

**WPŁYW ZAWARTOŚCI CYNKU ORAZ TEMPERATURY
NA LUTOWNOŚĆ MIEDZI STOPAMI Sn-xZn (x = 4,5; 90; 95% wag.)****EFFECT OF ZINC CONTENT AND TEMPERATURE ON COPPER
SOLDERABILITY WITH Sn-xZn (x = 4.5; 90; 95 wt.%) ALLOYS**

Artur Kudyba, Aleksandra Siewiorek, Natalia Sobczak

Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych
ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu temperatury oraz zawartości Zn na lutowność podłoży Cu ciekłymi stopami Sn-Zn o zawartości cynku 4,5; 90; 95% wag. Badania lutowności przeprowadzono metodą zanurzeniową (wetting balance test) pozwalającą na pomiar siły i czasu zwilżania oraz wyznaczenie wartości kąta zwilżania. Badania wykonano w dwóch różnych temperaturach dla każdego z badanych stopów, odpowiednio dla Sn-4,5Zn w 230 i 250°C, Sn-90Zn w 400 i 450°C, Sn-95Zn w 410 i 450°C. Po badaniach lutowności przeprowadzono analizę strukturalną poprzecznych przekrojów próbek metodami mikroskopii optycznej i skaningowej mikroskopii elektronowej w połączeniu z lokalną analizą składu chemicznego. Stwierdzono, że wzrost temperatury poprawia lutowność każdego z badanych układów Sn-xZn/Cu. W przypadku podwyższenia temperatury procesu do 450°C dla stopów o zawartości 90 i 95% wag. Zn, zaobserwowano całkowitą zwilżalność Cu (wartość kąta zwilżania $\theta = 0^\circ$).

Słowa kluczowe: lutowia bezołowiowe, Sn-Zn, metoda zanurzeniowa, lutowność, krzywa zwilżania, kąt zwilżania

Abstract

The aim of this study was to determine the effect of temperature and Zn content on the solderability of Cu substrates with liquid Sn-xZn alloys (4.5; 90; 95 wt.% Zn). Solderability tests were carried out by the wetting balance test which allows the measurement of wetting force and wetting time and determination of the size of contact angle. The study was performed at two different temperatures applied to each of the examined alloys, i.e. for Sn-4.5Zn at 230 and 250°C, for Sn-90Zn at 400 and 450°C, and for Sn-95Zn at 410 and 450°C. After the solderability tests, structural analysis was performed on sample cross-sections using optical microscopy and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy for chemical analysis. It was found that the temperature increase improves the solderability of each of the systems investigated. With process temperature increased to 450°C for alloys with 90 and 95 wt.% Zn, a complete wetting of the tested Cu substrates was obtained (the value of contact angle $\theta = 0^\circ$).

Key words: lead free solder, Sn-Zn, wetting balance test, solderability, wetting balance curve, contact angle

Wprowadzenie

W ramach obowiązujących dyrektyw (2002/95/EC – *RoHS* – *Restriction of the use of certain Hazardous Substances*, 2002/96/EC – *WEEE* – *Waste Electrical and Electronic Equipment*) wprowadzonych przez Parlament Europejski, zakazujących krajom członkowskim stosowania ołowiu począwszy od 2006 roku, przemysł został zmuszony do wycofania się ze stosowania lutów ołowiowych do produkcji układów elektronicznych [1–2]. Problem eliminacji ołowiu został częściowo rozwiązany poprzez wdrożenie lutów typu SAC na bazie układu Sn-Ag-Cu [3–4]. Jednakże lutowia typu SAC, które sprawdzają się w pracy w niskich temperaturach, nie nadają się do zastosowań wysokotemperaturowych. Jednym z proponowanych rozwiązań jako zamiennik dla lutów typu Sn-Pb, dotychczas stosowanych do lutowania elementów pracujących w podwyższonych temperaturach, są stopy Sn-Zn o dużej zawartości Zn. Charakteryzują się one niskimi kosztami produkcji stopu oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi i elektrycznymi [5–9]. Niemniej jednak występują obawy przed wdrożeniem tych stopów w przemyśle, gdyż istnieje opinia, że mają one gorszą lutowność w porównaniu do standardowych stopów typu Sn-Pb [10–12]. Jednakże analiza literaturowa wykazała, że opinia ta nie została potwierdzona badaniami dla stopów o dużej zawartości Zn ($Zn > 13,5\%$ wag.) a opiera się głównie na badaniach lutowności stopów Sn-Zn o małej zawartości cynku ($Zn \leq 13,5\%$ wag.) [6–13]. Tabela 1 zawiera zestawienie wyników badań lutowności (siła zwilżania, kąt zwilżania), zebranych na podstawie analizy literaturowej dla wybranych stopów bezołowiowych typu Sn-Zn-X o małej zawartości cynku ($Zn \leq 13,5\%$ wag.). Wykazują one, że poprzez zmianę warunków (temperatura, topnik, czas) możliwa jest poprawa parametrów charakteryzujących lutowność (siła zwilżania, kąt zwilżania) dla stopów o małej zawartości cynku ($Zn \leq 13,5\%$ wag.) na podłożu Cu. Przykładem jest stop eutektyczny Sn-9Zn, dla którego zmiana topnika, spowodowała przejście z układu niezwilżalnego ($\theta = 128^\circ$) na układ zwilżalny ($\theta = 83^\circ$), a wartość maksymalnej siły zwilżania wzrosła o 6,1 mN (tabela 1).

Niestety dla stopów o wysokiej zawartości cynku ($Zn > 13,5\%$ wag.) dane literaturowe ograniczają się jedynie do charakterystyki mikrostruktury układów Sn-xZn/Cu i ich właściwości mechanicznych z pominięciem dość znaczących badań lutowności połączeń [14]. Dlatego celem niniejszej pracy było wyjaśnienie wpływu zawartości Zn i temperatury na lutowność stopów Sn-xZn ($x = 4,5; 90; 95\%$ wag.) na podłożu Cu oraz ich porównanie z komercyjnym lutowiem bezołowiowym SAC305, powszechnie stosowanym w przemyśle elektronicznym do pracy w niskich temperaturach.

Tabela 1. Dane literaturowe dotyczące lutowności układów Sn-Zn-x/Cu

Table 1. Literature data on the solderability of Sn-Zn-x/Cu systems

Skład lutowia, % wag.	Warunki badań				Wyniki		Ref.
	Metoda*	T_{test} , °C	t_{test} , s	Topnik**	F_{max} , mN	θ , °	
Sn-8Zn-3Bi	WB	220	20	MHS	5,10	47	[6]
Sn-8Zn-3Bi	WB	250	20	HCL	5,15	45	
Sn-8Zn-3Bi	WB	280	20	MHS	5,90	43	
Sn-8Zn-3Bi	WB	280	20	HCL	5,20	47	
Sn-8Zn-3Bi	WB	300	20	MHS	6,10	39	
Sn-8Zn-3Bi	WB	300	20	HCL	5,30	45	
Sn-8Zn-3Bi	WB	330	20	MHS	6,20	35	
Sn-9Zn	WB	245	10	RA	0,4	83	[8]
Sn-9Zn	WB	245	10	R	-5,7	128	
Sn-9Zn	WB	245	10	RMA	-3,5	110	
Sn-9Zn	WB	245	10	VOC	-3,1	107	
Sn-9Zn	SD	265	reflow	RMA	–	120 ±8	[11]
Sn-9Zn-0,5Cu	SD	265	reflow	RMA	–	124 ±6	
Sn-9Zn-2Cu	SD	265	reflow	RMA	–	75 ±3	
Sn-9Zn-6Cu	SD	265	reflow	RMA	–	63 ±4	
Sn-9Zn-8Cu	SD	265	reflow	RMA	–	59 ±5	
Sn-9Zn-10Cu	SD	265	reflow	RMA	–	54 ±6	
Sn-9Zn-0,1RE	WB	245	10	RA	2,1	74	[12]
Sn-9Zn-0,1RE	WB	245	10	R	-4,6	117	
Sn-9Zn-0,1RE	WB	245	10	RMA	-4,3	115	
Sn-9Zn-0,1RE	WB	245	10	VOC	-3,3	104	
Sn-4,5Zn	SD	230	300	kalafonia	–	52	[13]
Sn-4,5Zn-1Cu	SD	230	300	kalafonia	–	56	
Sn-4,5Zn-1Ag	SD	230	300	kalafonia	–	62	
Sn-9Zn	SD	230	300	kalafonia	–	68	
Sn-9Zn-1Cu	SD	230	300	kalafonia	–	75	
Sn-9Zn-1Ag	SD	230	300	kalafonia	–	80	
Sn-13,5Zn	SD	230	300	kalafonia	–	60	
Sn-13,5Zn-1Cu	SD	230	300	kalafonia	–	70	
Sn-13,5Zn-1Ag	SD	230	300	kalafonia	–	88	

* WB – Wetting Balance test, SD – Sessile Drop
 ** R – Rosin-nonactivated, RA – Rosin-Activated, RMA – Rosin Mildly Activated, VOC – Volatile Organic Compounds

Materiały do badań

Do badań zastosowano:

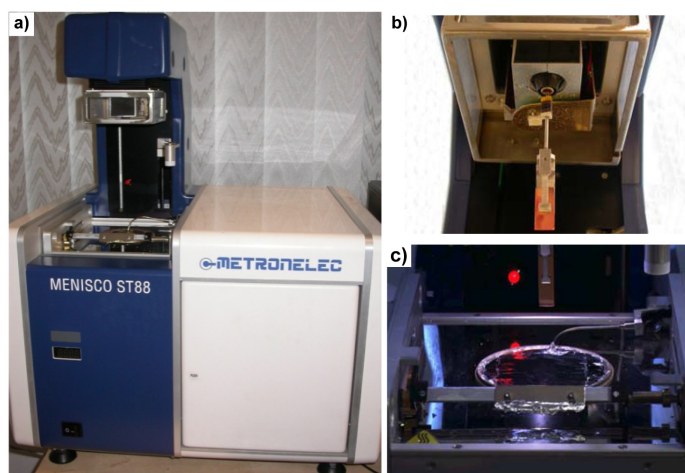
1. Trzy stopy Sn-Zn, zawierające 4,5; 90 i 95% wag. Zn, które zostały wytworzone przez stopienie metali o czystości 99,95% w atmosferze ochronnej oraz dla porównania komercyjny bezołowiowy stop lutowniczy SAC305 (96,5Sn-3Ag-0,5Cu) (Lenz, Polska). Gęstość badanych stopów (parametr konieczny do badań lutowności) wyznaczono metodą wagi hydrostatycznej w temperaturze pokojowej i wynosiła ona dla stopów: Sn-4,5Zn – 7,2 mg/mm³, Sn-90Zn – 7,08 mg/mm³, Sn-95Zn – 7,0 mg/mm³, SAC305 – 7,4 mg/mm³.
2. Podłoże o wymiarach 25 · 10 mm i grubości 1 mm: miedź beztlenująca o czystości 99,99%.
3. Płynny topnik nieorganiczny, w którym substancją aktywną jest NH₄Cl, stosowany standardowo w przemyśle o nazwie handlowej TP-301-40 i oznaczeniu według PN EN 29454 3.1.1-a. Dla lutowia typu SAC305 stosowano topnik w postaci roztworu kalafonii rozpuszczonej w alkoholu C₃H₈O (izopropanol) w stosunku 100 : 10. Napięcie powierzchniowe topnika (parametr konieczny do badań lutowności) określono na podstawie danych literaturowych [15] i wynosiło ono dla topnika: TP-301-40 (*Activated RA type*) 370 mN/m, dla kalafonii (*Middle activated RMA type*) 415 mN/m.

Metodyka i procedury badawcze

Badania lutowności wykonano metodą zanurzeniową (*wetting balance test*) [16–19] na urządzeniu do badań lutowności typu MENISCO ST88 firmy Metronelec (rys. 1a).

W skład urządzenia wchodzi:

- a) głowica pomiarowa zawierająca standardowy przetwornik liniowy do pomiaru siły działającej na badane podłoże F_r (rys. 1b),
- b) sterowany numerycznie stolik roboczy ze zbiornikiem lutowia (rys. 1c),
- c) rejestrator i komputer.



Rys. 1. Zestaw aparaturowy do badań lutowności MENISCO ST88 firmy Metronelec: a) meniskograf, b) głowica pomiarowa zawierająca standardowy przetwornik liniowy do pomiaru siły działającej na badane podłoże, c) sterowany numerycznie stół roboczy ze zbiornikiem lutowia

Fig. 1. Apparatus for wetting balance test (MENISCO ST88, Metronelec Company): a) MENISCO ST88, b) measuring head containing a standard linear transducer to measure force acting on the examined substrate, c) numerically controlled working table with a tank for solder

Meniskograf jest urządzeniem pozwalającym ocenić lutowność badanych materiałów przez rejestrację siły F_r działającej na badane podłoże, która stanowi wypadkową dwóch sił: siły wyporu F_a i siły zwilżania F_w , których zależność opisana jest równaniem:

$$F_r = F_w - F_a \quad (1)$$

gdzie:

F_r – siła rejestrowana przez urządzenie (działająca na podłoże), mN;

F_w – siła zwilżania, mN;

F_a – siła wyporu, mN.

Siłę wyporu F_a , wynikającą z prawa Archimedesesa, wylicza się według równania:

$$F_a = \rho \cdot v \cdot g \quad (2)$$

gdzie:

ρ – gęstość stopu, g/mm³;

v – objętość zanurzonej próbki, mm³;

g – przyspieszenie ziemskie, 9,81 m/s².

Znając siłę F_r mierzoną podczas testu oraz siłę wyporu F_a wyliczoną z równania (2), po przekształceniu równania (1), wyznacza się siłę zwilżania F_w :

$$F_w = F_r + F_a \quad (3)$$

Wykorzystując równanie Laplace'a:

$$F_w = \gamma_{LV} \cdot l \cdot \cos\theta \quad (4)$$

gdzie:

γ_{LV} – napięcie międzyfazowe na granicy topnik-atmosfera, mN/mm;

l – głębokość zanurzenia podłoża, mm;

θ – kąt zwilżania, °

oraz równanie (2), równanie (3) przyjmuje następujący zapis:

$$\gamma_{LV} \cdot l \cdot \cos\theta = F_r + \rho \cdot v \cdot g \quad (5)$$

który po przekształceniu pozwala na wyliczenie kąta zwilżania według poniższego równania:

$$\cos\theta = \frac{F_r + \rho v g}{\gamma_{LV} l} \quad (6)$$

Zatem wartość kąta zwilżania uzyskana w trakcie badań metodą zanurzeniową jest wartością wyliczoną wykorzystującą równanie (6) [16–19].

Badania wykonano w zakresie temperatur 230–450°C w dwóch różnych temperaturach dla każdego z badanych stopów (tabela 2). Czas zanurzenia (badań) wynosił 15 s i był zbliżony do realnych warunków technologicznych występujących w przemyśle. Prędkość zanurzenia wynosiła 20 mm/s, głębokość zanurzenia 5 mm, prędkość wynurzania wynosiła 20 mm/s. Badania przeprowadzono na powietrzu z zastosowaniem płynnego topnika nieorganicznego stosowanego standardowo w procesie lutowania, o nazwie handlowej TP-301-40 i oznaczeniu według PN-EN 29454 3.1.1-a. Dla porównania, te same testy w identycznych warunkach (z wyjątkiem topnika) wykonano również dla komercyjnego lutownia bezołowiowego SAC305.

Procedura badania lutowności obejmowała cztery następujące etapy:

Etap I – przygotowanie próbek do badań

Bezpośrednio przed badaniami podłoża Cu były polerowane mechanicznie pastą diamentową do chropowatości $R_a \approx 50$ nm, a następnie czyszczone w alkoholu C_3H_8O (izopropanol) przy użyciu płuczki ultradźwiękowej, w celu usunięcia zanieczyszczeń oraz odtłuszczenia powierzchni podłoża. Tak przygotowane próbki mocowano w urządzeniu pomiarowym. Następnie badane próbki zanurzano na głębokość około 5 mm w płynnym topniku umieszczonym w zlewce przez okres około 1 sekundy, nadmiar topnika był odsączany. Badany stop umieszczono w tyglu, a następnie stopiono do temperatury badań.

Etap II – zaprogramowanie zadanych parametrów badań

Do oprogramowania sterującego urządzeniem wprowadzono następujące zmienne: temperaturę badań, prędkość zanurzania, głębokość zanurzania, czas zanurzania, prędkość wynurzania oraz właściwości fizyczne stopu (gęstość), topnika (napięcie powierzchniowe) oraz geometryczne parametry podłoża (szerokość, wysokość i grubość).

Etap III – wykonanie pomiaru

Na każdym z badanych podłoży wykonano dwa testy lutowności na obu końcach próbki, które oznaczono symbolami A i B (rys. 4).

Etap IV – graficzna interpretacja wyniku

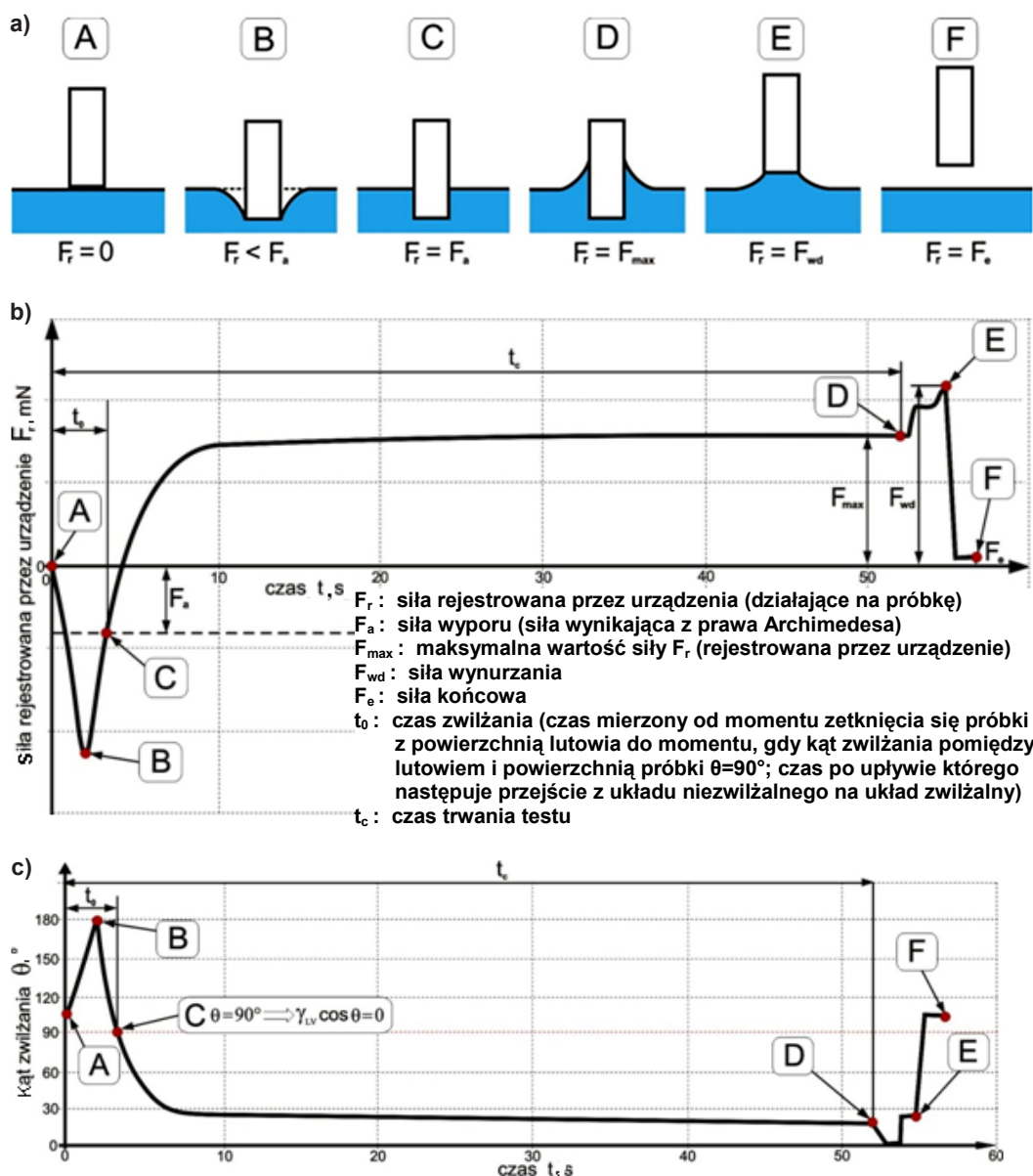
Wyniki testu metodą zanurzeniową rejestrowano w postaci tzw. krzywych zwilżania (*the wetting balance curve*), które powszechnie stosuje się w wielu międzynarodowych standardach do wyznaczania lutowności badanych par materiałów. Standardy te są ściśle określone normą IPC. Norma ta, w zależności od stosowanych stopów lutowniczych, topników czy pokryć na płytkach drukowanych, dzieli się na wiele standardów (np. IPC J-STD-003B).

Na rysunku 2b przedstawiono typowy wykres zależności rejestrowanej siły F_r w funkcji czasu t w cyklu zanurzenia – postoju – wynurzenia próbki, wraz z charakterystycznymi punktami opisującymi poszczególne etapy testu (rys. 2a). Rysunek 2c przedstawia charakterystykę kąta zwilżania θ w funkcji czasu t . Wartość kąta zwilżania θ wylicza się z równania (6) na podstawie danych zarejestrowanych przez urządzenie i przedstawionych w postaci krzywej zilustrowanej na rysunku 2b.

W punkcie A w czasie $t = 0$ s następuje kontakt powierzchni czołowej próbki z kąpielą stopionego lutowia – jest to punkt startowy testu. Początkowo wartość rejestrowanej siły F_r szybko maleje i osiąga minimum w punkcie B (rys. 2b), natomiast kąt zwilżania θ osiąga wartość maksymalną (rys. 2c). Punkt C jest punktem przecięcia się rejestrowanej krzywej z prostą wyznaczającą wartość siły wyporu F_a wyliczoną z równania (2). Punkt C odpowiada wartości kąta zwilżania $\theta = 90^\circ$ (rys. 2c) i jest punktem przejścia z układu niezwilżalnego ($\theta > 90^\circ$) na układ zwilżalny ($\theta < 90^\circ$). Punkt C wyznacza czas zwilżania t_o , to jest czas mierzony od momentu kontaktu powierzchni czołowej próbki z kąpielą stopionego lutowia (punktu startowego testu), do momentu gdy wartość kąta zwilżania pomiędzy lutowiem i powierzchnią próbki $\theta = 90^\circ$ (punktu przecięcia się krzywej zwilżania z prostą wyznaczającą wartość siły wyporu F_a) (rys. 2b). W punkcie D po czasie t_c rejestrowana siła F_r osiąga wartość maksymalną F_{max} (rys. 2b), natomiast kąt zwilżania θ osiąga wartość minimalną (rys. 2c).

Etap zawarty pomiędzy punktami D – E odzwierciedla wynurzenie próbki i wyciąganie menisku połączonego z powierzchnią czołową próbki ponad powierzchnię lustra lutowia. W punkcie E następuje oderwanie próbki od powierzchni lutowia (zerwanie menisku). W punkcie F następuje koniec eksperymentu. Etapy zawarte pomiędzy punktami D – E – F nie są rejestrowane przez MENISCO ST88, dlatego otrzymane wyniki badań lutowności przedstawione są w postaci krzywych zwilżania (rys. 3a, b, c, d), dla których wartość końcowa rejestrowana jest w punkcie D (koniec części badawczej testu). Opisane etapy D – E – F mają charakter poglądowy obrazujący przebieg całego eksperymentu.

Po badaniach lutowności, otrzymane próbki poddano szczegółowym obserwacjom strukturalnym w poprzecznych przekrojach prostopadłych do powierzchni podłoża, na mikroskopie świetlnym ZEISS Axio Observer w jasnym polu (BF) oraz w kontraście interferencyjnym (DIC), przy powiększeniach od 50 do 1600x. Wykonano również szczegółowe obserwacje strukturalne z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) TM-3000 HITACHI przy powiększeniach 500–6000x, wraz z lokalną analizą składu chemicznego metodą spektroskopii z wykorzystaniem rozproszonej energii (EDS).



Rys. 2. Charakterystyczne punkty eksperymentu zanurzeniowego na wykresie zależności rejestrowanej siły F_r w funkcji czasu t w cyklu zanurzenia – postoiu – wynurzenia próbki (a); typowy wykres zależności rejestrowanej siły F_r w funkcji czasu t w cyklu zanurzenia – postoiu – wynurzenia próbki z zaznaczonymi punktami charakterystycznymi (b); charakterystyka kąta zwilżania θ w funkcji czasu t wyliczona na podstawie danych zarejestrowanych przez urządzenie (c)

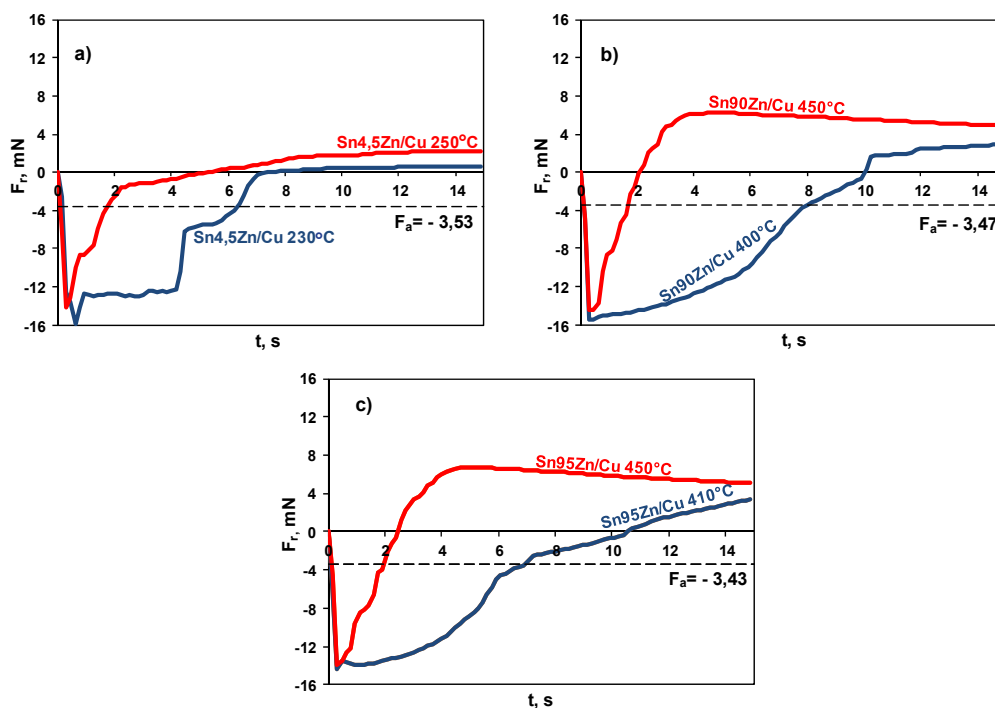
Fig. 2. Characteristic points of the immersion experiment on the curve of the recorded force F_r as a function of time t for the cycle: sample immersion – stop – withdrawal (a); a typical graph of the recorded force F_r as a function of time t for the cycle: sample immersion – stop – withdrawal with the selected characteristic points (b), characterization of the contact angle θ as a function of time t calculated on the basis of data recorded by the apparatus (c)

Badania SEM i EDS wykonano przy napięciu przyspieszającym 15 kV, stosując obrazowanie metodą elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) przy odległości 8,5 mm od spodu kolumny elektronowej do próbki (*working distance*), stosując analizę bezwzorcową.

Wyniki badań

Analiza krzywych zwilżania

Rysunek 3 przedstawia zmianę siły F_r w funkcji czasu w postaci krzywych zwilżania, zarejestrowanych podczas badań stopów Sn-xZn na podłożu Cu. Przerywaną linią zaznaczono wyliczoną z równania (2) wartość siły wyporu F_a . Punkt przecięcia się krzywej zwilżania z wartością siły wyporu F_a wyznacza czas zwilżania t_0 .



Rys. 3. Krzywe zwilżania rejestrowane podczas badań lutowności metodą zanurzeniową na podłożu Cu: a) Sn-4,5Zn, 230 i 250°C; b) Sn-90Zn, 400 i 450°C; c) Sn-95Zn, 400 i 450°C

Fig. 3. Wetting curves recorded during the wetting balance test on Cu substrates: a) Sn-4.5Zn, 230 and 250°C; b) Sn-90Zn, 400 and 450°C; c) Sn-95Zn, 400 and 450°C

W tabeli 2 zestawiono warunki badań oraz odpowiadające im rejestrowane maksymalne wartości siły F_{max} i czasu zwilżania t_0 . Dla porównania zamieszczono również rejestrowane maksymalne wartości siły i czasu zwilżania dla standardowego lutowniowego SAC305.

Tabela 2. Warunki oraz wyniki badań lutowności stopów Sn-xZn na podłożu Cu

Table 2. Conditions and results of the wetting balance test made for Sn-xZn alloys on Cu substrate

Warunki badań			Wyniki	
Stop, % wag.	T_{test} , °C	Topnik	F_{max} , mN	t_0 , s
Sn-4,5Zn	230	bardzo agresywny TP-301-40	0,59	6,3
	250		2,16	1,8
Sn-90Zn	400		2,94	8,0
	450		6,20	1,7
Sn-95Zn	410		3,38	6,9
	450		6,74	1,9
SAC305	230	kalafonia	2,72	4,4

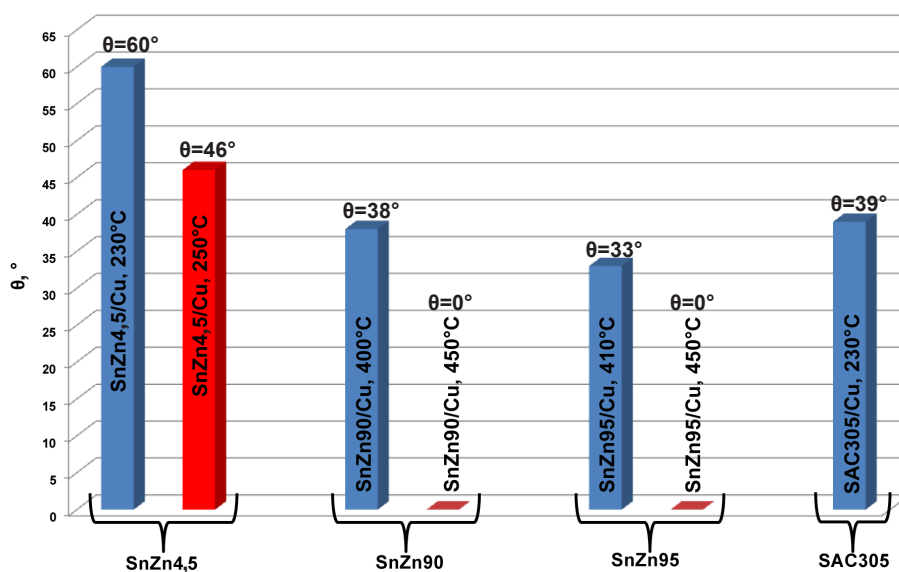
Zaobserwowano, że wzrost temperatury testu powoduje wzrost rejestrowanej maksymalnej siły F_{max} jednocześnie ze skróceniem czasu zwilżania t_0 .

Dla układu Sn-4,5Zn/Cu, wzrost temperatury badań o 20°C (z 230 do 250°C) spowodował wzrost rejestrowanej maksymalnej siły z 0,59 do 2,16 mN, przy jednoczesnym skróceniu czasu zwilżania z 6,3 do 1,8 s.

Stopy o wysokiej zawartości Zn (Sn-90Zn i Sn-95Zn) charakteryzujące się wysoką temperaturą topnienia, w temperaturze około 5°C wyższej niż ich temperatura topnienia (odpowiednio 400 i 410°C [20]) wykazują właściwości zwilżania porównywalne do stopu SAC305 w temperaturze 230°C. Dla stopów o wysokiej zawartości Zn, podwyższenie temperatury badań o 40–50°C spowodowało wzrost rejestrowanej maksymalnej siły z 2,94 do 6,20 mN, przy jednoczesnym skróceniu czasu zwilżania z 8,0 do 1,7 s dla układu Sn-90Zn/Cu, oraz wzrost rejestrowanej maksymalnej siły z 3,38 do 6,74 mN, przy jednoczesnym skróceniu czasu zwilżania z 6,9 do 1,9 s dla układu Sn-95Zn/Cu.

Analiza wartości kątów zwilżania

Rysunek 4 przedstawia zestawienie wartości wyliczonego według równania (6) końcowego kąta zwilżania po 15 sekundach badań, w zależności od temperatury i zawartości Zn w badanych stopach Sn-xZn i porównanie z komercyjnym lutowiem bezołowiowym SAC305. Stwierdzono, że wzrost temperatury polepsza zwilżalność Cu (wartość kąta zwilżania θ maleje), dla każdego z badanych stopów. Dla stopu Sn-4,5Zn niższą wartość kąta zwilżania obserwujemy w temperaturze 250°C, lecz wartość ta jest nadal wyższa w porównaniu do standardowego lutowia bezołowiowego SAC305 w 230°C. Dla stopów o zawartość Zn 90 i 95% wag. zwiększenie temperatury testu do 450°C spowodowało całkowite zwilżanie podłoża Cu: wartość kąta zwilżania $\theta = 0^\circ$. Ponadto stopy Sn-90Zn i Sn-95Zn wykazują lepszą zwilżalność w obydwu temperaturach badań w porównaniu do standardowego lutowia bezołowiowego SAC305 w 230°C.



Rys. 4. Wpływ temperatury oraz zawartości Zn na końcową wartość kąta zwilżania układów Sn-xZn/Cu w porównaniu z komercyjnym lutowiem bezołowiowym SAC305

Fig. 4. Effect of temperature and Zn content on the final value of the contact angle in Sn-xZn/Cu systems in comparison with a commercial lead-free SAC305 solder

Tabela 3 ilustruje klasyfikację zwilżalności opartą na pomiarze końcowego kąta zwilżania.

Tabela 3. Klasyfikacja kąta zwilżania θ [15, 17–19]

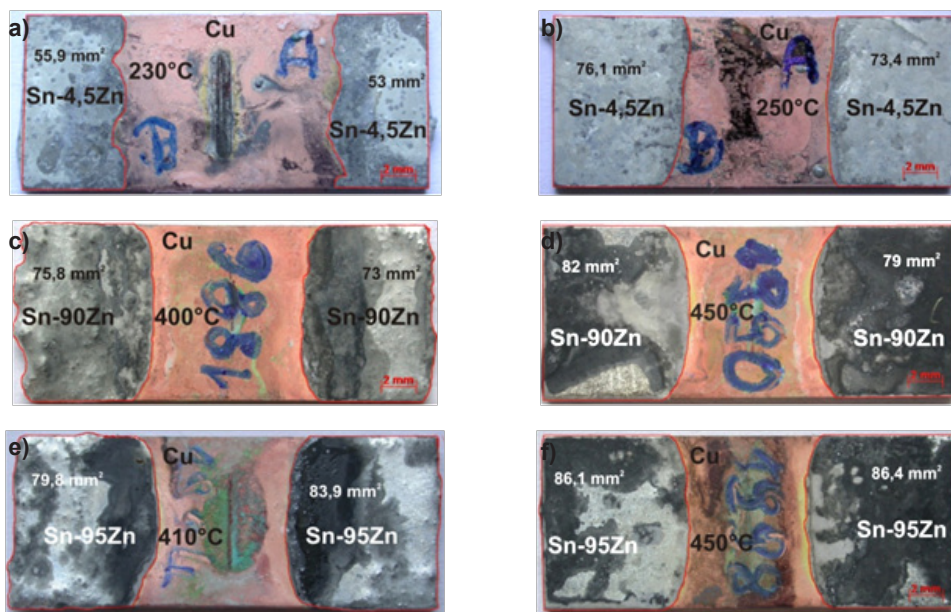
Table 3. The classification of the contact angle θ [15, 17–19]

Klasa lutowności	Ocena zwilżalności	Kąt zwilżania θ , °
1	Bardzo dobra	$0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$
2	Dobra	$31^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$
3	Akceptowana	$41^\circ \leq \theta \leq 55^\circ$
4	Słaba	$56^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$
-	Bardzo słaba	$71^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$

Stwierdzono, że wzrost temperatury testu o 20°C (z 230 do 250°C) dla układu Sn-4,5Zn/Cu zmienił klasyfikację zwilżalności z poziomu 4 – słaba (wartość kąta zwilżania $\theta = 60^\circ$) na poziom 3 – akceptowalna (wartość kąta zwilżania $\theta = 46^\circ$). Dla układu Sn-90Zn/Cu, wzrost temperatury testu o 50°C (z 400 do 450°C) zmienił klasyfikację zwilżalności z poziomu 2 – dobra (wartość kąta zwilżania $\theta = 38^\circ$) na poziom 1 – bardzo dobra (wartość kąta zwilżania $\theta = 0^\circ$). Analogiczną sytuację stwierdzono dla układu

Sn-95Zn/Cu, gdzie wzrost temperatury testu o 40°C (z 410 do 450°C) zmienił klasyfikację zwilżalności z poziomu 2 – dobra (wartość kąta zwilżania $\theta = 33^\circ$) na poziom 1 – bardzo dobra (wartość kąta zwilżania $\theta = 0^\circ$).

Na rysunku 5 przedstawiono zdjęcia próbek po badaniach lutowności metodą zanurzeniową (*wetting balance test*), na których zaznaczono powierzchnię rozplwy lutowia (to jest powierzchnię, jaką pokryło lutowie na badanym podłożu Cu).



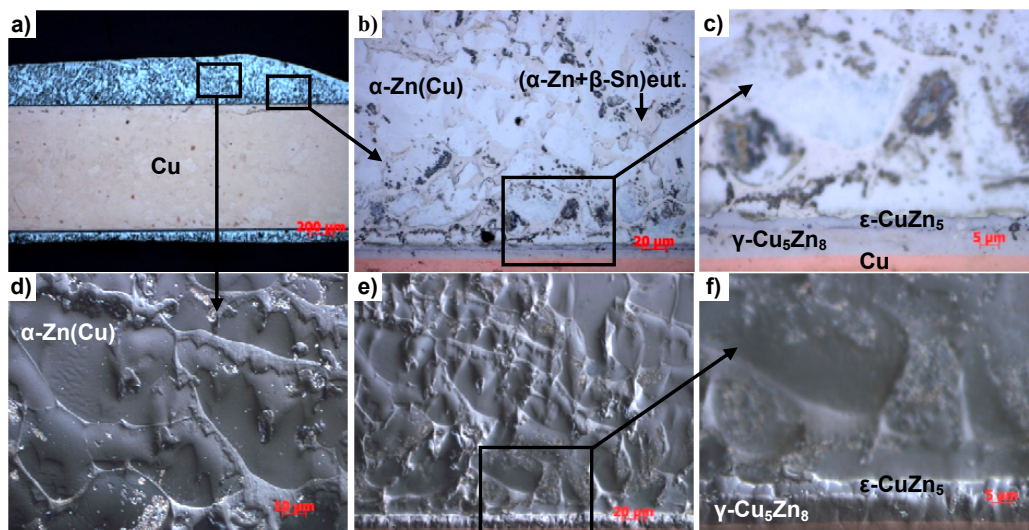
Rys. 5. Zdjęcia próbek po badaniach lutowności metodą zanurzeniową: a) Sn-4,5Zn/Cu, $T = 230^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; b) Sn-4,5Zn/Cu, $T = 250^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; c) Sn-90Zn/Cu, $T = 400^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; d) Sn-90Zn/Cu, $T = 450^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; e) Sn-95Zn/Cu, $T = 410^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; f) Sn-95Zn/Cu, $T = 450^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$

Fig. 5. Images of samples after the wetting balance tests: a) Sn-4.5Zn/Cu, $T = 230^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; b) Sn-4.5Zn/Cu, $T = 250^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; c) Sn-90Zn/Cu, $T = 400^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; d) Sn-90Zn/Cu, $T = 450^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; e) Sn-95Zn/Cu, $T = 410^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$; f) Sn-95Zn/Cu, $T = 450^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ s}$

Wizualna analiza próbek (rys. 5) wykazała, że dla każdego z układów Sn-xZn/Cu wzrost temperatury testu powoduje zwiększenie powierzchni rozplwy lutowia na badanym podłożu. Dla układu Sn-4,5Zn/Cu w temperaturze testu 230°C powierzchnia rozplwy wynosi około 55 mm² (rys. 5a), natomiast w temperaturze 250°C około 75 mm² (rys. 5b). Dla układu Sn-90Zn/Cu w temperaturze testu 400°C powierzchnia ta wynosi około 74 mm² (rys. 5c), zaś w temperaturze 450°C około 81 mm² (rys. 5d). Dla układu Sn-95Zn/Cu w temperaturze testu 410°C powierzchnia rozplwy ma w przybliżeniu około 82 mm² (rys. 5e), natomiast w temperaturze 450°C około 86 mm² (rys. 5f). Uzyskane wyniki pozostają w korelacji z zarejestrowanymi wartościami parametrów krzywych zwilżania (F_{max} , t_0) oraz obliczonymi wartościami kątów zwilżania (θ), co potwierdza, że wzrost temperatury testu poprawia lutowność badanych układów.

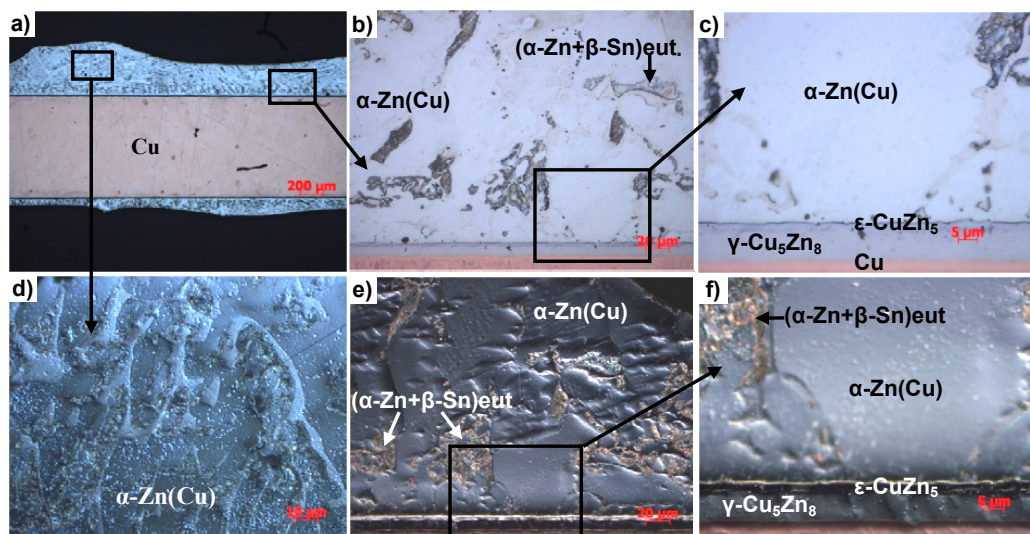
Analiza strukturalna

Rysunki 6–7 przedstawiają zdjęcia struktury poprzecznych przekrojów badanych par materiałów Sn-90Zn/Cu (rys. 6) i Sn-95Zn/Cu (rys. 7) w temperaturze badań 400 i 410°C, wykonane na mikroskopie optycznym w jasnym polu (*Bright Field* – BF) oraz w kontraście interferencyjnym (*Differential Interference Contrast* – DIC).



Rys. 6. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Sn-90Zn/Cu po badaniach lutowności w $T = 400^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s, przy powiększeniach: a) 50x; b) 500x; c) 1600x; d) 1000x; e) 500x; f) 1600x; (a–c) jasne pole (BF); (d–f) kontrast interferencyjny (DIC)

Fig. 6. Microstructure on the cross-section of Sn-90Zn/Cu couple after the wetting balance test at $T = 400^{\circ}\text{C}$ for $t = 15$ s, at a magnification of: a) 50x; b) 500x; c) 1600x; d) 1000x; e) 500x; f) 1600x; (a–c) the bright field (BF); (d–f) the interference contrast (DIC)

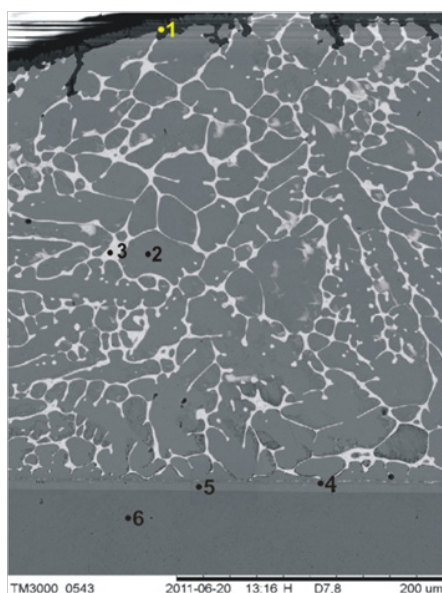


Rys. 7. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Sn-95Zn/Cu po badaniach lutowności w $T = 410^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s, przy powiększeniach: a) 50x; b) 500x; c) 1600x; d) 1600x; e) 500x; f) 1600x; (a–c) jasne pole (BF); (d–f) kontrast interferencyjny (DIC)

Fig. 7. Microstructure on the cross-section of Sn-95Zn/Cu couple after the wetting balance test at $T = 410^{\circ}\text{C}$ for $t = 15$ s, at a magnification of: a) 50x; b) 500x; c) 1600x; d) 1600x; e) 500x; f) 1600x; (a–c) the bright field (BF); (d–f) the interference contrast (DIC)

Obserwacje na mikroskopie optycznym wykazały, że w próbkach Sn-xZn/Cu ($x = 90, 95\%$ wag.) strukturę lutowności stanowią głównie pierwotne wydzielania otoczone eutektyką (rys. 6, 7). Na granicy rozdziału stop/Cu widoczna jest ciągła strefa przejściowa, w której na podstawie różnicy kontrastu można stwierdzić obecność dwóch ciągłych warstw. W celu ich identyfikacji wykonano lokalną analizę (EDS), której wyniki przedstawiono na rysunkach 8 i 9. Wykazała ona, że dla próbki Sn-90Zn/Cu warstwa powstająca od strony podłoża zawiera 34,2% at. Cu i 65,8% at. Zn (rys. 8 – punkt 5), a dla próbki Sn-95Zn/Cu 35,4% at. Cu i 64,4% at. Zn (rys. 9 – punkt 5), co zgodnie z danymi literaturowymi [21] sugeruje, że jest to faza $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$. Natomiast od strony lutowności tworzy się warstwa o dużej zawartości Zn, wzbogacona w Cu. Dla próbki Sn-90Zn/Cu zawiera ona 17,1% at. Cu, 80,1% at. Zn i 2,8% at. Sn (rys. 8 – punkt 4), w przypadku próbki Sn-95Zn/Cu analiza wykazała 17,6% at. Cu, 82,3% at. Zn i 0,1% at. Sn (rys. 9 – punkt 4), co zgodnie z danymi literaturowymi [21] sugeruje, że jest to faza $\epsilon\text{-CuZn}_5$. Ponadto badania wykazały, że grubość warstwy Δ zawierającej wydzielania fazy $\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$ (od strony podłoża) wynosi około 6 μm , natomiast grubość warstwy zawierającej wydzielania fazy $\epsilon\text{-CuZn}_5$ (od strony lutowności) jest mniejsza i wynosi 2 μm . Podczas obserwacji za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) poprzecznych przekrojów próbek Sn-xZn/Cu ($x = 90, 95\%$ wag.) na otwartej powierzchni kropli stwierdzono obecność ciągłej warstwy o grubości około 5 μm . Lokalna analiza składu chemicznego (EDS) tych obszarów wykazała obecność cynku i tlenu (rys. 8 i 9 – punkt 1), co sugeruje, że jest to ZnO. Ponadto pierwotne wydzielania obserwowane na mikroskopie optycznym poddano lokalnej analizie składu chemicznego (EDS), która wykazała, że stanowią one fazę

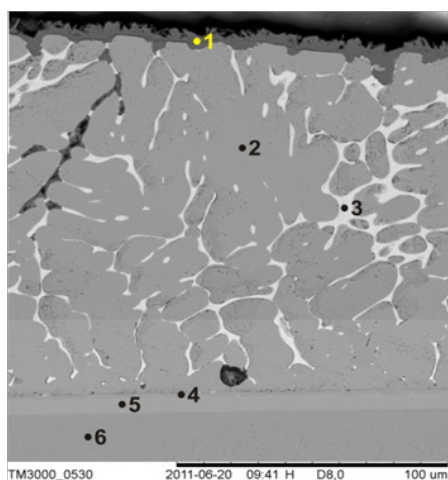
roztworu stałego miedzi w cynku α -Zn(Cu) (rys. 8 i 9 – punkt 2) widoczną w postaci ziarnistych wydzieliń, otoczonych eutektyką składającą się z mieszanin faz (α -Zn+ β -Sn) (rys. 8 i 9 – punkt 3).



Punkt	% at.				Faza	Δ , μm
	Cu	Zn	Sn	O		
1	0,3	39,0	0,1	60,7	ZnO	5
2	1,3	98,7	0,0	0,0	α -Zn(Cu)	-
3	1,1	27,9	71,0	0,0	(α -Zn+ β -Sn)eut	-
4	17,1	80,1	2,8	0,0	ϵ -CuZn ₅	2
5	34,2	65,8	0,0	0,0	γ -Cu ₅ Zn ₈	6
6	98,0	1,8	0,2	0,0	Cu	-

Rys. 8. Analiza SEM+EDS poprzecznego przekroju próbki Sn-90Zn/Cu po badaniach lutowności w $T = 400^\circ\text{C}$, $t = 15$ s, przy powiększeniu 500x

Fig. 8. SEM+EDS analysis on the cross-section of Sn-90Zn/Cu couple after the wetting balance test at $T = 400^\circ\text{C}$ for $t = 15$ s, at a magnification of 500x



Punkt	% at.				Faza	Δ , μm
	Cu	Zn	Sn	O		
1	0,7	39,0	0,0	60,3	ZnO	5
2	1,7	98,3	0,0	0,0	α -Zn(Cu)	-
3	2,0	17,6	80,4	0,0	(α -Zn+ β -Sn)eut.	-
4	17,6	82,3	0,1	0,0	ϵ -CuZn ₅	2
5	35,4	64,4	0,2	0,0	γ -Cu ₅ Zn ₈	6
6	98,3	1,7	0,0	0,0	Cu	-

Rys. 9. Analiza SEM+EDS poprzecznego przekroju próbki Sn-95Zn/Cu po badaniach lutowności w $T = 410^\circ\text{C}$, $t = 15$ s, przy powiększeniu 1000x

Fig. 9. SEM+EDS analysis on the cross-section of Sn-95Zn/Cu couple after the wetting balance test at $T = 410^\circ\text{C}$ for $t = 15$ s, at a magnification of 1000x

Wnioski

1. Wzrost temperatury testów przyczynił się do poprawy parametrów charakteryzujących lutowność (wzrost rejestrowanej maksymalnej siły zwilżania F_{max} , skrócenie czasu zwilżania t_o , spadek wartości końcowego kąta zwilżania θ) stopów Sn-xZn ($x = 4,5; 90; 95\%$ wag.) na podłożu Cu, a uzyskane wyniki są lepsze od wyników lutowności komercyjnych lutowi bezołowiowych typu SAC305 w temperaturze testu 230°C.
2. Dla każdego z badanych układów Sn-xZn/Cu ($x = 4,5; 90; 95\%$ wag.) wzrost temperatury testów znacznie poprawił zwilżalność Cu powodując zmianę klasyfikacji zwilżalności z poziomu 4 – słaba, na poziom 3 – akceptowalna dla układu Sn-4,5Zn/Cu oraz z poziomu 2 – dobra, na poziom 1 – bardzo dobra dla stopów Sn-90Zn i Sn-95Zn.
3. Stopy Sn-Zn o wysokiej zawartości cynku w temperaturze o 5°C wyższej od ich temperatury topienia wykazują porównywalne wartości rejestrowanej maksymalnej siły, czasu oraz kąta zwilżania do komercyjnych lutowi bezołowiowych typu SAC305 w 230°C na badanym podłożu Cu.
4. Dla stopów Sn-Zn o wysokiej zawartości cynku, wzrost temperatury testu o 50°C powyżej temperatury ich topienia powoduje całkowitą zwilżalność ($\theta = 0^\circ$) i znaczny wzrost rejestrowanej maksymalnej siły F_{max} do wartości powyżej 6 mN.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach realizacji europejskiego projektu badawczego "HISOLD – *Advanced Solder Materials for High Temperature Application*" (COST MP 0602) oraz projektu międzynarodowego niewspółfinansowanego 380/N-COST/2009/0 pt.: „Badanie wpływu różnych czynników na właściwości ciekłych i półciekłych lutowi bezołowiowych do zastosowań wysokotemperaturowych” realizowanego w ramach Akcji COST MP0602, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

1. Bukat K., Hackiewicz H.: *Lutowanie bezołowiowe*. Wydawnictwo BTC, Legionowo 2007, ISBN 978-83-60233-25-2.
2. Puttlitz K.J., Stalter K.A.: *Handbook of Lead-free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*. New York-Basel, Marcel Dekker Inc., 2004.
3. Sobczak N., Sobczak J., Mikulowski B., Wojciechowski A., Kudyba A., Nowak R., Darlak P.: *Effect of alloying additions on wettability and bonding of lead-free solder/Cu couples*. International Congress Mechanical Engineering Technologies MT'04, Warna, Bulgaria, Sept. 23-25.2004, 2004, Vol. 1, pp. 68–71, ISSN 1310-3946.
4. Sobczak N., Sobczak J., Nowak R., Kudyba A., Darlak P., Mikulowski B., Wojciechowski A.: *Application of push-off shear test for evaluation of wetting-Interface structure-bonding relationship of solder joints*. Journal of Materials Science, 2005, Vol. 40, Nos. 9/10, pp. 2547–2551.

5. Xiao Z., Xue S., Hu Y., Ye H., Gao L., Wang H.: *Properties and microstructure of Sn-9Zn lead-free solder alloy bearing Pr*. Journal of Materials Science: Materials Electronics, 2011, Vol. 22, No. 6, pp. 659–665.
6. Mayappan R., Ismail A.B., Ahmad Z.A., Ariga T., Hussain L.B.: *Effect of sample perimeter and temperature on Sn-Zn based lead-free solders*. Materials Letters, 2006, Vol. 60, No. 19, pp. 2383–2389.
7. Huang H.Z., Wei X.Q., Zhou L.: *Effect of Zn concentration on wettability of Sn-Zn alloy on Cu and on the interfacial microstructure between Sn-Zn alloy and Cu*. Acta Metallurgica Sinica, English Letters, 2006, Vol. 19, No. 4, pp. 251–257.
8. Wu C.M.L., Law C.M.T., Yu D.Q., Wang L.: *The wettability and microstructure of Sn-Zn-RE alloys*. Journal of Electronic Materials, 2003, Vol. 32, No. 2, pp. 63–69.
9. Yu S.P., Li H.J., Hon M.H., Wang M.C.: *Effect of process parameters on the soldering behavior of the eutectic Sn-Zn solder on Cu substrate*. Journal of Materials Science: Materials Electronics, 2000, Vol. 11, No. 6, pp. 461–471.
10. Zhang L., Xue S., Gao L. et al.: *Development of Sn-Zn lead-free solders bearing alloying elements*. Journal of Materials Science: Materials Electronics, 2010, Vol. 21, No. 1, pp. 1–15.
11. Yu D.Q., Xie H.P., Wang L.: *Investigation of interfacial microstructure and wetting property of newly developed Sn-Zn-Cu solders with Cu substrate*. Journal of Alloys and Compounds, 2004, Vol. 385, Nos. 1–2, pp. 119–125.
12. Zhang L., Xue S., Gao L. et al.: *Effect of rare earths on properties and microstructures of lead-free solder alloys*. Journal of Materials Science: Materials Electronics, 2009, Vol. 20, No. 8, pp. 685–694.
13. Klasik A., Pietrzak K., Sobczak N. et al.: *Wetting-bonding relationship in lead-free solder joints for high-temperature applications*, zgłoszone do druku w 2012 r.
14. Lee J.E., Kim K.S., Sukanuma K., Takenaka J., Hagio K.: *Interfacial properties of Zn-Sn alloys as high temperature lead-free solder on Cu substrate*. Materials Transactions, 2005, Vol. 46, No. 11, pp. 2413–2418.
15. *Metronelec, ST88 Wettability Tester – User’s Guide*, 2010, pp. 21
16. Martorano K.M., Martorano M.A., Brandi S.D.: *Optimal conditions for wetting balance test*. Journal of Materials Processing Technology, 2009, Vol. 209, Science: Materials Electronics, 2009, Vol. 20, pp. 3089–3095.
17. Sitek J.: *Kontrola lutowności materiałów i podzespołów elektronicznych metodą meniskograficzną*. Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania, 2008, Vol. 49, nr 3, s. 51–54.
18. Bukat K.: *Wpływ starzenia płytek drukowanych z powłoką cyny immersyjnej na ich lutowność stopami bezołowiowymi*. Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania, 2006, Vol. 47, nr 8, s. 14–18.
19. Klein Wassink R.J.: *Soldering in Electronics*. Electrochemical Publications Ltd., Bristol, England, Second Edition 1994, ISBN 090115024X.
20. *ASM Handbook*. Volume 03 – Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1992.
21. Huang Ch.W., Lin K.L.: *Morphology of intermetallic compounds formed between lead-free Sn-Zn based solders and Cu substrate*. Journal of Electronic Materials, 2006, Vol. 35, No. 2, pp. 2135–2141.

