

南京航空航天大学 论文集

(二〇〇八年) 第29册

材料科学与技术学院

(第2分册)

南京航空航天大学科技部编

二〇〇九年五月

材料科学与技术学院

中

材料科学与技术学院

061 系

062 系

063 系

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
71	王俭辛 薛松柏 韩宗杰 王 慧 禹胜林	博士 正高 博士 博士 博士	061 061 061 061 061	Sn-Cu-Ni-(Ce)无铅钎料润湿性能及焊点力学性能研究	2008 轻金属与高强材料焊接国际论坛	2008: 273-278.	
72	韩宗杰 薛松柏 王俭辛 张 亮 禹胜林	博士 正高 博士 博士 博士	061 061 061 061 061	半导体激光钎焊无铅钎料润湿铺展性能的研究	第十六届全国钎焊及特种连接技术交流会	2008: 109-112.	
73	张 亮 薛松柏 韩宗杰 禹胜林 盛 重	博士 正高 博士 博士 硕士	061 061 061 061 061	QFP 器件半导体激光无铅软钎焊研究	2008 轻金属与高强材料焊接国际论坛	2008: 267-272	
74	薛松柏 张 亮 韩宗杰 盛 重 皋利利	正高 博士 博士 硕士 硕士	061 061 061 061 061	微电子组装焊点可靠性的研究	第十六届全国钎焊及特种连接技术交流会	2008:22-26.	
75	郑 勇 汪胜祥 严永林 赵能伟 承 新	正高 博士 硕士 硕士 硕士	061 061 061 061 061	Microstructure evolution and phase transformation during spark plasma sintering of Ti(C,N)-based cermets	International Journal of Refractory Metals and Hard Materials	2008. 26. 4	
76	郑 勇 于海军 袁 泉 严永林	正高 硕士 博士 硕士	061 061 061 061	Fabrication of superfine Ti(C,N)-based cermet by mechanical alloying and subsequent liquid sintering	Key Engineering Materials	2008. 368-372 .00	
77	赵能伟 郑 勇 刘林艳	硕士 教授 硕士	061 061 外单位	Cr3C2 基金属陶瓷高温抗氧化性能的研究	硬质合金	2008. 25. 2	
78	庞旭明 郑 勇 卜海建 于海军 严永林	硕 士 教授 硕士 硕士 硕士	061 061 061 061 061	亚微米级 Ti(C,N)基金属陶瓷的显微组织和力学性能	粉末冶金材料科学与工程	2008. 13. 4	
79	庞旭明 郑 勇 承 新	硕 士 教授 硕士	061 061 061	反应烧结法制备 Mo2FeB2 基金属陶瓷的研究	硬质合金	2008. 25. 2	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
80	严永林 郑 勇 刘文俊 承 新 赵能伟	硕士 教授 博士 硕士 硕士	061 061 061 061 061	Ti (C, N) 基金属陶瓷的烧结工艺研究	北京航空材料研究院	2008. 00. 3	
81	严永林 郑 勇 承 新 赵能伟	硕士 教授 硕士 硕士	061 061 061 061	Mo 含量对 Ti (C, N) 基金属陶瓷组织和性能的影响	粉末冶金工业	2008. 18. 1	
82	徐 江 陶 杰 蒋书运	正高 正高 正高	061 061 061	Investigation on corrosion and wear behaviors of nanoparticles reinforced Ni-based composite alloying layer	Applied Surface Science	2008. 254. 13	
83	徐 江 陶 杰 蒋书运	正高 正高 正高	061 061 061	Microstructures and properties of nano-AL2O3 particle reinforced Ni-Cr-Mo-Cu composite alloying layer	Materials Chemistry and Physics	2008. 112. 00	
84	徐 江 陶 杰 卓城之 蒋书运	正高 正高 硕士 正高	061 061 061 外单位	The study of high temperature behaviors of brush plating Ni/ nano-SiO2 composite	Surface Review and Letters	2008. 15. 5	
85	徐 江 卓城之 陶 杰 蒋书运	正高 硕士 正高 正高	061 061 061 外单位	The effect of second-phase on the corrosion and wear behaviors of composite alloying layer	Applied Surface Science	2008. 255. 00	
86	沈以赴 顾冬冬 吴 鹏	教授 讲师 硕士	061 061 061	Development of porous 316L stainless steel with controllable microcellular features using selective laser melting	Materials Science and Technology	2008. 24. 00	
87	濮 晟 张 健 沈以赴 楼琅洪	硕士 研究员 教授 研究员	061 外单位 061 外单位	Recrystallization in a directionally solidified cobalt-base superalloy	Materials Science and Engineering	2008. 480. 00	
88	沈以赴 顾冬冬 李守卫 李 昊	教授 讲师 硕士 硕士	061 061 061 061	多组元金属粉末选区激光烧结三维瞬态温度场模拟	南京航空航天大学学报	2008. 40. 5	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
89	黄真 沈以赴 朱永兵 顾冬冬	硕士 教授 硕士 讲师	061 061 061 061	低碳钢表面 Cr 合金层的低温 高能球磨制备	兵器材料科学与工程	2008. 31. 2	
90	沈以赴 顾冬冬 陈文华	教授 讲师 副教授	061 061 061	航空航天焊接及成形典型技术	航空制造技术	2008. 00. 21	
91	王河廷 王再友 沈以赴	硕士 副教授 教授	061 外单位 061	Fe—Mn—Si 基合金形状记忆 效应的研究进展	材料开发与应用	2008. 23. 2	
92	李芬芬 沈以赴	硕士 教授	061 061	烧结法制备金属多孔材料	金属功能材料	2008. 15. 5	
93	雷小宇 向定汉	硕士 正高	061 061	纳米高岭土和石墨填充 PTFE 复合材料摩擦磨损性能	润滑与密封	2008. 33. 1	
94	向定汉 舒伟才 李科	正高 硕士 硕士	061 061 061	Friction and wear behavior of a new steel-PTFE fabric composite under heavy loads	Materials Science and Engineering	2008. 483. 00	
95	李科 向定汉 雷晓宇	硕士 教授 硕士	061 061 061	Green and self-lubricating polyoxymethylene composites filled with low-density polyethylene and rice husk flour	Journal of Applied Polymer Science	2008. 108. 5	
96	王晔 王经文 王芳 李淑琴 肖军 沈群东	硕士 副高 博士 副高 正高 副高	061 061 061 061 061 外单位	PVDF based all-organic composite with high dielectric constant	Polymer Bulletin	2008. 60. 5	
97	承涵 陈照峰 陶杰 严波 李聪 王亮兵	硕士 正高 正高 硕士 硕士 硕士	061 061 061 061 061 061	Effect of ZrO ₂ Powders on the Pyrolysis of Polycarbosilanes Coating Under Laser Ablation	Surface Review and Letters	2008. 15. 4	
98	陈照峰 吴王平 王亮兵 张颖	正高 硕士 硕士 硕士	061 061 061 061	Fracture in polycrystalline iridium coating	International Journal of Fracture	2008. 153. 2	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
99	陈照峰 方 聃 缪云良 严 波	正高 硕士 高工 硕士	061 061 外单位 061	Comparison of morphology and microstructure of ablation center of C/SiC composites by oxy-acetylene torch at 2900 and 3550	Corrosion Science	2008.50.12	
100	严 波 陈照峰 李 聪 方 聃 张 颖 王亮兵	博士 教授 高工 硕士 硕士 硕士	061 061 061 061 061 061	Ablation morphology and microstructure of 3D orthogonal Cf/SiC composite by PIP	Science and Engineering of Composite Materials	2008.15.1	
101	陈照峰 王亮兵 张 颖 张平则 徐 江	正高 硕士 副高 副高 正高	061 061 061 061 061	C/C 复合材料表面双辉等离子渗钎微观结构分析	宇航材料工艺	2008.00.2	
102	顾冬冬 沈以赴	讲师 教授	061 061	The role of La ₂ O ₃ in direct laser sintering of submicrometre WC - Co _p /Cu MMCs	Journal of Physics D: Applied Physics	2008.41.9	
103	顾冬冬 沈以赴	讲师 教授	061 061	Influence of Cu-liquid content on densification and microstructure of direct laser sintered submicron W - Cu/micron Cu powder mixture	Materials Science and Engineering A	2008.489.1-2 3971-3978	
104	顾冬冬 沈以赴	讲师 教授	061 061	Direct laser sintered WC-10Co/Cu nanocomposites	Applied Surface Science	2008.254.13 3971-3978	
105	顾冬冬 沈以赴	讲师 教授	061 061	Processing conditions and microstructural features of porous 316L stainless steel components by DMLS	Applied Surface Science	2008.255.5 1880-1887	
106	顾冬冬 沈以赴 肖 军	讲师 教授 教授	061 061 061	Influence of processing parameters on particulate dispersion in direct laser sintered WC - Co _p /Cu MMCs	International Journal of Refractory Metals & Hard Materials	2008.489.1-2 411-422	
107	顾冬冬	讲师	061	本科生毕业论文存废争议及应对机制	科教文汇	2008.8.37	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
108	顾冬冬 沈以赴 吴晓娟	讲师 教授 硕士	061 061 061	Formation of a novel W-rim/Cu-core structure during direct laser sintering of W-Cu composite system	Materials Letters	2008. 62. 12-13 1765-1768	
109	阎新春 刘子利 刘新波	硕士 副高 硕士	061 061 061	LaMg11Zr+Ni 合金电极电化学生性能研究	电化学	2008. 14. 4	
110	刘子利 王守仁 刘希琴 徐 江 沈 平 刘 彪	副教授 正高 副高 正高 硕士 硕士	061 外单位 063 061 061 061	镁合金负压消失模铸造金属-铸型间的传热	南京航空航天大学学报	2008. 40. 3	
111	周 冰 刘子利	硕士 副高	061 061	氢氧根对苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯 ATRP 悬浮共聚的影响	中国化学会	2008. 00. 6	
112	肖 军 李 勇	正高 副高	061 061	自动铺放技术在大型飞机复合材料结构件制造中的应用	航空制造技术	2008. 00. 1	
113	李 勇 肖 军 还大军 文立伟	副高 正高 博士 副高	061 061 061 061	复合材料锥壳旋向铺层自动铺带成型方法	宇航工艺材料	2008. 00. 5	
114	李 勇 肖 军 谭永刚 原永虎 党旭丹	副高 正高 硕士 硕士 博士	061 061 061 061 061	X-cor 夹层结构剪切模量实验与分析	南京航空航天大学学报	2008. 40. 06	
115	文立伟 张建宝 李 勇 齐俊伟	副高 博士 副高 高工	061 061 061 061	基于主从控制模式的铺带机控制技术	南京航空航天大学学报	2008. 40. 01	
116	文立伟	副高	061	基于回转体结构件的六坐标纤维缠绕轨迹规划	宇航学报	2008. 29. 02	
117	文立伟	副高	061	基于非测地线理论五坐标缠绕的实验研究	玻璃钢/复合材料	2008. 29. 02	
118	王 芳 肖 军 王经文 李淑琴	博士 正高 副高 副高	061 061 061 061	溶剂蒸发法微胶囊固化剂的制备与表征	南京航空航天大学学报	2008. 40. 01	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
119	党旭丹 肖 军 李 勇	博士 正高 副高	061 061 061	X-cor 夹层结构复合材料力学性能实验研究进展	材料工程	2008. 00. 06	
120	张建宝 文立伟 肖 军 李 勇	博士 副高 正高 副高	061 061 061 061	自动铺带机预浸带精密输送控制技术	航空学报	2008. 29. 06	
121	左龙彦 肖 军 李 勇 徐 涛	硕士 正高 副高 硕士	061 061 061 061	MFC 环境下基于 OpenGL 的开孔圆筒的自动铺带建模与研究	玻璃钢/复合材料	2008. 29. 03	
122	谭永刚 肖 军 李 勇 原永虎	硕士 正高 副高 硕士	061 061 061 061	X-cor 夹层结构剪切性能	宇航材料工艺	2008. 00. 05	
123	谭永刚 肖 军 李 勇 董伟峰 原永虎	硕士 教授 副高 博士 硕士	061 061 061 061 061	夹层结构剪切试验方法分析与改进	复合材料学报	2008. 25. 03	
124	郑顺兴 林渊杰 吕兆萍	副高 硕士 高级工程师	062 062 062	FTIR 研究不同固化程度 SiO ₂ /酚醛杂化材料官能团的变化	高分子学报	2008. 00. 10	
125	冯晓梅 邓友金 W. J. Blo te	副高 正高 正高	061 外单位 外单位	Percolation transitions in two dimensions	Physical Review E	2008. 78. 00	
126	曹育红 邱建辉 朱正柱 段宏瑜	硕士 高工 硕士 硕士	061 062 062 062	纤维素-壳聚糖接枝物对纸质文明加固保护的应用研究	中国造纸	2008. 27. 03	
127	曹志斌 王 玲 薛建军	硕士 高工 正高	062 062 062	超声协同尚未电极处理燃料废水	水处理技术	2008. 34. 11	
128	谭淑娟 管先统 余慧娟 徐国跃	讲师 学士 硕士 正高	062 062 062 062	填料形貌对隐身涂层红外发射率的影响	首届全国涂料科学与技术会议论文集	2008. 10. 00	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
129	邓 杰	讲师	062	普通化学教学法浅谈	南京航空航天大学 大学（社科版） 高等教育研究	2008. 10. 01	
130	邓 杰 陶 杰 张 凤 汪 涛	讲师 正高 硕士 正高	062 061 061 061	LOWER-TEMPERATURE PREPARATION AND PROPERTIES OF TiO ₂ COMPOSITE ELECTRODES FOR FLEXIBLE DSSC	WIP		
131	米常焕 曹艳霞 张校刚 赵新兵 力虎林	副高 讲师 正高 正高 正高	062 外单位 062 外单位 062	Synthesis and characterization of LiFePO ₄ / (Ag+C) composite cathodes with nano-carbon webs	POWDER TECHNOLOGY	2008. 181. 03	
132	金丹萍 薛建军	硕士 正高	062 062	氯化物介质中甲基橙的电降 解行为研究	水处理技术	2008. 34. 03	
133	迟长云 薛建军 金丹萍	硕士 正高 硕士	062 062 062	Ni-S 合金电极的制备及其在 水处理中的应用	功能材料	2008. 39. 00	
134	雷 斌 薛建军	硕士 正高	062 062	Fabrication, annealing, and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles supported on self-organized TiO ₂ nanotubes	Rare Metals	2008. 27. 05	
135	沈应中 王 宁 李 烨 徐慧华	正高 硕士 硕士 硕士	062 062 062 062	有机膦稳定的琥珀酰亚胺银 配合物的制备与表征	第十五届全国 金属有机化学 学术讨论	2008. 00. 00	
136	沈应中 韦雁途 陶 弦 徐慧华	正高 本科 硕士 博士	062 062 062 062	稀土配合物电致发光材料的 合成及表征	第十五届全国 金属有机化学 学术讨论	2008. 00. 00	
137	王 燕 李月琴 沈应中	博士后 硕士 正高	062 062 062	A novel three-dimensional heterometallic coordination polymer: poly[[hexaaquabis [μ_3 -3, 5- dicarboxylatopyrazolato- κ^2 $O^2, N^2: N^2, O^2: O^2$] (μ_2 -oxalato- $\kappa^2 O^2, O^2: O^2, O^2$) copper(II)dierbium(III)]t rihydrate]	Acta Cryst.	2008. 64. m283 -285	



Sn-Cu-Ni-(Ce)无铅钎料润湿性能及焊点力学性能研究^{*}

王俭辛¹ 薛松柏¹ 韩宗杰¹ 史益平¹ 王慧¹ 禹胜林^{1,2}

(1 南京航空航天大学材料科学与技术学院 210016)

(2 中国电子科技集团公司第14研究所 南京 210013)

摘要: 基于润湿平衡原理研究了微量稀土元素 Ce 对 Sn-Cu-Ni-(Ce)无铅钎料在 Cu 基板上润湿性能的影响规律, 研究了 Sn-Cu-Ni-(Ce)焊点的力学性能及断口形貌。结果表明, 随着稀土 Ce 含量的增加, 钎料在铜基板上的润湿时间逐渐缩短, 当 Ce 的添加量在 0.05%~0.07% 时, Sn-Cu-Ni-Ce 钎料的润湿性能最好。当 Ce (质量分数) 为 0.05% 左右时, Sn-Cu-Ni-Ce 焊点的力学性能达到最佳值, 焊点断口呈现均匀的韧窝形貌, 断裂方式以韧性断裂为主。

关键词: 无铅钎料 润湿性能 力学性能

Abstract: The wettability of Sn-Cu-Ni-(Ce) solders on Cu substrate was determined by the wetting balance method, the mechanical properties of Sn-Cu-Ni-(Ce) joints were investigated, and the fracture morphologies of joints were studied, simultaneously. It is found that the wetting time of Sn-Cu-Ni-(Ce) solder is reduced with the increase of Ce content, and the greatest improvement to the wettability of Sn-Cu-Ni-Ce is obtained with around 0.05%~0.07% Ce. The mechanical properties of soldered joints are enhanced with the addition of Ce, and the soldered joints possess the peak values of pull forces as well as improved ductility with obvious dimples when the Ce addition is about 0.05% in Sn-Cu-Ni-Ce joint.

Key words: Lead-free solder, Wettability, Mechanical properties

0 前言

欧盟 RoHS 和 WEEE 两个指令于 2006 年 7 月 1 日正式生效, 中国政府“禁铅、禁镉”的相关法令于 2007 年 3 月 1 日正式生效, 这意味着以往应用广泛的铅等诸多有毒、有害物质, 在电子产品的制造过程中被禁止使用^[1~3]。Sn-Pb 钎料被无铅钎料所取代, 现已在 Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Zn 等二元无铅合金体系的基础上, 开发出几百种无铅钎料^[4]。其中, Sn-Cu 合金由于具有成本低廉等优点而备受关注, 特别是 Sn-Cu 钎料的改进产品——Sn-Cu-Ni 钎料, 在波峰焊工艺中可有效减少钎料渣的形成并大大减少对印刷电路板上 Cu 的溶蚀, 因此已被推荐为波峰焊工艺中 Sn-Pb 钎料的替代品^[5~7]。

少量的稀土元素即可显著地改善金属合金的各项性能, 鉴于此, 许多学者尝试在钎料中添加

^{*} 2006 年江苏省“六大人才高峰”资助项目(06-E-020)。



稀土元素来改善钎料以及焊点的各项性能^[8~13]。研究结果表明,添加微量稀土元素即可提高 Sn-Pb 钎料的塑性变形抗力^[8,9],在 Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Zn 等无铅钎料合金中加入以 Ce 和 La 为主的混合稀土后,钎料的润湿性能和力学性能都得到了不同程度的改善^[10],添加含 Ce 和 La 的混合稀土还能有效提高 Sn-Ag-Cu 焊点的蠕变寿命^[11]。在 Sn-Ag-Cu 合金体系中,微量稀土元素 Ce 存在“亲 Sn”现象^[12],且添加量(质量分数)在 0.03%~0.05%左右时对钎料润湿性能以及焊点力学性能的改善较为明显^[13,14]。尽管添加稀土元素对无铅钎料润湿性能、力学性能的影响已经有所研究,但对于 Sn-Cu-Ni 合金体系的影响作用研究较少,且稀土元素对无铅焊点力学性能的影响尚鲜见报道。

本文在已有的研究基础上,选择在 Sn-Cu-Ni 无铅钎料中添加微量的稀土元素 Ce,研究了稀土 Ce 对钎料显微组织、润湿性能及焊点力学性能的影响。

1 试验方法

1.1 合金设计及制备

试验选用的 1~5 号钎料合金见下表,所用原材料为纯 Sn、Sn-Cu、Sn-Ni、Sn-Ce 中间合金。将原材料按表中所示的质量比例进行称取,在 550℃ 的温度下熔化,保温 60min。为了防止氧化,在冶炼过程中采用质量比为 1.3:1 的 KCl+LiCl 熔盐进行保护。熔炼好的钎料合金在金属型中浇注成钎料条,然后制成丝材备用。

试样编号	钎料合金的成分(质量分数)				
	1	2	3	4	5
Ce 的添加量	0	0.030	0.050	0.070	0.100
实测 Ce 含量	0	0.027	0.049	0.068	0.105
基体合金	Cu: 0.500, Ni: 0.050, Sn: 余量				

1.2 钎料润湿性能试验

钎料的润湿性能试验按照日本工业标准 JIS Z 3198—4,《无铅钎料试验方法-第四部分:基于润湿平衡及接触角法的润湿性试验方法》的规定进行,分别研究不同试验温度和试验气氛下 Sn-Cu-Ni-(Ce)熔融钎料在 Cu 基板上的润湿时间,研究钎焊温度、钎焊气氛以及不同 Ce 含量对钎料润湿性能的影响规律。根据润湿平衡法原理,采用日本 Rhesca 公司的 SAT—5100 型焊接性测试仪进行润湿性能试验,试验用标准铜片的规格为 30mm×5mm×0.3 mm,并选用更为环保的免清洗钎剂。试验中将附有钎剂的铜片以 4mm/s 的速度垂直浸入熔融钎料中,浸入深度为 2mm,保持时间为 10s。从铜片浸入熔融钎料的瞬间开始,设备对铜片作用力的显示值随时间的动态变化如图 1 所示。

1.3 焊点力学性能试验

选取常用的 100 引脚四列扁平封装器件(QFP)作为试验用电子元器件,用上述表 1 中 Sn-Cu-Ni-(Ce)钎料将 QFP 器件焊接在 PCB 基板上。钎焊后,按照日本工业标准 JIS Z 3198—6,《无铅钎料试验方法-第六部分:QFP 引线焊点的 45° 角拉脱试验方法》的有关规定,采用日本 Rhesca 公司的 STR—1000 型微焊点强度测试仪对 QFP 焊点的拉伸力进行测试,如图 2 所示,以



最大拉伸力值（以下简称拉伸力）作为焊点力学性能的评价标准。使用扫描电子显微镜对焊点断口形貌进行分析，研究微量 Ce 对 Sn-Cu-Ni-(Ce)焊点断裂机制的影响。

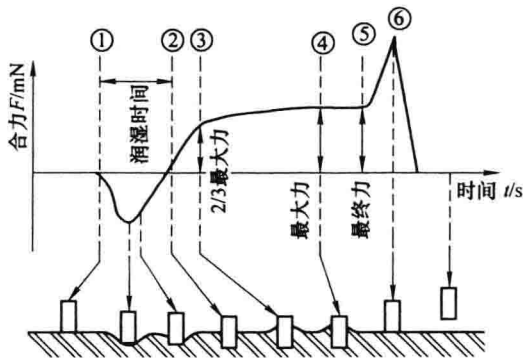


图1 钎料的润湿曲线

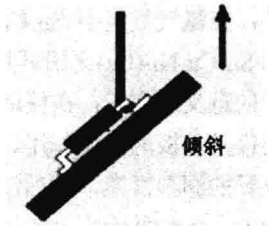


图2 QFP 引脚焊点拉伸力试验方法

2 试验结果及分析

2.1 稀土元素 Ce 对钎料润湿性能的影响

图3 显示的是添加不同稀土 Ce 对 Sn-Cu-Ni-(Ce)钎料的润湿性能的影响。从图3 中可以看出，Sn-Cu-Ni-(Ce)钎料在 Cu 基板上的润湿性能都随着试验温度的提高而得到改善，表现为润湿时间缩短。在有氮气保护的条件下，氧浓度较低，大大抑制了 Cu 基板和熔融钎料的氧化，故 Sn-Cu-Ni-(Ce)钎料在 260℃时就已满足 IPC 标准 J-STD—003B 中对于波峰焊中钎料润湿时间 $t_0 \leq 1s$ 的要求，且润湿时间比在空气中减少了 10%~35%。

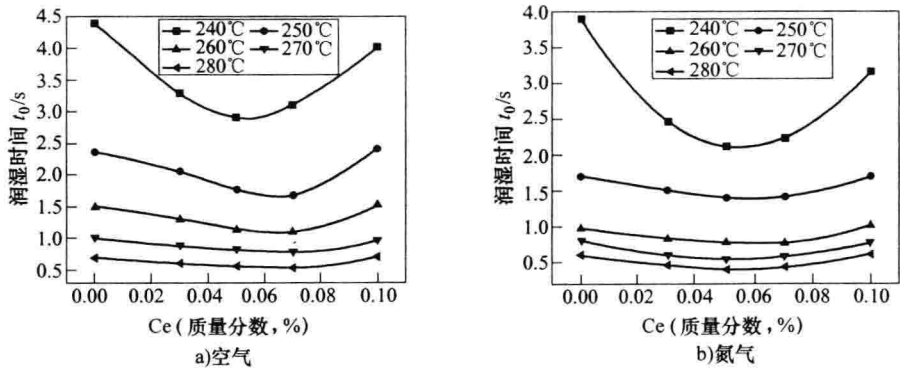


图3 Ce 含量对 Sn-Cu-Ni-(Ce)钎料润湿性能的影响

根据 Young 方程

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{gs} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$$

式中 γ_{gs} 为基板表面张力， γ_{ls} 为钎料/基板界面张力， γ_{lg} 为钎料表面张力， θ 为三相界面润



湿角。从 Young 方程可知, θ 越小, 润湿性能越好, 因此增大 γ_{gs} 或者减小 γ_{ls} 、 γ_{lg} 均可减小润湿角, 提高钎料润湿性能。

在空气气氛中, 熔融钎料由于氧化, 在表面形成一层氧化膜, 此时与基板之间是两种固态氧化膜的接触, 因此润湿性能不够理想; 另外, Cu 基板在经过钎剂去膜后, 表面也会重新氧化, 此氧化膜表面张力较小, 故对钎料的润湿铺展不利。在有氮气保护的情况下, 由于氧浓度较低, 在经过钎剂去膜的 Cu 基板表面较难重新形成氧化膜, 相对于空气气氛来说 γ_{gs} 得到了很大的提高; 此外, 在氮气气氛中 Sn-Cu 系列无铅钎料的表面张力 γ_{lg} 比在空气中有所降低^[15], 因此氮气保护下的 Sn-Cu-Ni-(Ce) 无铅钎料相对于在空气中可以得到更好的润湿性能。无铅钎料钎焊时采用氮气保护的意义还在于: 在保证相同润湿性能的情况下, 可以降低钎焊工艺温度, 从而降低热冲击对元器件及基板的负面作用、节省能源, 同时还可以减少钎剂的使用量, 使采用免清洗钎剂也能得到良好的润湿性能, 焊后清洗更容易, 从而减少氧化渣的形成, 减少钎料的损耗。

由于 Ce 是表面活性元素, 虽然添加量少, 但在熔融钎料中可以发生强烈的正吸附作用, 聚集在钎料表面, 使其表面张力显著降低, 从而提高无铅钎料的润湿性能^[13,14,16]。因此添加稀土元素 Ce 来改善钎料润湿性能, 对无铅钎料在微电子焊接中的应用有着深远意义。

2.2 稀土元素 Ce 对焊点力学性能的影响

对 100 引脚的 QFP 焊点的拉伸力数据进行归纳分析, 取其平均值, 试验结果如图 4 所示。当 Sn-Cu-Ni-(Ce) 钎料中的 Ce (质量分数) 在 0~0.05% 之间时, 焊点随 Ce 含量的增加而上升, 当 Ce (质量分数) 在 0.05% 左右时, 焊点的拉伸力达到了最大值。

图 4 显示添加微量的稀土元素 Ce 使焊点力学性能得到了提高, 故对 Sn-Cu-Ni 及 Sn-Cu-Ni-0.05Ce 焊点的断口形貌进行比较分析, 如图 5 所示, 图 5a 和图 5b 分别是 Sn-Cu-Ni 和 Sn-Cu-Ni-0.05Ce 焊点。

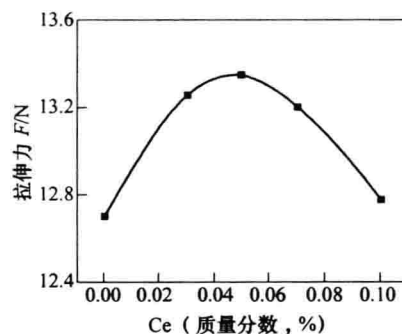
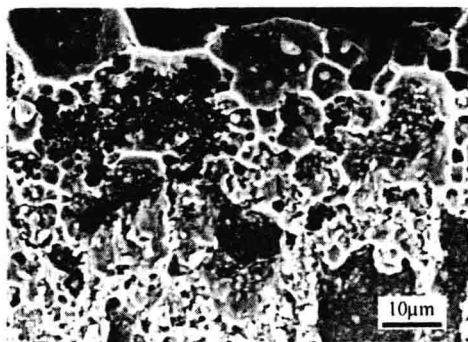
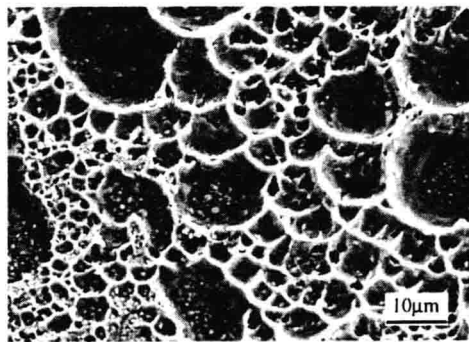


图 4 Ce 含量对焊点拉伸力的影响



a) Sn-Cu-Ni 焊点断口



b) Sn-Cu-Ni-0.05Ce 焊点断口

图 5 焊点断口形貌

从图 5 中焊点断口形貌可知, Sn-Cu-Ni 焊点断口既有韧窝又有较光滑的平面断裂区域, 兼有



韧性断裂和脆性断裂的特征,而在 Sn-Cu-Ni-0.05Ce 断口上观察到较多的韧窝,表明是以韧性断裂为主,以此分析可推断添加适量的稀土元素 Ce 可提高无铅焊点的塑性,从而有效改善焊点的力学性能。

3 结论

1) 采用氮气保护可有效改善 Sn-Cu-Ni-(Ce) 钎料在 Cu 基板上的润湿性能,添加稀土元素 Ce 可显著缩短钎料在 Cu 基板上的润湿时间,当 Ce 的添加量在 0.05%~0.07% 时, Sn-Cu-Ni-Ce 钎料的润湿性能最佳。

2) 随钎料中 Ce 含量的增加, Sn-Cu-Ni-(Ce) 焊点的力学性能逐渐提高, Ce (质量分数) 在 0.05% 左右时,焊点力学性能最佳,焊点断口呈均匀的韧窝形貌,断裂方式以韧性断裂为主。

参 考 文 献

- [1] Zeng K, Tu K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 38(2): 55-105.
- [2] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free Solders in microelectronics[J]. Materials Science and Engineering: R, 2000, 27(5): 95-141.
- [3] Suganuma K. Advances in lead-free electronics soldering[J]. Current Opinion in Solid State and Materials science, 2001, 5(1): 55-64.
- [4] Li D Z, Liu C Q, Conway P P. Characteristics of intermetallics and micromechanical properties during thermal ageing of Sn-Ag-Cu flip-chip solder interconnects[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 391(1-2): 95-103.
- [5] Wang C H, Chen S W. Sn- 0.7wt.% Cu /Ni interfacial reactions at 250°C[J]. Acta Materialia, 2006, 54(1): 247-253.
- [6] Islam M N, Chan Y C. Interfacial reactions of Sn-Cu solder with Ni/Au surface finish on Cu pad during reflow and aging in ball grid array packages[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 117(3): 246-253.
- [7] Nishikawa H, Piao J Y, Takemoto T. Microstructure of interface between Sn-Cu solder with Ni and Cu plate[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2006, 70(5): 427-433.
- [8] Xue S B, Ma X, Qian Y Y, et al. Thermodynamic Assessment of Interaction Relation between Lanthanum and Constituent Elements in Sn-Pb Alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2001, 19(2): 107-109.
- [9] Zhu Y, Kang H, Qu P, et al. A Study on Plastic Deformation Resistance of Sn-Pb-RE Solder[J]. Journal of Rare Earths, 1999, 17(4): 289-292.
- [10] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T, et al. Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions[J]. Materials Science and Engineering: R, 2004, 44(1): 1-44.
- [11] Chen Z G, Shi Y W, Xia Z D. Constitutive Relations on Creep for SnAgCuRE Lead-Free Solder Joints[J]. Journal of Electronic Materials, 2004, 33(9): 964-971.
- [12] 薛松柏, 陈燕, 吕晓春. SnAgCuCe 无铅钎料合金体系的热力学计算及预测[J]. 焊接学报, 2005, 26(5): 45-47.



- [13] 薛松柏, 陈燕, 吕晓春. 稀土元素 Ce 对锡银铜无铅钎料润湿性及钎缝力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2005, 26(10): 1-4.
- [14] Xue S B, Yu S L, Wang X Y, et al. Effects of rare earth element Ce on solderabilities of micron-powdered Sn-Ag-Cu solder[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(6): 1285-1289.
- [15] Vincent J H, Richards B P, Wallis D R, et al. Alternative solders for electronics assemblies[J]. Circuit World, 1993, 19(3): 32-34.
- [16] 于大全, 赵杰, 王来. 稀土元素对 Sn-9Zn 合金润湿性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1001-1004.

作者简介: 王俭辛, 男, 1981 年出生, 博士研究生。研究方向为无铅钎料及微电子焊接技术。

半导体激光钎焊无铅钎料润湿铺展性能的研究

韩宗杰¹, 薛松柏¹, 王俭辛¹, 张亮¹, 禹胜林^{1, 2}

(1 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;

2 中国电子科技集团公司 第14研究所, 南京 210013)

摘要: 采用半导体激光软钎焊系统对Sn-Ag-Cu无铅钎料在Cu基体上进行了润湿铺展性能实验, 研究了半导体激光工艺参数对Sn-Ag-Cu无铅钎料润湿铺展性能的影响规律。结果表明: 随着激光输出功率的增加, 无铅钎料的铺展面积逐渐增加, 润湿角逐渐减小; 当激光输出功率增加到某一特定范围时, 无铅钎料的润湿铺展性能达到最佳。在一定的激光输出功率范围内, 随着激光钎焊时间的增加, 无铅钎料在Cu基体上的润湿铺展性能逐渐优化, 并在激光钎焊时间达到一定值时达到最佳。当激光输出功率过低或过高时, 无论怎样改变激光钎焊时间, 液态钎料在Cu基体上的润湿铺展效果均很差。

关键词: 半导体激光软钎焊; Sn-Ag-Cu无铅钎料; 润湿铺展性能

中图分类号: TG425.1; TG456.7 文献标识码: A

表面组装技术(Surface Mount Technology, SMT), 是指将片状元器件(表面组装元器件)安放在PCB基板的表面上, 通过波峰焊或再流焊等方法加以焊接的组装技术^[1], 它是20世纪60年代中期开发、70年代获得实际应用的一种电子装联技术^[2]。

在表面组装技术中主要使用的是软钎焊方法, 钎焊是利用液态钎料在母材表面润湿、铺展与母材相互溶解扩散以及在母材间隙中润湿、毛细流动、填缝与母材相互溶解和扩散而实现零件间的连接^[3, 4]。要使液态钎料填充到钎缝的间隙中去, 其前提条件是液态钎料必须能够良好地润湿母材。因此钎料的润湿铺展性能是保证可靠钎焊连接的重要前提条件。

绿色环保无铅钎料的应用已是大势所趋^[5-8], 由于无铅钎料熔点高, 润湿性差, 给传统的波峰焊和再流焊方法带来了前所未有的挑战; 而激光软钎焊方法具有其他再流焊方法不可比拟的优点, 诸如局部加热, 快速加热, 快速冷却等, 因而在无铅微电子组装领域应用前景广阔。

本工作选取了国际公认的Sn-Ag-Cu无铅钎料, 研究了半导体激光钎焊Sn-Ag-Cu无铅钎料的润湿铺展性能, 以期对激光无铅钎焊工艺的实施与完善提供借鉴^[9, 10]。

1 实验原理与方法

1.1 实验原理

在激光加热条件下, 液态钎料在基体(基板)表面的润湿、铺展, 构成了一个由固态基体、液态钎料、气态空气组成的三相界面体系, 如图1所示。

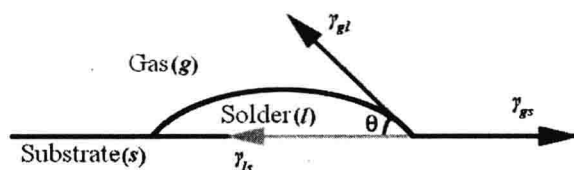


图1 液态钎料的铺展原理图

表述上述关系有 Young's 方程^[11, 12]:

$$\gamma_{gl} \cos \theta = \gamma_{gs} - \gamma_{ls} \quad (1)$$

其中, γ_{gl} 为钎料表面张力; γ_{gs} 为基体表面张力; γ_{ls} 为钎料/基体界面张力; θ 为钎料-基体-空气三相界面接触角, 也称为润湿角。

从 Young's 方程可以看出, 钎料对母材的润湿性取决于具体条件下的三相相互作用, 但不论情况如何, γ_{gs} 增大、 γ_{gl} 或 γ_{ls} 减小, 都能使 $\cos \theta$ 增大, θ 角减小, 即能改善液态钎料对母材的润湿性。

1.2 实验材料与方法

本实验所用材料包括: (1) Sn-3.0Ag-0.5Cu