

相图计算在电子材料焊接中的应用^①

柳春雷¹, 金展鹏^{1, 2}, 刘华山¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 焊料与基体的界面反应对高性能电子材料焊接接头的力学性能和可靠性都有着很重要的影响。把焊接过程分为界面反应和剩余焊料凝固两个过程进行讨论, 在相图热力学的基础上, 通过计算亚稳相图、比较界面处局部平衡时各相形成驱动力大小, 预测了 Sn-3.5% Ag/Cu、Sn-25% Ag/Cu 和 Sn-3.5% Ag/Ni 扩散偶界面反应过程中的中间相形成序列; 同时利用 Scheil-Gulliver 凝固模型模拟了 Sn-25% Ag/Cu 体系中过剩焊料的非平衡凝固过程, 预测了焊料在随后冷却过程中的相演变信息。计算预测的结果与前人的实验结果吻合很好。

关键词: 无铅焊料; 界面反应; 反应通道; 相图计算; 中间化合物

中图分类号: TG 113.14

文献标识码: A

焊接时中间化合物的生成和长大对焊点的可靠性有很大的影响。薄且连续的中间化合物层是良好润湿和联接的必要条件, 同时能大大提高焊点的力学性能; 由于本身固有的脆性, 太厚的中间化合物层会大大降低焊点的可靠性。此外, 在焊接后的时效或使用期间, 中间相会继续长大甚至有可能生成新的中间相, 这些微观组织的变化会严重影响焊点的可靠性的发展使焊点越来越小($10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mm}^3$)^[1]。在这种情况下, 对焊点的力学性能和可靠性要求更高。事实上, 只要电子元器件内数以千计中的任一焊点发生失效, 都会造成整个电子器件的故障。因此, 研究焊料与基体的界面反应和焊点的相演变过程, 提高焊点的可靠性是电子业界的一个很重要的课题。Sn-Ag 基焊料是目前最有发展潜力的无铅焊料之一^[2-4]。本文作者以计算预测 Sn-Ag 合金与 Cu, Ni 基板间的界面反应和模拟焊料的凝固过程为例说明计算相图热力学的应用, 从冶金学的角度评估焊接接头的可靠性, 从而为合理选择焊料成分、优化焊接工艺提供理论依据。

1 计算与讨论

基于扩散控制的界面反应和局部平衡理论, Lee^[5]提出了用热力学计算来预测焊料与基体间第一个中间化合物的方法, 成功地预测了 Sn-Pb/Cu,

Sn-Bi/Cu 和 Sn-Zn/Cu 等系统的第一个中间相。但是, 在实际焊接时, 从焊料熔化、凝固到时效过程中往往会有多个中间化合物形成, 而这些新的中间相对焊接接头的性能也有非常重要的影响。为了预测整个焊接过程可能会形成的中间相及其形成序列, 从而控制中间相的生成和长大, 可将一般的焊接过程分成液体焊料与基体的界面反应和剩余液体焊料的凝固 2 个阶段分别进行分析。在第一阶段, 参照 Lee^[5]的假设条件, 忽略表面能的影响, 将形成驱动力作为相形成的判断依据, 同时假定中间相是插楔式扩散控制生长的, 将整个界面反应过程又分成若干个阶段, 分别在每个阶段运用局部平衡原理^[6], 通过计算比较各亚稳状态下各相形成驱动力大小, 预测界面反应过程中中间相的形成序列。在第二阶段, 如果焊料相对量足够, 在界面反应结束之后还有剩余, 则在界面反应结束后液态焊料便开始凝固并继续析出中间相。由于被焊接的基体材料一般导热性能比较好, 焊料冷却速度很快, 可以认为液相很快扩散均匀, 而忽略固相中的扩散, 从而可利用 Scheil-Gulliver 模型近似模拟此凝固过程, 预测焊料冷却过程中可能析出的中间相。

1.1 界面反应的预测

下面以 Sn-3.5% Ag/Cu 在 513 K 下的液固扩散偶为例说明相图计算在预测焊料与基体界面反应

① 基金项目: 中南大学科研启动基金资助项目(76089)

收稿日期: 2003-01-03; 修订日期: 2003-04-03

作者简介: 柳春雷(1978-), 男, 硕士。

通讯联系人: 柳春雷, 电话: 0731-8836209, E-mail: jin@mail.csu.edu.cn

中的应用。在 Sn-Ag-Cu 三元系中, 由于 Ag 和 Cu 都是 FCC 结构且之间存在固溶度间隙, 界面反应起始时液态焊料直接与基体接触, 所以认为系统中有液相、FCC(Ag) 和 FCC(Cu) 3 个相, 且只有液/FCC(Cu) 一个界面。在 Sn-Ag-Cu 三元系热力学评估数据^[7]和相图计算技术^[8](CALPHAD)的基础上, 利用热力学通用计算软件 Thermo-Calc^[9], 计算得到 Sn-Ag-Cu 三元系在 513 K 时的亚稳相图, 如图 1 所示。根据上述假设, 画一条线段连接焊料的起始成分 A 点和富 Cu 端 E 点。由于液体焊料一旦与基体润湿, 其相互作用立即开始, 包括基体向液体焊料中的溶解和焊料成分向基体中的扩散。但是, 一般固体向液体中的溶解速度比液体向固体中的扩散速度快得多, 所以这里先只考虑固相向液相中的溶解, 即在此阶段界面处液体中 Sn/Ag 的比例基本保持不变, 液相成分沿着连线变化, 直到与液相线相交于 B 点, Cu 达到饱和状态, 开始形成中间化合物。此时 B 点即为此时界面处合金熔体的实际成分点, 又称局部名义成分^[1]。通过此点的结线(BC), 即是该温度下的局部平衡结线, 该结线所代表的平衡状态下系统所有相的形成驱动力大小的计算结果如表 1 所示。可见 Cu₆Sn₅ 相的形成驱动力为正值且最大, 根据上述模型, Cu₆Sn₅ 应首先析出。这与文献[5, 6]报道的实验结果相一致。

然后, 按照中间相插楔式扩散生长的假设, 把第一步预测得到的中间相 Cu₆Sn₅ 加入到平衡计算

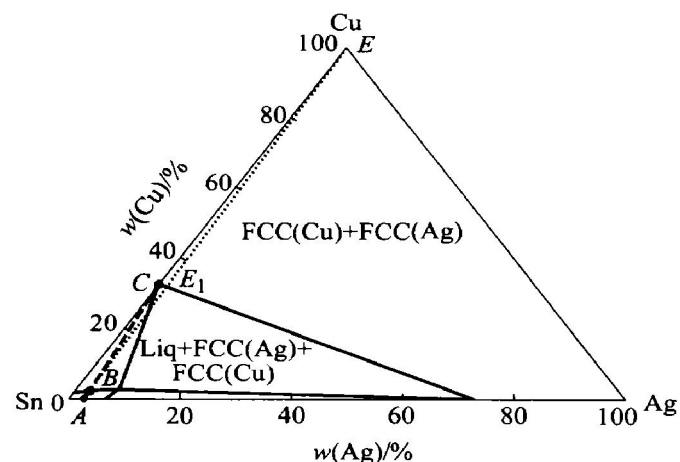


图 1 Sn-Ag-Cu 在 513 K 下的第一阶段

亚稳状态的等温截面(Liq+ FCC(Ag) + FCC(Cu))

Fig. 1 Isothermal section of Sn-Ag-Cu at 513 K at the first metastable stage (Liq+ FCC(Ag) + FCC(Cu))

(Dashed line connects solder and substrate, dotted line is the tie line at this local equilibrium)

表 1 Sn-3.5% Ag/Cu 在 513 K 时第一阶段亚稳状态下液+ FCC(Cu) 两相平衡时各相的形成驱动力

Table 1 Calculation of driving force (ΔG) for formation of IMC phases at 513 K for Sn-3.5% Ag/Cu joint in first metastable stage between liquid and FCC(Cu)

Phase	Status	Driving force ΔG / ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Mole fraction
Liquid	Entered	0	0.822
FCC(Cu)	Entered	0	0.178
FCC(Ag)	Entered	- 0.957	
Cu ₆ Sn ₅	Dormant	0.332	
As ₃ Sn	Dormant	0.229	
Cu ₃ Sn	Dormant	0.205	
Cu ₁₀ Sn ₃	Dormant	- 0.042	

ΔG of all other phases are negative

Entered 表示参与平衡计算的相, Dormant 表示不参与平衡但计算其驱动力的相

中来。此时, 焊料与基体的界面变成 2 个, 即液相/Cu₆Sn₅ 和 Cu₆Sn₅/FCC(Cu)。由热力学计算得到含有液相、FCC(Ag)、FCC(Cu) 和 Cu₆Sn₅ 的亚稳相图, 如图 2 所示。由于 Cu₆Sn₅ 的析出, 液相中 Ag 的含量上升, 所以界面处液相的局部名义成分沿着液相线向富 Ag 端移动到 B₁ 点。由于缺乏动力学数据, 暂时无法精确确定 B₁ 点的位置, 但实际上计算表明, 在液相+ Cu₆Sn₅ 两相区中不同结线的计算结果相差不大。所以用 B₁ 可近似代表此时的局部名义成分。根据局部平衡的概念, 我们分别计

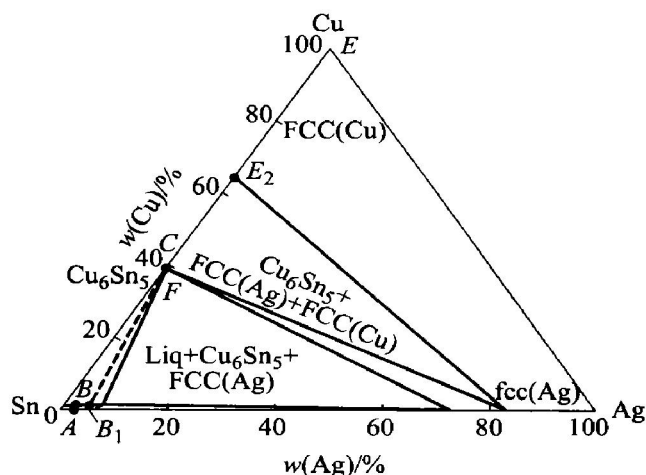


图 2 Sn-Ag-Cu 在 513 K 下的第二阶段

亚稳状态的等温截面(Liq+ FCC(Ag) +

FCC(Cu) + Cu₆Sn₅)

Fig. 2 Isothermal section of Sn-Ag-Cu at 513 K at the second metastable stage

(Liq+ FCC(Ag) + FCC(Cu) + Cu₆Sn₅)

(Dashed line is the tie line at this local equilibrium)

算了系统中 B_1E 和 EF 两条结线所代表的局部平衡状态下各相的形成驱动力大小, 如表 2 和 3 所示。可见界面液相/ Cu_6Sn_5 处所有没参与平衡计算的相的形成驱动力都为负值, 即没有新相在此界面生成, 而在 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{FCC}(\text{Cu})$ 界面处, Cu_3Sn 的形成驱动力最大且为正值。同样按照前面的假设, 可以得到 Cu_3Sn 将是第二个析出的中间相。

表 2 $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ 在 513 K 第二阶段亚稳状态下液相+ Cu_6Sn_5 两相平衡时各相的形成驱动力

Table 2 Calculation of driving force (ΔG) for formation of IMC phases at 513 K for $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ joint in the second metastable stage between liquid and Cu_6Sn_5

Phase	Status	Driving force $\Delta G/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Mole fraction
Cu_6Sn_5	Entered	0	0. 109
Liquid	Entered	0	0. 891
FCC (Ag)	Entered	- 0. 256	
FCC (Cu)	Entered	- 0. 278	
ΔG of all other phases are negative			

表 3 $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ 在 513 K 第二阶段亚稳状态下 $\text{FCC}(\text{Cu}) + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 两相平衡时各相的驱动力

Table 3 Calculation of driving force (ΔG) for formation of IMC phases at 513 K for $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ joint in the second metastable stage between $\text{FCC}(\text{Cu})$ and Cu_6Sn_5

Phase	Status	Driving force $\Delta G/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Mole fraction
FCC(Cu)	Entered	0	0. 690
Cu_6Sn_5	Entered	0	0. 310
FCC (Ag)	Entered	- 0. 715	
Liquid	Entered	- 0. 993	
Cu_3Sn	Dormant	0. 728	
$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$	Dormant	0. 555	
$\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$	Dormant	0. 495	
ΔG of all other phases are negative			

如果反应时间足够长, 一直可以进行到没有参与平衡计算的相的形成驱动力均为负, 即再没有新的中间相析出为止。所以, 把 Cu_3Sn 也加到平衡中来, 同样根据前面的模型, 计算各个新的界面处局部平衡时各相的形成驱动力。结果发现其它没有参与平衡计算的相的形成驱动力均为负值, 即焊接的第一阶段界面反应结束。这也说明了 $\text{Chen}^{[10]}$ 在 $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ 扩散偶在 513 K 扩散时只发现有 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 两个相的原因。通过这种方法可以得到 513 K 时含 $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ 扩散偶界面反应

中间相形成序列可以表示为: $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 \rightarrow \text{Cu}_3\text{Sn}$ 。如图 3 所示: Sn-Ag-Cu 在 513 K 时的等温截面叠加上 $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ 扩散偶 513 K 的反应通道, 界面反应通道可以描述为: $A \rightarrow B \rightarrow B_1 \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E_3$, 这与 $\text{Chen}^{[10]}$ 实验所得的结果也吻合。图 3 中有 5 个三相区: 1) $\text{FCC}(\text{Ag}) + \text{FCC}(\text{Cu}) + \text{Cu}_3\text{Sn}$, 2) $\text{FCC}(\text{Ag}) + \text{HCP} + \text{Cu}_3\text{Sn}$, 3) $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{HCP} + \text{Ag}_3\text{Sn}$, 4) $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ag}_3\text{Sn}$, 5) 液相 + $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ag}_3\text{Sn}$ 。图中带箭头的粗实线表示 $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ 扩散偶的反应通道, 虚线连接起始焊料成分 A 点和富 Cu 端 E 点。

利用上述方法可以预测在不同温度下不同成分的 Sn-Ag 合金与 Cu 的扩散偶界面反应。如预测 $\text{Sn-25\% Ag/Cu}$ 扩散偶在 723 K 下界面反应过程中间相的形成序列。首先, 计算只含有液相、 $\text{FCC}(\text{Cu})$ 、 $\text{FCC}(\text{Ag})$ 3 个相在 723 K 下的等温截面, 并画一条连线(AE)连接焊料与基体, 发现连线首先与液相 + $\text{FCC}(\text{Cu})$ 结线相交于 B 点, 计算此结线 BC 代表的局部平衡状态下各相形成驱动力大小, 结果发现 Cu_3Sn 的形成驱动力最大且为正值, 即在液相/ $\text{FCC}(\text{Cu})$ 界面处首先生成 Cu_3Sn 相。然后, 把 Cu_3Sn 加入到平衡计算中来, 分别计算界面处 B_1C 和 CD 结线所代表的亚稳平衡状态下各相的形成驱动力大小, 结果显示界面液相/ Cu_3Sn 处各相形成驱动力都为负值, 即没有新相在此界面形成, 而界面 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{FCC}(\text{Cu})$ 处 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 的形成驱动力最大且为正值, 即 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 将析出。继续计算直至各界面没有形成驱动力为正的相, 即界面反应阶段结束。由此可以得到 $\text{Sn-25\% Ag/Cu}$ 扩散偶在 723 K 的界面反应中间相形成序列为: $\text{Cu}_3\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 。如图 4 所示: 在 Sn-Ag-Cu 513 K 时的等温截面叠加上 $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ 扩散偶 723 K 下的反应通道, 其反应通道也可描述为: $A \rightarrow B \rightarrow B_1 \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E_3$ 。这与 $\text{Chen}^{[10]}$ 实验所得的反应通道吻合。图 4 中有 5 个三相区: 1) $\text{FCC}(\text{Ag}) + \text{FCC}(\text{Cu}) + \text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$, 2) $\text{FCC}(\text{Ag}) + \text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11} + \text{Cu}_3\text{Sn}$, 3) $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{HCP} + \text{FCC}(\text{Ag})$, 4) $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{HCP} + \text{Ag}_3\text{Sn}$, 5) 液+ $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Ag}_3\text{Sn}$ 。图中带箭头的粗实线表示 $\text{Sn-3.5\% Ag/Cu}$ 扩散偶的反应通道, 虚线连接起始焊料成分 A 点和富 Cu 端 E 点。

除 Cu 之外, Ni , Au , Pd 是常用来作基体或阻挡层的材料。因此预测焊料与这些金属基体间的界面反应同样具有实际应用价值。为此, 同样采用上述方法预测了 Sn-Ag/Ni 扩散偶界面反应中间化合物的形成序列。表 4 所列为 $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ 扩散偶

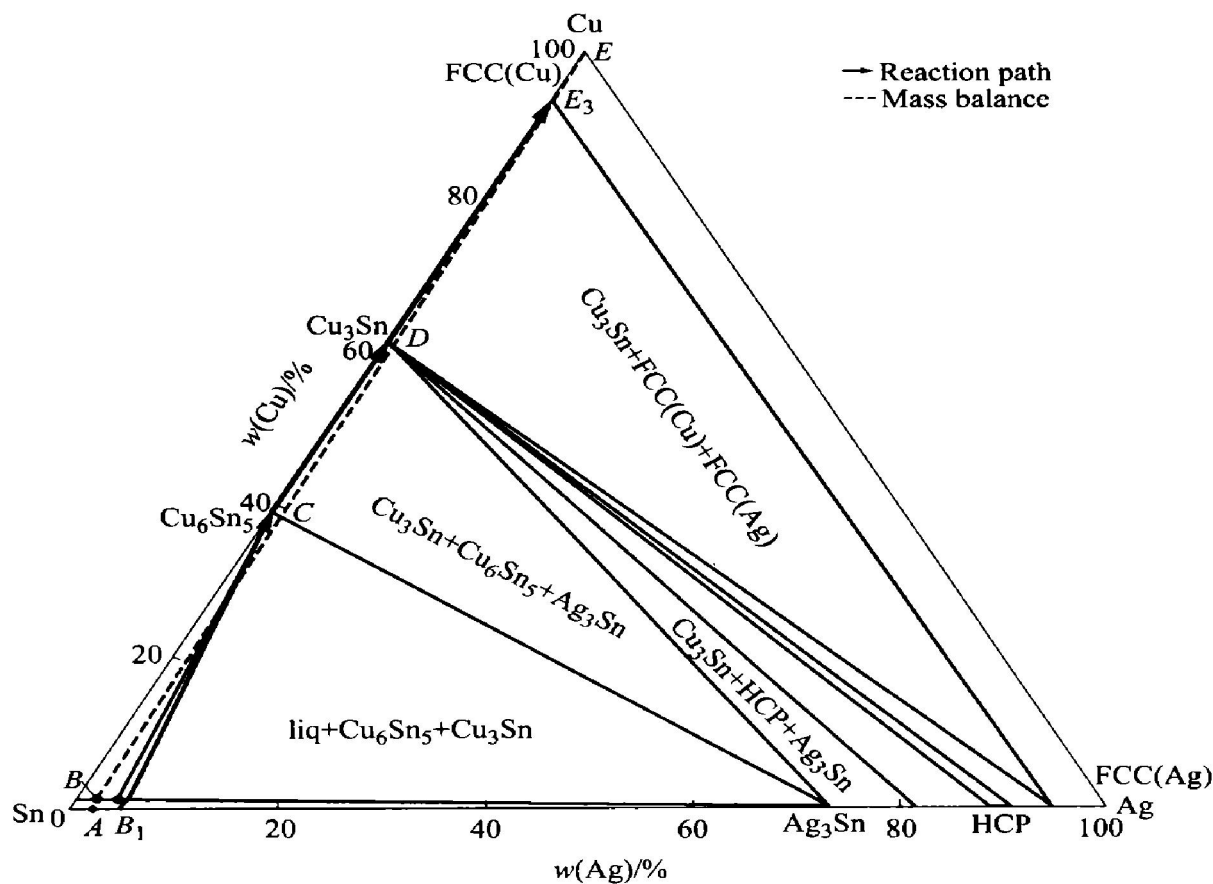


图 3 Sr-Ag-Cu 在 513 K 的等温截面和 Sr-3.5% Ag/Cu 扩散偶的反应通道

Fig. 3 Reaction path of Sr-3.5% Ag/Cu couple reacted at 513 K superimposed with Ag-Sr-Cu 513 K isothermal section ($A \rightarrow B \rightarrow B_1 \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E_3$)

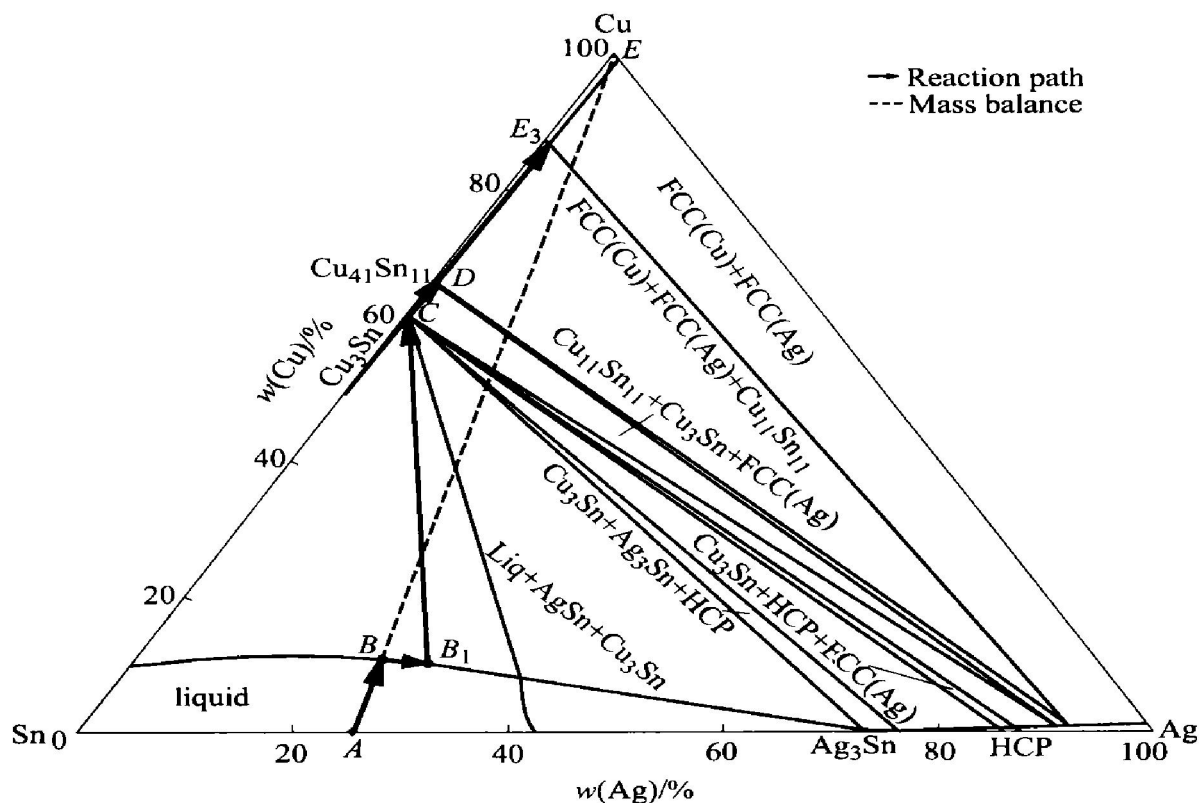


图 4 Sr-Ag-Cu 在 723 K 的等温截面和 Sr-25% Ag/Cu 扩散偶的反应通道

Fig. 4 Reaction path of Sr-25% Ag/Cu couple reacted at 723 K superimposed with Ag-Sr-Cu 723 K isothermal section ($A \rightarrow B \rightarrow B_1 \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E_3$)

723 K 下界面反应起始阶段各相形成驱动力大小的比较情况, 从中可以得到 Ni_3Sn_4 的形成驱动力最大且为正值, 即 Ni_3Sn_4 是 $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ 界面的第一个反应产物。表 5 和表 6 为 $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ 扩散偶在随后阶段中各相的形成驱动力大小的比较情况, 从中可以得到界面液相/ Ni_3Sn_4 无中间化合物生成, 而界面 $\text{Ni}_3\text{Sn}_4/(\text{Ni})$ 会有 Ni_3Sn 析出, 从而得到该扩散偶 523 K 界面反应中间化合物生成序列为: $\text{Ni}_3\text{Sn}_4 \rightarrow \text{Ni}_3\text{Sn}$ 。这也与文献[11-13]报道的实验结果相吻合。

表 4 $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ 723 K 第一阶段亚稳状态下液相+ FCC(Ag) 两相平衡时各相的形成驱动力

Table 4 Calculation of driving force (ΔG) for formation of IMC phases at 723 K for $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ joint in the first metastable stage between liquid and FCC(Ag)

Phase	Status	Driving force $\Delta G/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Mole fraction
FCC(Ag)	Entered	0	0.037
liquid	Entered	0	0.963
FCC(Ni)	Entered	- 0.027	
Ni_3Sn_4	Dormant	0.945	
Ni_3Sn_2	Dormant	0.498	
Ni_3Sn	Dormant	0.361	
ΔG of all other phases are negative			

表 5 $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ 723 K 第二阶段亚稳状态下液+ Ni_3Sn_4 两相平衡时各相的形成驱动力

Table 5 Calculation of driving force (ΔG) for formation of IMC phases at 723 K for $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ joint in the second metastable stage between liquid and Ni_3Sn_4

Phase	Status	Driving force $\Delta G/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Mole fraction
Ni_3Sn_4	Entered	0	0.425
liquid	Entered	0	0.575
FCC(Ni)	Entered	- 0.464	
FCC(Ag)	Entered	- 0.821	
ΔG of all other phases are negative			

1.2 非平衡凝固过程的模拟

下面以 $\text{Sn-25\% Ag/Cu}$ 在 723 K 下固液扩散偶为例说明相图计算在非平衡凝固过程模拟中的应用。

由于缺乏该系统的动力学数据, 无法精确确定界面处焊料在各阶段的实际成分。但是, 根据图 4 所示 Sn-Ag-Cu 三元系 723 K 的等温截面可估计 $\text{Sn-25\% Ag/Cu}$ 扩散偶界面反应结束时剩余焊料在

表 6 $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ 723 K 第二阶段亚稳状态下 $\text{Ni}_3\text{Sn}_4 + \text{FCC}(\text{Ni})$ 两相平衡时各相的形成驱动力

Table 6 Calculation of driving force (ΔG) for formation of IMC phases at 723 K for $\text{Sn-3.5\% Ag/Ni}$ joint in the second metastable stage between Ni_3Sn_4 and FCC(Ni)

Phase	Status	Driving force $\Delta G/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Mole fraction
Ni_3Sn_4	Entered	0	0.710
FCC(Ni)	Entered	0	0.290
FCC(Ag)	Entered	0	
Liquid	Entered	- 1.365	
Ni_3Sn	Dormant	2.156	
Ni_3Sn_2	Dormant	1.934	
ΔG of all other phases are negative			

界面处的名义成分为 $\text{Sn-24\% Ag-10\% Cu}$ 。根据 Scheil-Gulliver 模型, 在焊接条件下, 计算得到固相分数随温度变化曲线如图 5 所示。可见该成分的合金在凝固过程中可能会析出 Cu_3Sn 、 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 等中间相。Chen^[10] 在该实验中将 Cu 块放入液体焊料合金中在 723 K 保温 1 h, 然后在空气中冷却, 发现界面处的显微组织除了用前面预测界面反应得到的 Cu_3Sn 和 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 2 个中间相外, 还有 Cu_6Sn_5 和 Ag_3Sn 。计算得到 $\text{Sn-24\% Ag-10\% Cu}$ 的 Scheil 凝固通道叠加到 Sn-Ag-Cu 三元系液相面投影图如图 6 所示, 不难发现本法计算结果与 Chen^[10] 的报道吻合。

以上计算和实验结果的比较表明, 在运用局部平衡理论的基础上, 相图计算技术是一种研究焊料

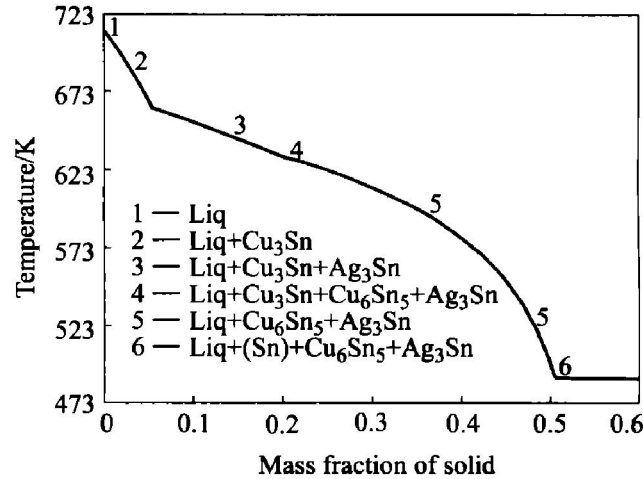


图 5 根据 Scheil 模型计算的合金 $\text{Sn-24\% Ag-10\% Cu}$ 非平衡凝固过程中固相分数随温度变化曲线

Fig. 5 Calculated mass fraction of solid phase during Scheil solidification for alloy $\text{Sn-24\% Ag-10\% Cu}$

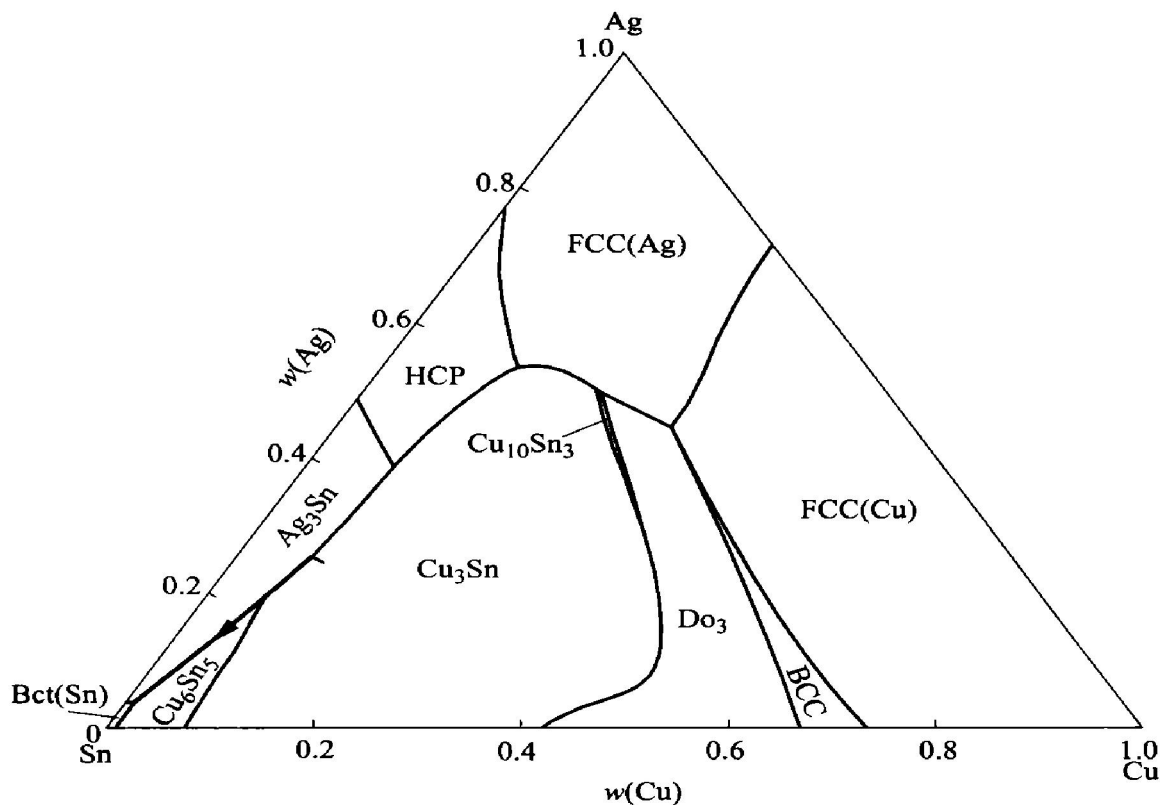


图 6 名义成分合金 $\text{Sn}-24\% \text{Ag}-10\% \text{Cu}$ 的凝固通道(Scheil 模型)
叠加到 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 三元系液相面投影面时的情况

Fig. 6 Solidification path during Scheil solidification for alloy $\text{Sn}-24\% \text{Ag}-10\% \text{Cu}$ superimposed with $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ liquid projection

与基材间相演变的很有用的工具。当然,在研究焊料与基体之间的相演变规律时,除了要考虑形成驱动力大小和焊料与基体的相对体积大小之外,中间相的表面能大小、焊接后的热处理情况等也是很重要的影响因素。同时,界面处的局部名义成分的精确确定需要系统的动力学数据,所以此方法暂时还有它的局限性。但是计算和实践结果都表明,在缺乏表面能和动力学等数据的情况下,运用局部平衡理论和局部名义成分的概念,初步预测其界面反应和凝固过程是合理的。

2 结论

1) 运用相图热力学计算和局部平衡理论很好地预测了焊料与基体的界面反应。通过计算亚稳相图、比较界面处局部平衡时各相形成驱动力大小,预测了 $\text{Sn}-3.5\% \text{Ag}/\text{Cu}$ 和 $\text{Sn}-25\% \text{Ag}/\text{Cu}$ 扩散偶界面反应过程中的中间相形成序列。

2) 利用 Scheil-Gulliver 凝固模型模拟了 $\text{Sn}-25\% \text{Ag}/\text{Cu}$ 体系 723 K 下过剩焊料的非平衡凝固过程,预测了焊料在随后冷却过程中的相演变信息。计算的结果与前人的实验结果吻合很好,并能

合理地解释有关实验现象。为新型无铅焊料合金的成分和界面设计(如避免有害相的生成)和焊接工艺的优化(如焊接和热处理温度的选择)提供了理论依据。

REFERENCES

- [1] Zeng K, Kivilahti J K. Use of multicomponent phase diagrams for predicting phase evolution in solder/conductor systems[J]. Journal of Electronic Materials, 2001, 30 (1): 35-44.
- [2] Kattner U R, Handwerker C A. Calculation of phase equilibria in candidate solder alloys[J]. Z Metallkd, 2001, 92: 1-12.
- [3] Gayle F W, Becka G. High temperature lead-free solder for microelectronics[J]. JOM, 2001, 6: 17-21.
- [4] Frear D R, Jang J W. Pb-free solder for flip-chip interconnects[J]. JOM, 2001, 6: 28-32.
- [5] Lee B J. Prediction of interfacial reaction products between Cu and various solder alloys by thermodynamics calculation[J]. Acta Mater, 1997, 45(5): 1867-1874.
- [6] Kirkady J S, Young D J. Diffusion in the Condensed State[M]. London: The Institute of Metals, 1987.
- [7] Moon K W, Boettinger W J, Kattner U R, et al. Experi-

- mental and thermodynamics assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29 (10): 1122 - 1136.
- [8] Saunders N, Modwik A P. CALPHAD--A Comprehensive Guide [M]. Lausanne Switzerland, Pergamon, 1998.
- [9] Sundman B, Jansson B, Anderson T O. Thermo-calc databook system[J]. *CALPHAD*, 1985, 9: 153.
- [10] Chen S W, Yen Y W. Interfacial reaction in Ag-Sn/Cu couples[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, 28 (11): 1203 - 1208.
- [11] Bader S, Gust W, Hieber H. Rapid formation of intermetallic compounds by interdiffusion in the Cu-Sn and Ni-Sn systems [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(1): 329 - 337.
- [12] Gur D, Bamaerger M. Reactive isothermal solidification in the Ni-Sn system[J]. *Acta Mater*, 1998. 46: 4917.
- [13] Choi W K, Lee H M. Effect of Ni layer thickness and soldering time on intermetallic compound formation at the interface between molten Sn-3.5Ag and Ni/Cu substrate[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, 28 (11), 1251 - 1255.

Application of CALPHAD in soldering of electronic materials

LIU Chun-lei¹, JIN Zhan-peng^{1, 2}, LIU Hua-shan¹

(1. School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: It is believed that reaction products in the interface between solder and substrate have great effects on mechanical properties and reliability of the solder/substrate joint. Based on the calculations of metastable phase equilibria between the solder and the substrate and the comparison of the driving forces of formation of individual intermetallic compounds, a thermodynamics method was used to predict the formation sequence of the intermetallic compounds during the interfacial reaction period. This method was applied to the interfacial reaction of Sn-3.5% Ag/Cu, Sn-25% Ag/Cu, and Sn-3.5% Ag/Ni solder/substrate systems. In addition, by using Scheil-Gulliver model, the non-equilibrium solidification of Sn-25% Ag/Cu system was modeled and the microstructure evolution was also predicted. The results from thermodynamic calculations are in good agreement with previously reported experiments.

Key words: lead-free solder; interfacial reaction; reaction path; CALPHAD technique; intermetallics

(编辑 袁赛前)