

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^a, Гуй Мин Чень^a, Цзиньшуй Чень^b, Льюкай Gon^b, Хан Ван^{a,*}

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

^bФакультет 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 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-припой [1, 2]. В целях улучшения качества, предписываемого технологией монтажа на поверхности платы, возникает необходимость дополнительного легирования припоеv 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 припоеv впервые была изучена авторами работы [7] (Chen с соавторами), в которой удалось добиться существенно более низкой (в сравнении с традиционной) точки плавления припоеv. При этом можно было говорить и об улучшении их механических свойств [8–11].

Реакции на границе между припоеm Sn—Ag—Cu—Ga и основой были изучены нами при пониженных температурах в предыдущих исследованиx [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 припоеm 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 припоеv, 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 (TO) осуществлялась для трех наборов диффузионных пар припой—основа. Температура и продолжительность TO составили 180°C и 6, 12, 18 и 24 дня, соответственно. После TO 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.

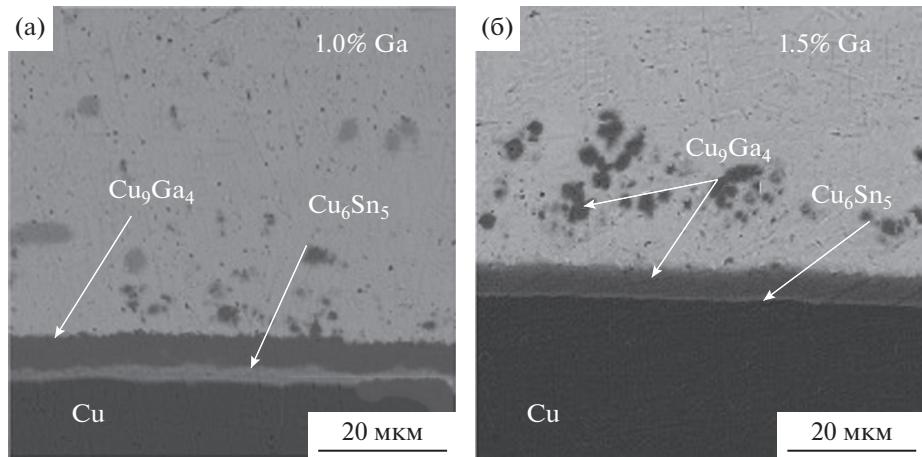


Рис. 1. Поперечные сечения области контакта Cu-основы и Sn—Ag—Cu оплавленного припоя: 1.0 вес. % Ga (а); 1.5 вес. % Ga (б). Изображение в ОРЭ.

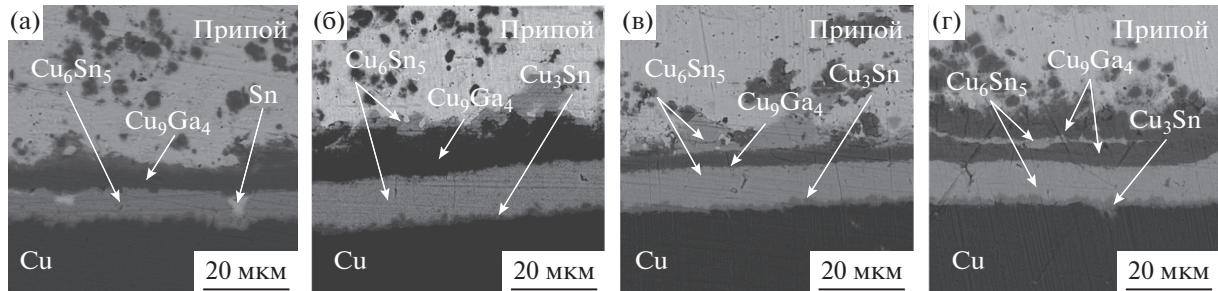


Рис. 2. Поперечные сечения областей контакта Cu-основы и Sn—3.0Ag—0.5Cu—1.5Ga-припоя в образцах, отожженных при 180°C в течение: 6 (а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) дней. Изображение в ОРЭ.

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 Cu₆Sn₅ слоя, со стороны припоя оказался сформированным другой более темный (на изображении) слой, а именно — слой Cu₉Ga₄-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 Cu₆Sn₅ и более темного цвета — фазы Cu₉Ga₄. Между фазой Cu₆Sn₅ и основой Cu наблюдаются области с зубчатыми краями, представляющими собой Cu₃Sn-фазу. Светлые, пятнистые области, являющиеся Sn фазой, располагаются вблизи границы припой/основа между слоями Cu₉Ga₄ и Cu₆Sn₅-фазы. Также видно формирование нескольки-

ко более темных, испещренных пятнами областей, являющихся Cu₉Ga₄-фазой в теле матрицы припоя. Как видно из рис. 2б, три слоя ИМС (Cu₉Ga₄, Cu₆Sn₅, Cu₃Sn) по-прежнему стабильны после 12 дней отжига. Но, фаза Sn отсутствует между слоями Cu₉Ga₄ и Cu₆Sn₅, и отмечается наличие фазы Cu₆Sn₅, формирующейся на границе раздела слоя фазы Cu₉Ga₄ и припоя 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 Cu₃Sn, Cu₉Ga₄ и Cu₆Sn₅-фаз вместе с некоторым количеством объемной фазы Cu₆Sn₅. После отжига продолжительностью в 24 дня, как видно из рис. 2г, вдоль границы раздела идет чередование подросших слоев Cu₆Sn₅ и Cu₉Ga₄, без каких-либо изменений выделения Cu₃Sn-фазы. Карттирование 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 Cu₉Ga₄,

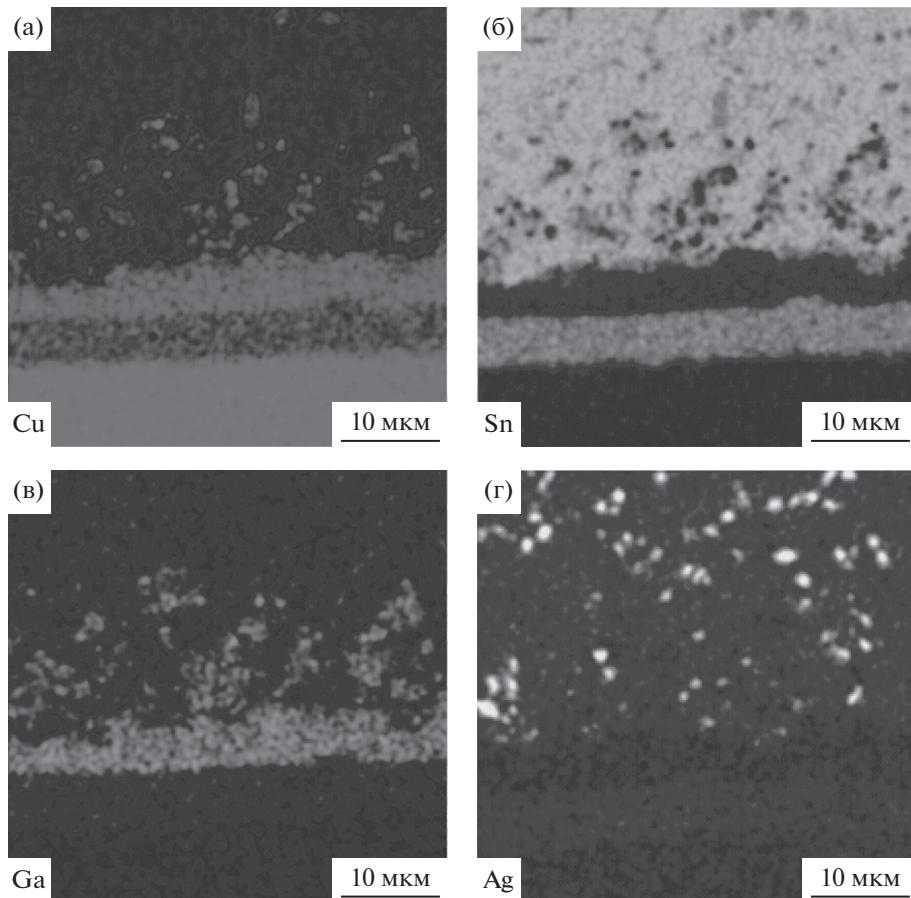


Рис. 3. ЭДС картирование распределения элементов: Cu (а), Sn (б); Ga (в) и Ag (г) в области контакта основы Cu и припоя Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga в образце, отожженном при 180°C в течение 12 дней.

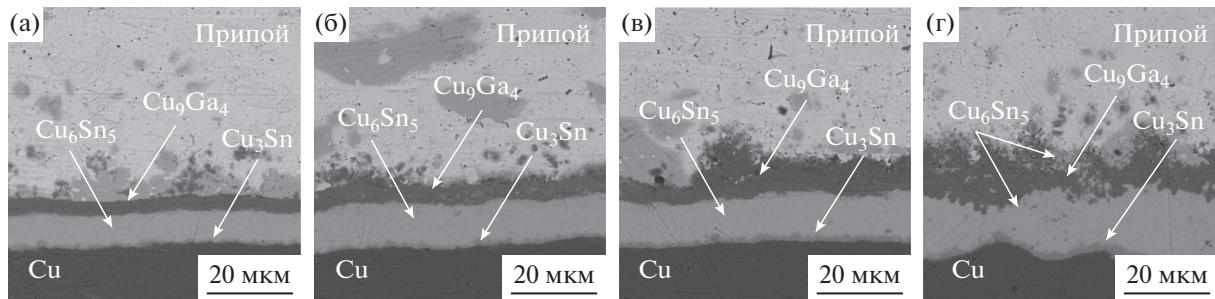


Рис. 4. Поперечные сечения областей контакта Cu-основы и Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.0 Ga-припоя в образцах, отожженных при 180°C в течение 6 (а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) дней. Изображение в ОРЭ.

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

На рис. 4 представлены изображения в ОРЭ 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, $\text{Cu} + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Ga} (\text{Cu}_9\text{Ga}_4)$

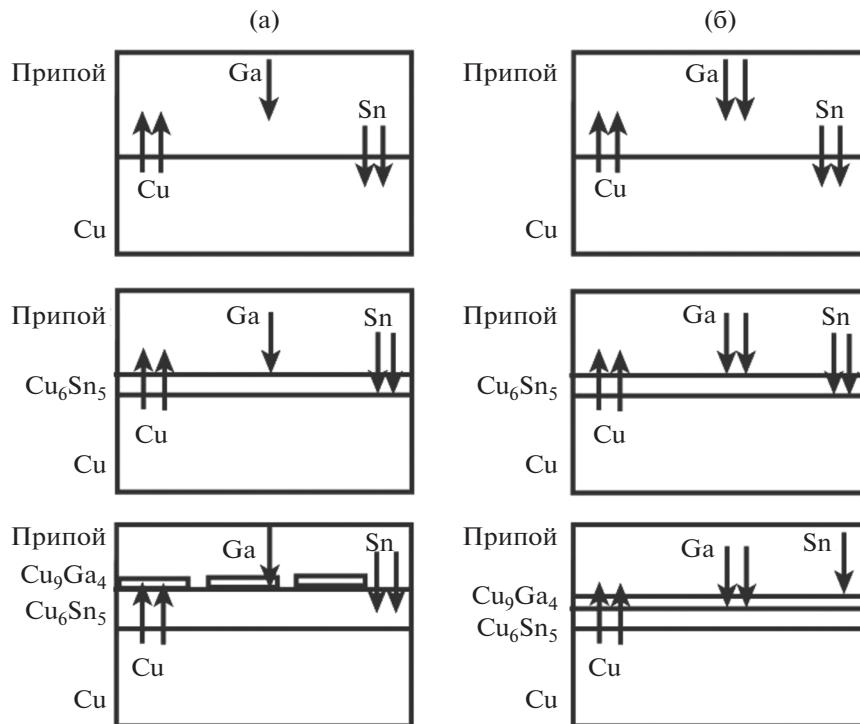


Рис. 5. Схематическая иллюстрация формирования микроструктуры оплавленного слоя для образцов с 1.0 (а) и 1.5 (б) вес. % Ga.

[8]. Это подтверждается результатами картирования распределения элементов, приведенными на рис. 3, согласно которым почти все атомы Cu в Sn припое были привлечены на формирование Cu₉Ga₄ 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 Cu₆Sn₅, изображенный на рис. 1а, толще в сравнении с приведенным на рис. 1б; и (ii) слои фазы Cu₉Ga₄ 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 Cu₆Sn₅ формировалась в образцах обоих составов вдоль границы раздела Cu-основа/припой. Этот слой фазы Cu₆Sn₅ 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 Cu₉Ga₄ смог образоваться за более короткое время на фоне заторможенного роста фазы Cu₆Sn₅. В свою очередь, в образце с 1.0 вес. % галлия фаза Cu₆Sn₅ продолжала расти, поскольку сформировался меньший объем фазы Cu₉Ga₄, величина которого пропорциональна возникающему диффузионному барьери. Формирование фазы Cu₉Ga₄ обеспечило больший приток атомов Ga к

границе раздела припой/основа. В конечном итоге, почти вся фаза Cu₆Sn₅ была израсходована в образце с 1.5 вес. % Ga, и остаточная фаза Ga послужила материалом для формирования глобуллярной фазы Cu₉Ga₄ в объеме матрицы припоя, прилежащем к границе раздела. При этом, в образце с 1.0 вес. % Ga помимо прослойки Cu₉Ga₄ фазы аналогичной толщины сохранился и слой фазы Cu₆Sn₅ толщиной ~2.5 мкм, одновременно сформировалась фаза Cu₉Ga₄ 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 Cu₆Sn₅ может быть объяснено результатом реакции Cu₆Sn₅ + Ga → Cu₉Ga₄ + Sn. Но эта фаза Sn не могла увеличиваться в объеме по мере увеличения продолжительности отжига, поскольку она была подвержена превращению в фазу Cu₆Sn₅ в результате интенсивного притока атомов Cu со стороны Cu-основы. Глобуллярная фаза Cu₆Sn₅ формируется на границе раздела между слоем фазы Cu₉Ga₄ и припоеем, 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

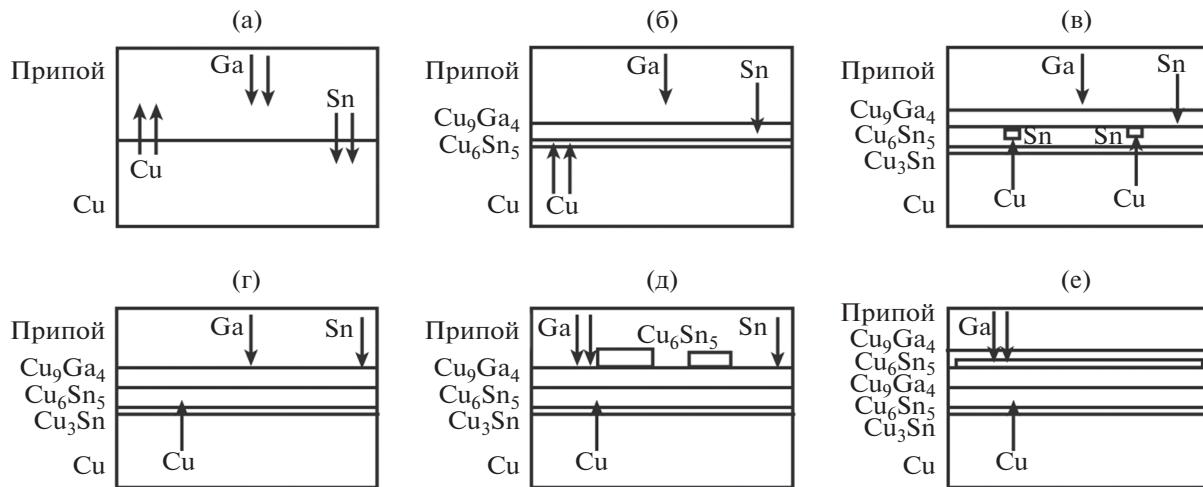


Рис. 6. Схематическая иллюстрация эволюции микроструктуры в зоне контакта Cu основы с припойем Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga в образцах, отожженных при 180°C: Перед началом пайки припой помещается на верхнюю поверхность Cu-основы (а); случай, отвечающий морфологии, представленной на рис. 1б (б); случай, отвечающий 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, дифундирующих 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 поддержать 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 и стабильными, и равновесными. Но атомы Cu продолжают дифундировать 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 продифундировать 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

- 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. *Kantarcio glu 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. Compd.* 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.