

纳米 Ni 颗粒对时效过程中钎焊界面组织的影响

甘贵生¹, 杜长华¹, 许惠斌¹, 甘树德¹, 王卫生², 李镇康¹, 刘 斌¹

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;

2. 重庆平伟科技(集团)有限公司, 重庆 400026)

摘 要: 分别采用低温搅拌钎焊和润湿平衡法对 Sn-Cu-Ag 亚共晶钎料及其纳米复合钎料进行钎焊, 并对其进行时效处理。结果发现: 纳米 Ni 颗粒有利于金属间化合物(IMC)的形成, 在钎焊界面形成孔洞状的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$; 采用低温搅拌钎焊工艺时, 时效过程中两种接头的 IMC 厚度与时效时间 $\sqrt{t}$ 的拟合直线完全重合, 纳米颗粒对 IMC 结构的改变作用不明显; 采用润湿反应钎焊工艺, 添加颗粒后钎料中元素互扩散系数降低一个数量级, 纳米颗粒对时效过程中 IMC 的生长有明显的抑制作用。

关键词: 纳米颗粒; 搅拌钎焊; IMC; 润湿平衡; 时效处理

中图分类号: TG425.1

文献标志码: A

Effect of Ni nanoparticles on soldering interfacial microstructure during aging treatment

GAN Gui-sheng¹, DU Chang-hua¹, XU Hui-bin¹, GAN Shu-de¹, WANG Wei-sheng², LI Zhen-kang¹, LIU Bin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Chongqing Pingwei Technology (Group) Co., Ltd., Chongqing 400026, China)

Abstract: Soldering with Sn-Cu-Ag eutectic solder or its composite solder by low-temperature stirring soldering and wetting balance method were implemented respectively, and the aging treatments were performed. The results show that the nano-Ni particles are beneficial to the formation of IMC, and the hole shape $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ forms in the soldering interface. With low-temperature soldering process, the fitting line of the IMC thickness and aging time $\sqrt{t}$ is totally coincident in two soldering joint, and the structural change of the IMC due to adding nano-particles is not obvious. With the wetting balance test method, the mutual diffusion coefficient reduces by an order of magnitude after adding nanoparticles, the nano-Ni particles are beneficial to inhibiting the growth of IMC.

Key words: nanoparticle; stirring soldering; IMC; wetting balance; aging treatment

Sn-Ag-Cu 共晶钎料因其优异的性能而被公认为最有可能代替 Sn-37Pb 的无铅钎料合金^[1-4], 但在该钎料合金的凝固过程中, β -Sn 存在较大的过冷度, 会形成粗大的板条状 Ag_3Sn 初晶。在随后的服役过程中, 板条状 Ag_3Sn 会进一步粗化, 导致钎料合金抗冲击及抗跌落(高应变速率条件)性能明显降低。同时, 较高的 Ag 含量使初生 β -Sn 含量降低, 共晶相含量增加, 同样导致更多粗大的板条状 Ag_3Sn 存在, 致使钎料合

金强度指标增加, 塑性指标降低, 从而降低了焊点的可靠性^[5-6]。

焊接界面处金属间化合物(IMC)的形成、生长和演变对焊点的可靠性起着非常重要的作用。一些研究表明^[7-10], 添加适量金属或惰性纳米颗粒对界面 IMC 层的生长一般均有明显抑制作用。文献[11-18]研究了 Ni 颗粒对无铅钎料工艺性能的影响, 但对其在服役行为研究较少。因此, 本文作者以近年热点低银

基金项目: 重庆高校优秀成果转化资助重大项目(KJZH11215); 国家自然科学基金资助项目(50975303); 重庆市教委科技研究一般项目(KJ130813); 重庆理工大学科研启动基金资助项目(2012ZD12)

收稿日期: 2011-11-16; **修订日期:** 2013-05-26

通信作者: 甘贵生, 博士; 电话: 15213450861; E-mail: ggs@cqut.edu.cn

Sn-0.68Cu-0.45Ag(以下简称 SCA)亚共晶钎料为研究对象, 添加纳米 Ni 颗粒, 采用低温搅拌钎焊和润湿平衡法对 SCA 钎料及其复合钎料进行钎焊, 研究 IMC 在时效过程中的演变规律。

1 实验

将基体 SCA 钎料置于坩埚中, 快速升温至 250 °C, 将粒径约 80 nm 的 Ni 颗粒浸渍特殊的表面活性剂后加入到基体钎料中, 在表面敷以松香保护, 快速机械搅拌 10 min 后, 浇注成 3 mm 厚的含 1%Ni(质量分数)的 Sn-0.68Cu-0.45Ag 复合钎料(以下简称 Ni-SCA)。

采用搅拌辅助工艺对两种钎料进行低温钎焊, 装置如图 1 所示。DSC 研究发现, 钎料及复合钎料的熔化开始温度分别为 216.6 和 215.9 °C, 熔化结束温度为 227.6 和 229.3 °C。选取 222 °C 作为操作温度使钎焊在固液两相区进行, 搅拌头尺寸为 $d1.8$ mm 的螺旋状, 转速为 1 570 r/min, 搅拌头横向移动速度为 15 mm/min。搅拌头自动在被焊件槽中边搅拌边横向移动, 走完 20 mm 长的焊缝即为搅拌一次, 往返搅拌各一次后保温 3 min, 空冷即得到搅拌辅助接头试样。采用润湿平衡法在 240 °C 下对两种钎料进行钎焊, 浸入深度为 3 mm, 浸入速度为 20 mm/s, 浸入时间为 10 s。两种工艺均选用 75 g 异丙醇+25 g 松香+0.39 g 二乙胺盐酸盐混合物为钎剂, 钎焊母材为铜板。

将所得试样分别在 150 和 125 °C 进行老化处理, 在不同时效时间取样, 经过镶嵌、打磨、抛光、腐蚀之后, 在 QUANTA200 型扫描电镜下进行界面组织的观察, 并用 EDX 进行成分分析。

采用 Photoshop 对拍摄的金相图片进行处理, 每个试样的图片选取 6 个区域, 分别计算 IMC 层的面积, 再除以 IMC 长度, 得到每个区域 IMC 厚度, 最后将 6

个区域的厚度加以平均, 即能得到一张图片的 IMC 厚度的平均厚度。

2 结果与讨论

2.1 搅拌辅助低温钎焊界面 IMC 时效过程组织演变

图 2 和 3 所示分别为两种钎料搅拌辅助低温钎焊后在 150 °C 时效所得界面 IMC。从图 2 可以看出, SCA/Cu 界面的 IMC 主要由扇贝状 Cu_6Sn_5 组成。由于机械搅拌钎焊温度为 222 °C, 焊缝中是固液共存的浆料, 搅拌强迫熔体流动, 引入部分气体在低温下难以及时溢出, 而在焊接界面和基体中留下气孔。随着时效时间的延长, 在 Cu 和 Sn 原子的扩散作用下, IMC 逐渐趋于平整, 同时, 在靠近 Cu 基板一侧出现了 Cu_3Sn ; Cu_6Sn_5 层和 Cu_3Sn 层不断增厚, 时效 200 h 时, IMC 厚度从 4.62 μm 增加到 13.67 μm 。

图 3 所示为搅拌辅助低温钎焊 Ni-SCA /Cu 界面 150 °C 时效时的界面 IMC。由于在界面处形成的孔洞状 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 可作为界面上各元素的扩散通道, 使得 Cu 可以充分地通过管道扩散到钎料内部, 加速了 IMC 的生长。同时, Sn 通过疏松的 IMC 扩散到基板上, 在靠近 Cu 基板一侧生成了很薄的 Cu_3Sn 层。IMC 由 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 和孔洞状的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 组成。随着时效时间的延长, IMC 厚度增大, 但趋势减缓, 200 h 时 IMC 厚度为 13.67 μm 。

2.2 润湿反应钎焊界面 IMC 时效过程组织演变

图 4 和 5 所示分别为两种钎料在 240 °C 下润湿反应钎焊后 125 °C 时效所得界面 IMC。从图 4 可以看出, 随着时效时间的延长, 不均匀扇贝状 IMC 不断增厚, 趋于平整, 厚度从 0.87 μm 增加到 2.50 μm , 并且只出现少量孔洞。

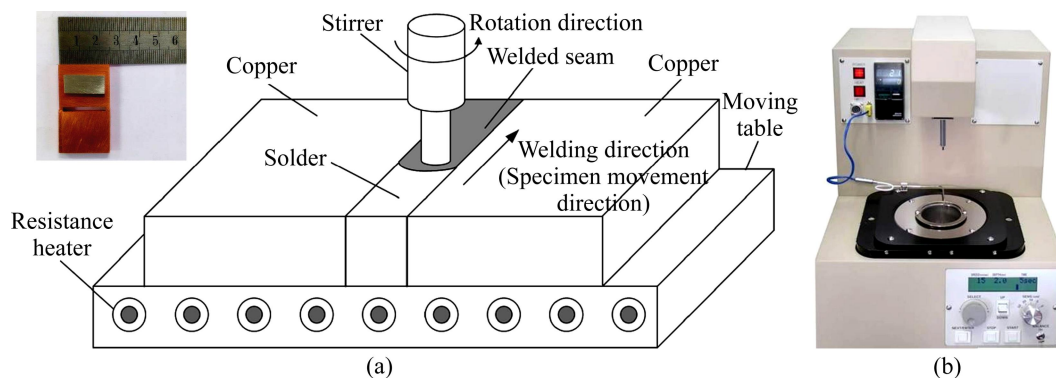


图 1 低温搅拌钎焊试验装置(包括钎焊试样)和 SAT-5100 可焊性测试仪

Fig. 1 Schematic diagram of low-temperature stirring soldering test (a) and solderability checker SAT-5100 (b)

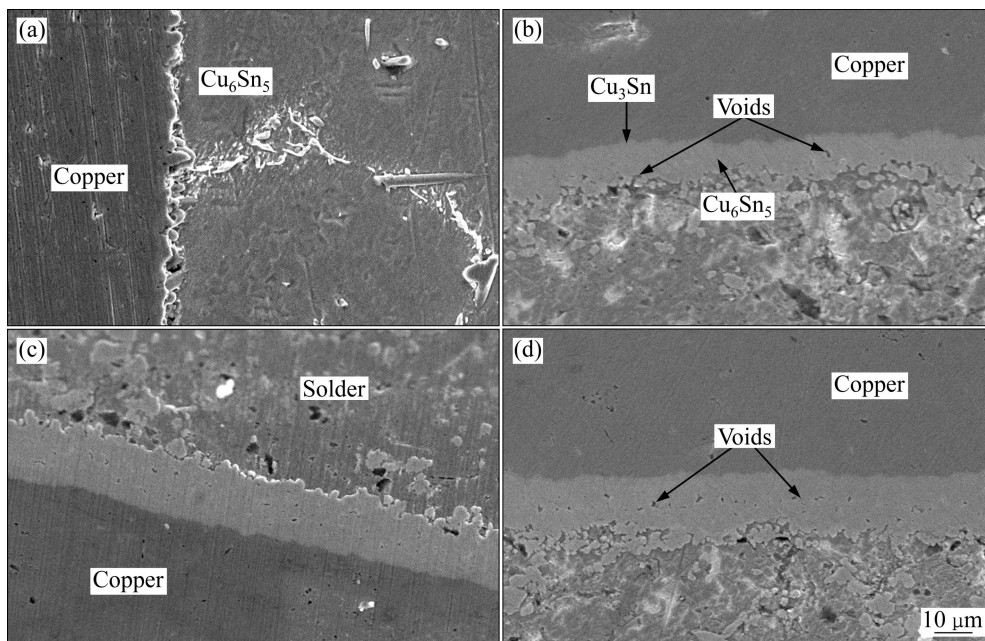


图 2 搅拌辅助低温钎焊 SCA/Cu 界面 150 °C 时效时的组织演变

Fig. 2 Microstructure evolution of SCA/Cu interface after aging at 150 °C with stirring soldering: (a) 0 h; (b) 50 h; (c) 100 h; (d) 200 h

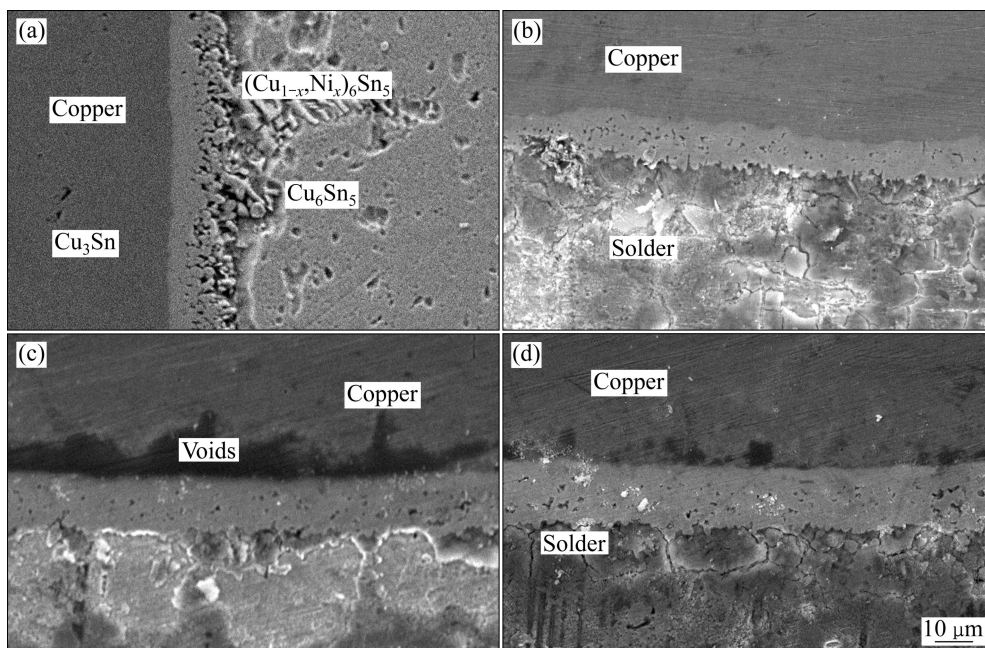


图 3 搅拌辅助低温钎焊 Ni-SCA/Cu 界面 150 °C 时效时的组织演变

Fig. 3 Microstructure evolution of Ni-SCA/Cu interface after aging at 150 °C with stirring soldering: (a) 0 h; (b) 50 h; (c) 100 h; (d) 200 h

图 5 所示为 Ni-SCA 复合钎料在 240 °C 下润湿反应钎焊后 125 °C 时效所得界面 IMC。由图 5 可以看出, 随着纳米 Ni 颗粒的添加, 界面 IMC 层的形貌并未以扇贝状出现, 而是分布均匀平缓的层状界面层。加入

1% 的纳米 Ni 颗粒之后, IMC 层厚度增加到 1.39 μm, 在界面 IMC 靠近钎料的一侧中存在大量细小的向日葵状突起。根据 EDX 分析发现, 粒状突起中含有 5% 左右的 Ni。分析认为, 纳米 Ni 颗粒因其表面很容易

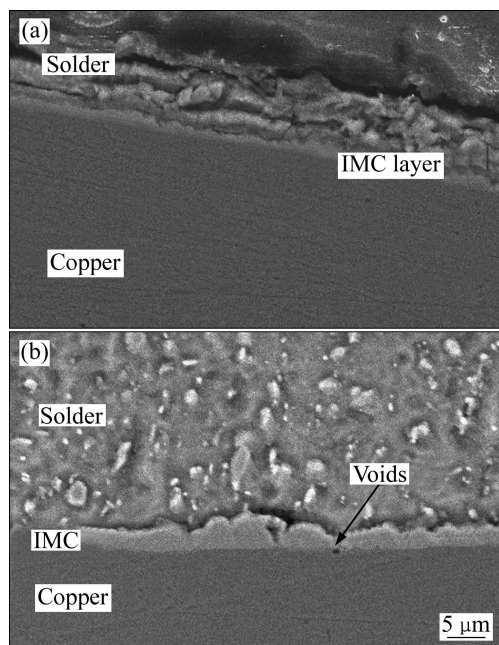
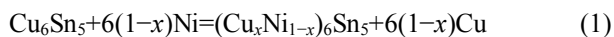


图 4 润湿反应钎焊 SCA/Cu 界面 125 °C 时效时的组织演变
Fig. 4 Microstructure evolution of SCA/Cu interface after aging at 125 °C with wetting reactive soldering: (a) 0 h; (b) 160 h

吸附在界面 IMC 层上, 在制料和钎焊过程中会有少部分的溶解, 易在界面处形成 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$, 呈孔洞状, 其反应式如下:



文献 [12] 指出, 在界面处形成的孔洞状 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 可作为界面上 Sn、Cu 元素的扩散通道, 使得 Cu 可以充分地通过管道扩散到钎料内部, 而 Cu 基板也能获得足够多的 Sn, 故复合钎料 IMC 层的厚度也更厚。而随着时效时间的延长, 界面 IMC 层的厚度增加, 时效 160 h 时 IMC 层的厚度增加到 1.94 μm 。

2.3 纳米颗粒在不同钎焊工艺中的作用

根据传统动力学理论的描述, 固相焊点中界面金属间化合物的生长规律通常以扩散生长为主, 其生长速度由互扩散控制而不是由组元间的反应控制^[19]。金属间化合物层的厚度与老化时间通常遵循以下经验关系:

$$d = d_0 + \sqrt{Dt} \quad (2)$$

式中: d 为金属间化合物层的厚度; d_0 为金属间化合物层的初始厚度; D 为扩散系数; t 为老化时间。扩散系数 D 与老化温度之间的关系可以用 Arrhenius 方程式表示如下:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: D 为某扩散体系的扩散系数; D_0 为扩散常数; Q 为溶质原子的扩散激活能; T 为反应温度。其中, 扩散激活能 Q 和扩散常数 D_0 与温度 T 无关。

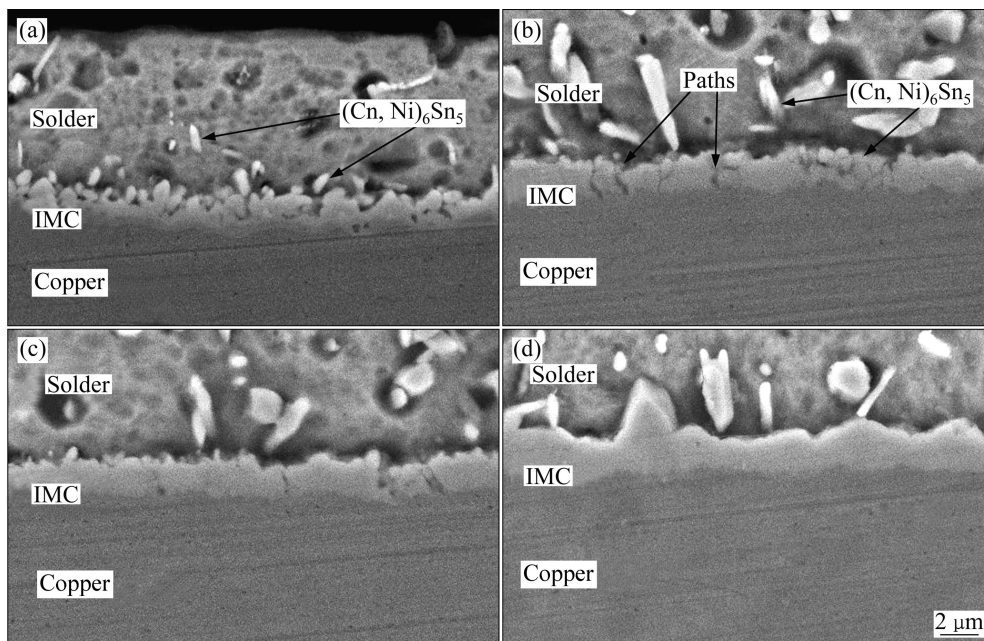


图 5 润湿反应钎焊 Ni-SCA/Cu 界面 125 °C 时效时的组织演变

Fig. 5 Microstructure evolution of Ni-SCA/Cu interface after aging at 125 °C with wetting reactive soldering: (a) 0 h; (b) 60 h; (c) 110 h; (d) 160 h

图 6 所示为低温搅拌钎焊后时效过程中 IMC 层厚度与时效时间 $\sqrt{t}$ 的关系。由图 6 可以看出, 两种钎料拟合直线完全重合, 计算得到 $D=0.423\ 53\ \mu\text{m}^2/\text{h}$, 说明添加纳米 Ni 颗粒对 IMC 的扩散系数没有影响, IMC 层厚度随时效时间的变化只与钎焊工艺有关(搅拌形成的疏松 IMC 控制扩散过程, 纳米 Ni 颗粒对改变 IMC 结构作用不明显)。当时效时间到达 200 h, 两种钎料的 IMC 层厚度相同。

图 7 所示为润湿反应钎焊后时效过程中 IMC 层厚度与时效时间 $\sqrt{t}$ 的关系。由图 7 可以看出, 由两种钎料拟合直线计算得到 $D_{\text{SCA}}=0.015\ 22\ \mu\text{m}^2/\text{h}$ 和 $D_{\text{Ni/SCA}}=0.001\ 549\ \mu\text{m}^2/\text{h}$; 随时效时间延长, 添加 Ni 颗粒后 IMC 的致密性明显提高, 钎料中元素的互扩散系数明显降低, IMC 层厚度没有出现明显的增长。

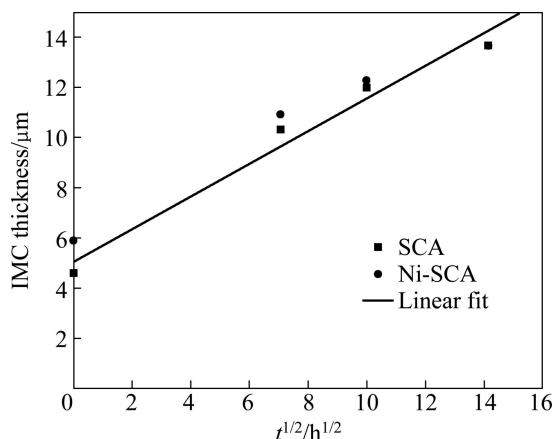


图 6 150 °C 时效时 IMC 厚度与 $\sqrt{t}$ 的关系

Fig. 6 Relationship between IMC thickness and square root of aging time after aging at 150 °C

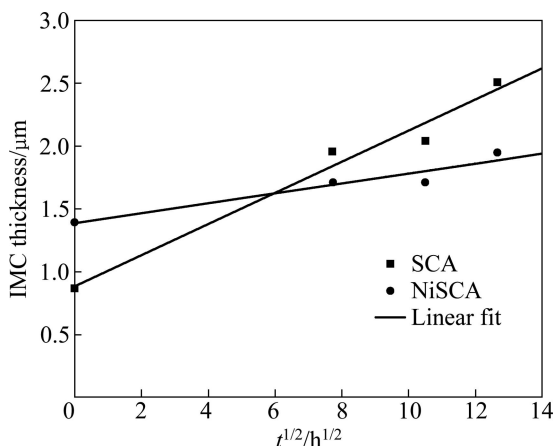


图 7 125 °C 时效时 IMC 厚度与 $\sqrt{t}$ 的关系

Fig. 7 Relationship between IMC thickness and square root of aging time after aging at 125 °C

3 结论

1) 添加纳米 Ni 颗粒有利于 IMC 的形成和增厚。复合材料低温搅拌钎焊界面 IMC 由 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 和孔洞状的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 组成, 润湿反应钎焊界面 IMC 由 Cu_6Sn_5 和孔洞状的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 组成。

2) 采用低温搅拌钎焊工艺时, 随着时效时间延长, IMC 层厚度均增加, 两种钎料在时效 200 h 时的 IMC 层厚度几乎相同。时效过程中两种钎料钎焊界面 IMC 层厚度与时效时间 $\sqrt{t}$ 的拟合直线完全重合, Ni 颗粒的添加对基体 IMC 的扩散系数没有明显影响, IMC 层厚度随时效时间的变化只与钎焊工艺有关。

3) 采用润湿反应钎焊工艺时, 两种钎料在 125 °C 时的扩散系数分别为 $D_{\text{SCA}}=0.015\ 22\ \mu\text{m}^2/\text{h}$ 和 $D_{\text{Ni/SCA}}=0.001\ 549\ \mu\text{m}^2/\text{h}$, 添加 Ni 颗粒后钎料中元素的互扩散系数降低了 1 个数量级, 纳米 Ni 颗粒对时效过程中 IMC 的生长有一定的抑制作用。

REFERENCES

- [1] 许天旱, 赵麦群, 刘新华. Sn-Ag-Cu 系无铅焊锡成分的优化研究[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(8): 14-16.
XU Tian-han, ZHAO Mai-qun, LIU Xin-hua. Study on the optimal free-lead solder alloy of Sn-Ag-Cu system[J]. Electronic Components and Materials, 2004, 23(8): 14-16.
- [2] 张曙光, 何礼君, 张少明, 石力开. 绿色无铅电子焊料的研究与应用进展[J]. 材料导报, 2004, 18(6): 72-75.
ZHANG Shu-guang, HE Li-jun, ZHANG Shao-ming, SHI Li-kai. Progress of research and application of lead-free solder[J]. Materials Review, 2004, 18(6): 72-75.
- [3] SHEN J, PENG C F, YIN H G, CHEN J. Influence of minor POSS molecules additions on the microstructure and hardness of $\text{Sn}_3\text{Ag}_{0.5}\text{Cu-xPOSS}$ composite solders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(9): 1640-1646.
- [4] CHANG S Y, TSAO L C, WU M W, CHEN C W. The morphology and kinetic evolution of intermetallic compounds at Sn-Ag-Cu solder/Cu and Sn-Ag-Cu-0.5 Al_2O_3 composite solder/Cu interface during soldering reaction[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(1): 100-107.
- [5] SEO S K, KANG S K, SHIH D Y, LEE H M. An investigation of microstructure and microhardness of Sn-Cu and Sn-Ag solders as functions of alloy composition and cooling rate[J]. Journal of Electronic Materials, 2009, 38(2): 257-265.
- [6] HENRY Y LU, HALUK BALKAN, K Y SIMON N G.

- Microstructure evolution of the Sn-Ag-y %Cu interconnect[J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(7): 1058–1070.
- [7] LEONG J C, TSAO L C, FANG C J, CHU C P. Effect of nano-TiO₂ addition on the microstructure and bonding strengths of Sn3.5Ag0.5Cu composite solder BGA packages with immersion Sn surface finish[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2011, 22(9): 1443–1449.
- [8] GAIN A K, FOUZDER T, CHAN Y C, YUNG W K. Microstructure, kinetic analysis and hardness of Sn-Ag-Cu-1wt.% nano-ZrO₂ composite solder on OSP-Cu pads[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(7): 3319–3325.
- [9] TSAO L C, WANG B C, CHANG C W, WU M W. Effect of Nano-TiO₂ addition on wettability and Interfacial reactions of Sn0.7Cu composite solder/Cu solder joints[C]//Proceedings of 11th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging. Taiwan, China, 2010.
- [10] CHOI S, LUCAS J P, SUBRAMANIAN K N, BIELER T R. Reactions of Sn0.7Cu Composite Solder/Cu solder joints formation and growth of interfacial intermetallic layers in eutectic Sn-Ag solder and its composite solder joints[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, 11(6): 497–502.
- [11] 徐金华, 吴佳佳, 陈 胜, 马 鑫. 低银 Sn-Ag-Cu 无铅钎料的性能研究[J]. 电子工艺技术, 2010, 31(3): 141–144.
- XU Jin-hua, WU Jia-jia, CHEN Sheng, MA Xin. Study on properties of low-silver-content Sn-Ag-Cu lead-free solders[J]. Electronics Process Technology, 2010, 31(3): 141–144.
- [12] 聂京凯, 郭 福, 郑菡晶, 邵 枫, 夏志东. Ni 颗粒增强无铅复合钎料中 IMC 形态之演变[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(9): 43–46.
- NIE Jing-kai, GUO Fu, ZHENG Han-jing, TAI Feng, XIA Zhi-dong. Morphology evolution of intermetallic compounds in nickel particle reinforced lead-free composite solder[J]. Electronic Components & Materials 2007, 26(9): 43–46.
- [13] 徐广臣, 何洪文, 聂京凯, 郭 福. Ni 颗粒对 SnBi 焊点电迁移的抑制作用[J]. 电子元件与材, 2008, 27(11): 60–63.
- XU Guang-chen, HE Hong-wen, NIE Jing-kai, GUO Fu. Electro migration suppressing effect of Ni particle on SnBi soldering point[J]. Electronic Components & Materials, 2008, 27(11): 60–63.
- [14] 聂京凯, 张冰冰, 郭 福, 夏志东, 雷永平. 热输入及掺 Ni 对 Sn-Ag 钎料强度的影响[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(1): 29–31.
- NIE Jing-kai, ZHANG Bing-bing, GUO Fu, XIA Zhi-dong, LEI Yong-ping. Effect of thermal input and Ni doping on strength in Sn-Ag solder[J]. Electronic Components & Materials, 2008, 27(1): 29–31.
- [15] LEE J G, CHEN K C, SUBRAMANIAN K N. Formation and growth of intermetallics around metallic particles in eutectic Sn-Ag solder[J]. Journal of Electronic Materials, 2003, 32: 1240–1248.
- [16] 刘 朋, 郭 福, 何洪文, 夏志东, 史耀武. 颗粒增强 Sn-Ag 基无铅复合钎料显微组织与性能[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(6): 28–30.
- LIU Peng, GUO Fu, HE Hong-wen, XIA Zhi-dong, SHI Yao-wu. Microstructure and properties of particle reinforced Sn-Ag based lead-free composite solders[J]. Electronic Components & Materials, 2007, 26(6): 28–30.
- [17] 邵 枫, 郭 福, 申 灏, 韩孟婷. 升温速率对复合钎料显微组织和力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(9): 79–83.
- TAI Feng, GUO Fu, SHEN Hao, HAN Meng-ting. Effect of heating rate on microstructure and mechanical properties of composite solder joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(9): 79–83.
- [18] 杨 莉. 增强颗粒对 Sn0.7Cu 基复合钎料铺展性能的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(1): 29–32.
- LI Yang. Effect of particle-reinforced on spreading property of Sn-0.7Cu based composite solders[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(1): 29–32.
- [19] ZENG K, TU K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 38: 55–105.

(编辑 何学锋)