 32(4): 1
- [4] Zou Guisheng(邹贵生), Yan Jianfeng(闫剑锋), Mu Fengwen(母凤文) *et al. Transactions of the China Welding Institution* (焊接学报)[J], 2011, 32(4): 107
- [5] Meng Gongge(孟工戈), Li Dan(李 丹), Li Zhengping(李正平) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2010, 31(6): 85
- [6] Wang Jianxin(王俭辛), Xue Songbai(薛松柏), Han Zongjie(韩宗杰) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2006, 27(10): 53
- [7] Dong Wenxing, Shi Yaowu, Lei Yongping *et al. J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2009, 20: 1008
- [8] Yu D Q, Wang L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 458(1-2): 542
- [9] Lin K L, Shih P C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 452(2): 291
- [10] Liu Ping, Yao Pei, Liu Jim. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 486(1-2): 474
- [11] Prakash K H, Sritharan T. *Acta Materialia*[J], 2007, 49: 2481
- [12] Wang Yaoli(王要利), Zhang Keke(张柯柯), Li Chenyang(李臣阳) *et al. Materials Science Forum*(材料科学论坛)[J], 2012, 704: 685
- [13] Li Chenyang(李臣阳), Zhang Keke(张柯柯), Wang Yaoli(王要利) *et al. Transactions of the China Welding Institution* (焊接学报)[J], 2012, 33(11): 9
- [14] 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

Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni/Cu Solder Joint under Thermal Shock

Zhang Keke^{1,2}, Guo Xingdong¹, Wang Huigai¹

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals, Henan Key Laboratory of Non-ferrous

Materials Science & Processing Technology, Henan Province, Luoyang 471023, China)

Abstract: To study the effect of solder process parameters and thermal shock on Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni/Cu of soldered joints, the interface intermetallic compounds and strength of the joints were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that 0.05 wt% Ni addition can refine the primary β -Sn phase and eutectic of the Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE solder alloy. The maximum shear strength is 26.9 MPa from the joint at the soldering temperature of 270 °C for soldering time 240 s, which increases by 8.9% compared with Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE/Cu joint. The average thickness of the Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni/Cu joint rises with the increasing of temperature and time. The interface roughness of the joint increases and then decreases. The interface IMC of the solder joints grows irregularly with the rising of thermal shock cycle. At the same time, the strength of the joint decreases. The 0.05 wt% Ni addition can inhibit the decrease of the reliability of soldered joint in the process of the thermal shock.

Key words: Sn_{2.5}Ag_{0.7}Cu_{0.1}RE_{0.05}Ni lead-free solder; thermal shock; soldering; interface intermetallic compounds; shear strength

Corresponding author: Zhang Keke, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, E-mail: zhkeked@163.com