

活性剂对 Sn-0.65Cu 无铅钎料的 IMC 影响

王涛, 甘贵生, 赵海健, 唐明, 曹明明

(重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 研究了几种活性剂作用下 Sn-0.65Cu/Cu 的扩展率及焊点界面金属间化合物(IMC)的形貌,探讨了活性剂的活性强弱与 IMC 厚度的关系。结果表明,不同活性剂作用下 Sn-0.65Cu/Cu 扩展率的大小顺序为:氢化松香>戊二酸>苹果酸>柠檬酸;在活性越强的活性剂作用下,液态钎料在 Cu 基板上越容易铺展,钎料的温度分布更均匀,加剧了 Sn 原子和溶解在液态钎料的 Cu 原子的热运动,Sn 原子与 Cu 原子反应结合的概率增大,导致生成的 IMC 层更厚。

关键词: 活性剂; Sn-0.65Cu; IMC

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2013.01.009

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2013)01-0033-04

Effect of Activators on the Intermetallic Compounds in Sn-0.65Cu Lead-free Solder

WANG Tao, GAN Gui-sheng, ZHAO Hai-jian, TANG Ming, CAO Ming-ming

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: The spread rate and the morphology of the intermetallic compounds (IMC) in Sn-0.65Cu solder were studied under several kinds of activators. The relationship between the activity of activators and the thickness of IMC was discussed. The results have shown that the spread rate followed in a decreasing order: hydrogenated rosin>glutaric acid>malic acid>citric acid. Stronger the activity of activators, better the spreading of solders on the Cu-substrates, and the temperature distributions in molten solder were more evenly, which could result in accelerating of the diffusion of Sn atoms and Cu atoms in molten solder. The thickness of IMC was larger with increasing of combining Sn atoms with Cu atoms.

Key words: activator; Sn-0.65Cu; IMC

电子产品的无铅化促使无铅钎料受到广泛的重视,当前研究的无铅钎料已达数十种,大致分为 Sn-Ag, Sn-Cu-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi 和 Sn-Zn 等系列^[1],但多数不具有工业实用价值。其中 Sn-Cu 系合金被认为具有良好的应用前景^[2],但其润湿性较差,润湿速度远低于 Sn-37Pb 合金。Hunt 等^[3]对 SnCu 等钎料合金铺展性能测试的结果表明,铺展性能的优劣顺序为:SnPb 共晶>Sn-Ag-Cu>Sn-Ag>Sn-Cu。研究表明^[4-8],助焊剂中的活性剂在钎焊温度下能去除焊

盘和钎料表面的氧化物,改善 Sn-Cu 钎料的润湿性。在探讨提高润湿性的同时,发现活性剂对界面金属间化合物(IMC)的影响较小,而 IMC 的形成直接关系到钎焊的可靠性,钎料与基体反应形成较薄的 IMC 层有利于获得良好的冶金结合,IMC 层太厚则会产生负面效果^[9-10]。文中选取几种常见的活性剂配制成助焊剂,分析了其对 Sn-Cu 亚共晶无铅钎料润湿性的影响以及界面 IMC 的形貌,探讨了助焊剂的活性强弱与界面 IMC 厚度的关系。

收稿日期: 2012-05-30

作者简介: 王涛(1985-),男,硕士研究生,主要研究方向为微电子连接材料。

1 实验方法

实验以普通松香为基体,异丙醇为溶剂,分别选取氢化松香、戊二酸、苹果酸、柠檬酸为活性剂。选用 250 mL 斜三口圆底烧瓶,将温度计插入带孔的橡皮塞,然后加入 12.5 g 普通松香和 0.5 g 活性剂,量取 50 mL 异丙醇加入斜三口烧瓶,然后将烧瓶在油浴中加热、搅拌,使松香、活性剂充分溶解,制备出含不同类型活性剂的液体松香助焊剂。选择尺寸为 30 mm×30 mm×0.24 mm 的铜片 20 块,每种活性剂中试验 5 块,铜片经质量分数为 5% 的 NaOH 溶液浸洗 15 s,5% 的盐酸浸洗 10 s,再用乙醇清洗后放入干燥箱。选取质量相近的 Sn-0.65Cu 钎料球,钎料球用 600# 砂布磨一微小平面以便稳定放置,经酒精清洗、吹干,然后用电子天秤称量后放入干燥箱。

在制备好的每个试片中央放置一粒处理过的钎料球,滴 0.10 mL (约 2 滴) 配制好的助焊剂,再将试片水平放在 (265±2) °C 的熔融焊锡浴表面上加热 30 s,水平取出试样冷却至室温。钎料在铜片上的扩展示意如图 1 所示。

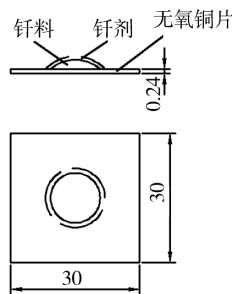


图1 钎料扩展示意(mm)

Fig. 1 The schematic of solder spreading on substrate

2 结果与讨论

2.1 不同活性剂对扩展率的影响

测定每个 Sn-0.65Cu 钎料球的质量,用螺旋千分尺测量焊点的高度 h ,然后用公式(1)计算焊点的扩展率,求出每一组活性剂作用后的平均值,得到在 4 种不同活性剂的作用下 Sn-0.65Cu/Cu 的扩展率,见表 1。

表1 不同活性剂作用下 Sn-0.65Cu/Cu 的扩展率

Table 1 The spread rates of Sn-0.65Cu solders with different activators

活性剂	氢化松香	戊二酸	苹果酸	柠檬酸
扩展率/%	63.4	62.2	53.4	44.4

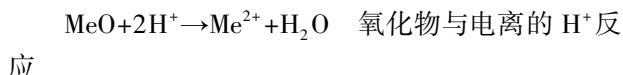
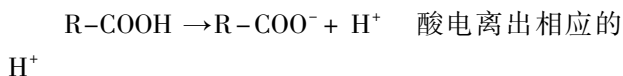
$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$D = 1.2407 \sqrt[3]{V}$$

$$\text{扩展率} = \frac{D-h}{D} \times 100\% \quad (1)$$

式中: V 为钎料球体积, cm^3 ; m 为钎料球质量, g ; ρ 为钎料密度, g/cm^3 ; D 为钎料球等效直径, cm ; h 为焊点高度, cm 。

从表 1 中可以看出,在不同活性剂的助焊剂作用下 Sn-0.65Cu/Cu 扩展率大小的顺序为:氢化松香>戊二酸>苹果酸>柠檬酸。活性剂的作用是清除焊盘和钎料表面的氧化物,降低液态钎料的表面张力,增加钎料对焊盘金属的润湿性,防止焊接温度下液态钎料的再次氧化,从而提高其可焊性。有机酸与金属发生的氧化反应式为:



式中: R-COOH 代表有机酸; MeO 代表金属氧化物。

不同的活性物质对焊接基材的润湿性不同,活性物质在基材上面的润湿角越小,润湿力越大,在基板的扩展性越好^[11]。从测试结果可以看出,氢化松香的扩展性最好,活性最强,氢化松香是普通松香在一定的催化剂、温度和压力的作用下制成的改性松香,具有良好的抗氧化能力和热稳定性。熔点在 110 °C 左右,在 170 °C 左右开始发挥活性,在 300 °C 左右活性消失,在 (265±2) °C 温度下能有效地发挥活性,实现钎料在基板的良好润湿。由表 2 可知,戊二酸、DL-苹果酸、柠檬酸的熔点逐渐升高。熔点越低,一般来说它们能够先电离分解出 H^+ ,有效去除表面氧化物,提高润湿铺展性,所以扩展率呈上升趋势。据文献[7]可知,DL-苹果酸和柠檬酸两种活性剂的最大失重速率基本相同,但是无水柠檬酸分解温度区间较小,有较高的开始分解温度和较低的结果温度,在钎焊温度下容易过早挥发;DL-苹果酸的

分解温度区间较宽,开始分解温度较低,分解结束温度较高,在钎焊温度下能更有效地去除氧化物,防止液态钎料再氧化,所以 DL-苹果酸作用下的扩展率比柠檬酸更大。因为活性剂在助焊剂中的活化能力受溶剂、钎焊温度、基板等众多因素的影响,同一种活性剂在不同的溶剂、钎焊温度下的活化能力不一样,所以活性剂对扩展率的影响规律比较复杂。

表2 活性剂的熔沸点
Table 2 The melting points and the boiling points of activators

活性剂	化学式	熔点/℃	沸点/℃
氢化松香	C ₁₉ H ₃₁ COOH	无确定值	无确定值
戊二酸	C ₅ H ₈ O ₄	98	200
DL-苹果酸	C ₄ H ₆ O ₅	130	250
柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	153	175

2.2 不同活性剂对界面 IMC 形貌的影响

在活性剂氢化松香、戊二酸、苹果酸、柠檬酸的作用下,Sn-0.65Cu 在 Cu 基板上焊点接头微观组织的 SEM 照片如图 2 所示。

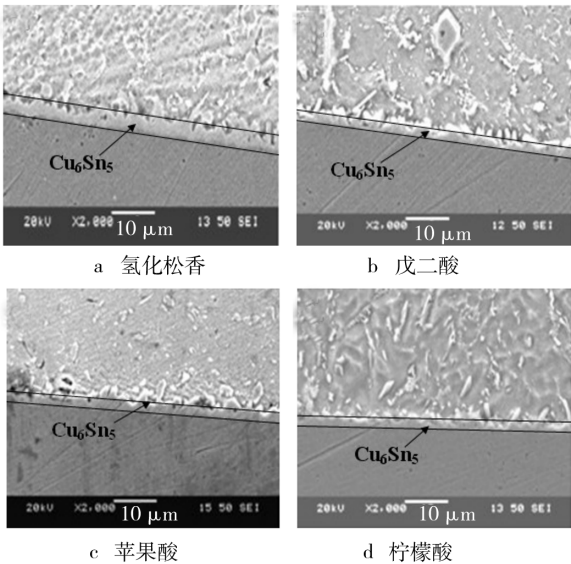


图2 不同活性剂作用下的 Sn-0.65Cu/Cu 焊点接头微观结构的 SEM 照片

Fig.2 SEM images showing the Sn-0.65Cu/Cu interfaces of spot weld under different activators

由图 2 可以看出,在不同的活性剂作用下,钎料与 Cu 基板界面上都形成不同厚度的扇贝状 IMC 层。EDX 分析结果表明,Sn-0.65Cu/Cu 基板间界面

IMC 为 Cu₆Sn₅ 相。文献[12]表明,当 Cu 片浸入熔融的钎料池中,温度在 240 ~ 300 ℃变化时,仅 1 s 后就可以观察到熔融的 Sn/Cu 界面处有小圆点状 Cu₆Sn₅ 相的晶核。在焊接过程中,一旦熔融的 Sn-0.65Cu 和 Cu 基板接触,会瞬间形成 Cu₆Sn₅(η 相),当 η 相覆盖了 Cu 基板表面以后,IMC 的后续生长则通过反应组元扩散完成。温度在 240 ~ 300 ℃时,Cu 在熔融 Sn 中的溶解度为 0.94% ~ 1.35% (Cu 的质量分数),并且在这个范围内溶解度与时间基本为线性关系^[13]。由于基体钎料 Cu 的质量分数为 0.65%,很明显在液态钎料中 Cu 没有达到饱和溶解度,所以基板的 Cu 原子便会通过界面扩散进入液态钎料,在钎料/IMC 与液态钎料的 Sn 原子反应形成 IMC,液态基体的 Sn 原子也会通过界面 IMC 扩散进入,在 IMC/Cu 基板界面处反应形成 IMC。Sn 在 Cu₆Sn₅ 相中的扩散系数低于 Cu 的扩散系数,在向 IMC 层扩散中 Cu 原子占优势。由于 Cu 原子的无规则热运动,扩散到钎料/IMC 处的 Cu 原子浓度不均匀,某些地方浓度偏高,而 Cu 原子与 Sn 原子有较大的亲和力,所以 IMC 层以波浪起伏的形貌向液态钎料中生长,最终在 IMC/液态钎料处形成扇贝状 IMC 层。同时,界面 IMC 层也会往钎料中溶解,只要界面 IMC 的生长反应超过溶解反应,IMC 的净生长就会发生,IMC/钎料界面便会向钎料延伸移动,使 IMC 增厚。

2.3 活性剂的活性强弱与界面 IMC 厚度的关系

根据图 2,分别测量两平行线之间的垂直距离,得到每一种活性剂作用下的界面 IMC 厚度,测定结果见表 3。不同活性剂的扩展率与界面 IMC 厚度之间的关系如图 3 所示。

表3 不同活性剂作用下的界面 IMC 厚度
Table 3 The thickness of IMC with different activators

活性剂	氢化松香	戊二酸	苹果酸	柠檬酸
界面 IMC 厚度/μm	3.13	2.34	2.19	2.03

由表 3 和图 3 的结果可以看出,界面 IMC 的厚度随扩展率的变大逐渐变大,活性剂的活性越强,Sn-0.65Cu/Cu 的扩展率越大,形成的界面 IMC 越厚。当扩展率在 60% 以上时,界面 IMC 的厚度随着扩展率的变化急剧增大。在焊接过程中,液态钎料

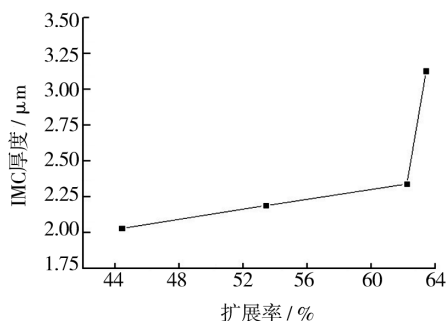


图3 界面 IMC 厚度随扩展率的变化曲线

Fig. 3 The change of thickness of IMC with the spread rate

与母材润湿的同时,出现了溶解和扩散现象。扩散本身是一种物质的传输过程,在等温的条件下,不管浓度梯度如何,组元原子总是从化学位高的地方自发向化学位低的地方迁移,降低系统的自由能。当浓度梯度和化学位梯度方向一致时,溶质原子就会从高浓度地区向低浓度地区迁移。在钎焊条件下,组元原子的浓度梯度和原子热运动提供扩散的驱动力,扩散由高浓度向低浓度方向进行。事实上,液态 Sn-0.65Cu 与基板发生相互扩散,既有 Cu 基板被液态钎料溶解后在液相的扩散,又有液态 Sn-0.65Cu 向基板金属内部的扩散。在 Cu 基板/IMC 处溶解的 Cu 原子浓度高于液态钎料中 Cu 原子浓度, Cu 原子在 IMC 处的浓度差和热运动为 Cu 原子扩散到钎料/IMC 处提供了驱动力,同时 Sn 原子也向 IMC/Cu 界面处扩散,直到其浓度梯度接近为 0。

从钎料铺展示意图(如图 4 所示)可以看出,活性剂的活性越强,钎料在基板上越容易铺展,液态钎料的温度分布更为均匀,能借助能量起伏而越过势垒进行迁移的 Sn 原子和 Cu 原子数量越多,增大了 Sn 原子和 Cu 原子在钎料中的扩散系数,能激活更多的 Sn 原子和 Cu 原子向 IMC/Cu 界面迁移。在 IMC 层的扩散中,占扩散优势的 Cu 原子的热运动也更加剧烈,Sn 原子与 Cu 原子的结合概率增大,导致生成的 IMC 层更厚。活性较差的活性剂铺展效果不好,在液态钎料的表面和钎料/Cu 基板处的温度差异较大,使得液态钎料的温度分布不均匀,溶解在液态钎料的 Cu 原子和 Sn 原子热运动减弱,其扩散系数减小,受到热激活能向 IMC/Cu 界面迁移的原子数量减少,降低了 Sn 原子与 Cu 原子的结合机率,反应生成的 IMC 层更薄。

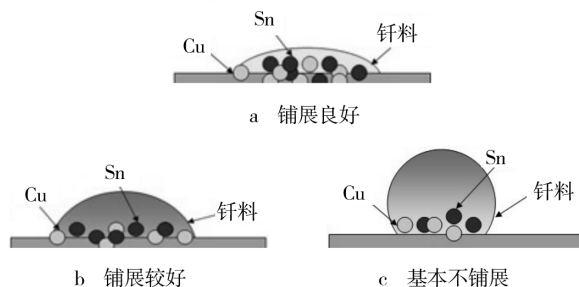


图4 不同活性剂作用的铺展示意

Fig. 4 The schematic of spreading out in solder under different activators

3 结语

1) 不同活性剂配制的助焊剂作用下 Sn-0.65 Cu/Cu 的扩展率的大小顺序为: 氢化松香>戊二酸>苹果酸>柠檬酸。

2) 由于 Cu 原子的无规则热运动,扩散到钎料/IMC 处的 Cu 原子浓度不均匀,在局部浓度偏高, Cu 原子与 Sn 原子有较大的亲和力,所以 IMC 层以波浪起伏的形貌向液态钎料中生长,最终在 IMC/液态钎料处形成扇贝状 IMC 层。

3) 活性剂的活性越强,去除金属表面氧化物越快,液态钎料在 Cu 基板上越容易铺展,液态钎料的温度分布更均匀,Sn 原子和溶解在液态钎料的 Cu 原子热运动更加剧烈,增大了 Sn 原子与 Cu 原子反应结合的概率,导致生成的 IMC 层更厚。

参考文献:

- [1] 杜长华,陈芳. 电子微连接技术与材料[M]. 北京:机械工业出版社,2008:131.
- [2] 杜长华,陈方,杜云飞. Sn-Cu, Sn-Ag-Cu 系无铅焊料的钎焊特性研究[J]. 电子元件与材料,2004,23(11):33-36.
- [3] HUNT C, LEA D. Solder Ability of Lead-free Alloys[C]. Proceedings of Apex,2000:1238.
- [4] 赵智力,钱乙余,李忠锁. N_2 保护对无铅波峰焊 Sn-0.7 Cu 钎料的润湿性影响及其在焊接工艺中的应用[J]. 电子工业专用设备,2004(4):29-33.
- [5] CHAN Y C, ALEX C K. Growth Kinetic Studies of Cu-Sn Intermetallic Compound and Its Effect on Shear Strength of LCCC SMT Solder Joints[J]. Materials Science Engineering, 1998, B55:5-13.

点检查。

2) 维修中不要忽视一些最简单、最基本的环节,包括连接线的通断,接插头是否牢固可靠以及传递信号的基本元器件是否正常工作,通常一些故障是由最简单的问题所引发的。

3) 某些元器件冷态下测量是正常的,但其热性能已变坏,加电就不能正常工作。当维修陷入困境时,要分析某些元器件的热性能是否变坏。

参考文献:

- [1] 莫正康. 半导体变流技术[M]. 北京:上海机械高等专科学校,2002:48-56.
- [2] 雷丽文. 微机原理与接口技术[M]. 北京:电子工业出版社,1998:26-32.
- [3] 徐灏. 机械设计手册[M]. 北京:机械工业出版社,2006:30-35.
- [4] 康华光. 电子技术[M]. 北京:高等教育出版社,2004:12-20.

(上接第36页)

- [6] HITOSHI A, SHOJI T, NAGASA S, et al. Solder Powder Flux Solder Paste Soldering Method Soldered Circuit Board and Soldered Joint Product [P]. United States 0046627 A1, 2002-04-25.
- [7] 王伟科, 赵麦群, 王娅辉, 等. 助焊剂活性物质的制备与研究[J]. 电子元件与材料, 2005, 25(3): 33-36.
- [8] HITOSHI A, SHOJI T, NAGASA S, et al. Flux for Solder Paste [P]. United States, 0200836 A1, 2003-10-30.
- [9] YOON J W, LEE Y H, KIM D G, et al. Intermetallic Compounds Layer Growth at the Interface Between Sn-Cu-Ni Solder and Cu Substrate [J]. Journal of Alloys and Com-

pounds, 2004, 381: 151-157.

- [10] 韩宗杰, 鞠金龙, 薛松柏. 半导体激光软钎焊 Sn-Ag-Cu 焊点微观组织[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 37(2): 229-234.
- [11] 刘筠, 何秀坤. 免清洗液态助焊剂标准的技术要点[J]. 规范与标准化, 2002, (6): 51-54.
- [12] WU Y, AEES S J, Pouraghabagher C, et al. [J]. Electron. Mater, 1993, 22(7): 769.
- [13] 上官东恺. 无铅焊料互联及可靠性[M]. 刘建影, 孙鹏, 译. 北京: 电子工业出版社, 2008: 40-41.

(上接第80页)

该热处理状态下的金相显微组织如图4所示,其组织为板条状马氏体+残余奥氏体+少量弥散的碳化物。可以看出,相对于铸态组织,粗大的树枝晶消失,夹杂物的尺寸较小而且分布均匀,薄膜状的残余奥氏体分布于马氏体板条间,能显著提高韧性。

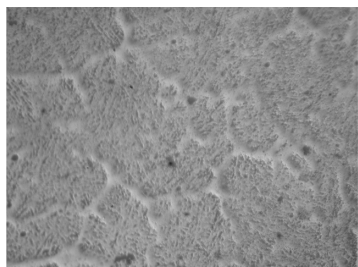


图4 960 °C 淬火、250 °C 回火温度下的金相组织

Fig.4 Metallographic structure of material with quenching at 950 °C and tempering at 250 °C

5 结语

1) 实验耐磨钢的淬透性很强,回火稳定性较

好,在 250 °C 到 310 °C 之间回火时,硬度值下降较少。材料的金相组织为回火马氏体+残余奥氏体+弥散的碳化物。

2) 材料在经过 960 °C 淬火 3 h, 250 °C 回火 4 h 的热处理工艺后综合力学性能最佳,硬度超过 51HRC,韧性值大于 141 J/cm²,完全满足现有物料磨损的工况要求,可以在绝大多数冲击状态下使用。

参考文献:

- [1] 符寒光, 邢建东. 耐磨铸件制造技术[M]. 北京:机械工业出版社, 2009: 5.
- [2] 范春起, 王忠民. 低合金耐磨钢破碎机板锤的研究[J]. 铸造技术, 2006, 28(9): 931-934.
- [3] 崔占全, 王昆林, 吴润. 金属学与热处理[M]. 北京:北京大学出版社, 2010: 314-322.
- [4] 林惠国, 傅代直. 钢的奥氏体转变曲线-原理、测试与应用[M]. 北京:机械工业出版社, 1988: 15-18.
- [5] 张细菊, 吴润, 夏先平, 等. 低铬耐磨铸铁球组织及性能研究[J]. 武汉冶金科技大学学报(自然科学版), 1997, 20(1): 49-53.