

铜含量对 Zn20Sn 无铅钎料腐蚀性能影响

马士涛, 闫焉服, 王红娜, 赵永猛

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘 要: 采用合金化原理, 在 Zn20Sn 钎料基体中添加不同含量铜, 形成新型合金 Zn20SnxCu, 研究铜含量对 Zn20SnxCu 无铅钎料腐蚀性能影响。结果表明, 当铜添加量小于 4% 时, 随着铜添加量的增加, Zn20SnxCu 钎料合金的腐蚀电位逐渐升高, 腐蚀速率逐渐降低, 合金耐腐蚀性逐渐增强; 当铜添加量大于 4% 时, 随着铜添加量的增加, Zn20SnxCu 钎料合金的腐蚀电位逐渐降低, 腐蚀速率增加, 耐腐蚀性下降。Zn20SnxCu 腐蚀表面主要产物为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ZnO。从 Zn20SnxCu 腐蚀性能考虑, 铜最佳添加量为 4%。

关键词: Zn20SnxCu 钎料; 腐蚀电位; 腐蚀速率

中图分类号: TG 425 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2016)02-0075-05

0 序 言

高铅软钎料广泛应用于功率半导体封装, 但铅对人体和环境有极大危害, 因此高温无铅软钎料越来越受关注^[1,2]。为了制造应用于高密度封装技术和高温操作的可靠性电子元器件, 高温钎料的需求正在逐渐增长。目前, 高温无铅软钎料合金系列主要有 Au-Sn, Bi-Ag, Zn-Sn 等, Au-20Sn 钎料可以在 270 °C 下使用^[3,4], 但金价格昂贵, 易形成脆硬 Au-Sn 金属间化合物, 使金基钎料难以广泛应用^[5]。Bi-Ag 钎焊接头结合强度、显微硬度、导电性不如 Pb-5Sn。Zn-Sn 钎料具有适当的熔化范围及良好的热/电导率, 且成本低, 被认为是最有开发前景的新型高温无铅软钎料之一^[6,7]。Kim 等人^[8]研究了 Zn-(20%, 30%, 40%) Sn 钎料合金与铜基板界面反应, 抗剪强度达到 30~34 MPa, 高于 Pb-5Sn 抗剪强度。Kang 等人^[9]对 Zn-(4~6)% Al-(1~5)% Cu 钎料进行了研究, 结果表明, 添加铝可以增加钎料的铺展面积和电阻率, 添加 Cu 元素可以提高钎料的硬度和抗拉强度。

耐蚀性是钎料合金的重要指标, 但锌基合金耐腐蚀性较差, 阻碍了该系钎料合金的广泛应用。关于添加铜对 Zn20Sn 钎料耐蚀性影响的研究未见报导。文中采用合金化原理, 在 Zn20Sn 钎料基体上添加不同含量铜, 利用电化学腐蚀、均匀腐蚀全浸试验方法, 分析 Zn20SnxCu 无铅钎料的腐蚀行为, 探讨 Zn20SnxCu 无铅钎料腐蚀机理。

1 试验方法

1.1 合金制备

试验用原材料为 70Sn30Cu 合金、纯度为 99.93% 的无砷锌粒、纯度为 99.9% 的锡粒和纯度为 99.5% 的铜片, 钎料成分分配比如表 1 所示。

表 1 合金成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of alloy

成分	70Sn30Cu	Sn	Zn
Zn20Sn	0	20	80
Zn20Sn2Cu	6.667	15.333 3	78
Zn20Sn4Cu	13.333	10.667	76
Zn20Sn6Cu	20	6	74
Zn20Sn8Cu	26.667	1.333	72

把原材料按照设计比例称好, 放入坩埚中, 800 °C 在箱式电阻炉中保温 20 min。为防止钎料氧化, 采用 KCl 和 NaCl 作为保护剂, 以 2:1 的比例称取, 保护剂总质量为钎料质量的 20%~30%。为保证合金均匀度, 熔炼过程中应不断搅拌。

1.2 腐蚀电位测定

钎料制备成 10.2 mm × 10.2 mm × 15 mm 块状, 试样工作面经 180, 320, 600, 800, 1000, 1500 和 2000 号水砂纸依次打磨, 将试样工作面打磨成为边长为 10 mm 的正方形, 用丙酮、酒精等试剂脱脂洗净, 再用超声波清洗 30 min 除去表面杂质灰尘等。在钎料非工作面上缠绕铜导线。为保证工作面面积为 1 cm², 钎料其他部分首先采用邻苯二甲酸已二酯、乙二胺和环氧树脂固化, 再用生料带包裹使剩下工作

面面积为 1 cm^2 。

电化学腐蚀试验采用电化学工作站 CH I600C 的“塔菲尔曲线”电化学测试系统,采用三电极体系利用动电位扫描方法测量钎料在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的阳极极化曲线,辅助电极为碳棒电极,参比电极为饱和甘汞电极 (Hg/HgCl_2)。电位扫描范围 $-1\ 500 \sim 500 \text{ mV}$,扫描速率为 1 mV/s ,试验温度为室温。

1.3 腐蚀速率的测定

浸蚀试验参照机械行业标准 JB/T 7901—1999 《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》,选取 $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的板状试样经打磨、去油、干燥后用游标卡尺测量块状试样尺寸,用电子天平称重 M_1 。在质量分数为 3.5% NaCl 水溶液中浸蚀,浸蚀时间 14 天,每 5 天更换一次溶液,整个浸蚀过程在室温下进行。到达预定时间后取出试样,先用水冲洗,用毛刷、橡皮器具等擦去腐蚀产物,再用超声波清洗。试样清洗后,用水等充分去油并洗涤,然后用丙酮、酒精等不含氯离子的试剂脱脂洗净,迅速干燥后贮于干燥器内,放置到室温后再用电子天平称重 M_2 。按照式 (1) 计算浸蚀腐蚀速率 R 。每种钎料合金均做 3 个腐蚀速率,求其平均值作为钎料合金的腐蚀速率。

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 (M_1 - M_2)}{StD} \quad (1)$$

式中: R 为腐蚀速率; M_1 为试验前的试样质量; M_2 为试验后的试样质量; S 为试样的总面积; t 为试验时间; D 为材料的密度。

2 试样结果与分析

2.1 铜对 Zn20Sn 钎料腐蚀电位影响

Zn20SnxCu 钎料合金电化学腐蚀极化曲线、腐蚀电位与腐蚀电流如图 1 所示,可以看出: Zn20SnxCu 钎料合金为均匀腐蚀;钎料合金出现了明显的钝化区,这是因为钎料表面形成致密的腐蚀产物。从腐蚀电位与腐蚀电流曲线中可以看出: Zn20Sn 钎料的腐蚀电位最低,为 $-1.247\ 5 \text{ V}$ (VS Hg/HgCl_2),此时钎料的腐蚀电流最大,为 $7.22 \times 10^{-5} \text{ A}$,钎料耐蚀性最差,当铜添加量小于 4% 时,随着铜添加量增加, Zn20SnxCu 钎料合金腐蚀电位逐渐升高、腐蚀电流不断降低,耐腐蚀性逐渐增强。当铜添加量达到 4% 时, Zn20Sn4Cu 钎料合金的腐蚀电位最高,为 $-1.178\ 2 \text{ V}$ (VS Hg/HgCl_2),较基体合金增加了 5.5%,此时腐蚀电流最低,为 $1.83 \times 10^{-5} \text{ A}$,钎料耐蚀性最好。当铜添加量大于 4% 时,随着铜

添加量增加, Zn20SnxCu 钎料合金腐蚀电位逐渐降低、腐蚀电流逐渐升高,耐腐蚀性有所下降。

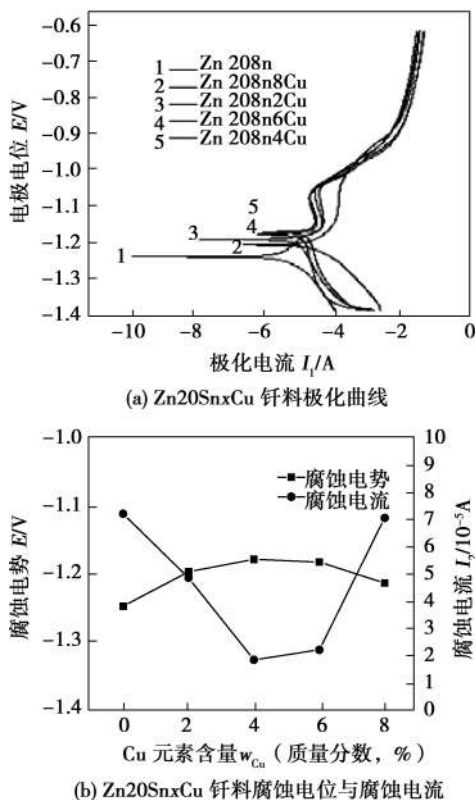


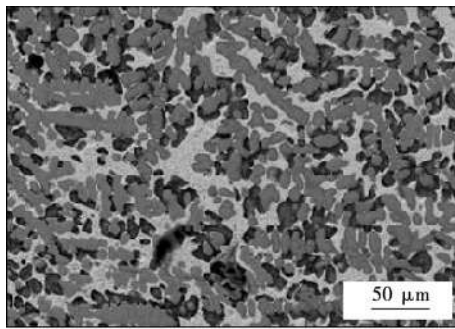
图 1 Zn20SnxCu 钎料合金在 NaCl 溶液中的极化曲线、腐蚀电位与腐蚀电流

Fig. 1 Polarization curves obtained from NaCl solution and potential of Zn20SnxCu solder alloys

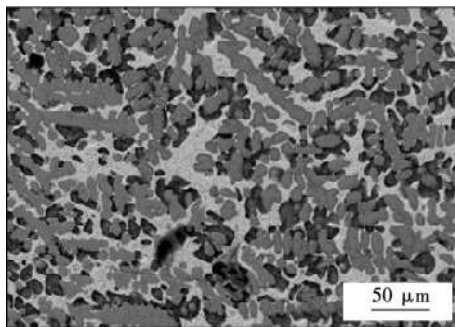
图 2 为 Zn20SnxCu 钎料合金的微观组织,结合钎料能谱、XRD 结果分析可知: Zn20Sn 钎料合金组织为基体 $\alpha\text{-Zn}$ 、 SnZn 相与富锌相。由于锌单质的电极电位为 $-0.762\ 8 \text{ V}$ (VS SHE) 比锡的电极电位低,在 Zn20Sn 钎料中,其腐蚀过程为锌与锡组成原电池,其中锌元素作为阳极被腐蚀。Zn20Sn 钎料合金组织中含有大量的 $\alpha\text{-Zn}$ 、 SnZn 相中锌也可以与锡组成原电池,发生氧化还原反应,因此 Zn20Sn 腐蚀电位最低。添加 Cu 元素,钎料合金腐蚀电位增加,这是因为铜的加入改变了钎料的微观组织, Zn20SnxCu 钎料组织中不再存在易腐蚀的 $\alpha\text{-Zn}$ 相,而是增加了网状分布的白色组织 SnZnCu 相和灰色基体组织 $\epsilon\text{-CuZn}_5$ 金属间化合物, SnZnCu 相的增加降低了单质锌的相对含量,有助于提高耐蚀性,并且由于 $\epsilon\text{-CuZn}_5$ 金属间化合物的抗腐蚀性增强,使得 Zn20SnxCu 钎料合金的腐蚀电位增加。

2.2 铜对 Zn20Sn 钎料腐蚀速率的影响

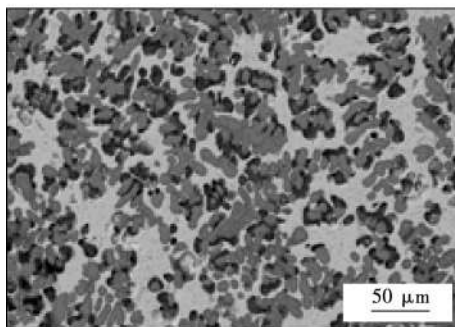
铜对 Zn20Sn 钎料合金腐蚀速率影响如图 3 所



(a) Zn20Sn 钎料合金SEM形貌



(b) Zn20Sn4Cu 钎料合金SEM形貌



(c) Zn20Sn8Cu 钎料合金SEM形貌

图2 Zn20SnxCu 钎料合金 SEM 形貌

Fig. 2 SME photograph of Zn20SnxCu solder alloys

示,可以看出: Zn20Sn 钎料的腐蚀速率最大,为 0.112 mm/a. 当铜含量小于4%时,随着铜含量的增加, Zn20SnxCu 钎料合金的腐蚀速率逐渐降低, Zn20Sn4Cu 钎料合金的腐蚀速率最低,为 0.079 mm/a,较基体合金降低了 29.5%. 当铜含量大于4%时,随着铜含量的增加, Zn20SnxCu 钎料合金的腐蚀速率逐渐增加, Zn20Sn8Cu 钎料合金的腐蚀速率为 0.110 mm/a,但是仍然比基体合金腐蚀速率低. 可见,在 Zn20Sn 基体上添加 Cu 元素可以显著提高 Zn20Sn 钎料的耐腐蚀性.

Zn20Sn4Cu 钎料腐蚀表面形貌如图4所示. 可以清晰看到,腐蚀试样表面有大量的白色凸瘤状物质,每个凸瘤上又长出许多小凸瘤,均匀分布在黑色基体表面. 结合图5和图6能谱分析及XRD可知,腐蚀表面主要产物为 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, NaCl, ZnO,

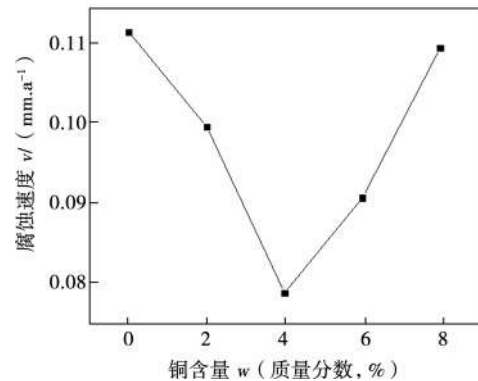


图3 Zn20SnxCu 钎料合金腐蚀速率

Fig. 3 Corrosion rate of Zn20SnxCu solder alloys

凸瘤状物质为 NaCl 与 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, 黑色基体表面为 ZnO. 在 NaCl 水溶液中, NaCl 保留到腐蚀产物表面,与 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ 一起凝聚成凸瘤状物质, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ 是腐蚀时产生的复合物. 在钎料基体表面 Zn 元素含量比较大,极易氧化形成 ZnO. 在大气中,锌表面容易生成多孔的 ZnO,在潮湿大气中或含卤化物的环境中锌表面则进一步生成 $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ [10].

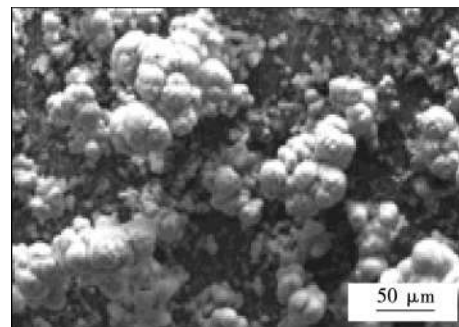


图4 Zn20Sn4Cu 钎料合金表面腐蚀形貌

Fig. 4 Corrosion pattern of Zn20Sn4Cu solder alloy

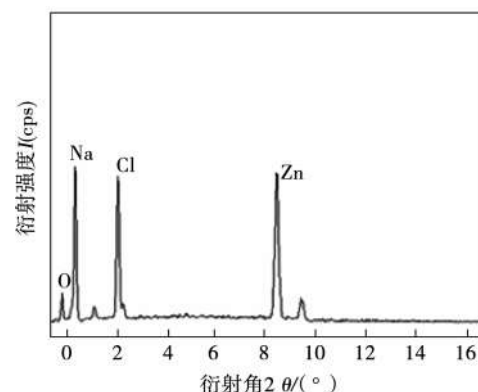


图5 Zn20Sn4Cu 钎料合金腐蚀产物能谱分析

Fig. 5 EDX of Zn20Sn4Cu solder alloy

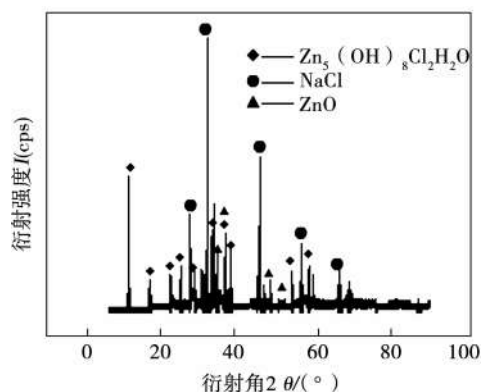
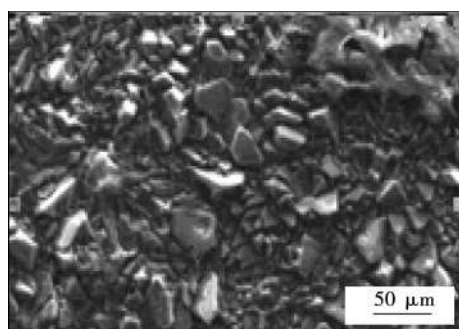


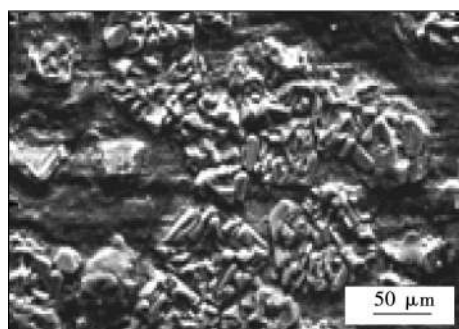
图 6 Zn20Sn4Cu 钎料腐蚀产物 XRD 分析

Fig. 6 XRD of Zn20Sn4Cu solder alloy

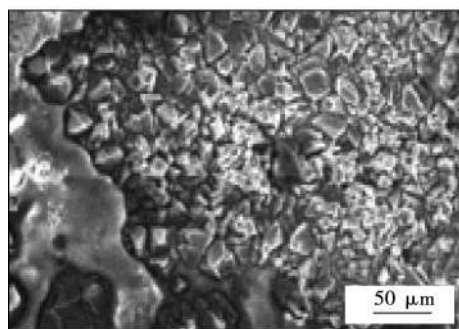
图 7 为 Zn20Sn_xCu 钎料合金 SEM 形貌. Zn20Sn 钎料整个表面堆积着大量的菱角状颗粒, 颗



(a) Zn20Sn 钎料合金表面腐蚀形貌



(b) Zn20Sn4Cu 钎料合金表面腐蚀形貌

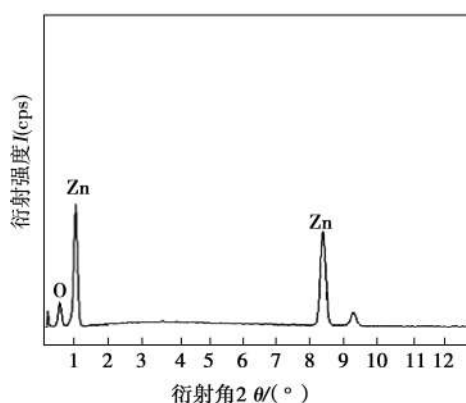


(c) Zn20Sn8Cu 钎料合金表面腐蚀形貌

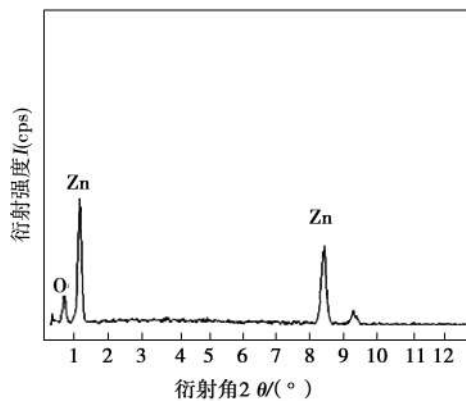
图 7 Zn20Sn_xCu 钎料合金表面腐蚀形貌Fig. 7 Corrosion pattern of Zn20Sn_xCu solder alloys

粒分布均匀并且尺寸较大. Zn20Sn4Cu 钎料表面局部分布着菱角状颗粒, 多个颗粒堆积成一簇, 分布在钎料表面, 颗粒尺寸减小, 数量也减少. Zn20Sn8Cu 钎料表面均匀分布着菱角状颗粒, 颗粒尺寸均匀并且尺寸很小. 说明在 Zn20Sn 基体中添加 Cu 元素明显改变了钎料表面的腐蚀产物形貌.

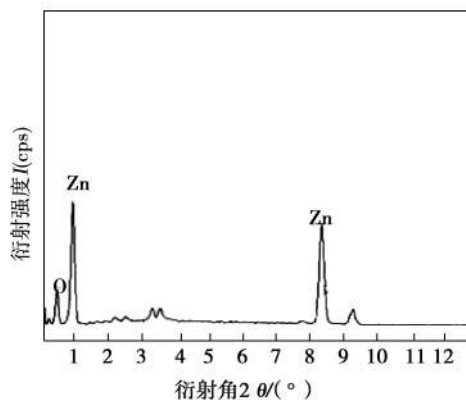
Zn20Sn 钎料腐蚀表面能谱分析如图 8a 所示. 腐蚀产物主要成分为 Zn, O, 而没有 Sn 元素. Zn20Sn 钎料锌被腐蚀, 而锡未受腐蚀, 菱角状颗粒为 ZnO. Zn20Sn2Cu 钎料腐蚀表面能谱分析如



(a) Zn20Sn 钎料合金腐蚀产物能谱合金



(b) Zn20Sn2Cu 菱角状腐蚀产物



(c) Zn20Sn2Cu 基体钎料合金腐蚀产物能谱分析

图 8 Zn20Sn_xCu 钎料合金腐蚀产物能谱分析Fig. 8 EDX of Zn20Sn_xCu solder alloy

图 8b 所示. 菱角状腐蚀产物主要成分为 Zn, O, 而没有 Sn 元素. 基体如图 8c, 主要成分为 Zn, O, Sn 与 Cu 元素. 可以推测菱角状颗粒为 ZnO, 基体钎料成分为 ZnO.

综上可知, Zn20Sn 钎料腐蚀过程中, α -Zn, SnZn 相与锡组成原电池, 发生氧化还原反应, Zn 元素因电极电位低, 作为阳极被腐蚀, 因此腐蚀速率最大; 加入 Cu 元素后, 钎料腐蚀过程为 SnZnCu 相与 CuZn₅ 组成原电池, 锌为阳极, ϵ -CuZn₅ 金属间化合物为阴极, 电位差较大, 发生氧化还原反应的驱动力较大, 反应更容易进行, 但是相对于 Zn20Sn 钎料来说, 锌单质的量减少, 并且主要是以 SnZnCu 相的形式存在, 反应过程受到 Sn 元素的阻挡, 甚至覆盖, 减少了与锌的接触面积, 因此降低了腐蚀速率. 从图 2b 中可以看出, Zn20Sn6Cu 钎料中 ϵ -CuZn₅ 金属间化合物呈山脊状, 数量比 Zn20Sn2Cu 钎料里的数量多, 体积百分含量达到最大; ϵ -CuZn₅ 金属间化合物电位高, 不被腐蚀, 使钎料中锌的相对量减少, 黑色富锌相的量也有所降低, 也就是说富锌相里面锌单质的量有所减少, 使得腐蚀速率比 Zn20Sn2Cu 钎料低. Zn20Sn8Cu 钎料合金的 SnZnCu 相增多到最大值, ϵ -CuZn₅ 金属间化合物的体积百分含量最小, 使得锌单质的含量增加, 腐蚀电位降低. 从腐蚀电位考虑, Zn20Sn4Cu 钎料合金具有较好的耐腐蚀性能.

3 结 论

(1) Zn20Sn_xCu 钎料合金为均匀腐蚀; 当铜添加量小于 4% 时, 随着铜添加量增加, Zn20Sn_xCu 钎料合金腐蚀电位逐渐升高, 耐腐蚀性逐渐增强. Zn20Sn4Cu 钎料合金的腐蚀电位最高, 为 -1.178 5 V, 较基体合金增加了 5.5%. 当铜添加量大于 4% 时, 随着铜添加量增加, Zn20Sn_xCu 钎料合金腐蚀电位逐渐降低, 耐腐蚀性有所下降.

(2) Zn20Sn 钎料的腐蚀速率最大, 为 0.112 mm/a. 当铜含量小于 4% 时, 随着铜含量的增加, Zn20Sn_xCu 钎料合金的腐蚀速率逐渐降低, Zn20Sn4Cu 钎料合金的腐蚀速率最低, 为 0.079 mm/a, 较基体合金降低了 29.5%. 当铜含量大于 4% 时, 随着铜含量的增加, Zn20Sn_xCu 钎料合金的腐蚀速率逐渐增加, Zn20Sn8Cu 钎料合金的腐蚀速率为 0.110 mm/a, 但是仍然比基体合金腐蚀速率低.

(3) 在 Zn20Sn 基体上添加 Cu 元素可以显著提高 Zn20Sn 钎料的耐腐蚀性, Zn20Sn_xCu 腐蚀表面主

要产物为 ZnO, Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O, 从腐蚀速率考虑, Zn20Sn_xCu 钎料合金最佳铜添加量为 4%.

参考文献:

- [1] 戴家辉, 刘秀忠, 陈立博. 无铅钎料的立法与发展[J]. 专论与综述, 2005(1): 7-12.
Dai Jiahui, Liu Xiuzhong, Chen Libo. Legislation and the development of lead-free solder[J]. Monographs and Review, 2005(1): 7-12.
- [2] 胡志田, 徐道荣. 无铅软钎料国内外的研究动态与发展趋势[J]. 焊接技术, 2005, 26(3): 125-129.
Hu Zhitian, Xu Daorong. The research status and development trend of soft lead-free solder at home and abroad[J]. Welding Technique, 2005, 26(3): 125-129.
- [3] Kim S, Kim K, Kim S, *et al.* Interfacial reactions of Si die attachment with Zn-Sn and Au-20Sn high temperature lead-free solders on Cu sub-strates[J]. Electronic Materials, 2009, 38(6): 873-883.
- [4] Lalena L N, Dean NF, Weiser M W. Experimental investigation of Ge-doped Bi-11Ag as a new Pb-free solder alloy for power die attachment[J]. Electron Mater, 2002, 31(11): 1244-1249.
- [5] 李金龙, 谈侃侃, 张志红, 等. AuSn 合金在电子封装中的应用及研究进展[J]. 微电子学, 2002, 42(4): 540-545.
Li Jinlong, Tan Kankan, Zhang Zhihong, *et al.* The application and research progress of AuSn alloy in electronic packaging[J]. Microelectronics, 2002, 42(4): 540-545.
- [6] 刘凤美, 陈平. 锌基中温钎料的研究[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(2): 126-128.
Liu Fengmei, Chen Ping. The research of Zn-based medium temperature solder[J]. Materials Research and Application, 2008, 2(2): 126-128.
- [7] 王洪礼, 路文江, 俞伟元. 新型锌基复合钎料的制备及性能[J]. 焊接技术, 2010, 39(1): 50-52.
Wang Hongli, Lu Wenjiang, Yu Weiyuan. The new preparation and properties of Zn-based composite solder[J]. Welding Technique, 2010, 39(1): 50-52.
- [8] Kim S, Kim K, Kim S. Improving the reliability of Si die attachment with Zn-Sn-based high-temperature Pb-free solder using a TiN diffusion barrier[J]. Electronic Materials, 2009, 38(12): 2668-2675.
- [9] Kang N, Na H S, Kim S J, *et al.* Alloy design of Zn-Al-Cu solder for ultra high temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009(467): 246-250.
- [10] Mendoza A, Corvo F. Outdoor and indoor atmospheric corrosion of non-ferrous metals[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 1123-1147.

作者简介: 马士涛, 男, 1990 年出生, 硕士研究生. 主要从事先进材料链接方面的工作. Email: mst07140505@126.com

通讯作者: 闫焉服, 男, 博士、教授, 硕士研究生导师. Email: yan-yanfu1970@sina.com