SnO₂纳米颗粒对 Sn0.6Cu 钎料微观组织 及界面金属间化合物的影响

俞伟元,孙军刚,刘 赟,吴保磊,雷 震

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要:利用超声波辅助法制备了 SnO₂ 纳米颗粒增强 Sn0.6Cu 钎料。研究了 SnO₂ 对钎料的微观组织、熔化性能的影响,以及 Cu/Sn0.6Cu-xSnO₂/Cu 钎焊接头界面反应产物的变化,测量了金属间化合物(IMC)层的厚度和晶粒尺寸。结果表明: 1.0%SnO₂ (质量分数)很好地抑制了钎料中 β-Sn 的长大,细化了晶粒尺寸;含 SnO₂钎料的熔点与不含 SnO₂钎料熔点基本相同,但熔程明 显减小;钎料熔炼过程中施加超声波可以细化晶粒,制得的钎料熔点和液相线温度也低于普通熔炼钎料。用含 SnO₂钎料钎焊接头 界面处的 IMC 层更薄且晶粒尺寸更小,主要是因为 SnO₂纳米颗粒吸附在界面金属间化合物的晶面处,阻碍铜板与钎料基体之间 的相互扩散,导致 IMC 的形成驱动力较低,从而抑制了界面化合物的生长。

关键词: 超声波; SnO₂纳米颗粒; 微观组织; 金属间化合物

中图法分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2020)12-4297-06

随着电子产品不断向微型化、精密化、多功能化发展,对电子产品的焊点性能提出了更高的要求^[1,2]。目前电子封装主要采用 SnAgCu 无铅钎料,由于 SnAgCu 钎料与 Cu 基板在反应界面处快速生成 Cu₆Sn₅和 Cu₃Sn 金属间化合物(IMC)层,这些 IMC 层通常较脆,容 易成为裂纹的萌发点,导致焊点开裂^[3,4]。为减少接头 开裂,提高焊点可靠性,需要抑制 IMC 层的过度生长。

国内外学者在如何控制 IMC 层的生长方面做了 大量工作,比如用 Ni 作为阻挡层,或控制钎焊时间等 方法[5,6]抑制金属间化合物的长大。但这些措施都是通 过钎焊工艺参数对金属间化合物层厚度进行调整。通 过从钎料本身进行调整,改变钎料成分来控制界面金 属间化合物层厚度,更有利于解决钎焊接头在长期服 役中晶粒粗化、可靠性降低等问题。研究者开发了具 有金属纳米粒子、氧化物纳米粒子、陶瓷纳米颗粒等 外来增强相的新型无铅复合钎料,希望通过这些外来 相解决金属间化合物层的过度生长。Ramli 等人^[7]在 Sn-0.7Cu-0.05Ni 钎料中添加 TiO₂,发现 TiO₂纳米颗 粒有效抑制了 Cu₆Sn₅ IMC 层生长。Chang 等人^[8]在 Sn3.5AgxCu 焊料中加入 TiO₂,产生了细微分散的亚微 米 Ag₃Sn 相, 拉伸强度得到了提升, TiO₂纳米颗粒有 效地阻止Sn3.5AgxCu复合焊点中整个IMC层的生长。 Gain 等^[9]将 ZrO₂ 通过机械混合的方法加入到 Sn-Ag-Cu 焊膏中增强钎料的性能,发现 ZrO₂影响了 界面化合物的形成,含有 ZrO₂的复合钎料在界面处金 属间化合物的长大被抑制。Jung 等人^[10]研究了双陶瓷 TiO₂和石墨烯纳米材料对 Sn-Ag-Cu (SAC)和 Cu 基 体之间界面反应的影响,发现双纳米复合焊料的 IMC 层厚度低于无增强颗粒 SAC305 焊料的 IMC 层厚度, 提高了焊料的流动性,降低了表面张力,润湿性提高 33.67%,铺展性提高 8.66%。

之前研究表明,添加 TiO₂、ZrO₂、CeO₂来抑制界 面金属间化合物的生长已经取得了较好的成果,但 CeO₂、TiO₂、ZrO₂等纳米颗粒价格较高,增加了钎料 成本,使得这些复合钎料的应用受到限制。因此,目 前学者都在研究低成本的替代添加物。与 CeO₂、TiO₂、 ZrO₂等纳米颗粒相比,SnO₂纳米颗粒作为增强相展现 出诸多优点:SnO₂纳米颗粒价格低廉,平均约为 0.35 元/g,有利于钎料的发展和使用;其密度为 6.95 g/cm³, 与 SnCu 钎料密度 (7.4 g/cm³)相近,有利于增强相在 钎料基体中的弥散分布,细化晶粒尺寸;并且在熔融 过程中,能够稳定存在不会发生反应,硬度较高,有 利于提高钎料的力学性能。Fakpan 等人^[11]通过轧制工 艺制备的 SnO₂颗粒增强 SAC305 复合焊料,由于 SnO₂ 的弥散强化,发现含 1.0%SnO₂ 复合焊料的显微硬度、 抗蠕变性明显高于 SAC305 钎料,且焊料的应力指数

收稿日期: 2019-12-22

基金项目:国家自然科学基金(51465032)

作者简介: 俞伟元, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: weiyuanyu2018@ 163.com

随着 SnO₂ 含量的增加而增加。Tsao 等人^[12]研究了 Al₂O₃ 纳米粒子对 SAC305 复合焊料微观结构和硬度 的影响,发现复合焊料基体中 Ag₃Sn 粒子的平均尺寸 明显减小。整体来看,有关 SnO₂纳米颗粒的研究主要 集中在对焊料蠕变性能、显微硬度等力学性能方面,但 对焊点界面金属间化合物的演变和生长机理研究尚少。

本研究采用 Sn0.6Cu 作为基体钎料,是考虑到 Sn0.7Cu 共晶钎料在焊接过程中,易产生虚焊、连焊、 空洞、漏洞、拉尖、焊点粗大等缺陷。通过调查发现, 陈方等人^[13]将亚共晶 Sn0.65Cu 钎料与增强相纳米颗 粒相结合,提高了钎料成分和性能的稳定性,从而提 高了钎焊连接质量。因此本工作采用超声辅助熔炼方 法制备含有 SnO₂的 Sn0.6Cu 复合钎料,研究了焊点界 面金属间化合物的演变和生长机制。

1 实 验

试验采用 Sn0.6Cu、Sn0.6Cu-1.0SnO₂ 无铅钎料和 纯 Cu (99.99%) 基板。按照所需质量分数依次称取 Sn (99.99%) 和 Cu (99.99%) 颗粒,放入 Al₂O₃坩埚 中置于电阻炉内熔炼,待温度达到 450 ℃保温 30 min, 保温期间每隔 5 min 机械搅拌 1 次,保温结束后浇注 到水冷铸型中制得 Sn0.6Cu 钎料;随后截取部分 Sn0.6Cu 钎料置于电阻炉内加热至 250 ℃,使其熔化, 加入颗粒尺寸为 30~40 nm 的 SnO₂ (99.99%),继续升 高温度,在熔炼温度达到 350 ℃时,将超声振动杆置 于熔融钎料中震动 60 s,继续升高温度,当温度达到 450 ℃时,再次施加超声震动 10 s,随后保温 30 min, 保温结束后,将熔融钎料浇注到水冷铸型中,制得复 合钎料。

实验采用 Cu 基板的尺寸为 20 mm×20 mm×3 mm (顶板)和 40 mm×20 mm×3 mm (底板),在焊接之前, 首先使用 400#、800#砂纸打磨 Cu 基板,然后用 5%HCl+95%去离子水(体积分数)清洗液清洗 2 min, 随后在丙酮中超声清洗 2 min,用去离子水清洗干净后 吹干。将钎料制成 10 mm×15 mm×0.3 mm 的薄片,焊 前用 1000#砂纸细磨然后抛光,在丙酮中超声清洗 2 min,用去离子水清洗后吹干,钎料片放置在 10 mm×15 mm×0.15 mm 的底部铜板凹槽里(焊料质量约为 0.25 g)。焊接装置原理如图 1 所示,将 Cu/Sn0.6Cu-xSnO₂/Cu 组装在夹具中放入电阻炉内加热至 280 ℃,保温 5 min。

焊后,将钎焊接头沿中心横切开,用400#、800#、2000#、3000#砂纸依次精磨,用1.0、0.5 μm的金刚石 抛光液在抛光机依次抛光,然后用乙醇超声清洗吹干。 用10%HCl+90%甲醇(体积分数)配成腐蚀液对每组 样品腐蚀10 s。采用配备能谱仪(EDS)的扫描电子



图 1 钎焊工艺过程示意图 Fig.1 Schematic diagram of soldering process

显微镜(SEM)观察钎料合金和钎焊接头的微观组织, 并对特定组织的元素成分进行分析。利用图像分析软件 Photoshop 和图像测量软件 Image Pro Plus 测量界面 处金属间化合物的总面积和长度,至少选择试样的 5 个不同位置拍摄 SEM 照片进行测量,利用下式计算出 界面金属间化合物的厚度:

$$h = \frac{A}{L} \tag{1}$$

式中, A 为界面金属间化合物的总面积; L 为界面金属 间化合物的总长度; h 为界面处金属间化合物的厚度。

2 结果与讨论

2.1 钎料微观组织演变

图 2 为 Sn0.6Cu-1.0SnO₂ 钎料的显微组织。无铅 钎料的微观组织主要由 β -Sn 相和网状共晶相构成,共 晶相分布于 β -Sn 相的晶界处。Sn0.6Cu 钎料的 β -Sn 相粗大呈近圆形,如图 2a 所示。但将 SnO₂ 添加到 Sn0.6Cu 钎料中后发现 β -Sn 相的尺寸明显减小,如图 2b、2c 所示。从图 2b 可以看出经机械搅拌制备的钎 料微观结构主要由细棒状 β -Sn 晶粒组成。由图 2c 可 以看出,在凝固过程中施加超声振动,晶粒发生了明 显的细化, β -Sn 晶粒变成了细小的等轴晶。

图 3a、3b 分别是图 2c 的放大照片。从图 3a 中可 以清楚地看到,在 Sn0.6Cu-1.0SnO₂ 钎料表面上包裹 着一层白色的物质。图 3b 是包裹了白色物质的颗粒形 貌,通过能谱分析表明,白色包裹物为 SnO₂。由于 SnO₂ 纳米颗粒在钎料中不会参与反应和发生分解反 应,因此能够提供许多的非均相成核位点,从而细化 微观结构,纳米颗粒在晶界处固定,阻碍了晶粒的长 大。放大之后的微观组织很好地验证了图 2 中在 Sn0.6Cu 钎料加入 SnO₂纳米颗粒细化了 β-Sn 晶粒尺 寸的机理。



图 2 无铅钎料的金相显微镜照片

Fig.2 Optical microstructures of the lead-free solders: (a) Sn0.6Cu, (b) Sn0.6Cu-1.0SnO₂, mechanical stirring, and (c) Sn0.6Cu-1.0SnO₂, ultrasonic vibration





Fig.3 SEM morphology of the Sn0.6Cu-1.0SnO₂ solder (a) and microstructure of filler metal grain (b)

超声波振动使晶粒进一步细化,主要归因于超声引 起的瞬时空化和声流作用^[14,15]。空化气泡在崩塌瞬间产生 的高温高压有助于破碎晶粒,与此同时,产生高速高压 微喷,破碎了结晶的树枝状晶粒,产生了较高的碎片浓 度,声流也导致更均匀的浓度和温度分布,都提高了成 核速率并最终使合金晶粒细化^[16]。除此之外,SnO₂ 纳米 颗粒提供了大量的非均质成核位点,进一步细化了晶粒。

2.2 钎料熔化特性

钎料的 DSC 曲线如图 4 所示, 其熔化特征数据如 表 1 所示。从表 1 可以看出, 无论是否添加 SnO₂, 钎

料熔点基本保持不变。但固液温度区间 ΔT 随着添加 SnO₂和施加超声波振动而减小。这表明钎料熔融温度 是钎料自身特性,第二相的添加对其影响不大,然而 超声波对钎料熔点的影响较大。在钎料制备过程中施 加超声波振动后,熔程明显减小,有利于提高焊点可 靠性和抑制焊料的热降解,因为大的熔程范围可能导 致热裂收缩和角起现象^[17]。

2.3 Cu/Sn0.6Cu-xSnO₂/Cu 接头的界面反应

图 5 为采用 Sn0.6Cu、Sn0.6Cu-1.0SnO₂ 钎料与 Cu







纤彩的DGC 应从曲线会粉

液 1 针杆的 DSC 冶化曲线学数								
Table 1 Parameters of DSC melting curves for solder alloys								
Comula	Solidus temperature,	Liquidus temperature,	Melting point,	Melting range,				
Sample	$T_{\rm S}/^{\circ}{\rm C}$	$T_{ m L}/{ m ^{\circ}C}$	$T_{\rm m}/{\rm °C}$	$\Delta T/^{\circ}C$				
Sn0.6Cu, mechanical stirring	223.5	241.3	232.5	17.8				
Sn0.6Cu, ultrasonic vibration	224.3	236.6	228.1	12.3				
Sn0.6Cu-1.0SnO ₂ , mechanical stirring	224.6	239.1	233.1	14.5				
Sn0 6Cu-1 0SnO ₂ ultrasonic vibration	224.4	235.4	230.8	11.0				



图 5 在 280 ℃保温 5 min 焊接后界面处横截面的 IMC 层形貌

Fig.5 Cross-section SEM images of interfacial IMC layer of Sn0.6Cu/Cu (a) and Sn0.6Cu-1.0SnO₂/Cu (b) samples held at 280 ℃ for 5 min

基板在 280 ℃钎焊温度下保温 5 min 界面处金属间化 合物层的 SEM 照片。界面处的 IMC 层主要由 Cu₆Sn₅ 层和 Cu₃Sn 层构成。图 5a 中界面处的 IMC 层主要为扇 贝状的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物,金属间化合物之间不连续,粗糙尖锐;图 5b 中 Sn0.6Cu-1.0SnO₂/Cu 接头界面 处的 Cu₆Sn₅ 层形貌与 Sn0.6Cu/Cu 界面处的相似,都呈 扇贝状,Cu₆Sn₅ 颗粒之间的通道较大,但 Cu₆Sn₅ 金属 间化合物层表面光滑,IMC 层的厚度变薄,从约 5.29 μm 减小到约 4.74 μm,减薄了 10.4%。由此可见,SnO₂纳 米颗粒对界面金属间化合物层的生长具有抑制作用。

为了观察金属间化合物晶粒的微观结构演变,将 接头的纵截面先用 1000#砂纸进行轻磨, 然后用 20%HNO3溶液进行深腐蚀,去除 IMC 层顶部的 Sn 基 钎料,腐蚀时间长短取决于界面处焊料的剩余量,用 去离子水超声振动后再用乙醇清洗吹干。图 6 为 Cu/Sn0.6Cu/Cu、Cu/Sn0.6Cu-1.0SnO₂/Cu在280°C下, 保温 5 min 焊点界面处 Cu₆Sn₅IMC 层的三维形貌。对 比图 6a、6b 中 Cu₆Sn₅ 的形貌和尺寸可以看出 SnO₂纳 米颗粒的加入使 Cu₆Sn₅ 颗粒的形态和尺寸都发生了 变化。图 6a 中 Cu₆Sn₅ 晶粒是边角圆滑的块状颗粒, 尺寸约为 6.1 μm; 图 6b 中 Cu₆Sn₅ IMC 晶粒尺寸明显 减小为约 3.2 μm,分布变得更为致密均匀且出现圆形 扇贝状。从图 6c 中可以看出有大量的白色物质包裹在 Cu₆Sn₅表面,经能谱分析表明,这些白色物质是 SnO₂ 纳米颗粒,与图3相似,这些吸附在Cu₆Sn₅金属间化 合物表面的 SnO₂纳米颗粒抑制 IMC 层的增长,抑制 Cu₆Sn₅颗粒的生长,具有细化晶粒的作用,与图 5 得 出的结论一致。



图 6 在 280 ℃焊接后 Cu₆Sn₅ IMC 层纵截面三维形貌

Fig.6 Longitudinal section 3D morphologies of the Cu₆Sn₅ IMCs after soldering at 280 °C: (a) Cu/Sn0.6Cu/Cu and
(b) Cu/Sn0.6Cu-1.0SnO₂/Cu; (c) distribution of SnO₂ nanoparticles on the surface of the Cu₆Sn₅ phase

从以上实验结果可以看出,纳米颗粒的添加增加 了焊料凝固过程中的成核速率,抑制了晶粒的生长, 使钎料组织细化。同时 Cu₆Sn₅ IMC 层生长的抑制也可 归因于 SnO₂纳米颗粒的吸附抑制作用,基于 SnO₂纳 米颗粒的吸附理论,Cu₆Sn₅ 晶粒的表面能可用下式描述^[18,19]:

$$\sum_{\kappa} \gamma_{c}^{\kappa} A_{\kappa} = \sum_{\kappa} \left(\gamma_{0}^{\kappa} - RT \int_{0}^{c} \frac{\Gamma^{\kappa}}{c} dc \right) A_{\kappa}$$

$$= \sum_{\kappa} \gamma_{0}^{\kappa} A_{\kappa} - RT \sum_{\kappa} A_{\kappa} \int_{0}^{c} \frac{\Gamma^{\kappa}}{c} dc \rightarrow \min$$
(2)

式中, c: SnO₂纳米颗粒的浓度; Γ^{κ} : SnO₂纳米颗粒 在 Cu₆Sn₅ 晶粒 κ 处的吸附量; γ_0^{κ} : 没有 SnO₂纳米颗 粒吸附的表面张力; γ_c^{κ} : Cu₆Sn₅ 颗粒 κ 表面张力随 SnO₂ 纳米颗粒吸附量的变化; A_{κ} : Cu₆Sn₅ 颗粒 κ 的 面积; R: 理想气体常数; T: 绝对温度。

假设 IMC 体积是恒定的, 在平衡状态下应该满足 平面的最小表面能。假设 $\sum_{\kappa} \gamma_0^{\kappa} A_{\kappa}$ 是恒定的, 因为它不 依赖于 SnO₂纳米颗粒的浓度。因此, 得到以下公式:

$$\sum_{\kappa} A_{\kappa} \int_{0}^{c} \frac{\Gamma^{\kappa}}{c} dc \to \max$$
(3)

从公式中可以看出当 SnO₂ 的吸附量增加时, Cu₆Sn₅ 晶粒的表面能降低。根据吉布斯自由吸附理论, 该表面能量降低导致 Cu₆Sn₅ 晶粒的生长速度降低,从 而抑制整个扇贝形 Cu₆Sn₅ IMC 层的生长速率^[20]。产 生这种现象主要是因为 SnO₂ 纳米颗粒吸附在界面金 属间化合物的晶面处,阻碍铜板与钎料基体之间的相 互扩散,导致 IMC 的形成驱动力较低,从而抑制了界 面化合物的生长。

3 结 论

 在 Sn0.6Cu 钎料中加入 SnO₂ 纳米颗粒有效细 化了晶粒尺寸,与传统制备法相比,超声波振动进一 步细化了晶粒尺寸,有效地抑制了纳米颗粒团聚和上 浮,使 SnO₂ 纳米颗粒弥散分布。

2) 在 Sn0.6Cu 钎料中添加纳米 SnO₂颗粒,基本 不会对钎料熔点产生影响,但是钎料熔程减小。与传统 法相比,制备过程中施加超声波振动使钎料熔程进一步 减小,有利于提高焊点可靠性和抑制焊料的热降解。

3) 添加 SnO₂纳米颗粒可以有效阻止 Sn0.6Cu/Cu 接头界面处 IMC 层的过度生长,厚度减薄了 10.4%。 SnO₂纳米颗粒吸附在界面金属间化合物的晶面处,阻 碍铜板与钎料基体之间的相互扩散,导致 IMC 的形成 驱动力较低,从而抑制了界面化合物的生长。

参考文献 References

- Guo F. Journal of Materials Science: Materials in Electronics
 [J], 2007, 18(1-3): 129
- [2] Sakuma K, Andry P S, Tsang C K et al. IBM Journal of Research and Development[J], 2008, 52(6): 611
- [3] Hammad A E. Microelectronics Reliability[J], 2018, 87: 133
- [4] Ju Guokui(鞠国魁), Wei Xicheng(韦习成), Sun Peng(孙 鹏) et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金 属学报)[J], 2007, 17(12): 1936
- [5] Lis A, Kenel C, Leinenbach C. Metallurgical and Marerials Transaction A[J], 2016, 47(6): 2596
- [6] Chang K C, Chiang K N. Journal of Electronic Materials[J], 2004, 33(11): 1373
- [7] Ramli M I I, Saud N, Salleh M A A M et al. Microelectronics Reliability[J], 2016, 65: 255
- [8] Chang S Y, Jain C C, Chuang T H et al. Materials and Design
 [J], 2011, 32(10): 4720
- [9] Gain A K, Chan Y C. Microelectronics Reliability[J], 2014, 54(5): 945
- [10] Jung D H, Sharma A, Jung J P. Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 743: 300
- [11] Wattanakornphaiboon A, Canyook R, Fakpan K. Materialstoday: Proceedings[J], 2018, 5(3): 9213
- [12] Tsao L C, Chang S Y, Lee C I et al. Materials and Design[J], 2010, 31(10): 4831
- [13] Chen Fang(陈方), Du Changhua(杜长华), Huang Fuxiang (黄福祥) et al. Functional Materials(功能材料)[J], 2009, 40(5): 752
- [14] Feng R, Yao J Z, Guan L X et al. Ultrasonics Handbook[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1999: 78
- [15] Dular M, Delgosha O C, Petkovšek M. Ultrasonics Sonochemistry[J], 2013, 20(4): 1113
- [16] Chen H Y, Chen Z L, Lai Z M et al. Journal of Materials Processing Technology[J], 2019, 266: 619
- [17] El-Daly A A, Fawzy A, Mansour S F et al. Materials Science and Engineering A[J], 2013, 578: 62
- [18] Yu D Q, Zhao J, Wang L. Journal of Alloys and Compounds[J], 2004, 376: 170
- [19] Fouzder T, Chan Y C, Chan K. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2014, 25: 5375
- [20] Jung D H, Sharma A, Lim D U et al. Metallurgical and Materials Transaction A[J], 2017, 48: 4372

Effects of SnO₂ Nanoparticles on Microstructure and Intermetallic Compounds of Sn0.6Cu Solder

Yu Weiyuan, Sun Jungang, Liu Yun, Wu Baolei, Lei Zhen

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: A lead-free composite solder was synthesized by adding SnO₂ nanoparticles into Sn0.6Cu solder by a ultrasonic-assisted method. The effects of the SnO₂ nanoparticles on the microstructure, melting property, and the interfacial reaction products of Cu/Sn0.6Cu-xSnO₂/Cu brazing joints were investigated. The thickness and grain size of intermetallic compound (IMC) layer were measured. The results show that 1.0% (mass fraction) SnO₂ inhibits the growth of β -Sn in the brazing filler metal and refines the grain size. The melting point of the SnO₂-containing solder is substantially the same as that of the SnO₂-free solder, but the melting range is significantly reduced. In addition, the application of ultrasound during the solders melting process can refine the grains, and the melting point and liquidus temperature of the obtained solder are also lower than those of the conventionally melted solder. The IMC layer at the interface of the solder joint with SnO₂ solder is thinner and the grain size is smaller. The main reason is that SnO₂ nanoparticles are adsorbed to the crystal plane of the interfacial intermetallic compound, which hinders the interdiffusion between the copper plate and the solder matrix; thus it results in a lower driving force for the formation of IMC, and inhibits the growth of interface compound. Key words: ultrasound; SnO₂ nanoparticles; microstructure; intermetallic compounds

Corresponding author: Yu Weiyuan, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: weiyuanyu2018@163.com