

Cu 对 Sn-9Zn 无铅钎料电化学腐蚀性能的影响

樊志罡, 马海涛, 王 来

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024)

摘 要: 对 Sn-9Zn-xCu 钎料在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为进行研究, 以揭示添加 Cu 对 Sn-9Zn 钎料耐蚀性的影响。结果表明: 添加 Cu 元素使 Sn-Zn 钎料的腐蚀电位有所增加, 即添加 Cu 元素可以改善 Sn-Zn 钎料的耐腐蚀性能; XRD 检测发现 Sn-9Zn-xCu 钎料的腐蚀产物中存在 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; 随着 Cu 含量的增加, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的量逐渐减少, 出现 Cu 的腐蚀产物, 腐蚀表面趋于均匀平整, 选择性腐蚀减弱, 腐蚀产物的黏附性较好。

关键词: 无铅钎料; Sn-Zn-Cu 钎料; NaCl 溶液; 电化学腐蚀

中图分类号: TG 4251

文献标识码: A

Effect of Cu on electrochemical corrosion behavior of lead-free Sn-9Zn-xCu solder

FAN Zhi-gang, MA Hai-tao, WANG Lai

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of lead-free Sn-9Zn-xCu($x=0-6$) solder in 3.5% NaCl solution was studied, in order to reveal the effect of Cu on the corrosion resistance of Sn-9Zn solder. The results indicate that the corrosion potential increases with increasing the addition of Cu, so Cu can improve the corrosion resistance of Sn-Zn solders. XRD results indicate that $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ exists in the corrosion products of Sn-9Zn-xCu. With increasing Cu content, the quantity of $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ decreases, the corrosion products containing Cu form, the surface tends to be smooth, and the selective oxidation weakens.

Key words: free-lead solder; Sn-Zn-Cu solder; NaCl solution; electrochemical corrosion

传统锡铅(SnPb)钎料的应用已有千年的历史, 是目前电子封装互连的主要材料。但是铅及其化合物属于有毒物质, 给人类生活环境和安全带来较大的危害。在环保要求、市场需求等因素的约束和推动下, 电子封装的无铅化成为学术界和工业界的重大科学技术前沿课题与系统工程问题^[1-3]。无铅钎料的研究和应用在世界范围内受到了极大的重视, 国内外在无铅钎料的研究方面已经取得了重要的成果。目前普遍认为比较具有研究和应用价值的二元钎料合金系主要有: Sn-Ag 系、Sn-Zn 系、Sn-Cu 系、Sn-Sb 系、Sn-Bi 系

和 Sn-In 系等^[4]。其中, Sn-Zn 共晶合金的熔点最接近 Sn-Pb 共晶合金, 其钎焊接头强度、塑性及抗蠕变性能等都优于 Sn-Pb 共晶钎料, 且成本低廉^[5]。然而, Sn-Zn 共晶合金的耐腐蚀性、抗氧化性和润湿性较差, 阻碍了该系钎料合金的广泛应用。McCormack 等^[6]报道在 Sn-Zn 系合金中加入 5%~10% 的 In 可以有效降低熔点和提高钎料的润湿性能。Knott^[7]和 Lin 等^[8]发现加入 Al 之后能够提高钎料的抗氧化性, 且在界面处获得的一层化合物能够有效阻止 Sn、Cu 过量反应。同时, 一些研究者对添加少量 Bi、Ag 以及稀土元素

的钎料组织润湿性和界面反应进行了研究和分析^[9-13]; 并就添加合金化元素对 Sn-Zn 合金抗腐蚀性的影响也进行了相关研究^[14]。为开发焊膏, Chang 等^[15]还对含 Zn 钎料的钎剂进行了研究^[15]。王来等^[16]的研究表明, 添加 Cu 能够提高 Sn-9Zn 钎料的润湿性, 并明显提高钎料的力学性能。但是, Cu 元素提高 Sn-Zn 钎料润湿性的机制并不是很清楚, 关于添加 Cu 对 Sn-Zn 钎料耐蚀性的影响也还没有见到更深入的研究成果^[17-18]。本文作者研究了添加不同含量 Cu 元素的 Sn-9Zn- x Cu 无铅钎料在常温 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为, 通过测量电化学极化曲线研究钎料的腐蚀性能, 并利用 SEM 观察其腐蚀形貌, 通过 XRD 分析其成分, 初步探讨了 Sn-9Zn- x Cu 无铅钎料的腐蚀状况和腐蚀机理。

1 实验

1.1 试样制备

合金成分为 Sn-9Zn- x Cu($x=0, 2\%, 4\%, 6\%$, 质量分数)。将纯度为 99.9% 的 Cu 按质量比添加到 Sn-9Zn 钎料中, 然后在氩气保护下的真空炉中熔炼, 熔炼温度为 $(600 \pm 5)^\circ\text{C}$, 保温 4 h。将熔炼好的合金置于 $(500 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的电阻炉中重熔, 然后浇铸成直径 15 mm 的圆棒。将所得钎料棒加工成 $d14 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的圆柱体, 经砂纸打磨至 800#, 抛光后经丙酮清洗备用。利用分析纯 NaCl 和去离子水配制浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液。

1.2 腐蚀实验

腐蚀实验使用 M342 电化学测试系统, 采用三电极体系利用动电位扫描方法分别测量 Sn-Zn- x Cu 钎料在 3.5%NaCl 溶液中的阳极极化曲线, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极。电位扫描范围 $-1\ 500 \sim -2\ 000 \text{ mV}$, 扫描速率为 1 mV/s , 实验温度为室温 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。采用 XRD 和 SEM 分析 SnZn 钎料的腐蚀产物以及钎料腐蚀后的形貌。

2 实验结果

2.1 Sn-Zn-Cu 钎料的电化学腐蚀

利用 M342 型电化学测试系统测得的 Sn-Zn- x Cu 钎料在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 随着钎料中 Cu 含量的提高,

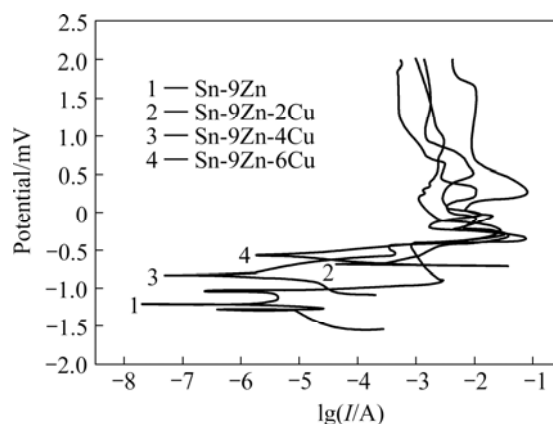


图 1 Sn-9Zn- x Cu 钎料在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves obtained from 3.5% NaCl solution for Sn-9Zn- x Cu

Sn-9Zn- x Cu 钎料的腐蚀电位也随之提高, 即在 Sn-9Zn 焊料中加入 Cu, 能明显地提高焊料的抗腐蚀性能。从极化曲线后期的形状来看, 这几种钎料都发生了不同程度的孔蚀。

2.2 腐蚀产物的微观形貌分析

图 2 和图 3 所示分别为 Sn-9Zn- x Cu 钎料在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀后的 SEM 表面形貌和截面形貌。

由图 2 可知, Sn-Zn 钎料表面腐蚀较重, 且腐蚀产物的粘附性较差, 腐蚀产物剥落明显; 而 Cu 添加可以明显改善钎料表面的腐蚀产物形貌, 腐蚀产物的粘附性提高, 剥落现象降低, 腐蚀表面较致密; 随着 Cu 含量的增加, 腐蚀表面更加致密均匀。

由图 3 可知, Sn-9Zn 钎料剥落较严重, 腐蚀坑较深, 截面呈锯齿状, 说明 Zn 的选择性腐蚀严重。而 Sn-9Zn-4Cu 钎料的截面形貌较为平坦, 选择性腐蚀减弱, 腐蚀量降低。

2.3 XRD 分析

为了更好地了解 Sn-9Zn- x Cu 钎料在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为, 我们做了 X 射线衍射分析来确定钎料表面的腐蚀产物, 结果如图 4 所示。

图 4 结果显示 Sn-9Zn 焊料在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀产物包括 ZnO 、 SnO 和 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。随着铜含量的增加, 腐蚀产物中 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量逐渐减少, 同时在腐蚀区中出现含 Cu 的腐蚀产物 Cu_2O 和 CuCl_2 。最后, 在 Sn-9Zn-6Cu 中 $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ 取代了 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 即随着 Cu 含量的增加 Zn 的腐蚀产物逐渐减少。

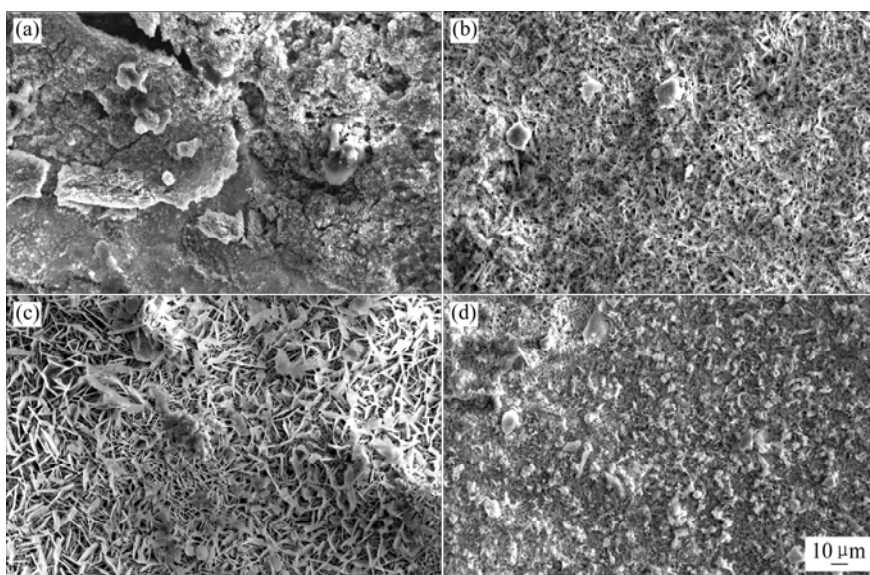


图 2 Sn-9Zn-xCu 钎料在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后的 SEM 表面形貌

Fig.2 SEM micrographs of surfaces of Sn-9Zn-xCu solders after corrosion in 3.5%NaCl solution: (a) Sn-9Zn; (b) Sn-9Zn-2Cu; (c) Sn-9Zn-4Cu; (d) Sn-9Zn-6Cu

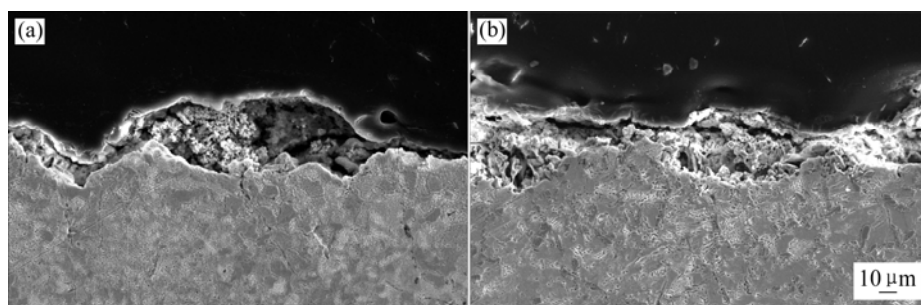


图 3 Sn-9Zn(a)和 Sn-9Zn-4Cu(b)焊料在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后的 SEM 截面形貌

Fig.3 SEM micrographs of cross sections of Sn-9Zn(a) and Sn-9Zn-4Cu(b) solders after corrosion in 3.5%NaCl solution

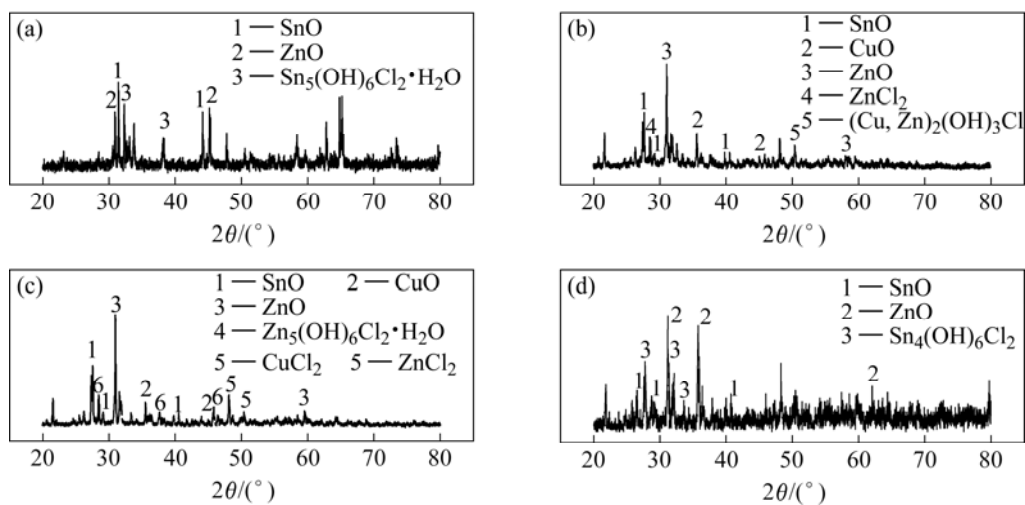


图 4 焊料在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of Sn-9Zn-xCu solders after corrosion in 3.5% NaCl solution: (a) Sn-9Zn; (b) Sn-9Zn-2Cu; (c) Sn-9Zn-4Cu; (d) Sn-9Zn-6Cu

3 讨论

从极化曲线可以看出, 添加 Cu 可以提高 SnZn 钎料的腐蚀电位, 从而提高钎料的耐蚀性。由于能够溶解在 Sn 中的最大 Zn 原子数只为 2%^[3], 因此 Sn-9Zn 焊料中含有大量活泼的、耐腐蚀性较差的富 Zn 相, 而且由于 Sn 和 Zn 的标准电极电位相差较大, 两者接触构成的腐蚀电池中 Zn 作为阳极被腐蚀, Sn 作为阴极。这是造成 Sn-9Zn 抗腐蚀能力差的主要原因。钎料中加入 Cu 元素后, 活泼的 Zn 原子与 Cu 原子形成 Cu_6Zn_5 化合物, 从而有效降低 Sn-9Zn 中富 Zn 相的数量及活性^[16], 进而提高钎料的耐腐蚀性, 表现为钎料的腐蚀电位提高。当 Cu 含量达到一定值时, 富 Zn 相数量降低到一定程度后, 腐蚀电位将不再受 Cu 含量的影响。说明添加 Cu 对提高 SnZn 钎料耐蚀性的作用是有限的。

在 Sn-9Zn 钎料中, 大量存在的富 Zn 相被选择性腐蚀。由于 Zn 的分布不均匀, 腐蚀界面呈锯齿状, 这使得钎料接触腐蚀介质的面积大大提高, 相应地提高了腐蚀速度。腐蚀产物分布不均, 粘附性差, 易剥落, 对基体也提供不了太多的保护作用。由于 Sn 和 Zn 的含量相差较大, 阳极区比阴极区面积要小得多, 这时阳极区腐蚀非常强烈, 形成严重的局部腐蚀, 虽然金属损失不大, 但带来的危害是极大的。另外 Cl^- 离子的存在也是选择性腐蚀的原因之一。从 SEM 分析得到的腐蚀形貌可知, 添加 Cu 可以改善钎料腐蚀后的表面质量。由于 Sn-9Zn-xCu 钎料中有 Cu 的存在, Zn 趋向于与 Cu 结合生成金属间化合物, 从而降低 Zn 的活性, 使选择性腐蚀减弱, 腐蚀界面相对平整, 相应减少了腐蚀速度。另外, 添加 Cu 使得腐蚀产物与基体结合较紧密、牢固, 也有利于提高氧化膜对基体的保护作用。

通过对腐蚀产物的 XRD 分析可知, 随着 Cu 含量的增加, 钎料表面 Zn 的氧化物逐渐被 Cu 的化合物所取代。可以认为, Sn-Zn-Cu 中由于有 Cu 的存在, Zn 与 Cu 结合生成较为稳定的 Cu_5Zn_8 ^[16], 使得因腐蚀而形成的 Zn 的化合物减少, Cu 和 Sn 的腐蚀产物逐渐取代了 Zn 的腐蚀产物的位置。由于 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与钎料基体的结合较差, 该产物的减少使腐蚀产物与基体结合较好, 剥落不明显。

4 结论

1) 添加 Cu 元素使 Sn-Zn 钎料在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位有一定程度的增加, 即添加 Cu 元素能改善 Sn-Zn 钎料在 NaCl 溶液中的腐蚀性能。

2) Sn-9Zn-xCu 的腐蚀产物中存在 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。随着 Cu 含量的增加, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 逐渐减少, 出现 Cu_2O 、 CuCl_2 和 $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ 等产物。添加 Cu 使 Sn-9Zn-xCu 腐蚀表面趋于均匀平整, 腐蚀产物粘附性好; 而 Sn-9Zn 选择性腐蚀严重, 腐蚀产物易剥落。

REFERENCES

- [1] Tu K N, Zeng K. Tin-lead(SnPb) solder reaction in flipchip technology[J]. Mater Sci Eng Rep, 2001, 34(1): 1-58.
- [2] Zeng K, Tu K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. Mater Sci Eng Rep, 2002, 38: 55-105.
- [3] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in micro-electronics[J]. Mater Sci Eng Rep, 2000, 27(1): 85-141.
- [4] Song J M, Lan G F, Lui T S, et al. Microstructure and tensile properties of Sn-9Zn-xAg lead-free solder alloys[J]. Scripta Mater, 2003, 48(4): 1047-1051.
- [5] Shiue R K, Tsay L W, L in C L, Ou J L. The reliability study of selected Sn-Zn based lead-free solders on Au/Ni-P/Cu substrate[J]. Microelectron Reliab, 2003, 43(3): 453-463.
- [6] McCormack M, Jin S. New lead-free Sn-Zn-In solder alloys[J]. J Electron Mater, 1994, 23: 687-690.
- [7] Knott S. Thermodynamic properties of liquid Al-Sn-Zn alloys: A possible new lead-free solder material[J]. Mater Trans, 2002, 43: 1868-1872.
- [8] Lin K L, Hsu H M. Sn-Zn-Al Pb-free solder—An inherent barrier solder for Cu contact[J]. J Electron Mater, 2001, 30: 1068-1072.
- [9] 段莉蕾, 于大全, 赵杰, 王来. Sn-9Zn-3Bi/Cu 钎焊接头在 170 °C 时效过程中的显微结构[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 842-847.
DUAN Li-lei, YU Da-quan, ZHAO Jie, WANG Lai. Microstructure of Sn-9Zn-23Bi solder/Cu joint during long-term aging at 170 °C[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 842-847.
- [10] Chang T C, Hon M H, Wang M C. Intermetallic compounds formation and interfacial adhesion strength of Sn-9Zn-0.5Ag solder alloy hot-dipped on Cu substrate[J]. J Alloy Comp, 2003, 352: 168-174.
- [11] 于大全, 赵杰, 王来. 稀土元素对 Sn-9Zn 合金润湿性的

- 影响[J].中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1001-1004.
- YU Da-quan, ZHAO Jie, WANG Lai. Wetting properties of Sn-9Zn solder alloy with trace rare earth elements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 1001-1004.
- [12] Wu C M L, Yu D Q. The wettability and microstructure of Sn-Zn-RE alloys[J]. J Electron Mater, 2003, 32: 63-69.
- [13] Wu C M L, Yu D Q. The properties of Sn-9Zn lead-free solder alloys doped with trace rare earth elements[J]. Electronic Mater, 2002, 31: 921-927.
- [14] Lin K L, Chung F C, LIU T P. The potentiodynamic polarization behavior of Pb-free $x\text{In}-9(5\text{Al}-\text{Zn})-y\text{Sn}$ solders[J]. Mater Chem Phys, 1998, 53: 55-59.
- [15] Chang T C, Hsu Y T, Hon M H, WANG M C. Enhancement of the wettability and solder joint reliability at the Sn-9Zn-0.5Ag lead-free solder alloy-Cu interface by Ag precoating[J]. J Alloy Comp, 2003, 360: 217-224.
- [16] 谢海平, 于大全, 马海涛, 王 来. Sn-Zn-Cu 无铅钎料的组织、润湿性和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1694-1699.
- XIE Hai-ping, YU Da-quan, MA Hai-tao, WANG Lai. Microstructure, wettability and mechanical properties of Sn-Zn-Cu lead free solder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1694-1699.
- [17] 李晓燕, 雷永平, 夏志东, 史耀武. Ag 含量对 Sn-Zn-Ag 无铅钎料腐蚀性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2006, 27(2): 70-72.
- LI Xiao-yan, LEI Yong-ping, XIA Zhi-dong, SHI Yao-wu. Influence of the content of Ag to corrosive nature of Sn-Zn-Ag lead-free solders[J]. Electronics Process Technology, 2004, 27(2): 70-72.
- [18] 夏志东, 穆 楠, 史耀武. 锡锌焊料的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防腐学报, 2003, 23(4): 234-238.
- XIA Zhi-dong, MU Nan, SHI Yao-wu. Corrosion behavior of tin-zinc based alloy solder[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(14): 234-238.
- [19] 何大鹏, 于大全, 王 来, Wu C M L. 铜含量对 Sn-Cu 钎料与 Cu、Ni 基板钎焊界面 IMC 的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 701-708.
- HE Da-peng, YU Da-quan, WANG Lai, Wu C M L. Effect of Cu content on IMC between Sn-Cu solder and Cu and Ni substrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 701-708.

(编辑 袁赛前)