焊 接 学 报

TRANSACTIONS OF THE CHINA WELDING INSTITUTION

Vol. 32 No. 10 October 2011

微量锌对 Sn-3.5Ag 无铅钎料/铜界面金属间 化合物生长的抑制

祁 凯 , 王凤江 , 赖忠民

(江苏科技大学 材料科学与工程学院,镇江 212003)

摘 要:在钎焊和时效条件下 研究了 Sn-3.5Ag 无铅钎料中添加 0.2% 的 Zn 元素后对 钎料/铜界面组织形貌的影响.结果表明,钎焊条件下,将 0.2% 的 Zn 元素加入到 Sn-3.5Ag 钎料中对 Cu-Sn 间的金属间化合物及其扇贝形形状不产生影响.时效处理后, 0.2% Zn 元素的加入对界面 IMC 层的厚度、组成及形态都有影响.在 Sn-3.5Ag-0.2 Zn/Cu接头中,IMC 层的长大得到了明显的抑制,并且与 Sn-3.5Ag/Cu 接头相比,IMC Cu₃Sn 层的形成完全得到了抑制.在无锌的接头中,还观察到了 IMC 形态由扇贝形向 层状转变,而在含锌的接头中,扇贝形组织在时效过程中没有发生变化.微量 Zn 元素 的加入对 IMC 层的增长和组织形态的改变取决于 IMC 层内元素之间的相互扩散. 关键词:无铅钎料; Sn-3.5Ag; 金属间化合物; 扩散



祁 凯

中图分类号: TG115.28 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2011)10-0057-04

0 序 言

电子封装的互连焊点在钎焊过程中,钎料合金 和镀层金属(如铜、钯、镍或金)之间形成 1~2 μm 的金属间化合物层(IMC).作为冶金结合,IMC 的 形成是机械连接的基础.而且,在随后的时效过程 中,界面处 IMC 将继续长大或者形成新的 IMC^[1]. 但是过度长大的 IMC 层对焊点的力学性能及其可 靠性极为不利^[2].另一方面,随着电子封装焊点的 尺寸微型化趋势,高精密电子封装大多有多层的镀 层金属.钎料和镀层金属间 IMC 的过度长大可能将 薄薄的镀层金属全部消耗掉,而在接头中, 镀层金属 对整个接头的力学性能有很大的影响^[3].因此在钎 料中添加少量的其它合金元素对提高钎料焊点的可 靠性是个很有效的方法.

为了适应保护环境的需要,微电子行业对无铅 钎料的需求不断增加. 多数无铅钎料采用锡基中加 入少量的 Ag 和 Cu 元素来代替原有的 Sn-37Pb 钎 料,常见的有 Sn-3.5Ag 和 Sn-Ag-Cu 两种. 金属间化 合物 η -Cu₆Sn₅ 和 ε -Cu₃Sn 是无铅钎料和铜基板间 常见的金属间化合物. 对于传统的 Sn-Pb 钎料,有 报道称加入稀土元素能有效的抑制加速老化过程中

收稿日期: 2011-03-20

金属间化合物 Cu_6Sn_5 的长大^[4]. 但稀土对 Sn-3.5Ag 钎料的 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 长大的影响甚小^[5]. 无 铅钎料中加入诸如 Ni ,Re ,Bi ,In 和 Sb 元素后 ,对金 属间化合物长大的影响也有了一些研究^[6-8].

文献 [9] 研究表明, Sn-0.7Cu 无铅钎料中加入 少量 Zn 元素后能够显著抑制 Cu₆Sn₅ 的长大,而且 当加入量超过 0.8% 时, IMC 相将转变为 Cu₅Zn₈. 以此为基础,文中研究了微量元素 Zn(0.2%) 加入 到 Sn-3.5Ag 钎料后对钎料合金和铜基板间 IMC 长 大的影响.

1 试验方法

无铅钎料成分分别为 Sn-3.5Ag 和 Sn-3.5Ag-0.2Zn. 所需的钎料合金都是选用 99.9% 纯度的金 属经过数小时 500 ℃ 真空熔炼得到,钎料合金成分 采用原子发射光谱进行验证. 钎焊接头利用润湿平 衡仪通过浸焊的方式来制作,助焊剂为 RMA 助焊 剂,钎料合金的设定温度为 260 ℃. 基板材料为厚 度 0.3 mm 和宽度 5 mm 的纯铜片,焊前表面用酒精 清洗脱脂. 浸入的速度、深度和时间分别设置为 5 mm/s 3 mm 和 20 s. 样品随后进行高温时效,时效 温度为 150 ℃,时效时间分别为 5,10,15 和 20 d. 样品经切面、磨光,用扫描电子显微镜(SEM)观察 钎料/铜基板界面处 IMC 的厚度及其特征. 界面

基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目(11KJB460003); 江苏 高校优势学科建设工程资助项目

IMC 成分采用能谱仪(EDX) 进行表征,而界面 IMC 厚度则利用图像处理软件由界面 IMC 的面积除以 宽度来计算得到其平均厚度.

2 试验结果与分析

2.1 钎焊接头界面 IMC 组织

图 1 分别是 Sn-3.5Ag 钎料中无锌和加入质量 分数为 0.2% Zn 元素的界面 SEM 组织形貌 ,组织区 域内的上层、下层和中间层分别对应钎料合金、铜和 IMC 层界面. Sn-3.5Ag 钎料合金组织内的黑色区域 是 β -Sn 相、浅色区域为 Ag₃Sn 与 β -Sn 相共同组成 的共晶组织 ,见图 1a. 当在 Sn-3.5Ag 无铅钎料合金 加入 0.2% 的 Zn 元素后 ,如图 1b 所示 ,可以发现 Zn 元素的加入对钎料组织没有明显影响. 文献 [10]已 经表明 Sn-3.5Ag 和铜基板间形成的 Cu₆Sn₅ 微观形 态呈扇贝形 ,同时 ,这种扇贝形 IMC 是由于初晶形 成的 Cu₆Sn₅ 经熟化长大而形成 ,其扇贝形也随焊接 时间延长而变弱.



(a) Sn-3.5Ag/Cu



(b) Sn-3.5Ag-0.2Zn/Cu

图 1 钎焊接头的界面显微组织形貌 Fig. 1 Interfacial microstructure of as-soldered joints

从图 1 中可以非常清晰地观察到这种扇贝形 IMC 而且 加入 Zn 元素后 ,IMC 层仍保持贝纹状形 貌 但是厚度较薄. 在给定区域的界面上 ,Zn 元素 的加入使贝纹状形貌要比无锌时相应区域少很多. EDX 分析表明这些金属间化合物是 Cu₆Sn₅.

2.2 时效过程的影响

焊点随后在 150 ℃ 温度下进行了 0~20 d 的热 时效以研究界面 IMC 的长大特征. 时效后 Sn-3.5Ag/Cu 界面处 IMC 的形态如图 2 所示. IMC 层 厚度随着老化时间的延长而增加,同时,可以发现 Zn 元素的加入对 Cu₃Sn 的形成和 IMC 的长大起到 了明显的抑制作用,而且 Zn 元素的加入也改变了 IMC 在界面处形态.



- 图 2 Sn-3.5Ag/Cu 和 Sn-3.5Ag-0.2Zn/Cu 在时效过程 中界面组织随保温时间的变化
- Fig. 2 Evolution of interfacial structure at Sn-3.5Ag/Cu and Sn-3.5Ag-0.2Zn/Cu with different aging times

经过 10 d 时效后 ,Sn-3.5 Ag/Cu 界面处 Cu₆Sn₅ IMC 与铜基板间形成了一层新 Cu₃Sn IMC 层 ,如 图 2c 所示. 随着老化时间的延长 ,Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 的厚度不断增加 ,见图 2e 和图 2g 的 15 d 和 20 d 老 化结果. 相反有 Zn 元素加入的钎料和铜基板的界 面处没有形成 Cu₃Sn 如图 2b、图 2d、图 2f 和图 2h.

图 3 给出了钎料/铜界面处 IMC 厚度与时效时 间的关系. 0.2% Zn 元素的加入使得钎料和铜基板 间的 IMC 厚度得到了明显的抑制,例如在经过 20 d 的老化处理后,在无锌接头中 IMC 的厚度约为 5 ~ 6 μm,而在有锌接头中 IMC 的厚度仅为 2 μm. 前面 已经提到,由于 Zn 元素的加入而获得的较薄的 IMC 层厚度对接头的可靠性非常有好处.







将 0.2% 的 Zn 元素加入钎料,随着老化时间的 延长,还明显改变了接头中IMC层的形态.图4分



图 4 界面 IMC 的外观形貌



别是从 Sn-3.5Ag/Cu 和 Sn-3.5Ag-0.2Zn/Cu IMC 界 面形态的 SEM 组织中抽取的界面 IMC 形态分布.

正如前面提到的,钎焊后所有接头都形成了扇 贝形 Cu_6Sn_5 . 经过时效后,IMC 的形态由扇贝形向 层状结构转变. 但是对于 Sn-3.5Ag-0.2Zn/Cu 而言, 与 Sn-3.5Ag/Cu 相比,经过相同的老化时间后, Cu_6Sn_5 的扇贝形并没有消失,其 IMC 结构小且尖 锐. 这就表明,在热时效过程中,Zn 元素的加入显 著降低了 IMC Cu_6Sn_5 的长大.

2.3 分析与讨论

在时效老化期间 研究表明 IMC 的长大是一个 受扩散控制的过程而且依赖于 IMC 之间的相互扩 散系数. Tu 等人^[11]认为扩散过程中主扩散原子是 Cu 原子. 扩散动力学认为 JMC 由扇贝形向层状转 变的驱动力是各扇贝形间低凹处的长大.图5给出 了这两种钎料合金的原子扩散路径,箭头表示 Cu 原子的扩散方向. 在无 Zn 元素的接头中,如图 5a 所示 路径1 是由于 Cu 原子与钎料合金间反应生成 IMC 的原子扩散路径,方向由铜基板向钎料内;路径 2则是由扇贝形的顶部走向底部,由曲率效应引起. 两者共同作用导致 IMC 的生长 其中 Cu₆Sn₅ 长大成 层状. 当钎料合金内加入微量 Zn 元素后 ,IMC 的长 大得到了明显的抑制 ,Cu₃Sn 完全没有产生 ,Cu₆Sn₅ 则仍然呈扇贝形 如图 5b 所示. IMC 的生长仍然由 路径1和路径2共同控制,但是很显然,微量 Zn 原 子在 IMC 的长大过程中起着扩散阻碍层的作用.







对于 Sn-3.5 Ag/Cu 界面 老化初期 ,扇贝形的低 谷处由于扩散路径较短 ,其生长速度要远远大于扇 贝形的顶部 ,路径1 为主要扩散通道. 随后 ,IMC 形 貌逐渐转变成层状 ,这时 IMC 就成为扩散阻碍层 , 扩散则主要由路径 2 进行,这就是时效后期的 IMC 长大原理,但是发现,即使如此,IMC 在时效的后期 仍然得到了明显的长大.对于 Sn-3.5Ag-0.2Zn/Cu 界面,情形则相反,整个时效过程中,扇贝形 IMC 一 直存在,相应地,低谷处一直作为主要扩散通道,即 路径 1,而路径 2 则作为次要扩散通道.因此少量 Zn 元素的加入抑制了 IMC 之间的相互扩散.

关于 IMC Cu₃Sn 的形成 ,Gösele 等人^[12]称在二 元系中 ,只有当第一个先生相的厚度达到某一确定 值时 ,才会出现第二相的形成和长大. 这就意味着 铜/锡中在 IMC Cu₆Sn₅ 的厚度没有达到某一确定的 值前时不会有 ε -Cu₃Sn 相生成. 因此在 Sn-3.5Ag-0.2 Zn/Cu 体系中 Cu₆Sn₅ 和铜基板间没有出现 Cu₃Sn 相的原因是由于 Zn 元素的存在 ,抑制了 IMC Cu₆Sn₅ 层厚度的增加从而使之没有达到所需的一 定厚度.

3 结 论

(1) 钎焊条件下 0.2% Zn 元素的加入没有使 钎料/铜界面处的 Cu-Sn 金属间化合物和扇贝形结 构发生改变.

(2) 在高温时效处理后, Sn-3.5Ag/Cu 与 Sn3. 5Ag-0.2Zn/Cu 相比 0.2% Zn 元素的加入对 IMC 的厚度、相组成和形态都有影响. 在 Sn-3.5Ag0. 2Zn/Cu 接头中, IMC 层的厚度以及 IMC Cu₃Sn 的形成都得到了明显的抑制.

(3) 老化过程中,无 Zn 元素接头中 IMC 的形态由扇贝形转变为层状,而在含 Zn 元素接头中, IMC 形态仍呈扇贝形. 少量 Zn 元素的加入对 IMC 层的生长和形态的改变可归因于 Zn 元素对 IMC 间 元素相互扩散的控制作用.

参考文献:

- [1] Choi W K, Lee H M. Effect of soldering and aging time on interfacial microstructure and grown of intermetallic compounds between Sn-3. 5Ag solder alloy and Cu substrate [J]. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(10): 1207 – 1213.
- [2] Chan Y C , So A C K , Lai J K L. Growth kinetic studies of Cu-

Sn intermetallic compound and its effect on shear strength of LCCC SMT solder joints [J]. Materials Science Engineering B-Solid , 1998 , 55(1/2): 5-13.

- [3] Zheng D W , Wen W , Tu K N. Reactive wetting and dewetting induced diffusion-limited aggregation [J]. Physical Review E , 1998 , 57(4): 3719 – 3722.
- [4] Ma X , Qian Y , Yoshida F. Effect of La on the Cu-Sn intermetallic compound (IMC) growth and solder joint reliability [J]. Journal of Alloys and Compounds ,2002 ,334(1/2): 224 – 227.
- [5] Wu C M L, Yu D, Law C M T, et al. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions [J]. Materials Science and Engineering, 2004, 44(1): 1-44.
- [6] Islam M N, Chan Y C, Sharif A, et al. Effect of9wt. % in addition to Sn3.5Ag0.5Cu solder on the interfacial reaction with the Au/NiP metallization on Cu pads [J]. Journal of Alloys and Compounds , 2005, 396(1/2): 217 – 223.
- [7] 胡玉华,薛松柏,陈文学,等. Sn-9Zn-xAg 钎料在 Cu 基材上 润湿性能及界面组织的研究[J].材料工程,2009,53(6): 60-63.

Hu Yuhua , Xue Songbai , Chen Wenxue , *et al.* Investigation on the wettability and interfacial structure of Sn-9Zn-xAg solders on Cu substrate [J]. Journal of Materials Engineering , 2009 , 53 (6): 60 – 63.

- [8] 王 慧,薛松柏,陈文学,等. Ag, Al, Ga对Sn-9Zn无铅钎 料润湿性能的影响[J]. 焊接学报,2007,28(8):33-36. Wang Hui, Xue Songbai, Chen Wenxue, et al. Effect of Ag, Al, Ga addition on wettability of Sn-9Zn lead-free solder [J]. Transactions of the China Welding Institution,2007,28(8):33-36.
- [9] Wang F , Ma X , Qian Y. Improvement of microstructure and interface structure of eutectic Sn-0.7Cu solder doped with trace Zn element [J]. Scripta Materialia , 2005 , 53(6): 699 – 702.
- [10] Tu K N , Lee T Y , Jang J W , et al. Wetting reaction v. s. solid state aging of eutectic SnPb on Cu [J]. Journal of Applied Physics , 2001 , 89(9): 4843 – 4849.
- [11] Tu K N, Thompson R D. Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin films [J]. Acta Metallurgica, 1982, 30(5): 947-952.
- [12] Gösele U, Tu K N. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: thin film case versus bulk cases [J]. Journal of Applied Physics, 1982, 53(4): 3252 - 3260.

作者简介: 祁 凯,男,1975年出生,硕士,讲师. 主要从事钎焊 与微连接方面的科研和教学工作. 发表论文5篇. Email: qikailx@ 163. com

'通讯作者: 王凤江 ,男 副教授. Email: wangfjy@gmail.com

tectic and (α -Cu + Cu₃P + δ) ternary eutectic. The microstructure of diffusion and interface zone in joint brazed with CuP7. 7Sn5.4Ni14Si0.2Zr0.04 amorphous brazing filler metal are mainly composed of α -Cu solid solution , and the center in the brazing seam is mainly composed of α -Cu and (Cu ,Ni)₃P and (α -Cu + Cu₃P) eutectic and (α -Cu + Cu₃P + δ) ternary eutectic.

Key words: Cu-P based filler metal; amorphous filler metal; brazing procedure; shear strength; microstructure

Inhibition growth of intermetallic compounds at solder/Cu of by addition of Zn into Sn-3.5Ag QI Kai , WANG Fengjiang , LAI Zhongmin (School of Materials Science & Engineering , Jiangsu University of Science & Technology , Zhenjiang 212003 , China) . p 57 – 60

Abstract: 0.2% Zn element was added into Sn-3.5Ag Pb-free solder , and the interfacial microstructure at solder/Cu has been studied under as-soldered and as-aged condition. During soldering , the Cu-Sn intermetallic and its scallop-type structure are not changed by the small amount addition of Zn. However, in the Zn-contained solder joint, the scallops are found to be smaller but more compared with Zn-free solder joint. After thermal aging , the growth thickness , compositions and morphology of the IMCs at the interface are affected by the 0.2% Zn addition. In the Sn-3.5Ag-0.2Zn/Cu joints , the growth of IMC layer is evidently retarded and the Cu₃Sn IMC layer is completely inhibited. Furthermore, compared with the change from scallop-type to flaky-type morphology observed in Zn-free solder joints , scalloptype structure is still the predominant morphology in Zn-contained solder joints during solid-state aging. The inhibitation of small amount of Zn addition on the IMC growth and change of morphology is attributed to the retarding effect of interdiffusion coefficient of the IMCs.

Key words: lead-free solder; Sn-3.5Ag; intermetallic compound; diffusion

Welding parameters optimization of CO₂ laser-MAG hybrid welding LIU Shuangyu , ZHANG Hong , LIU Fengde , SHI Yan (College of Mechanical and Electric Engineering , Changchun University of Science and Technology , Changchun 130022 , China) . p 61-64

Abstract: In the present work , Hanover Analysator , analysis system and high speed camera were used to acquire the voltage and current data of CO_2 laser-MAG hybrid welding. The effect of the arc current , arc voltage and laser power on the oscillogram of arc voltage and welding current , the probability density distribution of arc voltages and current , the droplet transfer character , process stability and weld geometry were investigated. The results indicated that many weld arc physics parameters and droplets transfer information can be provided by Hanover Analysator and high speed camera system , which provided experimental way for optimization welding parameters. Probability density distribution of arc voltages and currents is toward center , that means the range of high current and voltage is smaller , which favors the stability of the droplet transfer and hybrid welding processes. Droplet transfer frequency was affected by laser power. The droplet diameter and growing period increases with increasing laser power. As a result, the droplet transfer mode is globular transfer or transfer mode between globular and projected.

Key words: CO₂ laser-MAG hybrid welding; Hanover Analysator; welding electrical parameters; droplet transfer

X-ray inspection of DIE welding voids in an uneven background CHEN Zhong , ZHANG Xianmin (School of Mechanical & Automotive Engineering , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China) . p 65 – 68

Abstract: In order to realize the inspection of DIE welding voids in an uneven image background and etract small voids exactly, this paper presents two kinds of inspection methods which seperately use the 2-EEMD (two dimensional ensemble empirical mode decompositon) algorithm and the gray-scale morphology algorithm. A high power triode's DIE voids inspection is put forward for the qualification of the presented inspection methods. The results demostrate that the two inspection methods suceessfully extract the feature of the DIE welding voids in an uneven image background. The 2-EEMD welding voids inspection method is more suited to small voids inspection in nearly free-noise in Xray image , and the gray-scale morphology inspection method is more suited in various situation and real-time applications.

Key words: DIE welding voids; ensemble empirical mode decomposition; gray-scale morphology

A new seam location extraction method for pipe-line backing welding of MAG based on passive optical vision sensor

LI Jing^{1,2}, LI Fang², ZHU Wei², LIAO Jianxiong², QIAN Luhong²(1. College of Computer Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Industrial Robot Research Center, Industrial Technology Research Institute, Kunshan 215301, China). p 69 – 72

Abstract: Seam tracking is a prerequisite of implementing automatic welding process. Gap variance has an important impact on the welding quality of MAG for pipe-line backing welding. A welding process monitoring system based on CCD is designed. However , the images obtained from CCD with MAG welding often have much noise. Therefore , accurate and high efficient image processing methods for extracting seam location are urgently needed. A new seam location extracting method is presented , the molten welding pool area is obtained after image preprocessing , and then the Sobel transformation method is adopted to choose the initial contour control point for the greedy Snake model. Finally , the greedy Snake model was used to fit the welding seam location. The experimental results show that , the proposed method combined with Sobel transformation and greedy Snake model is also effective to the images with much noise.

Key words: seam tracking; Snake model; MAG welding; image processing

Numerical analysis of ERW welding residual stress field for coiled tubing LI Jihong¹, WANG Wenwu¹², ZHAO Peng-