

## Sn-Pb 共晶钎料在铜基板及金属间化合物基板上的润湿动力学

王宏芹<sup>1</sup>, D. P. Sekulic<sup>2</sup>, 赵 慧<sup>2</sup>, 张新平<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. Center for Manufacturing, The University of Kentucky, Lexington 40506, USA)

**摘 要:**对锡-铅共晶钎料 63Sn-37Pb 在 Cu 基板及 Cu-Sn 金属间化合物表面层基板上的反应润湿动力学特性进行研究。结果表明: 63Sn-37Pb 钎料在 Cu 基板上的铺展特性随界面反应过程中液态钎料中 Sn 组元的消耗而变化; 钎料熔化后的初始铺展符合简单流体规律, 随后在 Sn 组元充足的条件下钎料以稳定速率铺展; 随着 Sn 组元的不断消耗, 润湿机制呈现界面活性元素扩散控制的反应铺展特征; 63Sn-37Pb 在 Cu-Sn IMC 表面层基板上呈现出非常好的铺展能力, 远优于其在 Cu 基板上的铺展。

**关键词:** 63Sn-37Pb 钎料; 界面反应; 反应润湿; 扩散; 固-液界面能

中图分类号: TG454 文献标识码: A

## Wetting kinetics of Sn-Pb eutectic solder on Cu and Cu-Sn intermetallics substrates

WANG Hong-qin<sup>1,2</sup>, D. P. Sekulic<sup>2</sup>, ZHAO Hui<sup>2</sup>, ZHANG Xin-ping<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Center for Manufacturing, The University of Kentucky, Lexington 40506, USA)

**Abstract:** The wetting kinetics of the eutectic 63Sn-37Pb solder on Cu and Cu-Sn intermetallic compound (IMC) substrates were investigated. The results show that the spreading feature of 63Sn-37Pb solder on the Cu substrate changes with the exhaustion of element Sn as the Cu-Sn interfacial reaction goes on. In the initial stage, the spreading fits the simple liquid flow rule well, while with decreasing Sn, it comes into the typical reactive spreading character stage. The first sub-stage follows a model involving a local chemical reaction controlled wetting with the stable triple line moving rate under the condition of sufficient Sn supply. The second sub-stage shows a wetting behavior that follows a model of diffusion-controlled reactive spreading with the lacking supply of Sn. The spread of eutectic 63Sn-37Pb solder on Cu-Sn intermetallic compound substrates is very well, much better than its spread on Cu substrate.

**Key words:** 63Sn-37Pb solder; interfacial reaction; reactive wetting; diffusion; solid-liquid interfacial energy

在电子封装无铅化进程中,无铅钎料工艺性能(主要是润湿性能)较差及焊后可靠性不理想是大规模工业应用时需要解决的关键问题。从研究钎料的动态润湿过程入手,才能从本质上更好地掌握各种成分钎料的铺展能力、润湿过程特征以及工艺因素等对润湿性

能的影响等;尤其是随着封装制造中产业自动化程度的不断提高,需要对钎料润湿的动态过程有准确的把握,进而有效指导无铅钎料设计和封装工艺优化。

无论是无铅钎料还是含铅钎料基本上都是高 Sn 含量合金,而 Sn 元素往往和常用基板如 Cu 基板等在

润湿过程中于固-液界面处生成界面化合物或者发生固溶反应, 是典型的冶金反应润湿之一。在钎料润湿动态规律研究方面, BAILEY 和 WATKINS<sup>[1]</sup> 尝试采用经典流体规律拟合钎料的铺展规律; WANG 等<sup>[2]</sup> 将锡铅钎料的润湿过程分为 3 个阶段, 分别考察各个阶段的铺展规律和润湿驱动力; 但是由于当时实验条件所限, 没有确定最后阶段的铺展是界面化合物生成速度所限制的铺展还是惰性流体特征的铺展。而关于反应润湿驱动力, 一种观点认为固-液界面反应能是润湿驱动力的一部分<sup>[3-4]</sup>, 对润湿过程有促进作用, 而另一种观点则认为固-液界面反应仅对润湿的动态过程产生影响, 不会影响最终润湿结果<sup>[5]</sup>。但是在反应润湿过程中, 随着界面处参与反应元素的消耗, 液态钎料的相关表面成分或者界面成分会发生变化<sup>[6-7]</sup>, 相应的表面能或者界面能也将随之改变, 进而影响铺展驱动力并最终影响润湿结果。因此有必要从固-液界面反应角度对润湿铺展的动态过程进行深入而全面的研究。本文作者采用 Cu 板热浸 Sn 及腐蚀法制备了具有 Cu-Sn 金属间化合物表面层的基板, 对锡-铅共晶钎料 63Sn-37Pb 在 Cu 基板和 Cu-Sn 金属间化合物层表面基板上的润湿过程及铺展动力学进行了对比研究, 并对润湿过程中出现的一些特殊现象进行了理论分析, 为澄清钎料的润湿过程提供参考。

## 1 实验

本研究所用仪器为 N<sub>2</sub> 保护的热台显微镜 (Olympus), 采用座滴法原位观察和记录熔融钎料的动态润湿过程<sup>[8]</sup>。实验所用基板材料为 0.5 mm 厚的无氧纯铜片以及特殊制备的具有 Cu-Sn 金属间化合物(IMC)表面层的铜基板(厚度近似为 0.5 mm)。润湿试样片为边长 10 mm 的正方形。实验前在 Cu 片上均匀涂布一薄层助焊剂(EC-19S-8, Tamura, Japan)。63Sn-37Pb 钎料为正方形薄片, 尺寸为 0.5 mm × 0.5 mm × 0.05 mm。实验中热台加热速率为 100 °C/min, 加热峰值温度设定为相应钎料熔点之上 30 °C (此处即 213 °C), 在峰值温度保温 30 s, 然后以 80 °C/min 的冷却速率冷却至室温。本研究中 Cu 基板上同样实验重复 2 次, IMC 金属间化合物基板上重复 3 次, 分别记为 Test 1, Test 2 和 Test 3。

制备具有 Cu-Sn 金属间化合物表面层铜基板时, 先将 Cu 基板浸入到熔融 Sn 中(262 °C)并保持 10 s, 以使界面处充分发生界面反应; 随后取出样品将其放入 150 °C 的恒温老化炉中老化 10 d。然后将老化处理

后的样品悬挂浸入 1.7%(质量分数)HCl 的甲醇溶液中使用超声清洗器清洗 15 min; 接着将样品依次在甲醇、肥皂水、纯净水、甲醇中各清洗 5 min。采用上述工艺循环 3 次后即制备出具有 Cu-Sn 金属间化合物表面层的基板。由于 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 极易在空气中氧化, 所以在进行润湿实验前必须再次对样品进行化学腐蚀清理, 以保证基板表面为 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 相状态。实验过程中利用图像采集软件记录从钎料开始熔化到钎料铺展结束以及冷却凝固的整个动态过程; 最后利用图象处理软件 Image Pro<sup>®</sup> 测量各时刻的钎料铺展面积, 计算得出相应的等价润湿半径随时间的变化曲线。

## 2 结果与讨论

Cu-Sn 金属间化合物表现层基板的表面形貌及界面组织如图 1 所示。能量散射光谱(EDS)成分测定表明, 图 1(a)中的晶粒成分为 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>; 而图 1(b)中的金属间化合物相则分为两层, 其中靠近原始 Cu 基板的薄层为 Cu<sub>3</sub>Sn, 外侧表面为 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>。

图 2 所示为锡-铅共晶钎料 63Sn-37Pb 在 Cu 基板和金属间化合物表面基板上的润湿半径随时间的变化曲线。由图 2 可知, 63Sn-37Pb 在 IMC 基板上的铺

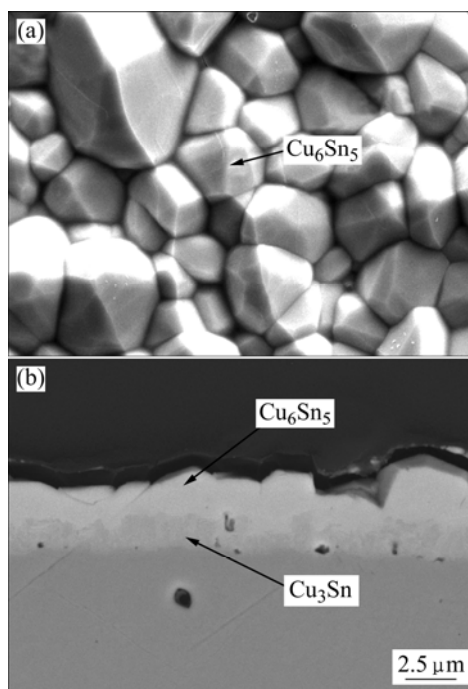


图1 金属间化合物基板的SEM像

Fig.1 SEM images of fabricated IMC substrate before wetting test: (a) Surface morphology; (b) Interface microstructure

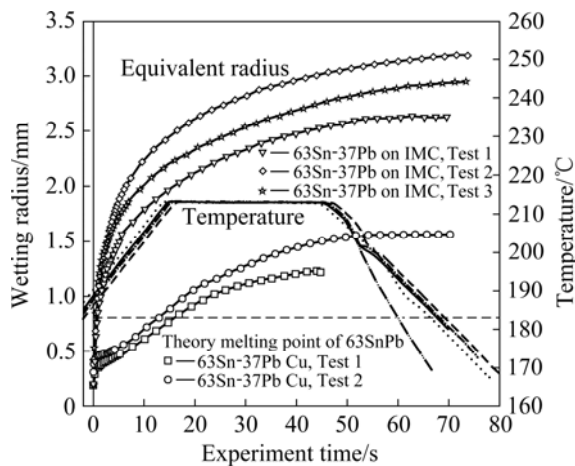


图2 锡-铅钎料63Sn-37Pb在Cu和IMC基板上润湿半径和温度随时间的变化曲线

Fig.2 Changing curves of wetting radius and temperature with time for 63Sn-37Pb solders on Cu and IMC substrates

展半径远大于其在Cu基板上的铺展半径，并随时间变化而呈类抛物线增加规律；其在Cu基板上润湿半径曲线也随时间延长而呈单调增加。

为精确描述动态润湿过程，将上述润湿半径曲线对时间求导数则可获得润湿速率随时间的变化曲线。图3和4所示分别为共晶SnPb基钎料在Cu基板和IMC表面层基板上的润湿速率随时间的变化曲线。

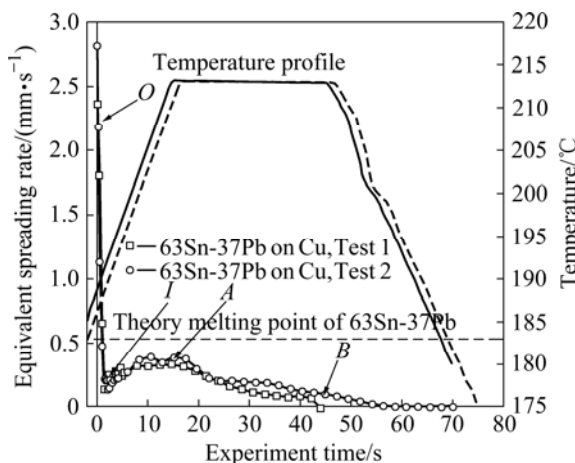


图3 共晶63Sn-37Pb钎料在Cu基板上的等价润湿速度和温度随时间的变化曲线

Fig.3 Changing curves of equivalent spreading rate and temperature with time for eutectic 63Sn-37Pb solder on Cu substrate

由图3和4可看出，由于锡铅钎料尺寸为薄片，座滴法实验方法中加热等因素对其影响均可忽略。共晶锡铅钎料63Sn-37Pb在初始润湿阶段中，其在IMC基

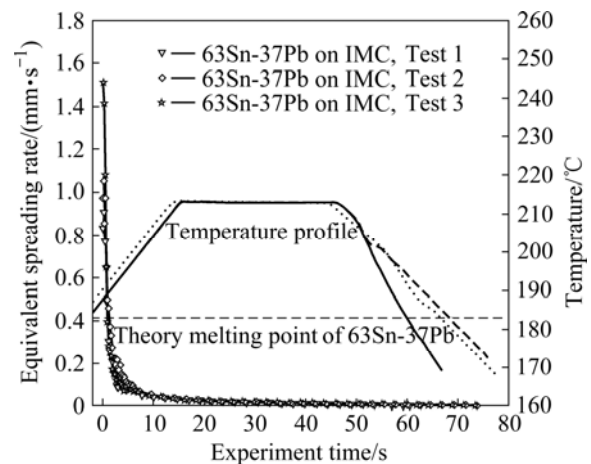


图4 共晶63Sn-37Pb钎料在IMC基板上的润湿速度和温度随时间的变化曲线

Fig.4 Changing curves of equivalent spreading rate and temperature with time for eutectic 63Sn-37Pb solder on IMC substrate

板上的润湿速率明显高于Cu基板上的润湿速率；63Sn-37Pb钎料在Cu基板上的最大铺展速率为0.28 mm/s；而在IMC基板上的最大铺展速率可达1.5 mm/s，并呈现出反抛物线性质的逐渐下降特征。根据图3所示的锡-铅共晶钎料63Sn-37Pb在Cu基板上铺展速率的变化特性，可以将铺展曲线分为OI、IA和AB三个阶段，其中IA阶段为近稳态速度(约0.03 mm/s)。

为表征反应体系中复杂的铺展行为，可以用一个直观方法确定不同的润湿体系是否符合简单流体的经典模型。为此，可将反应性润湿体系的铺展数据以双对数 $\ln R - \ln t$ 的形式进行描述，其中 $R$ 为铺展时液相与固相接触的瞬时半径， $t$ 为时间<sup>[9]</sup>。而近代反应润湿研究理论中，也有学者根据控制润湿速率的因素将其分为局部界面反应限制类型反应润湿和扩散限制类型反应润湿。当液相内反应元素的扩散速度相对较快(或者铺展液滴本身即由反应元素组成)，则三相线铺展受三相线处的局部界面反应所控制，则属于反应限制类型。在此条件下，则三相线铺展速度存在如下线性关系<sup>[10]</sup>：

$$R - R_0 = Kt \quad (1)$$

式中 $K$ 为系统常数，其大小与铺展液滴体积无关； $R$ 和 $R_0$ 分别为瞬态和初始态时液相与固相表面的接触半径。

当界面层的生长速度由反应元素从液相主体向三相线附近的扩散所控制时，则存在以下关系<sup>[11]</sup>：

$$R^4 - R_0^4 = K'V_d t \quad (2)$$

式中 $K'$ 为系统常数； $R$ 为液相与固相表面的接触半径。

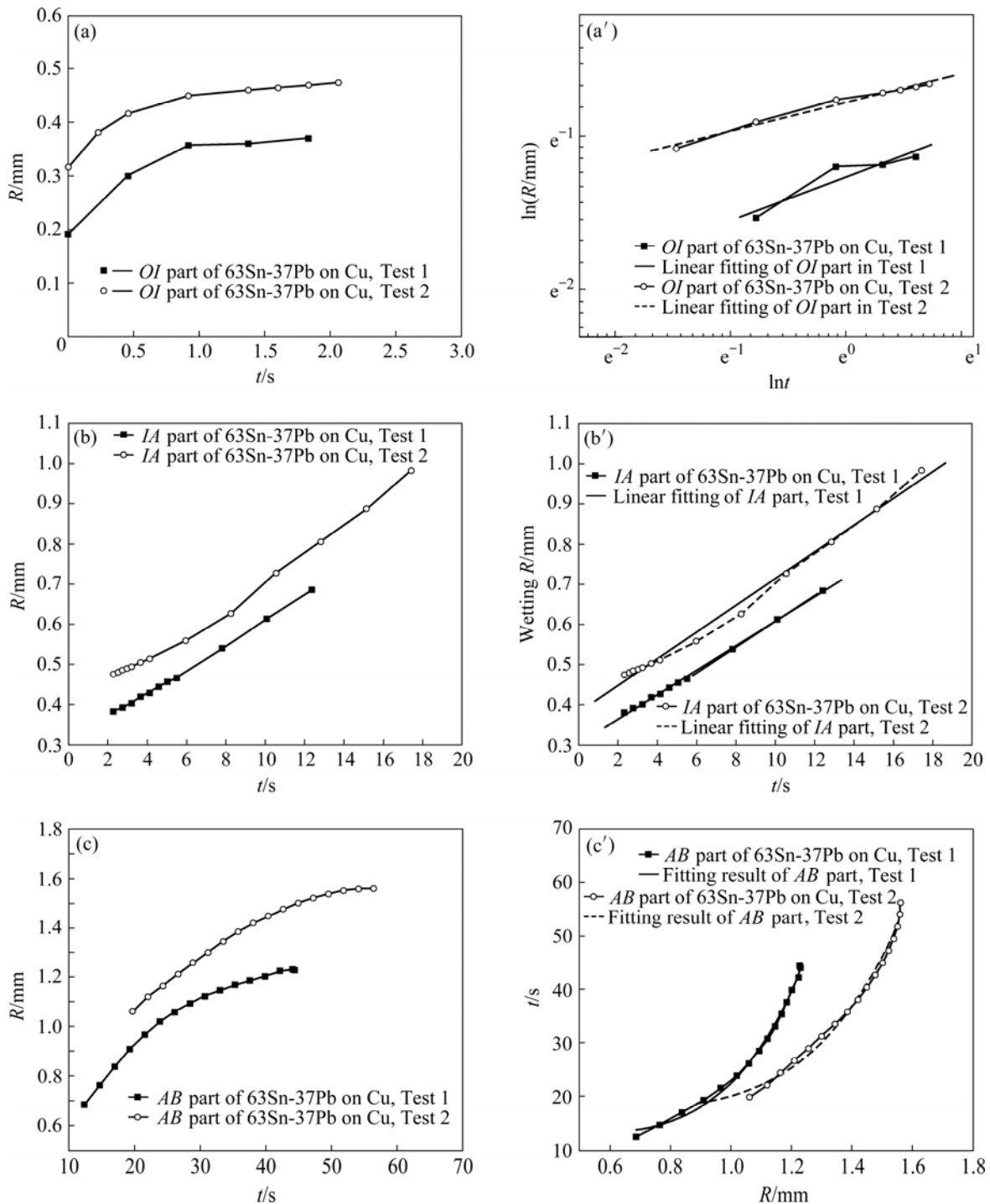


图5 共晶63Sn-37Pb在Cu基板上铺展动力学分析

Fig.5 Dynamic analysis of wetting curves of eutectic 63Sn-37Pb on Cu substrate: (a)  $R-t$  curve of OI part; (a')  $\ln R-\ln t$  curve of OI part; (b)  $R-t$  curve of IA part; (b') Linear fitting  $R-t$  curves of IA part; (c)  $R-t$  curve of AB part; (c') Power fitting  $R-t$  curves of AB part

基于上述反应润湿研究理论对图3中各个阶段进行线性拟合处理, 63Sn-37Pb钎料在Cu基板上铺展过程的OI阶段的线性拟合结果如图5(a')所示, 可表示如下:

对于Test 1:

$$\ln R = 0.15 \ln t - 1.06$$

对于 Test 2:

$$\ln R = 0.04 \ln t + 0.04$$

线性段的斜率(即 $\ln R/\ln t$ 的取值)在0.1~0.2之间, 这

与非反应润湿研究理论中的Tanner公式结果( $\ln R/\ln t=0.1$ )相一致。在非反应润湿(惰性流体润湿)的动力学研究中,往往认为其铺展由液相和固相的稳定性能所决定,其中最为典型的研究结果为Tanner公式。由于液态金属的粘度非常小,在非反应润湿体系中对于毫米尺寸的液滴获得毛细润湿平衡所需时间仅 $10^{-1}$  s或者更小,而对于通常的反应润湿体系,则一般需要 $10^1\sim 10^4$  s。由此可以推断,本研究中63Sn-37Pb钎料在Cu基板上的起始铺展阶段符合惰性流体的铺展经典模型。

图5(b)所示为对IA部分进行双对数线性处理的拟合结果。AB部分线性相关性方程如下,其铺展速度约为0.03 mm/s,推断此阶段为界面反应控制铺展阶段。

对于Test 1 :

$$R=0.03t+0.31$$

对于Test 2 :

$$R=0.03t+0.38$$

图5(c)所示为AB部分进行对数化处理后的线性拟合结果。

对于Test 1 :

$$t=10.18R^{5.4}+12.31$$

对于Test 2 :

$$t=2.97R^{5.6}+17.01$$

显然,铺展半径与时间的对数值之间(即 $\ln R - \ln t$ )存在线性关系,接近反应润湿过程中扩散控制类型的 $R^4 - R_0^4 - t$ 铺展规律。这表明锡-铅共晶钎料63Sn-37Pb在Cu基板上润湿过程的后期铺展阶段应属于扩散控制类型反应铺展。

因此,可以认为63Sn-37Pb钎料在Cu基板上的铺展机制如下:首先在初始熔融阶段其铺展符合简单流体铺展规律;而后表现为局部界面反应控制类型的反应铺展,即近恒速率的稳态铺展;最后为反应元素扩散类型的反应铺展。其中IA和AB铺展阶段为锡-铅共晶钎料铺展的主要部分,约占总铺展面积的95%左右。铺展熔滴周围出现光学“晕圈”是锡-铅钎料的特有现象,在无铅钎料中未曾发现。光学“晕圈”实质上是锡-铅钎料在润湿前沿Cu-Sn金属间化合物相上铺展时成分动态变化的特有反应,而无铅钎料和锡-铅钎料的巨大润湿性能差异便来源于此特殊反应。

同样,对锡-铅共晶钎料63Sn-37Pb在IMC基板上的铺展数据进行Tanner线性拟合处理,其结果如图6所

示。相应的线性相关性方程如下。

对于Test 1 :

$$t=0.17R^{6.1}+2.04$$

对于Test 2 :

$$t=0.02R^{7.1}+2.43$$

对于Test 3 :

$$t=0.15R^{5.7}+1.31$$

由图6可见,共晶钎料63Sn-37Pb在IMC基板上铺展动态曲线拟合结果接近 $R^4 - R_0^4 - t$ 规律,这与文献[12]中讨论的Sn在Au/Cu镀层基板上的反应铺展规律一致。根据其界面产物的SEM观察可确定在铺展过程中虽然界面产物类型没有转变,但是界面产物的形态却由初始的平滑表面转变为扇贝形态的粗糙表面。

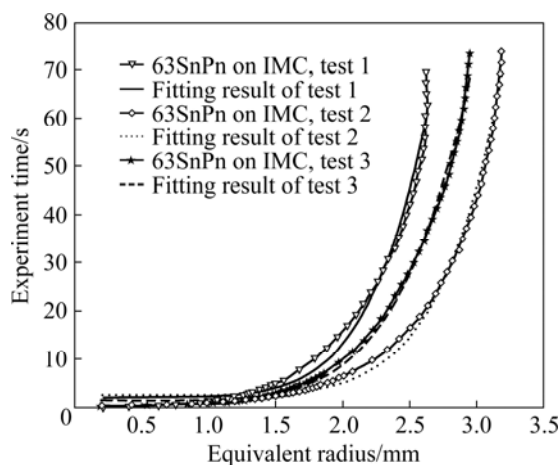


图6 共晶钎料63Sn-37Pb在IMC基板上润湿展动态曲线拟合分析

Fig.6 Fitting curves of wetting dynamic of 63Sn-37Pb on IMC substrate

锡-铅共晶钎料63Sn-37Pb在IMC基板上的良好润湿性能和铺展特性证实了63Sn-37Pb钎料与IMC基板之间的较低界面能,这与其它研究工作<sup>[13-15]</sup>的结论一致。因此,在考虑固-液界面反应对润湿性能的影响时,不但要考虑固-液界面反应能量的影响,也要考虑固-液界面反应产物与液相之间的界面性能<sup>[16]</sup>。值得指出的是,虽然本实验研究主要是针对63Sn-37Pb钎料,但研究方法和所得到的研究结果对无铅钎料润湿动力学研究和无铅钎料设计等有重要的参考价值。

### 3 结论

1) 63Sn-37Pb共晶钎料成分的IMC表面基板上呈

现非常好的铺展能力,远优于其在 Cu 基板上的铺展,其铺展符合近  $R^4 - R_0^4 - t$  规律。

2) 63Sn-37Pb 共晶钎料在 Cu 基板上的反应润湿动态规律随两者之间产生 Cu-Sn 界面反应而发生转变;初始铺展阶段符合惰性流体的流动规律;而后在 Sn 组元充足的条件下,润湿机制表现为液-固界面反应控制类型的稳态铺展;最后随 Sn 的消耗,润湿机制则表现为界面反应元素扩散控制类型的反应铺展。

## REFERENCES

- [1] BAILEY G L, WATKINS H C. The flow of liquid metals on solid metal surfaces and its relation to soldering, brazing, and hot-dip coating[J]. *J Inst Metals*, 1951, 80: 57-75.
- [2] WANG X H, CONRAD H. Kinetic of wetting Ag substrate by 60Sn40Pb[J]. *Scripta Metall Mater*, 1994, 30(6): 725-730.
- [3] YOST F G. The triple line in reactive wetting[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 38(8): 1225-1228.
- [4] LIU C Y, TU K N. Morphology of wetting reactions of SnPb alloys on Cu as a function of alloy composition[J]. *J Mater Res*, 1998, 13(1): 37-44.
- [5] KANG S C. Fundamentals of solder interconnect wetting[D]. Georgia: Georgia Institute of Technology, 2003.
- [6] SASABE K, OHASHI O. Interface structure in wetting of SnPb alloy on pure Cu plate: Wetting of molten Sn-Pb alloys on Cu plate (part I)[J]. *Weld Int*, 1994, 8(3): 186-189.
- [7] SASABE K, OHASHI O. Interface structure in wetting of SnPb alloy on pure Cu plate: Wetting of molten Sn-Pb alloys on Cu plate (part II)[J]. *Weld Int*, 1994, 8(3): 190-194.
- [8] WANG Hong-qin. Reactive wetting research based on the Cu-Sn interfacial reaction[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007.
- [9] 徐前刚. 几种液态金属润湿和液/固界面相互作用的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2002.  
XU Qian-gang. Investigation on the wetting of several liquid metals and liquid/solid interfacial interaction[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, 2002.
- [10] DEZELLUS O, HODAJ F, EUSTATHOPOULOS N. Progress in modelling of chemical-reaction limited wetting[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23: 2797-2803.
- [11] MEIER A, CHIDAMBARAM P R, EDWARDS G R. Modeling of the spreading kinetics of reactive brazing alloys on ceramic substrates: Copper-titanium alloys on polycrystalline alumina[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(12): 4453-4467.
- [12] MESCTERS J. Wetting of low melting point alloys on metal substrates[D]. New York: The State University of New York at Binghamton, 2002.
- [13] ZENG K, TU K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. *Mater Sci Eng R*, 2002, 38: 55-105.
- [14] LEE J H, PARK J H, LEE Y H, KIM Y S. Stability of channels at a scallop like  $Cu_6Sn_5$  layer in solder interconnections[J]. *J Mater Res*, 2001, 6(5): 1227-1230.
- [15] TU K N, KU F, LEE T Y. Morphological stability of solder reaction products in flip chip technology[J]. *J Electron Mater*, 2001, 30(9): 1129-1132.
- [16] CHEN J, GU M Y. Reactive wetting of a metal/ceramic system[J]. *J Mater Res*, 2002, 17(4): 911-917.

(编辑 龙怀中)