

Ni 和 Bi 元素对 SnAgCu 钎焊界面金属化合物生长速率的影响

刘 洋, 孙凤莲

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 通过加速温度时效方法研究 Ni 和 Bi 元素对低银 (含银量小于 1%, 质量分数) Sn-Ag-Cu (LASAC) 钎料界面 IMC 生长速率的影响。通过与高银钎料 SAC305 和低银钎料 LASAC 对比, 分析添加 Ni 和 Bi 元素后 LASAC 钎料在高温时效过程中热疲劳抗性的变化情况。结果表明: LASAC/Cu、LASAC-Bi/Cu 和 SAC305/Cu 界面 IMC 时效后均形成较厚的 Cu_3Sn 层, LASAC-Ni/Cu 界面经 IMC 时效后则形成较薄的 $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$; 高银钎料 SAC305 在 180 °C 时效下 IMC 生长速率为 $2.17 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$, 与之相比, 低 Ag 钎料 LASAC IMC 在时效过程中生长速率较高, 为 $3.8 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$; Ni 和 Bi 元素的添加均可降低钎料 LASAC/Cu 界面 IMC 的生长速率, 其中 Bi 的改善效果最显著, LASAC-Bi 钎料的 IMC 生长速率为 $1.92 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$, 低于 SAC305 钎料的 IMC 生长速率。

关键词: 生长速率; 界面化合物(IMC); 高温时效; 低银钎料

中图分类号: TG425.1

文献标志码: A

Effect of Ni and Bi addition on growth rate of intermetallic compound of SnAgCu soldering

LIU Yang, SUN Feng-lian

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: The effects of Ni and Bi addition on the intermetallic compound (IMC) growth rate of low-Ag ($<1\%$, mass fraction) Sn-Ag-Cu(LASAC) soldering were investigated by accelerated temperature aging. The thermal fatigue resistance of LASAC solders with Ni and Bi addition was studied by comparing with SAC305 solder. The results show that thick Cu_3Sn layer forms after high temperature storage (HTS) aging between LASAC/Cu, LASAC-Bi/Cu and SAC305/Cu interfaces. While the IMC between LASAC-Ni/Cu is $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}$ layer with a very thin thickness after aged. The IMC growth rate of SAC305 is $2.17 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$. However, the IMC growth rate of LASAC solder is $3.8 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$, which is faster than that of SAC305. The growth rate of IMC at LASAC/Cu interface decreases with Ni and Bi addition. Bi shows a better improvement for solder compared with Ni element. The IMC growth rate of LASAC-Bi is $1.92 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$, which is slower than the IMC growth rate of SAC305.

Key words: growth rate; intermettalic compound (IMC); high tempture storage aging; low-Ag solder

经过十几年的研究与开发, 目前已有许多无铅钎料可以替代 Sn-Pb 钎料应用于电子工业中。在大量的无铅钎料中, Sn-Ag-Cu (SAC)钎料被认为是最佳的替代品^[1-2]。其中, 最受关注的 SAC 钎料分别为美国推荐的 Sn-3.9Ag-0.6Cu, 欧盟推荐的 Sn-3.8Ag-0.7Cu 以

及日本推荐的 Sn-3.0Ag-0.5Cu。然而, 此类钎料含银量均在 3%(质量分数)以上。随着近年来银价格的不断上涨, 导致此类钎料成本随之增大。这对于微电子封装与电子产业的飞速发展显然是十分不利的。与此同时, 由于钎料中较高的银含量, 焊点中大片 Ag_3Sn 金

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51075107); 黑龙江省自然基金重点项目(15008002-09034); 哈尔滨市优秀学科带头人基金资助项目(2008RFXG010)

收稿日期: 2010-12-28; 修订日期: 2011-05-16

通信作者: 孙凤莲, 教授, 博士; 电话: 0451-86398791; E-mail: sunflian@163.com

属间化合物(IMC)的出现严重影响焊接接头的抗冲击性能。因此,新型低银 SAC 无铅钎料的研究与开发成为当前的热点^[3-4]。

众所周知,钎焊时界面金属间化合物的形成与长大是影响钎焊接头可靠性的重要因素。相关研究表明^[5-7]:适量的 IMC 的形成可以起到提高接头强度、润湿焊料及阻碍焊料扩散及氧化的作用。然而 IMC 层过厚或者分布不均,在服役过程中会导致严重的应力集中、焊点抗剪强度的下降、焊点断裂韧性和抗低周疲劳能力下降,最终危害接头的性能而造成封装破坏。王丽凤等^[8]研究微量 Ni 对 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料及焊点界面的影响。Ni 的加入使 Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu 在钎焊界面生成相化学组成由 Cu_6Sn_5 转变为 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 。同时该研究还表明:微量 Ni 的添加对时效过程中界面 IMC 的增长起到一定的抑制作用。因此,为了提高焊接接头强度,改善焊接界面热疲劳抗性,本研究以一种新型低银无铅钎料 LASAC 为研究对象,以高银钎料 SAC305 作为对比,研究适量 Ni 和 Bi 的添加对 LASAC 钎料回流焊后及时效后的焊点界面 IMC 扩散行为的影响规律。

1 实验

试验选择的 4 组试样分别为低银钎料 LASAC、LASAC-Ni、LASAC-Bi 和 SAC305(其中 LASAC-Ni、LASAC-Bi 分别为低银钎料 LASAC 中添加一定量 Ni、Bi 元素制备的钎料)。选用原料为纯度大于 99.9% 的锡粒、银片、铜片,采用高频熔炼方法制备钎料合金。试验选择表面平滑、厚度为 0.5 mm 的铜片作为基板焊盘,经酸洗去除氧化膜后用无水乙醇清洗备用,助焊剂为松香乙醇溶液。

将 4 组钎料制备成直径为 700 μm 的小球,将制备好的 4 组焊料球放到铜盘上,滴加数滴助焊剂后在回流焊机中进行焊接。回流焊的峰值温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,焊接时间为 500 s,最后在回流炉中风扇冷却,分别得到 4 组试样与 Cu 基板形成的焊点。将制备的焊点在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下分别保温 0 h、25 h、100 h、144 h 后取出。将回流焊后和老化后的焊点进行镶嵌、打磨、抛光后制备成金相试样,借助 Olympus 多功能光学金相显微镜对界面微观组织进行观察。

本文作者借助 AutoCAD 软件对界面 IMC 厚度进行测量。为减小误差,本实验选用的方法是测量焊点界面 IMC 的面积与焊接界面长度,通过二者的比值求得界面 IMC 的平均厚度。

2 结果与分析

2.1 界面 IMC 在时效过程中的生长行为

图 1 所示为 LASAC/Cu 界面 IMC 时效前后对比。由图 1(a)可知,经 250 $^{\circ}\text{C}$ 回流焊后,钎料与 Cu 基板间形成了界面处金属间化合物,化合物形貌为椭球形,晶粒尺寸较大且晶粒间比较稀疏。EDX 分析结果表明:该层为金属间化合物 Cu_6Sn_5 。

从图 1(b)中可以看出,时效 144 h 后,界面 IMC 不仅向钎料内发生纵向生长,也由于其自身晶粒的粗大化使 IMC 层变得致密、平整。此外,时效后在 Cu_6Sn_5 层与 Cu 基板之间有一新的 IMC 层出现,经证实该层化合物为 Cu_3Sn 金属间化合物。分析原因,主要是由于 Cu_6Sn_5 层与 Cu 在高温下长时间接触,导致 Cu 原子向 Cu_6Sn_5 化合物中扩散,从而提高了化合物中 Cu 原子的浓度,形成了一层由 Cu_3Sn 组成的界面 IMC 层。相关研究表明^[9-12],过厚的 Cu_3Sn 层容易导致脆性断裂,对焊点可靠性不利。

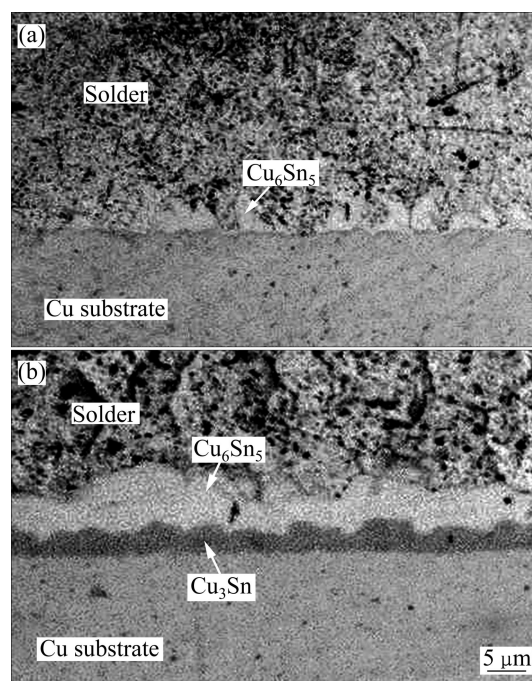


图 1 LASAC/Cu 界面 IMC 形貌

Fig. 1 IMC morphologies of LASAC/Cu interface: (a) LASAC/Cu; (b) LASAC/Cu after aged for 144 h

图 2 所示为 LASAC-Ni/Cu 界面 IMC 时效前后对比。图 2(a)中界面金属间化合物形貌为细小的蠕虫状,厚度较薄。EDX 分析结果表明:该层为金属间化合物

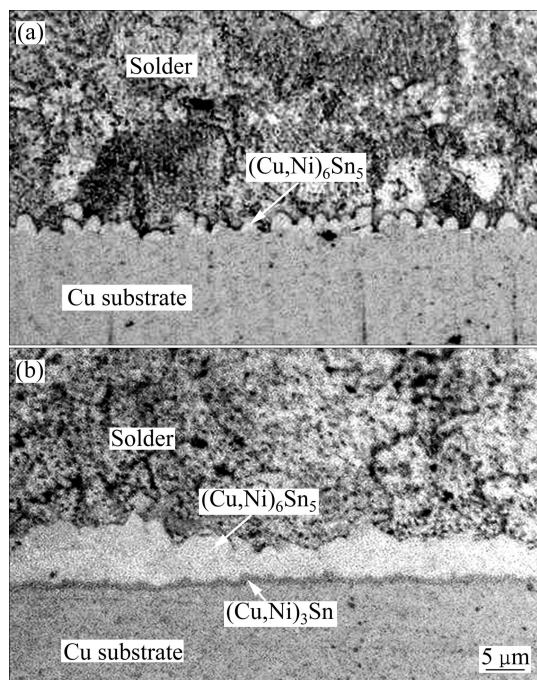


图 2 LASAC-Ni/Cu 界面 IMC 形貌

Fig. 2 IMC morphologies of LASAC-Ni/Cu interface: (a) LASAC- Ni/Cu; (b) LASAC-Ni/Cu after aged for 144 h

$(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 。时效后, IMC 晶粒不再像未经过时效处理时那样细小(图 2(b)), 界面 IMC 层变厚且表面不平整, 有晶粒尺寸较大的 IMC 出现。

时效后, IMC 层主要由两部分组成: $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 和 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ 。值得注意的是: 相比图 1(b)中未添加 Ni 时的 Cu_3Sn 层, LASAC-Ni/Cu 界面处的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ 金属间化合物层明显薄很多。因为图 1(b)中 Cu_3Sn 层是由于基板中的 Cu 向 Cu_6Sn_5 层扩散形成的, 在 Cu_3Sn 形成的同时伴随着 Cu_6Sn_5 的损耗, 即 Cu_3Sn 层的形成与长大取决于 Cu_6Sn_5 向 Cu_3Sn 转变的能力。

同样, 在长时间的高温老化过程中, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 也会由于 Cu 的扩散发生结构上的转变, 形成一层新的界面化合物 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ 。但是, 这一转变的驱动力相对较大, 转变过程缓慢。导致长时间时效后的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ 层依然非常薄。

图 3 所示为 LASAC-Bi/Cu 界面 IMC 时效前后的对比。图 3(a)中界面 IMC 为锯齿状 Cu_6Sn_5 。时效后的界面 IMC 厚度有所增长, 且由时效前的锯齿状变成均匀、平缓的界面 IMC 层(见图 3(b))。与图 1(b)相比, 要显得薄且均匀, 说明 Bi 的添加对界面 IMC 的生长有抑制作用。与其他钎料类似, 该试样在时效后也有新的界面 IMC 层出现。EDX 分析结果表明: 两层化

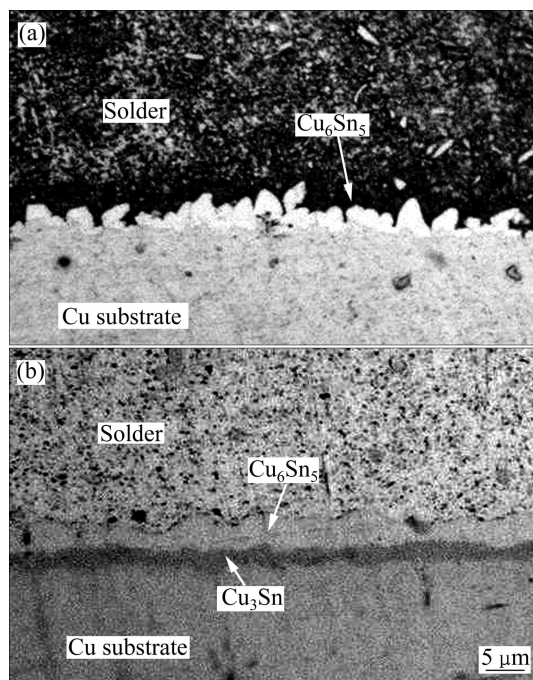


图 3 LASAC-Bi/Cu 界面 IMC 形貌

Fig. 3 IMC morphologies of LASAC-Bi/Cu interface: (a) LASAC- Bi/Cu (b) LASAC-Bi/Cu after aged for 144 h

合物分别是 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn , 在界面金属间化合物与 Cu 基体中均未发现有 Bi 存在, 说明 Bi 没有参与界面反应过程。

图 4 所示为 SAC305/Cu 界面 IMC 时效前后的对比。可以看出, 时效后的界面 IMC 厚度增加且 IMC 层表面变得很不平整。对界面处出现的两层界面 IMC 进行 EDX 分析, 证明这两层 IMC 也分别是 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 。此外, 在 Cu_6Sn_5 层与钎料的连接部分还有尺寸较大的界面 IMC 出现, 分析表明该金属间化合物的成分为 Ag_3Sn 。祝清省和张黎^[13]以及 LU 和 HALUK^[14]指出, 无铅钎料焊接接头界面处大片状 Ag_3Sn 的出现往往会诱发焊点裂纹的形成, 对焊点的可靠性造成严重的影响。

2.2 界面 IMC 生长速率

为避免焊点尺寸效应的干扰, 本研究选用了大尺寸焊点。根据 4 种钎焊焊点在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下时效不同时间后界面处金属间化合物层的厚度值, 作界面 IMC 厚度与时效时间的平方根的曲线(见图 5)。在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效时, 随时效时间的增加, 4 种成分钎料焊点 IMC 厚度都在不断增加, 但增加的速度有所不同, 即界面化合物层的厚度与时效时间平方根之间近似满足线性关系。这表明时效过程中界面金属间化合物层厚度的增

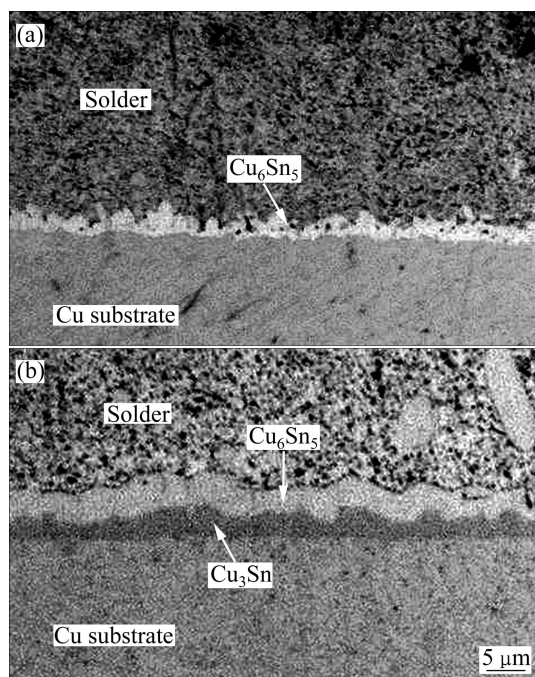


图 4 SAC305/Cu 界面 IMC 形貌

Fig. 4 IMC morphologies of SAC305/Cu interface: (a) SAC305/Cu; (b) SAC305/Cu after aged for 144 h

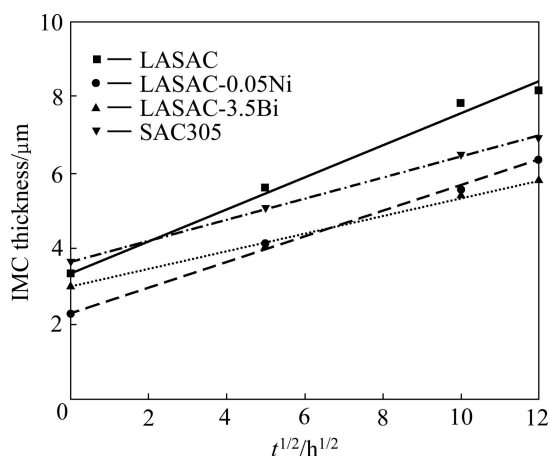
图 5 IMC 厚度与 $t^{1/2}$ 的变化关系曲线

Fig. 5 IMC thickness versus square root of aging time

加是受元素扩散控制的^[15-16]。

直线的斜率代表界面金属间化合物生长速率的平方根。斜率越大,说明对应的生成的界面金属间化合物在某温度下的生长速度越快。由此,可以分别计算出在 180 °C 下 LASAC、LASAC-Ni、LASAC-Bi、SAC305 4 组钎料与 Cu 焊盘之间的金属间化合物生长速率,如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,低银钎料 LASAC 在 180 °C 时效过程中的 IMC 生长速率较高银钎料 SAC305 高;

表 1 在 180 °C 时效时 IMC 生长速率

Table 1 IMC growth rate after aging at 180 °C

Soldering interface	IMC growth rate/($10^{-5} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
LASAC/Cu	3.80
LASAC-Ni/Cu	3.21
LASAC-Bi/Cu	1.92
SAC305/Cu	2.17

钎料 LASAC 中添加 Ni、Bi 元素可以降低界面 IMC 生长速率;添加 Bi 后,IMC 生长速率降低为 $1.92 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$,低于同条件下 SAC305 的 IMC 生长速率。分析原因,界面 IMC 的生长主要是基于固-固界面的元素扩散。所以,界面 IMC 的生长速率取决于 Cu、Sn、Ni 等元素在固定条件下的扩散速率。相比高银钎料 SAC305,低银钎料对 Cu 元素的溶解度相对更高,基板中 Cu 的扩散速率也就更快,IMC 厚度的增长也较快。Bi 原子在 Sn 中的固溶很大程度地降低了 Cu、Sn 原子间的扩散速率,减缓 Cu-Sn 金属间化合物的生长速率,对提高焊点抗老化性能起到一定作用。

3 结论

1) LASAC/Cu、LASAC-Bi/Cu 和 SAC305/Cu 界面 IMC 时效后会在先生成的 Cu_6Sn_5 与 Cu 基板间形成一层较厚的 Cu_3Sn , Ni 的加入可有效降低该层化合物厚度,对提高钎焊接头可靠性有利。

2) 相比高银钎料 SAC305,低银钎料 LASAC 在高温时效过程中的 IMC 生长速率较高。

3) Ni 和 Bi 的添加均可降低钎料 LASAC/Cu 界面 IMC 的生长速率,改善焊点抗老化性能。其中, Bi 的改善效果更明显。

REFERENCES

- [1] ANDERSON I E. Development of Sn-Ag-Cu and Sn-Ag-Cu-X alloys for Pb-free electronic solder applications[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2007, 18: 55-76.
- [2] 张新平, 尹立孟, 于传宝. 电子和光子封装无铅钎料的研究和应用进展[J]. 材料研究学报, 2008, 22: 1-9.
ZHANG Xin-ping, YIN Li-meng, YU Chuan-bao. Advances in research and application of lead-free solders for electronic and photonic packaging[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2008, 22: 1-9.
- [3] KANLAYASIRI K, ARIGA T. Influence of thermal aging on

- microhardness and microstructure influence of Sn-0.3Ag-0.7Cu-xIn lead-free solders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 504: L5-L9.
- [4] SU Y A, TAN L B, TEE T Y. Rate-dependent properties of Sn-Ag-Cu based lead free solder joints[C]//*Electronic Packaging Technology Conference*. Singapore: IEEE Inc, 2009: 283-291.
- [5] 于大全, 段莉蕾, 赵杰, 王来, WU C M L. Sn-3.5Ag/Cu 界面金属间化合物的生长行为研究[J]. *材料科学与工艺*, 2005, 13(5): 532-536.
- YU Da-quan, DUAN Li-lei, ZHAO Jie, WANG Lai, WU C M L. The growth behaviors of intermetallic compounds between Sn-3.5Ag and Cu substrate[J]. *Material Science and Technology*, 2005, 13(5): 532-536.
- [6] LAURILA T, VUORINEN V. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials[J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, 49: 1-60.
- [7] SUN K S, SUNG K K. The evolution of microstructure and microhardness of Sn-Ag and Sn-Cu solders during high temperature aging[J]. *Microelectronics Reliability*, 2009, 43: 288-295.
- [8] 王丽凤, 申旭伟, 孙凤莲, 刘洋. 微量Ni对Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料及焊点界面的影响[J]. *电子元件与材料*, 2008, 27(9): 65-68.
- WANG Li-feng, SHEN Xu-wei, SUN Feng-lian, LIU Yang. Effect of micro amount Ni on Sn-3.0Ag-0.5Cu solder and interface of solder joint[J]. *Electronic Components and Materials*, 2008, 27(9): 65-68.
- [9] 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: 1403-1413.
- [10] WANG Y W, CHANG C C, KAO C R. Minimum effective Ni addition to SnAgCu solders for retarding Cu_3Sn growth[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478: L1-L4.
- [11] CHIEN Wei-chang, SU Chun-yang, TU Chun-te, KAO C R. Cross-interaction between Ni and Cu across Sn layers with different thickness[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36: 1455-1461.
- [12] WANG Y W, KAO C R. Minor Fe, Co and Ni additions to SnAgCu solders for retarding Cu_3Sn growth[C]//*International Conference on Electronic Materials and Packaging*, Taipei: IEEE Inc, 2009: 76-79.
- [13] 祝清省, 张黎. 金属间化合物 Ag_3Sn 对 Sn3.8Ag0.7Cu 焊料合金拉伸性能的影响[J]. *金属学报*, 2007, 43(1): 41-46.
- ZHU Qing-sheng, ZHANG Li. Effect of intermetallics Ag_3Sn on the tensile property of Sn3.8Ag0.7Cu solder alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(1): 41-46.
- [14] LU H Y, HALUK B. Effect of Ag content on the microstructure development of Sn-Ag-Cu interconnects[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2006, 17: 171-188.
- [15] 王要利, 张柯柯, 韩丽娟, 温洪洪. Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1RE)/Cu 焊点界面区微观组织与 Cu_6Sn_5 的生长动力学[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(4): 708-713.
- WANG Yao-li, ZHANG Ke-ke, HAN Li-juan, WEN Hong-hong. Microstructure and growth behavior of Cu_6Sn_5 for Sn-2.5Ag-0.7Cu(0.1RE)/Cu solder joint interface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(4): 708-713.
- [16] 齐丽华, 黄继华, 张建纲, 王烨, 张华, 张兴科. SnAgCu/Cu 和 SnPb/Cu 界面热剪切循环条件下化合物的生长行为[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(10): 1705-1709.
- QI Li-hua, HUANG Ji-hua, ZHANG Jian-gang, WANG Ye, ZHANG Hua, ZHAO Xin-ke. Growth behavior of compounds formed at Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu and Sn-Pb/Cu interfaces during thermal-shearing cycling[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(10): 1705-1709.

(编辑 李艳红)