

文章编号: 1000-3851(2008)05-0008-06

等温时效对新型 Sn - Ag 基复合钎料显微组织和力学性能的影响

邵 枫, 郭 福*, 刻 彬, 申 激, 雷永平, 史耀武

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘要: 研究了等温时效对 Sn - 3.5Ag 共晶钎料及其复合钎料的力学性能和显微组织变化的影响。为了弥补传统复合钎料制备和服役中强化颗粒容易粗化的问题, 制备了不同种类最佳配比的具有纳米结构的有机-无机笼型硅氧烷齐聚物(POSS)颗粒增强的 Sn - Ag 基复合钎料。对钎焊接头在不同温度(125、150、175℃)下进行时效, 通过 SEM 和 EDAX 分析了钎料与基板间金属间化合物层(IMC)的生长情况。结果表明, 经过不同温度时效, 复合钎料钎焊接头界面处金属间化合物的生长速率比 Sn - 3.5Ag 共晶钎料慢, 复合钎料的 IMC 生长的激活能分别为 80、97 和 77 kJ/mol, 均高于 Sn - 3.5Ag 共晶钎料。经过 150℃ 时效 1000 h 后, 复合钎料钎焊接头的剪切强度分别下降了 22%、13% 和 18%, 下降幅度相当或明显小于 Sn - 3.5Ag 钎料钎焊接头。

关键词: 硅氧烷齐聚物; 复合钎料; 金属间化合物; 等温时效

中图分类号: TG425 文献标志码: A

Microstructure evolution and mechanical properties of Sn - Ag based composite solder joints during isothermal aging

TAI Feng, GUO Fu*, LIU Bin, SHEN Hao, LEI Yongping, SHI Yaowu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The microstructure evolution and mechanical properties of Sn - 3.5Ag and its new composite solder containing three different nano-sized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) particulates with the best mass fractions during isothermal aging were studied. All of the above four solder joints were aged at three different temperatures (125℃, 150℃, 175℃) up to 1000 h and the intermetallic compound growth was measured. The interfacial layers between the solder and the copper substrate were examined using the optical and scanning electronic microscopy. The growth kinetics of intermetallic interfacial layers formed between the solder and the copper substrate was characterized. The growth rate of the intermetallic layers of the composite solders is slower than that of Sn - 3.5Ag solder. The activation energies of the composite solders are 80, 97 and 77 kJ/mol, respectively, and are higher than those of Sn - 3.5Ag solder. Besides, the shear strength of the composite solder joints is higher and not so sensitive to the different aging processes.

Keywords: POSS; composite solder; intermetallic compound; isothermal aging

元器件的小型化及表面组装技术的发展, 对应用在电子信息产业中的钎焊接头的显微组织稳定性、力学性能, 特别是抗蠕变性能都提出了更高的要求^[1]。近年来, 基于环境和人类健康的考虑, 电子工业中急需无铅钎料。为了寻求在电子工业中应用广泛的无铅钎料替代品, 提高无铅钎料的服役能力, 国内外对潜在的无铅钎料进行了广泛的研究^[2-3]。

无铅钎料的重要基本性能指标包含: 润湿性、强度及可靠性、制成钎料膏的能力、与各种基板的匹配性能、形成金属间化合物的倾向、低温性能及成本等^[4]。Sn - 3.5Ag 共晶钎料被认为是具有前途的一种无铅钎料的替代物, 因为其无毒并具有较好的力学性能及可以接受的润湿工艺性能等

优势^[5]。

电子产品对无铅钎料钎焊接头的可靠性提出了越来越高的要求。接头连接材料(即钎料)应具有良好的物理性能(导电、导热)、热匹配能力、良好的力学性能(接头蠕变抗力、抗热疲劳)、使用性能(抗腐蚀、工艺性能良好)以及环境协调性等。但是目前的无铅钎料合金往往不能满足越来越高的性能和可靠性要求,许多研究机构也在通过不同的方法在钎料基体内添加增强颗粒制成无铅复合钎料合金,旨在提高其综合性能^[6-8]。

通常,钎料基体与基板界面间的金属间化合物层会影响钎焊接头在服役过程中的可靠性和可焊性。金属间化合物脆性大,会引起钎焊接头力学性能的降低^[9-10]。基于这些方面的考虑,许多研究机构都致力于研究服役过程中钎料显微组织的变化及其对复合钎料钎焊接头力学性能的影响。本研究将高分子聚合物作为增强相添加到钎料基体中制成复合钎料,选用 POSS 制成的无铅复合钎料的最大特点是 POSS 的表面化学活性使其与钎料基体相互结合,而且由于它的核心部分是不与钎料基体反应的惰性相,在服役过程中则不会粗化长大,形成稳定弥散分布的增强相。本文中研究了等温时效对 Sn-3.5Ag 共晶钎料及其复合钎料的力学性能和显微组织变化的影响。

1 实验方法

试验采用单剪搭接接头进行钎焊接头的力学性能测试和显微组织观察,钎焊接头的形状示意图见图 1。选用 Sn-3.5Ag 共晶钎料作为钎料基体,3 种纳米级 POSS-TriSilanol Phenyl(POSS1)、POSS-TriSilanol Cyclohexyl(POSS2) 和 POSS-TriSilanol Isobutyl(POSS3) 颗粒作为增强相外加到钎料基体中制成复合钎料,POSS 单体的结构在以往的研究中进行过分析,3 种 POSS 颗粒的 R 基官能团不同^[11]。根据以往的研究铺展工艺性能测试、纯剪切力学性能以及蠕变寿命测试,选出 3 种 POSS 颗粒增强相的最佳配比制成复合钎料,分别为 2 wt% POSS1/Sn-Ag、3 wt% POSS2/Sn-Ag 和 2 wt% POSS3/Sn-Ag。焊接之前,Cu 基板经过 50% HNO₃ 溶液和丙酮清洗以除去铜板上的油渍和氧化层。为了制造出尺寸符合要求的钎焊接头,设计了专门的 Al 制焊接模具,如图 2 所示。钎焊接头被放置在模具中进行焊接,Cu 基板和垫片合适地排

列在模具中。钎焊过程中的温度通过固定在模具上的热电偶测量。将排列好接头的模具放在一个加热到 350℃的预热板上,待模具的温度达到 280℃时即放在 Al 板上进行冷却。钎焊接头两侧外流的钎料要打磨干净以备剪切强度性能测试。此外,进行显微组织观察的试样采用 800#、1000#、2000# 砂纸进行打磨,之后采用粒度 0.3 μm Al₂O₃、0.05 μm Al₂O₃、0.04 μm SiO₂ 抛光液进行抛光。

将钎焊接头样品在 125℃、150℃ 和 175℃ 温度下保温时效 0、100、200、500 和 1000 h 后取出后进行显微组织观察及剪切强度测试,采用 0.04 μm SiO₂ 抛光液对时效后显微组织观察的试样进行抛光以去除氧化层。用光学显微镜及扫描电子显微镜对钎焊接头进行组织观察,并用 EDAX 能谱分析各相组成成分。典型的光学显微照片用来测量钎料与基体间金属间化合物层的厚度,为取得比较准确的厚度测量值,每一厚度应尽可能选取较多测量值的平均值。采用 LOYYD 型拉伸剪切强度测试仪测量钎焊接头的剪切强度,每组样品的数量至少 6 个。

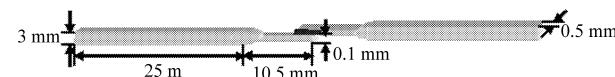


图 1 钎焊接头的尺寸与形状示意图

Fig. 1 Configuration and dimension of single-lap solder joint

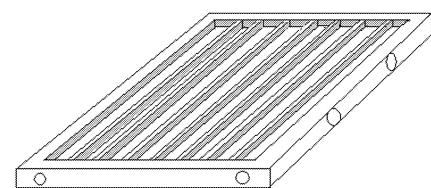


图 2 焊接实验模具示意图

Fig. 2 Special fixture of solder joint in aluminum alloy

2 实验结果与讨论

2.1 时效显微组织

纳米尺寸的 POSS 增强颗粒材料的粒径采用透射电子显微镜(TEM)进行了观察分析。图 3 所示为 POSS-TriSilanol Cyclohexyl(POSS2) 增强颗粒的透射显微组织形貌,从图中可知,POSS 颗粒的平均粒径为 30 nm,粒径范围为 10~100 nm。

图 4 为 Sn-3.5Ag 钎料及 3 种复合钎料钎焊接头焊后以及在 150℃时效 1000 h 后界面处金属间



图 3 纳米级 POSS - TriSilanol Cyclohexyl 颗粒的显微组织形貌

Fig. 3 Morphology of nano-sized POSS - TriSilanol Cyclohexyl particles (TEM)

化合物的扫描电镜照片。从图 4(a)、4(b)可见，并经过能谱分析，未经时效钎焊接头的显微组织由界面处扇贝形状的 Cu_6Sn_5 层以及 Sn 基体中的 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 金属间化合物颗粒组成。时效后的样品，在 Cu_6Sn_5 层与 Cu 界面之间出现 Cu_3Sn 层。金属间化合物层的厚度随时效时间的延长而增加，界面层的显微组织由扇贝形状逐渐向波浪型转变，分布于钎料中的 Cu_6Sn_5 颗粒也会随着时效时间的延长而长大。图 4(c)~4(h) 为复合钎料钎焊接头的扫描电镜照片。与 Sn - 3.5Ag 钎料钎焊接头相似，未经时效的样品在界面处只有 Cu_6Sn_5 生成，但其厚度较 Sn - 3.5Ag 钎料钎焊接头界面间所形成的金属间化合物的厚度小。这是由于添加了 POSS 颗粒增强相。时效后，复合钎料钎焊接头的 Cu_6Sn_5 层与 Cu 基板之间的界面处亦有 Cu_3Sn 层生成，金属间化合物层的总厚度也会随着时效时间的增加而增加。4 种钎料中，时效后在金属间化合物层内均有孔洞生成，且主要集中于 Cu_3Sn 层内。

2.2 金属间化合物的生长速率和激活能

图 5(a) 为 150℃ 时效下，Sn - 3.5Ag 共晶钎料及其复合钎料钎焊接头界面处金属间化合物增长与时效时间的关系曲线。Sn - 3.5Ag 钎料和 3 种复合钎料钎焊接头界面处金属间层的厚度均随着时效时间的延长而增长。在 150℃ 温度下时效 1000 h 后，Sn - 3.5Ag 钎料钎焊接头金属间化合物厚度从起初的 3.346 μm 增长到 13.415 μm ，而 2 wt% POSS1/Sn - Ag、3 wt% POSS2/Sn - Ag 和 2 wt% POSS3/Sn - Ag 复合钎料钎焊接头金属间化合物厚度分别由 2.803 μm 、3.95 μm 和 2.745 μm 增长到 12.01 μm 、11.86 μm 以及 12.38 μm 。3 种复合钎

料钎焊接头界面金属间化合物层增长速率均比 Sn - 3.5Ag 钎料要慢，而 3 wt% POSS2/Sn - Ag 复合钎料起初的 Cu_6Sn_5 金属间化合物层厚度高于 Sn - 3.5Ag 钎料，经过 150℃ 时效 1000 h 后，该复合钎料的金属间化合物厚度小于 Sn - 3.5Ag 钎料。从图中可以看出，随着时效时间的不断延长，在加入 POSS 增强颗粒后的钎焊接头试样中，POSS 增强颗粒可明显抑制界面处金属间化合物层的生长，降低其界面处金属间化合物生长速率。这一点通过后面时效后力学剪切性能实验也可得到清楚的体现。在 Sn - 3.5Ag 基体钎料中， Ag_3Sn 是析出相，钎焊后在钎料凝固过程中，液态中的 Ag_3Sn 粒子在以一定的速率随机运动。在界面附近的 POSS 颗粒由于热运动而撞击界面，由于界面具有较高的界面能，通过吸附作用，这些 POSS 颗粒随即被俘获，而界面能也随之降低^[12]。这些 POSS 颗粒的存在将会抑制界面处金属间化合物在时效过程中的生长速率。

金属间化合物层的生长速率取决于原子在化合物中的扩散速率和界面生成化合物的反应速率两个因素^[13]。

一个简单的层厚增长模型被用来确定金属间化合物的层增长系数 K ，计算公式如下^[14]：

$$d = d_0 + \sqrt{Kt}$$

其中： K 是层厚系数(cm^2/s)， t 是时效时间(s)，与金属间化合物层的元素原子的扩散系数有关， d 是在 t 时间的金属间化合物层厚， d_0 是金属间化合物层的初始厚度。层厚系数是通过曲线取直得到的，直线斜率就是 $K^{1/2}$ 。

图 5(b) 显示 150℃ 时效温度下，金属间化合物层厚度与时效时间平方根的关系曲线，从中可以得到层厚系数。从图中可以看出，好的线性相关表明热活性扩散过程对于金属间化合物层增长来说是一个有效的过程。

同一条件下，与共晶 Sn - 3.5Ag 钎料相比，复合钎料的层厚系数低，特别是 3 wt% POSS2/Sn - Ag 复合钎料的层厚系数更低。复合钎料中靠近金属间化合物层的 Sn 扩散比 Sn - 3.5Ag 钎料中要慢。较慢的 Sn 扩散速度会使金属间化合物层厚系数较低。

金属间化合物层增长的激活能通过以下关系式测算^[14]：

$$K = A \exp(-E^*/RT)$$

其中： K 是层增长系数(cm^2/s)， A 是层增长常数(cm^2/s)， E^* 是层增长的激活能(J/mol)， R 是理想

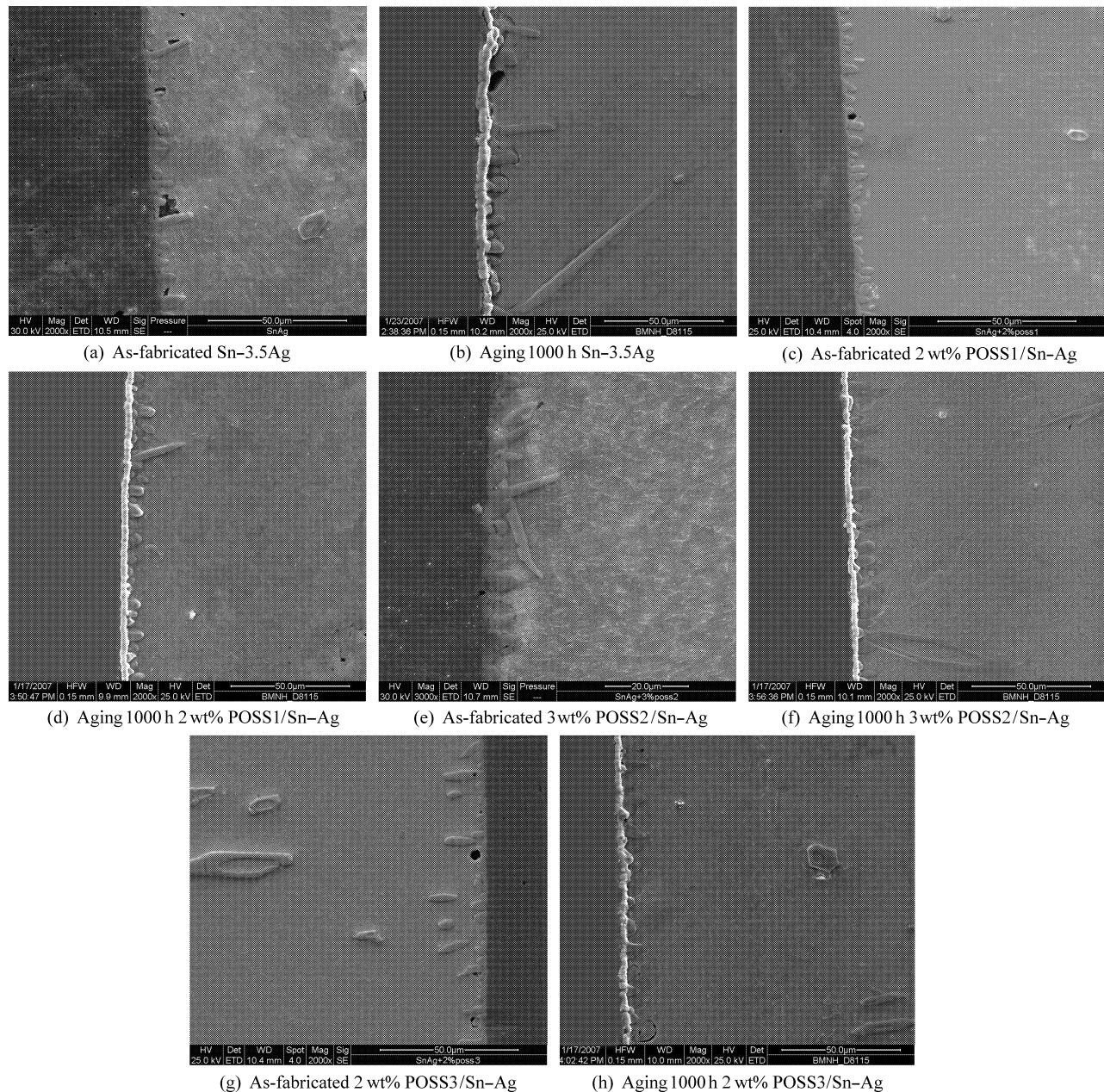


图 4 时效前后 Sn-3.5Ag 及复合钎料钎焊接头的显微组织

Fig. 4 Microstructures of Sn-3.5Ag and composite solder joints during isothermal aging

气体常数(8.314 J/mol)， T 是绝对温度(K)。激活能可以通过 $\ln K$ 与 $1/T$ 关系曲线的斜率获得。图 6 是 Sn-3.5Ag 钎料和复合钎料金属间化合物层增长激活能的关系曲线图。试验结果表明，2 wt% POSS1/Sn-Ag、3 wt% POSS2/Sn-Ag 和 2 wt% POSS3/Sn-Ag 复合钎料钎焊接头金属间化合物层的增长激活能分别为 80、97 和 77 kJ/mol，而共晶 Sn-3.5Ag 钎料的激活能为 76 kJ/mol。3 种复合钎料钎焊接头与相应的 Sn-3.5Ag 无铅钎料相比表现出更高的激活能。相对较高的金属间化合物层

增长的激活能是由于复合钎料钎焊接头在时效的过程中表现出较低的金属间化合物层增长系数。从复合钎料钎焊接头较高的激活能可以推测，由于复合钎料中的 POSS 颗粒能够有效地阻止金属间化合物层的增长。然而，较高的激活能是由在高温时效下的较高层增长系数以及较低时效温度下的较低层增长系数决定的。因此，通常情况下，在高温时 POSS 颗粒不能有效地阻止扩散，而在低温时比较有效。

图 7 为 150°C Sn-3.5Ag 及复合钎料钎焊接头

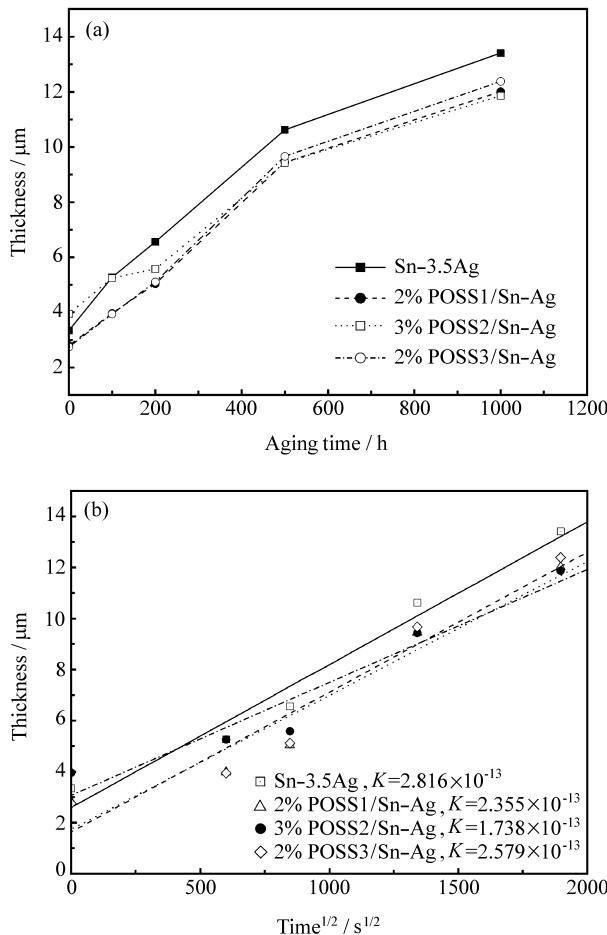


图 5 150℃时效 Sn - 3.5Ag 共晶钎料及其复合钎料钎焊接头金属间化合物层厚随时效时间增长及与时效时间平方根的关系

Fig. 5 Thickness of intermetallic layers versus aging time and square root of aging time at 150°C for eutectic Sn - Ag solder joint and its composite solder joints

的剪切强度与时效时间的关系曲线。可以看出，复合钎料钎焊接头的剪切强度比 Sn - 3.5Ag 钎料钎焊接头的要高，且均随着时效时间的延长而下降。经过 150℃，1000 h 时效处理后，Sn - 3.5Ag 钎料钎焊接头的剪切强度下降了 21%，而复合钎料钎焊接头的剪切强度则分别下降了 22%、13% 和 18%。经过不同温度时效 1000 h 后，复合钎料钎焊接头的剪切强度与未经时效的 Sn - 3.5Ag 钎料钎焊接头的剪切强度相当，特别是 3 wt% POSS2/Sn - Ag 复合钎料的剪切强度在未经时效时，比 Sn - 3.5Ag 钎料的剪切强度提高 38%，经过不同温度时效 1000 h 后，该复合钎料的剪切强度仍比 Sn - 3.5Ag 钎料高约 10 MPa。

金属间化合物层的存在会对钎焊接头的剪切强度产生以下影响：当金属间化合物层的厚度超

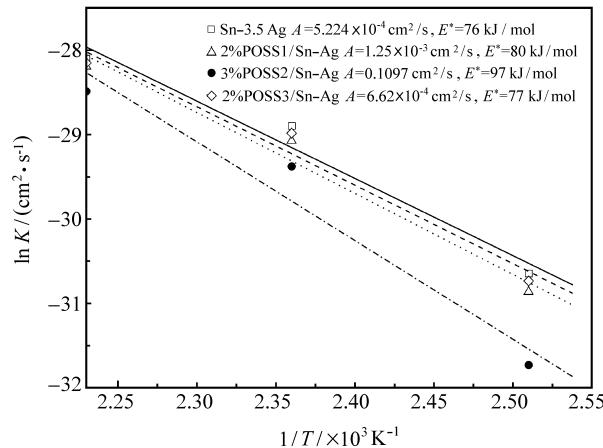


图 6 不同时效温度 Sn - 3.5Ag 及其复合钎料钎焊接头金属间化合物厚度的取直曲线

Fig. 6 Arrhenius plots for the growth of intermetallic layer in eutectic Sn - Ag and its composite solder joints based on the interfacial intermetallic layer thickness at 1000 h of aging at different temperatures

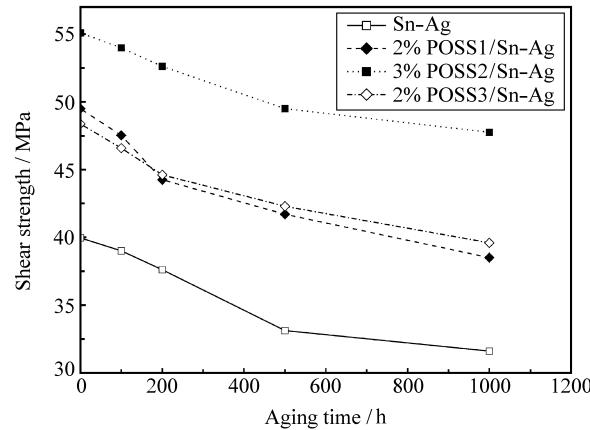


图 7 150℃时效 Sn - 3.5Ag 钎料及其复合钎料钎焊接头的剪切强度与时效时间的关系曲线

Fig. 7 Shear strength of Sn - Ag and its composite solder joints versus aging time at 150°C

过一定的临界值时，化合物层会表现出脆性，使接头受到外力而产生变形断裂^[13]。对于未经时效的 Sn - 3.5Ag 钎料和 2 wt% POSS1/Sn - Ag、3 wt% POSS2/Sn - Ag 和 2 wt% POSS3/Sn - Ag 复合钎料钎焊接头，其化合物层的厚度分别为 3.346 μm、2.803 μm、3.95 μm 和 2.745 μm，断裂部分发生在金属间化合物和钎料的界面，部分发生在钎料内部。经过 150℃下 1000 h 时效后，Sn - 3.5Ag 钎料和 2 wt% POSS1/Sn - Ag、3 wt% POSS2/Sn - Ag 和 2 wt% POSS3/Sn - Ag 复合钎料钎焊接头金属间化合物层的厚度分别为 13.415 μm、12.01 μm、

11.86 μm 和 12.38 μm 。随着时效时间的延长, 金属间化合物在厚度增加的同时, Cu_6Sn_5 晶粒也会不断长大, 从而导致力学性能下降。

金属间化合物的形成可以从根本上改变钎焊接头的显微组织, 因此也能改变它们的力学性能。晶粒尺寸、杂质浓度、第二相沉淀和位错密度等因素影响着钎焊接头中位错的迁移, 以及晶粒的生长。这些过程决定了钎焊接头的力学行为, 因为许多形变过程取决于位错的生长或晶界的滑移。金属间化合物能够在钎料内部以及钎焊接头中钎料/金属的界面处形成。沉淀在钎料内部的金属间化合物能够影响位错运动和晶粒长大, 从而影响接头的力学性能。一些金属间化合物非常脆, 可以引起局部脆化, 这将导致焊接接头的失效。金属间化合物黏附力非常小, 同样会导致焊接接头失效。显微组织影响钎焊接头的力学性能, 金属间化合物则在焊接接头的显微组织中起着重要作用。

金属间化合物层内存在由于组元的扩散速率不同或其它原因而产生的孔洞, 导致时效后接头的断裂部分发生在 Cu_3Sn 层内。对于复合钎料钎焊接头, 金属间化合物层生长较慢是由于其剪切强度受时效影响较小。

3 结 论

(1) 时效温度、时间及 POSS 增强颗粒均会对钎焊接头界面金属间化合物层增长有影响。

(2) 经过等温时效后, Sn-3.5Ag 钎料与复合钎料钎焊接头的界面存在 2 种金属间化合物: Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 。金属间化合物层的厚度均随着时效时间的延长而增加。试验表明: 3 种复合钎料钎焊接头中界面处的 Cu-Sn 金属间化合物的生长速率均小于 Sn-3.5Ag 钎料钎焊接头中界面处的 Cu-Sn 金属间化合物的生长速率, 复合钎料钎焊接头的界面激活能分别为 80、97 和 77 kJ/mol, 均高于 Sn-3.5Ag 钎料, 特别是 3 wt% POSS2/Sn-Ag 复合钎料的性能更为突出。

(3) 焊后复合钎料钎焊接头的剪切强度较高。经过 150℃ 时效 1000 h 后, 复合钎料钎焊接头的剪切强度分别下降了 22%、13% 和 18%, 3 wt% POSS2/Sn-Ag 复合钎料钎焊接头剪切强度受时效的影响最小。

(4) POSS 增强颗粒影响金属间化合物层增长机制可能是增强颗粒起到阻止 Sn 向金属间化合物

层的扩散作用, 并减少 Sn 元素在界面处发生反应的可能性。

参 考 文 献:

- [1] Hwang J S, Guo Z F. Lead-free solders for electronic packaging and assembly[C]// Proceedings of Surface Mount International Conference. USA: Edina, 1993: 732.
- [2] Hwang Seong-Yong, Lee Joo-Won, Lee Zin-Hyoung. Microstructure of a lead-free composite solder produced by an in-situ process[J]. Journal of Electronic Materials, 2002, 31(11): 1304-1308.
- [3] Lee H T, Lee Y H. Adhesive strength and tensile fracture of Ni particle enhanced Sn-Ag composite solder joints[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 419: 172-180.
- [4] Vianco P T. Development of alternative to lead-bearing solders[C]// Proceedings of Surface Mount International Conference. USA: Edina, 1993: 725.
- [5] 郭福. 无铅钎焊技术与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 86-99.
- [6] Tai F, Guo F, Xia Z D, Lei Y P, Yan Y F, Liu J P, Shi Y W. Processing and creep properties of Sn-Cu composite solders with small amounts of nanosized Ag reinforcement additions[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(11): 1357-1362.
- [7] Lin D C, Srivatsan T S, Wang G X, Kovacevic R. Understanding the influence of copper nanoparticles on thermal characteristics and microstructural development of a tin-silver solder[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2007, 16(5): 647-654.
- [8] Kar A, Ghosh M, Ray A K, Ghosh R N. Effect of copper addition on the microstructure and mechanical properties of lead free solder alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 459: 69-74.
- [9] Peng W Q, Monlevade E, Marques M E. Effect of thermal aging on the interfacial structure of SnAgCu solder joints on Cu[J]. Microelectronics Reliability, 2007, 47: 2161-2168.
- [10] Choi S, Lucas J P, Subramanian K N, Bieler T R. Formation and growth of interfacial intermetallic layers in eutectic Sn-Ag solder and its composite solder joints[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2000, 11: 497-502.
- [11] Lee A, Subramanian K N. Development of nano-composite lead-free electronic solders[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(11): 1399-1407.
- [12] Igoshev V I, Kleiman J I. Creep phenomena in lead-free solders[J]. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(2): 244-250.
- [13] 肖克来提, 盛 攻, 罗 乐. 等温时效对 SnAg/Cu 表面贴装焊点微结构及剪切强度的影响[J]. 金属学报, 2000, 36(7): 697-702.
- [14] Shawkret Ahat, Sheng Mei, Luo Le. Effect of aging on the microstructure and shear strength of eutectic SnAg/Cu surface mount solder joint[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(7): 697-702.
- [15] Choi S, Bieler T R, Lucas J P, Subramanian K N. Characterization of the growth of intermetallic interfacial layers of Sn-Ag and Sn-Pb eutectic solders and their composite solders on Cu substrate during isothermal long-term aging[J]. Journal of Electronic Materials, 1999, 28(11): 1209-1215.

