

文章编号: 1004-0609(2004)10-1694-06

Sr-Zn-Cu 无铅钎料的组织、润湿性和力学性能^①

谢海平, 于大全, 马海涛, 王 来

(大连理工大学 材料工程系, 大连 116024)

摘 要: 研究了 (Sr-9Zn)-x Cu 无铅钎料的微观组织、润湿性能和力学性能。Cu 的加入使得 Sr-9Zn 钎料中针状富 Zn 相逐渐转变为 Cu-Zn 化合物, 当 Cu 含量为 8% 时, Cu₆Sn₅ 相生成。Sr-Zr-Cu 合金熔点随着 Cu 含量增加而升高, 同时润湿性随 Cu 的加入得到显著改善。使用中性活性松香钎剂, 钎料与 Cu 箔钎焊时的润湿角显著减小。Sr-9Zn 的润湿角为 120°, 而 (Sr-9Zn)-10Cu 的润湿角为 54°。这是由于 Cu 的加入降低了 Zn 的活性, 减少了 Zn 在钎料表面氧化, 降低了液态钎料表面张力, 使得钎料能获得较好的润湿性。合金在 2% Cu 时获得较高的强度, 随着 Cu 含量的增加, Cu-Zn 化合物相对增多, 抗拉强度有所下降; 而合金的塑性随着 Cu 的加入迅速下降。

关键词: 无铅钎料; Sr-Zr-Cu; 微观组织; 润湿性; 抗拉强度

中图分类号: TG 425.1

文献标识码: A

Microstructure, wettability and mechanical properties of Sr-Zn-Cu lead free solder

XIE Hai-ping, YU Da-quan, MA Hai-tao, WANG Lai

(Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The microstructures, wettability and mechanical properties of (Sr-9Zn)-x Cu lead free solders were investigated. The addition of Cu element leads the needle Zn rich phase to transform into Cu-Zn compounds and when Cu is 8%, Cu₆Sn₅ phase emerges. The melting point increases with increasing Cu content; while the wetting properties is improved dramatically. When the solder reflows on Cu substrate, the wetting angle decreases greatly using mildly active rosin (RMA) flux. The wetting angle of Sr-9Zn is 120°; while that of (Sr-9Zn)-10Cu is 54°. The improvement on wettability is due to the addition of Cu which decreases the activity of Zn and refrains the oxidation of Zn atoms at the surface of liquid solder. Better wetting behavior is gotten because of the lower surface tension of liquid solder. And the solders get the higher tensile strength when Cu content is 2%. With more Cu addition, more Cu-Zn compounds formation deteriorates the solder strength and the ductility decreases greatly with Cu addition.

Key words: lead free solder; Sr-Zr-Cu; microstructure; wettability; tensile strength

传统锡铅 (SnPb) 焊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。自美国的反铅议案 HR-5374 (美国国会)、S-2637 和 S-391 (美国参议院) 提出以来, 全世界各种组织、科研机构和公司纷纷推出系列禁用提案、试验评估和环保产品。2003 年 2 月 13 日, 欧盟公布了《报废电子电气指令》和《关于在电子电气设备中

禁止使用某些有害物质指令》, 规定 2006 年 7 月 1 日后投放市场的电气和电子设备不得含有包括铅等在内的 6 种有害物质。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]。

目前人们研究开发的无铅钎料大多以 Sn 为基,

① 基金项目: 大连市科委计划资助项目 (大科计发 [2001] 145)

收稿日期: 2004-02-19; 修订日期: 2004-05-29

作者简介: 谢海平 (1980-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 王 来, 教授; 电话: 0411-4707636; E-mail: wangl@dlut.edu.cn

另加一些无毒、无挥发性元素如 Ag、Zn、Cu、Bi、In 等作为合金化元素。目前广泛研究的无铅钎料主要为 Sr-Ag、Sr-Bi、Sr-Cu、Sr-Zn 以及 Sr-Ag-Cu 合金^[3-6]。其中 Sr-Zn 钎料因其低成本、优异的力学性能而成为无铅钎料中极有前景的竞争者之一。但 Zn 易氧化、润湿性差等缺点是需要解决的主要问题^[7, 8]。McCormack 等^[9]报道在 Sr-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。Lin 等^[10, 11]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,对添加少量 Bi、Ag 以及稀土元素的组织润湿性和界面反应进行了研究和分析^[12-18];对添加合金化元素对 Sr-Zn 合金的抗腐蚀性也进行了相关研究^[19]。为开发焊膏, Vaynman 等^[20]还对含 Zn 钎料的钎剂进行了专门研究。

本研究中,通过在 Sr-9Zn 合金中加入 Cu 元素,研究成分转变对合金的组织、熔化行为、润湿性和力学性能的影响,为获得综合性能良好、成本低廉的无铅钎料奠定基础。

1 实验

合金成分 (Sr-9Zn)- x Cu, $x = 0, 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10$ (为方便起见,文中 Sr-9Zn 简写为 SZ 且 Cu 的含量皆为质量分数,%) 按质量配比好后在真空熔炼炉中熔炼,熔炼温度为 600 °C,保温 4 h。其中原料 Sn、Zn、Cu 的纯度分别为 99.95%, 99.99%, 99%。合金在 (500 ± 3) °C 的电阻炉中重熔后,浇铸成 $d8$ mm 的圆棒。

用差示扫描量热计 (DSC) 测定无铅钎料合金熔化温度。钎料质量约为 10 mg, 样品室通入高纯 N₂ 作为保护气氛。分析温度范围为 50~550 °C, 加热速度为 10 °C/min。

利用钎料与 Cu 箔钎焊来研究其润湿性。Cu 箔纯度为 99.9%, 用 1000# 砂纸细磨后,在 NaOH 溶液、HCl 溶液、水溶液分别浸泡 15 s 后吹干。试验钎料块尺寸为 $d5$ mm × 1.5 mm, 质量约为 200 mg。焊剂为中性松香焊剂 (RMA), 将钎料放置在 Cu 箔上,放入再流焊炉进行钎焊,再流焊过程曲线如图 1 所示。为方便界面润湿角的测量,钎焊接头用环氧树脂进行镶嵌。

钎料基体、焊接接头经打磨、抛光,最后用

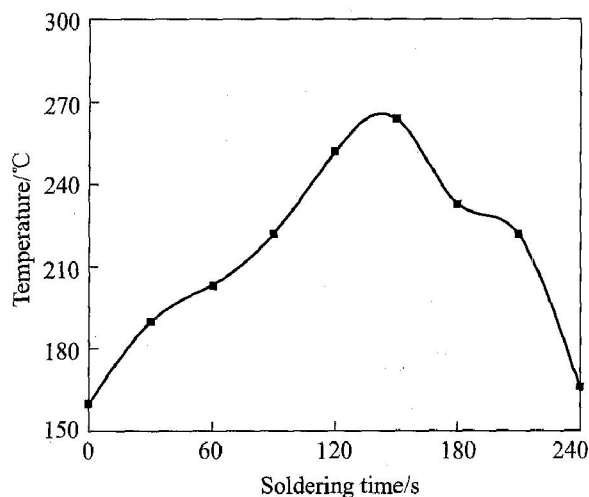


图 1 再流焊过程曲线示意图
Fig. 1 Reflow curve for soldering process

92% 甲醇-5% 硝酸-3% 盐酸 (体积比) 腐蚀液进行腐蚀。采用 SEM、EMPA 观察分析组织及成分分布,利用 EDS、XRD 确定相成分。

钎料拉伸试验在自动控制电子万能拉伸试验机上进行,拉伸速率为 10 mm/min。拉伸试样按 GB397-86 标准制备,直径为 5 mm,标距长为 25 mm,如图 2 所示。

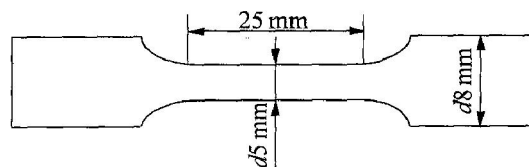


图 2 拉伸试样示意图
Fig. 2 Schematic diagram of tensile specimen

2 结果与讨论

2.1 合金微观组织形貌

图 3 所示为 SZ、SZ-2Cu、SZ-6Cu、SZ-10Cu 在钢冷条件下获得的微观组织形貌。在 SZ 合金中,棒状富 Zn 相均匀分布在 Sn 基体上而表现出典型的共晶结构。随着 Cu 含量增加,在 SZ-2Cu 钎料中富 Zn 相逐渐消失,取而代之的是一种颗粒状化合物。根据 Cu-Sn、Cu-Zn 二元相图,Cu 与 Sn、Zn 都有生成化合物的可能,但 Cu₅Zn₈ 相的吉布斯生成能比 Cu₆Sn₅ 相的低,因此观察到的这种化合物只能为 Cu-Zn 化合物。由于 SZ-2Cu 合金中 Cu 与 Zn 的质量比为 2:8.82,而且 Sn 中可以固溶最多为 2% 的 Zn 原子^[3],因此在图 3(b) 中应当存在少量的

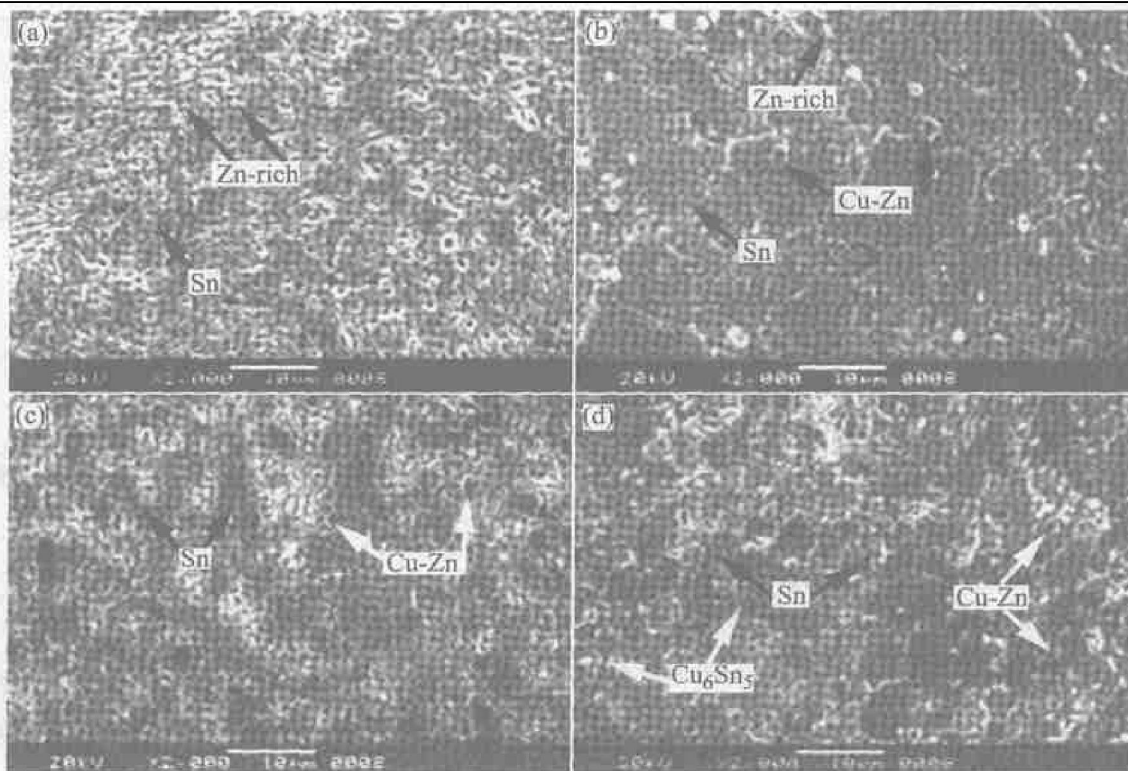


图3 钢冷条件下钎料显微组织

Fig. 3 SEM images of steel-cooled solders
(a) -SZ; (b) -SZ-2Cu; (c) -SZ-6Cu; (d) -SZ-10Cu

富 Zn 相。随着 Cu 含量增加时, 富 Zn 相消失, 而 Cu-Zn 化合物颗粒增多并逐渐长大。当 Cu 含量增加到 8% 后, 微量的 Cu_6Sn_5 相开始出现。并且在钢冷条件下, 即使当 Cu 含量增加到 10%, 合金的组织仍然比较细密。

图 4 所示为不同成分钎料的 X 射线衍射图。当 Cu 含量小于 4% 时, 钎料合金主要由富 Sn 相、富 Zn 相和 Cu_5Zn_8 相组成; 当 Cu 含量为 4% ~ 8% 时, 主要由 Sn、 Cu_5Zn_8 、CuZn 相组成; Cu 含量大于 8% 时, Cu_6Sn_5 相开始出现, 即合金组织由 Sn、CuZn 和 Cu_6Sn_5 相构成。

2.2 钎料合金的熔化特性

表 1 所示为钎料液固相线和熔点, 图 5 所示为 DSC 分析曲线。从表 1 可以看出 SZ 在 199.5 °C 发生共晶反应, 少量 Cu (0.5%) 的加入可以使熔点略微下降, 但当 Cu 含量达到 4% 时由于 CuZn 相的形成, 出现了两个峰值。它们可能分别对应的是 Sn、 Cu_5Zn_8 近共晶反应和 Sn、CuZn 近共晶反应。随着 Cu 含量逐渐增加, 钎料熔点在 228 °C 左右, 由组织分析结果可知, 对于 SZ、SZ-2Cu, 对应着 $L \rightarrow \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Cu}_5\text{Zn}_8$ 反应, Cu 含量 6% 时对应着近共晶反应, 而 Cu 含量为 8% 时对应着 $L \rightarrow \text{Sn} + \text{CuSn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$

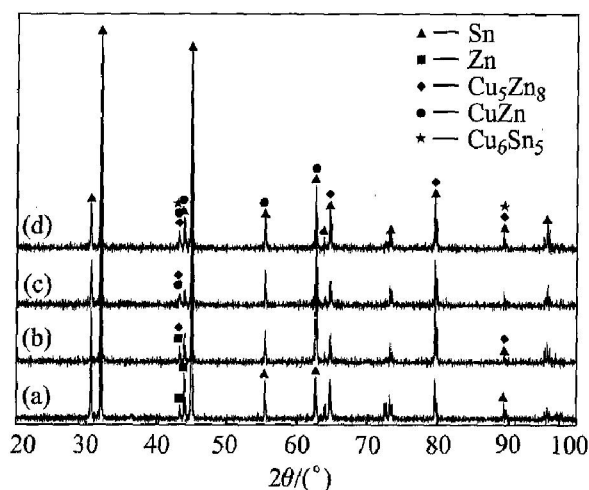


图4 SZ-xCu 钎料 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of SZ-xCu solder alloys
(a) -SZ; (b) -SZ-2Cu; (c) -SZ-6Cu; (d) -SZ-10Cu

近共晶反应。除了 SZ-4Cu 外, 所有的合金融化区间都比较小, 这对形成好的接头组织是有利的。

2.3 钎料润湿行为

钎焊过程中, 液态钎料在母材表面润湿、流动、铺展并借助毛细作用填满整个钎缝的过程是钎焊过程中至关重要的一步, 直接关系到钎焊的成功

表 1 SZ-xCu 钎料的固、液相线及熔点
Table 1 DSC results of SZ-xCu solders

Alloy	Solidus/ °C	Liquidus/ °C	Melting point/ °C
SZ	198.1	200.3	199.5
SZ-2Cu	214.51	217.98	214.93
SZ-4Cu	214.33	225.66	215.41, 224.23
SZ-6Cu	227.60	231.33	228.80
SZ-8Cu	228.31	231.97	228.52

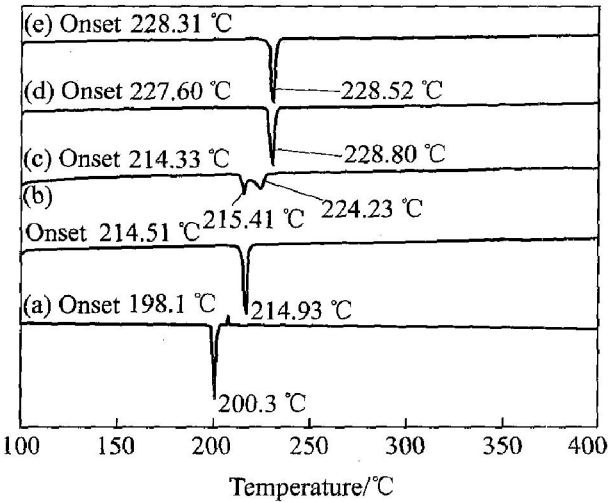


图 5 SrZrCu 钎料的 DSC 分析曲线

Fig. 5 DSC profile of SrZrCu solder alloys

(a) —SZ; (b) —SZ-2Cu; (c) —SZ-4Cu;
(d) —SZ-6Cu; (e) —SZ-8Cu

与否。

图 6 所示为钎料与 Cu 箔钎焊润湿角随 Cu 含量的变化曲线。从图 6 中可以看出: Cu 元素的添加能够有效提高合金的润湿性。当 Cu 含量小于 2% 时, 钎料润湿角呈直线下降, 随着 Cu 含量的不断增加, 钎料的润湿角逐渐减小, 最终由 120° 下降为 54° 左右。

由图 7 可知, 平衡状态时的润湿角是由界面表面张力决定的:

$$\gamma_{SF} = \gamma_{IF} + \gamma_{LF} \cos \theta$$
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SF} - \gamma_{IF}}{\gamma_{LF}} \quad (1)$$

式中 γ_{SF} 、 γ_{IF} 、 γ_{LF} 分别指基体/钎剂 (substrate/flux)、钎料/钎剂 (liquid solder/flux) 以及 IMC/钎料 (IMC/liquid solder) 之间的表面张力。从式 (1) 可以得出, 当 γ_{LF} 较小时或者 ($\gamma_{SF} - \gamma_{IF}$) 较大时, 才能得到较小的润湿角。

在 SZ 钎料中, Zn 在表面的氧化造成合金具有较大的表面张力, 影响了润湿性。而 Cu 的加入使得钎料富 Zn 相中游离态的 Zn 原子与 Cu 生成了 Cu-

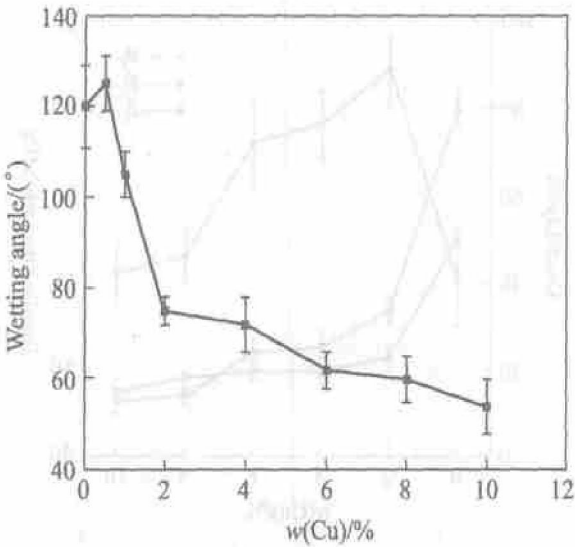


图 6 钎料与 Cu 箔钎焊润湿角

Fig. 6 Wetting angle between SZ-xCu solder and Cu foil

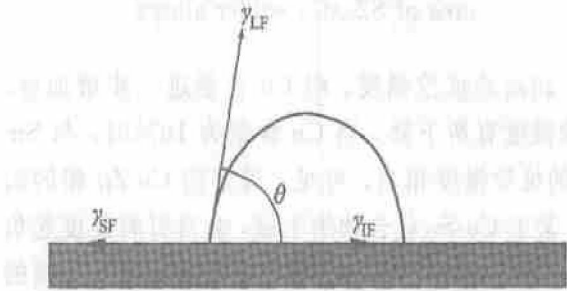


图 7 润湿平衡状态下的表面张力示意图

Fig. 7 Schematic diagram of surface tension under equilibrium state

Zn 化合物。即使在熔化时, 由于熔化温度较低, 合金中会大量存在 Cu-Zn 的短程有序结构, 甚至中程有序结构, 这必然会降低 Zn 原子的活性, 减少 Zn 原子在钎料表面的氧化, 从而有效降低液态钎料的表面张力。因此当 Cu 含量大于 2% 时, Zn 与 Cu 生成化合物, 使得液态钎料能较好地在 Cu 母材上铺展开来而获得更小的润湿角。在以前的研究当中, 虽然 In、Bi、RE 的加入都能一定程度地提高 SZ 合金的润湿性, 但是, 这种提高作用十分有限, 只有用活性钎剂 (RA) 才能获得润湿。这是因为, 这些元素在加入时, 富 Zn 相依然存在, Zn 原子的氧化使得其表面张力依然很大, 因此合金的润湿性依旧很差^[6, 16-18]。

2.4 力学性能

钎料抗拉强度 (σ_b)、延伸率 (δ)、收缩率 (ψ) 与 Cu 含量的关系如图 8 所示。由图 8 可见, Cu 含量为 2% 时, 其抗拉强度由 60 MPa 上升到 84 MPa, 获

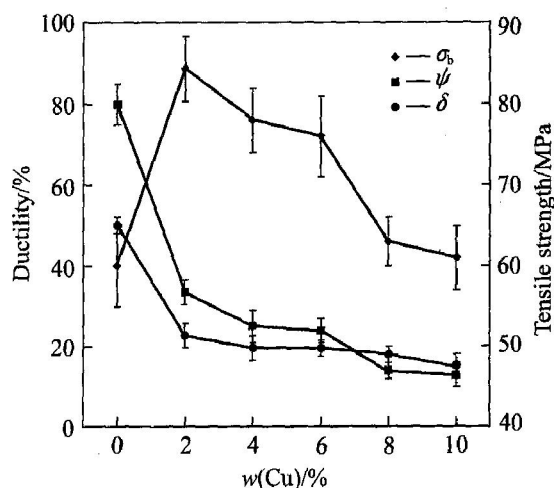


图 8 SZ- x Cu 钎料抗拉强度、延伸率、收缩率与铜含量的关系

Fig. 8 Relationship between Cu content and tensile strength, elongation and reduction of area of SZ- x Cu solder alloys

得了较高的抗拉强度。但 Cu 含量进一步增加后, 抗拉强度有所下降, 当 Cu 含量为 10% 时, 与 Sn-Zn 的抗拉强度相当。可见, 过多的 Cu-Zn 相的出现, 甚至 Cu-Sn 化合物的生成, 会对钎料强度起负面作用。这种脆性相的大量存在极大损害了钎料的塑性, 使钎料的延伸率和断面收缩率迅速降低。

3 结论

1) 在 Cu 含量不大于 8% 时, SZ- x Cu 钎料随着 Cu 含量的增加针状富 Zn 相逐渐转变为 Cu-Zn 化合物。当 Cu 含量超过 8% 后, Cu₆Sn₅ 相开始出现。

2) SZ- x Cu ($0 < x \leq 10$) 钎料熔点随着 Cu 的加入逐渐升高, Cu 含量小于 4% 时对应着 $L \rightarrow \text{Sn} + \text{Zn} + \text{Cu}_5\text{Sn}_8$ 反应, Cu 含量大于 4% 小于 8% 时对应着 $L \rightarrow \text{Sn} + \text{CuZn}$ 近共晶反应, 而 Cu 含量大于 8% 时对应着 $L \rightarrow \text{Sn} + \text{CuZn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 近共晶反应。

3) Cu 的加入减少了 Zn 原子在钎料表面的氧化, 有效降低了液态钎料的表面张力, 使钎料与 Cu 之间的润湿性得到显著提高, 获得了较小的润湿角。但随着 Cu 含量的增加, 合金熔点逐渐升高。

4) SZ- x Cu ($0 < x \leq 10$) 钎料的抗拉强度随着 Cu 含量的增加先增大后减小。Cu 含量为 2% 时获得了较高的抗拉强度。但 Cu 含量进一步增加后, 过多的 Cu-Zn 相的出现, 甚至 Cu-Sn 化合物生成, 使得合金抗拉强度有所下降, 同时 Cu 的添加会使钎料的延伸率和断面收缩率降低。

REFERENCES

- [1] Tu K N, Zeng K. Tin-lead (SnPb) solder reaction in flip chip technology [J]. Mater Sci Eng Rep, 2001, 34: 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 microelectronics [J]. Mater Sci Eng Rep, 2000, 27(1): 85-141.
- [4] Sukanuma K. Advances in lead-free electronics soldering [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, 5(1): 55-64.
- [5] 黄明亮, 于大全, 王来, 等. Sn-6Bi-2Ag (Cu, Sb) 无铅钎料合金微观组织分析 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 486-490.
HUANG Ming-liang, YU Da-quan, WANG Lai, et al. Microstructures of Sn-6Bi-2Ag (Cu, Sb) lead free solder alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 486-490.
- [6] McCormack M, Jin S. Improved mechanical properties in new, Pb-free solder alloys [J]. J Electron Mater, 1994, 23: 715-720.
- [7] Sukanuma K. Heat resistance of Sn-9Zn solder/Cu interface with or without coating [J]. J Mater Res, 2000, 15: 484-491.
- [8] Yu S P, Lin H J. Effect of process parameters on the soldering behavior of the eutectic Sn-Zn solders on Cu substrate [J]. J Mater Sci, 2000, 11: 461-471.
- [9] McCormack M, Jin S. New lead-free Sn-Zr-In solder alloys [J]. J Electron Mater, 1994, 23: 687-690.
- [10] Knott S. Thermodynamic properties of liquid Al-Sn-Zn alloys: a possible new lead-free solder material [J]. Mater Trans, 2002, 43: 1868-1872.
- [11] Lin K L, Hsu H M. Sn-Zr-Al Pb-free solder - an inherent barrier solder for Cu contact [J]. J Electron Mater, 2001, 30: 1068-1072.
- [12] Kim Y S. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zr-Bi alloys [J]. J Alloy Comp, 2003, 352: 237-245.
- [13] 段莉蕾, 于大全, 赵杰, 等. Sn-9Zr-3Bi/Cu 钎焊接头在 170 °C 时效过程中的显微结构研究 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 842-847.
DUAN Li-lei, YU Da-quan, ZHAO Jie, et al. Microstructure of Sn-9Zr-3Bi solder/Cu joint during long-term aging at 170 °C [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 842-847.
- [14] Lin K L. Wetting interaction between Sn-Zr-Ag solders and

- Cu [J]. J Electron Mater, 2003, 32: 95 - 100.
- [15] Chang T C, Hon M H, Wang M C. Intermetallic compounds formation and interfacial adhesion strength of Sn-9Zr-0.5Ag solder alloy hot-dipped on Cu substrate [J]. J Alloy Comp, 2003, 352: 168 - 174.
- [16] 于大全, 赵 杰, 王 来. 稀土元素对 Sn-9Zn 合金润湿性的影响. 中国有色金属学报 [J], 2003, 13(4): 1001 - 1004.
- YU Da-qian, 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.
- [17] Wu C M L, Yu D Q. The wettability and microstructure of Sn-Zr-RE alloys [J]. J Electron Mater, 2003, 32: 63 - 69.
- [18] 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.
- [19] Lin K L, Chung F C, Liu T P. The potentiodynamic polarization behavior of Pb-free $\text{Xir-9(5Al-1Zn)-Ysn}$ solders [J]. Mater Chem Phys, 1998, 53: 55 - 59.
- [20] Vaynman S, Fine M E. Development of fluxes for lead-free solders containing zinc [J]. Script Mater, 1999, 41: 1269 - 1271.

(编辑 吴家泉)