

Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Cu(Ni) 焊点的抗时效性能

孙凤莲, 李天慧, 韩帮耀

(哈尔滨理工大学, 哈尔滨, 150040)

摘要: 采用扫描电镜 (SEM) 研究在 150 °C 等温时效下 Cu/Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Cu 与 Ni/Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Ni 焊点的界面扩散行为。结果表明, 在时效过程中, 随着时效时间的增加, Cu/Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Cu 焊点界面金属间化合物 (intermetallic compound, IMC) 形貌由开始的细针状生长为棒状, IMC 层厚度增加, 界面 IMC 主要成分为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 。Ni/Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Ni 焊点的界面 IMC 形貌由细小突起状转变为较为密集颗粒状, 且 IMC 层厚度增加, 界面 IMC 主要成分为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}_4$ 。经过线性拟合, 两种焊点的界面 IMC 层生长厚度与时效时间 $t^{1/2}$ 呈线性关系, Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Cu 界面间 IMC 的生长速率为 $7.39 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$, Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Ni 界面间 IMC 的生长速率为 $2.06 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$ 。镀镍层的加入可以显著改变界面 IMC 的形貌, 也可降低界面 IMC 的生长速率, 抑制界面 IMC 的生长, 显著提高抗时效性能。

关键词: Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag; 金属间化合物; 等温时效; 镀镍层

中图分类号: TG425.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20190929001

0 序言

随着微电子产业的发展, 第三代半导体具有禁带宽度大、击穿电压高、热导率大、电子饱和漂移速率高及抗辐射能力强等性能, 使其在光电器件、高频大功率、高温电子器件等方面倍受青睐。由于其工作温度高, 需要耐高温的材料进行互联, 则对所用钎料提出了更高的要求^[1-5]。

Sn-Ag-Cu(SAC) 系钎料作为无铅钎料的典型代表, 在无铅化电子封装工艺中得到了广泛的应用。但由于 SAC 系钎料熔点较低, 无法满足第三代半导体高温服役的需求, 而目前市面上使用的无铅高温钎料多为 Au-Sn 合金钎料, 但由于其价格昂贵不适用于民用, 急需开发一种用于民用、成本不高、对环境无害及适用于更高的工作温度的钎料。

Sn-Sb 钎料作为最具有前途的高温钎料之一, 其合金熔化区间较窄, 而无法很好地应用于二次回流焊中。国内学者^[6]对 Sn-Sb 系合金的熔化温度进行了研究, 发现其在 230 °C 附近总会出现一个吸热峰, 导致钎料在二次回流会明显出现液相, 使焊点的可靠性降低。需要通过进一步研究来改善其熔化

行为、脆性及可靠性, 通过改变合金中各成分的配比或者添加微量元素可改善钎料的润湿性和强度, 而在 Sn-5Sb 合金钎料中加入微量的镍可以细化钎料合金的微观组织, 从而提高 Sn-5Sb 合金钎料的综合力学性能。

镍作为优异的钎焊阻挡层材料, 被广泛用于电子封装中^[7]。作为基底金属与封装钎料之间扩散反应的阻挡层, 镍具有明显的阻挡锡向基板中扩散生成过厚的金属间化合物的作用, 可以改善焊点的可靠性, 从而使其具有更长的高温服役时间。

文中采用自主研发的 Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag 钎料, 研究并讨论了其在 150 °C 等温时效下在 Cu 基体与 Ni 基体上的界面扩散行为。

1 试验方法

选用新开发耐高温钎料 Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag (下文用 Sn5SbN 来简写), 将其制作成钎料球以备。取尺寸为 10 mm × 10 mm 的覆铜板和镀镍铜板作为基体材料。采用尺寸 3.44 mm × 0.75 mm × 0.09 mm 的铜芯片及尺寸为 2.55 mm × 2.55 mm × 0.27 mm 的镀镍芯片, 先用稀盐酸去除表面氧化膜, 之后用无水乙醇超声清洗 5 min, 晾干备用。取直径为 400 μm 的钎料球, 使用 LF-4300-TF 助焊剂

采用超声波辅助钎焊的方法制备 Ni/Sn5SbN/Ni 及 Cu/Sn5SbN/Cu 焊点 (钎焊温度为 280 ℃, 保温时间 20 s, 空冷). 将钎焊后的试样放入时效炉中进行等温时效处理, 时效温度为 150 ℃, 时效时间分别为 0, 150, 250 和 350 h. 将时效后的试样用环氧树脂进行镶嵌, 之后再经过打磨、抛光和腐蚀 (25%HF + 25%HCl + 50% 无水乙醇, 腐蚀 15 min) 后, 采用扫描电镜 (SEM) 观察焊点界面金属间化合物的微观形貌, 采用能谱仪 (EDS) 分析相成分. 利用 Adobe photoshop CS6 软件计算出界面 IMC 的平均厚度 (IMC 面积除以界面长度, 多次测量取平均值).

2 结果及分析

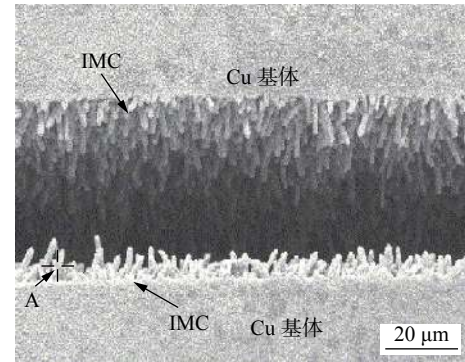
2.1 Cu/Sn5Sb1N/Cu 焊点的 IMC 的形貌及组成

界面 IMC 生长是钎料与基板元素相互扩散的结果, 因此, 研究时效对高温无铅钎料焊点界面组织的变化是十分必要的. 图 1 为 150 ℃ 等温时效进行深腐蚀后, 倾斜一定角度的 Cu/Sn5SbN/Cu 焊点 IMC 形貌, 图中 A, B, C 点为能谱扫描位置图, 表 1 为能谱扫描结果.

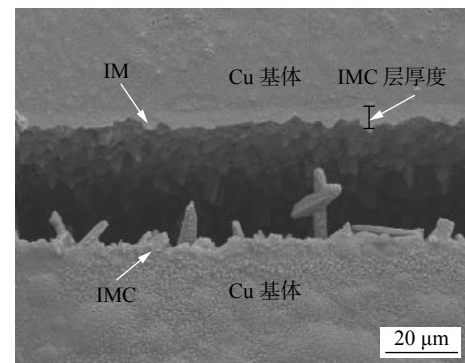
由图 1a 可知, 等温时效前, 钎料与 Cu 基板间、钎料与 Cu 芯片间皆形成金属间化合物, 金属间化合物的形貌为细小均匀的针状, 由 EDS 分析可知, A 点处 Cu 含量与 Ni 含量之和与 Sn 含量之比接近于 6:5, 与 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 比例相符合, 可以判断该处有 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 生成.

图 1b 为时效时间为 150 h 的 Cu/Sn5SbN/Cu 焊点的 IMC 形貌图. 由图可知其 IMC 呈较粗突起状和棒状, IMC 层的厚度有所增加.

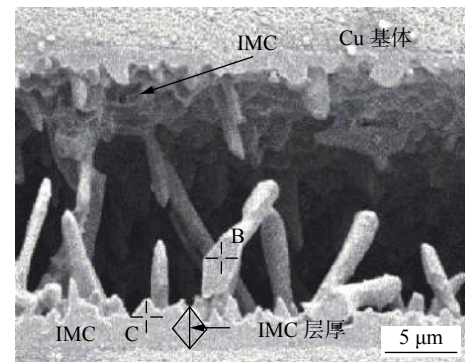
图 1c 为时效时间为 350 h 的 Cu/Sn5SbN/Cu 焊点的 IMC 形貌图. 由图可知, IMC 呈粗长的棒状并向焊缝处剧烈的生长, IMC 层的厚度显著增加. 经过 EDS 分析后可知, B 与 C 处的 Cu 含量与 Ni



(a) 时效 0 h



(b) 时效 150 h



(c) 时效 350 h

图 1 Cu/Sn5SbN/Cu 焊点 IMC 形貌

Fig. 1 IMC morphology of Cu/Sn5Sb/Cu solders. (a) aging for 0 h; (b) aging for 150 h; (c) aging for 350 h

表 1 图 1 中各点能谱 (EDS) 分析结果 (原子分数, %)

Table 1 EDS results of the spots in Fig.1

测量点	Ag	Sn	Sb	Ni	Cu
A	00.00	43.63	01.92	01.21	53.24
B	06.32	34.46	11.56	07.60	40.07
C	00.00	41.29	00.00	01.93	56.78

含量之和与 Sn 含量的比例接近于 6:5, 扫描点处的化合物的主要成分均为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$, 界面处没有发现有明显的 Cu_3Sn 相生成, 与陈雷达^[8]的研究相符.

在 150 ℃ 等温时效下, 随着时效时间的逐渐增

加, Cu/Sn5SbN/Cu 焊点的 IMC 形貌由细小均匀的针状逐渐长大为突起状, 最后成长为又粗又长的棒状, IMC 层的厚度明显增加. IMC 的主要成分为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$.

2.2 Ni/Sn5SbN/Ni 焊点的 IMC 形貌及组成

在钎焊及以后的服役过程中, 镀镍层中的微量 Ni 会扩散到钎料中, 影响钎料的性能及焊点的可靠性. 因此研究镀镍层对焊点性能的影响有重要的意义.

图 2 为进行深腐蚀后, 倾斜一定角度的 Ni/Sn5SbN/Ni 焊点的 IMC 形貌, 图中 D, E, F 点为能谱扫描位置图, 表 2 为能谱扫描结果. 由图 2 可知, 钎料与镀镍基体的镀镍层间、钎料与镀镍芯片的镀镍层间皆形成化合物.

通过观察图 2a 可知, 等温时效前, Ni/Sn5SbN/

Ni 焊点的 IMC 形貌呈不规则的突起状, IMC 层为图中镀镍层与钎料之间薄薄的一层, 根据 EDS 分析可知, D 与 E 处的 Cu 含量与 Ni 含量之和与 Sn 含量之比均接近于 3:4, 与 $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}_4$ 的比例相符合, 则经过分析可知, IMC 的主要成分为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}_4$.

经过 150 ℃ 等温时效 150 h 后, 由图 2b 可知, Ni/Sn5SbN/Ni 焊点的 IMC 呈细小密集的颗粒状, IMC 层的厚度较未时效前有所增加. 图 2c 为时效时间为 250 h 后 Ni/Sn5SbN/Ni 焊点的 IMC 形貌. 由图可知, IMC 呈表面较为圆滑的鹅卵石状, 且趋于平缓, IMC 层的厚度增加. 图 2d 为时效时间为 350 h 的 Ni/Sn5SbN/Ni 焊点 IMC 形貌和能谱点扫描图. 由图可知, IMC 呈颗粒状, IMC 层的厚度明显增加. 经过 EDS 分析后可知, F 处化合物的主要成分为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}_4$. 在 150 ℃ 等温时效下, 随着

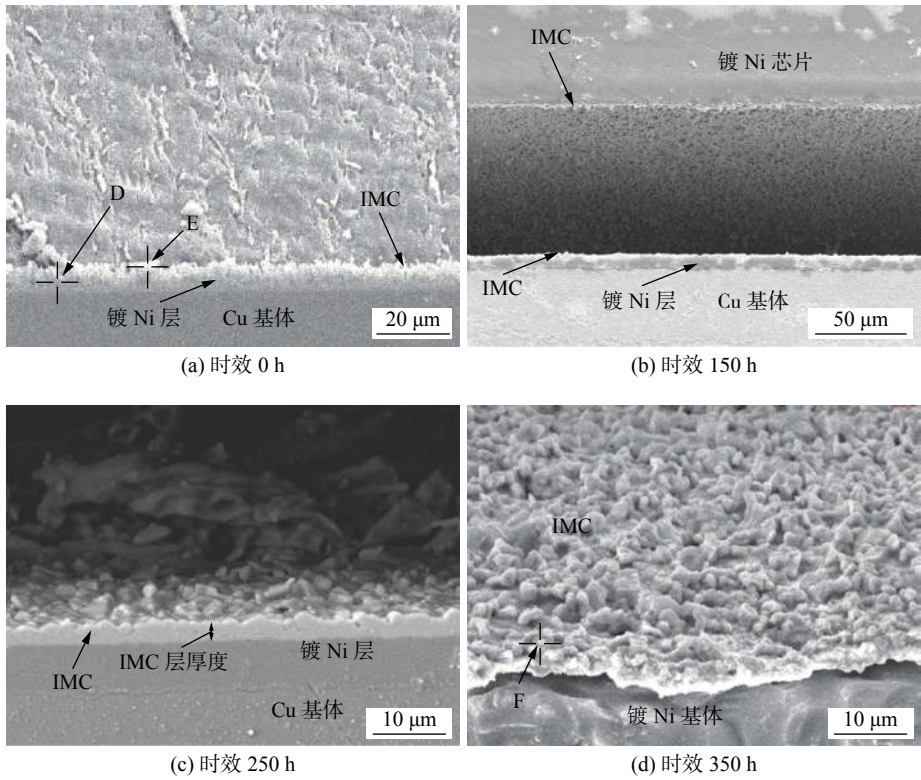


图 2 Ni/Sn5SbN/Ni 焊点 IMC 形貌及点扫描

Fig. 2 EDS point scanning and IMC morphology of Ni/Sn5SbN/Ni solders. (a) aging for 0 h; (b) aging for 150 h; (c) aging for 250; (d) aging for 350 h

表 2 图 2 中各点能谱 (EDS) 分析结果 (原子分数, %)
Table 2 EDS results of the spots in Fig. 2

测量点	Ag	Sn	Sb	Ni	Cu
D	0.33	56.79	1.76	37.53	3.59
E	0.00	59.96	1.12	34.71	4.21
F	0.00	51.01	0.30	40.11	8.57

时效时间的不断增加, Ni/Sn5SbN/Ni 焊点的金属间化合物由细小密集突起状转变为颗粒状, IMC 层的厚度逐渐增加, IMC 的主要成分为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}_4$ 。

2.3 镀镍层的作用

镀镍层的加入使焊点界面的金属间化合物形貌产生了显著的变化, 通过在 Cu 基体上加入镀镍层, 随着时效时间的增加, 界面金属间化合物形貌由细针状至粗长棒状转变为细小突起状至密集颗粒状。

镀镍层对焊点界面的金属化合物层厚度也有显著的影响。用 Adobe photoshop CS6 软件多次测量并取平均值获得 Cu/Sn5SbN/Cu 及 Ni/Sn5SbN/Ni 焊点在 150 °C 下等温时效的 IMC 层厚度的变化情况。随着时效时间的延长, 两种焊点的界面 IMC 层的厚度均有所增。在 Cu/Sn5Sb1N/Cu 焊点时效过程中, IMC 层厚度由 0.410 4 μm 增长至 2.027 9 μm 。在 Ni/Sn5SbN/Ni 焊点时效过程中, IMC 层厚度由 0.550 5 μm 增长至 1.032 5 μm 。

图 3 为 150 °C 等温时效后, 界面 IMC 层的厚度与时效时间的关系曲线。界面处 IMC 层的生长厚度与时效时间的关系近似表示为

$$X = (Kt)^{1/2} \quad (1)$$

式中: X 为界面 IMC 层的厚度; t 是时效时间; K 是 IMC 生长速率常数, 与材料相关^[9]。对界面间 IMC 层的厚度 X 及时效时间的平方根 $t^{1/2}$ 进行线性拟合, 直线的斜率值用来表征界面 IMC 的生长速度, 图 3 中金属化合物层的厚度与时效时间 $t^{1/2}$ 呈线性关系, 清楚表明了其生长受扩散机制的控制。由图 3 可以计算出在 150 °C 的时效温度下 Sn5SbN/Cu 和 Sn5SbN/Ni 的界面金属间化合物的生长速率分别

为 7.39×10^{-2} 和 $2.06 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$, 即 Sn5Sb1N/Cu 界面的金属间化合物生长速率明显大于 Sn5SbN/Ni 界面的金属间化合物生长速率。

相同时效时间下, Sn5SbN/Cu 界面间的 IMC 厚度要比 Sn5SbN/Ni 界面间的 IMC 厚度大, 可见镀镍层对于阻碍界面处的原子相互扩散, 抑制界面 IMC 的生长有很好的效果。

在 Cu 基板上镀镍之后, Ni 镀层可以有效地阻挡 Cu 基板上的 Cu 原子扩散到界面处与钎料中的 Sn 原子发生反应, 根据研究, 这是由于 Ni-Sn 的亲合力大于 Cu-Sn 的亲合力, 在时效过程中, Ni 原子可取代界面化合物 Cu_6Sn_5 中的部分 Cu 原子而形成稳定的 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 层, 增大了基板中的 Cu 原子向液态钎料的扩散阻力, 从而降低了界面化合物的生长速率。随着时效时间的延长, 界面 IMC 中更多的 Cu 原子被 Ni 原子取代, 使钎料中自由的 Cu 原子浓度增大, 导致界面 IMC 两侧的 Cu 的浓度梯度降低, 使得 Cu 原子的扩散速率减小, 从而抑制界面 IMC 的生长速率。

也有研究表明^[10], 由于 Cu/Sn5SbN/Cu 焊点的界面 IMC 两侧的 Ni 原子的浓度差较大, 150 °C 高温长时间时效为其提供了较大的扩散能, 促进了 IMC 的生长, 而 Ni/Sn5SbN/Ni 焊点由于加入了镀镍层, 其界面 IMC 两侧的 Ni 原子的浓度差较小, 从而降低了 Ni 原子的扩散速率, 抑制了 IMC 的长大。

通过在 Cu 基板上添加镀镍层可以起到扩散阻挡层的作用, 降低界面金属间化合物的生长速率, 从而抑制界面金属间化合物的生长, 改善了焊点的可靠性。

3 结论

(1) 随着时效时间的延长, Cu/Sn5SbN/Cu 焊点的 IMC 形貌由开始的细针状生长成棒状, IMC 层厚度增加, 界面金属间化合物主要成分为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 。

(2) 随着时效时间的延长, Ni/Sn5SbN/Ni 焊点界面的 IMC 形貌由细小突起状转变为较为密集的颗粒状, 且 IMC 层的厚度增加, 由于基板加入了镀镍层, 界面金属间化合物主要成分转变为 $(\text{Cu}, \text{Ni})_3\text{Sn}_4$ 。

(3) 通过拟合, 两种焊点的界面 IMC 层生长厚度与时效时间 $t^{1/2}$ 呈线性关系, Sn5SbN/Cu 界面间 IMC 的生长速率为 $7.39 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$, Sn5SbN/Ni 界面间 IMC 的生长速率为 $2.06 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{h}$ 。镀镍

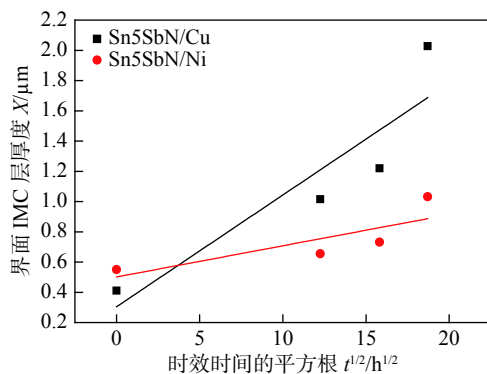


图 3 时效时间与界面 IMC 层厚度的关系

Fig. 3 Relationship between the aging time and the interface IMC layer thickness

层的加入可以显著改变界面金属间化合物的形貌,也可降低界面金属间化合物的生长速率,从而抑制界面金属间化合物的生长。

参考文献

- [1] Jiang N, Zhang L, Liu Z, *et al.* Reliability issues of lead-free solder joints in electronic devices[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2019, 20(1): 876 – 901.
- [2] Kroupa A, Andersson D, Hoo N, *et al.* Current problems and possible solutions in high-temperature lead-free soldering[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, 21(5): 629 – 637.
- [3] Zhai W, Hong Z, Liu H, *et al.* Ultrasound assisted solidification process of ternary Cu-Sn-Sb alloy[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2016, 29(1): 268 – 273.
- [4] Ban G, Sun F, Fan J, *et al.* Influence of Cu nanoparticles on microstructure and mechanical properties of Sn_{0.7}Ag_{0.5}Cu-BiNi/Cu Solder Joint[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2017, 26: 1069 – 1075.
- [5] 李昭, 刘洋, 张浩, 等. 多尺度纳米银烧结接头连接强度及塑性[J]. *焊接学报*, 2019, 40(10): 106 – 111.
- Li Zhao, Liu Yang, Zhang Hao, *et al.* Bonding strength and plasticity of multiscale composite nanosilver paste for low temperature sintering[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2019, 40(10): 106 – 111.
- [6] 从少男, 孙凤莲, 刘洋, 等. 纳米 Cu 颗粒对 Sn-5Sb/Cu 焊点微观组织及力学性能的影响[J]. *中国体视学与图像分析*, 2017, 22(2): 158 – 165.
- Cong Shaonan, Sun Fenglian, Liu Yang, *et al.* Effect of nano Cu particles on microstructure and mechanical properties of Sn-5Sb/Cu solder joints[J]. *Chinese Journal of Stereology and Image Analysis*, 2017, 22(2): 158 – 165.
- [7] 谢晓辰. Cu 表面 Ni 基复合镀层对无铅焊料钎焊性能及界面可靠性的影响[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [8] 陈雷达. 电迁移作用下无铅焊点中的交互作用及界面反应研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- [9] 杜隆纯, 魏国强, 彭欣强, 等. 等温时效对 SAC305/Ni-P 与 SACBN/Ni-P 界面的影响[J]. *特种锻造及有色合金*, 2013, 33(9): 881 – 884.
- Du Longchun, Wei Guoqiang, Peng Xinqiang, *et al.* Effect of isothermal aging on interfacial reactions of SAC305/Ni-P and SACBN/Ni-P[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2013, 33(9): 881 – 884.
- [10] 王建华. SAC305/Cu 微焊点界面显微组织变化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2014.
- 第一作者简介: 孙凤莲, 1957 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师; 主要从事精密焊接, 异种材料焊接过程数值模拟, 绿色电子封装材料及互联可靠性的科研和教学工作; 发表论文 60 余篇; Email: sunflian@163.com.
- (编辑: 朱艳)
-
- [上接第 27 页]
- [14] 李幸呈, 李恒, 梁秀娟, 等. 双丝脉冲 MIG 焊脉冲频率变化时的熔滴过渡特征[J]. *焊接*, 2006(11): 30 – 35.
- Li Xingcheng, Li Huan, Liang Xiujuan, *et al.* Features of droplet transfer with changing pulse frequency during double-wire pulse MIG welding[J]. *Welding & Joining*, 2006(11): 30 – 35.
- [15] Carvalho L, Paiva A, Leme R, *et al.* Optimization methodology of alternating current P-GMAW process by voltage-current signal analysis[J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, 86(1-4): 1 – 16.
- [16] Guo N, Fu Y, Du Y. Classification of metal transfer mode in underwater wet welding[J]. *Welding Journal*, 2016, 95(4): 133 – 140.
- 第一作者简介: 杜永鹏, 1982 年出生, 博士; 主要从事焊接设备与水下焊接技术研究工作; 发表论文 10 余篇; Email: duyppg@163.com.
- 通信作者简介: 郭宁, 博士, 副教授, 博士研究生导师; Email: gn21c@126.com.
- (编辑: 郑红)