

Sn-9Zn-xP 无铅焊料合金性能研究

Study on the Properties of Sn-9Zn-xP Lead-free Solder Alloy

黄惠珍¹, 魏秀琴¹, 帅歌旺², 周 浪¹

(1 南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031;

2 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

HUANG Hui-zhen¹, WEI Xiu-qin¹, SHUAI Ge-wang², ZHOU Lang¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

摘要: 以 Sn-9Zn 合金为研究对象, 考察了 P 的添加对其性能的影响, 并对其机制作了初步探讨。通过二次离子质谱 (SIMS) 分析发现, P 的添加显著降低 Sn-9Zn 合金中的含氧量, 从而提高了合金在 Cu 上的润湿性。P 的改善润湿性的效果不仅有利于其工艺性能, 也提高了 Sn-9Zn/Cu 焊点界面的结合强度, 只使其塑性略有下降。同时, 微量 P 的添加不改变 Sn-9Zn 合金与 Cu 形成的焊点的界面结构。另外, 蠕变强度测试结果表明, P 的添加能显著提高合金的抗蠕变性能。

关键词: Sn-Zn 合金; 无铅焊料; P; 润湿性; 蠕变

中图分类号: TG146 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0004-04

Abstract: Effects of P addition on the properties of Sn-9Zn eutectic lead-free solder alloy have been studied. The results show that P could significantly improve the wettability of Sn-9Zn to Cu because P addition can decrease the content of oxygen in Sn-Zn alloy by the application of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) analysis. P addition enhances the creep strength of the Sn-9Zn bulk materials and the shear strength of Sn-9Zn/Cu joints, while decreases its ductility. No significant change in the interfacial structure of Sn-9Zn/Cu joints was observed by addition of P. The mechanisms were also discussed.

Key words: Sn-Zn alloy; lead-free solder; phosphorus, wettability; creep

掩埋废弃电子产品中的 Pb 及其化合物遭酸雨淋后进入地下水循环系统, 被饮用后, 将对人类健康产生严重威胁。开发具有优异性能 of 无铅电子钎料被提上日程。各国研究人员已经开发出了一系列以 Sn 为基的绿色环保无铅电子钎料。其中, Sn-9Zn 共晶合金由于熔点与 Sn-Pb 最为接近(198℃), 并具有力学性能良好、原材料容易获得、价格便宜等优点而成为最有发展潜力的无铅焊料之一^[1]。

抗氧化性差及对 Cu 的润湿性不尽人意是阻碍 Sn-9Zn 焊料发展的两大主因。目前主要通过两种途径来提高 Sn-Zn 合金的润湿性, 一是研究适用于无铅焊料的新型助焊剂^[2, 3], 这项工作进展缓慢。二是对 Sn-Zn 进行合金化改性, 如添加稀土 (RE), Bi, Al, In 和 Cu 等元素^[4-8], 这些元素的添加尽管在一定程度上改善了 Sn-Zn 焊料合金在基体上的润湿性, 却可能带来新问题, 如 Bi 含量过高将使钎焊接头的可靠性降低, In 资源较紧缺且价格太贵等。

非金属活性元素 P 在铜的熔炼中有很强的脱氧和增加熔体流动性的作用^[9]。因此本工作选用 P 作为添加组元, 研究它对 Sn-9Zn 合金在 Cu 上润湿性的影响并分析其作用机理, 并考察 P 对合金蠕变性能及 Sn-9Zn 焊料合金与 Cu 基之间形成的焊点结构和剪切强度的影响。

1 实验方法

1.1 合金熔炼

采用纯度均为 99.9% 的锡、锌和赤磷为原料, 在电阻炉中熔配 Sn-9Zn-xP ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.75$) 合金。熔炼时合金表面以保护熔盐 (KCl: LiCl = 1.3: 1) 覆盖, 在石墨坩埚中熔化 Sn, Zn。以自制 Sn 箔片包覆 P 粉, 迅速压入熔体, 在 450℃保温 40min, 搅拌均匀后浇铸冷却。

1.2 合金在 Cu 上润湿性测量

采用润湿力测量法和润湿铺展率测量法两种方式

衡量合金在铜上的润湿性。实验中所用铜材均为 0.1mm 厚的薄材, 并进行如下清洗处理: 1% HCl → 0.3% NaOH → 无水乙醇。采用 SKG-8H 型可焊性测量仪进行润湿力测量, 其工作原理与测量过程见本课题组前期报道^[3]。测试时铜片浸入速度为 20mm/s, 时间为 10s。测量时合金熔体保温在 260℃ ± 2℃。每种合金的润湿力均测量 10 次, 结果取其平均值。

测量合金润湿铺展率时, 取 0.3g 重的 φ5mm 合金圆片置于经过清洗的 40mm × 40mm × 0.1mm 的铜片中央, 覆盖上自制的轻度活化松香助焊剂(RMA), 将之置于回流焊炉中, 在 250℃ 下保温 15s, 冷却后以数码相机摄下各合金在铜片上的铺展平面, 通过图像分析软件 Image Pro Plus 计算出焊料铺展面积。铺展率 S 由下式计算:

$$S = (A' - A)/A \quad (1)$$

其中, A' 和 A 为合金在 Cu 上铺展后的面积及原始试片的面积。每个实验重复 5 次, 取铺展率的平均值作为该实验的测量结果。

1.3 合金蠕变及合金/Cu 焊点剪切拉伸测量

采用本课题组自行设计制作的激光弯折蠕变测试装置进行弯折蠕变试验^[10]。设试棒中心离标尺的距离为 D , 试棒跨距为 d , 光点偏移为 ΔX , 试棒弯折角为 θ , 则有

$$\theta \approx \tan \theta = \frac{\Delta X}{D - \frac{d}{2}} \quad (2)$$

本实验采用的试棒尺寸为 φ4mm × 150mm, 试棒中心悬挂的载荷范围为 4.9~14.7N, 实验温度为 (293 ± 1) K, 对应的归一化温度 (T/T_m) 约为 0.63。

图 1 给出了搭接焊点试样图。将 0.1g 合金圆片置于涂抹了适量助焊剂的两焊接面之间, 再置于炉温为 250℃ 的恒温箱中, 保温 20min, 取出空冷。试样在室温时效 48h 后进行拉伸实验。实验中拉伸位移速度 2mm/min。钎焊焊点的最大剪切强度由下式求出:

$$\tau = p_s/A \quad (3)$$

其中 τ 为焊点的剪切强度 (N/mm²), p_s 代表焊点的最大拉伸力 (N), A 为焊点有效接触面积 (mm²)。

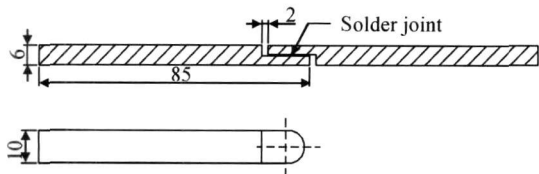


图 1 焊接接头示意图

Fig. 1 Dimensions of the solder joint specimen

将上述铺展润湿试样沿垂直 Cu 片方向剖开, 用

环氧树脂冷镶, 在体积分数为 4% 的硝酸酒精溶液中浸蚀, 用配有能谱仪的扫描电镜 (Quanta 200) 考察 Sn-9Zn-xP/Cu 焊点界面。

1.4 合金表面 SIMS 分析

为了分析有关元素的作用机理, 对 Sn-9Zn 和 Sn-9Zn-0.5P 合金的凝固表面进行了二次离子质谱 (SIMS, Millbrook) 分析。以 Ga^+ 为一次离子束 (离子束能量为 6.5keV, 束电流为 20nA), 束扫描面积为 45.2μm × 5μm。分析中试样处于超高真空条件下, 并用离子束对试样表面进行刻蚀清洗和剥层。

2 结果与讨论

2.1 P 对 Sn-9Zn 焊料合金润湿性的影响

图 2 所示为 Sn-9Zn-xP 系焊料合金润湿力随 P 添加量的变化曲线。从中可以看到, 随 P 加入量的变化, 合金的润湿铺展率和润湿力的变化都呈现类似的趋势, 均在添加量为 0.5% (质量分数, 下同) 附近出现最大值。

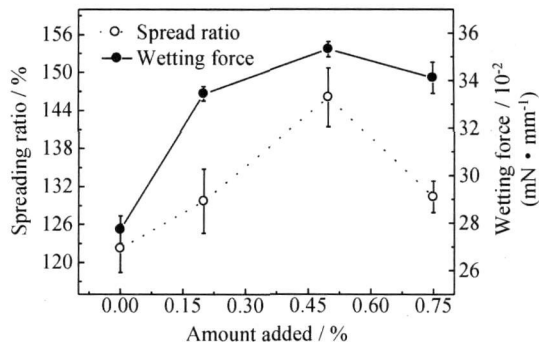


图 2 P 的添加量对 Sn-9Zn 合金在铜上润湿性的影响

Fig. 2 Variations of the wettability of Sn-9Zn alloy to Cu with P content

非金属活性组元 P 能与 O 反应形成气态氧化物 P_2O_5 , 这在动力学上十分有利于合金的脱氧; P 的临界氧分压高于 Zn 但低于 Sn^[11], 可能对 Sn-9Zn 熔体有脱氧作用。采用二次离子质谱分析了 Sn-9Zn 与 Sn-9Zn-0.5P 合金凝固表面附近的含氧量。图 3 为从两合金样品凝固表面获得的二次离子质谱。其中图 3 (a) 为对试样表面以离子刻蚀一次后获得的谱图, 而 3 (b) 则是十次刻蚀后的结果, 每次刻蚀的深度大约是 1~2 个原子层。谱图 3 (a) 应包含较多表面污染或吸附的贡献, 从中可以看到十分显著的 O, N, C 和 HO , CH 峰, 两种合金表面的 O 峰强度都较高; 从谱图 3 (b) 则可以明显看出, P 的加入使合金表层以下氧含量大幅度降低, 证实它确对 Sn-9Zn 合金熔体有显著的脱氧作用。不少研究者曾提出合金熔体中 Zn 的选择氧

化对润湿有阻碍作用,按照这种观点, P 的脱氧作用无疑将是有益的。另一方面,由 Sn-P 二元相图^[12]可知,即使在液态, Sn 溶解 P 的能力很低(270 °C 下小于 0.1%),超过溶解度的 P 将与 Sn 形成化合物 Sn_4P_3 。

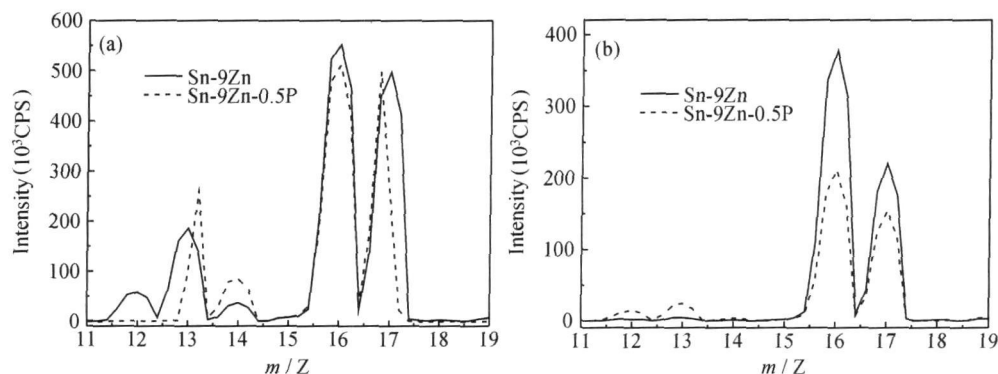


图3 Sn-9Zn 和 Sn-9Zn-0.5P 合金样品凝固表面的负离子质谱图 (a) 离子刻蚀剥离一次后; (b) 离子刻蚀剥离 10 次后
Fig. 3 Negative SIMS spectra of Sn-9Zn and Sn-9Zn-0.5P solder alloy (a) one time etching later; (b) ten times etching later

2.2 P 对 Sn-9Zn 焊料蠕变性能的影响

图 4 为 12.25N 载荷下 Sn-9Zn 和 Sn-9Zn-0.5P 二种合金试棒弯折角 θ 随时间变化曲线。可以看到,所测得的曲线具有典型的蠕变曲线特征。材料在一个较快的初始蠕变阶段后,蠕变速率逐渐降低并稳定在一个恒定水平,进入稳态蠕变阶段。图 5 给出上述两种合金的稳态弯折蠕变速率 $\dot{\theta}$ 与载荷 P 的对数曲线,结果二者呈现较好的线性关系,与已有文献报道的金属蠕变速率随载荷变化规律相符^[13-15]。可以看到,添加 0.5% P 的 Sn-9Zn 合金的抗蠕变强度明显提高。

由于 Sn-9Zn 室温下的主要蠕变机制为界面扩散^[10], P 能显著增强其抗蠕变强度的原因可能是 P 在合金内部晶界与相界偏聚,它们对界面扩散产生抑制作用、提高界面扩散激活能。在镍基合金中曾有许多关于 P 的这种作用的研究报道^[16,17]。

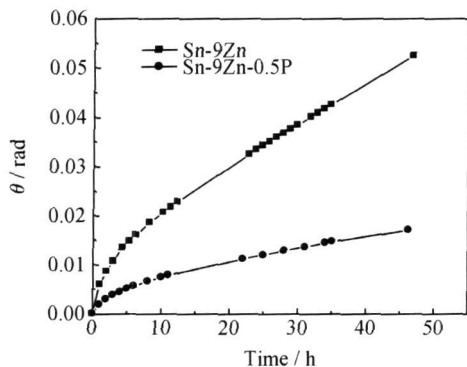


图4 两种焊料合金试棒在 12.25N 载荷下弯折角 θ 随时间变化曲线

Fig. 4 Bending creep curves of Sn-9Zn and Sn-9Zn-0.5P lead-free solder alloys

这些固态析出相将会降低熔体的流动性,流动性降低不利于改善润湿性。上述两种作用竞争的结果导致 P 的添加量存在一个最佳量。从本研究实验结果来看,其最佳添加量在 0.5% 附近。

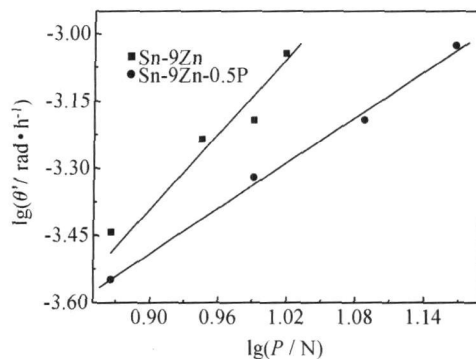


图5 Sn-9Zn-0.5P 和 Sn-9Zn 两种焊料合金稳态弯折蠕变速率 $\dot{\theta}$ 随载荷 P 的变化,图中直线为线性拟合结果

Fig. 5 Plots showing the bending creep rate $\dot{\theta}$ as a function of load P (the lines are linear fit of the experimental data)

2.3 P 对 Sn-9Zn/Cu 焊点界面结构与结合强度的影响

图 6 所示为 Sn-9Zn-0.5P/Cu 焊点的界面。图中标记为 1, 2 两处的能谱分析结果见表 1。发现在 Sn-9Zn-0.5P/Cu 界面上形成两层金属间化合物(IMC),靠近 Cu 侧(标记为“2”)的 Cu, Zn 原子比为 1:1.6,为 $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$,靠近焊料侧(标记为“1”)的 Cu, Zn, Sn 原子比约为 1:1:1,为含 Sn 的 $\gamma\text{-CuZn}$ 化合物。这种界面结构与成分特征与 Sn-9Zn/Cu 的焊点界面结构^[18]一致,因此在熔炼中添加 0.5% 的 P 基本不改变 Sn-9Zn 合金与 Cu 形成的焊点的界面结构,从而不会引发新的可靠性的问题。

用搭接焊点试样进行了拉伸实验。图 7 给出一条典型的焊点试样剪切拉伸曲线。可以看到焊点在被剪断前经过了塑性屈服和一段相当可观的塑性变形,反

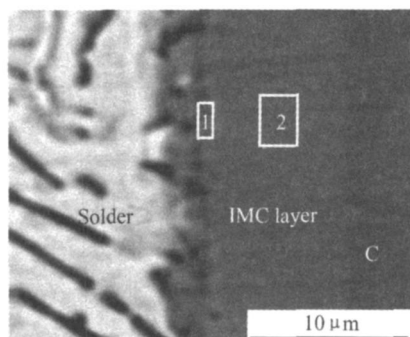


图6 Sn-9Zn-0.5P/Cu 焊点剖面的扫描电镜照片

Fig. 6 The interfacial microstructure of Sn-9Zn-0.5P/Cu solder joint

映焊点界面有良好的冶金结合,并有较好塑性。图7中曲线最高点为计算剪切强度用的最大载荷,断裂时的位移为衡量塑性的最大位移。

表1 图6中1,2两个区域的能谱成分分析结果

Table 1 EPMA chemical analysis of the area denoted as 1 and 2 in fig. 6

Element	Atom fraction/ %	
	Area 1	Area 2
Cu	37.23	37.21
Zn	37.74	62.79
Sn	25.03	

图8为测得的Sn-9Zn-xP/Cu焊点的剪切强度和最大位移随P添加量的变化。从中可以看到,P的添加并没有给焊点界面结合强度及塑性带来不利影响,相反P的添加在一定程度上提高了焊点界面的结合强度,只使其塑性略有下降。这是由于P的添加改善了Sn-Zn焊料在Cu上的润湿性,因而有利于提高焊点的结合强度。

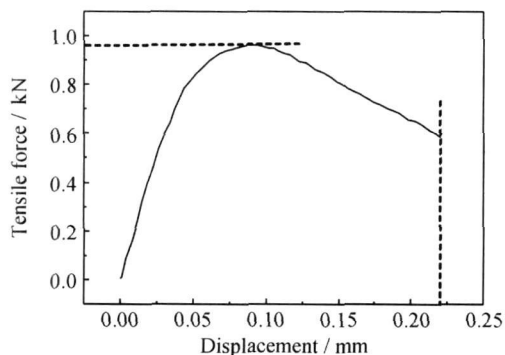


图7 Sn-9Zn-0.5P/Cu 焊点试样剪切拉伸曲线,

图中虚线分别表示最大拉力和最大位移

Fig. 7 Tensile curve of Sn-9Zn-0.5P/Cu solder joint, the dot lines represent the maximum tensile force and maximum displacement, respectively

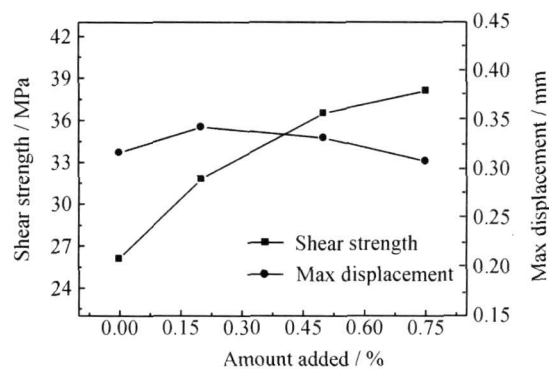


图8 Sn-9Zn/Cu 焊点剪切强度及极限延伸率随合金中P添加量的变化

Fig. 8 The shear strength and ultimate elongation of Sn-9Zn/Cu solder joints as a function of P content

3 结论

(1) P的添加能够显著降低Sn-9Zn合金中的含氧量,从而改善了Sn-9Zn合金在Cu上的润湿性。

(2) 微量P的添加不改变Sn-9Zn合金与Cu形成的焊点的界面结构。P的改善润湿性的效果不仅有利于其工艺性能,也提高了焊点界面的结合强度,只使其塑性略有下降。

(3) P的添加能提高合金的抗蠕变性能。

参考文献

- [1] ABTEW M, SELVADURAY G. Lead-free solders in Microelectronics [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 27: 95-141.
- [2] VAYNMANS, FINE M E. Development of fluxes for lead-free solders containing zinc [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(12): 1269-1271.
- [3] 金泉军,周浪,孙韩,等. Sn-9Zn无铅电子钎料助焊剂研究[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(5): 27-29.
- [4] WU C M L, LAW C M T, YU D Q, et al. The wettability and microstructure of Sn-Zn-RE alloys [J]. Journal of Electronic Materials 2003, 32(2): 63-69.
- [5] KIM Y S, KIM K S, HWANG C W, et al. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352: 237-245.
- [6] LIN K L, WANG Y C. Wetting interaction of Pb-free SnZnAl solders on metal plated substrate [J]. Journal of Electronic Materials, 1998, 27(11): 1205-1210.
- [7] PRASAD L C, XIE Y, MIKULA A. Lead free solder materials In-Sn-Zn system [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 250-252: 316-320.
- [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.

(下转第12页)

在晶界或表面聚集;随着温度升高,当熔池温度高于银的升华温度后,氧化锡将发生分解,分解的氧散失在环境中,分解的部分锡也将发生挥发。这些物质状态的变化产生了气孔、熔池、裂纹等电弧侵蚀形貌特征。

(3) 通过分子动力学计算结果可知:可增多反应合成 AgSnO_2 电接触材料的氧化物组分,通过氧化物发生物态变化、化学分解过程来达到熄弧的目的,改善氧化物与基体的浸润程度,避免电弧侵蚀过程中 Ag 冲刷带来氧化物的大量聚集,提高反应合成 AgSnO_2 电接触材料的电接触性能。

参考文献

- [1] FEHIM FINDIK, HUSE UZUN. Microstructure hardness and electrical properties of silver-based refractory contact materials[J]. Materials and Design, 2003, (24): 489–495.
 - [2] 陈敬超, 孙加林, 杜焰, 等. 反应合成银氧化锡电接触材料抗熔蚀性研究[J]. 理化检验-物理分册, 2003, 39(8): 387–391.
 - [3] SHAE K KIM. Novel rotation-cylinder method for the processing of binary alloys with no range of solid solubility [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449–451: 752–755.
 - [4] 周晓龙, 陈敬超, 曹建春, 等. 反应合成 AgMeO 复合材料大塑性变形加工与模拟[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 34(6): 223–226.
 - [5] ZHENG Ji, GAO Ji. A new type of Ag-SnO_2 electrical contact material[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 483–485.
 - [6] YE Qibin, WANG Yaping. Redistribution of SnO_2 particles in Ag/SnO_2 materials during rapid solidification[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 449–451: 1045–1048.
 - [7] LORRAIN N, CHAFFRON L, CARRY C. Kinetics and formation mechanisms of the nanocomposite powder Ag-SnO_2 prepared by reactive milling[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 367: 1–5.
 - [8] 刘方方, 陈敬超, 于杰, 等. 反应合成 AgSnO_2 电接触材料的电接触性能研究[J]. 稀有金属, 2007, (31)4: 486–489.
 - [9] 周晓龙, 曹建春, 陈敬超. 制备工艺对 AgCuO 电接触材料组织和电寿命的影响[J]. 贵金属, 2005, 26(3): 25–29.
 - [10] 徐爱斌, 王亚平, 丁秉钧. 新型 AgSnO_2 触头材料的制备和电弧侵蚀特性[J]. 材料研究学报, 2003, 17(2): 156–161.
 - [11] 张昆华, 管伟明, 孙加林. AgSnO_2 电接触材料的制备和直流电弧侵蚀形貌特征[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, (34)6: 924–928.
 - [12] STODDARD S D, FORD P J. Numerical experiment on the stochastic behavior of a Lennard-Jones gas system[J]. Phys Rev A, 1973, 8(3): 1504–1512.
 - [13] 王遵敬. 蒸发和凝结现象的分子动力学研究[D]. 北京: 清华大学, 2002.
 - [14] MORRIS J R, WANG C Z, HO K M. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases[J]. Phys Rev B, 1994, 49(5): 3109–3115.
-
- 基金项目: 973 前期研究专项 (2008CB617609); 云南省自然科学基金 (2006E0019Q); 昆明理工大学分析测试基金 (2009-002)
- 收稿日期: 2008-12-31; 修订日期: 2009-11-20
- 作者简介: 于杰 (1976—), 男, 讲师, 硕士, 主要研究方向: 新材料加工与制备与材料计算机模拟, 联系地址: 云南省昆明理工大学新材料制备与加工重点实验室 (650093), E-mail: yujie_kmust.edu.cn@hotmail.com
-
- (上接第 7 页)
- [9] 刘月梅, 黄亚飞. ACR 管材专用磷脱氧铜圆锭表面质量改进[J]. 特种铸造及有色合金, 2003, (6): 60–61.
 - [10] 廖福平, 周浪, 黄惠珍, 等. 无铅电子钎料合金蠕变性能研究[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(4): 65–67.
 - [11] 黄希祜. 钢铁冶金原理[M]. 第 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
 - [12] MASSALSKI T B. Binary alloy phase diagrams [M]. Ohio: ASM International, 1996.
 - [13] SONG H G, MORRIS Jr J W, HUA F. The creep properties of lead-free solder joints [J]. JOM, 2002, 54(6): 30–32.
 - [14] WADE N, WU K, KUNII J, et al. Effect of Cu, Ag and Sb on the creep-rupture strength of lead-free solder alloys [J]. Journal of Electronic Materials, 2001, 30(9): 1228–1231.
 - [15] CHOI S, LEE J G, GUO F, et al. Creep properties of Sn-Ag solder joints containing intermetallic particles [J]. JOM, 2001, 53(6): 22–26.
 - [16] 胡壮麒, 孙文儒, 郭守仁, 等. 微量元素磷在铁镍基变形高温合金中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 947–959.
 - [17] 宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 等. 磷对 IN718 合金蠕变性能的影响[J]. 材料研究学报, 1999, 13(5): 523–526.
 - [18] HUANG H Z, WEI X Q, ZHOU L, et al. Effects of Zn concentration on wettability of Sn-Zn alloy on Cu and the interfacial microstructure between Sn-Zn alloy and Cu [J]. Acta Metall Sin (Engl Lett), 2006, 19(4): 251–257.
-
- 基金项目: 江西省教育厅科技项目 (GJJ09416)
- 收稿日期: 2009-01-04; 修订日期: 2009-11-30
- 作者简介: 黄惠珍 (1977—), 女, 博士, 副教授, 主要从事微电子封装材料的研究, 联系地址: 南昌大学材料科学与工程学院 (330031), E-mail: hzhuang@ncu.edu.cn