复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第27卷 第1期 2月 2010年
Vol. 27 No. 1 February 2010

文章编号：1000-3851(2010)01-0144-06

新型纳米结构颗粒增强无铅复合钎料性能

邰 枫，郭 福*，刘 彬，申 灏，史耀武
（北京工业大学 材料科学与工程学院，北京 100124）

摘 要： 为了解决传统复合钎料制备中强化颗粒容易粗化的问题，提高无铅复合钎料的性能，选用共晶 Sn－3.5Ag、Sn－3.0Ag－0.5Cu 钎料作为基体，3 种不同类型具有纳米结构的有机-无机笼型硅氧烷齐聚物(POSS)颗粒作为增强相而制成复合钎料。研究了复合钎料的铺展性能、钎焊接头的力学性能和抗蠕变性能。结果表明，复合钎料的润湿性能均优于基体钎料的润湿性能，复合钎料钎焊接头的剪切强度和蠕变断裂寿命均明显提高。在相同条件下，Sn－Ag－Cu 基复合钎料钎焊接头的性能优于 Sn－Ag 基复合钎料钎焊接头。

关键词： 硅氧烷齐聚物；复合钎料；铺展性能；剪切强度；蠕变断裂寿命
中图分类号： TG425 **文献标志码：** A

Properties of new nano-structured particles reinforced lead-free composite solders

TAI Feng, GUO Fu*, LIU Bin, SHEN Hao, SHI Yaowu
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to solve the coarsening problem of reinforcing particles in fabrication of traditional composite solders and enhance the properties of lead-free composite solders, the eutectic Sn－3.5Ag and Sn－3.0Ag－0.5Cu were selected as solder matrix, and three different nano-sized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) particulates were used as reinforcing particles to form composite solders. The spreadability properties, mechanical performance, and creep rupture lives of solder matrix and their new composite solders with different mass fractions were studied. The experimental results indicate that the new composite solders and their joints show better wettability, mechanical properties, as well as longer creep rupture lives than those of the solder matrix. Besides, Sn－Ag－Cu composite solder joints exhibit better properties compared with Sn－Ag composite solder joints.

Keywords: POSS; composite solder; spreadability property; shear strength; creep rupture life

在电子封装结构中，钎料起到连通电流与承载载荷的重要作用[1]。近年来，为了满足电子工业中对严峻服役可靠性的要求，许多研究机构都致力于复合钎料的研究以提高钎料的性能[2-3]。增强相被添加到基体钎料中以形成复合钎料，这些增强相可以是金属元素、金属氧化物以及一些非金属元素，如：Cu、Ni、Ag、Al_2O_3、TOi_2等[4-6]。复合钎料的方法被认为是提高传统钎料综合性能的有效途径。许多研究发现，复合钎料表现出比基体钎料更加优异的力学性能，特别是抗蠕变性能[7-8]。但是这些增强相颗粒周围所形成的金属间化合物在服役的过程中往往容易粗化长大，而由于金属间化合物的脆性本质，增强相与钎料基体，以及钎料基体与基板间界面处粗大的金属间化合物往往会影响到钎焊接头的服役可靠性。

具有纳米结构的有机-无机笼型硅氧烷齐聚物(POSS)是近年来发展起来的一种新型高分子材料[9]。POSS 化合物由无机惰性核心和有机活性官能团组成，活性官能团可以与基体材料发生聚合、表面键合或其他反应达到良好的结合而形成聚合物材料，而其惰性核心在材料服役过程中比较稳定，不易粗化长大，使 POSS 颗粒可以作为有效增强相以提高复合材料的力学性能和稳定性[10]。

基于现有无铅复合钎料存在的问题，以及 POSS 化合物所具有的性质。研究中选用Sn－3.5Ag和Sn－3.0Ag－0.5Cu钎料作为基体，具有纳米结构

收稿日期： 2009-01-05；**收修改稿日期：** 2009-04-15
基金项目： 北京市科技新星计划(2004B03)；霍英东基金(104016)
通讯作者： 郭 福，教授，研究方向：复合钎料和微电子连接技术 E-mail：guofu@bjut.edu.cn

的 POSS 颗粒作为增强相制备复合钎料。研究了不同类型 POSS 颗粒增强复合钎料的铺展工艺性能、力学性能以及蠕变断裂寿命，旨在寻找满足服役要求且综合性能较高的无铅复合钎料。

1　实验方法

选用综合性能优良的 Sn－3.5Ag、Sn－3.0Ag－0.5Cu 无铅钎料作为基体，3 种具有纳米结构的 POSS－TriSilanolPhenyl（POSS 1）、POSS－TriSilanolCyclohexyl（POSS 2）和 POSS－TriSilanol Isobutyl（POSS 3）颗粒作为增强相添加到钎料基体中制成复合钎料。POSS 化合物的分子结构如图 1 所示[10]。研究中采用的具有纳米结构的 POSS 增强颗粒的区别在于不同的 R 基官能团，POSS1 为苯基（Phenyl），POSS 2 为环己基（Cyclohexyl），POSS 3 为异丁基（Isobutyl）。所添加的增强颗粒质量分数为 1%～3%，当质量分数超过 3%时，复合钎料的黏度过大，工艺性能较差且不易焊接。

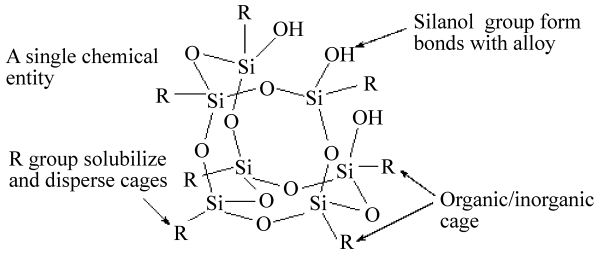


图 1　POSS 分子结构示意图

Fig. 1　Anatomy of POSS molecule

1.1　工艺性能测试

铺展工艺性能试验参照国家标准 GB 11364－89[11]。采用 0.2 mm 厚的 Cu 板作为基板，尺寸为 40 mm×40 mm。Cu 片经 600# 砂纸打磨后，无水乙醇清洗晾干。称取钎料膏 0.227 g 制备样品。铺展工艺性能测试采用坩锅电阻炉进行，炉温控制在 280℃，试样放入炉中保温 2 min。纳米结构颗粒增强的复合钎料与基体钎料在上述同等条件下测试。铺展面积和铺展润湿角是衡量铺展工艺性能的 2 个重要指标，通过 AutoCAD 软件计算铺展面积和润湿角以评估复合钎料的工艺性能。

1.2　力学剪切强度测试

力学性能测试和显微组织观察均采用单剪搭接接头，钎焊接头的尺寸见文献[12]。接头焊接前，Cu 基板要经过体积分数 50% HNO_3 溶液和丙酮清洗以除去铜板上的油渍和氧化层。将钎焊接头排列在焊接模具中，钎焊过程中通过固定在模具上的热电偶控制温度。将安置好接头的模具放在 350℃的预热板上，待模具温度达到 280℃后，取下放在铝板上冷却至室温。钎焊接头两侧外流的钎料需打磨后再进行力学剪切强度测试。显微组织观察的试样要经过砂纸打磨和抛光液抛光。实验采用 LOYYD 型拉伸剪切强度测试仪测量钎焊接头的剪切强度。

1.3　蠕变断裂寿命测试

采用蠕变断裂寿命试验评估钎料在恒定应力条件下的抗蠕变能力。纳米结构颗粒增强复合钎料和基体钎料钎焊接头的蠕变断裂寿命测试均在恒温、恒载的条件下进行，试样断裂时间为其蠕变断裂寿命。蠕变断裂寿命测试同样采用微型单剪搭接接头试样。试验温度为 75℃，应力为 16.17 MPa。蠕变寿命测试设备是自行设计的控制系统[4]。蠕变测试的试样一般不少于 6 个，取其蠕变断裂寿命的平均值作为此种钎料钎焊接头的蠕变断裂寿命。

2　实验结果与讨论

2.1　POSS 颗粒显微组织形貌

POSS 高分子聚合物是具有纳米结构的有机－无机杂化材料，以笼型 Si—O 四面体结构为无机核心，无机核心可以使杂化材料具有良好的耐热和力学性能，而外接有机官能团则可以改善 POSS 颗粒和基体间的相容性，反应性官能团可以使 POSS 与基体发生化学键合[13]。采用透射电子显微镜（TEM）对具有纳米结构的 POSS 颗粒进行粒径分析，图 2 所示为 POSS－TriSilanolCyclohexyl 颗粒

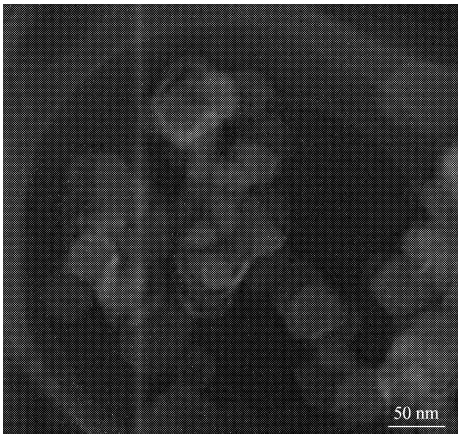


图 2　纳米结构 POSS 颗粒的透射电镜显微组织形貌

Fig. 2　TEM morphology of nano-structured POSS－TriSilanolCyclohexyl particles（POSS 2）

的 TEM 显微组织形貌。由图 2 可知，POSS 2 颗粒的平均粒径为 30 nm，粒径范围为 10～100 nm。

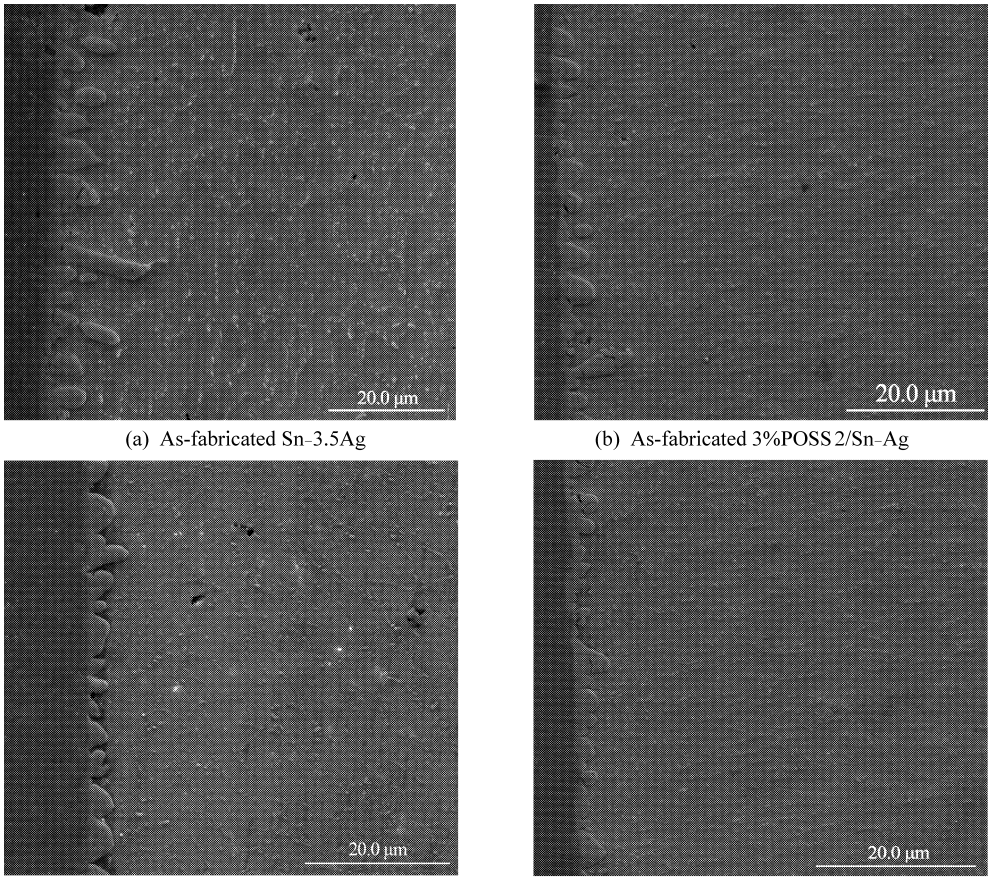
2.2　钎料焊后显微组织形貌

图 3 所示为Sn－3.5Ag、Sn－3.0Ag－0.5Cu 基体钎料以及 3%POSS2 颗粒增强复合钎料的显微组织形貌。从图 3 可以看出，钎料与 Cu 基板界面处均形成了扇贝状的 Cu_6Sn_5 金属间化合物层，钎料内部存在着 β-Sn 晶粒和界面处的 Ag_3Sn 金属间化合物。与 Sn－3.5Ag、Sn－3.0Ag－0.5Cu 基体钎料的显微组织形貌(图 3(a)、3(c))相比，POSS 颗粒增强复合钎料界面处也形成了扇贝状的金属间化合物，复合钎料内部的 Ag_3Sn 金属间化合物在晶界聚集后，呈条状排列，而被包裹的 β-Sn 晶粒得到了一定的细化(图 3(c)、3(d))。这是由于添加的 POSS 颗粒可以较均匀地分布在钎料内部，并和基体产生良好的结合，而且 POSS 颗粒的熔点偏高，钎焊过程中不会熔化，熔融的钎料会依附外加颗粒的表面形核长大。

根据文献[14]，焊后 Sn－3.5Ag 钎料与 Cu 基板界面金属间化合物 Cu_6Sn_5 层厚度为 2～3 μm。如图 3 所示，通过 AutoCAD 软件计算出界面处金属间化合物层平均厚度，共晶 Sn－3.5Ag 钎料钎焊接头界面处 Cu_6Sn_5 层厚度约为 3.346 μm，Sn－3.0Ag－0.5Cu/Cu界面层厚度约为 3.063 μm。3% POSS 2/Sn－Ag 复合钎料界面层厚度约为 3.95 μm，3%POSS 2/Sn－Ag－Cu 复合钎料界面层厚度约为 3.19 μm。所添加的 POSS 颗粒增强相对复合钎料钎焊接头焊后界面处金属间化合物厚度影响不大，这层金属间化合物仍可以很好地起到结合钎料与基板的作用，并通过细化钎料内部组织来达到提高钎料力学性能的目的。

2.3　铺展工艺性能

Sn－3.5Ag、Sn－3.0Ag－0.5Cu 钎料及其复合钎料的铺展工艺性能测试结果如图 4、图 5 所示。图 4 为随着 POSS 颗粒质量分数增加，复合钎料铺展面积的变化曲线。可以看出，复合钎料的铺展面



(a) As-fabricated Sn-3.5Ag　(b) As-fabricated 3%POSS 2/Sn-Ag

(c) As-fabricated Sn-3.0Ag-0.5Cu　(d) As-fabricated 3%POSS 2/Sn-Ag-Cu

图 3　钎焊接头显微组织形貌

Fig. 3　SEM images of solder joint microstructure

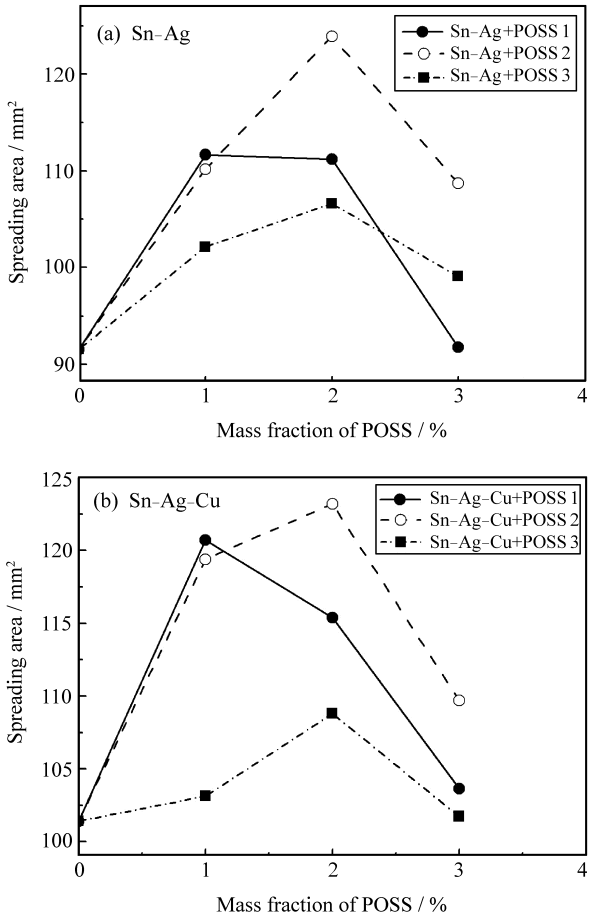


图 4　复合钎料的铺展面积随不同 POSS 颗粒质量分数变化曲线

Fig. 4　Spreading areas of composite solders as a function of different POSS particle mass fractions

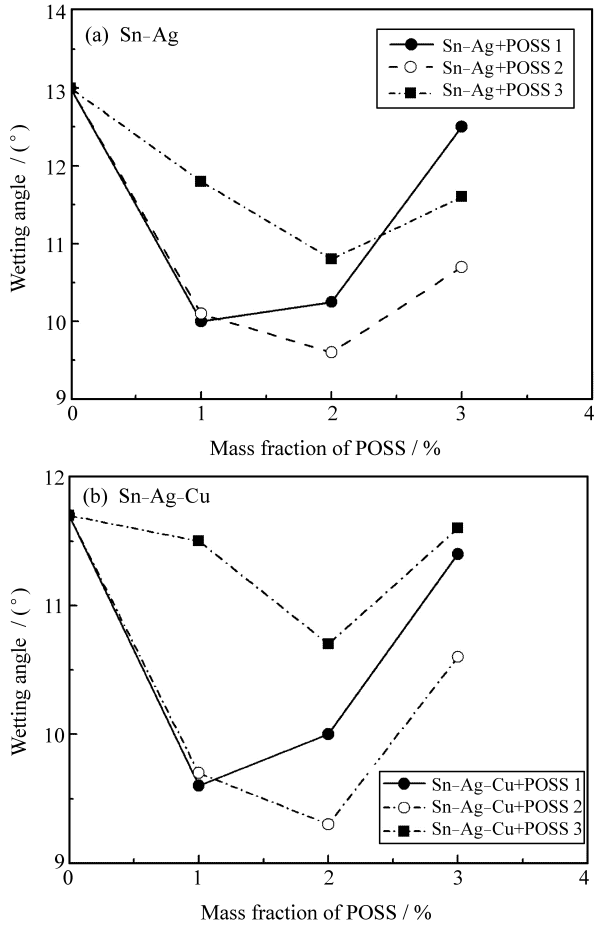


图 5　复合钎料的润湿角随不同 POSS 颗粒质量分数变化曲线

Fig. 5　Wetting angles of composite solders as a function of different POSS particle mass fractions

积均大于基体钎料，即添加的 POSS 颗粒可以优化基体钎料的润湿性能。无论是 Sn－Ag 基还是 Sn－Ag－Cu 基复合钎料，当 POSS1 颗粒的质量分数为 1%时，复合钎料的铺展面积最大，此后随着 POSS1 颗粒质量分数的增加，复合钎料的铺展面积逐渐减小。而当 POSS2、POSS3 颗粒的质量分数小于 2%时，复合钎料的面积逐渐增大，当其质量分数大于 2%时，铺展面积逐渐减小，同时铺展试样的外观质量也逐渐变差。图 5 为随着 POSS 颗粒质量分数增加，复合钎料润湿角的变化曲线。可以看出，复合钎料的润湿角均小于相应的基体钎料，且 2%POSS 2/Sn－Ag 和 2%POSS 2/Sn－Ag－Cu 复合钎料的润湿角最小。此外，从图中可知，相同条件下，Sn－Ag－Cu 基复合钎料的铺展面积均大于 Sn－Ag 基复合钎料，其润湿角均小于 Sn－Ag 基复合钎料，这说明 POSS 颗粒增强 Sn－Ag－Cu 基复合钎料的铺展工艺性能总体上优于 Sn－Ag 基复合钎料，复合钎料的铺展工艺性能能满足实际的需要。

2.4　力学剪切强度

图 6 为随着 POSS 颗粒质量分数增加，复合钎料钎焊接头剪切强度的变化曲线。从图 6 可以看出，与基体钎料钎焊接头相比，POSS 颗粒增强复合钎料钎焊接头的剪切强度明显提高，且随着 POSS 颗粒质量分数的增加，复合钎料钎焊接头的剪切强度不断提高。例如，3%POSS 1/Sn－Ag、3%POSS 2/Sn－Ag 和 3%POSS 3/Sn－Ag 复合钎料钎焊接头的剪切强度与 Sn－3.5Ag 钎料钎焊接头相比分别提高了 29.0%、37.9%和 33.7%；相应地，3%POSS 1/Sn－Ag－Cu、3%POSS 2/Sn－Ag－Cu 和 3%POSS 3/Sn－Ag－Cu 复合钎料钎焊接头的剪切强度比 Sn－3.0Ag－0.5Cu 钎料钎焊接头的剪切强度分别提高了 26.3%、35.1%和 31.9%。3%POSS 2/Sn－Ag 和 3%POSS 2/Sn－Ag－Cu 复合钎料钎焊接头的剪切强度提高幅度最明显。

基体钎料中加入一定质量分数的 POSS 颗粒增

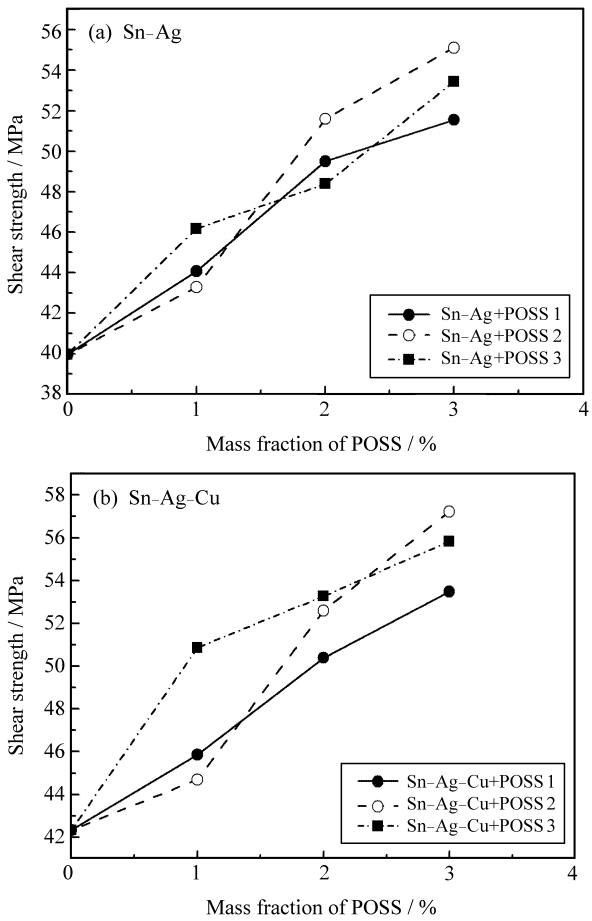


图 6　复合钎料的剪切强度随不同 POSS 颗粒质量分数变化曲线

Fig. 6　Room temperature shear strength of composite solder joints as a function of different POSS particle mass fractions

强相后，POSS 颗粒会形成良好的键合，能够明显阻碍热运动，使物理和力学性能明显改善。此外。笼型无机惰性核心中的 Si—O 基团会在钎料基体内部和晶界处成键，形成 Si—O—Sn 键合。这种 Si—O—Sn 键与 POSS 分子中的 R 基官能团可以有效地阻止增强颗粒团聚的现象。而且 Sn—O 和 Si—O—Sn 键具有良好的热动力学性能，使其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可以产生很好的结合，而且其核心部分是不与钎料基体反应的惰性相，在服役过程中不易粗化，因此 POSS 颗粒之间以及颗粒与基体之间会形成较强的毛细作用，有效地提高钎料的填缝能力，从而提高复合钎料钎焊接头的剪切强度。

2.5　蠕变断裂寿命

在温度 75℃、应力 16.17 MPa 蠕变条件下，复合钎料及基体钎料钎焊接头蠕变断裂寿命测试结果如图 7 所示。从图 7 可以看出，与基体钎料钎焊接头相比，复合钎料钎焊接头蠕变断裂寿命均较长，且随着 POSS 颗粒质量分数的增加，复合钎料钎焊接头的蠕变断裂寿命也逐渐变长。3%POSS 2/Sn－Ag 复合钎料钎焊接头的蠕变断裂寿命是 Sn－3.5Ag 钎料钎焊接头的 5 倍；而 3%POSS 2/Sn－Ag－Cu 复合钎料钎焊接头的蠕变断裂寿命是 Sn－3.0Ag－0.5Cu 钎料钎焊接头的 4 倍。因此与基体钎料钎焊接头相比，复合钎料钎焊接头的抗蠕变性能有所提高。

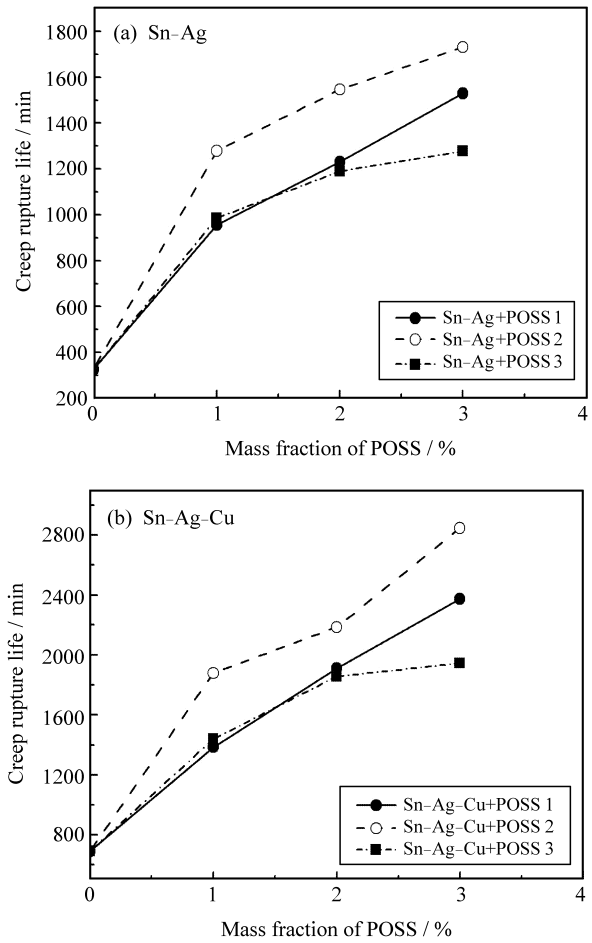


图 7　75℃、16.17 MPa 下，复合钎料的蠕变断裂寿命随不同 POSS 颗粒质量分数变化曲线

Fig. 7　Creep rupture lives of composite solder joints as a function of different POSS particle mass fractions tested at 75℃ under an applied stress of 16.17 MPa

POSS 颗粒加入基体后，可以与基体间产生较高的连接键能，提高钎料晶界的连接强度，从而提高钎焊接头的抗蠕变性能。此外，由于 Si—O 键能较高，蠕变过程中不易断裂，这也可以在某种程度上减轻蠕变过程中常出现的粗化问题[15-17]。复合钎料中，外加纳米结构的 POSS 增强颗粒较均匀地分散在钎料中，由于外加颗粒的熔点偏高，焊接过

程中不会熔化，因此熔融态的钎料合金会依附外加颗粒的表面形核长大，因此 POSS 颗粒可能主要存在于晶界处。蠕变的过程中，基体会发生位错，而处于晶界处的 POSS 颗粒会对位错起到一定的钉扎作用，使其无法再继续移动，产生位错塞积，从而使复合钎料钎焊接头的抗蠕变性能有所提高。此外，在基体材料中除了有主晶界存在外，在外加纳米结构 POSS 颗粒与基体间还存在次晶界。蠕变过程中，位错的启动并不是同时均匀地开始于材料的各个部位，往往是某些局部区域首先开始发生滑移，塑性变形而逐渐扩展。添加的纳米结构 POSS 颗粒会阻碍位错运动，这样便会增加蠕变断裂寿命。

以上结果表明，纳米结构的 POSS 颗粒增强复合钎料具有较高的综合性能。综合考虑铺展工艺性能、力学剪切性能以及蠕变断裂寿命测试结果，得出 Sn－Ag 和 Sn－Ag－Cu 基复合钎料的最佳配比均为 2％POSS 1、3％POSS 2 和 2％POSS 3。此外，纳米结构 POSS 颗粒增强 Sn－Ag－Cu 基复合钎料的性能要优于 Sn－Ag 基复合钎料。

3　结　论

（1）POSS 颗粒的添加可以优化基体钎料的润湿性能，复合钎料的润湿性能优于基体钎料的润湿性能，且 Sn－Ag－Cu 基复合钎料的铺展工艺性能总体上优于 Sn－Ag 基复合钎料，复合钎料的铺展工艺性能可以满足实际的需要。

（2）与基体钎料钎焊接头相比，POSS 颗粒增强复合钎料钎焊接头的剪切强度明显提高。3％POSS 2/Sn－Ag 和 3％POSS 2/Sn－Ag－Cu 复合钎料钎焊接头的剪切强度较相应的基体钎料钎焊接头分别提高了 37.9％和 35.1％。

（3）与基体钎料钎焊接头相比，复合钎料钎焊接头蠕变断裂寿命均较长。相同条件下，3％POSS 2/Sn－Ag 复合钎料钎焊接头的蠕变断裂寿命是 Sn－3.5Ag 钎料钎焊接头的 5 倍；而 3％POSS 2/Sn－Ag－Cu 复合钎料钎焊接头的蠕变断裂寿命是 Sn－3.0Ag－0.5Cu 钎料钎焊接头的4 倍。因此复合钎料钎焊接头具有优良的抗蠕变性能，可以满足在服役条件下的可靠性需要。

（4）Sn－Ag 和 Sn－Ag－Cu 基复合钎料的最佳配比均为 2％POSS 1、3％POSS 2 和 2％POSS 3。纳米结构 POSS 颗粒增强 Sn－Ag－Cu 基复合钎料的性能要优于 Sn－Ag 基复合钎料。

参考文献：

[1] Ning C L. A thorough look at lead－free solder alternatives [J]. Circuits Assembly，1998，9(4)：64-71.

[2] Marshall J L，Calderon J，Sees J，Lucey G，Hwang J S. Composite solders [C]// IEEE Transactions on Components，Hybrids，and Manufacturing Technology. Atlanta：ECTC，1991，14(4)：698-702.

[3] 郭福等. 无铅钎焊技术与应用[M]. 北京：科学出版社，2006：86-99.

[4] Tai F，Guo F，Xia Z D，Lei Y P，Yan Y F，Liu J P，Shi Y W. Processing and creep properties of Sn－Cu composite solders with small amounts of nanosized Ag reinforcement additions [J]. Journal of Electronic Materials，2005，34(11)：1357-1362.

[5] Guo F，Choi S，Lucas J P，Subramanian K N. Microstructural characterization of reflowed and isothermally-aged Cu and Ag particulate reinforced Sn－3.5 Ag composite solders [J]. Soldering and Surface Mount Technology，2001，13(1)：7-18.

[6] Guo F，Lee J，Choi S，Lucas J P，Subramanian K N. Processing and aging characteristics of eutectic Sn－3.5Ag solder reinforced with mechanically incorporated Ni particles [J]. J Electr Mater，2001，30(9)：1073-1082.

[7] Guo F，Lucas J P，Subramanian K N. Creep behavior in Cu and Ag particle-reinforced composite and eutectic Sn－3.5Ag and Sn－4.0Ag－0.5Cu non－composite solder joints [J]. Journal of Materials Sciences：Materials in Electronics，2001，12(1)：27-35.

[8] McDougall J，Choi S，Bieler T R，Subramanian K N，Lucas J P. Quantification of creep strain distribution in small crept lead-free in-situ composite and non composite solder joint [J]. Materials Science and Engineering A，2000，285(1/2)：25-34.

[9] Li G Z，Wang L C，Ni H L. Pittman C U. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers：A review [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers，2001，11(3)：123-154.

[10] Lee A，Subramanian K N. Development of nano－composite lead－free electronic solders [J]. Journal of Electronic Materials，2005，34(11)：1399-1407.

[11] GB 11364－89 钎料铺展性及填缝性试验方法[S]. 北京：中华人民共和国机械电子工业部，1990：168-170.

[12] 邰　枫，郭　福，刘　彬，申　灏，雷永平，史耀武. 等温时效对新型 Sn－Ag 基复合钎料显微组织和力学性能的影响[J]. 复合材料学报，2008，25(5)：8-13.
Tai Feng，Guo Fu，Liu Bin，Shen Hao，Lei Yongping，Shi Yaowu. Microstructure evolution and mechanical properties of Sn－Ag based composite solder joints during isothermal aging [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(5)：8-13.

[13] Shawn H P，Timothy S H，Sandra J T. Developments in nanoscience：Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)－polymers [J]. Solid State and Material Science，2004，8(1)：21-29.

[14] Miric A Z，Grusd A. Lead－free alloys [J]. Soldering & Surface Mount Technology，1998，10(1)：19-25.

[15] Bowers M T，Anderson S，Baker E S. 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.

[16] Rhee H，Subramanian K N，Lee A. Role of imposed cyclic straining on the stress relaxation behavior of eutectic Sn－3.5Ag solder joints [J]. Materials in Electronics，2005，16(3)：169-176.

[17] Lee A，Feher F J，Brem G F，Barber J D. Breakthrough polymer finishing technology：Manufacturing productivity and polymer performance enhancements [C]// Annual Technical Conference－ANTEC，Conference Proceedings. Nashwille：Society of Plastic Engineers，2003：2798-2803.