

Sn-9Zn 钎料与内加 Cu 质点和 Cu 基体界面生长行为

卫国强¹, 况 敏², 杨永强¹, 赵 利²

(1. 华南理工大学 机械工程学院, 广州 510641;

2. 广州有色金属研究院 材料表面中心, 广州 510651)

摘要: 在 Sn-9Zn 无铅钎料中加入 Cu 金属质点, 研究在长时间钎焊条件下钎料/Cu 质点、钎料/Cu 基体界面金属间化合物(IMCs)的生长行为。结果表明: 在钎料/Cu 质点和钎料/Cu 基体界面处都生成 Cu-Zn 相(IMCs), 其组成为 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8+\text{CuZn}$ 或 Cu_5Zn_8 , 而且钎料/质点界面处 IMCs 的生长速度明显快于钎料/基体处; 同时发现, Cu 质点的加入大大减小了钎料/Cu 基体界面 IMCs 的厚度。由于 Cu 质点原位生成 Cu-Zn IMCs, 消耗了焊点中的 Zn, 因此 Sn-9Zn/Cu 接头的可靠性得以提高。

关键词: Sn-9Zn 钎料; 无铅钎料; Cu 质点; 金属间化合物

中图分类号: TG 454 文献标识码: A

Interfacial growth behavior of Sn-9Zn/additive Cu-particles and Sn-9Zn/Cu-substrate

WEI Guo-qiang¹, KUANG Min², YANG Yong-qiang¹, ZHAO Li²

(1. College of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. Materials Surface Centre, Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The growth behavior of interfacial intermetallic compounds (IMCs) of Sn-9Zn/additive Cu-particles and Sn-9Zn additive Cu-substrate was investigated under the condition of extended soldering time. The results show that the Cu-Zn phases, which are composed of Cu_5Zn_8 and CuZn or Cu_5Zn_8 , are formed at the interfaces of both Sn-9Zn/Cu-particles and Sn-9Zn/Cu-substrate, simultaneously the growth rate of IMCs of Sn-9Zn/Cu-particles is markedly higher than that of Sn-9Zn/Cu-substrate. It is also shown that the addition of Cu-particles in Sn-9Zn solder greatly reduces the thickness of IMCs layer of Sn-9Zn/Cu-substrate. The reliability for Sn-9Zn/Cu joint is improved for the diminished Zn content in soldering joint due to the in-situ formation of IMCs of Sn-9Zn/Cu-particles.

Key words: Sn-9Zn solder; lead-free solder; Cu-particle; intermetallic compound (IMCs)

Sn-38Pb 钎料因其优异的性能和低廉的成本在电子组装行业中被广泛使用。但是 Pb 及其化合物属于有害物质, 长期使用会对环境和人类健康造成危害, 欧盟等许多国家已禁止进口含 Pb 电子产品。在寻找传统的 Sn-38Pb 钎料的替代品的过程中, Sn-9Zn 无铅钎料($\theta_m=198^\circ\text{C}$)由于熔点接近 Sn-38Pb 钎料($\theta_m=183^\circ\text{C}$), 并且具有优异的力学性能及良好的经济性, 被认为是 Sn-38Pb 钎料的潜在替代品之一^[1-3]。在对 Sn-9Zn 钎料的研究中发现, 在 Sn-9Zn/Cu 钎焊接头形

成的金属间化合物(IMCs)是 Cu-Zn IMCs 而不是 Cu-Sn IMCs。由于 Cu-Zn IMCs 的高温不稳定性, 在多次再流焊及服役过程中接头界面 Cu-Zn IMCs 过度生长甚至分解导致接头界面出现孔洞, 同时焊点中单质锌的存在将引起电化学腐蚀, 降低接头的可靠性^[4-7]。

为限制 Sn-9Zn/Cu 钎焊接头界面 Cu-Zn IMCs 的生长及降低焊点中单质 Zn 的含量, 可通过合金化方法在 Sn-9Zn 钎料中加入与 Zn 的亲合力比 Sn 大的合金元素, 如 Cu 和 Ni 等^[8-10], 以降低 Zn 的活性来达

到以上目的。但 Cu 或 Ni 的加入将导致 Sn-9Zn 钎料的熔点升高, 这将丧失 Sn-9Zn 无铅钎料熔点接近 Sn-38Pb 钎料的优势。本文作者采用复合钎料^[11-17]方法, 通过在 Sn-9Zn 粉状钎料中加入 Cu 质点, 制得 Cu 质点增强的 Sn-9Zn/Cu_p 复合钎料。在钎焊时 Cu 质点原位生成 IMCs, 在不升高 Sn-9Zn 钎料熔点的前提下, 降低钎焊接头界面 Cu-Zn IMCs 的生长速度, 从而减小钎料/基体界面 IMCs 的厚度并降低焊点中单质 Zn 的含量, 以提高焊点的可靠性^[18]。为了探讨 Cu 质点的加入对 Cu 基体界面 IMCs 生长的影响, 以及 Cu 质点界面和 Cu 基体界面 IMCs 的生长机理, 研究 Cu 质点界面 IMCs 的生长行为, 并与 Cu 基体界面 IMCs 的生长行为进行了比较, 从理论上解释在 Sn-9Zn 钎料中加入少量 Cu 质点就可降低 Cu 基体界面 IMCs 厚度的原因。

1 实验

1.1 Sn-9Zn/Cu_p复合钎料的制备

在粒径为 45 μm 的 Sn-9Zn 粉状钎料(图 1(a))中加入不同比例粒径为 8 μm 的 Cu 粉(图 1(b)), 加入量分别为 Sn-9Zn 钎料的 2% 和 5%(质量分数, 下同), 用自

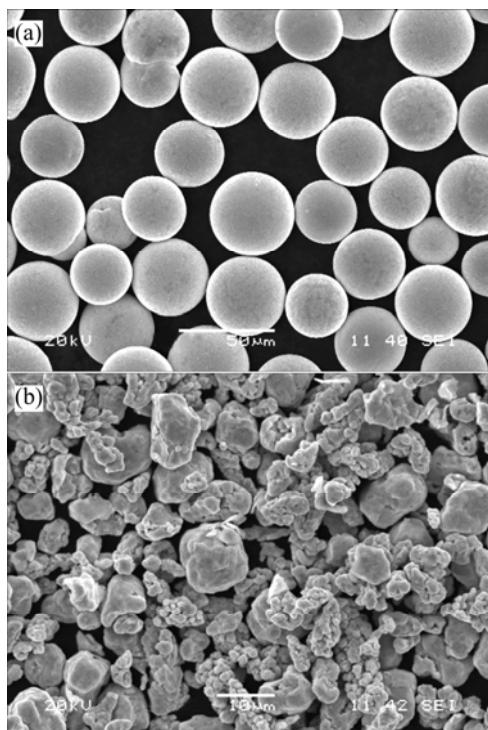


图 1 Sn-9Zn 粉状钎料和 Cu 粉的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of Sn-9Zn powdery solder(a) and Cu-particle(b)

制的活性钎剂加入到按以上比例配制好的钎料中, 通过搅拌方法调制成膏, 其中钎剂的加入量为复合钎料的 12%。为保证粉状钎料和 Cu 质点的混合均匀, 搅拌时间不少于 30 min。

1.2 钎焊试样的制备

Cu 基板采用纯度为 99.95% 的纯铜, 尺寸为 30 mm × 30 mm × 0.2 mm。纯铜试样用 800 号砂纸磨光后, 分别在 5%(体积分数)的 HCl 溶液、去离子水和酒精溶液中浸泡并吹干, 然后用分配器把复合钎料膏定量的注在试样中央(注入量约为 200 mg)。将准备好的试样放入再流焊炉中进行钎焊, 钎焊温度为 230 °C, 钎焊时间为 40 s, 出炉空冷。二次再流焊的参数为 $\theta_f=230$ °C, $t_{r1}=5$ min, $t_{r2}=10$ min。

1.3 试样检测与观察

把钎焊试样在焊点中心处切开, 用环氧树脂进行镶嵌, 镶样时保证试样和观察面垂直, 然后打磨、抛光, 最后用腐蚀液(HNO₃ 5%, HCl 3%, CH₃OH 92%, 体积分数)进行腐蚀。采用 LEICA DMIRM 光学显微镜和 JSM-5910 扫描电镜对组织形貌、界面层厚度进行观察分析, 用 NORAN 能谱分析仪对 IMCs 成分进行半定量分析。

2 实验结果

2.1 钎料/基体界面显微组织

图 2 所示为 Sn-9Zn, Sn-9Zn+2%Cu, Sn-9Zn+5%Cu 这 3 种钎料钎焊后经 230 °C、10 min 再流焊的钎料/基体界面的显微形貌。图 3 所示为在扫描电镜上测量所得的 Cu-Zn IMCs 的厚度。EDX 成分分析表明, 钎料/基体 IMCs 由 Cu₅Zn₈(钎料边)和 CuZn(Cu 基体边)组成, 和文献[5]的结果一致。图 4 所示为再流焊时间对钎料/基体界面 IMCs 厚度的影响。

2.2 钎料/质点界面显微组织形貌及成分分析

图 5 所示为 Sn-9Zn+2%Cu 复合钎料经 230 °C, 40 s 钎焊后的焊点中 Cu 质点界面的形貌及元素分布。表 1 所列为 Cu 质点从边缘到中心的 EDX 成分分析结果。从图 5 及表 1 可以看出, 从质点边缘到中心处相组织分别为 Cu₅Zn₈, CuZn 和没有反应的 Cu, Cu-Zn IMCs 的厚度大约为 3.3 μm。

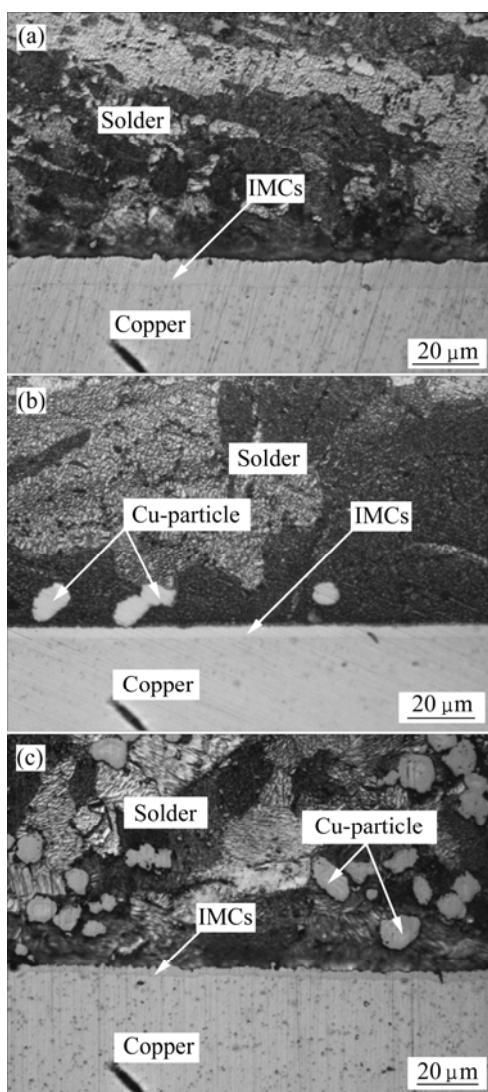


图2 钎料/基体界面的显微形貌

Fig.2 Interfacial morphologies of solder/substrate under reflowing at 230 °C for 10 min: (a) Sn-9Zn; (b) Sn-9Zn+2%Cu; (c) Sn-9Zn+5%Cu

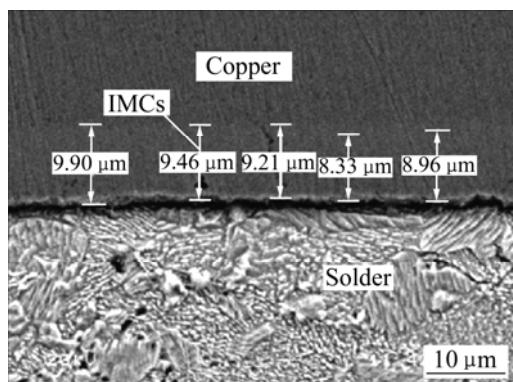


图3 IMCs 厚度的测量

Fig.3 Measurement of thickness of IMCs

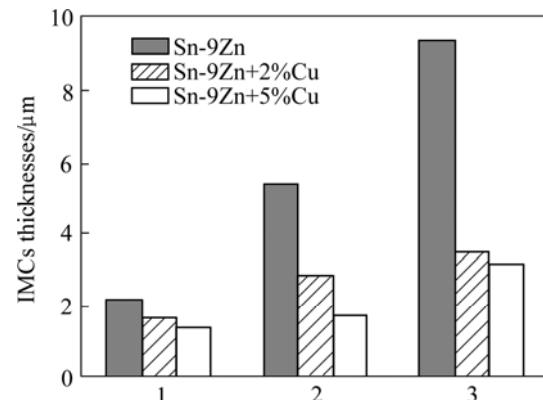


图4 再流焊时间对 IMCs 厚度的影响

Fig.4 Influence of reflowing time on thickness of IMCs: 1—Soldering 40 s; 2—Reflowing 5 min; 3—Reflowing 10 min

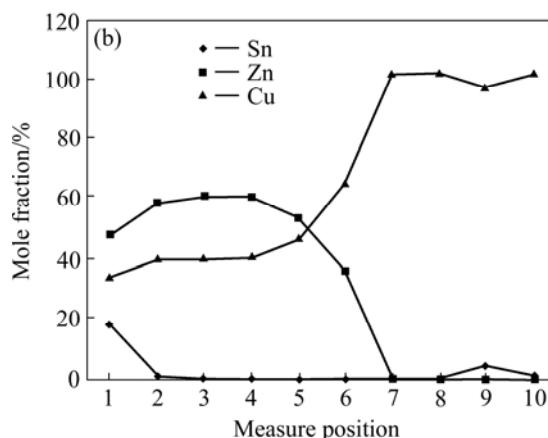
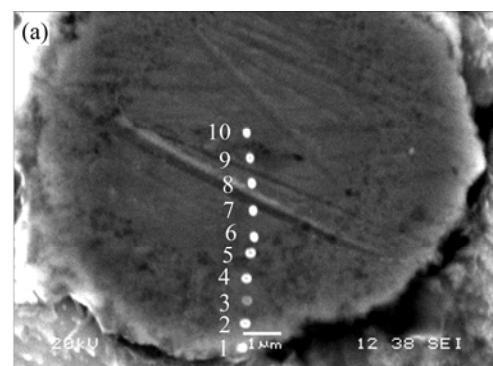


图5 Sn-9Zn+2%Cu/Cu 质点界面形貌与元素分布

Fig.5 Sn-9Zn+2%Cu/Cu_p interface morphology(a) and element distribution(b) under soldering at 230 °C for 40 s

图6所示为Sn-9Zn+2%Cu复合钎料经230 °C, 5 min再流焊后焊点中Cu质点界面的形貌及元素分布。表2所列为从Cu质点边缘到中心的EDX成分分析结果。从图6及表2可以看出,由于该质点较小(直径为6.58 μm), Cu已经全部转化为Cu₅Zn₈相,不存在CuZn相。说明要生成CuZn相,必须要有足够量的Cu供给。

表 1 Sn-9Zn+2%Cu 钎料 230 °C, 40 s 钎焊 Cu 质点处 EDX 元素分析

Table 1 EDX element analysis of Sn-9Zn+2%Cu/Cu-particle interface under soldering at 230 °C for 40 s

Measure position	Sn	Zn	Cu
1	18.94	47.00	34.06
2	1.69	58.18	40.13
3	0	60.08	39.20
4	0.31	59.42	40.28
5	0.35	53.21	46.44
6	0.57	35.47	63.97
7	0.41	0	99.59
8	0.44	0	99.56
9	4.98	0	95.02
10	1.15	0	98.85

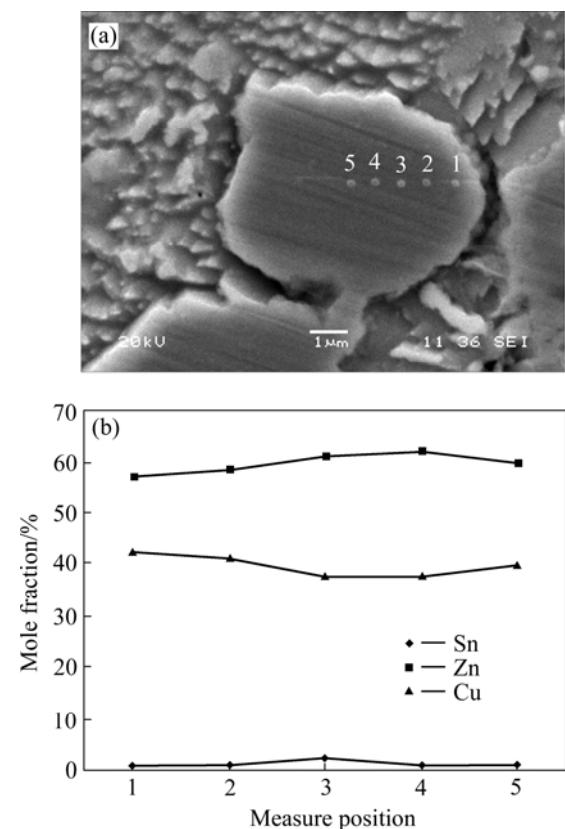


图 6 Sn-9Zn+2%Cu/Cu 质点形貌及元素分布

Fig.6 Sn-9Zn+2%Cu/Cu-particle interface morphology and element distribution under reflowing at 230 °C for 5 min

图 7 所示为 Sn-9Zn+2%Cu 复合钎料经 230 °C, 10 min 再流焊的焊点中 Cu 质点界面的形貌及元素分布。表 3 所列为从 Cu 质点边缘到质点中心的 EDX 成

分分析。从图 7 和表 3 可以看出, Cu 质点完全转化为 Cu-Zn IMCs, Cu 质点的外层为 Cu₅Zn₈ 相, 内层为 CuZn 相, 因为质点的直径大约为 12 μm, 说明 Cu-Zn IMCs 的厚度超过 6 μm。

表 2 Sn-9Zn+2%Cu 钎料 230 °C, 5 min 再流焊 Cu 质点处 EDX 元素分析

Table 2 EDX element analysis of Sn-9Zn+2%Cu/Cu-particle interface under reflowing at 230 °C for 5 min

Measure position	Sn	Zn	Cu
1	0.75	56.85	42.40
2	0.62	58.52	40.86
3	1.74	60.75	37.51
4	0.54	62.07	37.39
5	0.91	59.49	39.60

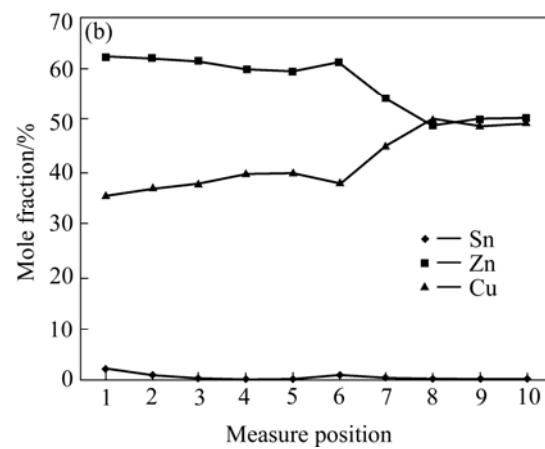
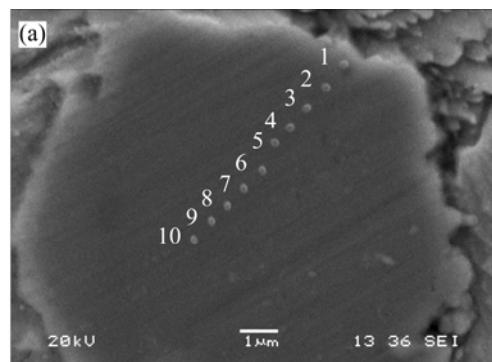


图 7 Sn-9Zn+2%Cu/Cu 质点形貌及元素分布

Fig.7 Sn-9Zn+2%Cu/Cu-particle interface morphology and element distribution under reflowing at 230 °C for 10 min

2.3 质点和基体界面处 IMCs 厚度比较

图 8 所示为不同再流时间的 Cu 质点和 Cu 基体界面处的 IMC 厚度。可以看出, 随着时间的延长, 无论

表3 Sn-9Zn+2%Cu 钎料 230 °C, 10 min 再流焊 Cu 质点处 EDX 元素分析

Table 3 EDX element analysis of Sn-9Zn+2%Cu/Cu-particle interface under reflowing at 230 °C for 5 min (mole fraction, %)

Measure position	Sn	Zn	Cu
1	2.22	62.17	35.61
2	0.95	62.08	36.97
3	0.47	61.71	37.83
4	0.37	59.90	39.73
5	0.53	59.51	39.97
6	0.67	61.52	37.81
7	0.56	54.26	45.19
8	0.23	49.26	50.50
9	0.61	50.36	49.03
10	0.29	50.30	49.41

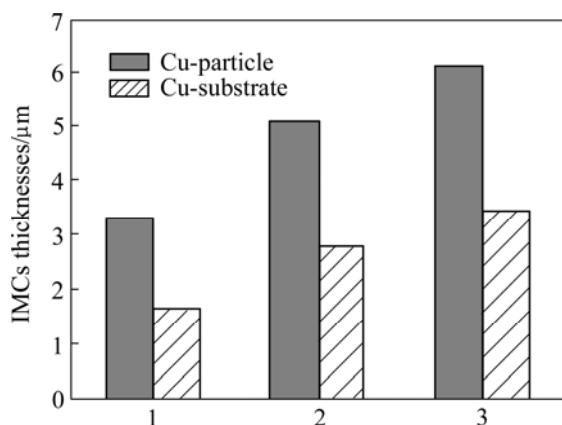


图 8 Cu 质点和 Cu 基体界面处 IMCs 厚度的比较

Fig.8 Comparison of interfacial IMCs thickness between Cu-particle and Cu-substrate: 1—Soldering 40 s; 2—Reflowing 5 min; 3—Reflowing 10 min

是在 Cu 质点处, 还是在 Cu 基体处, IMC 的厚度都增加; 在相同的再流焊条件下, Cu 质点处的厚度大大超过 Cu 基体处的厚度。

3 分析与讨论

在 Sn-9Zn 粉状钎料中加入少量的 Cu 质点, 就可大大降低钎料/基体界面 Cu-Zn IMCs 的生长速度, 减小界面 IMCs 的厚度; 另一方面, Cu 质点原位生成 IMCs, 降低了焊点中单质 Zn 的含量, 使焊点的耐腐蚀性得以提高; 而在焊点中原位生成的 IMCs 可强化

焊点, 提高焊点的热疲劳及蠕变性能, 从而提高焊点可靠性。

在相同钎焊条件下, Cu 质点界面处所形成的 Cu-Zn IMCs 的厚度大大超过基体界面处所形成的 Cu-Zn IMCs 的厚度, 说明 Cu 质点“捕获” Zn 的能力大于 Cu 基体。Cu 质点的加入对钎料/基体界面 IMCs 的形成有明显的影响, 而钎料/质点界面和钎料/基体界面的 IMCs 生长行为存在明显的差异。

3.1 Cu 质点、Cu 基体的溶解行为

钎焊时质点、基体界面反应界面示意图如图 9 所示。当用 Sn-9Zn 钎料(加质点或不加质点)钎焊 Cu 时, Cu 首先在界面溶解进入液态 Sn-9Zn 钎料中, 在局部位置处达到饱和, 由于 Zn 和 Cu 的亲合力比 Zn 和 Sn 的亲和力大, 因此在界面上形成 Cu-Zn IMCs, Cu 的溶解速率和界面处液态钎料中 Zn 的浓度分布将影响界面 IMCs 的生长行为。

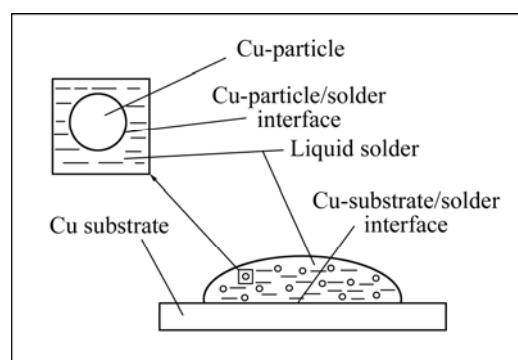


图 9 钎焊过程钎料/基体和钎料/质点界面反应示意图

Fig.9 Sketch of interfacial reaction for solder/substrate and solder/particle under soldering

根据固态金属在液态金属中的溶解公式, 单位面积固态金属溶解量的表达式为

$$Q = c_L \rho_L \frac{V_L}{S} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha t S}{V_L}\right) \right] \quad (1)$$

式中 c_L 为固态金属在液态金属中的极限溶解度; ρ_L 为液态金属的密度; V_L 为液态金属的体积; S 为液-固态金属的接触面积; α 为固态金属的原子在液态金属中的溶解系数; t 为接触时间。

溶解量的另一表达式为

$$Q = h \rho(Cu) \quad (2)$$

式中 h 为所消耗 Cu 的厚度; $\rho(Cu)$ 为 Cu 的密度。

所消耗的 Cu 一部分融入液态钎料中, 另一部分

和 Zn 反应生成 IMCs，因此 h 可表示为

$$h = \frac{1}{\rho(\text{Cu})S} (wV_L\rho_L + w(\text{Cu})\rho_c V_c) \quad (3)$$

式中 w 为 Cu 在液态钎料中的质量分数； $w(\text{Cu})$ 为 Cu 在 Cu-Zn IMCs 中质量分数； V_c 为 IMCs 的体积； ρ_c 为 IMCs 的密度。

把式(2)代入式(1)得：

$$h = c_L \frac{\rho_L}{\rho(\text{Cu})} \frac{V_L}{S} \left[1 - \exp \left(-\frac{\alpha t S}{V_L} \right) \right] \quad (4)$$

当 Cu 在液态钎料中达到饱和时，Cu 的溶解率只和 IMCs 的体积变化率有关，因此对式(4)求导数，可得界面 IMCs 的生长速率为

$$\frac{dh}{dt} = c_L \alpha \frac{\rho_L}{\rho(\text{Cu})} \exp \left(-\alpha t \frac{S}{V_L} \right) \quad (5)$$

从式(5)可知，界面 IMCs 的生长速率只和液-固态金属的接触面积、液态钎料的体积及接触时间有关。在本实验条件下 Cu 质点界面和 Cu 基体界面在液态 Sn-9Zn 钎料中所处的状态是不同的，对于单个 Cu 质点而言， S/V_L 比值较小(相当于浸沾钎焊)，而对于 Cu 基体而言， S/V_L 比值较大，从式(5)可以看出，Cu 质点/钎料界面处的 IMCs 的生长速率大于 Cu/基体界面处的生长速率，这和实验结果一致。

3.2 Cu 质点、Cu 基体/钎料界面的扩散行为

当在界面处形成的 Cu-Zn IMCs 变成连续层时，就没有 Cu 和液态 Sn-9Zn 钎料的接触，此时 Cu-Zn IMCs 层的生长就要靠液态钎料中的 Zn 和质点、基体中的 Cu 扩散通过 IMCs 层和 IMCs 层中的 Cu、Zn 扩散来满足。扩散过程有新相的生成，属于反应扩散，而反应扩散速度(反应层增厚的速度)取决于化学反应速度和原子扩散速度两个因素。若反应扩散速度由原子扩散控制，则反应层厚度与时间呈抛物线关系；若反应扩散过程由反应速度控制，则反应层厚度与时间呈线性关系。从图 4 和 8 可以看出，在本实验条件下，IMCs 层的生长主要受化学反应速度控制。

综上所述，由于在钎焊时 Cu 质点界面、Cu 基体界面的溶解速度不同，Cu 质点“捕获”钎料中 Zn 的能力大于 Cu 基体，在钎料中加少量的 Cu 粉就能明显减少 Cu 基体界面 IMCs 的厚度。少量 Cu 粉的加入，在钎焊时对钎料的流动性(引起液态钎料的粘度变化)不会产生明显的影响。

4 结论

1) 在 Sn-9Zn 钎料中加入 Cu 质点，可大大减低 Sn-9Zn 钎料/Cu 基体界面 IMCs 的生长速度，从而有效压缩 IMCs 层的厚度，界面 IMCs 由 Cu-Zn 相组成。

2) 钎焊时 Sn-9Zn 钎料/Cu 质点界面 Cu 的溶解速度明显大于 Sn-9Zn 钎料/Cu 基体界面处的，因此 IMCs 层的生长速率大于钎料/Cu 基体界面的生长速率，导致 Cu 质点处 IMCs 的厚度明显大于 Cu 基体处。

3) 由于 Cu 质点“捕获”钎料中 Zn 的能力大于 Cu 基体，在 Sn-9Zn 钎料中加入少量的 Cu 粉，就可显著降低焊点界面 IMCs 的厚度；Cu 质点原位生成 IMCs，可减少焊点中单质 Zn 的含量，从而提高焊点可靠性。

REFERENCES

- [1] Laurila T, Vuorinen V, Kivilahti J K. Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials[J]. Mater Sci Eng R, 2005, R49: 1–60.
 - [2] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A27(1): 85–141.
 - [3] Suganuma K. Advance in lead-free electronics soldering[J]. Current Opinion in Solid State Materials Science, 2001, 5(1): 55–64.
 - [4] Zeng K, Tu K N. Six cases of reliability of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. Mater Sci Eng R, 2002, R38(1): 55–105.
 - [5] Suganuma K, Niihara K. Wetting microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu[J]. Journal of Materials Research, 2002, 13(10): 2859–2865.
 - [6] Vaynman S, Ghosh G, Fine M E. Some fundamental issues in the use of Zn-containing lead-free solders for electronic packaging [J]. Mater Trans, 2004, 45(3): 630–636.
 - [7] Huang C W, Lin K L. Interfacial reactions of lead-free Sn-Zn based solders on Cu and plated electroless Ni-P/Au layer under aging[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(12): 3560–3568.
 - [8] Yu D Q, Xie H P, Wang L. Investigation of interfacial microstructure and wetting property of newly developed Sn-Zn-Cu solders with Cu substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 385: 119–125.
 - [9] 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.
- [10] Ichitsubo T, Matsubara E, Fujiwara K, Yamaguchi M, Irie H, Kumammoto S, Anada T. Control of compound forming reaction at the interface between SnZn solder and Cu substrate[J]. Journal of Alloys and Compound, 2005, 392: 200–205.
- [11] Marshall J L, Calderon. Hard-Particle reinforced composite solders (Part 1): Microcharacterisation[J]. Soldering and Surface mount Technology, 1997, 9(2): 22–28.
- [12] Lin D C, Liu S, Guo T M, Wang G X, Srivatsan T S, Petraroli M. An investigation of nanoparticles addition on solidification kinetics and microstructure development of tin/lead solder[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A360: 285–292.
- [13] Lee J H. Reflow characteristics of Sn-Ag matrix in-situ composite solders[J]. Scripta Materialia, 2000, 42(8): 827–831.
- [14] YAN Yan-fu, LIU Jian-ping, SHI Yao-wu, XIA Zhi-dong. Study on Cu particles-enhanced SnPb composite solder[J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(3): 218–223.
- [15] Kumar K M, Kripesh V, Shen L, Tay A A O. Study on the microstructure and mechanical properties of a novel SWCNT-reinforced solder alloy for ultra-fine pitch applications[J]. Thin Solid Films, 2006, 504(1/2): 371–378.
- [16] Nai S M L, Wei J, Gupta M. Influence of ceramic Reinforcements on the wettability and mechanical properties of novel lead-free solder composites[J]. Thin Solid Films, 2006, 504(1/2): 401–404.
- [17] Lee J G, Guo F, Subramanian K N, Lucas J P. Intermetallic morphology around Ni particles in Sn-3.5Ag solder[J]. Soldering and Surface Mount Technology, 2002, 14(2): 11–17.
- [18] 卫国强. 一种铜粉增强的锡锌复合钎料及其制备方法[P]. CN1931509, 2006-10-13.
- WEI Guo-qiang. A sort of Sn-Zn composite solder reinforced by copper powder and its preparing method: CN, 1931509[P]. 2006-10-13.

(编辑 陈爱华)