

Sn 含量对 Ag-Cu-In 合金钎料加工及钎焊性能的影响

蔡正旭¹ 齐岳峰² 张国清¹ 王 峰² 黄晓猛¹

(1. 北京有色金属与稀土应用研究所, 北京 100012; 2. 北京市电子信息用新型钎焊材料工程技术研究中心, 北京 100012)

摘要 研究了 Sn 元素对 Ag-Cu-In 合金钎料加工及钎焊性能的影响。结果表明: Ag-Cu-In 合金钎料中加入一定量的可以有效降低钎料的熔化温度, 当 8% Sn 元素加入 Ag-Cu-In 合金中, 其熔化温度降低为 575 ~ 620 °C, 可以加工为 0.10 mm 厚的带材, 钎焊性能良好; 随着合金中 Sn 元素含量的增加, 合金钎料中的脆性相增多、变大, 导致合金的加工性能变差, 不能成型。

关键词: Ag-Cu-In-Sn 合金 钎料 钎焊 加工性能

中图分类号: TG425+.1

0 序 言

银基钎料合金由于其熔点低、强度高、塑性和加工性能好而广泛应用于宇航、电子及核能等工业领域^[1]。AgCu₂₈ 共晶钎料由于其饱和蒸汽压低、铺展性好、所形成焊缝的导热导电性能好等优点而广泛应用于电子行业^[2]。但是随着电子系统从最初的混合集成电路发展到今天的大规模、超大规模集成电路, IC (集成电路) 的尺寸越来越小, 集成度越来越高, 电子系统和整机不断朝着小型化、高性能、高密度、高可靠性发展^[3-6], 这对其中的钎焊材料提出了更高的要求, 要求钎焊温度更低, 钎料尺寸更小、更精确, 钎料形态更加多样化, 使得焊接工艺以及焊接温度的要求更加严格^[7]。AgCu₂₈ 共晶钎料的熔点为 779 °C, 已经不能满足使用要求, 需要研制出熔化温度在 550 ~ 750 °C 之间的梯度钎料来满足使用要求。铟元素熔点较低为 156 °C, 添加铟可以显著地降低 Ag-Cu 二元合金的固、液相线及熔化温度区间, AgCu₂₇In₁₀ 钎料为 Ag-Cu 二元合金的下一级钎料, 其熔化温度区间为 680 ~ 730 °C, 可以加工为 0.05 mm 的箔带材。为了进一步降低合金的熔化温度, 与 AgCu 钎料和 AgCuIn 钎料形成梯度钎料, 可以向 Ag-CuIn 合金钎料中添加锡元素, 但是加入大量的铟和锡元素造成合金的塑性变差、热轧过程中容易氧化、固液相间隔变大等问题^[8-12]。

因此拟研究不同 Sn 元素对 AgCuIn 合金钎料的加

工性能的影响, 并运用 SEM, DSC 和铺展性能测试手段对钎料合金的显微组织、熔化特性和铺展性能进行研究。

1 试验材料和方法

采用真空感应炉冶炼了 Ag-Cu-In-Sn 合金, 其化学成分见表 1。原料选用质量分数为 99.99% Ag, 99.99% Cu, 99.99% In 和 99.99% Sn。合金熔炼浇铸成尺寸为 10 mm × 60 mm × 120 mm 的长方体坯料, 对坯料进行均匀化退火, 随后对坯料进行热轧, 变形量为 90%, 轧后板材的厚度为 1 mm。热轧前两道次变形量较小 (防止热轧时坯料出现裂纹), 随着热轧的进行, 道次压下量逐渐增大并且稳定在 15% ~ 20% 之间, 每道次热轧后需要在 450 °C 下退火 15 min, 以保证每道次轧制温度, 随后将热轧后的板材在 450 °C 下退火 1 h。随后将退火后的板材进行冷轧、冷精轧, 获得最终厚度为 0.10 mm 的箔带。材料的加热和退火过程均在氢气保护下进行。

表 1 试验用 Ag-Cu-In-Sn 合金的化学成分 (%)

编号	合金	Cu	In	Sn	Ag
1 [#]	(AgCu ₂₈) ₉₀ In ₁₀ Sn ₀	25.0	9.9	0	余量
2 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₈ In ₁₀ Sn ₂	24.4	9.9	1.9	余量
3 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₅ In ₁₀ Sn ₅	23.6	9.8	4.8	余量
4 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₂ In ₁₀ Sn ₈	22.9	9.9	7.9	余量
5 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₀ In ₁₀ Sn ₁₀	22.5	9.8	9.8	余量
6 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₀ In ₇ Sn ₁₃	22.2	9.9	6.8	余量

采用日立 SU-1510 型扫描电子显微镜 (SEM) 对合金钎料的显微组织进行观察。合金的固液相线温度在 DTA 差热分析仪上测定, 升温速度 10 K/min。

合金钎料的清洁性和溅散性分别参照 SJ/T 10754—96《电子器件用金、银及其合金钎料检验方法——清洁性检验方法》和 SJ/T 10755—96《电子器件用金、银及其合金钎料检验方法——清洁性检验方法》进行实施。

铺展试验采用无氧铜为母材, 经过除油、清洗等工序, 将母材表面处理干净, 随后取 2.0 g 箔带材样品放在母材中心位置, 放入真空钎焊炉内, 进行钎料铺展试验。

2 试验结果与分析

2.1 钎料合金的熔炼、轧制及退火过程研究

钎料合金中元素 In 和 Sn 都是易氧化元素, 在非真空状态下熔炼, 将增加钎料合金中的氧化物相, 影响钎料合金的清洁性与溅散性。另一方面, 采用非真空熔炼, 极易带入杂质, 这些杂质在钎料中发生偏聚引起枝晶偏析, 影响钎料合金组织分布。

考虑到铸锭的质量在很大程度上将影响钎料合金的后续加工性能和钎焊性能。选择真空熔炼的同时, 并采用高纯度、高强度、高致密的石墨坩埚对钎料合金进行脱气处理, 大幅度降低了金属液体中的含气量, 减少了铸锭缺陷, 保证了 AgCuInSn 合金钎料的清洁性和溅散性。图 1 为真空熔铸后的合金铸锭。



图 1 试验合金真空熔铸后的合金铸锭

AgCuInSn 合金一般不可在高温下进行加工, 尤其是热轧, 这样会导致材料大量吸气, 最终影响钎料合金的清洁性和溅散性。因此拟采用冷轧制 + 真空退火工艺, 开坯过程中变形量尽可能的小, 随着轧制和退火的不断进行, 可以逐渐加大变形量。在相同的轧制工艺下, 5# 和 6# 合金轧制过程中均发生了不同程度的开裂现象, 如图 2 所示, 说明这些合金体系均不适合进行冷加工成型。



(a) 5# 合金



(b) 6# 合金

图 2 5#, 6# 合金轧制后开裂

1#~4# 钎料合金轧制到 0.7 mm 左右后, 改用四辊精轧机进行轧制, 将合金轧制到要求尺寸, 厚度为 (0.10 ± 0.01) mm, 图 3 为 1#~4# 合金轧制到成品的照片。从图中可以看出, 1#~4# 合金成品表面均呈现出清晰的金属光泽, 并且表面质量较好。图 4 为 4# 合金尺寸测量结果, 表明冷精轧可以将这类脆性较大的合金厚度控制在 (0.10 ± 0.01) mm 范围内。



图 3 1#~4# 合金成品带材



图 4 4# 合金尺寸测量

2.2 钎料合金熔化特性

对于钎料合金而言, 熔化温度是最为重要的特征参数之一。熔化温度的范围直接决定钎料合金的应用

情况及焊接质量的优劣。采用差热分析仪测量钎料合金薄带的差热曲线(DSC曲线),对钎料合金薄带的熔化特性进行分析。

表2为根据DSC曲线统计出来的1[#]~6[#]合金的固液相温度。从熔化温度可以看出4[#]~6[#]合金的熔化温度符合将要开发的中温钎料的熔化温度,但是5[#]和6[#]合金的加工性能不佳,加工过程中均造成不同程度的开裂,不适合生产箔带材,因此只有4[#]合金从熔化温度以及加工性能方面均符合将要开发的电真空器件用中温钎料的技术指标。

表2 1[#]~6[#]合金的熔化温度

编号	牌号	固相线/℃	液相线/℃
1 [#]	(AgCu ₂₈) ₉₀ In ₁₀ Sn ₀	685	732
2 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₈ In ₁₀ Sn ₂	629	708
3 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₅ In ₁₀ Sn ₅	589	686
4 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₂ In ₁₀ Sn ₈	575	620
5 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₀ In ₁₀ Sn ₁₀	560	572
6 [#]	(AgCu ₂₈) ₈₀ In ₇ Sn ₁₃	558	596

2.3 钎料合金的显微组织

图5为2[#]~4[#]合金轧制到0.10 mm后显微组织。从图中可以看出,合金中的组织沿着轧制的方向被拉长,并且随着Sn含量的增加合金中黑色相逐渐增多、变大(根据能谱分析,图中浅色区域为富银相,深色区域为富铜相),增大了钎料合金的脆性,导致钎料合金加工难度增加。

2.4 钎料合金的清洁性和溅散性

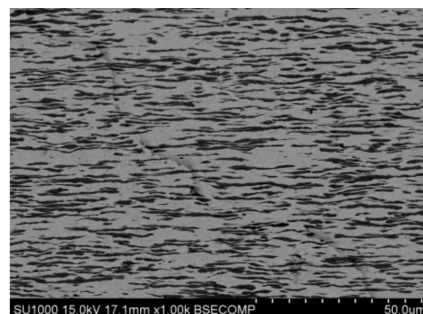
清洁性和溅散性是电真空焊料的两个重要指标,清洁性是判断钎料内部氧化物夹杂、表面浮渣和黑点的多少;溅散性则是判断钎料内部气体含量的多少。对2[#]~4[#]合金的清洁性和溅散性进行了研究,如图6所示,其中在镍片上熔化的试验为清洁性试验,没有在镍片上熔化的为溅散性试验。该试验分别在三个温度段进行了研究,分别为640℃、650℃和660℃。

从图中试验结果可以看出,2[#]~4[#]合金的清洁性均大于等于国家Ⅱ级标准;溅散性满足国家A级标准。完全符合电真空器件的使用要求。

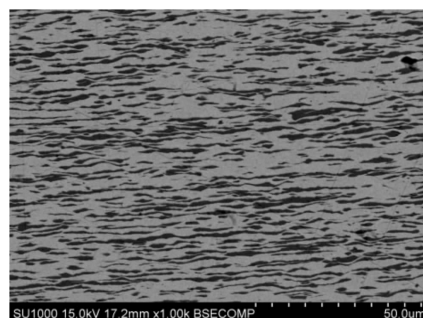
2.5 钎料合金的铺展性能与焊接性

将4[#]钎料合金分别在640℃、650℃和660℃流动氢气保护下进行润湿性测试,基板采用经过轧制以后的纯Cu板材,图7为钎料铺展后的表面形貌,表3

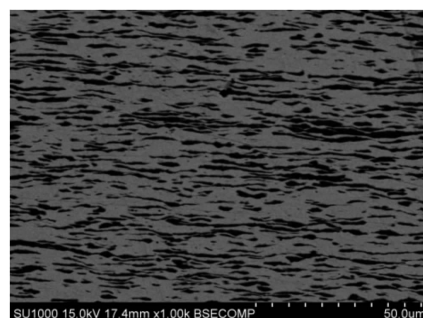
为钎料合金润湿后的铺展面积和浸润角测量值。从钎料合金在Cu板铺展后的表面形貌图可以看出,钎料的铺展面积较大,主要是因为该钎料的流动性良好。



(a) 2[#]合金



(b) 3[#]合金



(c) 4[#]合金

图5 2[#]~4[#]合金轧制到0.10 mm后显微组织



图6 2[#]~4[#]合金清洁性和溅散性试验



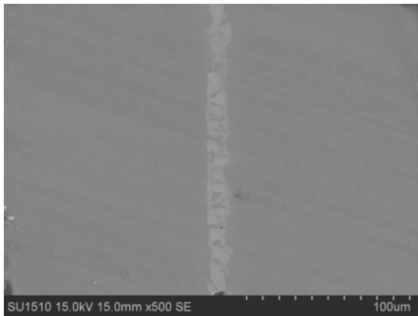
(a) 640 °C (b) 650 °C (c) 660 °C

图 7 4#钎料在 640 °C,650 °C 和 660 °C 铺展试验

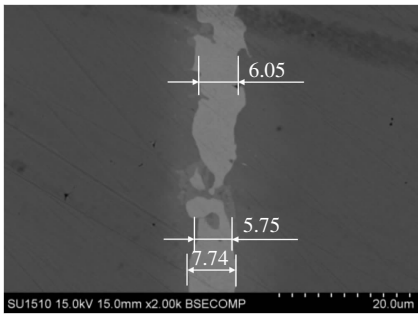
表 3 4#钎料合金润湿后的铺展面积测量值

钎焊温度/℃	铺展面积/mm ²
640	375.4
650	412.6
660	475.3

为了进一步分析钎料在焊接后与母材的焊合情况,选择 4#钎料合金在 650 °C 焊接 Cu 母材,对焊接后材料进行切割,选择横截面为观察对象,进行 SEM 分析,如图 8 所示。从图中可以看出,4#钎料合金对 Cu 母材的焊合情况较好。



(a) ×500 倍



(b) ×2 000 倍

图 8 4#钎料焊接后界面 SEM 分析

3 结 论

研究了 Sn 元素对 Ag-Cu-In 合金钎料的加工成形性能、清洁和溅散性、熔化温度、铺展性能、焊接性能等

行为的影响,得出以下结论。

(1)随着 Sn 元素添加量的增加,合金钎料的熔化温度逐渐降低。

(2)随着 Sn 元素添加量的增加,合金中脆性相的数量逐渐增多,导致合金钎料的脆性增大,加工性能降低。

(3)(AgCu₂₈)₈₀In₁₀Sn₈ 合金熔化温度为 575 ~ 620 °C,可以加工为 0.10 mm 厚的带材,清洁性、溅散性和铺展性能良好,可以与 AgCu₂₈ 共晶钎料和 AgCu₂₇In₁₀ 钎料形成三级梯度钎料,满足集成电路的封装需求。

参 考 文 献

[1] 刘联保,杨钰平,柯春和,等. 陶瓷-金属封接技术指南[M]. 北京:国防工业出版社,1990.

[2] 张玉奎. 银基钎料发展概况[J]. 有色金属与稀土应用, 1999,12(1):1-6.

[3] 孙 鹏,唐 宏. 电子战武器装备发展现状与展望[J]. 电讯技术,2008(3):7-11.

[4] 罗 群. 军事电子先进制造技术发展战略分析[J]. 现代雷达,2007(8):7-11.

[5] 窦新玉. 系统集成封装技术[J]. 电子工业专用设备, 2005(5):1-4.

[6] 何中伟,王守政. LTCC 基板与封装的一体化制造[J]. 电子与封装,2004(4):20-23.

[7] 张 霓. 微电子组件封装和封接技术的分析和最新进展[J]. 混合微电子技术,1999(4):18-22.

[8] 刘泽光,王文祥,唐 敏,等. Ag-Cu-In-Sn 系低熔点钎料[J]. 贵金属,1991,12(3):17-21.

[9] 刘泽光. Ag-Cu-In-Sn 合金的结构特性[J]. 贵金属,1992(2):29-33.

[10] 石 磊,周 飞,崔 良,等. 元素 In 对 Ag60Cu 合金钎料组织和性能的影响[J]. 焊接,2014(12):32-36.

[11] 王星星,龙伟民,朱 坤,等. 化学镀锡层对 BAg35CuZnSn 钎料润湿性的影响[J]. 焊接,2014(9):32-35.

[12] 孙瑞涛,张国清,齐岳峰,等. AgCuSn-Ag-AgCuSn 复合钎料的组织及性能[J]. 焊接,2016(3):59-61.

作者简介: 蔡正旭,1985 年出生,博士,工程师。主要从事电子真空器件用贵金属钎料焊接技术、变形镁合金成型技术、晶界工程等相关领域的研究,已发表论文 6 篇。