

# Sn-9Zn/Cu 无铅焊点 ZnO 须自发生长

张 亮<sup>1</sup>, 杨 帆<sup>1</sup>, 郭永环<sup>1</sup>, 钟素娟<sup>2</sup>, 马 佳<sup>2</sup>, 鲍 丽<sup>2</sup>

(1. 江苏师范大学 机电工程学院, 徐州 221116;

2. 郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001)

**摘 要:** 研究了 Sn-9Zn/Cu 无铅焊点 ZnO 须自发生长行为。结果表明, 在室温条件下 Sn-9Zn/Cu 无铅焊点因为富锌相的氧化, 在富锌相表面自发生长出大量的 ZnO 须, ZnO 须呈现针状、块状、花朵状等不同形态; 对 ZnO 须进行 FIB 测试, 发现在富锌相中出现明显的空洞, 主要是因为 Zn 元素扩散导致的。另外, 证实在 Zn 元素扩散与氧发生反应的过程中, 富锌相发生体积收缩, 诱使结构中出现明显的拉应力, 拉应力为 ZnO 须生长提供驱动力。

**关键词:** 无铅焊点; 富锌相; ZnO 须; 拉应力

**中图分类号:** TG 454 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2016)07-0001-04

## 0 序 言

因为铅为剧毒物质, 国际社会应对“绿色环保”的首要措施是剔除铅<sup>[1]</sup>, 而传统的 Sn-Pb 钎料中 Pb 元素含量较高, 也是电子行业应用较为广泛的互连材料, 如何选择合适的无铅钎料取代传统的 Sn-Pb 钎料成为业界关注的焦点。在系列的无铅钎料中, Sn-Ag-Cu, Sn-Ag, Sn-Cu 和 Sn-Zn 等几种无铅钎料被认为是替代 Sn-Pb 钎料较为合适的互连材料<sup>[2]</sup>。其中 Sn-Zn 钎料的熔化温度最为接近 SnPb 钎料<sup>[3]</sup>, 也成为近年来国际社会关注的焦点。

基于蠕变模型, 采用有限元模拟证实 CSP 器件 Sn-Zn 焊点的热疲劳可靠性明显高于传统的 Sn-Pb 焊点<sup>[4]</sup>。为了提升 Sn-Zn 钎料的性能, 国内外研究者采取了合金化的方法, 即在 Sn-Zn 基钎料中添加 Ag, Ga, Al, 纳米 Ni、稀土等, 其中含稀土元素的研究相对较多, 例如添加稀土元素 (Nd, Pr, La 等) 可以显著提高 Sn-Zn 钎料的润湿性、焊点力学性能以及抗氧化性<sup>[5-7]</sup>。但是在 Sn-Zn 系钎料添加稀土元素会引起锡须问题, 稀土元素 Pr 添加过量会在钎料基体中形成 PrSn<sub>3</sub> 相, 稀土相氧化会析出大量的锡须<sup>[8]</sup>, 锡须长度可达到几十个微米甚至达到毫米级, 过长的锡须会导致电子器件相邻引脚发生短路。但对于单纯的 Sn-Zn 共晶钎料并不存在锡须这一致命缺陷, 抗氧化性较差却是 Sn-Zn 钎料公认的缺点<sup>[9]</sup>。

文中选择 Sn-9Zn/Cu 焊点为研究对象, 研究富

锌相的氧化现象, 分析 ZnO 须的生长机制。

## 1 试验方法

采用黄铜基板 (2 mm × 2 mm × 0.5 mm) 和市售的 Sn-9Zn 无铅焊膏经过峰值为 245 °C 的回流焊, 图 1 为具体的回流焊曲线, 图 2 为 Sn-Zn/Cu 无铅焊点熔化成形示意图。试验样品在实验室室温存放两年, 选择部分样品经过剖面、打磨和腐蚀, 然后室温保温 7 天, 采用 SEM 测试观察焊点微观组织演化。另外 FIB 测试用于观察 ZnO 须生长行为。

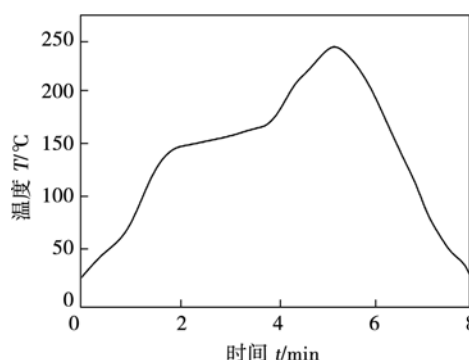


图 1 回流焊曲线

Fig. 1 Reflow soldering curve

## 2 试验结果与讨论

图 3a 为 Sn-Zn/Cu 焊点微观组织, 可以看出微观组织由黑色的颗粒状/条状的富锌相、灰色的  $\beta$ -Sn 组成, 这也是典型的 Sn-Zn 合金微观组织。另外

收稿日期: 2015-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51475220); 新型钎焊材料与技术国家重点实验室开放课题 (SKLABFMT-2015-03)

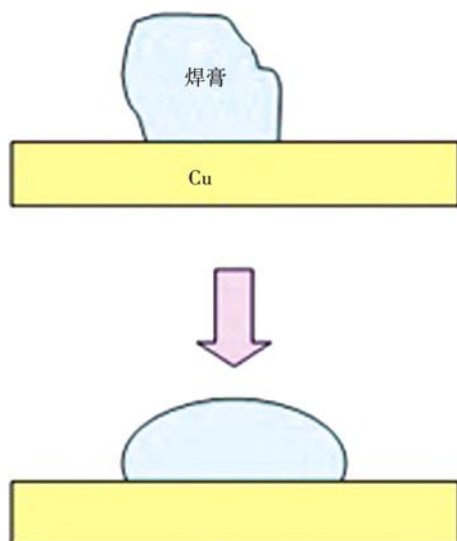


图 2 Sn-Zn/Cu 焊点形成示意图

Fig. 2 Schematic illustration of Sn-Zn/Cu solder joints

在图 3a 黑色的富锌中明显发现白色的物相,通过元素分布图(图 3b,c)可以确定亮白色的析出相由 Zn 和 O 两种元素组成. 说明在焊点内部锌发生氧化生成一定量的 ZnO,随着氧化程度的加深和 ZnO 的累积,出现明显的 ZnO 须. 有研究者发现<sup>[10]</sup>在高温和高湿条件下检测到 SnZn 系钎料表面出现明显的锌氧化现象,发现一定量的 ZnO 相存在,但是并未给出须状形态 ZnO 的相关证据,另外证实在锡晶粒边界区域锌氧化存在网状的 ZnO 氧化带. Kim 等人<sup>[11]</sup>的研究中也发现了 Sn-Zn 钎料锌易于氧化形成 ZnO 的现象,但是在钎料中发现了锡须而非 ZnO 须,这可能主要和研究者的试验条件有密切关系. 因为研究者在 85 °C/85% 湿度条件下发现了锡须现象,在 60 °C/90% 湿度条件下甚至长时间的时效均未出现锡须现象.

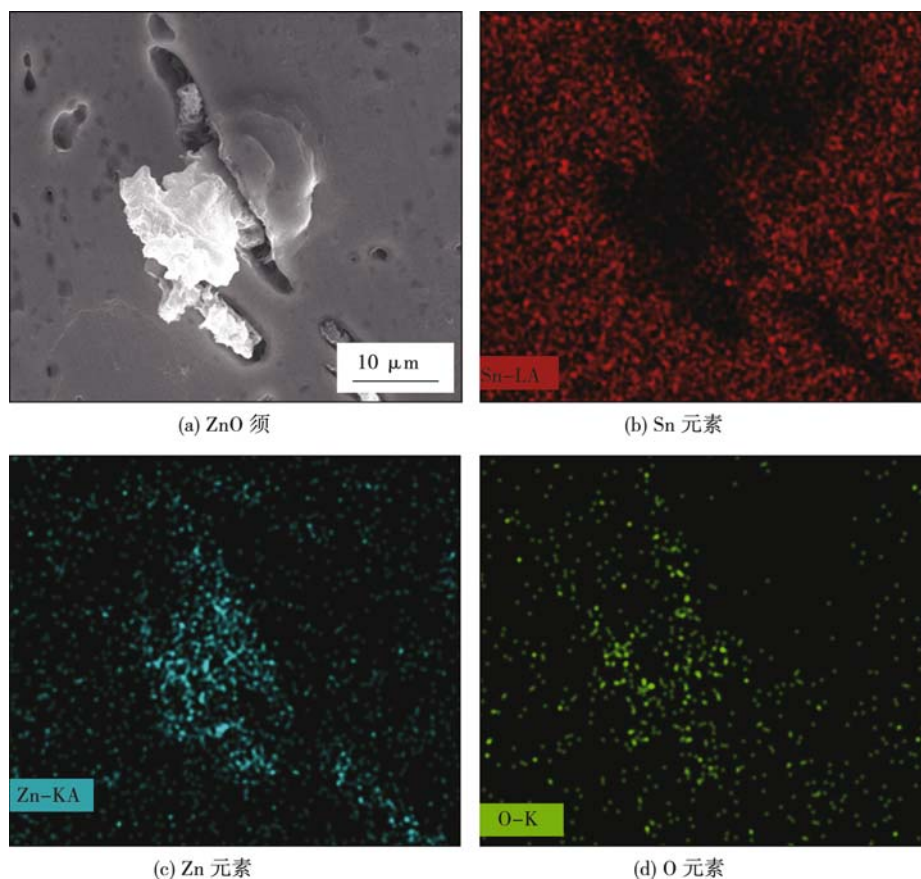


图 3 ZnO 须及元素分布

Fig. 3 Elements mapping and ZnO whisker

图 4 为不同形态的 ZnO 须,ZnO 须出现了明显的针状、棒状、块状和花状的形态. ZnO 须的长度可以达到 30 μm. 对于 3D 封装而言,互连的微小焊点的尺寸可以达到 10 μm<sup>[12]</sup>,ZnO 须足以使相邻引脚连接在一起,导致整个器件产生短路失效. 和锡须相比,ZnO 须的直径要高于锡须数倍,但是长度却远

小于锡须. 就短路失效的程度而言,危险系数应该低于锡须. 但是对于 Sn-Zn 钎料,由于在一定的温度和湿度条件下,锌明显较为活泼,容易与空气中的氧发生反应,特别是 Sn-Zn 钎料在一定的温度条件下熔化形成互连焊点的过程中,锌的氧化更为严重,直接导致焊点的表面存在大量的氧化物,因此 SnZn

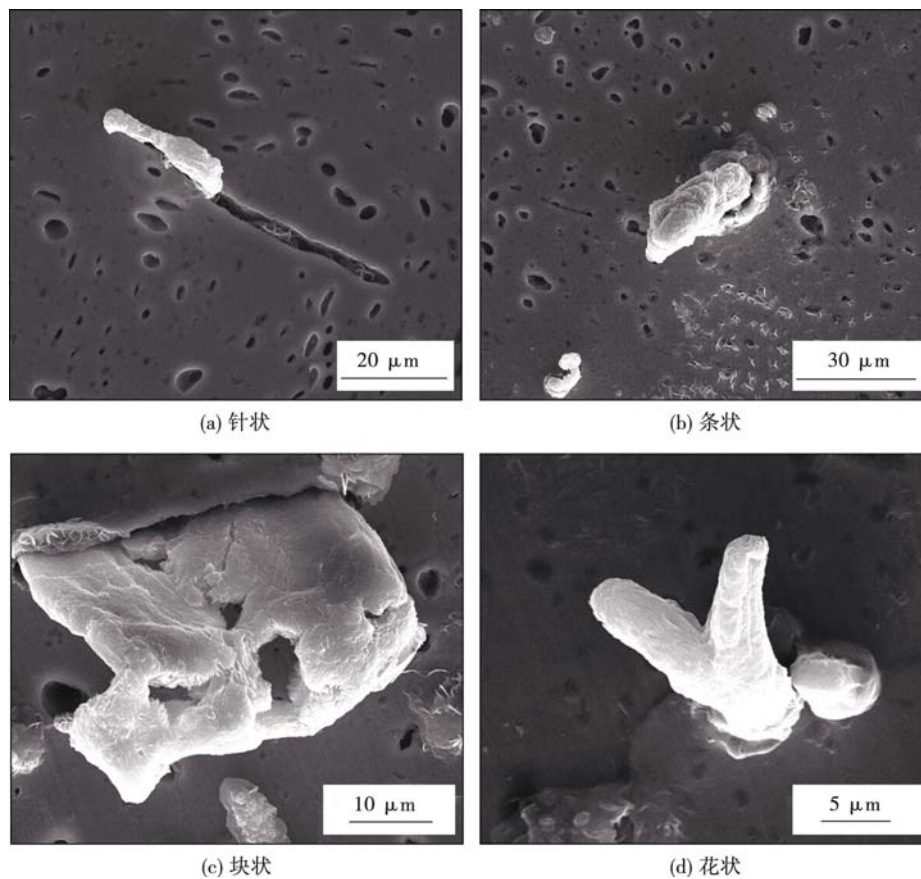


图 4 不同形态 ZnO 须

Fig. 4 ZnO whiskers with different morphologies

钎料的抗氧化性较差. 锌氧化累积出现 ZnO 须, 进一步暴露了 Sn-Zn 的缺陷. 但是在研究中发现 ZnO 须和富锌相的尺寸存在明显的联系, ZnO 须萌生的位置均为大尺寸的富锌相, 对于尺寸较小的富锌相并未萌生 ZnO 须. 这在一定程度也说明小尺寸的富锌相无法提供足够的锌参与氧化, 无法累积足量的 ZnO 形成 ZnO 须. 因此证明了对于 Sn-Zn 焊点而言, ZnO 须的形成具有明显的尺寸效应. 有研究<sup>[13]</sup>证实 Sn-Zn 合金的氧化率随着锌含量的增加而加快. 在 SnAgCu-xCe 钎料<sup>[14]</sup>, 也发现类似现象, 即锡须的生长和稀土相 ( $\text{CeSn}_3$ ) 之间也存在明显的联系, 当稀土元素含量低于 0.03%,  $\text{CeSn}_3$  相均以细小的颗粒存在, 在氧化的过程中因为无法提供足够的压应力而无法生长锡须. 这无疑也为 Sn-Zn 钎料 ZnO 须的抑制提供新的方法, 即通过添加一定量的合金元素或者颗粒细化基体组织, 特别是富锌相, 使富锌相均以细小的颗粒形式存在, 无法为 ZnO 须提供足够的锌和氧化而产生的驱动力(应力).

图 5 为 ZnO 须根部经过 FIB 测试, 可以看出在 ZnO 须的根部为空洞和富锌相组成. 说明在 ZnO 须的生长经历两个阶段: 首先是表层 Zn 与  $\text{O}_2$  形成

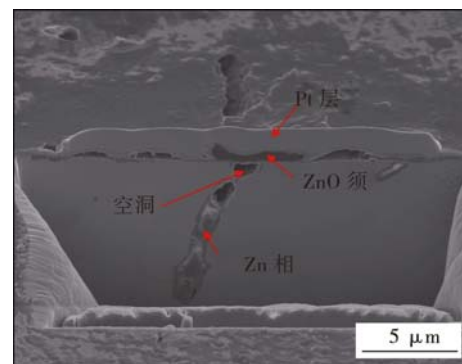


图 5 ZnO 须 FIB 测试

Fig. 5 FIB testing of ZnO whisker

ZnO, 产生在表层附近的体积膨胀; 其次是内部的 Zn 原子扩散至近表层的区域,  $\text{O}_2$  会透过 ZnO 体积膨胀产生的微小裂纹与扩散的 Zn 原子产生反应, 进一步形成 ZnO, ZnO 的累积为 ZnO 须的形成提供了物质基础. 在锡晶须的研究中证实当内部体积膨胀时, 会产生一定的压应力, 压应力被认为是锡晶须生长的驱动力, 当内部体积产生收缩时, 会产生一定的拉应力, 拉应力则被认为是锡晶须生长的驱动力<sup>[15]</sup>. 在 ZnO 须形成的过程中, 富锌相内部出现明显的空

洞,说明在 Zn 原子扩散的过程中富锌相出现明显的体积收缩,也进一步证明了在整个结构中会出现明显的拉应力,也说明了拉应力为 ZnO 须生长提供驱动力。

### 3 结 论

(1) 研究了 Sn-9Zn/Cu 焊点在室温条件下 ZnO 须自发发生长的现象,Zn 与 O<sub>2</sub> 反应形成 ZnO 须。

(2) Zn 原子扩散导致富锌相内部出现明显的空洞,证实因为体积收缩导致整个结构承受一定的拉应力,拉应力为 ZnO 须生长的驱动力。

### 参考文献:

- [1] 张 亮, 孙 磊, 郭永环, 等. 低银 Sn1.0Ag0.5Cu 焊点疲劳寿命预测[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, 45(4): 668-672.  
Zhang Liang, Sun Lei, Guo Yonghuan, *et al.* Fatigue life prediction of low-silver Sn1.0Ag0.5Cu solder joints[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2015, 45(4): 668-672.
- [2] Zhang L, Tu K N. Structure and properties of lead-free solders bearing micro and nano particles[J]. Materials Science & Engineering: R: Reports, 2014, 82: 1-32.
- [3] 薛 鹏, 薛松柏, 沈以赴, 等. 温度与镀层对 Sn-Zn-Ga-Nd 钎料润湿性能的影响[J]. 焊接学报, 2013, 34(8): 31-34.  
Xue Peng, Xue Songbai, Shen Yifu, *et al.* Effect of temperature and coatings on the wettability of Sn-Zn-Ga-Nd lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(8): 31-34.
- [4] Zhang L, Sun L, Guo Y H, *et al.* Reliability of lead-free solder joints in CSP device under thermal cycling[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(3): 1209-1213.
- [5] Zhou J, Huang D, Fang Y L, *et al.* Investigation on properties of Sn-8Zn-3Bi lead-free solder by Nd addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480: 903-907.
- [6] 肖正香. 稀土 Pr 对 Sn-9Zn 无铅钎料组织和性能[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.
- [7] Zhang L, Han J G, He C W, *et al.* Microstructures and properties of SnZn lead-free solder joints bearing La for electronic packaging[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2012, 59(12): 3269-3272.
- [8] Ye H, Xue S B, Pecht M. Evaluation of the microstructure and whisker growth in Sn-Zn-Ga solder with Pr content[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(14): 1887-1894.
- [9] Zhang L, Xue S B, Gao L L, *et al.* Development of Sn-Zn lead-free solders bearing alloying elements[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(1): 1-15.
- [10] Jiang J X, Lee J E, Kim K S, *et al.* Oxidation behavior of Sn-Zn solders under high-temperature and high-humidity conditions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462: 244-251.
- [11] Kim K S, Matsuura T, Suganuma K. Effects of Bi and Pb on oxidation in humidity for low-temperature lead-free solder systems[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(1): 41-47.
- [12] Tu K N, Hsiao H Y, Chen C. Transition from flip chip solder joint to 3D IC microbump: its effect on microstructure anisotropy[J]. Microelectronics Reliability, 2013, 53(1): 2-6.
- [13] 魏秀琴, 周 浪, 黄惠珍. 氧化对 Sn-Zn 系无铅焊料润湿性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 174-178.  
Wei Xiuqin, Zhou Liang, Huang Huizhen. Effects of oxidation on wettability of Sn-Zn alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(1): 174-178.
- [14] Zhang L, Sun L, Han J G, *et al.* Sizes effect of CeSn<sub>3</sub> on the whiskers growth of SnAgCuCe solder joints in electronic packaging[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(8): 6194-6197.
- [15] Kim K S, Kim J H, Han S W. The effect of postbake treatment on whisker growth under high temperature and humidity conditions on tin-plated Cu substrates[J]. Materials Letters, 2008, 62: 1867-1870.

**作者简介:** 张 亮,男,1984 年出生,博士,副教授,硕士研究生导师。主要从事电子封装材料与技术、钎焊技术、无铅互连可靠性等方面的研究。发表论文 100 余篇。Email: zhangliang@jsnu.edu.cn