



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101920406 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 09

(21) 申请号 201010282905. 4

(22) 申请日 2010. 09. 16

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 胡安民 李明 罗庭碧 胡静

杭弢

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限

公司 31225

代理人 叶敏华

(51) Int. Cl.

B23K 35/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101214589 A, 2008. 07. 09,

CN 101733577 A, 2010. 06. 16,

JP 2599890 B2, 1997. 04. 16,

CN 101132881 A, 2008. 02. 27,

审查员 曲欣

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

Sn-Ag-Zn-Cr 共晶无铅焊料

(57) 摘要

一种焊接材料技术领域的 Sn-Ag-Zn-Cr 共晶无铅焊料, 其组分及质量百分比为 :Cr 为 0. 005-1%, Ag 为 3-5%, Zn 为 0. 5-5%、调节型元素 0. 5%, 余量为 Sn。本发明能够提高材料的抗氧化性、耐腐蚀性, 同时延展性、强度等机械性能得到改善, 并且对不锈钢焊锡槽等的腐蚀作用明显减弱。

1. 一种 Sn-Ag-Zn-Cr 共晶无铅焊料, 其特征在于, 其组分及质量百分比为 :Cr 为 0.005-1%, Ag 为 3-5%, Zn 为 0.5-5%、调节型元素 0.5%, 余量为 Sn ;所述的调节型元素为 Ni、Ga、In 或 P 中的任意一种。

2. 根据权利要求 1 所述的 Sn-Ag-Zn-Cr 共晶无铅焊料, 其特征是, 所述的 Cr 的含量为 0.01-0.8%。

3. 根据权利要求 1 所述的 Sn-Ag-Zn-Cr 共晶无铅焊料, 其特征是, 所述的 Cr 的含量为 0.02-0.5%。

Sn-Ag-Zn-Cr 共晶无铅焊料

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种焊接材料技术领域的焊料,具体是一种 Sn-Ag-Zn-Cr 共晶无铅焊料。

背景技术

[0002] 到目前为止,大量用于微电子封装及组装的焊料主要是传统的 Sn-Pb 系焊料。然而,电子产品、设备作为一般工业废弃物和生活垃圾被丢弃时,在自然环境中焊料中的 Pb 成分会溶解出来,侵入地下水,从而对环境和人类造成极大的危害。因此,近年来包括我国在内的许多国家纷纷制定或正在制定法律、法规,限制含铅物质的使用,用无铅焊料替代传统的 Sn-Pb 系含铅焊料已成为全球微电子制造领域不可逆转的大趋势,积极寻找无毒无害的新型焊料也成为了当前电子行业的重要任务。Sn-Ag-Zn 系焊料作为较有潜力的焊料合金近两年来越来越受到研究者的关注。

[0003] 相比目前最常用的 Sn-Ag-Cu 三元焊料,Sn-Ag-Zn 三元焊料的成本和熔点与 Sn-Ag-Cu 焊料相当。经过对现有技术文件的检索发现,在《无铅焊接技术》(科学出版社,2004.7,第 39 页)中提到 Sn-Ag-Cu 系列焊料,该焊料除熔点偏高,价格较贵外,还存在着一些有待解决的问题。如在冷却速度较低或 Ag 焊料偏高的情况下,易形成粗大的脆性 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 相,造成脆性增加,延展性降低,疲劳强度下降。而在《The effects of third alloying elements on the bulk Ag_3Sn formation in slowly cooled Sn-3.5Ag lead-free solder》(J Mater Sci:Mater Electron(2008)19:275-280)和其他一些文献中报道,Sn-Ag-Zn 焊料可有效抑制脆性 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 相的生长,改善材料的力学性能和老化稳定性。但是根据文献《Effect of zinc additions on structure and properties of Sn-Ag eutectic lead-free solder alloy》(J Mater Sci:Mater Electron(2008)19:81-84)和文献《Effect of thermal ageing on (Sn-Ag, Sn-Ag-Zn)/PtAg, Cu/ Al_2O_3 solder joints》(JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE:MATERIALS IN ELECTRONICS 9(1998)373-381)及其他一些文献报道,Sn-Ag-Zn 焊料在抗氧化性能、润湿性、焊点初始强度和对不锈钢容器的腐蚀性上具有一定劣势。由于以上问题未得到解决,所以目前 Sn-Ag-Zn 焊料相对 Sn-Ag-Cu 焊料不具备竞争优势。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提供一种 Sn-Ag-Zn-Cr 共晶无铅焊料,能够提高材料的抗氧化性、耐腐蚀性,同时延展性、强度等机械性能得到改善,并且对不锈钢焊锡槽等的腐蚀作用明显减弱。

[0005] 本发明是通过以下技术方案实现的,本发明的组分及其质量百分比为:Cr 为 0.005-1%,Ag 为 3-5%,Zn 为 0.5-5%、调节型元素 0.5%,余量为 Sn。

[0006] 所述的 Cr 的含量优选为 0.01-0.8%,更进一步优选为 0.02-0.5%。

[0007] 所述的调节型元素为 Ni、Ga、In 或 P 中的任意一种。

[0008] 本发明涉及上述 Sn-Ag-Zn-Cr 无铅焊料的制备方法,包括直接熔炼法和分布熔炼法,其中:

[0009] 所述的直接熔炼法是指:将所述组分直接混合后熔炼制得到无铅焊料;

[0010] 所述的组分为粉末状、粒状或块体状的金属元素;

[0011] 所述的分布熔炼法是指:依次制备 Sn-Cr 合金、Ag-Cr 合金、Zn-Cr 合金、Sn-Zn-Cr 合金和 Sn-Ag-Cr 合金,然后将上述合金与调节型元素混合后熔炼得到无铅焊料。

[0012] 所述的熔炼是指:在真空、熔盐或惰性气体保护或还原气体保护的环境下进行熔炼。

[0013] 本发明通过加入 Cr 改善了 Sn-Ag-Zn 三元共晶焊料的抗氧化性能和抗腐蚀能力,实验表明,Cr 的加入会在表面 Sn、Cu 氧化层和基底金属之间形成 Cr 阻挡层,在高温或腐蚀环境中,该阻挡层可以阻止 Sn、Cu 向外扩散,从而改善了焊料的抗氧化性能和耐腐蚀性能;此外 Cr 的加入使得焊料组织和焊点界面组织有了明显的细化,提高了焊料力学性能和焊点的可靠性;同时在焊料的凝固温度范围形成 Sn-Zn-Cr 金属间化合物,通过金属间化合物的弥散强化提高了焊料的强度;另外 Cr 的存在会大大降低焊料对含 Cr 合金的溶解速度,避免或改善对不锈钢焊锡槽材料的溶蚀。当 Cr 含量小于 0.005% 时,无弥散强化作用,在焊料表面附件难以形成 Cr 的阻挡层,对焊料的化学性能和机械性能改善不够;当含量高于 1% 时,易造成成分的偏析,这种偏析使 Cr 阻挡层不均匀,局部过厚,对润湿性和机械性能等的负面影响较大。如果控制焊料中 Cr 的含量在 0.02-0.5% 范围时,阻挡层厚度均匀、适中,既能产生弥散强化作用,降低对不锈钢等的溶蚀,又没有明显的偏析现象,使焊料的化学性能和机械性能均处于最佳状态。焊料合金对不锈钢的腐蚀作用明显减弱。本发明中加入的 Ga 和 In 不仅可以改善焊料的润湿性能,同时可以和 Cr 生成金属间化合物,同时可以和 Cr 生成 CrGa_4 、 Cr_5Ga_6 、 CrIn_2 等金属间化合物,在合金中起到弥散强化的效果,从而提高焊料的机械强度。而 Ni 的加入不仅可以抑制 Ag_3Sn 金属间化合物的生长,提高焊料的塑性,同时还可以改善焊料的抗电迁移能力。P 的加入改善了焊料的抗氧化性能,从而提高了焊料的润湿性。相比普通 Sn-Ag-Zn 焊料,本发明在抗氧化性、耐腐蚀性、延展性、耐疲劳性等机械性能上得到改善,并且对不锈钢焊锡槽等的腐蚀作用明显减弱。

[0014] 本发明提供的焊料可以用在很多领域,如做成焊条、焊丝、焊片、焊球、焊粉、焊膏等。这些产品可以用在电子封装或组装的各个焊接环节,如电子封装中芯片上丝网印刷形成电极凸点(Bump)、芯片粘贴,BGA、CSP 焊球,回流焊、波峰焊等 SMT 组装,各种电子封装用基板、印刷电路版焊点形成,以及各种修补焊、手工焊等。总之,本发明提供的焊料,其应用领域广阔。

具体实施方式

[0015] 下面对本发明的实施例作详细说明,本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0016] 实施例 1

[0017] 本发明的组分及其质量百分比为:Cr = 0.005%, Ag = 3.5%, Zn = 1.5%, 余量为 Sn, 通过直接熔炼法或者分步熔炼法制成 Sn-3.5Ag-1.5Zn-0.005Cr 合金焊料。

[0018] 各种性能测定表明：该焊料的熔点、润湿性、抗拉强度与 Sn-3.5Ag-1.5Zn 合金焊料基本相同；在 85℃，湿度为 85% 的腐蚀条件下经过 24 小时实验后，发黄现象减少，且经 250℃ x25 小时高温氧化实验后；光泽性好于 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料。对 304 不锈钢溶蚀较少；延展性比 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料提高约 5%；在缓慢冷却后脆性增加现象不明显。

[0019] 实施例 2

[0020] 本发明的组分及其质量百分比为：Cr = 0.01%，Ag = 3.5%，Zn = 1.5%，余量为 Sn，通过直接熔炼法或者分步熔炼法制成 Sn-3.5Ag-1.5Zn-0.01Cr 合金焊料。

[0021] 各种性能测定表明：该焊料的熔点、润湿性、抗拉强度与 Sn-3.5Ag-1.5Zn 合金焊料基本相同；在 85℃，湿度为 85% 的腐蚀条件下经过 24 小时实验后，发黄现象进一步减少，且经 250℃ x25 小时高温氧化实验后；光泽性也好于 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料。对 304 不锈钢溶蚀较少；延展性比 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料提高约 5-10%；在缓慢冷却后脆性增加现象不明显。

[0022] 实施例 3

[0023] 本发明的组分及其质量百分比为：Cr = 0.03%，Ag = 3.5%，Zn = 1.5%，余量为 Sn，通过直接熔炼法或者分步熔炼法制成 Sn-3.5Ag-1.5Zn-0.03Cr 合金焊料。

[0024] 各种性能测定表明：该焊料的熔点、润湿性、抗拉强度与 Sn-3.5Ag-1.5Zn 合金焊料基本相同；在 85℃，湿度为 85% 的腐蚀条件下经过 24 小时实验后，无发黄现象，且经 250℃ x25 小时高温氧化实验后；光泽性远好于 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料。对 304 不锈钢溶蚀无明显溶蚀；延展性比 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料提高约 15%；在缓慢冷却后脆性增加现象不明显。

[0025] 实施例 4

[0026] 本发明的组分及其质量百分比为：Cr = 0.03%，Ag = 3.5%，Zn = 4%，余量为 Sn，通过直接熔炼法或者分步熔炼法制成 Sn-3.5Ag-4Zn-0.03Cr 合金焊料。

[0027] 各种性能测定表明：该焊料的抗拉强度与 Sn-3.5Ag-1.5Zn 合金焊料基本相同；经 DSC 检测，液相线温度降低约 2℃，同时熔程扩大大约 1℃。通过铺展实验，润湿性较 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料提高约 7%。在 85℃，湿度为 85% 的腐蚀条件下经过 24 小时实验后，无发黄现象，且经 250℃ x25 小时高温氧化实验后；光泽性远好于 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料。对 304 不锈钢无明显溶蚀；延展性比 Sn-3.5Ag-1.5Zn 焊料提高约 20%；在缓慢冷却后脆性增加现象明显。