

文章编号: 1004-0609(2006)11-1908-05

SnAgCuRE 系无铅钎料与表面贴装元器件的 润湿适配性^①

张柯柯, 王双其, 余阳春, 王要利, 樊艳丽, 程光辉, 韩丽娟

(河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

摘 要: 采用润湿平衡法选用商用水洗钎剂, 研究 SnAgCuRE 系无铅钎料与表面贴装元器件的润湿适配性。研究表明, 当 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 系钎料合金中 RE 添加量为 0.1% 时, 在钎焊温度为 250 ℃、预热时间为 15 s、浸渍时间为 5 s 的情况下, 其与表面贴装元器件具有较好的润湿适配性, 即具有较大的润湿力、较小的润湿角, 其润湿力达到现行商用 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料的水平, 完全能够满足表面组装行业对无铅钎料润湿性能的要求。

关键词: 无铅钎料; 表面贴装元件; 润湿性能; 润湿力

中图分类号: TG 42; TG 22.1; TN 305.94

文献标识码: A

Wetting match performance of SnAgCuRE lead-free solder for surface mount component

ZHANG Ke-ke, WANG Shuang-qi, YU Yang-chun, WANG Yao-li,

FAN Yan-li, CHENG Guang-hui, HAN Li-juan

(College of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology,
Luoyang 471003, China)

Abstract: The wetting match performances of SnAgCuRE lead-free solder for surface mount component by adopting commercial water-soluble flux were investigated by means of wetting balance methods. The experimental results show that the Sn2.5Ag0.7Cu_xRE solder alloy has better wetting match proprieties for surface mount component with the addition of 0.1% rare earth at soldering temperature of 250 ℃, preheating time of 15 s and soldering time of 5 s, i. e. it has higher wetting force and smaller wetting angle. The wetting force of Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE is in the same level as that of commercial Sn3.8Ag0.7Cu solder, which can meet the wetting property standard to the lead-free solders of surface mount technology industry.

Key words: lead-free solder; surface mount component; wetting property; wetting force

随着人们环保意识的增强及电子表面组装向小型化、轻量化和多功能化的发展, 开发出可以替代 SnPb 钎料且具有更高性能尤其是较好润湿性能的无铅钎料, 已成为表面组装(SMT)用钎料研究的热点^[1~8]。研究表明, SnAgCu 系钎料合金已成为众多无铅钎料中替代 SnPb 钎料的最佳候选合金系之

—[2, 6, 8~9]。向该共晶成分附近的钎料合金系中添加其他合金元素可降低 Ag 含量以减少制造成本, 并满足 SMT 的使用要求, 是目前的主要发展方向。添加微量稀土(RE)可改善和提高 SnAgCu 系钎料合金的性能尤其是抗蠕变和抗疲劳性能, 是我国独具特色的无铅钎料合金系, 已引起人们的关

① 基金项目: 河南省高校创新人才基金资助项目(教高 2004-294); 河南省高校杰出科研人才创新工程资助项目(2004KYCX020); 河南省青年骨干教师资助项目([2002]114)

收稿日期: 2006-04-01; 修订日期: 2006-09-22

通讯作者: 张柯柯, 教授, 博士; 电话: 0379-64276880; E-mail: zhkeke@mail.haust.edu.cn

注^[9~11]。但迄今为止, 关于 SnAgCuRE 系钎料合金在实际表面组装元器件下的润湿特性还鲜见文献报道, 已成为其在应用中亟待解决的关键问题。本文作者选用商用水洗钎剂, 以商用 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料为参照系, 采用润湿平衡法, 研究了 Sn2.5Ag-0.7Cu_xRE 系钎料合金与表面贴装元器件的润湿适配性, 预期对 SnAgCuRE 系无铅钎料的研究开发有一定的借鉴和指导作用。

1 实验

实验用 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 系钎料合金采用非自耗电炉 ZHW-600A 制备, 用 IRIS Intrepid 全谱直读等离子体发射光谱仪测定 RE 的残余量。选用商用水洗钎剂, 以商用 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料为参照系。表面贴装元器件为 RC1206 型片式电容, 其尺寸为 3.2 mm × 1.4 mm × 0.4 mm, 端头的 Ni 层上涂覆有纯 Sn 薄层, 镀 Sn 层宽度为 0.4 mm。

在润湿过程中, 元器件、钎料和气相将构成一个三相平衡体系, 有^[12]

$$\alpha_{\text{f}} = \alpha_{\text{sl}} + \alpha_{\text{r}} \cos \theta \tag{1}$$

式中 θ 为润湿角; α_{f} 、 α_{sl} 、 α_{r} 分别为固/剂、固/液及液/剂间的界面张力。

当片式电容浸入钎料时, 受到浮力和表面张力的共同作用, 由于本研究中 1206 型表面贴装元件浸入深度较低, 几乎不产生浮力, 其合力即润湿力 F 等于片式电容受到的浮力与表面张力之差, 为^[12]

$$\cos \theta = \frac{F + \rho g V}{\alpha_{\text{r}} L} \tag{2}$$

式中 F 为试样受到的润湿力; ρ 为钎料密度; g 为重力加速度; V 为试样浸入熔融钎料合金中的体积; L 为元器件的断面周长。

由式(2)可见, θ 与 L 存在着关联性。因此, 反映润湿本质的 θ 可通过测量 F 来反映。 F 越大, θ 越小, 钎料的润湿性越好。典型润湿曲线如图 1 所示。

采用英国产 MUST SYSTEM II 型可焊性测试仪测定 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 系钎料合金与表面贴装元器件的润湿力 F , 以表征该钎料合金在基材上的润湿程度。这是目前润湿性较为准确的定量检测方法。在润湿性实验中, 片式电容浸入液态钎料深度取 0.1 mm, 浸入速率为 5 mm/s。钎焊温度为 250、255、260、270 ℃; 预热时间为 5、15、30 s; 浸渍时间为 1、2、3、5、7、10 s。每一工艺条件下实验 3 次。润湿实验后对 1206 元器件侧面打磨、拍照, 利

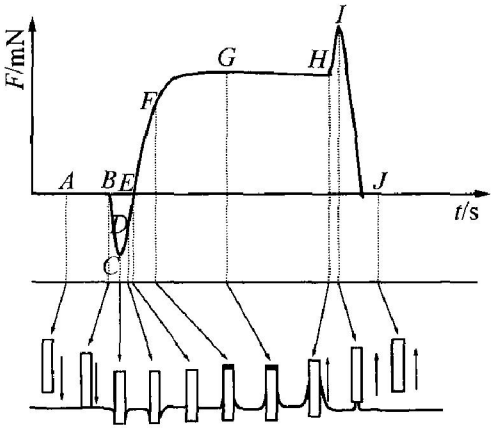


图 1 典型的润湿曲线

Fig. 1 Typical curve of wetting property

用 AutoCAD 软件获得润湿角, 用测试所得的 F 、 θ 来表征 SnAgCuRE 系钎料合金的润湿性。

2 结果与分析

2.1 微量 RE 对润湿性的影响

图 2 所示为 RE 添加量对 F 的影响。由图 2 可见, 随 RE 添加量增加, F 增大, 在 RE 添加量为 0.1% 时达最大值, 即随 RE 添加量增加到 0.1% 时, 其润湿性最好。此时 SnAgCuRE 系钎料合金的 F 已高于现行商用 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料的; 随 RE 添加量继续增加, F 减小, 润湿性降低。不同 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 系钎料合金与表面贴装元器件的 θ 检测也呈一致的变化规律, 即在 RE 添加量为 0.1% 时, θ 为最小 (11.03°), 该 θ 与 Sn3.8Ag-0.7Cu 钎料的相差很小。

润湿力与钎料的润湿性存在着一定关联性。但对于无铅钎料, 其 F 为多大才能润湿, 迄今少见文献报道。根据美国 IPCANSI/J-STD-003 工业标准, 当 $F'_{\text{max}} > 120 \text{ mN/m}$ 时, 就可满足工业自动化钎焊的要求^[7], 可由下式计算钎料的临界润湿力 F_{max} 。

$$F'_{\text{max}} = \frac{F_{\text{max}}}{L} \tag{3}$$

式中 L 为试样浸入液态钎料中的周长。

当 $F'_{\text{max}} = 120 \text{ mN/m}$ 时, 由式(3)计算可得 SnAgCuRE 系钎料合金的临界润湿力 F_{max} 为 0.408 mN。由图 2 可知, Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 系钎料合金的 F 均大于 F_{max} , 这表明如以 F 判定, Sn2.5Ag-0.7Cu_xRE 系钎料合金均能满足微电子连接的润湿性要求。而根据文献[13]提出的润湿性良好标准 ($\theta < 40^\circ$), 实验测得 θ 为 40° 时对应的临界 F 为

0.601 mN。综合实验的实际润湿情况,在水洗钎剂下,如以 0.601 mN 为临界润湿力 $F_{\max}$ 来判定 Sn2.5Ag0.7Cu $\times$ RE 系钎料合金对 1206 片式元器件润湿性的好坏,即当 $F > F_{\max}$,无铅钎料可满足电子元器件对其的润湿性要求,更符合客观实际。以此标准对照图 2 可见,RE 添加量以 0.1% 为最佳,

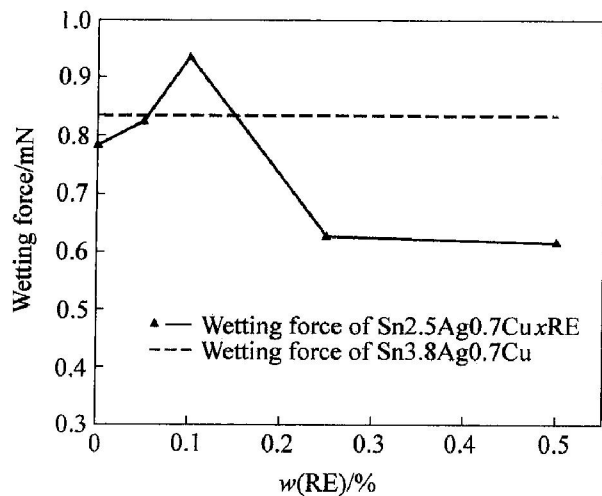


图 2 润湿力随 RE 添加量的变化曲线

Fig. 2 Change curve of wetting force with RE addition

一般不宜超过 0.2%。这是由于 F 已超过现行商用 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料的水平。

研究表明^[14]:凡是增强 Sn 基钎料活性的元素就能够促进润湿;反之则阻碍润湿。图 3 所示为 Sn2.5Ag0.7Cu $\times$ RE 系钎料合金组织的 SEM 像。实验观察表明,添加微量 RE 对 Sn2.5Ag0.7Cu $\times$ RE 系钎料合金共晶组织和 β Sn 初生相比比例影响不大,但能抑制富 Sn 相晶粒的长大而使组织细化,均匀分布的 RE 具有活性,能降低液态钎料的表面张力使钎料易于润湿;当其 RE 添加量为 0.5% 时,会出现花瓣状、点状、条状稀土化合物相,其中以花瓣状稀土化合物相(图 3(b))最为常见(图 3(c)及(d)所示为 Sn2.5Ag0.7Cu0.5RE 钎料组织中稀土化合物相的 Ce 和 La 元素的面分布),常见于带状共晶组织和富 Sn 界面处,有关原因有待进一步研究。稀土化合物相在液态会阻止钎料合金在基材上的润湿而导致钎料合金润湿力 F 的降低。

2.2 钎焊工艺参数对润湿性的影响

以 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 钎料合金为例,研究钎焊工艺参数对表面贴装元器件润湿性的影响。

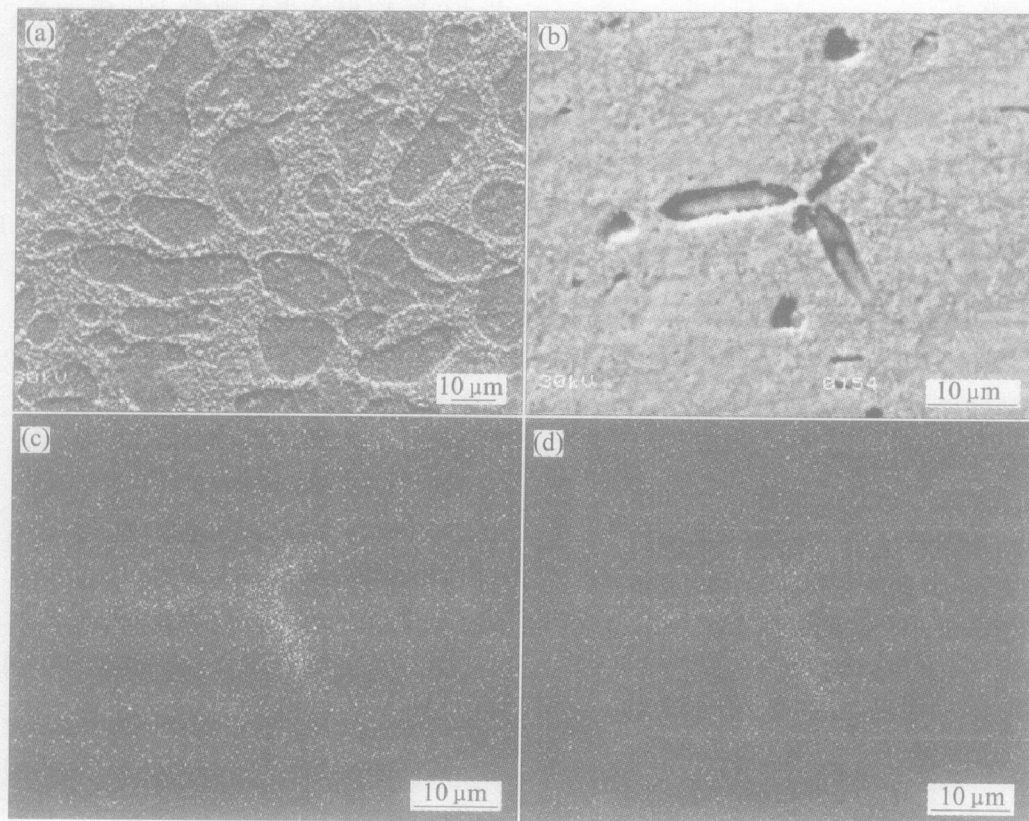


图 3 Sn2.5Ag0.7Cu $\times$ RE 钎料合金组织 SEM 像

Fig. 3 SEM images of Sn2.5Ag0.7Cu $\times$ RE solder alloys

(a) —Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE; (b) —Sn2.5Ag0.7Cu0.5RE
(c) —Ce spectrum analysis in Fig(b); (d) —La spectrum analysis in Fig(b)

2.2.1 预热时间

对于水洗钎剂, 在钎焊实验中, 如果预热时间过短(5 s), 钎剂中水分挥发不完全, 会导致钎焊温度下降并影响钎焊质量。但如预热时间过长(30 s), 会造成钎剂中有效成分分解或挥发使钎剂的活性降低, 并最终导致钎料合金的润湿效果变差。尤其是在相同条件下, 由于高 Sn 的无铅焊料比 Sn37Pb 共晶钎料更易氧化, 无铅钎料钎焊时的氧化问题更为突出^[2]。因此, 本研究中预热时间选 15 s 较为合适。

2.2.2 钎焊温度

图 4 所示为润湿力随钎焊温度的变化曲线。由图 4 可见, Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 的润湿力随钎焊温度的增加呈“山”形变化规律, 在 250 ℃时具有最大值。一般来说, 随温度的升高, 表面张力降低, 钎料的润湿性提高^[2]。但若钎焊温度过高, 就容易造成钎剂的分解或挥发致使其活性大大降低, 并最终导致 F 的减小。因此, 对于水洗钎剂, 在钎焊温度为 250 ℃时可充分发挥钎剂的作用而呈现最佳的润湿效果。此时的 F 也远大于工业自动化钎焊的基本要求。

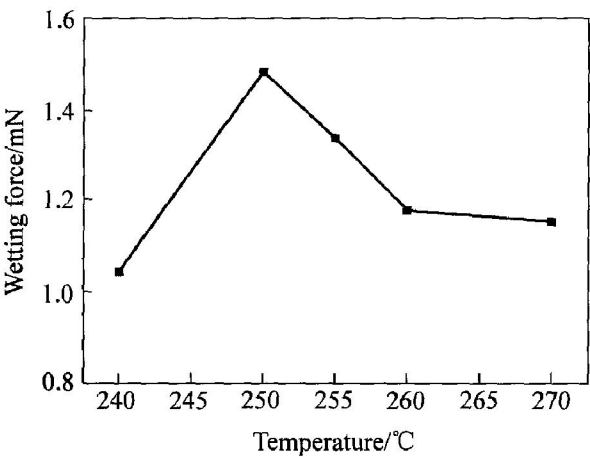


图 4 润湿力随钎焊温度的变化曲线

Fig. 4 Change curve of wetting force with soldering temperature

2.2.3 浸渍时间

图 5 所示为润湿力随浸渍时间的变化曲线。由图 5 可见, 随浸渍时间延长, 钎料的润湿力先增加后稍有降低。这表明在钎料和片式元器件的镀层之间发生了“失润现象”^[15]。在润湿过程中, 最初是熔融的钎料与片式元器件表面镀层 Sn 之间作用。随浸渍时间延长, 镀层 Sn 不断向钎料中溶解, 钎料不断在片式元器件镀层 Sn 上爬升, 润湿力也不断增大; 随着润湿过程的继续, 钎料进一步与片式

元器件内部镀 Ni 层作用, 而 Ni 对 SnAgCu 间的扩散具有阻挡作用^[16], 抑制了润湿过程, 即对润湿起了“隔离”作用。因此, 随浸渍时间的继续延长, 润湿力稍有降低。

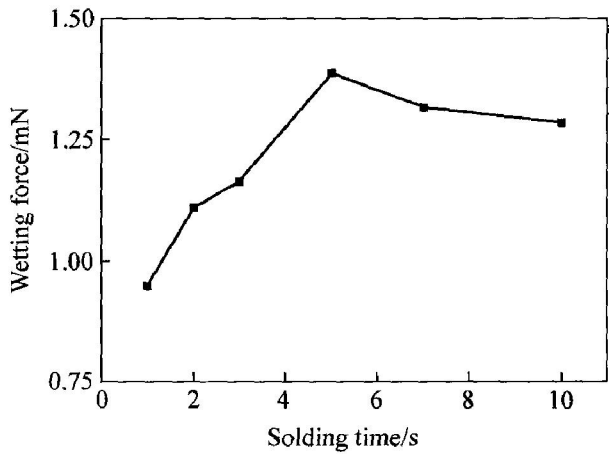


图 5 润湿力随浸渍时间的变化曲线

Fig. 5 Change curve of wetting force with soldering time

3 结论

采用商用水洗钎剂, 当 Sn2.5Ag0.7Cu_xRE 系钎料合金中 RE 添加量为 0.1% 时, 在钎焊温度 250 ℃、预热时间 15 s、浸渍时间 5 s 的情况下, 其与表面贴装元器件具有较好的润湿适配性, 即具有较大的润湿力和较小的润湿角。其润湿力达到现行商用 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料的水平, 完全能够满足表面组装行业对无铅钎料润湿性能的要求。

REFERENCES

[1] WANG Y H, Nisida K, Hutter M, et al. Surface activation process of lead-free solder bumps for low temperature bonding[A]. 2005 6th International Conference on Electronics Packing Technology[C]. USA: IEEE, 2005: 404 - 407.

[2] Suganuma K. 无铅焊接技术[M]. 宁晓山, 译. 北京: 科学出版社, 2004: 1 - 28.

Suganuma K. Welding Technology of Lead-free Solder [M]. NING Xiaoshan, transl. Beijing: Science Press, 2004: 1 - 28.

[3] 谢海平, 于大全, 马海涛, 等. Sn-Zn-Cu 无铅钎料的组织、润湿性和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1694 - 1699.

XIE Haiping, YU Daquan, MA Haitao, et al. Microstructure, wettability and mechanical properties

- of Sn-Zn-Cu lead free solder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1694-1699.
- [4] 段莉蕾, 于大全, 赵杰, 等. Sn-9Zr-3Bi/Cu 钎焊接头在 170 °C 时效过程中的显微结构[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 842-847.
- DUAN Lirlei, YU Daquan, ZHAO Jie, et al. Microstructures of Sn-9Zr-3Bi solder/Cu joint during long-term aging at 170 °C[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 842-847.
- [5] 何大鹏, 于大全, 王来, 等. 铜含量对 Sn-Cu 钎料与 Cu、Ni 基板钎焊界面 IMC 的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 701-708.
- HE Dapeng, YU Daquan, WANG Lai, et al. Effect of Cu content on IMC between Sn-Cu solder and Cu and Ni substrates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 701-708.
- [6] 王 烨, 黄继华, 张建纲, 等. Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu 界面的显微结构[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 495-499.
- WANG Ye, HUANG Jihua, ZHANG Jiangang, et al. Microstructure of Sn-3.5Ag-0.5Cu/Cu interface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3): 495-499.
- [7] 李福泉, 王春青, 田艳红, 等. 钎料熔滴与焊盘界面反应及再重熔时的界面组织演变[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(10): 1506-1511.
- LI Furquan, WANG Chunqing, TIAN Yanhong, et al. Interface reaction of solder droplet/pad and intermetallic compounds evolution during reflow soldering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(10): 1506-1511.
- [8] Gao F, Nishikawa H, Takemoto T. Microstructure characterization of Cu6Sn5-based intermetallic compounds at solder matrix and relevant solder joints[J]. Transactions of Joining and Welding Research Institute, 2005, 34(2): 57-61.
- [9] 程光辉, 张柯柯, 满 华, 等. 稀土对表面组装用 SnAgCuRE 钎料合金组织与性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(4): 486-489.
- CHENG Guanghui, ZHANG Keke, MAN Hua, et al. Effect of rare earths on microstructure and properties of Sn2.0Ag0.7CuRE solder alloy for surface mount technology[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(4): 486-489.
- [10] YU D Q, ZHAO J, WANG L. Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 376: 170-175.
- [11] 薛松柏, 刘琳, 代永峰, 等. 微量稀土元素铈对 SnAgCu 无铅钎料物理性能和焊点抗拉强度的影响[J]. 焊接学报, 2005, 26(10): 23-26.
- XUE Songbai, LIU Lin, DAI Yongfeng, et al. Effects of rare-earth element Ce on physical properties and mechanical properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2005, 26(10): 23-26.
- [12] 许天早, 赵麦群, 刘新华. SnAgCu 系无铅焊锡成分的优化研究[J]. 电子元件与材料, 2004, 23(8): 14-21.
- XU Tianhan, ZHAO Maqun, LIU Xinhua. Study on the optimal free-lead solder alloy of Sn-Ag-Cu system[J]. Electronic Components and Materials, 2004, 23(8): 14-21.
- [13] 史建卫, 何 鹏, 钱乙余, 等. 焊膏工艺性要求及性能检测方法[J]. 电子工业专用设备, 2004(12): 19-25.
- SHI Jianwei, HE Peng, QIAN Yiyu, et al. Technology demands and test methods of performance of solder paste[J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2004(12): 19-25.
- [14] 冯武峰. Sn 基钎料合金元素的合金化效果及润湿能力的量子力学研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001: 1-17.
- FENG Wufeng. Electron structure of tin based solder alloys and interface of solder joints[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2001: 1-17.
- [15] 陈 方, 杜长华, 黄福祥, 等. Sn0.7Cu 无钎钎料对铜引线材料的润湿性[J]. 材料导报, 2004, 18(9): 99-101.
- CHEN Fang, DU Changhua, HUANG Fuxiang, et al. Wettability of Lead-free solder Sn-0.7Cu on the surface of copper[J]. Materials Review, 2004, 18(9): 99-101.
- [16] 朱奇农, 罗 乐, 肖 克, 等. Ni 对 Sn96.5Ag3.5/Cu 之间扩散行为的阻挡作用[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 199-202.
- ZHU Qinong, LUO Le, XIAO Ke, et al. Ni as diffusion barriers between eutectic Sn-Ag solder and Cu[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(2): 199-202.

(编辑 李艳红)