

SnAgCu 无铅钎料液体在非润湿线上的去润湿现象*

王福学^{1,2)} 张磊²⁾ 史春元¹⁾ 尚建库²⁾

1) 大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028

2) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

摘要 在 Cu 基底上制备了宽度为 200 μm 的非润湿线, SnAgCu 无铅焊膏回流过程中形成的钎料液体在非润湿线上发生去润湿. 对印刷不同厚度锡膏样品回流过程中液体形态的原位观察发现, 焊膏厚度由 950 μm 减小时, 回流液体球冠沿非润湿线分离的长度增加, 当焊膏厚度达到 350 μm 时, 液体被彻底分割为两部分. 通过一个简单模型并运用界面能最小化分析, 给出了非润湿线宽度与液体临界高度之间的关系, 理论分析与实验结果基本一致, 间接反映了微电子钎焊连接中发生桥接的本质.

关键词 无铅钎料, 桥接, 润湿, 去润湿

中图分类号 TG113

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)12-1298-05

DEWETTING OF SnAgCu LEAD-FREE SOLDER LIQUID ON NON-WETTING LINE

WANG Fuxue^{1,2)}, ZHANG Lei²⁾, SHI Chunyuan¹⁾, SHANG Jianku²⁾

1) School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028

2) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHANG Lei, associate professor, Tel: (024)83978832, E-mail: lzhang@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50501022) and National Basic Research Program of China (No.2004CB619306)

Manuscript received 2006-03-28, in revised form 2006-07-17

ABSTRACT Specific non-wetting lines with a definite width of 200 μm were prepared on copper substrates. The dewetting of SnAgCu lead-free liquids on the non-wetting line was observed and recorded *in situ* during the reflow of the samples. It was found that the shapes of the solder liquids varied with the height of the printed solder paste. As the height decreased from 950 μm , the separation length of the liquid along the non-wetting line was elongated gradually. For the solder paste with a height of 350 μm , the liquid sphere cap was completely separated by the non-wetting line. The dependence of the critical height of the solder liquid on the width of non-wetting line was proposed based on interfacial energy minimization. The experiment agreed with the critical height for a 200 μm non-wetting line calculated accordingly. These results gave a clear hint on the origin of solder bridging.

KEY WORDS lead-free solder, solder bridge, wetting, dewetting

表面贴装 (SMT) 技术和球栅阵列互连技术在小型电子产品、微型电子器件的组装中已经成为主流方法. 在回流焊过程中如何将钎料液体控制在由焊盘规定的特定区域, 避免焊接过程中桥连缺陷的发生, 是焊盘设计和工艺参数要考虑的关键问题. 当前超细间距的特征尺寸大约为 100 μm , 用焊膏丝网印刷的传统办法还能够胜任, 若要进

一步提高组装或互连的密度, 有必要发展焊盘 (焊点) 尺寸和间距在数微米到几十微米的互连技术, 因此工艺参数的选择成为精确控制钎料液体位置和形状的关键. 此外, 当前无铅化已是大势所趋, 而无铅焊料的熔点温度比传统的 Sn/Pb 钎料要高, 润湿性也较弱, 这使得电子组装工艺中更容易出现桥连等焊接缺陷, 这些因素凸现出研究无铅钎料液体润湿控制问题的重要性.

Lenz 等^[1] 和 Lipowsky 等^[2] 关于润湿结构上液滴形态的基本理论框架和 Gau 等^[3] 的实验, 开辟了润湿研究的一个新领域: 润湿微结构上的液滴形貌及转变. 其基本思想是: 为了降低总的界面能, 液体在由亲水和疏水区域组成的润湿结构上, 总是尽量增加在亲水表面上的润

* 国家自然科学基金项目 50501022 和国家重点基础研究发展计划项目 2004CB619306 资助

收到初稿日期: 2006-03-28, 收到修改稿日期: 2006-07-17

作者简介: 王福学, 男, 1979 年生, 硕士生

湿,减少在疏水表面上的润湿,最终形成与润湿结构相关的形状.通过改变亲水和疏水结构的面积分配、形状、尺寸便可以使其上的液体形成特定的形状或结构.微电子连接中在焊盘和阻焊层限定的区域内形成焊点的过程实际上就是钎料液体在亲水和疏水两种表面相组成的润湿微结构上受限润湿的结果.因此可以设想,通过改变印刷电路板上焊盘的形状、尺寸、间距等参数,就可以使液态焊料在印刷电路板上自动形成所需要的形状和结构.

Li 等^[4,5]根据自由能最小化原理并利用模拟方法,研究了 L 型焊脚之间发生桥接的影响因素.结果发现钎料液体体积和钎料液体接触角对桥接的形成有明显的影 响,而钎料液体的表面张力对桥接影响不大.这实际上说明,对钎料液体几何形状有影响的参数对桥接能否发生起关键作用.

为了进一步明确影响桥接的关键因素,本文研究了 SnAgCu 钎料液体在纯 Cu 基底上被线状非润湿区分割的去润湿现象,并利用简单模型结合表面能最小化原理分析了非润湿区宽度与钎料液体去润湿形态之间的关系,并且总结了避免桥接发生所应遵循的准则.

1 实验方法

1.1 试样制备

在边长 1 cm 的正方形纯 Cu 块一侧正中用线切割加工出宽度为 $(200 \pm 10) \mu\text{m}$,深度适当的直线状槽沟.再将高温胶填入槽沟内,待胶凝固后放入加热炉内于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘焙 15 min,排出高温胶内的气体,使高温胶性能达到稳定,然后将有沟槽和高温胶的 Cu 块表面磨平并抛光,最终制备出有一线状区的平整 Cu 基底.

印刷 SnAgCu 锡膏需要制备模板.为实现精确对中,取上述相同的 Cu 块,在同一侧面的中心钻直径为 5.5 mm 的深孔,并用线切割机垂直于孔径向的方向上切取一定厚度的片,磨平并抛光后得到有圆形通孔的 Cu 片模板,为了印刷不同厚度的锡膏,模板片的厚度从 $350\text{--}950 \mu\text{m}$ 不等.

所用锡膏为 Sn-3.2Ag-0.5Cu(质量分数, %) 焊料粉末与焊剂的混合物,焊料的熔点是 $217 \text{ }^\circ\text{C}$.经实际测定,熔化后 SnAgCu 的体积占锡膏总体积的 53%.锡膏的印刷过程与电子封装中的锡膏印刷类似,将模板放在基底上对齐并固定,使线状区通过模板圆孔的中心,然后涂上焊膏,用刮刀刮平,拿掉模板即制得试样.

1.2 回流过程的观察和记录

在自制的桌上型回流过程原位观察系统中研究不同厚度锡膏的回流过程,如图 1 所示.该系统主要由加热炉、温控系统、气氛控制系统和观察记录系统组成,加热炉的顶盖有石英观察窗用于观察.试样放入加热炉并封盖,抽真空后通入流动氩气.随后快速升温至 $190 \text{ }^\circ\text{C}$,再以 $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,并保温 15 min,在整个升温加热过程中,用体视显微镜结合相机从顶视位置记

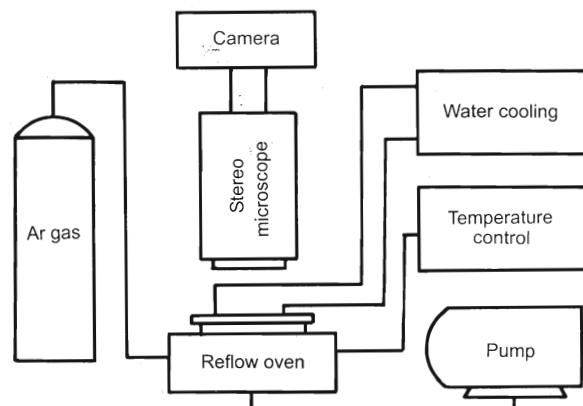


图 1 回流过程原位观察系统原理结构示意图

Fig.1 Schematic drawing of the equipment for the *in situ* observation of reflowing process

录 SnAgCu 锡膏回流过程的形态变化.

2 实验结果

图 2a 所示为 SnAgCu 焊膏经印刷脱模后的顶视形貌,SnAgCu 焊膏形成了与模板孔形状一致的扁圆柱体.圆柱体的直径和高度与模板孔的相同,由于锡膏的粘性,脱模后会在圆柱体顶部边缘留下飞边.

试样在加热到 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 过程中焊膏首先软化,焊剂流动能力增强,焊料球最终被焊剂完全覆盖,在加热到 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中,被焊剂覆盖的焊料球在大约 $217 \text{ }^\circ\text{C}$ 完全熔化并融合形成液态球冠;随后从液态球冠底边与线状区交叉的左右两点开始,曝露的线状区逐渐向中心延长,液态球冠随之沿线状区被逐渐分开, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温过程中,液体形状不再发生明显变化,最终得到稳定液体形态.图 2b 所示为厚度 $350 \mu\text{m}$ 的锡膏熔化后液态球冠被完全分割的宏观形貌,可以看出线状区全部显露出来,球冠液体被分成基本对称的两半.图中月牙形高光区域来自于液态金属表面对环形照明光的反射.

使用通孔直径均为 5.5 mm,而厚度不同的印刷模板,可以获得 $350\text{--}950 \mu\text{m}$ 高度不等的锡膏圆柱试样.不同试样历经相同加热回流过程, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温最终形成的液态稳定形状也有显著差异.由图 3 可见,高度 $950 \mu\text{m}$ 的锡膏所形成液态球冠沿线性区被分割的距离很短,大约仅占据球冠底面直径的 $1/3$;而高度 $650 \mu\text{m}$ 的锡膏被分割的距离增长,达到了底面半径的 $1/2$;而高度为 $350 \mu\text{m}$ 的锡膏所形成的液体则被完全分割.

针对锡膏厚度 h_s 不同的样品,对相同条件下得到的照片进行测量.为了方便精确量化,把未被分割的液体看作是一种桥接,可以测量桥面中间最窄处的宽度 w_{br} ,得到表 1 所列结果.焊膏高度由 $950 \mu\text{m}$ 减小到 $450 \mu\text{m}$,桥接宽度则由 4.07 mm 逐渐缩小到 2.13 mm;而高度为 $350 \mu\text{m}$ 的锡膏则不会发生桥接.另外还测量了液体球冠与 Cu 基底接触圆的直径 d ,也列于表 1 中.经过比较发

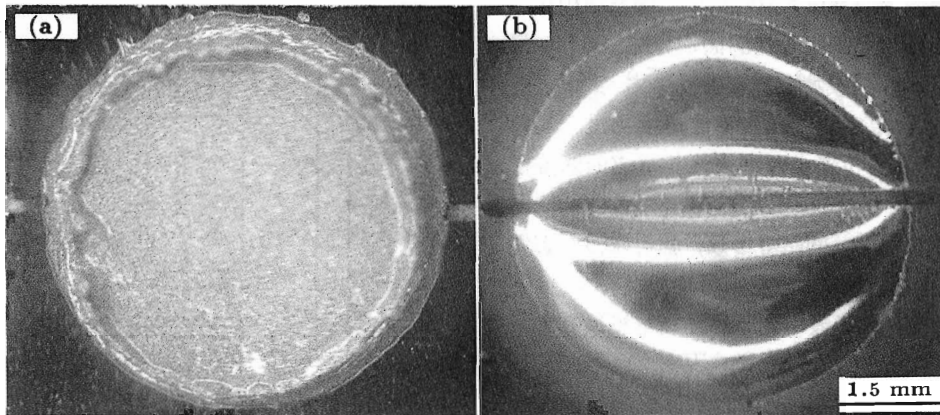


图2 脱模后的锡膏形貌和厚度为 $350\ \mu\text{m}$ 的锡膏回流后钎料液体被线状区分割的形貌

Fig.2 Morphologies of the solder paste after the template released (a) and the solder liquid separated by the non-wetting line after reflowing of the paste with $350\ \mu\text{m}$ in thickness (b)

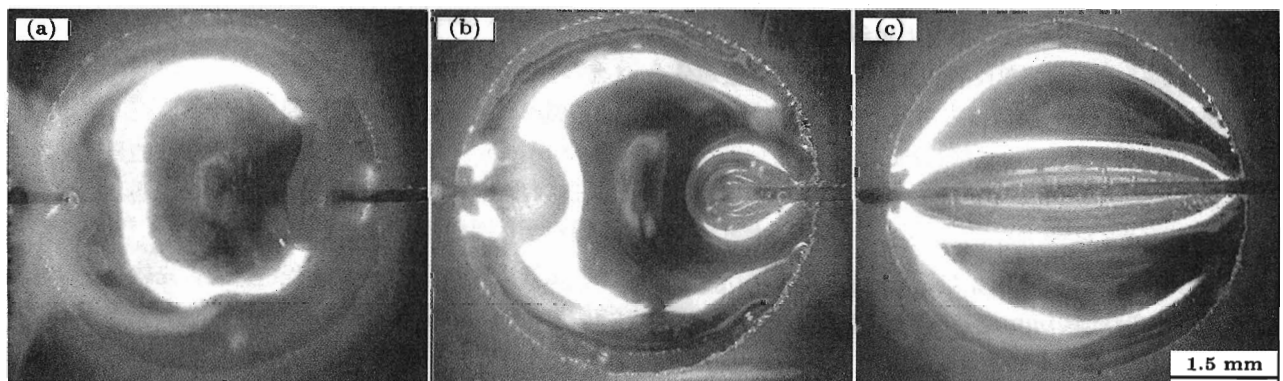


图3 印刷厚度为 950 , 650 和 $350\ \mu\text{m}$ 的焊膏回流后, 钎料液体被线状区分割的形貌

Fig.3 Morphologies of the separated solder liquid during the reflow of the solder paste on a $200\ \mu\text{m}$ non-wetting line, the heights of the printed solder paste were $950\ \mu\text{m}$ (a), $650\ \mu\text{m}$ (b) and $350\ \mu\text{m}$ (c)

表1 不同焊膏厚度时被分割或部分被分割球冠的桥接宽度、接触圆直径实测尺寸、球冠高度和桥接边缘高度的计算值

Table 1 Dimensions of the liquid sphere cap separated or partially separated for different heights of solder paste h_s

$h_s, \mu\text{m}$	w_{br}, mm	d, mm	$h_{sc}, \mu\text{m}$	$h_{be}, \mu\text{m}$
950	4.07	5.93	844	403
750	3.35	5.77	708	374
650	2.94	5.75	621	357
550	2.54	5.72	533	329
450	2.13	5.75	433	293
350	—	5.75	334	—

Note: Symbol meanings see Fig.5

现, 高度为 $350\text{--}750\ \mu\text{m}$ 的锡膏最终得到的接触圆直径均在 $5.75\ \text{mm}$ 左右, 高度最高的锡膏 ($950\ \mu\text{m}$) 得到的接触圆直径为 $5.93\ \text{mm}$, 比 $5.75\ \text{mm}$ 略有增大。

3 分析与讨论

SnAgCu 钎料液体被非润湿线分割可以归属于液体在非均质基底上的去润湿 (dewetting) 现象 [6]。所谓液

体的去润湿实际上反映了液体抵抗形状变化的情况。根据现象可以将液体去润湿的方式分成两类, 调幅分解型去润湿 (spinodal dewetting) 和形核型去润湿 (nucleation dewetting) [7]。前者一般发生在均质基底上, 由于液态薄膜表面涨落引起厚度不均, 进而导致液态薄膜破溃而最终形成调幅花样; 而形核型去润湿则通过基底表面上预存的缺陷, 如异质颗粒、孔洞、薄膜与基底间存有的微气泡等对液体的排斥使液体膜破溃产生去润湿, 液体围绕孤立缺陷破溃形成圆环或网状图样 [8]。这里的孤立缺陷是指基底上缺陷之间的距离足够大, 形成的圆环之间不会接触。而在有润湿性差异的非均匀基底上, 特定厚度的液态薄膜也会发生破溃形成与基底润湿性相关的形状 [9,10]。

当前, 对去润湿的实验和理论研究主要针对高分子和水等薄膜, 由于控制这类材料的相互作用是分子间作用力, 所以数十纳米到数微米尺度上的去润湿研究必须考虑分子间相互作用 [11]。而主导金属或合金的液体的是短程相互作用, 即原子间作用力, 对本实验所研究的宏观系统不会有明显的影响。针对所研究的 SnAgCu 钎料在线状非润湿区去润湿的现象, 其主导作用力仍然是表面张力和

重力的作用。

为了得到非润湿线宽度与 SnAgCu 被分割的参数之间的关系，不考虑 SnAgCu 被分割的动态过程，而是在热力学框架内，运用能量最小化方法分析所研究的系统。将 SnAgCu 液体分割前、后分别表述为如图 4a, b 所示的两种状态，为了分析的方便，对所研究的系统进行了简化：(1) 忽略重力的影响，也就是说由于被非润湿线排开的液体量很小，不会明显引起线两侧液态重心高度的变化；(2) 发生临界分割的润湿线两侧的液体表面形成 1/4 圆弧。简化 (1) 的目的是将研究系统的能量变化限制在与表面有关的能量，其它对自由能有贡献的因素，比如重心变化对能量的影响，可以在建立了模型之后再加以讨论。发生临界分割的表面形状如图 4b 中细虚线所示，但这种形状并非稳定态。简化 (2) 更接近于能量较低的稳定分割液体表面形状，且更有利于估算。用 1, 2, 3, 4 分别表示系统中存在的焊剂、钎料液体、Cu 基底和非润湿区各相，用数字组合，如 12, 23 和 24 表示各相彼此间的界面，并用来说作为后面公式中对应界面能的下标。

以虚线内的部分作为研究系统，设 W 为非润湿线宽度， H 为钎料液体高度， γ 为两相之间的界面能，沿垂

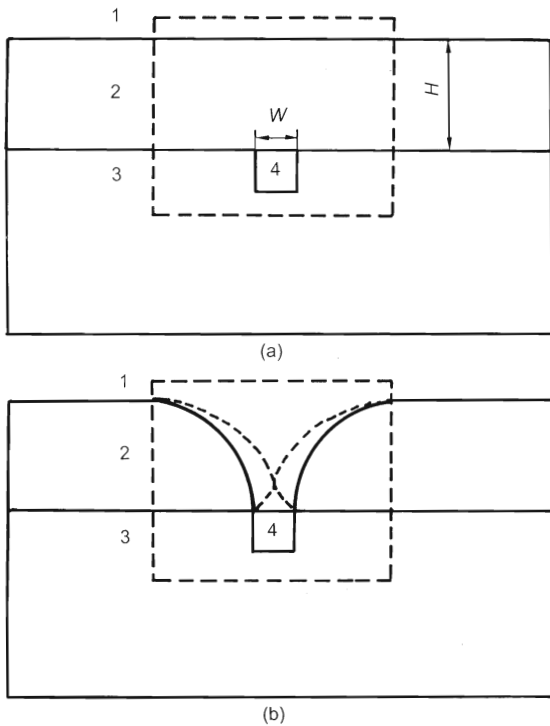


图 4 液态焊料去润湿过程示意图

Fig.4 Schematic plain shape for a solder liquid before (a) and after (b) dewetting on a non-wetting line (1, 2, 3, 4 represent flux, solder liquid, copper substrate and non-wetting line, respectively. W and H denote the width of the non-wetting line and the thickness of the solder liquid, respectively)

直于该截面方向取单位长度 1，图 4 中两种状态的总界面能分别为 G_a 和 G_b ，可以表示为

$$G_a = \gamma_{12}(2H + W) + \gamma_{24}W + \gamma_{23}(2H) \quad (1)$$

$$G_b = \gamma_{12}(\pi H) + \gamma_{14}W + \gamma_{23}(2H) \quad (2)$$

根据自由能最小化原理，系统总是向着自由能降低的方向变化，最终的平衡态为自由能最小的状态。所以钎料液体发生自分割必须满足的条件为 $G_b - G_a < 0$ ，代入式 (1) 和 (2) 可以得到如下不等式：

$$\frac{H}{W} < 0.877 \left(1 - \frac{\gamma_{14} - \gamma_{24}}{\gamma_{12}} \right) \quad (3)$$

式中

$$\frac{\gamma_{14} - \gamma_{24}}{\gamma_{12}} = \cos \theta_{24} \quad (4)$$

式中， θ_{24} 则正好对应于钎料液体在非润湿线材料基底上的接触角。如此以来，只需要知道接触角就能得到宽度一定的非润湿线上钎料液体可以被分割的高度范围，即

$$H < 0.877(1 - \cos \theta_{24})W \quad (5)$$

SnAgCu 钎料液体在固结的高温胶基底上形成圆球，实测接触角在 $170^\circ - 180^\circ$ 之间，若再代入非润湿线宽度 $W = (200 \pm 10) \mu\text{m}$ ，可得 $H < (350 \pm 15) \mu\text{m}$ 。

锡膏回流一般可以得到标准球冠，实验过程中去润湿前的球冠高度 h_{sc} 可以根据表 1 中球冠底部接触圆的直径求得，所得结果亦列于表 1 中。高度 $350 \mu\text{m}$ 锡膏回流得到的 SnAgCu 液态球冠高度为 $334 \mu\text{m}$ ，满足了实现钎料液体分割的高度条件，实验中确实表现为整个球冠被非润湿线分割。此外，如果假设未被完全分割或保持部分桥接的液体形状近似为球冠，还可以根据如图 5 所示的简单几何关系求得桥接边缘的高度 h_{be} ，其结果也列于表 1 中。桥接边缘处的高度间接反映了非润湿线能够分割的液体高度，锡膏高度为 $450 - 750 \mu\text{m}$ 的回流液体的桥接边缘高度为 $293 - 374 \mu\text{m}$ ，基本满足模型分析的结果。只

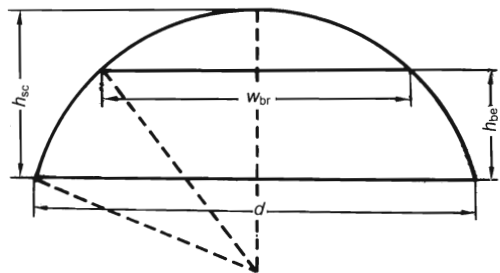


图 5 被分割球冠侧面示意图

Fig.5 Schematic plain geometry of side view of a separated sphere cap (the height of the sphere cap is denoted by h_{sc} , the width of the bridge and the height at the edge of the bridge are indicated by w_{br} and h_{be} , respectively)

有高度为 950 μm 对应的结果偏差较大. 测量误差再加上较大的球冠坡度导致液体被分割处高度计算误差的增大可能是主要原因; 另外重力的影响随锡膏量的增多也不容忽视, 根据估算, 重力对高度计算结果的影响从锡膏高度 350 μm 时的 5% 增加到 950 μm 时的 10%.

从上述的实验和分析结果可以看出, 液体能否被一定宽度的非润湿线分割的关键取决于液体的高度与非润湿线的线宽之比, 而该比值与非润湿线所属材料上液相的润湿能力有关, 根据模型分析所得的不等式中接触角的大小就反应了润湿的能力. 实际上, 本文中采用了非润湿线而非部分润湿线的术语, 主要是为了强调 SnAgCu 液体在所用高分子材料上的润湿角接近于 180° , 这与钎料液体在 PCB 板阻焊层上的行为类似.

Li 等^[4,5]认为发生桥接的关键因素是钎料液体体积以及钎料液体与焊脚和焊盘之间的接触角, 而与钎料液体的表面张力关系不大. 由于受焊脚形状的影响他们得到的液体形状并不规则, 但实质上在尺寸有限的焊盘上钎料体积的变化改变了焊盘局部的钎料液体高度, 而接触角同样能改变液体局部的高度. 他们得到桥接与表面张力关系不大的结论也与本文的模型分析相符. 本文的实验和分析结果从发生桥接的逆过程印证了他们的结果.

4 结论

(1) 在纯 Cu 基底上加工出宽为 200 μm 的非润湿线, 锡膏回流过程中形成的钎料液体在非润湿线上发生去

润湿, 球冠形液体从接触圆根部沿非润湿线被分割.

(2) 950—450 μm 高度的锡膏回流后液体沿非润湿线分割的长度逐渐增加, 直到 350 μm 高的锡膏回流后液体球冠被完全分割.

(3) 简化模型结合界面能最小化分析得到了发生分割的液体球冠高度与非润湿线宽度的关系, 实验结果与之基本符合. 这些结果间接反映了桥接发生的本质.

参考文献

- [1] Lenz P, Lipowsky R. *Phys Rev Lett*, 1998; 80: 1920
- [2] Lipowsky R, Lenz P, Swain P S. *Colloids Surf*, 2000; 161A: 3
- [3] Gau H, Herminghaus S, Lenz P, Lipowsky R. *Science*, 1999; 283: 46
- [4] Li M Y, Ban H S, Kim Y P, Wang C Q, Zhang L. *J Electron Pack*, 2004; 126: 23
- [5] Li M Y, Wang C Q, Zhang L. *Prog Nat Sci*, 2001; 11: 221
- [6] Reiter G. *Phys Rev Lett*, 1992; 68: 75
- [7] Herminghaus S, Jacobs K, Mecke K, Bischof J, Fery A, Ibn-Elhaj M, Schlagowski S. *Science*, 1998; 282: 916
- [8] Thiele U, Mertig M, Pompe W. *Phys Rev Lett*, 1998; 80: 2869
- [9] Bruschi L, Kühne H, Thiele U, Bär M. *Phys Rev*, 2002; 66E: 011602
- [10] Slavchov R, Radoev B, Stöckelhuber K W. *Colloids Surf*, 2005; 261A: 135
- [11] Seemann R, Herminghaus S, Jacobs K. *Phys Rev Lett*, 2001; 86: 553