

电流作用下 Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点的组织演变

郭沁涵, 赵振江, 沈春龙
(泰州学院 船舶与机电工程学院, 泰州 225300)

摘 要: 对 Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点在 150 ℃ 下的电迁移组织演变进行了研究. 结果表明, 焊点阳极侧出现了近共晶相的偏聚, 近共晶相厚度随电迁移时间的延长而逐渐增加; 受“电子风”力的影响, 钎料中 Cu₆Sn₅ 金属间化合物逐渐向阳极侧偏聚, 此外, 由于阴极侧 Cu₆Sn₅ 界面金属间化合物的脱落, 钎料中的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物体积分数逐渐增加; 焊点阴极侧界面金属间化合物厚度随电迁移时间延长逐渐增加, 阳极侧界面金属间化合物厚度随电迁移时间延长先增加, 后降低, 当电迁移时间超过 5 h 后, 界面金属间化合物厚度迅速增加.
关键词: 锡铋合金; 电迁移; 共晶层; 偏聚; 金属间化合物
中图分类号: TG 454 **文献标识码:** A **doi:**10.12073/j.hjxb.20170730003

0 序 言

当前,“无铅化”是封装材料的研究热点,在这一进程中,Sn-Ag-Cu 系、Sn-Bi 系、Sn-Zn 系等钎料因其各自的优势而得到了广泛的应用和研究. 薛松柏等人^[1-3]系统地研究了 Nd 和 Pr 元素对 Sn-Ag-Cu 钎料合金工艺性能、显微组织、力学性能的影响,提升了 Sn-Ag-Cu 钎料的性能,扩大了 Sn-Ag-Cu 钎料的使用范围. 在 Sn-Bi 钎料合金方面,Y₂O₃颗粒^[4]、La₂O₃颗粒^[5]、Al₁₈B₄O₃₃晶须^[6]等增强体对 Sn-58Bi 钎料组织和性能的影响得到了大量研究. 此外,合金元素对 Sn-Zn 钎料组织和性能的影响也得到了一定的研究^[7-8].

相偏聚是焊点电迁移过程中的一种常见现象. 对于 Sn-Pb 电迁移焊点,常在焊点的阳极界面观察到富铅相的偏聚^[9];对于 Sn-58Bi 焊点,铋相往往偏聚于焊点阳极侧^[10-11];而对于 In-Sn 焊点,在阳极偏聚的往往是富锡相^[12-13]. 此外,焊点中的界面金属间化合物也常在“电子风”的作用下发生向阳极的迁移,例如:文献[14]发现了 Cu₆Sn₅ 金属间化合物(intermetallic compounds, IMCs)向阳极侧的扩散迁移.

近年来低铋的 Sn-Bi 合金逐渐成为研究热点^[15-16],文中研究对 Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点在 150 ℃ 下进行电迁移试验,观察到了一种新的电迁移现象,

并对该现象进行了讨论,此外也对焊点中的 Cu₆Sn₅ IMCs 的迁移规律进行了观察和讨论.

1 试验方法

试验采用的 Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点的制备如图 1 所示,首先,通过夹具、热台、Sn-15Bi 钎料将两个 1 mm 厚的纯铜片钎焊在一起,如图 1 所示;然后通过线切割得到棒状 Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点. 电迁移试验中试样浸没在二甲硅油油槽中,温度为 150 ℃,采用恒流电源,电流大小为 0.16 A,通电时间为 20 min,40 min,1 h,3 h,5 h 和 7 h,试验结束后,待硅油温度降至室温撤去电流,然后对试样进行镶嵌,对焊点的截面进行抛光和观察.

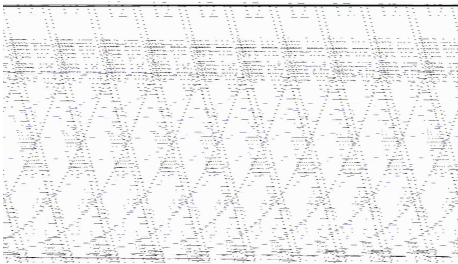


图 1 电迁移试样尺寸(mm)
Fig. 1 Dimension of electro-migration sample

2 试验结果与分析

2.1 Sn-Bi 共晶层的生长规律及讨论
Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点阴极侧和阳极侧的显微组

收稿日期: 2017-07-30
基金项目: 泰州学院校级课题资助项目(TZXY2015YBK012); 泰州学院优秀青年教师培养资助计划项目

织如图 2 所示,图 2a 为未通电焊点两侧界面形貌,原始焊点的界面结构为 Cu/Cu₆Sn₅/钎料. 通电 20 min 的焊点的界面形貌如图 2b 所示. 从图 2 中可以看出焊点阴极侧的结构为 Cu/Cu₆Sn₅/钎料,而焊点

阳极侧的界面结构为:钎料/近共晶相/Cu₆Sn₅/Cu. 在通电时间达到 7 h 时,焊点阴极侧的结构未改变,但焊点阳极侧近共晶层厚度大大增加,如图 2c 所示.

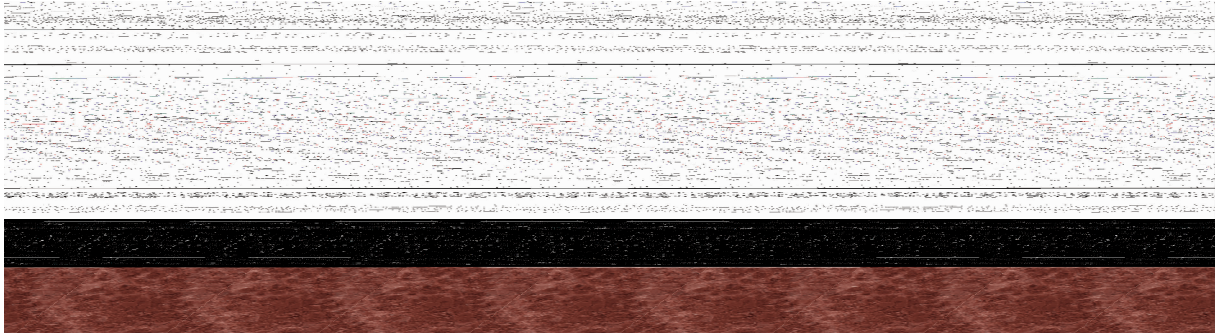


图 2 Cu/Sn-15Bi/Cu 接头阴极和阳极的显微组织
Fig. 2 Microstructure of cathode side and anode side of Cu/Sn-15Bi/Cu joint

Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点阳极侧的共晶相层的厚度随通电时间的变化关系如图 3 所示,可以发现焊点共晶相的厚度随时间的延长逐渐增加. 在通电时间小于等于 1 h 时,共晶相层的生长速度约为 22.14 μm/h,而当通电时间大于 1 h 时,共晶层的生长速率大大降低,仅为 3.02 μm/h.

与 Bi 原子会发生反应形成近共晶液相. 在冷却过程中,当温度低于 139 ℃ 时,焊点阳极侧的液相发生共晶转变成共晶相层.

由于钎料中的 Bi 原子不断向阳极迁移,钎料中的铋含量越来越低,最终,阳极侧 Bi 原子的浓度越来越低,阳极侧与钎料基体之间的 Bi 原子浓度梯度越来越大,Bi 原子迁移的阻力越来越大. 而 Bi 原子迁移的驱动力由电子流提供,试验过程中电子流密度的大小不变,即试验过程中 Bi 原子迁移的驱动力不变. 因此 Bi 原子迁移的速度降低,在通电 1 h 后,共晶相层的生长速率大幅下降.

2.2 钎料中 Cu₆Sn₅ IMCs 的迁移规律及讨论

焊点中 Cu₆Sn₅ IMCs 的分布如图 4 所示,图 4a 为未通电的 Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点的显微组织,从图中可以发现,焊点中的 Cu₆Sn₅ IMCs 颗粒分布均匀. 当通电 20 min 后(图 4b),焊点中的 Cu₆Sn₅ IMCs 颗粒分布变化不大,当通电时间增加到 7 h 后,Cu₆Sn₅ IMCs 颗粒明显向阳极侧偏聚,如图 4c 所示,这种偏聚是 Cu 原子在电子流的作用下迁移的结果.

统计 Cu₆Sn₅的体积分数发现(图 5),焊点钎料中 Cu₆Sn₅ IMCs 的体积分数随电迁移时间的延长而逐渐增加. 焊点钎料中的 Cu₆Sn₅ IMCs 体积分数的增加来源于阴极侧界面 Cu₆Sn₅IMCs 层 Cu 原子的迁移,在电流作用下,阴极侧的 Cu₆Sn₅界面层 Cu 原子不断向钎料中迁移,与钎料中的 Sn 原子形成 Cu₆Sn₅,因此钎料中的 Cu₆Sn₅ IMCs 的体积分数随电迁移时间的延长而逐渐增加. 当电迁移时间增加到 7 h 时,钎料中的 Cu₆Sn₅ IMCs 的体积分数增加到了 13.7%.

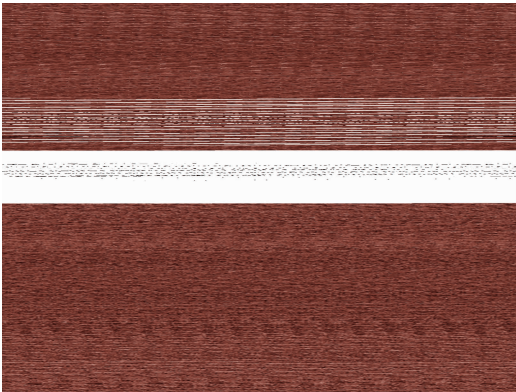


图 3 近共晶相层的厚度
Fig. 3 Thickness of near eutectic phase layer

文献[11]表明,在电流的作用下,Bi 原子容易向阳极聚集,进而在阳极形成连续的铋层,而试验中则在阳极观察到了连续的共晶相. 共晶相的偏聚也是焊点中 Bi 原子迁移的体现,从 Sn-Bi 二元合金相图可以发现,在 150 ℃ 下,Sn-15Bi 钎料合金的显微组织为 β-Sn 相,铋相全部固溶于 β-Sn 相中,在电流作用下,Bi 原子不断向阳极迁移,由于试验中的温度为 150 ℃,高于 Sn-Bi 合金的共晶温度(139 ℃),聚集于阳极的 Bi 原子不能以铋单相存在,Sn 原子

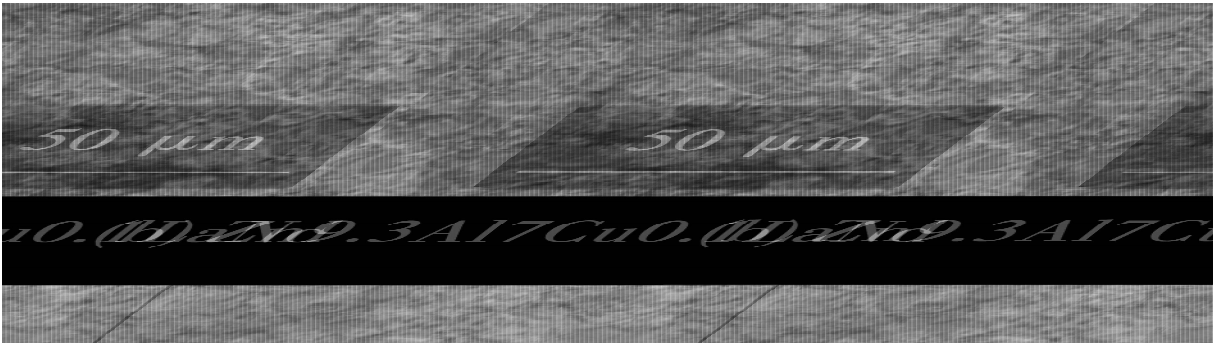


图 4 Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点中 Cu_6Sn_5 IMCs 的分布
Fig. 4 Distribution of Cu_6Sn_5 IMCs of Cu/Sn-15Bi/Cu joint

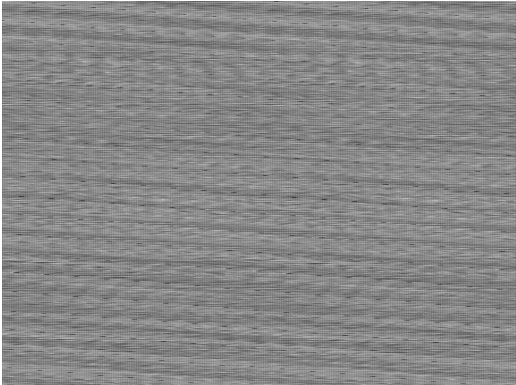


图 5 钎料中 Cu_6Sn_5 IMCs 体积分数
Fig. 5 Volume fraction of Cu_6Sn_5 IMCs in solder alloy

2.3 界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的生长规律及讨论

焊点阳极侧和阴极侧的 Cu_6Sn_5 层厚度随时间的变化如图 6 所示,其中阴极侧 Cu_6Sn_5 IMCs 层厚度随电迁移时间的延长而逐渐增加,未通电焊点界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的厚度约为 $3.5\text{ }\mu\text{m}$,当通电时间增加到 7 h 时,焊点阴极侧界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的厚度约为 $8.8\text{ }\mu\text{m}$.

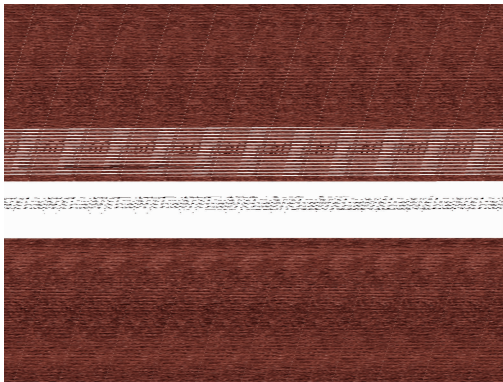


图 6 界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的厚度
Fig. 6 Interfacial Cu_6Sn_5 IMCs layer thickness

在通电时间小于 40 min 时,焊点阳极侧 Cu_6Sn_5 IMCs 层厚度随电迁移时间的延长而逐渐增加,随后阳极侧 Cu_6Sn_5 IMCs 层厚度随电迁移时间的延长呈先下降后上升的趋势. 当电迁移时间较短(小于 40 min)时,阳极侧界面的 Cu_6Sn_5 IMCs 层的厚度小幅度上升,当电迁移时间继续延长时,阳极侧界面的 Cu_6Sn_5 IMCs 层的厚度先下降,然后又上升,当电迁移时间达到 7 h 时,阳极侧 Cu_6Sn_5 IMCs 层的厚度达到了约 $8.5\text{ }\mu\text{m}$.

一般电迁移均能促进焊点阴极侧和阳极侧的界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层生长,阴极侧的 Cu_6Sn_5 IMCs 层的生长往往归因于电流的作用. 而文中阳极侧界面 Cu_6Sn_5 层则可分为三个生长阶段,第一阶段是界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的生长阶段,该阶段界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的生长受电流控制,即电流在该阶段促进界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的生长;第二阶段是界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的溶解阶段,当电迁移时间大于 40 min 时,焊点阳极侧的共晶层厚度显著增加,由于阳极侧的液相中铜浓度较低,因此部分 Cu_6Sn_5 IMCs 层向液态共晶相层中溶解,因此阳极 Cu_6Sn_5 IMCs 层厚度轻微下降;第三阶段为界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的再生长阶段,此时液态共晶相层厚度变化缓慢,其中铜浓度基本饱和,由于液态共晶相和铜基板中间的反应,以及电流的加速作用,因此焊点阳极侧界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层的厚度迅速增加.

3 结 论

- (1) Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 电迁移过程中,其阳极侧形成了一层近共晶层,在电迁移时间小于 1 h 时,近共晶层的生长较快,而当电迁移时间大于 1 h 时,其生长速度明显减缓.
- (2) 电迁移过程中 Cu/Sn-15Bi/Cu 焊点中的铜

原子受“电子风”影响,逐渐向阳极侧迁移,使得阳极侧的 Cu_6Sn_5 IMCs 体积分数增加,此外由于阴极侧铜原子不断向钎料中迁移,钎料中的 Cu_6Sn_5 IMCs 体积分数逐渐增加.

(3) 阴极侧的 Cu_6Sn_5 IMCs 层厚度随电迁移时间的延长逐渐增加,阳极侧的 Cu_6Sn_5 IMCs 层受阳极侧液态共晶层的影响,厚度先上升,后下降,最后又大幅上升.

参考文献:

[1] Xu J, Xue S, Xue P, *et al.* Study on microstructure and properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder bearing Nd[J]. Journal of Materials Science; Materials in Electronics, 2016, 27(8): 8771 – 8777.

[2] 韩翼龙, 薛松柏, 薛 鹏, 等. Pr, Nd 对 Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5Ga 无铅钎料显微组织的影响[J]. 焊接学报, 2017, 38(1): 103 – 106.

Han Yilong, Xue Songbai, Xue Peng, *et al.* Effects of rare earth element Pr and Nd on microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5Ga lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(1): 103 – 106.

[3] 徐佳琛, 薛松柏, 薛 鹏, 等. Sn-0.3Ag-0.7Cu-xNd 钎料显微组织及性能[J]. 焊接学报, 2015, 36(1): 83 – 86.

Xu Jiachen, Xue Songbai, Xue Peng, *et al.* Effect of Nd on properties and microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu-xNd lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(1): 83 – 86.

[4] 邱希亮, 郝成丽, 修子扬, 等. $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Sn-58Bi}$ 复合钎料制备及其性能分析[J]. 焊接学报, 2017, 38(1): 91 – 94.

Qiu Xiliang, Hao Chengli, Xiu Ziyang, *et al.* Preparation and properties of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Sn-58Bi}$ composite solders[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(1): 91 – 94.

[5] 邱希亮, 魏红梅, 王 倩, 等. 多次重熔过程中 La_2O_3 对 Sn-58Bi 钎料组织及性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(1): 20 – 24.

Qiu Xiliang, Wei Hongmei, Wang Qian, *et al.* Effect of La_2O_3 particles on structure and properties of Sn-58Bi solder after multi-remelting[J]. Materials Science and Technology, 2015, 23(1): 20 – 24.

[6] 邱希亮, 王 倩, 林铁松, 等. 硼酸铝晶须对 Sn-58Bi/Cu 界面金属间化合物层演变及剪切行为的影响[J]. 焊接学报, 2015, 36(8): 35 – 38.

Qiu Xiliang, Wang Qian, Lin Tiesong, *et al.* Effect of $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskers on microstructure evolution of intermetallic compound layer and shear behavior of soldered joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(8): 35 – 38.

[7] Ye H, Xue S, Luo J, *et al.* Properties and interfacial microstructure of Sn-Zn-Ga solder joint with rare earth Pr addition[J]. Materials & Design, 2013, 46(4): 816 – 823.

[8] Zhang J, Xue S, Xue P, *et al.* Thermodynamic reaction mechanism of the intermetallic compounds of Sn_xNd_y and Ga_xNd_y in soldered joint of Sn-9Zn-1Ga-0.5Nd[J]. Journal of Materials Science; Materials in Electronics, 2015, 26(5): 1 – 5.

[9] Kim D G, Moon W C, Jung S B. Effects of electromigration on microstructural evolution of eutectic SnPb flip chip solder bumps[J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83(11): 2391 – 2395.

[10] Liang S B, Ke C B, Ma W J, *et al.* Phase field simulation of Segregation of the bi-riched phase in Cu/Sn-Bi/Cu solder interconnects under electric current stressing[C] // IEEE Electronic Components and Technology Conference, 2016: 264 – 270.

[11] 何洪文, 徐广臣, 郭 福. 电迁移促进 Cu/Sn-58Bi/Cu 焊点阳极界面 Bi 层形成的机理分析[J]. 焊接学报, 2010, 31(10): 35 – 38.

He Hongwen, Xu Guangchen, Guo Fu. Mechanism investigation of Bi layer formation at anode interface in Cu/Sn-58Bi/Cu solder joint induced by electro-migration[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(10): 35 – 38.

[12] Li Y, Lim A B Y, Luo K, *et al.* Phase segregation, interfacial intermetallic growth and electromigration-induced failure in Cu/In-48Sn/Cu solder interconnects under current stressing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 673: 372 – 382.

[13] Li Y, Wu F, Chan Y C. Electromigration in eutectic In-48Sn ball grid array (BGA) solder interconnections with Au/Ni/Cu pads[J]. Journal of Materials Science; Materials in Electronics, 2015, 26(11): 8522 – 8533.

[14] 王 凯. 无铅软钎料焊点界面 Cu_6Sn_5 相的电迁移行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

[15] Lai Z, Ye D. Microstructure and properties of Sn-10Bi-xCu solder alloy/joint[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45(7): 3702 – 3711.

[16] Lai Z, Ye D. Effect of cooling method and aging treatment on the microstructure and mechanical properties of Sn-10Bi solder alloy[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2015, 27(2): 1 – 10.

作者简介: 郭沁涵, 女, 1992 年出生, 硕士. 主要从事先进材料连接技术方面的研究. Email: guoqinhan1992@163.com