

Nd 对 Sn-3.8Ag-0.7Cu/Cu 焊点高温可靠性的影响

吴洁¹, 薛松柏², 于志浩¹, Tan Cheeleong¹, 孙华斌¹, 徐勇¹

(1. 南京邮电大学, 南京, 210003; 2. 南京航空航天大学, 南京, 210016)

摘要: 通过研究 150 °C 时效条件下 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.05Nd/Cu 焊点剪切力变化和界面微观结构演变, 探讨稀土元素 Nd 对焊点高温可靠性的影响及其影响机制。结果表明, 不同时效时间后 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.05Nd/Cu 焊点剪切力明显高于 Sn-3.8Ag-0.7Cu/Cu 焊点, 且时效过程中 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.05Nd/Cu 焊点剪切力的下降速率低于原焊点。这是由于 0.05%Nd 可将界面原子扩散系数由 $1.88 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{h}$ 降低至 $1.10 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{h}$, 即通过抑制界面金属间化合物的粗化来提高焊点的高温可靠性。

创新点: 通过研究焊点界面行为来探讨 Nd 对焊点高温可靠性增强机制。

关键词: Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.05Nd 钎料; 时效; 显微组织; 剪切力

中图分类号: TG 425.1

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20201211002

0 序言

电子封装中焊点的高温可靠性决定了整个电子系统能否正常工作^[1-2]。伴随着 WEEE 和 RoHS 指令的颁布与实施, 无铅钎料的研制倍受关注, 主要包括 Sn-Ag-Cu, Sn-Zn, Sn-Cu 等^[3-5]。其中, Sn-Ag-Cu 共晶无铅钎料因其优异的综合性能受到广泛使用^[6]。然而, 在高温时效过程中, Sn-Ag-Cu 焊点会因界面金属间化合物 (intermetallic compounds, IMCs) 过度生长致使焊点可靠性降低^[7]。已有研究表明, 微合金化法或引入纳米材料可以提高焊点高温可靠性^[8-9]。金属元素主要包括 Ni, In, Bi 和稀土元素 (RE), 纳米材料主要指金属纳米颗粒、碳基纳米材料、氧化物和陶瓷类纳米颗粒^[10]。虽然添加纳米颗粒已成为当前研究热点, 但因纳米颗粒的添加技术和团聚现象至今未有较好的解决方案, 因此还有待进一步研究^[11-12]。相比之下, 对钎料进行微合金化改善更具实际开发和应用潜力, 特别是高活性 RE 元素细化钎料显微组织和抑制界面 IMCs

生长的能力较高^[13]。例如, Sadiq 等人^[14]在 Sn-Ag-Cu 合金中加入微量 RE-La, 并研究 150 °C 时效处理后焊点的高温可靠性, 结果表明, 添加 La 焊点抗拉强度比未添加焊点提高了 20%。此外, 相比于 Sn-Ag-Cu/Cu 焊点, Sn-Ag-Cu-La/Cu 焊点界面 IMCs 厚度减小了 40%。Gao 等人^[15]前期研究也验证了在 Sn-3.8Ag-0.7 Cu (SAC387) 共晶钎料中添加微量稀土元素 Nd 会显著细化焊点显微组织, 提高焊点抗剪强度。然而, Nd 的加入对焊点高温可靠性影响的研究尚未报道。

通过研究 150 °C 时效条件下 SAC387-0.05Nd (SAC387-0.05Nd)/Cu 焊点剪切力变化和界面微观结构演变来分析焊点高温可靠性。此外, 通过构建固-固界面模型重点探讨 Nd 对 SAC387/Cu 焊点高温可靠性的影响机制。

1 试验方法

首先在真空炉中熔化 Sn (95.5%), Ag (3.8%), Cu (0.7%) 金属 (纯度 99.95%) 得到 SAC387 合金。温度控制在 $900 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为防止 Nd 氧化问题, 将 Nd 以 Sn10Nd 合金的形式加入熔融钎料中, 并将炉温降至 $550 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然后将 SAC387-Nd 合金中 Nd 含量稀释至 0.05%。最后, 将熔融合金在空气中浇铸成棒状和片状, 供后续试验使用。

收稿日期: 2020-12-11

基金项目: 国家青年基金项目 (12004194); 江苏省青年基金项目 (BK20200746, BK20190725, BK20180759); 江苏省高校自然科学基金面上项目 (20KJB460008); 南京邮电大学高水平资助项目 (NY220077, NY219139, NY218149)。

为制作焊点试样,在自动回流炉中将相应钎料(SAC387, SAC387-0.05Nd)焊接在 Cu 基板上^[16-17]. 时效温度设定为 150 °C,时效时间分别为 0, 144, 360, 720, 1 440 h. 借助光学显微镜(optical microscope, OM)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)以及 X 射线能谱分析(energy dispersive spectrum, EDS)对不同高温时效阶段后的焊点试样进行形貌和成分分析.

为得到不同时效时间后焊点抗剪强度变化,试验借助日本 STR-1000 微型焊点强度测试仪测试焊点的剪切力. 每次剪切试验重复 5 次,取平均值为最终结果. 剪切试验后,用扫描电子显微镜观察焊点断口形貌.

2 结果与讨论

2.1 时效处理后焊点剪切力及断口形貌

图 1 为 SAC387/Cu 和 SAC387-0.05Nd/Cu 焊点不同时效时间后剪切力变化. 由图 1 可知,整个时效过程中, SAC387/Cu 和 SAC387-0.05Nd/Cu 焊点剪切力都有所下降. 值得注意的是, SAC387/Cu 焊点剪切力下降速率较 SAC387-0.05Nd/Cu 焊点要高,表明 Nd 可以减缓焊点剪切力下降. 1 440 h 时效后, SAC387/Cu 焊点剪切力由 67.0 N 下降至 42.5 N,而 SAC387-0.05 Nd/Cu 焊点剪切力由 82.0 N 下降至 65.0 N.

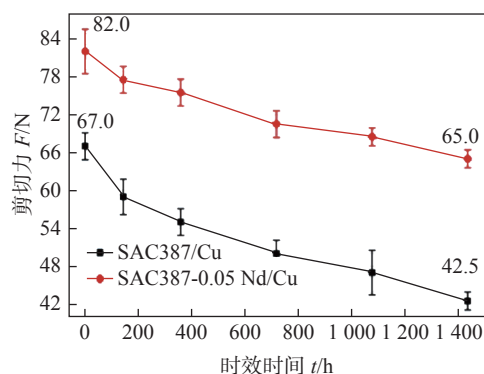
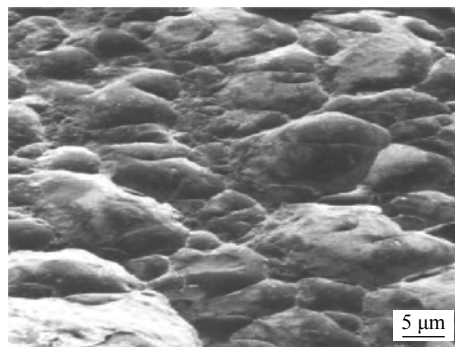


图 1 时效过程中焊点剪切力的变化

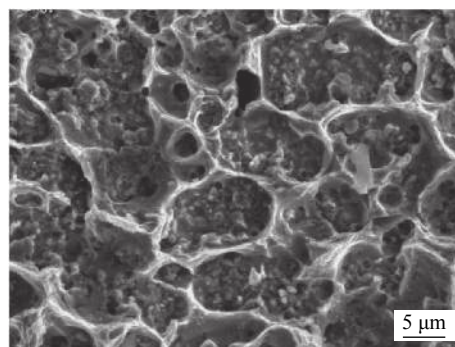
Fig. 1 Changes in shear forces of solder joints during aging process

图 2 为 1 440 h 时效后 SAC387/Cu 和 SAC387-0.05Nd/Cu 焊点断口形貌. 由图 2 可知, SAC387/Cu 焊点和 SAC387-0.05Nd/Cu 焊点断口表面都出现了明显的韧窝,且 SAC387/Cu 焊点断口表面的韧窝平均尺寸要大于 SAC387-0.05Nd/Cu 焊点断口

表面的韧窝平均尺寸. 这表明经过 150 °C 时效处理后, SAC387-0.05Nd/Cu 焊点剪切力仍然高于 SAC387/Cu 焊点. 由此可见, Nd 的添加显著减小了焊点剪切力的下降速率. 另外, 1 440 h 时效后, 两种焊点韧窝中均出现了 IMCs, 说明 IMCs/钎料界面处易产生裂纹源.



(a) SAC387/Cu



(b) SAC387-0.05Nd/Cu

图 2 时效 1 440 h 后焊点断口形貌

Fig. 2 Fracture morphology of solder joints aged for 1 440 h. (a) SAC387/Cu; (b) SAC387-0.05Nd/Cu

2.2 时效过程焊点界面组织演化

图 3 为 150 °C 下 SAC387/Cu 焊点界面组织演变. 随着时效的进行, 界面 Cu_6Sn_5 IMCs 形貌由扇贝状逐渐变得平缓, 界面处板状 Ag_3Sn IMCs 未发生明显生长. 时效 144 和 720 h 后, 界面处出现了明显的 Cu_3Sn IMCs 层, Cu_6Sn_5 以及 Cu_3Sn IMCs 层均有不同程度地竞争生长, 如图 3a ~ 图 3b 所示. 时效至 1 440 h 后, 界面 Cu_3Sn IMCs 层厚度达到了 3.5 μm 左右, 界面 IMCs 层 ($\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn}$) 总厚度达到 8 μm 左右 (图 3c). 图 4 为 150 °C 时效过程中 SAC-0.05Nd/Cu 焊点界面组织. 时效 144 h 后, 界面呈现较为平坦的形貌, 界面 Cu_3Sn IMCs 层清晰可见, 且白色 Ag_3Sn 颗粒出现在界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层中 (图 4a). 随着时效进行至 720 h, 界面 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 界面 IMCs 层的厚度明显增加, 部分 Cu_6Sn_5 晶粒开始纵向生长, 如图 4b 所示. 当时效进行至

1 440 h, 基体组织中的粗化相体积分数增加, 界面 Cu_3Sn IMCs 层厚度达到了 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 界面 IMCs 层总厚度达到 $7\text{ }\mu\text{m}$ 左右 (图 4c)。

表 1 为时效过程中焊点界面 IMCs 层厚度变化, 包括界面 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn})$ 层厚度和 Cu_3Sn IMCs 层厚度变化。由表 1 可知, 当时效时间增加至 1 440 h, SAC387/Cu 界面 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn})$ 层厚度增加到 $8.3\text{ }\mu\text{m}$, 而 SAC387-0.05Nd/Cu 界面 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn})$ 层厚度仅为 $6.8\text{ }\mu\text{m}$ 。两种焊点界面 Cu_3Sn IMCs 层厚度分别达到 3.4 和 $3.3\text{ }\mu\text{m}$ 。由此可见, 微量稀土元素 Nd 的掺杂能有效抑制界面 IMCs 的生长。

为计算界面扩散系数, 通常用式 (1) 来描述界面 IMCs 层生长^[18]。

$$\delta_t = \delta_0 + \sqrt{Dt} \quad (1)$$

式中: δ_t 为一定时间 t 后界面 IMCs 厚度; δ_0 为初始厚度; D 为界面原子扩散系数。图 5 为高温时效焊点界面厚度拟合曲线。经计算最终得到如下拟合方程。

$$\delta_{\text{SAC387-Total}} = 3.024 + 0.137 \sqrt{t} \quad (2)$$

$$\delta_{\text{SAC387-Cu}_3\text{Sn}} = 0.023 + 0.090 \sqrt{t} \quad (3)$$

$$\delta_{\text{SAC387-0.05Nd-Total}} = 2.801 + 0.105 \sqrt{t} \quad (4)$$

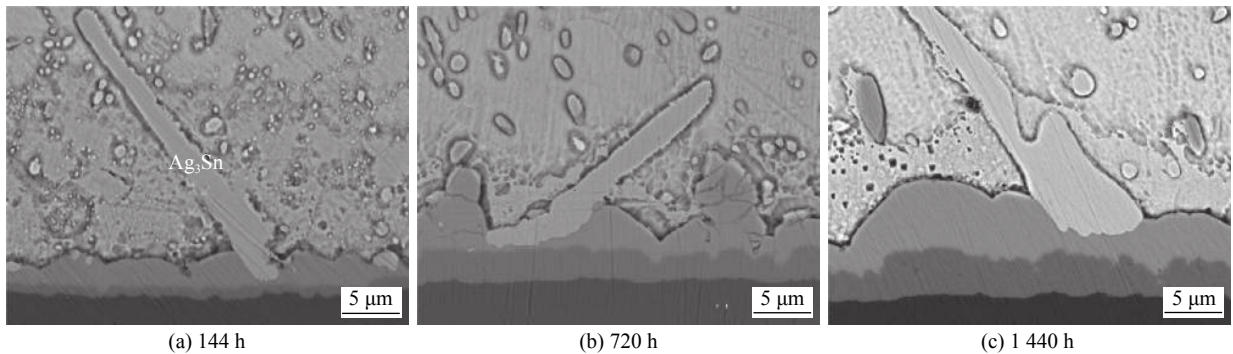


图 3 时效过程中 SAC387/Cu 焊点界面组织演变

Fig. 3 Evolution of interfacial microstructure of SAC387/Cu joints during aging treatment. (a) 144 h; (b) 720 h; (c) 1 440 h

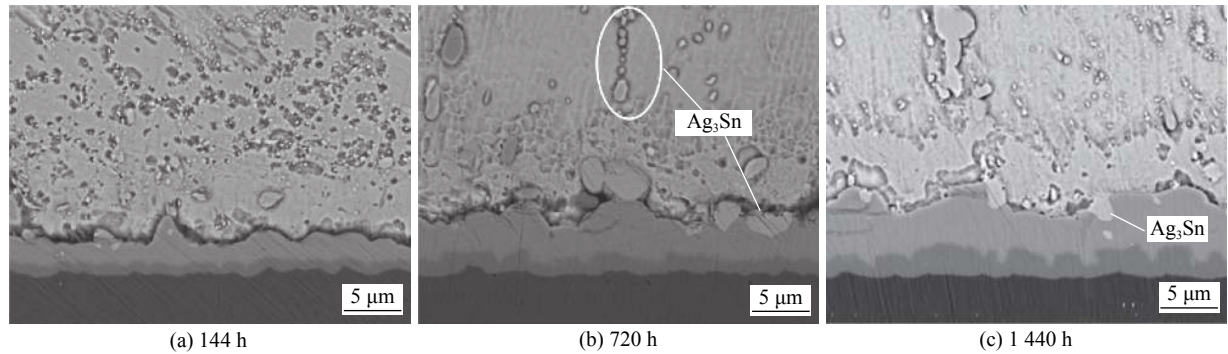


图 4 时效过程中 SAC387-0.05Nd/Cu 焊点界面组织演变

Fig. 4 Evolution of interfacial microstructure of SAC387-0.05Nd/Cu joints during aging treatment. (a) 144 h; (b) 720 h; (c) 1 440 h

表 1 时效过程中焊点界面 IMCs 层厚度变化

Table 1 Thickness change of interface IMCs layer of solder joint during aging process

钎料种类	IMCs层种类	不同时效时间下界面层厚度 $\delta/\mu\text{m}$				
		0 h	144 h	360 h	720 h	1 440 h
SAC387	界面 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn})$ IMCs层	3.3	4.4	5.3	6.9	8.3
	界面 Cu_3Sn IMCs层	0	1.0	1.9	2.4	3.4
SAC387-0.05Nd	界面 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn})$ IMCs层	2.9	4.1	4.4	5.9	6.8
	界面 Cu_3Sn IMCs层	0	0.9	1.5	1.9	3.3

$$\delta_{\text{SAC387-0.05Nd-Cu}_3\text{Sn}} = -0.103 + 0.084\sqrt{t} \quad (5)$$

由式(2)~式(3)可知, SAC387/Cu 焊点的 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn})/\text{Cu}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 的界面原子扩散系数分别为 $1.88 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{h}$ 和 $0.81 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{h}$, 而 SAC387-0.05 Nd/Cu 焊点的 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn})/\text{Cu}$ 和 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 的界面原子扩散系数分别为 $1.10 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{h}$ 和 $0.71 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{h}$. 由此可知, 添加微量 0.05%Nd 元素可明显减小 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn})/\text{Cu}$ 的原子扩散系数, 而对 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 的界面原子扩散系数的影响略小.

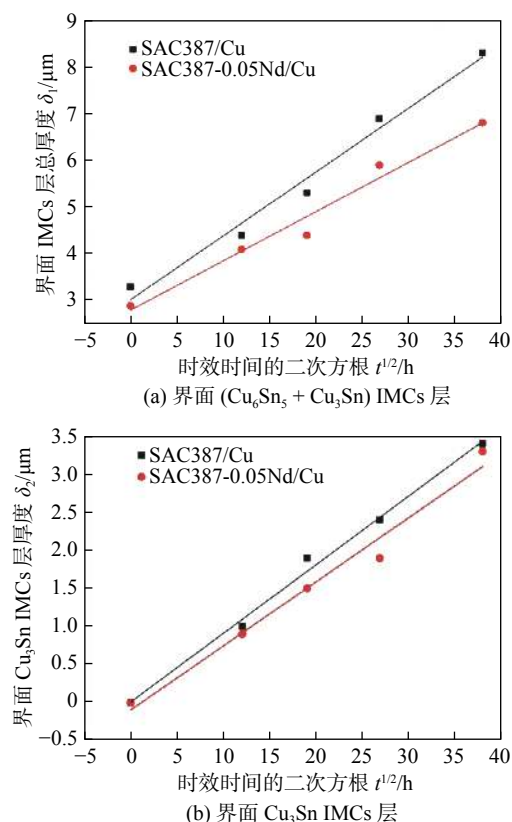


图 5 时效过程中焊点界面 IMCs 层厚度拟合图

Fig. 5 Fitting diagrams of interfacial IMCs layer thickness during aging process. (a) interfacial $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn})$ IMCs layer; (b) interfacial Cu_3Sn IMCs layer

2.3 高温可靠性增强机制

从热力学角度而言, 界面 Cu_6Sn_5 IMCs 层生长驱动力取决于其反应物活性. 活性较高的 Nd 元素会优先与 Sn 元素反应成细小 RE-Sn IMCs. 一方面, 细小 IMCs 可以降低界面 Sn 原子活性, 抑制界面 IMCs 生长; 另一方面, 细小 RE-Sn 可以充当异质形核点, 细化焊点界面附近组织.

从动力学角度而言, 时效处理过程中 Nd 原子在钎料基体和界面 IMCs 表面的吸附抑制生长原理

如图 6 所示. 由图 6 可知, 焊点组织中 IMCs 生长取决于 Sn, Ag 及 Cu 原子扩散速率. 微量添加 Nd 元素时, 高活性 Nd 原子易吸附在 IMCs 晶粒表面, 阻碍相关原子扩散, 抑制 IMCs 生长. 另外, 界面 IMCs 的生长依赖于 Sn 和 Cu 原子在钎料/ Cu_6Sn_5 , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$ 以及 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 界面处的扩散速率. 最终, 界面 Cu_6Sn_5 呈扇贝状生长. 添加微量 Nd 元素后, 由于 Nd 原子均匀吸附在 Cu_6Sn_5 晶粒表面, 阻碍其生长, 最终使得界面 Cu_6Sn_5 的厚度减小、形貌平坦.

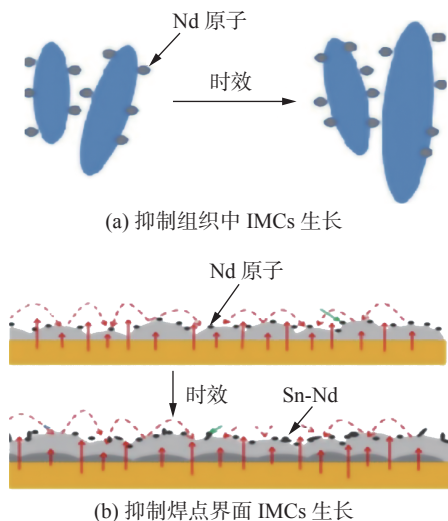


图 6 Nd 元素抑制钎料基体和界面 IMCs 生长机理

Fig. 6 Mechanism of Nd inhibiting growth of IMCs in the solder matrix and at the interface. (a) inhibitory growth of IMCs in tissues; (b) inhibitory growth of IMCs at the solder interface

3 结论

(1) 时效过程中, 添加 0.05%Nd 元素的 SAC387 钎料相较于原钎料组织粗化速率较低, 相应的 IMCs 尺寸也更为细小. 这是由于高活性 Nd 原子吸附在界面 Cu_6Sn_5 IMCs 晶粒表面, 抑制其生长.

(2) 时效过程中, 两种焊点界面处都形成了两种界面 $(\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Cu}_3\text{Sn})$ IMCs 层, 其厚度也随时效时间增加而增加. 理论分析表明, 添加 0.05%Nd 元素可明显降低界面原子扩散系数.

(3) 时效过程中, SAC387-0.05Nd/Cu 焊点剪切力始终高于 SAC387/Cu 焊点, 且添加了 0.05%Nd 元素焊点剪切力下降速率低于 SAC387/Cu 焊点, 再次验证了微量 Nd 元素的添加可以有效提高焊点高温可靠性.

参考文献

- [1] 姜楠, 张亮, 刘志权, 等. FCBGA 器件 SnAgCu 焊点的热冲击可靠性分析[J]. 焊接学报, 2019, 40(9): 39–42.
Jiang Nan, Zhang Liang, Liu Zhiquan, *et al.* Thermal shock reliability analysis of SnAgCu solder joints for FCBGA devices[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(9): 39–42.
- [2] Samavatian V, Iman-Eini H, Avenas Y, *et al.* Effects of creep failure mechanisms on thermomechanical reliability of solder joints in power semiconductors[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2020, 35(9): 8956–8964.
- [3] 孙凤莲, 李天慧, 韩帮耀. Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Cu(Ni) 焊点的抗时效性能[J]. 焊接学报, 2020, 41(2): 28–32.
Sun Fenglian, Li Tianhui, Han Bangyao. Aging resistance of Sn5Sb1Cu0.1Ni0.1Ag/Cu(Ni) solder joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(2): 28–32.
- [4] Wang F, Ying H, Shuang T, *et al.* Effect of cooling and aging on microstructure and mechanical properties of Sn-9Zn solder[J]. China Welding, 2017, 26(1): 37–43.
- [5] Annur S, Mahmoodian R, Hamdi M, *et al.* Intermetallic compounds in 3D integrated circuits technology: a brief review[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 693–703.
- [6] Wu J, Xue S B, Wang J W, *et al.* Enhancement on the high-temperature joint reliability and corrosion resistance of Sn-0.3Ag-0.7Cu low-Ag solder contributed by Al₂O₃ nanoparticles (0.12%) [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29: 19663–19677.
- [7] 张亮, Tu King Ning, 孙磊, 等. 纳米-微米颗粒增强复合钎料研究最新进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(1): 49–65.
Zhang Liang, Tu King Ning, Sun Lei, *et al.* Latest research progress of nano micron particle reinforced composite solder[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2015, 46(1): 49–65.
- [8] 刘霜, 薛松柏. Nd 对 Sn-0.7Cu-0.05Ni 焊点组织与力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2020, 41(1): 50–54.
Liu Shuang, Xue Songbai. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of Sn-0.7Cu-0.05Ni solder joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(1): 50–54.
- [9] Lau C S, Khor C Y, Soares D, *et al.* Thermo-mechanical challenges of reflowed lead-free solder joints in surface mount components: a review[J]. Soldering & Surface Mount Technology, 2016, 28(2): 41–62.
- [10] Tang Y, Li G Y, Chen D Q, *et al.* Influence of TiO₂ nanoparticles on IMC growth in Sn-3.0Ag-0.5Cu-xTiO₂ solder joints during isothermal aging process[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(2): 981–991.
- [11] Fouzder T, Shafiq I, Chan Y C, *et al.* Influence of SrTiO₃ nanoparticles on the microstructure and shear strength of Sn-Ag-Cu solder on Au/Ni metallized Cu pads[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 1885–1892.
- [12] Ding M, Xing W Q, Yu X Y, *et al.* Effect of micro alumina particles additions on the interfacial behavior and mechanical properties of Sn-9Zn-1Al₂O₃ nanoparticles on low temperature wetting and soldering of 6061 aluminum alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 739: 481–488.
- [13] Wu J, Xue S B, Wang J W, *et al.* Coupling effects of rare-earth Pr and Al₂O₃ nanoparticles on the microstructure and properties of Sn-0.3Ag-0.7 Cu low-Ag solder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 471–487.
- [14] Sadiq M, Pesci R, Cherkaoui M. Impact of thermal aging on the microstructure evolution and mechanical properties of lanthanum-doped tin-silver-copper lead free solders[J]. Journal of Electronic Materials, 2013, 42: 492–501.
- [15] Gao L L, Xue S B, Zhang L, *et al.* Effects of trace rare earth Nd addition on microstructure and properties of SnAgCu solder[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(7): 643–648.
- [16] Ye H, Xue S B, Pecht M. Effects of thermal cycling on rare earth (Pr)-induced Sn whisker/hillock growth[J]. Materials Letters, 2013, 98(5): 78–81.
- [17] Mansour M M, Saad G, Wahab L A, *et al.* Indentation creep behavior of thermally aged Sn-5wt%Sb-1.5wt%Ag solder integrated with ZnO nanoparticles[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(9): 1–10.
- [18] 马超力, 薛松柏, 李阳, 等. 时效对 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu 焊点组织与性能的影响[J]. 焊接学报, 2014, 35(3): 85–88.
Ma Chaoli, Xue Songbai, Li Yang, *et al.* Effect of aging on Microstructure and properties of Sn-Cu-Ni-xPr/Cu solder joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(3): 85–88.

第一作者: 吴洁, 博士, 讲师; 主要从事微电子封装及钎料改性研究; Email: wujie@njsu.edu.cn.

通信作者: 徐勇, 博士, 教授; Email: xuyong@njsu.edu.cn.

(编辑: 戴红)