

文章编号: 1004 - 0609(2004)05 - 0842 - 06

Sr-9Zn-3Bi/ Cu 钎焊接头 在 170 °C 时效过程中的显微结构^①

段莉蕾, 于大全, 赵 杰, 王 来
(大连理工大学 材料工程系, 大连 116023)

摘 要: 采用 ST50 润湿实验仪完成了钎焊并研究分析了 Sr-9Zn-3Bi/ Cu 接头在 170 °C 下长期时效的显微结构变化。结果表明: Sr-9Zn-3Bi/ Cu 接头时效至 200 h 后在界面处形成单一连续的 Cu₅Zn₈ 化合物层; 时效至 500 h 和 1 000 h 后, 界面处形成了 3 层化合物层, 从铜母材侧起, 分别为 Cu-Sn 化合物层, Cu-Zn 化合物层和 Sr-Cu 化合物层; 随着时效时间的增加, 整个金属化合物层变厚, 而 Cu-Zn 化合物层减薄, 表明 Cu-Zn 化合物层在时效过程中具有不稳定性。

关键词: 无铅钎料; Sr-Zn-Bi; 显微结构; 界面反应; 金属间化合物

中图分类号: TG 4

文献标识码: A

Microstructures of Sr-9Zn-3Bi solder/ Cu joint during long-term aging at 170 °C

DUAN Li-lei, YU Da-quan, ZHAO Jie, WANG Lai

(Department of Materials Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Soldering process was performed by wetting test machine ST50. The microstructures of Sr-9Zn-3Bi/ Cu joint were investigated under 170 °C thermal exposure conditions. The results show that a continuous single layer of Cu₅Zn₈ intermetallic compound appears when aging within 200 h and three layers are formed after aging for 500 h and 1 000 h. From the Cu substrate, they are Cu-Sn layer, Cu-Zn layer, Sr-Cu layer, respectively. The total intermetallic compound layers thicken while the thickness of Cu-Zn compound layer decreases with increasing exposure time. It indicates that the Cu-Zn compounds are not stable during long-term aging.

Key words: lead-free solder; Sr-Zn-Bi; microstructure; interface reaction; intermetallic compound

由于锡铅钎料具有良好的力学性能和物理性能及较低的成本, 是电子组装中被广泛使用的互连材料。铅是有毒物质, 一些国家已着手通过立法来限制含铅钎料的使用^[1, 2], 并已经开发研究了一系列替代含铅钎料的无铅钎料产品^[3, 4]。Sr-9Zn 共晶合金被认为是比较好的替代品之一, 其熔点(199 °C)接近 Sr-Pb 共晶的熔点(183 °C)^[5, 6], 且具有良好的经济性。由于铋的加入既能降低 Sr-Zn 钎料的熔

点又能提高其润湿性^[7-9], 因此本文作者制备了 Sr-9Zn-3Bi 钎料合金, 并对 Sr-9Zn-3Bi/ Cu 钎焊接头在时效过程中的显微结构进行了研究。

目前, 焊点接头的可靠性越来越受到人们的关注, 主要是电子产品报废往往是因为钎焊接头的失效造成的^[10, 11], 因此结合强度是评估焊点性能的重要因素。对于 Sr-Zn 系合金来说, 钎焊时接头界面所形成的 Cu-Zn 化合物在加热时会变得不稳定。

① 基金项目: 大连市科委计划资助项目(大科技发[2001]145)

收稿日期: 2003-09-02; 修订日期: 2003-12-08

作者简介: 段莉蕾(1978-), 女, 硕士研究生。

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

据报道在 150 °C 下时效 100 h 后, Cu-Zn 化合物就转变为 Cu-Sn 化合物^[12]。反应层的不稳定性严重影响了接头的可靠性。因此, 研究液态钎料或固态钎料与母材间的反应是极其重要的。大多数研究者将钎料片放在铜片上进行钎焊, 这种方法不能准确地控制钎焊温度和时间。由于 ST50 润湿仪可以很好地控制钎焊温度和时间, 因而可以更准确地分析 IMCs 的形成过程以及时效过程中的组织变化, 为此, 本文作者采用该润湿仪完成了钎焊。

1 实验

Sn-9Zr-3Bi 钎料合金的制备: 将纯度为 99.95% 的锡锭、99.999% 的锌粒和 99.999% 的铋粒放在 500 °C 下的真空炉中熔化数小时使其均匀混合。**钎焊基体的制备:** 采用厚 0.1 mm、宽 10 mm、纯度为 99.999% 的纯铜片, 将其抛光后, 用 50% 的 HCl 水溶液除去表面氧化膜, 然后水洗, 再用酒精脱水并吹干。在铜片上涂覆一层活性松香钎剂 (RA) 后, 将其浸入到熔融的钎料中。钎焊仪器是 ST50 润湿平衡仪, 钎焊温度为 250 °C, 钎焊时间为 30 s, 浸入深度为 3 mm。

对钎焊后的试样进行等温时效, 时效温度为 170 °C, 时效时间分别为 100、200、500、1 000 h。为了便于金属化合物 (IMC) 的研究, 试样被镶嵌在环氧树脂里, 然后打磨, 抛光 (1 μm 金刚石抛光膏), 腐蚀。腐蚀液为 92% 甲醇 + 5% 硝酸 + 3% 盐酸。在腐蚀好的试样表面喷一层银以便进行扫描电镜分析 (SEM)。用 JSM-5600LV 型扫描电镜分析 IMC 的厚度及形貌, 工作电压为 20 keV。用 EPMA-1600 型电子探针分析 IMC 的成分。

2 结果与讨论

2.1 Sn-9Zr-3Bi/Cu 接头的初始显微结构

图 1 所示为 Sn-9Zr-3Bi/Cu 接头在钎焊 30 s 后的显微结构。在钎料基体中均匀地分布着棒状的富锌相。在界面处, 形成了较薄的平直的金属间化合物层, 约 1 μm。同时在钎料/反应层和反应层/铜界面处均发现有裂缝, 见图中 1, 2。为分析界面处各元素的分布情况, 对钎焊 30 s 后的 Sn-9Zr-3Bi/Cu 接头进行了线扫描分析, 如图 2 所示。铋元素均匀分布在钎料基体中, 通过 EPMA 定量分析, 可以看出, 钎料基体主要是由锡组成的。反应层富含铜、

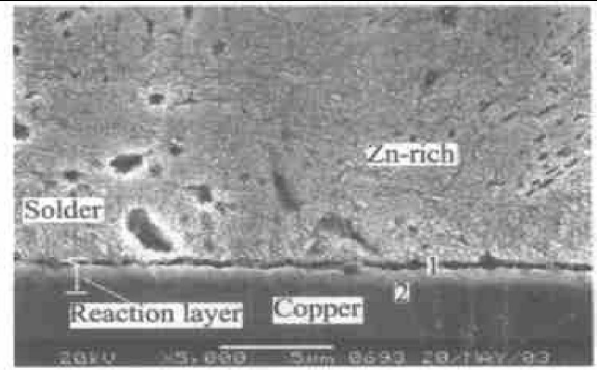


图 1 Sn-9Zr-3Bi/Cu 接头

在 250 °C 下钎焊 30 s 后的微观结构

Fig. 2 Microstructure of interface between Sn-9Zr-3Bi solder and Cu substrate after soldering at 250 °C for 30 s

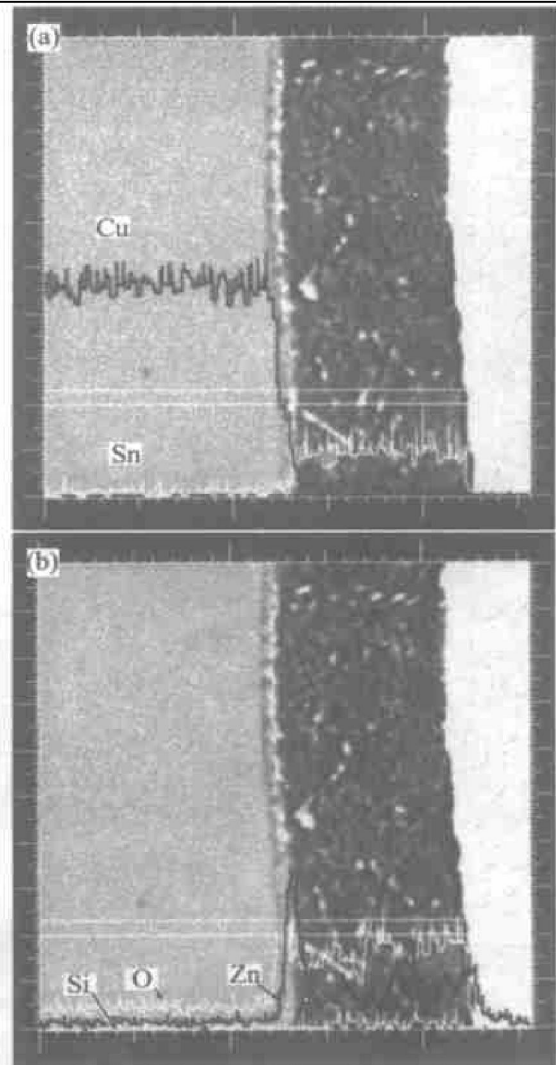


图 2 Sn-9Zr-3Bi/Cu 接头在 250 °C 下钎焊 30 s 后的 EPMA 线扫描分析

Fig. 2 EPMA line analysis of Sn-9Zr-3Bi/Cu joint after soldering at 250 °C for 30 s

(a) —EPMA line analysis of Cu, Sn;

(b) —EPMA line analysis of Zn, O, Bi

锌、氧元素，同时也含有少量的锡。其中氧的存在是由于在样品的打磨、抛光、腐蚀过程中，空气中的氧吸附在样品表面上所致。反应层是由3个亚层组成的^[13]，从钎料边缘起，依次为 γ -Cu₅Zn₈ 相、 β Cu-Zn 相和未知的 Cu-Zn 相。由于钎焊时间短，反应层太薄(1 μ m 左右)，实验中不能确定其相组成。通过能谱(EDX)分析，1、2处的裂缝主要是由铜、锌元素组成的，裂缝的形成可能与试样的腐蚀有关。Sn-Zn-Bi/Cu 界面处的反应层不同于铜和其他的含锡钎料界面处的反应层的主要原因是锌元素相对活泼，因此优先于锡与铜发生反应。

2.2 Sn-Zn-Bi/Cu 接头时效后的界面显微结构

图3所示为钎焊接头时效后的显微结构。由图3(a)，(b)可看出，时效100 h和200 h后，界面处出现单一的连续的金属化合物层，钎料基体中的棒状富锌相转变为粗大的块状。电子探针的分析表明，钎料基体析出相和反应层成分分析组成都接近Cu₅Zn₈相。这说明在高温时效过程中，铜原子从铜母材或反应层扩散到钎料内与锌反应生成Cu-Zn化合物，从而使富锌相的性质发生了改变。同时，在高温时效时，Cu-Zn相聚集长大，使得形貌由棒状转

变为粗大的块状。

由图3(a)可看出，时效100 h后，与母材铜相接触的金属化合物呈倒三角形生长。铜原子在锡中的扩散速度大约是锌的1 000倍^[14, 15]。由于铜原子的快速扩散，可以认为界面反应层中含有足够的铜原子，所以锌原子向界面处的扩散控制Cu-Zn化合物层的生长。界面处化合物层与铜母材相接触一侧呈倒三角形生长是因为在170 $^{\circ}$ C下时效100 h后，反应层中的锌原子还未达到饱和状态。而通过优先路径扩散到铜母材边的锌原子与铜反应导致了倒三角形Cu-Zn化合物的形成。从图3(b)可看出，时效200 h后，与铜母材一侧相接触的倒三角形化合物逐渐消失，且IMCs/Cu界面较平。这说明在这个时效时间下，反应层中的锌原子几乎达到了饱和状态。

当时效500、1 000 h后，其显微结构如图3(c)和(d)所标记的1、2、3所示。此3层化合物层的成分分析结果如图4所示。1和3处的化合物层富含铜、锡，含有少量的锌元素，成分接近Cu₆Sn₅相。2处的化合物层富含铜、锌，含有少量的锡元素，成分接近Cu₅Zn₈相。接头成分的定量分析如表1所示，1处为Cu-Sn化合物层，2处为Cu-Zn化合物层，3处为Sn-Cu化合物层。在钎料基体中还发

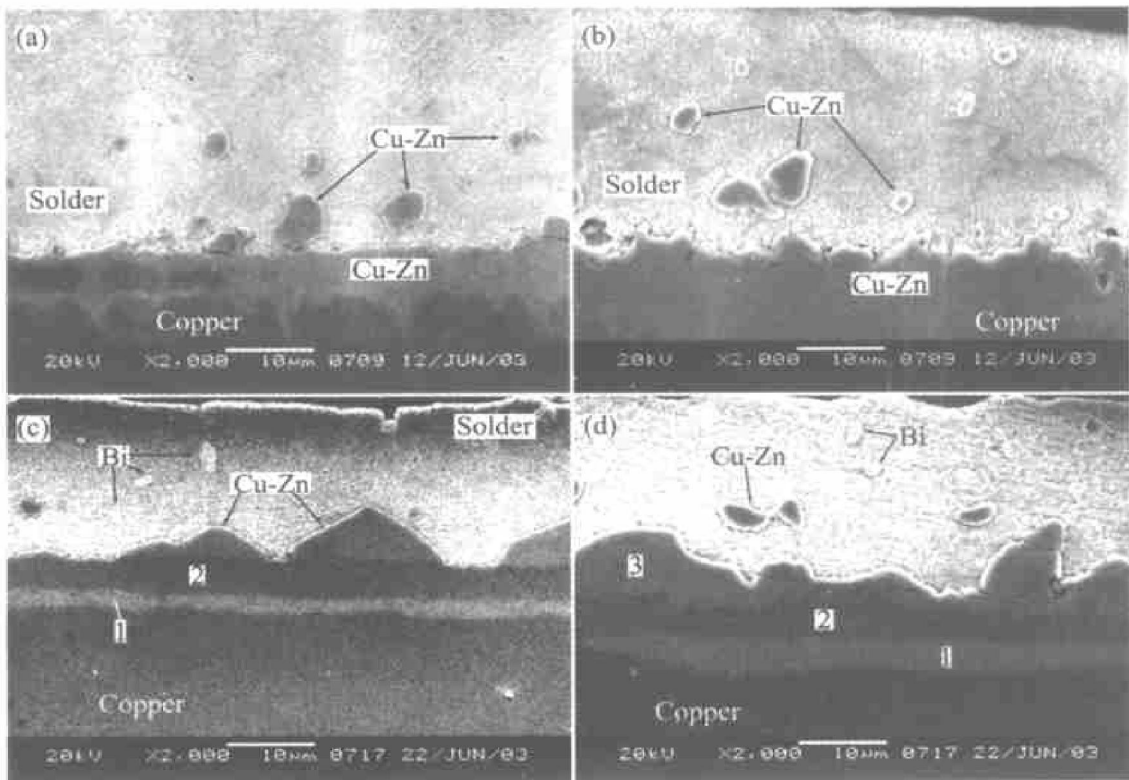


图3 Sn-9Zr-3Bi/Cu 接头在170 $^{\circ}$ C下时效后的微观结构

Fig. 3 Microstructures of Sn-9Zr-3Bi/Cu joint after aging at 170 $^{\circ}$ C for different durations

(a) —100 h; (b) —200 h; (c) —500 h; (d) —1 000 h

(1—Cu-Sn; 2—Cu-Zn; 3—Sn-Cu)

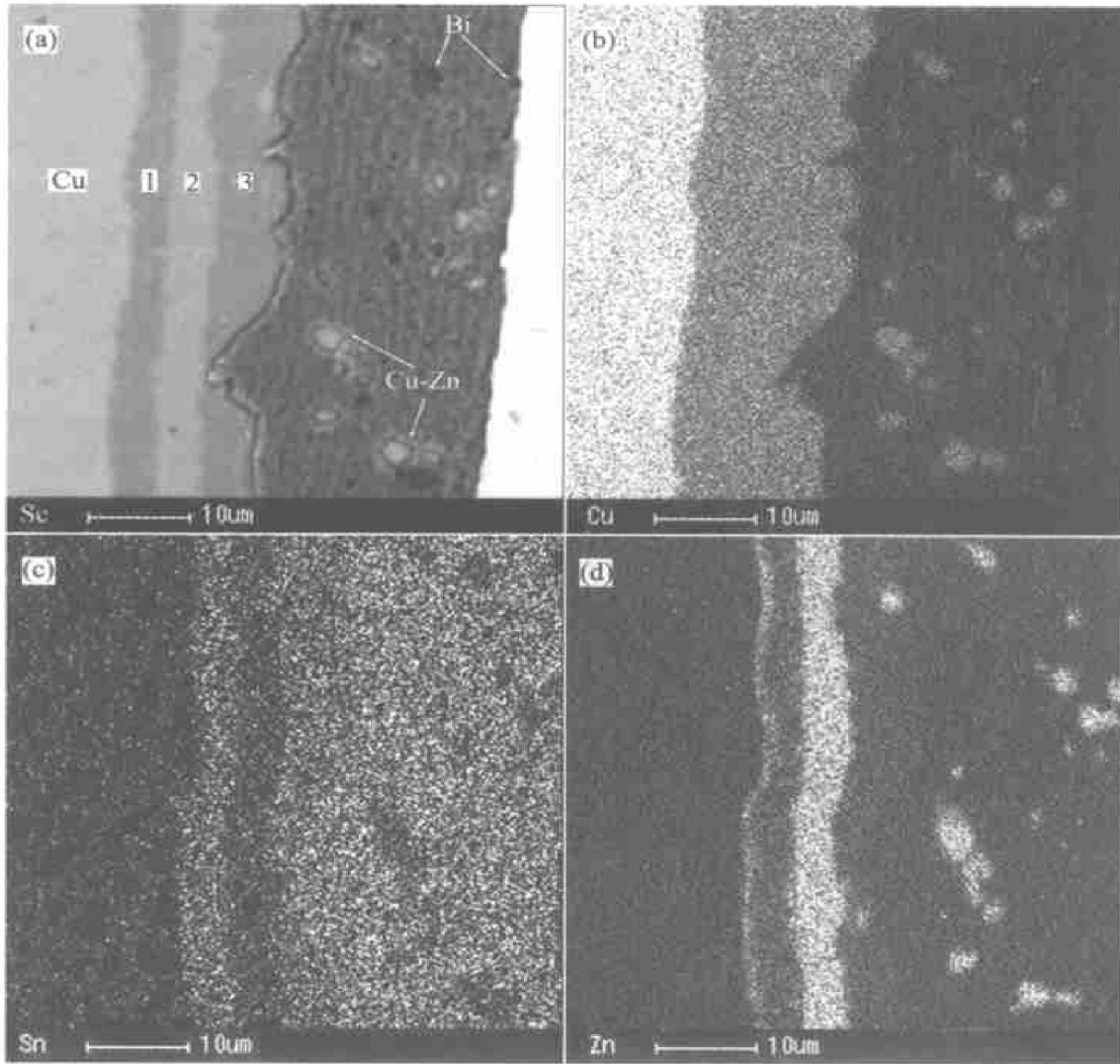


图 4 Sr-9Zr-3Bi/Cu 接头在 170 °C 下时效 1000 h 的 EPMA 面扫描分析

Fig. 4 EPMA mapping analysis of Sr-9Zr-3Bi/Cu

joint after aging at 170 °C for 1 000 h

(a) —Morphology; (b) —Cu; (c) —Sn; (d) —Zn
(1—Cu-Sn; 2—Cu-Zn; 3—Sn-Cu)

表 1 Sr-9Zr-3Bi/Cu 接头在 170 °C 下时效 1 000 h 后的电子探针元素分析

Table 1 EPMA element analysis of Sr-9Zr-3Bi/Cu joint aging at 170 °C for 1000 h

Element	1		2		3	
	w / %	x / %	w / %	x / %	w / %	x / %
O	0.541	3.094	2.717	11.364	0.417	2.495
Bi	0.000	0.000	0.195	0.062	0.822	0.377
Sn	43.005	33.164	6.388	3.601	43.032	34.718
Cu	40.759	58.709	44.369	46.718	38.611	58.183
Zn	3.595	5.033	37.379	38.254	2.887	4.228

现了铋元素的偏聚现象。这是因为在时效过程中锡元素与铜元素作用形成了 Cu-Sn 化合物而使钎料基体中的锡含量减少, 铋元素从锡基体中析出且聚集在一起, 形成了富铋的白色颗粒, 无规则地分布在钎料基体中。

Sr-Cu 化合物层的形成是因为铜原子从铜母材或 Cu-Zn 层中扩散到钎料边与锡原子反应的结果, 所以这层化合物的生长受铜原子的扩散控制。从图 3(c) 可看出, 时效 500 h 后, 这层化合物呈不连续的扇形结构。从图 3(b) 可看出, 时效 1 000 h 后, 这

层化合物呈较连续的扇形结构。从形貌在时效过程中的变化来看, 这层化合物层的生长方式与 Choi 等^[16]所报道的钎焊时间超过 120 s 的 Cu_6Sn_5 化合物层在时效过程中的生长方式类似。这表明 $Sr-Cu$ 化合物层的生长受铜原子的晶界扩散所控制。 $Cu-Sn$ 化合物层的形成是由于钎料中的锡原子通过中间的 $Cu-Zn$ 化合物层逆扩散到母材边与铜作用的结果。与 $Sr-Cu$ 化合物层不同的是 $Cu-Sn$ 化合物层较薄且平, 这说明 $Cu-Sn$ 化合物层的生长受锡原子的体扩散控制。

图 5 所示为界面处反应层厚度随时效时间增加的变化曲线。从图中可看出, 整个金属化合物层随着时效时间的增加而变厚, 而 $Cu-Zn$ 化合物层在时效 500 h 后则变薄, 并且时效 500 h 和时效 1 000 h 后的 $Cu-Zn$ 化合物层厚度相差不多, 说明时效 500 h 后, $Cu-Zn$ 层的减薄速度在下降。 $Cu-Zn$ 化合物层较薄表明 $Cu-Zn$ 化合物在长时间时效下会变得不稳定。由于铜在基体 $Cu-Zn$ 层和钎料基体中存在着浓度梯度, 在时效过程中, 基体中的铜要向 $Cu-Zn$ 层中扩散, $Cu-Zn$ 层中的铜要向钎料边扩散。时效 500 h 后, $Cu-Zn$ 层中铜原子的扩散速度大于基体中铜原子向此层中的供给速度导致了 $Cu-Zn$ 层减薄。

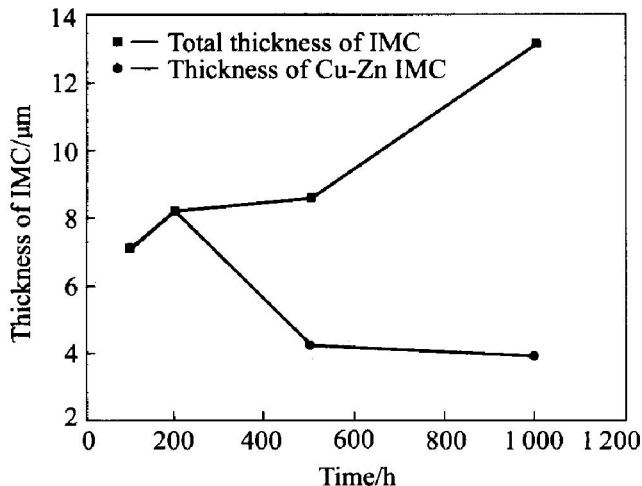


图 5 Sr-9Zr-3Bi/Cu 接头界面处反应层厚度随时效时间的变化

Fig. 5 Relationship between reaction layer thickness of Sr-9Zr-3Bi/Cu joint interface and aging time

图 6 所示为 $Sr-9Zr-3Bi/Cu$ 时效 1 000 h 小时后界面处元素的等点浓度分布图。从图中可看出, 沿着 $Cu-Zn$ 反应层, 铜元素的浓度几乎不变。这表明 $Cu-Zn$ 层中铜元素的扩散速度与母材中铜的供给速度大致相同。因此可以肯定时效超过 1 000 h 后,

$Cu-Zn$ 反应层的厚度不会减小。

在图 4(d) 中发现在母材和 $Cu-Sn$ 化合物层界面处分布着一窄条含锌量稍高的区域, 这是因为在 $Cu-Zn$ 化合物层发生分解时, 铜元素的扩散导致 $Cu-Zn$ 层中铜含量的降低, 使得 $Cu-Zn$ 层中存在游离状态的锌原子。这部分锌原子可以通过 2 个方向进行扩散, 穿过 $Cu-Sn$ 化合物层扩散到母材边或穿过 $Sr-Cu$ 化合物层扩散到钎料边。因为锌原子在铜中的溶解度远高于锡基体, 所以这些少量的锌原子会穿过 $Cu-Sn$ 化合物层扩散到母材铜和此化合物层界面处。从图 6 可看出, 靠近母材铜侧的锡原子浓度呈坡度分布, 所以固溶于靠近母材铜侧的铜晶格中的锡原子还未达到饱和状态。而扩散到此边的锌原子正好占据了锡原子还未达到饱和状态的铜晶格的位置。

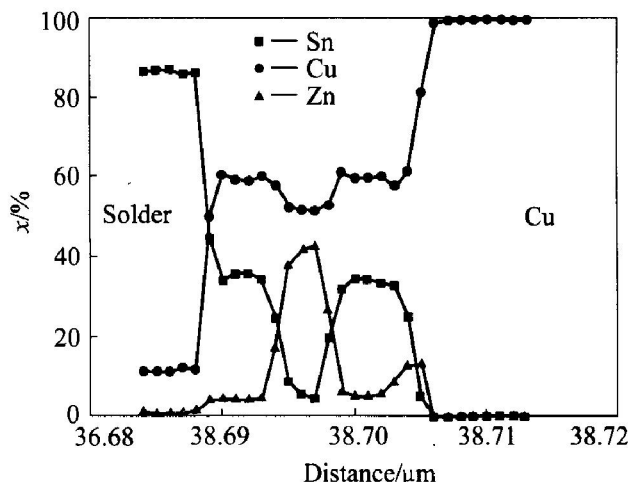


图 6 Sr-9Zr-3Bi/Cu 接头时效 1 000 h 后界面处元素的等点浓度分布

Fig. 6 Element concentration profiles of Sr-9Zr-3Bi/Cu joint interface after aging for 1 000 h along constant trace

3 结论

- 1) 在很短的钎焊时间内, $Sr-9Zr-3Bi/Cu$ 钎焊接头界面处就形成了一层 $Cu-Zn$ 化合物层。
- 2) 随着时效时间的增加, 钎料基体中的富锌相转变为 $Cu-Zn$ 化合物, 其形貌由棒状转变为粗大的块状。
- 3) 在 170 °C 下时效 100、200 h 后, 在 $Sr-9Zr-3Bi/Cu$ 钎焊接头界面处出现单一连续的金属化合物层。而时效 500、1 000 h 后, 界面处出现了 3 层化合物层。从基体铜侧起, 依次为 $Cu-Sn$ 化合物层, $Cu-Zn$ 化合物层, $Sr-Cu$ 化合物层。
- 4) 钎焊接头整个金属化合物层随着时效时间

的增加而增厚, 而中间的 Cu-Zn 化合物层则减薄。原因是在高温长时间时效下, Cu-Zn 化合物层发生分解。Cu-Sn 化合物层的形成是由于钎料基体中的锡逆扩散到母材铜侧与铜反应的结果。Sn-Cu 化合物层的形成是由于基体铜中的铜和 Cu-Zn 化合物层中的铜扩散到钎料边与锡作用的结果。

致谢:

作者由衷地感谢香港城市大学的 EPA 中心为本实验提供润湿实验仪, 感谢大连理工大学材料中心实验室王秀敏老师在 EPMA 实验中给予的帮助。

REFERENCES

- [1] Suganuma K. Advances in lead-free electronics soldering [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2001, 5(1): 55 - 64.
- [2] Zeng K, Tu K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 38(1): 55 - 105.
- [3] Wu C M L, Law C M T, Yu D Q, et al. The wettability and microstructure of Sn-Zr-RE alloys [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2003, 32(2): 63 - 69.
- [4] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 27(1): 85 - 141.
- [5] Suganuma K, Murata T, Toyoda Y. Heat resistance of Sn-9Zn solder/Cu interface with or without coating [J]. *Journal of Materials Research*, 2000, 15(4): 884 - 891.
- [6] 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.
- [7] Chiu M Y, Wang S S, Chuang T H. Intermetallic compounds formed during interfacial reactions between liquid Sn-8Zr-3Bi solders and Ni substrate [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, 31(5): 494 - 499.
- [8] 庄鸿寿. 无铅软钎料的新进展 [J]. *电子工艺技术*, 2001, 22(5): 192 - 196.
ZHUANG H S. The new development of lead-free solders [J]. *Electronics Process Technology*, 2001, 22(5): 192 - 196.
- [9] 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.
- [10] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1998. 113 - 154.
ZHANG Q Y, ZHUANG H S. *Soldering Manual* [M]. Beijing: Machine Industry Press, 1998. 113 - 154.
- [11] 张胜红, 王国忠, 程兆年. 电子封装模块 PbSnAg 焊层热循环可靠性 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(1): 120 - 124.
ZHANG Sheng-hong, WANG Guo-zhong, CHENG Zhao-nian. The hot cycling reliability of electronic packaging module PbSnAg soldering layer [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(1): 120 - 124.
- [12] Shimano K, Sato N, Takahashi S. Symposium on microjoining and assembly technology in electronics [J]. *The Japan Welding Society*, 2000(1): 313 - 318.
- [13] Suganuma K, Nakamura Y, Niihara K. Wetting and interface microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu [J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(1): 2859 - 2865.
- [14] Lee H M, Yoon S W, Lee B J. Thermodynamic prediction of interface phases at Cu/solder joints [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1998, 27(11): 1161 - 1166.
- [15] Huang F H, Huntington H B. Diffusion of Sb, Cd, Sn, and Zn in tin [J]. *Physics Review B*, 1974, 9(1): 1479 - 1488.
- [16] Choi W K, Lee H W. Effect of soldering and aging time on interfacial microstructure and growth of intermetallic compounds between Sn-3.5Ag solder alloy and Cu substrate [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2000, 29(10): 1207 - 1213.

(编辑 李向群)