

超细氧化物颗粒对 Sn-58Bi 钎料组织及性能影响

刘晓英, 马海涛, 王 来*

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 研究了分别添加 1% Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 超细粉末对 Sn-58Bi 共晶钎料的润湿性、钎焊接头微观组织及力学性能影响。结果表明, 氧化物粉末的添加对钎料熔点影响不大, 但钎料润湿性及钎焊接头剪切强度明显提高; 明显细化钎焊接头基体组织及界面金属间化合物颗粒大小, 并且界面金属间化合物层厚度也有一定减薄; 另外, 可抑制钎焊时焊点表面 Bi 的氧化, 因此焊点表面光亮度也有明显提高。

关键词: Sn-58Bi 复合无铅钎料; 氧化物颗粒; 钎焊接头组织; 金属间化合物

中图分类号: TG425.1 **文献标志码:** A

0 引言

传统的 Sn-Pb 焊料以其优异的性能和低廉的成本, 成为电子组装焊接中广泛使用的焊接材料。但是, 铅及其化合物属于有毒物质, 从保护环境和人类健康安全出发, 限制乃至禁止使用有铅焊料的呼声越来越强烈。因此研究开发新型无铅钎料势在必行并成为目前国内外的研究热点^[1~3]。

近几年有关无铅焊料的研究工作发展很快。国内外已有的研究成果表明, 最有可能替代 Sn-Pb 焊料的无铅焊料, 主要以 Sn 为主并添加适量的 Ag、Zn、Cu、Sb、Bi、In 等金属元素组成二元合金^[4]。为进一步改善钎料的综合性能, 目前无铅钎料的研究正在向三元或多元合金的方向发展, 即向二元合金中加入第三、第四组元, 来寻找具有合适性能的多组元合金。另外, 用超细颗粒增强的复合无铅钎料的研制也是目前材料工作者努力探索和关注的课题。复合钎料的增强体可以是金属间化合物, 如 Cu_6Sn_5 ^[5]; 金属单质, 如 Ag^[6]; 碳纤维或氧化物颗粒^[7]。

Sn-Bi 系焊料, 由于其熔点较低 (139 °C), 对被焊接材料热损伤较小, 广泛应用于易受热受损的晶体管组装电路板的焊接^[8]。但缺点是综合力

学性能较低, 延展性较差^[9], 不能加工成线材使用。

为了改善 Sn-58Bi 综合性能, 本文在钎料合金中添加 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 4 种超细氧化物粉末, 制备 4 种复合无铅钎料, 并对所制备复合钎料的熔化行为、润湿性、钎焊接头的界面行为和力学性能进行研究, 同时对有关影响机制进行探讨。

1 实验材料及实验方法

1.1 复合钎料的样品制备

本研究所用的复合钎料增强体分别为超细氧化物粉末 Fe_2O_3 (0.8 ~ 1.2 μm)、 TiO_2 (8 ~ 14 μm)、 SiO_2 (20 ~ 35 μm) 和 Al_2O_3 (60 ~ 80 μm)。基体钎料为 Sn-58Bi 共晶合金粉 (30 ~ 45 μm)。复合钎料样品是用 Sn-58Bi 粉加氧化物粉和助焊剂直接搅拌而成的复合钎料焊膏。方法是取氧化物粉末 1 g, 加入中性活性松香钎剂 RMA 11.1 g, 充分混合并搅拌均匀, 然后加入 Sn-58Bi 粉末 99 g, 再次搅拌均匀形成黏稠状膏体钎料。这种制备方法可使氧化物在复合钎焊膏中分布均匀。将膏状钎料用模版印刷的方式刷到 Cu (99.9%) 箔上, 形成 $\phi 5 \times 1.5$ mm 圆柱体形状, 然后将 Cu 箔

收稿日期: 2006-07-10; 修回日期: 2007-10-10.

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20041078); 大连理工大学青年教师基金资助项目.

作者简介: 刘晓英(1980-), 女, 博士生; 王 来* (1946-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: wangl@dlut.edu.cn.

放入 HZ-370B 红外再流焊炉中钎焊,再流焊温度曲线如图 1 所示.

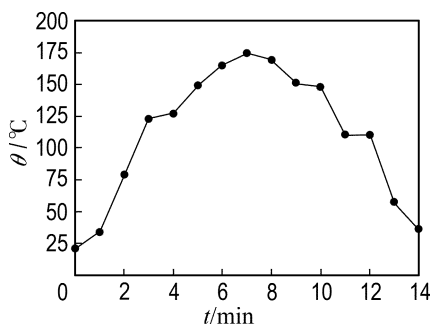


图 1 再流焊曲线示意图

Fig. 1 Reflow temperature curve for soldering

1.2 熔化温度测定

用差示扫描量热计(DSC)测定无铅钎料合金熔化温度. 钎料质量约为 10 mg, 样品室通入高纯 Ar 作为保护气氛. 分析温度范围为 50~300 °C, 加热速度 10 °C/min.

1.3 钎焊接头组织结构分析及润湿性研究

为方便微观组织分析及润湿角测量,将钎焊焊点用有机玻璃管装夹、环氧树脂封装,并用砂纸沿 Cu 板及钎料球纵截面打磨至焊点中心处后抛光,用 5% HNO₃-2% HCl-93% 甲醇腐蚀. 采用日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜和 EPMA-1600 型电子探针钎焊接头组织进行分析,微区成分分析采用 Lin KIS6587 型能谱仪. 每种成分分别取 10 个焊点,测量润湿角取其平均值,以分析焊料润湿性能的变化.

钎焊接头界面金属间化合物形貌及物相结构分析方法是,用砂纸沿钎料焊点上表面打磨至近铜箔表面,放入盛有 3% HNO₃ 溶液的烧杯中加超声波腐蚀,直到把表面的钎料洗掉(保留金属间化合物 IMC 完整形貌),取出试样用清水冲洗并吹干. 用 SEM 进行微观组织观察并拍照,然后用 SHIMADZU XRD-6000 衍射仪进行试样的物相结构鉴定.

1.4 钎料力学性能测试

将两片铜板表面打磨光滑并用 50% 浓 HCl 溶液清洗去掉其表面氧化物及杂质. 在铜板一侧涂上长宽为 10 mm×5 mm,厚度为 1 mm 薄薄的一层钎料,试验采用的样品结构如图 2 所示. 利用夹具固定铜板后,进行再流焊接,钎焊工艺同图 1. 钎料剪切试验在自动控制电子万能拉伸试验机上进行,拉伸速率为 0.5 mm/min.

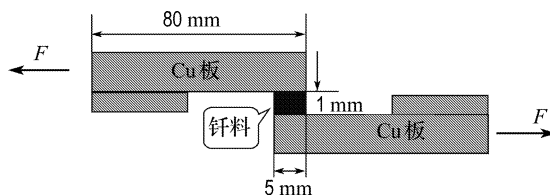


图 2 剪切强度试验试样示意图

Fig. 2 The configuration of the specimen for shear test

2 实验结果

2.1 钎料合金的熔化特性

表 1 是经 DSC 测定的 Sn-58Bi 及 4 种复合钎料的熔点. 由此表可以看出,4 种氧化物粉末的添加对钎料的熔点影响并不是很明显. 可以认为是因为这些氧化物粉末比较稳定且含量较少,在熔化时未参与反应,故对钎料熔点影响不是很大.

表 1 经 DSC 测定的 5 种钎料的熔点

Tab. 1 Melting points of the solder by using DSC analysis

成分	$t_m/^\circ\text{C}$	成分	$t_m/^\circ\text{C}$
Sn-58Bi	138.77	Sn-58Bi-1SiO ₂	140.20
Sn-58Bi-1Al ₂ O ₃	140.71	Sn-58Bi-1TiO ₂	140.07
Sn-58Bi-1Fe ₂ O ₃	138.87		

2.2 焊点宏观形貌

钎焊后,发现在 Sn-58Bi 焊点表面有很薄一层黑色物质,经 XRD 分析确定这种黑色物质的主要成分为 Bi₂O₃,而加入第三组氧化物粉末(无论是 Al₂O₃、Fe₂O₃、SiO₂ 还是 TiO₂)焊点表面都比较光亮,没有明显的 Bi₂O₃(图 3).

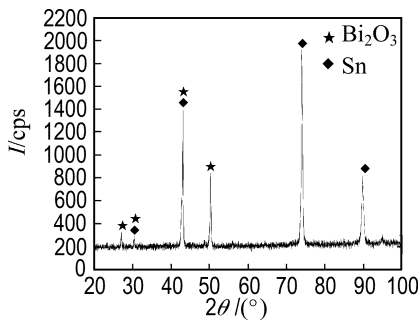


图 3 Sn-58Bi 表面物质的 XRD 分析

Fig. 3 XRD analysis of surface matter on Sn-58Bi

2.3 钎焊后钎料的微观组织

Sn-58Bi-1Al₂O₃、Sn-58Bi-1Fe₂O₃、Sn-58Bi-1SiO₂、Sn-58Bi-1TiO₂ 4 种复合钎料和 Sn-58Bi 焊料在 170 °C 钎焊 120 s 后的焊点微观组织如图 4 所示.

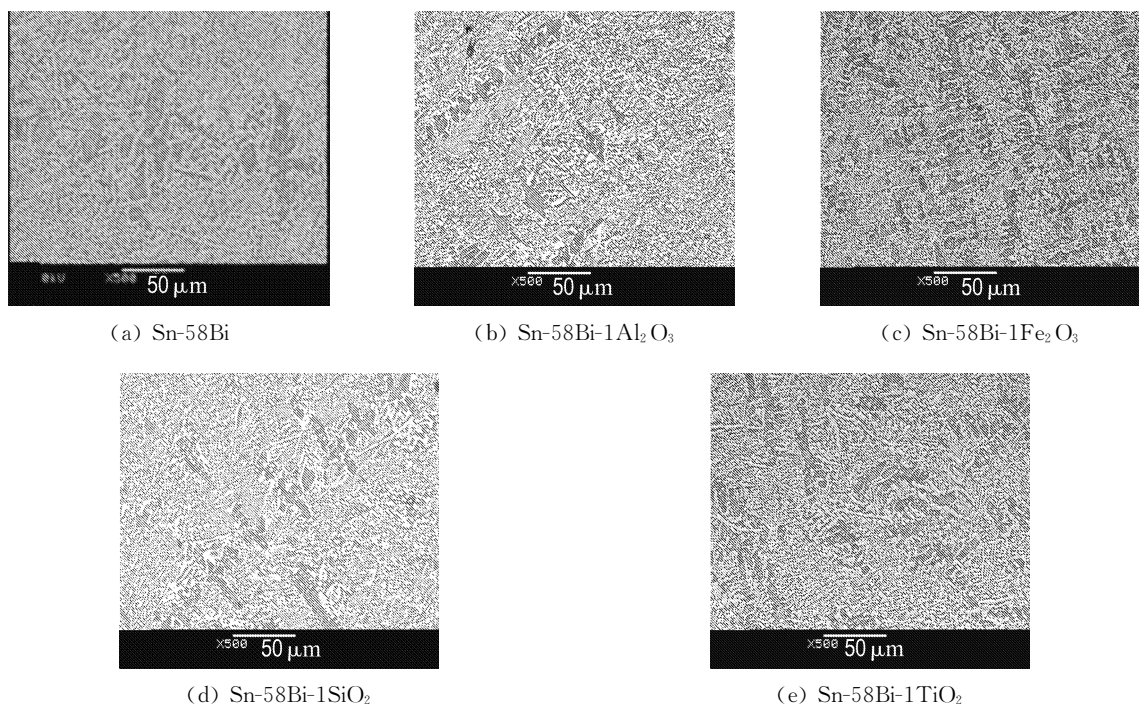
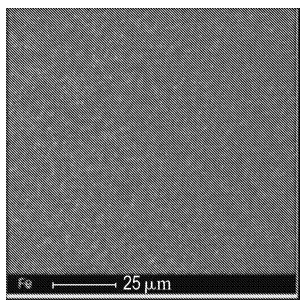


图4 钎焊一次后焊点基体的微观组织

Fig. 4 The microstructure of the soldering matrix after the first reflow

图4显示焊料是由富锡相(较暗区域)和富铋相(较亮区域)组成,与 Sn-58Bi 相比较,其余4种复合钎料中富锡相晶粒均由较粗大的片状变为细棒状,且趋于弥散分布;富铋相则由较粗大的晶粒变成细树枝状。将焊点进行电子探针分析可以观察到这4种氧化物粉末均匀弥散分布于钎料基体中。图5为 Fe_2O_3 分布的 EPMA 图像,其他3种氧化物的分布与 Fe_2O_3 一样都很均匀,在钎焊过程中并未发生粗化或聚集现象。

图5 Fe元素在 Sn-58Bi-1 Fe_2O_3 钎料组织中的分布图Fig. 5 EPMA image of Fe element mapping in Sn-58Bi-1 Fe_2O_3 joint

2.4 钎焊接头界面的微观组织

在钎焊过程中 Sn-58Bi 钎料会与 Cu 板发生反应,生成一层金属间化合物,经 XRD 分析其成

分确定为 Cu_6Sn_5 相(如图6),而复合钎料金属间化合物层经 XRD 分析也为 Cu_6Sn_5 相。这是由于钎焊的最高温度只有 180 °C 左右,氧化物粉末在钎焊过程中很稳定,不参加反应,复合焊料和 Cu 界面间也生成 Cu_6Sn_5 相。IMC 是从铜板的一侧向焊料一侧呈扇贝状生长。

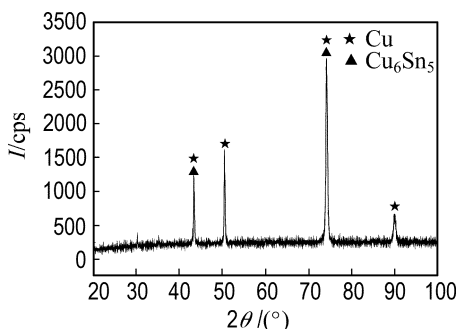


图6 Sn-58Bi 焊点 IMC 成分 X 射线分析

Fig. 6 XRD analysis of IMC composition in Sn-58Bi joint

图7为 Sn-58Bi-1 Al_2O_3 、Sn-58Bi-1 Fe_2O_3 、Sn-58Bi-1 SiO_2 、Sn-58Bi-1 TiO_2 4种钎料钎焊后与铜界面的微观组织,图8为 Sn-58Bi 合金与 Cu 界面微观组织。通过 Q500IW 图像分析仪测得的金属间化合物的厚度数据列于表2。通过比较发现氧化物的添加对钎料与基体间金属间化合物的生长起到一定抑制作用。

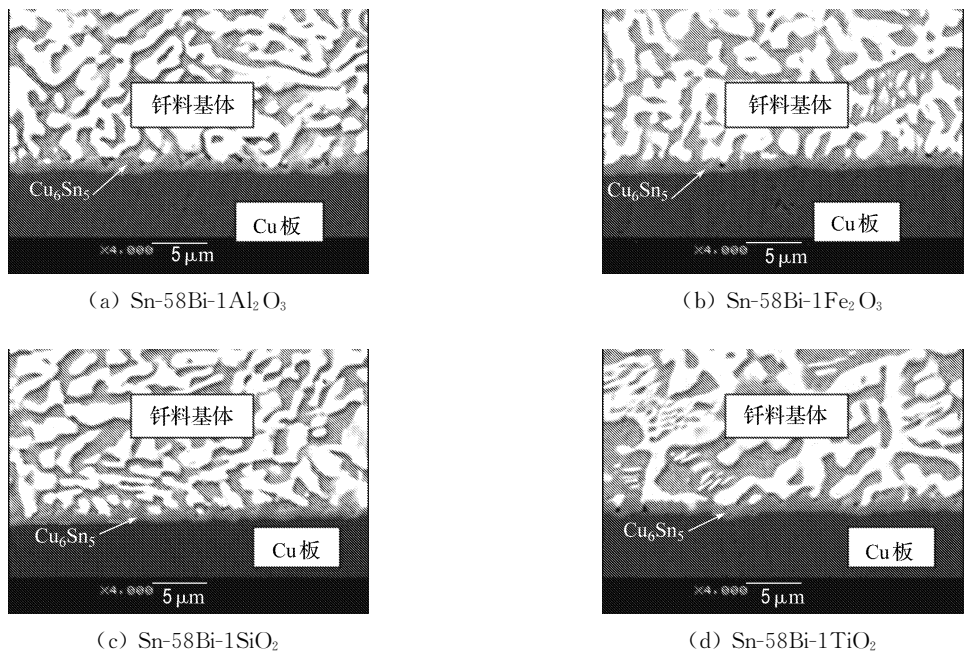


图 7 焊料合金与铜界面间微观组织

Fig. 7 SEM micrographs of composite solder/Cu interface

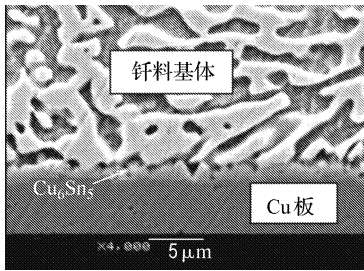


图 8 Sn-58Bi/Cu 界面间微观组织

Fig. 8 SEM micrograph of Sn-58Bi/Cu interface

表 2 5 种焊料与 Cu 箔界面间的 IMC 厚度
Tab. 2 The IMC thickness of the solder/Cu interface

成分	$\delta/\mu\text{m}$	成分	$\delta/\mu\text{m}$
Sn-58Bi	1.38	Sn-58Bi-1SiO ₂	1.24
Sn-58Bi-1Al ₂ O ₃	1.27	Sn-58Bi-1TiO ₂	1.21
Sn-58Bi-1Fe ₂ O ₃	1.18		

图 9 显示了 Sn-58Bi 焊料和 4 种复合钎料钎焊后钎焊接头界面 IMC 的表面形貌. 界面金属

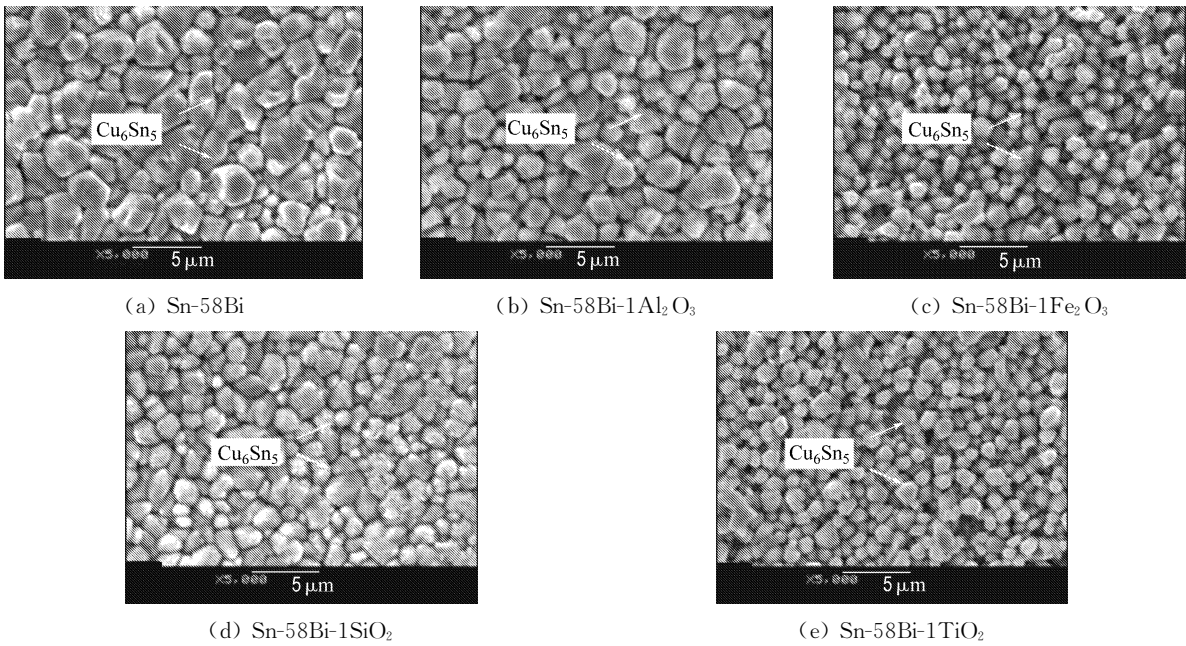


图 9 界面化合物的表面形貌

Fig. 9 SEM micrograph of IMC

间化合物均为 Cu_6Sn_5 。从图中组织形貌可以很明显看出 Sn-58Bi 钎料中 Cu_6Sn_5 颗粒直径最大，而复合钎料的 Cu_6Sn_5 颗粒直径相比之下都明显变小，其中 Sn-58Bi-1 Fe_2O_3 的 Cu_6Sn_5 最小。几种钎料 IMC 颗粒的平均直径尺寸列于表 3。

表 3 钎料 IMC 颗粒的平均尺寸

Tab. 3 The average diameter of IMC particles

成分	$\bar{R}/\mu\text{m}$	成分	$\bar{R}/\mu\text{m}$
Sn-58Bi	2.0	Sn-58Bi-1 SiO_2	1.4
Sn-58Bi-1 Al_2O_3	1.6	Sn-58Bi-1 TiO_2	1.1
Sn-58Bi-1 Fe_2O_3	1.0		

2.5 钎焊接头剪切强度

表 4 列出了 4 种焊料的剪切力和剪切强度。据以前所得的实验数据 Sn-58Bi 的剪切强度为 27.95 MPa。与表中数据对比可以看出，复合钎料的剪切强度均高于 Sn-58Bi，这说明氧化物粉末的添加提高了焊料的剪切强度。

2.6 润湿性能

在钎料的各项性能中润湿性是非常重要的。润湿性展示了钎料和基板的结合状况。图 10 为钎料与 Cu 基板在 170 ℃焊接 120 s 后的润湿角形貌。

表 4 四种合金焊料的剪切强度数据

Tab. 4 The shear strength of composite solders

成分	剪切力/kN	剪切面积/ mm^2	剪切强度/MPa	剪切强度平均值/MPa
Sn-58Bi-1 Al_2O_3	1.31	33	39.7	35.05
	1.43	47	30.4	
Sn-58Bi-1 Fe_2O_3	1.40	48	29.2	28.85
	1.34	47	28.5	
Sn-58Bi-1 SiO_2	1.37	38	36.1	34.70
	1.50	45	33.3	
Sn-58Bi-1 TiO_2	1.46	49	29.8	32.45
	1.70	48.5	35.1	

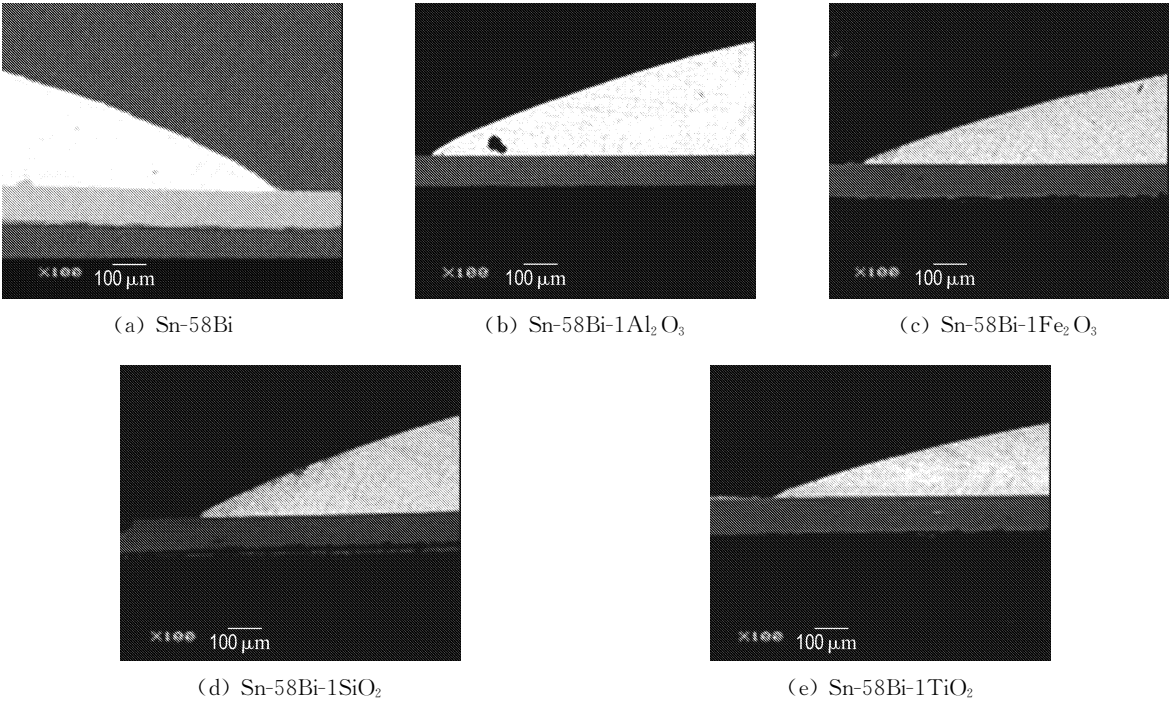


图 10 钎料与 Cu 箔钎焊润湿角形貌图

Fig. 10 SEM images of contact angles on solder/Cu interface

表 5 为钎焊后焊料的润湿角,测量方法是取其中每种成分焊点的 10 个钎焊点进行测量,润湿角取其平均值. 根据图中照片和表中数据可知,氧化物的加入能降低 Sn-58Bi 液态钎料的表面张力,改善 Sn-58Bi 焊料的润湿性能. 而其中又以 Fe_2O_3 的改善最为明显.

表 5 焊料和铜箔界面的润湿角

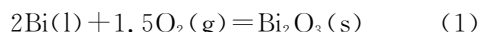
Tab. 5 Wetting angles of solder/Cu interface

成分	$\theta/(\circ)$	成分	$\theta/(\circ)$
Sn-58Bi	32.00	Sn-58Bi-1SiO ₂	25.75
Sn-58Bi-1Al ₂ O ₃	27.00	Sn-58Bi-1TiO ₂	23.75
Sn-58Bi-1Fe ₂ O ₃	21.25		

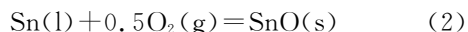
3 讨 论

3.1 复合钎料焊点表面光亮的原因

Sn-58Bi 钎焊后焊点表面生成很薄的一层黑色物质,经 XRD 分析确定其成分为 Bi_2O_3 . 根据热力学计算公式(1)和(2)可知^[10]:



$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= -576\,900 + 265.4T = \\ &= -576\,900 + 265.4 \times (190 + 273) = \\ &= -454\text{ kJ} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta G_2 &= 6\,280 - 50.92T = \\ &= 6\,280 - 50.92 \times (190 + 273) = \\ &= -116\text{ kJ} \end{aligned}$$

经计算分析,生成 Bi_2O_3 的吉布斯自由能比 SnO 的吉布斯自由能要低,所以当钎料熔化时,Bi 更容易与空气中的氧反应生成 Bi_2O_3 . 而复合钎料在钎焊过后表面则较光亮,未有黑色物质出现. 据分析可能是在钎料中加入超细氧化物之后,由于氧化物很稳定,钎焊时不能参与钎料中的反应. 在钎焊过程中有一部分超细氧化物颗粒将被排斥和均匀覆盖在焊点表面,对焊点起到了抗氧化的保护作用,这一很薄的氧化物颗粒层在焊点冷却凝固过程中,在凝固应力作用下爆裂脱落,这可从试验中钎焊接头周围发现少量超细氧化物颗粒层得到验证.

3.2 复合钎料钎焊后组织细化及界面 IMC 层较薄的原因

钎焊后,与 Sn-58Bi 钎料相比,复合钎料钎焊接头组织得到明显细化,其钎焊接头界面 IMC 层也明显变薄. 经分析认为,由于复合钎料中的超细氧化物颗粒很稳定,在钎焊过程中不会参与反应,很容易分布在钎焊后钎料基体的晶界和钎料基体组织的缺陷处,起到降低界面能、抑制晶界滑移和晶粒长大作用. 另外分布在钎料中的超细氧化物颗粒对基体钎料中的 Sn 元素向钎焊接头界面扩散也起到了一定的阻碍作用,因此对界面 Cu_6Sn_5 金属间化合物的长大也起到了抑制作用,结果使得 Cu_6Sn_5 层变薄.

4 结 论

(1) 4 种超细氧化物增强的 Sn-58Bi 复合钎料与 Sn-58Bi 钎料相比,其熔点无明显变化,但 4 种氧化物颗粒的添加均细化了钎焊接头钎料基体组织,同时钎焊接头界面 IMC 层的厚度也明显减薄,这将有助于提高钎焊接头可靠性.

(2) 4 种超细氧化物颗粒的添加均改善了 Sn-58Bi 钎料的润湿性,使其润湿角明显降低.

(3) 4 种超细氧化物颗粒的添加由于抑制了 Sn-58Bi 钎料钎焊接头表面 Bi_2O_3 层产生,提高了钎焊接头焊点表面质量和光亮程度.

(4) 4 种超细氧化物颗粒的添加均明显提高了 Sn-58Bi 钎料钎焊接头的剪切强度.

参考文献:

- [1] YU D Q, ZHAO Jie, WANG Lai. Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements [J]. *J Alloys and Compounds*, 2004, **376**:170-175
- [2] POON N M, WU C M L, LAI J K L, *et al.* Residual shear strength of Sn-Ag and Sn-Bi lead-free SMT joints after thermal shock [J]. *IEEE Trans Adv Packaging*, 2000, **23**:708-714
- [3] HUANG M L, WU C M L, LAI J K L, *et al.* Lead free solder alloys Sn-Zn and Sn-Pb prepared by

- mechanical alloying [J]. **J Mater Sci: Mater in Electr**, 2000, **11**:57-65
- [4] 赵 跃, 杜 昆, 胡咏珍. 无铅软钎料的研究[J]. 广东有色金属学报, 1998, **8**:99-105
- [5] MCDOUGALL J, CHOI S, BIELER T R, *et al.* Quantification of creep strain distribution in small crept lead-free in-situ composite and non composite solder joints [J]. **Mater Sci Eng: A**, 2000, **285**:25-34
- [6] 贾红星, 黄金亮, 张柯柯. Ag 对 Sn-57Bi 无铅钎料组织和性能的影响[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2004, **25**:10-13
- [7] HWANG Seong-yong, LEE Joo-won, LEE Zin-hyoung. Microstructure of a lead-free composite solder produced by an in-situ process [J]. **J Electr Mater**, 2002, **31**: 1304-1308
- [8] 王 阳, 胡望宇, 舒小林, 等. Sn-Bi 合金系低温无铅焊料的研究进展[J]. 材料导报, 1999, **13**: 23-25.
- [9] GLAZER J. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly [J]. **Int Mater Rev**, 1995, **40**:65-93
- [10] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 452, 474

Effect of super-fine oxide powders on mechanical properties and microstructures of Sn-58Bi

LIU Xiao-ying, MA Hai-tao, WANG Lai*

(School of Mater. Sci. and Eng. , Dalian Univ. of Technol. , Dalian 116024, China)

Abstract: The effects of the addition of 1% oxide powders (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) on wetting properties, microstructure and mechanical properties of the eutectic Sn-58Bi eutectic solder were investigated. It was shown that the melting point of the composite solders remained unchanged, while the wetting properties and the shear strength of the composite solder/Cu joints increased with the addition of oxide powders. The microstructure of the solder joints and the interfacial intermetallic compound were obviously refined, and the thickness of intermetallic compound was decreased with the addition of oxide powders. In addition, the oxide additions reduced the oxidation of Bi on the joint surface, and thus the brightness of the solder joint surface was improved.

Key words: Sn-58Bi lead-free solder; oxide powders; lead solder joint microstructure; intermetallic compound