文章编号:1673-9981(2007)02-0127-05

锡铜共晶合金焊料的机械性能*

于登云,张亚辉,钟喜春,曾德长

(华南理工大学,广东 广州 510640)

摘 要:主要叙述了锡铜合金的润湿性质以及它们的块材与基材连接时的拉伸特性、剪切特性、蠕变特性、疲劳特性及热疲劳特性等方面的研究结果.

关键词:无铅焊料;Sn-Cu合金;润湿性质;机械性能

中图分类号:TG425 **文献标识码**:A

无铅软钎料主要是以Sn为主[1-5],添加Ag,Cu,Zn,Bi,In,Sb等元素构成二元、三元或多元合金[6].尽管目前无铅软钎料的专利产品已超过100多项,但得到普遍应用并被广泛接受的产品并不多[7],其主要原因是成本过高或性能方面达不到传统含铅钎料的水平.目前,比较典型的无铅钎料合金有Sn-Cu,Sn-Bi,Sn-Ag,Sn-In,Sn-Ag-Cu(Sb),Sn-Ag-Bi,Sn-Zn-Bi等系列[8],其中Sn-Cu,Sn-Ag,Sn-In及Sn-Ag-Cu合金最具潜力.

在焊接过程中,焊料需经液固相变,而多元合金在固化过程中,因组分偏析及其它原因,使固化路径复杂而不易确定,这对其工业应用十分不利.在焊料的选择上,一般以一元或二元合金为主.此外,由于金属在半固态状态下的流变特性十分复杂,而这种流动性差又不具机械负载能力的半固态结构,对焊接过程是不利的.因此,焊料的液固二相的共晶或近共晶的组成,是焊料的首要选择.

焊料作为一种连接材料,除了要确保电流和信号的传输外,还要保证具有良好的润湿性和机械连续性,即用于支撑元器件.焊点必须能够承受元件所施加的机械应力以及热应力,通常用应力及应变来描述材料的机械性能.Glazer将此应力与应变分成三类:(1)不受时间影响的应力应变,如通过拉伸测试以及剪切测试所得到的应力应变值;(2)受时间影响的应力应变,如材料在蠕变变形测试中,所承受的应力虽在弹性应力范围内,但随着测试时间的延长,材料最终发生断裂;(3)周期性循环应力应变,如材料在额定温度下的疲劳测试以及由温度变化所造成的热疲劳测试[9].

1 润湿性质和润湿天平

润湿现象包含液-固两相之间的相互作用,固体基材表面一般都吸附有一层气体,必须先将所吸附的空气排除,液体才能在固体表面扩张,此现象称为润湿.人们通常用液滴在固体基材上静止的形态来描述润湿现象.

在液滴与固体基材表面接触点所作的切线与液-固界面的夹角称为接触角.接触角越小,代表润湿性越好;反之接触角大,则代表润湿性不好[10].接触角介于0~180°之间,通常不会大于180°.润湿性的优劣也与助焊剂的种类有关.润湿性的测量方法有很多,表达润湿性的指标也有多种.测量润湿性常用的方法如图1所示.

收稿日期:2006-01-27

*基金项目:广东省自然科学基金(C013003,05300030);广东省科技计划(2001A1060404,2004B10301009);广州市科技计划(2002Z2-D2021,2005Z3-D2061,2006Z2-D0131)资助项目

作者简介:于登云(1975-),男,吉林舒兰人,硕士研究生.

万方数据

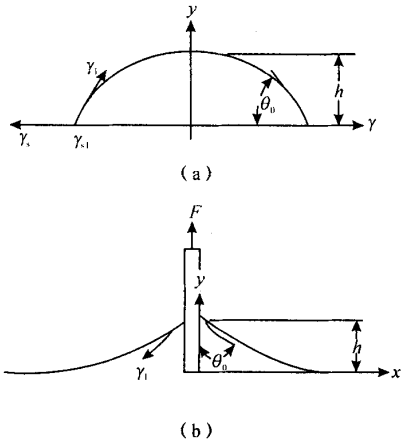

图 1 润湿性测量方法示意图

(a)Sessile drop 法;(b)Wilhelmy plate 法

Fig. 1 Diagrammatic sketch of wetting characteristics measuring method

润湿天平(Wetting Balance)是定量测量润湿性的一种方法.该方法是将待测的基材悬挂在微量天平上,再将基材放下或使焊料液面上升使基材能接触到焊料,当熔融焊料与基材接触后,焊料便会吸附在基材上.润湿天平的原理是利用微量天平测量固体基材在浸入熔融焊料时所受到的合力随时间变化的情形.由润湿天平所测得的力与时间的关系称为润湿曲线图[11],如图 2 所示.当基材刚开始接触到焊料熔液时,因润湿尚未发生,基材主要是受液面的表面张力的排斥力.在润湿发生后,因新的界面力平衡产生,于是开始产生向下的拉力.从斥力向拉力转变的过程中,基材所受的作用力的合力为零所需的时间,称为润湿时间.各作用力处在稳定平衡状态时的合力,称为润湿力.润湿时间与润湿力是表示润湿性质的主要指标.

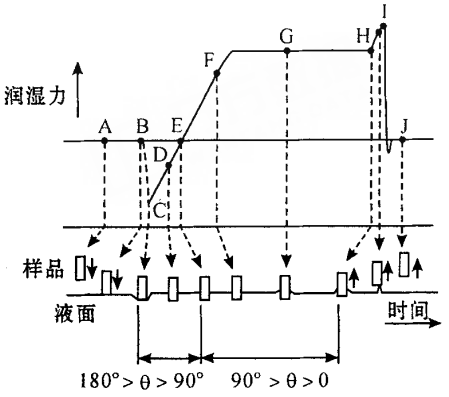

图 2 润湿曲线

Fig. 2 Wetting graph

在无铅焊料的开发与选择中,定量表征的润湿性质是十分重要的数据.表 1 为 Sn-Cu 合金焊料的润湿性质.对于 Sn-Cu 焊料而言,Lee 等人[12]曾在 250℃下做过 Sn-1.0Cu 对 Cu 片的润湿性质的测量,使用不同助焊剂,其润湿时间约 0.65～1.36 s,Chang 等人[13]测量过 Sn-0.7Cu 在 240℃及 250℃下,用不同助焊剂在 Ag,Cu 及 Ni 等基材上的润湿性,结果发现,在 240℃及 250℃下润湿时间分别为 0.5～2.1 s 及 0.38～2.36 s.

表 1 Sn-Cu 焊料的润湿性质[12-13]

Table 1 Wetting characteristics of Sn-Cu solder

焊料	基材尺寸/mm	表面处理	润湿时间 t_0/s	粒间摩擦阻力 F_m/mN	界面张力 r/(N·m^{-1})
Sn-1Cu (250℃)	Cu 0.5×0.1×25	助焊剂:w-2348	～0.65	0.67($F_m/P^{1)}$=0.22)	0.4333
		助焊剂:RMA	～1.19	0.40(F_m/P=0.13)	0.3667
		助焊剂:R	～1.36	0.35(F_m/P=0.12)	0.4633
	Ni 0.5×0.1×25	助焊剂:w-2348	～0.71	0.40(F_m/P=0.13)	0.4533
		助焊剂:RMA	～1.08	0.19(F_m/P=0.06)	0.4067
		助焊剂:R	—	无润湿	—
Sn-0.7Cu (240℃)	Ag 0.5×0.1×25	助焊剂:w-2348	～0.51	0.1867	0.3677
		助焊剂:RMA	～0.54	0.22	0.38
		助焊剂:R	～0.63	0.1867	0.4267
	Cu 0.5×0.1×25	助焊剂:w-2348	～1.51	0.1733	0.5033
	Ni 0.5×0.1×25	助焊剂:w-2348	2.11	0.1633	0.4867

万方数据

续表 1

焊料	基材尺寸/mm	表面处理	润湿时间 t_0/s	粒间摩擦阻力 F_m/mN	界面张力 r/(N·m^{-1})
Sn-0.7Cu (250℃)	Ag 0.5×0.1×25	助焊剂：w-2348	~0.43	0.2933	0.4045
		助焊剂：RMA	~0.38	0.24	0.4056
		助焊剂：R	~0.42	0.2233	0.3944
	Cu 0.5×0.1×25	助焊剂：w-2348	~0.82	0.26	0.4700
		助焊剂：RMA	~1.68	0.0967	0.4033
		助焊剂：R	~2.36	0.0733	0.4633
	Ni 0.5×0.1×25	助焊剂：w-2348	~0.98	0.2167	0.4847

注：1) P 为基材润湿周长，mm.

必须特别指出的是，润湿性质除了与 Sn 熔液及基材的种类有关外，还受到助焊剂与焊接温度的影响. 一般使用活性较强的助焊剂与较高的焊接温度，润湿性会有所改善.

2　拉伸特性

Huh[14-15]，Lin[16]，Wu[17]，Hwang[18] 及 Xiao[19] 等人，对 Sn-0.7Cu 合金块材进行了拉伸测试.

表 2　Sn-Cu 焊料在不同测试条件下的拉伸性质[14-19]

Table 2　Tensile property of Sn-Cu solder in different testing condition

焊料	测试温度/℃	拉伸速率/s^{-1}	最大拉伸强度/MPa
Sn-Cu	室温	3.47×10^{-4}	31
	−40	1.0×10^{-3}	50
	−25	1.0×10^{-3}	42
	100	1.0×10^{-3}	23
	180	1.0×10^{-3}	15
	27	6.56×10^{-4}	24
	25	1.0×10^{-3}	34
		1.0×10^{-4}	26
		1.0×10^{-5}	29
	80	1.0×10^{-3}	33
		1.0×10^{-4}	26
		1.0×10^{-5}	22
	150	1.0×10^{-3}	20
		1.0×10^{-4}	18
		1.0×10^{-5}	13
Sn-5Cu	−10	1.0×10^{-3}	25
		1.0×10^{-2}	39
		1.0×10^{-1}	55
	20	1.0×10^{-3}	24
		1.0×10^{-2}	31
		1.0×10^{-1}	40
	75	1.0×10^{-3}	12
		1.0×10^{-2}	29
		1.0×10^{-1}	35
Sn-Cu	25	5.0×10^{-3}	37

在室温下，Huh 等人以 3.47×10^{-4} s^{-1} 的拉伸速率测得 Sn-0.7Cu 的最大拉伸强度为 31 MPa. 不同的拉伸速率，拉伸强度也不同(表 2). Xiao 等人在一定温度下进行拉伸测试，结果表明，在温度一定时，拉伸速率越慢，Sn-Cu 焊料的最大拉伸强度越低.

在对 Sn-Cu/Ni 的焊点拉伸性质的研究中发现，焊点的最大拉伸强度会随着新界面相的生成逐渐下降；而焊点的破坏位置，初期出现在焊料中，后来转移到 Cu_6Sn_5 及 Ni_3Sn_4 的界面处.

3　剪切特性

Bae[20] 等人对 Sn-Cu 焊料与 Cu 基材的连接进行了剪切测试. 结果表明，在焊接温度为 290℃，回流焊接 10 min 后，测得的剪切强度为 29 MPa. 时效时间增加，焊点的剪切强度下降. Foley[21] 等人以环拉式剪应力测试法测试了 Sn-Cu 焊料在室温和 150℃下的剪切强度分别为 27 MPa 和 13.3 MPa (表 3). 此外，当 Sn-Cu 焊料分别与 TiW/Cu，NiP 及 NiP/Au 基材焊接时，剪切破坏均发生在 Sn-Cu 焊料中.

表 3　Sn-Cu 焊料在不同测试条件下焊点的剪切强度[25]

Table 3　Shear strength of Sn-Cu solder in different testing condition

基材	测试温度/℃	拉伸速率/s^{-1}	测试条件或测试方法	剪切强度/MPa
Cu	室温	1.00	290℃，10 min	29
			180℃，2 天	19
			180℃，7 天	5
Cu	室温	1.67×10^{-3}	环拉式剪应力测试	27
	150			13.3

万方数据

4 蠕变特性

Wu[17]等人通过改变测试温度、应力以及应变速率，进行蠕变特性测试，用所得的数据绘制出应变-时间蠕变曲线(creep curve)，由该曲线得出最小蠕变速率 ε_{min} 与蠕变应力 σ 的关系为 $\varepsilon_{min} \propto \sigma^n$. 由试验结果可知，测试温度越低，应力指数 n 越大. Wade[22]和 Plumbridge[23]等人对 Sn-0.7Cu 焊料也进行了蠕变测试，测试结果列于表 4. 由表 4 可见，测试温度越低，n 越大，与 Wu 等人的试验结果一致. 由 $\varepsilon_{min} \propto \sigma^n$ 可知，n 越小，蠕变速率 ε 也越小，即焊接接头的蠕变寿命相应延长.

表 4 Sn-0.7Cu 焊料在不同条件下的蠕变测试结果

Table 4 Results of creep test of Sn-0.7Cu solder in different conditions

焊料	测试温度 /℃	测试应变或应力	应力指数 n
Sn-0.7Cu	100	3～12 MPa	10
	130		7.9

5 疲劳强度

Lin[16]等人对 Cu，Ni 基材与 Sn-Cu 焊料连接后的焊点分别进行了疲劳测试，结果发现 Sn-Cu/Ni 和 Sn-Cu/Cu 有较长的疲劳寿命，且疲劳破坏均发生在焊料中. Lin 和 Zhang[24]等人以 1 循环/h 的频率，在 0～100℃及－40～125℃进行热疲劳循环试验，结果发现，Sn-Cu 焊料的热疲劳破坏都发生在焊料中. Taguchi[25]等人是以 0.251 循环/h 的频率，在－65～155℃进行 Sn-Cu/(Cu,Ni)焊点的热疲劳循环试验，发现随着热循环频率的增大，焊点剪切强度逐渐下降(表 5).

表 5 Sn-Cu 焊料在不同测试条件下的热疲劳性能[25]

Table 5 Thermal fatigue property of Sn-Cu solder in different testing condition

基材	测试温度 /℃	热循环次数 /(次·h^{-1})	焊点强度 /MPa
Cu 或 Ni	－65～155	0	13
		100	12.9
		200	12.5
		400	12.5
		600	12
		800	11.5
		1000	11

对 Sn-Cu 焊料分别与 TiW/Cu，NiP，Ni/Au 三种基材的焊接进行疲劳测试后发现，它们的疲劳裂缝是随焊料中晶界的生成而成长的，其破坏是从焊料-基材之间的界面移动到焊点中央. 除此之外，裂缝的成长在破坏发生之前，就有变形现象.

6 结 语

无铅焊料已被广泛地应用到微电子产业中，Sn-Cu 焊料在波峰焊中使用得较广泛. 随着科学技术的飞速发展，各种新型无铅焊料将会不断地涌现，Sn-Cu 合金作为一种重要的合金焊料也将凭借其自身的特点，在无铅焊料家族中发挥重要的作用.

参考文献

[1] MCCORMACK M, JIN S. Progress in the design of new lead-free solder alloys[J]. JOM, 1993, 45(7): 36-40.

[2] GLAZER J. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly[J]. International Materials Review, 1995, 40(2): 63-95.

[3] 陈志铭，陈信文. 焊料与界面反应[J]. 材料会讯，1999，6(2)：74-80.

[4] ABTEW M, SELVADURAY G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 27: 95-141.

[5] PLUMBRIDGE W J. Solders in electronics[J]. Journal of Material Science, 1996, 31: 2501-2514.

[6] 庄鸿寿. 无铅软钎料的新进展[J]. 电子工艺技术，2001，22(5)：192-196.

[7] 田明波，马鹏飞. 电子封装无铅化技术进展[J]. 电子工艺技术，2004，25(1)：1-4.

[8] 马鑫，董本霞. 无铅钎料发展现状[J]. 电子工艺技术，2002，23(2)：49-52.

[9] GLAZER. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly[J]. International Materials Review, 1995, 40(2): 65-93.

[10] BOETTINGER W J, HANDWERKER C A, SMITH L C. On the wetting of the intermetallics Cu_6Sn_5, and Cu_3Sn by Pb-Sn alloys[J]. The Metal Science of Joining, 1992(8): 183-189.

[11] ARTAKI J, JCKSON A M, VIANCO P T. Evaluation of lead-free solder joints in electronic assemblies[J]. Journal of Electronic Materials, 1994, 23(8): 757-764.

[12] PARK J Y, HA J S, KANG C S, et al. Study on the

万方数据

soldering in partial melting state(1) analysis of surface tension and wettability[J]. Journal of Electronic Materials, 2000,29(10):1145-1152.

[13] CHOI M K, LEE C Y, SHUR C J. A study on wettability and deficts behavior of flow-soldered joint using low residue flux[J]. Journal of Electronic Manufacturing, 1998,8(3-4):235-241.

[14] HUH S H, KIM K S, SUGANUWA K. Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloys[J]. Materials Transactions, 2002, 43(2):239-245.

[15] HUH S H, KIM K S, SUGANUWA K. Effect of Ag addition on the microstructural and mechanical properties of Sn-Cu eutectic solder[J]. Materials Transactions, 2001,42(5):739-744.

[16] LIN J K, SILVA A D, FREAR D, et al. Characterization of lead-free solders and under bump metallurgies for flip-chip package[C]//2001 Electronic Components and Technology Conference, Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers,2001:455-462.

[17] WU C M L, HUANG M L. Creep behavior of eutectic Sn-Cu lead-free solder alloy[J]. Journal of Electronic Materials, 2002,31(5):442-228.

[18] HWANG J S, GUO Z, KOENIGSMANN H. A high performance lead-free solder: the effects of In on 99.3Sn/0.7Cu[J]. Soldering and Surface Mount Technology, 2001,13(2):7-13.

[19] XIAO L, LIU J, LAI Z, et al. Characterization of mechanical properties of bulk lead free solders[C]//2000 International Symposium on Advanced Packaging Materials. Georgia: The Institute of Electrical and Electronics Engineers,2000:145-151.

[20] BAE K S, KIM S J. Microstructure and adhesion properties of Sn-0.7Cu/Cu solder joints[J]. Journal Materials Research, 2002,17(4):743-746.

[21] FOLEY J C, GICKLER A, LEPREVOST F H, et al. Analysis of ring and plug shear strengths for comparison of lead-free solders[J]. Journal of Electronic Materials, 2000,29(10):1258-1263.

[22] WADE N, WU K P, 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.

[23] PLUMBRIDGE W J, GAGG C R, PETERS S. The creep of lead-free solders at elevated temperatures[J]. Journal of Electronic Materials, 2001, 30 (9): 1178-1183.

[24] ZHANG F, LI M, BALAKRISANAN B, et al. Failure mechanism of lead-free solder joints in flip-chip packages[J]. Journal of Electronic Materials, 2002,31(11): 1256-1263.

[25] TAGUCHI T, KAIO R, AKITA S. Lead free interfacial structures and their relationship to Au plating including accelerated thermal cycle testing of non-leaden BGA spheres [C]//2001 Electronic Components and Technology Conference, Piscataway: The Institute of Electrical and Electronics Engineers,2001:675-680.

Mechanical properties of Sn-Cu eutectic solder alloys

YU Deng-yun, ZHANG Ya-hui, ZHONG Xi-chun, ZENG De-chang

(*South China University of technology*, *Guangzhou* 510640, *China*)

Abstract: This paper mainly analyzed Sn-Cu eutectic solder alloys' research production of wetting characteristics and their tensile property, shear property, creep property, fatigue property and thermal fatigue property when the block of Sn-Cu eutectic solder alloys joined by backing.

Key words: lead-free solder; Sn-Cu alloy; wetting characteristics; mechanical properties

万方数据