

纳米 Ni 颗粒增强无铅 Sn-Cu-Ag 复合钎料 搅拌辅助低温钎焊技术

甘贵生¹, 杜长华¹, 许惠斌¹, 杨 滨², 李镇康¹, 王 涛¹, 黄文超¹

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;

2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 采用搅拌辅助低温(半固态区间)钎焊技术, 制备低银无铅钎料和纳米复合钎料钎焊接头。结果表明: 240 °C 时复合钎料的润湿时间较基体的润湿时间缩短了 31%, 润湿力较基体的提高了 3.8%; 机械搅拌在破碎树枝晶和加速元素扩散的同时, 降低了液相的温度梯度和成分过冷, 大大削弱了钎料基体中金属间化合物(IMC)Cu₆Sn₅的枝晶生长, 促使针状 Cu₆Sn₅ 破碎呈短棒状; 在低银无铅钎料中加入纳米 Ni 颗粒, Ni 与 Cu₆Sn₅ 生成孔洞状化合物(Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ 及低温搅拌形成的气孔成为界面原子的扩散通道。搅拌形成的紊流和热流传递加快了原子的溶解与扩散, 加速了界面 IMC 的生长。

关键词: 纳米 Ni 增强 Sn-Cu-Ag 复合钎料; 低温钎焊; 搅拌; 润湿性; 金属间化合物

中图分类号: TG425.1

文献标志码: A

Low-temperature soldering technology with stirring for nano-Ni particle-reinforced lead-free Sn-Cu-Ag composite solders

GAN Gui-sheng¹, DU Chang-hua¹, XU Hui-bin¹, YANG Bin², LI Zheng-kang¹, WANG Tao¹, HUANG Wen-chao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: The soldering joints of low silver solder and nano-particle lead-free Sn-Cu-Ag composite solder were prepared by the technology of low-temperature soldering (at semi-solid state) with stirring, respectively. The results show that the wetting time of nano-particle composite solder is decreased by 31% at 240 °C, and the wetting power is increased by 3.8% compared those of with the matrix. Mechanical mixing can break dendrites and accelerate the diffusion of elements, and also reduce the temperature gradient and the composition undercooling of the liquid, thus, greatly weaken the growth of IMC-Cu₆Sn₅ dendrite in solder matrix and making needle-shaped intermetallic compound (IMC) Cu₆Sn₅ break into short rod-like. After adding nano-Ni particles into the low silver solder, cavitory compounds of (Cu_xNi_{1-x})₆Sn₅ generated by Ni with Cu₆Sn₅ and the porosities formed by stirring at low temperature are as the diffusion path of interface atoms. The turbulent flow and heat flow due to stirring accelerate the dissolution and diffusion of the atom, and speed up the growth of IMC.

Key words: nano-Ni particle Sn-Cu-Ag composite solders; low-temperature soldering; stirring; wettability; intermetallic compound

Sn-Cu-Ag 共晶钎料熔化温度低、润湿性和抗疲劳性能较好, 化学成分变化对熔化温度的影响不敏感,

性能相对稳定, 被认为最有可能代替 Sn-37Pb 的无铅钎料合金^[1-8]。但钎料会形成粗大的板条状 Ag₃Sn 初

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50975303); 重庆理工大学科研启动基金资助项目(2012ZD12); 重庆市教委科技研究一般项目(KJ130813); 重庆高校优秀成果转化资助重大项目(KJZH11215)

收稿日期: 2012-05-25; 修订日期: 2012-09-15

通信作者: 甘贵生, 博士; 电话: 15213450861; E-mail: ggs@cqut.edu.cn

晶,并在服役过程中会进一步粗化,导致钎料合金抗冲击性能大大降低^[9-10]。同时,Ag 含量较高使电子封装成本增加^[11]。研究表明,Sn-Cu-Ag 三元合金的共晶点的组成并不是唯一的,其中铜、银含量的变化范围分别为 $w(\text{Cu})$ 为 0.5%~3.0% 和 $w(\text{Ag})$ 为 3.0%~4.7%^[12]。目前研究的低银无铅钎料,也称作 Sn-Ag-Cu 亚共晶钎料,其 Ag 含量(质量分数)均低于 1.0%。Sn-0.5Ag-0.7Cu 亚共晶钎料由于具有最佳性价比而受到广泛关注。但总体来说,Sn-Ag-Cu 亚共晶无铅钎料仍然存在着可靠性较差、钎焊氧化较快及润湿性较差等问题。为此,本文作者以 Sn-0.68Cu-0.45Ag(以下简称 SCA)为研究对象,通过添加纳米 Ni 颗粒改善钎料的润湿性,采用低温(固液两相区)钎焊技术减少钎料氧化的同时,辅以机械搅拌来改善焊接接头的组织和力学性能。

1 实验

将基体 Sn-0.6Cu-0.45Ag (SCA)钎料置于锡浴坩锅中,快速升温至 250 °C,将尺寸约 80 nm 的 Ni 颗粒浸渍特殊表面活性剂后加入基体钎料中,表面敷以松香保护,机械快速搅拌 10 min 后,浇注成 3 mm 厚、1%纳米 Ni 的 Sn-0.68Cu-0.45Ag 复合钎料(以下简称 Ni/SCA)。

采用 Q100 型差示扫描量热仪分别测定 SCA 钎料和 Ni/SCA 复合钎料熔化开始和熔化结束的温度。炉内以流量为 25 mL/min 的高纯度 N₂ 进行保护,以 10 °C/min 的升温速率加热到 200 °C 后,升温速率降为 2 °C/min,直到 280 °C 结束。采用 SAT-5100 可焊性测试仪分别测量两种钎料在 240 °C 和 260 °C 的可焊性。

分别采用只钎剂辅助、只搅拌辅助、钎剂+搅拌共同辅助 3 种工艺对两种钎料进行钎焊(实验装置及试样见图 1),钎焊温度为 222 °C,搅拌头尺寸为 d 1.8 mm 的螺旋状,转速为 1 570 r/min,搅拌头横向移动速度为 15 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 纳米 Ni 颗粒对 SCA 钎料熔化特性和润湿性的影响

图 2 所示为 SCA 基体钎料和 Ni/SCA 复合钎料的 DSC 曲线。两种钎料的熔化开始温度分别为 216.6 °C 和 215.9 °C,但固液区间(即熔程)分别为 11 °C 和 13.4 °C。为了保证钎焊温度在固液两相区,选取 222 °C 为

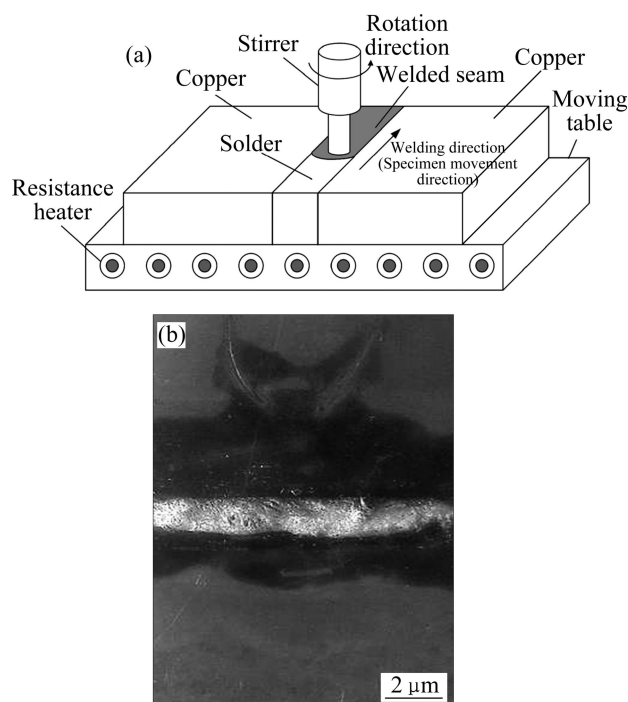


图 1 实验装置及钎焊接头

Fig. 1 Schematic diagram of experiment (a) and soldering joint (b)

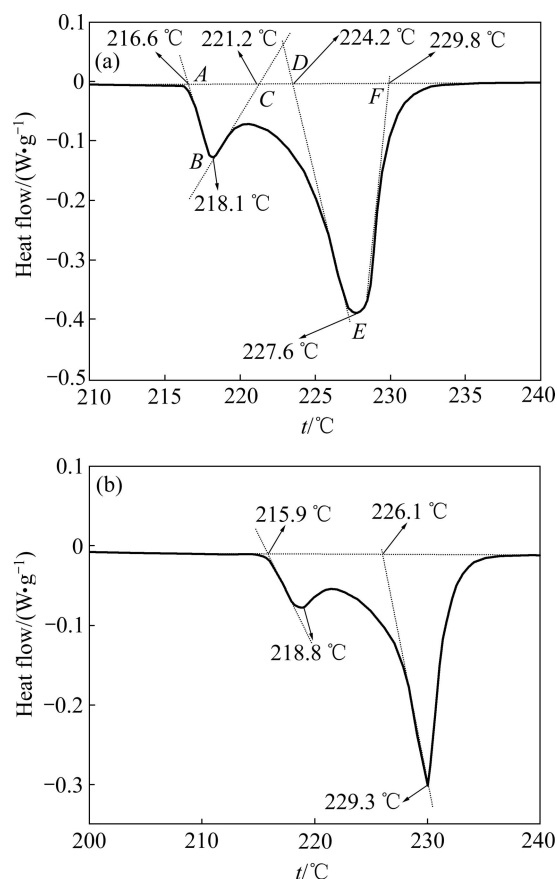


图 2 SCA 钎料和 Ni/SCA 复合钎料的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of SCA solder (a) and Ni/SCA composite solder (b)

钎焊温度。

图 3(a)所示为 SCA 基体钎料和 Ni/SCA 复合钎料在 240 °C 的润湿性曲线。由图 3(a)可以看出: 复合钎料的润湿时间为 1.263 s, 较基体的润湿时间 1.66 s 缩短了 31%; 其润湿力为 5.61 mN, 较基体的润湿力提高了 3.8%。

图 3(b)所示为 SCA 基体钎料和 Ni/SCA 复合钎料在 260 °C 的润湿性曲线。由图 3(b)可见, 复合钎料的润湿时间为 0.57 s, 较基体的润湿时间(0.84 s)缩短了 32%, 润湿力为 5.73 mN, 较基体的润湿力提高了 7.7%。温度升高, 无论是基体还是复合钎料, 熔体流动性增强, 表面张力降低, 最大润湿力增大, 润湿时间大幅度缩短。

根据杨氏方程, 当液态钎料在 Cu 片上的润湿达到平衡时(见图 4^[4]), 有

$$\sigma_{lg} \cos \theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (1)$$

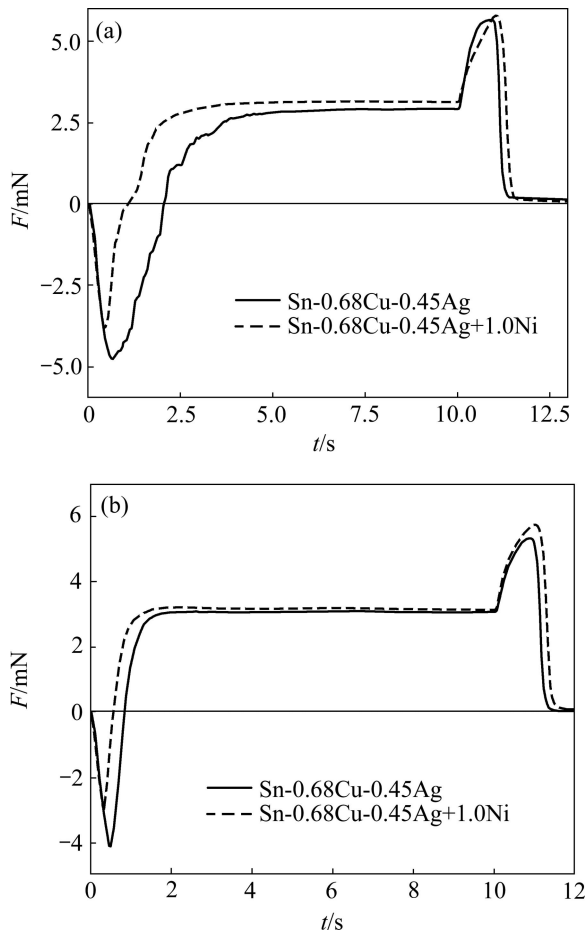


图 3 SCA 基体钎料和 Ni/SCA 复合钎料在 240 °C 和 260 °C 的润湿性曲线

Fig. 3 Wetting curves of SCA matrix solder and Ni/SCA composite solder at 240 °C (a) and 260 °C (b)

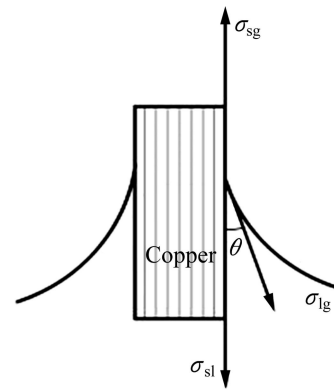


图 4 润湿平衡时的表面张力^[4]

Fig. 4 Surface tension at wetting balance^[4]

式中: σ_{lg} 为钎料表面张力; σ_{gs} 为铜片表面张力; σ_{ls} 为液态钎料与基板界面张力; θ 为钎料-空气与 Cu 板的三相界面对接触角。

其最大润湿力可表示为

$$F_{\max} = F_w - \rho g v = L(\sigma_{sg} - \sigma_{sl}) - \rho g v \quad (2)$$

式中: L 为铜片浸入钎料中的周长; 在润湿平衡曲线中 $F_{\max}$ 是钎料在铜片上浮力与润湿力的最大合力; $\rho g v$ 为液态钎料对铜片浮力。实验测试条件一定, L 、 ρ 、 g 和 v 均为定值, 所以 $F_{\max}$ 的大小取决于 $(\sigma_{gs} - \sigma_{sl})$ 值的变化。

根据吸附理论^[13-14], 晶面吸附表面活性物质后能降低其表面自由能。而纳米 Ni 颗粒的表面活性很高, 故很容易产生吸附现象。晶面表层吸附溶质的量为

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (3)$$

式中: Γ 为晶面上吸附溶质的量; c 为吸附平衡时的浓度(活度); R 为气体常数; T 为热力学温度; σ 为晶面的表面张力。

当晶面吸附了活性纳米颗粒后, 对式(3)进行积分得到晶面的表面张力并求和, 得到整个晶体的表面自由能为

$$\sum \sigma A = \sum \left(\sigma_0 - RT \int_0^c \frac{\Gamma}{c} dc \right) A \rightarrow \min \quad (4)$$

式中: σ_0 为吸附前晶面的表面张力; σ 为吸附表面活性物质后晶面的表面张力; A 为晶面面积。因此, 只有当吸附量达到最大时, 表面自由能才会达到最小。故纳米颗粒会大量被“捕获”到界面。当界面自发地捕获纳米 Ni 后, 钎料内部原子对表面原子的吸引力减弱, 即 σ_{sl} 减小, 则 $(\sigma_{gs} - \sigma_{sl})$ 增大, 根据式(2)其最大润湿力 $F_{\max}$ 也将增大, 即润湿性提高。

另外,在钎焊过程中没有熔化的纳米 Ni 颗粒在钎缝中会形成框架结构,这种结构具有一定微毛细作用,能提高液态钎料的填缝能力,从而提高润湿性^[15-16]。

2.2 搅拌辅助低温钎焊对焊缝组织的影响

图 5(a)和(b)所示分别为单纯的钎剂辅助钎焊(即未搅拌钎焊)和单纯的搅拌辅助钎焊所获得的焊缝组织。通过 EDX 发现,SCA 基体钎料焊缝均由 β -Sn 和金属间化合物 Cu_6Sn_5 和 Ag_3Sn 组成的。未机械搅拌前 Cu_6Sn_5 呈长针状和长条状结构,搅拌后呈短棒状和粒状分布,其主要原因如下: 1) 机械搅拌钎焊温度为 222°C ,焊缝为固液共存的浆料,搅拌强迫熔体流动,降低了液相中的温度梯度和成分过冷,大大削弱了 IMC Cu_6Sn_5 呈枝晶生长的条件; 2) 搅拌头搅动时对浆料有强烈剪切作用,根据动力学原理,熔化往往发生在曲率半径最小的地方,故长针状组织的尖角最先熔化,使其呈粒状和短棒状。

对比图 5(a)和(c)可以发现,纳米 Ni 的添加有利于粗条状 Cu_6Sn_5 的细化;从图 5(c)和(d)可以看出,搅拌有利于孔洞状的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 生成和其他化合物的破碎。

2.3 搅拌辅助低温钎焊对焊接接头 IMC 的影响

SCA/Cu 界面的 IMC 均由扇贝状 Cu_6Sn_5 组成,见图 6(a), (b)和(c)。在钎焊过程中,熔融 SCA 钎料与 Cu 基板在界面处发生冶金反应并形成 IMC Cu_6Sn_5 层。 Cu_6Sn_5 化合物为六方晶体结构,在不同晶轴方向上的生长速率不同,因而使扇贝状的 Cu_6Sn_5 化合物向钎料内部生长。而在搅拌辅助和钎剂+搅拌共同辅助下复合钎料接头由于 Ni 取代 Cu 原子反应放出的热量与搅拌所形成的逆向热流相互消融,使得界面锯齿形的 IMC 趋于平直,IMC 由 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 和孔洞状的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 组成,见图 6(e)和(f)。在界面处形成孔洞状的 $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_6\text{Sn}_5$ 能作为界面上各元素的扩散通道,使 Cu 可以通过管道充分地扩散到钎料内部;同时,由于在半固态温度下搅拌钎焊,卷入的气流未及时溢出形成空洞,使得 IMC 变得更加疏松;加之搅拌造成的紊流和热流传输进一步加快了原子的扩散,加速了 IMC 的生长,使得 IMC 增厚,且在靠近 Cu 基板一侧出现了很薄的一层 Cu_3Sn (见图 6(e)和(f))。在没有搅拌、也没有钎剂辅助的情况下,由于钎焊温度低,即使添加纳米 Ni 颗粒,界面 IMC 的形貌没有特别明显的变化(见图 6(d))。

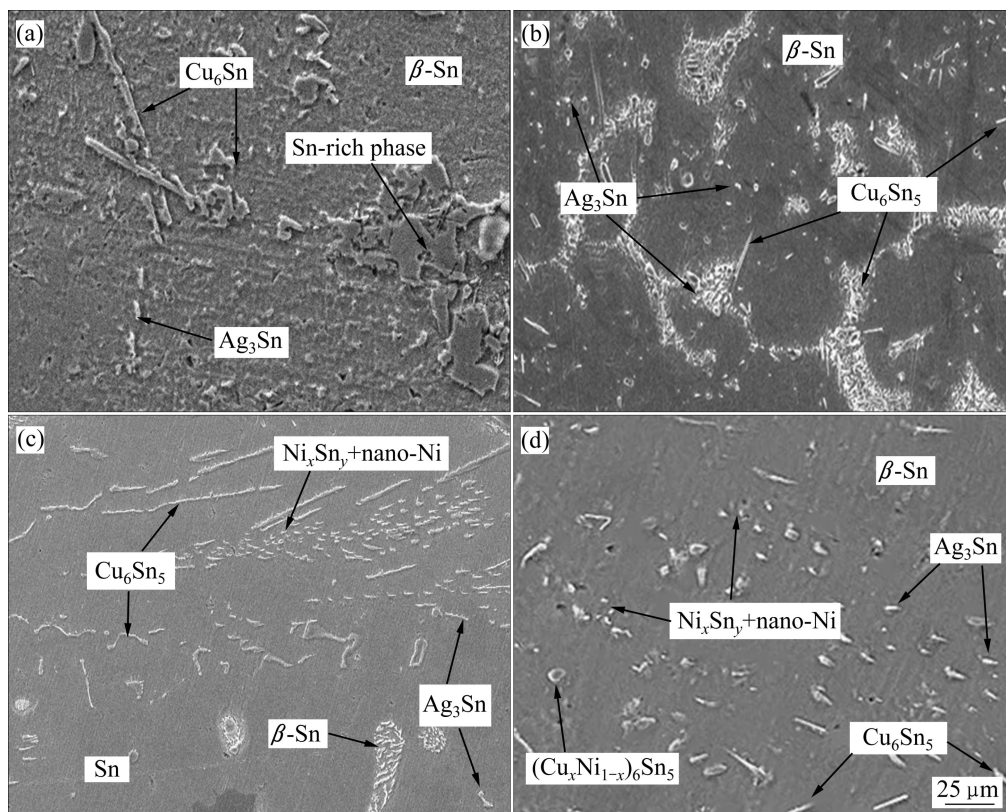


图 5 SCA 基体钎料和 Ni/SCA 复合钎料的焊缝组织

Fig. 5 Microstructures of soldering zone in SCA matrix solder ((a), (b)) and Ni/SCA composite solder ((c), (d)): (a), (c) Using flux (no stirring); (b), (d) Using stirring (no flux)

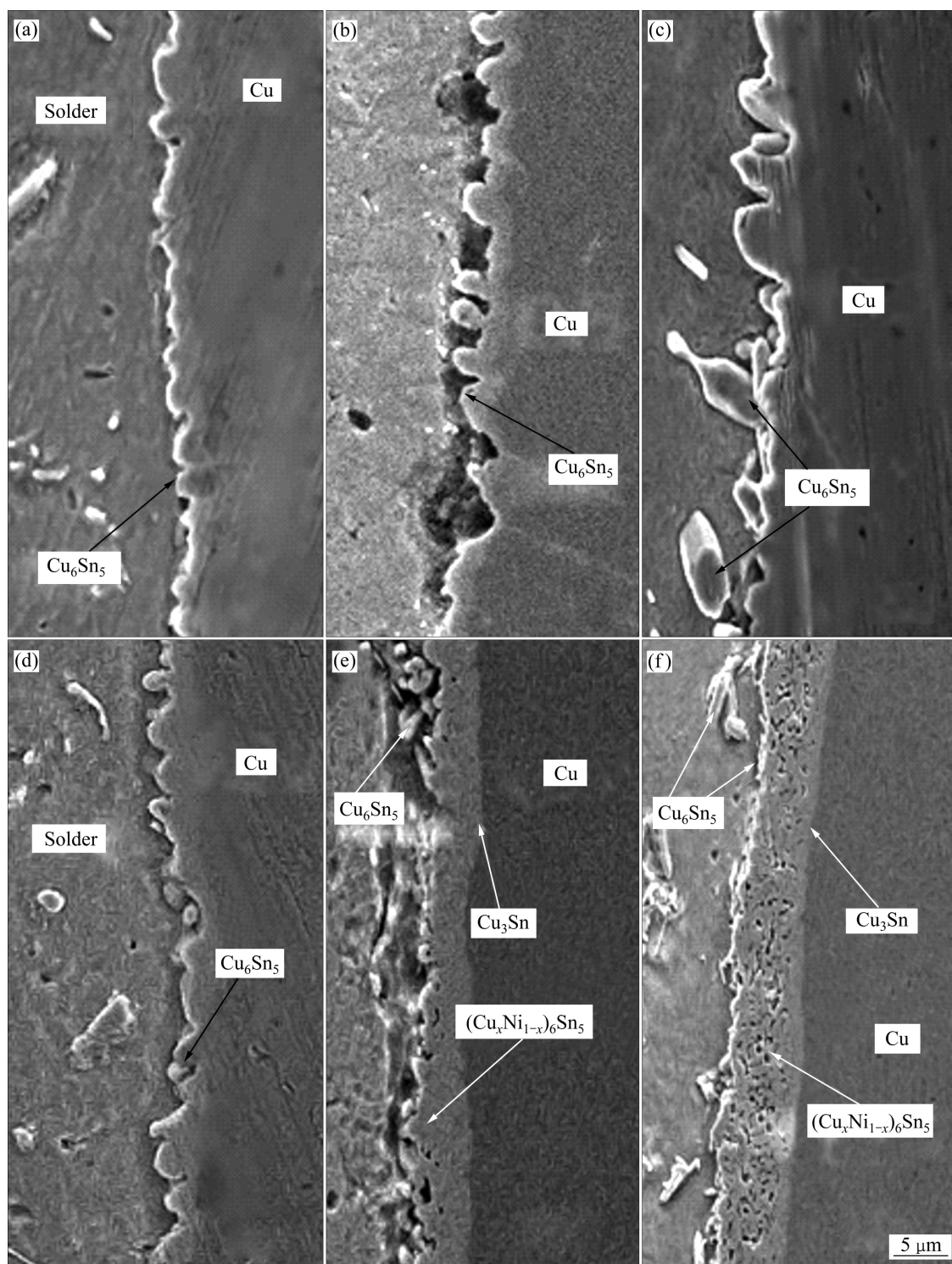


图 6 SCA 基体钎料和 Ni/SCA 复合钎料在 3 种钎焊工艺下的接头界面 IMC 形貌和组织

Fig. 6 Microstructures and composition of IMC in soldering joints with SCA matrix solder ((a), (b), (c)) and Ni/SCA composite solder ((d), (e), (f)) in three welded joints: (a), (c) Using flux; (b), (d) Using stirring; (e), (f) Using stirring and flux

图 7 所示为 6 种接头界面 IMC 平均厚度。对于 SCA 基体钎焊接头, 单纯的机械搅拌无法取代钎剂的作用, 钎剂和机械搅拌同时辅助钎焊得到的 IMC 厚度最大。对比单纯的钎剂辅助和单纯的机械搅拌钎焊发

现, 单纯的钎剂辅助更有利于 SCA 钎焊接头中 IMC 的形成, 单纯的机械搅拌更有利于 Ni/SCA 复合钎料中 IMC 的形成。而对于 Ni/SCA 复合钎料, 无论是单纯的钎剂辅助还是单纯的机械搅拌, IMC 厚度较相同

工艺下的 SCA 钎料都有大幅度的提高, 分别提高了 24% 和 61%, 说明纳米颗粒 Ni 的添加对钎焊接头的形成是有利的。在钎剂和机械搅拌的共同作用下, SCA 钎焊接头界面 IMC 厚度较单纯的辅助焊剂接头界面 IMC 厚度提高了 32.7%, 较单纯的机械搅拌接头界面 IMC 厚度提高了 68.0%; Ni/SCA 复合钎料接头界面 IMC 厚度较单纯的辅助焊剂接头界面的 IMC 厚度提高了 36.6%, 较单纯的机械搅拌接头界面的 IMC 厚度提高了 33.2%。

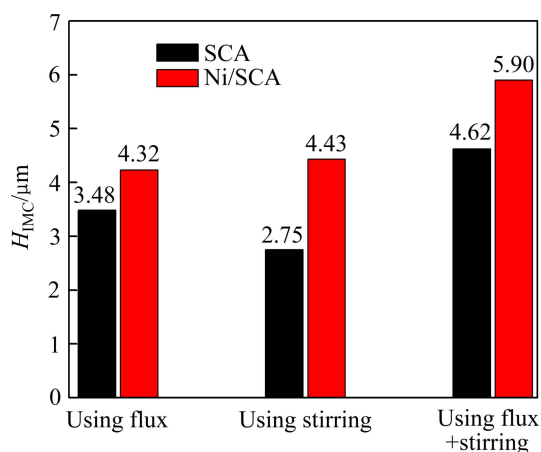


图 7 6 种接头界面的 IMC 层厚度

Fig. 7 Thickness of IMC in six soldering joints

3 结论

1) SCA 钎料中添加 1% 纳米 Ni 颗粒, 钎料的熔化开始温度降低, 固液相线区间扩大; 240 °C 时, 复合钎料的润湿时间较基体的润湿时间缩短了 31%, 润湿力较基体的提高了 3.8%。随着温度的升高, 熔体流动性增强, 表面张力降低, 无论是基体还是复合钎料, 最大润湿力增大, 润湿时间大幅度缩短。

2) 采用搅拌辅助低温(半固态区间)钎焊技术制备了低银钎料和纳米 Ni/SCA 复合钎料钎焊接头。机械搅拌能起到破碎树枝晶和增强元素扩散的作用, 降低液相中的温度梯度和成分过冷, 大大削弱了钎料基体中 IMC Cu_6Sn_5 呈枝晶生长的条件, 促使针状 Cu_6Sn_5 破碎成短棒状。

3) 在低银钎料中加入纳米 Ni 颗粒, 能显著提高钎料的润湿性和填缝能力。Ni 与 Cu_6Sn_5 生成孔洞状的化合物 $(Cu_xNi_{1-x})_6Sn_5$ 及低温搅拌形成的气孔成为界面原子的扩散通道。加之搅拌造成的紊流和热流传输进一步加快了原子的扩散和溶解, 加速了 IMC 的生长, 使得 IMC 增厚。

REFERENCES

- [1] 许天旱, 赵麦群, 刘新华. Sn-Ag-Cu 系无铅焊锡成分的优化研究[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(8): 14-16.
XU Tian-han, ZHAO Mai-qun, LIU Xin-hua. Study on the optimal free-lead solder alloy of Sn-Ag-Cu system[J]. Electronic components and materials, 2004, 23(8): 14-16.
- [2] 张曙光, 何礼君, 张少明, 石力开. 绿色无铅电子焊料的研究与应用进展[J]. 材料导报, 2004, 18(6): 72-75.
ZHANG Shu-guang, HE Li-jun, ZHANG Shao-ming, SHI Li-kai. Progress of research and application of lead-free solder[J]. Materials Review, 2004, 18(6): 72-75.
- [3] SHEN J, PENG C F, YIN H G, CHEN J. Influence of minor POSS molecules additions on the microstructure and hardness of Sn3Ag0.5Cu-xPOSS composite solders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(9): 1640-1646.
- [4] CHANG S Y, TSAO L C, WU M W, CHEN C W. The morphology and kinetic evolution of intermetallic compounds at Sn-Ag-Cu solder/Cu and Sn-Ag-Cu-0.5Al₂O₃ composite solder/Cu interface during soldering reaction[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23: 100-107.
- [5] KIM J M, JEONG M H, YOO S, PARK Y B. Effects of surface finishes and current stressing on interfacial reaction characteristics of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder bumps[J]. Journal of Electronic Materials, 2012, 41(4): 791-799.
- [6] WANG Ming-na, WANG Jian-qiu, FENG Hao, KE Wei. Effects of microstructure and temperature on corrosion behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(1): 148-155.
- [7] HUANG Z, KUMAR P, DUTTA I, PANG J H L, SIDHU R, RENAVIKAR M, MAHAJAN R. Fracture of Sn-Ag-Cu solder joints on Cu substrates: I. Effects of loading and processing conditions[J]. Journal of Electronic Materials, 2012, 41(2): 375-389.
- [8] 周迎春, 潘清林, 李文斌, 梁文杰, 何运斌, 李运春, 路聪阁. La 对 Sn-Ag-Cu 无铅钎料与铜钎焊接头金属间化合物的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1651-1657.
ZHOU Ying-chun, PAN Qing-lin, LI Wen-bin, LIANG Wen-jie, HE Yun-bin, LI Yun-chun, LU Cong-ge. Effect of La on intermetallic compounds of Sn-Ag-Cu lead-free alloy soldered with copper[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1651-1657.
- [9] 韩永典, 荆洪阳, 徐连勇, 郭伟杰, 王忠星. Sn-Ag-Cu 无铅焊料的可靠性研究[J]. 电子与封装, 2007, 7(3): 4-6.
HAN Yong-dian, JING Hong-yang, XU Lian-yong, GUO Wei-jie, WANG Zhong-xing. Study on the reliability of Sn-Ag-Cu lead-free solders[J]. Electronics and Packaging, 2007, 7(3): 4-6.
- [10] KANG H B, BAE J H, LEE J W, PARK M H, LEE Y C, YOON J, YANG C W. Control of interfacial reaction layers formed in

- Sn-3.5Ag-0.7Cu/electroless Ni-P solder joints[J]. Scripta Materialia, 2009, 60: 257–260.
- [11] 徐金华, 吴佳佳, 陈 胜, 马 鑫. 低银 Sn-Ag-Cu 无铅钎料的性能研究[J]. 电子工艺技术, 2010, 31(3): 141–144.
- XU Jin-hua, WU Jia-jia, CHEN Sheng, MA Xi. Study on properties of low-silver-content Sn-Ag-Cu lead-free solders[J]. Electronics Process Technology, 2010, 31(3): 141–144.
- [12] 杜长华, 陈 方. 电子微连接技术与材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- DU Chang-hua, CHEN Fang. Electronic micro-joining technique and materials[M]. Beijing: China Machine Press, 2008.
- [13] 邵光杰, 王 锐, 董红星, 王艳芝. 物理化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2008.
- SHAO Guang-jie, WANG Rui, DONG Hong-xing, WANG Yan-zhi. Physical chemistry[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2008.
- [14] TSAO L C, WANG B C, CHANG C W, WU M W. Effect of nano-TiO₂ addition on wettability and interfacial reactions of Sn0.7Cu composite solder/Cu solder joints[C]// Proceedings of the 11th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging. Taipei, 2010.
- [15] DU C H, LI Z K, LIU B, LI C T. The frontier analysis of RCS for micro-nano particle[J]. Advanced Materials Research, 2010, 337: 526–531.
- [16] GUO F. Composite lead-free electronic solders[J]. Journal of Materials and Science: Materials Electronics, 2007, 18: 129–145.

(编辑 陈卫萍)