

纳米 Ni 颗粒对 Sn0.65Cu 亚共晶钎料润湿性和抗氧化性的影响

黄文超, 甘贵生, 唐明, 王涛, 曹明明

(重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 在 Sn0.65Cu 亚共晶钎料中掺入纳米 Ni 颗粒, 研究其对钎料润湿性及抗氧化性的影响。当 $w(\text{Ni}) = 0.1\%$ 时润湿力最大, 为 3.29 mN, 润湿时间为 1.01 s。随着 Ni 含量的增加 ($w(\text{Ni}) < 0.7\%$) 润湿力逐渐减弱, 润湿时间增加。纳米 Ni 颗粒会增强钎料的抗氧化性, 当 $w(\text{Ni}) = 0.7\%$ 时抗氧化性最好。

关键词: Sn0.65Cu 亚共晶钎料; 纳米 Ni 颗粒; 润湿性; 抗氧化性

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2013.01.005

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2013)01-0016-04

The Effect of Nano-Ni Particles on the Wettability and Oxidation Resistance of Sn0.65Cu Hypoeutectic Solder

HUANG Wen-chao, GAN Gui-sheng, TANG Ming, WANG Tao, CAO Ming-ming

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: After nano-Ni particles were mixed to Sn0.65Cu hypoeutectic solder, the wettability and oxidation resistance of solders were studied. When $w(\text{Ni})$ was 0.1%, the maximum wetting force was 3.29 mN and wetting time was 1.01 s. The wetting force was gradually weakened and the wetting time increased by increasing the content of Ni ($w(\text{Ni}) < 0.7\%$). Nano-Ni particles enhanced the oxidation resistance of solders. when $w(\text{Ni})$ was 0.7%, the oxidation resistance of solders was the best.

Key words: Sn0.65Cu hypo-eutectic solder; nano-Ni particles; wettability; oxidation resistance

随着电子产品向集成化、微型化方向发展, 对元器件之间的连接性要求越来越高。为提升电子封装中焊点的可靠性, 迫切需要对现有钎料进行性能改进^[1-2]。目前, 在波峰焊中广泛使用的 Sn-0.7Cu 共晶合金价格低廉, 较其他合金钎料具有一定性能优势, 但 Sn-Cu 无铅钎料熔点较高, 钎料的工艺性能较差, 易产生虚焊、连焊、空洞、露铜、拉尖、焊点粗大等缺陷^[3]。针对这些问题, 有研究提出纳米颗粒具有比表面积大、表面能高等特性, 能对钎料的性能产生重要影响^[4]。在钎料中掺入纳米颗粒, 已成为电子

钎料的研究热点之一。文中通过向 Sn0.65Cu 亚共晶钎料中添加纳米 Ni 颗粒, 研究钎料的润湿性及抗氧化性的变化, 分析其变化规律。

1 实验

1.1 合金制备

实验所用的原材料为 Sn0.68Cu 合金、纯 Sn 和 80 nm 的 Ni 粒。将 Sn0.68Cu 合金、纯 Sn 和纳米 Ni

颗粒按照 Sn-0.65Cu- x Ni (x 为 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) 比例用电子天平称取, 然后在真空度为 5×10^{-2} Pa 的非自耗真空电弧熔炼炉中熔炼。为了保证合金的均匀度, 将合金翻转反复熔炼 3 次。

1.2 润湿性实验

采用可焊性测试仪 SAT-5100 (Rescha Ltd.) 进行实验。实验步骤按照日本的工业标准 JIS-Z3198-4-003, 采用松香钎剂, 基板材料为无氧 Cu 片, 尺寸为 $0.3 \text{ mm} \times 5.0 \text{ mm} \times 30.0 \text{ mm}$ 。实验工艺参数中, 润湿温度、润湿速度、润湿深度和浸润时间分别设为 260°C , 10 mm/s , 5 mm 和 20 s 。同样实验重复 5 次, 取其平均值作为最终结果。采用 SEM (JSM-6500F) 对润湿界面 IMC 厚度进行观察。

1.3 抗氧化性能的比较

钎料合金的抗氧化性能测试参照文献[5]的测试步骤, 在 280°C 大气中暴露 24 h, 待合金冷却凝固后, 观察并比较各试验合金表面的光亮度, 同时用数码相机适时近距离拍照记录。

2 结果与讨论

2.1 润湿性

分别测试 5 种不同成分 Sn0.65Cu x Ni 钎料合金的润湿性。在测试中, 当试样端部与钎料接触并继续浸入时, 试样会受到浮力作用。随着钎料对母材的逐渐润湿, 表面张力逐渐抵消浮力, 曲线由负向正变化。如图 1 所示, A 点为试件开始进入熔融焊料时刻, B 点为试件开始与熔融焊料接触时刻, A 点与 B 点之差称为零交时间 Δt_1 。钎料的润湿时间 Δt_2 (B 点到 F 点) 越短, 说明润湿过程完成得越迅速, 最大润湿力 F_{max} 越大, 润湿过程中钎料对母材的润湿程度越大, 沾料量越多。电子行业相关技术标准规定, 根据润湿性试验记录曲线, 润湿的快慢以润湿时间 Δt_2 表示, 润湿力以 $2/3 F_{\text{max}}$ (F_{max} 为最大润湿力) 表示。试验测得的 5 种钎料润湿平衡曲线如图 2 所示, 润湿时间 Δt_2 和最大润湿力结果见表 1, 合金成分是影响润湿性的一个主要因素。从图 2 就可看出添加纳米 Ni 颗粒后对 Sn0.65Cu 钎料的润湿性有所

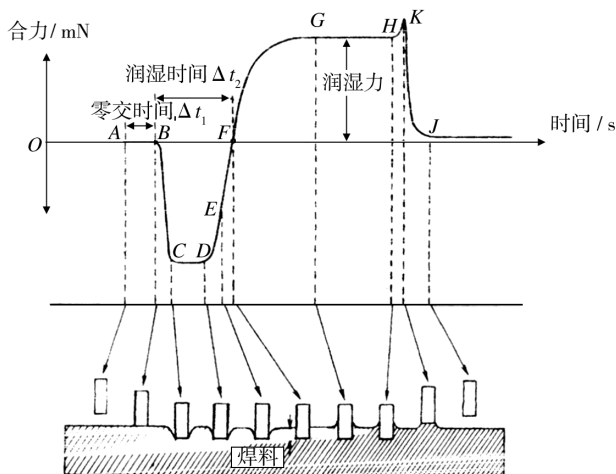


图 1 润湿测试过程

Fig. 1 Wetting test procedure

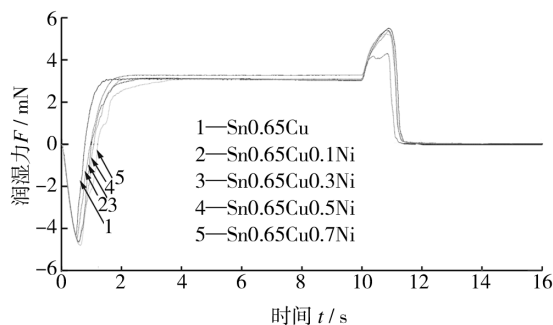


图 2 260°C Sn0.65Cu- x Ni 钎料润湿曲线

Fig. 2 The wetting curve of Sn-0.65Cu- x Ni solder at 260°C

表 1 Sn-0.65Cu- x Ni 润湿平衡测试结果

Table 1 Wetting results of Sn-0.65Cu- x Ni solder

	实验温度 $\theta/^\circ\text{C}$	零交时间 $\Delta t_1/\text{s}$	润湿时间 $\Delta t_2/\text{s}$	最大润湿力 F_{max}/mN
Sn0.65Cu	260	0.85	0.79	3.12
Sn0.65Cu0.1Ni	260	0.98	1.01	3.29
Sn0.65Cu0.3Ni	260	1.01	1.09	3.15
Sn0.65Cu0.5Ni	260	0.99	1.10	3.14
Sn0.65Cu0.7Ni	260	1.11	1.13	3.10

改善, 润湿力增加, 但润湿时间 Δt_2 随着添加量的增加逐渐变长。

当 $w(\text{Ni}) = 0.1\%$ 时, 最大润湿力为 3.29 mN , 润湿时间为 1.01 s 。这是由于此时未熔化的 Ni 颗粒作为第二相在焊缝中形成框架结构, 通过毛细润湿作用有效地增强了钎料的填缝能力, 提高了润湿

力。

根据 Young 氏方程^[6]来描述:

$$\sigma_{gs} - \sigma_{ls} = \sigma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

式中: σ_{gs} 为气/固相界面张力; σ_{ls} 为液/固相界面张力; σ_{lg} 为液/气相界面张力; θ 为平衡状态下的接触角。润湿力为:

$$F_w = L\sigma_{lg} \cos \theta = L(\sigma_{gs} - \sigma_{ls}) \quad (2)$$

式中: L 为铜片浸入钎料中的周长。由于润湿平衡曲线中的 F_{max} 为钎料作用在铜片上的合力, 即:

$$F_{max} = F_w F_{pgv} = L(\sigma_{gs} - \sigma_{ls}) F_{pgv} \quad (3)$$

式中: F_{pgv} 为钎料对铜片的浮力。由于在实验中浸入钎料中铜片的周长 L , F_{pgv} 都相等, 所以 F_{max} 的大小取决于 $(\sigma_{gs} - \sigma_{ls})$ 值的变化。

纳米 Ni 颗粒具有较高的表面能, 易漂浮在液态钎料表面, 容易被吸附, 使得自身能量降低, 达到稳定状态。根据吸附理论^[7], 界面吸附表面活性物质后能降低表面自由能。界面表层吸附溶质之量为:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (4)$$

式中: Γ 为界面上吸附溶质量; 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。当纳米 Ni 颗粒被钎料界面吸附后, 对式(4)积分得到界面的表面张力为:

$$\sigma = \sigma_0 + \left(-RT \int_0^c \frac{\Gamma}{c} dc \right) \quad (5)$$

式中: σ_0 为界面未吸附以前的表面张力; σ 为吸附表面活性物质后界面的表面张力。对式(5)求和, 所以, 整个界面的表面自由能为:

$$\sum \sigma A = \sum \left(\sigma_0 - RT \int_0^c \frac{\Gamma}{c} dc \right) A \rightarrow \min \quad (6)$$

式中: A 为界面面积。只有当吸附量达到最大, 也就是式(6)的后一项达到最大, 表面自由能才会达到最小。根据吸附理论, 纳米 Ni 颗粒吸附在液态钎料表面会造成表面张力 σ_{lg} 降低。当 σ_{lg} 减小时, 钎料与母材的润湿角 θ 就变小, 从而增大润湿力。当纳米颗粒含量较多时, 纳米颗粒由于具有较大表面能而团聚, 液态钎料的黏度增加, 对液态钎料的润湿前沿有一定的“钉扎”作用, 影响液态钎料的流动性而降低其润湿力^[8]。

钎料润湿时间 Δt 随着 Ni 含量的增加而逐渐变长的原因是: Ni 与 Sn, Cu 原子间的键能低于 Sn 与 Cu 原子间的键能。这种键能之间的差异会产生原

子力, 在钎料熔融时原子力会推动内部的 Ni 原子向表面运动, 生成致密的表面膜阻碍铜片与钎料接触。Ni 含量越高这层表面膜越厚, 润湿时间越长。

2.2 界面 IMC 厚度

在焊接过程中, 基板上的 Cu 在初始阶段的液态钎料中没有达到饱和, 所以当 Cu 基板和液态钎料接触后, Cu 原子溶解到液态焊料中, 此时界面 IMC 层趋于向钎料中溶解, 界面 IMC 会移向基板一侧。同时液态钎料中的 Sn 原子通过界面 IMC 扩散进入, 并在 IMC 界面处与 Cu 板反应生成 IMC; 或者 Cu 原子通过界面 IMC 扩散出, 在 IMC 界面处与液态钎料中的 Sn 原子反应, 使 IMC 增多^[9]。观察 Sn0.65Cu, Sn0.65Cu0.1Ni, Sn0.65Cu0.7Ni 等 3 种成分的钎料与 Cu 基板生成的表面金属间化合物, 如图 3 所示。添加了纳米 Ni 颗粒后, 界面 IMC 的厚度发生改变, 见表 2。可以看出, 纳米 Ni 颗粒促进了 Cu 基板上界面 IMC 的生长。分析原因: Cu 与 Sn 反应生成了 Cu₆Sn₅, 随着 Ni 含量的增加, 钎料中的 Ni 原子占据 Cu₆Sn₅ 中的一些 Cu 的原子位, 生

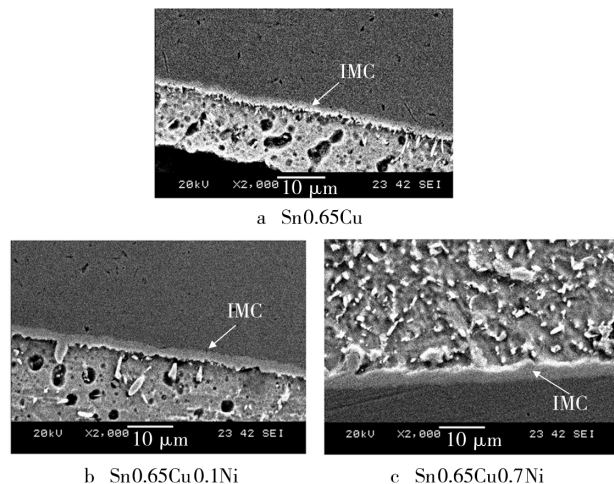


图 3 润湿试样界面形貌 SEM 照片

Fig. 3 Microstructure SEM photos of the interfaces of the wetting test samples

表 2 Cu 基板金属化合物的厚度

Table 2 The thickness of intermetallic compounds on Cu substrate

钎料	Sn0.65Cu	Sn0.65Cu0.1Ni	Sn0.65Cu0.7Ni
界面 IMC 厚度/ μm	2.13	2.37	2.78

成 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$, 这是一个放热反应的过程, 放出的热量进一步加速原子扩散, 使界面 IMC 变厚。有研究表明, 在其他条件一致的情况下基板与钎料相互作用对铺展有利, 但基板上生成的金属间化合物量过大, 铺展性能将变差^[10]。由此可见, Sn0.65Cu 钎料随着纳米 Ni 颗粒添加量的增加, 润湿力出现了先增大再变小的趋势。

2.3 抗氧化性

将 Sn0.65Cu 与 Sn0.65Cu0.7Ni 钎料合金分别在 280 °C 大气中暴露 24 h, 冷却凝固后观察其表面。Sn0.65Cu 钎料和 Sn0.65Cu0.7Ni 钎料的表面金属光泽度对比如图 4 所示, 可以看出, Sn0.65Cu 的金属光泽度比 Sn0.65Cu0.7Ni 好, 这说明加入纳米 Ni 颗粒后钎料的氧化速率有所下降。分析原因: 在钎料表面的氧化物层主要是厚度为 2 nm 的 SnO_2 , 其下为 SnO, 钎料的氧化主要就是锡的氧化^[11]。在添加纳米 Ni 颗粒后, 因为 Ni 与 Sn, Cu 原子间的键能低于 Sn 与 Cu 原子间的键能。当钎料熔融时, 原本均匀分布在内部的 Ni 原子在这种原子力的作用下, 自发向表面运动, 生成致密的表面膜, 有效防止了熔化钎料表面直接与空气接触, 减少了由液态 Sn 氧化产生 Sn 的氧化物, 使钎料表面改性。

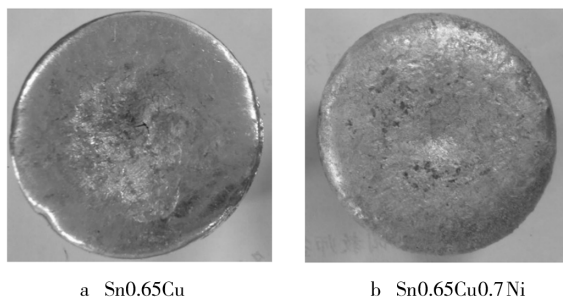


图4 钎料合金表面光亮照片

Fig.4 The photographs of surface brightness of solder alloys

3 结语

1) 添加纳米 Ni 颗粒能有效提高 Sn0.65Cu 亚共晶钎料的润湿性, 但随着 Ni 含量的增加, 钎料的润湿力逐渐减弱, 润湿时间变长。当 $w(\text{Ni}) = 0.1\%$ 时润湿力为 3.29 mN, 润湿时间为 1.01 s。

2) 纳米 Ni 颗粒有助于液态钎料与 Cu 基板之间界面 IMC 的生长, 并可提高钎料的抗氧化性。

参考文献:

- [1] SHEN J, CHAN Y C. Research Advances in Nano-composite Solders[J]. Microelectronics Reliability, 2009, 49(3): 223-234.
- [2] 邵枫, 郭福, 刘彬, 等. 新型纳米结构颗粒增强无铅复合钎料性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27(1): 144-149.
- [3] 陈方, 杜长华, 黄福祥, 等. Sn-0.65CuX 亚共晶改性钎料的液态性能[J]. 功能材料, 2009, 40(5): 752-754.
- [4] SHI YAOWU, LIU JIANPING, YAN YANFU, et al. Creep Properties of Composite Solders Reinforced with Nano- and Microsized Particles[J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 37(4): 507-514.
- [5] 李广东, 史耀武, 徐广臣, 等. P 对 Sn-Cu 无铅钎料性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(11): 50-53.
- [6] 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.
- [7] 邵光杰, 王锐, 董红星, 等. 物理化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [8] GAO T, TAKEMOTO T, NISHIKAWA H. Effects of Co and Ni Addition on Reactive Diffusion between Sn-3.5Ag Solder and Cu during Soldering and Annealing[J]. Materials Science and Engineering, 2006; 39-46.
- [9] 刘建影, 孙鹏. 无铅焊料互联及可靠性[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008.
- [10] 杨莉. 增强颗粒对 Sn0.7Cu 基复合钎料铺展性能的影响[J]. 热加工工艺, 2010, 39(1): 29-32.
- [11] 李彬. 无铅钎料的抗氧化性能研究[J]. 有色金属与稀土应用, 2007(2): 23-31.