

EFFECT OF Co ADDITION ON INTERFACE REACTION BETWEEN Sn–Ag–Cu SOLDER AND Cu SUBSTRATE

Jianxin Wang, Yun Zhou, Taikun Fan

Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu, China. E-mail: wangjx_just@126.com.

Sn–Ag–Cu (SAC) alloys are considered as the most promising Pb-free solders in electronic industry. The solidification microstructure and interface reaction behaviors of SAC alloys are therefore of fundamental importance for the service reliability of electronic devices. This is particularly true for these SAC alloys with low silver contents, partially because the coarsened interfacial intermetallics (IMCs) of these low-Ag SAC alloys with higher surface tension than conventional near-eutectic SAC alloys. As a result, it is desirable to refine the grain size of interfacial IMCs between low-Ag alloys and common substrates such as Cu. In this work, the effects of addition of trace amount of Co on the interface reaction between both conventional SAC305 and low-Ag SAC107 alloys on Cu substrate have been studied by reflowing experiments at temperature close to 260 °C. In addition, effects of Co additions on the solid state growth of interfacial IMCs have been studied at 150 °C after ultra-long annealing treatment for 384 h, 768, and 1536 h. Both top-view and cross-section micro-graphs have been obtained using electron microscopes. It has been found that addition of trace amount of Co can significantly refine the interfacial Cu_6Sn_5 IMCs grains after reflow process and impede the growth of Cu_3Sn after annealing treatment. This attributed to the replacement of Cu atoms by Co atoms in Cu_6Sn_5 crystals, which in turn depresses the diffusion of Cu and impedes the transformation from Cu_6Sn_5 to Cu_3Sn during aging. 8 Ref., 1 Tabl., 9 Fig.

Keywords: lead-free solder, Sn–Ag–Cu, intermetallic compound, microstructure

Introduction. Sn–Ag–Cu (SAC) alloys are considered as the most promising Pb-free solders in electronic industry. In order to further reduce the cost of SAC solder, new SAC alloys with lower Ag content have been widely studied [1], and alloying elements, such as Ni, Bi, Co, are selected as additions into these alloys [2–4]. In particular, the addition of trace amount of Co can effectively reduce the undercooling of Sn–Ag–Cu solder alloys, improve the mechanical properties, retard the formation of Cu_3Sn IMCs, and suppress the void formation during interfacial reactions with Cu substrate [5–7].

In this work, the effects of addition of trace amount of Co on the interface reaction between both conventional SAC305 and low-Ag SAC107 alloys on Cu substrate have been studied by reflowing experiments at temperature close to 260 °C. In addition, effects of Co additions on the solid state growth of interfacial IMCs have been studied at 150 °C after ultra-long annealing treatment for 384h, 768, and 1536h. Both top-view and cross-section micro-graphs have been obtained using electron microscopes.

Experimental. Sn–3.0Ag–0.5Cu–xCo (x = 0, and 0,2 wt. %) and Sn–1.0Ag–0.7Cu–xCo (x = 0, and 0,07 wt. %) alloys were prepared, and then reflowed on Cu substrate using a RMA flux. The maximum soldering temperatures for Sn–3.0Ag–0.5Cu–xCo and Sn–1.0Ag–0.7Cu–xCo alloys were 260 °C and 265 °C, respectively, and the samples were cooled in the air after reflowing for 30 seconds. To reveal the effects of Co additions on the interface morphology of IMCs, microstructure observation was performed using an optical microscopy (VHX-900) and electron microscopy (JSM 6480).

Results and discussion. The cross-sections of IMC layers at solder/Cu interface in the as-soldered samples are shown in Fig. 1. The morphologies of Cu_6Sn_5 are scallop-like in the as-soldered Sn–3.0Ag–0.5Cu and Sn–1.0Ag–0.7Cu samples (Fig. 1, a, c), and thicker interfacial IMCs can be observed in the other two samples.

In the top-views as shown in Fig. 2, it is found that the morphology of interfacial IMC is round shape in all the as-soldered samples after deep etching, while the sizes of interfacial IMCs grains with Co addition are much small-

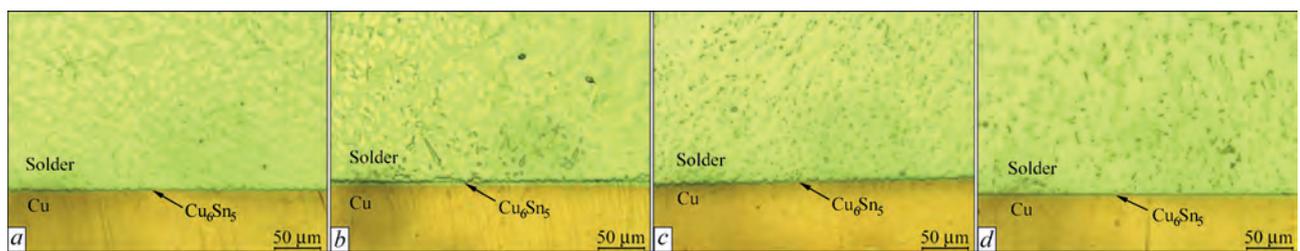


Fig. 1. Cross-sections of IMC layer in as-soldered samples: a – Sn–3.0Ag–0.5Cu; b – Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co; c – Sn–1.0Ag–0.7Cu; d – Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co

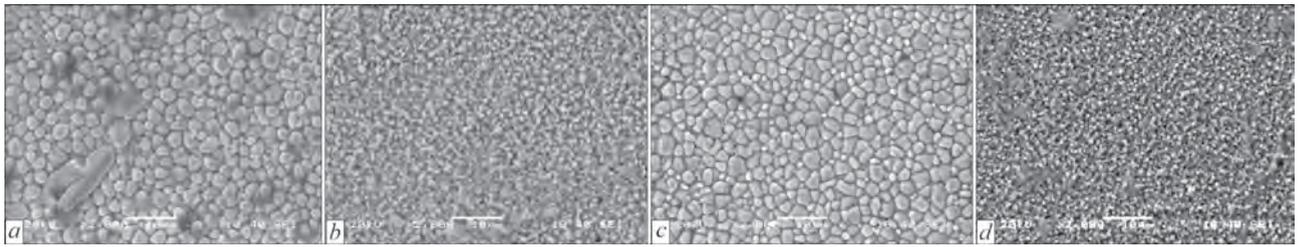


Fig. 2. Top-views of IMC layer in as-soldered samples: *a* – Sn–3.0Ag–0.5Cu; *b* – Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co; *c* – Sn–1.0Ag–0.7Cu; *d* – Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co

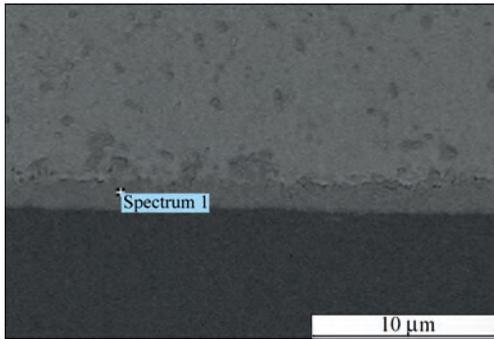


Fig. 3. EDX test of IMC layer in as-soldered Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co sample

er than those of without Co addition. In other words, the addition of trace amount of Co can significantly refine the interfacial Cu_6Sn_5 IMCs grains after reflow process.

Table shows the EDX results of interfacial IMC layers in as-soldered Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co and Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co samples in Fig. 2, 3, in order to determine the composition of the interfacial IMC layer between the Sn–Ag–Cu–Co solder and Cu substrate. The intermetallic phase is likely to be expressed as $(Cu, Co)_6Sn_5$ phase, which is considered to be formed by substituting Cu atoms in binary compounds by Co atoms, consistent with previous result reported by Nishikawa et al. [7].

The morphologies of IMCs layer at the interface change obviously after isothermal aging, and severe coarsening and planarization of IMC grains can be found. The morphologies of Cu_6Sn_5 in Sn–3.0Ag–0.5Cu and

Sn–1.0Ag–0.7Cu samples are planarized to be a thick layer after isothermal aging, while the interfacial IMC are much thicker with addition of trace amount of Co, as the cross-sections of the interface aged at 423 K for 384h in Fig. 4. In the top-views of the IMC layers as shown in Fig. 5, the morphologies of interfacial IMC are changed from roundshape into polyhedron-shape after isothermal aging. The grain sizes of interfacial IMC with Co addition are still smaller, and the grain refinement effect is obtained with 0.2 % Co addition.

After aged for 768 h and 1536 h, the Cu_3Sn layer can be obtained obviously at the cross-sections of the interface between SAC alloys and Cu substrates as shown in Fig. 6, 8, which decreases the mechanical strength of solder joint due to its brittleness nature and different CTE [8]. It is found that addition of trace amount of Co can impede the growth of Cu_3Sn after aging treatment, attributed to the replacement of Cu atoms by Co atoms in Cu_6Sn_5 crystals, which in turn depresses the diffusion of Cu and inhibits the transformation from Cu_6Sn_5 to Cu_3Sn during thermal aging. At the same time, the grain refinement effect of Co addition becomes weaker as the aging time increasing, and the sizes of interfacial IMC grains in all samples become the same after 768 h aging, according to the top-views in Fig. 7, 9.

Conclusions. Trace amount of Co can significantly refine the interfacial Cu_6Sn_5 IMCs grains after soldering.

Co can inhibit the growth of Cu_3Sn after annealing treatment.

EDX results of interfacial IMC layers in as-soldered samples

Region	Solder	Element (at. %)		
		Sn	Cu	Co
Cross-section in Fig. 3	SAC107–0.07Co	46.68	50.45	2.87
Top-view in Fig. 2	SAC305–0.2Co	44.75	47.13	8.12
Top-view in Fig. 2	SAC107–0.07Co	43.06	53.90	3.04

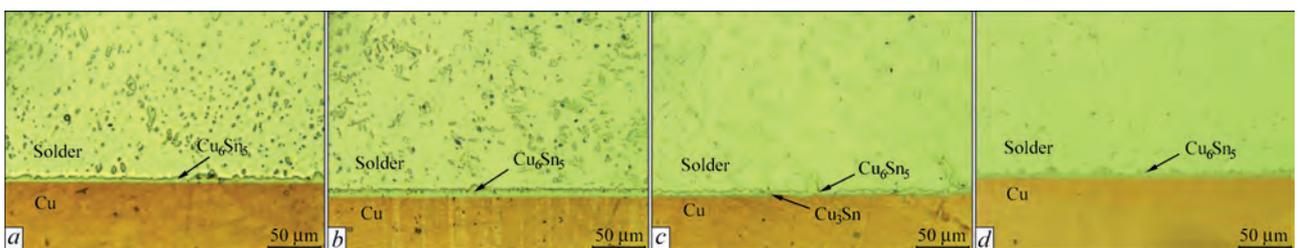


Fig. 4. Cross-sections of IMC layer in 384h aged samples: *a* – Sn–3.0Ag–0.5Cu; *b* – Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co; *c* – Sn–1.0Ag–0.7Cu; *d* – Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co

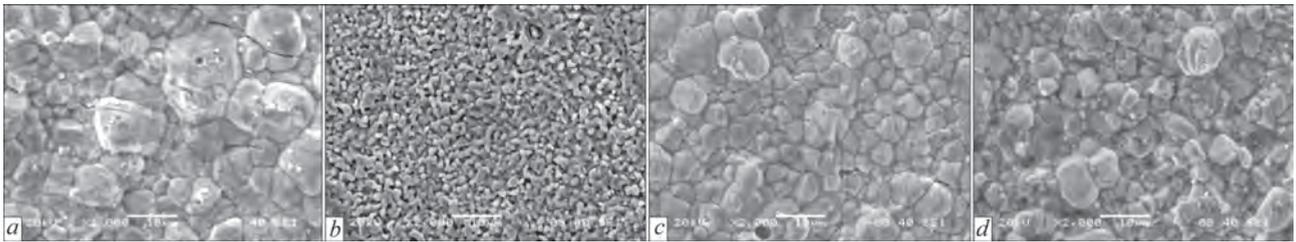


Fig. 5. Top-views of IMC layer in 384h samples: *a* – Sn–3.0Ag–0.5Cu; *b* – Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co; *c* – Sn–1.0Ag–0.7Cu; *d* – Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co

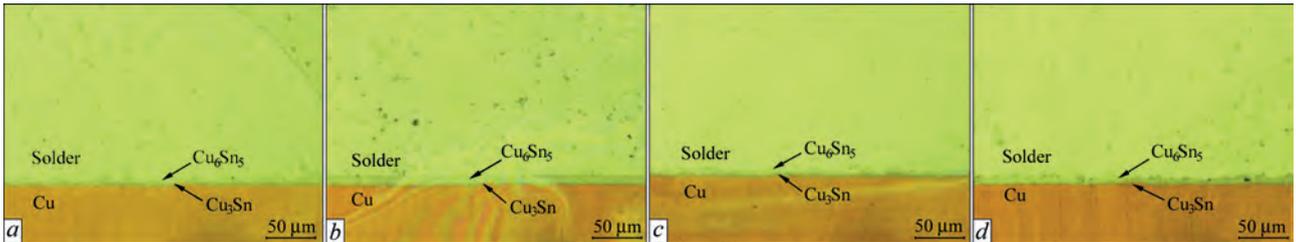


Fig. 6. Cross-sections of IMC layer in 768h aged samples: *a* – Sn–3.0Ag–0.5Cu; *b* – Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co; *c* – Sn–1.0Ag–0.7Cu; *d* – Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co

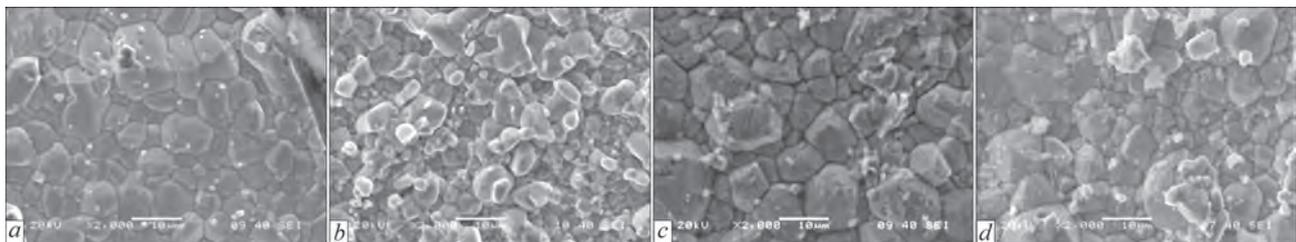


Fig. 7. Top-views of IMC layer in 768h samples: *a* – Sn–3.0Ag–0.5Cu; *b* – Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co; *c* – Sn–1.0Ag–0.7Cu; *d* – Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co

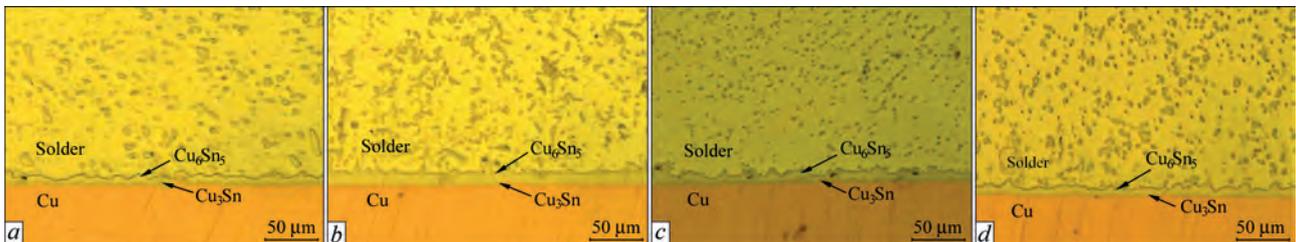


Fig. 8. Cross-sections of IMC layer in 1536h aged samples: *a* – Sn–3.0Ag–0.5Cu; *b* – Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co; *c* – Sn–1.0Ag–0.7Cu; *d* – Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co

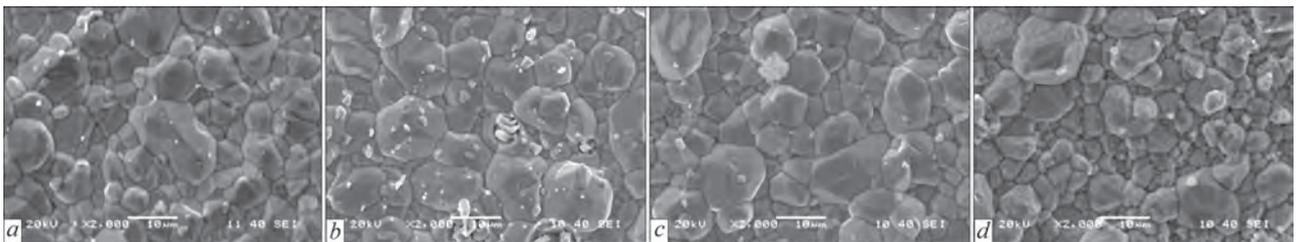


Fig. 9. Top-views of IMC layer in 1536h samples: *a* – Sn–3.0Ag–0.5Cu; *b* – Sn–3.0Ag–0.5Cu–0.2Co; *c* – Sn–1.0Ag–0.7Cu; *d* – Sn–1.0Ag–0.7Cu–0.07Co

Cu atoms are replaced by Co atoms in Cu_6Sn_5 crystals, depressing the diffusion of Cu and impeding the transformation from Cu_6Sn_5 to Cu_3Sn during aging.

Acknowledgments. The present work was carried out with the support of Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20171308), Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (18KJA460002).

References

1. Chen, X., Zhou, J., Xue, F, Bai, J., Yao, Y. (2015) Microstructures and mechanical properties of Sn-0.1 Ag-0.7 Cu-(Co, Ni, and Nd) lead-free solders. *J. Electron. Mater.*, 44, 2, 725-732.
2. Nishikawa, H., Komatsu, A., Takemoto, T. (2008) Effect of Ni or Co addition to Sn-Ag solder on microstructure and joint strength at interface. *Mater. Trans.*, 49, 7, 1518-1523.
3. Anderson, I.E. (2007) Development of Sn-Ag-Cu and Sn-Ag-Cu-X alloys for Pb-free electronic solder applications. *J. Mater. Sci-Mater. El.*, 18, 1-3, 55-76.

- Gao, F., Takemoto, T., Nishikawa, H. (2006) Effects of Co and Ni addition on reactive diffusion between Sn-3.5Ag solder and Cu during soldering and annealing. *Mater. Sci. Eng. A.*, 420, 1-2, 39-46.
- Haseeb, A., Leng, T.S. (2011) Effects of Co nanoparticle addition to Sn-3.8Ag-0.7 Cu solder on interfacial structure after reflow and ageing. *Intermetallics*, 19, 5, 707-712.
- Kim, D.H., Cho, M.G., Seo, S.K., Lee, H.M. (2009) Effects of Co addition on bulk properties of Sn-3.5Ag solder and interfacial reactions with Ni-P UBM. *J. Electron. Mater.*, 38, 1, 39-45.
- Nishikawa, H., Komatsu, A., Takemoto, T. (2007) Morphology and pull strength of Sn-Ag (-Co) solder joint with copper pad. *et al.*, 36, 9, 1137-1143.
- Mu, D.K., McDonald, S.D., Read, J., Huang, H. and Nogita, K. (2015) Critical properties of Cu₆Sn₅ in electronic devices: Recent progress and a review. *Curr. Opin. Solid. St. M.*, 20, 2, 55-76.

ВПЛИВ ДОМІШОК КОБАЛЬТА НА ПОВЕРХНЮ РОЗДІЛУ ПРИПОЮ Sn-Ag-Cu ТА МІДНОЇ ПІДКЛАДКИ

Jianxin Wang, Yun Zhou, Taikun Fan

Ключова лабораторія передових технологій зварювання, Університет науки і техніки Цзянсу, Китай,
E-mail: wangjx_just@126.com

Сплави Sn-Ag-Cu (SAC) вважаються найбільш перспективними безсвинцевими припоями в електронній промисловості. Отже, характеристики кристалізаційної мікроструктури та властивості міжфазних реакцій сплавів SAC мають принципове значення для забезпечення надійної роботи електронних пристроїв. Особливо це стосується для сплавів SAC з низьким вмістом срібла, частково через укрупнені інтерметаліди на міжфазній границі цих сплавів з більш високим поверхневим натягом, ніж у звичайних близьких до евтектичних сплавів (SAC). У зв'язку з цим бажано зменшити розмір зерна на міжфазних границях інтерметалідів з низьким вмістом срібла та звичайними підкладками, такими як Cu. У цій роботі, шляхом проведення оплавлення припою при температурі близькій до 260 °C, було досліджено ефект додавання незначної кількості Co на міжфазній границі між звичайним сплавом SAC305 та сплавом з низьким вмістом срібла SAC107 та мідною підкладкою. Крім того, вплив домішок Co на зростання міжфазних інтерметалідів досліджувалося при температурі 150 °C після наддовгої обробки обпалюванням протягом 384, 768 та 1536 год. За допомогою електронних мікроскопів отримано мікрознімки у вигляді зверху, а також у вигляді поперечного перерізу. Було встановлено, що додавання незначної кількості Co може значно підвищити якість міжфазних зерен інтерметалідів Cu₆Sn₅ після процесу оплавлення припою та перешкоджати зростанню Cu₃Sn після обробки обпалюванням. Це пояснюється заміною атомів міді атомами Co в кристалах Cu₆Sn₅, що, в свою чергу, пригнічує дифузію міді і перешкоджає перетворенню Cu₆Sn₅ на Cu₃Sn в процесі старіння. Бібліогр. 8, табл. 1, рис. 9

Ключові слова: безсвинцевий припій, Sn-Ag-Cu, інтерметалідне з'єднання, мікроструктура

Надійшла до редакції
26.05.2020

ЗАХИСТ ЗВАРНИХ ШВІВ ЗА ДОПОМОГОЮ WELD TRAILING SHIELD®

Захист зварних швів титану і нержавіючої сталі від контакту з повітрям під час їх охолодження запобігає окисненню та наступного доопрацювання.

Компанія Huntingdon Fusion Techniques (Великобританія), випустила оновлену конструкцію *Weld Trailing Shields*, яка забезпечує додатковий захист інертним газом під час зварювання, запобігаючи контакту гарячого металу з повітрям під час його охолодження. Поряд з новою гладкою конструкцією, *Trailing Shields* має нову унікальну конструкцію затиску, що означає, що зварювальник може змінювати різні розміри заднього щитка без необхідності заміни зварювального пальника.

Trailing Shields підійде для зварювального пальника TIG, MIG або Plasma (GTAW, GMAW, PAW) будь-якої марки для зварювання плоского листа, а також для зовнішнього або внутрішнього зварювання труб. Для труб і судин радіальні версії виготовляються для діаметрів від 25 мм і вище.

При використанні *Trailing Shield* зварні шви будуть залишатися яскравими і блискучими, що виключить зміну кольору та окислення. Силіконова герметизуюча прокладка стійка до температур до 230 °C.

www.huntingdonfusion.com

