2015 年 5 月 May 2015

文章编号: 1004-0609(2015)-05-1256-08



等温时效对 In-3Ag/Cu 焊接界面组织 演变特征的影响

马运柱,罗辉庭,李永君,刘文胜,黄国基

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要:通过加速温度时效方法针对电子器件可靠性评估中等温时效对 In-3Ag 焊料显微观组织和剪切性能的影响进行研究。采用扫描电镜(SEM)、能量色散仪(EDS)和 X 射线衍射(XRD)分别对焊点基体及其与铜基板界面金属间化合物层的组织结构进行观察和分析,采用力学试验机测试焊点的剪切强度,并通过 SEM 观察分析其断裂特征。结果表明:随着等温时效时间延长,基体中二次相 AgIn₂显著长大,由颗粒状转变为大块状;界面 IMC 层(成分为(Ag,Cu)In₂)的厚度逐渐增加,其生长由组元扩散速率控制;焊点剪切强度呈下降趋势,由焊后的 5.94 MPa 降至时效 1000 h 后的 2.35 MPa;在 100 ℃分别时效 100、250、500 和 750 h 后,焊点剪切失效均呈焊料内部韧性断裂模式,时效 1000 h 后,断裂模式转变为韧脆混合断裂。

关键词: In-3Ag 焊料; 金属间化合物; 等温时效; 剪切性能; 钎焊 中图分类号: TG425.1 文献标志码: A

Effects of isothermal aging on In-3Ag/Cu interface microstructure evolution characteristics

MA Yun-zhu, LUO Hui-ting, LI Yong-jun, LIU Wen-sheng, HUANG Guo-ji

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of isothermal aging on the microstructure and shear property of In-3Ag solder were investigated by accelerated temperature aging. Scanning electricity microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD) were used to observe and analyze the intermetallic compound (IMC) layer microstructure and the composition of solder joint. The mechanical testing machine was used to test the shear strength of solder joint, and the shear fractography was measured by SEM. The results show that, with the isothermal aging time increases, the quadratic phase AgIn₂ in solder matrix grows prominently, and the shape changes from grain to blocky ship. The thickness of (Ag,Cu)In₂ layer increases gradually, which is controlled by component diffusion rate. The shear strength of solder joints decreases with isothermal aging time increases, and it decreases from 5.94 MPa after soldering to 2.35 MPa after 1000 h aging. The fracture type is ductile fracture in solder matrix after being aged at 100 °C for 100, 250, 500 and 750 h, respectively. After being aged for 1000 h, the fracture type belongs to the toughness-brittleness fracture mode. **Key words:** In-3Ag solder; intermetallic compound; isothermal aging; shear property; soldering

热连接是焊点连接的主要任务之一,随着电子行 业向高密度、细间距和高集成化发展。焊点尺寸越来 越小,封装结构越加复杂,焊点需要承受更大的负载, 因此散热性能成为影响电子产品可靠性的一个关键因 素。在电子产品的使用和服役过程中,器件产生的热 量使封装焊点处于一个长期时效的热环境中。长时间

基金项目: 国家配套项目(JPPT-115-2-1057)

收稿日期: 2014-09-22; 修订日期: 2015-01-06

通信作者: 马运柱,教授,博士; 电话: 0731-88877825; E-mail: zhuzipm@CSU.edu.cn

的时效会提高原子的扩散能力,焊点的显微组织及力 学性能将产生显著的变化,特别是对于焊点与金属基 板间界面化合物层,长时间的时效会导致其过度生长, 由于自身的硬脆性和生长过程中原子不等量扩散引发 的柯肯达尔孔洞等,使其极易成为受力断裂时裂纹扩 展的萌生地,因此,对焊点等温时效后的界面组织及 焊接性能进行研究是十分必要的。

国内外关于等温时效对 Sn 基焊料微观组织和力 学性能的影响报道较多^[1-3],如 LEJUSTE 等^[2]研究时 效处理对 Sn-3.0Ag-0.4Cu-7.0In/Cu 界面组织的影响, 不同时效条件下的界面 IMC 层均为 Cu₃(Sn,In)与 Cu₆(Sn,In)5组成的双层结构,界面组织中 In 组元的存 在强烈影响了 Cu₃(Sn,In)相的生长激活能。LIN 等^[3] 研究 60 ℃下等温时效对 In-Sn 焊料与化学镀 Ni-P 层 之间的界面反应,结果表明,Ni原子通过扩散与In-Sn 焊料生成 In₃Ni₂界面 IMC 层,随着时效时间的延长, In₃Ni₂层的生长阻碍了 In-Sn 焊料与化学镀 Ni-P 层之 间的进一步反应。但关于等温时效对 In 基焊料的显微 组织和剪切性能的影响却鲜见报道。与 Sn 基焊料相 比, In 基焊料具有熔点低、延展性好、疲劳寿命长和 能抑制 Ag 或 Au 溶蚀等优点, In-3Ag 焊料能够有效 降低焊点服役过程中由于热失配所产生的残余应力, 可应用于微光机电系统中的气密性封装。其在 LED、 热敏元件和分步焊接工艺中具有非常重要的应用价 值[4-6]。本文作者着重对在 100 ℃下等温时效不同时间 后 In-3Ag/Cu 焊点基体、基体与铜基板之间界面的显 微组织、成分及剪切强度进行分析和测试,并对断裂 机制进行研究。

1 实验

实验原料选用纯度大于 99.95%(质量分数)的单质 金属 In 和 Ag,按 In-3Ag 名义成分(质量比)配料,采用 ZGJL-0.01-50-4 型真空感应熔炼炉熔炼后浇入铜模中 成型为 d15 mm 的柱状 In-3Ag 焊料合金。经轧机轧制 成焊料薄片后将其剪成质量约 0.2 g 的圆片,在乙醇中 超声清洗 3 min 后吹干待焊。助焊剂为松香型助焊剂 (RMA 型)。用 SiC 砂纸打磨 25 mm×25 mm×0.5 mm 紫铜板,然后用无水乙醇清洗,以去除其表面氧化膜。 根据 In-3Ag 合金和助焊剂的特点,设计的回流接曲线 如图 1(a)所示,活化区保温温度为 150 ℃,保温时间 为 1 min,回流区升温速度为 1 ℃/s,液化区峰值温度



图1 焊接回流曲线

Fig. 1 Reflux curve of welding: (a) Presupposition; (b) Actual curve

为 170 ℃。图 1(b)所示为在钎焊过程中焊机绘制的实际工艺曲线。从图中曲线可以看出,在 150 ℃保温段,曲线有轻微波动,这是由焊机控温误差造成的,但基本符合预设曲线。将助焊剂均匀涂覆于焊料圆片上,使用北京七星天禹 TYR108N-C 台式回流焊机进行钎焊。

将铜板沿焊点中心纵向剪开,将其镶成金相试样, 经过打磨、抛光、清洗、吹干后使用 HCl+FeCl₃饱和 溶液与无水乙醇按体积比 1:4 配制成腐蚀液腐蚀铜板, 用 35%HF+10%HNO₃+55%H₂O(体积分数)腐蚀液腐蚀 In-3Ag/Cu 焊点截面。将腐蚀后的试样,采用 JSM-6360LV 型扫描电镜观察腐蚀后试样截面 IMC 层形貌 并采集图样,使用 EDS 能谱分析系统测算焊点组织成 分。为了定量分析等温时效对界面 IMC 的作用效果, 参照文献[7-8]中的方法,对界面 IMC 厚度值做测量, 具体如下:每种焊料纵截面试样在 1500 倍的扫描电镜 下选择不同的连续视野照相,采用专业图像软件计算 照片中 IMC 层的总面积 *S* 和横向长度 *L*,两者相除, 得 IMC 层厚度值 *d*,统计 5 张照片,求得平均值,得 出界面 IMC 层最终厚度值。

将等温时效后的 In-3Ag/Cu 焊点基体用 35%HF+ 10%HNO₃+55%H₂O(体积分数)腐蚀液腐蚀至露出界 面反应产物,经超声清洗、烘干后采用 JSM-6360LV 型扫描电镜观察腐蚀后试样横截面 IMC 层形貌并采 集图样,采用 Oxford INCA300 型 X 射线衍射仪对腐 蚀后试样进行物相分析。

剪切试验参照 JISZ3198-5 无铅钎料试验方法^[9], 剪切试样如图 2 所示,材料为紫铜板,采用搭接方式 钎焊,使用 Instron3369 型力学试验机测试焊料剪切性 能。剪切强度由公式 $\tau = F_s/A$ 计算得出,其中 τ 为剪切 强度, MPa; F_s 为最大剪切载荷, N; A 为剪切实验前 搭接面积, mm²。

2 结果与讨论

2.1 等温时效对焊点微观组织的影响

图 3 所示为 100 ℃时等温时效不同时间所得焊点 微观组织的 SEM 像。由图 3 可看出,用 EDS 分析图 3(c)中区域 A、B 的成分,A 区域化合物成分为 Ag33.28%、In66.72%(摩尔分数),结合 In-Ag 相图, 此相应为 AgIn₂相。而区域 B 为富 In 相,通过 EDS 进一步分析图 3 中各相成分,分析得等温时效不同时 间后焊点基体均为富 In 相,而二次相成分为 AgIn₂。 如图 3 所示,焊后试样基体中二次相大多呈小颗粒状, 基体中的 AgIn₂ 二次相随着时效时间的延长,其尺寸 逐渐变大。其长大机理与早期研究中二次相随着回流 次数增加尺寸出现长大现象的机理相同^[10],为奥斯特 瓦尔德熟化机理(Ostwald ripening),即较大尺寸的 AgIn₂ 二次相以较小尺寸 AgIn₂ 二次相的重新溶解为 条件进一步长大,从而使二次相的数目下降,而尺寸 则明显长大^[11-12]。

图 4 所示为等温时效不同时间后 In-3Ag/Cu 焊点

界面处金属间化合物的顶视图和 XRD 谱。从图 3 还 可以看出,焊后试样界面 IMC 为致密层状结构;时效 250 h 后,界面 IMC 层有所长大,但结构变化不大, 仍为致密层状结构;时效 500 h 后,界面 IMC 层继续 长大; 时效 750 和 1000 h 后, 界面 IMC 生长趋势不 变,但 IMC 层出现裂纹,其原因是随进一步时效的进 行,界面 IMC 层中较大的晶粒通过吞并小晶粒不断长 大^[13](晶粒成熟长大和缩小的痕迹如图 4(b)所示),使 得界面 IMC 层由连续的细晶粒层逐渐长大成粗晶粒 层。在等温时效及冷却过程中, Cu 基板与 IMC 层热 膨胀系数的不同引起大晶粒层发生断裂。通过 EDS 分 析,等温时效不同时间后, In-3Ag/Cu 焊点界面 IMC 的成分如表1所列,时效250、500、750和1000h后 In-3Ag/Cu 焊点界面 IMC 层中元素摩尔比均为 n(Ag+Cu):n(In)=1:2, 等温时效 500 与 1000 h 后, 焊 点界面 IMC 的 XRD 物相分析结果可确定界面化合物 的晶体结构与 AgIn2一致,属于 I4/mcm(140)空间群、 四方结构(见图 4(c)和(d))。由于 Ag 和 Cu 原子半径相 近(Cu为0.1278 nm, Ag为0.14444 nm), 且均为面心 立方结构, 故 Cu 原子取代 AgIn2 中的部分 Ag 原子位 置较容易,不会发生晶格畸变生成新相,故界面 IMC 层成分为(Ag,Cu)In₂。与前面研究中不同回流次数下界 面 IMC 层成分变化规律一致^[10]。

采用专业图像软件对焊点界面 IMC 厚度进行测量,其结果如图 5 所示,焊后界面 IMC 厚度为 3.63 μm; 时效 250 和 500 h 后,界面 IMC 厚度有所增加,分别 为 7.14 和 12.08 μm; 时效 750 和 1000 h,后界面 IMC 厚度继续增加,分别为 21.07 和 29.00 μm。

焊接时焊点中形成的界面 IMC 层在多次回流和 时效过程中会不断长大。影响界面 IMC 层生长速率的 因素有原子在 IMC 中的扩散速度和界面 IMC 的反应 速度两种。其中速度较小的将成为界面 IMC 生长的控 制因素,即当反应速度小于扩散速度时,反应速度是 IMC 生长的控制因素。当扩散速度小于反应速度时, 扩散速度是化合物生长的控制因素。根据 SCHAEFER



图 2 剪切试样示意图

Fig. 2 Schematic diagram of shear specimens (Unit: mm)



图 3 等温时效不同时间后 In-3Ag/Cu 焊点界面纵向形貌以及图(c)的 EDS 谱

Fig. 3 Typical morphologies of IMCs formed at In-3Ag/Cu substrate interface after isothermal aging for different times and EDS spectrum of Fig. 3(c): (a) 0 h; (b) 250 h; (c) 500 h; (d) 750 h; (e) 1000 h; (f) EDS spectrum

等^[14]提出的模型, IMC 生长厚度与时效时间的关系如下式所示:

$$\tau = K_t^n + \tau_0 \tag{1}$$

式中: τ 为时效后 IMC 层厚度值; τ_0 为焊后 IMC 层厚 度值; t 为时效时间; K 为 IMC 层长大系数。n 值反 映了界面 IMC 层生长模式,当界面 IMC 层长大由组 元的扩散速率控制时, *n*≈0.5; 当由界面反应速率控制时, *n*≈1; 当 *n* 为 0.5~1 时, 界面 IMC 的生长是混合因素控制。*K* 值代表界面 IMC 层的生长速度, *K* 值越大表明在相同的生长模式下, 界面 IMC 层的厚度增加得越快, *n* 值由公式(2)求出:

$$\ln(\tau - \tau_0) = \ln K + n \ln t \tag{2}$$



图 4 等温时效不同时间后 In-3Ag/Cu 焊点界面处金属间化合物的顶视图和 XRD 谱

Fig. 4 Top views ((a), (b)) and XRD patterns ((c), (d)) of IMCs formed at In-3Ag/Cu interface after isothermal aging for different times: (a), (c) 500 h; (b), (d) 1000 h

〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒〒10-5Ag/Cu 岸点芥田 IMC 的 EDS 分析结
--

Table 1 EDS analysis results of IMCs formed at In-3Ag solder/Cu interface after isothermal aging for different times

Area	Mole fraction/%			DMC laws
	Ag	Cu	In	INC layer
1 in Fig. 3(a)	21.48	13.81	64.71	(Ag,Cu)In ₂
2 in Fig. 3(b)	23.02	15.56	61.41	(Ag,Cu)In ₂
3 in Fig. 3(c)	20.12	14.48	65.40	(Ag,Cu)In ₂
4 in Fig. 3(d)	25.50	11.79	62.71	(Ag,Cu)In ₂
5 in Fig. 3(e)	21.11	12.94	65.94	(Ag,Cu)In ₂
<i>C</i> in Fig. 4(a)	20.03	14.97	65.00	(Ag,Cu)In ₂
<i>D</i> in Fig. 4(b)	22.12	13.58	64.30	(Ag,Cu)In ₂

以 ln(τ-τ₀)值为纵坐标, lnt 值为横坐标作图, 求 n 值, 如图 6 所示, 得出 n=0.6011, 接近 0.5, 表明 In-3Ag 焊料在等温时效过程中界面 IMC 层的生长是以组元 扩散控制为主。

2.2 等温时效对焊点力学性能的影响

In-3Ag/Cu 焊点接头在 100℃下等温时效 250、 500、750 和 1000 h 后,每种各取 3 个试样,取剪切强 度的平均值,其结果如图 7 所示。从图 7 中可以观察



图 5 等温时效对金属间化合物厚度的影响







到,随着时效时间增加,焊点剪切强度呈下降趋势。 焊后所得试样剪切强度最大,约为5.94 MPa;时效250 和500 h 后,剪切强度依次为3.70 和3.46 MPa;时效 750 h 后,剪切强度继续下降,为2.74 MPa;时效 1000 h 后剪切强度降到最低,仅为2.35 MPa。

图 8 所示为 100 ℃下等温时效不同时间后焊点剪 切断口形貌。由图 8 可知,焊后焊点剪切断口中的韧 窝较小且密集,纹理很细,断裂属于韧性断裂;时效 250 h 后,断口中韧窝变大,数量减少;时效 500 h 后, 断口中韧窝继续变大变少,出现局部光滑区域;时效 750 h 后,局部光滑区域所占比例增加,但均为韧性断 裂;时效 1000 h 后,断口中出现局部断面,可以清晰 看见界面 IMC 颗粒出现(图 8(e)中箭头所指的凹陷下



Fig. 7 Effects of isothermal aging time on shear strengths

去的位置为界面 IMC 层)。即断裂面部分出现在焊料 基体中,部分出现在焊料和界面 IMC 层之间。断裂有 发生在焊料基体中的韧性断裂,还有沿着 IMC 层与焊 料基体界面的脆性断裂,断裂方式为韧脆混合断裂。 其形成机理与前面研究剪切断口随回流次数增加变化 机理一致^[10],即韧窝的形成与焊料基体中二次相有 关^[15-16]。观察图 8 可知,随着时效时间增加,基体内 AgIn₂ 尺寸不断增大,而粗大的二次相使焊点内部受 力不均,剪切断口出现比较明显的形变,因此,断口 表面出现韧窝尺寸变大的特征,剪切强度也呈下降趋 势。当时效时间达到 1000 h 后,界面 IMC 明显变厚, 其自身的脆性以及界面连接处的薄弱区都会成为剪切 断裂源^[17-18],断裂方式转变为韧脆混合断裂,剪切强 度也降到最低。

3 结论

1) 随着时效时间延长, In-3Ag/Cu 焊点界面金属 间化合物(Ag,Cu)In₂ 层厚度逐渐增加, 生长由组元扩 散控制。

2)随着时效时间延长,焊点剪切强度呈下降趋势,由焊后的 5.94 MPa 降至 100 ℃时效 1000 h 的 2.35 MPa。

3) 时效 250、500 和 750 h 后,焊点剪切断裂方 式均为焊料内部韧性断裂;而时效 1000 h 后,断裂面 一部分在焊料内部,一部分在焊料和界面化合物层之 间,断裂模式转变为韧脆混合断裂。





REFERENCES

 刘 洋,孙凤莲. Ni和Bi元素对SnAgCu 钎焊界面金属化合物生长速率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 460-464.

LIU Yang, SUN Feng-lian. Effect of Ni and Bi addition on growth rate of intermetallic compound of SnAgCu soldering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 460–464.

- [2] LEJUSTE C, HODAJ F, PETIT L. Solid state interaction between a Sn-Ag-Cu-In solder alloy and Cu substrate[J]. Intermetallics, 2013, 36: 102–108.
- [3] LIN K L, CHEN C J. The interactions between In-Sn solders and an electroless Ni-P deposit upon heat treatment[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1996, 7(6): 397–401.

图 8 等温时效不同时间后 In-3Ag/Cu 剪切断 口形貌

Fig. 8 Shear fractographs of In-3Ag/Cu after isothermal aging for different times: (a) 0 h; (b) 250 h; (c) 500 h; (d) 750 h; (e) 1000 h

- [4] CHUANG T H, JAIN C C, WANG S S. Intermetallic compounds formed in In-3Ag solder BGA packages with ENIG and ImAg surface finishes[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009, 18(8): 1133–1139.
- [5] LIU Y M, CHUANG T H. Interfacial reactions between In10Ag solders and Ag substrates[J]. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(11): 1328–1332.
- [6] VIANCO P T, REJENT J A, FOSSUM A F, NEILSEN M K. Compression stress-strain and creep properties of the 52In-48Sn and 97In-3Ag low-temperature Pb-free solders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007, 18(1/3): 93-119.
- [7] TSAO L C. Suppressing effect of 0.5wt.% nano-TiO₂ addition into Sn-3.5Ag-0.5Cu solder alloy on the intermetallic growth with Cu substrate during isothermal aging[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(33): 8441–8448.

- [8] HASEEB A, LENG T S. Effects of Co nanoparticle addition to Sn-3.8Ag-0.7Cu solder on interfacial structure after reflow and ageing[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 707–712.
- [9] 王春青,李明雨,田艳红,孔令超.JISZ3198 无铅钎料试验方 法简介与评述[J]. 电子工艺技术,2004,25(2):47-54.
 WANG Chun-qing, LI Ming-yu, TIAN Yan-hong, KONG Ling-chao. Review of JISZ3198: Test method for lead-free solders[J]. Electronics Process Technology, 2004, 25(2):47-54.
- [10] 马运桂,李永君,刘文胜,黄国基.回流次数对 In3Ag 焊料微观组织和剪切性能的影响[J].材料研究学报,2012,26(3):321-326.
 MA Yun-zhu, LI Yong-jun, LIU Wen-sheng, HUANG Guo-ji. Effects of multiple reflows on microstructure and shear properties of In3Ag solder[J]. Chinese Journal of Materials
- [11] DUTTA I, KUMAR P, SUBBARAYAN G. Microstructural coarsening in Sn-Ag-based solders and its effects on mechanical properties[J]. JOM, 2009, 61(6): 29–38.

Research, 2012, 26(3): 321-326.

- [12] 王小京,祝清省,王中光,尚建库.Ag₃Sn 粗化模型及其对 Sn-Ag-Cu 焊料蠕变的影响[J]. 金属学报,2009,45(8):912-918.
 WANG Xiao-jing, ZHU Qing-sheng, WANG Zhong-guang, SHANG Jian-ku. Modeling of Ag₃Sn coarsening and its effect on creep in Sn-Ag-Cu solder[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(8):912-918.
- [13] TANG Y, LI G Y, PAN Y C. Influence of TiO₂ nanoparticles on IMC growth in Sn-3.0Ag-0.5Cu-*x*TiO₂ solder joints in reflow process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 554: 195–203.

- [14] SCHAEFER M, FOURNELLE R A, LIANG J. Theory for intermetallic phase growth between Cu and liquid Sn-Pb solder based on grain boundary diffusion control[J]. Journal of Electronic Materials, 1998, 27(11): 1167–1176.
- [15] 王玲玲, 孙凤莲, 王丽凤, 刘洋. 回流焊对 SnAgCu 焊点 IMC 及剪切强度的影响[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(9): 73-76.
 WANG Ling-ling, SUN Feng-lian, WANG Li-feng, LIU Yang. Effect of reflow soldering on IMC and shear strength of SnAgCu solder joint[J]. Electronic Components and Materials, 2009, 28(9): 73-76.
- [16] 唐 宇. 焊料纳米改性对无铅焊点界面反应及力学性能影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学电子与信息学院, 2013: 1-186.

TANG Yu. Influence of nano-modifided solder on interfacial reaction and mechanical property of lead-free solder joints[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013: 1–186.

- [17] 赵 杰, 迟成字, 程从前. Bi 对 Sn-3Ag-0.5Cu/Cu 无铅钎焊接 头剪切强度的影响[J]. 金属学报, 2008, 44(4): 473-477.
 ZHAO Jie, CHI Cheng-yu, CHENG Cong-qian. Effect of Bi addition on shear strength of Sn-3Ag-0.5Cu/Cu solder joints[J].
 Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44(4): 473-477.
- [18] LIU P, YAO P, LIU J. Evolutions of the interface and shear strength between SnAgCu-xNi solder and Cu substrate during isothermal aging at 150 °C[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1): 474–479.

(编辑 李艳红)