

文章编号: 1004-0609(2006)04-0701-08

铜含量对 Sn-Cu 钎料与 Cu、Ni 基板钎焊界面 IMC 的影响^①

何大鹏¹, 于大全^{1, 2}, 王 来¹, C M L Wu²

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116023;

2. 香港城市大学 物理与材料科学系, 香港)

摘 要: 研究了不同铜含量的 Sn_{1-x}Cu 钎料($x = 0, 0.1\%, 0.3\%, 0.7\%, 0.9\%, 1.5\%$)与 Cu 板和 Ni 板在 260、280 和 290 °C 钎焊后界面金属间化合物(IMC)的成分和形貌。研究表明: 钎料与 Cu 板钎焊时, 钎焊温度越高, 界面处形成的 Cu₆Sn₅ IMC 厚度越大, 而在同一钎焊温度下, 随着钎料中铜含量的增加, IMC 的厚度先减少后增加; 与 Ni 板钎焊时, 界面 IMC 的厚度随着铜含量的增加而增加, 同时界面化合物的成分和形貌均发生了显著变化; 当 Cu 含量小于 0.3% (质量分数) 时, 界面处形成了连续的(Cu_xNi_{1-x})₃Sn₄ 层; 而当 Cu 含量为 0.7% 时, 界面处同时存在着短棒状(Cu_xNi_{1-x})₃Sn₄ 和大块状(Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ IMC; 当铜含量继续增大时(0.9%~1.5%), (Cu_xNi_{1-x})₃Sn₄ IMC 消失, 只发现了棒状(Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ IMC。讨论了钎料中 Cu 含量对与 Cu、Ni 基板钎焊接头界面化合物生长的影响, 并进一步讨论了(Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ IMC 的形成和长大机理。

关键词: Sn-Cu 钎料; 金属间化合物(IMC); 钎焊; 界面反应

中图分类号: TG 425.1

文献标识码: A

Effect of Cu content on IMC between Sn-Cu solder and Cu and Ni substrates

HE Da-peng¹, YU Da-quan^{1, 2}, WANG Lai¹, C M L Wu²

(1. School of Materials Science and Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. Department of Physics and Materials Science,

City University of Hong Kong, Hong Kong, China;)

Abstract: The reactions between Sn_{1-x}Cu($x = 0, 0.1\%, 0.3\%, 0.7\%, 0.9\%, 1.5\%$) and Cu or Ni at 260, 280 and 290 °C were studied to reveal the effect of varying Cu content on the composition and morphologies of intermetallic compounds (IMC) formed at the interface between solders and the substrate. The IMCs formed at the interface of Sn-Cu/Cu are Cu₆Sn₅. The higher the temperature is, the thicker the IMC layer forms. While soldering at the same temperature, with the increase of Cu content the thickness of IMC reduces first then increases. The thickness of IMC increases with the increase of Cu content when soldered with Ni at 260 °C. And at the same time, the composition and morphologies of the IMC have notable changes. When the Cu content is below 0.3% (mass fraction), a continuous (Cu_xNi_{1-x})₃Sn₄ IMC layer formed at the interface. When the Cu content is 0.7%, bigger facet (Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ IMCs are found on the (Cu_xNi_{1-x})₃Sn₄ IMC layer. At higher Cu content (0.9%~1.5%), stick shaped (Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ IMCs are detected and (Cu_xNi_{1-x})₃Sn₄ IMCs disappear. The effect of Cu content on the growth of IMC layer is analyzed and the formation and growth mechanisms of (Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ IMC are discussed further.

Key words: Sn-Cu solder; intermetallic compound (IMC); soldering; interfacial reaction

① 基金项目: 辽宁省自然科学基金(20041078); 大连理工大学青年教师基金

收稿日期: 2005-09-30; 修订日期: 2005-11-15

通讯作者: 王 来, 教授; 电话: 0411-84707636; 传真: 0411-84709284; E-mail: wangl@dlut.edu.cn

人们对环境保护和铅的毒害性的关注推动了无铅钎料的发展。经过 10 多年的研究和开发, 目前已有许多无铅钎料可以代替 Sn-Pb 钎料应用于电子工业中。在大量的无铅钎料中, Sn-Ag-Cu 被推荐为较好的取代品。而 Sn-0.7Cu 合金广泛应用于波峰焊, 并且在倒装焊时能更好的代替共晶 Sn-Pb 钎料^[1]。与 Sn-Pb 钎料相比, 由于当前无铅钎料合金中引入了很多合金化元素(如 Cu、Ag、Ni、In、Zn、Ni 和稀土元素^[1-3]等), 因此使得润湿反应变得更加复杂^[1, 4-6]。

众所周知, 钎焊时的主要问题是钎料和基板之间金属间化合物(IMC)的形成和长大。镍作为一种可焊接的阻挡层被广泛的用来防止钎料和铜的反应^[7, 8]。Chen 等^[8]和 Ho 等^[9]报道了铜含量对 Sn-Cu、Sn-Ag-Cu 钎料和镍基板钎焊时 IMC 的成分有非常大的影响, 表明了钎料中准确控制铜含量的必要性。对 Sn-Ag-Cu 钎料来说, 当铜含量低于 0.2% 时, 反应的产物是 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$; 当铜含量低于 0.6% 时, 反应的产物是 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ 和 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ 的混合物; 而当铜含量高于 0.6% 时, 只能找到 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ 。在他们的实验中, 钎焊时间非常长, 达到 10 min 和 25 h, 而在实际钎焊过程中钎焊时间大约是 1 min。因此, 本文作者研究了短时间钎焊后铜含量对 Sn-Cu/Cu 及 Sn-Cu/Ni 界面处 IMC 的影响。

1 实验

实验所用 Sn-xCu 合金($x = 0, 0.1\%, 0.3\%, 0.7\%, 0.9\%, 1.5\%$)由高纯度的金属制得, 其中锡为 99.95%, 铜为 99.999%, 将其按成分称好放在 500 °C 的真空炉中熔炼 5 h, 然后用不锈钢模具浇铸。镍板(纯度为 99.95%)和铜板(纯度为 99.999%)厚度为 0.1 mm, 长度和宽度为 10 mm。将其打磨光亮之后先后用稀盐酸和酒精清洗, 然后在空气中烘干。将钎料切成每个 0.2 g 的小钎料片进行钎焊。钎料片的体积大概为 0.2 cm³。钎焊温度为 260、280 和 290 °C, 钎焊时间为 30、60 和 90 s。

为了观察钎焊接头界面的 IMC, 将焊点用环氧树脂封装在有机玻璃管中, 然后打磨并用 1 μm 的金刚石抛光膏抛光。将抛光好的试样用 93% 的甲醇、5% 硝酸和 2% 盐酸腐蚀液腐蚀, 接着在试样表面镀上一层金, 然后再进行结构观察。用 5% 的硝酸将表面的钎料腐蚀完毕之后观察 IMC 的形貌。钎焊接头和 IMC 的形貌均用电压为 20 keV 扫描电镜

(SEM)(JSM-820, JSM-5600LV)观察。用能谱分析仪(EDX)来确定 IMC 的成分。用 X 射线衍射分析仪(XRD-6000)来鉴定去除钎料之后的 IMC 的成分。钎焊接头和分析部位如图 1 所示。因界面处 IMC 的起伏程度很大, 直接测量 IMC 层厚度准确性较差。实验中采用 Q500IW 图像分析仪测定 IMC 的面积, 然后除以总的长度, 得到 IMC 的平均厚度。

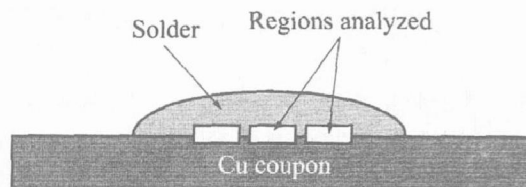


图 1 钎焊接头分析部位示意图

Fig. 1 Schematic diagram of analyzed regions of solder joint

2 结果

图 2 所示为 Sn-xCu/Cu 在 260 °C 钎焊 60 s 后钎焊接头的截面微观组织。由图可见, 其 IMC 的成分均为 Cu₆Sn₅, 当铜含量较小($x = 0, 0.1\%, 0.3\%$)时, 扇贝状的 IMC 很小, 且 Cu₆Sn₅ 颗粒与 IMC 层出现剥离; 当铜含量大于 0.7% 时, 扇贝状的 Cu₆Sn₅ IMC 颗粒变得很粗大, 部分 Cu₆Sn₅ IMC 可达数十微米, 直径可达 4~5 μm, IMC 层变厚。

图 3 所示分别为 Sn-xCu/Cu 在 260、280 和 290 °C 钎焊 60 s 后 IMC 厚度随铜含量的变化曲线。由图可以看出, 在相同钎焊温度和钎焊时间下, 随着铜含量的增加, IMC 的厚度先减小后增大。而钎焊温度越高, 钎焊后 IMC 的厚度越大, 铜含量对 IMC 厚度的影响越小, 其曲线越平坦。

图 4 所示为 260 °C Sn-xCu/Ni 接头反应产物的 X 射线衍射谱。由图可见, Sn-0.1Cu 和 Sn-0.3Cu 的反应产物只有 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ IMC; 而 Sn-0.7Cu 钎料, 我们观察到了 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ 和 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ 两种成分的 IMC; 当铜含量再增加时, Sn-0.9Cu 和 Sn-1.5Cu 在界面处只有 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ IMC。

在 SEM 下观察钎焊后 IMC 的形貌时, 发现 Sn-xCu/Ni 界面呈现不同的形貌, 如图 5 所示。在图 5(a) 中, 在 Sn-0.1Cu 和 Ni 基板之间形成粒状的 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ IMC。随着铜含量的增加, Sn-0.3Cu 钎料的 IMC 转变为短棒状。让我们感到惊讶的是在 Sn-0.7Cu/Ni 界面出现了意料之外的多面

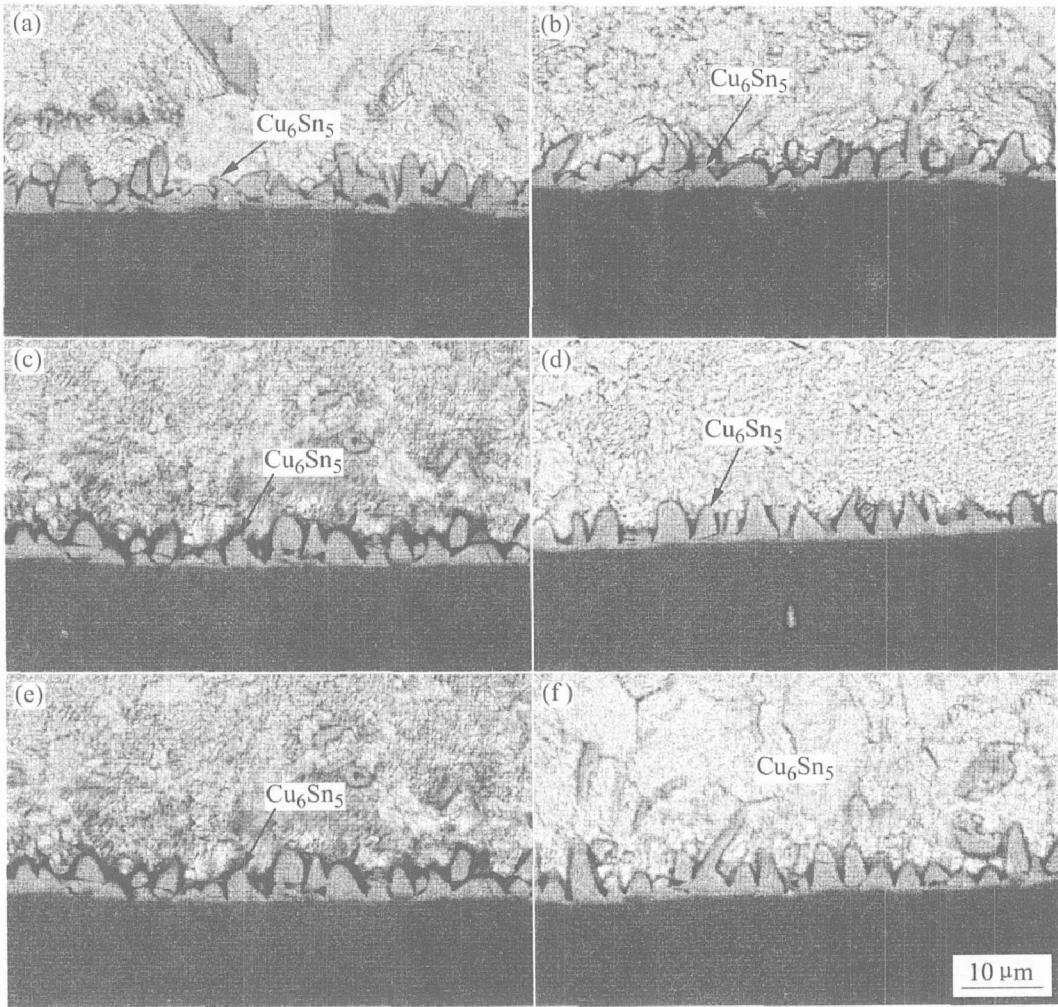


图 2 260 °C 钎焊 60 s 后 Sn-xCu/Cu 接头钎焊反应界面

Fig. 2 Interface for reaction of Sn-xCu/Cu joint at 260 °C for 60 s

(a) —Sn/Cu; (b) —Sn-0.1Cu/Cu; (c) —Sn-0.3Cu/Cu;
(d) —Sn-0.7Cu/Cu; (e) —Sn-0.9Cu/Cu; (f) —Sn-1.5Cu/Cu

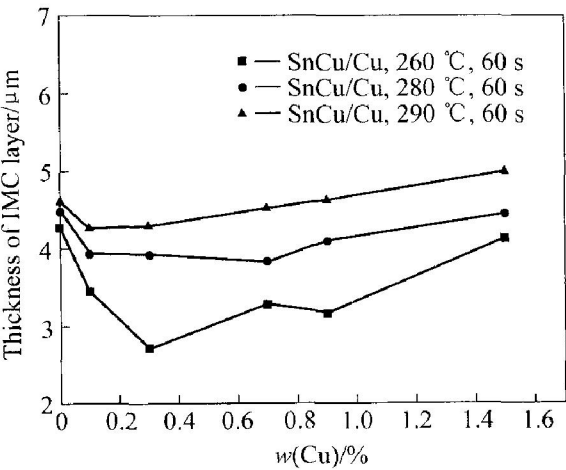


图 3 不同温度下 Sn-xCu/Cu 接头 IMC 厚度
随铜含量的变化曲线

Fig. 3 Variational curves of IMC thickness of
Sn-xCu/Cu joints vs content of copper
at different temperatures

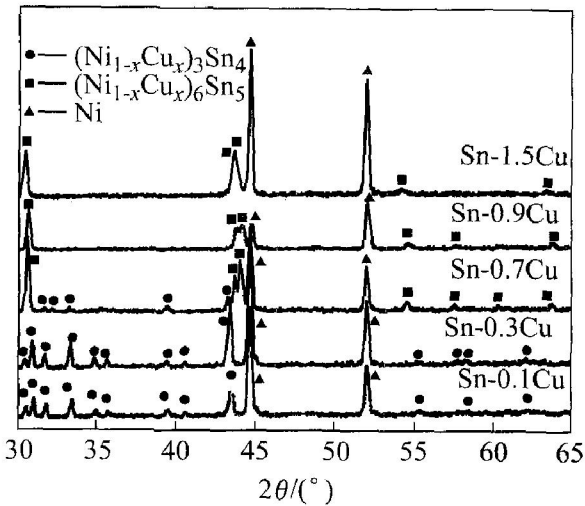


图 4 260 °C 钎焊 60 s 反应产物的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns for reaction products
at 260 °C for 60 s

体 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ IMC, 如图 5(c) 所示; 同时, 在多面体 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ IMC 下面发现了棒状的 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ IMC, 并且 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 化合物在 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ 相上形成和长大。实际上, 在我们以前的研究中, 将镍片浸蘸在熔化的钎料中时, 在 Sn-3.5Ag-0.7Cu/Ni 界面的润湿反应边缘位置曾发现过这种 IMC^[10]。这种 IMC 的形成原因将在后面加以讨论。然而, 当铜含量高于 0.9% 时, $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ IMC 消失了, 整个界面只有棒状的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ IMC, 如图 5(d) 和 5(e) 所示。在界面处随着温度的变化而变化的 IMC 的成分已在表 1 列出。从中可以看出, 相同成分的钎料在 3 种钎焊温度下 IMC 的成分是一样的, 而在相同的钎焊温度下, 随着钎料中铜含量的增加, IMC 中镍含量下降, 同时铜含量上升。

图 6 所示为 Sn-Cu 钎料与镍基板的 260 °C 钎焊

接头的截面微观组织, $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ IMC 层比 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ IMC 层要薄。在 Sn-1.5Cu/Ni 界面有近十微米长的棒状 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ IMC 生长。随着铜含量的增加, 在 Sn-0.7Cu、Sn-0.9Cu 和 Sn-1.5Cu 钎料中可发现沉积相为 Cu_6Sn_5 和 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ 。

图 7 所示为 Sn-xCu/Ni 在 260 °C 钎焊 30、60 和 90 s 后 IMC 的厚度随铜含量的变化曲线。由图可以看出, 相同的钎焊温度和钎焊时间下 IMC 的厚度随着铜含量的增加而增大。而铜含量相同时, IMC 的厚度随着钎焊时间的增加而增大。

3 讨论

3.1 Cu 含量对 Sn-Cu/Cu 界面处 IMC 的影响

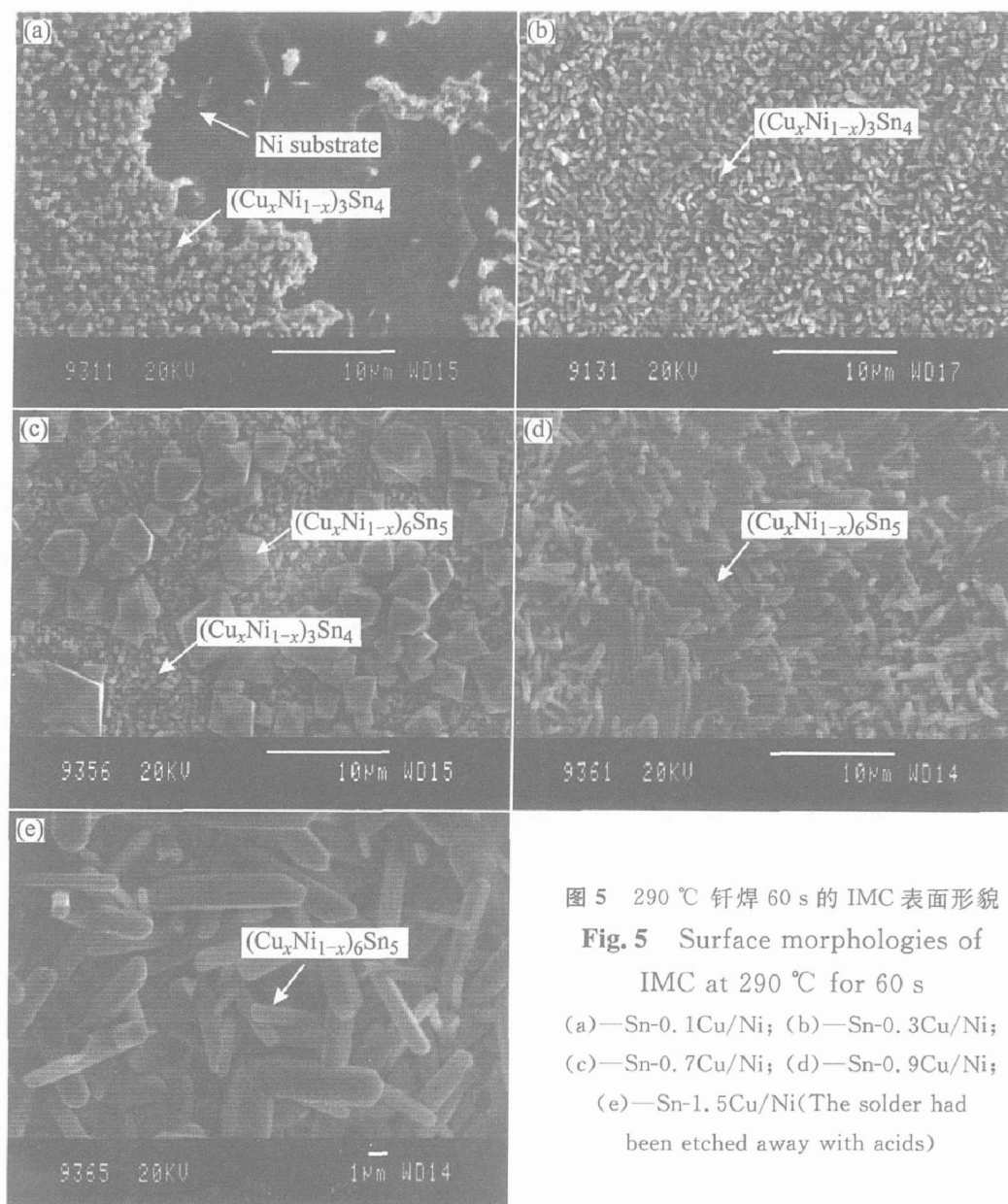


图 5 290 °C 钎焊 60 s 的 IMC 表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of IMC at 290 °C for 60 s

- (a)—Sn-0.1Cu/Ni; (b)—Sn-0.3Cu/Ni;
(c)—Sn-0.7Cu/Ni; (d)—Sn-0.9Cu/Ni;
(e)—Sn-1.5Cu/Ni(The solder had been etched away with acids)

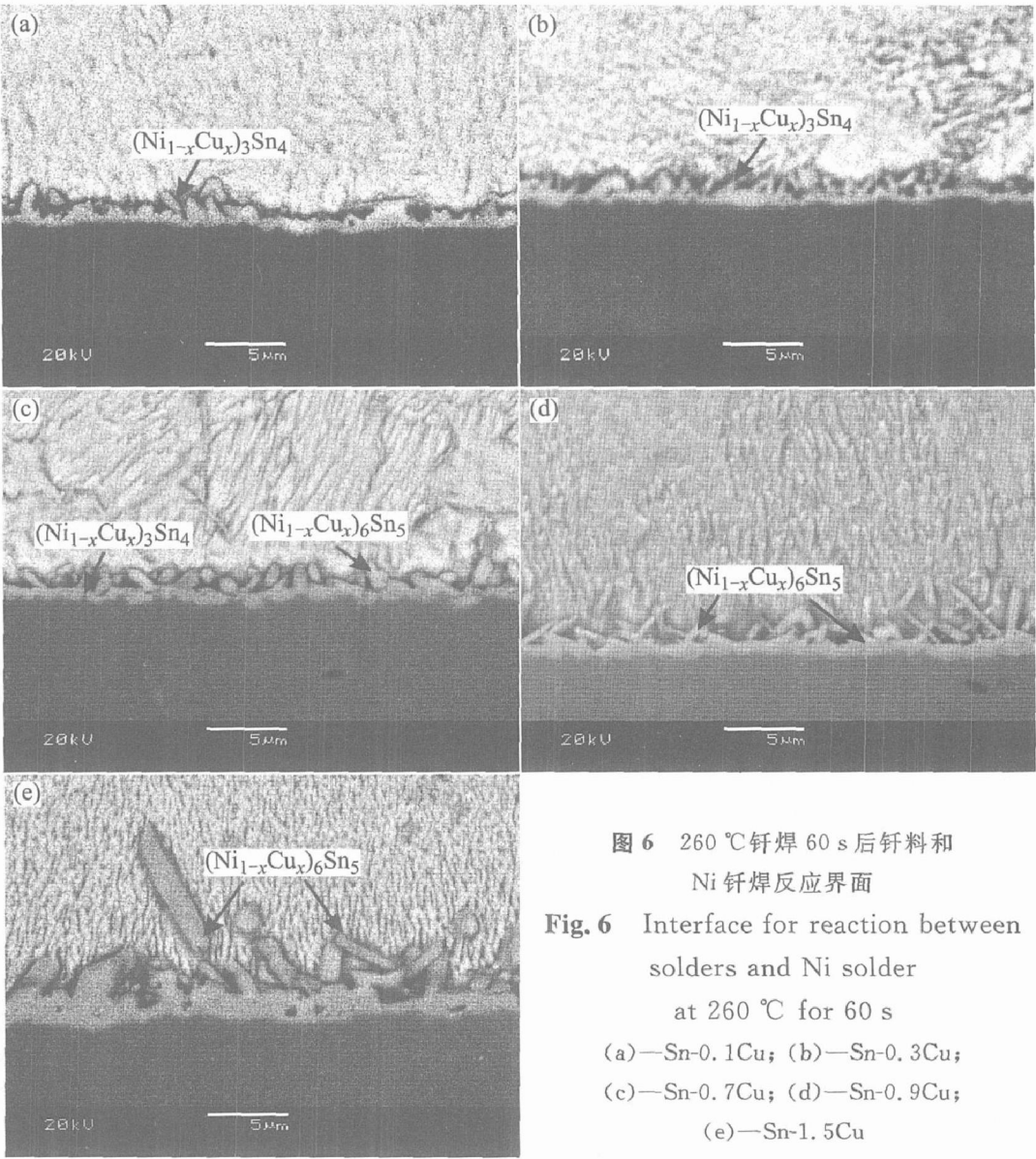


图 6 260 °C 钎焊 60 s 后钎料和 Ni 钎焊反应界面

Fig. 6 Interface for reaction between solders and Ni solder at 260 °C for 60 s

(a)—Sn-0.1Cu; (b)—Sn-0.3Cu;
(c)—Sn-0.7Cu; (d)—Sn-0.9Cu;
(e)—Sn-1.5Cu

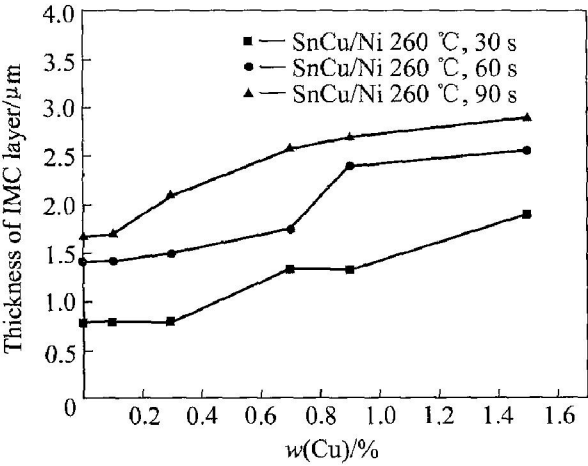


图 7 不同温度下 Sn-xCu/Ni 接头 IMC 厚度随 Cu 含量的变化曲线

Fig. 7 Variational curves of IMC thickness of Sn-xCu/Ni joints vs content of copper at different temperatures

表 1 钎焊 60 s 后钎料成分和反应产物

Table 1 Compositions of solders and reaction products soldered for 60 s (mass fraction, %)

Solder	Reaction at 260 °C	Reaction at 280 °C	Reaction at 290 °C
Sn-0.1Cu	(Cu ₁₀ Ni ₉₀) ₃ Sn ₄	(Cu ₆ Ni ₉₄) ₃ Sn ₄	(Cu ₁₀ Ni ₉₀) ₃ Sn ₄
Sn-0.3Cu	(Cu ₂₀ Ni ₈₀) ₃ Sn ₄	(Cu ₂₀ Ni ₈₀) ₃ Sn ₄	(Cu ₂₀ Ni ₈₀) ₃ Sn ₄
Sn-0.7Cu	(Cu ₂₀ Ni ₈₀) ₃ Sn ₄ / (Cu ₆₀ Ni ₄₀) ₆ Sn ₅	(Cu ₂₀ Ni ₈₀) ₃ Sn ₄ / (Cu ₆₀ Ni ₄₀) ₆ Sn ₅	(Cu ₂₀ Ni ₈₀) ₃ Sn ₄ / (Cu ₆₀ Ni ₄₀) ₆ Sn ₅
Sn-0.9Cu	(Cu ₆₀ Ni ₄₀) ₆ Sn ₅	(Cu ₆₀ Ni ₄₀) ₆ Sn ₅	(Cu ₆₀ Ni ₄₀) ₆ Sn ₅
Sn-1.5Cu	(Cu ₇₅ Ni ₂₅) ₆ Sn ₅	(Cu ₈₂ Ni ₁₈) ₆ Sn ₅	(Cu ₈₀ Ni ₂₀) ₆ Sn ₅

由于铜在锡中的溶解度为 1.1%^[11, 12], 当 Sn-Cu 钎料中铜含量低于 1.1% 时, 生成的 Cu₆Sn₅ IMC 将有一部分溶解到钎料中, 从而导致 IMC 的减少。另一方面, 当 Sn-Cu 钎料中铜含量高于 1.1% 时, 钎料中的 Cu₆Sn₅ 将沉积下来, 使得 IMC 层变厚。

另外, 当在锡中加入铜元素时, 由于锡和铜之间有很大的亲和力, 从而导致锡的活度降低, 这就是图 3 中曲线为什么先下降的另一个原因。从图 2 中也可以发现, Cu_6Sn_5 IMC 颗粒的大小与 IMC 的厚度变化是一致的, 先减小后增大。 Sn-Cu 与铜反应时, 锡的活度越大, 其反应也就越容易进行, 产物也就越多。

当在钎料中加入少量铜时, 由于锡和铜之间的很大的亲和力, 使锡的活度降低, 所以加入少量铜后与纯锡相比使 IMC 颗粒变小, 如图 2(b) 和(c) 所示; 另一方面, 由于锡中铜含量还没有达到溶解度, Cu_6Sn_5 IMC 溶解从而使得加入少量铜比加入大量铜的钎料钎焊后 IMC 颗粒较小。当铜的加入量超过铜在 Sn 中的溶解度时, Cu_6Sn_5 将沉积下来, 从而导致 IMC 颗粒变大, 如图 2(d)、(e) 和(f) 所示。

IMC 的生成量由系统能够提供的能量决定, 能量越高, 其 IMC 的厚度也就越大。当钎焊温度升高时, 其 ΔT (钎焊温度与钎料熔点之差) 越大, 从而系统能够提供的能量越多, 使 IMC 层生长速度越快。如图 3 所示, 钎焊温度越高, 其 IMC 越厚。而当钎焊温度越高时, ΔT 的影响是占主要的, 所以钎焊温度越高, 铜含量对 IMC 厚度的影响越小, 图 3 中的曲线越平坦。

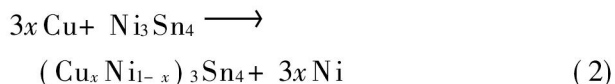
3.2 铜含量对 Sn-xCu/Ni 界面处 IMC 的影响

3.2.1 Sn-xCu/Ni 界面 IMC 形成的机理

在恒温恒压下发生的所有的化学反应都伴随着 Gibbs 自由能的减少。生成 Ni_3Sn_4 的 Gibbs 自由能为 -24.1 kJ/mol , 而生成 Cu_6Sn_5 的 Gibbs 自由能为 -6.95 kJ/mol ^[13]。因此, 在钎焊反应时, 当界面处铜含量低于 0.3% 时, 首先发生的是反应 (1)。



在液态合金中铜原子可能很容易扩散到 Ni_3Sn_4 中取代镍原子的位置, 如反应 (2) 所示。据报道 Ni_3Sn_4 最多能够溶解 8.5% (摩尔分数) 的铜^[13]。

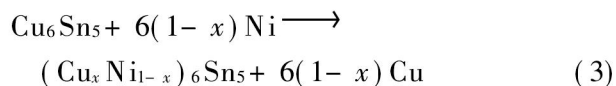


然而, 当铜含量继续增加时, 铜原子在液态合金中的状态将发生改变。Bian 已经研究了 Cu-Al 、 Al-Ni 等合金的液态结构, 并报道说如果在合金中形成 IMC, 在一定条件下液态金属中不仅存在短程有序 (SRO) 结构, 而且存在中程有序 (MRO) 结构^[14]。因为钎焊温度只高于熔化温度 $30 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 以

及锡和铜之间具有较高的亲和力, 在液态钎料中可能不仅存在 SRO Cu_6Sn_5 群, 而且也存在 MRO Cu_6Sn_5 群。而且随着铜含量的增加这种有序群将更加普遍。毫无疑问, Cu_6Sn_5 的体积分数越高, 钎料合金中可能形成的有序 Cu_6Sn_5 群就越多。

利用优化数据, 可以计算出在 $235 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 Ni_3Sn_4 和 Cu_6Sn_5 的亚稳平衡, 而且最近 Lin 等^[11, 12] 利用相图解释了含铜钎料和镍基板之间生成的金属间化合物层的形成机制。从 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 Sn-Cu-Ni 三元相图的等温截面可以看出, 铜在纯锡中的溶解限大约为 1.1%。当在纯锡中加入少量的镍时, 铜的溶解限下降到大约 0.6%。当铜合金大于 0.6% 时, 过量的铜原子将以 Cu_6Sn_5 化合物形式沉积下来。

因此, 当铜含量达到 0.7% 时, 反应就变得复杂了, 除了反应 (1) 和 (2), 反应 (3) 也发生。由反应 (3) 可知, 液态合金中已经形成了 Cu_6Sn_5 化合物或有序结构。



当铜含量大于 0.9% 时, 似乎只有反应 (3) 发生。已经有研究者计算了镍能很大的降低 Cu_6Sn_5 的 Gibbs 自由能并且使其非常稳定^[13]。这就意味着镍能够为 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 ((\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5)$ 化合物异相形核提供低能量位置。当钎焊时间比较短时 ($\sim 1 \text{ min}$), 镍界面附近的镍原子已经足够形成 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ IMC。这里 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ IMC 的生长速率由 Cu_6Sn_5 的含量或体积分数确定。

在形成 IMC 层的界面反应中, 必须由自由能减少来决定。但是为了在短时间内得到最大的自由能减少量, 一个高的自由能改变速率是起促进作用的^[2]。Tu^[3] 认为哪一种反应能提供最大的自由能减少速率可能由产物的形貌和微观组织来决定。比如扇贝状的 IMC 在 Sn-Ag-Cu/Cu 界面生长速度非常快的。如图 5 和 6 所示, $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ 的形貌变化非常大。尤其是对 Sn-0.7Cu 而言, 即使其多面体状的 IMC 与 Sn-0.9Cu/Ni 界面上的棒状 IMC 在成分上非常接近, 但它们却呈现出非常不同的外观。对于 Sn-0.7Cu 钎料合金, 其铜含量稍微高于 0.6%, 部分铜原子会扩散到 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ IMC 中, 因此, 可供形成 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ 的 Cu_6Sn_5 化合物或群就很有限了。在这种情况下, 多面体状化合物的形成可能导致最大的自由能变化率。

3.2.2 钎料体积和润湿面积的比率等对 IMC 成分的影响

Chen 等^[8]已经报道了 $\text{Sn}-x\text{Cu}$ 钎料 ($x = 0.2\%, 0.4\%, 0.7\%, 1\%$) 与 Ni 基板板在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 钎焊 10 min 和 25 h 所生成的 IMC。发现当 Cu 含量是 0.2% 时, 反应产物是 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ 。高 Cu 含量 ($x = 0.7\%, 1\%$) 时发现产物是 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ 。当铜含量在中间值时 ($x = 0.4\%$), 产物是 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Sn}_4$ 和 $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ 的混合物。这和本文作者研究的反应产物有所差别, 可能是由实验方法和实验条件的不同产生的。在 Chen 等^[8]的实验中, 将直径为 6.35 mm 的镍圆板放入直径为 10 mm 的钎料熔池 (6 g) 中反应。两种实验方法的差别可以用图 8(a) 和 (b) 来表示。而本文作者的实验中, 钎料片很小, 而镍基板有很大的面积, 如图 2.9(a) 所示。在以前的工作中, 本文作者讨论了回流焊法和浸蘸法在钎焊和时效过程中对 $\text{Cu}-\text{Sn}$ 化合物形成的影响^[15]。由于钎料体积的不同, 这两种方法所得到的 IMC 也大不相同。

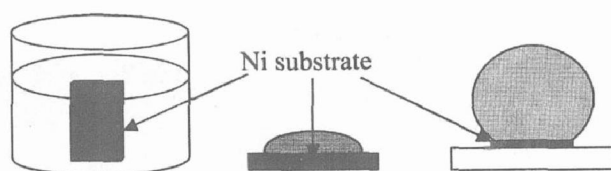


图 8 3 种钎焊方法示意图

Fig. 8 Schematic diagram of three soldering methods

- (a) —Dipping; (b) —Reflow of solder sheet;
(c) —Reflow of BGA ball

前面讨论了液态合金中 Cu_6Sn_5 的沉淀是 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ IMC 层形成和长大的决定性因素。如果钎料体积很大而反应面积很小, 基板上单位面积上的 Cu_6Sn_5 数量将增大。在这种条件下, 即使铜含量很小, 但与我们现在的试验相比, Cu_6Sn_5 将足够在整个镍表面形核并长大。另外一个原因可能就是我们的钎焊时间非常短, 钎焊时间还不足以使反应充分完成。

在电子封装中, 钎料体积和润湿面积在不同的钎焊参数和方法下是不同的。例如, 如图 8(c) 所示, 在倒装焊技术中, BGA 钎料球的直径一般大于可焊基板的直径^[2]。所以, 在不同的钎焊条件和方法下, 用含铜无铅钎料与镍基板或 $\text{Ni}(\text{P})$ 基 UBM 钎焊时, $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}_4$ 转化为 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 的铜含量的阈值是不同的。Yoon 等^[16]在钎焊超过 30 min 时在 $\text{Sn}-0.7\text{Cu}/\text{Ni}-\text{P}$ BGA 接头界面处找到了单一的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 化合物。总之, 当用含铜

钎料钎焊时必须进行更细致的工作来确定钎料接头的可靠性, 不同条件下不同的铜含量将导致化合物的转变。

4 结论

1) $\text{Sn}-x\text{Cu}$ 与铜钎焊时, IMC 的厚度随着铜含量增加先减少后增加, 钎焊温度越高, IMC 越厚, 铜含量对 IMC 厚度的影响越小。

2) $\text{Sn}-x\text{Cu}$ 与镍板钎焊时, IMC 的厚度随着铜含量增加而增加, 钎焊时间越长, 其 IMC 层越厚, 同时 IMC 的成分和形貌均发生了显著变化。当铜含量小于 0.3% 时在界面处形成了连续的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}_4$ IMC。当铜含量为 0.7% 时, 在 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}_4$ IMC 上发现了体积相对大的多面体 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ IMC。而在高铜含量 ($0.9\% \sim 1.5\%$) 时, 只发现单一的棒状 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 化合物。

3) $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sn}_5$ IMC 的生长速率由 Cu_6Sn_5 的数量或者体积分数决定。在不同的钎焊条件和方法下, $\text{Sn}-x\text{Cu}$ 钎料与镍基板钎焊时, $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}_4$ 转化为 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 的铜含量的阈值是不同的。

REFERENCES

- [1] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Mater Sci Eng, 2000, 27: 95 - 141.
- [2] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T, et al. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 44: 1 - 44.
- [3] Tu K N, Zeng K. Tin-lead (SnPb) solder reaction in flip chip technology[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 34: 1 - 58.
- [4] 谢海平, 于大全, 马海涛, 等. $\text{Sn}-\text{Zr}-\text{Cu}$ 无铅钎料的组织、润湿性和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1694 - 1699.
- [5] XIE Haiping, YU Daquan, MA Haitao, et al. Microstructure, wettability and mechanical properties of $\text{Sn}-\text{Zr}-\text{Cu}$ lead free solder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1694 - 1699.
- [5] 于大全, 赵杰, 王来. 微量稀土元素对 $\text{Sn}-9\text{Zn}$ 合金润湿性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1001 - 1004.
- [5] YU Daquan, ZHAO Jie, WANG Lai. Wetting properties of $\text{Sn}-9\text{Zn}$ solder alloy with trace rare earth elements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,

- 2003, 13(4): 1001 - 1004.
- [6] 段莉蕾, 于大全, 王 来. Sn-9Zn-3Bi / Cu 钎焊接头在 170 °C 时效过程中的显微结构研究[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 842 - 847.
- DUAN Li lei, YU Da quan, WANG Lai. Microstructures of Sn-9Zn-3Bi solder/ Cu joint during long-term aging at 170 °C[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 842 - 847.
- [7] Saiz E, Hwang C W, Suganuma K, et al. Spreading of Sn-Ag solders on Fe-Ni alloys[J]. Acta Mater, 2003, 51: 3185 - 3197.
- [8] Chen W T, Ho C E, Kao C R. Effect of Cu concentration on the interfacial reactions between Ni and Sn-Cu solders[J]. J Mater Res, 2002, 17: 263 - 266.
- [9] Ho C E, Tsai R Y, Lin Y L, et al. Effect of Cu concentration on the reactions between Sn-Ag-Cu solders and Ni[J]. J Electron Mater, 2002, 31: 584 - 590.
- [10] Yu D Q, Wang L, Wu C M L, et al. The formation of nano-Ag₃Sn particles on the intermetallic compounds during wetting reaction[J]. J Alloy Comp, 2005, 389: 153 - 158.
- [11] Hsu S C, Wang S J, Liu C Y. Effect of Cu content on interfacial reactions between Sn(Cu) alloys and Ni/Ti thin-film metallization[J]. J Electron Mater, 2003, 32: 1214 - 1221.
- [12] Wang S J, Liu C Y J. Study of interaction between Cu-Sn and Ni-Sn interfacial reactions by Ni-Sn-3.5Ag-Cu sandwich structure[J]. Electron Mater, 2003, 32: 1303 - 1309.
- [13] Laurila T, Vuorinen V, Kivilahti J K. Analyses of interfacial reactions at different levels of interconnection[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 37: 307 - 317.
- [14] Bian X F, Min P X, Qin X B, et al. Medium-range order clusters in metal melts[J]. Science in China (E), 2002, 45: 113 - 119.
- [15] Yu D Q, Wu C M L, Law C M T, et al. Intermetallic compounds growth between Sn-3.5Ag lead-free solder and Cu substrate by dipping method[J]. J Alloy Comp, 2005, 392: 192 - 199.
- [16] Yoon J W, Kin S W, Jung S B. Effect of reflow time on interfacial reaction and shear strength of Sn-0.7Cu solder/ Cu and electroless Ni-P BGA joints[J]. J Alloy Comp, 2004, 385: 192 - 198.

(编辑 何学锋)