

• 电子信息材料与器件 •

SnZnPr-xAu无铅钎料性能与组织

张亮¹, 杨帆¹, 孙磊¹, 钟素娟², 马佳², 鲍丽²

(1. 江苏师范大学机电工程学院 江苏 徐州 221116; 2. 郑州机械研究所新型钎焊材料与技术国家重点实验室 郑州 450001)

【摘要】研究了微量纳米Au颗粒对SnZnPr无铅钎料性能与组织的影响。研究表明,微量的纳米Au颗粒可以显著改善SnZnPr钎料的润湿性和焊点力学性能,通过优化设计证明纳米Au颗粒的最佳添加量为0.1%,但添加纳米Au颗粒过量时,钎料的润湿性明显下降,焊点的力学性能基本不变。对SnZnPr和SnZnPr-0.1Au钎料组织研究发现0.1%纳米Au颗粒可以显著细化基体组织,特别是减小富Zn相的尺寸,通过纳米压痕实验证明0.1%纳米颗粒可以显著提高SnZnPr钎料的抗蠕变性能,热循环实验证明0.1%纳米Au颗粒可以将QFP100器件SnZnPr焊点热疲劳寿命提高12.3%,主要归因于纳米颗粒对位错的钉扎作用。

关键词 蠕变性能; 无铅钎料; 力学性能; 润湿性

中图分类号 TG454

文献标志码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2017.04.023

Properties and Microstructures of SnZnPr-xAu Solders

ZHANG Liang¹, YANG Fan¹, SUN Lei¹, ZHONG Su-juan², MA Jia², and BAO Li²

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Jiangsu Normal University Xuzhou Suzhou 221116;

2. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Zhengzhou 450001)

Abstract The properties and microstructures of SnZnPr solders were studied with the addition of Au nanoparticles. The results indicate that the addition of Au nanoparticles can enhance the wettability of solder and the mechanical property of solder joints, the optimum content of Au nanoparticles is 0.1% with optimal design. However, excessive Au nanoparticles can degrade the wettability of solders, and no variation occurs for mechanical property of solder joints. With the microstructure observation of SnZnPr and SnZnPr-0.1Au solders, the 0.1% Au nanoparticles can refine the matrix microstructure of SnZnPr solder, especially for reduction of rich-Zn phases. Moreover, with the addition of 0.1% Au nanoparticles, nanoindentation testing indicates that the creep-resistance property can be enhanced obviously, thermal fatigue life of solder joints is increased by 12.3% with thermal cycling testing, which can be attributed to dislocation pinning effect of nanoparticles.

Key words creep property; lead-free solders; mechanical property; wettability

随着电子工业的快速发展,国际上提出绿色环保的要求,而Pb的毒性也引起了广泛关注^[1]。自2006年起工业界已全面步入了无铅的时代。在诸多的无铅钎料中,SnZn系钎料因为熔化温度接近传统的SnPb钎料而备受关注。文献[2]提出以SnZn钎料替代SnPb钎料,但SnZn系钎料润湿性、抗氧化性和抗疲劳特性较低成为制约其发展的关键因素。

为进一步改善SnZn的性能,合金化的方法被提出。文献[3]采用添加稀土元素Nd的方法改善SnZnBi钎料的性能,发现润湿性和抗氧化特性有显著提高。文献[4]证实稀土元素Pr可以提高SnZn钎料的润湿

性、力学性能及细化基体组织。添加适量的稀土元素Er到SnZn钎料中,对钎料的润湿性、力学性能和抗氧化性具有一定的改善作用,但添加过量时性能明显恶化^[5]。对SnZnGa-xPr钎料也发现了类似的促进作用,在稀土Pr含量为0.7%时界面区域出现明显的锡须现象^[6]。稀土元素为活性元素,被称为金属材料的“维他命”^[7],但当稀土元素添加过量时,SnZn系钎料会出现锡须现象,严重降低焊点服役期间的可靠性。在无铅钎料系中,微量的稀土元素Eu^[8]、Y^[9]、La^[10]、Ce^[11]等均对钎料的性能有一定的改善作用,只是最佳添加范围有明显的不同。研

收稿日期: 2015-10-09; 修回日期: 2016-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(51475220); 江苏省自然科学基金(BK2012144); 中国博士后科学基金面上项目(2016M591464); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目计划(XCL-022)

作者简介: 张亮(1984-),男,博士,副教授,主要从事钎焊材料、微电子封装材料与技术、焊点可靠性等方面的研究。

究^[12]表明添加微量稀土元素时, 钎料内部并未发现明显的锡须现象, 如SnAgCu-0.03Ce钎料。因此含微量稀土无铅钎料仍然具有一定的价值, 需要进一步研究和探讨。

本文选择Sn9Zn0.03Pr无铅钎料为研究对象, 添加适量的纳米Au颗粒, 研究无铅钎料润湿性、力学性能、抗热疲劳特性以及抗蠕变性能和微观组织的演化, 为无铅钎料的研究提供理论支撑。

1 实验材料与方法

选择Sn-Zn、Sn-Pr中间合金为实验材料, 制备SnZnPr粉末, 混合松香、活性剂、稳定剂等制备SnZnPr焊膏, 然后添加纳米Au颗粒(30~50 nm), 充分搅拌均匀制备含纳米Au颗粒的SnZnPr无铅焊膏。

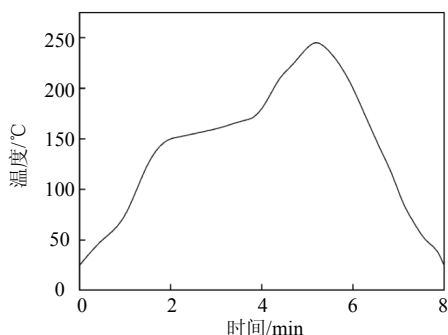


图1 回流焊曲线

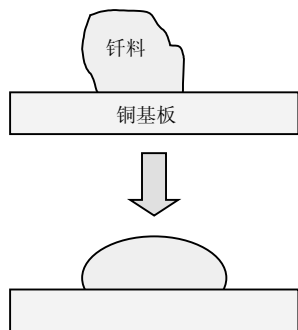


图2 无铅钎料熔化成形示意图

采用黄铜基板(2 mm×2 mm×0.5 mm)和SnZnPr-xAu无铅焊膏经过峰值为245℃的回流焊, 图1为具体的回流焊曲线, 图2为无铅钎料熔化成形示意图。成形后的样品进行润湿铺展面积测试, 研究纳米Au颗粒对无铅钎料润湿性的影响。采用该系列无铅钎料焊接QFP器件, 选择无缺陷无铅焊点进行力学性能测试, 在45°拉伸平台测试含纳米Au颗粒无铅焊点拉伸力, 拉伸示意图如图3所示。

采用热循环实验箱研究焊点热疲劳性能, 热循环温度范围为-55~125℃, 高、低温保温时间为15 min, 升温/降温速度为15℃/min。采用纳米压痕仪

测试焊点蠕变行为。样品经过剖面、打磨和腐蚀, 采用SEM测试观察焊点基体组织变化, 研究纳米Au颗粒对无铅钎料蠕变性能、焊点热疲劳性能以及微观组织的影响。

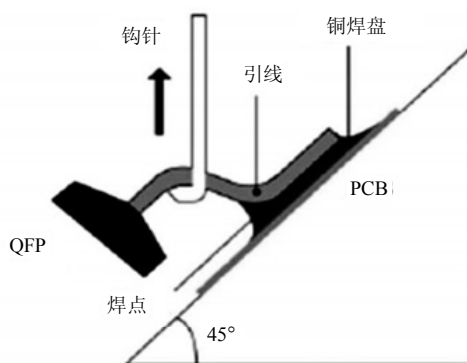


图3 焊点45°拉伸示意图

2 结果与讨论

润湿性为在一定温度条件下无铅钎料在基板表面的熔化铺展行为, 熔融钎料和基板发生化学反应形成金属间化合物, 实现冶金连接。润湿性的优劣直接决定了电子器件的焊接特性, 因此润湿性是评价无铅钎料性能的一个重要指标。图4为SnZnPr-xAu钎料在Cu基板表面的润湿铺展面积曲线图, 可以看出纳米Au颗粒的添加可以显著提高钎料的润湿铺展面积, 当纳米Au颗粒添加量为0.1%时, 润湿铺展面积达到最大值, 相对SnZnPr钎料, SnZnPr-0.1Au的润湿铺展面积提高近12%。但是当纳米Au颗粒进一步添加时, 钎料的润湿铺展面积明显下降。但是当纳米Au颗粒含量达到0.8%时, 钎料的润湿铺展面积仍然高于SnZnPr钎料, 幅度为6%。因此对于SnZnPr钎料而言, 纳米Au颗粒的最佳添加量应该控制在0.1%左右。

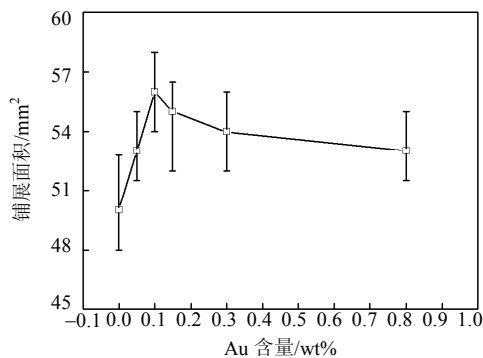


图4 纳米Au颗粒对SnZnPr钎料润湿性影响

添加微量的纳米Au颗粒会在钎料基体内部起到明显的促进作用, 主要是因为纳米Au颗粒具有明

显的活性,很容易产生晶面对纳米的吸附现象,当界面吸附大量的纳米颗粒后,钎料内部原子对表面原子的吸引力减弱,钎料的润湿铺展能力会显著提高。纳米Ni颗粒对Sn0.45Ag0.6Cu钎料也表现出类似的改善作用^[13]。过量的纳米颗粒会在钎料内部“团聚”形成大颗粒,阻碍熔融钎料的流动,降低钎料的润湿性。纳米Al颗粒在Sn3.8Ag0.7Cu钎料内部也表现出类似的影响作用^[14]。

图5为QFP100器件SnZnPr-xAu焊点的拉伸力数据图,发现焊点拉伸力在开始阶段均表现出明显的增加趋势,当纳米颗粒增加到0.1%时,焊点的拉伸力增加到最大值,提高幅度23.7%。随后进一步增加纳米Au颗粒添加量,焊点拉伸力数值几乎没有变化。因此也说明在纳米Au颗粒为0.1%时,焊点的强化达到最大程度。

微量纳米Au颗粒的添加,可以起到明显的颗粒强化作用,在纳米颗粒为0.1%时,焊点的颗粒强化达到最大。但是当纳米颗粒进一步增加时,纳米颗粒团聚会出现大块的Au颗粒,在焊点内部大块Au颗粒的强化作用较弱,由于Au与Sn反应形成AuSn₄化合物相,大块的金属间化合物会因为元素反应,在大块物相的周围形成空洞,而空洞的存在也会成为焊点裂纹的萌生源。另外大块的金属间化合物颗粒为硬脆相,会降低服役期间的可靠性。

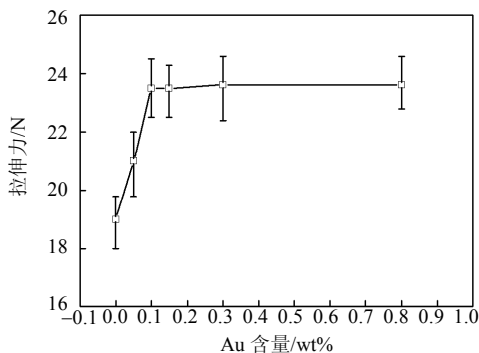


图5 纳米Au颗粒对SnZnPr焊点拉伸力影响

综合无铅钎料的润湿性和焊点力学性能,发现纳米Au颗粒的最优添加量为0.1 wt%。因此选择SnZnPr和SnZnPr-0.1Au钎料进行纳米压痕蠕变实验,实验曲线如图6所示。随着蠕变时间的增加,两种材料的蠕变变形明显增加,SnZnPr-0.1Au的蠕变变形明显小于SnZnPr,证明微量的纳米Au颗粒可以改善SnZnPr钎料的蠕变性能。在钎料变形的过程中,纳米Au颗粒可以起到阻碍位错运动的作用,纳米颗粒对位错的钉扎效应直接提升了钎料的抗蠕变性能。另外对QFP100器件SnZnPr和SnZnPr-0.1Au无铅

焊点热疲劳性能进行测试,发现SnZnPr-0.1Au焊点的热疲劳寿命为1 005次,SnZnPr焊点的热疲劳寿命为896次,提高幅度为12.3%。在焊点热疲劳过程中,由于钎料的归一化温度超过0.5^[15],焊点在室温条件下已经表现出高温蠕变的特性,说明焊点在服役期间蠕变变形是其失效的主要原因。因此纳米Au颗粒对位错的钉扎作用也直接决定了焊点热疲劳寿命的提高。

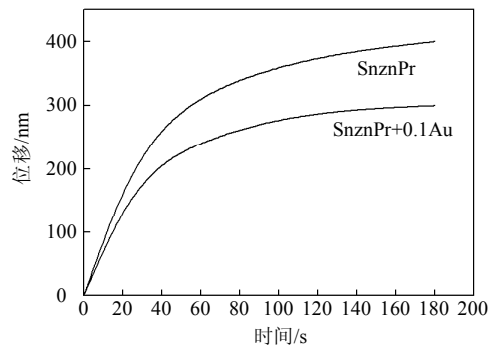


图6 SnZnPr和SnZnPrAu钎料压痕蠕变

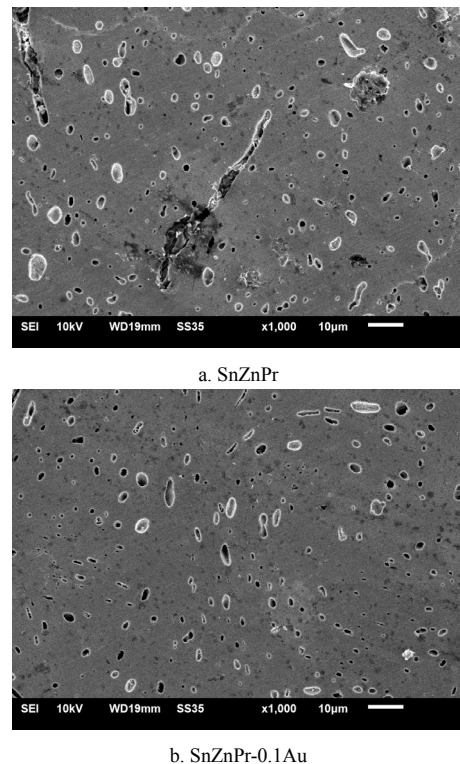


图7 SnZnPr和SnZnPrAu钎料微观组织

图7为SnZnPr和SnZnPr-0.1Au微观组织,对于SnZnPr钎料,展现出典型的SnZn钎料特点,基体为灰色的 β -Sn和富Zn相,另外组织中添加了微量的Pr,局部区域可以看到微量的PrSn₃相,以小颗粒的形式存在。对于SnZnPr-0.1Au微观组织,相对SnZnPr钎料,基体中的富Zn的尺寸明显减小,并且均匀地分布在 β -Sn中,证明纳米Au颗粒的添加可以细化基体

组织和减小富Zn相的尺寸。主要是因为纳米Au颗粒为高熔点材料,在熔融钎料固化过程中可以充当“形核质点”的作用,致使物相依附在纳米颗粒表面形核长大,因此钎料内部组织趋于细小、均匀。

3 结束语

通过以上实验可以得出结论:

1) 微量纳米Au颗粒可以显著提高SnZnPr无铅钎料的润湿性和焊点力学性能。纳米Au颗粒的最优添加量为0.1%。

2) 0.1%Au可以显著提高SnZnPr的压痕蠕变性能, QFP器件焊点的热疲劳寿命提高12.3%,细化钎料的基体组织,减小富-Zn相尺寸。

参考文献

- [1] 张亮, TU K N, 孙磊, 等. 纳米-微米颗粒增强复合钎料研究最新进展[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(1): 49-65.
ZHANG Liang, TU K N, SUN Lei, et al. Reviews on latest advances in micro/nano-sized particles enhanced composite solders[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(1): 49-65.
- [2] 薛鹏, 薛松柏, 沈以赴, 等. 温度与镀层对Sn-Zn-Ga-Nd钎料润湿性能的影响[J]. 焊接学报, 2013, 34(8): 31-34.
XUE Peng, XUE Song-bai, SHEN Yi-fu, et al. Effect of temperature and coatings on the wettability of Sn-Zn-Ga-Nd lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(8): 31-34.
- [3] ZHOU J, HUANG D, FANG Y L, et al. Investigation on properties of Sn-8Zn-3Bi lead-free solder by Nd addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480(2): 903-907.
- [4] XUE P, XUE S B, SHEN Y F, et al. Study on properties of Sn-9Zn-Ga solder bearing Nd[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(6): 1272-1278.
- [5] ZHANG L, CUI J H, HAN J G, et al. Microstructures and properties of SnZn-xEr lead-free solders[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(8): 790-793.
- [6] YE H, XUE S B, LUO J D, et al. Properties and interfacial microstructure of Sn-Zn-Ga solder joint with rare earth Pr addition[J]. Materials and Design, 2013, 46: 816-823.
- [7] 张亮, 韩继光, 何成文, 等. 稀土元素对无铅钎料组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1680-1696.
ZHANG Liang, HAN Ji-guang, HE Cheng-wen, et al. Effect of rare earth on microstructures and properties of lead-free solders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1680-1696.
- [8] 张亮, TU K N, 郭永环, 等. 稀土元素Eu对SnAgCu钎料组织与性能影响[J]. 稀有金属, 2015, 39(1): 11-15.
ZHANG Liang, TU K N, GUO Yong-huan, et al. Microstructures and properties of SnAgCu solder doped with Eu[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(1): 11-15.
- [9] 郝虎, 田君, 史耀武, 等. SnAgCuY钎料高温时效过程的显微组织演化[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(2): 52-54.
HAO Hu, TIAN Jun, SHI Yao-wu, et al. Microstructure evolution of SnAgCuY lead-free solders at high temperature aging[J]. Electronic Components & Materials, 2006, 25(2): 52-54.
- [10] 吴敏. 铜对Sn3.5Ag0.5Cu钎料组织性能影响[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(2): 39-41.
WU Ming. Effect of La on microstructure and property of Sn3.5Ag0.5Cu solder[J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(2): 39-41.
- [11] 张亮, 韩继光, 何成文, 等. 稀土元素对SnAgCu焊点内部组织的影响机制[J]. 机械工程学报, 2012, 48(24): 55-60.
ZHANG Liang, HAN Ji-guang, HE Cheng-wen, et al. Effect mechanism of rare earth on the microstructures of SnAgCu solder joints[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(24): 55-60.
- [12] ZHANG L, SUN L, HAN J G, et al. Sizes effect of CeSn3 on the whiskers growth of SnAgCuCe solder joints in electronic packaging[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26(8): 6194-6197.
- [13] 甘贵生, 杜长华, 许惠斌, 等. 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[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(10): 2875-2881.
GAN Gui-sheng, DU Chang-hua, XU Hui-bin, et al. Low-temperature soldering with stirring for nano-Ni particle-reinforced lead-free Sn-Cu-Ag composite solders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(10): 2875-2881.
- [14] 张亮, 韩继光, 郭永环, 等. 含纳米铝颗粒SnAgCu钎料组织与性能[J]. 焊接学报, 2013, 34(6): 65-68.
ZHANG Liang, HAN Ji-guang, GUO Yong-huan, et al. Microstructure and properties of SnAgCu solders bearing Al nano-particles[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(6): 65-68.
- [15] 皋利利. 稀土Pr和Nd对SnAgCu无铅钎料组织与性能影响研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
GAO Li-li. Effect of Pr and/or Nd on the microstructures and properties of SnAgCu solder[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.

编辑 叶芳