

[文章编号] 1004-0609(2002)03-0486-05

# Sr-6Bi-2Ag(Cu, Sb) 无铅钎料合金微观组织分析<sup>①</sup>

黄明亮, 于大全, 王 来, 王富岗

(大连理工大学 材料工程系, 大连 116024)

**[摘 要]** 利用差示扫描量热计(DSC)测定了 Sr-6Bi-2Ag, Sr-6Bi-2Ag-0.5Cu, Sr-6Bi-2Ag-2.5Sb 三种新无铅钎料合金的熔化温度。结果表明, 少量 Cu 的加入能降低 Sr-Bi-Ag 系无铅钎料合金的熔化温度, 而 Sb 的加入使合金的熔化温度升高。利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDX)对合金的微观组织进行了分析与比较, 钎料合金的微观组织与冷却条件和合金元素的含量有关, Sb 的加入使析出相的尺寸细化。硬度测定表明 Sr-Bi-Ag(Cu, Sb) 无铅钎料合金的硬度远大于纯 Sn 的硬度, 加入少量的 Cu(0.5%), Sb(2.5%) 对 Sr-Bi-Ag 系钎料合金的硬度影响较小。

**[关键词]** 无铅钎料; Sr-Bi-Ag; 微观组织; 熔点

**[中图分类号]** TG 425.1

**[文献标识码]** A

Sr-Pb 钎料(特别是 Sr-37Pb), 因具有低成本、良好的导电性、优良的力学性能和焊接性能, 成为目前电子封装与组装最主要的钎焊材料。但是, Sr-Pb 钎料合金中的 Pb 认为是对人类健康和环境最具威胁的 17 种有害化学物质之一。考虑到环境和健康的因素, 欧盟已通过立法将在 2008 年停止使用含铅钎料, 美国和日本也正积极考虑通过立法来减少和禁止铅等有害元素的使用<sup>[1, 2]</sup>。预计在近 10 年内将全面禁止铅的使用。因此, 电子工业中迫切需要研制新的无铅钎料来取代传统的 Sr-Pb 钎料。在这样的社会需要推动之下, 无铅钎料的研究成为新材料研究的热点<sup>[3, 4]</sup>。

由于锡符合金属学、环境、经济、产量等标准, 所研究的无铅钎料合金向锡基的二元或三元合金发展<sup>[5]</sup>。同时, 铟、铋、锌、银也被确定为形成无铅钎料的元素。例如 Sr-52In, Sr-58Bi, Sr-9Zn, Sr-3.5Ag 和 Sr-4.7Ag-1.7Cu 等共晶合金。但这些合金的熔点高于或低于 Sr-Pb 共晶温度(183 °C)。目前电子钎焊技术基于 Sr-Pb 的这一共晶温度, 人们期望通过添加第三组元使新钎料的熔点接近 183 °C。因此, 目前研究的无铅钎料合金向富 Sn(Sn 基)、多合金化组元的方向发展<sup>[5-7]</sup>。Sr-Bi-Ag 系合金因 Bi 的存在使 Sr-Ag 合金熔点降低而成为研究者感兴趣的无铅钎料合金系之一, 加入的 Bi 主要与基体 Sn 发生反应而不与 Ag<sub>3</sub>Sn 发生反应<sup>[8]</sup>。在以前的研究中多选择 Sr-6Bi-2Ag 合金作为研究对象<sup>[9-11]</sup>。

Sr-Bi-Ag 系合金中加入一定量的合金化组元 Cu, Sb 将对合金的熔点、力学和物理性能产生影响。本文作者主要对 Sr-6Bi-2Ag, Sr-6Bi-2Ag-0.5Cu, Sr-6Bi-2Ag-2.5Sb 三种新无铅钎料合金的微观组织进行了研究与比较, 并对其熔点、硬度进行了测定。这三种无铅钎料合金的力学性能、润湿性的测定将在后面的工作中报道。

## 1 实验

### 1.1 合金样品制备

实验原材料选用 Sn 粒(纯度 99.5%)、Bi 粒(纯度 99.999%)、Ag 粒(纯度 99.9%) 和 Sb 粒(纯度 99.999%) 按比例(质量分数)配制后, 放入石英管中加热到 600 °C 保温 20 min 使合金熔化并使合金成分均匀, 随后液态合金冷却结晶。Sr-6% Bi-2% Ag 合金试样快速冷却制备, Sr-6% Bi-2% Ag-0.5% Cu 和 Sr-6% Bi-2% Ag-2.5% Sb 合金试样缓慢冷却制备。

### 1.2 DSC 分析

用 DSC 测定了无铅钎料合金的熔化温度, DSC 分析在高纯 N<sub>2</sub> 保护气氛下进行, 温度范围为 50~500 °C, 加热速度 10 °C/min。

### 1.3 微观组织观察与维氏硬度测定

① [收稿日期] 2001-08-26; [修订日期] 2001-10-29

[作者简介] 黄明亮(1970-), 男, 博士研究生。

将试样打磨、抛光、浸蚀(浸蚀剂为  $V(\text{CH}_3\text{O})$ :  $V(\text{HNO}_3)$ :  $V(\text{HCl}) = 93: 5: 2$ )后,在 MeF-3 型多功能光学显微镜下观察。将试样再次抛光后,利用扫描电子显微镜(SEM)背散射电子成像进行微观组织分析(加速电压 20 kV,工作距离 20 mm),同时利用能谱分析(EDX)对合金微观组织中各相的成分进行了分析。

Vickers 硬度测定中载荷 100 g,加载时间 30 s。

## 2 结果与分析

### 2.1 DSC 分析

由图 1 所示的 DSC 分析曲线可知 Sn-6Bi-2Ag 合金的熔化区间为 209.38~218.53 °C; Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 合金的熔化区间为 204.69~212.04 °C; Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 合金的熔化区间为 212.63~223.10 °C。可见向 Sn-6Bi-2Ag 无铅钎料合金中加入少量的 Cu 可降低 Sn-Bi-Ag 系合金的熔化温度;而加入 Sb 使合金的熔化温度升高。这三种无铅钎料合金中 Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 的熔化温度最理想。

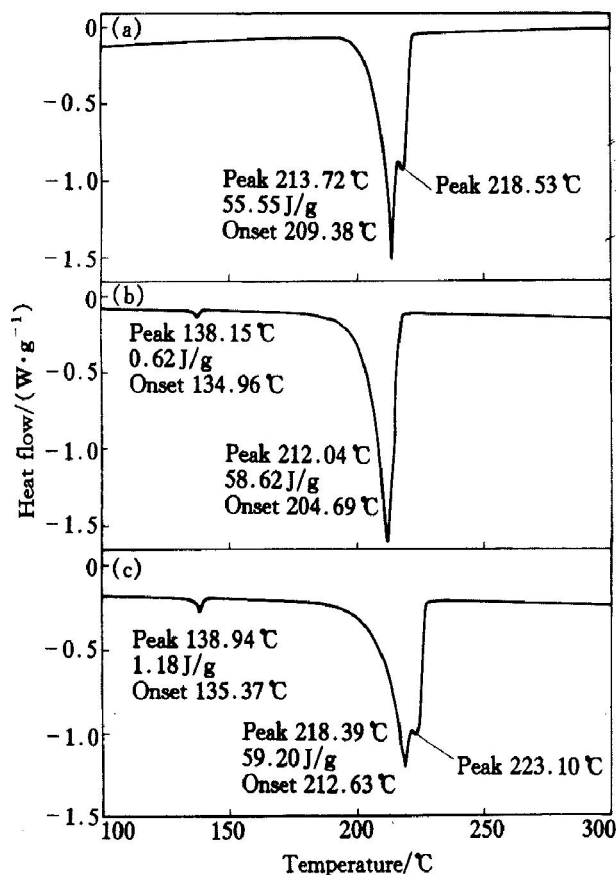


图 1 无铅钎料合金 DSC 分析曲线

Fig. 1 DSC profiles of lead-free solder alloys  
(a) —Sn-6Bi-2Ag; (b) —Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu;  
(c) —Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb

后两种合金在 138 °C 附近都出现一较小的吸热峰,这说明结晶的钎料合金中存在有少量的 Sn-Bi 二元共晶(共晶温度 138 °C)。Vincent 等人<sup>[5]</sup>的研究中也发现有相同的结果,即含 Bi 多组元 Sn 基无铅钎料合金的结晶过程中会析出少量的 Sn-Bi 二元共晶。这主要是由于含 Bi 多组元 Sn 基合金的结晶过程中最后凝固的是低熔点的 Sn-Bi 二元共晶。低熔点 Sn-Bi 二元共晶的析出将引起钎焊接头发生翘起(lift off)<sup>[5]</sup>,影响钎焊接头的可靠性。快速冷却可减小析出低熔点 Sn-Bi 共晶的程度,本实验中通过快速冷却制备的 Sn-6Bi-2Ag 合金 DSC 分析中几乎不出现低熔点 Sn-Bi 二元共晶。

### 2.2 光学显微镜组织分析

图 2 所示是快速冷却制备的 Sn-6Bi-2Ag 合金样品的微观组织。在低的放大倍数下(图 2(a)),可以观察到合金的组织具有明显的柱状晶的特征。在较高的放大倍数下(图 2(b)),可以观察到 Bi 相和金属间化合物  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  呈网络状在 Sn 的枝晶间析出,Bi 的颗粒较小(约 1  $\mu\text{m}$  左右), $\text{Ag}_3\text{Sn}$  颗粒更加细小。

图 3 所示是缓慢冷却制备的 Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 合金样品的微观组织。从图 3(a)可以看到在 Sn 的基体上弥散分布着针状的金属间化合物  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  和颗粒状的 Bi。在较高的放大倍数下(图 3(b)),可以观察到金属间化合物  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  颜色相对较暗,呈针状析出;Bi 相的颜色相对较亮,呈细小颗粒状或小块状析出且尺寸分布不均匀。针状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  直径 1~2  $\mu\text{m}$ 、长约 20~60  $\mu\text{m}$ 。细小颗粒状 Bi 的尺寸约 1  $\mu\text{m}$  或更细小,小块状 Bi 的尺寸相对较大,有的可达 10  $\mu\text{m}$  左右。

图 4 所示是缓慢冷却制备的 Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 合金样品的微观组织。Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 合金的组织与 Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 合金的组织大致相似,即 Sn 的基体上弥散分布着针状的金属间化合物  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  和颗粒状的 Bi。但与 Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 合金的微观组织相比,Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 合金的组织中针状  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  和颗粒状 Bi 的尺寸明显细化。针状的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  直径 1  $\mu\text{m}$ 、长约 20~60  $\mu\text{m}$ 。颗粒状 Bi 的尺寸约 1  $\mu\text{m}$ ,也可观察到少量块状的 Bi 相。

### 2.3 SEM 和 EDX 分析

为了进一步验证光学显微镜的观察结果,确定析出相的类型与成分,同时用 SEM,EDX 对这三种无铅钎料合金样品进行了分析。

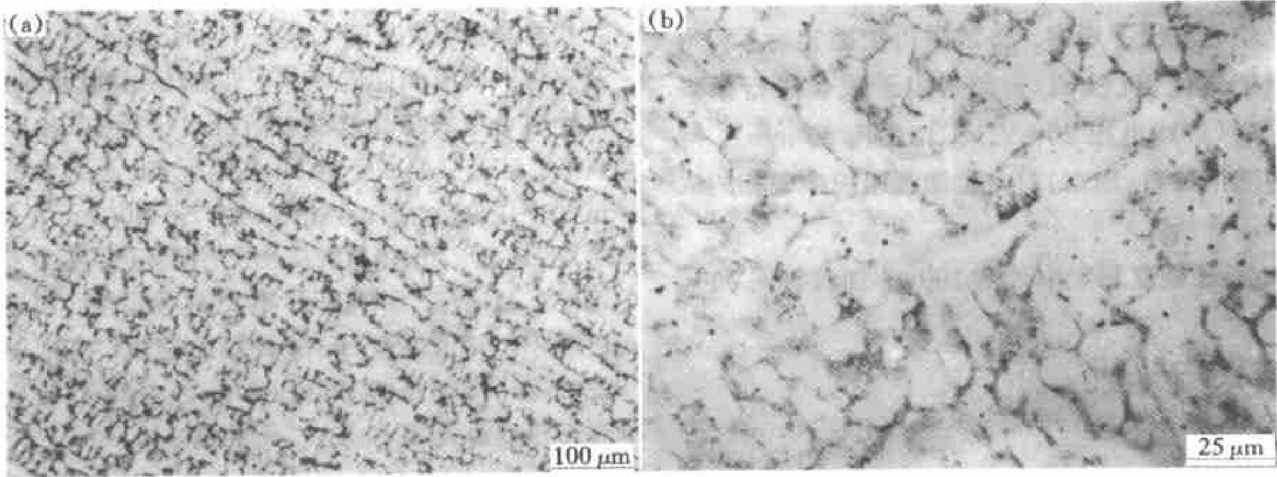


图 2 Sn-6Bi-2Ag 合金的微观组织(快速冷却)

Fig. 2 Optical micrographs of Sn-6Bi-2Ag solder alloy (rapidly solidified)

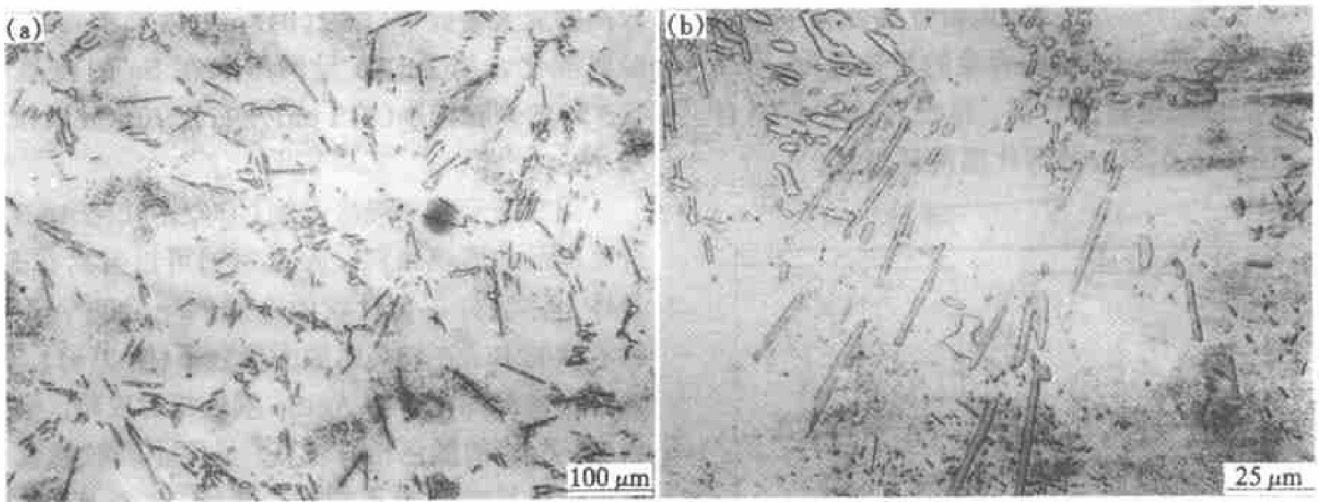


图 3 Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 合金的微观组织(缓慢冷却)

Fig. 3 Optical micrographs of Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu solder alloy (slowly solidified)

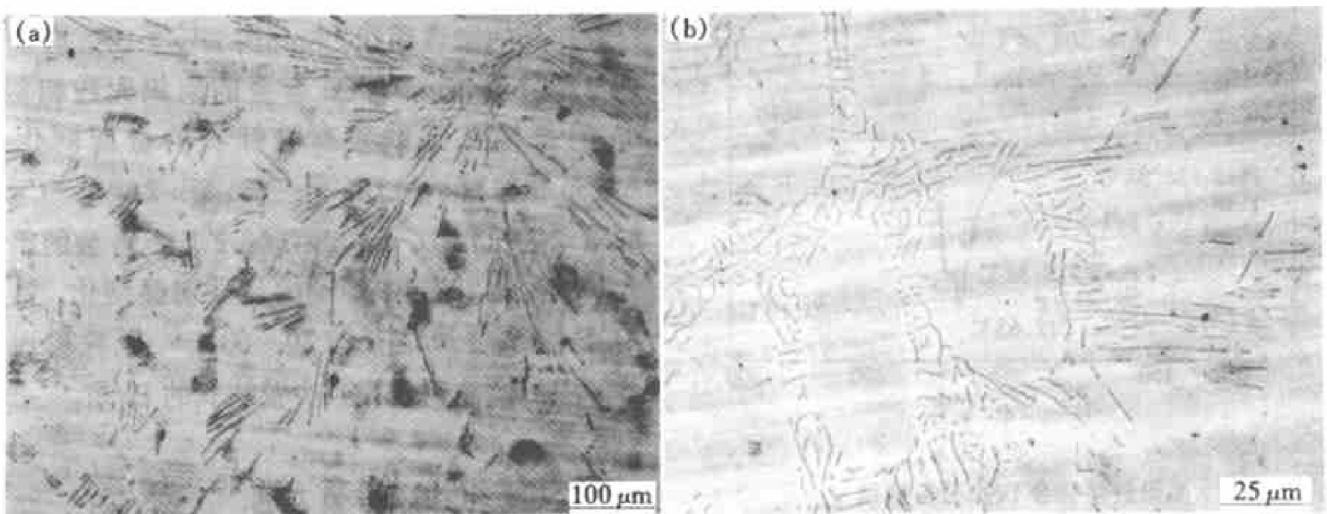


图 4 Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 合金的微观组织(缓慢冷却)

Fig. 4 Optical micrographs of Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb solder alloy (slowly solidified)

图 5(a) 所示是快速冷却的 Sn-6Bi-2Ag 合金背散射电子成像。白色的颗粒状析出相 Bi 呈网络状分布在 Sn 的枝晶间。由于  $Ag_3Sn$  颗粒尺寸细小且背散射电子成像时与基体 Sn 的衬度差较小的缘故, 在该放大倍数下不能明显观察到。

图 5(b) 所示是缓慢冷却的 Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 合金的背散射电子成像。白色的 Bi 相呈细小颗粒

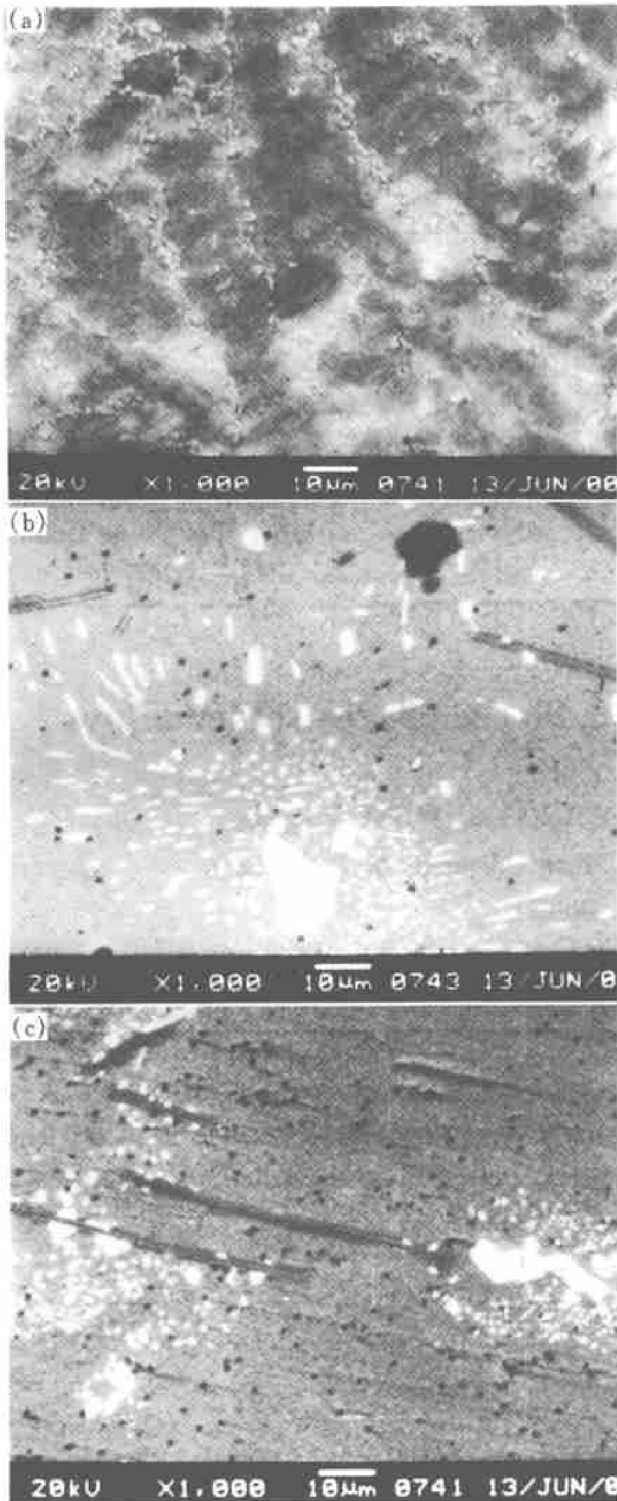


图 5 SEM 背散射电子成像

Fig. 5 SEM micrographs of lead-free solder alloys

(a) —Sn-6Bi-2Ag; (b) —Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu;

(c) —Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb

状或小块状在 Sn 的基体上析出, 针状的  $Ag_3Sn$  呈深灰色。

图 5(c) 所示是缓慢冷却的 Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 合金的背散射电子成像。白色的 Bi 相呈细小颗粒状析出, 也有少量小块状。针状的  $Ag_3Sn$  呈深灰色。虽然该合金中含有 2.5% Sb, 分析中没有观察到 Sb 或富 Sb 的析出相。EDX 分析表明 Sb 完全固溶到基体 Sn 中, 故没有含 Sb 的析出相出现。然而 Sn-6Bi-2Ag, Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 合金微观组织中基体 Sn 的成分接近纯 Sn。Sb 的加入使 Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 合金中的析出相  $Ag_3Sn$  和 Bi 的尺寸更加细小。

## 2.4 硬度测定

为了比较各合金的硬度, 采用完全相同的制备方法制备了纯 Sn 的样品(缓慢冷却), 对纯 Sn 和各合金的硬度进行了测定(见表 1)。这三种无铅钎料合金的硬度远远大于纯 Sn 的硬度, 这是由于第二相  $Ag_3Sn$  和 Bi 相的弥散强化以及 Sb 的固溶强化造成的。但在 Sn-6Bi-2Ag 合金中加入 0.5% Cu 或 2.5% Sb 对合金的硬度影响较小。

表 1 各无铅钎料合金的维氏硬度

Table 1 Vickers microhardness of lead-free solder alloys

Alloy	HV
Sn	7.3
Sn-6Bi-2Ag	27.6
Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu	28.0
Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb	28.1

## 3 结论

1) Sn-6Bi-2Ag 的熔化区间为 209.38~218.53 °C; Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 的熔化区间为 204.69~212.04 °C; Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 的熔化区间为 212.63~223.10 °C。Cu 的加入能降低无铅钎料合金的熔化温度, 而 Sb 的加入使合金的熔化温度升高。Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 的熔化温度最理想。

2) 快速冷却的 Sn-6Bi-2Ag 合金的微观组织: 细小颗粒状 Bi 相和金属间化合物  $Ag_3Sn$  呈网络状在接近纯 Sn 的枝晶间析出。缓慢冷却的 Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu 合金的微观组织: 针状的金属间化合物  $Ag_3Sn$ 、颗粒状或小块状的 Bi 相在纯 Sn 的基体上析出。缓慢冷却的 Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb 合金的微观组

织: 针状的金属间化合物  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 、颗粒状和小块状的 Bi 相在 Sn 的基体上析出; Sb 完全固溶到基体 Sn 中形成固溶体; 加入 Sb 使  $\text{Sn-Bi-Ag-Cu}$  合金中析出相  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  和 Bi 的尺寸明显细化。

3)  $\text{Sn-Bi-Ag}$  (Cu, Sb) 无铅钎料合金的硬度远大于纯 Sn 的硬度, 加入少量的 Cu (0.5%), Sb (2.5%) 对  $\text{Sn-6Bi-2Ag}$  系无铅钎料合金的硬度影响较小。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Lee N C. Lead-free soldering where the world is going [J]. *Advancing Microelectronics*, 1999, 26(5): 29-35.
- [ 2 ] Lee N C. Getting ready for lead-free solders [J]. *Soldering & Surface Mount Technology*, 1997, 28: 65-68.
- [ 3 ] Glazer J. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly [J]. *Int Mater Rev*, 1995, 40: 60-93.
- [ 4 ] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics [J]. *Mater Sci Eng*, 2000, R27: 95-141.
- [ 5 ] Vincent J H, Humpston G. Lead-free solders for elec-

tronic assembly [J]. *GEC J Res*, 1994, 11: 76-89.

- [ 6 ] Jacobson D M, Humpston G. Depressing the melting point of solders and brazes by eutectic alloying [J]. *GEC J Res*, 1995, 12: 112-121.
- [ 7 ] Jacobson D M, Harrison M R. Lead-free soldering: a progress report [J]. *The GEC J Technol*, 1997, 14: 98-109.
- [ 8 ] Vianco P T, Rejent J A. Properties of ternary Sn-Ag-Bi solder alloys ( I ) —thermal properties and microstructural analysis [J]. *J Electron Mater*, 1999, 28: 1127-1137.
- [ 9 ] Wu C M L, Huang M L, Lai J K L, et al. Developing a lead-free solder alloy Sn-Bi-Ag-Cu by mechanical alloying [J]. *J Electron Mater*, 2000, 29: 1015-1020.
- [ 10 ] Huang M L, Wu C M L, Lai J K L, et al. Microstructural evolution of a lead-free solder alloy Sn-Bi-Ag-Cu prepared by mechanical alloying during thermal shock and aging [J]. *J Electron Mater*, 2000, 29: 1021-1026.
- [ 11 ] 黄明亮. 电子封装无铅钎料的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2001.
- HUANG Ming-liang. Development of lead-free solder alloys in electronic packaging [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2001.

## Microstructures of Sn-6Bi-2Ag(Cu, Sb) lead-free solder alloys

HUANG Ming-liang, YU Da-quan, WANG Lai, WANG Fu-gang

(Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology,  
Dalian 116024, China)

**[ Abstract ]** The melting ranges of the three new lead-free solder alloys Sn-6Bi-2Ag, Sn-6Bi-2Ag-0.5Cu, Sn-6Bi-2Ag-2.5Sb were measured by a differential scanning calorimeter (DSC). The addition of Cu decreases the melting range of solder alloy, while that of Sb increases the melting range. Their microstructures were revealed by using optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The microstructures of solder alloys strongly depend on the cooling condition and the alloying addition, Sb dissolves in Sn and decreases the precipitation phase sizes of Bi and  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . It is shown that the additions of Cu and Sb have a weak effect on the microhardness of the solder alloys.

**[ Key words ]** lead-free solder; Sn-Bi-Ag; microstructure; melting point

(编辑 何学锋)