

铜表面微结构化对惰性润湿和反应润湿的影响

杨海鹏, 石 玟[✉], 林巧力, 慈文娟, 张 刚

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 兰州 730050

利用纳秒激光在铜基板表面构建不同线间距的网格以得到不同的表面粗糙度。以乙二醇/铜惰性润湿体系和锡/铜高温反应润湿体系为研究对象,采用改良座滴法研究了纳秒激光铜表面微结构化对惰性润湿和反应润湿的影响。结果表明,在不同类型的网格未出现液滴的不对称,惰性润湿符合 Wenzel 模型而反应润湿结果则偏离此模型,即在可润湿的体系中,粗糙度增加可促进惰性润湿铺展,但会恶化反应润湿铺展。高温下反应润湿偏离此模型可归因于毛细管结构的消失和粗糙表面的微凸结构阻止了三相线的移动,故粗糙度的增加未能促进润湿。

关键词 纳秒激光 铜基板表面 纹理构造 微观结构 惰性润湿 反应润湿

中图分类号: TG174. 143 文献标识码: A

Effect of Cu Surface Microcosmic Morphology on the Inert Wetting and Reactive Wetting

YANG Haipeng, SHI Yu[✉], LIN Qiaoli, CI Wenjuan, ZHANG Gang

State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China

Nanosecond laser was used to construct meshes with different line spacing on the surface of copper substrate to create different surface roughness. The influence of nanosecond laser microstructure on inert wetting and reactive wetting of copper was studied by using modified sessile drop method. The results showed that the different types of meshes did not cause asymmetric droplet, and the inert wetting was consistent with Wenzel model, while the reactive wetting results deviated from the model. In the inert wettable system, as predicted by Wenzel model, the increased roughness would promote the final wettability. The deviation of reactive wetting can be attributed to the fact that the asperities of the rough surface prevents the triple line from moving, and thus the increase of the roughness does not promote the wettability.

Key words nanosecond laser, Cu surface, texturing, microstructure, inert wetting, reactive wetting

0 引言

在电子封装领域,钎料与基板的良好润湿性是实现可靠连接的前提。在实际钎焊过程中,润湿性总是受诸多因素的影响,例如基材表面状态、气氛、钎剂活性等^[1-2],其中基材表面不同的纹理结构(或粗糙度)是导致润湿性差异且颇具争议的影响因素之一。依据 Wenzel^[3]模型:

$$\cos\theta_w = s_y \cos\theta_y \quad (1)$$

当体系初始处于可润湿状态时,即 $\theta_y < 90^\circ$ 时,真实粗糙表面与理想平面之间的投影面积之比(s_y)越大,则表现润湿性越好, θ_w 越小。而 Shuttleworth 和 Bailey^[4]则提出粗糙表面的微凸体会对液体的流动造成严重的障碍,使得接触角增大。

近年来,越来越多的学者通过改变或构造基板表面的微观结构研究其对润湿性能的影响。目前,关于基板表面微观结构对润湿的影响主要集中于利用各种加工方法制备超疏水或超亲水表面^[5-8],而基板表面微观结构对钎焊等高温润湿过程的影响主要是基于粗糙度对其影响的研究^[9-10]。与常温下惰性润湿相比,高温反应润湿伴随着溶解、扩散和金属间化合物形成等复杂过程,所以粗糙度对其润湿性能的影响更为复杂,现有的研究结果也往往相互矛盾。Sathyanarayan^[11]研究了锡基钎料在粗糙基板表面的润湿行为,发

现粗糙度的存在促进了钎料在基板表面的润湿铺展。然而,Chen^[12]和 Wulf^[13]发现相关高温反应润湿体系中粗糙表面导致润湿性变差。Voytovich^[14]在研究基板表面粗糙度对 AgCuTi/Al₂O₃ 体系的影响时发现粗糙度对最终接触角没有明显的影响。

随着激光加工技术的快速发展,激光已广泛应用于各种精密加工过程,包括加工基板表面的微结构。Song^[15]和 Chen^[16]等采用飞秒激光在基板表面构造微观结构,得到超疏水表面和润湿性能提高的基板表面。可见,采用激光调控基板表面构造不同的微观结构的润湿性能是有效且具有潜力的。本研究采用纳秒激光打标机在 Cu 基板表面构造网格微观纹理形貌,通过改变线间距得到四个不同参数的形貌;随后,研究了 Sn 和乙二醇两种不同的润湿体系在经过微结构化铜表面的润湿行为,利用润湿角测量软件测量润湿角,并对 Sn/Cu 反应润湿体系的界面微观结构进行观察。

1 实验

本实验采用的材料为纯 Sn (99.9%,质量分数,下同),T2 紫 Cu (99.9%),乙二醇(99%,简称 EG)。纯 Sn 机械打磨成约为 2 mm×2 mm×2 mm 的方块,铜基板的尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm。将铜基板进行机械打磨并抛光后采用纳秒激光打标机(HY-TS20A)对基板表面进行网格状纹理构

基金项目:国家自然科学基金(51675256);甘肃省基础研究创新群体计划项目(17JR5RA107);兰州理工大学红柳优秀青年人才扶持计划项目;甘肃省引导科技创新发展专项资金项目(2019zx-08)

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (51675256), Gansu Basic Research and Innovation Group Plan Project (17JR5RA107), Lanzhou University of Technology Hongliu Outstanding Young Talents Support Project and Special Fund Project for Guiding Scientific and Technological Innovation and Development in Gansu Province (2019zx-08).

✉ shiyu@lut.cn

16109

DOI: 10.11896/cldb.19070252

造线间距依次为 100 μm、85 μm、75 μm 和 50 μm 激光扫描参数如表 1 所示。图 1 为 Cu 基板表面激光扫描路径示意图, 在经过相互垂直的两次扫描后得到网格纹理形貌。通过改变线间距得到一组不同类型的网格纹理形貌。采用自动变焦三维表面测量仪(Infinite Focus G4) 获得基板表面三维形貌及轮廓形貌, 利用表面粗糙度仪(济宁鲁科, LK-TR20) 获得表面粗糙度(Ra)。

表 1 激光扫描参数

Table 1 Laser scanning parameters

Power/W	Scanning speed/mm/s	Frequency/kHz	Pulse width/nm	Defocus distance/mm
20	500	30	200	0

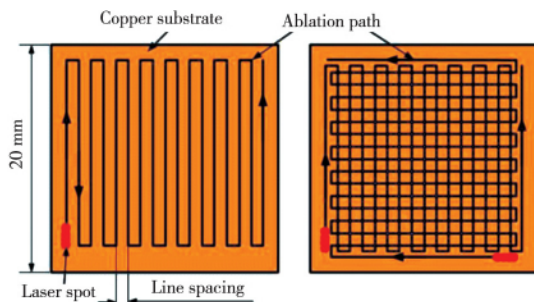


图 1 激光构造微观纹理路径示意图

Fig. 1 Schematic diagram of micro texture path of laser construction

实验方法为改良座滴法, 采用设备有光学接触角/界面张力测量仪(OA60) 和材料表面张力及润湿测试系统, 该设备由真空泵、温度控制柜、激光光源、CCD 相机及计算机数据处理系统组成, 它可以对熔融金属在基板上的润湿铺展过程进行拍摄, 并且将采集的图像传送到计算机系统, 利用软件 FTA32 对润湿角和润湿铺展半径进行测量。

在润湿实验前, 将样品放入丙酮中用超声波清洗 3 min, 以去除样品表面的污染物及材料表面的氧化皮。EG/Cu 润湿体系的润湿过程采用光学接触角测量仪记录, 在同一基板上进行三次润湿实验, 求得最终接触角的平均值为平衡润湿角。Sn/Cu 高温润湿体系在材料表面张力及润湿测试系统中进行实验, 将清洗后的 Cu 基板装入炉腔中, Sn 粒放入试样管中抽真空至 1×10^{-4} Pa 后开始加热, 加热速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将炉内温度加热到 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 后降温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 待温度稳定后将提前装好的 Sn 粒滴落进行润湿实验。用 CCD 相机监测记录整个润湿过程, 拍摄速率为 850 帧/s。

2 结果与讨论

2.1 表面纹理构造

图 2 为激光加工后不同线间距基板表面的三维形貌图。由图 2 可见, 母材经激光作用后, 母材熔化并有部分金属堆积在微槽两边。经过激光处理的基板是由原始基板、激光刻蚀的微槽和微槽两边的熔化金属三部分组成。随着激光扫描线间距的减小, 原始基板表面的占比减小, 当线间距减小至 $50 \text{ } \mu\text{m}$ 后基板表面完全由激光刻蚀的微槽和熔化金属两部分组成, 原始基板表面基本消失, 并且存在严重氧化的痕迹。对激光处理后的基板表面采用表面粗糙度仪进行粗糙度测定(测量范围为 $20 \text{ } \mu\text{m}$) 粗糙度的特征由轮廓算术平均

偏差(Ra)表示, 得出随着激光扫描线间距的减小基板表面粗糙度增大的规律, 线间距与粗糙度之间的关系曲线如图 3 所示。

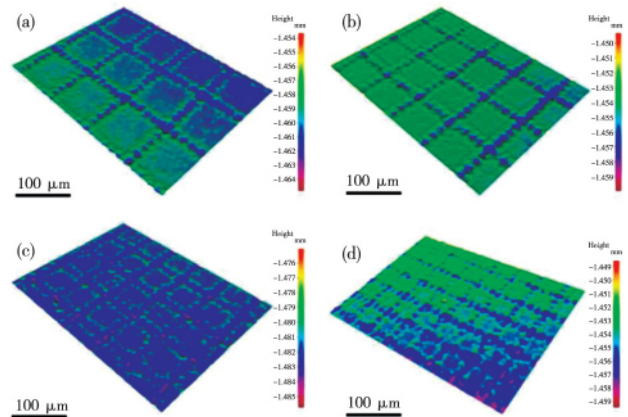


图 2 Cu 基板表面不同线间距基板表面的三维形貌照片: (a) $100 \text{ } \mu\text{m}$, (b) $85 \text{ } \mu\text{m}$, (c) $75 \text{ } \mu\text{m}$, (d) $50 \text{ } \mu\text{m}$ (电子版为彩图)

Fig. 2 3D morphology photos of Cu substrate surface with different line spacing: (a) $100 \text{ } \mu\text{m}$, (b) $85 \text{ } \mu\text{m}$, (c) $75 \text{ } \mu\text{m}$, (d) $50 \text{ } \mu\text{m}$

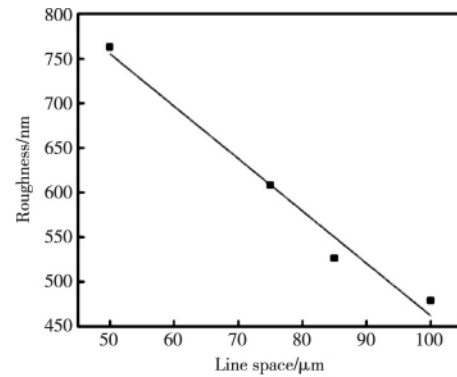


图 3 基板表面线间距与粗糙度之间的关系

Fig. 3 Relation between line spacing and roughness of the substrate surface

2.2 表面形貌对惰性润湿性的影响

EG 在光滑基板表面和经过激光处理基板表面的动态接触角变化曲线如图 4a 所示。在 $t=0$ 时, EG 在光滑基板表面和经过激光处理的基板表面均处于润湿状态, 但润湿过程存在明显不同。可以观察到, EG 在光滑基板表面的润湿角为定值, 而经激光处理基板表面的接触角的变化呈现出对时间的依赖性。EG 在线间距为 $100 \text{ } \mu\text{m}$ 的基板表面润湿铺展时具有较大的初始接触角且接触角变化的过程最为缓慢, 在 3.5 s 时达到平衡状态, 而其他线间距基板的润湿过程均在 1 s 内达到平衡状态。最终接触角随着线间距的减小而减小, 当线间距为 $50 \text{ } \mu\text{m}$ 时, 接触角减小至 15.6° , 即粗糙度的增加促进了 EG 在铜基板表面的润湿铺展, 粗糙度与接触角之间的关系曲线如图 4b 所示。在 EG/Cu 润湿体系中, EG 在光滑 Cu 基板上的润湿角为 34° , 且随着粗糙度的增加而减小, 实验结果与 Wenzel^[3] 模型预测结果一致。

对于 EG/Cu 惰性润湿体系, 液体在经过激光处理的微结构表面存在两种流动模式, 即在微槽内流动和在基板表面流动, 两种流动模式具有不同的驱动力。在基板表面流动的驱动力遵循基本的杨氏方程:

$$F_a(t) = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} - \sigma_{LV} \cos\theta(t) \quad (2)$$

式中: σ_{SV} 、 σ_{SL} 、 σ_{LV} 分别为固/气、固/液、液/气的表面张力, $\theta(t)$ 为瞬时接触角^[17]。而液体在激光处理的微槽中流动的驱动力可表示为 $2\pi r\gamma\cos\theta$, 其中 r 为毛细管半径, γ 为表面张力^[18-19]。因此, 微槽中额外的毛细作用力促进了 EG 在激光处理基板表面的润湿铺展。

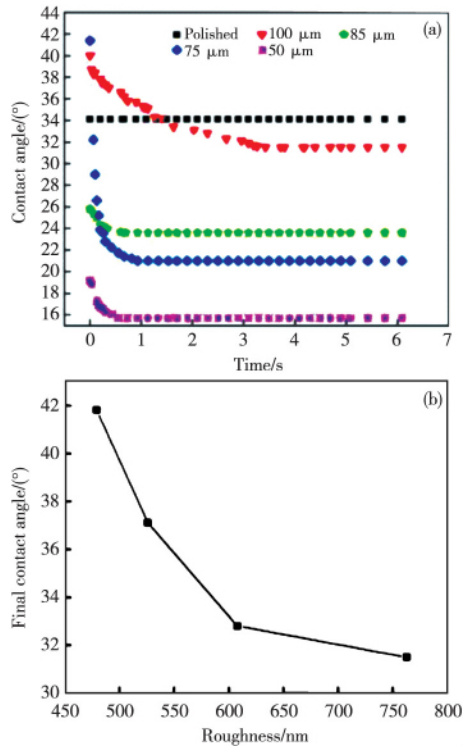


图4 (a) EG/Cu 润湿体系的动态接触角和 (b) 最终润湿角随粗糙度的变化关系

Fig. 4 (a) Dynamic wetting angle of EG/Cu wetting system and (b) relation curve of final wetting angle with roughness

2.3 表面形貌对高温反应润湿的影响

图5为 Sn/Cu 高温反应润湿体系在光滑 Cu 基板和经过激光处理的基板经高温真空润湿炉恒温润湿铺展 10 min 后得到的俯视形貌。由图5可以看出, Sn 在光滑基板表面和经过激光处理的基板表面均获得各向同性的对称球冠状形貌, 表明采用纳秒激光构造的网格状纹理结构对钎料润湿铺展的取向未造成影响。

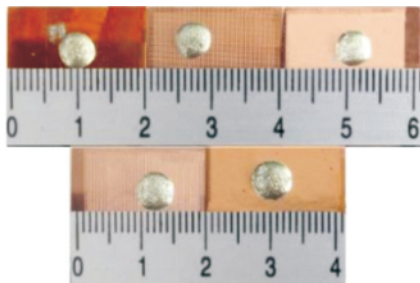


图5 Sn 在光滑基板及激光处理基板表面润湿后的宏观形貌

Fig. 5 Macro morphologies of Sn after surface wetting of smooth substrate and laser textured substrate

由图6a可以看出, Sn 在光滑 Cu 基板表面和经过激光处理 Cu 基板表面的润湿铺展过程具有相似的动力学趋势, 即在第一阶段润湿铺展的前期接触角快速减小, 第二阶段润湿

铺展的后期接触角缓慢变化直至润湿平衡。由图6b可知, 当基板网格纹理线间距从 100 μm 减小至 50 μm 时(粗糙度增加)接触角增大, 变化范围为 34~44°。尽管随着基板表面粗糙度的增大接触角仅有几度的变化, 但是接触角随粗糙度呈有规律的变化, 所以接触角的差别并非是由误差所引起的。结果表明, 由纳秒激光对基板表面处理所造成的表面粗糙度对 Sn/Cu 反应润湿体系有负面影响, 粗糙度的增加造成最终接触角增大, 此结果与 Wenzel^[3] 模型冲突。

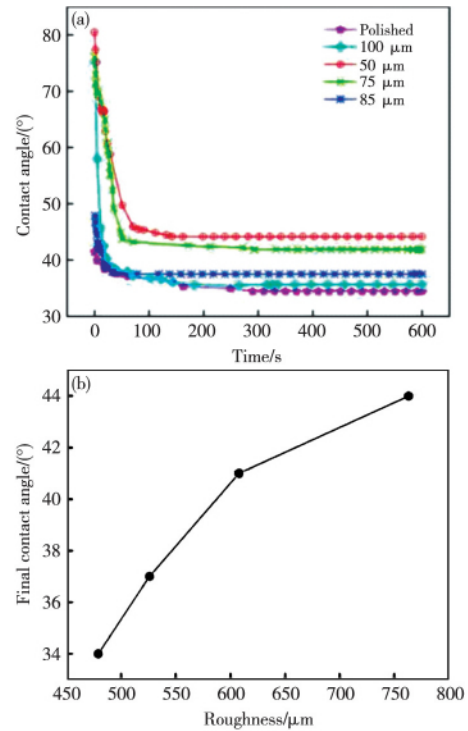


图6 (a) Sn/Cu 润湿体系动态润湿角和 (b) 最终润湿角随粗糙度的变化曲线

Fig. 6 (a) Variation curves of dynamic wetting Angle and (b) final wetting angle of Sn/Cu wetting system with roughness

Sn 粒在光滑基板表面润湿铺展时具有较小的初始接触角(≈41°), 而在经过激光处理的基板表面润湿铺展时均具有比光滑基板上更大的初始接触角。此外, 由图7可以发现, 当基板表面线间距减小至 75 μm 和 50 μm 时, Sn 在基板表面铺展半径的增长过程出现台阶状, 表明 Sn 在润湿铺展过程中遇到障碍而阻止了其继续向前铺展。这说明在实验中

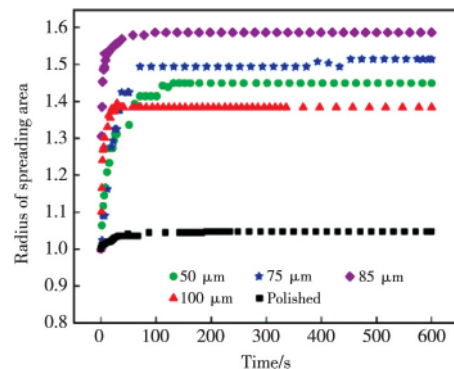


图7 Sn 在不同线间距铜基板表面润湿铺展半径的变化曲线

Fig. 7 Radius changes of Sn on wetting surface of copper substrate with different line spacing

所采用 Sn 粒的质量不同,故润湿铺展半径不能作为润湿性好或差的判据,在数据处理过程中需对其进行归一化处理。Dettre 等^[20]提出的模型中指出,粗糙表面的一系列微凸体对液体的流动可视为能量障碍,当克服能量障碍后才能进一步润湿铺展。Cunha^[21]的报道中也指出,经过激光加工的周期性微槽会形成能量障碍,阻碍三相线的运动。当激光加工的线间距减小时,单位面积所具有能量障碍的密度越大,对三相线移动的钉扎作用越明显,导致最终接触角的增大。除此之外,三相线的钉扎作用在其他高温反应润湿体系中也有发现。因此,经过激光处理的基板表面润湿角增大的原因可归于三相线的钉扎作用。

图 8 为 Sn 在光滑 Cu 基板表面和经过激光处理的 Cu 基板表面润湿后从球冠处切开的截面 SEM 微观形貌。由图 8 可知,Sn/Cu 润湿体系在界面生成两层金属间化合物,由 EDS 分析结果可知近 Cu 侧为富 Cu 相 Cu_3Sn ,近 Sn 侧为富 Sn 相 Cu_6Sn_5 。金属间化合物 Cu_3Sn 层为非平面状,为了获得其厚度,等间距取 20 个不同位置测量其厚度,求得平均值表示金属间化合物的厚度。在光滑基板上润湿后形成的 Cu_3Sn 化合物的厚度为 6.219 μm ,激光加工线间距为 50—100 μm 、不同形貌的基板表面润湿后所形成的厚度分别为 3.845 μm 、4.800 μm 、5.222 μm 、4.803 μm 。由此可见,在光滑基板表面润湿后形成的金属间化合物 Cu_3Sn 的厚度大于激光处理基板表面润湿后形成的 Cu_3Sn ,而光滑基板表面的润湿性优于经过激光处理的表面,所以金属间化合物 Cu_3Sn 的厚度与钎料在基板表面的润湿性相关^[11]。不同线间距网格表面润湿后所形成 Cu_3Sn 的厚度不成规律,这可能是测量误差及测量

段的选择所致。观察 Cu 侧的 Cu_3Sn 和 Cu 界面可以发现,抛光基板与激光处理基板的润湿界面具有相似的界面形貌,经过激光处理的润湿体系的界面并不存在由于激光加工所形成的槽状形貌,而反应所生成金属间化合物的厚度远大于激光加工所形成微槽的深度,润湿铺展过程中槽状结构由于反应而消失,导致界面形貌相似。

3 结论

采用纳秒激光在 Cu 基板表面构造网格状的微观结构,不同线间距的网格形貌引起粗糙度的变化,粗糙度随网格线间距减小而增大。研究了经过激光处理的基板表面对低温惰性润湿和高温反应润湿的影响,结果表明,经过激光处理的基板表面对低温惰性润湿和高温反应润湿具有截然相反的作用结果。

对于 EG/Cu 低温惰性润湿体系,由激光加工引起的基板表面粗糙度增加促进了润湿铺展作用,原因可归于激光加工形成的微槽使毛细作用力增强。而对 Sn/Cu 高温反应润湿而言,较厚反应层的生成使毛细结构消失,所以在反应润湿中不存在毛细作用。此外,激光加工所形成的微凸结构对液态钎料三相线的移动起到钉扎作用,导致经过激光处理的表面最终接触角增大,润湿性变差。

参考文献

- Deng J. *Brazing*, Mechanical Industry Press, China, 1979 (in Chinese). 邓键. 钎焊, 机械工业出版社, 1979.
- Kumar G, Prabhur K N. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2007, 133(2): 61.
- Wenzel Robert N. *Transactions of the Faraday Society*, 1936, 28(8): 988.
- Shuttleworth R, Bailey G L J. *Discussions of the Faraday Society*, 1948 (3): 16.
- Esmailirad A, Rukosuyev Maxym V, Jun Martin B G, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 285: 227.
- Gnednikov S V, Sinebryukhov S L, Egorkin V S, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 307: 1241.
- Yuan Z, Chen H, Tang J, et al. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2007, 40(11): 3485.
- Cheng J, Cao J L, Zhao C, et al. *Applied Laser*, 2019, 39(1): 102 (in Chinese). 成健, 曹佳丽, 赵城, 等. *应用激光*, 2019, 39(1): 102.
- Wu M, Chang L L, He X B, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017(5): 267 (in Chinese). 吴茂, 常玲玲, 何新波, 等. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(5): 267.
- Wu M, Chang L L, Lu X, et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2016, 37(7): 25 (in Chinese). 吴茂, 常玲玲, 路新, 等. *材料热处理学报*, 2016, 37(7): 25.
- Satyanarayan Prabhur K N. *Journal of Electronic Materials*, 2013, 42(8): 2696.
- Chen Y Y, Duh J G, Chiou B S. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2000, 11(4): 279.
- Eric Wulf, Hendrik Bachmann, et al. *International Journal of Materials Research*, 2014, 105(3): 240.
- Voytovych R, Robaut F, Eustathopoulos N. *Acta Materialia*, 2006, 54(8): 2205.
- Song Y, Wang C, Dong X, et al. *Optics & Laser Technology*, 2018, 102: 25.
- Chen H, Peng J, Fu L, et al. *Applied Surface Science*, 2016, 368: 208.
- Eustathopoulos N. *Acta Materialia*, 1998, 46(7): 2319.
- Rye R R, Jr J A M, Yost F G. *Langmuir*, 1996, 12(2): 555.
- Rideal E K. *Journal of the Franklin Institute*, 1922, 195(3): 431.

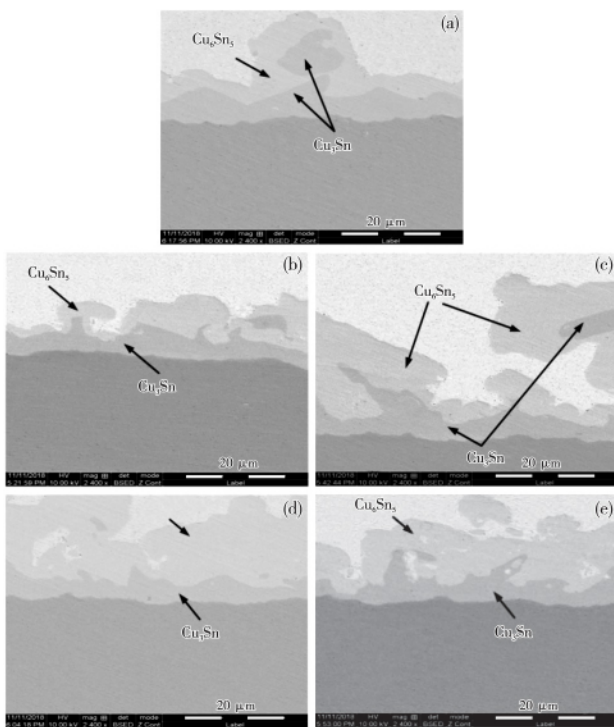


图 8 Sn/Cu 反应润湿体系在不同线间距表面润湿后的截面 SEM 照片: (a) 抛光; (b) 100 μm ; (c) 85 μm ; (d) 75 μm ; (e) 50 μm

Fig. 8 SEM photos of cross-section of Sn/Cu reaction wetting system after wetting on the surface with different line spacing: (a) polished; (b) 100 μm ; (c) 85 μm ; (d) 75 μm ; (e) 50 μm

- 20 Dettre R H , Jr R E J. *Progress in Surface & Membrane Science* , 1964 , 6 , 125.
- 21 Cunha A , Serro A P , Oliveira V , et al. *Applied Surface Science* , 2013 ,

265(Complete) 688.

(责任编辑 余波)



Haipeng Yang , Master of Lanzhou University of Technology. Research direction is dissimilar metal connection and wettability.

杨海鹏,兰州理工大学硕士研究生,研究方向为异种金属连接及润湿性。



Yu Shi , professor of Lanzhou University of Technology , doctoral tutor. Mainly engaged in advanced welding methods , welding physics and welding process control , published more than 100 academic papers , including SCI , EI , ISTP more than 50 articles , presided over the National Natural Science Foundation , provincial and ministerial level fund projects. In 2012 , he was selected as an outstanding talent of Lanzhou University of Technology. He won the third prize of Gansu Provincial

Science and Technology Progress Award and the second prize of Science and Technology Progress Award of Gansu Province University. He is currently a member of the editorial board of *The Scientific World Journal* and a reviewer for various domestic and international magazines. He is also a member of the Robotics and Automation Committee of the Welding Society of the Society of Mechanical Engineering , a secretary general of the Gansu Provincial Welding Society , and a reviewer of the National Natural Science Foundation of China.

石玟,兰州理工大学教授(博士) ,博士研究生导师。主要从事先进焊接方法、焊接物理及焊接过程控制等领域的研究工作,发表学术论文100余篇,其中SCI、EI、ISTP收录50余篇,主持国家自然科学基金、省部级基金项目多项。2012年入选兰州理工大学红柳杰出人才。获甘肃省科技进步三等奖,甘肃省高校科技进步二等奖等多项奖励。现为*The Scientific World Journal*杂志编委,多种国内外杂志审稿人。兼任机械工程学焊接学会机器人与自动化委员会委员,甘肃省焊接学会秘书长,国家自然科学基金项目评议专家。

(上接第16099页)

- 9 Sun Z P , Song J L , Li C , et al. *Welding & Joining* , 2016(1) , 35(in Chinese) .
- 孙转平,宋建岭,李超,等. *焊接* , 2016(1) , 35.

10 Du B , Yang X Q , Sun Z P , et al. *Journal of Materials Engineering* , 2018 , 46(12) , 137(in Chinese) .

杜波,杨新岐,孙转平,等. *材料工程* , 2018 , 46(12) , 137.

(责任编辑 向秀洮)



Zhongke Zhang , associate professor and master supervisor in Lanzhou University of Technology. He received Ph. D. degree from Lanzhou University of Technology (LUT) in 2009. He is focusing on the research of welding equipment and its automation , the new technology for non-ferrous metal smelting process.

张忠科,副教授,兰州理工大学硕士研究生导师,2009年毕业于兰州理工大学并获博士学位,主要从事焊接设备及其自动化与新型连接技术等方面的研究。

的研究。