Nd 对 Sn-0.7Cu-0.05Ni 焊点组织与力学性能的影响

刘霜, 薛松柏

(南京航空航天大学,南京,210016)

摘要:研究了添加微量稀土元素 Nd 对 Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu 无铅焊点再流焊和 150 ℃ 时效条件下焊点界面组织与 力学性能的影响.结果表明,添加适量 Nd(质量分数为 0.06%) 可以优化焊点界面组织,减缓时效过程中 Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu 界面化合物的生长速率,提高焊点力学性能,增强焊点的可靠性.时效过程中,添加了 0.06%Nd 的 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料焊点的剪切力始终保持最大,在时效 1 440 h 后, Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu 焊点的剪切力相 比未添加稀土的 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料提高了 31.9%.

关键词:稀土 Nd; Sn-Cu-Ni 钎料; 界面组织; 力学性能

中图分类号: TG 425.1 文献标识码: A doi: 10.12073/j. hjxb. 20190928002

0 序言

随着欧盟 WEEE(waste electrical and electronic equipment) 以及 RoHS(restriction of hazardous substances) 指令的颁布与实施^[1-3], 考虑到 Pb 元素的危 害性,目前电子行业中已逐步禁止使用 Sn-Pb 钎 料,研究开发新型无铅钎料成为当前微连接产业的 热点^[4]. 近年来, Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Zn, Sn-Sb 等二元系合金以及由此衍生出的 Sn-Ag-Cu, Sn-Zn-Bi, Sn-Cu-Ni 等三元系合金是目前各国学者研 究较多的钎料合金体系^[5-11]. 在以上钎料中, Sn-Cu-Ni 合金原材料成本低、钎焊性能较好,已广泛用于 波峰焊中,但熔点高、润湿性能欠佳等缺点仍是制 约其进一步发展的关键因素. 微量元素合金化是目 前广泛认可和采用的一种有效改善钎料性能的方 法,添加微量合金元素能够增强 Sn-Cu-Ni 钎料的 润湿性能、降低基体组织中 (Cu,Ni)₆Sn₅ 金属间化 合物的尺寸并改善焊点界面形态,从而获得性能优 良的新型 Sn-Cu-Ni 无铅钎料^[12-13]. 已有前期研究 表明,适量稀土元素 Nd 的添加能够显著改善 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料的润湿性并细化钎料基体组 织^[14]. 在前期研究基础上,进一步研究了 150 ℃ 时 效条件下, Sn-0.7Cu-0.05Ni-xNd/Cu 无铅焊点的力

收稿日期:2019-09-28

学性能以及钎料/Cu 焊点界面形貌的变化.

1 试验方法

采用纯度 99.9% 的 Sn, Cu, Ni 和 99.5% 稀土 Nd 为原材料,考虑到稀土元素易氧化的特性,用真 空冶炼法 (真空度不大于 5×10⁻³ MPa、温度控制 在 900 ℃ 左右) 先制备出 Sn-5Nd 中间合金; 然后 在 350~450 ℃ 冶炼、制备 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金; 将冶炼好的 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金在 350~450 ℃ 范围熔化完全后,把上述中间合金加入并不停搅 拌,使之均匀、快速熔入 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料中, 然后浇铸、冷却,得到试验所需的 Sn-0.7Cu-0.05Ni xNd(x = 0, 0.015, 0.03, 0.06, 0.12, 0.25, 0.5, 1) 钎 料合金.

取 Sn-0.7Cu-0.05Ni, Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd 和 Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd 钎料合金于 265 ℃ 在 Cu 片上进行铺展试验, 保持时间 60 s. 试验完成后从 Cu 片的相同位置剖开, 制备焊点界面的金相试样, 将试样置于 150 ℃ 电阻炉中进行 0, 720 和 1 440 h 恒温时效, 借助光学显微镜和扫描电镜观察时效后 焊点界面形貌组织.

根据日本工业标准 JIS Z 3198《无铅钎料试验 方法——第七部分:芯片类元器件焊点的剪切试验 方法》^[15]对焊点进行抗剪强度测试.试验材料如 下:①0805型矩形片式电阻 (2 mm × 1.2 mm × 0.5 mm);②FR-4 基板 (焊盘结构 Au/Cu/Ni);③Sn-

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (51675269); 江苏高校优势学科 建设工程资助项目.

0.7Cu-0.05Ni-xNd 钎料丝. 采用电烙铁钎焊片式电阻,烙铁温度 370 ℃,钎焊时间 3~4 s. 将钎焊后的片式电阻置于电阻炉中进行 150 ℃ 恒温时效,时效时间设计为 0,144,360,720,1080,1440 h. 焊点的抗剪强度测试使用 STR-1000 微焊点强度测试仪进行,每组试样测试 8 次,取其平均值得到微焊点的剪切力.

2 试验结果及分析

2.1 Nd 对 Sn-0.7Cu-0.05Ni 焊点微观组织的影响

图 1为 Sn-0.7Cu-0.05Ni, Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd 以及 Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd 三种钎料的再流 焊焊点界面组织.图 1a是 Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu 焊 点界面组织,从图中可以看出,焊点界面呈锯齿状 形貌,并且有较为突出的向钎料内部方向生长的条 状金属间化合物,在钎料内部组织中也存在这种长 条状以及板块状的金属间化合物. 通过 EDS 能谱 分析得知该种金属间化合物为 (Cu,Ni)₆Sn₅相 (图 2). 图 1b 是 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu 界面组织,相 比于 Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu 界面, Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd 焊点界面得到了一定程度的改善,其界面 层厚度降低,且界面形貌由凹凸不平的锯齿状转变 成相对平缓的波浪状, 钎料内部组织也得到了细 化,金属间化合物尺寸有所减小.长条状、板块状的 金属间化合物的存在,在外力作用下很容易在界面 处发生应力集中,从而降低焊点的力学性能;当金 属间化合物呈均匀状弥散分布时则对焊点力学性 能的改善起到促进作用.当 Nd 添加量增加至 1%时,如图1c所示,焊点界面化合物层增厚,并且 在界面处出现了大尺寸纵向生长的 (Cu,Ni)₆Sn₅ 金属间化合物,这种大尺寸的金属间化合物会对焊 点力学性能产生不利影响.



(a) Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu

(b) Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu

(c) Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd/Cu

图 1 Sn-0.7Cu-0.05Ni-xNd/Cu 再流焊焊点界面组织

Fig. 1 As-reflowed interfacial microstructure of Sn-0.7Cu-0.05Ni-*x*Nd/Cu soldered joints. (a) Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu; (b) Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu; (c) Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd/Cu





Fig. 2 EDS analysis of the interfacial intermetallic compounds of Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu soldered joints

图 3 和图 4 分别为 Sn-0.7Cu-0.05Ni-*x*Nd/Cu 焊点在 150 ℃时效 720 和 1 440 h 后的界面组织形 貌.时效 720 h后,焊点界面组织中出现了 Cu₃Sn 金 属间化合物层 (图 3a B 处).相比再流焊条件下焊 点的界面形貌,时效 720 h 后焊点界面层显著增厚, 添加了 0.06 % 稀土 Nd 的 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd 钎料焊点界面层厚度最低,且界面组织相对最为平 滑.当 Nd 添加量达到 1% 时,焊点界面附近出现了 较大尺寸的 NdSn₃ 稀土相 (图 3c C 处),稀土相易 氧化,属硬脆相,将会对钎焊接头力学性能产生不 利影响.随着时效时间增加至 1 440 h,如图 4 所示, 焊点界面的 (Cu,Ni)₆Sn₅ 化合物层和 Cu₃Sn 化合物层 厚度均继续增长, Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu 界面 层厚度仍保持最小,明显小于 Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu 和 Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd/Cu 焊点界面层厚度,并且 在 Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd/Cu 界面附近存在大量大 尺寸的稀土相化合物.试验结果表明, Sn-Cu-Ni 钎 料中加入适量稀土元素 Nd(0.06%)能够明显抑制 时效过程中 Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu 焊点界面化合物的生长,从而有利于提高焊点力学性能;但 Nd 添加量过多时,焊点中的 NdSn₃相会聚集、粗化,恶化钎焊焊点的力学性能.



(a) Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu

(b) Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu

(c) Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd/Cu



Fig. 3 Interfacial microstructure of Sn-0.7Cu-0.05Ni-*x*Nd/Cu soldered joints after 720 h aging. (a) Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu; (b) Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu; (c) Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd/Cu



(a) Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu

(b) Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu

(c) Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd/Cu



Fig. 4 Interfacial microstructure of Sn-0.7Cu-0.05Ni-xNd/Cu soldered joints after 1 440 h aging. (a) Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu; (b) Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu; (c) Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd/Cu

2.2 Nd 对 Sn-0.7Cu-0.05Ni 焊点力学性能的影响
图 5 为钎料焊点再流焊后的焊点力学性能.从
图 5 可以看出, Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料中加入适量
的稀土 Nd 可以明显增强钎焊焊点的力学性能,当

Nd 添加量低于 0.06% 时, 焊点的力学性能随着 Nd 添加量的增加而提高, 当添加 0.06% 的稀土 Nd 时, 焊点的力学性能最优, 其剪切力达到 70.92 N, 相比未添加稀土的 Sn-0.7Cu-0.05Ni 焊点提高了





Fig. 5 Shear force of Sn-0.7Cu-0.05Ni-xNd/Cu soldered joints after soldering. (a) Nd: 0 ~ 1.0%; (b) Nd: 0 ~ 0.25%

13.62%.此外,在 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料中加入 0.015%的稀土 Nd时,焊点的剪切力只出现了很少 量提高,因此当稀土添加量极其微量时,稀土元素 对提高钎焊焊点强度的影响不大.Nd 添加量超过 0.06%时,焊点力学性能随 Nd 含量的增加而大幅 度降低,Nd 添加量为 0.25%时,焊点剪切力下降至 与 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料焊点剪切力相当 (图 5b),当稀土添加量超过 0.25%时,焊点力学性能持续降低,Sn-0.7Cu-0.05Ni-1Nd 钎料焊点的力学性能已 大大低于未添加稀土的 Sn-0.7Cu-0.05Ni 焊点.

图 6 是在 150 ℃ 时效过程中 Sn-0.7Cu-0.05NixNd 钎料焊点的力学性能的变化情况. 随时效 时间的增加,焊点力学性能均呈现逐步下降的 趋势,在恒温时效过程中,焊点界面金属间化合 物层厚度不断增加,过度生长的金属间化合物 造成焊点内各部分线膨胀系数失配,从而在焊 点内部产生剪切力,造成焊点力学性能的降低. 而在同样的时效时间下, Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd 钎料焊点的剪切力始终保持最高,经过360h时 效的 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd 焊点剪切力仍高 于未经过时效的 Sn-0.7Cu-0.05Ni 焊点的剪切 力. 在时效1440 h后, Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd 焊点力学性能相比 Sn-0.7Cu-0.05Ni 高出 31.9%. 以上试验结果表明, Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料中0.06% 稀土元素 Nd的添加可以显著增强 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料在时效过程中钎焊接头的力学性能, 但添加过量时反而会降低钎焊接头的剪切力.





焊点的微观组织决定焊点的力学性能.在钎料 中添加稀土 Nd,由于稀土元素的"亲 Sn 性",在焊 点凝固过程中将优先与 Sn 结合形成 NdSn₃稀土相 化合物.稀土含量较少时,这些优先析出的稀土相 化合物将作为形核质点存在于钎料基体中,对钎料 焊点的凝固起到促进作用,因此大大缩短了界面反 应时间,从而抑制钎料和 Cu 基板界面化合物的过 度生长.而当稀土添加量过多时,大量的稀土 Nd 和 Sn 将会形成尺寸较大的 NdSn₃ 稀土相存在于焊 点组织中,恶化焊点力学性能.因此, Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料中 Nd 的最佳添加量应控制在 0.06% 左右,此时钎料具有最佳的综合性能.

3 结论

(1) 微量稀土元素 Nd 的添加可以抑制再流焊 和时效过程中 Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu 界面化合物的 过度生长, Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd/Cu 钎焊接头 的化合物层形貌相对最为平坦.时效时间越长,界 面化合物层越厚, 焊点力学性能也随之降低.稀土 添加过量时, 焊点中形成粗大的 NdSn₃ 稀土相, 恶 化钎料性能.

(2) 微量稀土 Nd 的添加可以显著改善 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料再流焊焊点的力学性能,Nd 添加量为 0.06% 时,钎料焊点力学性能最佳,其剪切力达到 70.92 N,相比未添加稀土的 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料 焊点提高 13.62%.在时效过程中,焊点力学性能 均出现降低,但 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.06Nd 钎料焊点 的剪切力始终保持最大,时效 1 440 h 后,其剪切力 相比未添加的稀土的 Sn-0.7Cu-0.05Ni 焊点提高 了 31.9%.

参考文献

- 张启运. 无铅钎焊的困惑, 出路和前景 [J]. 焊接, 2007(2): 6-10.
 Zhang Qiyun. A puzzle in lead free soldering, its outlet and application prospect[J]. Welding & Joining, 2007(2): 6-10.
- [2] Hayes S M, Chawla N, Frear D R. Interfacial fracture toughness of Pb-free solders[J]. Microelectronics Reliability, 2009, 49(3): 269 – 287.
- [3] Xu Jiachen, Xue Songbai, Xue Peng, *et al.* Study on microstructure and properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder bearing Nd[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27(8): 8771 – 8777.
- [4] Hu Xin, Yan Renjun, Shen Wei, *et al.* Researcl on stress concentration factor of tube joints under pure bending and torsion loading[J]. China Welding, 2019, 28(1): 28 – 34.
- [5] Zhao Ning, Liu Xiaoying, Huang Mingliang, et al. Characters of

multicomponent lead-free solders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24(10): 3925 – 3931.

- [6] 皋利利. 稀土 Pr 和 Nd 对 SnAgCu 无铅钎料组织与性能影响研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
- [7] Liu Shuang, Xue Songbai, Xue Peng, *et al.* Present status of Sn-Zn lead-free solders bearing alloying elements[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(7): 4389 4411.
- [8] Liu Shuang, Xue Songbai. Reliability study of lead-free solders under specific conditions[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(12): 9424 – 9442.
- [9] 薛鹏,周琦,王克鸿,等. 复合添加 Ga/Nd 对超低银 SAC 钎料组 织和性能的影响 [J]. 焊接学报, 2016, 37(3): 33 - 36. Xue Peng, Zhou Qi, Wang Kehong, *et al.* Effect of Ga/Nd composite additive on the wettability and microstructure of low silver Sn-Ag-Cu solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(3): 33 - 36.
- [10] 薛鹏,梁伟良,王克鸿,等. 超低银 SnAgCu 钎料微焊点力学性能[J]. 焊接学报, 2017, 38(12): 29 32.
 Xue Peng, Liang Weiliang, Wang Kehong, *et al.* Mechanical property of joint soldered with SnAgCu containing ultra-low silver content[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(12): 29 32.
- [11] Zeng Guang, Xue Songbai, Zhang Liang, et al. A review on the

interfacial intermetallic compounds between Sn-Ag-Cu based solders and substrates[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(5): 421 – 440.

- [12] 王俭辛. 稀土 Ce 对 Sn-Ag-Cu 和 Sn-Cu-Ni 钎料性能及焊点可 靠性影响的研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2009.
- [13] 李广东,郝虎,史耀武,等. 微量元素对 Sn-0.7Cu 无铅钎料抗氧 化性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26(11): 49 - 52.
 Li Guangdong, Hao Hu, Shi Yaowu, *et al.* Effect of the microelements on the oxidation-resisitance of Sn-0.7Cu lead-free solder[J].
 Electronic Components and Materials, 2007, 26(11): 49 - 52.
- [14] Liu Shuang, Xue Songbai, Zhong Sujuan, et al. Properties and microstructure of Sn-0.7Cu-0.05Ni lead-free solders with rare earth Nd addition[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(2): 1400 – 1410.
- [15] 王春青,李明雨,田艳红,等. JIS Z 3198 无铅钎料试验方法简介 与评述 [J]. 电子工艺技术, 2004, 25(2): 47 - 54.
 Wang Chunqing, Li Mingyu, Tian Yanhong, *et al.* Review of JIS Z 3198: Test Method for Lead-free Solders[J]. Electronics Process Technology, 2004, 25(2): 47 - 54.

第一作者简介:刘霜, 1991年出生,博士研究生;主要从事微 电子焊接及无铅钎料的研究工作;发表论文4篇;Email: 15651755519@163.com.

通信作者简介: 薛松柏, 教授; Email: xuesb@nuaa.edu.cn.

(编辑: 马志鹏)

[上接第 33 页]

[8] 王旭友, 孙谦, 王威, 等. 激光焊接中的等离子体变化规律及气 孔缺陷快速测试方法—检测信号整体分析方法 [J]. 焊接学报, 2016, 37(3): 45-48.

Wang Xuyou, Sun Qian, Wang Wei, *et al.* Study on the changing ruler of plasma in laser welding and the quick testing method of blowhole defects —integral analysis method for signals detection[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(3): 45 – 48.

[9] 孙谦, 黄瑞生, 雷振, 等. 激光焊接熔透特征信号同轴增效提取 方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(3): 679 - 683. Sun Qian, Huang Ruisheng, Lei Zhen, *et al.* Study on coaxial synergistic extraction method of laser welding penetration characteristic signal[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(3): 679 - 683.

- [10] 孙谦, 王旭友, 王威, 等. 激光焊接质量快速无损检测方法: 中 国, 201310459378.3[P]. 2014-01-08.
- [11] 孙谦, 王旭友, 王威, 等. 激光焊接质量在线检测方法: 中国, 201310459376.4[P]. 2013-12-25.
- [12] 孙谦, 王威, 王旭友, 等. 激光焊接熔透在线检测方法: 中国, 201610326537.6[P]. 2016-10-12.

第一作者简介:孙谦, 1980年出生, 博士, 正高级工程师; 主要从事激光及激光电弧复合焊接技术、焊接质量在线检测技术及焊接装备开发与应用研究; 发表论文 17 篇, 获授权发明专利 20 余项; Email: 13936469057@163.com.

通信作者简介:黄瑞生,1981年出生,博士,高级工程师; Email: huangrs8@163.com.

54

(编辑: 迟大钊)