

文章编号: 1004-0609(2003)04-1001-04

稀土元素对 Sn-9Zn 合金润湿性的影响^①

于大全, 赵 杰, 王 来

(大连理工大学 材料工程系, 大连 116024)

摘 要: Zn 的活泼性使 Sn-9Zn 无铅钎料的润湿性和抗氧化性很差, 在 Sn-9Zn 合金中加入适量混合稀土元素(Ce, La)可以改善其润湿性能。分别在 245, 260 和 290 °C 通过润湿平衡实验对钎料的润湿性进行了研究, 并对 RA, RMA, R 和 WWR 4 种不同钎剂进行了比较。结果表明: 在运用活性松香钎剂时, 微量混合稀土元素可以显著提高 Sn-9Zn 合金润湿性; 而提高钎焊温度也可以改善润湿性能。

关键词: 无铅钎料; 稀土; Sn-9Zn; 润湿性

中图分类号: TG 425.1

文献标识码: A

由于传统的锡铅钎料含有对人体和环境具有极大危害的铅元素, 因而迫切需要用无铅钎料来取代 Sn-Pb 钎料^[1, 2]。无铅钎料合金必须具有合适的熔点, 良好的润湿性, 良好合金组织稳定性, 无腐蚀性, 而且要求原料供应充足, 能满足产业化的需要等^[3, 4]。在当前研究的二元或多元合金中, Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Ag-Cu^[5] 具有较好的应用前景。但是这些合金的熔点在 216~227 °C 之间, 与 Sn-37Pb 钎料的 183 °C 相比仍偏高, 而较高的钎焊温度会使电子元件及线路板受到损伤。Sn-9Zn 合金的共晶温度为 199 °C, 非常接近 Sn-37Pb 钎料熔点, 但是 Zn 元素具有活泼的化学性质, 使该合金抗氧化性和润湿性很差^[6]。McCormack 等^[7] 把 5% 的 In 加入合金中, 得到了 Sn-Zn-In 合金, 进一步降低了熔点并改善了合金的润湿性; Suganuma 等^[8, 9] 研究了 Sn-9Zn 合金及其与 Cu 的钎焊接头的微观组织, 进而研究了专用的钎剂, 得到了 Sn-9Zn 合金的焊膏。本文作者在 Sn-9Zn 合金中添加了微量混合稀土元素(La, Ce), 研究了微量稀土对合金润湿性的影响。

1 实验

1.1 实验材料

采用纯度为 99.95% 的 Sn 和 99.999% 的 Zn 在真空条件下熔炼 Sn-9Zn, Sn-9Zn-0.05% RE, Sn-9Zn-

0.1% RE 合金, 混合稀土主要由 Ce, La 元素组成。在 500 °C 的熔炼温度下保温 5 h。润湿行为通过润湿平衡法研究, 纯度为 99.9 % 的薄铜片作为基片, 尺寸为 15 mm × 10 mm × 0.2 mm, 经过打磨和抛光, 然后放入稀盐酸溶液浸泡 1 min, 最后用酒精溶液清洗并吹干。润湿性实验前, 铜片浸蘸钎剂。

1.2 润湿性实验方法

实验设备是 MENISCO ST 50 型润湿平衡测试仪。通过测量润湿角 θ_c 和润湿力 F_w 定量测量润湿性。图 1 所示为在铜片表面形成润湿角的示意图。平衡状态时的润湿角是由界面表面张力决定的, γ_{sf} , γ_{sl} , γ_{lf} 之间的关系满足 Yung-Dupre^[10] 方程:

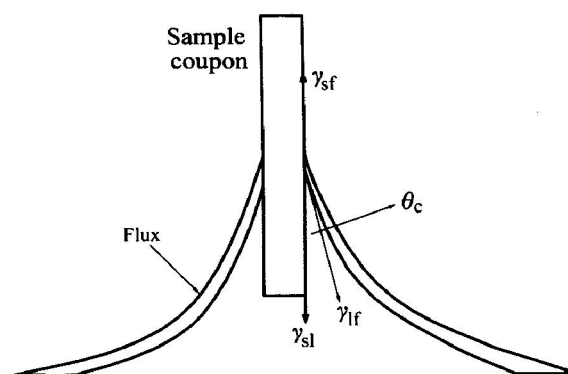


图 1 润湿实验中基体表面张力示意图

Fig. 1 Forces on wetting test coupon

① 基金项目: 大连市科委计划项目资助(大科计发[2001]145)

收稿日期: 2002-09-15; 修订日期: 2002-11-10

作者简介: 于大全(1976-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 王 来(1946-), 教授; 大连理工大学材料系; 电话: 0411-4707636; E-mail: wangl@dlut.edu.cn

$$\gamma_{sf} = \gamma_{sl} + \gamma_{lf} \cos \theta_c \quad (1)$$

式中 $\cos \theta_c = (\gamma_{sf} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lf}$; γ_{sf} , γ_{lf} 和 γ_{sl} 分别为基体/钎剂 (substrate/flux), 钎料/钎剂 (liquid (solder)/flux) 及基体/钎料 (substrate/liquid (solder)) 的表面张力。润湿角越小表明润湿性越好。

润湿力是由液态钎料施加在铜片上的, 其大小与钎料在铜片上的爬升高度成正比。当铜片部分浸入时, 铜片就受到浮力和表面张力。合力就定性代表了润湿性能。合力即润湿力 F_w 可由下式表达:

$$F_w = l \gamma_{lf} \cos \theta_c - \rho g V \quad (2)$$

式中 l 为铜片的周长, γ_{lf} 为钎料和钎剂之间的表面张力, θ_c 为润湿角, ρ 为钎料密度, g 为重力加速度, V 为浸入的体积。

润湿力和润湿时间都可以由润湿平衡法测得。典型的润湿曲线如图 2 所示。润湿时间 t_w 是指当润湿角为 90° 时的时间, 对应图中 B 点。润湿时间越短说明润湿性越好。在本实验中, 铜片浸入液态钎料的深度为 3 mm, 保持时间为 10 s, 浸入的速率为 15 mm/s。Sn-Zr-RE 液态钎料的实验温度分别为 245, 260 和 290 $^\circ\text{C}$; 作为对比在 235 $^\circ\text{C}$ 对 Sn-37Pb 合金的润湿性也进行了研究。每一个条件下都做了 5 组以上的实验来确定润湿力和润湿角。润湿实验中用到了 4 种不同成分的钎剂, 分别是活性松香 (RA)、中性活性松香 (RMA)、松香 (R) 和水基白松香 (WWR) 钎剂。这些钎剂的成分和特性列于表 1。

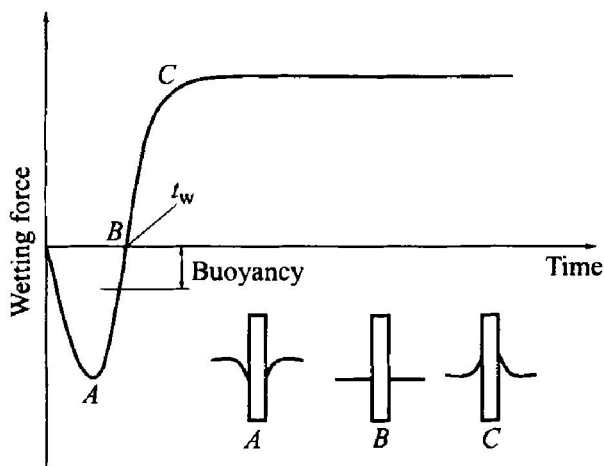


图 2 润湿力随时间的变化示意图
Fig. 2 Variation of wetting force with time

2 结果与分析

2.1 稀土元素对润湿性的影响

图 3 给出了几种钎料合金在不同温度时的润湿曲线, 钎剂为 RA。Sn-37Pb 合金的钎焊温度为 235 $^\circ\text{C}$, 尽管钎焊温度低于 Sn-9Zr-RE 合金, 但 Sn-37Pb

合金得到了较大的润湿力。Sn-9Zn 合金的表面张力太大使得其润湿性很差, 其润湿力则接近 0。添加 0.05 % RE 及 0.1% RE 后 Sn-9Zr-RE 合金润湿力显著提高, 分别为 2.5 mN 和 2.2 mN 左右。稀土元素改善合金润湿性可以通过其对界面张力的影响进行分析。从图 4 所示的 Ce-Cu 二元合金相图^[11]可知: 在低于 300 $^\circ\text{C}$ 的钎焊温度, Ce 与 Cu 之间固溶度很小, 而且不能生成化合物, 因而稀土元素降低钎料与铜基体之间的表面张力 γ_{sl} 的可能性

表 1 实验中所用钎剂性能

Table 1 Details of four types of flux

Flux	Type	Base	Surface tension/($\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$)
A88	RA	Alcohol	370
A90-7	RMA	Alcohol	415
100-25	R	Alcohol	445
NR330	WWR	Water	425

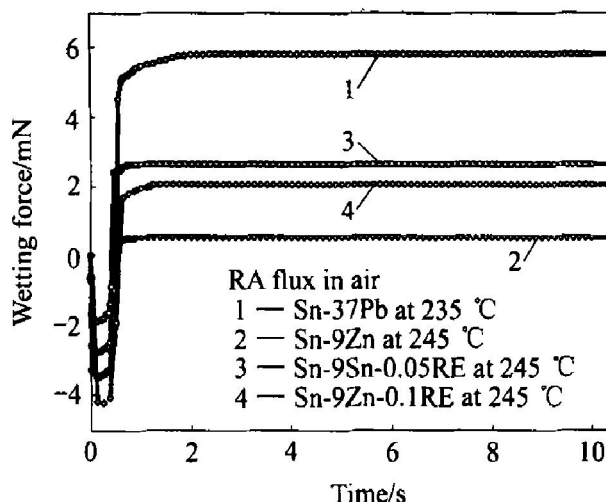


图 3 几种钎料合金的润湿曲线

Fig. 3 Wetting curves of solders
Sn-Zr-RE and Sn-Pb

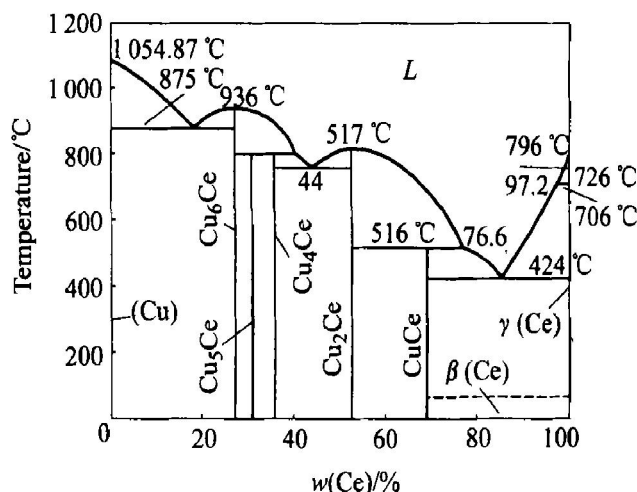


图 4 Cu-Ce 二元合金相图

Fig. 4 Cu-Ce binary phase diagram

很小。但 RE 是活性元素, 很容易聚集在界面和表面。在液态下, 聚集在表面的稀土元素使得合金的表面能显著降低, 也就是说, 钎料与钎剂之间的界面能 γ_{lr} 由于稀土元素的加入显著下降。

2.2 钎焊温度和钎剂对合金润湿性的影响

图 5(a) 和(b) 所示是在 RA 钎剂下, Sn-9Zr-RE 钎料润湿角和润湿力随钎焊温度的变化。在图 5(a) 中, 润湿角随钎焊温度的提高而下降。在 245 °C 时, Sn-9Zr-0.05RE 的润湿角约为 68°, Sn-9Zr-0.1RE 约为 70°, 而 Sn-9Zn 约为 83°; 而在 290 °C 时, 3 种合金的润湿角均有所降低, 分别约为 58°, 58°和 74°。其原因是较高的温度加大了钎焊温度与熔化温度之间的温差。Sn-9Zn 合金与铜之间润湿是通过扩散形成的, 在较高的温度下, Sn 和 Zn 原子更加活泼, 而且原子扩散速度随钎焊温度升高而加速; 另外, 钎焊

温度的升高会降低 γ_{sl} 值^[12], 而较小的 γ_{sl} 能够得到较好的润湿性。

图 6(a) 和(b) 所示是在 245 °C 时 3 种合金对 4 种钎剂的润湿角和润湿力。由图可知, RA 钎剂能够实现润湿, 而 RMA, R 以及 WWR 钎剂都不能使合金润湿。在实验中使用后 3 种钎剂时, 液态钎料部分覆盖铜基体表面。这表明即使在较高的钎焊温度 260 和 290 °C, 这 3 种钎剂也不能产生足够的润湿力。

3 结论

1) 在使用 RA 钎剂的条件下, 加入 0.05% RE 元素减小了润湿角, 增大了润湿力, 降低了润湿时间。加入 0.1% RE 使润湿性又稍有下降, 但仍然具有较好的效果。导致此结果的原因是稀土元素降低

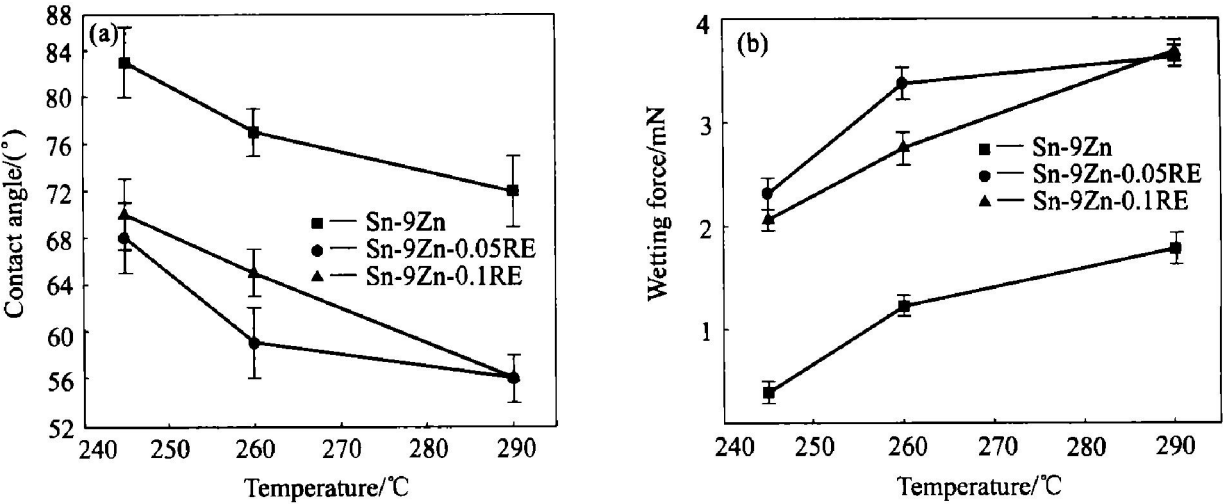


图 5 温度对 Sn-9Zr-RE 合金润湿角(a) 和润湿力(b) 的影响(RA 钎剂)
Fig. 5 Variations of contact angle(a) and wetting force(b) of Sn-9Zr-RE system with soldering temperature using RA flux

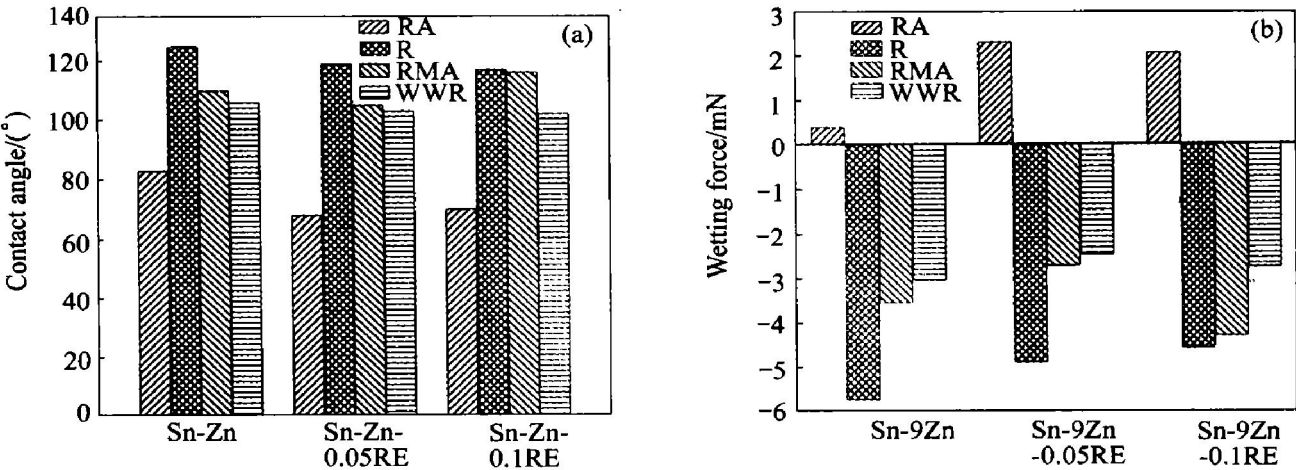


图 6 245 °C 时不同钎剂对 Sn-9Zr-RE 合金润湿角(a) 和润湿力(b) 的影响
Fig. 6 Variations of contact angle(a) and wetting force(b) of Sn-9Zr-RE system with four different types of flux at 245 °C

了液态钎料合金与铜基体之间的界面张力。随着钎焊温度的提高,合金的润湿性显著改善。

2) 4 种钎剂 RA, RMA, R 及 WWR 当中,只有 RA 钎剂能够实现 Sn-Zn-RE 合金的润湿,这表明对表面张力较大的钎料,要形成良好的润湿,使用低的表面张力的钎剂是必须的。

REFERENCES

- [1] Lee N C. Lead-free soldering-where the world is going[J]. *Advancing Microelectronics*, 1999, 26: 29 - 35.
- [2] Lee N C. Getting ready for lead-free solders[J]. *Soldering Surf Mount Technol*, 1997, 28: 65 - 68.
- [3] Glazer J. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly[J]. *Int Mater Rev*, 1995, 40: 65 - 92.
- [4] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, 27: 95 - 141.
- [5] Anderson I E, Foley J C, Cook B A, et al. Alloying effects in near-eutectic Sn-Ag-Cu solder alloys for improved microstructural stability[J]. *J Electron Mater*, 2001, 30: 1050 - 1059.
- [6] Vincent J H, Humpston G. Lead-free solders for electronic assembly[J]. *GEC J Res*, 1994, 11: 76 - 89.
- [7] McCormack M, Jin S, Chen H S, et al. New lead-free Sn-Zn-In solder alloys[J]. *J Electron Mater*, 1994, 23: 687 - 690.
- [8] Suganuma K, Murata T, Noguchi H, et al. Heat resistance of Sn-9Zn solder/ Cu interface with or without coating[J]. *J Mater Res*, 2000, 15: 884 - 891.
- [9] Suganuma K, Niihara K, Shoutaku T, et al. Wetting and interface microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu [J]. *J Mater Res*, 1998, 13: 2859 - 82865.
- [10] Loomans M E, Vaynman S, Ghosh G, et al. Investigation of multi-component lead-free solders[J]. *J Electron Mater*, 1994, 23: 741 - 746.
- [11] Nash P, Nash A. *ASM Handbook, Alloy Phase Diagram Vol. 13* [M]. ASM International, Materials Park, OH, 1990. 132.
- [12] Park J Y, Kang C S, Jung J P. The analysis of the withdraw force curve of the wetting cure using 63Sn-37Pb and 96.5Sn-3.5Ag eutectic solders[J]. *J Electron Mater*, 1999, 28: 1256 - 1262.

Wetting properties of Sn-9Zn solder alloy with trace rare earth elements

YU Da-quan, ZHAO Jie, WANG Lai

(Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The eutectic Sn-9Zn alloy is one of the lead-free solder alloys at the present time. Since Zn is an active element in solder, the wetting and corrosion properties of Sn-9Zn alloy are impaired. In order to improve the wetting behavior, trace rare earth elements were added into Sn-9Zn alloy. The wetting balance tests were conducted in ambient air to reveal the wetting behavior. Several types of flux, i. e. RA, RMA, R and WWR, were used to study the wetting properties of the Sn-9Zn-RE alloy system at 245, 260 and 290 °C, respectively. By using RA flux, the trace RE addition can improve the wetting behavior significantly and the increasing of the temperature can also improve the properties.

Key words: lead-free solder; rare earth element; Sn-9Zn ; wettability

(编辑 吴家泉)