

# 微量稀土元素铈对 Sn - Ag - Cu 无铅钎料物理性能和焊点抗拉强度的影响

薛松柏, 刘 琳, 代永峰, 姚立华  
(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)



薛松柏

摘 要: 研究了微量稀土元素铈对 Sn - 3.5Ag - 0.5Cu 无铅钎料的物理性能、润湿性能、焊点抗拉强度和显微组织的影响。结果表明, 添加微量的铈后, 钎料的导电性能提高, 密度下降; 铈含量(质量分数)在 0.03% 和 0.05% 时可以改善钎料的润湿性; 特别是 0.03% 质量分数时晶粒组织最为细小均匀, 焊点抗拉强度也最高; 当铈含量(质量分数)大于 0.1% 时对钎料的性能产生不利影响, 润湿时间升高, 焊点抗拉强度大幅降低, 因此稀土元素铈的最佳含量(质量分数)应为 0.03%。

关键词: 铈; 无铅钎料; 物理性能; 焊点抗拉强度

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2005)10-23-04

## 0 序 言

国内外对无铅钎料的研究已经持续了几十年, Sn - Ag - Cu 系钎料合金以其较优良的力学性能以及相对较好的润湿性能被认为是最有潜力的含铅钎料的替代品<sup>[1~3]</sup>。其中, Sn - 3.5Ag - 0.5Cu 由于其综合性能最优, 受到广泛的关注。然而, 在微电子器件间距设计越来越精细, 服役条件越来越苛刻的情况下, 研究如何进一步改善钎料的物理性能、焊点抗拉强度和抗蠕变能力, 提高微焊点在运行过程中的可靠性问题, 越来越显得重要和迫切。向 Sn - Ag - Cu 合金中添加各种微量元素, 可以有效地改善和提高 Sn - Ag - Cu 合金的润湿性能和钎缝抗剪强度。因此以 Sn - 3.5Ag - 0.5Cu 为研究对象, 研究了添加微量稀土元素铈对 Sn - Ag - Cu 合金物理性能及焊点抗拉强度的影响。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验材料

试验选择 Sn - 3.5Ag - 0.5Cu 钎料为初始合金(以下简称为 Sn - Ag - Cu), 添加的铈含量见表 1。试验采用免清洗助焊剂和尺寸为 10 mm × 30 mm × 0.3 mm 的标准测试紫铜片。Sn, Ag, Cu 按添加不同含量的铈后余量的 96.35:0.5 质量比进行配制、

冶炼、浇铸。

表 1 试验钎料合金的成分组成(质量分数, %)

Table 1 Components of solder alloys

| 序号   | 1                  | 2    | 3    | 4    | 5   |
|------|--------------------|------|------|------|-----|
| 铈    | 0                  | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.1 |
| 原始合金 | Sn - 3.5Ag - 0.5Cu |      |      |      |     |

### 1.2 钎料物理性能测试

将浇铸好的钎料, 在室温下经轧机轧制若干道次, 轧制成厚度为 0.2 mm 的箔带, 再剪切成尺寸为 30 mm × 10 mm × 0.2 mm 的片状试样备用。

依据国家标准 GB/T 351 - 1995《金属材料电阻系数测量方法》, 电阻率的测试温度为 298 K, 相对湿度 70% ± 2%, 试样采用 Solartron 1287 型电化学综合测试仪测试  $U - I$  值, 根据公式:

$$R = \frac{U}{I}, \tag{1}$$

式中:  $R$  为电阻;  $U$  为电压;  $I$  为电流。

再根据电阻公式

$$R = \rho_{\text{电}} \cdot \frac{l}{S},$$

式中:  $\rho_{\text{电}}$  为电阻率 ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ );  $l$  为试样长度 (mm);  $S$  为试样横截面积 ( $\text{mm}^2$ )。计算得出电阻率  $\rho_{\text{电}}$  值。每个试样测试三次, 结果取其平均值。

密度测试温度为 298 K, 用光电天平(精度为 0.1 mg)精确测量其质量, 用千分尺准确量取箔带尺寸, 根据式(2)即可计算出其密度。

$$\rho_{\text{密}}=\frac{m}{V}, \tag{2}$$

式中:  $\rho_{\text{密}}$ 为密度 ( $\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}$ );  $m$  为质量 ( $\text{g}$ );  $V$ 为体积 ( $\text{mm}^3$ )。

1.3 钎料合金润湿性能试验

试验采用日本 Rhesa 公司的 SoHer Checker SAT-5100型可焊性测试仪,该测试仪依据润湿平衡法原理来测定不同材料(钎料合金、助焊剂、母材)组合条件下的润湿铺展能力。试验依据日本标准 JIS Z 319& 2003《无铅焊料试验方法第 4 部分:基于润湿平衡法及接触角法的润湿性试验方法》进行<sup>[4]</sup>,试验参数参照上述标准进行设定,浸入深度 2 mm,浸入速度 4 mm/s,浸入时间 10 s。

1.4 力学性能试验

为了模拟实际生产,采用 PCB 基板为锡镀层的焊盘、QFP48(四边引脚数各为 12)元器件焊接,焊点采用日本 Rhesca 公司的 STR-1000 型微焊点强度测试仪测试焊点的抗拉强度。试验依据日本标准 JIS Z 319& 2003《无铅焊料试验方法第 6 部分:QFP 引线焊点的 45°角拉脱试验方法》进行<sup>[4]</sup>。

2 试验结果

2.1 物理性能

采用 1.2 章节所示的方法测试  $U-I$  值,根据电阻公式计算电阻率,其结果如表 2 所示。

表 2 钎料合金的电阻率  
Tab 2 Resistivity of solder alloys

| 序号 | 电压<br>$U/\text{mV}$ | 电流<br>$I/\text{mA}$ | 电阻<br>$R/\text{m}\Omega$ | 电阻率 $\rho_{\text{电}}$<br>$(\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m})$ |
|----|---------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1  | 0.163 33            | 10.382              | 15.732 0                 | 1.048 800                                                         |
| 2  | 0.169 48            | 19.025              | 8.908 2                  | 0.593 880                                                         |
| 3  | 0.169 48            | 15.831              | 10.705 6                 | 0.713 708                                                         |
| 4  | 0.163 33            | 16.337              | 9.997 6                  | 0.665 167                                                         |
| 5  | 0.169 48            | 13.608              | 12.454 4                 | 0.830 293                                                         |

从表 2 可知,Sn-Ag-Cu-铈钎料合金的电阻率均小于 Sn-Ag-Cu 钎料合金的电阻率。

采用轧制的钎料箔带,在光电天平(精度为 0.1 mg)上精确测量其质量,用千分尺准确量取箔带尺寸,然后计算得出密度见表 3。

从表 3 可以看出,与 Sn-Ag-Cu 钎料相比,添加稀土铈后,钎料合金的密度有所降低,但是稀土铈的含量(质量分数)超过 0.05% 后又有所增加。

表 3 钎料合金的密度  
Table 3 Density of solder alloys

| 序号 | 质量 $m/\text{g}$ | 密度 $\rho_{\text{密}}/(\text{g} \cdot \text{mm}^{-3})$ |
|----|-----------------|------------------------------------------------------|
| 1  | 0.478 8         | 0.007 98                                             |
| 2  | 0.374 3         | 0.006 24                                             |
| 3  | 0.606 1         | 0.006 58                                             |
| 4  | 0.426 4         | 0.007 11                                             |
| 5  | 0.474 2         | 0.007 90                                             |

2.2 润湿性能

依照 1.3 章节所示的试验标准,在 235℃ 下分别测试了五种不同铈含量的钎料合金的润湿时间和润湿力,测定结果如图 1、2 所示。

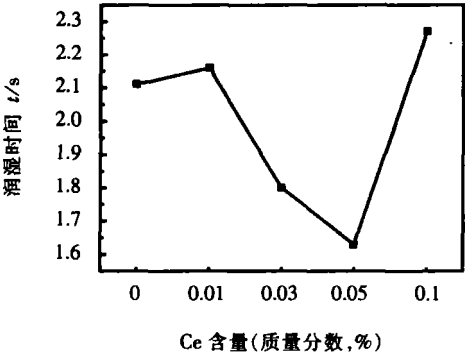


图 1 不同铈含量钎料合金的润湿时间  
Fig. 1 Wetting time of solder alloys with different contents of Ce

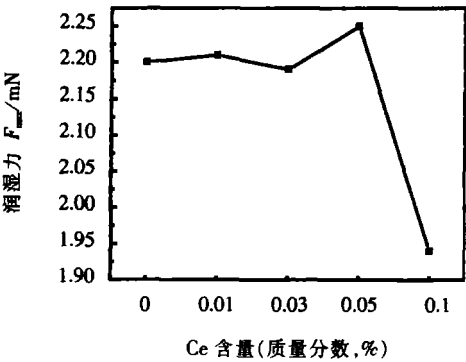


图 2 不同铈含量钎料合金的润湿力  
Fig 2 Max wetting for CEs ( $F_{\text{max}}$ ) of solder alloys with different contents of Ce

从图 1 可知,随着铈含量的增加,润湿时间逐渐缩短(润湿能力提高),当铈含量(质量分数)在 0.05% 时,润湿时间最短;铈含量(质量分数)进一步增加到 0.1% 时,由于显微组织的变化,润湿时间反而增长,润湿力也下降。

根据国际电子行业的惯例,若按照美国 IPC ANSI/J-STD-003-1992 工业标准<sup>[5]</sup>计算出的最

大润湿力  $f_{max} > 120 \text{ (mN/m)}$  时,即公认为能满足工业自动化钎焊的要求。根据图 2 测定的结果 ( $F_{max}$ ),可计算出平均周长上的最大润湿力  $f_{max}$ ,结果见表 4。

$$f_{max} = \frac{F_{max}}{L},$$

式中:  $L$  为试样浸入的金属部分周长 ( $2+3+2+3=10 \text{ mm}=0.01 \text{ m}$ )。

表 4 根据测定的润湿力计算出平均周长上的最大润湿力  
Table 4 Maximum wetting force calculated from determined data

| 序号                                      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|-----------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $F_{max}/\text{mN}$                     | 2.20 | 2.21 | 2.19 | 2.25 | 1.94 |
| $f_{max}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$ | 220  | 221  | 219  | 225  | 194  |

由表 4 数据可看出,所研究的无铅钎料,在标准试验铜片上,其最大润湿力均远远大于  $120 \text{ mN/m}$ ,试验结果完全满足文献 [5] 的要求,完全符合工业自动化钎焊的要求。

2.3 力学性能

根据 1.4 章节的试验方法,采用常用的镀锡焊盘焊接 QFP48 元器件,焊点采用微焊点强度测试仪器测试焊点的抗拉强度,结果见图 3。

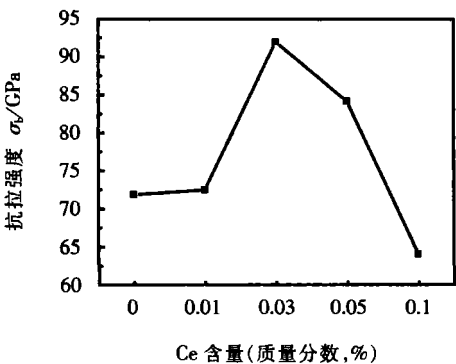


图 3 不同铈含量的钎料与 QFP 焊点拉伸强度之间的关系  
Fig. 3 Relation between different contents of Ce and tensile strengths of QFP micro joints

从图 3 可知,随着铈含量的增加,抗拉强度随之增加,当铈含量(质量分数)为 0.03% 时达到最大;到 0.1% 时,抗拉强度反而下降到未添加稀土元素的钎料的水平。

3 分析与讨论

3.1 稀土元素对物理性能的影响

表 2 的结果表明 Sn-Ag-Cu-铈钎料合金的

电阻率都小于 Sn-Ag-Cu 钎料合金的电阻率,其导电性能比 Sn-Ag-Cu 合金要优良。这很可能是由于导电性优良的铈 ( $\rho_{Ce} = 1.33 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ,  $\rho_{Sn} = 11 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ) 在 Sn-Ag-Cu 合金中所起作用的缘故<sup>[6]</sup>。

表 3 是由于低比重的铈 ( $\rho_{Ce} = 6.768 \text{ g/cm}^3$ ) 元素替代了部分高比重合金元素锡 ( $\rho_{Sn} = 7.3 \text{ g/cm}^3$ ),导致合金密度有所下降<sup>[7]</sup>。这就意味着,同样体积的焊点,可以使用较少重量的添加了稀土元素铈的合金钎料,在工业化生产时有利于减少成本,这与已有的研究结果相接近<sup>[7]</sup>。

图 1、2 的结果同时还表明,随着铈含量的增加,润湿时间逐渐缩短(润湿能力提高),润湿力变化不大。铈含量(质量分数)在 0.03% 和 0.05% 时润湿时间都较短,但是增加到 0.1% 时,由于显微组织的变化,润湿时间反而增加,润湿力也下降到最低点。这是由于,一方面,稀土是表面活性元素,可以降低液态钎料的表面张力,促使钎料在基体表面润湿,缩短润湿时间,提高润湿性。另一方面,由于稀土元素化学性质活泼,在钎焊过程中容易产生氧化渣,氧化渣的生成会阻碍钎料在基体上的润湿,降低钎料的润湿能力,因此当铈含量到 0.1% 时,润湿时间大大增加,且大于未添加铈的合金,因此,在 Sn-Ag-Cu 无铅钎料中添加的铈含量不宜大于 0.1%,这与文献 [8] 的研究结果(即稀土添加的最佳范围为 0.05% ~ 0.2%)相接近。

3.2 稀土元素对力学性能的影响

Sn-Ag-Cu 钎料的显微组织如图 4a 所示,主要由富锡相(白色区域)及共晶结构组成。其中,共晶组织包含粒状的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta - (\text{Sn})$  和针片状的  $\text{Ag}_3\text{Sn} + \beta - (\text{Sn})$  两种二元共晶组织以及  $\beta - (\text{Sn}) + \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的三元共晶组织。从图中可明显看出表面粗大的针片状共晶组织数量较多,针片相互穿插,常有断裂的碎片附着于表面。

图 4b ~ 图 4e 是加入少量稀土铈后的显微组织,对比图 4a 铈含量为 0.01% 的试样如图 4b 所示,虽然还有针片状的共晶组织,但是尺寸已略有减少。当铈含量为 0.03% 时针片状的共晶组织数量已急剧减少,只能隐约观察到一些小尺寸的共晶组织,并且晶粒细小均匀,组织明显细化(如图 4c 所示)。当铈含量为 0.05% 时,片状和针状组织又明显可见如图 4d 当铈含量为 0.1% 时组织中开始出现粗大的黑色稀土化合物相(如图 4e 所示)。

综合图 4b ~ 图 4e 可知,少量的铈可有效地抑制针片状共晶组织的生成,但过多也会导致组织的恶化,这与文中焊点抗拉强度试验结果完全吻合。

当铈含量(质量分数)为 0.03%时,显微组织最为细小、均匀,根据细晶强化理论,其强度也应为最高;当铈含量(质量分数)达到 0.1%时,组织中开始出现

粗大的黑色稀土化合物相,这对钎料的力学性能产生不利影响,因此强度也有所下降。

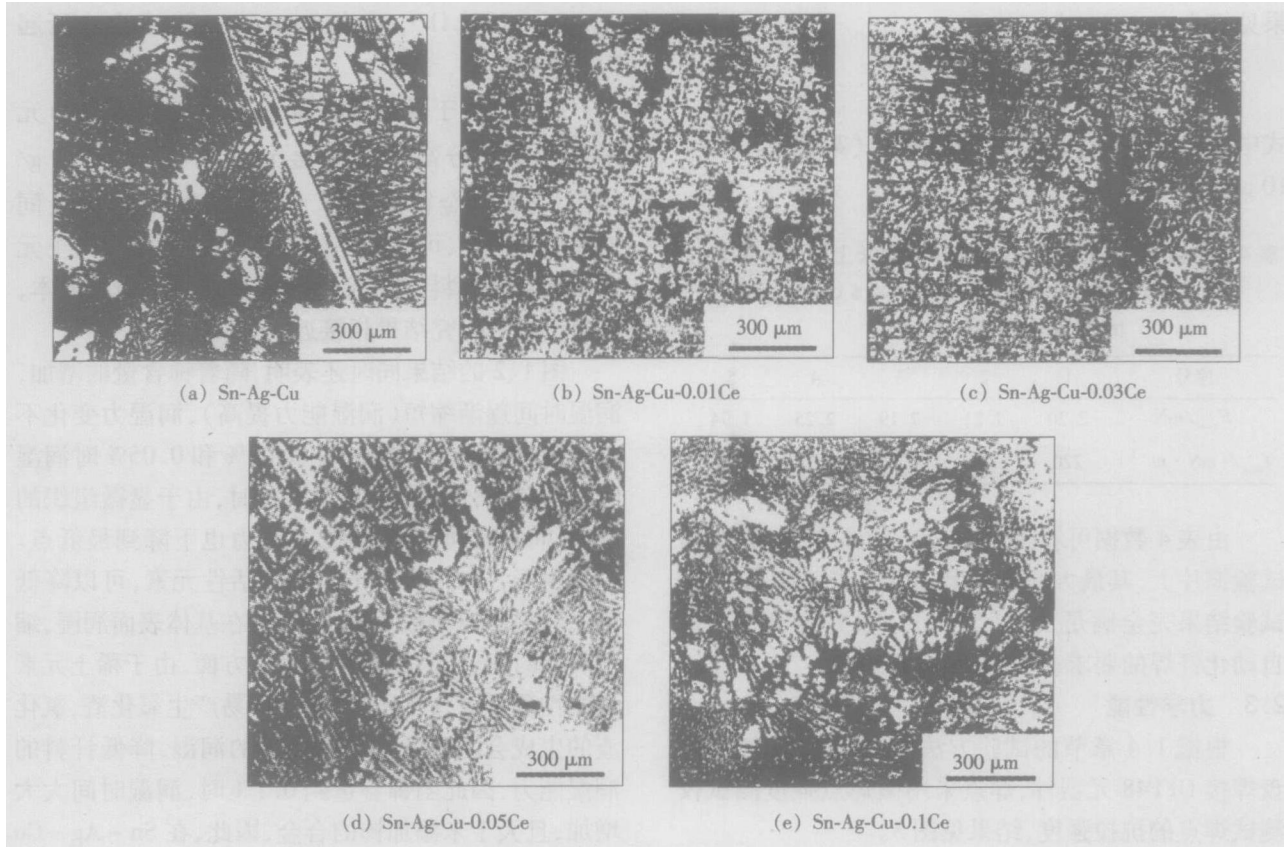


图 4 合金钎料的显微组织  
Fig 4 Micro structures of solder alloys

4 结 论

(1) 适当添加微量的稀土元素铈,可以提高钎料合金的导电能力,降低密度。铈含量(质量分数)在 0.03%~0.05%时,润湿时间较短,润湿力较大;添加量达到 0.1%时,由于稀土氧化渣的生成,润湿时间反而增长,润湿力也有所下降。

(2) 适当添加微量的稀土元素铈,可以有效地抑制针片状共晶组织的生成,细化晶粒组织。当铈含量(质量分数)大于 0.1%时,由于组织中开始出现粗大的黑色稀土化合物相,力学性能反而有所下降。钎料晶粒组织在 0.03%时最为细小、均匀,力学性能最好,因此综合考虑,Sn-Ag-Cu 钎料合金中稀土元素铈的最佳添加量应为 0.03%(质量分数)。

参考文献:

[ 1 ] Gum S Components Materials re examined for lead free compatibility[ J]. Electronic Packaging & Production 2000 40( 6): 13 - 16

[ 2 ] Frear D R Trends and Issues in Pb free soldering for electronic

packaging[ J]. Electronic and Information Technique 2001 118 ( 2): 81 - 86

[ 3 ] Richards B R, Levoguer C L, Nimmo K. An analysis of the current status of lead free soldering[ C]. Department of Trade and Industry UK, 1999

[ 4 ] 王春青, 李明雨, 田艳红, 等. JB Z 3198 无铅钎料试验方法简介与评述[ J]. 电子工艺技术, 2004 25( 3): 47 - 54.

[ 5 ] IPC ANSI/J STD 003 - 1992 Joint industry standard solderability tests for printed boards[ S].

[ 6 ] 虞觉奇, 易文质. 二元合金状态图集[ M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987

[ 7 ] 陈志刚. SnAgCuRE 钎焊接头蠕变行为的研究[ D]. 北京: 北京工业大学, 2003

[ 8 ] 李 攀, 史耀武, 夏志东, 等. 添加微量稀土元素的 SnAgCu 无铅钎料的研究[ J]. 电子工艺技术, 2004 25( 5): 193 - 198.

作者简介: 薛松柏, 男, 1956 年 4 月出生, 工学博士, 教授, 博士生导师。主要研究方向为新型焊接材料与工艺、微电子焊接, 发表论

文 80 余篇。

Email xuesb@nuaa.edu.cn

emal irradiation from the hot workpiece within the near infrared area. With the characteristics of the near infrared spectrum and the varied tendency of spectrum response of the CCD camera, the clear image was obtained in the band area around 980 nm. The imaging principle of the solid surface of Cr plating layer heated by plasma was analyzed, and then useful information was gotten by image processing on the basis of analyzing the image characteristic of the heated area.

**Key words** plasma beam; vision sensor; near infrared band; CCD imaging; image processing

**Effects of rare earth element Ce on physical properties and mechanical properties of Sn-3Ag-Cu lead-free solder** XUE Song-bai<sup>1</sup>, LIU Lin<sup>1</sup>, DAI Yong-feng<sup>1</sup>, YAO Li-hua<sup>1</sup> (College of Materials Sciences and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China). p23-26

**Abstract** Effects of rare earth element Ce on physical properties, wetting properties, tensile strengths and microstructures of Sn-3Ag-0.5Cu lead-free solder were studied. Results indicate that its conductivity will be improved and its density will decrease if Ce is added into the lead-free solder. In the range of 0.03wt% to 0.05wt% of Ce, the wettability of the solder is improved, especially when the content of Ce is about 0.03wt%, the grains of the microstructure in lead-free solder are smaller and more homogeneous, and the tensile strength of the soldered joints is higher than that of the solder containing other contents of Ce. When the content of Ce is more than 0.1wt%, it is harmful to the properties of the Sn-3Ag-0.5Cu solder, the wetting time becomes longer, the values of the tensile strengths of the soldered joints become much lower. All of the results show that the optimal content of Ce in Sn-3Ag-0.5Cu solder is about 0.03wt%.

**Key words** Ce; lead-free solder; physical properties; mechanical properties

**Measurement and analysis of the eutectic aluminum alloys of 6082 and ZL101** LIU Ren-pei<sup>1</sup>, DONG Zhi-jue<sup>3</sup>, PAN Yong-ming<sup>2</sup> (1. Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Harbin Research Institute of Welding, Harbin 150080, China). p27-30

**Abstract** The melting point of the eutectic and morphological distribution between the grains had great effects on the susceptibility of weld solidification cracks during solidification. The morphological distributions of aluminum 6082 and ZL101 had been obtained by water quenching method, and the melting temperature and heat absorption of the weld metal had been measured with DSC. The results show that the type of eutectic and their morphological distribution are different with different aluminum alloy. Al-Mg<sub>2</sub>Si and Al-Mg<sub>2</sub>Si+Al-FeMnSi are two kinds of eutectics for 6082 alloy which are shaped of thin films between the grains and

their melting temperatures are 555℃ and 595℃ respectively. For ZL101 alloy there are two kinds of eutectics, namely Al-Si and Al-Mg<sub>2</sub>Si-FeMgSi<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>-Si, which are distributed with continuous nets between the grains and their melting temperatures are 544℃ and 577℃ respectively. These results are in favor of studying the cracking behaviors of weld solidification cracks.

**Key words** Weld solidification cracks; Aluminum alloy; eutectic

**Optimization of twin wire automatic welding process for dissimilar Al alloy** XU Yue-lan<sup>1</sup>, WANG Pin<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>1</sup> (1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. SINOPBC Nanjing Chemical Industrial CO., LTD, Nanjing 210094, China; 3. Yangzhou CMC Tounghua Special Vehicles CO., LTD, Yangzhou 225009, China). p31-34

**Abstract** With automatic twin wire gas shielded arc welding process, dissimilar aluminum alloy 6061 and 5083 of 5 mm thickness were welded. Influence of the welding process on joint strength and formation were investigated with M-NITAB. The results which had been proved by optimizing welding process showed that joint strength can reach and even exceed the standard. The efficiency is twice as high as the manual TIG double side welding.

**Key words** aluminum alloy; twin wire gas shielded arc welding; welding process; optimization design

**Weld workpiece model design system based on feature** LIU Yong<sup>1,2</sup>, WANG Ke-hong<sup>1</sup>, XU Yue-lan<sup>1</sup>, YANG Jing-yu<sup>2</sup>, YU Jin<sup>1</sup> (1. Material Science & Engineering Department, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 2. Computer Science & Technology Department, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China). p35-38

**Abstract** To realize information share among CAD, CAPP and CAM, a weld workpiece model design system was developed based on feature. Conception and classification of weld workpiece feature were introduced. The design method of weld workpiece based on feature was discussed and a model of weld workpiece was divided into workpiece part and welded joint part. This workpiece model was built by 3D CAD system, design was realized by redevelopment of the CAD based on feature of welded joint. A weld workpiece model design system framework was introduced, and the design was realized and developed based on feature of groove.

**Key words** weld feature; design based on feature; off-line programming

**Brazing technology of an aluminum alloy containing scandium** WANG Shao-gang<sup>1</sup>, XIANG Ding-han<sup>1</sup>, ZHENG Yong<sup>1</sup> (College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China). p39-42