

## Cu-Sn 界面上金属间化合物生长的抑制\*

任 峰 高 苏 张启运

(北京大学化学系, 北京 100871)

**摘 要** 用金相和润湿力测定的方法研究了带不同隔离层的 Cu 线在热浸 Sn 和电镀 Sn 制备电子元件引线时仓储可焊性的变化。实验表明, Ni 隔离层与 Cu 芯线的结合能力和保护能力最强, 但只适用于 350 °C 以下热浸 Sn 工艺。Co 隔离层则可完满地适用至 450 °C。Fe 隔离层由于热浸 Sn 时往往局部破裂, 不能使 Cu-Sn 得到完全的隔离。Fe, Co, Ni 隔离层在电镀法覆锡制备引线时均能获得良好的效果。

**关键词** 金属间化合物, 电子元件引线, 隔离层, 钎焊

**中图法分类号** TG146.1, TM24 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)07-0727-04

## THE INHIBITION OF INTERMETALLICS GROWTH ON THE Cu-Sn BORDER

REN Feng, GAO Su, ZHANG Qiyun

Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871

Correspondent: ZHANG Qiyun, professor, Tel: (010)62753456, E-mail: qyzh@chem.pku.edu.cn

Manuscript received 2001-09-24, in revised form 2002-01-23

**ABSTRACT** Metallograph and wettability measurements have been carried out on copper substrates which have been electroplated with Fe, Co and Ni barrier layers respectively and then with an excess of hot dipped and electroplated tin. These samples have been heat aged in a saturated vapour environment to simulate accelerated storage and operation periods and observation made on the behaviour of resulting barrier layers between the substrate and the tin coating. It is indicated that Ni barrier has the highest reliability to inhibit the dissolving and diffusion of copper into liquid tin, but just has its safety below 350 °C. The Co barrier could be dependable up to 450 °C. Due to the local ruptures in hot dipping, the Fe barrier is unreliable. Fe, Co and Ni barriers appear to be the all good choice in outer electroplated tin better than hot dipping.

**KEY WORDS** intermetallics, lead wire of electronic components, diffusion barriers soldering

文献 [1] 通过实验证明了电子元件引线可焊性在仓储时期恶化的根本原因主要还不完全是界面上金属间化合物生长穿透覆 Sn 层, 而是在这之前 Cu 向 Sn 层迅速溶解和扩散, 在其中形成  $\eta$  相 ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) 微晶并扩散至覆锡层表面从而引起  $\eta$ -Sn 微电池的电化腐蚀所致。由此解释了仓储期内为什么界面上  $\eta$  相常常并未穿透覆 Sn 层而可焊性依然大幅度下降的原因。并指出这一问题的解决必须有效抑止 Cu 向 Sn 中的溶解和扩散。利用加厚 Sn 层的办法根本不能有效解决这一难题<sup>[1]</sup>。

由于 Pb 不与 Cu 发生化学反应, 用高 Pb 含量的 Sn-Pb 合金代替纯 Sn 作涂层, 自是抑止  $\eta$  相生长和扩

散的有效手段。但是由于 Pb 的毒性, 本文仅以高铅锡合金涂层作为可焊性对比, 并不作为解决问题的研究对象。在 Cu 与 Sn 之间电镀上一层其它金属作为隔离层, 以阻止 Cu 向 Sn 中的溶解和扩散是另一条有效的思路。当然这层隔离层金属应能与 Cu 或 Sn 都有牢固的结合, 不能增加引线的电阻, 同时在指定的温度下不与或少与 Sn 产生类似 Cu-Sn 间的那种溶解和扩散。出于抑制两相邻不同金属之间的相互扩散, 文献中有许多关于应用隔离层研究的报道<sup>[2,3]</sup>, 但系统观察不同隔离层对 Cu-Sn 界面扩散的影响则少见有人进行有关的研究<sup>[4]</sup>。在已有的研究者中也都未能注意到隔离层对覆 Sn 层中  $\eta$  相微晶的形成的影响, 仅只考察 Cu-Barrier-Sn 界面的完全反应和相互金属间化合物的生长, 因此对根本解决引线可焊问题并未能有实际的意义。本文拟系统考察隔离层金属在阻止 Cu 向 Sn 中溶解和扩散, 以避免形成  $\eta$  微晶的效果, 并实际测定可焊性的变化。

\* 北京市自然科学基金资助项目 2982017

收到初稿日期: 2001-09-24, 收到修改稿日期: 2002-01-23

作者简介: 任 峰, 男, 博士

## 1 实验与结果

### 1.1 隔离层金属的选择

选择隔离层金属首先要考虑这种金属与 Cu 和 Sn 应有适当的反应性以保证结合的牢固,但又不能有过的反应性,否则起不到隔离的作用.在以前的研究中表明<sup>[5]</sup>,一些有实际意义可能入选的金属种类并不多,它们在 Sn 中的溶解速度依次为  $Pb > Au > Ag > Cu > Ni > Co > Fe$ ,因此本研究只集中考虑 Fe, Co 和 Ni 作为隔离层材料.

Fe, Co, Ni 和 Sn 构成的 Fe-Sn, Co-Sn 和 Ni-Sn 二元系中分别有  $FeSn_2 (< 496\text{ }^\circ\text{C})$ ,  $CoSn_2 (< 525\text{ }^\circ\text{C})$  和  $Ni_3Sn_4 (< 794\text{ }^\circ\text{C})$  金属间化合物生成.这些化合物和  $Cu_6Sn_5$  类似,都属固液异分熔化的化合物 (incongruent compound),它们在液相 Sn 中分别在  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ , 和  $490\text{ }^\circ\text{C}$  时以笋状形式突跃生长<sup>[4]</sup>而  $Cu_6Sn_5$  则在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时即有此种突跃生长发生<sup>[7]</sup>.这种突跃的笋状生长在 1—2 s 的反应时间内常可长达  $30\text{—}50\text{ }\mu\text{m}$ ,几乎必定穿透常规的覆锡层无疑.因此用热浸 Sn 法直接制备覆 Sn 的 Cu 线时,液态 Sn 的温度必须远低于上述  $350\text{ }^\circ\text{C}$  温度值.从以上分析可以看出,如果 Cu 线镀上了上述 Fe, Co, Ni 的隔离层,则有可能保护 Cu 线在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  以上一定温度范围内热浸 Sn 时的安全.此外,它们在 Sn 中的溶解度在相同温度下也比 Cu 在 Sn 中的溶解度小得多.这就使得 Sn 中相应产生的金属间化合物微晶也会减少.

### 1.2 Cu 线隔离层的制备

Cu 线取直径为  $0.45\text{ mm}$ 、纯度 99.99% 的纯铜丝,剪成  $30\text{ mm}$  小截,经化学清洗后备用.隔离层均采用电镀法制备.镀 Fe 电解液及条件为  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - $H_2SO_4$ ,  $1.5\text{ A/dm}^2$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; 镀 Co 为  $CoSO_4$ -三乙醇胺,  $1.5\text{ A/dm}^2$ ,  $20\text{—}30\text{ }^\circ\text{C}$ ; 镀 Ni 为  $NiSO_4$ - $NaCl$ - $H_3BO_3$ - $Na_2SO_4$ - $MgSO_4$ ,  $1.5\text{ A/dm}^2$ ,  $20\text{—}35\text{ }^\circ\text{C}$ . 正极四面放置,以求镀件厚度均匀.镀后用双目立体显微镜检查,并挑选光亮密实的镀件备用.试样用断面的金相测量,基本找出电镀时间与镀层厚度的关系.

### 1.3 有隔离层 Cu 线的热浸 Sn 实验

制备了 Fe, Co 和 Ni 隔离层厚度分别为 1, 4, 6, 8,  $10\text{ }\mu\text{m}$  的试样并分别在  $600, 500, 400$  和  $300\text{ }^\circ\text{C}$  作了热浸 Sn 的实验.为了获得较厚的 Sn 层,将三支电镀了隔离层的引线捆成一束浸 Sn,试样在牙托粉粘合剂中固定,磨制成试片作金相观察.

1.3.1 Fe 隔离层 Cu 线的热浸 Sn 实验表明, Fe 的隔离能力很强,在所研究的所有温度范围内都能有效地阻挡 Cu 向液态 Sn 中的溶解和扩散,在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  的高温下也看不到 Fe 向 Sn 中溶解的明显迹象.但遗憾的是,在各种隔离层厚度和  $600\text{—}300\text{ }^\circ\text{C}$  整个温度范围内热浸 Sn 时它都会产生不同程度的破损,使液态 Sn 从破损处将基底 Cu 大量溶出 (见图 1).从 Cu-Fe 二元系相图上可以看

出,在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  以下 Fe 和 Cu 之间无任何物理和化学的反应,因此基底 Cu 和 Fe 层结合力不强.加上 Cu 的热膨胀系数 ( $16.5\text{ }\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ ) 比 Fe 的 ( $11.8\text{ }\mu\text{m}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ ) 相差较大,导致 Fe 层在突然热浸时产生破裂.此外, Fe 层还常会出现微孔缺陷.令人惊异的是,一个  $< 1\text{ }\mu\text{m}$  的微孔或缝隙都能让 Sn 渗入将 Cu 溶出形成蚁窝式的空洞,见图 2 中箭头所示.

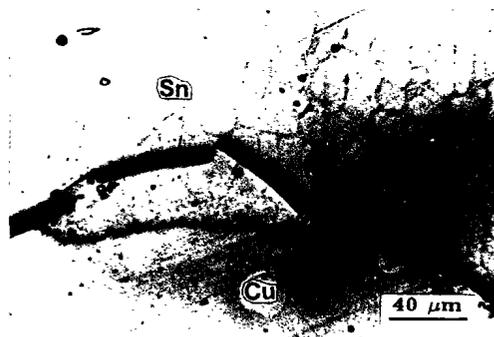


图 1 Fe 隔离层在热浸 Sn 时的破损

Fig.1 The rupture of  $4\text{ }\mu\text{m}$  thick Fe barrier on copper substrate during hot dipping in molten tin at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 1—2s

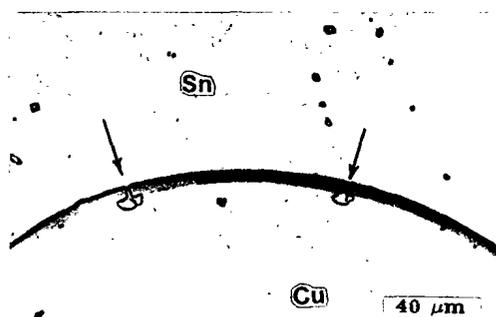


图 2 液态 Sn 穿过 Fe 隔离层上的微孔将 Cu 溶出

Fig.2 Cu dissolving into liquid Sn passed through micropassages on  $6\text{ }\mu\text{m}$  thick Fe barrier (as shown by arrows) dipped in molten tin at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 1—2 s

1.3.2 Co 隔离层 Cu 线的热浸 Sn Co 隔离层实验条件同上节.实验表明 Co 和 Cu 的结合比 Fe 和 Cu 的强.在低于  $400\text{ }^\circ\text{C}$  温度进行热浸 Sn 时, Co 隔离层有绝对优良的、完整的隔离效果,隔离层也没有破裂的情况出现.图 3 显示  $400\text{ }^\circ\text{C}$  热浸 Sn 的效果. Sn 层中非常纯净,看不出 Cu 或 Co 的明显溶出.但隔离层在超过  $500\text{ }^\circ\text{C}$  热浸 Sn 时则被完全地破坏 (见图 4).

1.3.3 Ni 隔离层 Cu 线的热浸 Sn 如前所述, Ni 本身在 Sn 中也有一定的溶解速度,这是用 Ni 做隔离层不利之处.但由于 Cu 与 Ni 在相图表达下有无限的互溶度,因此,在所研究的任何温度范围内, Cu 线上的 Ni

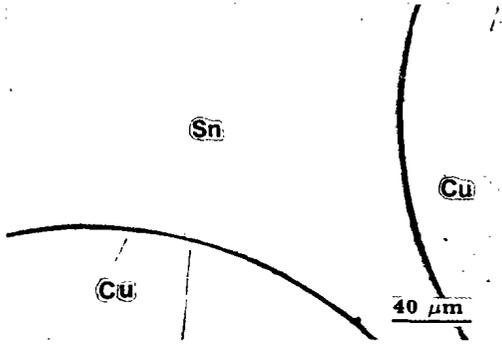


图 3 Co 隔离层在 400 °C 热浸 Sn 时对 Cu 芯线的完全保护  
 Fig.3 Perfect protection by 2 μm thick Co barrier on Cu substrate dipped in molten Sn at 400 °C for 1—2 s

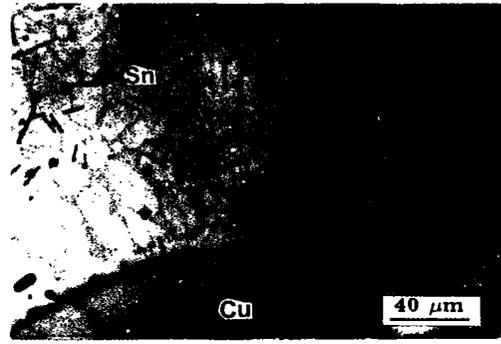


图 5 500 °C 热浸 Sn 时 Cu 引线被 Ni 隔离层保护得很好，但在此高温下有较多的 Ni 溶入 Sn 层  
 Fig.5 Cu substrate being well protected by 1 μm thick Ni barrier dipped in liquid Sn at 500 °C for 1—2 s, but some amount of Ni dissolved in tin and formed needle-like Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> phases

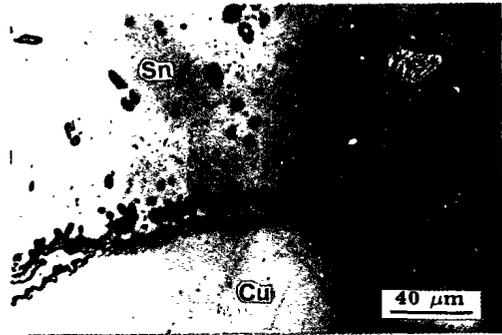


图 4 500 °C 热浸 Sn 时 Co 隔离层的完全破坏  
 Fig.4 Complete rupture of 2 μm thick Co barrier on Cu substrate dipped in molten Sn at 500 °C for 1—2 s

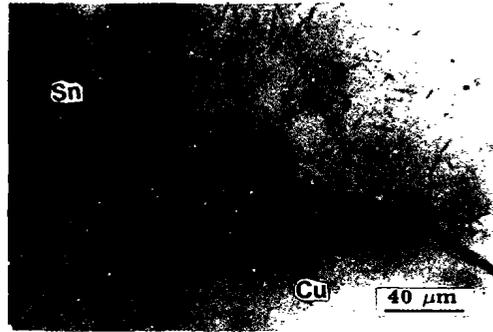


图 6 400 °C 热浸 Sn 时 Cu 将坚韧的 Ni 隔离层挤出一乳状突，但仍能完整地保护 Cu 不溶入 Sn 中  
 Fig.6 The tough Ni barrier perfectly protected the Cu substrate from dissolving into liquid Sn at 400 °C even the Cu squeezed out of barrier as a papilla, (barrier thickness 1 μm, dipped time 1—2 s)

镀层无论厚薄都与 Cu 结合得十分牢固，不因热膨胀系数的差异而在热浸 Sn 时有所破损，实验也证实了这一点。图 5 所示为 Cu 芯 Ni 隔离层在 500 °C 热浸 Sn 时的形貌。图中的 Sn 相中有很多针状的 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>( $\delta$ ) 相和网络状的  $\delta$ -Sn 共晶，这是由于 Ni 溶入液态 Sn 中冷凝所致。

可以看出，尽管如此，Cu 芯线都被保护得很好，完全未看到 Cu 的溶入，因为 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>( $\eta$ ) 相为六方系的 NiAs 型结构，在液相 Sn 中析出时不会呈针状结晶，比较容易辨认出来。Ni 隔离层与 Cu 芯线不但结合牢固并且具有很大的韧性。如图 6 所示。这是在镀 Ni 层厚 1 μm 的 Cu 线经 400 °C 浸 Sn 1—2s 时出现的。这时因为 Cu 的膨胀系数 (16.5 μm/(m·°C)) 比 Ni(13.3 μm/(m·°C)) 的大，热浸 Sn 突然受热时 Cu 膨胀受到 Ni 隔离层的强力束缚，竟然在 Ni 层薄弱处挤出一个乳状突，在乳状突上 Ni 层厚度虽被拉薄，仍然将 Cu 保护得极好，在液相 Sn 中仍然完全看不到有 Cu 的溶入所生成的 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>( $\eta$ ) 相，仅只产生少量的 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>( $\delta$ ) 相。温度降至 350 °C 时，1 μm 厚度的 Ni 隔离层即足以保护 Cu 芯线无溶出并且在 Sn 层中也完全不出现 Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>( $\delta$ ) 相或  $\delta$ -Sn 共晶。

### 1.4 有隔离层 Cu 引线润湿力的测定

在制备隔离层热浸 Sn 的 Cu 线时，还制备了隔离层外进行水溶液镀 Sn 的样品及电镀高 Pb (Sn20-Pb80) 的 Cu 线样品。所有样品均在 155 °C 饱和水蒸气气氛中老化 16 h。润湿力测定是在日本田村制作所生产的数字式可焊性测试仪上进行的。每种样品取 15 份，去掉测定的最高值和最低值取其剩余试样的平均值记数。所得结果列于表 1。

润湿力负值表示拉力，是引线被润湿时表面张力的垂直分量的作用。此值的绝对值愈大表明润湿性愈好，通常视  $-30 \times 10^{-5}$  N 的润湿力为引线实用的合格指标。

### 2 讨论

由表 1 可以看出，300 °C 热浸 Sn 的 Cu 线 (No.1) 经上述条件老化后润湿性很差。间接说明这种引线很难经受仓储时间的考验。No.2 电镀 Sn 的 Cu 线经老化后润湿性也只勉强合格。但施加隔离层的 No.3—8 热浸 Sn 引线老化后的润湿性则有很大的提高。Ni 或 Co 作隔离层

表 1 可焊性测试数据表

**Table 1** Solderability data of tinned copper lead wires with different barrier layers on the Cu-Sn border (wires have been aged for 16 h in a saturated vapour environment at 155 °C, qualified wettability is above  $-30 \times 10^{-5}$  N)

No.	Preparing conditions of tinned wires	Average wettability, $10^{-5}$ N (wetting time 3 s)
1	Copper wire, tin hot dipped 1—2 s at 300 °C	-24
2	Copper wire, tin electroplated, thickness 15 $\mu\text{m}$	-30
3	Copper wire with 1 $\mu\text{m}$ Ni barrier layer, tin hot dipped 1—2 s at 300 °C	-44
4	Conditions as No.3 but hot dipped at 400 °C	-37
5	Copper wire with 1 $\mu\text{m}$ Co barrier layer, tin hot dipped 1—2 s at 300 °C	-41
6	Conditions as No.5 but hot dipped at 400 °C	-36
7	Copper wire with 1 $\mu\text{m}$ Fe barrier layer, tin hot dipped 1—2 s at 300 °C	-32
8	Conditions as No.7 but hot dipped at 400 °C	-28
9	Copper wire with 1 $\mu\text{m}$ Ni barrier layer, tin electroplated, tin thickness 15 $\mu\text{m}$	-52
10	Copper wire with 1 $\mu\text{m}$ Co barrier layer, tin electroplated, tin thickness 15 $\mu\text{m}$	-58
11	Copper wire with 1 $\mu\text{Fe}$ barrier layer, tin electroplated, tin thickness 15 $\mu\text{m}$	-59
12	Copper wire electroplated with Pb(80)-Sn(20)alloy, thickness 15 $\mu\text{m}$	-64

的引线在较低的 300 °C 时热浸 Sn 涂层的润湿性要强于温度高者, 说明隔离层金属本身也有向 Sn 中溶解、形成微晶从而产生 Sn 表面的电化腐蚀问题, 但显然比 Cu 在相应温度下的溶解要少得多. Fe 作隔离层的效果却不佳, 显然这是由于 Fe 和 Cu 间几无结合能力, 二者之间又有最大的热膨胀系数差, 在热浸 Sn 的一瞬间, Fe 层破裂起不到 Cu 与液态 Sn 的隔离从而使大量 Cu 溶入 Sn 中, 此现象已由本文前面所示的金相照片说明.

No.9—11 的三组试样是在隔离层外采取水溶液电镀 Sn 方法制备的. 可以看出在相同老化的条件下引线具有更大的润湿力. 采用 Fe, Co 或 Ni 作隔离层镀 Sn 制成的引线经老化后其润湿力似略有  $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$  不太明显的趋势. 原因也是明显的, 因为在室温下电镀 Sn 没有热浸 Sn 时的那种骤热使隔离层破坏的条件, 也不存在隔离层金属高温下在 Sn 中溶解度加大的因素.

No.12 试样是直接 Cu 线外电镀 Pb(80)-Sn(20)合金制成的引线, 它具有超乎以上各项引线的润湿力. 其原因在于 Pb 和 Cu 间在较低温度下几乎没有物理的和化学的反应, 高的 Pb 含量极度冲淡了 Cu 与 Sn 的反应和几乎阻止了 Cu 向 Sn 中的溶解和扩散. 可见, 防止电子元件引线可焊性的恶化本来只是一件极为简单的事情, 只是为了摒弃有毒 Pb 的使用才使问题复杂化.

### 3 结论

(1) Ni 隔离层与 Cu 芯线结合最牢固, 热浸 Sn 时有

最佳的保护效果, 但热浸温度不应高于 350 °C. 350 °C 以上则以 Co 作隔离层最佳. Fe 作隔离层与 Cu 芯线结合最差, 在任何温度下热浸 Sn 时均会产生局部破裂而不能起到完全的隔离作用.

(2) Ni 作隔离层保护的溫度上限是 400 °C, 高于此温度 Ni 层则向 Sn 中大量溶入, Co 是 500 °C, 高于此温度 Co 层则完全破坏.

(3) 电镀 Sn 制备引线用 Fe, Co, Ni 作隔离层均能取得良好的效果.

(4) 最佳防止引线可焊性恶化的方法依然是使用高铅涂层.

### 参考文献

- [1] Gao S, Zhang Q Y. *Acta Phys Chem Sin*, 2002; 18(3): 223 (高 苏, 张启运, 物理化学学报, 2002; 18(3): 223)
- [2] Tompkins H G, Pinnel M R. *J Appl Phys*, 1997; 48: 3144
- [3] Chang C A. *J Appl Phys*, 1986; 60: 1220
- [4] Kay P J, Mackay C A. *Trans Inst Met Finishing*, 1979; 57: 169
- [5] Ren F. Master Thesis, Beijing University, 1990 (任 峰. 北京大学化学系硕士论文, 1990)
- [6] Lao B S, Gao S, Zhang Q Y. *Acta Phys Chem Sin*, 2001; 17(5): 453 (劳邦盛, 高 苏, 张启运. 物理化学学报, 2001; 17(5): 453)
- [7] Zhang Y Q, Han W S, Liu J K. *Acta Metall Sin*, 1989; 25: B369 (张启运, 韩万书, 刘军钊, 金属学报, 1989; 25: B369)