

水洗钎剂下 SnAgCuRExNi 与铜引线的润湿适配性

王要利^{1,2}, 宋克兴^{1,2}, 王广欣³, 张柯柯²

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003; 2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心, 洛阳 471023; 3. 河南科技大学 高纯材料研究院, 洛阳 471023)

摘 要: 采用润湿平衡法, 选用商用水洗钎剂, 研究了镍添加量及钎焊工艺参数对 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 钎料合金在铜引线上的润湿适配性. 结果表明, 当 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RE 钎料合金中镍添加量为 0.05% 时, 钎料合金显微组织明显细化; 当钎焊温度为 255 ℃、钎焊时间为 5 s、浸渍速度为 20 mm/s、浸渍深度为 3 mm 的情况下, 其与 $\phi 0.6 \times 30$ mm 的铜引线具有较好的润湿适配性, 即具有较短的润湿时间, 较小的润湿角, 较大的润湿力, 符合润湿力、润湿时间和润湿角的相关标准, 完全满足现代表面组装技术对无铅钎料润湿性能的要求.

关键词: 水洗钎剂; SnAgCuRExNi 钎料合金; 工艺参数; 润湿特性

中图分类号: TG 425.1 **文献标识码:** A **doi:**10.12073/j.hjxb.20150930004

0 序 言

随着无铅化进程的深入, 人们一直在致力于寻找一种性能与成本都能替代传统 SnPb 的钎料, 但直到目前仍没有形成统一的认识, 这也使得目前众多系列的锡基无铅钎料被应用于不同的国家或是不同的电子互联与封装工艺^[1]. SnAgCu 钎料合金以其良好的综合性能成为替代 SnPb 钎料的最佳候选合金系之一. 但目前商用钎料含银量较高, 减少银含量以降低其成本并同时满足使用要求, 是其目前的主要发展趋势之一^[2].

微量稀土元素可提高钎料合金的综合性能. 为此, 充分利用中国丰富的稀土资源开发低银含量的 SnAgCuRE 系钎料, 已成为今后国内无铅钎料研究开发的特色和重点. 河南科技大学在此基础上研发的低银 SnAgCuRE 钎料合金综合性能优良, 但有时在高密度、细间距化封装过程中其钎料合金的润湿特性及韧性储备尚略显不足^[3].

研究表明, 微量镍可改善和提高 SnAgCuRE 系钎料合金的润湿性能和低温服役条件下其焊点的韧性略显不足问题^[4-5], 已引起人们的广泛关注. 但关于 SnAgCuRExNi 系钎料合金在实际用引线材料下的润湿特性还鲜见文献报道, 已成为其在工程应用中亟待解决的关键问题. 文中选用商用水洗钎剂, 采用润湿平衡法, 研究了 Sn2.5Ag0.7Cu0.1RExNi;

以下简称为 SACR_xNi 系钎料合金与 $\phi 0.6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 铜引线的润湿适配性, 预期对 SnAgCu 系无铅钎料的研究开发及其工业应用有一定的借鉴和指导作用.

1 试验方法

1.1 试验材料

试验材料为 SCAR_xNi, 其中镍的添加量为 0, 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.5%, 采用 99.9% 以上纯度的锡, 银, 铜, 镍及富铈和镧的混合 RE, 在真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的 ZHW-600A 非自耗电炉中制备, 熔炼过程加强合金翻转保证钎料合金成分均匀.

1.2 润湿性试验方法

润湿力试验采用 $\phi 0.6 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的铜引线在 SKC-8H 型可焊性试验仪上按日本工业标准 JISZ3198-4—2003《无铅焊剂的试验方法. 第 4 部分: 用润湿平衡法和接触角法测定钎焊性的试验方法》进行. 在润湿过程中, 铜引线、钎料和气相将构成一个三相平衡体系, 典型的润湿性曲线如图 1a 所示, A 点代表铜引线在熔融钎料中刚刚达到预定浸渍深度; B 点代表熔融钎料润湿铜引线再次达到平衡位置; C 点代表润湿完成, 润湿力达到恒定值, 此时所用的时间为润湿时间 (即 OC 段之间的时间); D 点代表钎焊结束 (OD 段时间为钎焊时间). 根据 Yung-Duper 方程, 当液态钎料润湿涂覆有钎剂的铜引线时将形成弯月形状, 如图 1b 所示, 此时润湿角满足以下关系

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{gs}} - \sigma_{\text{ls}}}{\sigma_{\text{lg}}} \tag{1}$$

式中: θ 为平衡状态下的润湿角; σ_{gs} , σ_{ls} , σ_{lg} 为气/固、液/固、液/气间的表面张力。

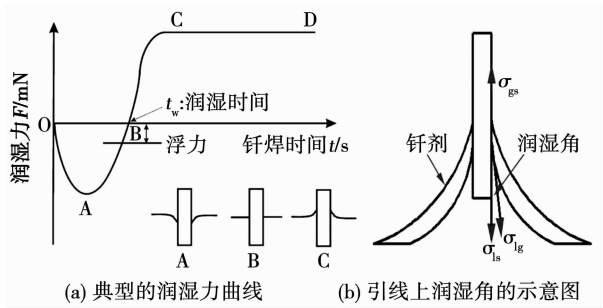


图 1 测试样品润湿平衡状态图
Fig. 1 Diagrammatic sketch of wetting balance condition

在润湿试验平衡过程中,试样受到浮力和润湿力共同作用,此时润湿角满足下式

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

式中: F 为润湿力; L 为试样的周长; ρ 为钎料的密度; V 为浸入的体积。

反映润湿质量的参数 θ 可转化为润湿力 F 的测量。润湿力越大表明润湿角 θ 越小,润湿性能越好。文中润湿角 θ 的测量是通过对润湿后的铜引线试样切开,观察润湿后铜引线的外观形貌和润湿角来判断润湿性好坏。试验中润湿力、润湿角、润湿时间试验数据均取 5 次试验的算术平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 镍添加量对 SACR 润湿特性的影响

图 2 为选用商用水洗钎剂,钎焊温度 255 ℃,钎焊时间 5 s,浸渍深度 3 mm,浸渍速度 20 mm/s 时,镍添加量对 SACR 润湿力、润湿角和润湿时间的影响。由图 2 可以看出,随镍添加量的增加,SACR 钎料合金的润湿力逐渐增大,润湿角逐渐减小,润湿时间有所减短,在镍添加量为 0.05% 时,钎料合金的润湿力最大(0.59 mN),润湿时间最短(0.55 s),润湿角最小(24°);随着镍添加量的进一步增加润湿力略有减小,润湿时间则明显变长,润湿角也有所增大。

润湿试验过程中,铜引线进入熔融钎料后,由式(1)和式(2)得

$$F = L(\sigma_{\text{gs}} - \sigma_{\text{ls}}) - \rho g V \tag{3}$$

式中: $\rho g V$ 为试样受到的浮力;由于试验中浸入钎料合金中铜引线的周长和深度相等,即 L 和 $\rho g V$ 都是

定值,所以润湿力 F 的大小取决于 $(\sigma_{\text{gs}} - \sigma_{\text{ls}})$ 变化。

吸附理论表明界面吸附表面活性物质后能降低表面自由能^[6]。界面表层吸附溶质之量为

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \tag{4}$$

式中: Γ 为界面上吸附溶质量; c 为吸附平衡时的浓度; R 为气体常数; T 为热力学温度; σ 为晶面的表面张力。当 Ni 元素被钎料界面吸附后,对式(4)积分得到界面的表面张力后求和,就得到整个界面的表面自由能为

$$\sum \sigma A = \sum (\sigma_0 - RT \int_0^c \frac{\Gamma}{c} dc) A \rightarrow \min \tag{5}$$

式中: A 为界面面积。只有当吸附量达到最大,也就是式(5)的后一项达到最大,表面自由能才会达到最小。根据吸附理论^[6],Ni 元素吸附在液态钎料表面会造成表面张力 σ_{lg} 降低。当 σ_{lg} 减小时,钎料与母材的润湿角 θ 变小,润湿力 F 增大,润湿时间缩短。当 Ni 元素添加量较多时,生成细小的 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属间化合物具有较大表面能而团聚,液态钎料黏度将会增加,影响液态钎料的流动性而降低润湿力,增大润湿角,增加润湿时间^[6]。

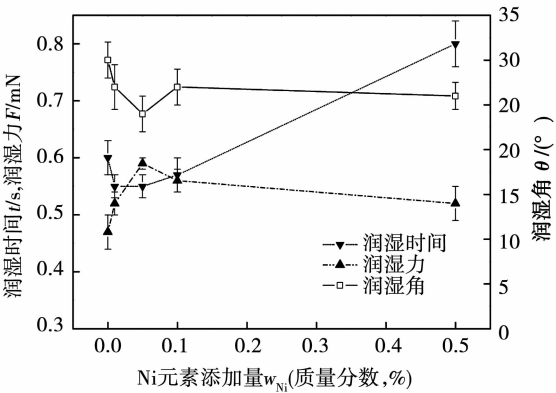


图 2 Ni 元素含量对 SACR 润湿力,润湿角和润湿时间的影响
Fig. 2 Effect of Ni addition on wetting force, wetting angle and wetting time of SACR solder alloy

图 3 为 SACR_xNi 钎料合金显微组织形貌。由图 3 可以看出,SnAgCuRE 钎料合金的显微组织由初生相 β -Sn 和网状共晶组织组成,共晶组织包括细小针状 β -Sn + Ag_3Sn 和颗粒状的 β -Sn + Cu_6Sn_5 二元共晶及三元共晶 β -Sn + Ag_3Sn + Cu_6Sn_5 ^[4-5]。添加微量的镍,初生相 β -Sn 不断减少,共晶组织所占比例增加,同时镍在一定程度上可取代部分铜形成 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$,减少了引线上铜的溶蚀,从而改善了钎料的润湿性能,这与前文解释及文献[4-5]的报道相一致。

依据日本关于无铅钎料润湿性评价标准 JISZ3198-4—2003《无铅焊料试验方法》,针对新型无铅钎料在铜引线上润湿情况,当润湿角 $\theta < 40^\circ$ 时,钎料合金润湿性良好,可满足微电子连接对无铅钎料的可焊性要求. 试验中 SACR0.05Ni 钎料合金的润湿角为 24° ,达到润湿能力中优秀标准. 根据国家标准 GB 2433.32—85《润湿力称量法可焊性试验方法》标准中针对润湿时间需要 $t < 1\text{ s}$ 的要求,试验中的 SACR0.05Ni 钎料合金润湿时间为 0.55 s. 同时,对大量润湿后试样表面统计发现,润湿后钎料合金表面平滑、光亮,不存在不润湿或半润湿情况. 按照相关润湿角和润湿时间标准分析可知,SACR0.05Ni 钎料合金润湿性满足现代表面组装技术对无铅钎料润湿性能的要求. 同时对润湿后试样表面观察和分析得到润湿后试样外形规则,端部呈近似球形,不存在不润湿或半润湿现象.

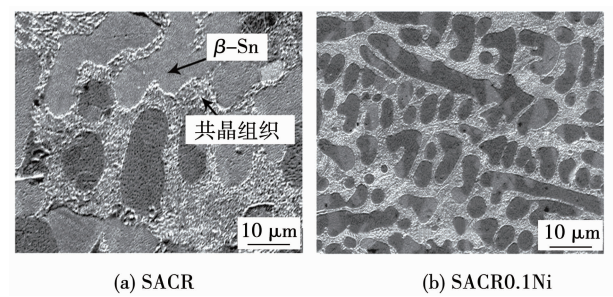


图 3 SACRxNi 的显微组织

Fig. 3 Microstructure of SACRxNi solder alloy

美国标准 IPC/EIA J-STD-002A《元件引线、端子、焊片、接线柱及导线可焊性试验》针对无铅钎料的润湿力与钎料合金的润湿性进行了定量描述. 即无铅钎料在润湿平衡法试验中测得的最大润湿力 $P_{\max} > 120\text{ mN/m}$ 时,即满足工业自动化钎焊的要求.

$$P_{\max} = F_{\max}/L_c \tag{6}$$

式中: $F_{\max}$ 为钎料合金的临界润湿力; L_c 为试样浸入液态钎料的周长.

当 $P_{\max} = 120\text{ mN/m}$ 时,SACRxNi 钎料合金在 $\phi 0.6\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的铜引线上的临界润湿力为 0.23 mN. 即要满足工业自动化钎焊的要求,SACRxNi 钎料合金在 $\phi 0.6\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的铜引线上润湿力必须大于 0.23 mN. 而文在水洗钎剂下,对于 SACR0.05Ni 钎料合金在 $\phi 0.6\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的铜引线上润湿力 0.59 mN ($> 0.23\text{ mN}$),润湿角 24° ($< 40^\circ$),润湿时间 0.55 s ($< 1\text{ s}$),完全满足现代微

电子工业自动化生产对无铅钎料润湿性的要求.

2.2 工艺参数对 SACR0.05Ni 润湿性的影响

下面以 SACR0.05Ni 钎料合金为例,研究了商用水洗钎剂条件下,钎焊工艺参数与 $\phi 0.6\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 铜引线的润湿适配性.

图 4 为水洗钎剂条件下,钎焊时间为 5 s,浸渍深度为 3 mm,浸渍速度为 20 mm/s 时,钎焊温度对 SACR0.05Ni 润湿特性的影响. 由图 4 可知,钎料合金的润湿力随钎焊温度的升高呈增长的趋势,其润湿时间随钎焊温度的升高逐步加快,这是由于提高温度一方面有助于降低液态钎料的表面张力,另一方面是原子在固/液界面间的扩散系数随钎焊温度的上升而显著加快^[6]. 但并非温度越高越好,原因可能是钎焊温度过高,钎剂的活性成分挥发过快,留下的活化成分减少,不能达到较好的润湿效果,一定程度上降低润湿力,增加了润湿时间.

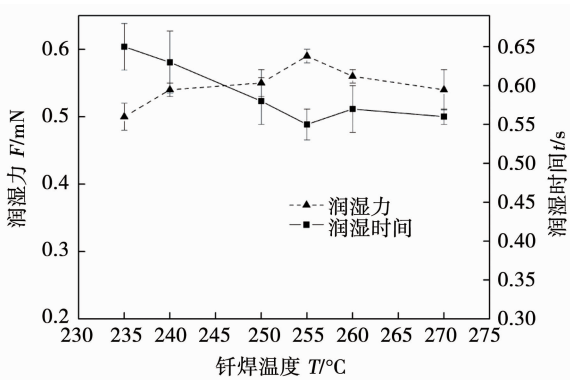


图 4 钎焊温度对 SACR0.05Ni 润湿性的影响

Fig. 4 Effect of temperature on wetting properties of SACR0.05Ni solder alloy

图 5 为在水洗钎剂条件下,当钎焊温度 255 $^\circ\text{C}$,浸渍深度 3 mm,浸渍速度 20 mm/s 时,钎焊时间对 SACR0.05Ni 润湿特性的影响. 由图 5 可以看出,SACR0.05Ni 合金的润湿力随钎焊时间的延长先增大后呈略有减小的趋势,其峰值出现在 5 s 附近. 润湿时间随镍添加量先减小,后有所升高. 这与表面组装中钎焊时间为 3 ~ 5 s 的实际生产结果非常吻合. 这是由于当铜引线浸入焊槽中后,工件由不润湿变为润湿,润湿力逐渐变大,弯液面逐渐上升,润湿角逐渐变小,所有这些都是一个物理过程,都需要时间;随着钎焊的进行,钎料合金不断向铜引线上爬升,润湿力随之增大. 但当钎焊时间足够长后,钎料合金有足够的时间润湿试样,因此润湿力和润湿时间随钎焊时间的变化较小.

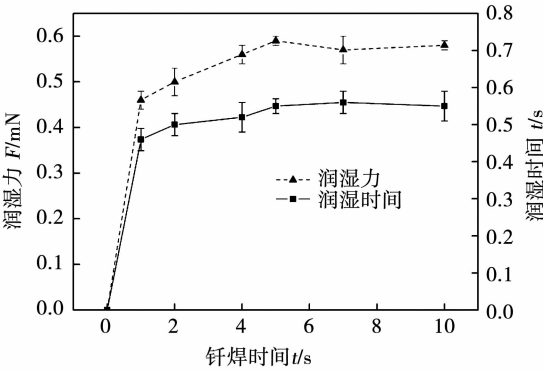


图 5 钎焊时间对 SACR0.05Ni 润湿性的影响
Fig. 5 Effect of soldering time on wetting properties of SACR0.05Ni solder alloy

图 6 为水洗钎剂下,钎焊温度 255 ℃,钎焊时间 5 s,浸渍深度 3 mm 时,浸渍速度对 SnAgCuRE-Ni 润湿特性的影响. 由图 6 可以看出,随浸渍速度的增大,润湿力逐渐增大,在浸渍速度为 20 mm/s 时,钎料合金具有较大的润湿力和较短的润湿时间,润湿性较好. 这是由于速度太慢就会使钎料合金在润湿刚开始阶段弯液面升起的重要起始阶段焊槽仍在移动中而影响润湿过程的进行,而浸渍速度太大会在焊槽中产生涟漪干扰润湿过程的发生.

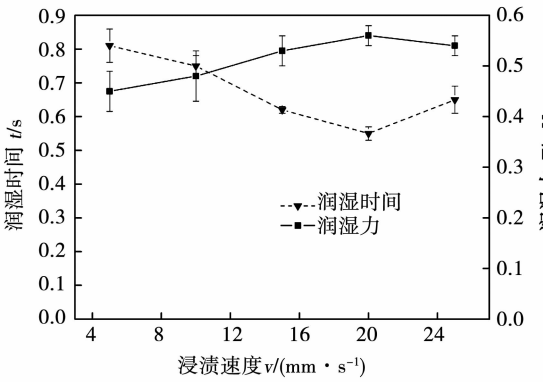


图 6 浸渍速度对 SACR0.05Ni 润湿性影响
Fig. 6 Effect of impregnating speeding on wetting properties of SACR0.05Ni solder alloy

图 7 为水洗钎剂条件下,钎焊温度 255 ℃,钎焊时间 5 s,浸渍速度 20 mm/s 时浸渍深度对 SnAgCuRENi 润湿特性的影响.

由图 7 可以看出,随浸渍深度的增加,钎料合金的润湿力增大,钎料合金的润湿时间减小,在浸渍深度为 3 mm 时,润湿力较大和润湿时间较短,且均趋于稳定状态. 这是由于铜引线在润湿试验前为室温状态,浸渍深度小于 3 mm 时,引线铜接触的钎料合

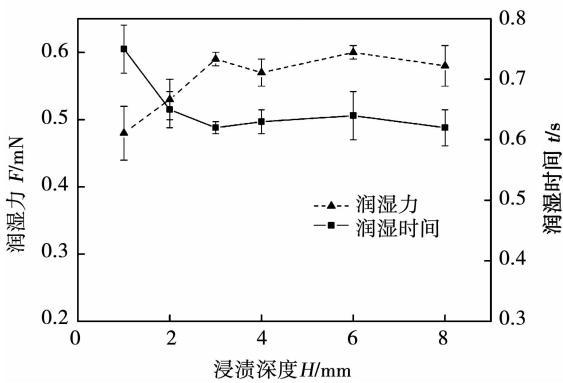


图 7 浸渍深度对 SACR0.05Ni 润湿性影响
Fig. 7 Effect of impregnating depth on wetting properties of SACR0.05Ni solder alloy

金面积相对较少,钎料的微区单位体积内需要较多的热量传递给引线铜,以提高其温度促进钎料与铜引线的润湿,这相当于在一定程度上降低了钎料合金润湿微区的温度. 即引线铜浸渍的越浅,从焊料到试样样品热传输的有效界面越小,润湿过程中被热传输效应延迟的越大,导致钎料合金的润湿力较低,润湿时间较长;当浸渍深度大于 3 mm 时,浸渍深度对钎料合金的润湿力和润湿时间影响不大.

3 结 论

- (1) 采用润湿平衡法,选用商用水洗钎剂,在镍添加量为 0.05% 时,SACR 钎料合金在铜引线上具有较小润湿角,较大润湿力,较短的润湿时间,润湿性较好.
- (2) 水洗钎剂条件下,钎焊温度为 255 ℃,钎焊时间 5 s,浸渍速度 20 mm/s,浸渍深度 3 mm 时,SnAgCuRENi 钎料合金具有良好的润湿特性,测量结果符合相关标准对润湿角、润湿力、润湿时间的要求,满足现代微电子连接生产的要求.

参考文献:

[1] 杨森森,孙凤莲,邹鹏飞. 低银 SnAgCuBi-xNi/Cu 焊点塑性及蠕变性能[J]. 焊接学报, 2014, 35(3): 31-34.
Yang Miaosen, Sun Fenglian, Zou Pengfei. Plasticity and creep performance of low-Ag SnAgCuBi-xNi/Cu solder joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(3): 31-34.

[2] 田野,吴懿平,安兵,等. 热时效过程中微米级 SnAgCu 焊点的界面金属间化合物形成及演变[J]. 焊接学报, 2013, 34(11): 101-104.
Tian Ye, Wu Yiping, An Bing, et al. Interfacial IMC evolution in micron Sn-Ag-Cu soldered joint during thermal aging[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(11): 101-104.

参考文献:

- [1] 左铁钊,肖荣诗,陈 铠,等. 高强铝合金的激光加工[M]. 北京:国防工业出版社,2002.
- [2] 陈 俐,巩水利. 铝合金激光焊接技术的应用与发展[J]. 航空制造技术,2011(11): 46-49.
Chen Li, Gong Shuili. Application and development of laser welding technology for aluminum alloy[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011(11): 46-49.
- [3] Quintino L, Costa A, Miranda R, *et al.* Welding with high power fiber lasers-a preliminary study[J]. Materials and Design, 2007, 28(4): 1231-1237.
- [4] 陈 俐. 航空钛合金激光全熔透稳定性及焊接物理冶金研究[D]. 武汉:华中科技大学,2005.
- [5] 姚 伟,巩水利,陈 俐. 钛合金激光穿透焊的焊缝成形(II)[J]. 焊接学报,2004, 25(5): 74-76.
Yao Wei, Gong Shuili, Chen Li. Weld shaping for laser fully penetration welding titanium alloy(II)[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004, 25(5): 74-76.
- [6] 许 飞,巩水利,陈 俐,等. 钛合金光纤激光焊接接头特征分析[J]. 航空制造技术,2013, 436(16): 90-92.
Xu Fei, Gong Shuili, Chen Li, *et al.* Characteristics of titanium alloy by fibre laser welding[J]. Welding Technology in Aerospace Industry, 2013, 436(16): 90-92.
- [7] 许 飞,杨 璟,巩水利,等. 热输入对铝合金光纤激光穿透焊缝成型的影响[J]. 中国激光,2014, 41(12): 1203001.
Xu Fei, Yang Jing, Gong Shuili, *et al.* Effect of heat input on weld appearance for fiber laser beam full penetration welding aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(12): 1203001.
- [8] 中国航空材料手册编辑委员会. 中国航空材料手册第3卷, 铝合金 镁合金[M]. 第2版. 北京:中国标准出版社,2002.
- [9] 温 鹏,张旭东,陈武柱,等. 薄板激光焊时失稳变形及其控制[J]. 焊接学报,2006, 27(9): 99-102.
Wen Peng, Zhang Xudong, Chen Wuzhu, *et al.* Buckling distortion of laser welded thin plates and its control by dynamic cooling[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2006, 27(9): 99-102.
- [10] 闫俊霞,霍立兴,张玉凤,等. 焊接薄板失稳变形预测方法[J]. 焊接学报,2005, 26(6): 50-53.
Yan Junxia, Huo Lixing, Zhang Yufeng, *et al.* Prediction method of buckling distortion of welding thin plate[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2005, 26(6): 50-53.
- [11] Chon L T, Han M S. Thermal and mechanical evolution of welding induced buckling distortion[J]. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 2004, 27(6): 905-918.
- [12] Michaleris P, Debicari A. Prediction of welding distortion[J]. Welding Journal, 1997, 76(4): 172-181.
- [13] 陈伯鑫. 焊接冶金原理[M]. 北京:清华大学出版社,1991.
- [14] 周振丰. 焊接冶金学(金属焊接性)[M]. 北京:机械工业出版社,1995.
-
- 作者简介:** 许 飞,男,1982 年出生,硕士,高级工程师. 主要从事轻质合金激光焊接方面的研究工作. 发表论文 10 余篇. Email: xufei_0623@163.com
-
- [上接第 102 页]
- [3] Cheng H K, Huang C H, Hsuan Lee H, *et al.* Interfacial reactions between Cu and SnAgCu solder doped with minor Ni[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 622: 529-534.
- [4] Wang Y L, Wang G X, Song K X, *et al.* Effect of Ni addition on the wettability and microstructure of Sn2.5Ag0.7Cu-0.1RE solder alloy[J]. Materials and Design, 2017, 119: 219-224.
- [5] Wang Y L, Fang Z H, Ma N, *et al.* Wettability of SACR-xNi solder alloy on Cu leading wire with no-clean flux[J]. Journal of Materials Science-materials in Electronics, 2017, 28(1): 94-99.
- [6] 张启运,庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京:机械工业出版社,1999.
-
- 作者简介:** 王要利,男,1980 年出生,博士,讲师. 主要从事先进材料研究与先进材料连接方面的科研和教学工作. 发表论文 20 余篇. Email: wangyaoli001@163.com