

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

邱希亮¹, 王 倩¹, 林铁松¹, 何 鹏¹, 陆凤娇²

(1. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001; 2. 江苏双良新能源装备有限公司, 江阴 214444)

摘 要: 研究了硼酸铝晶须对 Sn-58Bi/Cu 界面金属间化合物(IMC)层组织演变的影响。结合钎焊接头显微组织、剪切性能以及断口形貌, 分析了 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 钎焊接头的断裂机理。结果表明, 硼酸铝晶须的加入可以细化钎料组织, 抑制大块富铋相的出现; 钎料/基板界面 IMC 层厚度和晶粒粒径均随着重熔次数的增加而增大, 但硼酸铝晶须的加入能够阻碍界面 IMC 层的增厚和晶粒粗化, 提高钎焊接头的性能; 不同重熔次数下 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /Cu 钎焊焊点比 Sn-58Bi/Cu 钎料焊点能承受更高的剪切载荷, 且经过多次重熔后接头强度保持稳定。

关键词: 锡铋钎料; 硼酸铝晶须; 金属间化合物; 力学性能

中图分类号: TG 425 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2015)08-0035-04

0 序 言

Sn-Bi 作为最有可能替代 Sn-Pb 钎料的低温无铅钎料之一, 其共晶温度为 139 °C, 采用这种低温无铅钎料可以将组装温度降到 200 °C 以下, 减小封装过程中的热伤害, 因此在外层封装中有广阔的应用前景^[1]。但由于铋本身的脆性, 以及铋在合金中易结晶生成粗大且不规则相, 使得合金的脆性较大^[2,3]。因此改善 Sn-Bi 钎料的性能, 提高其钎焊可靠性, 对于拓展其在电子封装中的应用具有非常重要的现实意义^[4]。

晶须作为重要的强韧化材料之一, 在提高金属材料 and 陶瓷材料的强韧性方面具有优异的表现^[5-7]。硼酸铝晶须的长径比较大, 介于 5~30 之间, 表现出比陶瓷颗粒更优良的强韧化效果; 同时耐热性好, 在合金中不容易产生团聚, 具有很高的抗拉强度(7.84 GPa)和弹性模量(392 GPa)^[8]; 此外硼酸铝晶须的尺寸小, 约为 0.5~1.5 μm, 特别适合电子封装微小焊点的强化^[9]。

目前硼酸铝晶须被大量应用制备成复合材料, 但在晶须强韧化无铅钎料方面鲜有公开的文献报道。文中选用了硼酸铝晶须, 采用机械混合的方法制备了硼酸铝晶须强化的 Sn-58Bi 基复合钎料, 探讨了多次重熔过程中复合钎料的微观组织演变、界面

金属间化合物(IMC)层厚度生长规律, 并考察了多次重熔过程中界面 IMC 层晶粒形貌的变化规律以及对球栅阵列封装焊点的剪切性能的影响。

1 试验方法

试验所用硼酸铝晶须如图 1 所示, 为棒状的单晶, 直径约为 0.5~1.5 μm, 长径比为 5~30。所用的原始 Sn-58Bi 合金钎料为规则球状颗粒, 尺寸在 25~75 μm 之间。

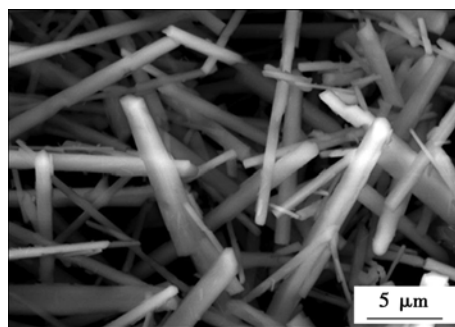


图 1 硼酸铝晶须的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrograph of $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskers

复合焊膏制备是将称量好的硼酸铝晶须与 Flux55 松香型助焊膏在烧杯中用电子机械搅拌器搅拌均匀, 搅拌速度为 80 r/min, 搅拌时间 30 min, 然后加入 Sn-58Bi 合金粉继续搅拌 10 min, 最后配置成 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 复合焊膏。

多次重熔试验为通过助焊剂将制备得到的复合钎料球固定在高导无氧铜焊盘上,分别对其进行 1 次、3 次、5 次、8 次、10 次不同的加热重熔试验. 重熔工艺为 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \times 180\text{ s}$. 利用图像分析软件 Nano Measurer 对界面 IMC 层厚度及粒径大小进行分析对比.

焊点剪切测试为采用 Dage 4000 剪切测试仪对不同重熔次数下的焊点进行剪切测试,选择剪切速率为 $60\text{ }\mu\text{m/s}$,剪切高度为 $15\text{ }\mu\text{m}$.

金相试样制备是将 Sn-58Bi 及 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 焊点镶嵌在环氧树脂中,用金相水砂纸打磨后进行机械抛光. 利用 SEM 和 EDS 对合金的组织及成分进行观察分析.

2 试验结果与讨论

2.1 硼酸铝晶须对 Sn-58Bi 钎料显微组织的影响

Sn-58Bi 及 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 在重熔工艺下的显微组织如图 2 所示. 与 Sn-58Bi 钎料组织相比,Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 钎料的白色富铋相组织明显细化,由较粗大的晶粒变成细树枝状,且共晶组织层片间距减小. 即硼酸铝晶须的加入使 Sn-58Bi 钎料组织获得了一个均匀细化的结构.

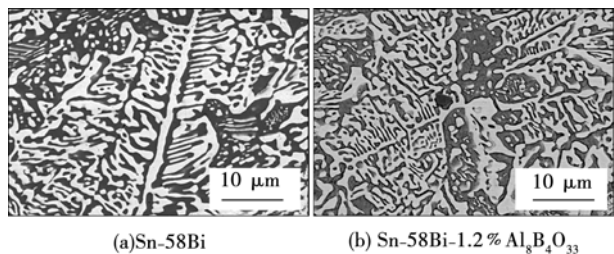


图 2 不同成分 Sn-Bi 钎料合金显微组织

Fig. 2 Microstructure of Sn-Bi solder alloy with different component

根据形核理论,由于硼酸铝晶须在熔融钎料中始终保持其原始形态,因此在冷却过程中可以增加非自发形核位置,从而增加形核率细化晶粒;另外弥散分布的晶须在晶粒的生长过程中会阻碍其继续生长,增加了晶界处成分过冷,从而使钎料合金的共晶组织间距减小,最终达到细化富铋相晶粒尺寸的目的.

2.2 硼酸铝晶须对界面 IMC 层组织演变的影响

两种钎料不同重熔次数下钎料/基板界面 IMC 层厚度变化如图 3 所示,同种钎焊接头界面 IMC 层厚度随着重熔次数的增加而增厚. 但与 Sn-58Bi/Cu

相比,Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /Cu 界面 IMC 层厚度明显较薄,并且当重熔次数大于 5 次时,其生长速率显著下降. 说明硼酸铝晶须的加入可以抑制界面 IMC 层厚度的生长.

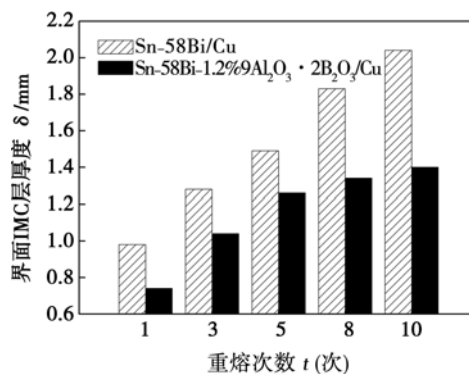


图 3 不同重熔次数下界面 IMC 层厚度变化

Fig. 3 Thickness of interfacial IMC layer after different remelting times

两种钎料不同重熔次数下钎料/基板界面 IMC 层晶粒粒径变化如图 4 所示,同种钎焊接头,界面 IMC 层晶粒粒径也随重熔次数的增加而增大,说明在多次重熔过程中界面 IMC 的晶粒逐渐熔合和粗化,这遵循 Ostwald 熟化机制. 但与 Sn-58Bi/Cu 相比,Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 界面 IMC 层的晶粒粒径明显较小. 说明硼酸铝晶须的加入,可以抑制界面 IMC 层晶粒的粗化长大.

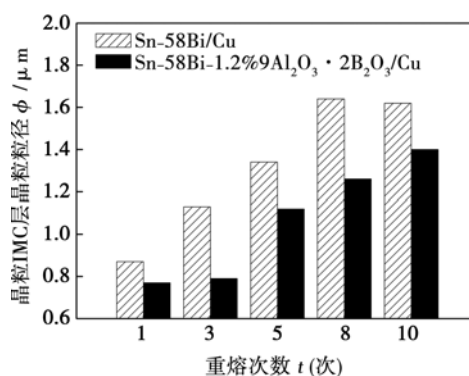


图 4 不同重熔次数下界面 IMC 层晶粒粒径变化

Fig. 4 Interfacial IMC grain size after different remelting times

进一步观察分析重熔过程中硼酸铝晶须的存在形式,在第一次重熔时,焊盘上的铜与钎料中的锡迅速反应生成一层扇贝状的 Cu_6Sn_5 金属间化合物. Cu_6Sn_5 金属间化合物上界面能较高,硼酸铝晶须倾向于附着在铜焊盘上被周围的 Cu_6Sn_5 颗粒包围,如

图 5 所示. 因此在后续的重熔过程中, 界面 IMC 层附近的硼酸铝晶须将会堵塞基板上铜和钎料中的锡互扩散的通道, 使其无法以正常速率扩散接触反应生成 Cu_6Sn_5 , 从而抑制了初始界面 IMC 层继续增厚以及晶粒粗化.

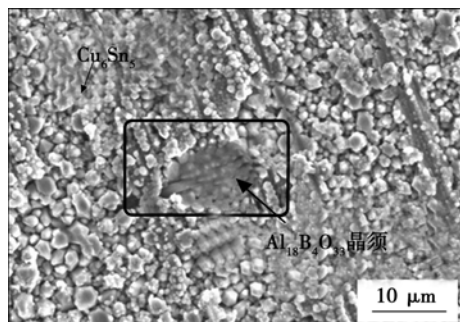


图 5 界面 IMC 层中的硼酸铝晶须

Fig. 5 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskers of interfacial IMC layer

2.3 硼酸铝晶须对 BGA 焊点剪切性能的影响

Sn-58Bi 和 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 钎料 BGA 焊点在不同重熔次数下所承受的剪切载荷如图 6 所示. 加入硼酸铝晶须后的焊点较 Sn-58Bi/Cu 焊点能承受更高的剪切载荷, 并且更加稳定. 其剪切载荷提高的原因是高强度高弹性模量的硼酸铝晶须在钎料中作为增强体存在, 很大程度上提高了钎焊接头承受剪切载荷的能力, 尤其是在焊点失效多数发生在钎料和钎料-界面 IMC 的混合断面上的情况下^[10]. 另外根据前面的分析可知, 硼酸铝晶须的加入能在一定程度上细化组织, 抑制界面 IMC 层的粗化长大, 这也将提升焊点的抗剪强度.

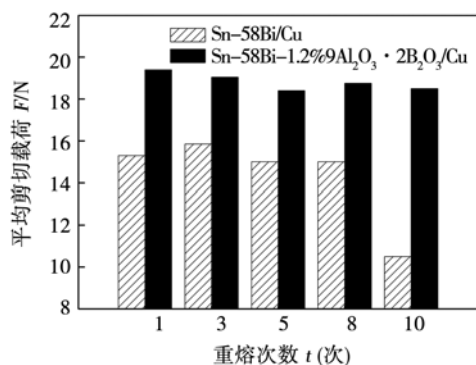


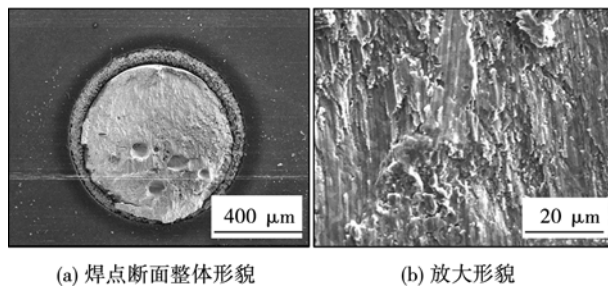
图 6 不同重熔次数下的平均剪切载荷

Fig. 6 Average shear loading after different remelting times

2.4 BGA 焊点的剪切模式以及断面的分析

对 BGA 焊点剪切模式进行分析. Sn-58Bi/Cu 焊点通常在 PCB 基板处断裂, 树脂四分五裂, 只剩

下基板中的玻璃纤维暴露在外. 而加入硼酸铝晶须的 BGA 焊点的剪切断面如图 7 所示. 结合 EDS 分析可知, 图 7a 中加入硼酸铝晶须的断面主要是钎料而不再是 PCB 基板. 图 7b 中可以观察到断面有明显塑性变形痕迹. 对比 Sn-58Bi/Cu 焊点的整体撕裂移除模式, 说明硼酸铝晶须的加入使钎料在外加载荷作用下塑性变形能力变强, 即提高了焊点的韧性.



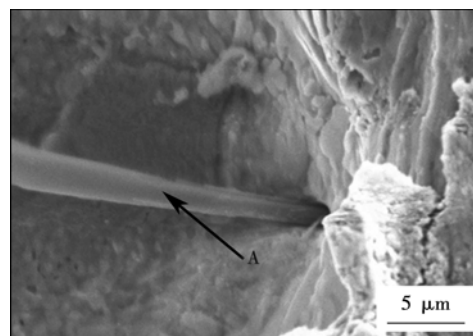
(a) 焊点断面整体形貌

(b) 放大形貌

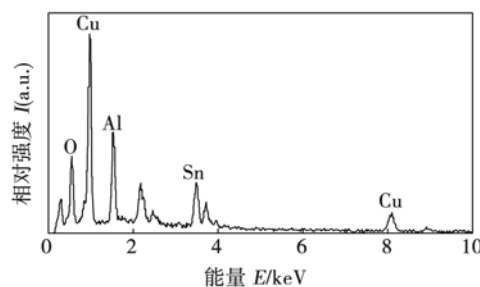
图 7 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /Cu 焊点一次重熔

Fig. 7 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /Cu soldered joint in once remelting

对 BGA 焊点剪切断面进行分析. 如图 8a 所示在 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 钎料 BGA 焊点的剪切断面上可以观察到长条状物质的存在, 根据图 8b 中能谱结果可知该物质为硼酸铝晶须. 长条状的硼酸铝晶须横贯在钎料内部, 并且非常牢固地与钎料连接在一起.



(a) 焊点断面



(b) A 处能谱分析结果

图 8 硼酸铝晶须在断面中的存在形式

Fig. 8 Form of $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whiskers in cross section

Sn-58Bi 钎料中硼酸铝晶须的加入能够提高多次重熔后钎焊接头的服役可靠性。这种现象的内在机理解释为随着重熔次数的增加,无论是 Sn-58Bi/Cu 钎焊接头还是 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /Cu 钎焊接头的剪切断裂都逐渐向界面 IMC 层过渡,而与钎料基体相比, Cu_6Sn_5 金属间化合物是脆性相。因此获得薄而连续的界面 IMC 层是钎焊接头的力学性能的有效方法。根据前面的分析可知,多次重熔过程中,界面 IMC 层附近的硼酸铝晶须将堵塞铜和锡互扩散的通道,使其无法以正常速率扩散接触从而反应生成 Cu_6Sn_5 使初始界面 IMC 层继续增厚,其晶粒粗化。另外加入的硼酸铝晶须本身也可以作为潜在点,钉扎位错和晶界的运动,在一定程度上提高钎焊接头的力学性能。

3 结 论

(1) 采用机械混合法成功制备了硼酸铝晶须增强 Sn-58Bi 复合钎料。重熔过程中发现硼酸铝晶须弥散分布在钎料合金中,钉扎晶界,可以有效细化钎料组织,抑制粗大富铋相的出现。

(2) 对于同一钎焊接头,钎料/基板界面 IMC 层的厚度和晶粒粒径随着重熔次数的增加而增大。但硼酸铝晶须加入可以阻碍界面 IMC 层的增厚和抑制界面 IMC 晶粒粗化,提高钎焊接头的性能。

(3) 不同重熔次数下 Sn-58Bi-1.2% $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /Cu 焊点比 Sn-58Bi/Cu 焊点能承受更高的剪切载荷,且经过多次重熔后接头强度保持稳定。此外硼酸铝晶须的加入细化了钎料的组织,从而提高了钎料的塑韧性。

参考文献:

- [1] 刘 平, 龙郑易, 顾小龙, 等. 低温无铅焊料[J]. 电子工艺技术, 2014, 35(4): 198-200.
Liu Ping, Long Zhengyi, Gu Xiaolong, *et al.* Low temperature lead-free solders[J]. Electronics Process Technology, 2014, 35(4): 198-200.
- [2] Miao H W, Duh J G. Microstructure evolution in Sn-Bi and Sn-Bi-Cu solder joints under thermal aging[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71(3): 255-271.
- [3] 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 electromigration[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(10): 35-38.
- [4] 何 鹏, 安 晶, 马 鑫, 等. 含碳纳米管的 Sn-58Bi 钎料的制备及其钎焊性[J]. 焊接学报, 2011, 32(9): 9-12.
He Peng, An Jing, Ma Xin, *et al.* Investigation preparation method and soldering behaviors of Sn-58Bi lead-free solder with carbon nanotubes[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(9): 9-12.
- [5] Ning N Y, Luo F, Wang K, *et al.* Interfacial enhancement by shish-calabash crystal structure in polypropylene/inorganic whisker composites[J]. Polymer, 2009, 50(15): 3851-3856.
- [6] 吕世雄, 于治水, 许志武, 等. SiCw/6061Al 复合材料无钎剂加压钎焊[J]. 焊接学报, 2001, 22(4): 73-76.
Lü Shixiong, Yu Zhishui, Xu Zhiwu, *et al.* Fluxless pressure soldering for SiCw/6061Al composites[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2001, 22(4): 73-76.
- [7] Sudheer M, Prabhu R, Raju K, *et al.* Optimization of dry sliding wear performance of ceramic whisker filled epoxy composites using taguchi approach[J]. Advances in Tribology, 2012(8): 1-9.
- [8] 孙新华. 硼酸铝晶须的应用与制备[J]. 化工新型材料, 1998, 26(4): 33-35.
Sun Xinhua. Application and preparation of $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ whisker[J]. New Chemical Materials, 1998, 26(4): 33-35.
- [9] Nai S M L, Wei J, Gupta M. Influence of ceramic reinforcements on the wettability and mechanical properties of novel lead-free solder composites[J]. Thin Solid Films, 2006, 504(1): 401-404.
- [10] 金培鹏, 周文胜, 丁雨田, 等. 晶须在复合材料中的应用及其作用机理[J]. 盐湖研究, 2005, 13(2): 1-6.
Jin Peipeng, Zhou Wensheng, Ding Yutian, *et al.* Application of whiskers in composites and their reinforcement mechanism[J]. Journal of Salt Lake Research, 2005, 13(2): 1-6.

作者简介: 邱希亮,男,1968 年出生,高级工程师。主要从事电子封装以及异种材料连接方面的研究。发表论文 6 篇。Email: hithepeng@hit.edu.cn

通讯作者: 林铁松,男,副教授。Email: hitjoining@hit.edu.cn