Vol. 28 No. 12

December 2007

热一剪切循环条件下 Sn3.5Ag0.5Cu Ni 界面化合物生长行为

齐丽华, 黄继华, 赵兴科, 张 华 (北京科技大学 材料科学与工程学院 北京 100083)

摘 要: 对热一剪切循环条件下($25 \sim 125$ $^{\circ}$ C) Sn3.5Ag0.5Cu Ni 界面上原子扩散和化合物的生长行为进行了研究,并将其与恒温时效条件下界面化合物的生长行为进行了比较。 结果表明,再流焊后,在Sn3.5Ag0.5Cu/Ni 界面上形成(Cu_xNi_{1-x}) $_6Sn_5$ 化合物;随着热一剪切循环周数的增加,(Cu_xNi_{1-x}) $_6Sn_5$ 化合物形态从笋状向平面状生长;热一剪切循环 200 周后,(Ni_xCu_{1-x}) Sn_3 化合物在(Cu_xNi_{1-x}) $_6Sn_5$ 化合物周围形成并呈片状快速长大。 界面近域的钎料内,颗粒状的 Ag_3Sn 聚集长大成块状。 界面金属间化合物的厚度随循环周数的增加而增加,且生长基本遵循抛物线规律,说明 Cu 原子的扩散控制了(Cu_xNi_{1-x}) $_6Sn_5$ 化合物的生长。

关键词: 热一剪切循环; 金属间化合物; 钎料; 界面 中图分类号: TG425 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2007)12-061-04



齐丽华

0 序 言

表面组装中钎焊焊点的可靠性和稳定性对集成电路的可靠性具有决定性影响。在已开发研究的众多无铅钎料中, Sn - Ag - Cu 系合金具有优良的润湿性能和力学性能,已被认为是最有前景的 Sn-Pb 系钎料的替代合金^[12]。

目前,国内外对 SnAgCu Cu 或者镀镍铜界面反应已有很多研究,但主要集中在恒温时效或热循环过程中热效应对焊点界面化合物的组织结构和生长行为的影响方面^[3]。 Ni 作为阻挡层金属镀层已经被广泛应用,也有人提出用纯镍金属薄膜代替铜薄膜的想法,但是目前还没有关于 SnAgCu Ni 界面化合物生长行为研究的相关报道。而且,焊点在承受热循环温度载荷时,由于印刷电路板、焊接钎料和表面组装元器件的线膨胀系数存在很大差异,焊点内部还存在应力应变循环(这也是焊点在热循环作用下失效的根本原因)。 作者研究了热一剪切循环条件下 Sn3.5Ag0.5Cu Ni 界面的显微结构。应用扫描电镜和能谱分析等手段,研究了界面及其近域金属间化合物在热一剪切循环条件下的生长行为。

1 模拟试块及其检测

试验采用模拟试样,由铜条和钨条在两端钎焊 而成,利用钨与芯片、铜与 FR4 电路板的线膨胀系数接近的特点(线膨胀系数 W 为 4.59 \times 10⁻⁶ K⁻¹, Cu 为 16.5 \times 10⁻⁶ K⁻¹),热循环的同时在接头中产生剪切应力应变循环。制作试样时先将镍箔(5 mm \times 5 mm \times 0.1 mm)与钨条($^{\phi}$ 8 mm)用 BNi - 2 钎料箔在真空度为 1.6 \times 10⁻⁴ Pa 条件下 1 120 $^{\circ}$ C高温钎焊在一起,然后用 Sn3.5Ag0.5Cu 软钎料将镍箔的另一侧与铜条钎焊好,如图 1 所示。

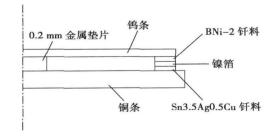


图 1 热一剪切循环试验的模拟半试样示意图
Fig 1 Schematic diagram of thermal-shearing cycling test half-sample

收稿日期: 2007-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371010)

分别为 $180 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$

2 结果和讨论

2.1 界面化合物的显微结构和生长

图 2 为大试样热一剪切循环 Sn3.5Ag0.5Cu Ni 界面的扫描电镜照片。由图可知,24 周后,在钎料与 Ni 界面上形成一层断续的笋状化合物层,平均厚度为 2.1 μ m,有的如尖笋状伸向钎料内部,其最大厚度约为 4.5 μ m,而化合物层最薄处仅有 0.5 μ m。

能谱分析可知, 化合物的成分(原子分数, %)为 Cu 42.54, Ni 15.76 和 Sn 41.70, 是以 CueSns 化合物为 基的 $(Cu_xNi_{1-x})_6Sns$ 化合物, 如表 1 所示。可见, 由 于 Ni 和 Cu 有相同的面心立方结构和相近的原子序 数,界面上Ni 原子可以替代Cu₆Sn₅中的部分Cu原 子形成 $(Cu_xNi_{1-x})_6Sn_5$ 金属间化合物。由笋状的化 合物形态可以看出, 钎料在熔融状态下, 化合物的笋 状形态表面积较大有利于 Cu 和 Ni 原子的高速扩散 和化合物的生成, 其吉布斯自由能的减少足以弥补 笋状化合物表面能的增加。(CuxNi+x)6Sn5 化合物 的形成可能是因为在熔融状态下,铜基体中的Cu原 子能够溶解到钎料中,并与钎料中少量的Cu 一起快 速扩散到镍基体的表面与钎料和少量的 Ni 原子形 成了以 Cu₆Sn₅ 为基的化合物。表 1 不仅表明了熔 融条件下 Cu 原子的溶解和扩散速率较 Ni 原子快, 而且表明了相同条件下 Cu 原子的参与反应速率较 Ni 原子快得多^[4] (这也是表面组装中铜基板电镀镍 作为阻挡涂层的原因)。而化合物层的不连续可能 是由于Cu 界面和钎料中的Cu 原子溶解和扩散速率

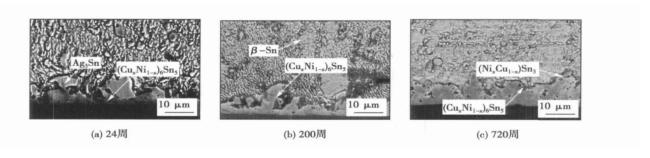


图 2 大试样热一剪切循环时效后 Sn3. 5Ag0. 5Cu/Ni 界面的扫描电镜照片 Fig. 2 SEM pictures of big samples at Sn3. 5Ag0. 5Cu/Ni interface after thermal-shearing cycling

表 1 大小试样 Sn3. 5Ag0. 5Cu/Ni 界面化合物的能谱分析 (原子分数, %)

Table 1 Energy spectrum analysis of compound at Sn3. 5-Ag0. 5Cu/Ni interface of big and small samples

 名称	Cu	Ni	Sn
 大试样	42. 54	15.76	41.7
小试样	50. 20	6. 37	41. 95

不均匀造成的。

随着热一剪切循环周数的增加, Sn3.5Ag0.5Cu/Ni界面化合物的形态从尖突的笋状向层状转变,两个笋状中间沟槽的化合物厚度显著增加。热一剪切循环至200周,界面上形成连续的化合物层。界面化合物形态的变化说明,固态钎料下原子的扩散速率急剧减小,则形成化合物的速率也相应降低,所以

在化合物层较薄处厚度增加较明显,即 Ni 原子通过两个笋状化合物的中间沟槽直接扩散到钎料中,因此在沟槽处形成 (CuxNii-x)6Sns 化合物的厚度显著增加。从线扫描分析可知,大试样界面 (CuxNi-x)6Sns 金属间化合物前沿有第二相化合物生成。

(25~125 ℃)也得出了相近的结论。选取大试样不 同的视野测量化合物的厚度得到, $(Cu_xNi_{1-x})_6Sn_5$ 化合物从 24 周的 $2.1 \, \mu_{\rm m}$ 左右稳定生长至 720 周的 3.6 $\mu_{\rm m}$ 左右; 第二相(Ni_xCu_{1-x})Sn₃ 化合物从 200 周 的刚刚出现快速生长到 720 周的 $4.3 \, \mu_{\rm m}$ 左右。而 在小试样的界面直至 720 周 (Nix Cui-x) Sn3 化合物 的厚度约为 $1 \mu_{\rm m}$ 左右, 且化合物总厚度远远小于相 应周期的大试样界面化合物的生长厚度。由上述现 象可知,钎料熔融状态时由于 Cu 原子的快速扩散, 在 Sn3.5AgO.5Cu Ni 界面上易生成 Cu - Ni - Sn 系化 合物: 热一剪切循环条件下, 钎料中的 Cu 和对面基 体中的Cu溶解扩散速率显著降低,Ni界面的 (CuxNi+x)6Sns 化合物生长相对缓慢,说明Cu原子 的扩散控制了(CuxNin-x)&ns 化合物的生长;循环 周数的增加, 晶格缺陷相应增加, 有利干 Ni 原子扩 散到(CuxNi→x)6Sn5 化合物的顶部与钎料中的富Sn 相结合生成层片状的(NixCui-x)Sn3 化合物。

2.2 热一剪切循环后金属间化合物的生长速率

金属间化合物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。若扩散速率小干反应速率,则扩散速率是化合 物生成的控制因素,此时化合物的生长符合抛物线 规律[6],即

$$Y = Y_0 + (Dt)^{1/2}$$

式中.Y 为t 时刻界而金属间化合物的厚度,与时间 的平方根相关; Y₀ 为开始时刻界面金属间化合物的 厚度; t 为热一剪切循环时间; D 为平均扩散系数。

图 3 是热一剪切循环后 SnAgCu Ni 界面金属间 化合物厚度与热一剪切循环时间的算术平方根的关 系。图中表明其(CuxNi1-x)6Sn5 化合物的生长厚度 与循环时间的平方根成线性关系,说明 Cu 原子的扩 散控制了化合物的生长。但循环至 720 周后, 由于 SnAgCu Ni 界面第二相(NixCui-x)Sn3 化合物以片状 形式快速长大,使两种化合物的厚度总和快速增加, 这对钎焊节点的可靠性会造成不利影响。如果循环 温度高于 160 °C, (Ni_xCu⊢_x) Sn₃ 化合物将被 Ni₃Sn₄ [3, 7] 或 Ni₃Sn₂ 化合物^[7] 所取代。并且通过大小 试样界面化合物生长的对比可以看出,化合物生长 除了与热效应有关外,剪切应力的增加使晶格畸变 相应增加,有利于 Ni 原子扩散到 (CuxNi1-x)6Sns 化 合物的顶部与钎料中的富 Sn 相结合生成层片状的 (Ni_xCu_{⊢x})Sn₃ 化合物。从而在热一剪切循环条件 下(即电路板的实际工作条件下),如果存在较大的 元器件不匹配,则镀镍层并不能有效地阻挡原子的 扩散。将两种试样与恒温时效试样比较多,有剪切应

力的界面化合物的生长厚度明显快干只具有热效应 的恒温时效条件下的化合物的生长厚度,如图 4 所 示。

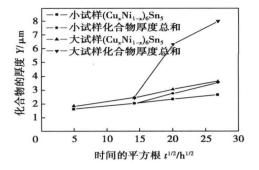


图 3 热一剪切循环后 SnAgCu/Ni 界面大小试样化合物厚 度与循环时间的关系

Fig 3 Comparison of IMCs growth at SnAgCu/Ni interfaces between big sample and small sample after thermalshearing cycling

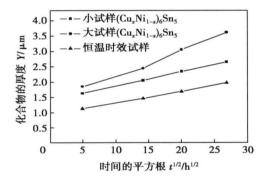


图 4 热一剪切循环条件下大小试样化合物厚度与恒温时 效条件下化合物的对比关系

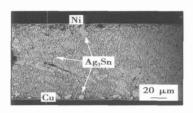
Fig 4 Comparison of IMCs growth for big sample and small sample under thermal-shearing cycling and isothermal aging

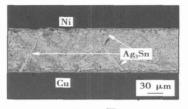
2.3 Ag₃ Sn 化合物的生长

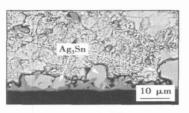
图 5 表明经再流焊和热—剪切循环后, Ag Sn 化 合物弥散分布于钎料中或以树枝状分布于界面化合 物上,一些大的片状 Ag₃Sn 出现在 SnAgCu 钎料和 (CuxNi1-x)6Sns 化合物之间。研究资料表明,当钎 焊的冷却速度大于 1.5 K s 时, 树枝状的 Ag3Sn 化合 物会在液态、冷却过程中和钎料凝固之前快速生 长[9]。作者的研究表明,当再流焊的冷却速度为 1.8 K s 时, Ag₃Sn 以颗粒状弥散分布于钎料中或以 树枝状分布在界面化合物上,随着热一剪切循环周 数的增加, Ag3Sn 化合物聚集长大成块状组织, 甚至 树枝状的组织会贯穿整个钎料。原因在干钎料中

Cu 的消耗随着热一剪切循环周数的增加而增加,则在 $(Cu_xNi_{1-x})_6Sns$ 化合物的表面 Ag 和 Sn 的含量相对增多,且热一剪切循环造成的晶格缺陷也为 Ag 和 Sn 原子的扩散提供了通道,所以 Ag_3Sn 化合物较易形成并聚集长大,如图 5 所示。研究资料表明,由于

 Ag_3Sn 颗粒的硬度高于 SnAgCu 钎料的硬度,所以弥散分布的颗粒状 Ag_3Sn 化合物有利于增加钎焊接头的连接强度 (10),然而大片状的 Ag_3Sn 化合物显著降低了接头的力学性能,在外加剪切应力的作用下,形成韧一脆性断裂裂纹。







(a) 200 周

(b) 400 周

(c) 720 周

图 5 热一剪切循环后 Sn3. 5Ag0. 5Cu/Ni 界面 Ag₈Sn 的扫描电镜照片 Fig. 5 SEM pictures of Ag3Sn at Sn3. 5Ag0. 5Cu/Ni interface after thermal shoering cycling

3 结 论

- (1) 再流焊时, Ni 界面上形成以 Cu_6Sn_5 为基的 $(Cu_xNi_{1-x})_6Sn_5$ 化合物, 其形态为断续尖笋状。随着热一剪切循环周数的增加, 逐渐形成连续的笋状组织并趋于平缓。循环到 200 周在 $(Cu_xNi_{1-x})_6Sn_5$ 化合物的周围出现第二相化合物 $(Ni_xCu_{1-x})Sn_3$ 。 720 周后, $(Cu_xNi_{1-x})_6Sn_5$ 化合物的形态基本没有变化,厚度稍有增加,但其周围的 $(Ni_xCu_{1-x})Sn_3$ 化合物以片状形式迅速长大。
- (2) 热一剪切循环条件下, Ni 界面上(CuxNi_{1-x})₆Sns 化合物生长缓慢 且化合物的生长厚度与循环时间的 平方根成线性关系。并且大试样界面化合物的生长 厚度大于相同条件下小试样界面化合物的生长厚度。说明 Cu 原子的扩散控制了(Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ 化合物的生长。
- (3) 热一剪切循环后颗粒状的 Ag₃Sn 易聚集长 大为块状。因此, 热和剪切循环的共同作用使晶格 缺陷增加, 有利于原子的扩散和化合物的生长, 但是 过厚的化合物层不利于钎焊接头的连接。

参考文献:

- Young Sun Kim, Keun-Soo Kim, Chi-Wom Hwang a al. Effect of compositipm and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi alloys J. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352: 237-245.
- [2] Kyung-Seob Kim, Jun-Mo Yang, Chong-Hee Yu, et al. Analysis on

- interfacial reactions between Sn-Zn solders and the Au/Ni electrolytic-plated Cu pad[J] . Journal of Albys and Compounds, 2004 379: 314-318.
- [3] Wei Chen Luo Robert Kao C. Liquid/solid and solid/solid reactions between SnAgCu lead-free solders and Ni surface finish[C] // Proceedings of the 4th International Symposium on Electronic Materials and Packaging Conference. P. R. Taiwan, China 2002; 330—334.
- [4] Pang H L J, Tan K H, Shi X Q, et al. Microstructure and intermetallic growth effects on shesr and fatigue strength of solder joints subjected to thermal cycling aging [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A 307: 42-50.
- [5] Tu K N, Zeng K. Tin-lead (Sn = Pb) solder reaction in flip chip technology[J]. Materials Science and Engineering, 2001, 34(1): 1 -58.
- [6] 戚 林,赵 杰,王 来,等. 波峰焊及再流焊无铅焊点组织演变规律的研究[1]. 电子工艺技术,2004,25(2);64—67.
- [7] Ahmed Sharif, Islam M N, Chan Y C. Interfacial reactions of BGA Sn=3.5% Ag=0.5% Cu and Sn=3.5% Ag solders during hightemperature aging with Ni/Au metallization[J]. Materials Science and Engineering B 2004 113(3): 184—189.
- [8] Pang John H L, Low T H, Xiong B S, et al. Thermal cycling aging effects on Sn—Ag—Cu solder joint microstucture IMC and strength [J]. Thin Solid Films, 2004, 462—463, 370—375.
- [9] Henderson Donald W, Timothy Gosselin, Amit Sarkhel. Ag₃Sn plate formation in the solidification of near ternary eutectic Sn—Ag—Cu alloys[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17: 2775—2778.
- [10] Li Dezhi, Liu Changqing, Conway Paul P. Characteristics of intermetallics and micromechanical properties during thermal aging of Sn—Ag
 — Cu flip-chip solder interconnects[J]. Materials Science and Engineering, 2005, A391; 95—103.

作者简介: 齐丽华, 女, 1973 年出生, 工程师, 博士研究生。主要从事电子封装可靠性研究工作。发表论文 8 篇。

Email: qlh1973@sina. om

joints of TA15 titanium alloys WANG Min, YANG Lei, WEI Yanhong, WU Lin (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p56—60

Abstract: Near-alpha TA15 titanium alloy has good mechamical properties which has a wide application in airframe. Systemic TIG (tungsten inert-gas) welding experiments were performed for TA15 titanium alloy and the tensile tests of their welded joints were also carried out. Main factors were then selected after relating the parameters to tensile properties based on the principle of artificial neural network (ANN). Finally, the input and output parameters were confirmed and the ANN prediction models for tensile properties of titanium alloys TA15 TIG welded joints were established. Those models were then optimized and the model errors were analyzed. It showed that the prediction models, better than the traditional regression method, could be well used to predict tensile properties of titanium alloys TA15 TIG welded joints.

Key words: artificial neural networks; mechanical properey prediction; welded joint

Growth behavior of compounds at Sn3. 5Ag0. 5Cu/Ni under thermal-shearing cycling QI Lihua. HUANG Jihua. ZHAO Xingke. ZHANG Hua (School of Material Science and Engineering Beijing University of Science and Technology. Beijing 100083. China). p61—64

Abstract: The atoms diffusion and growth behavior of intermetallic compound (IMC) at Sn3. 5Ag0. 5Cu/Ni interface after thermal-shearing cycling (25—125 $^{\circ}$ C) were investigated, which was compared to compound growth behavior under isothermal aging condition. The results showed that there is a type of $(Cu_xNi_{1-x})_6Sn_5$. IMC formed at the interface after reflowing, and the morphology of compound changes from scallop-like with the cycling increasing. There is another kind of compound $(Ni_xCu_{1-x})Sn_3$ formed surrounding $(Cu_xNi_{1-x})_6Sn_5$ after 200 cycles and grow up rapidly as planarlike. As the thermal-shearing cycling increasing, Ag_5Sn_5 formed uniform particles after reflowing congregates to grow up to chunk-like in the solder. The IMC at the interface growth follows a parabolic growth kinetises with the thermal-shearing cycling increasing, implying that it was controlled by Cu atom diffusion.

Key words: thermal-shearing cycling; intermetallic compounds; solder; interface

Threshold calibrating of 6D touching force in welding seam identifying LIU Lijum^{1,2}, DAI Hongbin², GAO Hongming³, WU Lin³ (1. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100. Zhejiang China; 2. School of Material Science & Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080. China; 3. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin

150001, China). p65-68

The welding seam identifying (WSI) is one prereq-Abstract. uisite for remote welding. The welding seam is usually identified by vision sensor. While the study on WSI based on 6 dimensional (6D) force is less reported. When the 6D force sensor fixed on welding robot moves along with space welding seam, the weight of probe fixed on 6D force sensor will influence on 6D force value of WSI. As 6D force probe does not contact with welding seam, the blind section of 6D force is calibrated in different space position by testing 6D force value in x-z, y-z plane. When 6D force probe contacts with welding seam, the threshold of 6D touching force is calibrated in different space position. The experiment of WSI efficiency is achieved by use of this technologies. The experimental results show that the efficiency of WSI is improved sixty percent comparing with manual WSI. It provides condition for the welding seam identified quickly and exactly.

Key words: welding seam identifying; 6 dimensional touching force; threshold calibrating

Optimization of mechanical properties prediction models of welded joints combined neural network with genetic algorithm

DONG Zhibo¹, WEI Yanhong², Zhan Xiaohong¹, WEI Yong-qiang¹ (1. State Key Laboratory of Advanced Welding Technology Production Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Department of Material Science and technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics Nanjing 210016, China), p69—72

Abstract Genetic algorithm was used to optimize the back-propagation neural network connection weights and improve the models predicted precision and generalization ability on the basic of the mechanical properties prediction models of welded joints established with back-propagation neural network. The performance analysis shows that the predicted trend agrees well with the previous research work and the predicted error is less than 5%. It is obvious that the models will be more applicable and valuable in the practice with the enlargement of database and the data-covering space.

Key words: genetic algorithm; neural network; back propagation; mechanical properties prediction model

Two typical anti-interference designs of digital tungsten inertgas welding inverter WANG Shouyan YAO Heqing. FAN Xinghui, YIN Yongzhen (College of Mechanical and Electrical Engineering Hohai University, Changzhou 213022 Jiangsu China). p73—76.80

Abstract The causes of interference in the propagation of the bat-handle switch and arc voltage signal are pointed and their affections to arc welding machine are analyzed. Two useful anti-interference transmission circuits toward the two signals are designed. Drooping characteristic pulse transformer is used to ensure isolation between working signal and interfering signal in bat-handle switch signal transmission circuit. LC filter and linear-optocoupler are used