

纳米结构强化的新型 Sn-Ag 基无铅复合钎料

Research of New Sn-Ag Based Lead-free Composite Solders

Containing Nano-structured Reinforcements

刘 彬, 邵 枫, 郭 福, 夏志东, 史耀武

(北京工业大学 材料科学与工程学院 电子组装研究与测试中心, 北京 100124)

LIU Bin, TAI Feng, GUO Fu, XIA Zhi-dong, SHI Yao-wu

(Center for Electronic Packaging Research and Testing, College of Materials

Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

摘要: 通过外加法向 Sn-3.5Ag 钎料中加入质量分数为 1%、2% 和 3% 的纳米级多面齐聚倍半硅氧烷 (polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS) 颗粒制备无铅复合钎料。系统研究 POSS 颗粒的显微组织, 钎料的熔化特性、润湿性能和力学性能。结果表明: POSS 颗粒的加入并没有改变 Sn-Ag 基复合钎料熔化温度。复合钎料的铺展面积均有所增加, 润湿角有所下降, 表现了良好的润湿性。POSS 颗粒的加入显著提高钎料钎焊接头的剪切强度。

关键词: POSS 增强颗粒; 熔化特性; 润湿性; 力学性能

中图分类号: TG425 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009)08-0038-05

Abstract: Composite solders were fabricated by mechanically mixing the Sn-3.5Ag solder paste with nano-scale of 1% (mass fraction), 2% and 3% polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) particles. POSS microstructure, melting characteristic, wetting property and shear strength were investigated. The results showed that the POSS particle didn't change the melting temperature of composite solders. Addition of POSS in the Sn-3.5Ag solder increased the spreading area and decreased the contact angle of lead-free composite solder. Shear strength of POSS particle reinforced composite solder joints were improved remarkably.

Key words: POSS reinforcement particle; melting characteristic; wettability; mechanical property

电子组装结构中焊点的机械裂纹是引起电子元件系统稳定性降低甚至导致失效的主要原因。随着对电子元件功能性和小型化要求的不断提高, 服役环境和应力对焊点力学性能的影响也变得愈加明显。目前认为, 提高钎料性能的途径一般有以下两种: 一种是通过合金化来改善钎料性能; 一种是制造复合钎料 (composite solder)^[1,2]。

在钎料中加入一定体积比的合金元素所形成的金属间化合物增强相一般只能到达微米级, 根据钎焊接头中增强颗粒在服役过程中粗化动力学原理, 钎焊接头的服役性能与增强颗粒的尺寸有关, 尺寸越小越可有效提高接头的服役性能。因而微米级增强相在接头服役过程中不断粗化, 不能有效提高其服役性能。加入纤维状或颗粒状的增强相也可在一定程度上起到提高钎焊接头强度的作用。增强相的加入可以抑制较大金属间化合物的生成, 降低钎料的热膨胀系数, 同时还可形成一种类似金属基复合材料的钎焊组织。但这种方法使得基体钎料与增强颗粒间缺乏化学键的结合,

不能有效提高钎焊接头的服役性能, 同时还会增加生产过程中的成本^[3-5]。

多面齐聚倍半硅氧烷 (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) 是近年来发展起来的一种新型高分子材料^[6], POSS 颗粒作为增强相加入金属基体材料中的性能影响还没有深入的研究。美国密歇根州立大学的 Andree Lee 等人^[7]对含量为 3% (质量分数) 的 POSS2 (POSS-TriSilanol-Cyclohexyl) 复合钎料进行了力学性能研究, 研究表明: 含 POSS-TriSilanol-Cyclohexyl (3%) 颗粒通过弥散强化可以显著提高 Sn-3.5Ag 钎料的力学性能。但是 POSS 增强颗粒的最佳含量及其对复合钎料的工艺性能和力学性能都没有得到系统的研究和报导。本工作以不同种类 POSS 增强颗粒对 Sn-3.5Ag 钎料熔化特性、润湿性能和力学性能数据为基础, 优选出不同 POSS 增强颗粒复合钎料的最佳配比, 为最佳配比的复合钎料钎焊接头进行不同温度不同载荷条件下蠕变寿命的系列研究进行了基础性研究。

1 实验方法

1.1 复合钎料的制备

复合钎料的基体是 Sn-3.5Ag 钎料, 增强颗粒为纳米级 POSS-TrisilanolPhenyl (POSS1)、POSS-Cyclohexenyl (POSS2) 和 POSS-TriSilanolIsobutyl (POSS3) 颗粒, 复合钎料中增强颗粒的质量分数分别为 1%、2% 和 3%。按上述比例增强体及基体均匀混合制成复合钎料。为了保证增强颗粒在复合钎料膏中均匀分布, 一般要求机械混合时间不少于 15min。

1.2 复合钎料的熔化特性

钎料的熔化特性试验采用差热分析仪 (DSC) 200PC 测定。每种钎料 10mg, 样品室通入高纯氮气作为保护气氛, 加热速率为 10 /min。

1.3 复合钎料的润湿性

铺展试验根据 GB13364-89 标准进行。温度定在 280 下, 保证钎料可以充分熔化摊开。选用电加热板, 用 TEED 控温仪控制实验的温度, 将加热板设置为实验温度 280 , 保持一段时间稳定后, 将试件放到加热板上, 待看到钎料软化后(150 左右) 将试件拿起, 距离加热板一定距离保持一段时间(30~60s), 以保证钎料充分预热。然后将试件放回加热板上完成铺展(由于试件铜片较薄, 试件很快达到 280)。铺展完成后将试件放到铝板上冷却以备之后的测量。用丙酮溶液对铺展试样进行清洗, 利用 AutoCAD 的查询功能对扫描后的铺展试样进行铺展面积, 润湿角的计算。

1.4 复合钎料的性能测试

复合钎料钎焊接头抗拉强度试验在 LLOYD 万能材料试验机上进行, 加载速率为 0.01mm/s, 最大拉伸剪切载荷为 2500N。钎焊接头基板材料为紫铜片, 搭接面积为 1mm², 焊缝厚度为 0.1mm。钎焊接头的形状及尺寸如图 1 所示。每种钎料钎焊接头选出 6 个, 在常温静载条件下进行力学剪切试验。6 个钎焊接头剪切强度的平均值即为复合钎料的剪切强度。用扫描电子显微镜对剪切断口进行微形貌的观察。

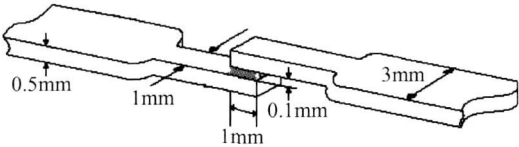


图 1 单剪搭接接头示意图

Fig 1 Geometry of single lap-shear joint

2 分析与讨论

2.1 POSS 颗粒显微组织的观察

POSS 是一种纳米结构化的化学制剂, 其原料是化学改性的 SiO₂ 微粒。POSS 是以 Si-O 为无机核心, 无机内核赋予杂化材料良好的耐热及力学性能, 外围有机基团则改善 POSS 和聚合物之间的相容性, 反应性基团可实现倍半硅氧烷与聚合物之间的化学键合作用^[8]。为了使所形成的杂化材料具有良好的加工工艺性, 必须避免形成交联结构, 所以在 POSS 分子中一般只含有一个反应性的基团结构, 如图 2 所示。实验中所使用的不同 POSS 类型区别在于取代基的不同, POSS1 为苯基, POSS2 为环己基, POSS3 为异丁基。

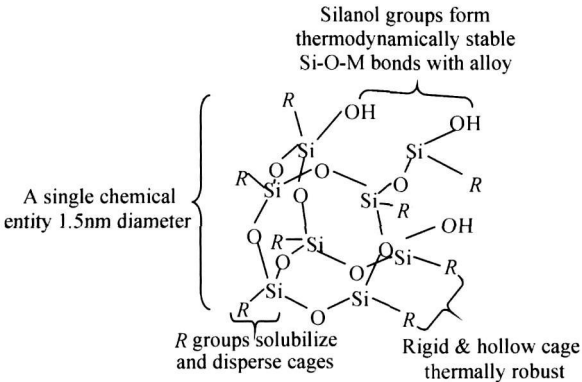


图 2 POSS 分子结构示意图^[9]

Fig 2 Structure of POSS^[9]

图 3 为 POSS 颗粒在复合钎料中弥散分布及 EDAX 分析。图 3a 显示了用于进行 EDAX 能谱分析的复合钎料的区域, 并且对其中的亮点进行了 EDAX 能谱分析, 如图 3b 所示。根据表面局部 EDAX 能谱分析, 可得到亮点微区所含有的成分为氧和硅元素, 同时还含有部分锡元素, 由于钎料中所添加的 POSS 增强颗粒主要含有的成分为氧和硅元素, 由此可知 POSS 颗粒均匀地分布在 Sn-3.5Ag 钎料中。

2.2 复合钎料的熔化特性

DSC 分析的原理是相变过程中的热焓变化可以反映相变温度点。依据 Huang^[10] 的观点, DSC 加热曲线的起始温度对应着非共晶合金的固相线温度, 而曲线的峰值温度应为合金的液相线温度。

图 4 显示了实验中所制备的复合钎料的熔化特性曲线。可以看出所测得的 POSS 颗粒增强的复合钎料熔化温度与 Sn-3.5Ag 合金钎料相似, 液相线温度大致在 220~226 之间。POSS 增强颗粒对 Sn-3.5Ag 钎料的熔化温度影响不大, 从侧面反映了复合钎料在熔化特性上可以满足工艺性能的要求。

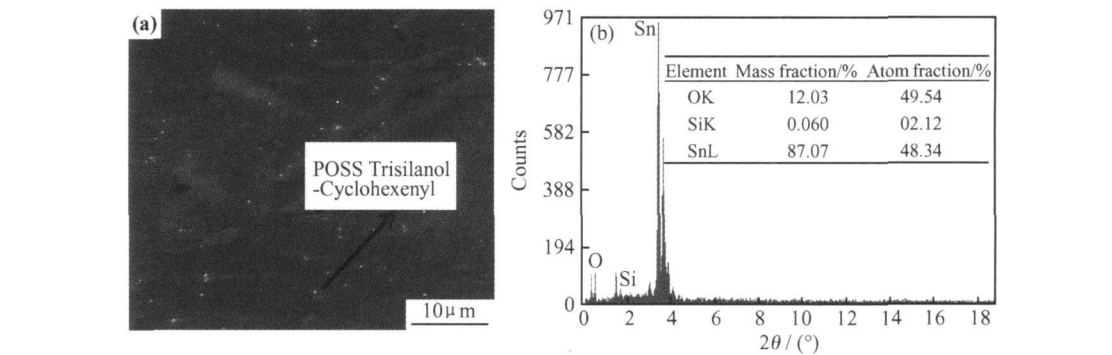


图 3 POSS 颗粒在复合钎料中弥散分布及 EDAX 分析
(a) 用于 EDAX 分析的复合钎料区域;(b)复合钎料的区域能谱分析曲线
Fig. 3 POSS dispersion into composite solder and EDAX (a) analysis region; (b) EDAX curve

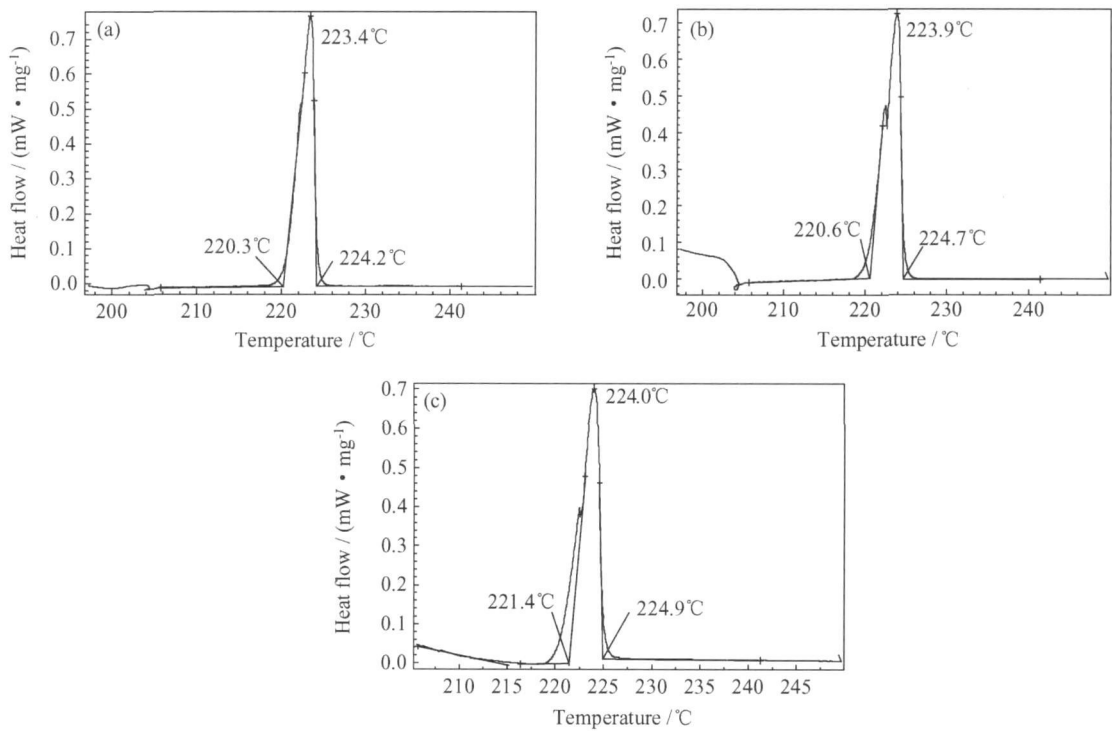


图 4 不同钎料膏的 DSC 曲线
(a)Sn-3.5Ag+1%POSS2; (b)Sn-3.5Ag+1%POSS3; (c)Sn-3.5Ag+2%POSS2
Fig. 4 DSC heating curves for different types of solder paste
(a)Sn-3.5Ag+1%POSS2; (b)Sn-3.5Ag+1%POSS3; (c)Sn-3.5Ag+2%POSS2

2 3 复合钎料的铺展性能

图 5 给出了钎料获得的润湿试样,从润湿结果可以看出含 POSS 增强颗粒质量分数在 2% 时制备的复合钎料获得了较好的铺展效果,同时与 Sn-3.5Ag 共晶钎料相比铺展效果均有所提高。分析认为这是由于 POSS 颗粒增强相中包括 1~ 3 个 Si-OH 基团,同时包含了键能较高的惰性球笼和表面活性 Si-O 基团,钎焊过程中与基体钎料结合,降低界面能,从而润湿母材。

图 6 为复合钎料和 Sn-3.5Ag 钎料的铺展性能。

从图 6 可以看出,复合钎料的铺展面积均大于基体钎料,即 POSS 颗粒的加入有利于 Sn-3.5Ag 共晶钎料的润湿性,当 POSS 颗粒的质量分数小于 2% 时,随着 POSS 颗粒的增加,复合钎料的面积逐渐增大,润湿角逐渐减小;当 POSS 颗粒的质量分数大于 2% 时,铺展面积逐渐减小,润湿角逐渐增大,同时铺展试样的外观质量也逐渐变差。

2 4 复合钎料的力学性能

复合钎料钎焊接头进行了室温拉剪实验,添加

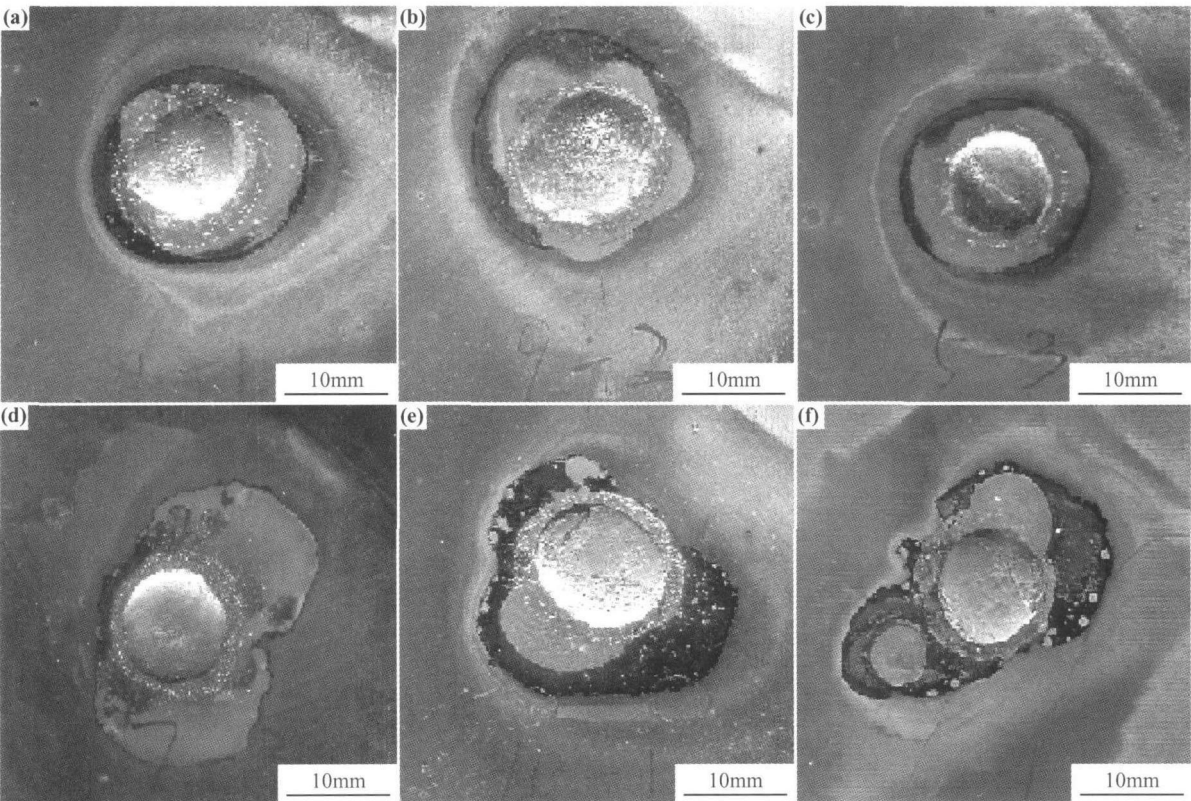


图 5 6 种钎料润湿实物照片 (a)Sn-3.5Ag+1%POSS2; (b)Sn-3.5Ag+2%POSS2; (c)Sn-3.5Ag+3%POSS2; (d)Sn-3.5Ag+1%POSS3; (e)Sn-3.5Ag+2%POSS3; (f)Sn-3.5Ag+3%POSS3
Fig. 5 Morphologies of six kinds of brazing fillers (a)Sn-3.5Ag+1%POSS2; (b)Sn-3.5Ag+2%POSS2; (c)Sn-3.5Ag+3%POSS2; (d)Sn-3.5Ag+1%POSS3; (e)Sn-3.5Ag+2%POSS3; (f)Sn-3.5Ag+3%POSS3

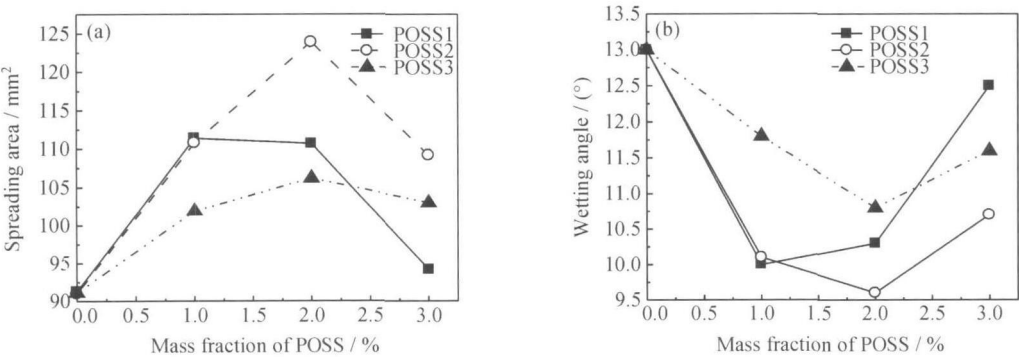


图 6 复合钎料和 Sn-3.5Ag 钎料的铺展性能 (a) 铺展面积; (b) 铺展角
Fig. 6 Wettability properties of composite solders and Sn-3.5Ag solder
(a) spreading area; (b) contact angle

POSS 增强颗粒后复合钎料的剪切强度显著提高。图 7 显示了不同含量的 POSS 增强颗粒增强的复合钎料的剪切强度。其中,加入 POSS1 增强颗粒时,复合钎料钎焊接头较 Sn-3.5Ag 钎焊接头剪切强度分别提高 10.3%, 23.9% 和 29.0%; 加入 POSS2 增强颗粒时,复合钎料钎焊接头较 Sn-3.5Ag 钎焊接头剪切强度分别提高 8.3%, 29.1% 和 37.9%; 加入 POSS3 增强颗粒时,复合钎料钎焊接头较 Sn-3.5Ag 钎焊接头剪切

强度分别提高 15.6%, 21.1% 和 33.7%。

在添加 POSS 增强颗粒制备的 Sn-3.5Ag 基复合钎料中,POSS 颗粒间可形成的物理交联能够明显地阻碍热运动,单个的 POSS 球笼在提高温度方面能够起到助流作用,因而能够使物理和力学性能有明显的改善。同时,硅氧化物核心能与在模拟中处于低轨道的氧原子反应而且快速地形成 SiO₂ 保护层,由于有机基质中的 POSS 颗粒一致分散,使 SiO₂ 保护层具有快

速自愈的能力, 有效地抑制了树枝状晶粒的形成。硅氧基团在 Sn-3.5Ag 合金钎料内和晶界处成键, 形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$ 。这种形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$ 键和 POSS 分子中的 7 个惰性基团(R 基团) 可有效地阻止这些增强颗粒团聚现象的产生, 此外 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Sn}$ 具有良好的热动力学性能, 在服役过程中不会断裂。POSS 颗粒的表面化学活性使其与钎料基体相互结合, 而且由于它的核心部分是不与钎料基体反应的惰性相, 在服役过程中则不会粗化长大, 颗粒之间及颗粒与母材之间便形成了较强的毛细作用, 有效地提高了钎料的填缝能力, 从而使复合钎料的剪切强度得以提高。

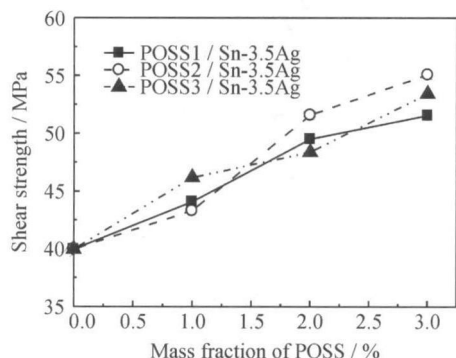


图7 不同 POSS 颗粒含量复合钎料及 Sn-3.5Ag 钎料剪切强度

Fig 7 Shear strength of Sn-3.5Ag and its composite solder with different POSS contents

为了研究钎焊接头的断裂方式, 用扫描电子显微镜对断口形貌进行观察(见图 8)。从断口的显微形貌上可以看出加入不同 POSS 成分的复合钎料的断口形貌有明显的不同。通过对剪切断口扫描电镜的照片对比发现, 与 Sn-3.5Ag 显微形貌相比, 加入增强颗粒 POSS 后剪切形貌具有明显的韧窝区。从端口形貌中可明显看出断口处呈暗灰色、纤维状, 韧性断裂具有明显的呈现山峰状的区域。这表明断裂是由于材料在切应力作用下沿相互交叉的滑移面滑动而形成的, 纤维状是塑性变形过程中, 众多细微裂纹的不断扩展和相互连接造成的, 而暗灰色则是纤维断口表面对光反射能力很弱所致。断口的断裂方式为穿晶断裂, 变形特征均属于韧性断裂, 并没有出现脆性断裂。在一些区域出现了沿晶断裂, 这是由于晶界上的一薄层连续或不连续的脆性第二相、夹杂物等破坏了材料的连续性造成的^[11]。

3 结论

(1) 利用外加法制备 POSS 颗粒增强的 Sn-3.5Ag 基复合钎料, 可以保证增强颗粒均匀分布于基体钎料

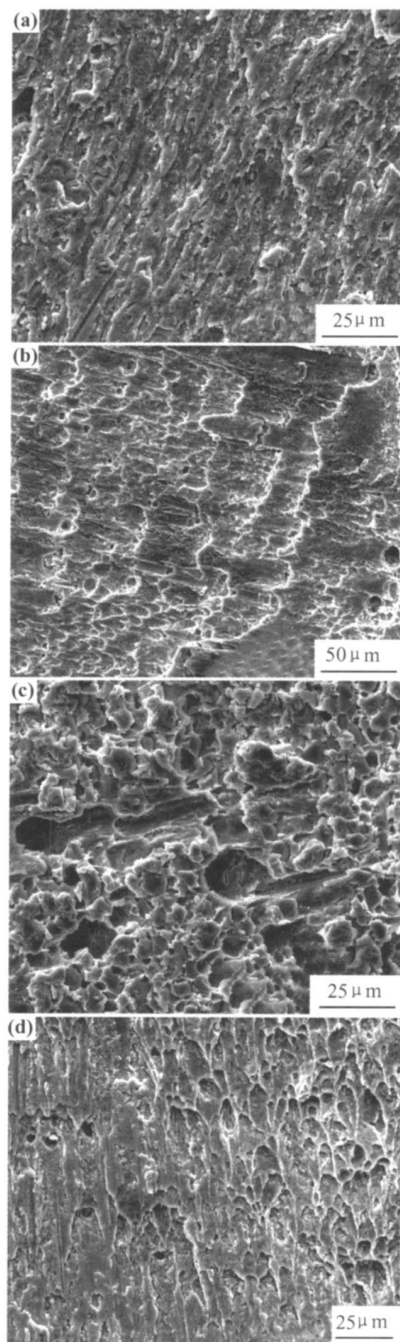


图8 剪切断口形貌 SEM 图

(a) Sn-3.5Ag; (b) Sn-3.5Ag + 1% POSS3;
(c) Sn-3.5Ag + 2% POSS3; (d) Sn-3.5Ag + 3% POSS3

Fig 8 SEM image of solder joint fracture

(a) Sn-3.5Ag; (b) Sn-3.5Ag + 1% POSS3;
(c) Sn-3.5Ag + 2% POSS3; (d) Sn-3.5Ag + 3% POSS3

中, 满足实际生产要求。

(2) POSS 增强颗粒的添加, 使 Sn-3.5Ag 钎料合金的熔化温度没有明显影响, 在熔化特性上可以满足工艺性能的要求。

(下转第 48 页)

厚度来降低主承力结构温度的方法是不合适的。

(2) 在给定热载荷条件下, 要保证一体化复合材料背面温度降到 60℃ 以下, 泡沫夹芯一体化复合材料隔热层的厚度至少要增加到 35mm 以上, 此厚度对于其在航天件的应用也是极其不利的。

(3) 一体化材料的温度场对隔热层材料的热导率较为敏感, 在给定隔热层厚度为 20mm 的条件下, 当隔热层热导率由 $0.036 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 分别降低到 $0.028, 0.020 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 后, 一体化复合材料背面温度从 136℃ 分别降到了 111℃ 和 85℃。

(4) 以气凝胶复合材料为隔热层材料, 在给定的热载荷条件下, 要保证一体化复合材料背面温度在工作时间内不超过 60℃, 隔热层的厚度不得小于 16mm, 计算结果对有望用于高超声速导弹的一体化复合材料的热设计提供有效的理论指导。

参考文献

- [1] 张纯学, 晗旭. 可负担的远程精确打击高超声速导弹[J]. 飞航导弹, 2006, (12): 6–12.
- [2] 杨炳渊. 超高速防空导弹结构防热技术[J]. 上海航天, 2002, (4):

41–45.

- [3] EMANUELE F GILLIO, JOHN W GILLESPIE JR, RUSHAD F EDULJEE, et al. Manufacturing of composites with the co-injection process[R]. USA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1997.
- [4] 曾竟成, 尹昌平, 肖加余, 等. 承载/隔热/烧蚀一体化夹芯结构复合材料及其制备方法[P]. 中国专利: ZL200810030727. 9, 2008-02-29.
- [5] 孔祥谦. 有限单元法在传热学中的应用[M]. 第三版. 北京: 科学出版社, 1998.
- [6] 陈晓霞. ANSYS7.0 高级分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [7] 苏大亮. 高超声速飞行器热结构设计与分析[D]. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2006.
- [8] 何飞, 慈晓东, 李鑫. 气凝胶热特性的研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19(12): 20–22.

收稿日期: 2008-11-26; 修订日期: 2009-05-14

作者简介: 尹昌平(1980), 男, 博士研究生, 主要从事聚合物基复合材料研究, 联系地址: 湖南省长沙市德雅路国防科技大学一院五系 502 教研室(410073), E-mail: ychangping@nudt.edu.cn

(上接第 42 页)

(3) $\text{Sn}-3.5\text{Ag}$ 钎料中添加纳米级 POSS 增强颗粒所制成的复合钎料, 提高了复合钎料的润湿性能。

(4) POSS 颗粒增强的复合钎料, 由于颗粒之间及颗粒与母材之间形成了较强的毛细作用, 有效地提高了钎料的填缝能力, 复合钎料的剪切性能较 $\text{Sn}-3.5\text{Ag}$ 钎料显著提高。

参考文献

- [1] 胡志田, 徐道荣. 无铅软钎料的研究现状与展望[J]. 电子工艺技术, 2005, 26(05): 125–128.
- [2] GUO F. Composite lead-free electronic solders[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2007, 18(1–3): 129–145.
- [3] 吴京洵, 杨建国, 方洪渊. 复合钎料的特点及研究现状[J]. 焊接, 2002, (12): 10–14.
- [4] 郭康富, 康慧, 曲平. 无铅钎料开发研究现状[J]. 电子元件与材料, 2006, (02): 1–3.
- [5] SHAWN H PHILLIPS, TIMOTHY S HADDAD, SANDRA J TOMCZAK. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers[J]. Solid State and Material Science, 2004, 8(1): 21–29.
- [6] LI Gui-zhi, WANG Li-chang, NI Han-li, et al. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review[J]. J Inorg Organomet Polym, 2001, 11(3): 123–154.

- [7] LEE A, SUBRAMANIAN K N. Development of nanocomposite lead-free electronic solders[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(11): 1399–1407.
- [8] BOWERS M T, ANDERSON S, BAKER E S, et al. 3-dimensional structure characterization of cationized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) with styryl and phenethyl capping agents[J]. Int J Mass Spectrom, 2003, 227(1): 205–216.
- [9] ALBERTO FINA, DANIELA TABUANI, ALBERTO FRACHE, et al. Polypropylene-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46(19): 7855–7866.
- [10] HUANG B, NING-CHEN LEE. Prospect of lead free alternatives for reflow soldering[A]. 1999 International Symposium on Microelectronics[C]. USA: SPIE-Int Soc Opt Eng, 1999. 711–721.
- [11] 王从曾, 刘会亭. 材料性能学[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2004. 51–55.

基金项目: 北京市科技新星计划 B 类资助项目(2004B03); 霍英东基金资助项目(104016)

收稿日期: 2008-12-20; 修订日期: 2009-04-25

作者简介: 刘彬(1983), 男, 硕士研究生, 研究方向为先进电子连接材料, 联系地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学材料科学与工程学院电子组装研究与测试中心(100124), E-mail: lbjin130@emails.bjut.edu.cn