

文章编号: 1004-0609(2006)03-0495-05

Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面的显微结构^①

王 烨, 黄继华, 张建纲, 齐丽华
(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 研究了热-剪切循环条件下 Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎料/Cu 界面的显微结构, 分析了界面金属间化合物的生长行为, 并与恒温时效后的 Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面进行了对比。结果表明: 恒温时效至 100 h, Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面上已形成 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 两层金属间化合物; 而热-剪切循环至 720 周 Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面上只存在 Cu_6Sn_5 金属间化合物层, 无 Cu_3Sn 层生成, 在界面近域的钎料内, 颗粒状的 Ag_3Sn 聚集长大成块状; 在热-剪切循环和恒温时效过程中, 界面金属间化合物的形态初始都为扇贝状, 随着时效时间的延长逐渐趋于平缓, 最终以层状形式生长。

关键词: 热-剪切循环; 恒温时效; Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面; 金属间化合物

中图分类号: TG 42

文献标识码: A

Microstructure of Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu interface

WANG Ye, HUANG Jihua, ZHANG Jiangang, QI Lihua

(School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The microstructure of Sn-3.5Ag-0.5Cu /Cu interface after thermal-shearing cycling was investigated. Compared with Sn-3.5Ag-0.5Cu /Cu interface after isothermal aging, the development of interfacial IMC during thermal-shearing cycling was studied too. The results show that Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn IMC layers have formed at the interface of Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu after isothermal aging for 100 h, while only Cu_6Sn_5 IMC layer, no Cu_3Sn layer, presents at the Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu interface after thermal-shearing cycling for 720 cycles, and particle-like phase Ag_3Sn grows into massive phase in the field near to the interface. The interfacial IMC exists as scallop-like in the initial aging, during either thermal-shearing cycling or isothermal aging. Then they gradually grow up to planar-like with the aging time increasing.

Key words: thermal-shearing cycling; isothermal aging; Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu interface; intermetallic compound (IMC)

在电子组装中应用最广泛的是 Sn-Pb 钎料, 但 Pb 是一种有毒元素, 长期与含铅物质接触将对人体健康造成危害, 全世界范围内禁止 Pb 的使用已是大势所趋^[1~7]。在已开发研究的众多无铅钎料中, Sn-Ag-Cu 系合金由于具有优良的润湿性能和力学性能, 已被普遍认为是具有潜力的 Sb-Pb 钎料的替代品^[8~10]。电子组装中最常用的印制电路板和器件

金属化层材料为 Cu。因此, 研究钎料合金与 Cu 界面的界面反应对于焊点可靠性预测、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具有重要意义。

目前国内外对 Sn-Ag-Cu 无铅钎料/Cu 界面的界面反应已有很多研究^[10~15]。已有的研究对于再流焊过程中的界面反应比较充分; 而在焊点服役过程

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371010)

收稿日期: 2005-07-11; 修订日期: 2005-09-27

作者简介: 王 烨(1980-), 女, 硕士

通讯作者: 黄继华, 教授; 电话: 010-62334859; E-mail: jihua Huang47@sina.com

中的界面反应,已有的研究主要集中在恒温时效或热循环过程中热效应对焊点界面反应的影响方面。实际上,焊点在承受热循环温度载荷时,由于印刷电路板、焊接钎料、表面组装元器件的热膨胀系数存在很大差异,焊点内部还存在应力应变循环(这也是焊点在热循环作用下失效的根本原因)。而且,表面组装 Sn 基软钎料合金熔点和再结晶温度都很低,应变变形对焊点界面近域材料内部的物质传输、化合物的形核和生长都有显著影响。因此,服役中焊点界面行为与恒温时效或单纯热循环条件下焊点界面行为有着本质区别。本文作者研究了热-剪切循环(焊点同时承受热循环载荷和剪切循环载荷)条件下 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.5\text{Cu}/\text{Cu}$ 焊点的界面显微结构。应用扫描电镜和能谱分析等手段,研究了界面及其近域金属间化合物及其生长行为,并与恒温时效后的焊点界面进行了对比。

1 实验

实验采用模拟试样,如图 1 所示。试样由铜条和钨条在两端钎焊而成。由于钨和铜的热膨胀系数相差较大(钨为 $4.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 铜为 $16.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 在热循环条件下试样两端钎焊接头将同步产生剪切应力应变循环。钎料选用被广泛认可的 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}$

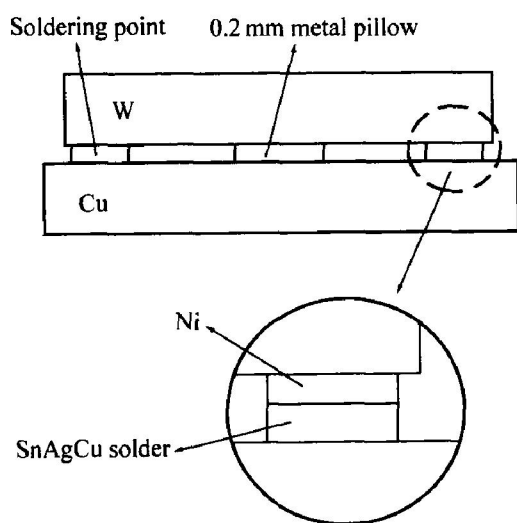


图 1 模拟试样示意图

Fig. 1 Sketch map of simulation samples

0.5Cu 合金。钨条长度为 100 mm, 铜条长度为 110 mm。钨的软钎焊性比较差, 为防止钎料/Cu 界面失效前焊点的其他部位先行失效, 钎焊前用扩散焊方法在钨条两端钎焊部位叠焊 Ni 箔(厚度为

0.1 mm)。钎焊时, 在铜条和钨条之间放置厚度为 0.2 mm 的金属垫片以控制焊缝间隙。将待焊试样在加热平台上进行钎焊, 钎焊峰值温度为 $230 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。实验所用材料均事先用丙酮和酒精清洗。

对钎焊后试样进行热-剪切循环实验。热-剪切循环温度范围为 $25 \sim 125 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。热-剪切循环周期为 1 h, 其中试样放入 202 型电热恒温烘干箱, 在 $125 \text{ } ^\circ\text{C}$ 保温 30 min, 取出在室温 $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ 放置 30 min。将试样分别进行 24、200、400、720 周热循环。为对比分析, 进行恒温时效实验。将试样在 $125 \text{ } ^\circ\text{C}$ 分别保温 12、100、360、720 h。将线切割后的焊点试样镶嵌并抛光后, 用 5% HCl 水溶液轻微腐蚀。应用 LEO-1450 型电子扫描电镜观察试样界面显微结构, 采用 KEVEX sigma 分析系统对界面组织进行能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 时效前 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.5\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面的显微结构

图 2 所示为时效前 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.5\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面的扫描电镜照片。图中从上到下依次为钎料、界面金属间化合物层和 Cu 基体。未经时效的焊点在 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.5\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面处形成了一层扇贝状的金属间化合物层, 能谱分析结果(见表 1)说明此化合物为 Cu_6Sn_5 。由于扇贝状形态有利于高速率反应的发生, 所以在回流焊时, 熔融钎料与 Cu 基板反应, 生成扇贝状 Cu_6Sn_5 层^[3]。

2.2 恒温时效后 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.5\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面的显微结构

图 3 所示为 $125 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时效不同时间后 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.5\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面的扫描电镜照片。可以看出, 时效

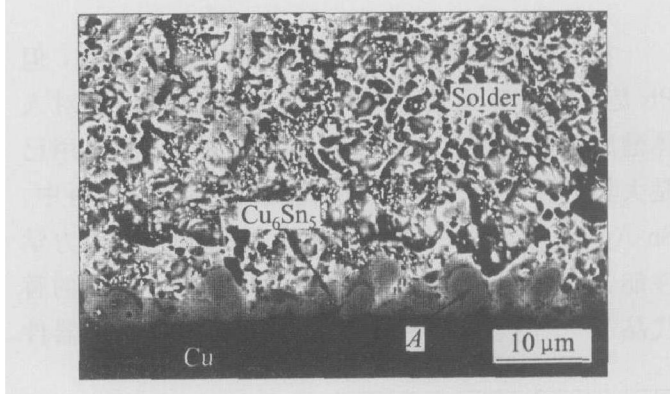


图 2 时效前 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.5\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM image of $\text{Sn}-3.5\text{Ag}-0.5\text{Cu}/\text{Cu}$ interface before aging

表 1 SnAgCu/Cu 界面及其近域 IMC 的能谱分析结果

Table 1 EDX analysis of IMC at SnAgCu/Cu interface and its neighborhood (mole fraction, %)

Position	Cu	Sn	Ag
Point A in Fig. 2	59.23	40.77	
Point B in Fig. 3(c)	58.86	41.14	
Point C in Fig. 3(c)	76.86	23.14	
Point D in Fig. 4(c)		24.76	75.24

长, 金属间化合物层的总厚度也逐渐增加, 其形态由扇贝状向层状转变。由 Cu-Sn 二元相图可知, 在常温下 Cu 和 Sn 可以形成 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 两种稳定的化合物。由于 Cu_3Sn 中 Cu 与 Sn 的摩尔比高达 3:1, 所以只有在 Sn 原子供给不足的情况下 Cu_3Sn 才会生成。实验所用的 Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎料中, Sn 含量很高, 为 96%。因此在钎焊时, 基体中的 Cu 与钎料中的 Sn 反应先生成连续致密的 Cu_6Sn_5 金属间化合物层。在随后的时效过程中, 基体中的 Cu 原子很难穿过 Cu_6Sn_5 层扩散到钎料一侧, 只能与 Cu_6Sn_5 发生反应生成 Cu_3Sn 。此结果和很多相关文献的报道是一致的^[10, 12~14]。

2.3 热-剪切循环后 Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面的显微结构

热-剪切循环后的 Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面扫描电镜照片如图 4 所示。可以看出, 热-剪切循环后在 Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面只存在单一连续 Cu_6Sn_5 层, 无新化合物层出现。短时间热-剪切循环时效时, Cu_6Sn_5 层仍保持扇贝状(见图 4(a))。随着热-剪切循环时效时间的延长, 扇贝状形态逐渐趋于平缓, 最后以层状形态生长(见图 4(b)和(c))。热-剪切循环至 720 周(125℃累计停留时间 360 h), 界面金属间化合物仍然只有 Cu_6Sn_5 , 没有生成 Cu_3Sn 。而在恒温时效 100 h 时, 界面上已生成一层很薄的 Cu_3Sn 层, 360 h 后的 SEM 照片中 Cu_3Sn 层已非常清晰。热-剪切循环至 720 周没有生成 Cu_3Sn , 表明基体中有足量的 Cu 原子穿过 Cu_6Sn_5 金属间化合物层扩散到钎料一侧, 与 Sn 反应生成 Cu_6Sn_5 。也就是说, Cu_6Sn_5 层没能有效阻挡 Cu 原子的扩散。因为原子的扩散主要是通过晶界、位错、空位等缺陷来实现的, 所以焊点在热-剪切循环过程中, 由于铜和钨的热膨胀系数差异, 在其内部产生剪切应力-应变循环, 导致界面上 Cu_6Sn_5 金属间化合物层存在过多缺陷, 为 Cu 原子的扩散提供了通道。 Cu_6Sn_5 金属间化合物层具有高硬度和高脆性, 最易成为焊点断裂的裂纹源, 引起焊点失效。

除了 Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面形成的 Cu_6Sn_5 金属间化合物层外, 在界面近域钎料内还分布着灰白色块状化合物(见图 4), 能谱分析结果(见表 1)表明此化合物为 Ag_3Sn 。图 5 所示为采用 Adamis7 数据库中的 Thermo-Calc 进行热力学模拟而得到的 Sn-3.5Ag-xCu 合金相图^[16]。由相图可知, 焊点冷却至液相线以下时, 作为第一相首先析出的是

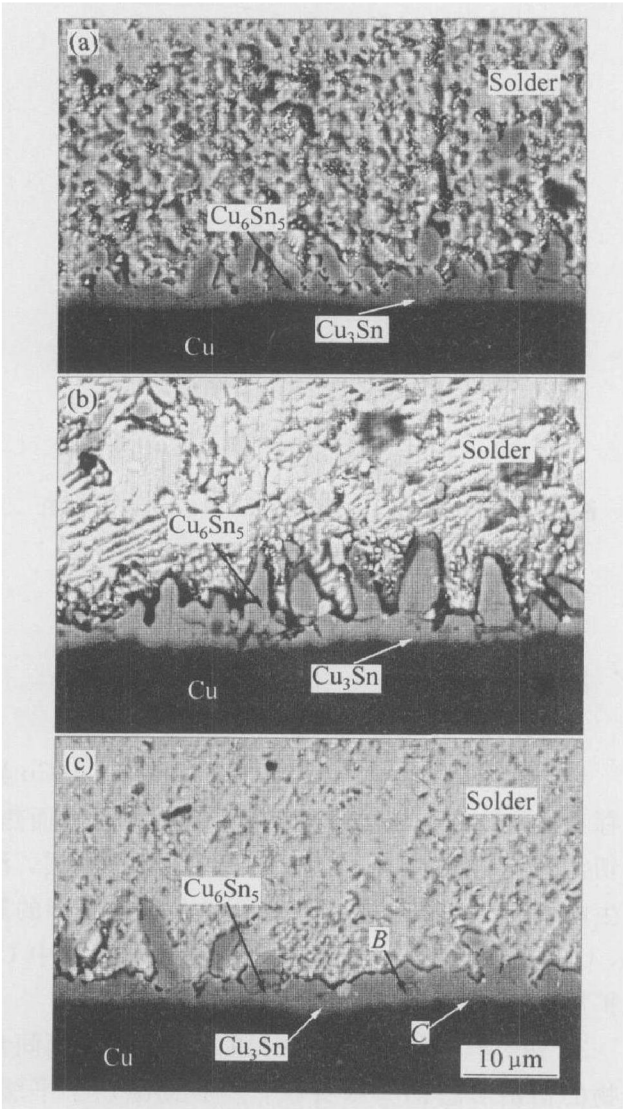


图 3 125℃恒温时效后 Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM images of Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu interface after isothermal aging at 125℃
(a) —100 h; (b) —360 h; (c) —720 h

后的界面金属间化合物层分为两层, 能谱分析结果(见表 1)表明分别为 Cu_6Sn_5 层和 Cu_3Sn 层。时效 100 h 后的 SEM 照片显示(图 3(a)), 在 Cu_6Sn_5 层和 Cu 基体间生成了一层很薄的 Cu_3Sn , 必须仔细观察才可以发现。时效 360 h 和 720 h 后, Cu_3Sn 的厚度明显增加(图 3(b)和(c))。随着时效时间的延

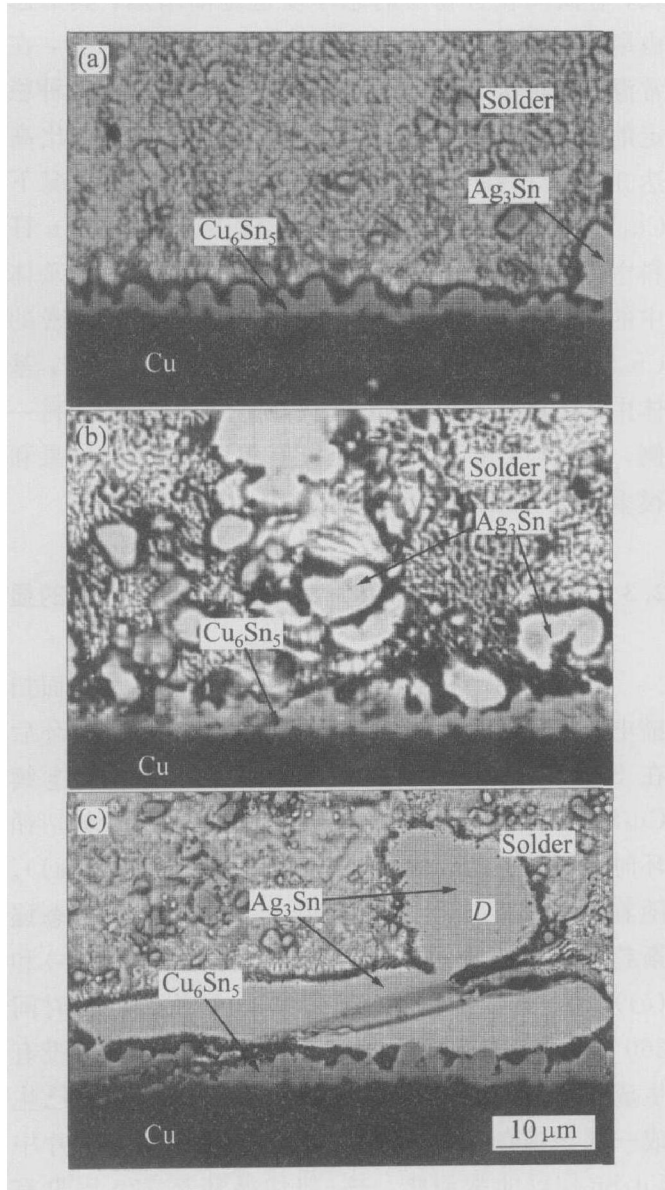


图 4 热-剪切循环时效后 Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu interface after thermal-shearing cycling aging
(a) -24 cycles; (b) -200 cycles; (c) -720 cycles

Ag₃Sn。当温度降低到接近共晶温度 217 °C 时,才有 β-Sn 析出,和 Ag₃Sn 形成共晶组织。因此,钎焊后的焊点中会有颗粒状 Ag₃Sn 弥散分布在钎料内部。由于 Ag₃Sn 颗粒尺寸太小,在经过腐蚀后的试样扫描电镜照片中几乎看不到。热-剪切循环过程中,Cu₆Sn₅ 层/钎料界面附近的 Sn 原子与从 Cu 基体扩散而来的 Cu 原子反应生成 Cu₆Sn₅,消耗了部分 Sn 原子,使 Cu₆Sn₅ 层/Cu 界面附近的钎料中 Ag 原子的含量相对增加,导致颗粒状 Ag₃Sn 聚积长大成块状。而在恒温时效过程中,由于 Cu 原子受 Cu₆Sn₅ 层的阻挡,只有很少量扩散到钎料一侧,形成的 Cu₆Sn₅ 化合物也相对较少,消耗的 Sn 原子量也大大降低,因此界面近域的 Ag₃Sn 没有长大现

象。Ag₃Sn 属于金属间化合物,其硬度明显高于钎料,所以 Ag₃Sn 以颗粒状弥散分布在钎料中可以对焊缝起到颗粒增强的作用,而块状 Ag₃Sn 则会使焊缝脆性增加,对焊点的可靠性造成不利影响。

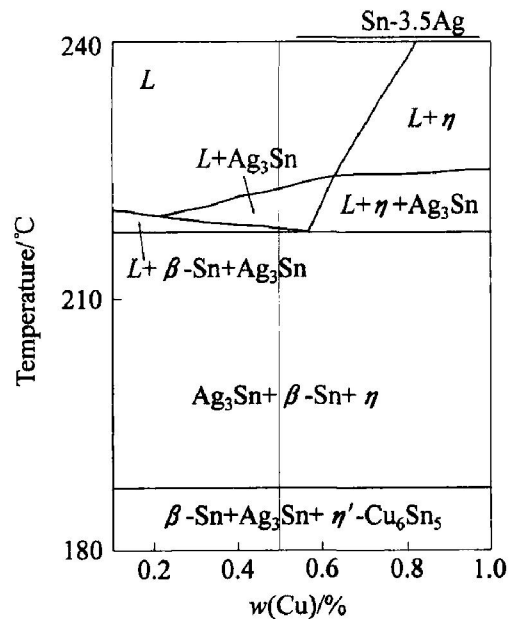


图 5 用 Thermo-Calc 计算的 Sn-3.5Ag-xCu 相图

Fig. 5 Phase diagram of Sn-3.5Ag-xCu calculated by Thermo-Calc

3 结论

1) 恒温时效 100 h 后, Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面存在 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 两层金属间化合物,而热-剪切循环至 720 周时,界面上只有 Cu₆Sn₅ 层,没有生成 Cu₃Sn。原因是由于剪切应力应变循环的影响,Cu₆Sn₅ 化合物层存在过多缺陷,为基体中 Cu 的扩散提供了通道。

2) 热-剪切循环和恒温时效过程中,金属间化合物的初始形态都为扇贝状,随后逐渐趋于平缓,最后以层状形式生长。但在界面近域,热-剪切循环时效后颗粒状 Ag₃Sn 聚集长大为块状,恒温时效后没有出现此类现象。

REFERENCES

- [1] 刘晓波, 王国勇. Sn-Ag 系电子无铅软钎料的超电势研究[J]. 电子工艺技术, 2002, 23(1): 7-9.
LIU Xiao-bo, WANG Guo-yong. Over-potential of Sn-Ag system electronic solders[J]. Electronics Process Technology, 2002, 23(1): 7-9.
- [2] He M, Lau W H, Qi G J, et al. Intermetallic com-

- pound formation between Sn-3.5Ag solder and Ni based metallization during liquid state reaction[J]. *Tin Solid Films*, 2004, 462-463: 376-383.
- [3] Zeng K, Tu K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2002, 38: 55-105.
- [4] Pang J H L, Low T H, Xiong B S, et al. Thermal cycling aging effects on Sn-Ag-Cu solder joint microstructure, IMC and strength[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 462-463: 370-375.
- [5] 赵 跃, 杜 昆, 胡 珍. 无铅软钎料的研究[J]. *广东有色金属学报*, 1998, 8(2): 99-105.
ZHAO Yue, DU Kun, HU Zhen. Study on lead-free solder[J]. *Journal of Guangdong Nonferrous Metals*, 1998, 8(2): 99-105.
- [6] Prakash K H, Sritharan T. Interface reaction between copper and molten Ti-lead solders[J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 2481-2489.
- [7] 黄明亮, 于大全, 王 来, 等. Sn-6Bi-2Ag(Cu, Sb) 无铅钎料合金微观组织分析[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(3): 486-490.
HUANG Ming-liang, YU Da-quan, WANG Lai, et al. Microstructures of Sn-6Bi-2Ag(Cu, Sb) lead-free solder alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 486-490.
- [8] 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, 21.
XU Tian-zhan, ZHAO Ma-qun, LIU Xin-hua. Study on the optimal lead-free solder alloy of Sn-Ag-Cu system[J]. *Electronic Components and Materials*, 2004, 23(8): 14-16, 21.
- [9] Luo W C, Kao C R. Liquid/solid and solid/solid reactions between SnAgCu lead-free solders and Ni surface finish[A]. *Proceedings of the 4th International Symposium on Electronic Materials and Packaging* [C]. Piscataway, NJ: IEEE, 2002. 330-334.
- [10] 戚 琳, 赵 杰, 王 来, 等. 波峰焊及再流焊无铅焊点组织演变规律的研究[J]. *电子工艺技术*, 2004, 25(2): 64-67.
- QI Lin, ZHAO Jie, WANG Lai, et al. Microstructure evolution in lead-free solder joints after wave soldering and reflow soldering [J]. *Electronics Process Technology*, 2004, 25(2): 64-67.
- [11] QI Lin, ZHAO Jie, WANG Xiu-min, et al. The effect of Bi on the IMC growth in Sn-3Ag-0.5Cu solder interface during aging process[A]. *Proceedings of 2004 International Conference on the Business of Electronic Product Reliability and Liability* [C]. Shanghai: Institute of Electrical and Electronics Engineering Inc, 2004. 42-46.
- [12] Yoon J W, Jung S B. Effect of isothermal aging on intermetallic compound layer growth at the interface between Sn-3.5Ag-0.75Cu solder and Cu substrate [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(13): 4211-4217.
- [13] Ahat S, 杜黎光, 孙志国, 等. SnAgCu 表面贴装焊点在时效和热循环过程中的组织及剪切强度变化[J]. *金属学报*, 2001, 37(4): 439-444.
Ahat S, DU Li-guang, SUN Zhi-guo, et al. Effects of aging and thermal cycling on the microstructure and shear strength of SnAgCu surface mount solder joint[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(4): 439-444.
- [14] 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(9): 990-1004.
- [15] Ahat S, Sheng M, Luo L. Effects of static thermal aging and thermal cycling on the microstructure and shear strength of Sn/sub 95.5/Ag/sub 3.8/Cu/sub 0.7/ solder joints[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(10): 2914-2921.
- [16] Kim K S, Huh S H, Suganuma K. Effects of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 352: 226-236.

(编辑 陈爱华)