

复合添加 Ga, Al, Ag 对 Sn-9Zn 钎料性能的影响

王 慧, 薛松柏, 陈文学, 王俭辛

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院 南京 210016)

摘 要: 采用润湿平衡法研究了合金元素 Ga, Al, Ag 复合添加对 Sn-9Zn 钎料润湿性的影响。结果表明, Ga, Al, Ag 的最佳添加量分别为 0.2, 0.002, 0.25(质量分数, %); 添加合金元素后钎料的高温抗氧化性能显著提高。俄歇电子能谱分析表明, Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料表面 Al 高度富集并形成一层致密的氧化膜, 可阻挡氧向液态钎料内部扩散, 减少钎料的氧化。Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料与 Cu/Ni/Au 基板之间的金属间化合物由一层平坦的 AuZn_3 和颗粒状的 AuAgZn_2 化合物组成。另外, 微焊点力学试验表明, 采用 Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料时, 电子元器件与基板间微焊点的力学性能比 Sn-9Zn 钎料略有提高。

关键词: 无铅钎料; Sn-Zn; Ga 元素; 润湿性

中图分类号: TG425 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2009)06-0021-04



王 慧

0 序 言

随着世界范围内电子行业“无铅化”进程的全面启动, 无铅钎料研发成为材料研究领域一个活跃的新方向^[1,2]。Sn-Zn 系无铅钎料凭借合适的熔化温度, 良好的力学性能, 低廉的成本越来越受到人们的关注, 但是 Sn-Zn 钎料润湿性、耐腐蚀及高温抗氧化性能的不足成了制约其推广应用的障碍。近年来, 国内外的研究人员针对 Sn-Zn 钎料的上述不足进行了大量研究工作, 取得了一些进展, 其中主要是通过添加合金元素的方式来改善某些性能, 添加的元素主要有 Bi, Ga, In, Ag, Al, P 等^[3-9], 这些元素在钎料中所起的作用也不尽相同, 由于单一添加某种合金元素往往只能改善钎料的某种性能, 因此, 研究人员希望通过多元添加某些合金元素来改善 Sn-Zn 钎料的性能。台湾的研究人员研究了复合添加 Ga, Al, Ag 对 Sn-9Zn 钎料诸如润湿性、界面反应、耐腐蚀性等性能的影响, 但是这些研究往往是在确定两种添加元素不变的基础上改变第三元素添加量的条件下进行, 而这些文献中 Al 的添加量与国外其它一些研究结果推荐的适宜 Al 添加量之间有较大的差别^[6-8], 因此, 在复合添加时如何确定这些元素的适宜添加量还有待系统深入的研究。文中采用正交设

计的试验方法在 Sn-Zn 合金中复合添加 Ga, Al, Ag 元素并以钎料的润湿性能为评价指标, 系统的分析了 Ga, Al, Ag 这 3 种元素在复合添加时的适宜添加量, 并在此基础上研究了五元合金与 Cu/Ni/Au 基板之间的界面反应、钎料与元器件微焊点的力学性能以及液态钎料的表面特性。

1 试验方法

首先将纯度为 99.99% 的锌、镓、铝与纯度为 99.99% 的锡熔炼成熔点较低的二元合金作为中间合金 (Sn-Ag 中间合金为市场上购买的 Sn-3.5Ag 钎料), 将合金按成分配比置于陶瓷坩埚中加热到 600 °C 保温 2 h, 并每隔 15 min 用石英棒搅拌一次使合金成分均匀, 熔炼过程中在合金表面覆盖 1:1.3 的 LiCl, KCl 熔盐进行保护, 减少合金氧化, 并采用电感耦合等离子体—原子发射光谱法 (ICP-AES) 检测合金中的实际 Ga, Al, Ag 元素含量。然后, 再按预先设计的成分将中间合金置于陶瓷坩埚中在 250 °C 下熔炼成试验所需钎料。

润湿平衡试验参照日本工业标准 JIS Z 3198《无铅钎料试验方法——第 4 部分: 基于润湿平衡及接触角法的润湿性试验方法》(2003)^[9], 采用日本 Rhesca 公司 SAT-5100 型可焊性测试仪在 235 °C 下进行。

采用 PHI 550 ESCA /SAM 电子能谱仪对钎料的表面成分进行分析, 观察合金元素在钎料表面的分

布,试验前先将钎料在 250 ℃下放置 4 h 使其表面氧化,并使合金元素在钎料表面重新自由分布. 试验采用 Ar^+ 对试样进行刻蚀,刻蚀速率为 0.5 nm/min (以 Ta_2O_5 为参考标准).

微焊点力学性能测试按照日本工业标准 JIS Z 3198《QFP 引线焊点的 45 度角拉脱试验方法》(无铅钎料试验方法第 6 部分)和《芯片类元器件焊点的剪切试验方法》(第 7 部分),片式陶瓷电阻的剪切速率和 QFP 引脚的拉伸速率分别设置为 2 mm/min 和 1 mm/min^[9]. 为模拟实际生产,试验选用电子制造行业常用的 FR-4 型 PCB 板,焊盘材料为 Au/Ni/Cu;所选用的器件为 0805 片式陶瓷电阻(焊盘尺寸为 1.25 mm×0.5 mm)100 引脚的 QFP(四方扁平封装器件,引线宽度 0.2 mm).

2 试验结果及分析

2.1 钎料的润湿性能

表 1 所示为按照正交试验所设计的 9 种合金的成分以及各自的润湿时间和润湿力. 其中因素 A, B, C 分别代表合金元素 Ag, Ga, Al; t_k 和 F_k 代表某个因素在相同水平下所有合金的润湿时间和润湿力的平均值,例如位于因素 A 同一列里的 t_{k1} 表示 Ag 元素含量水平为 1(实际含量为质量分数 0.1%)时 3 种合金(合金 1, 2, 3)的平均润湿时间,其它依此类推.

图 1 为根据表 1 所列数据所做的润湿时间和润

表 1 合金元素添加量对钎料润湿性的影响
Table 1 Effects of Ga, Al and Ag additions on wettabilities of solders

试 验 号	因素 A Ag 含量 (质量分数, %)	因素 B Ga 含量 (质量分数, %)	因素 C Al 含量 (质量分数, %)	润湿 时间 t_k/s	润湿 力 F_k/mN
1	1(0.10)	1(0.20)	1(0.002)	0.79	3.25
2	1(0.10)	2(0.50)	2(0.005)	1.11	2.69
3	1(0.10)	3(0.80)	3(0.010)	0.92	2.58
4	2(0.25)	1(0.20)	2(0.005)	0.80	3.04
5	2(0.25)	2(0.50)	3(0.010)	0.91	2.62
6	2(0.25)	3(0.80)	1(0.002)	0.91	3.08
7	3(0.40)	1(0.20)	3(0.010)	0.97	2.75
8	3(0.40)	2(0.50)	1(0.002)	0.77	2.95
9	3(0.40)	3(0.80)	2(0.005)	1.05	2.87
t_{k1}	0.94	0.85	0.83		
t_{k2}	0.87	0.93	0.99		
t_{k3}	0.93	0.96	0.93		
t_{F1}	2.84	3.02	3.10		
t_{F2}	2.91	2.76	2.87		
t_{F3}	2.86	2.85	2.66		

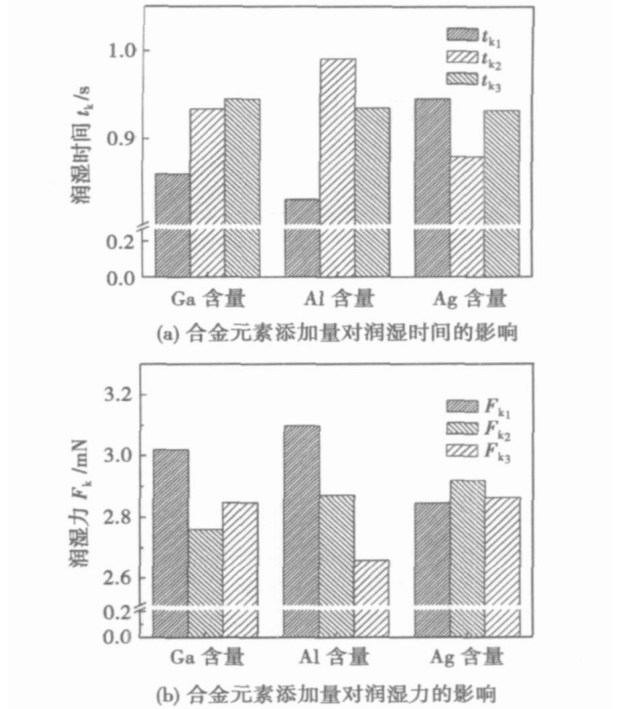


图 1 Ga, Al, Ag 元素的添加量对钎料润湿性的影响
Fig. 1 Effects of Ga, Al, and Ag additions on wettabilities of solders

湿力的直观图,可以清楚的发现,当 Ga, Al, Ag 元素的添加量(质量分数, %)分别为 0.2, 0.002, 0.25 时,钎料的润湿性最好(润湿时间最小,润湿力最大).

2.2 钎料的表面特性

众所周知, Sn-Zn 系无铅钎料润湿性差的一个重要原因就是 Zn 元素易氧化,形成的氧化渣覆盖在液态钎料表面,阻碍了钎料与基板之间的润湿、铺展. 图 2 所示为 Sn-9Zn 和 Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料在 235 ℃下氧化 4 h 后的表面形貌,从图中可以看出, Sn-9Zn 钎料表面存在一层褶皱状的氧化膜,表面没有金属光泽;而 Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料在长时间氧化后,表面仍然非常光亮.

图 3 为 Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料在 250 ℃下放置 2 h 后的表面俄歇电子能谱分析,从图 3a 的俄歇全谱中可以发现,除 Sn, O, Zn 元素的峰外,还有明显的 Ga 和 Al 元素的峰,尽管这两种元素在钎料基体中的含量很低,这说明 Ga 和 Al 这两种元素在钎料表面富集. 图 3b 为采用俄歇刻蚀法研究钎料表面各元素沿深度的分布情况,从图中可以看出,在钎料最表层 Zn, Al 和 O 元素的含量较高,说明 Zn 和 Al 被优先氧化. 当表面被刻蚀掉 1 nm 左右时, Zn 的含量迅速下降到接近基体中的水平,而此

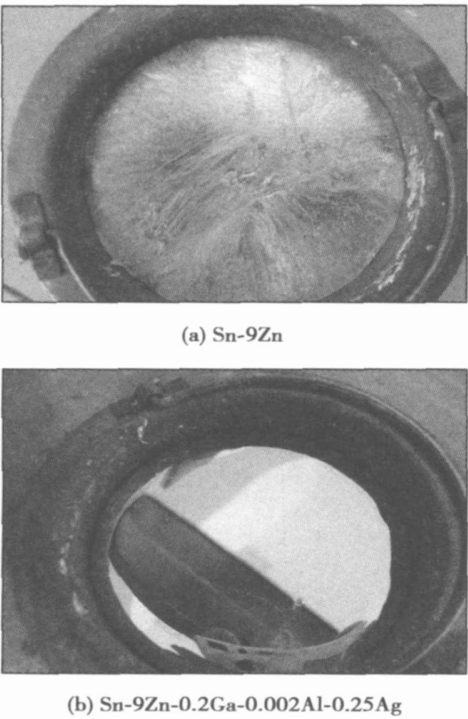


图 2 液态钎料氧化后的表面形貌

Fig. 2 Appearance of molten solders staying at 235 °C for 4 hours

时 Al 元素的含量达到最大值, 相比基体中含量, Al 元素在这层中的富集高达 6 000 倍之多, 而且从图中可知, Al 的富集层厚度大约为 5 nm 左右, 另一方面, 在检测的深度范围内, Ga 元素的含量大约维持在 5 %左右, 约为基体中的 10 倍。

金属高温氧化理论^[19]认为, 金属的氧化首先是氧化初期氧与金属发生化学反应生成一层单分子氧化膜, 其后是以电化学反应实现膜的生长。当形成密实的连续氧化膜后, 氧化过程的继续进行取决于界面反应速度和参加反应物质通过氧化膜的扩散速度。在氧化初期起主导作用的是界面反应, 随着氧化膜的增厚, 反应物质的扩散速度成为氧化速度的控制因素; 所以在液态钎料表面生成稳定、致密的保护膜是改善合金抗氧化性的有效途径。钎料中加入 Al 元素后, 因 Al 是较活泼的元素, 其氧化物 Al₂O₃ 的吉布斯生成能为 (−491.5 kJ/mol, 500 K) 低于 ZnO 的吉布斯生成能 (−298.5 kJ/mol, 500 K)。因此, 氧化初期 Al 与 O 原子迅速发生化学反应, 在钎料表面形成了一层致密的氧化膜, 作为阻挡层阻碍氧向液态钎料内扩散, 降低钎料的氧化。另一方面, Ga 元素的加入可以在钎料表面形成一层结构细腻、致密的集肤层, 使钎料不易被氧化^[11], 而钎料抗氧化性能的提高可能是其润湿性得到改善的一个原因。

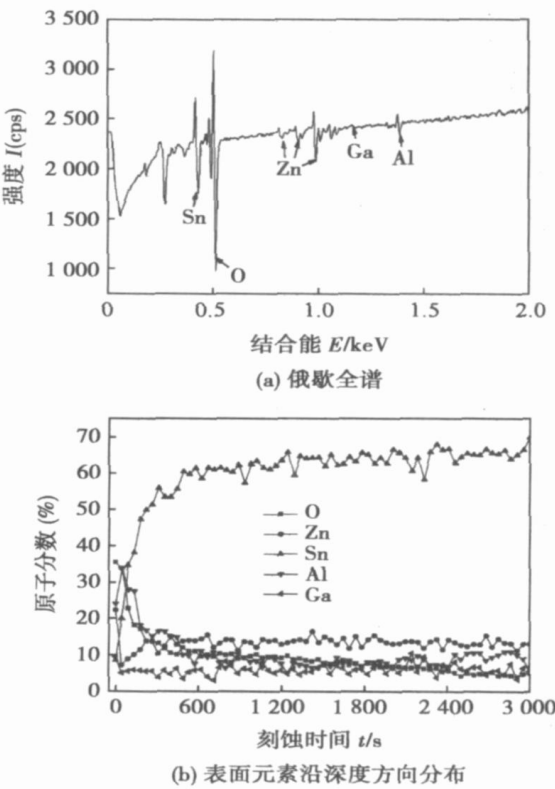


图 3 钎料表面的俄歇电子能谱分析

Fig. 3 AES analysis of solder

2.3 焊点力学性能和钎料的显微组织

表 2 为采用 Zn-9Zn 和 Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 两种钎料时, 0805 陶瓷电阻和 QFP100 焊点的力学性能, 从表中数据可知, Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料所形成焊点的力学性能相比 Sn-9Zn 略有提高, 这可能得益于钎料中加入 Ag 元素后所形成的 AgZn₃ 金属间化合物所起的弥散强化作用^[12]。

表 2 0805 陶瓷电阻和 QFP100 微焊点的力学性能

Table 2 Mechanical properties of micro joints

钎料成分	抗剪力 F_{τ}/N	抗拉力 F_m/N
Sn-9Zn	64.93	13.71
Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag	72.64	15.05

图 4 所示为 Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料与 Cu/Ni/Au 基板所形成的界面。由图 4a 可知, 界面处的金属间化合物分为两层, 在靠近铜基板一侧的较为平坦, 能谱分析显示该层中的主要元素为 Au 和 Zn, 按其原子比推断为 AuZn₃ 金属间化合物, 紧贴着 AuZn₃ 层在靠近钎料一侧, 分布着颗粒状的金属间化合物, 根据能谱分析推测这些颗粒状的金属间化合物可能是 AuAgZn₂。

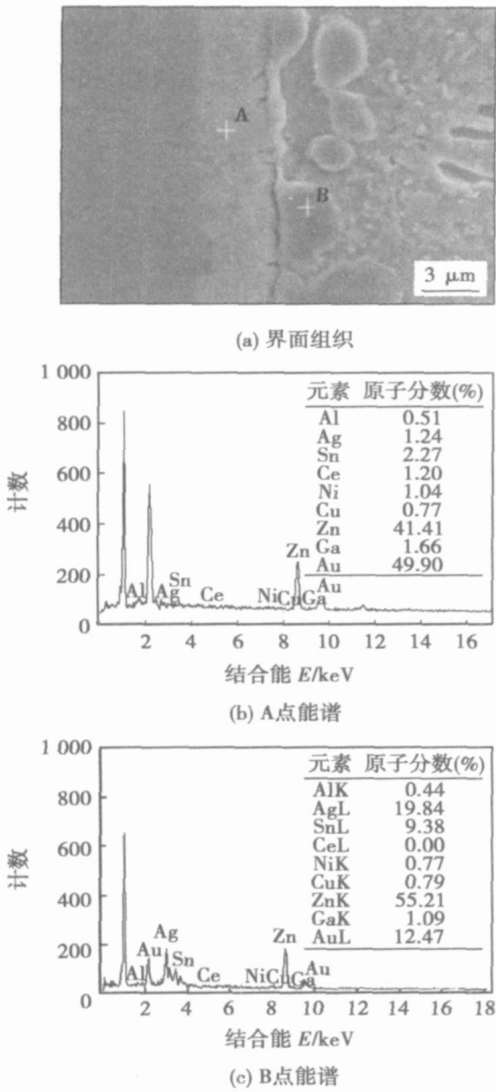


图 4 Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料与 Cu/Ni/Au 界面
Fig. 4 Microstructure of interface between Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag and Cu/Ni/Au substrate

3 结 论

(1) 根据正交试验原理, 采用润湿平衡法研究了合金元素 Ga, Al, Ag 对 Sn-9Zn 钎料润湿性的影响。结果表明 Ga, Al, Ag 的最佳添加量分别为 0.2, 0.002, 0.25 (质量分数, %)。

(2) Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料的高温抗氧化性能优于 Sn-9Zn 钎料。俄歇电子能谱分析表明 Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料表面 Al 元素高度富集并形成一层致密的氧化膜, 作为阻挡层阻碍氧向液态钎料内部扩散, 降低钎料的氧化。

(3) Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag 钎料与 Cu/Ni/Au 基板之间的金属间化合物由一层平坦的 AuZn_3 和颗粒状的 AuAgZn_2 组成。

参考文献:

[1] Villain I, Jilek W, Schmitt E, *et al.* Properties and reliability of Sn-Zn-based lead-free solder alloys[C] // International IEEE Conference on Asian Green Electronics. Hong Kong, China: IEEE, 2004: 38-41.

[2] Abtewa M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Materials Science and Engineering R, 2000, 27(5-6): 95-141.

[3] 陈文学, 薛松柏, 王 慧, 等. 合金元素 Ga 对 Sn-9Zn 无铅钎料性能的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(4): 37-40.
Chen Wenxue, Xue Songbai, Wang Hui, *et al.* Effects of Ga on properties of Sn-9Zn lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(4): 37-40.

[4] 王 慧, 薛松柏, 陈文学, 等. Ag, Al, Ga 对 Sn-9Zn 无铅钎料润湿性能的影响[J]. 焊接学报, 2007, 28(8): 33-36.
Wang Hui, Xue Songbai, Chen Wenxue, *et al.* Effect of Ag, Al, Ga addition on wettability of Sn-9Zn lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(8): 33-36.

[5] 周 健, 孙扬善, 薛 烽. In 对 Sn-8Zn-3Bi 无铅钎料润湿性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(4): 613-616.
Zhou Jian, Sun Yangshan, Xue Feng. Influence of indium on wetting behaviors of Sn-8Zn-3Bi lead-free solders[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(4): 613-616.

[6] Chuang C M, Hung H T, Liu P C, *et al.* The interfacial reaction between Sn-Zn-Ag-Ga-Al solders and metallized Cu substrates[J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(1): 7-13.

[7] Chen K I, Cheng S C, Wu Sean, *et al.* Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn-9Zn eutectic alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 416(1-2): 98-105.

[8] Kitajima M, Shono T. Development of Sn-Zn-Al lead-free solder alloys[J]. Fujitsu Scientific and Technical Journal, 2005, 41(2): 225-235.

[9] 王春青, 李明雨, 田艳红, 等. JIS 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): 50-54.
Wang Chunqin, Li Mingyu, Tian Yanhong, *et al.* Review of JIS Z3198: Test method for lead-free solders[J]. Electronics Process Technology, 2004, 25(3): 50-54.

[10] 李广东, 郝 虎, 史耀武, 等. 微量元素对 Sn-0.7Cu 无铅钎料抗氧化性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(11): 49-52.
Li Guangdong, Hao Hu, Shi Yaowu, *et al.* Effect of the microelements on the oxidation-resistance of Sn-0.7Cu lead-free solder[J]. Electronic Components and Materials, 2007, 26(11): 49-52.

[11] 张启运, 刘淑琪, 刘东升, 等. 微量添加元素对熔态 Sn-Pb 共晶合金抗氧化能力的影响[J]. 金属学报, 1984, 20(4): A296-A302.
Zhang Qiyun, Liu Shuqi, Liu Dongshen, *et al.* Effect of trace additive on anti-oxidation of molten Sn-Pb eutectics[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1984, 20(4): A296-A302.

[12] Tsai Y L, Hwang W S. Solidification behavior of Sn-9Zn-xAg lead-free solder alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2005, A413-A414: 312-316.

作者简介: 王 慧, 男, 1982 年出生, 博士研究生. 主要从事微电子焊接技术及无铅钎料研究. 发表论文 5 篇.
Email: huiwang@nuaa.edu.cn

characteristics are analyzed and the vibration performance is measured for the vibration apparatus with an impedance analyzer. The results show that the analysis and the design are correct.

Key words: variable cross-sectional bar; piezoelectric transducer; four-terminal network method; performance analysis

Effects of Ga, Al and Ag multi-additions on wetting properties of Sn-9Zn lead-free solders

WANG Hui, XUE Songbai, CHEN Wenxue, WANG Jianxin (College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China). p 21—24

Abstract: Wetting balance method is used to evaluate the effects of Ga, Al, and Ag multi-additions on the wetting property of Sn-9Zn lead-free solders. Results show that the optimal loading of Ga, Al, and Ag is 0.2 wt. %, 0.002 wt. %, and 0.25 wt. % respectively. The intermetallics formed at the interface of Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag solder and Cu/Ni/Au substrate is investigated by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. SEM images illustrate that two portions, a planar AuZn_3 layer and an additional continuous scallop-like AuAgZn_2 layer, formed in the intermetallics. Meanwhile, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) analysis on the surface components of Sn-9Zn-0.2Ga-0.002Al-0.25Ag solder indicate that Al aggregates at the surface of the solder in the form of Al_2O_3 protective film which prevents the solder from further oxidation and improves the wettability in consequence.

Key words: lead-free solder; Sn-Zn; Ga; wettability

Testing and analysis of arc shape and globule transfer of welding wire attached to 980 MPa-class steel

LI Mingli¹, YANG Zhansheng², LI Huan², SUN Be², LIU Peng² (1. Mechanical Engineering School, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Material Science and Engineering College, Tianjin University, Tianjin 300072, China). p 25—29

Abstract: Several high-speed images of arc shape and globule transfer are obtained while using laser to be the background light of the imaging system. The arc shape and globule transfer modes of two kinds of newly researched weld wire attached to the steel with the yield intensity of 980 MPa class are studied. On condition of typical welding parameters, the MIG welding method which uses different proportions of mixture of Ar and He as protecting gases is used to conduct contrastive experiments in the arc shape and globule transfer modes between the welding wire developed and the common wire H08Mn2SiA. The results show that the weld wire is able to meet the need of mechanical capability of deposited metal, but superior in globule transfer performance to the common wire, and provides important basis for experiments of welding procedure performance of

filler metals and practical applications.

Key words: 980 MPa-class steel; welding wire; arc shape; globule transfer; high-speed images

Effect of Cu addition on Sn-9Zn lead-free solder properties

HUANG Huizhen, LIAO Fuping, WEI Xiuqin, ZHOU Lang (School of Materials and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China). p 30—33, 38

Abstract: Reinforced Sn-Zn-based composite solders of in-situ IMC particle were obtained by adding Cu powders into Sn-9Zn melts. The melting behavior, microstructures, mechanical properties and the wettability to Cu of the solders were studied. The results show that the effect of a small amount Cu on the melting behavior can be negligible, but 3 wt. % Cu powder addition can increase its liquidus temperature. Cu_5Zn_8 particles are formed and distributed uniformly in the solders. The coarse rod-like Zn-rich phase decreases with the addition of Cu powder. The strength and plasticity of the solder are improved, and the creep resistance of the solder is considerably enhanced. Wettability of these composite solders is also better than that of Sn-9Zn.

Key words: lead-free solder; Sn-Zn alloy; in-situ; reinforced composite; wettability

Design of stabilized high-voltage source with PWM-BUCK for electron beam welder

MO Jinhai^{1,2}, WEI Shouqi², HE Shaojia², ZOU Yunping¹ (1. College of Electrical & Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China). p 34—38

Abstract: A novel PWM-BUCK type of high-voltage accelerating stabilized power source system for electron beam welder is introduced, and the switch current-limiting circuit is built to prevent surge current and over current, which increase the system reliability and stability. By means of SABER simulation, the open and closed loop characteristics of the system are analyzed in detail. A PID controller with power supply feed-forward compensation for the voltage control is proposed, and the setting principle and procedure of parameters for the controller are discussed. The simulation and application results show that this system has high control precision, good dynamic behavior, high energy conversion efficiency, low working condition requirements and high working reliability.

Key words: electron beam welder; high voltage source; pulse width modulation; switching power supply; SABER simulation

Quick change technology of work tools for a remote welding robot

CHEN Youquan^{1,2}, GAO Hongming¹, DONG Na¹, WU Lin¹, FAN Lidan³ (1. State Key Laboratory of Advanced Welding