

等温时效对 SnAg/Cu 表面贴装焊点 微结构及剪切强度的影响*

① 097-702

肖克来提 盛玫 罗乐

(中国科学院上海冶金研究所—戴姆勒克莱斯勒联合电子封装研究实验室, 上海 200050)

T9425.2

摘要 研究了等温时效对 SnAg/Cu 表面贴装焊点微结构, Sn-Cu 金属间化合物生长及其剪切强度的影响, 并与常用的 62Sn36Pb2Ag/Cu 焊点进行了比较。结果表明, 在时效过程中, SnAg 钎料以较小的反应速率与 Cu 发生反应, SnAg 焊点显示了较强的剪切强度并且其受时效的影响较 SnPbAg 焊点要小。

关键词 SnAg 钎料, 金属间化合物, 表面贴装, 时效

中图分类号 TG425, TG111.91

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)07-0697-06

等温时效 SnAg/Cu 剪切强度

EFFECT OF AGING ON THE MICROSTRUCTURE AND SHEAR STRENGTH OF EUTECTIC SnAg/Cu SURFACE MOUNT SOLDER JOINT

SHAWKRET Ahat, SHENG Mei, LUO Le

SIM Daimler Chrysler Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

Correspondent: LUO Le, professor, Tel: (021)62521070-8510, Fax: (021) 62131233,

E-mail: leluo@itsur.sim.ac.cn

Manuscript received 1999-12-15, in revised form 2000-03-20

ABSTRACT The effect of aging on the microstructure and shear strength of SnAg/Cu surface mount solder joint was investigated with comparison to 62Sn36Pb2Ag/Cu. It was found that the reaction rate between SnAg and Cu is smaller compared with SnPbAg and the shear strength of SnAg solder joint is higher and not so sensitive to the aging process.

KEY WORDS SnAg solder, intermetallics, surface mount technology (SMT), aging

由于 Pb 对人体及环境的危害, 在不久的将来电子工业可能会禁止 Pb 的使用。近年来, 为寻求在电子封装工业中应用最广泛的共晶或近共晶 SnPb 钎料的替代品, 国际上对无 Pb 钎料进行了广泛研究, 其中, 共晶 SnAg 钎料作为潜在的无 Pb 钎料, 具有如下特点: (1) 熔点为 221 °C, 稍高于共晶 SnPb 钎料, 更适合于在诸如汽车、航空电子等领域的高温工作环境下应用^[1]; (2) 共晶 SnAg 钎料材料剪切强度、抗蠕变能力、热疲劳寿命均比其它钎料高^[2-4]。

当熔融的 Sn 基钎料与 Cu 衬底接触时, 在界面会形成一层金属间化合物 (IMC), 其形成不但受回流焊接过程中温度、时间的控制, 而且在后期的服役过程中其厚度也

会随着时间的延长而增加。研究表明, Cu/ 钎料界面上的金属间化合物是影响焊点可靠性的一个关键因素^[5]。过厚的金属间化合物层会导致焊点断裂韧性和抗低周疲劳能力下降, 从而导致焊点可靠性的下降^[6]。Kang 等人的研究表明, SnAg 钎料由于 Sn 含量大大高于 SnPb 钎料及所需的焊接温度较高, 导致 SnAg/Cu 在焊接过程中形成的金属间化合物要比 SnPb/Cu 的厚^[7]。虽然已有关于固态等温时效对共晶 SnAg/Cu 焊点微结构影响的报道^[8], 但其研究对象为大块的体材料, 与表面贴装 (SMT) 焊点在诸如钎料体积、焊点几何形状等方面有很大的区别。此外, 表面贴装元件端头的金属化层也会影响焊点的微结构。

本文研究了共晶 SnAg/Cu SMT 焊点在 150 °C 下进行等温时效时微结构发生的变化, Sn-Cu 金属间化合物生长规律以及时效对焊点的剪切强度的影响, 并与常用的 62Sn36Pb2Ag/Cu 焊点进行了比较。

* 收到初稿日期: 1999-12-15, 收到修改稿日期: 2000-03-20

作者简介: 肖克来提, 男, 维吾尔族, 1972 年生, 博士生

1 实验方法

实验选用的表面贴装元件为 1206 型圆柱陶瓷电阻, 其端头的扩散阻挡层为 Ni, Ni 层上还镀有防止氧化的 SnPb 钎料. 所用钎料为 96.5Sn3.5Ag 以及 62Sn36Pb2Ag (均为质量分数 (%), 下同). 用模板印刷将钎料均匀地刷在 FR4 印刷电路板上的 Cu 焊盘上, 贴好元件后在回流炉中进行再流焊. SnAg 钎料的最高焊接温度为 250 °C. 在此温度停留约 100 s; SnPbAg 钎料的最高焊接温度则为 230 °C, 高温停留时间约为 100 s. 将焊接后的样品在 150 °C 空气中保温 0, 24, 100, 250, 500 和 1000 h 后取出做显微剖样及剪切强度测试. 为观察金属间化合物的生长, 将剖样在发烟盐酸蒸汽中腐蚀 3 s, 使金属间化合物与钎料的界线清晰可见.

用光学显微镜及扫描电子显微镜对焊点剖样进行观察, 用电子探针确定各相成分. 典型的光学照片用来测量金属间化合物层的厚度. 为取得比较准确的数值, 每一厚度为

不少于 100 次测量值的平均结果. 采用 Dage Microtester 22 型剪切强度测试仪测量焊点的剪切强度. 每组样品数量为 10. 用扫描电子显微镜对断口进行了观察, 并对其成分进行了测定.

2 实验结果及讨论

2.1 焊点微结构演变

图 1 为回流焊接以及在 150 °C 时效 1000 h 之后 SnAg/Cu 焊点靠近界面处的扫描电镜照片. 电子探针分析结果表明, 未经时效的焊点由位于 SnAg/Cu 界面的锯齿状 Cu_6Sn_5 层以及镶嵌在 Sn 基体中的 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 颗粒组成 (图 1a). 时效后的样品, 在 Cu_6Sn_5 层与 Cu 界面处出现 Cu_3Sn 层 (图 1b). 金属间化合物层的厚度随着保温时间的延长而增加, 其与钎料的界面由细小的锯齿型逐渐向大波浪型转变. 分布于钎料中的 Cu_6Sn_5 颗粒也随着保温时间的延长而长大.

图 2 为 62Sn36Pb2Ag/Cu 焊点的扫描电镜照片.

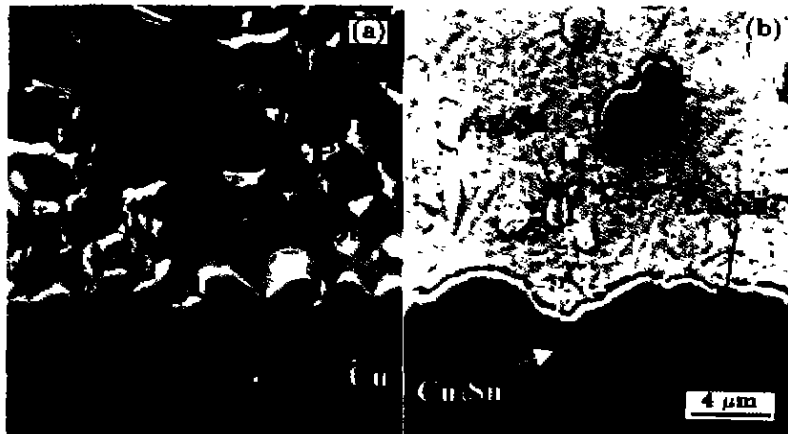


图 1 时效处理前后 SnAg/Cu 焊点的扫描电镜照片
Fig.1 SEM micrographs of SnAg/Cu solder joint
(a) as-soldered (b) after aging at 150 °C for 1000 h

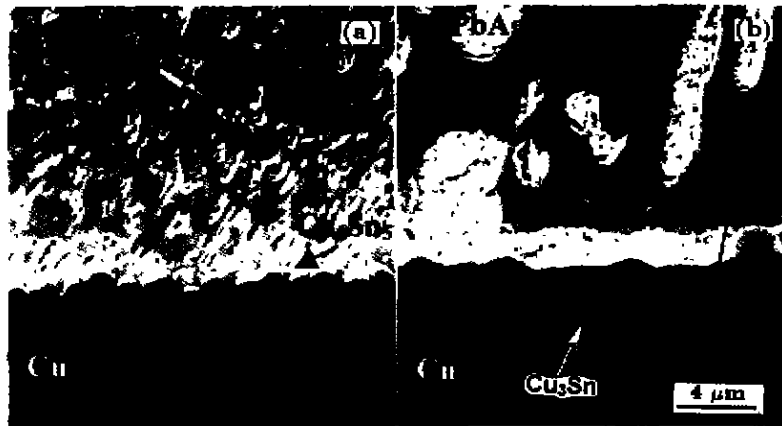


图 2 时效处理前后 SnPbAg/Cu 焊点的扫描电镜照片
Fig.2 SEM micrographs of SnPbAg/Cu solder joint
(a) as-soldered (b) after aging at 150 °C for 1000 h

与 SnAg/Cu 焊点相似，未经时效的样品在界面处只有 Cu_6Sn_5 生成，但其厚度远小于 SnAg/Cu 间所形成的金属间化合物的厚度。这是由于 SnAg 的回流温度及其 Sn 含量均较 62Sn36Pb2Ag 高所至。时效后的 SnPbAg/Cu 焊点中 Cu_6Sn_5 与 Cu 的界面处亦有 Cu_3Sn 生成，金属间化合物层总厚度随时效时间增加而增加。而且，在 Cu_6Sn_5 与钎料的界面有富 Pb 相的偏聚。比较图 1b 与图 2b 可发现，时效后 SnPbAg/Cu 焊点中钎料与 Cu_6Sn_5 的界面比 SnAg/Cu 焊点中的平直，其原因可能是 SnAg/Cu 焊点中存在随时间而长大的 Cu_6Sn_5 颗粒。在时效过程中，其与不断生长的层状 Cu_6Sn_5 发生接触并逐步融为一体，从而形成了起伏的界面。SnPbAg/Cu 焊点中无颗粒状的 Cu_6Sn_5 ，金属间化合物层与钎料的界面则由锯齿型向直线型转变。两种钎料中，时效后在金属间化合物层内均有孔洞生成，且主要集中在 Cu_3Sn 层内。Yang 等人^[9]发现，Cu 焊盘的制备方法对此类孔洞的形成与否起了决定性作用。当选用电镀 Cu 时（与本实验所用 Cu 焊盘类型一致），可在 Cu_3Sn 中观察到孔洞，而选用轧制 Cu 时则无孔洞生成。电镀过程中引入的氢可能是孔洞形成的主要原因。

图 3a 为未经时效处理的 SnAg/Cu 焊点中钎料部分

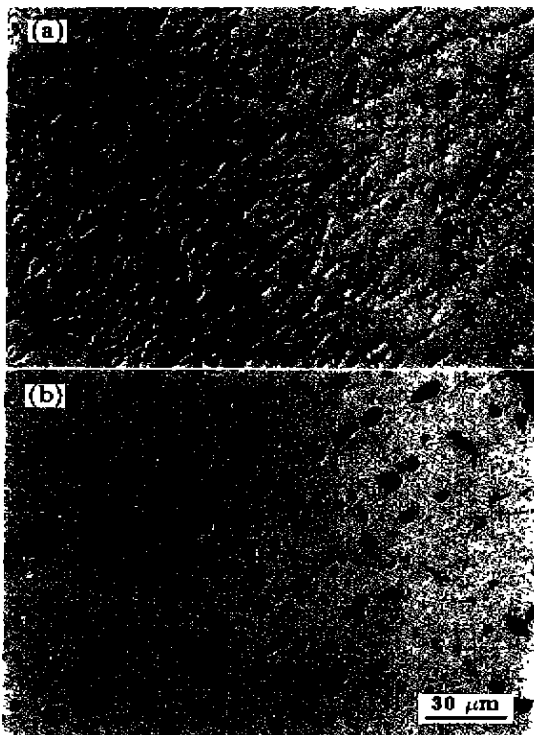


图 3 SnAg/Cu 焊点中远离界面处的光学照片

Fig.3 Optical micrographs of SnAg/Cu solder joint, the dark regions are the Pb-rich phase, the gray particles are Ag_3Sn and the remain is Sn matrix (a) as-soldered (b) after aging at 150 C for 1000 h

的光学照片。电子探针分析结果表明，图中灰色的针状颗粒为 Ag_3Sn ，黑色颗粒则为富 Pb 相。富 Pb 相是由于元件端头的 SnPb 防氧化层在焊接过程中溶解到 SnAg 钎料内，又在凝固过程中析出而形成。图 3b 为经 1000 h 时效后的金相照片，将其与图 3a 比较可发现，富 Pb 相长大，而 Ag_3Sn 的粗化则轻微得多。这是由于 Pb 和 Ag 在 Sn 基体中的溶解度不同所造成的。在 180 C 附近 (Sn-Pb-Ag 三元共晶点)，Pb 在 Sn 中的溶解度大约为 29% (原子分数)，而 Ag 在 Sn 中的溶解度则几乎为零^[10]。在时效过程中，从 Sn 基体中析出而形成 Ag_3Sn 颗粒的 Ag 十分有限，从而抑制了它的生长。

2.2 金属间化合物的生长速率

金属间化合物层的生长速率取决于原子在化合物中的扩散速度和界面生成化合物的反应速度两个因素。若扩散速度小于反应速度，则扩散速度是化合物生长的控制因素，此时，化合物的生长符合抛物线规律^[11]，即

$$x^2 = Dt$$

式中， x 为化合物厚度， t 为反应时间， D 为金属间化合物生长速率常数。

图 4a 为 SnAg 和 SnPbAg 与 Cu 反应生成的化合

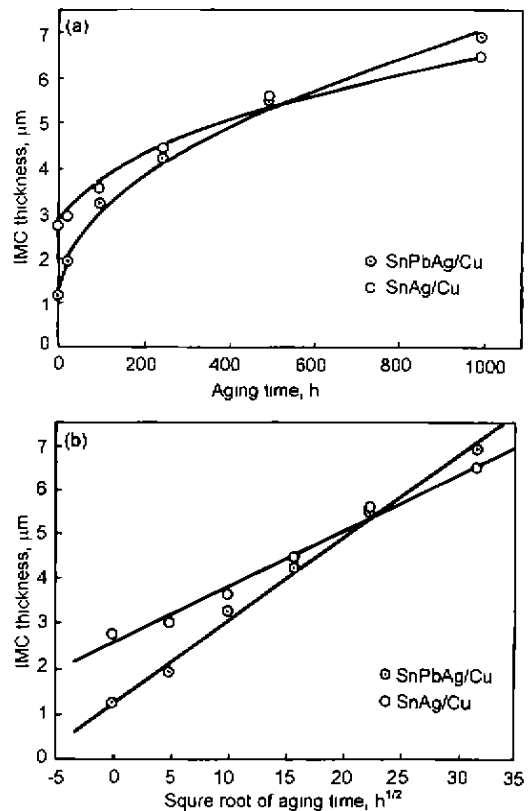


图 4 150 C 时金属间化合物的厚度与时效时间及 $t^{1/2}$ 的变化曲线 Fig.4 IMC thickness vs aging time (a) and square of aging time (b) at 150 C

物厚度与反应时间的曲线 (由于光学显微镜的分辨率为 $1\ \mu\text{m}$, 故无法测量 Cu_3Sn 层的厚度, 此处的测量值为 Cu_6Sn_5 及 Cu_3Sn 总的厚度). 对于这两种钎料来说, 化合物的厚度均与反应时间的平方根成正比, 表明其与 Cu 的反应均是由扩散控制的. SnAg 和 Cu 的金属间化合物在开始阶段较 SnPbAg 和 Cu 的厚, 但随着保温时间的延长, 这种区别逐渐减小, 最终 SnPbAg/Cu 焊点中 Cu-Sn 化合物厚度超过了 SnAg/Cu 的化合物厚度. 化合物厚度与 $t^{1/2}$ 的关系如图 4b 所示. 从中求得 SnAg/Cu 和 SnPbAg/Cu 中 Cu-Sn 化合物生长速率常数分别为 1.59×10^{-2} 和 $3.39 \times 10^{-2} (\mu\text{m}/\text{h}^{1/2})$. 这表明: 在 $150\ \text{C}$ 下, SnAg 与 Cu 的反应要比 SnPbAg 与 Cu 的慢.

当钎料/Cu 界面的反应由组元的扩散速率控制时, Cu 原子必须穿过金属间化合物层扩散至界面处与钎料中的 Sn 发生反应^[12]. 决定元素扩散速率的因素是多方面的, 原子的扩散所必须克服的最低能垒是一个重要参量. 它直接与点阵中原子间的结合力有关. 晶体熔点低, 点阵中原子间的结合力就较小, 原子扩散所需的激活能也小. 在相同温度下, SnPbAg 钎料由于熔点较 SnAg 低, Cu 原子在其中的扩散激活能较小, 从而使 Cu-Sn 金属间化合物能以较快的速率生长.

钎料和 Cu 焊盘中的缺陷如晶界、位错等的多少也会影响组元的扩散速率. 图 5 为 SnAg 和 SnPbAg 焊点经

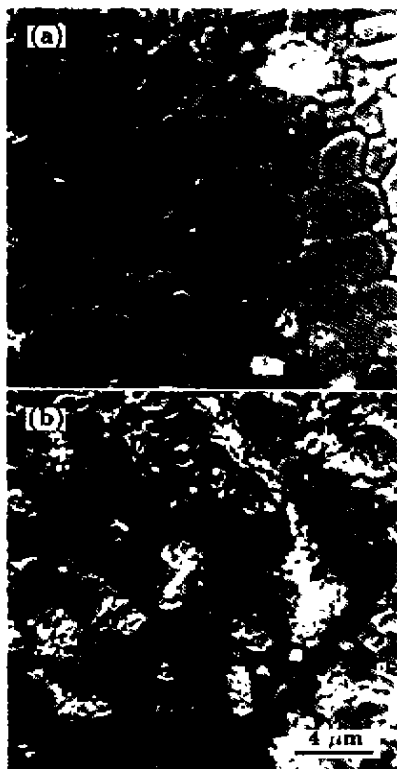


图 5 经 50 h 时效后 SnAg 和 SnPbAg 焊点的扫描电镜照片
Fig.5 SEM micrographs of SnAg (a) and SnPbAg (b) solder joint after 50 h aging at $150\ \text{C}$ showing the grain size

50 h 时效处理后的深腐蚀照片. 可以观察到焊点中富 Sn 相中的晶界 (富 Pb 相由于对腐蚀过于敏感而被完全腐蚀), 其中 SnAg 钎料的平均晶粒尺寸为 $3\ \mu\text{m}$, 而 SnPbAg 钎料的平均晶粒尺寸为 $1.7\ \mu\text{m}$. 由于晶界上原子排列规律性差, 能量较高, 因此原子在晶界里的扩散需要的激活能较小, 扩散速率比晶粒内部快. SnPbAg 钎料中晶粒小、晶界多, 为 Cu 在钎料中的扩散提供更多的快速通道, 因而有利于 Cu-Sn 化合物在界面的生长.

除以上所述两个因素外, 在 SnAg 焊点中有颗粒状的 Cu_6Sn_5 , 在 SnPbAg 中则没有, 这也可能是 SnAg 钎料中金属间化合物层生长较慢的一个原因. Wu 等人^[13]发现, 复合钎料中的 Cu, Cu_3Sn 及 Cu_6Sn_5 能明显抑制界面处化合物层的生长.

2.3 焊点剪切强度及断口分析

图 6 为 SnAg 及 SnPbAg 焊点的剪切强度与时效时间的关系曲线. 从中可以看出: SnAg 焊点的剪切强度比 SnPbAg 焊点的高; 两种焊点的剪切强度均随着时效时间的延长而下降. 经 1000 h 时效处理后, SnAg 焊点的强度下降了 13%, 而 SnPbAg 的则下降了 18%. 表明 SnAg 焊点受时效的影响较 SnPbAg 所受的要小.

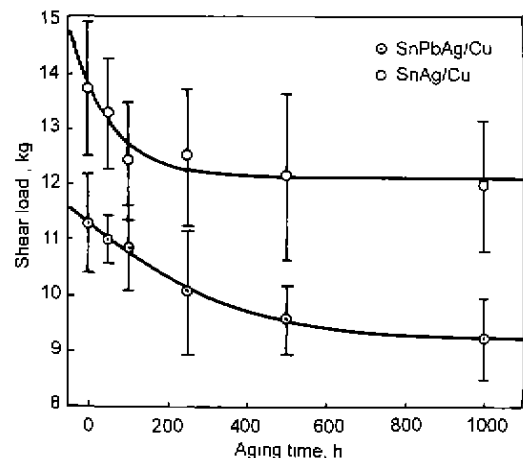


图 6 SnAg 及 SnPbAg 焊点的剪切强度与回流时间的变化曲线
Fig.6 The shear strength of SnAg and SnPbAg solder joint vs aging time at $150\ \text{C}$

为考察焊点的断裂方式, 对经剪切测试断裂后的焊点做了与断口平面垂直的剖样. 图 7a 为未经时效处理的 SnAg 焊点 Cu 焊盘一侧的剖样. 从图可见, 在器件引脚下, 断裂发生在钎料与 Cu 焊盘的界面处; 而在其余部位, 断裂则发生在钎料中. 经 1000 h 时效处理后, 断裂完全发生在钎料与 Cu 焊盘的界面处 (图 7b). SnPbAg 焊点的断裂经观察与 SnAg 焊点的一致.

为进一步从微观上确定断裂位置, 对 Cu 焊盘上位于器件引脚下的断口形貌用扫描电镜进行了观察. 未经时效处理的 SnAg 以及 SnPbAg 焊点的断口形貌如图 8a 及

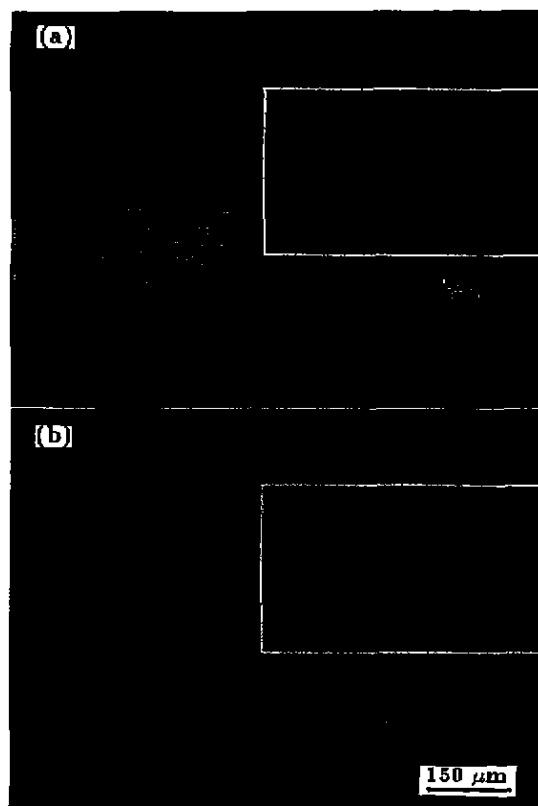


图 7 未经时效处理和经 1000 h 时效处理的 SnAg 焊点断裂后, 其 Cu 焊盘一侧的剖样显微照片

Fig.7 The cross sectional view of Cu pad from the as-reflowed (a) and 1000 h aging (b) SnAg solder joints after shear testing, the white box showing the position of the component before shear testing

图 9a 所示。Cu 及 Sn 的面分布测试结果表明: 这两种元素在断口上分布均匀, 其半定量结果接近 Cu_6Sn_5 , 对其剖面的观察亦显示断裂发生在 Cu_6Sn_5 与钎料的界面处。图 8b 与图 9b 分别为经 1000 h 时效处理的 SnAg 和 SnPbAg 焊点的断口形貌, 均由六边形的 Cu_6Sn_5 颗粒及簇状的 Cu_3Sn 组成, 表明断裂发生在位于钎料和 Cu 焊盘界面处的 Cu_6Sn_5 层或 Cu_3Sn 层内。这与 Pratt 等人^[14] 在共晶 Sn-Pb 焊点拉伸实验中的观察结果一致。SnPbAg 焊点断口的 Cu_3Sn 比 SnAg 焊点断口上的多, 表明 SnPbAg 焊点更易于在 Cu_3Sn 层内断裂。

金属间化合物层的存在会使焊点的力学性能受到以下两方面的影响:

(1) 当化合物层的厚度超过一定的临界值时, 化合物层表现出明显的脆性, 使焊点受到外力而变形, 导致层间发生脆性断裂。对于未经时效的 SnAg 和 SnPbAg 焊点, 其反应层厚度分别为 2.7 和 1.3 μm , 断裂部分发生在金属间化合物和钎料的界面, 部分发生在钎料内部。断口分析表明, 无脆性解理断裂发生。经 1000 h 时效后, SnAg,

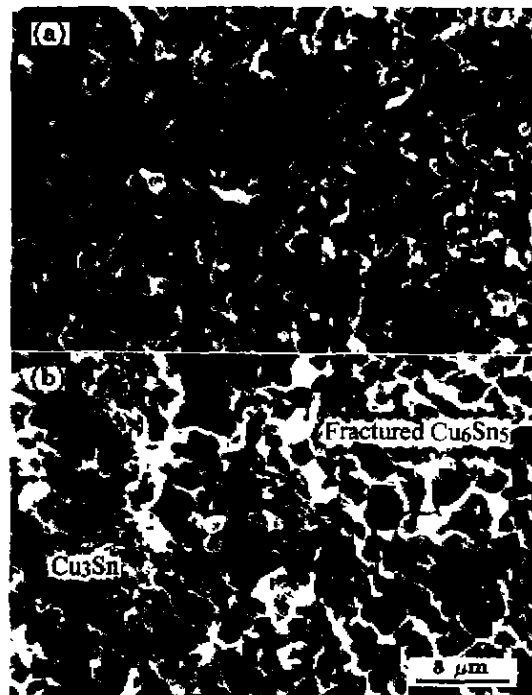


图 8 150 °C 时效不同时间后 SnAg 焊点 Cu 焊盘一侧的断口扫描电镜照片

Fig.8 The fracture surface on the Cu pad of SnAg solder joint as-soldered (a) and aged (b) at 150 °C for 1000 h

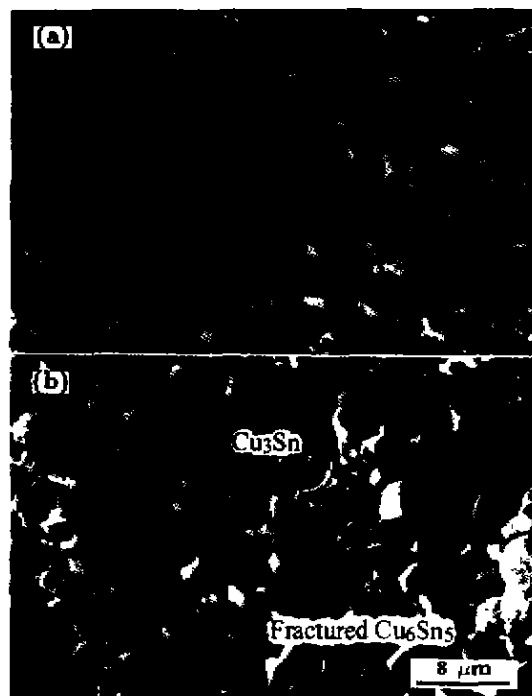


图 9 150 °C 时效不同时间后 SnPbAg 焊点 Cu 焊盘一侧的断口扫描电镜照片

Fig.9 The fracture surface on the Cu pad of SnPbAg solder joint as-soldered (a) and aged (b) at 150 °C for 1000 h

SnPbAg 中的金属间化合物层的厚度分别为 6.5 和 6.9 μm , 焊点在剪切力下脆性断裂, 在断口上可观察到解理断裂后的 Cu_6Sn_5 颗粒. 随着时效时间的延长, 金属间化合物在厚度增加的同时, 晶粒也不断长大, 从而导致其脆性也随着增加.

(2) 金属间化合物层内存在由于组元的扩散速率不同或其它原因而产生的孔洞. 例如, SnAg、SnPbAg 焊点由于 Cu 焊盘在电镀过程中引入的氢而使 Cu_3Sn 层内出现孔洞, 导致时效后焊点的断裂部分发生在 Cu_3Sn 层内. SnAg/Cu 焊点中金属间化合物生长较慢是其剪切强度受时效影响较小的主要原因.

3 结论

经 150 $^{\circ}\text{C}$ 等温时效后, SnAg/Cu 焊点的界面存在两层金属间化合物: Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn . 金属间化合物层的厚度随着时效时间的延长而增加. 实验表明: 在 SnAg/Cu 间的 Cu-Sn 金属间化合物生长速率小于 SnPbAg/Cu 间的 Cu-Sn 金属间化合物生长速率. SnAg/Cu 焊区中存在三种颗粒相: 即 Ag_3Sn , Cu_6Sn_5 和富 Pb 相. 其中, Cu_6Sn_5 为钎料与 Cu 反应的产物, 而富 Pb 相则是元件端头的 PbSn 镀层在焊接过程中溶解, 并在凝固过程中析出而生成. 这三种颗粒相均随着时效时间的延长而长大. SnAg 焊点显示了较高的剪切强度, 并且其受时效的影响要比 SnPbAg 焊点小. 断口分析表明: 未经时效处理的

样品, 断裂发生在 Cu_6Sn_5 与钎料的界面处, 经时效处理后的样品, 断裂则发生在 Cu_6Sn_5 或 Cu_3Sn 层内.

参考文献

- [1] Winterbottom W L. *JOM*, 1993; 45: 20
- [2] Tomlinson W J, Fullylove A. *J Mater Sci*, 1992; 27: 5777
- [3] Kang S K, Sarkhel A K. *J Electron Mater*, 1994; 23: 701
- [4] Hwang J S, Vargas R M. *Soldering Surf Mount Technol*, 1990; 5: 38
- [5] Guo Z, Conrad H. *Trans ASME J Electron Packg*, 1996; 118: 49
- [6] Frear D R, Hosking F M, Vianco P T. In: *Materials Developments in Microelectronic Packaging Conference Proceedings*, Montreal, Canada, August 19-22, 1991: 229
- [7] Kang S K, Rai R S, Purushothaman S. *J Electron Mater*, 1996; 25: 1113
- [8] Yang W, Felton L E, Messler R W. *J Electron Mater*, 1995; 24: 1465
- [9] Yang W, Messler R W. *J Electron Mater*, 1994; 23: 765
- [10] Hansen P M. *Constitution of Binary Alloys*. Vol.2, New York: McGraw-Hill, 1958: 52, 1106
- [11] Wassink R J K. *Soldering in Electronics*. Vol.4. London: Electronical Chemical Publication, 1989: 149
- [12] Th K N. *Phys Rev*, 1994; 49B: 2030
- [13] Wu Y, Sees J A, Pouraghabagher C, Foster L A, Marshall J L, Jacobs E G, Pinizzotto R F. *J Electron Mater*, 1993, 22: 769
- [14] Pratt R E, Stromswold E I, Quwsnel D J. *IEEE Trans Compon Package, Manuf Technol*, 1995; 18: 537