

DOI: 10.11973/jxgccl240427

Sn-0.3Ag-0.7Cu 合金焊膏瞬时液相扩散焊接铜接头的界面组织及剪切性能

孔子斌^{1,2}, 张宁¹, 贺新语¹, 夏晴¹, 袁鑫^{1,2}

(1. 徐州工程学院机电工程学院, 徐州 221018; 2. 盐城工学院机械工程学院, 盐城 224000)

摘要: 在两块紫铜基板之间均匀涂覆 20 μm 厚度 Sn-0.3Ag-0.7Cu 合金焊膏, 在不同回流温度 (240, 260, 280 $^{\circ}\text{C}$) 和不同回流时间 (0, 1, 2, 3, 4, 8 h) 下进行瞬时液相扩散焊试验, 研究了不同工艺接头的界面组织和剪切性能。结果表明: 在回流温度 240 $^{\circ}\text{C}$ 下随着回流时间延长, 接头界面的金属间化合物 Cu_6Sn_5 先增加后减少, 形貌由扇贝状转变为层状; 当回流时间为 4 h 时, 焊缝中几乎填满 Cu_6Sn_5 , 焊缝与母材界面处形成 Cu_3Sn 金属化合物薄层, 当回流时间为 8 h 时焊缝中出现较大孔洞, Cu_3Sn 金属化合物层厚度增加。界面金属间化合物层的厚度随回流时间延长或回流温度升高先增大后减小, 其生长符合体扩散特征, 扩散系数随回流温度升高而增大。接头的剪切强度随回流时间延长先升后降, 当回流时间为 4 h 时剪切强度最高; 回流温度对剪切强度影响不大。

关键词: Sn-0.3Ag-0.7Cu 合金焊料; 显微组织; 金属间化合物层; 扩散系数

中图分类号: TG425

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2025)11-0049-06

0 引言

锡铅合金焊料之前一直是电子电路焊接的首选, 但近年来因环保的要求, 铅的使用受到严格限制, 无铅合金焊料得到发展^[1]。目前已开发出多种无铅焊料合金体系, 包括 Sn-Ag^[2]、Sn-Cu^[3-4]、Sn-Bi^[5]、Sn-Ag-Cu^[6-7] 和 Sn-Zn-Cu^[8] 等。其中, Sn-Ag-Cu (SAC) 系焊料因熔点低、润湿性与焊接性良好以及力学性能优异而得到广泛应用^[9]。在焊接过程中, Sn-Ag-Cu 系焊料会与铜基板反应形成的 Cu-Sn、Cu-Sn-Ag 等金属间化合物 (IMC), 获得良好的冶金结合和较高接头强度, 但金属间化合物过度生长会增加接头脆性。

瞬时液相扩散焊是基于扩散原理的一种连接技术, 瞬时扩散法的重点在于延长回流时间, 使低熔点相全部转变为高熔点相。LI 等^[10] 研究发现, 使用 30 μm 厚度的锡钎料层在回流温度 340 $^{\circ}\text{C}$ 下对纯铜基板进行瞬时液相扩散焊接, 起初焊缝内主要发生固-液扩散, 熔融状态的锡首先与母材铜反应生成

Cu_6Sn_5 , Cu_6Sn_5 从焊缝两端向中部生长, 当回流时间延长至 90 min 后, 锡完全被消耗并转化为 Cu_6Sn_5 , 延长回流时间至 480 min, Cu_6Sn_5 全部转化为 Cu_3Sn 。可见在温度一定的情况下, 回流时间越长焊缝中金属间化合物层的组织演变更彻底。

作者选择了 240, 260, 280 $^{\circ}\text{C}$ 等 3 种温度, 研究了 Sn-0.3Ag-0.7Cu 合金焊膏瞬时液相扩散焊接紫铜过程中界面组织和剪切性能。

1 试样制备与试验方法

焊料为无铅低银焊锡膏 SAC0307, 名义成分 (质量分数/%) 为 Sn-0.3Ag-0.7Cu, 由美国 ALPHA metals 焊锡制品有限公司提供, 熔点为 227 $^{\circ}\text{C}$; 母材为市售紫铜基板, 纯度 99.99%。用线切割机将母材切割成尺寸为 5 mm \times 5 mm \times 1 mm 的铜片, 备用。

用砂纸打磨铜片表面, 分别用丙酮和无水乙醇超声清洗 5 min 后, 用丝网印刷机在两片铜片之间均匀涂覆厚度为 20 μm 的焊膏, 如图 1 所示置于石墨炉加热板上进行瞬时液相扩散焊, 压头在铜片表面施加 50 N 的恒定载荷, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至设定的回流温度 (分别为 240, 260, 280 $^{\circ}\text{C}$), 回流不同时间 (0, 1, 2, 3, 4, 8 h) 后立即停止加热, 随炉冷却。采用表面接触方式进行加热, 靠近加热板一侧为热端, 远离加热板一侧为冷端。

收稿日期: 2024-09-05; 修订日期: 2025-10-15

基金项目: 江苏省产学研合作项目 (BY20240285); 徐州市科技计划项目 (KC23313, KC23404); 在徐高校服务“343”产业发展项目 (gx2024026); 盐城工学院研究生创新计划项目 (SICX23-XY004)

作者简介: 孔子斌 (2000—), 男, 江苏镇江人, 硕士研究生

通信作者 (导师): 张宁副教授

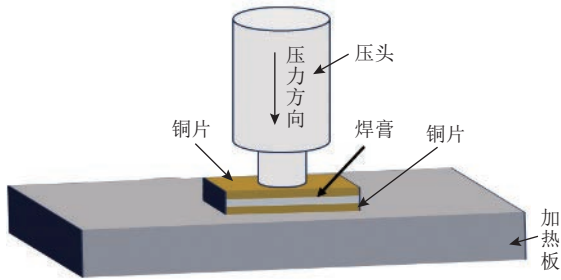


图1 焊接工艺示意

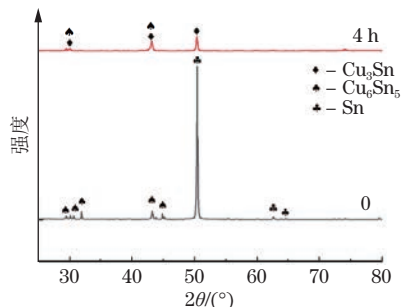
Fig.1 Schematic of welding process

焊接完成后,将接头试样用环氧树脂镶嵌固定,用400#,600#,800#,1000#,1500#,2000#砂纸逐级打磨,再用粒径1 μm 的金刚石抛光膏抛光至表面无划痕,使用无水乙醇清洗吹干,再用体积分数5%硝酸溶液腐蚀5s,采用Inspect S50型扫描电子显微镜(SEM)观察连接界面组织,使用Image J软件测量界面金属间化合物层的长度 L 和面积 S ,得到金属间化合物层厚度 $h(h=S/L)$,测3个平行试样取平均值。用SEM附带的能谱仪(EDS)对界面金属间化合物的化学成分进行测定。采用Smart Lab型X射线衍射仪(XRD)对界面进行物相分析,铜靶,扫描范围为 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。在接头上制取尺寸为 $40\text{mm}\times 4\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的剪切试样,采用CMT5105型微机控制电子万能试验机在常温下进行剪切强度测试,剪切速度为 $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$,测3个平行试样取平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 物相组成及显微组织

由图2可见,升温至 240°C 后立即冷却(回流时间为0),所得接头焊缝与母材界面处存在锡和 Cu_6Sn_5 相,当回流时间延长至4h时界面处锡衍射峰消失,焊缝与母材界面处存在 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 相。

图2 温度 240°C 回流不同时间时接头焊缝与母材界面处的XRD谱Fig.2 XRD patterns at interface between weld and base metal of joint after reflow at temperature of 240°C for different time periods

由图3结合表1可见: 240°C 下当回流时间不大于1h时,焊缝和母材界面形成一层具有扇贝状边

缘的金属间化合物层,焊缝中心颜色较浅的组织为锡相,金属间化合物(位置A)由较高含量铜和锡元素组成,结合XRD推测为 Cu_6Sn_5 ^[11];随回流时间延长, Cu_6Sn_5 金属间化合物增多,当回流时间延长至3h后,界面处金属间化合物层由扇贝状向层状结构转变;当回流时间为4h时,焊料基本完全反应,锡相消失,焊缝几乎被 Cu_6Sn_5 金属间化合物填满,与母材界面处出现颜色较深的薄层,其(位置B)铜锡原子比较高,结合XRD分析为 Cu_3Sn ^[12];当回流时间为8h时,焊缝中形成肯达尔孔洞,这是由于当 Cu_6Sn_5 含量达到某一临界值时,铜原子会进一步与 Cu_6Sn_5 反应,导致局部区域的 Cu_6Sn_5 发生分解,形成孔洞。当回流时间由4h延长至8h时,焊缝与母材界面处的 Cu_3Sn 层厚度增加。焊缝边缘处的 Cu_3Sn 是铜原子持续扩散进入焊缝,并与 Cu_6Sn_5 反应生成的。

由图4可知,在 240°C 下回流4h后,焊缝中的铜元素均匀分布,这也验证了焊料基本反应完全。

2.2 金属间化合物层厚度及生长机理

由图5可见,随着回流时间延长, Cu_6Sn_5 金属间化合物层的厚度先增大后略微减小,当回流时间为4h时厚度最大。回流时间超过4h后, Cu_6Sn_5 会与铜原子发生反应生成 Cu_3Sn ,导致 Cu_6Sn_5 含量减少,厚度下降。接头热端的 Cu_6Sn_5 金属间化合物层厚度始终小于冷端。这是因为试验采用表面接触加热方式进行焊接,两端存在温差,在温度梯度作用下,铜原子倾向于从热端向冷端迁移,导致冷端铜原子浓度相对升高,从而促进了冷端铜和锡反应。

由图6可见,接头界面金属间化合物层的厚度随着回流温度升高基本呈先增大后减小趋势,当回流时间为4h时, 260°C 回流温度下金属间化合物层的厚度比 240°C 下增大了约6.45%,而 280°C 下金属间化合物层的厚度相较于 260°C 下减小了约14.39%。当回流时间不大于4h时,随着回流时间延长,不同回流温度下的金属间化合物层厚度均增大。

由图7可知,当回流温度不变时,金属间化合物层的厚度与回流时间的平方根呈线性关系,符合体扩散控制的生长模型^[13]表达式:

$$X=X_0+\sqrt{Dt} \quad (1)$$

式中: t 为回流时间; X 为金属间化合物的厚度; X_0 为 $t=0$ 时金属间化合物的厚度; D 为扩散系数。

线性拟合得到, 240°C 下焊缝冷端和热端金属间化合物层的扩散系数分别为 $0.024, 0.016\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 260°C 下分别为 $0.046, 0.041\mu\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$, 280°C 下分

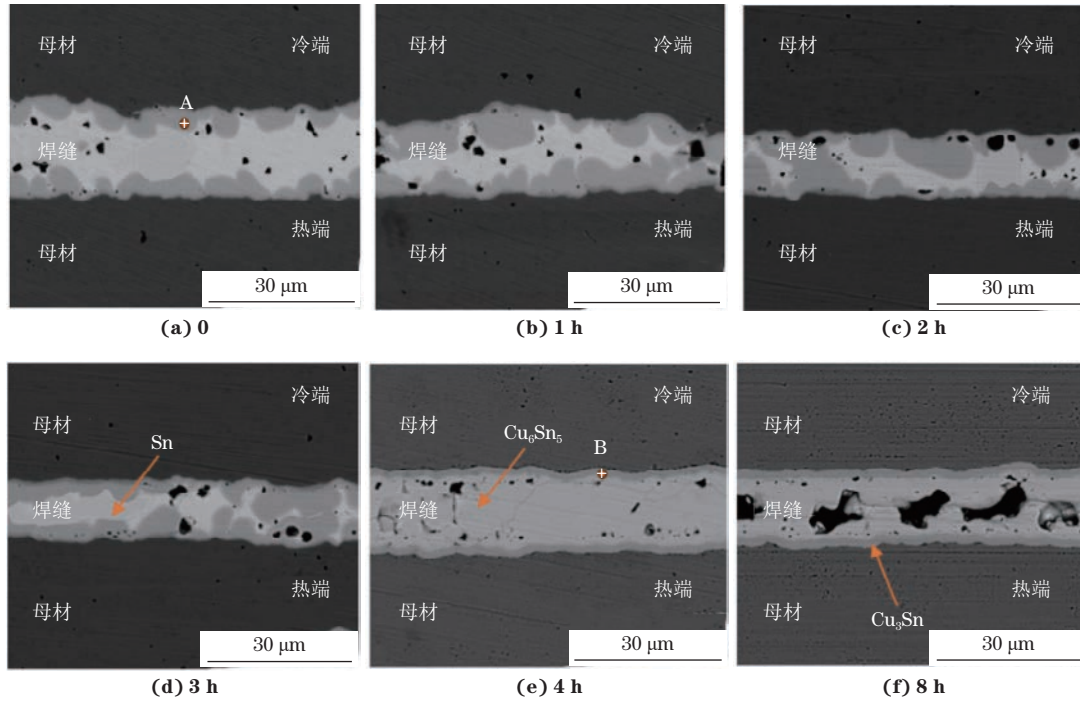


图3 温度 240 °C 回流不同时间时接头焊缝的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of joint weld after reflow at temperature of 240 °C for different reflow time periods

表 1 图 3 中金属间化合物的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of intermetallic compounds shown in Fig.3

位置	质量分数/%		原子分数%	
	Cu	Sn	Cu	Sn
A	42.64	57.54	57.92	42.05
B	74.36	25.64	84.42	15.58

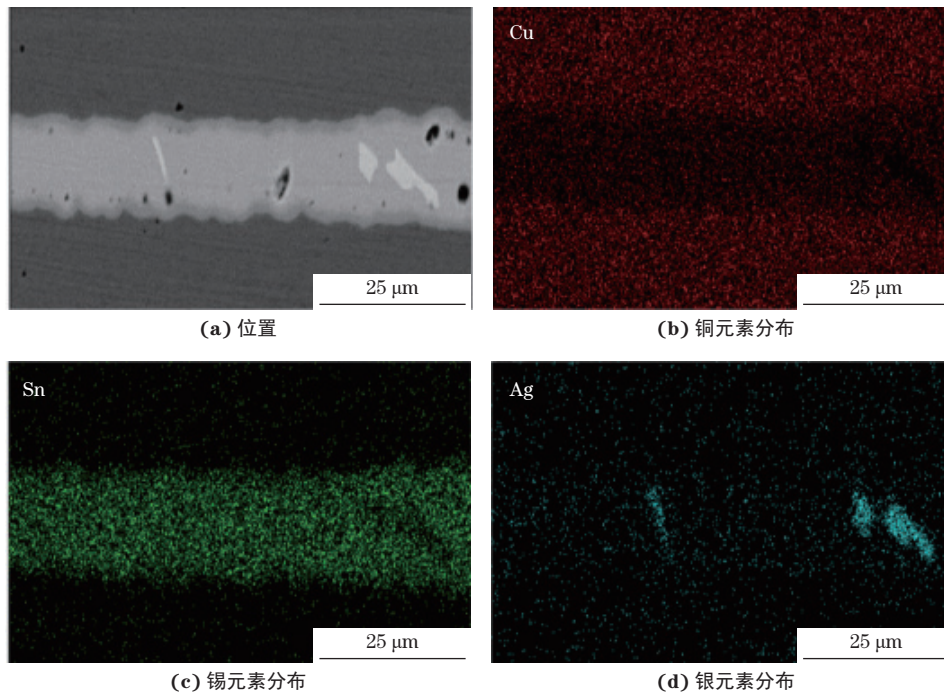


图 4 温度 240 °C 回流 4 h 时接头焊缝的 EDS 元素面扫描位置及结果

Fig. 4 EDS element surface scanning position (a) and results (b-d) of joint weld after reflow at temperature of 240 °C for 4 h: (b) distribution of Cu element; (c) distribution of Sn element and (d) distribution of Ag element

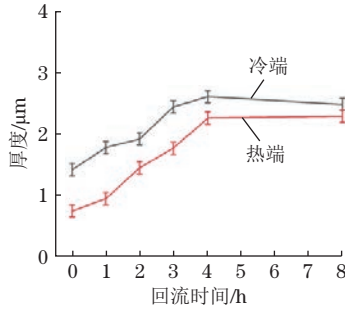
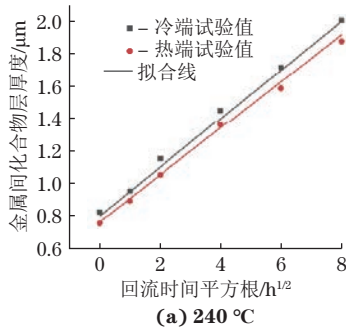


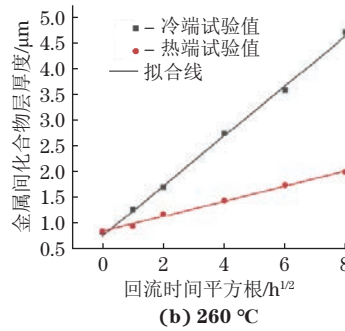
图5 温度 240 °C 回流不同时间时接头冷端和热端 Cu_6Sn_5 金属间化合物层的厚度

Fig. 5 Thickness of Cu_6Sn_5 intermetallic compound layer at cold end and hot end of joint after reflow at temperature of 240 °C for different time periods

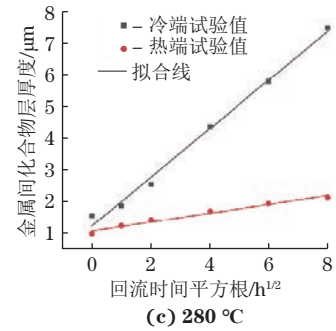
别为 $0.056, 0.052 \mu\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 。可见扩散系数随回流温度升高而增大, 这是因为随着温度升高, 分子或原子的热振动加剧, 动能增大, 从而促进了扩散过程; 冷端金属间化合物层的扩散系数在不同回流温度下均比热端高约 8%, 这与温度梯度引起的热扩散现象 (也称 Soret 效应) 有关。在温度梯度驱动下, 原子由热端向冷端迁移, 导致冷端铜原子浓度相对升高, 进而增强了该处由浓度梯度主导的扩散驱动力, 使得原子扩散更为活跃, 扩散系数相应提高; 热端则由于较高的温度加剧了原子的随机热运动, 减弱了浓度梯度对扩散的驱动作用, 因而扩散系数较低。



(a) 240 °C



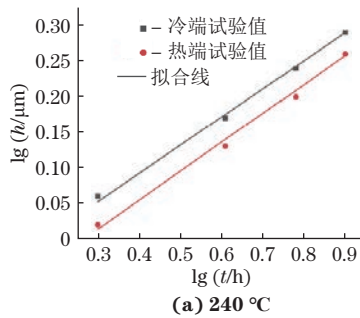
(b) 260 °C



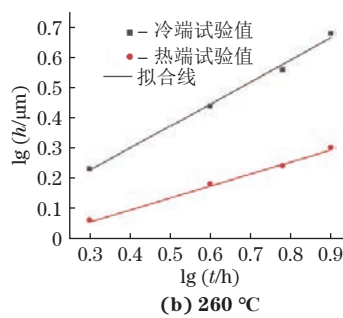
(c) 280 °C

图7 不同回流温度下接头冷热端金属间化合物层厚度与回流时间的关系

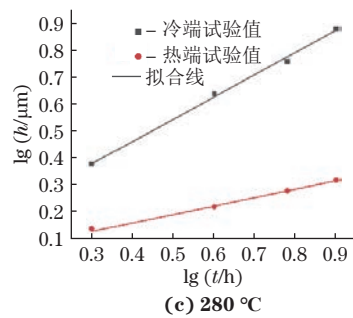
Fig. 7 Relationship between thickness of intermetallic compound layer and reflow time period at hot and cold ends of joint at different reflow temperatures



(a) 240 °C



(b) 260 °C



(c) 280 °C

图8 不同回流温度下接头冷端和热端 $\lg h - \lg t$ 拟合结果

Fig. 8 Fitting results of $\lg h - \lg t$ at cold and hot ends of joint at different reflow temperatures

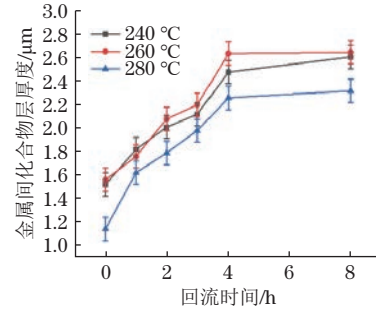


图6 不同回流温度、不同回流时间下接头热端金属间化合物层的厚度

Fig. 6 Thickness of intermetallic compound layer at hot end of joint at different reflow temperatures and different reflow time periods

焊缝与母材界面金属间化合物层的生长动力学可用幂率经验关系来表示, 表达式为

$$h = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) t^n \quad (2)$$

式中: h 为金属间化合物层的平均厚度; K_0 为常数; R 为气体常数; Q 为激活能; T 为热力学温度; n 为金属间化合物层的生长时间指数。

对式(2)两边取对数, 得到

$$\lg h = -\frac{Q}{RT} \lg K_0 + n \lg t \quad (3)$$

使用式(3)对金属间化合物层的厚度与时间进行线性拟合, 拟合结果见图8, 直线斜率为 n 值。可见:

240 °C 下焊缝冷端和热端金属间化合物层的生长时间指数分别为 0.45 和 0.42, 接近 1/2, 此时金属间化合物层的生长由体扩散控制; 260 °C 下冷端和热端金属间化合物的生长时间指数分别为 0.73 和 0.37, 280 °C 下分别为 0.87 和 0.23, 这两个温度下冷端和热端界面金属间化合物层的生长分别由反应控制和晶界扩散控制^[14]。

2.3 接头的剪切性能

由图 9 可见: 接头的剪切强度随回流时间延长呈先升高后降低趋势, 当回流时间为 4 h 时剪切强度最高, 在回流温度为 240 °C 下比未回流时提高了约 24.47%。改变回流温度对剪切强度的影响较小。

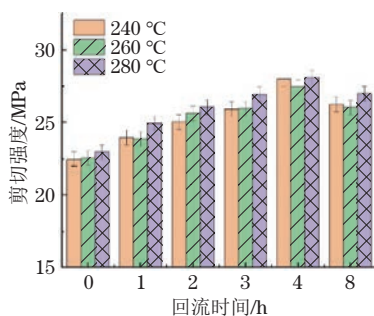


图 9 不同回流温度、不同回流时间下接头的剪切强度

Fig. 9 Shear strength of joint at different reflow temperatures and different reflow time periods

3 结论

(1) 在回流温度 240 °C 下, 随着回流时间延长, Sn-0.3Ag-0.7Cu 合金焊料瞬时液相扩散焊接铜接头中焊缝与母材界面的金属间化合物 Cu_6Sn_5 先增加后减少, 形貌由扇贝状转变为层状; 当回流时间延长为 4 h 时, 焊缝中几乎填满 Cu_6Sn_5 , 界面处 Cu_6Sn_5 与铜反应形成 Cu_3Sn 金属化合物薄层; 当回流时间为 8 h 时焊缝中出现较大孔洞, Cu_3Sn 金属化合物层厚度增加。

(2) 界面金属间化合物层的厚度随回流时间延长或回流温度升高先增大后减小, 其生长由体扩散控制, 扩散系数随回流温度升高而增大。240 °C 下冷端和热端界面金属间化合物生长由体扩散控制; 260 °C 和 280 °C 下冷端和热端金属间化合物生长分别由反应控制和晶界扩散控制。

(3) 接头的剪切强度随回流时间延长先升后降, 当回流时间为 4 h 时剪切强度最高, 回流温度对剪切强度影响较小。

参考文献:

[1] WANG F J, LI D Y, TIAN S, et al. Interfacial behaviors

of Sn-Pb, Sn-Ag-Cu Pb-free and mixed Sn-Ag-Cu/Sn-Pb solder joints during electromigration[J]. *Microelectronics Reliability*, 2017, 73: 106-115.

- [2] 赵猛, 张亮, 熊明月. Sn-Cu 系无铅钎料的研究进展及发展趋势 [J]. 材料导报, 2019, 33(15): 2467-2478.
ZHAO M, ZHANG L, XIONG M Y. Research status and development trend of Sn-Cu lead-free solders[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(15): 2467-2478.
- [3] LV Y, YANG W C, MAO J, et al. Effect of graphene nano-sheets additions on the density, hardness, conductivity, and corrosion behavior of Sn-0.7Cu solder alloy[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(1): 202-211.
- [4] LIN B, LU G G, WANG H, et al. Novel Sn-0.7Cu composite solder reinforced with ultrafine nanoscale nickel particles/porous carbon[J]. *Materials Characterization*, 2022, 194: 112414.
- [5] LIANG S B, JIANG H, ZHONG Z H, et al. Investigating the preferential growth of Bi grains in Sn-Bi based solder under thermal aging[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 28: 4152-4161.
- [6] WU C J, ZHANG L, CHEN C, et al. Enhancement of SAC105 solder for vacuum soldering with Cu substrates through incorporation of activated Ti nanoparticles[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 28: 266-279.
- [7] CHAO C S, WU Z Y, LEE Y K, et al. Retaining multi-oriented and fine grain structure with Ni doping in Cu/Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu transient liquid phase bonding under isothermal aging treatment[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 305: 127951.
- [8] SUKHONTAPATIPAK P, SUNGKHAPHAITOON P. The influence of nickel addition on properties of Sn-4.0Zn-0.7Cu lead-free solder[J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2023, 124(13): 1597-1605.
- [9] SHNAWAH D A, SABRI M F M, BADRUDDIN I A. A review on thermal cycling and drop impact reliability of SAC solder joint in portable electronic products[J]. *Microelectronics Reliability*, 2012, 52(1): 90-99.
- [10] LI J F, AGYAKWA P A, JOHNSON C M. Interfacial reaction in Cu/Sn/Cu system during the transient liquid phase soldering process[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(3): 1198-1211.
- [11] BRINCKER M, SÖHL S, EISELE R, et al. Strength and reliability of low temperature transient liquid phase bonded CuSnCu interconnects[J]. *Microelectronics Reliability*, 2017, 76: 378-382.
- [12] SUN L, CHEN M H, ZHANG L. Microstructure evolution

- and grain orientation of IMC in Cu-Sn TLP bonding solder joints[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 786: 677-687.
- [13] 高子旋, 屈敏, 康博雅, 等. Ag-GNSs/Sn-Ag-Cu 复合钎料焊点的润湿性能及界面生长特征研究 [J]. 热加工工艺, 2024, 53(13): 50-54.
- GAO Z X, QU M, KANG B Y, et al. Research on wettability and interface growth characterization of Ag-GNSs/Sn-Ag-Cu composite solder joints[J]. *Hot Working Technology*, 2024, 53(13): 50-54.
- [14] 赵宁, 钟毅, 黄明亮, 等. 热迁移对 Cu/Sn/Cu 焊点液-固界面 Cu_6Sn_5 生长动力学的影响 [J]. 物理学报, 2015, 64(16): 348-357.
- ZHAO N, ZHONG Y, HUANG M L, et al. Effect of thermomigration on the growth kinetics of Cu_6Sn_5 at liquid-solid interfaces in Cu/Sn/Cu solder joints[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(16): 348-357.

Interfacial Microstructure and Shear Property of Copper Joints Bonded with Sn-0.3Ag-0.7Cu Alloy Solder by Transient Liquid Phase Diffusion

KONG Zibin^{1,2}, ZHANG Ning¹, HE Xinyu¹, XIA Qing¹, YUAN Xin^{1,2}

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China; 2. School of Mechanical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224000, China)

Abstract: A 20 μm thick Sn-0.3Ag-0.7Cu solder paste was uniformly coated between two copper substrates. Transient liquid phase diffusion bonding tests were conducted at different reflow temperatures (240, 260, and 280 $^{\circ}\text{C}$) and different reflow time periods (0, 1, 2, 3, 4, and 8 h). The interfacial microstructure and shear property of the joints bonded by different processes were investigated. The results show that by reflow 240 $^{\circ}\text{C}$, the amount of Cu_6Sn_5 intermetallic compound at the joint interface increased and then decreased with the extension of reflow time period, and its morphology was transformed from a scalloped shape to a layered structure. When the reflow time was 4 h, the weld seam was almost filled with Cu_6Sn_5 , and a thin Cu_3Sn intermetallic compound layer was formed at interfaces between weld seam and base metal. After 8 h of reflow, large pores were formed in the weld seam, and the thickness of the Cu_3Sn intermetallic compound layer increased. The thickness of the intermetallic compound layer first increased and then decreased with the extension of reflow time or increase of temperature. The growth of the intermetallic compound was characterized by volume diffusion, with the diffusion coefficient increasing at higher reflow temperatures. The shear strength of the joint first increased and then decreased with the extension of reflow time. When the reflow time was 4 h, the shear strength was the highest. The reflow temperature had little influence on the shear strength.

Key words: Sn-0.3Ag-0.7Cu alloy solder; microstructure; intermetallic compound layer thickness; diffusion coefficient