

# 耐高温瞬时液相连接无铅钎焊 接头的时效稳定性

High temperature resistant aging stability  
of lead-free solder joints by TLP bonding

李正兵<sup>1</sup>, 王 德<sup>1</sup>, 胡德安<sup>1</sup>, 陈益平<sup>1</sup>, 程东海<sup>1</sup>,  
郭义乐<sup>1</sup>, 何 凯<sup>2</sup>, 黄 硕<sup>1</sup>, 李晓军<sup>2</sup>

(1 南昌航空大学 航空制造工程学院, 南昌 330063;

2 国家纳米科技创新研究院, 广州 510770)

LI Zheng-bing<sup>1</sup>, WANG De<sup>1</sup>, HU De-an<sup>1</sup>, CHEN Yi-ping<sup>1</sup>,

CHENG Dong-hai<sup>1</sup>, GUO Yi-le<sup>1</sup>, HE Kai<sup>2</sup>,

HUANG Shuo<sup>1</sup>, LI Xiao-jun<sup>2</sup>

(1 School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang  
Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2 National Institute  
of Nanotechnology and Innovation, Guangzhou 510770, China)

**摘要:** 通过瞬时液相(TLP)连接的互连工艺,采用 Sn4.7Ag1.7Cu+Ag 复合钎料,制备 Sn4.7Ag1.7Cu+Ag 复合钎料/Cu 接头。采用 SEM 观察恒温时效过程中接头的组织,结合 EDS 对比不同工艺下试样接头组织,并对接头性能进行对比分析。结果表明:随着 Ag 颗粒含量的增加,Sn4.7Ag1.7Cu+Ag/Cu 接头耐高温(300 ℃)服役性能随之提高;Ag 含量为 25%(质量分数)时接头在高于基体钎料熔点(217 ℃)83 ℃下服役 15 天未断裂,且抗拉强度为 25.74 MPa,达到了低温焊接、高温服役的目的;与 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头相比,随着时效的进行,Sn4.7Ag1.7Cu+Ag 复合钎料/Cu 接头焊缝组织中残余的 Ag 颗粒不断溶解,并在接头界面附近产生大量 Ag<sub>3</sub>Sn 化合物,而大量的块状 Ag<sub>3</sub>Sn 化合物可以有效抑制焊缝中 Sn 元素向 Cu 基板扩散,达到抑制 Cu<sub>3</sub>Sn 层生长的目的;在 200 ℃服役温度条件下,随着时效的进行,Sn4.7Ag1.7Cu+Ag 复合钎料/Cu 接头力学性能先下降后上升,然后再下降并趋于稳定,且力学性能稳定性比 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头要好。

**关键词:** SnAgCu 复合钎料;回流焊;瞬时液相连接;Ag 颗粒

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000853

**中图分类号:** TG425<sup>+</sup>.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)10-0082-07

**Abstract:** The Sn4.7Ag1.7Cu+Ag composite solder/Cu joint was prepared with Sn4.7Ag1.7Cu+Ag composite solder by transient liquid phase (TLP) bonding process. The microstructure of the joints under constant temperature aging was observed by SEM, combined with EDS, the microstructure and properties of the joints under different processes were compared and analyzed. The results show that the service performance of Sn4.7Ag1.7Cu+Ag/Cu joint at high temperature (300 ℃) is improved with the increase of Ag particle content. When the content of Ag is 25% (mass fraction), the joint does not break after 15 days of service at 83 ℃ higher than the melting point (217 ℃) of the base solder, and the tensile strength is 25.74 MPa, which achieves the purpose of low-temperature welding and high-temperature service. Comparing with Sn4.7Ag1.7Cu/Cu joints under reflow welding, with the aging process, the residual Ag particles in Sn4.7Ag1.7Cu+Ag composite solder/Cu joint are dissolved and a large number of Ag<sub>3</sub>Sn compounds are produced near the interface of the joint. A large number of bulk Ag<sub>3</sub>Sn compounds can effectively inhibit the diffusion of Sn into the Cu substrate and achieve the purpose of inhibiting the growth of the Cu<sub>3</sub>Sn layer. Under the condition of service temperature of 200 ℃, with the aging process, the mechanical properties of the Sn4.7Ag1.7Cu+Ag composite solder/Cu joint first decrease and then increase, then decrease to a stable state, and its

mechanical properties are better than that of the Sn4.7Ag1.7Cu/Cu joint.

**Key words:** SnAgCu composite solder; reflow welding; transient liquid phase bonding; Ag particle

由于铅毒性对环境和人体健康的有害影响,世界各国和相关组织出台了法律法规来推动无铅化进程<sup>[1]</sup>。为此,各种无铅钎料的研发获得广泛关注。目前,研发出的无铅焊料包括:SnBi 系<sup>[1-4]</sup>、SnCu 系<sup>[5]</sup>、SnZn 系<sup>[6]</sup>、SnAgCu 系<sup>[7-11]</sup>等,其中 SnAgCu 钎料被认为是最有可能替代 Sn-Pb 焊料的合金,现已得到广泛应用。但 SnAgCu 钎料在服役期间,焊点界面金属间化合物(intermetallic compound, IMC)层生长过快,而过厚的界面 IMC 层会恶化焊点的性能,降低焊点可靠性,导致焊点的服役能力不能满足高温功率器件的封装需求<sup>[8]</sup>。

近年来,一些研究者通过向 SnAgCu 钎料中添加金属间化合物、金属颗粒等,抑制焊点界面 IMC 层在服役阶段的生长速率,提高焊点的服役能力<sup>[7-11]</sup>。凌晨<sup>[9]</sup>向 SnAgCu 钎料中加入 MXene 粉末,发现加入 MXene 粉末后能够提高焊点界面金属化合物扩散激活能,使扩散系数降低,抑制界面 IMC 层生长。张亮等<sup>[10]</sup>研究纳米 Al 颗粒对 SnAgCu 合金的组织 and 性能影响,发现在焊点服役阶段,纳米 Al 颗粒能够有效抑制界面 IMC 层的生长,提高焊点的可靠性。

另外,还有一些研究者通过开发新的封装连接技术来提高无铅钎焊焊点的服役能力,其中瞬时液相(transient liquid phase, TLP)连接由于具有耐热温度显著高于连接温度、热稳定性良好等突出优点,而被认为是一种更具有发展潜力的耐高温连接方法<sup>[12]</sup>。Ohnuma 等<sup>[13]</sup>通过采用 TLP 连接焊接方法,成功焊接具有耐高温(250 ℃)性能的 Sn-Bi-Ag/Ag 粉复合钎料焊点。Greve 等<sup>[14]</sup>在 280 ℃/60 min 条件下,采用 TLP 连接方法用 Sn 粉和 Cu 粉的混合粉末实现同种 Cu 板连接,且该焊点具有在高温(400 ℃)条件下的服役能力。Liu 等<sup>[15]</sup>采用 Sn 涂层的微尺寸 Cu 颗粒焊料,通过 TLP 连接进行高温功率器件封装,研究结果表明,焊后焊点经高温 300 ℃条件下服役 200 h 后,力学性能基本没有变化。

目前,将 TLP 连接工艺应用于 Ag 颗粒增强 SnAgCu 无铅钎料的相关报道较少,因此,本工作通过采用 TLP 连接互连工艺实现 SnAgCu-Ag 复合钎料/Cu 焊点连接,研究 TLP 连接 SnAgCu-Ag 复合钎料/Cu 焊点在高温(300 ℃)条件下的服役能力以及在服役温度 200 ℃条件下的组织演变,以期提升无铅钎焊焊点服役能力的研究提供理论依据。

## 1 实验材料与方法

实验材料选用 Sn4.7Ag1.7Cu 钎料,纯度为 99.99%(质量分数,下同)的 Ag 粉(颗粒度为 1250 目),尺寸为 50 mm×20 mm×1 mm 的紫铜基板(纯度为 99.95%)。通过向 Sn4.7Ag1.7Cu 钎料中加入 Ag 颗粒,调制 Ag 含量分别为 10%,15%,20%,25% 的复合钎料,实验过程中控制每组钎料加入量相同和常温下 Cu 板上钎料涂抹面积相同,Cu 板搭接面积均为 15 mm×4 mm 左右,采用 TLP 连接工艺,焊接温度设定为 270 ℃。利用回流焊焊接 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头工件,其中最高焊接温度为 270 ℃。焊接结束后,将接头放入恒温保温箱,进行服役时效实验,其中,服役时效温度设定为 200 ℃和 300 ℃。

本实验的力学性能利用 WDW-100 型的微机控制电子万能试验机进行测试,剪切速率为 1 mm/min,实验温度为 25 ℃。为了确保数值准确,工件的拉剪强度取 3 个数据的平均值。采用线切割机切割工件后,得到接头试样,之后将接头试样进行镶样,打磨抛光,并用腐蚀溶液(2% HCl+2% HNO<sub>3</sub>+96% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,体积分数)深度腐蚀 20 s,然后通过扫描电镜(SEM)观察接头微观组织,并用 EDS 分析组织成分。利用 Image-pro plus 软件测量 SEM 截面中 IMC 层总面积及界面 IMC 层长度,通过总面积除以界面 IMC 层长度的方法来统计界面 IMC 层的平均厚度。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ag 含量对接头性能的影响

图 1 为 300 ℃条件下,接头服役至断裂的时间与复合钎料中 Ag 含量的关系曲线。由图 1 可知,在 300 ℃条件下,接头的耐高温服役时间随着钎料中 Ag 含量的增加而延长。另外,通过对钎料中 Ag 含量为 25% 的接头进行高温服役,发现在 300 ℃时效 360 h 后接头仍然未断裂,且抗拉强度为 25.74 MPa。

### 2.2 时效过程中界面化合物层的组织演变分析

为进一步研究 TLP 连接工艺对 SnAgCu+Ag 复合钎料/Cu 接头耐高温服役性能的影响机制,分别观察 TLP 连接工艺条件下制备的 Ag 含量为 25% 的接头和回流焊条件下制备的 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头中组织在服役过程中的演变,但是由于 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头在高温 300 ℃条件下时效 5 h 开始断裂,因

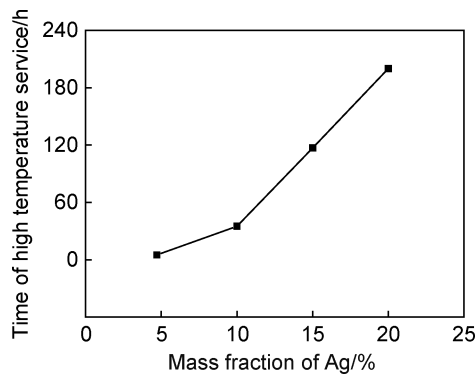


图 1 接头的耐高温服役时间与复合钎料中 Ag 含量的关系  
Fig. 1 Relationship between service time of joint in high temperature resistance and Ag content in composite solder

此,这两种接头的时效温度设置为 200 ℃ (低于 Sn4. 7Ag1. 7Cu 熔点 217 ℃)。

图 2(a)为焊后 Sn4. 7Ag1. 7Cu/Cu 接头界面组织。由图 2(a)可知,接头界面处形成了连续的笋状化合物层,对其进行能谱分析可知,这层化合物为  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,其中 Cu 原子分数为 56. 93%,Sn 原子分数为 43. 07%。在靠近焊缝的界面附近产生了少量颗粒状化合物,由能谱分析可知,颗粒状化合物中 Ag 与 Sn 的原子比为 76. 5 : 23. 5,接近 3 : 1,因此,该化合物为  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 。图 2(b)为焊后 Sn4. 7Ag1. 7Cu+25% Ag 复合钎料/Cu 接头界面组织。由图 2(b)可知,接头焊缝区域界面处产生了大量颗粒状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  化合物(相对于

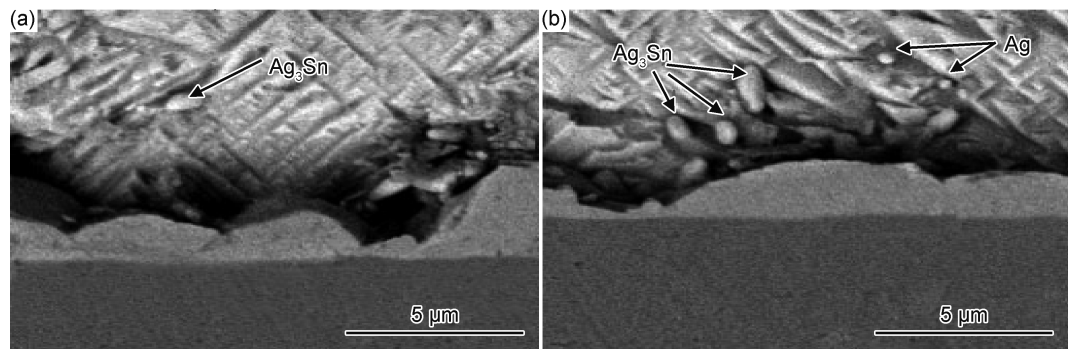


图 2 焊后接头界面组织  
(a)Sn4. 7Ag1. 7Cu/Cu 接头;(b)Sn4. 7Ag1. 7Cu+25% Ag/Cu 接头  
Fig. 2 Microstructures of joint interface after welding  
(a)Sn4. 7Ag1. 7Cu/Cu joint;(b)Sn4. 7Ag1. 7Cu+25% Ag/Cu joint

Sn4. 7Ag1. 7Cu/Cu 接头),且在颗粒状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  聚集区域中可以发现一些亮白色颗粒,由能谱分析可知,亮白色颗粒中只包含 Ag 元素,因此,亮白色颗粒为焊后焊缝中未溶解的 Ag 颗粒。

在液-固阶段,复合钎料/Cu 接头焊缝中 Sn 熔化,由于 Ag 颗粒的熔点很高,所以 Ag 颗粒只是部分溶解于液态 Sn 中。另外,向钎料中添加的 Ag 颗粒含量越多,溶解于液态 Sn 中的 Ag 含量越多。在冷却凝固阶段,接头焊缝中,Ag 元素从液态 Sn 中析出,与 Sn 反应生成  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  化合物。因此,钎料中添加的 Ag 颗粒含量越高,析出的 Ag 元素越多,与 Sn 反应生成的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  也越多。

图 3 为在 200 ℃下时效 9 天后 Sn4. 7Ag1. 7Cu/Cu 接头的界面组织。由图 2(a)和图 3 可知,界面 IMC 层由最初的笋状结构逐渐趋于平缓,且随着时效的不断进行,出现第二相化合物层。由能谱分析可知,这层化合物为  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,其中 Cu 原子分数为 76. 15%,Sn 原子分数为 23. 85%。通过测量发现该层厚度约为 1. 65  $\mu\text{m}$ 。这是因为随着时效的不断进行,在界面

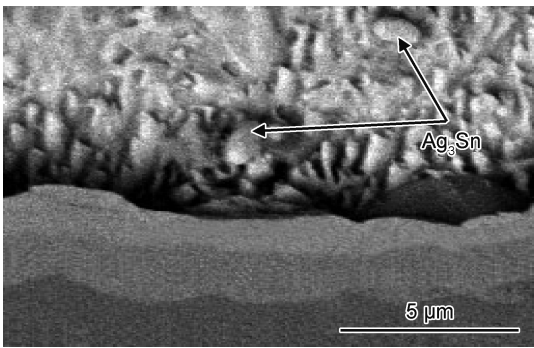


图 3 在 200 ℃下时效 9 天后 Sn4. 7Ag1. 7Cu/Cu 接头的界面组织  
Fig. 3 Microstructure of Sn4. 7Ag1. 7Cu/Cu joint after aging at 200 ℃ for 9 days

处产生大量的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,阻碍了 Cu 元素向焊缝内部的扩散,导致在近 Cu 侧的界面处 Cu 元素含量增加,当 Cu 原子扩散到  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  层/焊缝界面的激活能与  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  化合物形成的吉布斯自由能之和高于  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  化合物生成的自由能时,在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /Cu 界面发生 Cu-Sn 化合物转变反应(见式(1)),生成  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 。





另外,由图 2(a)和图 3 可知,接头时效 9 天后,界面附近的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  增多,这是因为在恒温时效阶段,随着时效的不断进行,Cu 元素与焊缝内部的 Sn 元素进行相互扩散,导致  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  层的厚度显著增加,消耗大量的 Cu 原子,加上 Cu-Sn 化合物层阻挡了 Cu 基板处 Cu 元素向焊缝内部扩散,使得  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  层/焊缝界面附近的 Ag 和 Sn 的原子分数相对增多, $\text{Ag}_3\text{Sn}$  较易形成。

图 4 为在 200 ℃ 下时效 9 天后, $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}+25\%\text{Ag}$  复合钎料/Cu 接头的界面组织。由图 4 可知,在焊缝中存在大颗粒状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,且在接头界面附近形成一层相对致密的颗粒状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  层,在该  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  化合物聚集区域内依然能发现未溶解的 Ag 颗粒,利用 Image-pro plus 软件测量 Ag 颗粒的平均尺寸为  $0.28\text{ }\mu\text{m}$ ,明显小于未时效前 Ag 颗粒,这是因为随着时效的不断进行,焊缝中细小 Ag 颗粒逐渐溶解,产生很多 Ag 元素,而焊缝中 Ag 原子与 Sn 原子不断反应生成  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,最终导致焊缝中细小  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  颗粒数量增加。另外,在 Cu 基板/ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  层界面发现一层很薄的  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层,通过测量发现该层厚度约为  $1.12\text{ }\mu\text{m}$ ,明显小于同样时效 9 天的  $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}/\text{Cu}$  接头。这是因为随着时效的进行,Ag 颗粒不断溶解,并逐渐在接头界面附近形成了一层由颗粒状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  组成的“阻挡层”。由于这层“阻挡层”有效地阻挡焊缝中 Sn 元素向 Cu 基板方向扩散,使得界面 IMC 层的生长受到抑制。

图 5(a)为在 200 ℃ 下时效 15 天后, $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}/\text{Cu}$  接头界面组织。由图 5(a)可知,在  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层处产生明显裂纹,由 Griffith 理论可知<sup>[16]</sup>,接头在受外力作用时, $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层中裂纹附近容易产生应力集中现象,

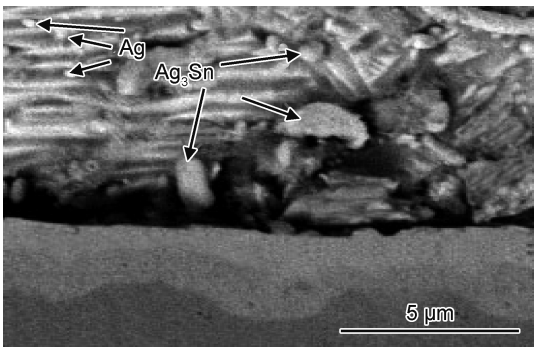


图 4 在 200 ℃ 下时效 9 天后  $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}+25\%\text{Ag}/\text{Cu}$  接头的界面组织

Fig. 4 Microstructure of  $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}+25\%\text{Ag}/\text{Cu}$  joint after aging at 200 ℃ for 9 days

当应力达到一定程度时,裂纹开始扩散从而最终导致接头断裂。因此, $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层的厚度直接影响接头的服役可靠性。

图 5(b)为在 200 ℃ 下时效 15 天后, $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}+25\%\text{Ag}$  复合钎料/Cu 接头界面组织形貌。由图 5(b)可知,在界面附近,颗粒状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  逐渐转化为块状, $\text{Ag}_3\text{Sn}$ “阻挡层”也变得更加致密。通过测量发现此时  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层厚度约为  $2.14\text{ }\mu\text{m}$ ,明显小于时效 15 天的  $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}/\text{Cu}$  接头。说明致密的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  层能有效抑制焊缝内部 Sn 元素向 Cu 基板扩散,使得 Cu-Sn 化合物层的生长得到明显抑制,同时抑制  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层的生长,提高接头组织可靠性。而且时效 15 天后,复合钎料/Cu 接头焊缝内部依然存在未溶解的 Ag 颗粒。因此,随着时效时间的继续延长,焊缝中会不断产生  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,使得界面  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  层更加致密,对抑制  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层生长的效果会更好。

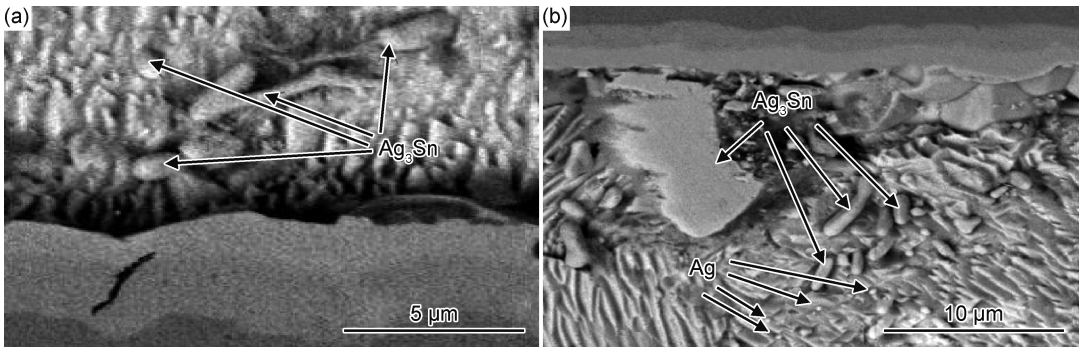


图 5 在 200 ℃ 下时效 15 天后接头界面组织

(a) $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}/\text{Cu}$  接头;(b) $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}+25\%\text{Ag}/\text{Cu}$  接头  
Fig. 5 Microstructures of joints after aging at 200 ℃ for 15 days  
(a) $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}/\text{Cu}$  joint;(b) $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}+25\%\text{Ag}/\text{Cu}$  joint

图 6 为在时效温度 300 ℃ 条件下时效 15 天后, $\text{Sn4.7Ag1.7Cu}+25\%\text{Ag}$  复合钎料/Cu 接头的拉伸

断裂试样组织形貌。由图 6 可知,Ag 含量为 25% 的断裂试样主要在  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层处发生断裂,说明添加 Ag 颗

粒的试样在 300 ℃ 高温条件下由于 Cu<sub>3</sub>Sn 层过厚导致试样断裂。

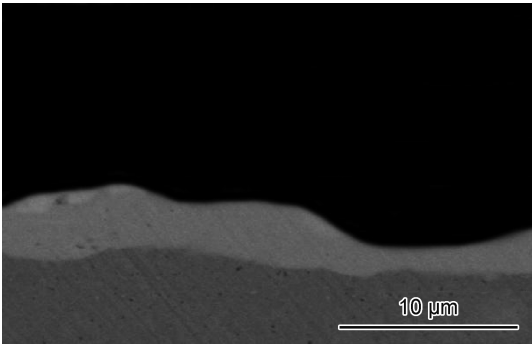


图 6 时效温度 300 ℃ 下 Ag 含量为 25% 的断裂试样组织  
Fig. 6 Microstructure of fracture specimen with Ag content of 25% at aging temperature of 300 ℃

综合图 5(a)和图 6 分析可知,在接头界面 IMC 层(即 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 层、Cu<sub>3</sub>Sn 层和 Ag<sub>3</sub>Sn 层)中,Cu<sub>3</sub>Sn 层的稳定性最差,直接影响接头的服役能力,因此,需要进一步对接头界面 Cu<sub>3</sub>Sn 层的生长规律进行研究。

2.3 时效过程中 Cu<sub>3</sub>Sn 层生长规律分析

图 7 为 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头和 Sn4.7Ag1.7Cu+25%Ag 复合钎料/Cu 接头的 Cu<sub>3</sub>Sn 层厚度与时效时间的关系曲线。由图 7 可知,复合钎料/Cu 接头在时效阶段 0~2 天内,未生成 Cu<sub>3</sub>Sn 化合物,在时效 2 天后,Cu<sub>3</sub>Sn 化合物生成,且 Cu<sub>3</sub>Sn 层厚度随着时效时间的延长而不断增加,但它的生长速度却不断降低。而 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头的 Cu<sub>3</sub>Sn 层厚度始终随着时效时间的延长而增加。在时效阶段 0~2 天内,复合钎料/Cu 接头焊缝内部 Ag 颗粒不断溶解,与 Sn 元素反应生成 Ag<sub>3</sub>Sn。此时界面化合物中 Ag 元素、Cu 元素与 Sn 元素形成一个动态平衡,相对 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头而言,需要更多的热量作为化合物层生长的驱动力,所以在相同时效时间内,即热输入量一定时,复合钎料/Cu 接头界面 Cu<sub>3</sub>Sn 层的生长速度相对缓慢,且界面化合物以生成 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 化合物和 Ag<sub>3</sub>Sn 化合物为主,没有 Cu<sub>3</sub>Sn 生成。在时效 2 天后,随着时效的不断进行,复合钎料/Cu 接头中热量不断增加,推动着 Cu 元素与 Sn 元素的相互扩散,在 Cu 基板与焊缝之间生成更多的 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 化合物,Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 层不断增厚,阻碍 Cu 基板中 Cu 元素向焊缝内部扩散,使得 Cu 元素在 Cu 基板/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 层界面处堆积,并与 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 反应,生成 Cu<sub>3</sub>Sn,且随着时效时间的延长,Cu<sub>3</sub>Sn 层不断增厚。

另外,在时效阶段,复合钎料/Cu 接头的 Cu<sub>3</sub>Sn 层厚度始终比 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头的低。这是因为

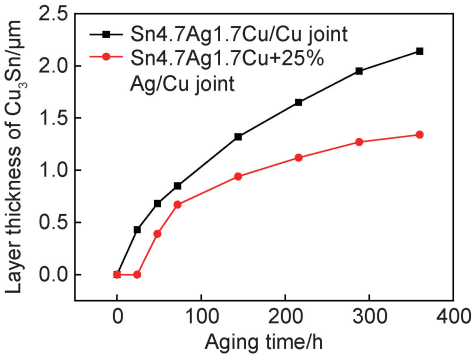


图 7 接头的 Cu<sub>3</sub>Sn 层厚度与时效时间的关系  
Fig. 7 Relationship between the thickness of Cu<sub>3</sub>Sn compound layer of joint and aging time

复合钎料/Cu 接头焊缝内部未溶解的 Ag 颗粒随着时效的进行不断溶解,在焊缝中生成大量的 Ag 元素,与 Sn 元素反应生成 Ag<sub>3</sub>Sn,且 Ag<sub>3</sub>Sn 随着时效的进行,不断形成、长大,在接头界面处形成一层 Ag<sub>3</sub>Sn 层,阻碍 Sn 元素向 Cu 基板扩散,抑制 Cu-Sn 化合物层生长,Cu<sub>3</sub>Sn 层生长受到抑制,从而使得 Sn4.7Ag1.7Cu+25%Ag 复合钎料/Cu 接头的 Cu<sub>3</sub>Sn 层厚度在时效阶段始终比 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头的小。

2.4 时效过程中接头力学性能分析

图 8 为 Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头和 Sn4.7Ag1.7Cu+25%Ag 复合钎料/Cu 接头的抗拉强度与时效时间的关系曲线。由图 8 可知,随着时效的不断进行,Sn4.7Ag1.7Cu/Cu 接头的抗拉强度逐渐下降,这是因为随着时效的进行,Cu-Sn 化合物层厚度逐渐增加,尤其是 Cu<sub>3</sub>Sn 层厚度,而 Cu<sub>3</sub>Sn 层是接头失效的主要原因,因此,接头的抗拉强度随着时效的进行逐渐降低。

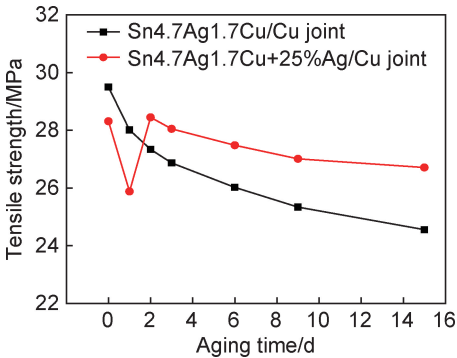


图 8 接头的抗拉强度与时效时间关系  
Fig. 8 Relationship between tensile strength of joints and aging time

而 Sn4.7Ag1.7Cu+25%Ag 复合钎料/Cu 接头随着时效的进行,其抗拉强度先下降后升高,然后下降,随着时效的进一步进行,最终趋于稳定。时效初期

阶段(0~1天),在热输入作用下,焊缝中 Ag 颗粒开始逐渐溶解,与界面处的 Sn 元素反应生成  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,消耗界面附近的热量,导致提供 Cu-Sn 化合物形成的热量减少,Cu-Sn 化合物生成量少,使得界面 Cu-Sn 化合物层厚度较小。由于界面 Cu-Sn 化合物层在接头中起连接作用,而过薄的 Cu-Sn 化合物层,将使连接作用降低,导致接头的力学性能下降。因此,在时效 0~1 天,接头的抗拉强度降低。随着时效时间的延长,界面 Cu-Sn 化合物层厚度不断增加,其连接作用增强,使得接头的力学性能提高。另外,焊缝中 Ag 颗粒的不断溶解,使得焊缝中 Ag 元素增多,与 Sn 元素反应,生成细小的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,而细小的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  弥散分布于焊缝中,起到弥散强化作用。因此,在时效 1~2 天,接头的抗拉强度逐渐增大。

随着时效的不断进行,复合钎料/Cu 接头的抗拉强度有所下降。这是因为随着时效的进行,在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  层/Cu 基板界面处逐渐形成  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层,而  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层的产生直接对接头的力学性能具有不利的影响,所以当时效时间大于 2 天时,接头的抗拉强度下降。但是随着时效的进一步进行,颗粒状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  逐渐长大,在接头界面处形成一层  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  层,阻碍 Sn 元素向 Cu 基板处扩散,抑制 Cu-Sn 层生长,所以  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层的生长受到抑制,最终使得接头的抗拉强度趋于稳定。

### 3 结论

(1)随着 Ag 颗粒的增加,复合钎料中 Ag 含量越高的接头耐高温(300 °C)服役性能越强。Ag 含量为 25%的接头在 300 °C 下服役 15 天未断裂,且抗拉强度为 25.74 MPa,达到了低温焊接、高温服役的目的。

(2)固态时效(时效温度 200 °C)阶段, $\text{Sn}4.7\text{Ag}1.7\text{Cu}+25\%\text{Ag}$  复合钎料/Cu 接头界面附近 Ag 颗粒不断与 Sn 反应生成  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,形成一层致密的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  层,抑制  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层的生长,使得复合钎料/Cu 接头  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层厚度始终比  $\text{Sn}4.7\text{Ag}1.7\text{Cu}$ /Cu 接头的小。

(3)在时效温度 200 °C 条件下,随着时效的进行,复合钎料/Cu 接头的力学性能先下降后上升,之后由于脆性  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层的不利影响,导致接头的力学性能降低,但由于致密的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ “阻挡层”的作用, $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层的生长受到抑制,使得接头的力学性能趋于稳定,且复合钎料/Cu 接头的力学性能稳定性比  $\text{Sn}4.7\text{Ag}1.7\text{Cu}$ /Cu 接头的要好。

### 参考文献

[1] 李吉东,杨文超,李逸泰,等. Al 和 Cu 对 Sn-20Bi 合金组织、导电

率与抗腐蚀性的影响[J]. 广西大学学报(自然科学版),2018,43(5):1967-1975.

LI J D, YANG W C, LI Y T, et al. Influence of Al and Cu on microstructure, electrical conductivity and corrosion resistant property of Sn-20Bi alloy[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2018, 43(5): 1967-1975.

[2] MUKHTAR M A F M, ABAS M A, ANI F C, et al. Effect of peak temperature on SAC nano-reinforced fillet height[J]. CFD Letters, 2020, 12(9): 91-103.

[3] 龚留奎,廖金发,袁继慧,等. 稀土 Y 对 Sn-58Bi 焊料合金组织性能的影响[J]. 航空材料学报,2018,38(4):101-108.

GONG L K, LIAO J F, YUAN J H, et al. Effect of rare earth Y on microstructure and properties of Sn-58Bi solder alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(4): 101-108.

[4] ZHOU G, TAO Y, HE W, et al. Whisker inhibited Sn-Bi alloy coating on copper surface to increase copper bonding strength for signal loss reduction of PCB in high-frequency[J]. Applied Surface Science, 2020, 513: 26-48.

[5] 唐立军,周年荣,刘雪扬,等. 铝导线软钎焊用含铋 Sn-0.7Cu-1Zn 合金钎料的研发及性能[J]. 机械工程材料,2020,44(9):67-71.

TANG L J, ZHOU N R, LIU X Y, et al. Development and properties of Sn-0.7Cu-1Zn alloy solder containing Bi applied in soft brazing of aluminum wire[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44(9): 67-71.

[6] GAIN A K, ZHANG L C. Nanoindentation creep, elastic properties, and shear strength correlated with the structure of Sn-9Zn-0.5nano-Ag alloy for advanced green electronics[J]. Metals, 2020, 10(9): 1137.

[7] 何凯,陈益平,程东海,等. Ag 颗粒含量对 SnAgCu 基复合钎料组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(7): 172-176.

HE K, CHEN Y P, CHENG D H, et al. Effect of Ag particle content on microstructure and mechanical properties of SnAgCu-based composite solder[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(7): 172-176.

[8] 鲍泥发,胡小武,徐涛. SnAgCu-xBi/Cu 焊点界面反应及微观组织演化[J]. 材料导报, 2018, 32(12): 2015-2020.

BAO N F, HU X W, XU T. Interfacial reaction and microstructure evolution of SnAgCu-xBi/Cu joints[J]. Materials Review, 2018, 32(12): 2015-2020.

[9] 凌晨. MXene-SnAgCu 复合钎料性能研究[D]. 南京:东南大学, 2018.

LING C. Effect of MXene reinforcement on the performance of SnAgCu lead-free solder[D]. Nanjing: Southeast University, 2018.

[10] 张亮,韩继光,何成文,等. 热循环对 SnAgCu (纳米 Al)/Cu 焊点界面与性能影响[J]. 材料工程, 2014(3): 55-59.

ZHANG L, HAN J G, HE C W, et al. Effect of thermal cycles on the interface and property of SnAgCu (nano-Al)/Cu solder joints[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(3): 55-59.

[11] 王剑豪,薛松柏,吕兆萍,等. 纳米颗粒增强无铅钎料的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(13): 2133-2145.

WANG J H, XUE S B, LYU Z P, et al. Present research status of lead-free solder reinforced by nanoparticles[J]. Materials Re-

view, 2019, 33(13): 2133-2145.

[12] 冯洪亮,黄继华,陈树海,等. 新一代功率芯片耐高温封装连接国内外发展评述[J]. 焊接学报, 2016, 37(1): 120-128.

FENG H L, HUANG J H, CHEN S H, et al. Review on high temperature resistant packaging technology for new generation power semiconductor devices[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(1): 120-128.

[13] OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Development of heat resistant Pb-free joints by TLPS process of Ag and Sn-Bi-Ag alloy powders[J]. Journal of Mining and Metallurgy B, 2012, 48(3): 413-418.

[14] GREVE H, CHEN L Y, FOX I, et al. Transient liquid phase sintered attach for power electronics[C]//Packaging and Manufacturing Technology Society. 2013 IEEE 63rd Electronic Components and Technology Conference. Las Vegas, Nevada, USA: Packaging and Manufacturing Technology Society, 2013: 435-440.

[15] LIU X, HE S, NISHIKAWA H. Thermally stable Cu<sub>3</sub>Sn/Cu composite joint for high-temperature power device[J]. Scripta Materialia, 2016, 110: 101-104.

[16] 吴其胜,张霞,蔡安兰. 材料物理性能[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2018: 34.

WU Q S, ZHANG X, CAI A L. Physical properties of materials[M]. Shanghai:East China University of Science and Technology Press, 2018: 34.

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51865034)

**收稿日期:**2020-09-10;**修订日期:**2021-06-15

**通讯作者:**程东海(1984—),男,副教授,博士,主要从事焊接材料及工艺方面的研究和教学工作,联系地址:江西省南昌市东湖区丰和南大道 696 号南昌航空大学航空制造工程学院(330063),E-mail:70269@nchu.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)