

Bi 掺杂对 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料电化学腐蚀性能及枝晶生长的影响

华 丽^{1,2,3}, 郭兴蓬¹, 杨家宽²

(1. 华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074; 2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 武汉 430074;
3. 湖北第二师范学院 化学与生命科学学院, 武汉 430205)

摘 要: 采用动电位扫描和交流阻抗等方法研究 Bi 掺杂对 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料在 3.5% NaCl(质量分数)溶液中电化学腐蚀性能及枝晶生长的影响; 采用 SEM 和 XRD 技术分析其腐蚀形貌及成分。结果显示: 随着 Bi 含量增加, 腐蚀电流密度增大, 但自腐蚀电位不呈规律性变化。阻抗谱显示: 掺杂前后阻抗谱特征相同, 均可用两个时间常数的等效电路模型表示, 其拟合误差 $<5\%$ 。随着 Bi 含量的增加, 容抗弧半径减小, 电荷传递电阻和腐蚀产物膜电阻均减小, 耐蚀性能降低。SEM 像显示, Bi 掺杂对钎料在介质中电化学迁移速度有减缓作用, 因而对迁移所致的枝晶生长具有抑制作用。XRD 谱显示, 枝晶主要成分为 Sn 和 Cu_6Sn_5 , 同时伴有少量的 Bi 和 Ag_3Sn 。

关键词: Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料; Bi 掺杂; 腐蚀行为; 枝晶生长; 抑制作用

中图分类号: O646.6

文献标志码: A

Effects of Bi doping on electrochemical corrosion and dendrite growth suppression of lead-free Sn-3.0Ag-0.5Cu solder

HUA Li^{1,2,3}, GUO Xing-peng¹, YANG Jia-kuan²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
3. School of Chemistry and Life Science, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China)

Abstract: The effects of Bi doping on the electrochemical corrosion characteristics and dendrite growth behavior of lead-free Sn-3.0Ag-0.5Cu solder in 3.5% NaCl solution (mass fraction) were investigated by potentiodynamic polarization and AC impedance measurement. The surface morphologies and elemental compositions of various elements in the solder were determined by analyzing the corrosion product formed on the specimen using SEM and XRD techniques. The results show that the corrosion current density increases with increasing Bi content. However, the corrosion potential does not change regularly. All of impedances of Sn-Ag-Cu solder with and without Bi doping have the same characteristics, the equivalent circuit with two time constants can preferably fit the electrochemical impedance spectroscopy of Sn-Ag-Cu-xBi with error less than 5%, which shows that all electrochemical corrosion characteristics have similar regularities. The impedance arc radius decreases when the Bi content increases, which shows that anti-corrosion capacity decreases with increasing Bi content. The SEM results show that the dendrite growth due to electrochemical migration can be suppressed. XRD results show that the main contents on dendrite are Sn, Cu_6Sn_5 , also tiny Bi and Ag_3Sn .

Key words: Sn-3.0Ag-0.5Cu solder; Bi doping; corrosion behavior; dendrite growth; suppression action

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50671040, 50871044); 湖北省教育厅高校产学研合作重点资助项目(C2010071); 湖北省教育厅重点项目(D20093103); 湖北第二师范学院优秀中青年创新团队建设计划项目; 湖北第二师范学院应用化学重点学科建设计划项目; 湖北第二师范学院校管重点项目(2009A005)

收稿日期: 2010-12-20; **修订日期:** 2011-07-15

通信作者: 郭兴蓬, 教授, 博士; 电话: 027-87543432; E-mail: guoxp@mail.hust.edu.cn

随着全球无铅化要求, 微电子封装使用无铅钎料替代 Sn-37Pb 已成必然趋势。目前, 常见无铅钎料为 Sn-Cu、Sn-Zn、Sn-Ag-Cu 和 Sn-Ag 等体系。其中, Sn-Ag-Cu 系钎料应用最为广泛, 其较优的焊接性能、较好的机械强度已经得到广泛认可, 但这种焊料在回流和老化实验中极易形成金属间化合物(IMC), 随着回流时间的延长和温度的升高, IMC 呈现极性增厚^[1-3]。IMC 较脆、易断裂, 使封装中出现服役失效, 甚至导致工程事故。为了改善钎料性能, 一些研究者提出在上述钎料基体中添加稀有金属如 Bi、Sb、In、Ga、Ce 和 Ge 等^[4-6]以克服上述缺点, 同时降低合金的熔点, 增加焊料与基板的润湿性, 提高可焊性。LI 和 SHI^[7]的研究表明: 添加 Bi 可以使 Sn-3.0Ag-0.5Cu IMC 的颗粒尺寸更加细小, 抑制 IMC 生成, 从而提高其机械强度、耐高温老化和耐应力蠕变等性能。但 Bi 掺杂后, 钎料的其他性能如耐湿热环境中腐蚀及液膜存在下抗电化学迁移是否有效, 鲜见报道。本文作者采用动电位扫描和交流阻抗等电化学方法并结合 SEM 和 XRD 等分析手段对 Bi 掺杂前后无铅钎料的腐蚀及电化学迁移行为的影响进行探讨, 以期为新型无铅焊料开发提供基础数据。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器: TCW-32A 型智能化精密温度控制仪(武汉华中电炉设备有限公司制造)、CorrTest™ CS 电化学工作站(武汉科思特仪器有限公司制造)、TG328A 分析天平(上海上天精密仪器有限公司制造)、ESEM 环境扫描电镜(Quanta 200, FEI 公司制造)和 X 射线衍射仪(X'Pert PRO XRD, 荷兰帕纳科公司制造)。

药品: 丙酮、乙醇、E-44 环氧树脂、邻苯二甲酸二甲酯、乙二胺、氯化钠均为分析纯。Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊膏(日本千住公司制造)、高纯 Bi 金属($\geq 99.99\%$, 北京蒙泰有研技术开发中心生产)。

1.2 合金制备

采用直径为 1 cm、高为 1.5 cm 铁锭作为模板, 以 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊料为基体, 向其中添加不同含量的 Bi 金属, 在电炉中于 300 °C 下熔炼 4 h。为了防止焊料合金氧化, 在熔化过程中添加甘油保护, 即先将甘油加入铁锭底部, 再加焊料, 等焊料全部加好后, 再在上面铺一层甘油。熔融过程中通高纯 N₂ 保护并隔 30 min 搅拌 1 次, 熔融后合金直接倒入小铁锭中, 在

室温下冷却。将准备好的试样采用环氧树脂进行封装, 分别用 200[#]、400[#]和 800[#] SiC 砂纸打磨工作电极直至露出光滑表面, 然后用丙酮和乙醇清洗表面备用。

1.3 枝晶生长实验

图 1 所示为枝晶生长实验示意图。将熔炼好的两对相同 Bi 含量的圆柱状工作电极用环氧树脂密封, 一端用砂纸打磨出光滑表面, 另一端引出导线连接直流电源, 外加电场为 5 V。实验结束后, 取出试样进行 ESEM 及 XRD 分析。

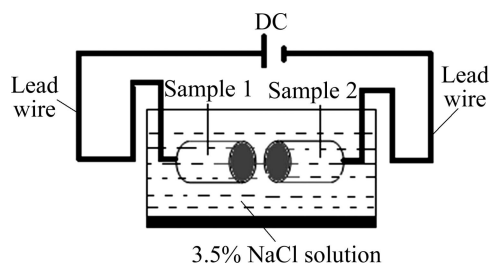


图 1 枝晶生长实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of dendrite growth experiment

1.4 腐蚀实验

采用 CS350 电化学工作站分别测量 Bi 掺杂前后 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料在 3.5% NaCl 溶液中的动电位扫描曲线。Bi 添加量对应为试样 1: 2%; 试样 2: 5%; 试样 3: 10%。实验前, 3.5% NaCl 溶液通 N₂ 除氧 1 h (N₂ 流量为 1 mL/s)。实验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 并用饱和 KCl 溶液作盐桥。辅助电极为 Pt 片电极, 工作电极与辅助电极间距为 35~40 mm。电位扫描范围为-200~800 mV(vs SCE), 扫描速率为 0.5 mV/s, 实验温度为室温(25±2) °C, ESEM 分析腐蚀形貌。交流阻抗选取的激励信号幅值为±5 mV, 测试频率范围为 100 mHz~10 kHz, 从高频向低频扫描, 且用 CorrZviewVers.2.7 软件对阻抗谱进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化

KEUN 等^[8]报道, Bi 添加会使 Sn-Zn 钎料在湿热环境下的抗氧化性能降低, Bi 是否导致 Sn-Ag-Cu 钎料合金耐蚀性能降低是其研究重点。图 2 所示为 Sn-3.0Ag-0.5Cu、Sn-3.0Ag-0.5Cu+xBi (x=2%, 5%, 10%; 分别标记为试样 1, 2, 3)在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线, 对其阴极极化曲线进行 Tafel 拟合的结

果列于表 1。从表 1 可知, Bi 掺杂自腐蚀电位变化无规律性, 但腐蚀电流密度(I_{corr})随着 Bi 含量增加而增大; Bi 加入后钎料较之未掺杂时更易被腐蚀。一般地, 在微电子封装中所用的焊料, Bi 的添加量不宜大于 10%^[9], Bi 加入量增大, 钎料硬而脆, 加工性能降低, 合金延展性和耐冲击性变差^[10]; 但 Bi 的添加量也不宜过低, 过低起不到降低熔点的作用。因此, Bi 的适宜添加量为 2%~3%^[11-12]。极化后试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 10 d 后的腐蚀形貌如图 3 所示。两者有较大差异, 掺杂后腐蚀形貌更加细致均匀, 但组织疏松, 易于脱落, 这可能是 Bi 添加细化了基体合金组织所致。

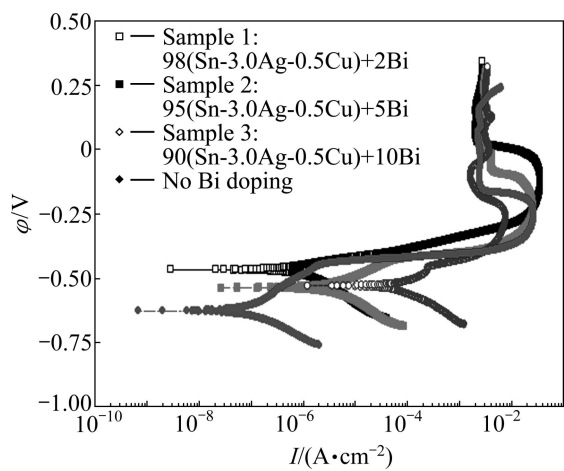


图 2 3.5%NaCl 溶液中不同含量 Bi 掺杂 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder doped with different Bi contents in 3.5% NaCl solution

表 1 Sn-3.0Ag-0.5Cu-xBi 钎料动电位极化曲线的拟合参数
Table 1 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curves of Sn-3.0Ag-0.5Cu-xBi solder

Sample No.	Mass fraction of Bi doping/%	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
Without Bi	0	-0.626	0.100 44	-106
1	2	-0.466	1.379 4	-150
2	5	-0.536	4.532 1	-137
3	10	-0.529	81.083 0	-126

到目前为止, 没有 Sn-Ag-Cu-Bi 四元合金相位图可供查阅, OHNUMA 等^[13]和 YE 等^[14]将此四元合金分成 4 个三元共晶体系, 分析其合金相并将结果连成一体, 即为 Sn-3.0Ag-0.5Cu-xBi 四元共晶体系, 认为 Sn-3.0Ag-0.5Cu-xBi 的微观组织为 β -Sn+Sn-Ag-Cu 三元共晶组织+金属间 IMC 化合物(Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 和

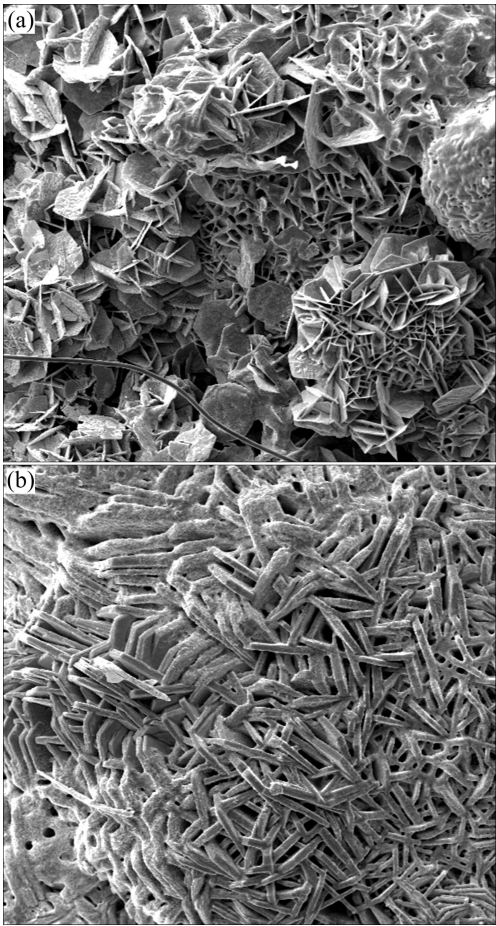


图 3 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 10 d 后的腐蚀 SEM 像

Fig. 3 Corrosion SEM images of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder dipping in 3.5% NaCl solution for 10 d: (a) Without Bi doping; (b) Bi doping in 2%

Cu_3Sn)和富 Bi 相, 这一结果在文献[7]中得到证实。攀志罡^[15]和李晓燕等^[16]指出: 湿热环境下腐蚀是以共晶组织和富 Sn 相为阳极、IMC 为阴极的电化学腐蚀过程。由于 IMC 的抗腐蚀能力很强, 因此, 共晶组织的腐蚀以纯 Sn 为主。在焊料在回流过程中, 由于温度推动力致使 Sn 原子沿着 IMC 与共晶组织的边界扩散而沉积在 IMC 上(Sn 偏析)。与本体相比, Sn 的腐蚀更易在偏析相发生, 而 MULUGETA 和 GUNA^[17]指出: Bi 的添加使 IMC 晶粒更细、晶界周长增加、单位长度上沉积的 Sn 粒更多。虽然添加少量 Bi (<3%)会在一定程度上抑制 Sn 向晶界边界偏析, 但与前者相比, 这种影响甚微。因此, 相对而言, Bi 添加使形成的 Sn 粒更多、更小, 图 4 也说明了这一点。图 4(a)所示为未加入 Bi 时 SAC 钎料在 300 ℃下熔炼 4 h 冷却后的 SEM 像, 而图 4(b)~(d)所示分别为加入 2%Bi、5%Bi

和 10%Bi 后 SAC 钎料在相同条件下熔炼及冷却后的 SEM 像。这些 SEM 像中只可见粒度较大的 IMC (Cu_6Sn_5) 和共晶结构(以 Sn 为主), 其他结构大部分被 IMC 覆盖, 很难清楚识别。从图 4 中可以看出, 随着 Bi 含量增加, 形成的 IMC 和共晶组织变细, 粒度变小, 而 Sn 为腐蚀活性点, 单位面积上颗粒越多, 腐蚀电流密度越高, 腐蚀速率越快, 焊料合金的耐腐蚀性能越差。因此, 随着 Bi 含量增加, 钎料体系的耐腐蚀性能下降。

2.2 交流阻抗

对不同含量 Bi 掺杂试样进行实验, 并与未掺杂样品对比, 其电化学阻抗谱 Nyquist 和 Bode 图分别如图 5 和 6 所示。采用 Mansfeld 等效电路(见图 7)对数据进行拟合, 拟合参数列于表 2。其中: R_1 代表溶液电阻; 常相位角元件 C_{PE1} 和 C_{PE2} 分别代表电极双电层电容和腐蚀产物膜电容; R_2 电荷传递电阻; R_3 和 L_1 分别为与腐蚀产物膜溶解过程相关的电阻和电感。从 Nyquist 和 Bode 图可以看出, 拟合曲线和真实曲线非常逼

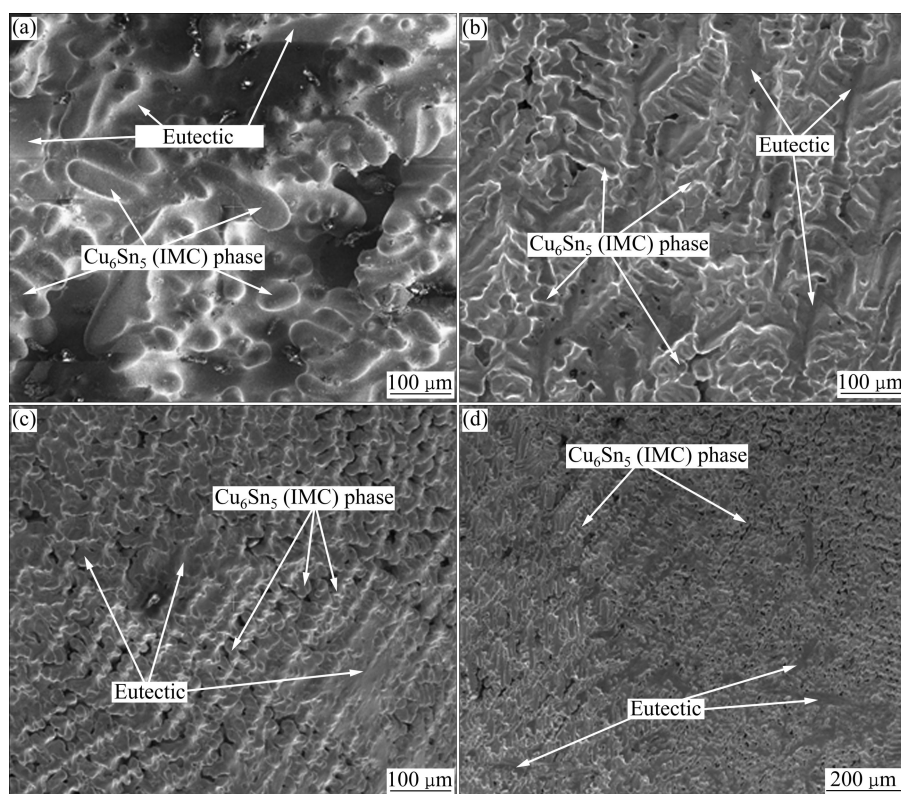


图 4 不同含量 Bi 掺杂 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料合金相的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder alloy with different Bi doping: (a) Without Bi doping; (b) 2% Bi doping; (c) 5% Bi doping; (d) 10% Bi doping

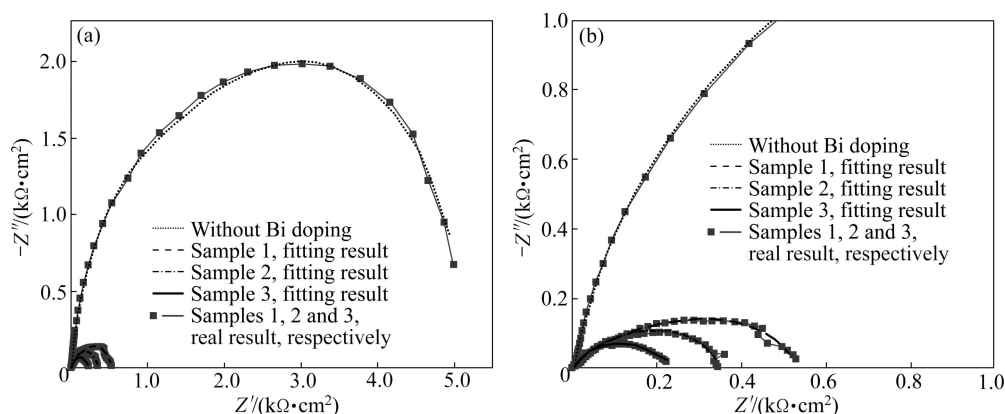


图 5 样品 1、2、3 和未掺杂后试样在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig. 5 Nyquist figures of samples 1, 2, 3 and undoped sample in 3.5% NaCl solution: (a) Original figure; (b) Magnified figure

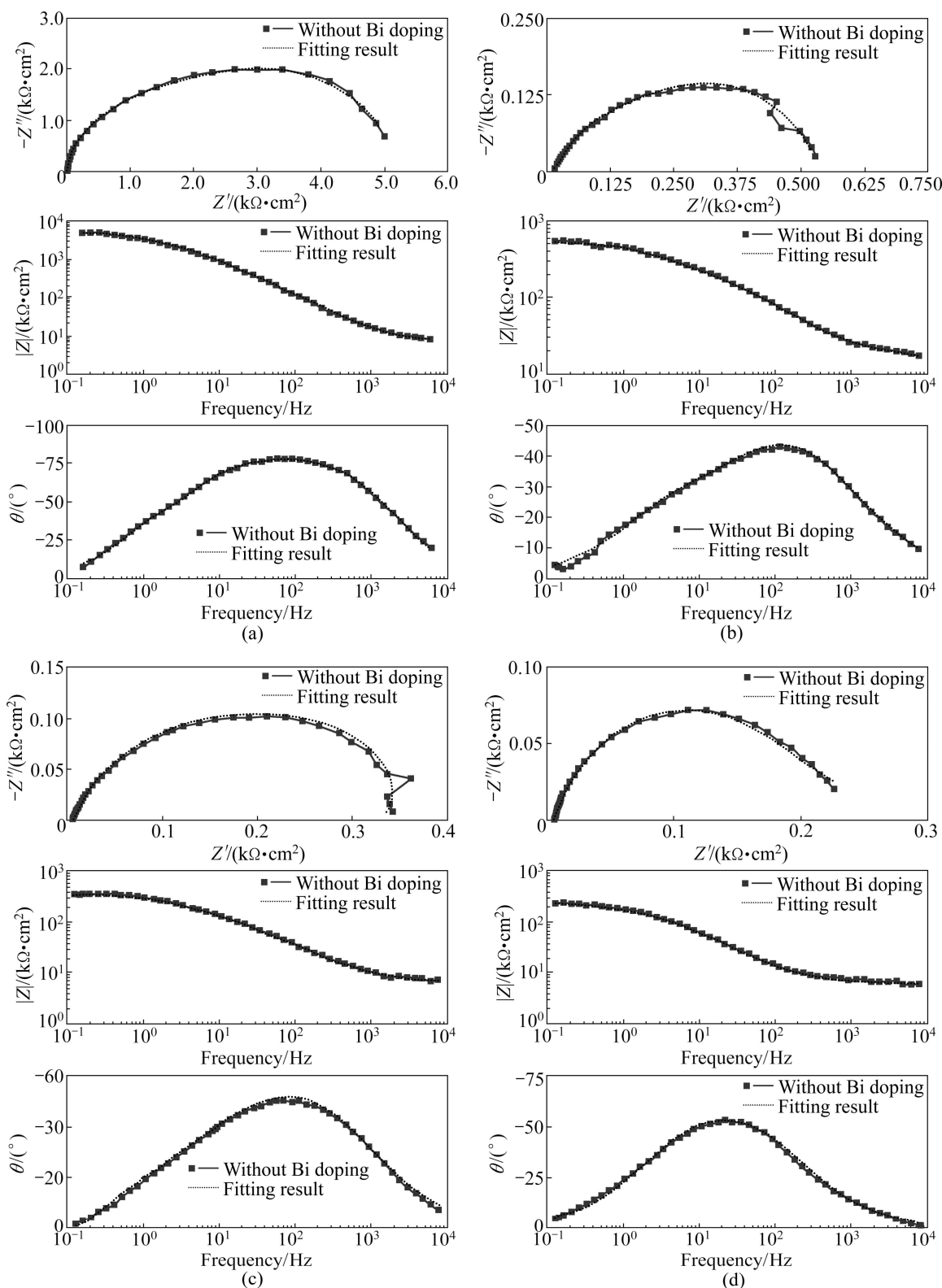


图 6 试样 1、2、3 和未掺杂试样在 3.5% NaCl 溶液中的 Bode 图

Fig. 6 Bode figures of undoped and doped samples 1, 2 and 3 in 3.5% NaCl solution: (a) Without Bi doping; (b) Sample 1; (c) Sample 2; (d) Sample 3

近, 在高频端(100 Hz~10 kHz)出现了比较规则、压扁的半圆容抗弧, 且随着 Bi 含量增加, 容抗弧半径减小, 电极阻抗减小, 耐蚀性能降低; 未掺杂 Bi 和 3 种不同

含量 Bi 掺杂后, 阻抗谱特征相似, 均可用两个时间常数表示。高频部分(100 Hz~10 kHz)和低频部分(100 mHz~100 Hz)。高频容抗弧反映工作电极表面和溶液

表 2 不同 Bi 掺杂量 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料的交流阻抗拟合结果

Table 2 Fitting results of AC impedance of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder doped with different Bi contents						
Sample No.	$R_1/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_{PE1}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{H}_2^{1-n_1})$	$R_2/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_{PE2}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{H}_2^{1-n_1})$	$R_3/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	L_1/mH
Without Bi doping	7.79	2.26×10^{-5}	3634	6.50×10^{-5}	1 552.0	0.795
1	15.84	1.26×10^{-4}	288.3	4.59×10^{-4}	235.7	1.068
2	6.48	2.3×10^{-4}	232	6.43×10^{-4}	116.4	0.311
3	6.26	5.91×10^{-4}	200.5	5.65×10^{-3}	18.1	0.203

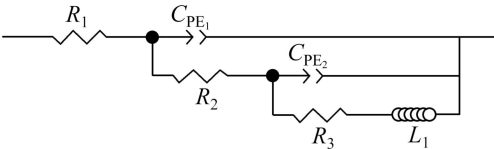


图 7 不同 Bi 掺杂形成的 Sn-3.0Ag-0.5Cu+xBi 钎料的阻抗等效电路

Fig. 7 Impedance equivalent circuit of Sn-3.0Ag-0.5Cu+xBi solder doped with different Bi contents

双电层电容之间的弛豫过程; 低频部分容抗弧都并非严格的半圆而是略有偏离, 这可能是工作电极和溶液界面存在的弥散效应所致。产生这种效应的原因可能是在试验开始阶段, Cl^- 优先在工作电极表面发生吸附, 然后随着 Sn 的溶解, 这种吸附过程与电化学反应过程叠加, 最后使低频部分容抗弧略有偏离。由表 2 中拟合数据可知, 随着 Bi 含量增加, 双电层电容和腐蚀产物膜电容(C_{PE1}, C_{PE2})均变大, 而电荷传递电阻(R_2)和腐蚀产物膜相关的电阻(R_3)均变小, 进一步说明耐蚀性能随着 Bi 含量增大而降低。所有拟合结果的相对误差小于 5%, 表明采用这种 Mansfield 等效电路模型能够较好地描述掺杂前后焊料体系在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为。

2.3 Bi 添加对枝晶生长的抑制作用

电化学迁移是指在电场作用下, 金属离子溶解后发生定向移动过程, 此过程会导致枝晶生长。与内应力不均所致的晶须生长不同, 枝晶生长是在介质存在条件下发生金属离子阳极溶解、阴极电化学沉积所致。电子电气产品在使用过程中, 由于水汽凝聚而在其表面形成一层液膜, 当空气污染物如硫的氧化物、氧氮化物、硫化氢、烃类及其衍生物等溶解其中时会产生强电介质, 在电场作用下, 钎料中金属离子会发生溶解和定向移动并在阴极沉积, 当沉积出的枝晶达到一定长度后, 会使 PCB 板相邻布线之间互相连接, 形成短路, 这也是影响电子产品可靠性重要因素之一, 尤其是当电子封装技术朝着微/纳超细间距、高集成度方向发展, 减缓、抑制或阻止枝晶生长也是该领域中

急需解决问题之一。Bi 能降低无铅焊料合金的熔点^[18], 但含 Bi 钎料性能是否可与 63Sn-37Pb 的相比, 除机械强度和润湿性外, 电化学迁移也值得深入研究。实验结果显示, 在湿热环境中加载电场, Bi 钎料同样会出现富 Sn 相枝晶生长。图 8(a)所示为 98(Sn-3.0Ag-0.5Cu)+2Bi 钎料电化学迁移后长出的枝晶的 SEM 像。肉眼观察为灰白色鳞片状物, 每个鳞片均由有规则形

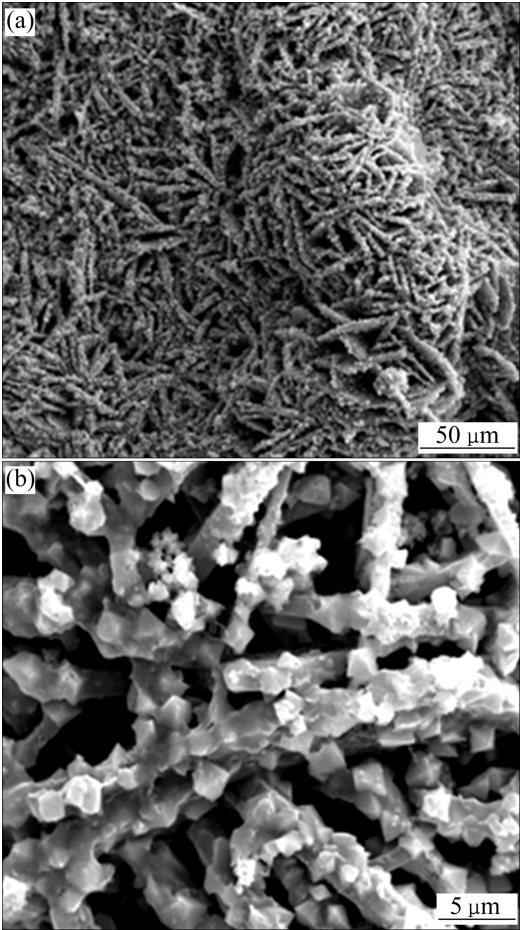


图 8 98(Sn-3.0Ag-0.5Cu)-2Bi 在 3.5%NaCl 溶液及 5 V 电场中枝晶生长 80 h 后的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of dendrites of 98(Sn-3.0Ag-0.5Cu)-2Bi solder in 3.5% NaCl solution after 80 h dipping in electric field of 5 V: (a) Dendrites; (b) Crystals of dispersed dendrites on board

状的晶粒组成(见图 8(b)), 类似于金刚石的晶体结构。枝晶生长 80 h 后(0.5 cm 间距), 两电极间电流急剧上升, 出现了桥连短路。在相同条件下对未掺杂 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料进行枝晶生长实验, 其结果如图 9(a)所示, 晶粒结构呈扇贝状(见图 9(b)), 肉眼观察阴极表面有白色刺状物, 同样间距下的桥连时间为 10 h, 在相同条件下较掺杂 2%Bi 时所需的时间(80 h)要少得多, 说明 Bi 掺杂后使枝晶生长速度变慢。且 Bi 掺杂后形成的枝晶形状大小一致, 无个别大枝晶伸出, 结构致密, 阻止了内部组织中 Sn 粒进一步溶解和离子扩散、迁移运动。而未添加 Bi 时, 可以长出 100~200 μm (32 h)大小不等的长枝晶, 且不同方向枝晶生长速率极为不均, 出现了主生长、次生长及第三级生长。当延长时间或加大电场时, 则无数树枝状枝晶纵横交错, 其长度与腐蚀时间和加载电场密切相关, 产物极易脱落, 导致内部离子进一步向溶液迁移。

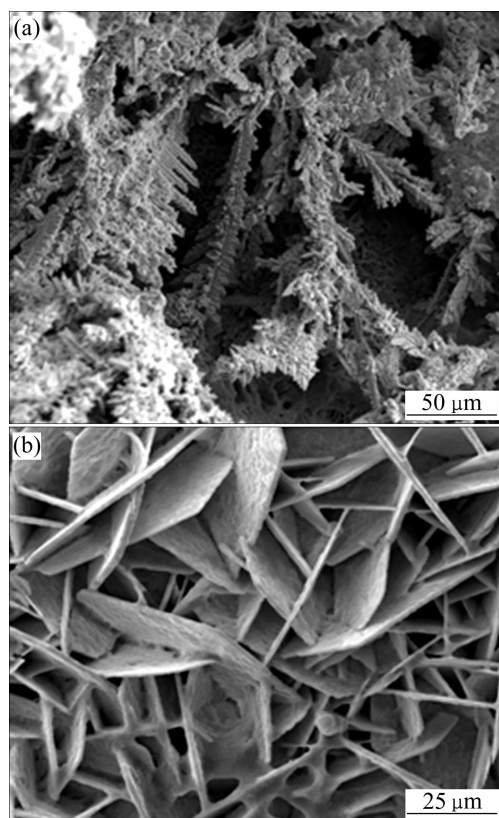


图 9 Sn-3.0Ag-0.5Cu 在 3.5%NaCl 溶液中枝晶生长 32 h 后的 SEM 像

Fig. 9 SEM images of dendrites of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder in 3.5% NaCl solution after 32 h dipping in electric field of 5 V: (a) Dendrites; (b) Crystals of dispersed dendrites on board

由此可知, Bi 掺杂对 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料的枝晶生长速率或电化学迁移行为有抑制作用, 但不能完全

阻止其发生。这主要与 Sn-Ag-Cu-Bi 合金微观组织有关。图 4 的 SEM 像表明, 随着 Bi 含量的增加, Sn-Ag-Cu 合金组织颗粒度减小, 因此, Bi 掺杂能细化 Sn-Ag-Cu-Bi IMC 颗粒, 主要原因是由于含 Bi 的钎料焊点 IMC 的生长速度小于不含 Bi 的 IMC 生长速率, 且随着 Bi 含量的增加更加明显^[19], 从而导致基体中 Bi 含量越高, IMC 颗粒越细, 与文献[17]的结果一致, 晶粒细化可有效抑制 Sn 粒向共晶组织与 IMC 边界层偏析, 从而使析出的 Sn 粒较均匀和细小, 形成的枝晶大小均匀、致密, 增大了 Sn 离子迁移、空间扩散位阻, 进而阻止了内部 Sn 粒极性迁出长大。这种抑制作用在微电子封装中十分有利, 微电子封装中焊盘凸点间距及线宽达微米级, 一旦焊接部位出现枝晶生长, 极易导致 PCB 板两引线间桥连短路, 严重的甚至会烧毁整个 PCB 板。98(Sn-3.0Ag-0.5Cu)-2Bi 枝晶的 XRD 谱如图 10 所示。对于 98(Sn-3.0Ag-0.5Cu)-2Bi 钎料, 电化学迁移导致枝晶生长, 其枝晶主要成分是 Sn 和 Ag_3Sn , 同时存在极少量 Bi 和 Cu_6Sn_5 , Bi 在枝晶中存在的可能原因是 Bi 向合金边界相偏析后, 少量 Bi 沉淀在生长枝晶上。

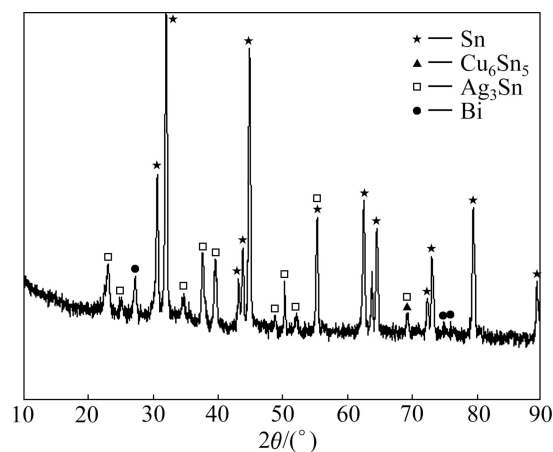


图 10 98(Sn-3.0Ag-0.5Cu)-2Bi 枝晶的 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of dendrites of 98(Sn-3.0Ag-0.5Cu)-2Bi solder

3 结论

1) 动电位极化结果显示, 对于 Sn-Ag-Cu-xBi 钎料体系, 随着 Bi 含量增加, 钎料腐蚀速率增大; 阻抗谱显示, 掺杂前后阻抗谱特征相同, 均可用两个时间常数的等效电路模型表示, 其拟合误差 $<5\%$ 。随着 Bi 含量增加, 容抗弧半径减小, 电荷传递电阻和腐蚀产物膜电阻均减小, 耐蚀性能降低。

2) SEM 像结果显示, Bi 掺杂对钎料在介质中电化学迁移速度有减缓作用, 因而对迁移所致的“枝晶”生长有抑制作用。这与 Bi 加入能细化 Sn-3.0Ag-0.5Cu 合金结构有关。

3) XRD 谱结果显示, 枝晶主要成分为 Sn 和 Cu_6Sn_5 , 同时含有少量 Bi 和 Ag_3Sn 。

REFERENCES

- [1] 顾永莲, 杨邦朝. 无铅焊点的可靠性问题[J]. 电子与封装, 2005, 5(5): 12-16.
GU Yong-lian, YANG Bang-chao. The reliability of lead-free solder joint[J]. Electronics and Packaging, 2005, 5(5): 12-16.
- [2] 杨 洁, 张柯柯, 周旭东, 程光辉, 满 华. 微连接焊点可靠性的研究现状[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(9): 58-61.
YANG Jie, ZHANG Ke-ke, ZHOU Xu-dong, CHENG Guang-hui, MEN Hua. Overview on solder joint reliability in micro-jointing[J]. Electronic Components and Materials, 2005, 24(9): 58-61.
- [3] 朱笑鹤, 姜浩焕, 瞿 欣, 王家楫, LEE T, 王 卉. 电子封装面临无铅化的挑战[J]. 电子与封装, 2005, 5(5): 2-7.
ZHU Xiao-kun, LOU Hao-huan, QU Xin, WANG Jia-ji, LEE T, WANG Hui. The challenge of change over to lead-free in electronic packaging[J]. Electronics and Packaging, 2005, 5(5): 2-7.
- [4] 何洪文, 徐广臣, 郭 福. Sb 掺杂对 SnAgCu 无铅焊点电迁移可靠性的影响[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(8): 65-67.
HE Hong-wen, XU Guang-chen, GUO Fu. Effect of Sb doped SnAgCu lead-free solder joint on electromigration reliability[J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(8): 65-67.
- [5] 权延慧. Bi 对低银无铅钎料 Sn-Ag-Cu 接头组织和性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2009: 23-28.
QUAN Yan-hui. Effect of Bi on microstructure and properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2009: 23-28.
- [6] 史耀武, 雷永平, 夏志东, 刘建萍, 李晓延, 郭 福. 电子组装用 SnAgCu 系无铅焊料合金与性能[J]. 有色金属, 2005, 57(3): 8-15.
SHI Yao-wu, LEI Yong-pin, XIA Zhi-dong, LIU Jian-ping, LI Xiao-yan, GUO Fu. SnAgCu lead-free solders and performance for electronic assembly[J]. Nonferrous Metals, 2005, 57(3): 8-15.
- [7] LI G Y, SHI X Q. Effects of bismuth on growth of intermetallic compounds in Sn-Ag-Cu Pb-free solder joints[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 739-743.
- [8] KEUN S K, TOSHINORI M, KATSUAKI S. Effect of Bi and Pb on oxidation in humidity for low-temperature lead-free solder systems[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(1): 41-47.
- [9] 汤清华, 潘晓光. 添加 Sn-Ag 对 Sn-Bi 焊接性能的改善[J]. 电子元件与材料, 1999, 18(4): 27-31.
TANG Qing-hua, PAN Xiao-guang. Improvement of Sn-Ag addition on soldering characteristic of Sn-Bi solder[J]. Electronic Components and Materials, 1999, 18(4): 27-31.
- [10] ZHAO J, QI L, WANG X M, WANG L. Influence of Bi on microstructures evolution and mechanical properties in Sn-Ag-Cu lead-free solder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 375: 196-201.
- [11] VIANCO P T, REJENT J A. Properties of ternary Sn-Ag-Bi solder alloys: Part I. Thermal properties and microstructural analysis[J]. Journal of Electronic Materials, 1999, 28(10): 1127-1137.
- [12] YOSHIHARU K, MASAHISA O. Mechanical fatigue characteristics of Sn-3.5Ag-X(X=Bi, Cu, Zn and In) solder alloys[J]. Journal of Electronic Materials, 1998, 27(11): 1229-1235.
- [13] OHNUMA I, MIYASHITA M, ANZAI K, LIU X J, OHTANI H, KAINUMA R, ISHIDA K. Phase equilibria and the related properties of Sn-Ag-Cu based Pb-free solder alloys[J]. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(10): 1137-1144.
- [14] YE L, LAI Z H, LIU J, THOBLEEN A. Microstructure investigation of Sn-0.5Cu-3.5Ag and Sn-3.5Ag-0.5Cu-0.5Bi lead-free solders[J]. Soldering and Surface Mount Technology, 2001, 13(3): 16-20.
- [15] 樊志罡. 无铅钎料的电化学腐蚀行为研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008: 17-30.
FAN Zhi-gang. Research of electrochemical corrosion behaviors of lead-free solders[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008: 17-30.
- [16] 李晓燕, 雷永平, 夏志东, 史耀武. Ag 含量对 Sn-Zn-Ag 无铅钎料腐蚀性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2006, 27(2): 70-72.
LI Xiao-yan, LEI Yong-ping, XIA Zhi-dong, SHI Yao-wu. Influence of the content of Ag to corrosive nature of Sn-Zn-Ag lead-free solders[J]. Electronics Process Technology, 2006, 27(2): 70-72.
- [17] MULUGETA A, GUNA S. Lead-free solders in microelectronics [J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 27: 95-141.
- [18] HU C C, TSAI Y D, LIN C C, LEE G L, CHEN S W, LEE T C, WEN T C. Anomalous growth of whisker-like bismuth-tin extrusions from tin-enriched tin-Bi deposits[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472: 121-126.
- [19] 迟成宇. Bi 对 Sn-3Ag-0.5Cu/Cu 界面组织及接头剪切强度的影响[D]. 大连: 大连理工大学, 2007: 26-30.
CHI Cheng-yu. The effect of Bi on the microstructure and shear strength of Sn-3Ag-0.5Cu/Cu solder joint[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007: 26-30.

(编辑 陈卫萍)