

La 对 Sn-Ag-Cu 无铅钎料与铜钎焊接头金属间化合物的影响

周迎春, 潘清林, 李文斌, 梁文杰, 何运斌, 李运春, 路聪阁

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 研究微量稀土 La 在钎焊和时效过程中对 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料与铜基板的钎焊界面及钎料内部金属间化合物(IMC)的形成与生长行为的影响。结果表明: 钎焊后钎焊界面形成连续的扇形 Cu_6Sn_5 化合物层, 其厚度随 La 含量的增加而减小; 在 150 °C 时效 100 h 后, 连续的 Cu_3Sn 化合物层在 Cu_6Sn_5 化合物层和铜基板之间析出, 且 Cu_6Sn_5 层里嵌有 Ag_3Sn 颗粒; 界面金属间化合物总厚度随时效时间的延长而增厚, 且在相同时效条件下随 La 含量的增加而减小; 时效过程中金属间化合物生长动力学的时间系数(n)随着 La 含量的增加逐渐增大; 钎焊后钎料内部 Ag 仍以共晶形式存在, 时效后 Ag_3Sn 颗粒沿钎料内部的共晶组织网络析出。

关键词: Sn-Ag-Cu 无铅钎料; La; 钎焊; 时效; 金属间化合物

中图分类号: TG 425.1

文献标识码: A

Effect of La on intermetallic compounds of Sn-Ag-Cu lead-free alloy soldered with copper

ZHOU Ying-chun, PAN Qing-lin, LI Wen-bin, LIANG Wen-jie, HE Yun-bin, LI Yun-chun, LU Cong-ge

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of minor La on the formation and growth behaviors of intermetallic compounds at Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder alloy/copper substrate interface and inside the solders during soldering and aging were investigated. The results show that Cu_6Sn_5 layer formed at the interface exhibits a continuous scallop-shaped structure after soldering, the thickness of Cu_6Sn_5 layer decreases with increasing La content. A thin Cu_3Sn intermetallic compounds layer forms at the interface between Cu_6Sn_5 layer and Cu substrate after aging at 150 °C for 100 h. Ag_3Sn particles are embedded to the Cu_6Sn_5 layer. The total intermetallic compounds thickness increases with prolonging aging time, and decreases with increasing La content under the same aging condition. The time exponent (n) in growth kinetic of intermetallic compounds layer during aging increases with increasing La content. Ag elements exist in Sn-Ag eutectic structures after soldering, and Ag_3Sn particles are precipitated along the eutectic bonds after aging.

Key words: Sn-Ag-Cu lead-free solder; La; soldering; aging; intermetallic compound

Sn-Pb 钎料以优异的润湿性、较低的熔点和良好的性价比等优点而被广泛应用于电子部件的装配上, 但 Pb 及含 Pb 化合物是 17 种对人体和环境危害最大的化学物质之一。随着 ‘WEEE’ 和 ‘ROHS’ 两个指令的颁布实施, 电子无铅化已迫在眉睫^[1-3]。Sn-3.0Ag-0.5Cu 三元钎料以优良的力学性能和相对 Sn-Ag、Sn-Cu 二元钎料更低的熔点而受到广泛的关注。

钎料和基板之间钎焊时形成的界面金属间化合物

(IMC) 是其机械连接和散热的基础。适当的界面 IMC 可实现钎料和基板之间良好的冶金结合, 但界面 IMC 过厚时其脆性将降低服役过程中的抗拉强度、热疲劳寿命和断裂韧性^[3-5]。因此, 延长钎焊接头服役寿命的关键是控制界面 IMC 在钎焊和时效过程中的生长。Sn-Ag、Sn-Ag-Cu 和 Sn-Bi 等无铅钎料钎焊界面 IMC 在钎焊和时效过程中的生长行为已进行广泛研究, 亦有研究^[5-9]表明, 微量混合稀土(RE) 可改善无铅钎料的组织与力学性能, 但 RE 对无铅钎料钎焊接头界面金

属间化合物的影响报道较少,尤其是纯 La 对 Sn-Ag-Cu 三元钎料与铜的钎焊接头在钎焊和时效过程中 IMC 生长行为的影响未见报道。本文作者通过向 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料中添加微量稀土元素 La,研究在钎焊和时效过程中 La 对钎焊界面以及钎料内部 IMC 形成与生长行为的影响,探讨不同 La 含量的 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料与铜钎焊界面 IMC 的生长行为。

1 实验

以纯 Sn、纯 Ag、纯 Cu 和纯 La 为原料,采用铸锭冶金法制备了 La 含量分别为 0、0.05%、0.1%和 0.4%(质量分数)的 4 种不同 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料合金。熔炼温度 750~780 ,保温时间 2 h,其间每隔 30 min 搅拌一次使更均匀化。

钎焊实验的紫铜板纯度为 99.9%,砂纸打磨后经丙酮除油污、盐酸溶液去除氧化膜,再用去离子水冲洗。0.2 g 钎料放在铜板上后滴上水洗钎剂,在箱式电阻炉中 260 下保温 5 min 完成钎焊。钎焊后的样品在鼓风干燥箱中于 150 分别时效 100、200、500 和 1 000 h。样品用环氧树脂镶样后打磨至抛光,用 93%(体积分数)CH₃CH₂OH+2%HCl+5%HNO₃ 的溶液腐蚀。为观察金属间化合物的三维形貌,样品在 90%CH₃CH₂OH+10%HCl 和 90%CH₃CH₂OH+10%HNO₃ 溶液中各腐蚀 20 和 10 h。采用 POLYVER-MET 金相显微镜和 FEI Sirion-200 扫描电子显微镜观察钎焊接头横截面和纵截面的显微形貌,采用 EDAX Genesis-60 能谱仪(EDX)确定金属间化合物的成分,钎焊接头横截面和纵截面制备方法如图 1 所示。用图像处理软件测量区域的面积后除以长度得到界面金属间化合物总厚度,每个结果为 10 个不同区域的平均值。

2 结果与讨论

2.1 钎焊后钎焊接头的界面组织

图 2 和 3 所示分别为不同 La 含量的钎料合金与铜板在 260 钎焊 5 min 后钎焊接头横截面和顶部的显微形貌图。由图 2 可见,钎料与铜板钎焊后的界面是一层连续的扇形金属间化合物,经 EDX 分析证实为 Cu₆Sn₅ 化合物层。由图 3 可见,连续的扇形 Cu₆Sn₅ 化合物的顶层是近似于圆形的颗粒,每个颗粒被 5~6 个颗粒包围,颗粒间存在的沟槽在三点交合处最深。随 La 含量的增加,界面 Cu₆Sn₅ 层的厚度和颗粒平均

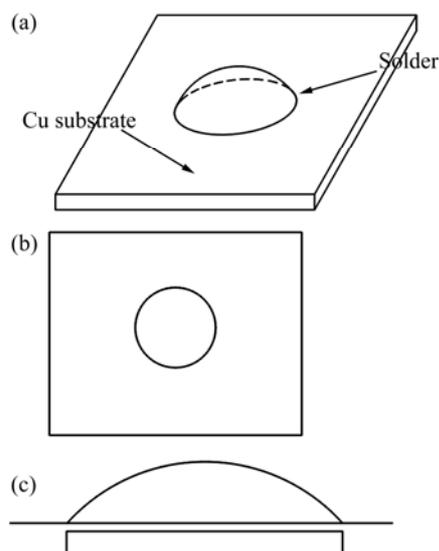


图 1 钎料与铜钎焊接头制备示意图

Fig.1 Schematic diagram showing preparation of solder joints of solder and Cu substrate: (a) Solder joints after soldering; (b) Top view; (c) Front view

直径均减小,且 Cu₆Sn₅ 颗粒变均匀。KIM 等^[10]认为钎焊过程中 Cu₆Sn₅ 的生长受两个方面的影响:1) Cu₆Sn₅ 颗粒间的沟槽可作为 Cu 原子快速溶解、扩散至钎料内部的晶界通道;2) Cu₆Sn₅ 颗粒间尺寸差而造成的 Gibbs-Thomson 作用可使大颗粒长大、小颗粒消失。虽然添加 La 使钎料与铜界面 Cu₆Sn₅ 颗粒变细小,晶界沟槽长度增加,但晶界宽度因为颗粒均匀细小而变窄,所以,添加 La 并不会使 Cu 原子沿晶界快速溶解作用增强。由 Gibbs-Thomson 作用可知,邻近颗粒的半径差越大,粗化速率越快。随钎料合金中 La 含量的增加,界面的 Cu₆Sn₅ 颗粒变均匀,即半径差变小,Gibbs-Thomson 作用随 La 含量的增加逐渐被削弱,即抑制了 Cu₆Sn₅ 层生长。

2.2 时效后钎焊界面组织

在时效过程中,由于钎料和铜基板中元素的相互扩散,界面 IMC 将继续生长。图 4 所示为 Sn-3.0Ag-0.5Cu 和 Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La 与铜钎焊界面时效 0、200 和 1 000 h 后的 SEM 形貌。图 5 所示为 Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.05La 与铜钎焊界面时效 200 h 后金属间化合物的 EDX 分析结果。由图 5 可知,靠近钎料一侧 Sn 和 Cu 的摩尔比接近于 6:5,是 Cu₆Sn₅ 化合物层;靠近铜基板一侧的 Sn 和 Cu 的摩尔比接近于 3:1,是 Cu₃Sn 化合物层。结合图 4 和图 5 可知,界面 IMC 经时效后由扇形逐渐变平直。时效 100 h 后在靠近 Cu 侧出现 Cu₃Sn 化合物层,另外,靠近钎料一侧有白色的颗粒嵌在 Cu₆Sn₅ 层

里, 经EDX分析证实为 Ag_3Sn 颗粒。界面IMC总厚度均随时效时间的延长而增厚, Ag_3Sn 颗粒亦随时效时间的延长而粗化。IMC形貌逐渐变平直是由于减小界面IMC的面积可降低界面能。 Ag_3Sn 颗粒镶嵌到 Cu_6Sn_5 层中是因为 Ag_3Sn 颗粒在钎料内部经时效后析出, Cu_6Sn_5 化合物层时效时向钎料内部生长将会包围 Ag_3Sn 颗粒。

2.3 界面金属间化合物的生长规律

图 6 所示为 150 °C 下不同La含量的钎料与铜钎焊接头界面 Cu_6Sn_5 化合物层和 Cu_3Sn 化合物层的总厚度与时效时间的关系。由图可知, 各钎料合金与铜钎焊界面IMC的总厚度均随着时效时间的延长而增加, 在相同的时效条件下, 总厚度随着La含量的增加而减小。IMC的增长速度在时效初期最快, 随着时效时间

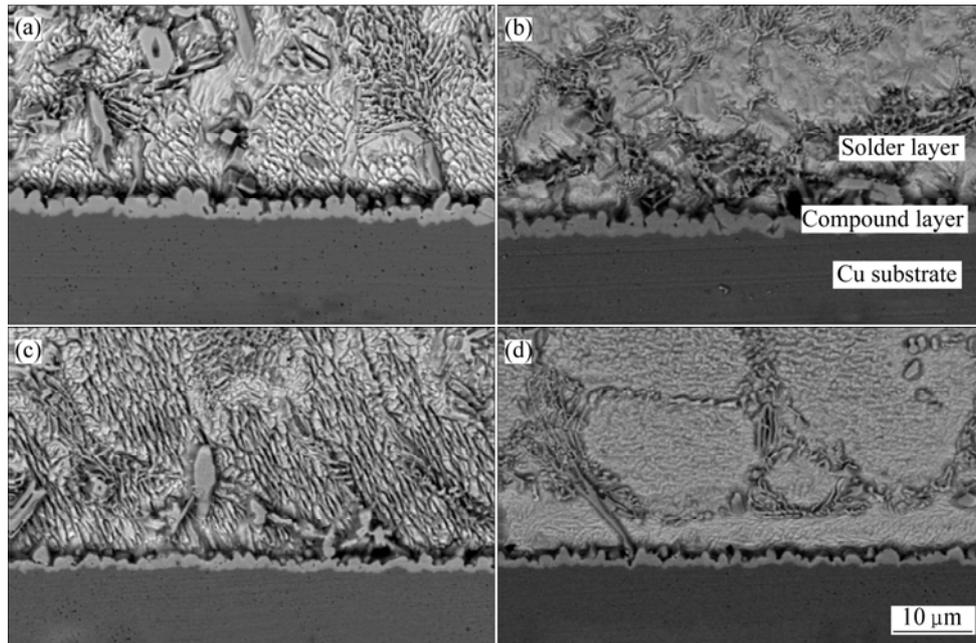


图 2 钎料与铜板钎焊后界面横截面的微观组织

Fig.2 Cross-sectional microstructures of solder/copper interfaces after soldering: (a) Sn-3.0Ag-0.5Cu; (b) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.05La; (c) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.1La; (d) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La

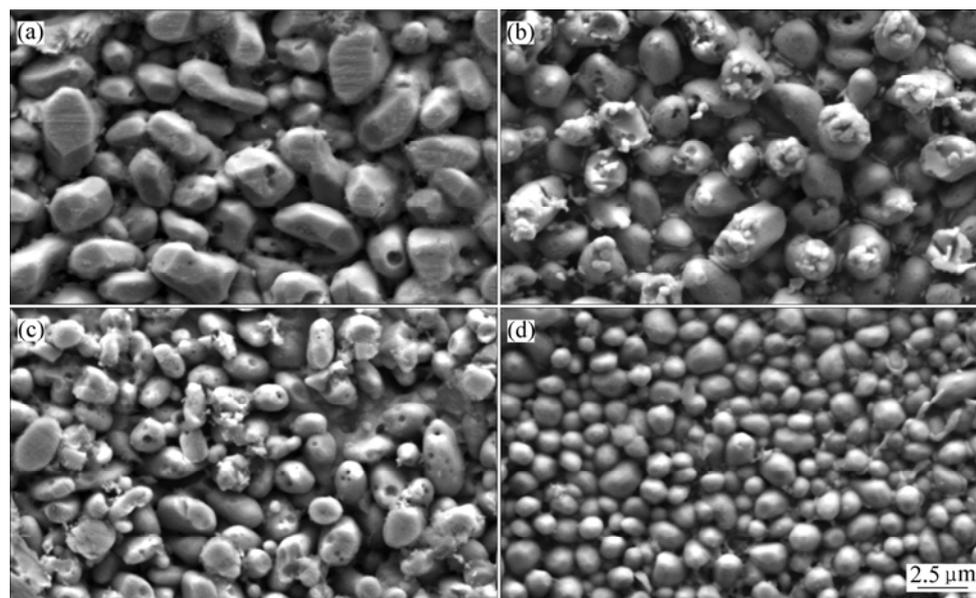


图 3 钎料与铜钎焊后界面顶部的微观组织

Fig.3 Top view microstructures of solder/copper interfaces after soldering: (a) Sn-3.0Ag-0.5Cu; (b) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.05La; (c) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.1La; (d) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La

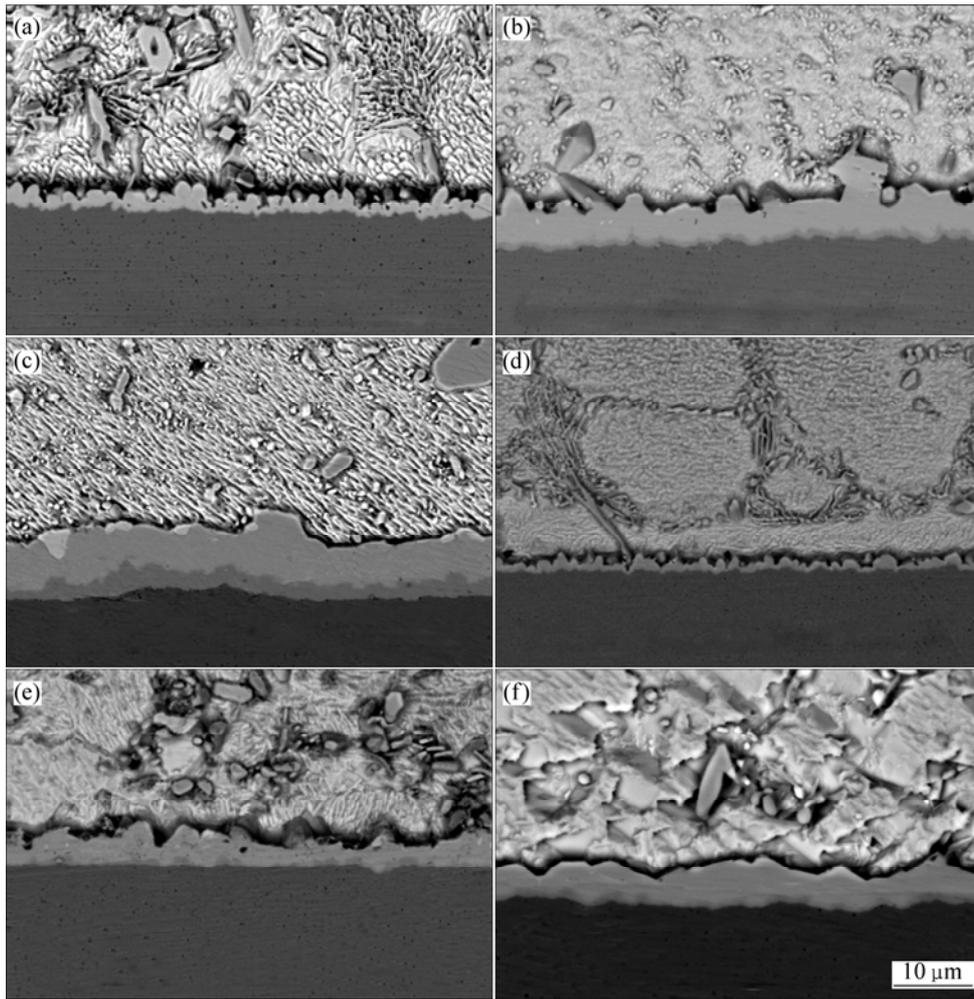


图4 钎料与铜钎焊界面 150 °C 下时效后微观组织

Fig.4 Microstructures of solders/copper interface after aging at 150 °C: (a) Sn-3.0Ag-0.5Cu, 0 h; (b) Sn-3.0Ag-0.5Cu, 200 h; (c) Sn-3.0Ag-0.5Cu, 1000 h; (d) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La, 0 h; (e) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La, 200 h; (f) Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La, 1000 h

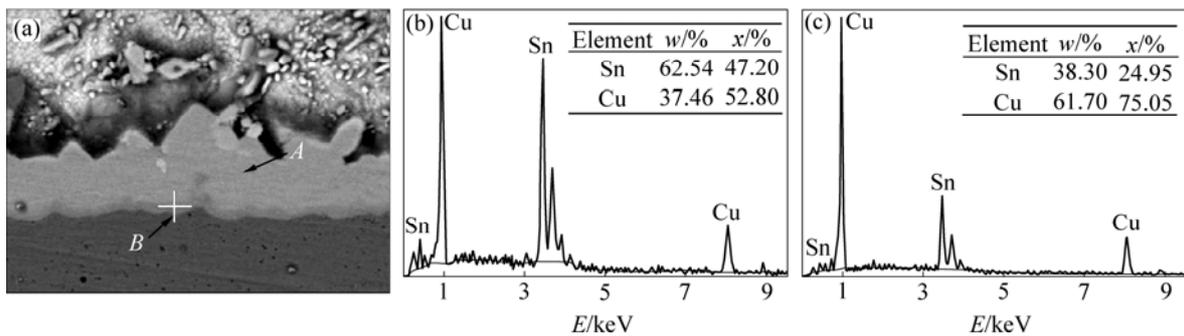


图5 150 °C 时效 200 h 后 Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.05La 钎料与铜钎焊界面的 EDX 分析

Fig.5 EDX analysis of Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.05La/copper interface after aging at 150 °C for 200 h: (a) SEM micrograph; (b) EDX pattern of Cu₆Sn₅ layer; (c) EDX pattern of Cu₃Sn layer

的延长趋于缓慢。这是因为在时效初期快速扩散通道尚未封闭，而在时效后期快速扩散通道逐渐封闭所致^[11]。

钎料与铜钎焊接头界面IMC在等温时效过程中生长行为与时效时间的关系可描述为^[12]

$$X_t = X_0 + At^n \tag{1}$$

式中 X_t 为钎料与铜界面IMC在 t 时刻的厚度， X_0 为钎料与铜界面IMC的初始厚度， A 为常数， n 为时间系数。

对式(1)取对数可得：

$$\ln(X_t - X_0) = n \ln t + \ln A \tag{2}$$

图 7 所示为不同La含量钎料与铜钎焊界面IMC的 $\ln(X_t - X_0)$ 与 $\ln t$ 关系。界面IMC生长动力学参数时间系数 n 和常数 A 可从曲线得到, 结果列于表 1。

时效过程中钎焊界面IMC生长由体扩散控制时时间系数 n 为 0.5, 晶界扩散控制生长时 n 接近 0.33^[11]。

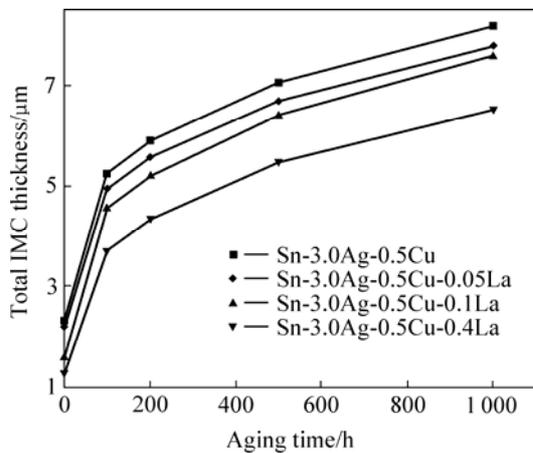


图 6 150 时效时钎料与铜钎焊界面 IMC 总厚度和时效时间的关系

Fig.6 Total IMC thickness at solder/copper interfaces as function of aging time at 150

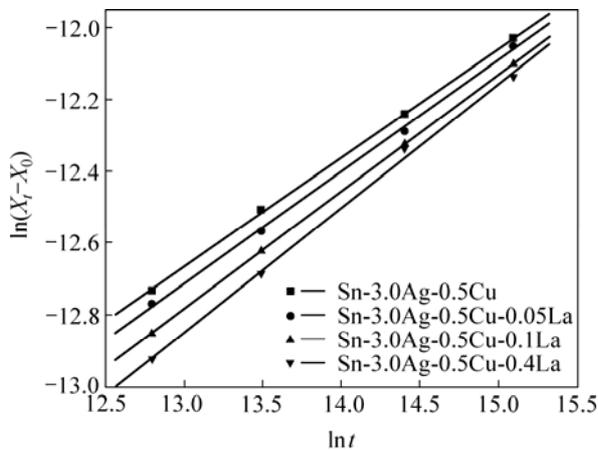


图 7 150 时效时钎料与铜钎焊界面IMC的 $\ln(X_t - X_0)$ 与 $\ln t$ 关系

Fig.7 Relationship between $\ln(X_t - X_0)$ and $\ln t$ for IMC at solder/copper interfaces aging at 150

表 1 钎焊界面 IMC 在时效过程中的生长动力学参数

Table 1 Growth kinetics parameters of IMC during aging

Alloy	$X_0/\mu\text{m}$	n	$A/(\text{nm}\cdot\text{s}^{1/n})$
Sn-3.0Ag-0.5Cu	2.29	0.30	60.0
Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.05La	2.18	0.31	57.2
Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.1La	1.80	0.33	41.6
Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La	1.26	0.35	34.1

SCHAEFER等^[13]建立了 n 接近于 0.33 时IMC由晶界扩

散控制的生长模型。由表 1 可知,随着La含量的增加,时间系数 n 逐渐从 0.30 增加到 0.35, 说明La的增加有使钎料与铜界面IMC在时效过程中的生长机制从晶界扩散控制向体扩散控制的趋势。

MA等^[14]计算指出Sn-Ag-Cu钎料与铜钎焊中 Cu_6Sn_5 相因有最负的Gibbs自由能而最易析出,但在Sn-Ag-Cu钎料合金中加La后,La能降低Sn的活度,从而降低 Cu_6Sn_5 的生成驱动力,使钎焊和时效过程后的IMC厚度减小。因此,La的添加能抑制Sn-3.0Ag-0.5Cu钎料与铜在钎焊和时效过程中IMC的生长。

2.4 钎料内部组织

图 8 所示为钎料内部的铸态、钎焊后和时效后显微组织。钎料的铸态组织由 β -Sn 枝晶以及Sn-Ag、Sn-Cu二元共晶和Sn-Ag-Cu三元共晶网络构成,粗大的 Cu_6Sn_5 和 Ag_3Sn 初生相均未被观察到。图 8(a)所示

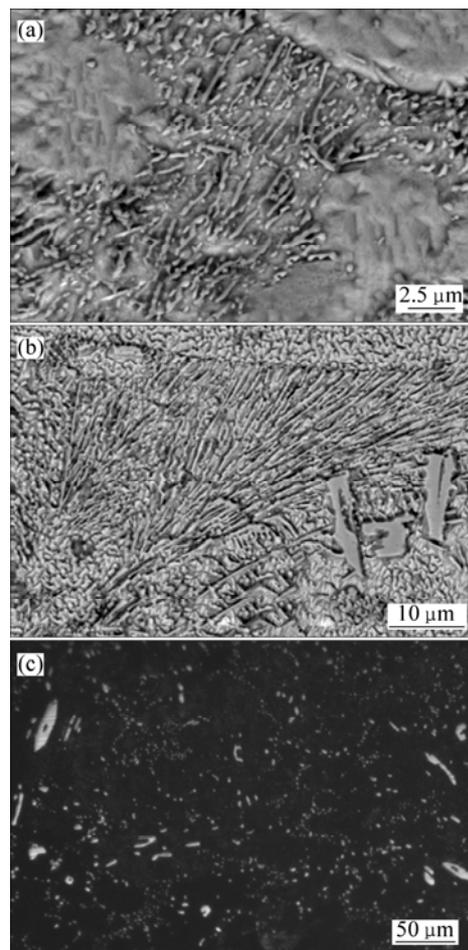


图 8 铸态、钎焊后和时效后钎料内部的显微组织

Fig.8 Microstructures inside solders: (a) Ternary eutectic structure of Sn-3.0Ag-0.5Cu alloy, cast; (b) Eutectic structure of Sn-3.0Ag-0.5Cu alloy after soldering; (c) OM microstructure of Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La alloy after aging for 1000 h 为Sn-3.0Ag-0.5Cu钎料合金中由针状 Ag_3Sn 粒状的

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\beta\text{-Sn}$ 组成的三元共晶SEM形貌。图 8(b)所示为 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料与铜钎焊后的钎料内部形貌图。由图可知,钎焊时界面反应并不能及时消耗快速溶解的Cu元素,多余的Cu元素将向钎料内扩散,当超过Cu在钎料内的溶解度时将在钎料内部析出粗大的初生 Cu_6Sn_5 相,但文献[15-16]观察到的粗大复杂 Ag_3Sn 相在此并未观察到,Ag元素仍然存在于共晶组织中。图 8(c)所示为 Sn-3.0Ag-0.5Cu-0.4La 钎料与铜钎焊后时效 1 000 h 界面的OM形貌图。由图 4(f)和图 8(c)可知,时效后仍未形成粗大 Ag_3Sn 相,但细小 Ag_3Sn 颗粒沿共晶网络析出。随着时效时间延长, Ag_3Sn 颗粒逐渐粗化。但是 Ag_3Sn 颗粒和 Cu_6Sn_5 初生相相比,不仅细小而且呈网络分布,可使钎料内部得到强化。

图 9 所示为钎料内部初生 Cu_6Sn_5 相显微形貌。图 9(a)所示为初生 Cu_6Sn_5 相的中空和实心六方棱柱两种

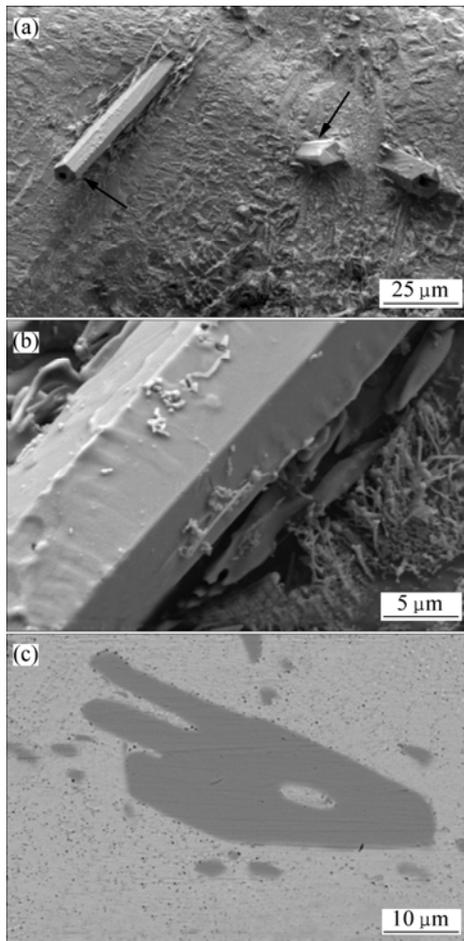


图 9 钎料内部初生 Cu_6Sn_5 相形貌

Fig.9 Microstructures of primary Cu_6Sn_5 phases inside solders: (a) Three dimensional images of solid-type and hollow-type Cu_6Sn_5 phases; (b) Higher magnification of Cu_6Sn_5 phases; (c) Irregular cross sections of Cu_6Sn_5 phases 三维形貌。中空初生 Cu_6Sn_5 相的形成是因为中间溶解并填入钎料,实心初生 Cu_6Sn_5 相是在粗大的初生 Ag_3Sn

相和空洞上形核,由螺位错生长机制控制^[17]。由图 8(c)可知,中空的 Cu_6Sn_5 相要明显多于实心的 Cu_6Sn_5 相,这是因为钎焊过程中未形成粗大的 Ag_3Sn 相,不能提供实心 Cu_6Sn_5 相生长所需的形核核心。由图 9(c)可知,除规则的中空和实心六方棱柱两种 Cu_6Sn_5 相,还有不规则的 Cu_6Sn_5 析出相。其形成的原因可能和凝固过程中的热流方向有关。

3 结论

1) Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料与铜板钎焊后界面形成了连续的扇形 Cu_6Sn_5 化合物层,时效 100 h 后 Cu_3Sn 化合物层在 Cu_6Sn_5 化合物层与铜基板之间析出,且在 Cu_6Sn_5 层里嵌有 Ag_3Sn 颗粒。

2) Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料与铜板钎焊后界面形成的 Cu_6Sn_5 化合物层的厚度和平均颗粒直径均随钎料合金中La含量的增加而减小。界面 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 的总厚度随时效时间的增加而增厚,在相同的时效条件下随La含量的增加而减小。IMC在时效过程中生长动力学的时间系数 n 随着La含量的增加逐渐增大。

3) 钎焊后钎料内部形成了中空和实心两种六方棱柱状的 Cu_6Sn_5 相,但Ag元素仍以共晶形式存在,时效后 Ag_3Sn 颗粒沿钎料内部的共晶组织网络析出。

REFERENCES

- [1] WANG Jian-xin, XUE Song-bai, FANG Dian-song, JU Jin-long, HAN Zong-jie, YAO Li-hua. Effect of diode-laser parameters on shear force of micro-joints soldered with Sn-Ag-Cu lead-free solder on Au/Ni/Cu pad[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(8): 1374-1378.
- [2] WU C M L, YU D Q, LAW C M T, WANG L. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions[J]. Mater Sci Eng R, 2004, 44(1): 1-44.
- [3] 段莉蕾, 于大全, 赵杰, 王来. Sn-9Zn-3Bi/Cu 钎焊接头在 170 时效过程中的显微结构[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 842-847.
DUAN Li-lei, YU Da-quan, ZHAO Jie, WANG L. Microstructures of Sn-9Zn-3Bi solder/Cu joint during long-term aging at 170 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 842-847.
- [4] VIANCO P T, REJENT J A, HLAVA P F. Solid-state intermetallic compound layer growth between copper and 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu solder[J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(10): 991-1004.
- [5] CHEN Z G, SHI Y W, XIA Z D, YAN Y F. Properties of

- lead-free solder SnAgCu containing minute amounts of rare earth[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32(4): 235-243.
- [6] LAW C M T, WU C M L, YU D Q, WANG L, LAI J K L. Microstructure, solderability, and growth of intermetallic compounds of Sn-Ag-Cu-RE lead-free solder alloys[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(1): 89-93.
- [7] CHEN B L, LI G Y. Influence of Sb on IMC growth in Sn-Ag-Cu-Sb Pb-free solder joints in reflow process[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 462/463: 395-401.
- [8] 卢斌, 王娟辉, 栗慧, 朱华伟, 焦宪贺. 添加 0.10%Ce 对 Sn-0.7Cu-0.5Ni 焊料与 Cu 基板间界面 IMC 的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(2): 390-395.
LU Bin, WANG Juan-hui, LI Hui, ZHU Hua-wei, JIAO Xian-he. Effect of 0.10% Ce on intermetallic compounds at Sn-0.7Cu-0.5Ni/Cu interface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(2): 390-395.
- [9] LIN C Y, JAO C C, LEE C, YEN Y W. The effect of non-reactive alloying elements on the growth kinetics of the intermetallic compound between liquid Sn-based eutectic solders and Ni substrates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 440(1/2): 333-340.
- [10] KIM H K, TU K N. Kinetic analysis of the soldering reaction between eutectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(24): 16027-16034.
- [11] DENG X, PIOTROWSKI G, WILLIAMS J J, CHAWLA N. Influence of initial morphology and thickness of Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn intermetallics on growth and evolution during thermal aging of Sn-Ag solder/Cu joints[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32(12): 1403-1413.
- [12] RIZVI M J, CHAN Y C, BAILEY C, LU H, ISLAM M N. Effect of adding 1 wt% Bi into Sn-2.8Ag-0.5Cu solder alloy on the intermetallic formations with Cu-substrate during soldering and isothermal aging[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 407(1/2): 208-214.
- [13] SCHAEFER M, FOURNELLE R A, LIANG J. Theory for intermetallic phase growth between Cu and liquid Sn-Pb based on grain boundary diffusion control. *Journal of Electronic Materials*, 1998, 27(11): 1167-1176.
- [14] MA X, QIAN Y Y, YOSHIDA F. Effect of La on the Sn-rich halo formation in Sn60-Pb40 alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 327(1/2): 263-266.
- [15] XIAO W M, SHI Y W, LEI Y P, XIA Z D, GUO F. Comparative study of microstructures and properties of three valuable SnAgCuRE lead-free solder alloys [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2006, 35(5): 1095-1103.
- [16] LU H Y, BALKAN H, SIMN Ng K Y. Effect of Ag content on the microstructure development of Sn-Ag-Cu interconnects [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2006, 17(1): 171-178.
- [17] LI B, SHI Y W, LEI Y P, GUO F, XIA Z D, ZONG B. Effect of rare earth element addition on the microstructure of Sn-Ag-Cu solder joint[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(3): 217-224.

(编辑 龙怀中)