

低熔点 Sn-Zn-Bi 无铅钎料的组织和性能 *

周 健 孙扬善 薛 烽
(东南大学材料科学与工程系, 南京 210096)

摘 要 研究了 Sn-Zn-Bi 钎料的组织、相变及润湿性. 在 Sn-9Zn 二元共晶的基础上加入质量分数为 (2—10)% 的 Bi, 合金结晶过程中形成富 Zn 的初生相. 这导致合金的结晶温度降低, 也标志着熔点的降低, 但熔程扩大. 在加 Bi 基础上, 适当降低 Zn 的含量则可以缩小熔程, 且熔点无明显变化. Bi 的加入明显改善了 Sn-Zn 系钎料的润湿性, 提高了钎料在 Cu 基底上的铺展面积, 缩短了润湿时间. 钎料中 Zn 原子向 Cu 基底的扩散而形成扩散反应层, 导致钎料熔体 /Cu 界面能的下降. 因此, 钎料中 Zn 含量提高, 其在 Cu 基底上的铺展面积增大, 润湿力提高. 但由于扩散过程需要一定时间, 导致润湿时间延长. 因此, 必须合理控制 Zn 的含量以获得铺展性与润湿时间的良好匹配.

关键词 Sn-Zn-Bi 钎料, 熔点, 润湿性

中图法分类号 TN604

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)07-0743-07

MICROSTRUCTURES AND PROPERTIES OF Sn-Zn-Bi SOLDER ALLOYS

ZHOU Jian, SUN Yangshan, XUE Feng

Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjin 210096

Correspondent: Sun Yangshan, professor, Tel: (025)83792454, E-mail: yssun@seu.edu.cn

Manuscript received 2004-09-14, in revised form 2005-01-29

ABSTRACT The microstructures, phase transformations and wetting behaviors of the Sn-Zn-Bi solders were investigated. The results show that adding 2%—10% Bi(mass fraction) to Sn-9Zn binary alloy, the primary Zn rich phase appears from the melts firstly on cooling, which results an increase of the pasty ranges. The crystallizing points decrease with addition of Bi, indicating a decrease of the melting points. Fixing Bi concentration, reduction of Zn decreases the pasty ranges, and the melting points keep stable. Addition of Bi improves the wettabilities, because the wetting areas on Cu substrates of the alloys are increased, and the wetting times are shorten. The diffusion of Zn into Cu at the solder/Cu interface is accelerated by increaseing Zn concentration, which decreases the solder/Cu interfacial energy. With addition of Zn, the wetting areas on Cu substrates of the Sn-Zn-Bi solders increase and the wetting forces enhance. But the diffusion needs a period of time, which means a prolonged wetting time. Therefore, Zn concentration must be controlled in order to obtain a good matching between the spreading area and the wetting time.

KEY WORDS Sn-Zn-Bi solder, melting point, wettability

Pb 对人类健康和环境带来的不利影响使得世界各国开始控制各类产品中 Pb 的使用. 目前已有的无 Pb 钎料合金系包括 Sn-Ag 系, Sn-Zn, Sn-Cu 及 Sn-Sb, 其中 Sn-Ag 及 Sn-Zn 系显示出更好的应用潜力^[1-4].

Sn-Zn 共晶在现有的二元合金中熔点最接近传统的 Sn-Pb 钎料, 其机械性能也优于传统钎料, 但润湿性较差^[5-8]. 为改善润湿性而开发的 Sn-Zn-Bi 三元合金达到了提高合金润湿性的目的, 其抗拉强度和剪切强度高

于 Sn-Zn 共晶及 Sn-Pb 共晶, 但延伸率有所下降^[9-11]. 然而, 对 Sn-Zn-Bi 三元合金的成分优化缺少系统研究, 特别是在 Bi 元素加入的同时如何调节 Zn 的含量以获得理想的综合性能在已有的文献中并没有涉及.

本文对不同 Bi, Zn 含量的一系列 Sn-Zn-Bi 合金进行了微观组织分析及热分析, 并对这些合金的润湿性进行了系统研究, 以为优化合金成分提供依据.

1 实验方法

配制合金时将纯度为工业纯 (99.9%) 的 Sn, Zn 及 Bi. Sn 和 Zn 一起加热至 450 °C, 保温 10 min 后加入 Bi, 搅拌均匀后铁模浇注, 形成直径为 12 mm 的棒料.

* 收到初稿日期: 2004-09-14, 收到修改稿日期: 2005-01-29

作者简介: 周 健, 男, 1977 年生, 博士生

由于加热过程一直采用氮气保护,并未发现合金元素在浇注前有明显烧损. 配制了 12 种合金, 其设计成分见表 1. 表中合金 1—6 以 Sn-9Zn (合金 1) 为母合金, 加入不同量的 Bi; 合金 7—9 中固定 Bi 的量在 4%, 同时改变 Zn 的含量; 而合金 10—12 中则将 Bi 加入量固定在 6%, 也相应改变 Zn 的加入量. 这样设计合金成分的目的是研究 Bi 和 Zn 加入量改变时, 对合金组织和性能的影响.

表 1 合金设计成分

Table 1 The designed chemical compositions of alloys

(mass fraction,%)							
Alloy No.	Zn	Bi	Sn	Alloy No.	Zn	Bi	Sn
1	9	0	Bal.	7	3	4	Bal.
2	9	2	Bal.	8	6	4	Bal.
3	9	4	Bal.	9	12	4	Bal.
4	9	6	Bal.	10	3	6	Bal.
5	9	8	Bal.	11	6	6	Bal.
6	9	10	Bal.	12	12	6	Bal.

热分析实验在 PE Pyris 6 型差示扫描量热仪 (DSC) 上进行, 加热及冷却速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 采用 Olympus BHM 型光学显微镜 (OM) 及 FEI Sirion 型扫描电子显微镜 (SEM) 及其附件 (EDX) 进行合金的微观组织观察及成分分析. 微观观察所需试样抛光后使用 5% HCl 和 95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (体积分数) 进行腐蚀. 此外还采用 Shimadzu XD-3A 型 X 射线仪 ($\text{CuK}\alpha$) 进行物相分析.

钎料的润湿性采用铺展法和润湿平衡法进行测试. 铺展性实验遵照 GB 11364—89 规定的方法在氮气保护气氛中进行. 铺展性实验用的 Cu 片尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 2\text{ mm}$, 经 500 目 Al_2O_3 砂纸去除表面氧化层及油污后浸入丙酮中进行超声波清洗. 钎料置于 Cu 片中央并使用松香覆盖. 在电阻炉中放置可调节水平的支架. 将炉温加热至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持稳定后, 将 Cu 片及钎料等一起送入电阻炉并将其置于水平支架上. 送入过程时间不超过 3 s. 待保温 50 s 后打开炉门将 Cu 片平稳取出冷却.

为了研究钎料的润湿过程和分析界面张力对润湿性的影响, 采用 Rhesca SAT-5100 型润湿平衡测试仪测试润湿性. 如图 1 所示, 竖直的铜片浸入钎料熔体中, 润湿表现为熔体在 Cu 片上的“爬升”现象. 通过力传感器记录下 Cu 片浸入钎料从开始润湿到完成润湿过程中受到浮力和各种表面张力的合力变化. 通过合力与润湿力的关系, 直观地比较不同钎料润湿力 (F_w) 的大小, 判断钎料在 Cu 片表面上的润湿性. Cu 片浸入的深度为 2 mm, 保持时间为 5 s, 浸入的速率为 20 mm/s . 钎料熔体的温度均为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$. 润湿实验采用中活性松香 (RMA) 作为助焊剂.

2 实验结果

2.1 显微组织

首先采用 XRD 对部分合金进行了物相分析, 如图 2 所示. 由图可见, 母合金是由 β -Sn 相和 Zn 固溶体两相组成. 在母合金中加入少量的 Bi (合金 2), 其 XRD 图谱并没有出现其它相的衍射峰. 当 Bi 的含量达到 4% (合金 3), XRD 图谱中出现 Bi 相特征峰, 且随 Bi 含量增加 (合金 4), Bi 相衍射峰强度增加.

图 3 所示的是部分合金的金相组织. 可以看出二元 Sn-9Zn 合金是典型的二元共晶组织 (图 3a), 它是由 β -Sn 相和 Zn 固溶体组成的混合组织. 在 Sn-9Zn 基础上加入 Bi, 组织发生了明显的变化. 图 3b 为合金 2 的金相组织. 与图 3a 相比可见, 加入 2% 的 Bi 导致细小的条状富 Zn 相与 β -Sn 相形成的两相共晶组织基体上出现了少量粗大的针状相, 这可能是共晶反应前形成的初生相. 能谱分析结果 (见表 2) 表明, 无论是粗大的针状相还是细小的条状颗粒相均为富 Zn 相. 随着 Bi 加入量的增加, 显微组织中的粗大针状相增多 (见图 3c). 如果固定 Bi 的加入量为 6%, 同时减少 Zn 的加入量, 合金的显微组织发生显著变化. 在含 Zn 量为 3% 的合金 10 的金相组织

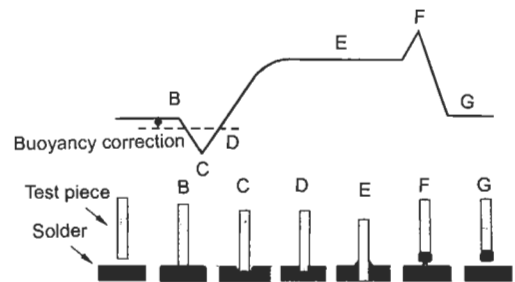


图 1 湿润平衡法示意图

Fig.1 Schematic diagram of wetting balance test

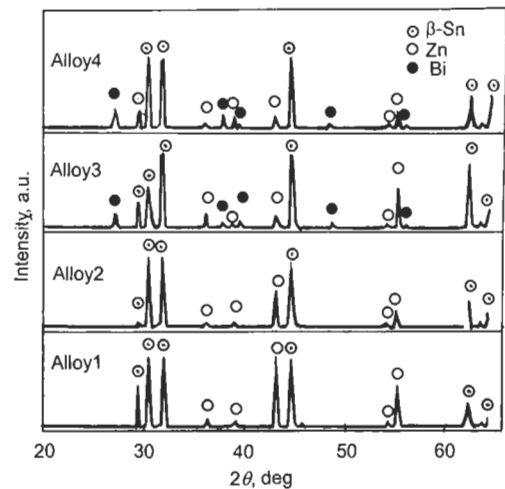


图 2 不同 Bi 含量 Sn-Zn-Bi 合金的 XRD 物相分析
Fig.2 XRD patterns of Sn-Zn-Bi alloys ($\text{CuK}\alpha$)

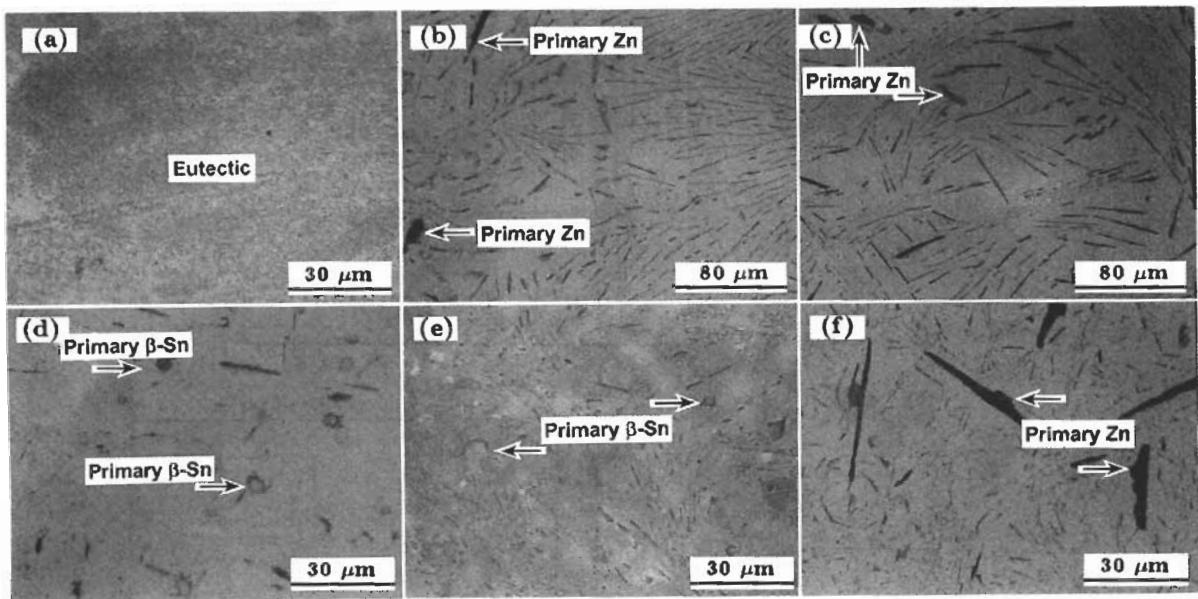


图 3 部分合金的金相组织

Fig.3 OM micrographs of alloy 1 (a), alloy 2 (b), alloy 4 (c), alloy 10 (d), alloy 11 (e) and alloy 12 (f)

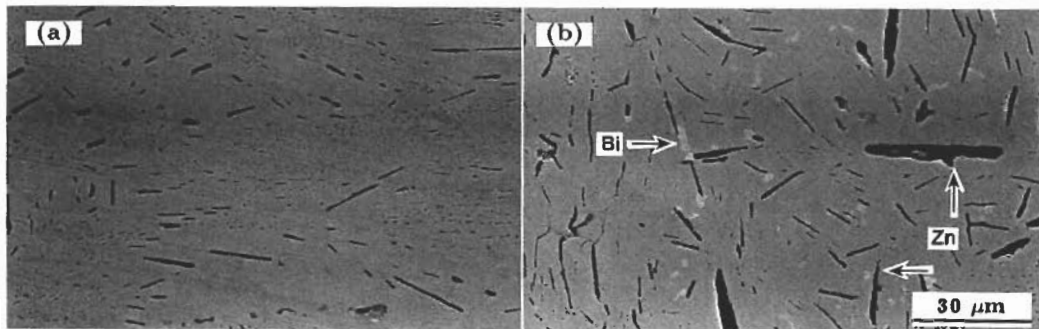


图 4 合金 2 和 4 的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of alloy 2 (a) and alloy 4 (b)

表 2 各种物相的 EDX 成分分析
Table 2 EDX analysis of phases

Alloy	Phase	(mass fraction,%)		
		Sn	Zn	Bi
2	Large needle-like phase	0.1	99.8	0.1
	Nodule-like phase	0.1	99.8	0.1
10	Matrix	97.3	0.6	0.4
	Equiaxial particle	97.7	0.4	1.9
4	White precipitation	0.1	3.6	96.3

中, 可以看到一些零散分布的等轴颗粒和少量条状富 Zn 相, 且没有明显的共晶组织 (图 3d), 能谱分析 (见表 2) 表明这些等轴颗粒和基体都富 Sn. 继续增加 Zn 的加入量, 上述富 Sn 颗粒减少, 而共晶分数增加 (见图 3e). 当 Zn 含量提高到 12% 时, 组织中出现大量粗大针状富 Zn

相, 它的尺寸大于 Sn-9Zn-6Bi (图 3c) 中的针状相.

在 SEM 下对合金的显微组织观察发现, 在合金 4 (Sn-9Zn-6Bi) 中存在细小的颗粒相, 如图 4b 所示. 能谱分析显示这些颗粒相富 Bi. 少量 Bi 的加入未见富 Bi 相析出, 如图 4a 所示, 与 XRD 结果一致.

2.2 热分析

采用 DSC 法测定合金的有关相变点, 结果如图 5a 所示. 图中最高的放热峰对应的是共晶反应点 (凝固点). 母合金 (Sn-9Zn) 的结晶温度最高. 当 Bi 加入后, DSC 曲线的主峰附近伴随出现次峰, 且随着 Bi 量的增加, 峰值对应的温度降低. 在图 5a 中, 次峰出现在 195—210 °C 之间 (见图中放大的部分). 次峰表征在共晶反应前有初生相从液相中析出. 由图可见, 随着 Bi 加入量的增加, 主峰与次峰之间的距离加大, 这意味着熔程 (结晶过程开始至液相完全消失对应的温度区间) 的扩大.

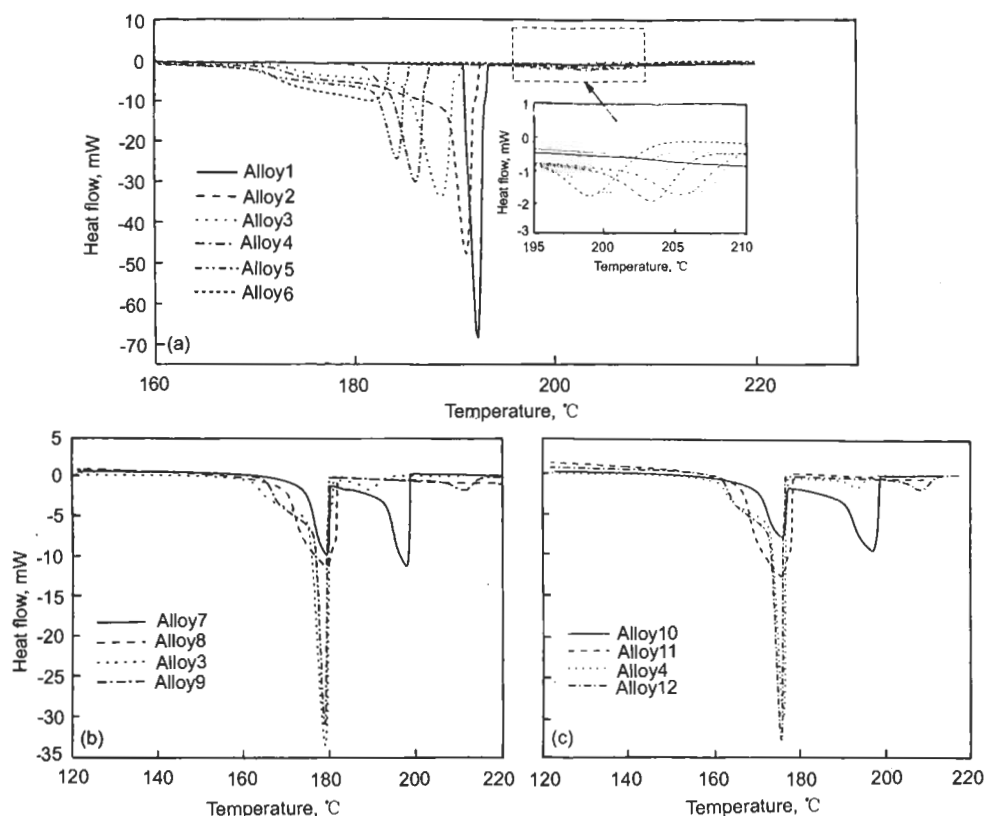


图5 Sn-9Zn及不同成分Sn-Zn-Bi钎料的DSC曲线(降温)

Fig.5 DSC cooling curves for Sn-9Zn (a) and Sn-Zn-Bi solders (b, c)

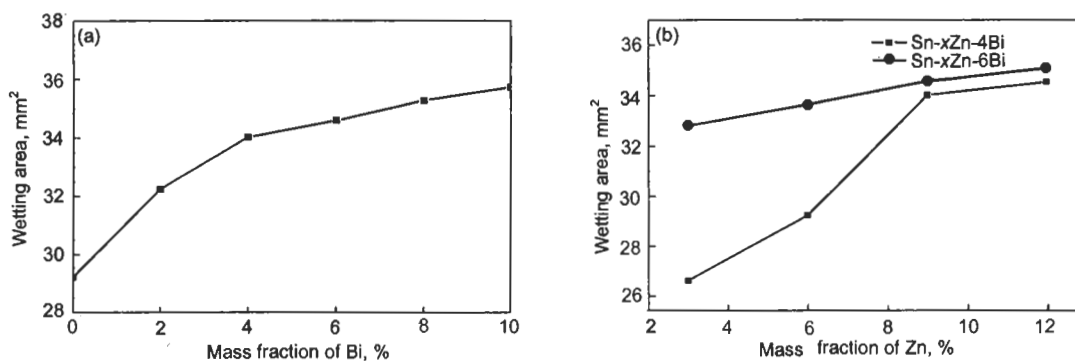


图6 Bi, Zn含量对钎料铺展面积的影响

Fig.6 Wetting area as a function of Bi (a) or Zn (b) concentration

Zn含量对结晶温度和熔程的影响见图5b, c. 在Sn-3Zn-4Bi及Sn-3Zn-6Bi的DSC曲线上出现强度接近的两个峰. 随Zn含量的增加, 次峰与主峰的距离先缩小后扩大. Zn含量从6%增加至12%, DSC主峰未发生明显漂移, 表明合金的结晶温度并未明显变化.

2.3 润湿性

合金的铺展性实验结果如图6所示. 从图6a可知, 当Zn含量保持在9%, Bi含量在2%到10%变化时, 合金在Cu片上的铺展面积随Bi含量增加而增大. 这表明Bi的加入有助于改善合金的润湿性. Zn含量的增加

也提高了合金在Cu片上的铺展面积, 如图6b所示.

合金的润湿平衡实验结果如图7所示. 图7上半部分的曲线表示不同Bi含量的钎料熔体在Cu片上的润湿力及润湿时间的变化, 图7的下半部分则显示了Zn含量对钎料润湿力及润湿时间的影响. 在Sn-9Zn的基础上加入Bi, 钎料的润湿时间明显缩短, 润湿力增大. Zn含量的增加也能提高钎料的润湿力, 但润湿时间延长.

2.4 界面观察及成分分析

为了揭示钎料/Cu界面上的元素分布和显微组织, 对部分合金钎焊接头的横截面进行了OM和SEM观察

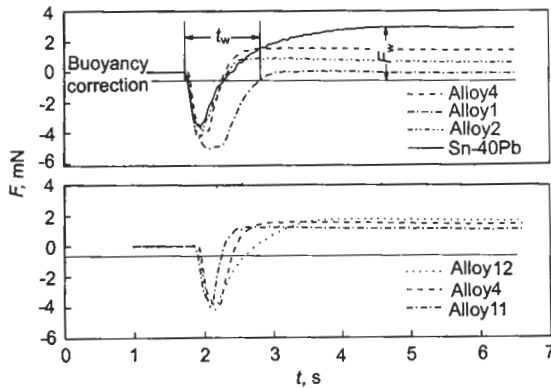


图 7 不同钎料的润湿平衡曲线

Fig.7 Wetting balance curves of the Sn-Zn-Bi solders

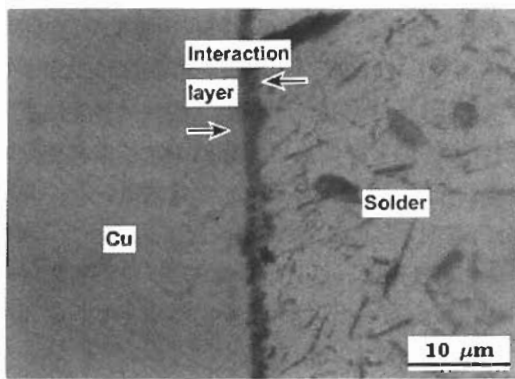


图 8 Sn-9Zn-6Bi/Cu 接头的金相照片

Fig.8 OM photograph across Sn-9Zn-6Bi/Cu joint

及能谱分析,结果显示在图 8,9 中.图 8 为合金 Sn-9Zn-6Bi/Cu 接头横截面的金相组织.从图可以看到在钎料和 Cu 基底之间形成 2—3 μm 厚的过渡层.过渡层两侧形貌不同,近 Cu 侧表面平整,而与钎料相接的界面凹凸不平. SEM 观察和能谱分析表明,过渡层中 Zn 含量很高.图 9 为接头试样横截面上能谱线扫描分析结果.从图可见,在 Zn 含量较低的 Sn-3Zn-6Bi/Cu 接头上, Zn 富集区的宽度很小,如图 9a 所示.随着 Zn 含量的增加,界面上 Zn 富集区增宽(图 9b—d).此外,在这个区域内 Cu 含量呈现一个高于钎料、低于 Cu 基底的台阶,而且这个台阶的宽度也随 Zn 量的增加而增宽.仔细观察 Zn 的线扫描曲线发现,当 Zn 含量增大时,元素分布曲线上出现了两个峰,这可能表征在界面层上形成了两种金属间化合物. Lin 等^[12]对 Sn-Zn-Bi/Cu 接头上形成的金属间化合物有过专门报道,认为在该界面层上存在两种形貌不同的金属间化合物: $(\text{Cu}_{32.1}\text{Zn}_{66.7}\text{Sn}_{0.7}\text{Bi}_{0.5})$ 是一种层状相,位于靠近 Cu 的一侧;另一种是颗粒状相 $(\text{Cu}_{19.3}\text{Zn}_{77.8}\text{Sn}_{2.9})$,靠近钎料的一侧.本论文对界面层也进行了成分分析,结果表明界面层靠近 Cu 侧成分为 $\text{Cu}_{32.8}\text{Zn}_{67.2}$,靠近焊料侧成分为 $\text{Cu}_{17.2}\text{Zn}_{69.3}\text{Sn}_{13.5}$,接近上述报道的颗粒状相和层状相.

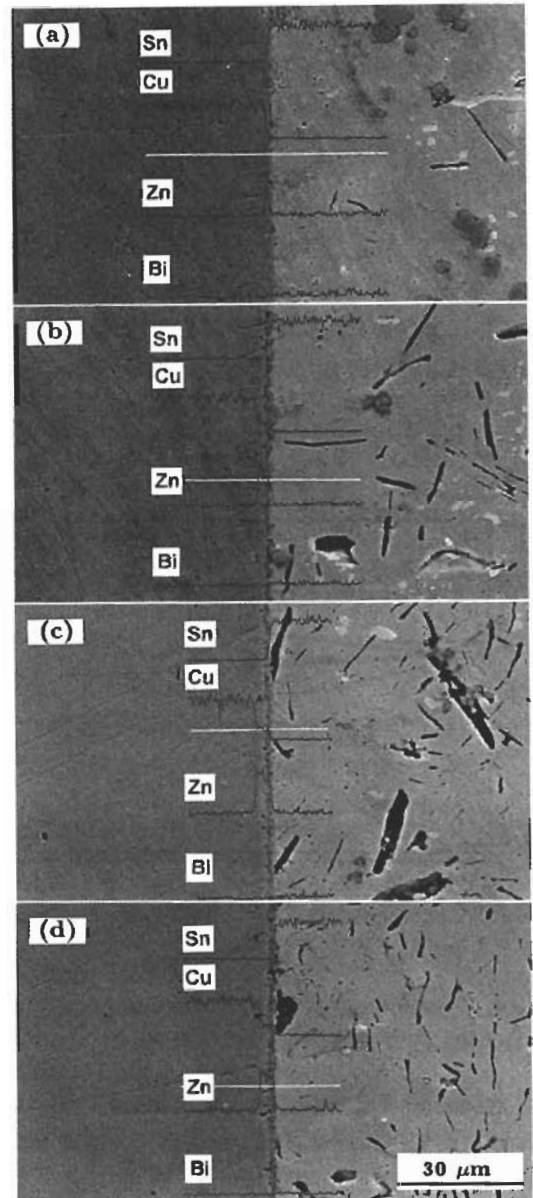


图 9 接头能谱分析

Fig.9 EPMA analysis across joints of Sn-3Zn-6Bi/Cu (a), Sn-6Zn-6Bi/Cu (b), Sn-9Zn-6Bi/Cu (c) and Sn-12Zn-6Bi/Cu (d)

3 讨论

3.1 微观组织与相变

Sn-Zn 二元共晶的成分点位于 Sn-8.9Zn 处^[1],本文中的母合金成分为 Sn-9Zn,所以呈现典型的共晶组织(见图 3a).其 DSC 曲线只有一个放热峰,峰值温度对应其凝固(共晶转变)温度(见图 5a).图 10a 所示的是 Sn-Zn-Bi 三元系液相面投影图.可以看出, Bi 加入 Sn-Zn 后,三相平衡共晶反应 $(L \rightarrow \text{Sn} + \text{Zn})$ 的共晶成分点向富 Sn 的方向偏移,因此本文的合金 2(Sn-9Zn-2Bi)中出现了初生富 Zn 相(图 3b).合金 7, 8, 10, 11 位于相图中 e_1E 液相线的上方,在凝固过程中会形成富 Sn 的初生

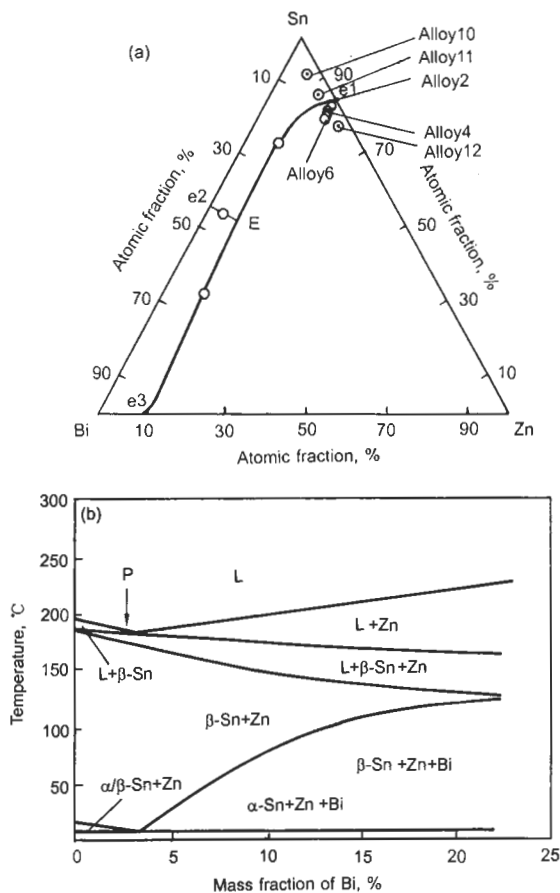


图 10 Sn-Zn-Bi 三元相图

Fig.10 Phase diagrams of the liquidus projection (a) and the vertical section of Sn-8Zn-xBi (b)

相 (图 3d,e). 除母合金外, 其余的合金位于 e_1E 线的下方, 凝固时的初生相应是富 Zn 的固溶体, 即图 3c, f 中的针状相. 图 10b 所示的是 Sn-Zn-Bi 三元系在 Zn 含量为 8% 时的垂直截面图, 图中箭头 P 所指的是截面与液相线 (图 10a 中的 e_1E 线) 的交点. 对于含 Zn 量为 8% 的三元 Sn-Zn-Bi 合金, 当 Bi 含量等于 2.6% (箭头 P 对应的成分) 时, 结晶过程没有初生相的形成, 而直接发生 $L \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Zn}$ 三相平衡共晶转变; Bi 含量低于这个值则形成的富 Zn 初生相, 高于这个值则形成富 Sn 初生相. 本文中的多数合金 Zn 含量为 9%, 略高于该截面图的 Zn 的含量, 但显微分析结果与该相图揭示的规律基本相符. 根据相图, 温度继续下降时还会发生脱溶转变和四相平衡转变. 但这些平衡转变发生的温度均很低, 且都是固相转变, 只有在冷却速度低, 合金元素的扩散充分的条件下这些转变才能充分进行. 本文中合金的冷却速度高于平衡转变所需的冷却速度, 因此在室温的显微组织中只有少量 Bi 相脱溶析出而观察不到其它固相反应的产物.

Sn-Zn-Bi 三元合金 DSC 曲线上主峰表示三相平衡共晶反应的发生, 而次峰对应于初生相的形成. 随着 Bi

的增加, 主峰和次峰变宽, 且主峰和次峰间距加大, 表征熔程的增大. 这些结果与图 10a 完全相符. 合金 7 和合金 10 中 Zn 含量很低 (3%), 根据相图, 凝固过程中首先结晶出大量的初生相 $\beta\text{-Sn}$, 因此 DSC 曲线出现强度接近的两个峰. 当 Zn 含量提高到 6% (合金 8 和 11), 合金的成分点靠近液相线, 因而初生相 $\beta\text{-Sn}$ 减少, 初生相转变对应的放热峰 (次峰) 也因此而下降, 且与主峰的距离减小而几乎重叠. 当 Zn 含量达到 9% (合金 3 和合金 4), 合金的成分点落在液相线 e_1E (图 10a) 下方, 即初生相变为 Zn. 当 Zn 含量上升至 12%, 初生相对应的放热峰略有升高, 熔程进一步扩大. 然而, Zn 含量从 6% 增加至 12%, DSC 主峰并未发生明显漂移, 表明合金的共晶转变温度及熔点变化均不明显.

作为钎料使用的合金在焊接过程中要求尽快凝固 (尽可能小的熔程), 以提高焊接接头的可靠性和工作效率. 因此, 增加 Bi 的含量虽然可使合金的共晶转变温度降低 (也表征合金的熔点降低), 但熔程的不断扩大大往往导致合金的可焊性下降. 上述对不同 Zn 含量的 Sn-Zn-Bi 钎料 DSC 分析表明, 在加入 Bi 的同时应该适当降低 Zn 的含量, 使合金成分接近三相共晶平衡成分, 这样可以缩小合金的熔程和减少初生相, 同时合金的熔点基本保持不变, 如本文的合金 8 和 11.

3.2 润湿性

铺展性实验结果表明, 在 Sn-9Zn 合金中加入 Bi 明显提高了合金在 Cu 片上的铺展面积. 润湿平衡实验也表明, Bi 的加入缩短了润湿时间, 提高了润湿力. 这是由于 Bi 是一种表面活性元素, 它的加入导致液态 Sn-Zn 系合金的表面能明显下降^[4,9], 因此合金在 Cu 片上的铺展面积增大.

一般认为, Zn 含量的增加可能导致液态钎料表面能增加, 且液态钎料表面易形成的 ZnO, 对液态钎料润湿过程也有不利影响, 因此 Zn 往往是导致钎料合金润湿性不良的元素^[1,10,11]. 本实验结果表明, Zn 含量的增加有利于钎料在 Cu 表面的铺展, 且提高了钎料的润湿力. 然而, Zn 含量的提高却明显延长了钎料在 Cu 表面上的润湿时间. 本文认为润湿力的提高和润湿时间的延长与界面上金属间化合物的形成有关. 对钎料/Cu 接头的微观分析表明, 扩散反应层中几乎不含 Bi, 而 Zn 在扩散反应层中的含量最高 (图 9), 这表明 Zn 的扩散对反应层的形成起主导作用. 然而, 扩散反应往往发生在钎料与基板上形成一定程度的润湿后, 且扩散的充分进行需要一定的时间. 由于扩散而形成的反应层相当于在基底的固态表面上形成了镀层, 因此固-液 (Cu-钎料) 界面的界面能发生变化. Kim^[14] 研究了扩散反应层对 Sn-Pb 钎料和 Sn-Ag 钎料润湿性的影响, 认为扩散反应打破了达到初始润湿后各种界面张力 (即界面能) 所建立的力学平衡.

如图 11a, 在不使用助焊剂的条件下

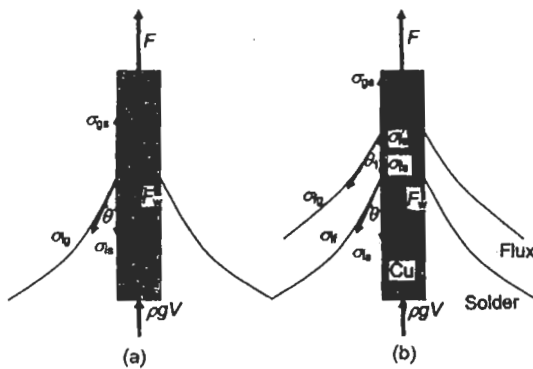


图 11 钎料在 Cu 片上的润湿示意图

Fig.11 A schematic diagram of wetting behavior of solder on Cu

$$F_W = L\sigma_{lg}\cos\theta$$

式中, L 为 Cu 片截面周长, σ_{lg} 为钎料表面能, θ 为接触角. 由 Young-Dupre 方程

$$\sigma_{lg}\cos\theta = \sigma_{gs} - \sigma_{ls}$$

其中, σ_{gs} 为 Cu 片表面能, σ_{ls} 为钎料 /Cu 界面能. 因此

$$F_W = L(\sigma_{gs} - \sigma_{ls})$$

如图 11b, 在使用助焊剂的条件下进行测试

$$F_W = L\sigma_{lf}\cos\theta + L\sigma_{fg}\cos\theta_1$$

其中, σ_{lf} 为钎料 / 助焊剂界面能, θ 为钎料 /Cu 界面接触角, σ_{fg} 为助焊剂表面能, θ_1 为助焊剂 /Cu 界面接触角. 仍由 Young-Dupre 方程

$$\sigma_{lf}\cos\theta = \sigma'_{fs} - \sigma_{ls}$$

$$\sigma_{fg}\cos\theta_1 = \sigma_{gs} - \sigma_{fs}$$

所以

$$F_W = L(\sigma_{gs} + \sigma'_{fs} - \sigma_{fs} - \sigma_{ls})$$

又由于 $\sigma'_{fs} = \sigma_{fs}$, 所以

$$F_W = L(\sigma_{gs} - \sigma_{ls})$$

可见, 助焊剂对钎料在 Cu 上的润湿力并没有影响; 润湿力与钎料 /Cu 界面张力存在线形关系, 钎料 /Cu 界面张力减小, 润湿力提高. 由于扩散而形成的反应层相当于在基底的表面上形成了镀层, 这将导致钎料 /Cu 界面的界面能发生改变. 因此, 本文认为 Sn-Zn-Bi 钎料的润湿力随 Zn 含量的提高而增大, 正是因为扩散反应层的形成导致了钎料 /Cu 界面的界面张力减小.

然而, 扩散对润湿过程的影响是发生在润湿过程的后期, 且作用时间较长. 因此, 钎料中 Zn 含量提高, 扩散层厚度增加, 扩散时间更长, 整个润湿过程需要更长的时间完成, 即润湿时间延长. 钎料在基底材料上润湿时间的延长往往导致焊接缺陷的产生, 可焊性下降.

4 结论

(1) 在 Sn-Zn 二元共晶的基础上加入 2% 到 10% 的 Bi 使合金在凝固过程中形成富 Zn 的初生相. 这导致合金的熔点降低, 但熔程扩大. 在加 Bi 基础上, 适当降低合金中 Zn 的含量可以缩小熔程, 从而使熔点和熔程之间实现一个良好的匹配.

(2) 在 Sn-Zn 系合金中 Bi 的加入明显改善了 Sn-Zn 系钎料的润湿性, 提高了钎料在 Cu 基底上的铺展面积及润湿力, 并缩短润湿时间.

(3) Sn-Zn-Bi 钎料中 Zn 含量的提高增大了钎料在 Cu 基底上的铺展面积, 但同时延长了润湿时间. 这主要是由于液态下 Zn 原子向 Cu 的扩散, 在钎料与 Cu 基底之间形成了一层化合物过渡层. 由于钎料在基底材料上润湿时间的延长往往导致焊接缺陷的产生, 因此必须控制 Zn 的含量以获得铺展性与润湿时间的良好匹配.

参考文献

- [1] Mulugeta A, Guna S. *Mater Sci Eng*, 2000; 27: 95
- [2] Katsuki S. *Surr Opin Solid State Mater Sci*, 2001; 5: 55
- [3] McCormack M, Kamlot G W, Chen H S, Jin S. *Appl Phys Lett*, 1994; 9: 1100
- [4] Sung KK, Amit K S. *J Electron Mater*, 1994; 8: 701
- [5] Zhang L, Xian A P, Wang Z G, Han E H, Shang J K. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 1151
(张黎, 洗爱平, 王中光, 韩恩厚, 尚建库. *金属学报*, 2004; 40: 1151)
- [6] Shiue R K, Tsay L W, Lin C L, Qu J L. *Microelectron Reliab*, 2003; 43: 453
- [7] Katsuaki S, Toshikazu M, Hiroji N, Yoshitaka T. *J Mater Res*, 2000; 4: 884
- [8] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T, Wang L. *J Electron Mater*, 2000; 9: 921
- [9] Kim Y S, Kim K S, Hwang C W, Katsuaki S. *J Alloys Compd*, 2003; 352: 237
- [10] Taguchi, Toshihiko, Katoh, Rikiya, Toyodo, Yoshitaka. *USP 6503398*, 2003
- [11] Nakatsuka, Tetsuya, Soga, Soga, Tasao, Shimokawa, Hanae, Yamamoto, Kenichi, Harada, Masahide, Ochiai, Yuuji, Kamei, Tsuneaki. *USP5942185*, 1999
- [12] Lin W H, Chuang T H. *J Mater Eng Perfor*, 2003; 12: 452
- [13] Pierre V, Alan P, Okamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. Washington D.C: ASM, 1995
- [14] Kim H. *A Dissertation Submitted for the Degree Doctor of University of California, Los Angeles: UMI Company*, 1996: 42