

Cu 含量对 Bi5Sb 钎料润湿性能和力学性能的影响

闫焉服^{1,2}, 冯丽芳^{1,2}, 郭晓晓¹, 唐 坤¹, 赵培峰¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2. 河南科技大学 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 洛阳 471003)

摘 要: 通过在 Bi5Sb 中添加不同含量的 Cu 形成新型 BiSbCu 三元合金。结果表明: 在 Bi5Sb 钎料合金中添加 0.5%~5.0%(质量分数)Cu, BiSbCu 钎料合金的熔点变化不大, 但其润湿性能和力学性能明显改善; 当 Cu 含量为 1.5%时, (Bi5Sb)1.5Cu 钎料合金的润湿性能和力学性能最好, 与基体 Bi5Sb 相比, (Bi5Sb)1.5Cu 的铺展面积增大 57.8%, 抗拉强度提高 212.4%; 随着 Cu 含量的增大, 针状组织 Cu₂Sb 的含量逐渐增多, 钎料合金性能下降。

关键词: Bi5Sb 钎料合金; Cu; 润湿性能; 力学性能

中图分类号: TG 405

文献标识码: A

Effect of content of Cu on wettability and mechanical property of Bi5Sb solder alloy

YAN Yan-fu^{1,2}, FENG Li-fang^{1,2}, GUO Xiao-xiao¹, TANG Kun¹, ZHAO Pei-feng¹

(1. College of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology,

Luoyang 471003, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metals, Henan University of Science and Technology,

Luoyang 471003, China)

Abstract: A new BiSbCu ternary alloy was formed by adding different contents of Cu into Bi5Sb solder alloy to improve its wettability and mechanical properties. The results show the effect of adding 0.5%–5.0% (mass fraction) Cu into Bi5Sb on the melting point of Bi5Sb solder alloy is not distinct, whereas the wettability and mechanical property are remarkably improved. Compared with the Bi5Sb matrix, the spreading area of (Bi5Sb)1.5Cu solder alloy increases 57.8% and the tensile strength increases 212.4% when the content of Cu is 1.5%. The number of needle-like Cu₂Sb gradually increases with increasing Cu content, which weakens the properties of the solder alloy.

Key words: Bi5Sb solder alloy; Cu; wettability; mechanical property

无铅化已成为电子产品的发展趋势。经过多年的研究, 无铅中低温软钎料的研究已相对成熟, 部分已投入使用, 但在半导体器件组装过程中, 绝缘基片及芯片与引线的钎接、外壳封装钎焊等各种芯片的封装, 厚膜电路的连接组装等领域, 需要采用高温软钎料。常用的高温软钎料主要有高铅钎料和 Au 基钎料^[1-3]。

Au 基钎料是目前最常用的高温钎料, 通常有

Au-20Sn(熔点 280 °C)、Au-30Si(熔点 370 °C)和 Au-26Ge(熔点 350 °C)等, 但是由于 Au-Sn 钎料较易形成脆的 AuSn₄金属间化合物, 钎焊接头的可靠性较差, 且成本高。国内使用高温钎料多采用高铅钎料。但高铅钎料的力学性能差, 且因含 Pb 而受到限制, 因此, 研究和开发无铅高温软钎料产品迫在眉睫^[4-5]。

KITAGAWA 等^[6]的研究表明, BiSb 合金的微观组

织由 Bi 基体和斜方六面体-A7(rhombohedral-A7)构成, X 射线衍射结果表明斜方六面体-A7 是 BiSb 固溶体。Bi5Sb 钎料的熔点为 300 ℃, 且成本低廉, 是一种较为理想的二元高温无铅钎料合金, 但其力学性能和润湿性能较差。本文作者通过在 Bi5Sb 中添加不同含量的 Cu, 形成新型 BiSbCu 三元合金, 以改善 Bi5Sb 合金的力学性能和润湿性能, 替代高铅钎料和价格昂贵的 Au 基钎料, 加快我国无铅化进程。

1 实验

1.1 钎料合金的制备

试验所用的原材料为分析纯 Bi、Sb 和 Cu, 其纯度均达 99.95%以上。将 Bi、Sb 和 Cu 按表 1 所示比例用电子天平进行称取, 误差为 ±1%, 然后在真空度为 50 mPa 的非自耗真空电弧熔炼炉中熔炼, 30 min 后取出, 为保证合金的均匀度, 将合金翻转反复熔炼 3 次, 取出待用。

表 1 试验选用的钎料合金组成

Table 1 Composition of examined solder alloys

Sample No.	w(Bi5Sb)/%	w(Cu)/%
1	100.0	0
2	99.5	0.5
3	98.5	1.5
4	97.0	3.0
5	95.0	5.0

1.2 合金的熔点

合金的熔点采用差分扫描热量计(DSC)的加热曲线测定, 其原理是相变过程中的热焓变化可以反映相变温度点。试样采用上述熔炼合金, 质量约为 15 mg, 升温速率为 10 ℃/min, 升温上限为 1 000 ℃。试验中采用氩气保护。

1.3 合金的润湿性能

铺展试验采用 40 mm×40 mm×0.2 mm 的紫铜板为基板, 钎料质量为 0.2 g, 偏差为 ±1%。用 RMA(中活性免清洗钎剂)作钎剂, 置于 400 ℃的高温箱式电阻炉中, 保温 5 min, 取出空冷。铺展试样用酒精清洗, 用扫描仪扫描, 然后利用 AUTOCAD 的查询功能测定铺展面积。测量润湿角时沿铺展试样钎焊金属中心剖开, 用扫描仪扫描试样断面轮廓, 并将其拷贝到 AutoCAD 中, 用 AutoCAD 的角度标注功能测定润湿

角 θ_l 、 θ_r , 润湿角 θ 按式(1)计算:

$$\theta = \frac{\theta_l + \theta_r}{2} \quad (1)$$

式中 θ 为润湿角; θ_l 为左润湿角; θ_r 为右润湿角。每种钎料制备 3 个试样, 取平均值作为该合金的铺展面积和润湿角。

1.4 力学性能实验

采用专用金属模制备拉伸试样如图 1 所示。为了消除残余应力的影响, 试样在抗拉前进行 100 ℃, 保温 2 h 回火处理。拉伸实验在 AG-I250KN 万能试验机上进行, 加载速率为 1 mm/min, 测试温度为 25 ℃。每种成分作 3 个试样, 测其平均值作为该成分的抗拉强度。

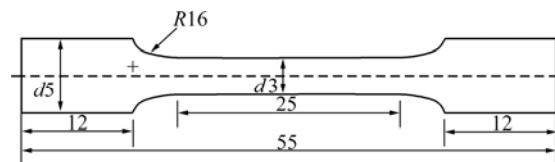


图 1 拉伸试验试样示意图

Fig.1 Schematic diagram of specimen for tensile test (mm)

1.5 组织观察

将铺展试样夹在 3 mm 厚的铜板中, 并用 502 强力胶水固定, 用金相水砂纸打磨, 并用 2.5 μm 的金刚砂抛光膏进行抛光, 然后用 Olympus 金相显微镜和 JSM-5610LV 扫描电镜进行组织观察, 并用 JSM-5610LV 能谱仪进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 Cu 含量对 Bi5Sb 钎料熔点的影响

Cu 含量对 Bi5Sb 钎料合金熔点的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 当 Cu 含量小于 1.5%(质量分数)时, 钎料合金的熔点变化较小; 当 Cu 含量继续增加到 5.0%时, 钎料合金的熔点呈直线下降趋势。说明 Cu 含量小于 1.5%时, 对 Bi5Sb 合金的熔点影响不大; 而 Cu 含量在 1.5%~5.0%范围内变化时, BiSbCu 合金的熔点随 Cu 含量的增加而下降。

图 3 所示为钎料(Bi5Sb)0.5Cu、(Bi5Sb)1.5Cu 和 (Bi5Sb)3.0Cu 的 SEM 像和 EDS 谱。由图 3 可看出, 室温下 Cu 在 Bi 中的溶解度很小, 且 Bi 不能与钎料中的 Sb 和 Cu 形成化合物。因此, 在钎焊冷却过程中, Cu 将会从基体中析出或者与 Sb 形成新的化合物^[7-8]。

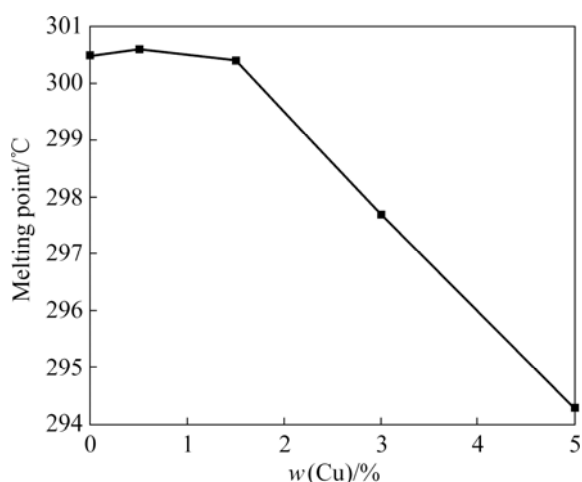


图 2 Cu 含量对钎料合金熔点的影响

Fig.2 Effect of copper content on melting point of solder alloys

能谱分析结果表明: (Bi5Sb)0.5Cu 由基体为 Bi(熔有 2.6%(质量分数)左右的 Sb)、BiSb(Sb 为 7.1%)固溶体和针状组织为 Cu_2Sb , 其能谱分析如图 3(b)和(d)所示。(Bi5Sb)3.0Cu 由基体 Bi(熔有 2.6%左右的 Sb)和针状组织 Cu_2Sb 组成, 如图 3(e)所示。由图 3(e)可以看出, 随着 Cu 含量的增加, BiSb 固溶体逐渐消失, 针状组织 Cu_2Sb 逐渐变短且明显增多, Sb 的熔点高达 630.76°C 。由 Cu-Sb 二元相图可知^[9], Cu_2Sb 是熔点为 586°C , 低于纯 Sb 的熔点。因此, 当 Cu 含量在 1.5%~5.0%范围内变化时, BiSbCu 合金的熔点随 Cu 含量的增加而下降。

2.2 Cu 含量对钎料润湿性能的影响

图 4 所示分别为不同 Cu 含量 BiSbCu 三元合金和

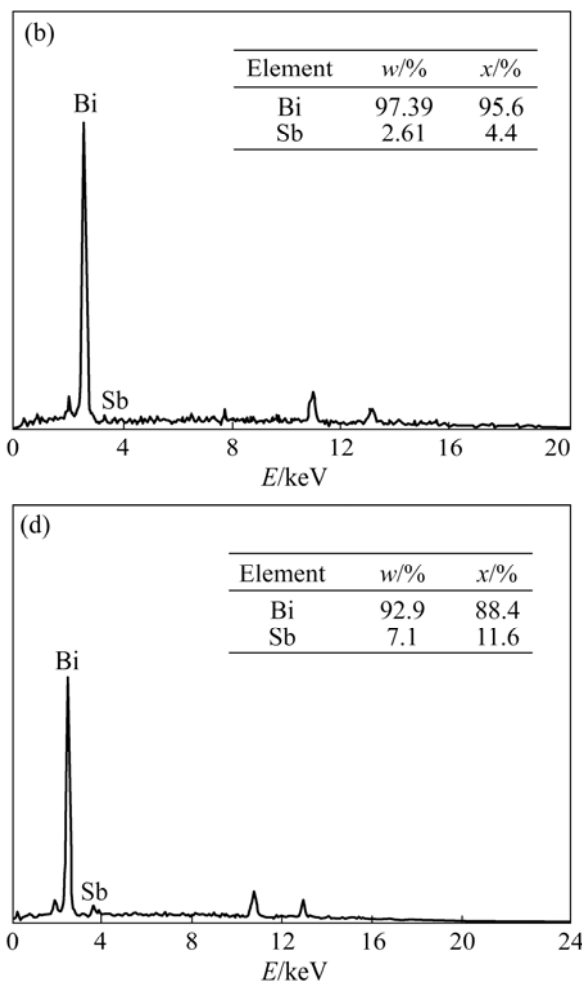
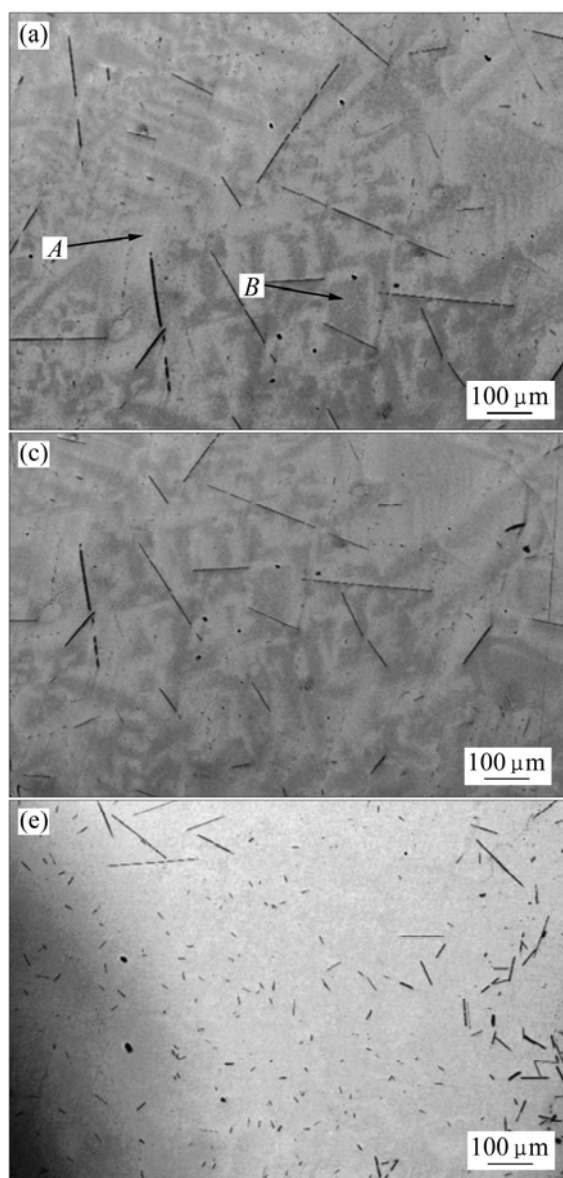


图 3 钎料合金的 SEM 像和 EDS 谱

Fig.3 SEM images and EDS patterns of solder alloys: (a) SEM image of (Bi5Sb)0.5Cu; (b) EDS pattern of point A; (c) SEM images of (Bi5Sb)1.5Cu; (d) EDS pattern of point B; (e) SEM image of (Bi5Sb)3.0Cu

基体钎料的铺展面积和润湿角。由图 4 可以看出, 当 Cu 含量小于 1.5% 时, 钎料合金在紫铜板上的铺展面积随 Cu 含量的增加而增大, 润湿角随 Cu 含量的增加而减小; 当 Cu 含量为 1.5% 时, 铺展面积达到最大值 17.89 mm^2 , 润湿角达到最小值 61° ; 当 Cu 含量继续增加到 5.0% 时, 钎料的铺展面积逐渐下降至 11.25 mm^2 , 润湿角增加至 76.5° 。由此可见, Cu 含量的变化对钎料合金 BiSbCu 的影响较大, 在 Cu 含量等于 1.5% 时, BiSbCu 合金在紫铜板上的铺展面积最大, 润湿角最小, 润湿性最好。

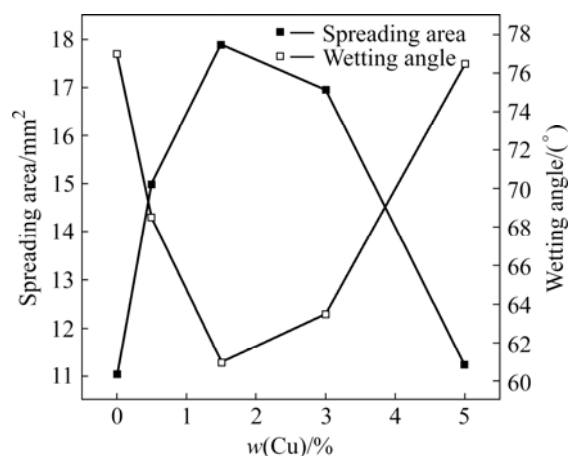


图 4 Cu 含量对钎料合金铺展面积和润湿角影响

Fig.4 Effect of copper content on spreading area and wetting angle of solder alloys

影响液态钎料润湿性能的因素很多, 若液态钎料中的合金元素与母材间的相互作用有利于减小其表面张力, 可提高其润湿性能。研究表明: 钎料合金与基板发生轻微冶金反应, 可以促进钎料合金在基板上铺展, 但钎料合金与基板反应剧烈, 基板上金属间化合物厚度太大, 则不利于对钎料合金在紫铜表面上的铺展^[10-13]。图 5 所示为 (BiSb)0.5Cu、(BiSb)1.5Cu 和 (BiSb)5.0Cu 钎料与基板间生成的金属间化合物的 SEM 像。由图 5 可以看出, BiSbCu 钎料和 Cu 基板反应, 产生两种金属间化合物, 一种是 Cu_2Sb , 靠近钎料侧, 另一种是 $\text{Cu}_{11}\text{Sb}_2$, 靠近 Cu 基板侧, 均呈连续层状。因此, 在 BiSb 钎料中加入 Cu, 能够促进液态钎料中的 Sb 与 Cu 相互作用, 使基板上的 Cu-Sb 化合物逐渐增多。当 Cu 含量小于 1.5% 时, Cu-Sb 化合物适量增加, 可以降低液固表面张力, 从而提高其铺展性能, (见图 5(a)和(b)); 但当 Cu 含量为 5.0% 时, 母材表面 Cu-Sb 化合物的含量过多(见图 5(c))。在润湿试样表面时, 高熔点的不熔物 Cu-Sb 停留在试样中央, 不向四周润湿铺展, 将使钎料的铺展性能下降。实验

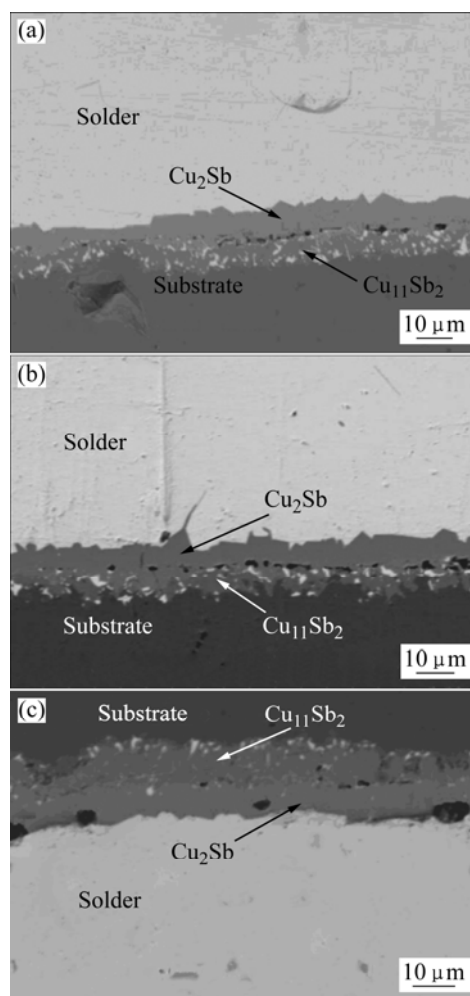


图 5 不同钎料合金与铜基板间生成的金属间化合物的 SEM 像

Fig.5 SEM images of intermediate metal composites between solder alloys and copper substrate: (a) (Bi5Sb)0.5Cu; (b) (Bi5Sb)1.5Cu; (c) (Bi5Sb)5.0Cu

表明: 金属间化合物的含量太大, 铺展性能反而愈差。所以, 钎料中 Cu 的添加量不宜过多, 应控制在 1.5% 之内。

3.3 Cu 对 Bi5Sb 钎料合金抗拉强度的影响

在相同试验条件下, 不同 Cu 含量对 (Bi5Sb)Cu 钎料抗拉强度的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出: Bi5Sb 基体的抗拉强度只有 10.02 MPa, 添加 Cu 后, 钎料合金的抗拉强度明显提高。当 Cu 含量在 0.5%~1.5% 之间时, 钎料合金的抗拉强度均在 30 MPa 以上; 但当 Cu 含量继续增大时, 钎料抗拉强度又呈直线趋势减小; 当 Cu 含量为 5.0% 时, 抗拉强度下降为 20.37 MPa, 但依然是基体钎料的 2 倍左右。由此可见, 添

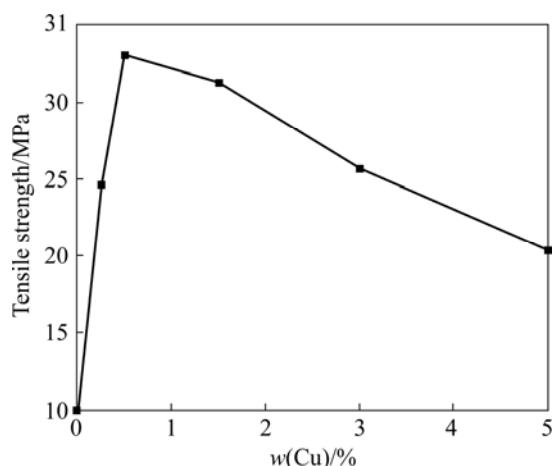


图6 Cu 含量对钎料合金抗拉强度的影响

Fig.6 Effect of copper content on tensile strength of solder alloys

加适量的 Cu 有利于提高(Bi5Sb)Cu 钎料的抗拉强度, 但当 Cu 含量超过 1.5%时, 钎料的抗拉强度明显变小。

基体合金 Bi5Sb 主要由 Bi 和 BiSb 固溶体组成, 在基体中添加适量的 Cu 后形成针状 Cu_2Sb , 弥散分布产生显著的强化作用, 使 BiSbCu 钎料合金的强度大幅度提高。

由图3可以看出, 针状组织 Cu_2Sb 随着 Cu 含量的增大而逐渐增多, 且针的长度逐渐变小, 在 (Bi5Sb)0.5Cu 和 (Bi5Sb)1.5Cu 中, 针状组织 Cu_2Sb 的长度约为 340 μm 和 120 μm 左右; 而在 Cu 含量达到 3%时变化非常明显, Cu_2Sb 的长度减小, 长度为 20 μm 的 Cu_2Sb 居多, 仅有少量针状组织约长度为 50 μm , 且处于靠近 Cu 基板的区域。统计结果表明: Cu_2Sb 在 (Bi5Sb)0.5Cu 和 (Bi5Sb)1.5Cu 中的平均面积分数约为 0.62%和 0.66%, 而在 (Bi5Sb)3.0Cu 中的平均面积分数约 1.26%。

一般地, 钎料合金的力学性能与钎料组织形态和含量有关, 且合金内部脆硬相与基体间易产生应力集中, 造成局部应力过大产生裂纹源, 导致钎料合金的抗拉强度降低^[14-16]。从钎料合金扫描图及统计分析可以看出: 针状组织 Cu_2Sb 随着 Cu 含量的增多逐渐减短增密且数量上明显增多, 在 Cu 为 3.0%时变化明显, 针状组织 Cu_2Sb 增加了将近一倍, 这可能是导致钎料力学性能下降的主要原因。

3 结 论

1) 当 Cu 含量小于 1.5%时, 钎料合金的熔点变化

较小。当 Cu 含量在 1.5%~5.0%范围内变化时, BiSbCu 合金的熔点随 Cu 含量的增加而下降。

2) 添加适量的 Cu 有利于提高 BiSbCu 钎料的铺展性。在 Cu 含量等于 1.5%时, BiSbCu 合金在紫铜板上的铺展面积最大, 润湿角最小, 润湿性最好。

3) 添加适量的 Cu, 在合金中形成沉淀强化, 有利于提高 BiSbCu 钎料的抗拉强度。但钎料抗拉强度随 Cu 含量的增加而降低, 在 Cu 含量超过 3%时, 钎料的抗拉强度下降明显, 这与针状组织 Cu_2Sb 形态和含量有关。随着 Cu 含量的增多, 针状组织 Cu_2Sb 数量上明显增多, 可能是导致钎料合金力学性能下降的主要原因。综合钎料各种性能比较, (Bi5Sb)1.5Cu 的综合性能最好, BiSbCu 系列钎料的 Cu 含量可控制在 1.5%~2.0%为宜。

REFERENCES

- [1] MCCLUSKEY F P, DASH M, WANG Z, HUFF D. Reliability of high temperature solder alternatives[J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(9/11): 1910-1914.
- [2] YAMADA Y, TAKAKU Y, YAGI Y, NISHIBE Y, OHNUMA I, SUTOU Y, KAINUMA R, ISHIDA K. Pb-free high temperature solders for power device packaging[J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(9/11): 1932-1937.
- [3] YAMADA Y, TAKAKU Y, YAGI Y, NAKAGAWA I, ATSUMI T, SHIRAI M, OHNUMA I, ISHIDA K. Reliability of wire-bonding and solder joint for high temperature operation of power semiconductor device[J]. Microelectronics Reliability, 2007, 47(12): 2147-2151.
- [4] 周 涛, BOBAL T, OUD M, 贾松良. 金锡焊料及其在电子器件封装领域中的应用[J]. 封装与组装, 2005, 5(8): 5-8.
ZHOU Tao, BOBAL T, OUD M, JIA Song-liang. An introduction to eutectic Au/Sn solder alloy and its preformance in miroelectronics/optoelectronics packaging applications[J]. Electrics & Packaging, 2005, 5(8): 5-8.
- [5] 范琳霞, 荆洪阳, 徐连勇. Au80Sn20 无铅钎料的可靠性研究[J]. 电焊机, 2006, 36(11): 14-19.
FAN Lin-xia, JIN Hong-yang, XU Lian-yong. Reliability study of Au80Sn20 lead-free solder[J]. Electric Welding Mechine, 2006, 36(11): 14-19.
- [6] KITAGAWA H, NOGUCHI H, KIYABU T, ITOH M, NODA Y. Thermoelectric properties of Bi-Sb semiconducting alloys prepared by quenching and annealing[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65: 1223-1227.
- [7] MANASIJEVIC D, MINIC D, ZIVKOVIC D, RAJNOVIC D. Experimental study and thermodynamic calculation of Bi-Cu-Sb system phase equilibria[J]. Intermetallics, 2008, 16(1): 107-112.
- [8] KELLOGG H H, KIM Y H, STAPUREWICZ T, VERDONIK D,

- ARCHER G. Mathematical correlation of thermochemical properties for molten Cu-Bi, Cu-Sb, Bi-Sb and Cu-Bi-Sb[C]// Physical Chemistry Committee. Proceedings of an international symposium held at the AIME annual meeting. Warrendale: Metallurgical Society of AIME, 1985: 3-21.
- [9] 虞觉奇. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科技出版社, 1987.
- YU Jue-qi. Binary alloy state atlas[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.
- [10] 刁慧, 王春青, 赵振清, 田艳红, 孔令超. SnCu 钎料镀层与 Cu/Ni 镀层钎焊接头的界面反应[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(3): 410-416.
- DIAO Hui, WANG Chun-qing, ZHAO Zhen-qing, TIAN Yan-hong, KONG Ling-chao. Interfacial reactions between Sn-Cu solder alloy and Cu/Ni coatings during reflow soldering [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(3): 410-416.
- [11] 闫焉服, 刘建萍, 史耀武, 夏志东. Ag 和 Ni 颗粒对 63Sn37Pb 力学性能和润湿性能的影响[J]. 焊接学报, 2004, 25(1): 65-70.
- YAN Yan-fu, LIU Jian-ping, SHI Yao-wu, XIA Zhi-dong. Effect of Ag and Ni particles on mechanical properties and wettability of SnPb composite solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004, 25(1): 65-70.
- [12] 闫焉服, 刘建萍, 史耀武, 夏志东. 银镍金属微细颗粒对锡铅基复合钎料力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(4): 622-626.
- YAN Yan-fu, LIU Jian-ping, SHI Yao-wu, XIA Zhi-dong. Effect of Ag and Ni fine particles on mechanical properties of SnPb composite solder[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(4): 622-626.
- [13] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- ZHANG Qi-yun, ZHUANG Hong-shou. Hand book of soldering and brazing[M]. Beijing: China Machine Press, 1999.
- [14] YOSHIKAZU T, IKUO O, RYOSUKE K, YASUSHI Y, YUJI Y, YUJI N, KIYOHITO I. Development of Bi-base high-temperature Pb-free solders with second-phase dispersion: Thermodynamic calculation, microstructure, and interfacial reaction[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(11): 1926-1932.
- [15] ZHAI Wei, HONG Zhen-yu, WEI Bing-bo. Ternary eutectic growth of Ag-Cu-Sb alloy within ultrasonic field[J]. Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy, 2007, 50(4): 500-508.
- [16] 谢海平, 于大全, 马海涛, 王来. Sn-Zn-Cu 无铅钎料的组织、润湿性和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1694-1699.
- XIE Hai-ping, YU Da-quan, MA hai-tao, WANG Lai. Microstructure, wettability and mechanical properties of Sn-Zn-Cu lead free solder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1694-1699.

(编辑 龙怀中)