

WPŁYW ZAWARTOŚCI CYNKU ORAZ TEMPERATURY NA LUTOWNOŚĆ NIKLU STOPAMI Sn-xZn (x = 4,5; 90; 95% wag.)

Artur Kudyba, Aleksandra Siewiorek, Natalia Sobczak

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

Streszczenie

Celem badań było określenie wpływu temperatury oraz zawartości Zn na lutowność podłoży Ni 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/Ni. W przypadku podwyższenia temperatury procesu do 450°C dla stopów o zawartości 90 i 95% wag. Zn, zaobserwowano całkowitą zwilżalność Ni (wartość kąta zwilżania $\theta = 0^\circ$).

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

Wprowadzenie

Poniższy artykuł stanowi kontynuację pracy [1], w której przeprowadzono analizę wpływu temperatury oraz zawartości Zn na poprawę lutowności bezołowiowych stopów typu Sn-xZn (4,5; 90; 95% wag.) na podłożu miedzianym. Celem niniejszej pracy jest analiza wpływu tych samych czynników technologicznych (temperatura testu, zawartość Zn) na poprawę lutowności bezołowiowych stopów Sn-xZn na podłożu niklowym. Wybór materiału podłoża wynika z technologii wytwarzania płytek drukowanych, w których ścieżki przewodzące oraz pola lutownicze (tzw. mozaika przewodząca [2]) wykonane są z miedzi lub niklu [2] w zależności od przeznaczenia oraz charakteru pracy wytwarzanych płytek drukowanych. Problem eliminacji ołowiu z lutowi dla elektroniki wynika z regulacji prawnej ogłoszonej przez Parlament Europejski oraz Radę, zakazującej krajom członkowskim stosowania ołowiu począwszy od 2006 roku [1–3]. Problem ten został częściowo rozwiązany poprzez wdrożenie lutowi typu SAC na bazie układu Sn-Ag-Cu [4–5]. Jednakże lutowia

typu SAC, które sprawdzają 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) stosowane są stopy Sn-Zn o dużej zawartości Zn. Charakteryzują się one niskimi kosztami produkcji stopu oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi i elektrycznymi [6–10]. Niemniej jednak występują obawy przed wdrożeniem tych stopów w przemyśle, gdyż istnieje opinia, że mają one gorszą lutowalność w porównaniu do standardowych stopów typu Sn-Pb [11–13]. 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 lutowalności stopów Sn-Zn o małej zawartości cynku ($Zn \leq 13,5\%$ wag.) [7–13]. Niestety dla stopów o wysokiej zawartości cynku ($Zn > 13,5\%$ wag.) dane literaturowe ograniczają się jedynie do charakterystyki mikrostruktury układów Sn-xZn/Ni i ich właściwości mechanicznych z pominięciem dość znaczących badań lutowalności połączeń [14, 15]. Dlatego celem niniejszej pracy było wyjaśnienie wpływu zawartości Zn i temperatury na lutowalność stopów Sn-xZn ($x = 4,5; 90; 95\%$ wag.) na podłożu Ni oraz ich porównanie z komercyjnym lutem bezołowiowym SAC305, powszechnie stosowanym w przemyśle elektronicznym do pracy w niskich temperaturach.

Materiały do badań

Do badań zastosowano:

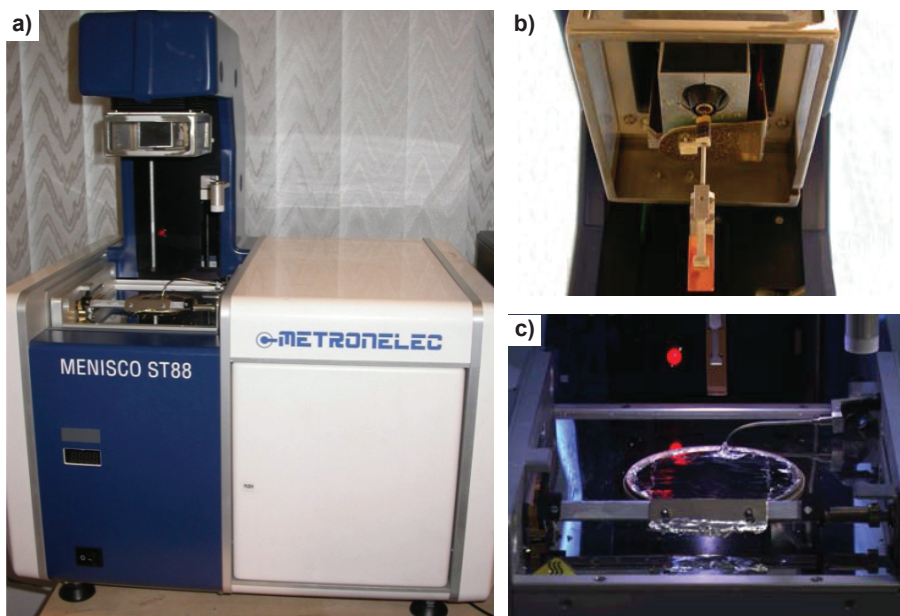
1. Trzy stopy Sn-Zn, zawierające 4,5; 90 i 95% wag. Zn, które zostały wytworzone przez stopienie metali o czystości 99,95% w atmosferze ochronnej, oraz dla porównania komercyjny bezołowiowy stop lutowniczy SAC305 (96,5Sn-3Ag-0,5Cu) (Lenz, Polska). Gęstość badanych stopów (parametr konieczny do badań lutowalności) 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: nikiel o czystości 99,8%.
3. Topnik nieorganiczny o bardzo wysokim poziomie aktywności – TP-301-40 o gęstości 1,3 g/cm³ w temperaturze 20°C. Jest to płynny topnik na bazie H₂O, w którym substancją aktywną jest chlorek amonu (NH₄Cl), który stanowi maksymalnie 45% wag. całości mieszaniny. Jest to topnik przemysłowy o oznaczeniu według PN-EN 29454 3.1.1-a, stosowany do lutowania stali, mosiądzów i brązów. Dla lutów typu SAC305 stosowano topnik w postaci roztworu kalafonii rozpuszczonej w alkoholu C₃H₈O (izopropanol) w stosunku 100:10. Napięcie powierzchniowe topnika (parametr konieczny do badań lutowalności) określono na podstawie danych literaturowych [16] 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 lutowalności wykonano metodą zanurzeniową (*wetting balance test*) [17–20] na urządzeniu do badań lutowalności typu MENISCO ST88 firmy Metronelec (rys. 1a).

W skład urządzenia wchodzi:

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

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 mierzona 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) [17–20].

Badania wykonano w zakresie temperatur 230–450°C w dwóch różnych temperaturach dla każdego z badanych stopów (tabela 1). 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 Ni były polerowane mechanicznie pastą diamentową do chropowatości $R_a \approx 50$ nm, a następnie czyszczone w alkoholu C₃H₈O (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 (napiecie powierzchniowe) oraz geometryczne parametry podłoża (szerokość, wysokość i grubość).

Etap III – wykonanie pomiaru

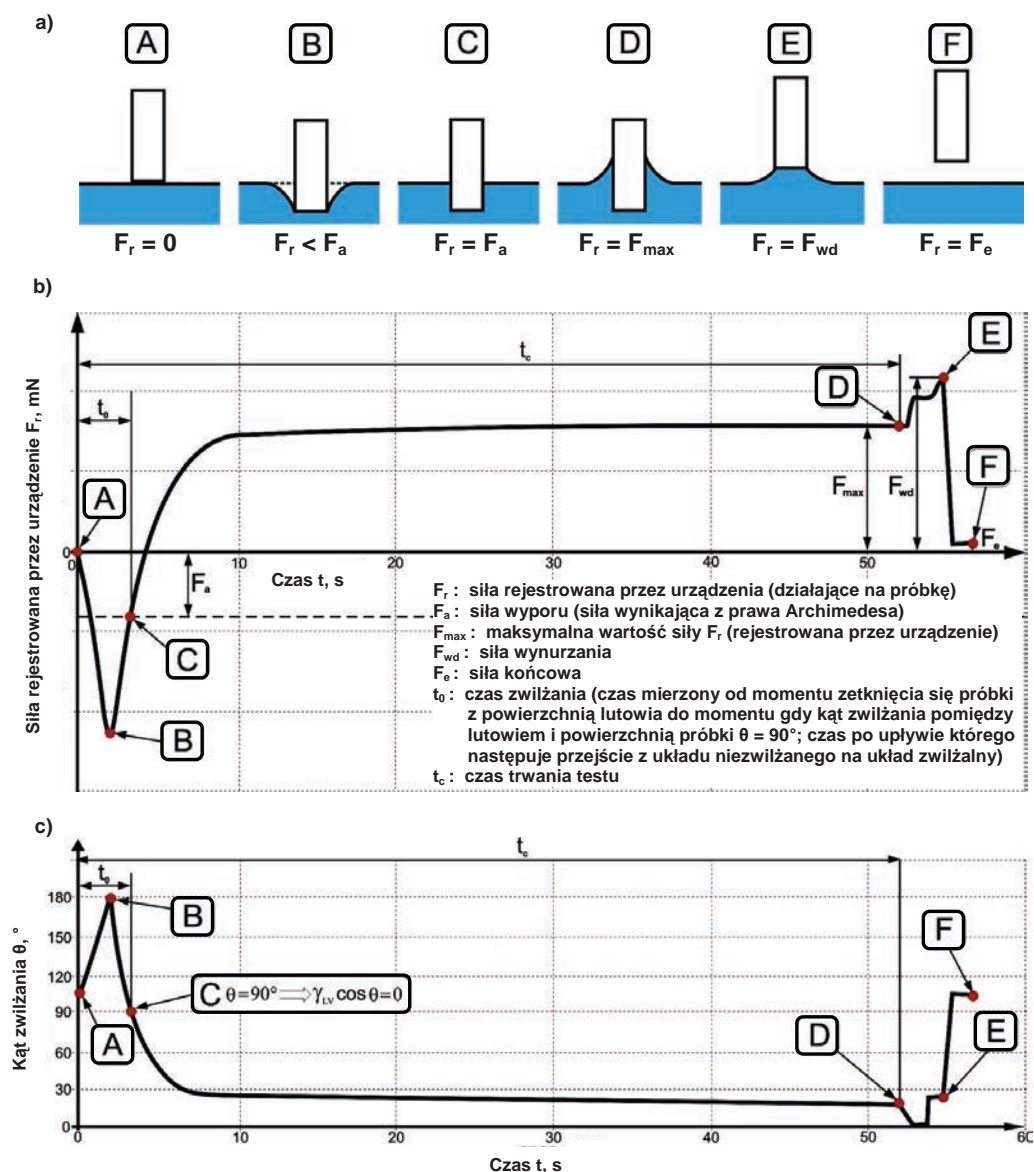
Na każdym z badanych podłoży wykonano dwa testy lutowności na obu końcach próbki, które oznaczono symbolami A i B (rys. 4).

Etap IV – graficzna interpretacja wyniku

Wyniki testu metodą zanurzeniową rejestrowane są 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 zanurzania – postoiu – wynurzania 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 kapielą 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 niezwilżanego ($\theta > 90^\circ$) na układ zwilżalny ($\theta < 90^\circ$). Punkt C wyznacza czas zwilżania t_0 , to jest czas mierzony od momentu kontaktu powierzchni czołowej próbki z kapielą 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).



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)

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 za pomocą mikroskopu TM-3000 HITACHI (przy powiększeniach 500–6000x) metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wraz z lokalną analizą składu chemicznego metodą spektroskopii z wykorzystaniem rozproszonej energii (EDS). 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

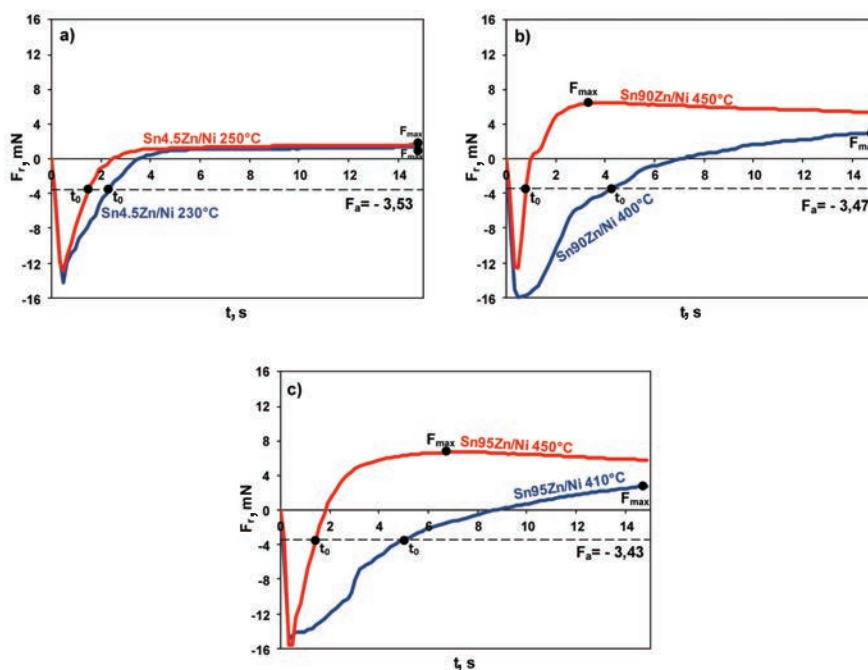
Analiza krzywych zwilżania

Rysunek 3 przedstawia zmianę siły F_f w funkcji czasu w postaci krzywych zwilżania, zarejestrowanych podczas badań lutowności stopów Sn-xZn na podłożu Ni w dwóch różnych temperaturach dla każdego z badanych stopów oraz czasie kontaktu 15 s z zastosowaniem topnika bardzo wysokoaktywnego TP-301-40. 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 .

W tabeli 1 zestawiono warunki badań lutowności układów typu: Sn-xZn/Ni ($x = 4,5; 90; 95\%$ wag.) oraz odpowiadające im maksymalne wartości siły zwilżania F_{max} i czasu zwilżania t_0 . Dla porównania zamieszczono również rejestrowane maksymalne wartości siły i czasu zwilżania dla standardowego lutownia bezołowiowego SAC305 na podłożu Ni w temperaturze badań 230°C z topnikiem średnio aktywnym (kalafonia).

Tabela 1. Warunki oraz wyniki badań lutowności stopów Sn-xZn na podłożu Ni

Warunki badań			Wyniki	
Stop, % wag.	$T_{test}, ^\circ\text{C}$	Topnik	F_{max}, mN	t_0, s
Sn-4,5Zn	230	bardzo wysoko- aktywny TP-301-40	1,42	2,3
	250		1,64	1,5
Sn-90Zn	400		2,97	4,2
	450		6,50	0,7
Sn-95Zn	410		2,77	4,9
	450		6,72	1,4
SAC305	230	kalafonia	1,81	3,2



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

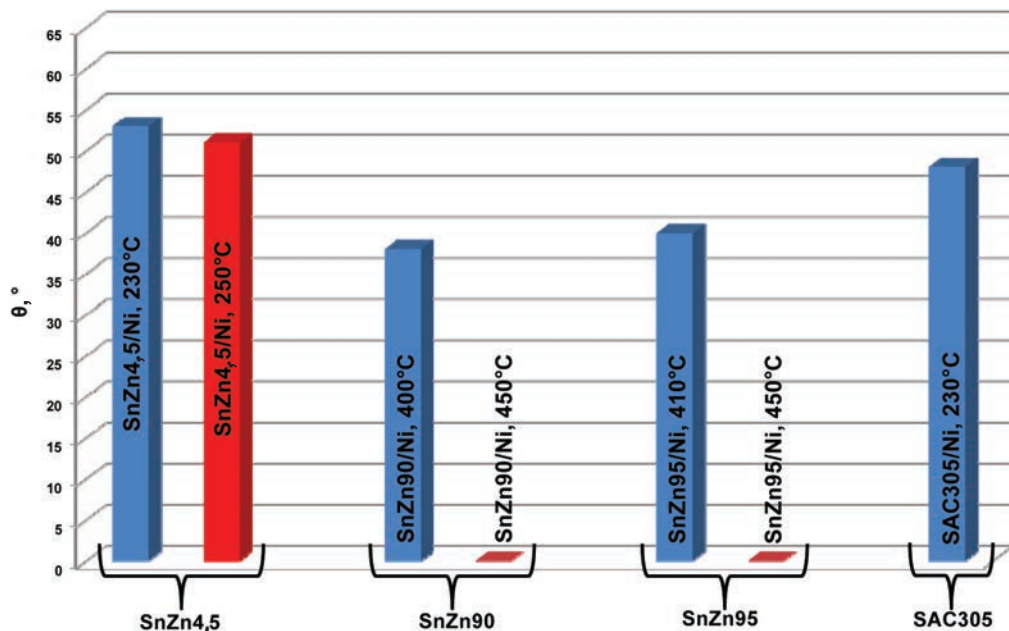
Stwierdzono, że dla badanych układów wzrost temperatury testu powoduje wzrost maksymalnej siły zwilżania F_{max} jednocześnie ze skróceniem czasu zwilżania t_0 .

W tej samej temperaturze badań 230°C, układ Sn-4,5Zn/Ni ma zbliżoną wartość maksymalnej siły zwilżania F_{max} (1,42 mN) do standardowego lutowia bezołowiowego SAC305 (1,81 mN). Dla układu Sn-4,5Zn/Ni wzrost temperatury kąpieli lutowniczej o 20°C nie wpływa znacząco na wartość maksymalnej siły zwilżania F_{max} .

Na podłożu Ni stopy 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 wyższą wartość maksymalnej siły zwilżania F_{max} (2,97 i 2,77 mN) w porównaniu do standardowego lutowia bezołowiowego SAC305 na podłożu Ni w temperaturze 230°C (1,81 mN). Wzrost temperatury badań o 50°C dla układu Sn-90Zn/Ni spowodował wzrost maksymalnej siły zwilżania z 2,97 do 6,50 mN, przy jednoczesnym skróceniu czasu zwilżania t_0 od 4,2 do 0,7 s. Dla układu Sn-95Zn/Ni, wzrost temperatury badań o 40°C spowodował wzrost maksymalnej siły zwilżania z 2,77 do 6,72 mN, przy jednoczesnym skróceniu czasu zwilżania z 4,9 do 1,4 s. W wyższej temperaturze badań (450°C) układy Sn-90Zn/Ni i Sn-95Zn/Ni wykazują zdecydowanie lepsze parametry lutowności w porównaniu do standardowego lutowia bezołowiowego SAC305 na podłożu Ni. Maksymalna siła zwilżania F_{max} układów Sn-90Zn/Ni i Sn-95Zn/Ni jest ponad trzykrotnie wyższa, a czas zwilżania t_0 jest czterokrotnie krótszy w porównaniu do układu SAC305/Ni.

Analiza wartości kątów zwilżania

Rysunek 4 przedstawia wpływ temperatury na wartość końcowego kąta zwilżania po 15 sekundach badań układów typu: Sn-xZn/Ni (x = 4,5; 90; 95 %wag.). Dla porównania zamieszczono również końcową wartość kąta zwilżania komercyjnego lutowia bezołowiowego SAC305 na podłożu Ni po badaniach lutowności z topnikiem średnio aktywnym (kalafonia) w temperaturze testu 230°C.



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

Stwierdzono, że dla układu Sn-4,5Zn/Ni wzrost temperatury kąpieli lutowniczej o 20°C (z 230 do 250°C) nie wpływa znacząco na wartość końcowego kąta zwilżania, który ma zbliżoną wartość do standardowego lutowia bezołowiowego SAC305 na podłożu Ni.

W przeciwieństwie do stopu Sn-4,5Zn, zwiększenie temperatury testu dla stopów wysokocynowych (Sn-90Zn i Sn-95Zn) zdecydowanie poprawia zwilżalność. Dla układów Sn-90Zn/Ni i Sn-95Zn/Ni w niższej temperaturze wartość kąta zwilżania wynosi odpowiednio 38 i 40°. Zwiększenie temperatury badań do 450°C spowodowało całkowite zwilżanie podłoża Ni przez obydwa stopy a końcowa 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 na podłożu Ni, dla którego końcowa wartość kąta zwilżania $\theta = 48^\circ$.

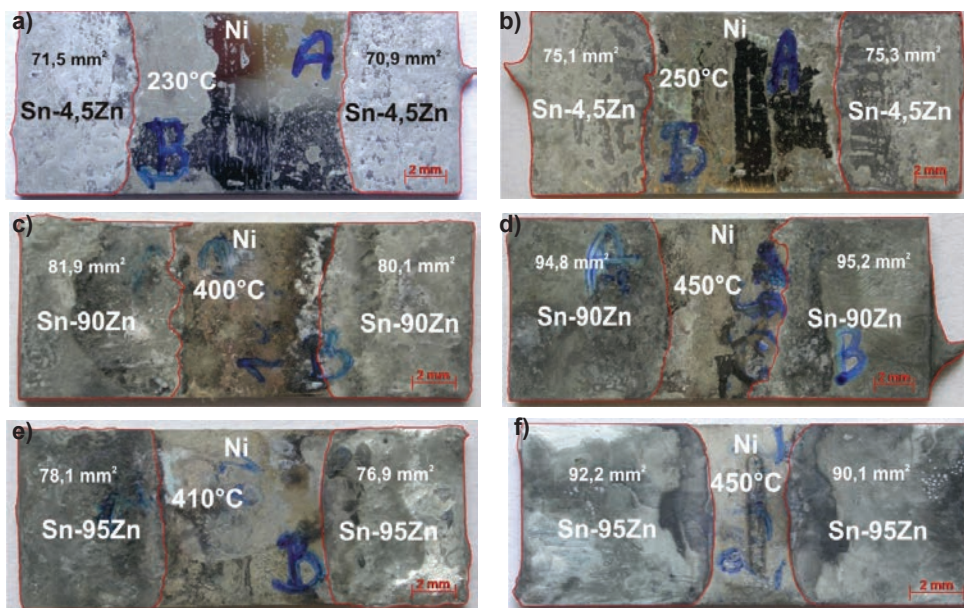
Tabela 2 ilustruje klasyfikację zwilżalności opartą na pomiarze końcowego kąta zwilżania [16–19].

Tabela 2. Klasyfikacja kąta zwilżania θ [16–19]

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	$71^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$

Według klasyfikacji zwilżalności opartej na pomiarze końcowego kąta zwilżania (tabela 2) wzrost temperatury testu o 20°C (z 230 do 250°C) dla układu Sn-4,5Zn/Ni nie zmienił jego klasyfikacji, która dla obydwu temperatur była na poziomie 3 – akceptowalnym. Dla układu Sn-90Zn/Ni, 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/Ni, gdzie wzrost temperatury testu o 40°C (z 410 do 450°C) zmienił klasyfikację zwilżalności z poziomu 2 – dobra, (wartość kąta zwilżania $\theta = 40^\circ$) 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*) układów typu: Sn-xZn/Ni ($x = 4,5; 90; 95\%$ wag.) na których zaznaczono powierzchnię rozplwy stopu (to jest powierzchnię jaką pokrył stop na badanym podłożu Ni).

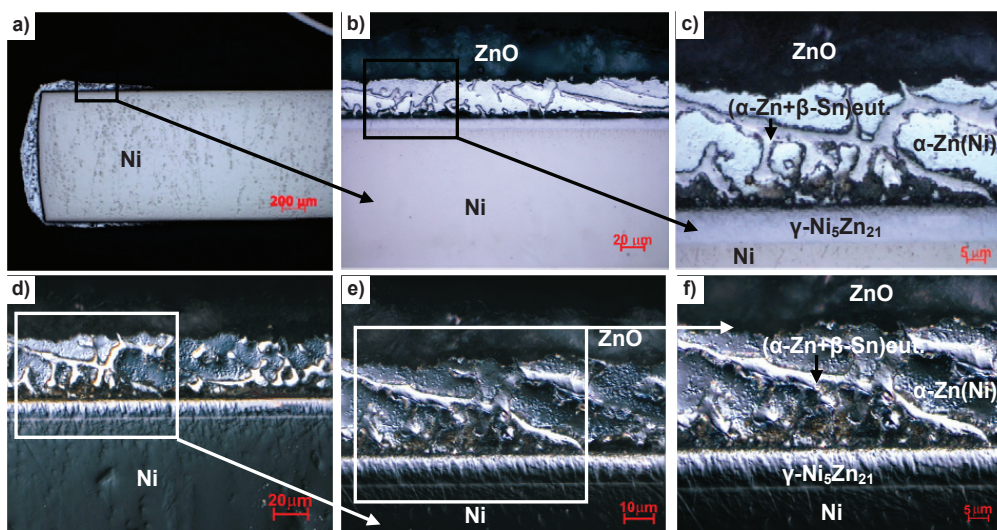


Rys. 5. Zdjęcia próbek po badaniach lutowności metodą zanurzeniową: a) Sn-4,5Zn/Ni, $T = 230^\circ\text{C}$, $t = 15$ s; b) Sn-4,5Zn/Ni, $T = 250^\circ\text{C}$, $t = 15$ s; c) Sn-90Zn/Ni, $T = 400^\circ\text{C}$, $t = 15$ s; d) Sn-90Zn/Ni, $T = 450^\circ\text{C}$, $t = 15$ s; e) Sn-95Zn/Ni, $T = 410^\circ\text{C}$,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

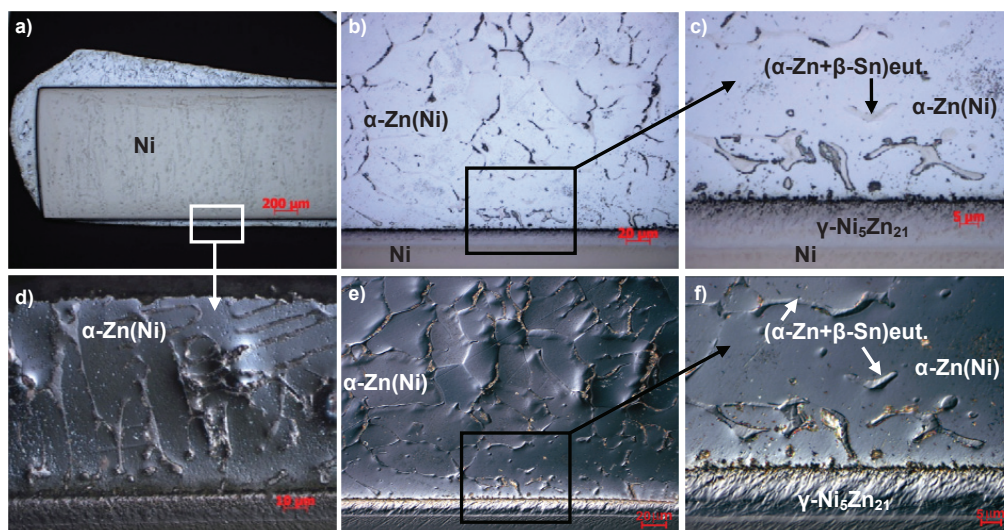
Wizualna analiza próbek (rys. 5) wykazała, że dla każdego z układów Sn-xZn/Ni wzrost temperatury testu powoduje zwiększenie powierzchni rozplwu stopu na badanym podłożu Ni. Dla układu Sn-4,5Zn/Ni w temperaturze testu 230°C powierzchnia rozplwu wynosi około 71 mm² (rys. 5a), natomiast w temperaturze 250°C około 75 mm² (rys. 5b). Dla układu Sn-90Zn/Ni w temperaturze testu 400°C powierzchnia rozplwu wynosi około 81 mm² (rys. 5c), zaś w temperaturze 450°C około 95 mm² (rys. 5d). Dla układu Sn-95Zn/Cu w temperaturze testu 410°C powierzchnia rozplwu ma w przybliżeniu około 77 mm² (rys. 5e), natomiast w temperaturze 450°C około 91 mm² (rys. 5f). Uzyskane wyniki pozostają w korelacji z zarejestrowanymi wartościami parametrów krzywych zwilżania (F_{max} , t_0) oraz obliczonymi wartościami kątów zwilżania (θ).

Analiza strukturalna

Rysunki 6–7 przedstawiają zdjęcia struktury poprzecznych przekrojów badanych par materiałów Sn-90Zn/Ni (rys. 6) i Sn-95Zn/Ni (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).

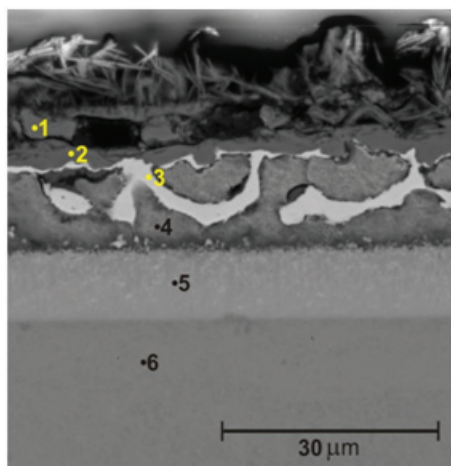


Rys. 6. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Sn-90Zn/Ni po badaniach lutowności w $T = 400^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s, przy powiększeniach: a) 50x; b) 500x; c) 1600x; d) 500x; e) 1000x; f) 1600x; (a–c) jasne pole (BF); (d–f) kontrast interferencyjny (DIC)



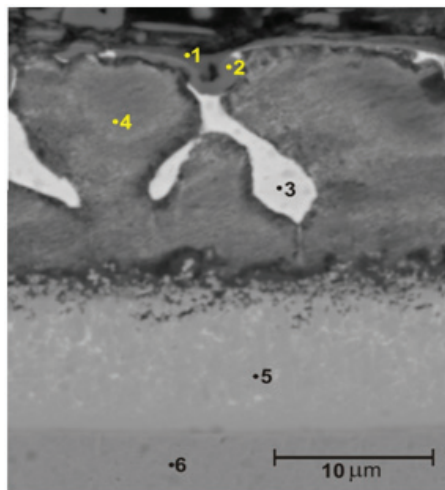
Rys. 7. Mikrostruktura poprzecznego przekroju próbki Sn-95Zn/Ni po badaniach lutowności w $T = 410^{\circ}\text{C}$, $t = 15\text{ s}$, przy powiększeniach: a) 50x; b) 500x; c) 1600x; d) 1000x; e) 500x; f) 1600x; (a–c) jasne pole (BF); (d–f) kontrast interferencyjny (DIC)

Obserwacje na mikroskopie optycznym wykazały, że w próbkach Sn-xZn/Ni ($x = 90$ i 95% wag.) na granicy rozdziału stop/Ni widać jedną warstwę przejściową, co zostało potwierdzone zarówno podczas obserwacji na mikroskopie optycznym (rys. 6, 7), jak i na podstawie szczegółowych badań strukturalnych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (rys. 8, 9). Lokalna analiza składu chemicznego (EDS) tej warstwy dla próbki Sn-90Zn/Ni wykazała obecność 15,2% at. Ni, 79,2% at. Zn i 5,6% at. Sn (rys. 8 – punkt 5), natomiast dla próbki Sn-95Zn/Ni analiza wykazała 13% at. Ni, 82,0% at. Zn i 5,0% at. Sn (rys. 9 – punkt 5), co zgodnie z danymi literaturowymi [14] sugeruje, że jest to faza $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$. Grubość tej warstwy dla obydwu stopów wynosi około 9 μm . Niemniej jednak, na podstawie analizy układu równowagi fazowej Ni-Zn [20], nie można wykluczyć możliwości powstawania od strony lutowia bardzo cienkiej warstwy (przylegającej do kropli) zawierającej wydzielenia fazy $\delta\text{-NiZn}_8$. Jednakże na podstawie przeprowadzonych obserwacji strukturalnych nie stwierdzono obecności tej fazy, dlatego wymagane są dalsze szczegółowe badania przy dużych powiększeniach z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Na podstawie obserwacji skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) poprzecznych przekrojów próbek Sn-xZn/Ni ($x = 90$ i 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 i 2), co sugeruje, że jest to ZnO. Ponadto analiza składu chemicznego (EDS) wykazała, że strukturę stopu stanowi faza roztworu stałego niklu w cynku $\alpha\text{-Zn(Ni)}$ (rys. 8 i 9 – punkt 4), otoczona eutektyką składającą się z mieszanin faz $(\alpha\text{-Zn}+\beta\text{-Sn})$ (rys. 8 i 9 – punkt 3).



Punkt	% at.				Faza	Δ, μm
	Ni	Zn	Sn	O		
1	0,4	36,8	0,2	62,6	ZnO	5
2	0,6	38,3	0,4	60,7	ZnO	5
3	2,1	22,2	75,7	0,0	(α-Zn+β-Sn)eut.	-
4	2,6	97,4	0,0	0,0	α-Zn(Ni)	-
5	15,2	79,2	5,6	0,0	γ-Ni ₅ Zn ₂₁	9
6	99,4	0,6	0,0	0,0	Ni	-

Rys. 8. Analiza SEM+EDS poprzecznego przekroju próbki Sn-90Zn/Ni po badaniach lutowności w $T = 400^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s, przy powiększeniu 2000x



Punkt	% at.				Faza	Δ, μm
	Ni	Zn	Sn	O		
1	0,3	32,6	0,1	67,0	ZnO	5
2	0,2	39,1	2,7	58,0	ZnO	5
3	2,7	8,5	88,8	0,0	(α-Zn+β-Sn)eut.	-
4	0,8	99,2	0,0	0,0	α-Zn(Ni)	-
5	13,0	82,0	5,0	0,0	γ-Ni ₅ Zn ₂₁	9
6	98,5	1,5	0,0	0,0	Ni	-

Rys. 9. Analiza SEM+EDS poprzecznego przekroju próbki Sn-95Zn/Ni po badaniach lutowności w $T = 410^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s, przy powiększeniu 6000x

Wnioski

1. Wzrost temperatury testu dla niskotemperaturowego stopu Sn-4,5Zn na podłożu Ni nie wpływa znacząco na poprawę parametrów charakteryzujących lutowność (F_{max} , t_0 , θ), których wartość zbliżona jest do standardowego lutowia bezołowiowego SAC305 na Ni w temperaturze testu 230°C .

2. Dla wysokotemperaturowych stopów Sn-90Zn i Sn-95Zn wzrost temperatury testów przyczynił się do znacznej poprawy lutowności podłoża Ni (wzrost maksymalnej siły zwilżania F_{max} , skrócenie czasu zwilżania t_0 , spadek wartości końcowego kąta zwilżania θ).
3. Dla każdego z badanych układów Sn-90Zn/Ni i Sn-95Zn/Ni wzrost temperatury testów znacznie poprawił zwilżalność Ni, powodując zmianę klasyfikacji zwilżalności z poziomu 2 – dobra, na poziom 1 – bardzo dobra.
4. Stopy Sn-Zn o wysokiej zawartości cynku (90 i 95% wag. Zn) w temperaturze o 5°C wyższej od ich temperatury topienia wykazują wyższe wartości maksymalnej siły zwilżania oraz lepszą zwilżalność Ni w porównaniu do komercyjnych lutów bezołowiowych SAC305.
5. Dla stopów Sn-Zn o wysokiej zawartości cynku (90 i 95% wag. Zn), wzrost temperatury testu o 50°C powyżej temperatury ich topienia powoduje całkowitą zwilżalność podłoża Ni ($\theta = 0^\circ$) oraz znaczny wzrost maksymalnej siły zwilżania 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 lutów bezołowiowych do zastosowań wysokotemperaturowych” realizowanego w ramach Akcji COST MP0602, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

1. Kudyba A., Siewiorek A., Sobczak N.: *Wpływ zawartości cynku oraz temperatury na lutowność miedzi stopami Sn-xZn (x = 4,5; 90; 95% wag.)*. Prace Instytutu Odlewnictwa, 2012, Vol. LII, nr 3, s. 45–61.
2. Bukat K., Hackiewicz H.: *Lutowanie bezołowiowe*. Wydawnictwo BTC, Legionowo, 2007, ISBN 978-83-60233-25-2.
3. Puttlitz K.J., Stalter K.A.: *Handbook of Lead-free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*. New York-Basel, Marcel Dekker Inc., 2004.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. *Metronelec, ST88 Wettability Tester – User's Guide*, 2010, pp. 21.
17. Martorano K.M., Martorano M.A., Brandi S.D.: *Optimal conditions for wetting balance test*. Journal of Materials Processing Technology, 2009, Vol. 209, pp. 3089–3095.
18. Sitek J.: *Kontrola lutowności materiałów i podzespołów elektronicznych metodą meniskograficzną*. Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania, 2008, Vol. 49, nr 3, s. 51–54.
19. 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.
20. Klein Wassink R.J.: *Soldering in Electronics*. Electrochemical Publications Ltd., Bristol, England, Second Edition 1994, ISBN 090115024X.
21. *ASM Handbook*. Volume 03 – Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1992.
22. 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.

EFFECT OF ZINC CONTENT AND TEMPERATURE ON NICKEL SOLDERABILITY WITH Sn-xZn (x = 4.5, 90, 95 wt%) ALLOYS

Artur Kudyba, Aleksandra Siewiorek, Natalia Sobczak

Foundry Research Institute, Centre for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73,
30-418 Kraków

Abstract

The aim of this study was to determine the effect of temperature and zinc content on the solderability of nickel substrates with liquid Sn-xZn alloys (4.5, 90, 95 wt% Zn). Solderability tests were carried out by the wetting balance method which allows the measurement of wetting force and wetting time and determination of the contact angle size. 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 temperature increase improves the solderability in each of the systems investigated. With process temperature raised to 450°C for alloys with 90 and 95 wt% Zn, a complete wetting of the tested nickel 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

Introduction

The following article is a continuation of the work [1], in which the effect of temperature and zinc content on the improvement of solderability of the lead-free Sn-xZn type alloys (4.5, 90, 95 wt%) on copper substrate was examined. The purpose of this study is to analyse the impact of the same technological factors (test temperature, zinc content) on the improvement of solderability of the lead-free Sn-xZn type alloys on nickel substrate. The choice of the substrate material was related with the technology of printed circuit boards, in which the conducting tracks and land pads (so-called conductive mosaic [2]) are made of copper or nickel [2], depending on the purpose and nature of the operation of the produced printed circuit boards. The problem of the elimination of lead in solder for electronics is due to legal regulations promulgated by the European Parliament and the Council, prohibiting the use of lead in member countries since 2006 [1–3]. This problem has been partially solved by the implementation of a SAC solder based on

the Sn-Ag-Cu system [4–5]. However, SAC type solders, which give satisfactory results during operation at low temperatures, are not suitable for high temperature applications. One of the solutions proposed as a replacement for Sn-Pb solders (used so far for soldering of components operating at elevated temperatures) are the Sn-Zn alloys with a high content of Zn. They are characterised by low production costs of the alloy itself and by good mechanical and electrical properties [6–10]. However, there have been concerns prior to the implementation of these alloys in industry, because of the generally prevailing opinion that their solderability is much inferior to that offered by standard type Sn-Pb alloys [11–13]. Yet, the analysis of literature showed that this opinion has not been confirmed by tests carried out on alloys with a high content of zinc ($Zn > 13.5$ wt%), but was mainly based on the results of tests conducted on alloys with a low content of this element ($Zn \leq 13.5$ wt%) [7–13]. Unfortunately, for alloys with a high content of zinc ($Zn > 13.5$ wt%), the data given by reference literature are limited only to the characteristics of the microstructure of the Sn-xZn/Ni systems, including their mechanical properties but without the significant enough solderability testing of connections [14, 15]. Therefore, the aim of this study was to clarify the effect of zinc content and temperature on the solderability of Sn-xZn alloys ($x = 4.5, 90, 95$ wt%) on nickel substrate and compare them with a commercial lead-free SAC305 solder, widely used in the electronics industry for operation at low temperatures.

Test materials

Tests were carried out on the following materials:

1. Three Sn-Zn alloys containing 4.5, 90 and 95 wt% Zn, produced by melting of metals with a purity of 99.95% in a protective atmosphere, and for comparison, a commercial lead-free SAC305 solder (96.5Sn-3Ag-0.5Cu) (Lenz, Poland). The density of the tested alloys (the parameter required in solderability test) was determined by a hydrostatic balance method at room temperature, obtaining the following values for the examined alloys: 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. The substrate had the dimensions of 25 · 10 mm and the thickness of 1 mm; it was made of nickel of the 99.8% purity.
3. Inorganic flux of very high activity level – TP-301-40 with a density of 1.3 g/cm³ at 20°C. It is a liquid flux based on H₂O, in which the active substance is ammonium chloride (NH₄Cl), forming up to maximum 45 wt% of the total mixture. This is an industrial flux with code name according to PN-EN 29454 3.1.1-a, used for soldering of steel, brass and bronze. For a SAC305 type solder, the flux used was a solution of rosin dissolved in C₃H₈O alcohol (isopropanol) in a ratio of 100 : 10. The surface tension of the flux (the parameter required in solderability test) was determined from the literature [16], and for the TP-301-40 flux (Activated RA type) it was 370 mN/m, and for the rosin (Middle Activated RMA type) – 415 mN/m.

Test methods and procedures

Studies of solderability were carried out by the wetting balance test [17–20] using a MENISCO ST88 type solderability testing device made by Metronelec (Fig. 1a). The device consisted of the following parts:

- measuring head containing a standard linear transducer to measure force acting on the tested substrate F_r (Fig. 1b),
- numerically controlled working table with a tank of solder (Fig. 1c),
- recorder and a computer.

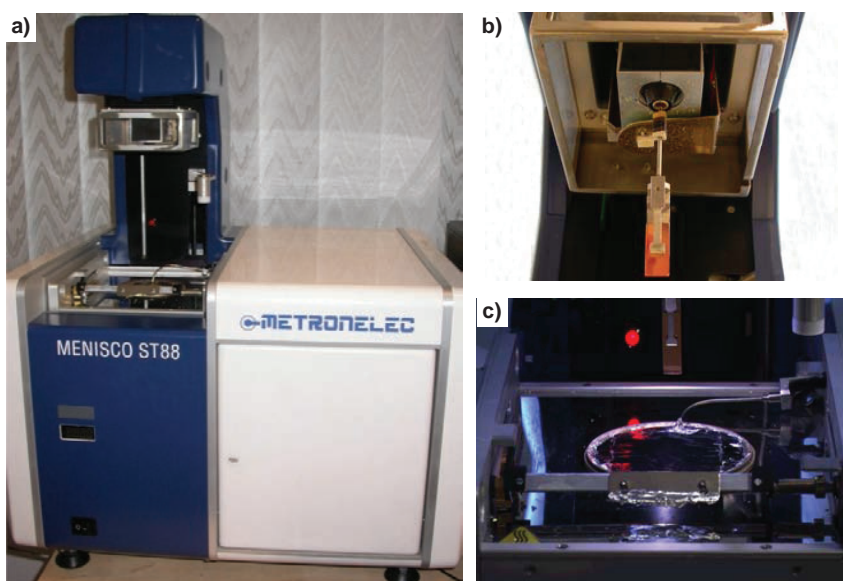


Fig. 1. Apparatus for the wetting balance test (MENISCO ST88, Metronelec Company):
a) MENISCO ST88, b) measuring head containing a standard linear transducer to measure force acting on the tested substrate, c) numerically controlled working table with a tank of solder

Meniscograph is a device to evaluate the solderability of test materials by recording the force F_r acting on the tested substrate, which is the resultant of two forces: the buoyant force F_a and the wetting force F_w . Their mutual relationship is described by the following equation:

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

where:

F_r – force recorded by the device (acting on the substrate), mN;

F_w – the wetting force, mN;

F_a – the buoyant force, mN.

The buoyant force F_a , resulting from the law of Archimedes, is calculated from the following equation:

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

where:

ρ – the alloy density, g/mm³;

v – the volume of immersed sample, mm³;

g – the acceleration due to gravity, 9,81 m/s².

Knowing force F_r measured during the test and the buoyant force F_a , calculated from equation (2), after transformation of equation (1), the wetting force F_w is calculated:

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

Using Laplace equation:

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

where:

γ_{LV} – the interfacial tension at the flux-atmosphere phase boundary, mN/mm;

l – the depth of substrate immersion, mm;

θ – the contact angle, °

and equations (2) and (3) assume the form of:

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

which, after transformation, enables the contact angle to be calculated from the equation given below:

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

Thus, the value of contact angle obtained during the wetting balance test is a value calculated from equation (6) [17–20].

Tests were performed in the temperature range of 230–450°C at two different temperatures applied to each of the examined alloys (Table 1). The test time (the immersion time) was 15 seconds and as such was approaching the real process conditions found in industrial applications. The immersion speed was 20 mm/s, the immersion depth was 5 mm, the withdrawal rate was 20 mm/s. The study was conducted in air using an inorganic liquid flux of the trade name: TP-301-40 and the designation according to PN-EN 29454 3.1.1-a, typically applied in the soldering process. For reference, the same tests under the same conditions (with the exception of the flux) were also carried out on a commercial lead-free SAC305 type solder.

The solderability test procedure covered the following four steps:

Step I – preparation of test samples

Immediately prior to testing, the nickel substrate was mechanically polished with diamond paste to a surface roughness $R_a \approx 50$ nm, and then cleaned with alcohol C_3H_8O (isopropanol) using an ultrasonic washer to remove contaminants and degrease the substrate surface. Thus prepared samples were fixed in the measuring device. Then, the tested samples were immersed to a depth of about 5 mm in a liquid flux in a beaker for a time of about 1 second; the excess flux was drained off. The examined alloy was placed in a crucible and then melted to a test temperature.

Step II – programming of preset test parameters

To the device control software, the following variables were introduced: test temperature, the speed of immersion, the depth of immersion, the time of immersion, the speed of withdrawal, the physical properties of alloy (density), of flux (surface tension), and the geometric parameters of substrate (width, height and thickness).

Step III – measurement

On each of the examined substrates, on both ends of the specimen designated with symbols A and B, two solderability tests were carried out (Fig. 4).

Step IV – graphic interpretation of the results

The results of the wetting balance test were recorded in the form of the, so called, wetting balance curves, which are commonly used in several international standards to determine the solderability of the examined material couples. These standards are very strictly determined by IPC and, depending on the type of the solder, flux and coating applied on the printed circuit boards, are further divided into respective multiple sub-standards (e.g. IPC J-STD-003B).

Figure 2b shows a typical graph of force F_r recorded as a function of immersion time t in the cycle: sample immersion – stop – withdrawal, with the characteristic points describing various stages of the test (Fig. 2a). Figure 2c shows the characteristics of the contact angle θ in function of time t . The value of the contact angle θ is calculated from equation (6) based on data recorded by the device and displayed in the form of a curve illustrated in Figure 2b.

At point A during the time $t = 0$ s, the sample face starts contacting the bath of molten solder, and this is considered the starting point of the test. At the beginning of the test, the value of the recorded force F_r rapidly decreases and reaches its minimum at point B (Fig. 2b), while contact angle θ reaches its maximum (Fig. 2c). Point C is the point of intersection of the recorded curve with a straight line determining the value of the buoyancy force F_a calculated from equation (2). Point C corresponds to the value of the contact angle $\theta = 90^\circ$ (Figure 2c), and is the point of transition from the non-wettable system ($\theta > 90^\circ$) to the wettable one ($\theta < 90^\circ$). Point C determines the contact time t_c , i.e. the time measured from the moment when the sample face touches the molten solder bath (the starting point of the test), until the moment when the value of the contact angle between the solder and the sample face is $\theta = 90^\circ$ (the point of intersection of the wetting curve with a straight line

determining the value of the buoyancy force F_a) (Fig. 2b). At point D, after the time t_c , the recorded force F_r reaches its maximum value F_{max} (Fig. 2b), while contact angle θ goes down to a minimum (Fig. 2c).

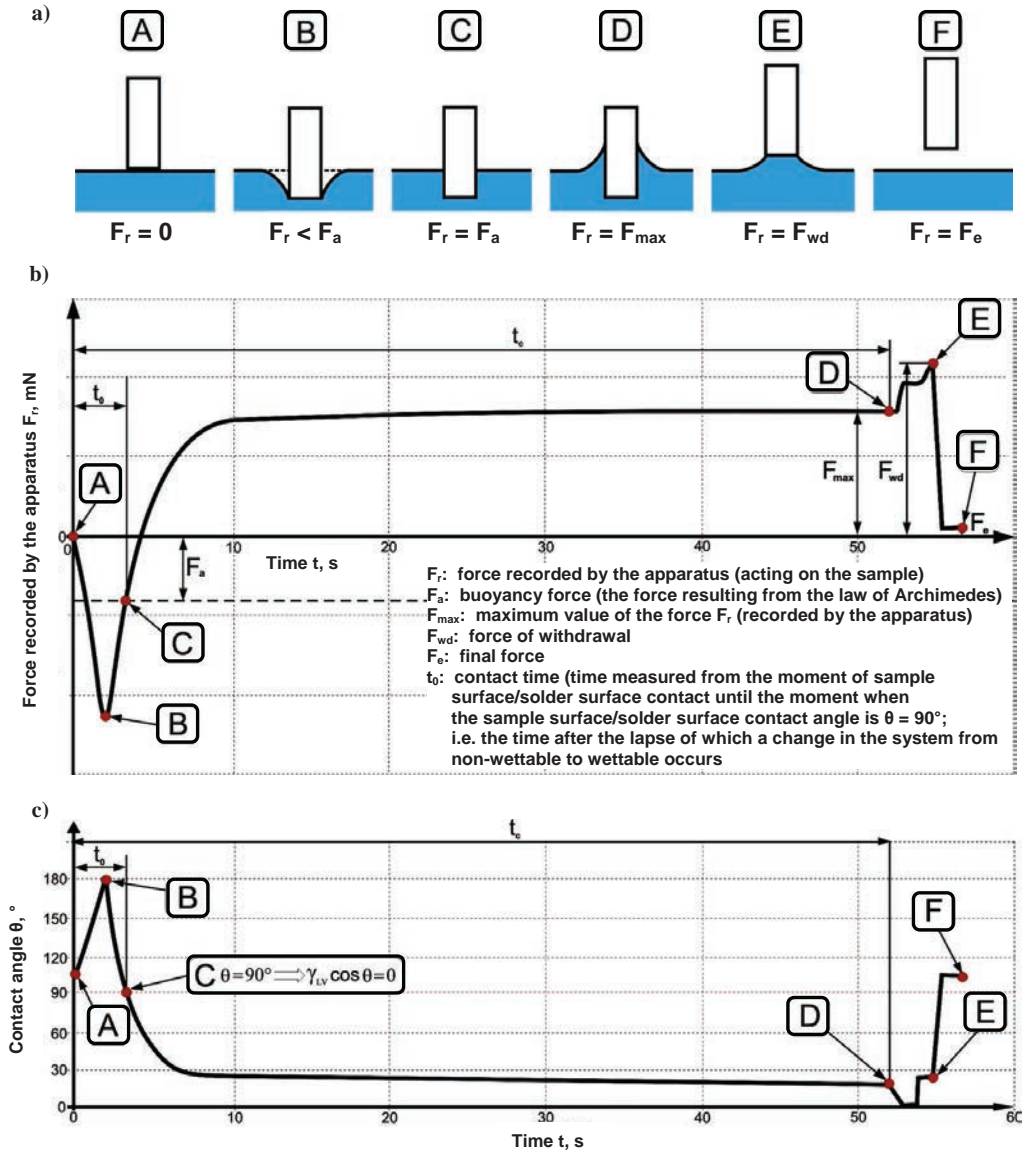


Fig. 2. Characteristic points for the immersion experiment on the curve of the recorded force F_r as a function of time t for the cycle: sample immersion – stop – withdrawal (a); a typical graph of the recorded force F_r as a function of time t for the cycle: sample immersion – stop – withdrawal with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

The step between points D – E reflects the withdrawal of the sample and drawing of the meniscus attached to the sample face above the solder bath mirror surface. At point E, the sample is detached from the solder surface (breaking of the meniscus). At point F, the experiment ends. The steps between points D – E – F are not recorded by MENISCO ST88, and therefore the obtained solderability test results are presented in the form of the wetting balance curves (Fig. 3a, b, c, d) for which the final value is recorded at point D (end of the experimental part of the test). The described steps D – E – F are for illustration only showing the course of the whole experiment.

After solderability testing, samples were subjected to detailed structural examinations carried out on the cross-sections normal to the substrate surface, using a Zeiss Axio Observer light microscope. The examinations were made in bright field (BF) and in the differential interference contrast (DIC), at magnifications of 50 to 1600x. Structure details were also observed with a HITACHI TM-3000 scanning electron microscope at magnifications of 500–6000x, coupled with local chemical analysis using EDS. SEM and EDS examinations were performed with an accelerating voltage of 15 kV, using backscattered electron imaging method (BSE), maintaining a distance of 8.5 mm between the bottom of the electron column and the sample (the working distance) and using a standardless analysis technique.

Test results

Analysis of the wetting curves

Figure 3 shows changes in the force F_r as a function of time, plotted in the form of wetting curves recorded during solderability testing of the Sn-xZn alloys on nickel substrate at two different temperatures applied to each of the examined alloys and for a contact time of 15 seconds, using highly active TP-301-40 flux. Dotted line marks the value of the buoyancy force F_a , calculated from equation (2). The intersection of the wetting curve with the value of the buoyancy force F_a determines the wetting time t_0 .

Table 1 summarises the wetting balance test conditions for an Sn-xZn/Ni system ($x = 4.5, 90, 95$ wt%) and the corresponding maximum values of the wetting force F_{max} and the wetting time t_0 . For comparison, the maximum recorded values of force and the wetting time for standard lead-free SAC305 solder tested on nickel substrate at 230°C with a moderately active flux (rosin) were also given.

It has been found that in the tested systems, an increase in the test temperature causes a corresponding increase in the maximum wetting force F_{max} combined with the reduced wetting time t_0 .

At the same test temperature of 230°C, the Sn-4,5Zn/Ni system has a value of the maximum wetting force F_{max} (1.42 mN) similar to standard lead-free SAC305 solder (1.81 mN). For the Sn-4.5Zn/Ni system, the increase in solder bath temperature by 20°C does not significantly affect the value of the maximum wetting force F_{max} .

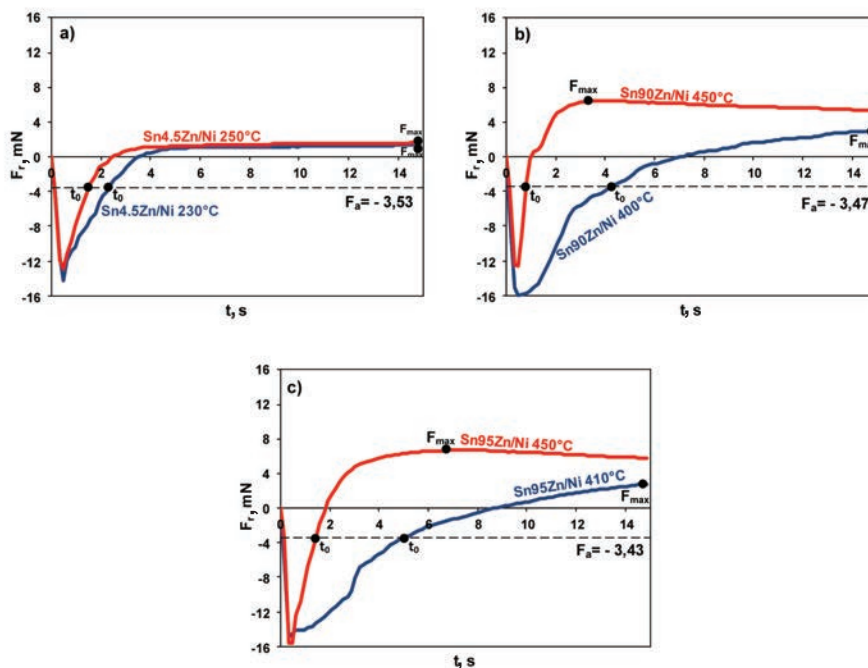


Fig. 3. Wetting curves recorded during wetting balance test on nickel substrates: a) Sn-4.5Zn, 230 and 250°C; b) Sn-90Zn, 400 and 450°C; c) Sn-95Zn, 400 and 450°C

Table 1. Conditions and results of the wetting balance test made for Sn-xZn alloys on nickel substrate

Test conditions			Results	
Alloy, wt%	T_{test} , °C	Flux	F_{max} , mN	t_0 , s
Sn-4.5Zn	230	highly active TP-301-40	1.42	2.3
	250		1.64	1.5
Sn-90Zn	400		2.97	4.2
	450		6.50	0.7
Sn-95Zn	410		2.77	4.9
	450		6.72	1.4
SAC305	230	rosin	1.81	3.2

On nickel substrate, the high melting alloys of Sn-90Zn and Sn-95Zn, at a temperature by about 5°C higher than their melting point (400 and 410°C, respectively [20]) show higher values of the maximum wetting force F_{max} (2.97 and 2.77 mN, respectively), compared to standard lead-free SAC305 Ni solder on the nickel substrate at 230°C (1.81 mN). In the Sn-90Zn/Ni system, the increase of test temperature by 50°C has raised the maximum wetting force from 2.97 to 6.50 mN, while reducing the wetting time t_0 from

4.2 to 0.7 s. For the Sn-95Zn/Ni system, the increase of test temperature by 40°C raised the maximum wetting force from 2.77 to 6.72 mN, while reducing the wetting time from 4.9 to 1.4 s. At a high test temperature (450°C), the Sn-90Zn/Ni and Sn-95Zn/Ni systems show much better solderability parameters than the standard lead-free SAC305 solder on nickel substrate. Compared with SAC305/Ni system, the maximum wetting force F_{max} for the Sn-95Zn/Ni and Sn-90Zn/Ni systems is more than three times higher, while the wetting time t_0 is four times shorter.

Analysis of the contact angle values

Figure 4 shows the effect of temperature on the final value of the contact angle after 15 s testing of the Sn-xZn/Ni type systems ($x = 4.5, 90, 95$ wt%). For comparison, the final value of the contact angle obtained in the commercial lead-free SAC305 solder on nickel substrate was also given, as calculated in the wetting balance test with moderately active flux (rosin) at a temperature of 230°C.

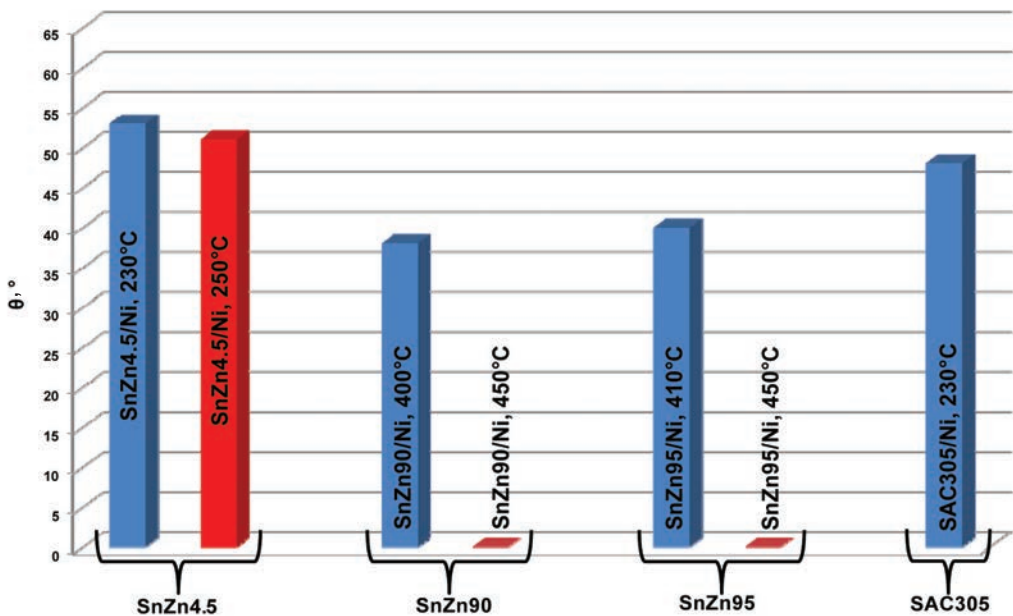


Fig. 4. Effect of temperature and zinc content on the final value of the contact angle in Sn-xZn/Cu systems compared with commercial lead-free SAC305 solder

It has been found that for the Sn-4.5Zn/Ni system, an increase in the solder bath temperature by 20°C (i.e. from 230 to 250°C) does not significantly affect the final value of the contact angle, which remains close to the value obtained for standard lead-free SAC305 solder on the nickel substrate.

In contrast to the Sn-4.5Zn alloy, increasing the test temperature for high-tin alloys, i.e. Sn-90Zn and Sn-95Zn, has dramatically improved the wettability. For Sn-90Zn/Ni and Sn-95Zn/Ni systems at a low temperature, the value of the contact angle was 38 and 40°,

respectively. Increasing the test temperature to 450°C resulted in complete wetting of the nickel substrate by both alloys and the final value of the contact angle $\theta = 0^\circ$. Moreover, the Sn-90Zn and Sn-95Zn alloys showed improved wettability at both test temperatures, compared to standard lead-free SAC305 solder on the nickel substrate at 230°C, for which the final value of the contact angle was $\theta = 48^\circ$.

Table 2 illustrates the classification of wettability based on the measurements of the final contact angle [16–19].

Table 2. Classification of the contact angle θ [16–19]

Solderability class	Wettability	Contact angle θ , °
1	Very good	$0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$
2	Good	$31^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$
3	Acceptable	$41^\circ \leq \theta \leq 55^\circ$
4	Poor	$56^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$
-	Very poor	$71^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$

According to the classification of wettability based on the measurement of final contact angle (Table 2), the test temperature increase by 20°C (i.e. from 230 to 250°C) did not change the wettability of the Sn-4.5Zn/Ni system, which for both temperatures was at the level 3 – acceptable. For the Sn-90Zn/Ni system, the test temperature increase by 50°C (i.e. from 400 to 450°C) changed the wettability, shifting it from the level 2 – good (the contact angle $\theta = 38^\circ$) to the level 1 – very good (the contact angle $\theta = 0^\circ$). A similar situation was observed in the Sn-95Zn/Ni system, where the test temperature increase by 40°C (i.e. from 410 to 450°C) changed the wettability from the level 2 – good (the contact angle $\theta = 40^\circ$) to the level 1 – very good (the contact angle $\theta = 0^\circ$).

Figure 5 shows images of samples after the wetting balance tests carried out on the Sn-xZn/Ni ($x = 4.5, 90, 95$ wt%) system. The alloy spreading area was marked on the photographs, i.e. the surface covered by alloy on the tested nickel substrate.

Visual examination of samples (Fig. 5) showed that for each of the Sn-xZn/Ni systems, an increase of the test temperature has increased the alloy spreading area on the examined nickel substrate. For the Sn-4.5Zn/Ni system at a test temperature of 230°C, the spreading area was 71 mm² (Fig. 5a), while at a temperature of 250°C it increased to 75 mm² (Fig. 5b). For the Sn-90Zn/Ni system at a test temperature of 400°C, the spreading area was 81 mm² (Fig. 5c), while at a temperature of 450°C it increased to 95 mm² (Fig. 5d). For the Sn-95Zn/Cu system at a test temperature of 410°C, the spreading area was 77 mm² (Fig. 5e), while at a temperature of 450°C it increased to 91 mm² (Fig. 5f). The obtained results are in good correlation with the recorded values of the wetting curve parameters (F_{max} , t_0) and calculated values of the contact angles (θ).

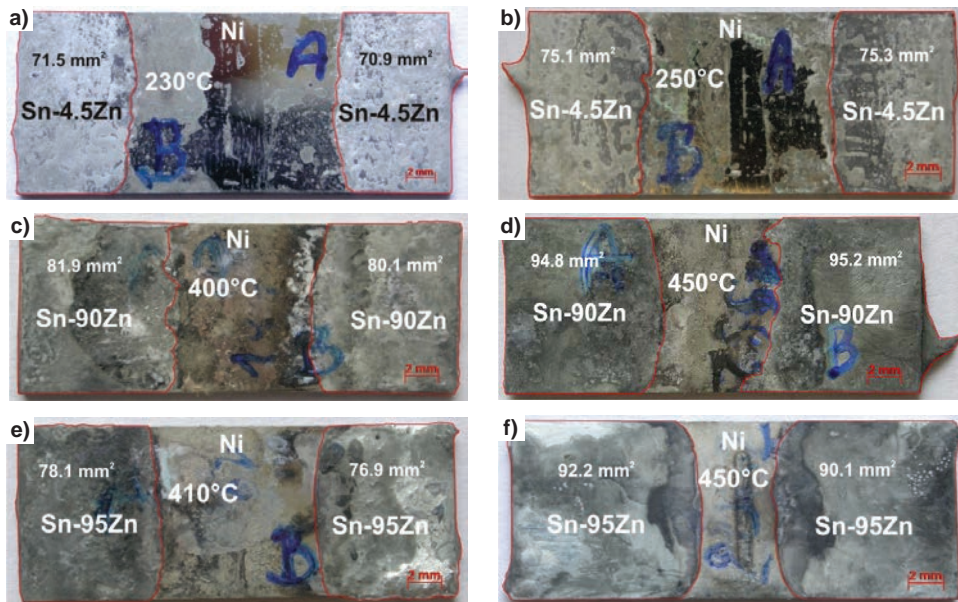


Fig. 5. Images of samples after the wetting balance tests: a) Sn-4.5Zn/Ni, $T = 230^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s; b) Sn-4.5Zn/Ni, $T = 250^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s; c) Sn-90Zn/Ni, $T = 400^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s; d) Sn-90Zn/Ni, $T = 450^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ s; e) Sn-95Zn/Ni, $T = 410^{\circ}\text{C}$,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

Structural analysis

Figures 6–7 show cross-sectional images of the structure of the examined couples of materials, i.e. Sn-90Zn/Ni (Fig. 6) and Sn-95Zn/Ni (Fig. 7) at the test temperature of 400 and 410°C, as seen under the optical microscope in bright field (BF) and in differential interference contrast (DIC).

The examinations by optical microscopy have proved that in the samples of Sn-xZn/Ni ($x = 90$ and 95 wt%), at the alloy/Ni phase boundary, one transition layer is present (Figs. 6, 7), as confirmed further by the detailed structural studies using SEM (Figs. 8, 9). Local chemical composition analysis (EDS) of this layer in an Sn-90Zn/Ni sample showed the presence of 15.2 at% Ni, 79.2 at% Zn, and 5.6 at% Sn (Fig. 8 – point 5). In a sample of the Sn-95Zn/Ni system, the following composition was detected: 13 at% Ni, 82.0 at% Zn and 5.0 at% Sn (Fig. 9 – point 5) which, according to the data given in literature [14], suggests the $\gamma\text{-Ni}_5\text{Zn}_{21}$ phase. For both alloys, the thickness of this layer was about 9 μm . However, based on the Ni-Zn phase equilibrium diagram [20], the possibility of the formation on the solder side of a very thin film (adjacent to the drops), containing the precipitates of $\delta\text{-NiZn}_8$ phase, cannot be excluded. Structure examinations did not confirm the presence of this phase, and therefore further detailed examinations at high magnifications by TEM are required. The examinations by scanning electron microscopy (SEM) carried out on the cross-sections of the Sn-xZn/Ni samples ($x = 90$ and 95 wt%) have revealed on the open drop surface the presence of a continuous film with a thickness of about 5 μm . Local chemical composition analysis (EDS) of these areas showed the presence of zinc and oxygen (Figs. 8 and 9 – points 1 and 2), suggesting the forma-

tion of ZnO compound. Additionally, the chemical composition analysis (EDS) showed that alloy structure was based on a phase composed of the solid solution of nickel in zinc α -Zn (Ni) (Figs. 8 and 9 – point 4), surrounded by a eutectic mixture of the $(\alpha$ -Zn+ β -Sn) phases (Figs. 8 and 9 – point 3).

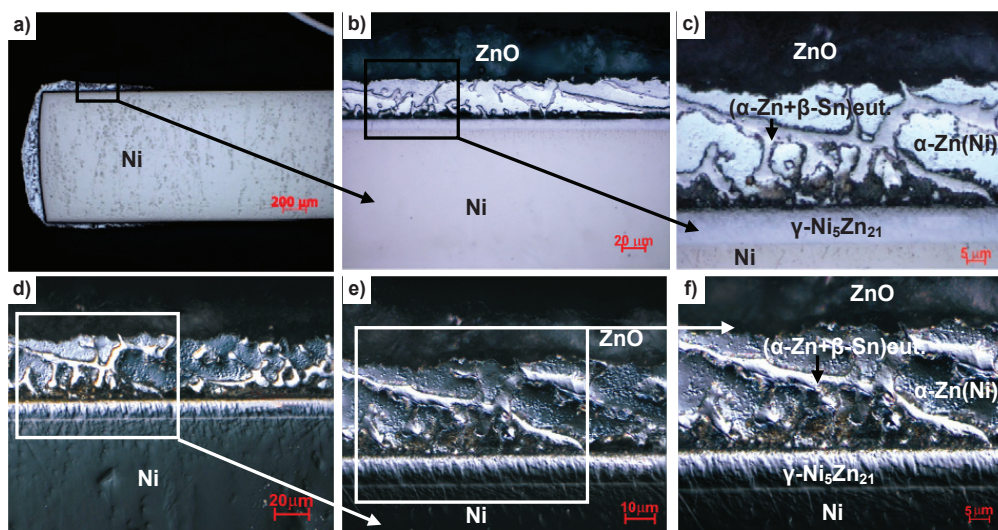


Fig. 6. Microstructure on the cross-section of Sn-90Zn/Ni couple after the wetting balance test at $T = 400^\circ\text{C}$ for $t = 15$ s, at a magnification of: a) 50x; b) 500x; c) 1600x; d) 500x; e) 1000x; f) 1600x; (a–c) the bright field (BF); (d–f) differential interference contrast (DIC)

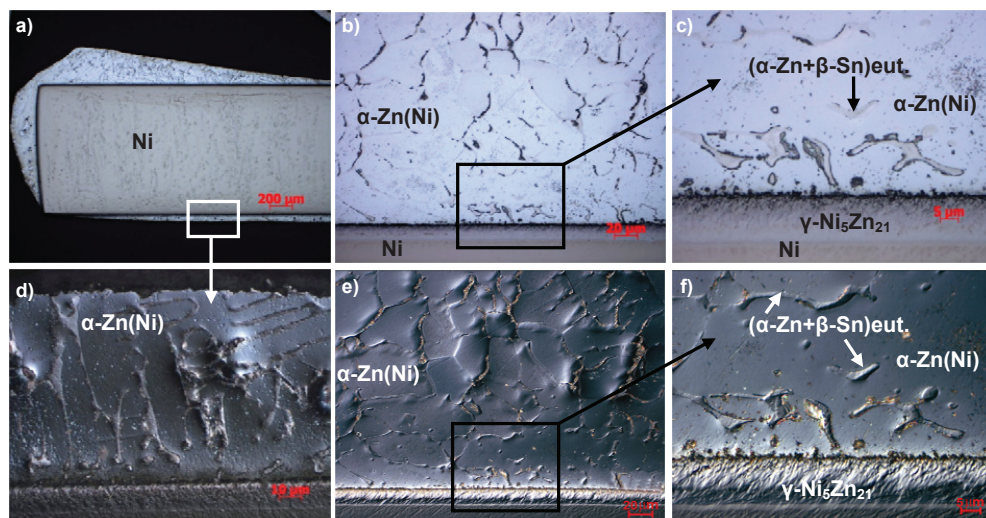
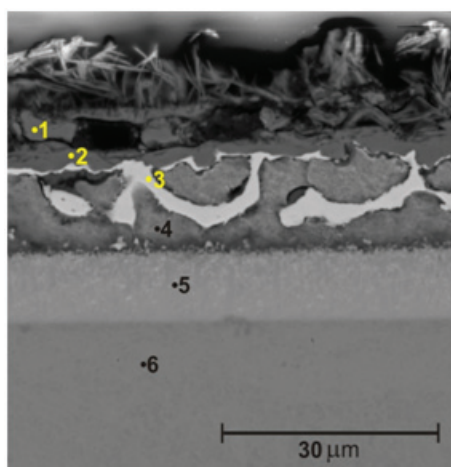
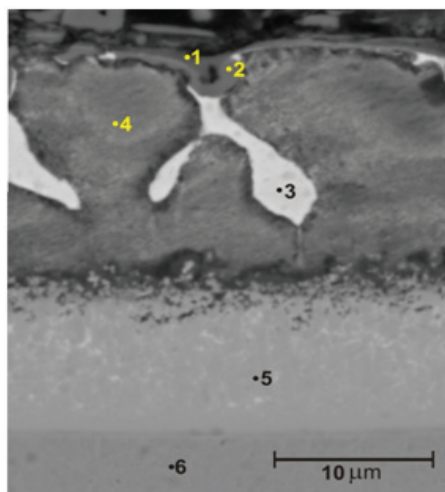


Fig. 7. Microstructure on the cross-section of Sn-95Zn/Ni couple after the wetting balance test at $T = 410^\circ\text{C}$ for $t = 15$ s, at a magnification of: a) 50x; b) 500x; c) 1600x; d) 1000x; e) 500x; f) 1600x; (a–c) the bright field (BF); (d–f) differential interference contrast (DIC)



Point	at%				Phase	Δ , μm
	Ni	Zn	Sn	O		
1	0.4	36.8	0.2	62.6	ZnO	5
2	0.6	38.3	0.4	60.7	ZnO	5
3	2.1	22.2	75.7	0.0	(α -Zn+ β -Sn)eut.	-
4	2.6	97.4	0.0	0.0	α -Zn(Ni)	-
5	15.2	79.2	5.6	0.0	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	9
6	99.4	0.6	0.0	0.0	Ni	-

Fig. 8. SEM+EDS analysis on the cross-section of Sn-90Zn/Ni couple after the wetting balance test at $T = 400^\circ\text{C}$ for $t = 15$ s, at a magnification of 2000x



Point	at%				Phase	Δ , μm
	Ni	Zn	Sn	O		
1	0.3	32.6	0.1	67.0	ZnO	5
2	0.2	39.1	2.7	58.0	ZnO	5
3	2.7	8.5	88.8	0.0	(α -Zn+ β -Sn)eut.	-
4	0.8	99.2	0.0	0.0	α -Zn(Ni)	-
5	13.0	82.0	5.0	0.0	γ -Ni ₅ Zn ₂₁	9
6	98.5	1.5	0.0	0.0	Ni	-

Fig. 9. SEM+EDS analysis on the cross-section of Sn-95Zn/Ni couple after the wetting balance test at $T = 410^\circ\text{C}$ for $t = 15$ s, at a magnification of 6000x

Conclusions

1. The increase of test temperature in a low-temperature Sn-4.5Zn alloy on the nickel substrate had no significant effect on the improvement of the characteristic solderability parameters (F_{max} , t_0 , θ), the values of which were similar to a standard lead-free SAC305 solder on the nickel substrate at a test temperature of 230°C .

2. For high-temperature Sn-90Zn and Sn-95Zn alloys, the increase of test temperature contributed to a significant improvement of the nickel substrate solderability (higher maximum wetting force F_{max} , reduced wetting time t_0 , decrease in the final value of the contact angle θ).
3. For each of the investigated systems of Sn-90Zn/Ni and Sn-95Zn/Ni, the increase of test temperature greatly improved the wettability of the nickel substrate, resulting in reclassification of the wettability level, raising it from the level 2 – good to the level 1 – very good.
4. The Sn-Zn alloys with high zinc content (90 and 95 wt% Zn) at a temperature higher by about 5°C than the melting point showed higher recorded values of the maximum force and improved nickel substrate wettability compared to the commercial lead-free SAC305 solders.
5. For the Sn-Zn alloys with high zinc content (90 and 95 wt% Zn), the increase of test temperature by 50°C above the melting point made the nickel substrate fully wettable ($\theta = 0^\circ$) and substantially increased the maximum wetting force F_{max} to a value above 6 mN.

Acknowledgements

Studies were carried out within the framework of the European research project “HISOLD – Advanced Solder Materials for High Temperature Application” (COST MP 0602) and an international non co-financed project: 380/N-COST/2009/0 entitled: “Study of the effect of various factors on the properties of liquid and semi-solid lead-free solders for high-temperature applications”, carried out within the framework of COST Action MP0602, funded by the Ministry of Science and Higher Education.

References

1. Kudyba A., Siewiorek A., Sobczak N.: *Effect of zinc content and temperature on copper solderability with Sn-xZn (x = 4.5, 90, 95 wt%)*. Transactions of Foundry Research Institute, 2012, Vol. LII, nr 3, s. 45–61 (in Polish).
2. Bukat K., Hackiewicz H.: *Lead-free soldering*. Wydawnictwo BTC, Legionowo, 2007, ISBN 978-83-60233-25-2 (in Polish).
3. Puttlitz K.J., Stalter K.A.: *Handbook of Lead-free Solder Technology for Microelectronic Assemblies*. New York-Basel, Marcel Dekker Inc., 2004.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. Klasik A., Pietrzak K., Sobczak N. et al.: *Wetting-bonding relationship in lead-free solder joints for high-temperature applications* (submitted for publication in 2012).
15. Lee J.E., Kim K.S., Suganuma 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.
16. *Metronelec, ST88 Wettability Tester – User's Guide*, 2010, pp. 21.
17. Martorano K.M., Martorano M.A., Brandi S.D.: *Optimal conditions for wetting balance test*. Journal of Materials Processing Technology, 2009, Vol. 209, pp. 3089–3095.
18. Sitek J.: *Solderability assessment of materials and electronic components by using the wetting balance method*. Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania, 2008, Vol. 49, No. 3, pp. 51–54 (in Polish).
19. Bukat K.: *Influence aging of PCBs with immersion tin coating on their solderability with lead-free solders*. Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania, 2006, Vol. 47, No. 8, pp. 14–18 (in Polish).
20. Klein Wassink R.J.: *Soldering in Electronics*. Electrochemical Publications Ltd., Bristol, England, Second Edition 1994, ISBN 090115024X.
21. *ASM Handbook*. Volume 03 – Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1992.
22. 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.