

文章编号: 1004 - 0609(2006)07 - 1177 - 07

高温、高湿环境中时效时 Sn-Zn 基无铅焊点的显微组织演化^①

韦习成^{1, 2}, 鞠国魁¹, 孙 鹏², 程兆年², 上官东凯^{2, 3}, 刘建影²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072;

2. 上海大学 新型显示与应用集成教育部重点实验室中瑞联合微系统集成技术中心, 上海 200072;

3. 美国伟创立公司 先进组装和环境技术部, San Jose, CA, USA)

摘 要: 研究 Sn-Zn 基焊料经高温和高湿环境时效后的显微组织演化。在涂覆 Au/Ni 合金的 PCB 镀铜焊盘上焊接 3 种 Sn-Zn 基焊料的试样(Sn-9Zn 合金、Sn-8Zn-3Bi 合金以及 Sn-7Zn-Al(30×10^{-6}) 合金), 然后在 120 °C, 100% 相对湿度、 2.03×10^5 Pa 下分别时效 96 h 和 192 h。结果表明, Zn 原子向表面和界面扩散, 形成富 Zn 相并长大。粗大的 Zn 相易于导致 O 元素的富集, 使与 β -Sn 界面弱化, 从而降低在位移控制加载模式下的低周疲劳寿命。

关键词: Sn-Zn 基焊料; 时效; 湿度; 显微组织; 低周疲劳

中图分类号: TN 406

文献标识码: A

Microstructure evolution of Sn-Zn based lead free solder joints aged in humid atmosphere at high temperature

WEI Xi-cheng^{1, 2}, JU Guo-kui¹, SUN Peng²,

CHENG Zhao-nian², SHANGGUAN Dong-kai^{2, 3}, LIU Johan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Sino-Swedish Microsystem Integration Technology (SMIT) Centre, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

3. Advanced Assembly and Environmental Technologies, Flextronics Corporate Technology Group, San Jose, California, USA)

Abstract: The Sn-Zn based lead free solder appears to be an attractive alternative with a melting temperature relatively close to eutectic SnPb. The addition of bismuth in Sn-Zn alloy improves its wettability and aluminum is beneficial to improve the oxidation resistance. The degradation of Sn-Zn based solder joints after exposed in the temperature and humid atmosphere with high pressure was studied. Three kinds of Sn-Zn system solders (Sn-9Zn, Sn-8Zn-3Bi and Sn-7Zn-Al (30×10^{-6})) were soldered on copper pad with a layer of Au/Ni and the specimens were stored in a pressure cooker for 96 or 192 h. The temperature and the relative humidity in the cooker were 120 °C and 100% respectively. The mechanical fatigue test was carried in a displacement-controlled mode to measure the low cycle fatigue of the joints. The results show that Zn diffuses to the surface and interface while coarsening at the same time, and the coarser Zn has weak interface with β -Sn matrix and oxides form. High temperature and high humidity exposure decreases the mean life of Sn-Zn solder joints when they are subjected to 120 °C and 100% relative humidity with 2.03×10^5 Pa pressure for 192 h.

Key words: Sn-Zn based solder; aging; humidity; microstructure; low cycle fatigue

① 基金项目: 上海市科委国际合作资助项目(045107006, 035007031); 欧盟“Flex-Eman”资助项目(COOP-CT-2003-507983)

收稿日期: 2005-11-28; 修订日期: 2006-04-02

通讯作者: 韦习成, 副研究员; 电话: 021-56331462; 传真: 021-56331977; E-mail: wxc1028@staff.shu.edu.cn

过去十几年间, 欧盟出台了一系列新的法规, 迫使电子制造业在封装互连中逐步减少对含铅焊料的使用。截止于 2006 年 7 月, 凡进入欧盟市场的电子产品必须无铅化。Sn-Pb 共晶焊料中锡与铅的比例为 63: 37, 共晶温度 183 °C。随着无铅化的日期日益迫近, 无铅焊料的发展受到广泛关注。例如, 含 3%~4% Ag 的 Sn-Ag-Cu, 熔点高达 217 °C, 比 Sn-37Pb 熔点高 34 °C, 因此 Sn-Ag-Cu 焊料的回流温度高达 250 °C。为满足较高的回流温度, 待焊器件及基板需要更好的耐热性。因此考虑到封装设备的兼容性, 急需发展低熔点的无铅焊料。

Sn-Zn 焊料由于其与 Sn-Pb 相近的共晶温度, 理所当然地是二元 Sn-Pb 合金焊料的理想替代品^[1]。但尚有不少问题有待攻克, 如, Zn 是还原性较高的元素, 在高温下极易氧化, 提高其抗氧化性的途径之一是加入某种合适元素。Al 元素是一种可能的选择。研究表明^[2~4], 在合金制备过程中, Al 会在液态 Sn-9(Zn-5Al) 合金表面生成致密氧化膜, Al 氧化膜的形成抑制了 Sn 与 Zn 的进一步氧化, 提高了合金的抗氧化性能。实验已证实^[5~12], 在 Sn-Zn 共晶合金中加入少量的 Bi, 可以提高焊料在电子封装中的焊接性能, 同时降低回流温度。典型的 Sn-Zn 基焊料替代品(替代 Sn-Pb) 包括二元合金 Sn-9Zn 以及三元合金 Sn-Zn-Bi, Sn-Zn-Al, Sn-Zn-Ag 和 Sn-Zn-Cu 等。目前 NEC 公司已经研制出 Sn-8Zn-3Bi 合金, 并应用于个人电脑产品上。Fujitsu 公司也于 2002 年 6 月研制出 Sn-Zn-Al 无铅焊料^[13]。但有关 Sn-Zn 基焊料在高温高湿环境下组织和性能变化的研究很少。本文作者对 Sn-Zn 基焊点在 120 °C, 100%、 2.03×10^5 Pa 湿度下分别时效 96 h 和 192 h 后的微观组织演变及其低周疲劳性能进行了研究, 以探讨这些因素对焊点可靠性的影响。

1 实验

实验采用法国 Avantec 化学公司提供的 Sn-9Zn、Sn-8Zn-3Bi 和 Sn-7Zn-Al (30×10^{-6}) 焊膏。在涂覆 Au/Ni 合金的 PCB(Printed circuit board) 印刷电路板的铜焊盘上, 将两片 FR-4 板(玻璃纤维板)的焊点对中夹持, 采用回流焊形成焊点。制造过程采用传统的 SMT(Surface mount technology) 工艺。Sn-Zn 基焊料的回流温度曲线的最高温度为 230 °C, 总的回流时间为 6 min, 熔点以上保温时间约 1 min。然后试样取出空冷至室温, 再将其保存

于 2.03×10^5 Pa、120 °C, 100% 相对湿度的 Hirayama PC-242 高压釜中分别时效 96 h 和 192 h。随后在室温下采用 Instron 5548 型微应变机械疲劳测试仪对试样进行低周疲劳测试(LCF)。LCF 实验采用的是位移控制加载模式, 实验波形为三角波($R=-1$), 加载应变幅为 40 μm 。低周疲劳测试后的试样用金刚石刀片切割成小片, 制成金相实验试样。组织腐蚀采用 2% HCl+4% HNO₃+94% C₂H₅OH 的溶液, 在光学显微镜和扫描电镜下观察其内部微观组织的变化, 通过 SEM 线扫描研究焊点中各元素的分布。所用焊料合金列于表 1。

表 1 研究所用焊料合金性能

Table 1 Properties of solder alloys investigated

Material	Liquid temperature/ °C	Solid temperature/ °C
Sn-9Zn	199	199
Sn-8Zn-3Bi	197	187
Sn-7Zn-Al (30×10^{-6})	210	199

2 实验结果

2.1 焊点的微观结构

回流焊后空冷试样经 50 °C 退火 24 h 以消除残余应力^[3]。图 1(a)~(c) 所示分别为 Sn-9Zn, Sn-8Zn-3Bi 和 Sn-7Zn-Al (30×10^{-6}) 的显微组织。3 种焊料中富 Zn 相形态随化学成分不同而变化。图 1(a) 所示 Sn-9Zn 合金晶粒较大, 两相共晶凝固组织分布均匀, 较亮基体相是 β -Sn, 暗针状是富 Zn 相^[14]。Sn-8Zn-3Bi 焊料的微观组织由胞状混合相和粗针状相组成。Sn-7Zn-Al (30×10^{-6}) 的微观组织主要是大胞状结构。

2.2 低周疲劳测试

表 2 列出了 Sn-8Zn-3Bi 和 Sn-7Zn-Al (30×10^{-6}) 在控制位移(40 μm) 加载条件下焊点的平均疲劳寿命。结果显示, Sn-8Zn-3Bi 和 Sn-7Zn-Al (30×10^{-6}) 焊料在经受高温和高湿环境时效后, 焊点可靠性严重下降。在高压釜中时效 96 h 试样的疲劳寿命是标准试样的 32%~47%。同时, 在高压釜中时效 192 h 试样的疲劳寿命仅为标准试样的 6%~10%, 说明随着时效时间的延长, 焊点的可靠性下降愈加显著。

2.3 高温、高湿度环境下试样显微结构的演变

图 2 和图 3 所示为 Sn-8Zn-3Bi 和 Sn-7Zn-Al

(30×10^{-6}) 焊点在高压釜中时效处理后疲劳测试失效焊点的光学显微照片。可以发现, 在高压釜中, 试样的显微组织发生了显著变化。时效 192 h 后的试样基体中的黑色析出相明显比时效 96 h 后的大而且多。另外, 从图中还可以发现, 所有试样的疲



图 1 Sn-9Zn, Sn-8Zr-3Bi 和 Sn-7Zr-0.03Al 合金的显微组织

Fig. 1 Microstructures of Sn-9Zn(a), Sn-8Zr-3Bi(b) and Sn-7Zr-0.03Al(c) alloys

表 2 Sn-Zn 基焊点的疲劳寿命

Table 2 Fatigue lifetime for Sn-Zn system solder joints

Material	Low cycle fatigue lifetime/ cycle		
	Before aging	Aging 96 h	Aging 192 h
Sn-8Zr-3Bi	4 183	1 953	240
Sn-7Zr-Al(30×10^{-6})	642	205	65

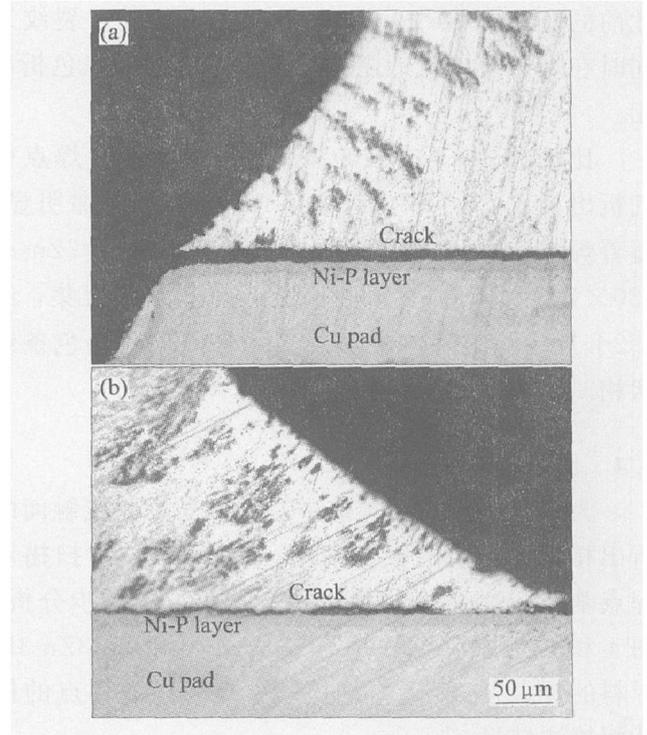


图 2 Sn-8Zr-3Bi 焊点试样经 120 °C, 100% 相对湿度高压釜中时效并经 LCF 的失效组织

Fig. 2 Failures in solder joints of Sn-8Zr-3Bi after 120 °C, 100% relative humidity aging in pressure cooker and LCF testing (a) —aging 96 h; (b) —aging 192 h

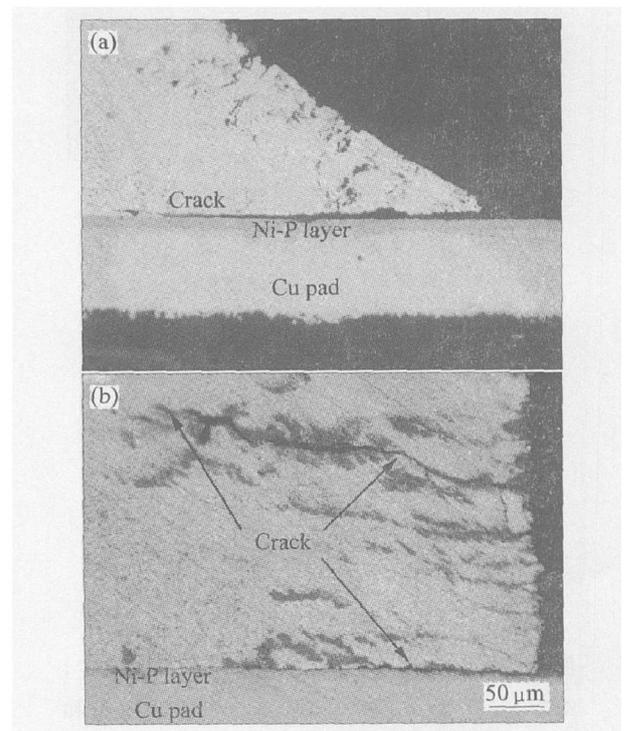


图 3 Sn-7Zr-Al (30×10^{-6}) 焊点试样经 120 °C, 100% 相对湿度高压釜中时效并经 LCF 后的失效组织

Fig. 3 Failures in solder joints of Sn-7Zr-Al (30×10^{-6}) after 120 °C, 100% relative humidity aging in pressure cooker and LCF testing (a) —aging 96 h; (b) —aging 192 h

劳裂纹都是沿着焊点与焊盘的界面形成并扩展(而此前的一些研究中,焊料内部也曾发现过裂纹),同时在焊点裂纹附近还发现了一些细微的黑色析出相。

比较图 2(a) 与 3(a) 发现, Sn-8Zn-3Bi 焊点中的析出相比 Sn-7Zn-1Al (30×10^{-6}) 中的更加明显。随着焊点在高压釜中时效时间的延长, Sn-7Zn-1Al (30×10^{-6}) 焊料中的析出相逐渐长大并聚集, 经 192 h 后的焊料基体中形成了大范围的暗褐色条纹状相。

2.4 线扫描结果分析

为了分析失效后焊点中及焊点与焊盘接触面的析出相和各元素的分布情况, 采用 SEM 线扫描对焊点基体和裂纹处界面的成分进行了进一步分析。图 4 和图 5 分别为 Sn-9Zn 共晶焊料和 Sn-8Zn-3Bi 焊料的焊点在高压釜中时效 96 h 后失效焊点的横截面检测结果。

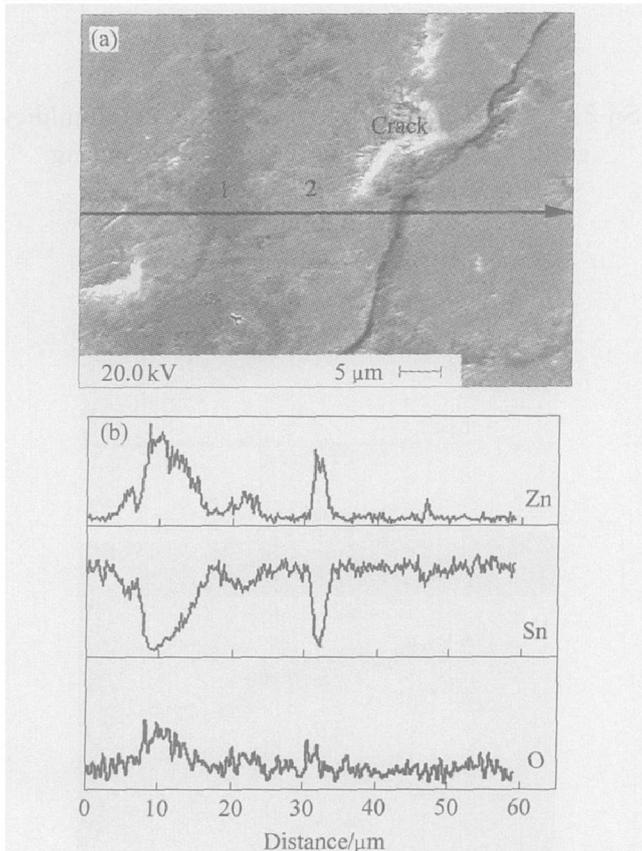


图 4 Sn-9Zn 焊点在 120 °C, 100% 相对湿度, 2.03×10^5 Pa 条件下时效 96 h 后的 SEM 像和 EDS 线扫描成分分布

Fig. 4 SEM image of Sn-9Zn solder after exposure to 120 °C, 100% relative humidity, 2.03×10^5 Pa condition for 96 h(a) and composition distribution from EDS-test with line scanning on cross section of Sn-9Zn solder joint(b)

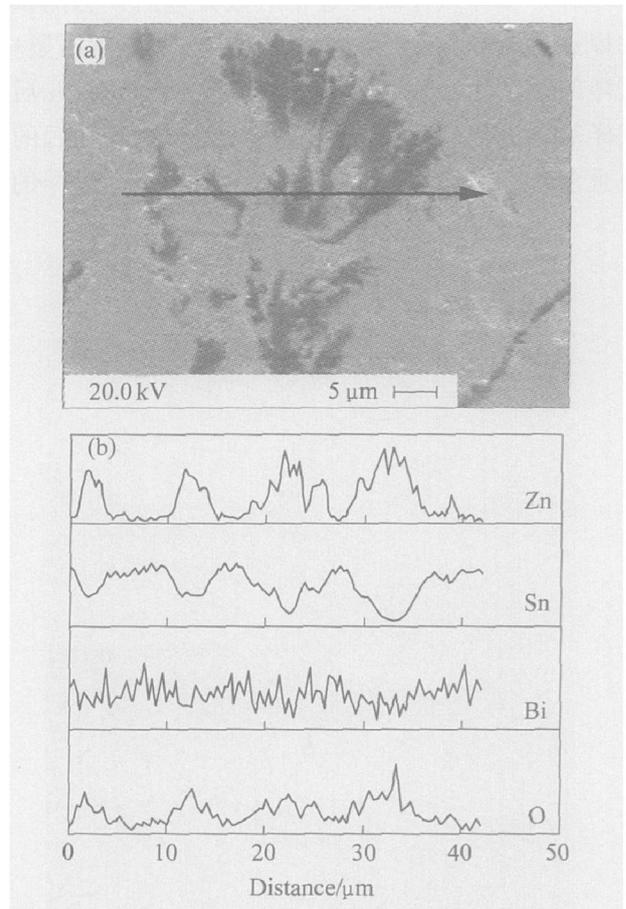


图 5 Sn-8Zn-3Bi 焊点在 120 °C, 100% 相对湿度, 2.03×10^5 Pa 条件下时效 96 h 后的 SEM 像和 EDS 线扫描的成分分布

Fig. 5 SEM image of Sn-8Zn-3Bi solder joint after exposure to 120 °C, 100% relative humidity, 2.03×10^5 Pa condition for 96 h(a) and composition distribution from EDS-test with line scanning on cross section of Sn-8Zn-3Bi solder joint(b)

图 4(a) 所示为 Sn-9Zn 共晶焊点照片。可见基体中存在两种条纹, 暗褐色区域“1”, 亮区“2”, 二者都有 Sn 元素和 Zn 元素。图 4(b) 示出了成分沿图 4(a) 中箭头方向的分布。“1”区成分为较多的 Zn 和少量 Sn, 而“2”区正好相反。比较图中裂纹和成分分布发现, 裂纹界面处的 Zn 含量比共晶成分的 Zn 偏高, 而 Sn 偏低, 这与“1”区成分分布结果类似。结果表明, 焊点中粗化的和析出的富 Zn 相与疲劳裂纹方向一致。

EDS 线扫描的半定量结果(表 3)表明, Sn-9Zn 中的“2”区含 Sn 60.12%, Zn 10.25% (摩尔分数), 而暗褐色的“1”区含 Zn 高达 20.13%, 是“2”区含 Zn 量的 2 倍。焊点中大范围的暗褐色条纹的形成可能是晶粒粗化和形成扩散型析出相的结果, 从而弱化了两相界面的强度。

表 3 Sn-9Zn 焊点试样经 120 °C, 100% 相对湿度, 2.03×10^5 Pa 时效 96 h 后的 EDS 线扫描结果

Table 3 Result of EDS-test with line scanning on Sn-9Zn solder joint after exposure in 120 °C, 100% relative humidity, 2.03×10^5 Pa for 96 h

Element	Area 1 in Fig. 4(a)		Area 2 in Fig. 4(a)	
	w / %	x / %	w / %	x / %
Sn	59.28	45.70	72.04	60.12
Zn	14.38	20.13	6.76	10.25

图 5(a) 所示为 Sn-8Zn-3Bi 焊料在 120 °C, 100% 相对湿度条件下时效 96 h 后的典型基体照片。图 5(a) 中也存在一些与图 4(a) 完全相同的富含 Zn 的黑色区域(图 5(b))。从线扫描的分布曲线可知, Zn 元素和 O 元素的含量在同一点达到峰值, 而且 Zn 与 O 的成分分布趋势相同。为了进一步分析成分分布对性能的影响, 对焊点与 Cu 焊盘界面处的成分也进行了分析。

图 6(a) 所示为 Cu 焊盘上的 Sn-8Zn-3Bi 焊点

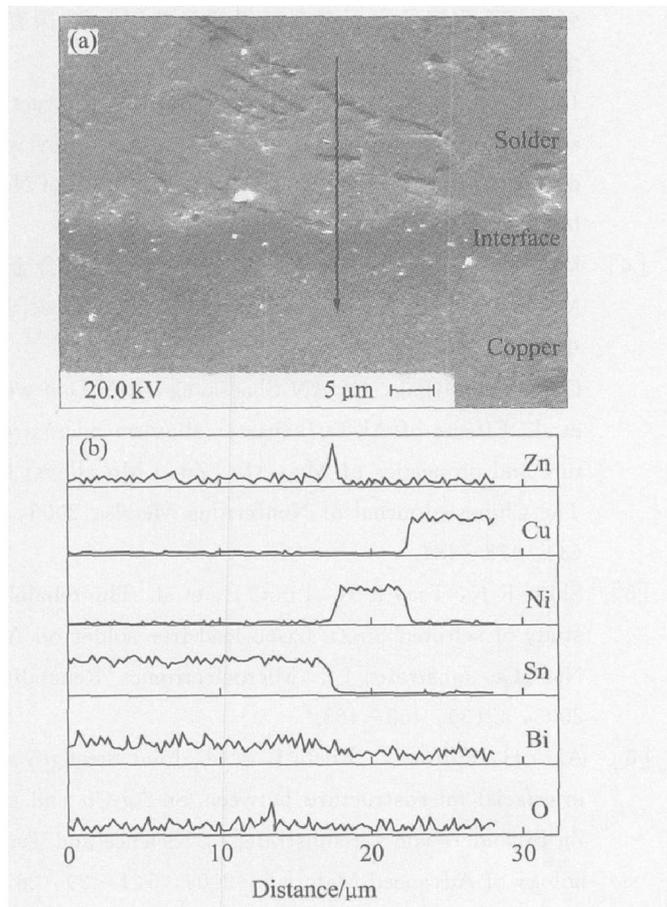


图 6 未时效处理的 Sn-8Zn-3Bi 焊料与焊盘界面的 SEM 像和 EDS 线扫描的成分分布

Fig. 6 SEM image of interface between Sn-8Zn-3Bi solder joint and copper pad without aging(a) and composition distribution from EDS-test with line scanning on cross section(b)

(未时效) 经低周疲劳后界面处的 SEM 像。图 7(a) 所示为 Sn-8Zn-3Bi 焊点经高压釜时效后, 低周疲劳后焊点界面处的 SEM 像。可以看出, 暗色针状物为富 Zn 相。另外, 图 6(b) 所示的 EDS 成分分布曲线表明, 在焊料与 Cu 焊盘的接触面附近存在 Zn 元素的富集。Duan 等^[15] 也发现, 经回火时效后, Zn 原子向 Cu 盘界面的扩散现象, 而且在此界面上未见氧的峰值。

从图 7(a) 可以看出, 横截面上分布着暗褐色团状富 Zn 相, 因为在 120 °C, 100% 相对湿度, 2.03×10^5 Pa 高压釜中时效后, 针状富 Zn 相长大为团状, 同时也形成了 Zn 的析出相。根据“Zn 含量的变化相应地引起氧化物的变化”这种观点, 可以说明实验过程中有 Zn 氧化物的形成。

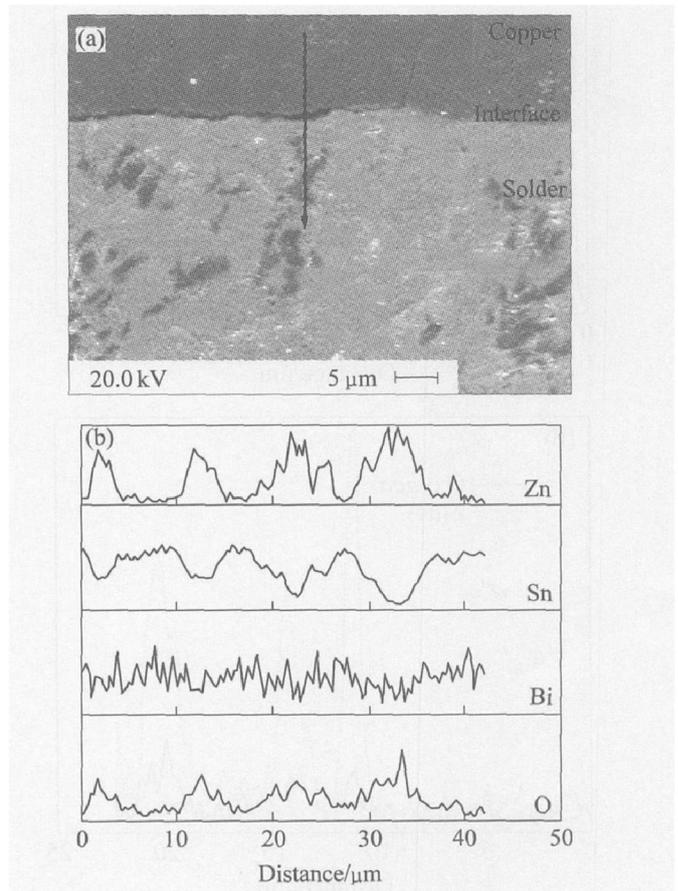


图 7 Sn-8Zn-3Bi 焊点在 120 °C, 100% 相对湿度, 2.03×10^5 Pa 条件下时效 96 h 后的界面 SEM 像和 EDS 线扫描的成分分布

Fig. 7 SEM image of interface between Sn-8Zn-3Bi solder joint and copper pad after exposure to 120 °C, 100% relative humidity, 2.03×10^5 Pa condition for 96 h(a) and composition distribution from EDS-analysis with line scanning on cross section between Sn-8Zn-3Bi solder joint(b)

2.5 氧化物富集

图4、5和7的结果都表明了焊点中氧成分的变化与Zn的变化趋势基本一致。为了更好地说明该结果,绘制成图8。图8(a)和(b)所示分别为图5和图7中线扫描的Zn、O的成分分布的对比。从图8(a)和(b)的结果可以看出,氧当量与锌当量的比率约28%,表明焊料中富Zn区发生了氧元素的严重富集。结合图2~4的结果,说明Zn、O元素的富集或偏聚促进了焊点中显微组织各相间的结合力降低,容易诱发裂纹的早期形成,从而降低焊点的可靠性。

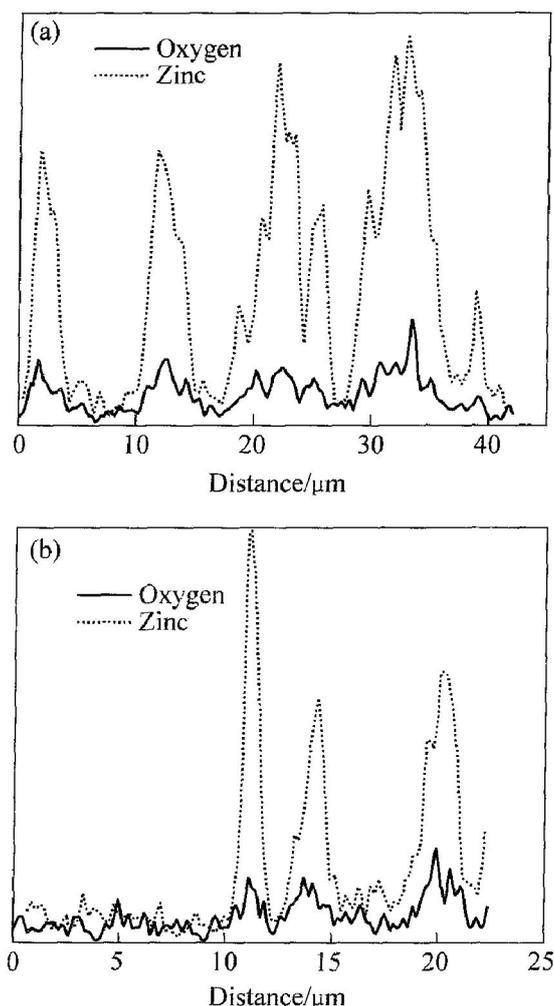


图8 Sn-8Zn-3Bi焊点经120℃,100%相对湿度, 2.03×10^5 Pa时效96h后的EDS线扫描的成分分布

Fig.8 Composition distribution from EDS analysis on line scanning of Sn-8Zn-3Bi solder joint after exposure of 120℃, 100% relative humidity, 2.03×10^5 Pa for 96 h

(a) —Line cross section of solder joint in Fig.5;
(b) —Line across interface between solder joint and copper pad in Fig.7

3 结论

高温、高压环境下的时效显著影响Sn-Zn基无铅焊点的显微组织,而且时效时间促进Zn相析出或富Zn相长大。富Zn相促进界面裂纹形成,降低焊点的低周疲劳性能。焊点中富Zn相出现促进了O元素的吸附,恶化焊点组织中两相的界面结合力,从而降低焊点的可靠性。

REFERENCES

[1] Mulugeta A, Guna S. Lead-free solders in microelectronics[J]. Materials Science and Engineering Review, 2000, 27: 95 - 141.

[2] Lin K L, Liu T P. High temperature oxidation of a Sn-Zn-Al solder[J]. Oxidation of Metals, 1998, 50: 255 - 267.

[3] 何鹏, 冯吉才, 周恒. 不同钎料对Ti₃Al基金钎焊接头强度及界面微观组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 24 - 32.

HE Peng, FENG Jicai, ZHOU Heng. Microstructure and strength of brazed joints of Ti₃Al base alloy with different filler metals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 24 - 32.

[4] 陈晶阳, 关绍康, 林敦文, 等. Al₃Ti₄B中间合金对Mg₂₇Al_{20.4}Zn_{20.2}Mn合金显微组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 478 - 484.

CHEN Jingyang, GUAN Shaokang, LIN Dunwen, et al. Effects of Al₃Ti₄B master alloy on microstructure and properties of Mg₂₇Al_{20.4}Zn_{20.2}Mn alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 478 - 484.

[5] Shiue R K, Tsay L W, Lin C L, et al. The reliability study of selected Sn-Zn based lead-free solder on Au/Ni/P/Cu substrate[J]. Microelectronics Reliability, 2003, 43(3): 453 - 463.

[6] Akio H, Hiroto Y, Eiichi I, et al. Joint Strength and interfacial microstructure between Sn-Ag-Cu and Sn-Zn-Bi solders and Cu substrate[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2004, 5(1-2): 267 - 276.

[7] Wang M C, Yu S P, Chang T C, et al. Kinetics of intermetallic compound formation at 91Sn-8.55Zn-0.45Al lead-free solder alloy/Cu interface[J]. Alloys & Compounds, 2004, 381(1-2): 162 - 167.

[8] Chang T C, Hon M H, Wang M C. Intermetallic compounds formed at the interface between Cu substrate and an Sn-9Zn-0.5Ag lead-free solder[J]. Mater-

- rials Research Bulletin, 2003, 38(5): 909 - 916.
- [9] 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]. Alloys & Compounds, 2004, 385(1-2): 119 - 125.
- [10] Lin K L, Liu P C, Song J M. Wetting Interactions between Pb-free Sn-Zn Series Solders and Cu, Ag Substrates[A]. ECTC '04 Proceedings of Electronic Components and Technology[C]. IEEE, 2004. 1310 - 1313.
- [11] Lee H T, Chen M H, Jao H M, et al. Influence of interfacial intermetallic compound on fracture behavior of solder joints[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 358(1-2): 134 - 141.
- [12] Sugauma K. Low Temperature Lead-Free Soldering JIEP Project (SnZnBi etc)[A]. Proceedings of International Conference on Lead Free Electronics "Towards implementation of the RHS Directive" [C]. Brussels, Belgium, 2003. 97 - 104.
- [13] Yuki F, Michael G P, Kota F, et al. Lead-Free Soldering in the Japanese Electronics Industry[J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2003, 26(3): 616 - 624.
- [14] Kim K S, Yang J M, Yu C H, et al. Analysis on interfacial reactions between Sn-Zn solders and the Au/Ni electrolyte plated Cu pad[J]. Alloys & Compounds, 2004, 379(1-2): 314 - 318.
- [15] Duan L L, Yu D Q, Han S Q, et al. Microstructural evolution of Sn-9Zn-3Bi solder/Cu joint during long-term aging at 170 °C[J]. Alloys & Compounds, 2004, 381(1-2): 202 - 207.

(编辑 陈爱华)