

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3'871:539.219.3

ДВУСТОРОННИЙ РОСТ Cu_9Ga_4 -ФАЗЫ В ХОДЕ РЕАКЦИЙ НА ГРАНИЦЕ МЕЖДУ МЕДНОЙ ОСНОВОЙ И Sn-Ag-Cu-Ga -ПРИПОЯМИ

© 2019 г. Вэньдзин Ван^а, Гуй Мин Чень^а, Цзиньшуй Чень^б, Льюкуй Гон^б, Хан Ван^а. *

^аИнженерно-технический научно-исследовательский институт, Цзянсийский университет науки и технологии, Ганьчжоу, пров. Цзянси, 341000 Китай

^бФакультет материаловедения и машиностроения, Цзянсийский университет науки и технологии, Ганьчжоу, пров. Цзянси, 341000 Китай

*e-mail: wanghang84@hotmail.com

Поступила в редакцию 10.02.2017 г.

После доработки 14.02.2018 г.

Принята к публикации 03.04.2018 г.

Исследованы химические реакции на границе между медной основой и припоями состава $\text{Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Ga/1.5Ga}$ (вес. %). Пары припой–основа были подвергнуты отжигу при 180°C, продолжительностью 6, 12, 18 и 24 дня. Было обнаружено формирование слоев различных интерметаллических соединений, таких как Cu_6Sn_5 и Cu_9Ga_4 . После отжига между этими слоями наблюдалось также присутствие олова (Sn). В объеме нанесенного на Cu–основу припоя отмечено попеременное чередование фаз Cu_6Sn_5 и Cu_9Ga_4 . Для фазы Cu_9Ga_4 был характерен рост как со стороны припоя, так и со стороны интерметаллических прослоек. Установлено, что рост Cu_9Ga_4 фазы контролировался диффузией галлия (Ga) и присутствием Cu_6Sn_5 -фазы.

Ключевые слова: припой без включения свинца, система Sn-Ag-Cu-Ga , интерметаллические соединения, реакция на границе раздела фаз, кинетика роста

DOI: 10.1134/S0015323018090164

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе системы Sn-Ag-Cu до сих пор рассматриваются как потенциальные кандидаты, призванные заменить традиционные Sn-Pb -припои [1, 2]. В целях улучшения качества, предписываемого технологией монтажа на поверхности платы, возникает необходимость дополнительного легирования припоев Sn-Ag-Cu -системы добавками, такими как – к примеру – Fe [3], Zn [4], Al [5], Co [6] и т.д. Добавка галлия к составу Sn-Ag-Cu припоев впервые была изучена авторами работы [7] (Chen с соавторами), в которой удалось добиться существенно более низкой (в сравнении с традиционной) точки плавления припоев. При этом можно было говорить и об улучшении их механических свойств [8–11].

Реакции на границе между припоем Sn-Ag-Cu-Ga и основой были изучены нами при пониженных температурах в предыдущих исследованиях [11, 12]. При этом, однако, паяные соединения в процессе их эксплуатации могут быть подвержены в некотором смысле экстремальному воздействию. Именно поэтому в данной работе реакция на границе между припоем и основой была изучена при больших температурах. При этом, мы обнаружили и впоследствии проанализировали ряд не наблюдавшихся ранее явлений.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для приготовления припоев, были использован Sn-3.0Ag-0.5Cu (вес. %) сплав (поставки Корпорации Sumitomo) и чистый Ga (99.9%). Галлий был добавлен в количестве 0, 1.0 и 1.5 вес. %. Пайка осуществлялась с использованием в качестве основы медных пластин 2 мм толщиной, предварительно прошедших шлифовку и полировку. В качестве флюса был выбран раствор 45% ZnCl_2 + 5% NH_4Cl + 50% H_2O . Пайка осуществлялась при 260°C, в течение 5 мин, в атмосфере азота. Полученные образцы далее охлаждались на воздухе, а следы паяльного флюса удалялись с применением раствора 2.0% HCl , 2.0% NaOH и горячей воды.

Термообработка (ТО) осуществлялась для трех наборов диффузионных пар припой–основа. Температура и продолжительность ТО составили 180°C и 6, 12, 18 и 24 дня, соответственно. После ТО изучали поперечное сечение каждого из образцов. Морфологию микроструктуры наблюдали в сканирующий электронный микроскоп (РЭМ). Состав интерметаллических соединений (ИМС) был установлен в результате проведения энергодисперсионного (ЭДС) анализа.

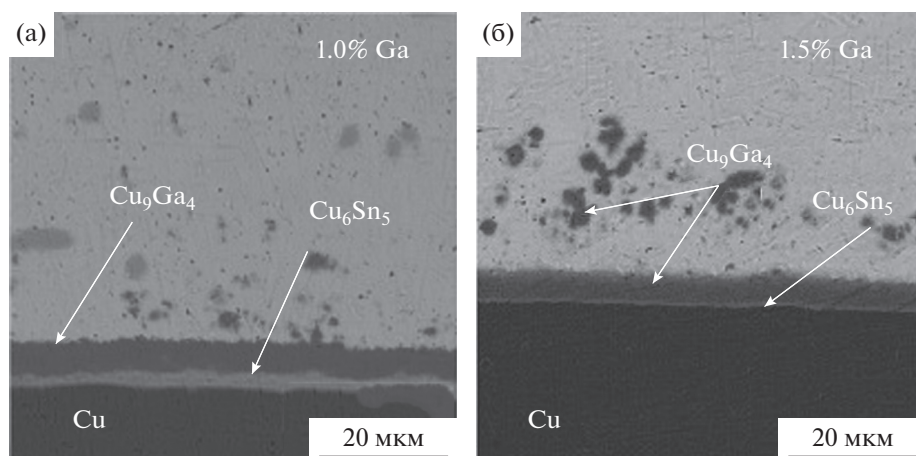


Рис. 1. Поперечные сечения области контакта Cu -основы и Sn-Ag-Cu оплавленного припоя: 1.0 вес. % Ga (а); 1.5 вес. % Ga (б). Изображение в ОПЭ.

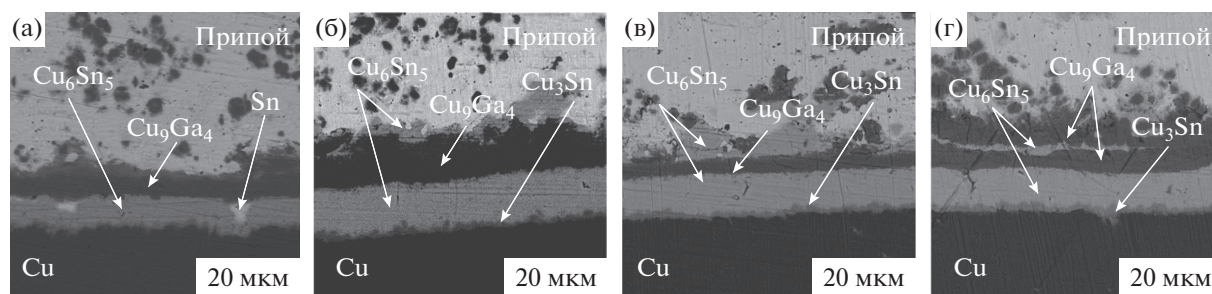


Рис. 2. Поперечные сечения областей контакта Cu -основы и $\text{Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.5Ga}$ -припоя в образцах, отожженных при 180°C в течение: 6 (а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) дней. Изображение в ОПЭ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Изображения микроструктуры поперечных сечений области контакта Cu -основы и оплавленного припоя Sn-Ag-Cu , снятые в обратно рассеянных электронах (ОРЭ), представлены на рис. 1. Помимо Cu_6Sn_5 слоя, со стороны припоя оказался сформированный другой более темный (на изображении) слой, а именно – слой Cu_9Ga_4 -фазы.

На рис. 2 представлены изображения в ОРЭ структуры поперечных сечений образцов с 1.5 вес. % Ga , отожженных при 180°C в течение 6, 12, 18 и 24 дней. Для образца, прошедшего отжиг в течение 6 дней (рис. 2а), можно отчетливо видеть два непрерывных слоя ИМС: серого цвета – фазы Cu_6Sn_5 и более темного цвета – фазы Cu_9Ga_4 . Между фазой Cu_6Sn_5 и основой Cu наблюдаются области с зубчатыми краями, представляющими собой Cu_3Sn -фазу. Светлые, пятнистые области, являющиеся Sn фазой, располагаются вблизи границы припой/основа между слоями Cu_9Ga_4 и Cu_6Sn_5 -фазы. Также видно формирование несколь-

ко более темных, испещренных пятнами областей, являющихся Cu_9Ga_4 -фазой в теле матрицы припоя. Как видно из рис. 2б, три слоя ИМС (Cu_9Ga_4 , Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn) по-прежнему стабильны после 12 дней отжига. Но, фаза Sn отсутствует между слоями Cu_9Ga_4 и Cu_6Sn_5 , и отмечается наличие фазы Cu_6Sn_5 , формирующейся на границе раздела слоя фазы Cu_9Ga_4 и припоя $\text{Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.5Ga}$. На рис. 2в представлено изображение в ОРЭ структуры образца, отожженного в течение 18 дней; в нем еще наблюдаются слои Cu_3Sn , Cu_9Ga_4 и Cu_6Sn_5 -фаз вместе с некоторым количеством объемной фазы Cu_6Sn_5 . После отжига продолжительностью в 24 дня, как видно из рис. 2г, вдоль границы раздела идет чередование подросших слоев Cu_6Sn_5 и Cu_9Ga_4 , без каких-либо изменений выделения Cu_3Sn -фазы. Картирование распределения атомов элементов Cu , Sn , Ga , и Ag по объему образца представлено на рис. 3. В зоне припоя, почти все атомы Cu и Ga связаны в фазу Cu_9Ga_4 ,

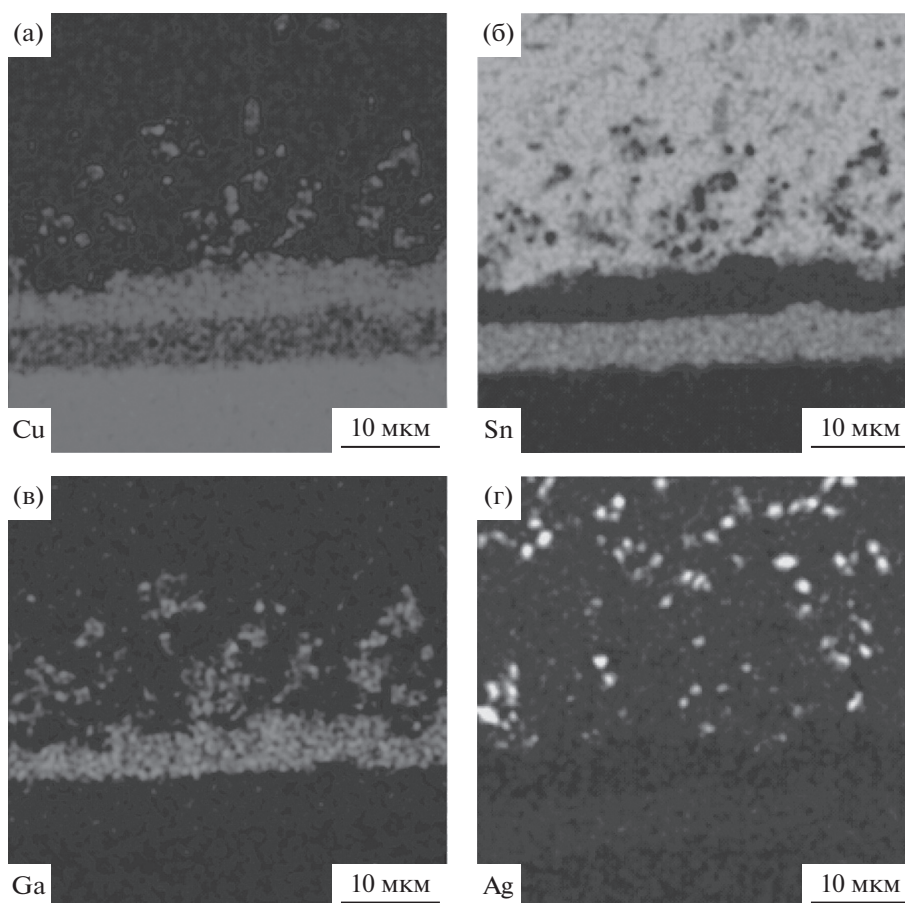


Рис. 3. ЭДС картирование распределения элементов: Cu (а), Sn (б); Ga (в) и Ag (г) в области контакта основы Cu и припоя Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga в образце, отожженном при 180°C в течение 12 дней.

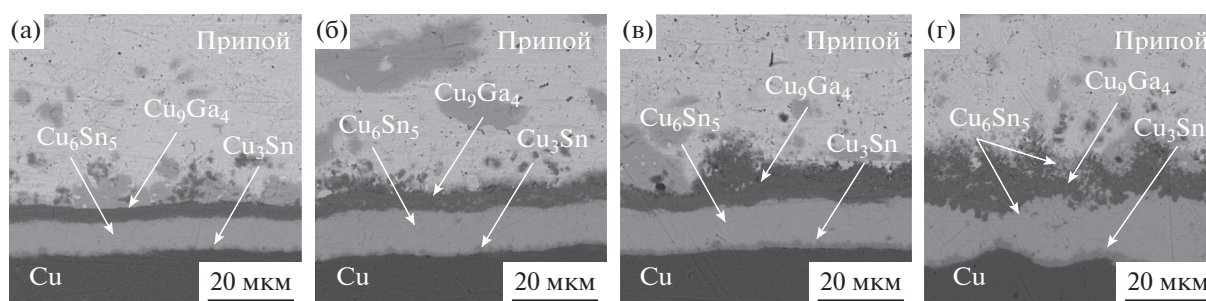


Рис. 4. Поперечные сечения областей контакта Cu-основы и Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.0 Ga-припоя в образцах, отожженных при 180°C в течение 6 (а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) дней. Изображение в ОПЭ.

тогда как атомы Sn находятся в матрице припоя, а также в фазе Cu_6Sn_5 и Ag_3Sn .

На рис. 4 представлены изображения в ОПЭ поперечных сечений образцов с 1.0 вес. % Ga, отожженных при 180°C. Межфазные слои, начиная от Cu-основы в сторону Sn-припоя, представляют собой слои Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 , Cu_9Ga_4 и Cu_6Sn_5 фаз (см. рис. 4 а–г для ТО продолжительностью 6, 12, 18 и 24 дня соответственно). Следует отметить,

что непрерывность слоя Cu_9Ga_4 нарушается после 24 дней отжига, и этот слой неким образом перемешивается с фазой Cu_6Sn_5 .

4. ОБСУЖДЕНИЕ

За формирование фазы Cu_9Ga_4 ответственна реакция между растворенными в припое атомами Ga и Cu; иными словами, $\text{Cu} + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Ga}$ (Cu_9Ga_4)

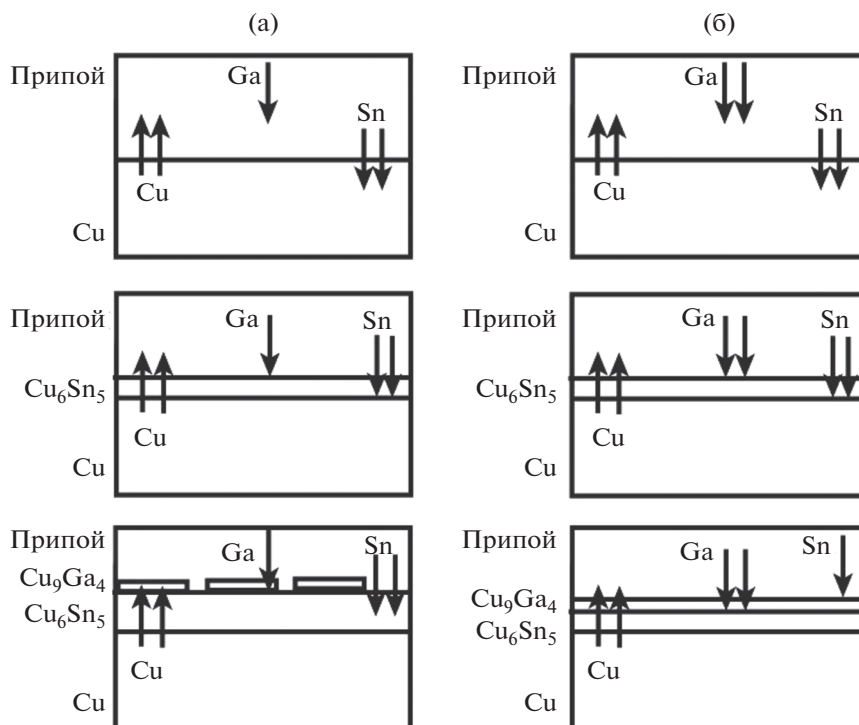


Рис. 5. Схематическая иллюстрация формирования микроструктуры оплавленного слоя для образцов с 1.0 (а) и 1.5 (б) вес. % Ga.

[8]. Это подтверждается результатами картирования распределения элементов, приведенными на рис. 3, согласно которым почти все атомы Cu в Sn припое были привлечены на формирование Cu_9Ga_4 фазы.

Сравнивая микроструктуру оплавленных областей образцов с 1.0 и 1.5 вес. % Ga, что представлена на рис. 1а и 1б соответственно, следует подчеркнуть два момента: (i) слой фазы Cu_6Sn_5 , изображенный на рис. 1а, толще в сравнении с приведенным на рис. 1б; и (ii) слои фазы Cu_9Ga_4 имели одинаковую толщину. Для объяснения процессов затвердевания в образцах с 1.0 и 1.5 вес. % Ga воспользуемся схематической иллюстрацией, приведенной на рис. 5а и б соответственно. Сначала фаза Cu_6Sn_5 формировалась в образцах обоих составов вдоль границы раздела Cu-основа/припой. Этот слой фазы Cu_6Sn_5 начинал реагировать с атомами Ga в некоторой пространственной точке. Образец с 1.5 вес. % Ga обеспечил большее количество атомов Ga, вступивших в указанную реакцию, так что плотный слой фазы Cu_9Ga_4 смог образоваться за более короткое время на фоне заторможенного роста фазы Cu_6Sn_5 . В свою очередь, в образце с 1.0 вес. % галлия фаза Cu_6Sn_5 продолжала расти, поскольку сформировался меньший объем фазы Cu_9Ga_4 , величина которого пропорциональна возникающему диффузионному барьеру. Формирование фазы Cu_9Ga_4 обеспечило больший приток атомов Ga к

границе раздела припой/основа. В конечном итоге, почти вся фаза Cu_6Sn_5 была израсходована в образце с 1.5 вес. % Ga, и остаточная фаза Ga послужила материалом для формирования глобулярной фазы Cu_9Ga_4 в объеме матрицы припоя, прилежащем к границе раздела. При этом, в образце с 1.0 вес. % Ga помимо прослойки Cu_9Ga_4 фазы аналогичной толщины сохранился и слой фазы Cu_6Sn_5 толщиной ~ 2.5 мкм, одновременно сформировалась фаза Cu_9Ga_4 менее сферически симметричной морфологии.

На изображении микроструктуры образца припой Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga – Cu-основа (рис. 2а), прошедшего отжиг при 180°C продолжительностью 6 дней, видны две светлые области, отвечающие фазе Sn. Присутствие фазы Sn в пределах слоя фазы Cu_6Sn_5 может быть объяснено результатом реакции $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Ga}_4 + \text{Sn}$. Но эта фаза Sn не могла увеличиваться в объеме по мере увеличения продолжительности отжига, поскольку она была подвержена превращению в фазу Cu_6Sn_5 в результате интенсивного притока атомов Cu со стороны Cu-основы. Глобулярная фаза Cu_6Sn_5 формируется на границе раздела между слоем фазы Cu_9Ga_4 и припоем, поскольку область, вплотную прилегающая к указанной границе раздела, показанная на Рис. 2в, не в состоянии обеспечить количества атомов галлия, достаточного для формирования фазы Ga. И, таким

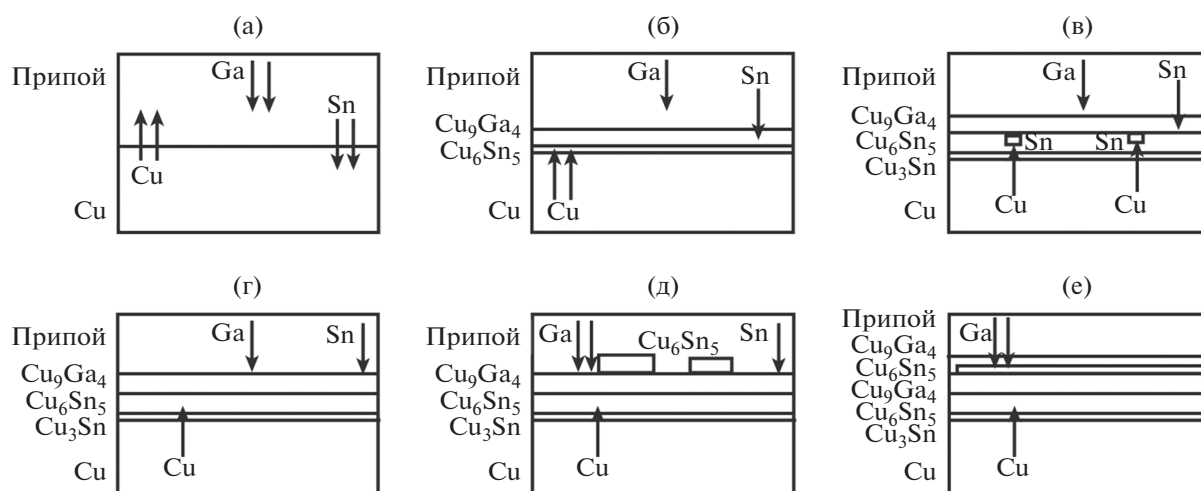


Рис. 6. Схематическая иллюстрация эволюции микроструктуры в зоне контакта Cu основы с припоем Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga в образцах, отожженных при 180°C: Перед началом пайки припой помещается на верхнюю поверхность Cu-основы (а); случай, отвечающий морфологии, представленной на рис. 1б (б); случай, отвечающий рис. 2а (в); случай, отвечающий рис. 2б (г); случай, отвечающий рис. 2в (д); случай, отвечающий рис. 2г (е).

образом, атомы Cu реагируют с Sn с образованием фазы Cu_6Sn_5 . При большем количестве атомов Ga, диффундирующих из матрицы припоя к указанной границе раздела, становится возможным формирование фазы Cu_9Ga_4 , и на это одновременно расходуется объем фазы Cu_6Sn_5 (см. рис. 2г).

Схематическая иллюстрация действия механизма формирования различных слоев ИМС представлена на рис. 6 для припоя Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga в образцах, прошедших отжиг при 180°C. Перед началом пайки припой помещался на верхнюю поверхность Cu-основы (рис. 6а), и, после начала пайки, два слоя ИМС (Cu_6Sn_5 и Cu_9Ga_4) сформировались вдоль границы раздела в соответствии со схемой рис. 6б, что соответствует морфологии слоев, приведенной на рис. 1б. Фаза Cu_6Sn_5 продолжала свой рост в Cu-основу, тогда как часть ее расходовалась в результате реакции с Ga на формирование фаз Cu_9Ga_4 и Sn, как схематически показано на рис. 6в, который соответствует рис. 2а. Вновь образованная фаза Sn вступала в реакцию с Cu, что приводило к увеличению количества фазы Cu_6Sn_5 . В то же время, некоторое количество фазы Cu_3Sn начинало формироваться между Cu_6Sn_5 и Cu-основой, что приводило к торможению дальнейшего образования фазы Cu_6Sn_5 , как схематически описывается на рис. 6г, который отвечает случаю, представленному на Рис. 2б. Так как имеющееся количество Ga неспособно поддерживать протекание реакции $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Ga}_4 + \text{Sn}$, то слой фазы Cu_9Ga_4 и слой фазы Cu_6Sn_5 оказываются в одно и то же время стабильными, и равновесными. Но атомы Cu продолжают диффундировать из Cu-основы в припой, и формируется некоторое количество глобулярной Cu_6Sn_5 фазы,

что отражено на схеме рис. 6д, соответствующей рис. 2в. После дальнейшего отжига, требовалось уже большее время для атомов Ga, локализованных в объеме матрицы припоя, чтобы продиффундировать к границе раздела и вступить в реакцию с фазой Cu_6Sn_5 . Это приводило к формированию второго слоя фазы Cu_9Ga_4 ; и вытесненные атомы Sn вступали в реакцию с атомами Cu с образованием другого тонкого слоя фазы Cu_6Sn_5 , локализованного между двумя слоями фазы Cu_9Ga_4 , чему отвечает схема, приведенная на рис. 6е, описывающая случай, приведенный на рис. 2г.

5. ВЫВОДЫ

Исследованы реакции на границе между Cu-основой и припоями Sn–Ag–Cu–Ga. Предложено и верифицировано два различных механизма роста фазы Cu_9Ga_4 : $\text{Cu} + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Ga}_4$ – со стороны припоя и $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Ga}_4 + \text{Sn}$ – со стороны фазы Cu_6Sn_5 . Рост объема фазы Cu_9Ga_4 зависит как от наличия фазы Cu_6Sn_5 , так и от диффузии Ga из матрицы припоя к границе раздела основа/припой. Сделан однозначный вывод, что присутствие фазы Cu_9Ga_4 препятствует развитию диффузионных процессов.

Работа профинансирована Цзянсийским университетом науки и технологии (проект № 3304000029, jxxjbs15001, xjptzd05). Авторы также хотели бы поблагодарить м-ра Ваньги Ху за оказанную помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maleki M., Cugnoni J., Botsis J. Microstructure-based modeling of the ageing effect on the deformation be-

- havior of the eutectic micro-constituent in SnAgCu lead-free solder // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 103–114.
2. *Anderson I.E.* Development of Sn–Ag–Cu and Sn–Ag–Cu–X alloys for Pb-free electronic solder applications // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2007. V. 18. P. 55–76.
3. *Kantarcioglu A., Kalay Y.E.* Effects of Al and Fe additions on microstructure and mechanical properties of SnAgCu eutectic lead-free solders // *Mater. Sci. Eng. A* 2014. V. 593. P. 79–84.
4. *Wang F.J., Yu Z.S., Qi K.* Intermetallic compound formation at Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.0Zn lead-free solder alloy/Cu interface during as-soldered and as-aged conditions // *J. Alloy. Compd.* 2007. V. 438. P. 110–115.
5. *Gain A.K., Zhang L.C.* Interfacial microstructure, wettability and material properties of nickel (Ni) nanoparticle doped tin–bismuth–silver (Sn–Bi–Ag) solder on copper (Cu) substrate // *J. Mater. Sci.: Mater. Electro.* 2016. V. 27. P. 1–13.
6. *Ma Z.L., Belyakov S.A., Gourlay C.M.* Effects of cobalt on the nucleation and grain refinement of Sn–3Ag–0.5Cu solders // *J. Alloy. Compd.* 2016. V. 682. P. 326–337.
7. *Chen G.H., Ma J.S., Geng Z.T.* Fabrication and Properties of Lead-Free Sn–Ag–Cu–Ga Solder Alloy // *Mater. Sci. Forum.* 2005. V. 1747. P. 475–479.
8. *Zhang Q.K., Long W.M., Yu W.M., Yu X.Q., Pei Y.Y., Qiao P.X.* Effects of Ga addition on microstructure and properties of Sn–Ag–Cu/Cu solder joints // *J. Alloy. Compds.* 2015. V. 622. P. 973–978.
9. *Luo D., Xue S.B., Li Z.Q.* Effects of Ga addition on microstructure and properties of Sn–0.5Ag–0.7Cu solder // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2014. V. 25. P. 3566–3571.
10. *Nan X.J., Xue S.B., Zhai P.Z., Luo D.X.* Effect of Pr addition on properties of Sn–0.5Ag–0.7Cu–0.5Ga lead-free solder // *J. Electro. Mater.* 2016. V. 45. P. 1–6.
11. *Chen H.M., Guo C.J., Huang J.P., Wang H.* Influence of gallium addition in Sn–Ag–Cu lead-free solder // *J. Mater. Sci.: Mater. Electro.* 2015. V. 26. P. 5459–5464.
12. *Chen H.M., Shang G.F., Hu W.Y., Wang H.* Growth kinetics of intermetallic compounds during interfacial reactions between SnAgCuGa lead-free solder and Cu substrate // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2017. V. 55 (1–2), in press.