

RE 对 Sn2.5Ag0.7Cu/Cu 焊点性能的影响

王要利, 张柯柯, 乔新贺, 钱娜娜, 潘红, 吕杰, 吕昆育, 阮月飞

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘要: 利用 X 射线衍射分析仪(XRD)和 JSM-5610LV 扫描电镜(SEM)研究 RE 含量对 Sn2.5Ag0.7Cu/Cu 焊点界面区显微组织、剪切强度和蠕变断裂寿命的影响。结果表明: Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 焊点界面区金属间化合物由靠近钎料侧 Cu₆Sn₅ 和靠近 Cu 基板侧 Cu₃Sn 构成; 添加微量 RE 可细化 Sn2.5Ag0.7Cu 焊点内钎料合金的显微组织和改善钎焊接头界面区金属间化合物的几何尺寸及形态; 当 RE 添加量为 0.1% 时, 焊点的剪切强度最高, 蠕变断裂寿命最长。

关键词: Sn2.5Ag0.7Cu_xRE/Cu 焊点; 显微组织; 剪切强度; 蠕变断裂寿命

中图分类号: TG42

文献标志码: A

Effects of RE on properties of Sn2.5Ag0.7Cu/Cu solder joints

WANG Yao-li, ZHANG Ke-ke, QIAO Xin-he, QIAN Na-na, PAN Hong, LÜ Jie, LÜ Kun-yu, RUAN Yue-fei

(College of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology,
Luoyang 471003, China)

Abstract: The effects of rare earth (RE) on the microstructure, shear strength and creep rupture life of the Sn2.5Ag0.7Cu/Cu solder joints were investigated by X-ray diffractometry, JSM-5610LV scanning electronic microscopy. The results show that the intermetallic compound (IMC) interfacial layer of soldered joints between Sn2.5Ag0.7Cu_xRE lead-free solder and copper substrate usually includes two parts of Cu₆Sn₅ near the solder alloy, and Cu₃Sn nearside the Cu substrate. Adding tiny RE in Sn2.5Ag0.7Cu lead-free solder alloy can refine the microstructure of the solder joints and affect the size and configuration of the IMC of interfacial layer. When the RE adding content of Sn2.5Ag0.7Cu solder alloy is 0.1% in mass fraction, the shear strength of the solder joint is the highest and its creep rupture life is the longest.

Key words: Sn2.5Ag0.7Cu_xRE/Cu solder joints; microstructure; shear strength; creep rupture life

随着电子产品向小型化、轻量化和多功能化的发展及人们环保意识的增强, 开发出可以替代 SnPb 钎料且具有更高性能尤其是更高润湿性能、力学性能的低铅钎料已成为微电子连接用钎料研究的热点之一^[1-4]。研究表明, 在众多的低铅钎料中, SnAgCu 系钎料合金已成为 SnPb 钎料最有潜力的替代品之一^[5-7]。目前其研究主要有两个发展趋势: 一是向共晶

点附近的 SnAgCu 钎料合金中添加其他合金元素, 改善其力学性能和润湿性能^[7-11]; 文献[8-11]研究指出在 Sn3.8Ag0.7Cu 中加入适量的 Bi、In、Co、Zn 等元素, 发现钎料的力学性能及润湿性能得到改善, 同时焊点组织得到细化, 金属间化合物的厚度降低, 焊点可靠性提高。二是为降低制造成本, 通过向 SnAgCu 系钎料合金中添加活性元素以降低 Ag 含量, 并同时满足

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50774029); 河南省高校创新人才基金资助项目(教高 2004-294); 河南省杰出青年科学基金资助项目(074100510011); 河南科技大学生训练计划资助项目(SRTD2011215)

收稿日期: 2011-03-01; 修订日期: 2011-09-07

通信作者: 王要利, 讲师; 电话: 13949241298; E-mail: wangyaoli001@163.com

表面组装(SMT)的使用要求^[3,5];文献[12–13]通过计算机模拟的方法构建和分析 RE 对低银 SnAgCu 钎料焊点力学、润湿等性能的影响。文献[14–16]研究低银钎料合金的物理性能,力学性能及润湿特性。为此,本文作者研究 RE 添加量对低银 Sn2.5Ag0.7Cu 钎料焊点显微组织、剪切强度和蠕变断裂寿命的影响,同时对焊点的剪切断口和蠕变断口进行分析,预期对焊点可靠性预测、高可靠性软钎焊材料尤其是当前环保型无铅钎料的开发有着一定的理论和实用价值。

1 实验

1.1 试验材料

试验的原材料采用纯度为 99.9% 的 Sn、Ag、Cu 及富 Ce 和 La 的混合稀土。在真空度为 5×10^{-3} Pa 的非自耗电炉 ZHW-600A 中制备 Cu-RE 中间合金及 Sn2.5Ag0.7Cu 钎料合金,在相同条件下采用适量中间合金与 Sn、Ag、Cu 一起制备试验所需 Sn2.5Ag0.7Cu+RE 钎料合金。采用 IRIS Intrepid 全谱直读等离子体发射光谱仪测定添加 RE 后钎料合金中 RE 残留量。

1.2 试验方法

蠕变试样的母材为 0.1 mm 的紫 Cu 箔,钎缝厚度为 0.1 mm,钎焊接头的搭接面积为 1 mm^2 ,采用微型焊点来模拟 SMT 焊点实际受力情况及印刷电路板钎焊接头的尺寸与冷却条件。为了保证蠕变试验中微型单搭接接头尺寸的一致性,设计并制作了专用铝合金模具。在相同试验条件下取 10~12 个试样的平均值作为该钎料在该试验条件下的蠕变断裂寿命。

剪切强度试样尺寸如图 1 所示,剪切强度在 AG I-250 kN 万能试验机上以 1 mm/min 的速率(每种成分不低于 3 个试样)测量钎焊焊点的剪切强度。

采用 4% 的硝酸酒精溶液腐蚀钎料合金及钎焊焊点,并在 JSM-5610LV 扫描电镜上观察焊点的显微组织并进行必要的成分分析。

2 结果与讨论

2.1 焊点界面区 IMC 的显微结构

图 2 所示为 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE/Cu 焊点界面区的 XRD 谱。由图 2 可知,Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 钎焊焊点

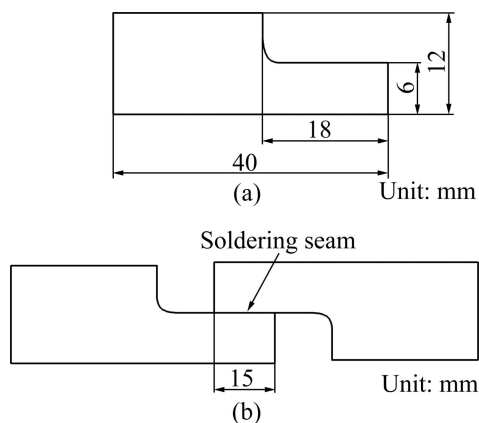


图 1 钎焊焊点试样

Fig. 1 Test specimen of solder joint: (a) Specimen before soldering; (b) Test sample of solder joint

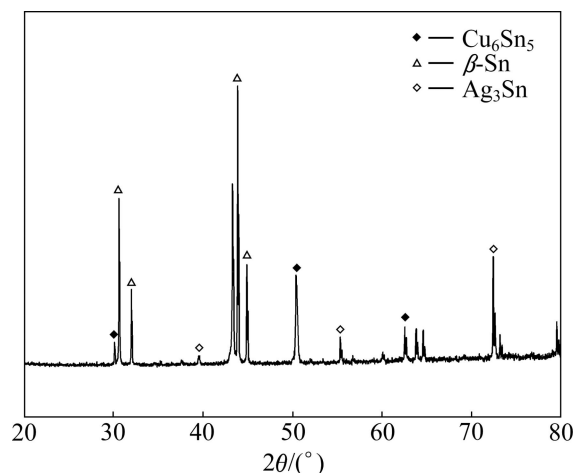


图 2 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE/Cu 焊点界面区的 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE/Cu solder joints interface

界面区的金属间化合物主要由靠近钎料一侧厚度不均匀的脆硬 Cu_6Sn_5 相和靠近基体 Cu 一侧的 Cu_3Sn 相两部分组成^[1–6]。图 3(a)所示为界面区金属间化合物的截面形貌。由图 3(a)可知,钎焊后钎料合金界面区靠近钎料合金侧的 Cu_6Sn_5 金属间化合物呈扇贝状分布,厚度为 2~3 μm 。图 3(b)所示为 Cu_6Sn_5 金属间化合物的切面形貌。由图 3(b)可以看出,该区有许多圆形或抛物面形的金属间化合物小颗粒组成,大多数的颗粒周围都有 5~7 个颗粒紧挨着,通过能谱分析所得摩尔分数推测及文献[3, 5–6]可知,这些颗粒为 Cu_6Sn_5 金属间化合物,且在 Cu_6Sn_5 金属间化合物颗粒之间存在较深的沟槽,在三点交合处沟槽最深。这可能是由于初生相 $\beta\text{-Sn}$ 在扩散过程中与基板扩散过来的 Cu 元素发生

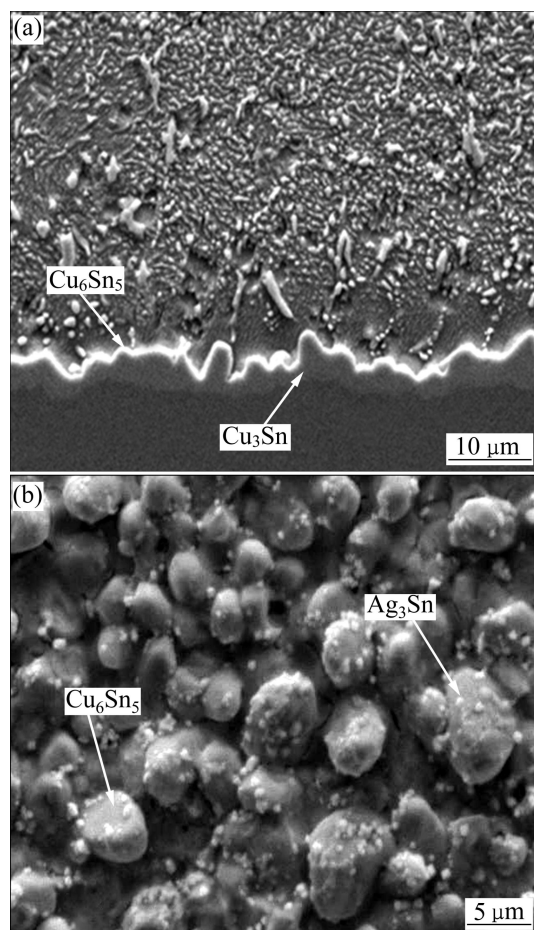


图 3 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 焊点界面 IMC 显微结构

Fig. 3 Microstructures of Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE solder joint interface: (a) Cu_6Sn_5 cross-section; (b) Cu_6Sn_5 section

反应生成 Cu_6Sn_5 金属间化合物, 从而形成了显微的 Kirkendall 孔洞^[3]。

2.2 RE 对焊点显微组织的影响

图 4 所示为 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 焊点显微组织的 SEM 像。由图 4(a)可知, Sn2.5Ag0.7Cu 钎料合金钎焊接头界面层 IMC 厚度为 2~30 μm, Cu_6Sn_5 “楔”入钎基体内部, 且其厚度很不均匀^[17-18]; 而钎料合金的组织主要由初生相 β -Sn 和共晶组织构成, 共晶组织主要包含颗粒状的 β -Sn+ Cu_6Sn_5 和针状的 β -Sn+ Ag_3Sn 二元共晶组织以及 β -Sn+ Cu_6Sn_5 + Ag_3Sn 三元共晶组织。由图 4(b)可知, SnAgCu0.1RE 钎焊接头的金属间化合物总厚度为 2~3 μm, 界面区 Cu_6Sn_5 的厚度较薄; 同时焊点内的共晶组织与初生相 β -Sn 更加细小、均匀。由图 4(c)可知, 当 RE 添加量为 0.5% 时, 由于 RE 富集而形成花瓣状 RE 化合物^[15-16], 在液态时该 RE 化合

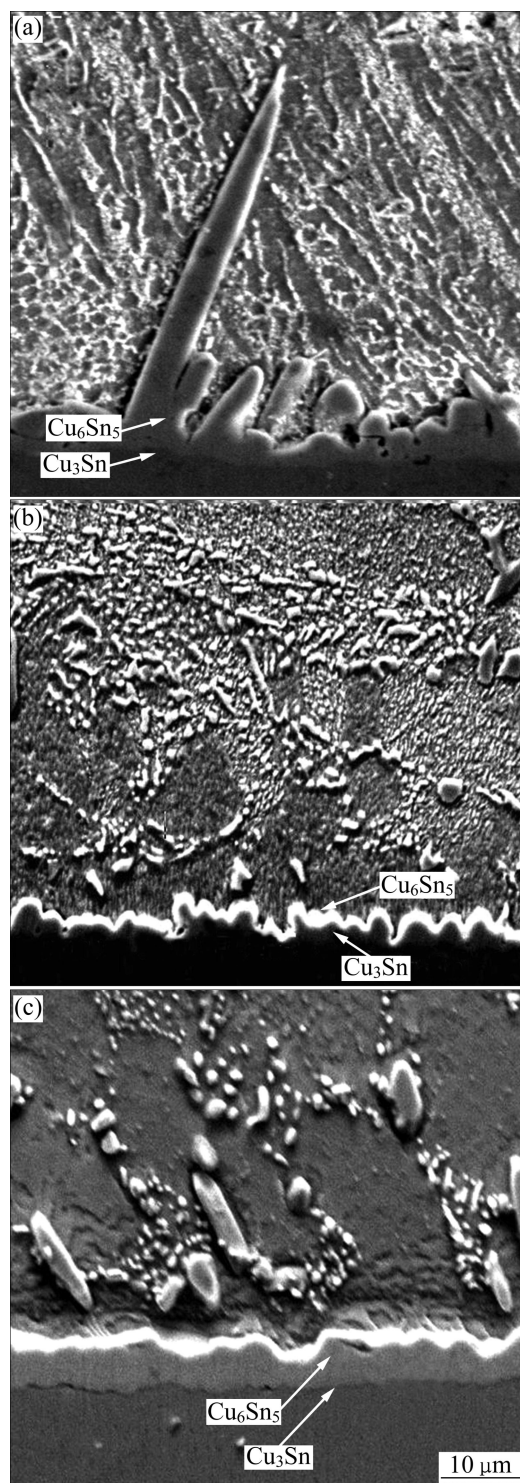


图 4 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 焊点的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of Sn2.5Ag0.7Cu_xRE solder joints: (a) SnAgCu; (b) SnAgCu0.1RE; (c) SnAgCu0.5RE

物相易产生氧化渣, 而降低钎料的润湿能力, 焊接后在焊点内部易形成焊接缺陷。

文献[3-5]研究表明: RE 与 Sn 的活度相互作用系数负值很大, 即形成 RE-Sn 化合物的趋势也很大, 即

RE 在 SnAgCu 体系中具有明显的亲 Sn 现象, 导致 Sn 的活性下降。因此, 在 SnAgCu 中加入微量的 RE, 可减少钎焊过程中 Sn 与其它元素结合的驱动力, 而抑制界面区金属间化合物的生长和细化焊点内部钎料合金的显微组织。

2.2 RE 对焊点剪切强度的影响

RE 含量对 Sn2.5Ag0.7Cu 钎料钎焊接头剪切强度的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着 RE 含量增加, 钎焊接头的剪切强度也增加, 在 RE 添加量为 0.1% 时其剪切强度达到最大, 为 35.7 MPa; RE 含量进一步增加时, 钎焊接头的剪切强度减小。这可能是由于过量 RE 形成的 RE 化合物易造成焊接接头中存在气孔等缺陷^[15-16], 降低实际承载面积所致。

图 6 所示为 SnAgCu0.1RE 焊点剪切断口的 SEM 像。由图 6 可知, 添加 0.1% RE 的 Sn2.5Ag0.7Cu 钎料合金焊点剪切断口韧性断裂特征明显, 断口韧窝的数

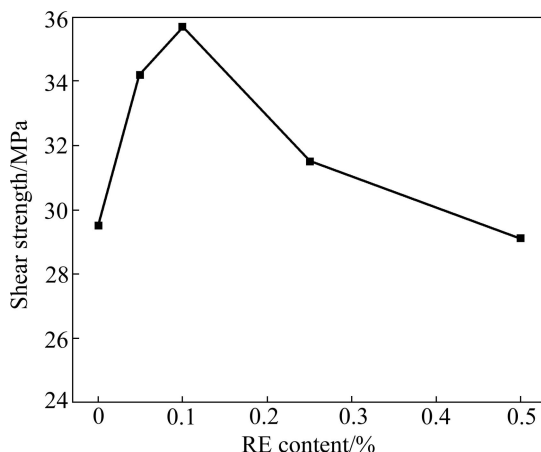


图 5 RE 对 Sn2.5Ag0.7Cu 焊点剪切强度的影响

Fig. 5 Effect of RE on shear strength of solder joint

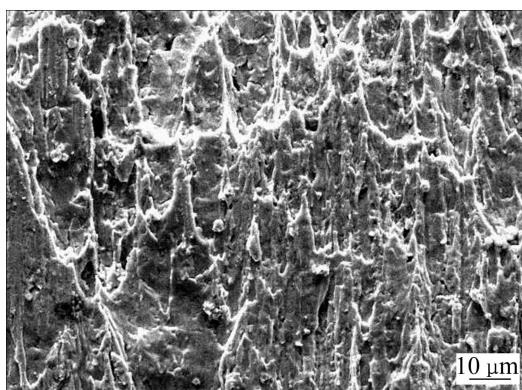


图 6 SnAgCu0.1RE 焊点剪切断口的 SEM 像

Fig. 6 SEM image of shear fracture of SnAgCu0.1RE solder joint

量较多, 且在断口表面有更细小的圆形小颗粒存在, 这可能是由于钎料合金中作为第二相分散存在的金属间化合物 Cu_6Sn_5 或 Ag_3Sn 发生自身断裂或与基体分离从而形成韧窝表面细小的圆形颗粒^[7]。

2.3 RE 对焊点蠕变断裂寿命的影响

微量 RE 对 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 钎料合金焊点蠕变断裂寿命的影响如图 7 所示。由图 7 可知, 随 RE 添加量增加, 焊点蠕变断裂寿命呈“山”型的变化规律。当 RE 添加量为 0.1% 时, 焊点蠕变断裂寿命最长为 5 760 min, 为 Sn2.5Ag0.7Cu 无铅焊点蠕变断裂寿命的 8.4 倍。在 RE 添加量为 0.5% 时, 其蠕变断裂寿命与未添加 RE 的 Sn2.5Ag0.7Cu 钎料合金焊点蠕变断裂寿命相当。因此, RE 添加量存在一最佳值, 为 0.1%。

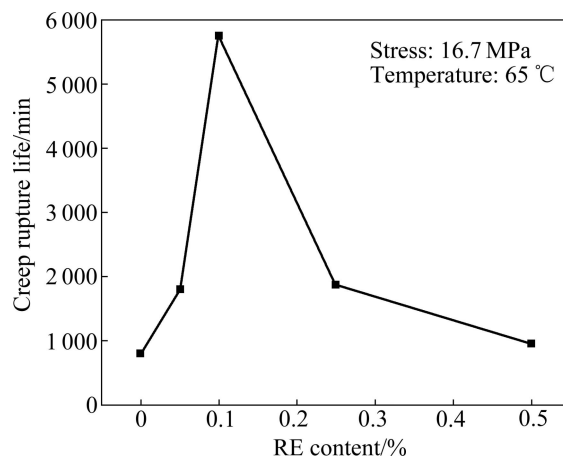


图 7 RE 含量对钎焊接头蠕变寿命的影响

Fig. 7 Effect of RE on creep rupture life of solder joint

图 8 所示为 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 钎料合金钎焊接头的蠕变断口形貌。由图 8 可知, Sn2.5Ag0.7Cu 钎料合金钎焊接头的断口特征为穿晶和沿晶相结合的断裂方式, 韧窝被拉长较小, 其蠕变断裂寿命相对较低; 当 RE 添加量为 0.1% 时, 断口中韧窝明显被拉长, 为典型的穿晶断口特征, 蠕变断裂寿命相对较长(见图 8(b)); 当 RE 添加量为 0.5% 时, 断口中韧窝数量少且小, 沿晶断裂特征较为明显, 同时在 Sn2.5Ag0.7Cu0.5RE 钎料合金钎焊接头中能观察到气孔的存在, 这将影响钎焊接头的蠕变断裂寿命。

3 结论

1) Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 焊点界面区金属间化合物由

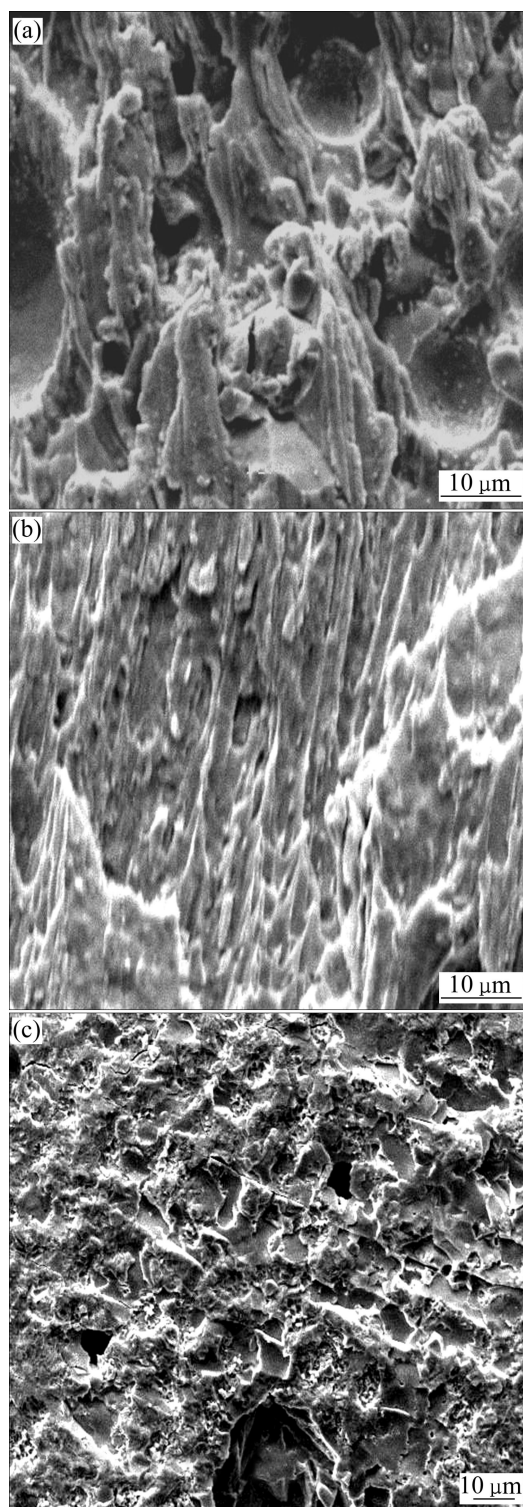


图 8 Sn2.5Ag0.7Cu/RE 钎焊接头蠕变断口形貌

Fig. 8 Creep fracture morphologies of Sn2.5Ag0.7Cu/RE solder joint: (a) SnAgCu; (b) SnAgCu0.1RE; (c) SnAgCu0.5RE

靠近钎料侧 Cu_6Sn_5 和靠近 Cu 基板侧 Cu_3Sn 构成; 界面区 Cu_6Sn_5 的截面形貌呈扇贝状, Cu_6Sn_5 的切面形貌呈圆形或椭圆形。

2) 添加微量 RE 可细化 Sn2.5Ag0.7Cu 焊点内钎料合金的显微组织, 改变钎焊接头界面区金属间化合物的几何尺寸和形态; 当 RE 添加量为 0.1% 时, Sn2.5Ag0.7Cu/Cu 焊点的剪切强度最高, 蠕变断裂寿命最长。

REFERENCES

- [1] 田艳红, 杨世华, 王春青, 王学林, 林鹏荣. Sn3.0Ag0.5Cu/Cu 无铅焊点剪切断裂行为的体积效应[J]. 金属学报, 2010, 46(3): 366–371.
TIAN Yan-hong, YANG Shi-hua, WANG Qing-chun, WANG Xue-lin, LIN Peng-rong. Volume effect of shear fracture behavior of Sn3.0Ag0.5Cu/Cu lead-free solder joints [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(3): 366–371.
- [2] PIETRIKOVÁ A, BEDNARČÍK J, ĎURIŠIN J. In situ investigation of SnAgCu solder alloy microstructure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 1550–1553.
- [3] 王要利, 张柯柯, 韩丽娟, 赵国际. Sn2.5Ag0.7Cu 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, ZHAO Guo-ji. The microstructure and Cu_6Sn_5 growth behavior of Sn2.5Ag0.7Cu solder joint interface [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(4): 708–713.
- [4] ZHANG Liang, XUE Song-bai, GAO Li-li, ZENG Guang, CHEN Yan, YU Sheng-zhong. Creep behavior of SnAgCu solders with rare earth Ce doping [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(3): 412–417.
- [5] WANG Yao-li, ZHANG Ke-ke, ZHAO Guo-ji, HAN Li-juan. Effect of RE on microstructure and interfacial reactions of SnAgCu solder [J]. Advanced Materials Research, 2011, 154/155: 87–90.
- [6] GONG Ji-cheng, LIU Chang-qing, PAUL P, SIBERSCHMID T V. Initial formation of CuSn intermetallic compounds between molten SnAgCu solder and Cu substrate [J]. Scripta Materialia, 2009, 60: 333–335.
- [7] 孟工戈, 李 丹, 李正平, 王彦鹏, 陈雷达. 时效对 SnCuSb/Cu 钎焊接头抗剪强度与断口特征的影响[J]. 焊接学报, 2010, 31(6): 85–89.
MENG Gong-ge, LI Dan, LI Zheng-ping, WANG Yan-peng, CHEN Lei-da. Effects of aging on shearing strength and fracture surface characteristics of SnCuSb/Cu soldering joint [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(6): 85–89.
- [8] LI G Y, SHI X Q. Effects of bismuth on growth of intermetallic compounds in SnAgCu Pb-free solder joints [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(S2): 739–746.
- [9] WU B Y, CHAN Y C, ALAM M O. Electrochemical corrosion

- study of Pb-free solders [J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(1): 62–66.
- [10] GAO F, TAKEMOTO T, NISHIKAWA H. Effects of Co and Ni addition on reactive diffusion between Sn3.5Ag solder and Cu during soldering and annealing [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 40(1/2): 39–43.
- [11] CHO M G, KANG S K, SHIH D Y, LEE M Q. Effects of minor additions of Zn on interfacial reactions of SnAgCu and SnCu solders with various Cu substrates [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(11): 1501–1505.
- [12] 韩运侠, 张柯柯. 表面组装焊点形态模型的建立及求解[J]. *数学实践与认识*, 2009, 39(11): 57–62.
HAN Yun-xia, ZHANG Ke-ke. The establishment and solution of a shape model of soldered joints of surface mount [J]. *Mathematics in Practice and Theory*, 2009, 39(11): 57–62.
- [13] 杨洁, 张柯柯, 程光辉, 周旭东. 片式元件与基板间隙对无铅焊点可靠性的影响[J]. *电子元件与材料*, 2006, 25(2): 58–61.
YANG Jie, ZHANG Ke-ke, CHENG Guang-hui, ZHOU Xu-dong. Effects of stand-off height between chip component and substrate on lead-free solder joint reliability [J]. *Electronic Components and Materials*, 2006, 25(2): 58–61.
- [14] 程光辉, 张柯柯, 满华, 余阳春. 稀土对表面组装用 SnAgCuRE 钎料合金组织与性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2005, 23(4): 486–489.
CHENG Guang-hui, ZHANG Ke-ke, MAN Hua, YU Yang-chun. Effect of rare earths on microstructure and properties of SnAgCuRE solder alloy for surface mount technology [J]. *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, 2005, 23(4): 486–489.
- [15] 王要利, 张柯柯, 程光辉, 樊艳丽. 微量稀土及工艺参数对 SnAgCu 钎料合金润湿特性的影响[J]. *中国机械工程*, 2006, 17(18): 1963–1966.
WANG Yao-li, ZHANG Ke-ke, CHENG Guang-hui, FAN Yan-li. Effect of tiny rare earth and soldering parameters on wetting properties of SnAgCu solder alloy [J]. *China Mechanical Engineering*, 2006, 17(18): 1963–1966.
- [16] 张柯柯, 王双其, 余阳春, 程光辉. SnAgCuRE 系无铅钎料与表面贴装元器件的润湿适配性研究[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(11): 1908–1912.
ZHANG Ke-ke, WANG Shuang-qi, YU Yang-chun, CHENG Guang-hui. Wetting match performance of SnAgCuRE lead-free solder for surface mount component [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(11): 1908–1912.
- [17] CHANDRA RAO B S S, WENG J, SHEN L, LEE T, ZENG K. Morphology and mechanical properties of intermetallic compounds in SnAgCu solder joints [J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87(11): 2416–2422.
- [18] DOMPIERRE B, AUBIN V, CHARKALUK E, FILHO W, BRIZOUX M. Cyclic mechanical behavior of Sn3.0Ag0.5Cu alloy under high temperature isothermal aging [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(13/14): 4812–4818.

(编辑 何学锋)