

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 5 月 31 日 (31.05.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/100445 A1

(51) 国际专利分类号:
B23K 35/26 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/114887

(22) 国际申请日: 2017 年 12 月 7 日 (07.12.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711173676.0 2017 年 11 月 22 日 (22.11.2017) CN

(71) 申请人: 深圳市福英达工业技术有限公司
(SHENZHEN FITECH CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市宝安区松岗街道松岗东路 6 号 8 栋 1-3 层, Guangdong 518105 (CN)。

(72) 发明人: 徐朴(XU, Pu); 中国广东省深圳市宝安区松岗街道松岗东路 6 号 8 栋 1-3 层, Guangdong 518105 (CN)。 王思远(WANG, Siyuan); 中国广东省深圳市宝安区松岗街道松岗东路 6 号 8 栋 1-3 层, Guangdong 518105 (CN)。 余道轲(YU, Daoke); 中国广东省深圳市宝安区松岗街道松岗东路 6 号 8 栋 1-3 层, Guangdong 518105 (CN)。 陈奎(CHEN, Kui); 中国广东省深圳市宝安区松岗街道松岗东路 6 号 8 栋 1-3 层, Guangdong 518105 (CN)。 石建豪(SHI, Jianhao); 中国广东省深圳市宝安区松岗街道松岗东路 6 号 8 栋 1-3 层, Guangdong 518105 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市睿智专利事务所(SHENZHEN RUIZHI PATENT AGENCY); 中国广东省深圳

(54) Title: MICRO/NANO PARTICLE REINFORCED COMPOSITE SOLDER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 微米/纳米颗粒增强型复合焊料及其制备方法

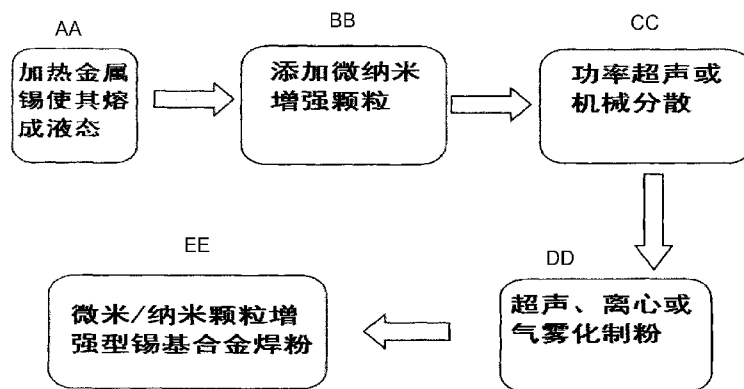


图 1

- AA Heat metal tin, causing the metal tin to melt into a liquid state
BB Add micro/nano reinforced particles
CC Power ultrasonic or mechanical dispersion
DD Prepare powder by ultrasound, centrifugation or gas atomization
EE Micro/nano particle reinforced tin-based alloy soldering powder

(57) Abstract: Micro/nano particle reinforced composite solder used for low temperature brazing and a preparation method therefor, relating to the field of lead-free low temperature brazing solder production. Micro/nano particle reinforced tin-based alloy soldering powder is prepared by dispersing, mixing and atomizing micro/nano-level Cu, Ag and Sb particles with molten tin metal, and is then mixed with SnBi low melting point alloy soldering powder and a conventional flux to form micro/nano particle reinforced composite solder; when soldering at a low temperature below 200 °C, the tin atoms in the molten micro/nano particle reinforced tin-based alloy

市南山区科技园科苑路6号科技大厦中
501A室, Guangdong 518057 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

form inter-metallic compounds on a bonding pad prior to the SnBi low melting point alloy, and micro/nano particles are dispersed in solder joints and form a "barrier effect", which blocks atomic precipitation in the SnBi and bonding to the bonding pad, thus inhibiting the growth of an enriched Bi layer; the described solder solves the problems of brittle solder joints and unreliability in lead-free low temperature brazing, and is thus very suitable for low temperature lead-free soldering used for fine pitch micro solder joints.

(57) 摘要: 用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料及其制备方法, 属于无铅低温钎焊焊料制造领域。微米/纳米级Cu、Ag、Sb颗粒与熔融锡金属弥散混合雾化而成的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉, 再与SnBi系低熔点合金焊粉和常规助焊剂调配制成的微米/纳米颗粒增强型复合焊料, 在200℃以下的低温焊接时, 熔融的微米/纳米颗粒增强型锡基合金内的锡原子优先于SnBi系低熔点合金在焊盘上形成金属间化合物, 且微米/纳米颗粒弥散在焊点中形成"隔板效应", 阻断了SnBi系中的原子析出与焊盘结合, 从而抑制了富集Bi层生长, 解决了无铅低温钎焊中焊点脆、不可靠的问题, 非常适用于细间距微焊点的低温无铅焊接。

微米/纳米颗粒增强型复合焊料及其制备方法

技术领域

本发明涉及用于低温钎焊的焊料，特别是涉及以材料组份和性质为特点的低铅锡基低温钎焊焊料及其制备方法，尤其涉及用于焊接温度为 200℃或低于 200℃以内的低铅锡基低温钎焊焊料。

背景技术

现代社会电子技术的高速发展，对电子产品的环保和能耗要求更高，电子产品的无铅化、轻薄高功能化已经形成一种趋势。新型轻薄微小的芯片通常不能耐受焊接的高温，尤其是 BGA 元件焊接时因高温引起的焊点缺陷问题也是越来越突出，因此低温焊接成为一种趋势；现有技术中的低铅钎焊常用焊料主要有 SnAgCu 系(特别是 SAC305)焊料，但是 SnAgCu 系焊料熔点偏高(217℃~230℃)，回流焊接温度达到 240℃以上，不适用于低温焊接。

现有技术用于低温焊接（焊接温度等于或低于 200℃）领域的低铅低温钎焊材料主要包括有 SnBi 系合金、SnZn 系合金和 SnIn 系合金等体系焊料。SnIn 系合金焊料存在的问题是，由于铟 In 元素的稀缺性，使得该合金焊料价格昂贵；SnZn 系合金焊料中的锌 Zn 又存在易氧化问题；这些不足之处都限制了 SnZn 系合金和 SnIn 系合金体系焊料在低温焊接中的应用。SnBi 系合金焊料中，应用较多的是采用 SnBi58 共晶合金的钎焊材料，该类焊料存在的问题是 Sn 与 Cu 基板发生结合反应，而 Bi 不与 Cu 反应，共晶组织中的 Sn 向 Cu 基板不断扩散，导致了焊点区域 Sn 的相对量减少，而 Bi 的相对量增多，形成富 Bi 层。焊点富 Bi 层成为了整个焊点中最薄弱的区域，严重影响了焊点可靠性。

为了解决或减少 SnBi 系合金钎焊焊料焊接后形成的焊点富 Bi 层，现有技术多数采用微合金化的方法进行改善，即在 SnBi 合金中添加微量的 Ni、Cu、Ag、Zn、Sb 及稀土元素等金属，在焊料中与金属 Sn 可形成“隔板效应”的金属间化合物，细化晶粒，减缓富 Bi 层的形成，由于这种 SnBi 微合金化后的结晶中仍存在枝状 SnBi 共晶体，所以微合金化 SnBi 钎焊焊料只能提高局部焊接性能，不能大幅提高其综合性能，且随着时效的进展，SnBi 共晶组织中的 Sn 仍然会不断向铜基板扩散而导致 SnBi 共晶组织中 Sn 含量减少，无法避免富 Bi 层的生长，对焊点可靠性改善有限。当今微电子技术的发展迫切需要提供一种价格不贵、抗氧化性能好、又不会产生富 Bi 层的低温无铅钎焊焊料。

相关名词解释：

- 1.低温钎焊或低温焊接是指施焊温度在 200℃或低于 200℃的电子元器件的焊接；
- 2.SnBi 系低熔点合金焊粉中，低熔点是指该合金焊粉的熔点在 100℃~180℃之间；
- 3.微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的熔点在 200~300℃之间；
- 4.SEM 图中，SEM 的英文全称为 scanning electron microscope,中文名称为扫描电子显微镜；
- 5.本发明申请文件中，采用 T3~T8 这样的符号表示颗粒的直径范围；T3 表示的颗粒直径范围是：25~45μm，T4 表示的颗粒直径范围是：20~38μm，T5 表示的颗粒直径范围是：15~25μm，T6 表示的颗粒直径范围是：5~15μm，T7 表示的颗粒直径范围是：2~11μm，T8 表示的颗粒直径范围是：2~8μm；
- 6.本发明专利申请文件中使用“合金”一词的用意是，一种金属与另一种或几种金属或非金属经过混合熔化，冷却凝固后得到的、具有金属性质的固体产物；
- 7.熔盐是由盐类熔化形成的一种导热介质，又称导热熔盐、热媒体。具有较大的比热容、导热系数、低粘度、稳定性好、分解电压大，蒸汽压小，价格便宜等优点，用于合金冶炼，覆盖在液态金属表面，避免被氧化。

发明内容

本发明要解决的技术问题在于避免现有技术 SnBi 系合金钎焊焊料在低温焊接后形成的焊点容易出现富 Bi 层,从而影响焊点可靠性的不足之处，而提供一种可有效减少富 Bi 层生长的用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料及其制备方法，以及制备该复合焊料的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法。

本发明为解决上述技术问题所采用的技术方案是一种微米/纳米颗粒增强型复合焊料，用于低温钎焊，其组份包括，按质量百分比计，50~80% SnBi 系低熔点合金焊粉；10~40% 微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉是由微米/纳米级颗粒 Cu、Ag、Sb 中的一种或两种与熔融的金属 Sn 弥散混合雾化形成的合金粉末；其余为助焊剂。

所述微米/纳米颗粒增强型复合焊料的组份包括，按质量百分比计，60-70% SnBi 系低熔点合金焊粉，10-30%微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，其余为助焊剂；所述 SnBi 系低熔点合金焊粉为 SnBi 或 SnBiAg 低熔点合金焊粉；所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉是 SnCu、SnAg、SnAgCu 和 SnSb 合金焊粉的任意一种或多种。

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉包括 SnCu、SnAg、SnAgCu 和 SnSb 合金焊粉的任意一种或多种，其组份包括：按质量百分比计，铜 Cu 0~3%、银 Ag 0~4%、锑 Sb 0~10% 中

的任意一种或两种；其余为锡 Sn。

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的 SnCu 合金是 SnCu0.7、SnCu1 和 SnCu3 合金中的任意一种；所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的 SnAg 合金是 SnAg3、SnAg3.5 和 SnAg4 中的任意一种；所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的 SnAgCu 合金是 SnAg0.3Cu0.7、SnAg1Cu0.5 和 SnAg3Cu0.5 中的任意一种；所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的 SnSb 合金是 SnSb10、SnSb5 中的任意一种。

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，其组份还包括，按质量百分比计，镍 Ni0.01-0.1%、铈 Ce 0.001~0.05%、钴 Co 0.001~0.1%、纳米状石墨烯 0.1~0.9%和碳纳米管 0.01~0.05%粉末颗粒中的任意一种或多种。

所述 SnBi 系低熔点合金焊粉为 SnBi、SnBiAg 和 SnBiSb 焊粉中的一种或多种；所述 SnBi 系低熔点合金焊粉中的 SnBi 合金焊粉是 Sn42Bi58；所述 SnBi 系低熔点合金焊粉中的 SnBiAg 合金焊粉是 Sn42Bi57Ag1、Sn42Bi57.6Ag0.4、Sn64Bi35Ag1 和 Sn64.7Bi35Ag0.3 中的任意一种；所述 SnBi、SnBiAg 和 SnBiSb 焊粉中的任意一种或多种混合后形成的所述 SnBi 系低熔点合金焊粉，按质量百分比计，SnBi 系低熔点合金焊粉中各金属含量比为银 Ag: 0~1%，铟 Sb: 0~3%，铋 Bi: 35~58%，其余为锡 Sn。

本发明为解决上述技术问题所采用的技术方案还包括一种微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法，该锡基合金焊粉用于制作低温钎焊复合焊料，包括以下步骤：步骤 A1：将金属锡 Sn 加热至 345~355℃熔融成为液态金属锡 Sn；步骤 A2：在实施步骤 A1 获得的液态金属锡 Sn 中加入微米/纳米级金属颗粒；所述微米/纳米级金属颗粒包括铜 Cu、银 Ag、铟 Sb 中的任意一种或两种；步骤 A3：在实施步骤 A2 获得的液态混合金属中加入抗氧化剂，并抽出容置该液态混合金属空间内的剩余空气至负压状态；步骤 A4：将实施步骤 A3 制得的液态混合金属保温在 345~355℃的负压密封状态，采用大功率超声波或机械方式分散处理 30~90 分钟，使所述微米/纳米级金属颗粒充分弥散分布于其中而成为具有微米/纳米金属颗粒高度分散的微米/纳米颗粒增强型液态锡基金属；步骤 A5：将实施步骤 A4、完成分散处理后的温度介于 345~355℃的液态锡基金属输送至雾化仓进行雾化分散成型处理，该雾化仓工作条件控制在 0~50℃温度范围内，并控制雾化仓内环境的氧含量在 400~2000ppm；，所述雾化仓采用的雾化方式，包括超声波雾化、离心力雾化或气雾化方式；雾化分散成型处理后的液态锡基金属快速冷却成微细金属颗粒，即微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉。

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法，在实施步骤 A2 时加入的所述微米/纳米级金属颗粒，其直径尺寸范围为 30 nm~8μm 或 100nm~1μm 或 1~5μm；在实施步骤 A3

时, 加入抗氧化剂后抽出容置该液态混合金属空间内的剩余空气至 -0.1 Mpa , 并将该负压保持在实施 A4 步骤的整个过程中。

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法, 在实施步骤 A2 时, 加入的微米/纳米级金属颗粒为铜 Cu、银 Ag、锑 Sb 中的任意一种或两种, 按质量百分比计, 其组份是: 铜 Cu 0~3%、银 Ag 0~4%、锑 Sb 0~10%, 由此混合形成液态的微米/纳米颗粒增强型锡基金属, 该熔融的锡基金属包括液态的 SnCu、SnSb、SnAg 和 SnAgCu 合金。

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法, 在实施步骤 A2 时: 加入的微米/纳米级颗粒, 还包括, 按质量百分比计, 镍 Ni 0.01~0.1%、铈 Ce 0.001~0.05%、钴 Co 0.001~0.1%、纳米状石墨烯 0.1~0.9% 和碳纳米管 0.01~0.05% 诸颗粒中的任意一种或多种。

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法, 在实施步骤 A3 时, 加入的抗氧化剂包括松香或 LiCl-KCl 熔盐; 在实施步骤 A4 时, 采用大功率超声波分散所述微米/纳米颗粒, 功率超声波分散以增强锡基合金焊粉的条件是: 超声频率 10kHz~30kHz, 功率 1kW~10kW; 在实施步骤 A4 时, 采用机械分散所述微米/纳米颗粒, 机械分散以增强锡基合金焊粉的条件是: 高速旋转分散桨的线速度为 10m/s~100 m/s; 此外, 所述增强型锡基合金焊粉的制备方法还包括步骤 A6: 将实施步骤 A5 时制得的微米/纳米颗粒增强型的锡基合金焊粉, 经机械筛分或气流筛分, 得到不同粒径规格的颗粒粉末, 制成规格尺寸为 T3~T8 型的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉备用。

本发明为解决上述技术问题所采用的技术方案还包括一种微米/纳米颗粒增强型复合焊料的制备方法, 该微米/纳米颗粒增强型复合焊料用于低温钎焊, 包括以下步骤: 步骤 B: 按照质量百分比计, 称取基于权利要求 7 至 11 任意一项微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉制备方法制得的 10~40%微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉, 再分别称取 50~80% SnBi 系低熔点合金焊粉和 8~15%助焊剂; 步骤 C: 在室温条件下将实施步骤 B 称取的各组份借助机械搅拌均匀, 制得用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料。

本发明为解决上述技术问题所采用的技术方案还包括一种使用上述微米/纳米颗粒增强型复合焊料施焊后成型的焊点或焊缝, 所述焊点或焊缝是, 在电子元器件与安装它所在的基板之间的兼具导电、导热和机械强度的连接物质; 所述焊点或焊缝采用回流或热熔化工艺焊接而成; 所述回流或热熔化焊接采用的焊料形式, 包括由微米/纳米颗粒增强型复合焊料组成的焊膏、预成型焊片、焊带或焊丝; 所述回流或热熔化的加热温度设置为: 焊接峰值温度不超过 200°C , 140°C 以上温度时间不少于 4 分钟, 180°C 以上温度时间不少于 2 分钟; 焊接所形成的焊点或焊缝的金属结晶为各向同性结构且呈网状或韧窝形态, 无枝状 SnBi 共晶体存

在；所述焊点或焊缝合金，按质量百分比计，为铋 Bi 19.4~51.2%，铜 Cu 0.01~1.3%，银 Ag 0.01~1.8%，锑 Sb 0.01~0.6%，镍 Ni 0~0.05%，铈 Ce 0~0.02%、钴 Co 0~0.04%、纳米状石墨烯 0~0.36%和碳纳米管 0~0.02%，其余为锡 Sn 及少量不可避免的基板合金元素。

同现有技术相比较，本发明的有益效果是：1、采用本发明制备方法组份制得的微米/纳米颗粒增强型复合焊料，在熔化焊接中低熔点合金先熔化，再通过热质传递溶解、浸润微米/纳米颗粒增强型锡基合金粉末的方式，会使微米/纳米颗粒增强型锡基合金析出 β -Sn 相，由于锡基合金中的 Sn 含量达到 85%以上，低熔点合金中的 Sn 含量在 70%以下，因此锡基高熔点合金中的 β -Sn 相相对充足，在低温焊接中，非常容易与铜 Cu 焊盘结合；并使得该类微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉适用于配制低温钎焊复合焊料；2、采用本发明制备方法和配方制得的用于低温钎焊的复合焊料，由于其中含有的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，在焊接时，该低温钎焊复合焊料中的微米/纳米颗粒增强型锡基合金中析出的 β -Sn 相非常容易与铜 Cu 焊盘结合，大大降低了复合焊料中 SnBi 共晶组织中的 Sn 向铜 Cu 基板扩散的概率，使得 SnBi 共晶组织中的 Sn 还能和 Bi 原子保持很好的键合作用，减少了 Bi 元素析出聚集成富 Bi 层的概率；并且由于微米/纳米颗粒弥散在复合焊料中，作为细化晶粒的形核质点，会在一定的时效期内起到“隔板效应”，抑制了复合焊料中低熔点 SnBi 共晶合金中 Bi 元素富集长大，减缓了金属间化合物的生长，使焊点的可靠性得到提升；3、采用本发明制备方法和组份制得的低温钎焊复合焊料，在低温焊接后，形成的焊点或焊缝，由于复合焊料中存在 β -Sn 相与铜 Cu 焊盘结合好，并且微米/纳米颗粒弥散在焊料中，作为细化晶粒的形核质点，会在一定的时效期内起到“隔板效应”，进一步降低了 SnBi 共晶组织中 Bi 元素析出聚集成富 Bi 层的概率，焊点或焊缝的金属结晶为各向同性结构且呈网状或韧窝形态，无枝状 SnBi 共晶组织结构，大大提高了焊接后焊点和焊缝的可靠性，非常适用于细间距、微焊点的应用，满足电子封装元器件微型化、轻薄软、多功能高度集成的发展趋势，具有很高的应用价值和发展前景。

附图说明

图 1 为本发明微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉制备方法的优选实施例之一的流程示意图；

图 2 为采用实施例 1 的微米/纳米颗粒增强型复合焊料焊接后形成的焊点切片 SEM 图（放大 5500 倍）；

图 3 为采用对比例 2 的 SnBiAg 焊料焊接后形成的焊点切片 SEM 图（放大 5500 倍）；

图 4 为采用实施例 9 的复合焊料焊接后形成的焊点断裂面 SEM 图（放大 10000 倍）；

图 5 为采用对比例 1 的 SnBi58 共晶焊料焊接后形成的焊点断裂面 SEM 图 (放大 10000 倍);

图 6 为采用对比例 3 的 SnBiSb 焊料焊接后形成的焊点断裂面 SEM 图 (放大 10000 倍);

图 7 为采用实施例 9 制备的复合焊料焊接后形成的焊点切片 SEM 图 (放大 5000 倍);

图 8 为采用对比例 1 的 SnBi58 共晶焊料焊接后形成的焊点切片 SEM 图(放大 5000 倍);

图 9 为采用实施例 3 的复合焊料焊接后, 焊点 125℃老化 400h 后的切片 SEM 图 (放大 1000 倍);

图 10 为采用对比例 1 的 SnBi58 共晶焊料焊接后, 焊点 125℃老化 400h 后的切片 SEM 图 (放大 1000 倍)。

具体实施方式

下面结合各实施例对本发明作进一步的描述。这些实施例是本发明各优选实施方式的一部分, 但本发明的权利要求并不受到这些实施例的限定。

用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料的部分实施例, 其组份包括, 按质量百分比计: 50~80% SnBi 系低熔点合金焊粉, 此处低熔点合金焊粉中的低熔点是指, 其熔点温度在 100~180℃; 10~40%微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉, 此处锡基合金焊粉的熔点温度在 200~300℃范围; 其余为助焊剂, 助焊剂的占比为 8~15%。用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料, 其组份还可以包括, 按质量百分比计, 60-70%SnBi 系低熔点合金焊粉, 所述 SnBi 系低熔点合金焊粉为 SnBi 或 SnBiAg 低熔点合金焊粉; 10-30%微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉, 所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉包括 SnCu、SnAg、SnSb 或 SnAgCu 合金粉; 其余为助焊剂。

上述低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料的实施例中, SnBi 系低熔点合金焊粉占比都大于 50%; 若 SnBi 系低熔点合金焊粉质量百分比少于 50%, 则无法将微米/纳米颗粒状增强型锡基合金焊粉的熔化润湿, 增加空洞虚焊风险, 或者熔化微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的速度太慢, 影响微米/纳米颗粒增强型锡基合金中的 β -Sn 相与铜 Cu 基板的反应; 若 SnBi 系低熔点合金焊粉质量百分比高于 80%, 则添加的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉量太少, 最终焊点的改善强度不明显; 本发明中的配比是经历了多次实验和归纳分析以及递进式研发获得的最佳实施范围。尤其是 60-70%SnBi 系低熔点合金焊粉, 所述 SnBi 系低熔点合金焊粉为 SnBi 或 SnBiAg 低熔点合金焊粉; 10-30%微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉, 其余为助焊剂的配方, 特别适用低温钎焊, 焊接后的焊点和焊缝的可靠性高。

采用上述复合焊料焊接后形成的焊点或焊缝，是在电子元器件与基板之间的具有导电、导热和机械强度的连接物质；所述焊点或焊缝采用回流或热熔化焊接而成；所述回流或热熔化焊接采用的焊料形式，包括微米/纳米颗粒增强型复合焊料组成的焊膏、预成型焊片、焊带或焊丝；所述回流或热熔化的加热温度设置为：焊接峰值温度不超过 200℃，140℃ 以上温度时间不少于 4 分钟，180℃ 以上温度时间不少于 2 分钟；焊接所形成的焊点或焊缝的金属结晶为各向同性结构且呈网状或韧窝形态，无枝状 SnBi 共晶体存在；所述焊点或焊缝合金，按质量百分比计，为铋 Bi 19.4~51.2%，铜 Cu 0.01~1.3%，银 Ag 0.01~1.8%，锑 Sb 0.01~0.6%，镍 Ni 0~0.05%，铈 Ce 0~0.02%、钴 Co 0~0.04%、纳米状石墨烯 0~0.36%和碳纳米管 0~0.02%，其余为锡 Sn 及少量不可避免的基板合金元素。所述焊点或焊缝在低温焊接后可靠性好，焊点脆化现象大大减少，具有很高的可靠性。

上述复合焊料的实施例中，所述 SnBi 系低熔点合金焊粉为 SnBi、SnBiAg 和 SnBiSb 焊粉中的一种或多种；所述 SnBi 系低熔点合金焊粉中的 SnBi 合金焊粉包括 Sn42Bi58；所述 SnBi 系低熔点合金焊粉中的 SnBiAg 合金焊粉包括 Sn42Bi57Ag1、Sn42Bi57.6Ag0.4、Sn64Bi35Ag1 和 Sn64.7Bi35Ag0.3 中的任意一种；所述 SnBi、SnBiAg 和 SnBiSb 焊粉中的任意一种或多种混合后形成的所述 SnBi 系低熔点合金焊粉，按质量百分比计，SnBi 系低熔点合金焊粉中各金属含量比为银 Ag：0~1%，锑 Sb：0~3%，铋 Bi：35~58%，其余为锡 Sn。

所述微米/纳米颗粒增强型的锡基合金焊粉包括 SnCu、SnAg、SnSb 和 SnAgCu 焊粉，其组份包括：按质量百分比计，铜 Cu 0~3%、银 Ag 0~4%、锑 Sb 0~10%；其余组份为锡 Sn。

所述微米/纳米颗粒增强型的锡基合金焊粉中的 SnCu 合金包括 SnCu0.7、SnCu1 和 SnCu3 合金中的任意一种；所述微米/纳米颗粒增强型的锡基合金焊粉中的 SnAg 合金包括 SnAg3、SnAg3.5 和 SnAg4 中的任意一种；所述微米/纳米颗粒增强型的锡基合金焊粉中的 SnAgCu 合金包括 SnAg0.3Cu0.7、SnAg1Cu0.5 和 SnAg3Cu0.5 中的任意一种；所述微米/纳米颗粒增强型的锡基合金焊粉中的 SnSb 合金包括 SnSb10、SnSb5 中的任意一种。

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中，其组份还包括，按质量百分比计，镍 Ni 0.01-0.1、铈 Ce 0.001~0.05%、钴 Co 0.001~0.1%、纳米状石墨烯 0.1~0.9%和碳纳米管 0.01~0.05%粉末颗粒中的任意一种或多种。部分氧化条件控制到位的情况下，组分中还可以增加锌 Zn 0.001~2.5%。

一种微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉制备方法，该微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉用于制作复合焊料，该复合焊料用于低温钎焊，包括以下步骤：

步骤 A1：将金属锡 Sn 加热至 345~355℃熔融成为液态金属锡 Sn；

步骤 A2: 在实施步骤 A1 获得的液态金属锡 Sn 中加入微米/纳米级金属颗粒; 所述微米/纳米级金属颗粒包括铜 Cu、银 Ag、锑 Sb 中的任意一种或两种;

步骤 A3: 在实施步骤 A2 获得的液态混合金属中加入抗氧化剂, 并抽出容置该液态混合金属空间内的剩余空气至负压状态;

步骤 A4: 将实施步骤 A3 制得的液态混合金属保温在 345~355℃ 的负压密封状态, 采用大功率超声波或机械方式分散处理 30~90 分钟, 使所述微米/纳米级金属颗粒充分弥散分布于其中而成为具有微米/纳米金属颗粒高度分散的微米/纳米颗粒增强型液态锡基金属;

步骤 A5: 将实施步骤 A4、完成分散处理后的温度介于 345~355℃ 的液态锡基金属输送至雾化仓进行雾化分散成型处理, 该雾化仓工作条件控制在 0~50℃ 温度范围内, 并控制雾化仓内环境的氧含量在 400~2000ppm; 所述雾化仓采用的雾化方式, 包括超声波雾化、离心力雾化或气雾化方式; 雾化分散成型处理后的液态锡基金属快速冷却成微细金属颗粒, 即微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉。

在实施步骤 A2 时加入的所述微米/纳米级金属颗粒, 其直径尺寸范围为 30 nm~8μm 或 100nm~1μm 或 1~5μm; 在实施步骤 A3 时, 加入抗氧化剂后抽出容置该液态混合金属空间内的剩余空气至 -0.1 Mpa, 并将该负压保持在实施 A4 步骤的整个过程中。

在实施步骤 A2 时, 加入的微米/纳米级金属颗粒为铜 Cu、银 Ag、锑 Sb 中的任意一种或两种, 按质量百分比计, 其组份是: 铜 Cu 0~3%、银 Ag 0~4%、锑 Sb 0~10%, 由此混合形成液态的微米/纳米颗粒增强型锡基金属, 该熔融的锡基金属包括液态的 SnCu、SnSb、SnAg 和 SnAgCu 合金。

在实施步骤 A2 时: 加入的微米/纳米级颗粒, 还包括, 按质量百分比计, 镍 Ni 0.01~0.1%、铈 Ce 0.001~0.05%、钴 Co 0.001~0.1%、纳米状石墨烯 0.1~0.9% 和碳纳米管 0.01~0.05% 诸颗粒中的任意一种或多种。

在实施步骤 A3 时, 加入的抗氧化剂包括松香或 LiCl-KCl 熔盐; 在实施步骤 A4 时, 采用大功率超声波分散所述微米/纳米颗粒, 功率超声波分散以增强锡基合金焊粉的条件是: 超声频率 10kHz~30kHz, 功率 1kW~10kW; 在实施步骤 A4 时, 采用机械分散所述微米/纳米颗粒, 机械分散以增强锡基合金焊粉的条件是: 高速旋转分散桨的线速度为 10m/s~100 m/s。

此外, 所述增强型锡基合金焊粉的制备方法还包括步骤 A6: 将实施步骤 A5 时制得的微米/纳米颗粒增强型的锡基合金焊粉, 经机械筛分或气流筛分, 得到不同粒径规格的颗粒粉末, 制成规格尺寸为 T3~T8 型的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉备用。

一种用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料制备方法, 包括以下步骤: 步骤 B:

按照质量百分比计，称取基于上述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉制备方法制得的10~40%微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，再分别称取50~80% SnBi系低熔点合金焊粉和8~15%助焊剂；步骤C：在室温条件下将实施步骤B称取的各组份借助机械搅拌均匀，制得用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料。

在步骤B之前也可以包括步骤A：即制备微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的步骤，该步骤采用上述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉制备方法制得微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉。

本发明涉及用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料及其制备方法。该微米/纳米颗粒增强型复合焊料是由低熔点（熔点在100~180℃）SnBi系合金焊粉和微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉与常规助焊剂调配而成。其中锡基合金焊粉采用微米/纳米颗粒与熔融锡Sn金属高度弥散分布混合雾化而成。在焊接过程中，微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的Sn先于SnBi共晶组织中的Sn与铜基板中Cu结合，抑制了SnBi低熔点合金焊粉中的SnBi共晶组织中Sn的扩散；同时微米/纳米增强型金属颗粒阻隔了SnBi共晶组织中的Bi原子逸出和偏析结晶长大，细化了焊点组织结构，焊点性能提高，可靠性明显改善。

如表1所示，列举了实施例1至15，共十五种不同的配方。

复合焊料实施例1的制备方法：首先制备微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，按照质量百分比，将称取97份锡Sn加入化锡炉内加热到350℃后，待锡Sn充分熔化后不断搅拌，添加抗氧剂，添加3份微米/纳米级铜粉，使用高速机械分散机以50m/s的浆叶线速度真空搅拌分散30min；然后将金属液体用48KHz的频率超声雾化，机械筛分，制得T3~T8型各种粒径的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，包装待用；制备复合焊料：分别称取10份按上述步骤制得T4型的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，80份T3型SnBi58低熔点合金焊粉，10份常规松香型助焊剂于锡膏罐中，以200r/min的搅拌速度搅拌15min后取出，冷却至室温制成微米/纳米颗粒增强型的无铅复合焊料。

复合焊料实施例2~5的制备过程与实施例1相同，所不同的是在调配焊料时采用的比例不同，低熔点合金焊粉即SnBi58粉/微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的配比，依次为70/20、65/25、60/30、50/40，余量为松香型助焊剂；其中实施例2~5中的SnBi58粉粒径和实施例1中相同。实施例2~5搅拌制备工艺与实施例1相同。

复合焊料实施例6与实施例1所不同的是选用微米/纳米颗粒增强锡基合金粉末为Sn/Ag/Cu的比例为99/0.3/0.7，且选用的微米/纳米颗粒增强锡基合金粉末的粒径不同，全部改用T6粉末；实施例6中SnBi58粉的质量百分比为66%，锡基合金焊粉的质量百分比为20%，

助焊剂的质量百分比为 14%；复合焊料的制备工艺如实施例 1 相同。

复合焊料实施例 7~10 的微米/纳米颗粒增强锡基合金焊粉的制备方法与实施例 1 所不同的是选用微米/纳米颗粒增强锡基合金粉末为 Sn/Ag 的比例为 96.5/3.5。制备复合焊料，实施例 7~10 中所用的微米/纳米颗粒增强锡基合金焊粉和低熔点合金焊粉的粒径均为 T4；实施例 7~10 中，SnAg3.5 微米/纳米颗粒增强锡基合金焊粉的质量百分比分别为：15%、25%、30%、35%；实施例 7~10 中，所用的低熔点合金焊粉均包括 SnBi35Ag0.3，其质量百分比分别为 75%、55%、30%和 15%；其中实施例 8~10 中所用的低熔点合金焊粉还包括 SnBi58，其质量百分比分别为 10%、20%和 30%；其中其中实施例 10 中所用的低熔点合金焊粉还包括了 SnBi57Sb1，其质量百分比为 10%；实施例 7~10 中，常规松香型助焊剂的质量百分比均为 10%；复合焊料的制备工艺如实施例 1 相同。

复合焊料实施例 11 的制备方法：首先制备微米/纳米颗粒增强锡基合金焊粉，按照质量百分比，将称取 90 份 Sn 加入化锡炉内加热到 350℃后，待 Sn 充分熔化后不断搅拌，添加抗氧剂，添加 10 份微米/纳米级锑粉，使用功率超声分散机以超声频率 20 KHz，功率 1KW 速度超声分散 1h；然后将金属液体经离心雾化成粉、机械筛分，制得 T3~T8 型各种粒径的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，包装待用。制备复合焊料，分别称取 20%粒径 T3 的微米/纳米颗粒增强锡基合金焊粉 SnSb10，70%粒径 T4 的低熔点合金焊粉 SnBi35Ag0.3，无松香型助焊剂 10%；置于锡膏罐中，以 100r/min 搅拌 30min 后取出，冷却至室温备用。

复合焊料实施例 11~15 的具体过程与实施例 10 相同，所不同的是：在配制微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉时采用了以下组份 SnCu0.5Ni0.05、SnAg1Ni0.05Ce0.006Co0.01、SnCu0.7-纳米石墨烯 0.3、SnAg1Cu0.5-碳纳米管 0.02，成型后均采用 T3 型微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉；实施例 11~12 复合焊料制备使用的配方中都使用了 70%粒径 T4 的 SnBi35Ag0.3 和无松香型助焊剂 10%；实施例 11~12 复合焊料制备使用的配方中分别采用了 20%粒径 T3 的 SnCu0.5Ni0.05 和 20%粒径 T3 的 SnAg1Ni0.05Ce0.006Co0.01 用做微米/纳米颗粒增强锡基合金焊粉。实施例 14~15 复合焊料制备使用的配方中都使用了 70%粒径 T4 的 SnBi57Sb1 和无松香型助焊剂 10%；实施例 14~15 复合焊料制备使用的配方中分别采用了 20%粒径 T3 的 SnCu0.7-纳米石墨烯 0.3 和 20%粒径 T3 的 SnAg1Cu0.5-碳纳米管 0.02 用做微米/纳米颗粒增强锡基合金焊粉。

复合焊料对比例 1 的制备方法：直接采用 SnBi 系低熔点合金焊粉与助焊剂调配而成，按照质量百分比计，90 份 T3 型 SnBi58 的合金焊粉与 10 份常规松香型助焊剂在锡膏搅拌机上，以 200r/min 搅拌 15min 后取出，冷却至室温备用。

复合焊料对比例 2 的制备方法：直接采用 SnBiAg 系低熔点合金焊粉与助焊剂调配而成，按照质量百分比计，90 份 T3 型 SnBi35Ag0.3 的合金焊粉与 10 份常规松香型助焊剂在锡膏搅拌机，以 200r/min 搅拌 15min 后取出，冷却至室温备用。

复合焊料对比例 3 的制备方法：直接采用微合金化的 SnBiSb 低熔点合金焊粉与助焊剂调配而成，按照质量百分比计，90 份 T3 型 SnBi57Sb1 的合金焊粉与 10 份常规松香型助焊剂在锡膏搅拌机，以 200r/min 搅拌 15min 后取出，冷却至室温备用。

复合焊料对比例 4 的制备方法：采用 SnBi 系低熔点合金焊粉、增强相颗粒与助焊剂直接调配而成，增强相颗粒未经过弥散处理。按照质量百分比计，85 份的 T4 型 SnBi58 合金焊粉和 5 份 1~5 μ m 的 Cu 粉与常规松香型助焊剂在锡膏搅拌机，以 200r/min 搅拌 15min 后取出，冷却至室温备用。

复合焊料对比例 5 的制备方法：采用 SnBi 系低熔点合金焊粉、增强相粗大颗粒与助焊剂直接调配而成。按照质量百分比计，分别称取 64 份 T4 型 SnBi57Sb1，25 份 T3 型 Sn10Cu90 锡基合金焊粉，11 份常规松香型助焊剂于锡膏罐中，以 100r/min 搅拌 30min 后取出，冷却至室温备用。

复合焊料对比例 6 的制备方法：按照质量百分比计，称取 90 份 T3 型 SnAgCu305 的合金焊粉与 10 份常规松香型助焊剂在锡膏搅拌机，以 200r/min 搅拌 15min 后取出，冷却至室温备用。

复合焊料对比例 7 的制备方法：采用 SnBi 系低熔点合金焊粉、微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉与助焊剂调配而成，按照质量百分比计，分别称取 45 份 T4 型 SnBi35Ag0.3，44 份 T3 型微米/纳米颗粒增强型 Sn95Cu3 锡基合金焊粉，11 份常规松香型助焊剂于锡膏罐中，以 200r/min 搅拌 15min 后取出，冷却至室温备用。

将采用上述实施例和对比例制备的焊料应用涂覆在 LED 软灯带焊盘上，贴装灯珠，LED 元器件尺寸 3.5*2.7*1.2mm，焊盘尺寸 0.5*2*1mm，然后置于回流炉中，按照回流温度进行元器件的回流焊接。并对焊后灯珠可承受的剪切力进行推力测试，各实施例和对比例的配比参数和测试性能结果评价如表 1 所示。对比表 1 中的对比例与实施例中的各项性能可发现，采用本发明的实施例 1~15 可在 160~185℃回流温度下实现焊接，焊接剪切强度达 75N 以上，不仅均有较低的回流温度而且使用性能均满足强度要求（该灯带强度要求剪切力 $\geq$ 60N）。而采用常规低熔点锡粉如对比例 1、2、3，虽然具有乐观的回流温度（160-180℃），但其焊接剪切强度几乎是本发明复合焊料的一半，无法满足应用要求；而直接采用增强相纯铜 Cu 颗粒如对比例 4 或者铜 Cu 含量较高的 SnCu90 合金如对比例 5，由于其加热时 Cu 极少部分溶解导

致焊接剪切强度极低，均无法满足应用要求；采用常规的 SnAgCu305 焊料如对比例 6，虽具有较高的剪切强度，但是其所需的焊接回流温度必须达 240℃，这对元器件及基板的耐热性带来巨大隐患。对比例 7，采用了本发明的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，但由于微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的复合比例偏高，最终的复合焊料无法在低温下熔化润湿，无法形成良好焊接。

对实施例可实现焊接温度低，焊后却具有高强度的原因进行分析。首先观察对比例 1 采用低熔点 SnBi 焊料的 SEM 图，如附图 5 和图 8 可见，焊料呈现典型的枝状 SnBi 共晶组织结构，其断裂方式为脆性解理断裂，焊点 Cu 界面处出现脆性的富 Bi 区，焊点组织结构粗大，如图上的白色区域，属于各向异性结构组织。同样观察对比例 1 和 3 微合金化的低熔点合金焊粉，图 3 和图 6，同样存在组织粗大、枝状 SnBi 共晶组织结构的特点，这是导致焊接剪切强度低的直接原因。图 5 和图 6 这样的枝状 SnBi 结构使得焊点或焊缝在沿某些方向的强度显得非常脆，如同地质断裂的结构成为连接可靠性的隐患。

复合焊料如实施例 9 的焊点切片 SEM，如附图 4 和图 7 观察可见，焊料断裂面呈网状或韧窝形态，无枝状 SnBi 共晶组织结构，焊点内有微米/纳米级的 Ag₃Sn 颗粒弥散其中，并有一定的 β-Sn 相，说明前期在制造 Ag 颗粒增强型的粉末采用功率超声或机械分散是有效的，这对抑制焊点的富 Bi 区出现有利。图中还可以看到整个焊点结构组织细化，属于各向同性结构，无富 Bi 区域的存在，这也从本质上反映了焊点抗拉和剪切强度大的原因，证明了添加微米/纳米增强颗粒的有效作用，也进一步表明了该发明设计的合理性。首先 SnBi 系低熔点合金焊粉和微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的合适配比，使得两者之间能达成一种各自优势的平衡，既能保证复合焊料的焊接温度适用于低温焊接，又能保证有足够的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉产生足够的 β-Sn 相，避免大面积的富 Bi 区的出现；其次微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制作方法使得微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉能以最佳的形态和方式参与混合到复合焊料中，使得微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的组份能充分均匀弥散，以增强复合焊料焊接后的焊点强度。

进一步地，对焊料焊后结构组织的时效稳定性，进行了对比，时效条件：125℃老化 400h。如附图 9 所示的复合焊料实施例 3 焊接并老化后的 SEM 图，如附图 10 所示对比例 1 的时效后 SEM 图，从图 9 和图 10 对比可见，对比例 1 的焊料的金属间化合物（IMC: Intermetallic compounds）经过时效后增长到 10.5um 的厚度，而复合焊料的金属间化合物 IMC 厚度经过时效后最大厚度为 5.7um，不到前者的 60%；对比图 8 和图 9 还可看出，低温 SnBi 焊料的 IMC 与焊料间已出现富 Bi 层，白色组织为富 Bi 区，是由 Bi 和少量 Sn 组成的 Bi 基固溶体，黑色

组织为富 Sn 区，是 Sn 和少量 Bi 组成的 Sn 基固溶体。而本发明的复合焊料的焊点组织结构细化，IMC 与焊料间无富 Bi 层的出现，这是因为微米/纳米增强型金属颗粒弥散在焊点中，重新作为晶粒形核质点，细化晶粒，在时效期内起到“隔板效应”，抑制了在长期的加热条件下 SnBi 共晶组织中 Bi 的逸出和偏析富集长大，减缓了金属间化合物的生长，保证了复合焊料对焊点在元器件连接中的稳定性。

如本发明附图中各晶相图中成片的白色组织即为富 Bi 聚集区域，该类白色组织面积小表明 Bi 聚集的少。如图 2 所示，图焊点界面 001 点和 004 点处金属间化合物的化学成分无 Bi 元素，界面金属间化合物需要的 Sn 原子为微米/纳米颗粒增强型锡基合金析出的 Sn 原子，而非 SnBi 共晶组织中的 Sn 原子。而其他复合焊料的研究，添加高强度、熔点相差很大的单质粉末或 Cu 合金，不仅存在无法润湿增强型颗粒，无法完成良好焊接的缺陷，而且增强相无析出多余的 β -Sn 相，只能从低熔点 SnBi 系共晶组织中析出 Sn 与 Cu 基板反应，由于 Sn 的缺失必然在合金组织中出现富 Bi 区。如图 2 所示，微米/纳米增强型颗粒分散在焊点中，重新作为新的晶粒形核质点，细化了晶粒，同时形成了一种屏障，在焊点时效时期内，延缓了焊点中 SnBi 共晶组织中的 Sn 的析出扩散，阻止了富集 Bi 层的生长，减缓了焊料与焊盘金属间化合物的生长，如图 4 可见复合焊料焊点中已经没有图 5 和图 6 的枝状 SnBi 共晶组织体，形成了致密各向同性的金相组织，从而增强了焊接头的可靠性，这也是本专利的创新点。

如图 3，焊点界面 001 和 002 处金属间化合物存在 Bi 元素。本发明采用微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉与 SnBi 低熔点合金混合，利用锡基合金中高比例的 Sn 原子与基板中的 Cu 优先结合，可有效抑制 SnBi 低熔点合金中的 Sn 析出和生成富 Bi 层，可有效解决焊点金属组织结构中的 Bi 脆问题，成为本发明的最大的创新点。

综上，本发明复合焊料可在 200℃ 以下实现低温焊接，同时具有较高的抗拉和剪切强度，是一种成本合理，焊接可靠性好，综合效果好的优质低温无铅钎焊焊料。采用本发明的复合焊料不仅解决了高温焊料对元器件及基板的热损伤问题，而且解决了低熔点 SnBi 系合金焊料应用时产生的剪切强度低、Bi 富集的可靠性差问题。并且采用本发明可制备 T3~T8 尺寸范围的复合焊料，可适用于细间距、微焊点的精细焊接领域，满足电子封装元器件微型化、轻薄软、多功能高度集成的发展趋势，具有很高的应用价值和市场前景。

微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的作用是：与 SnBi 系低熔点合金粉末复合后，由于微米/纳米增强型颗粒已在锡基合金焊粉内形成高分散相，这些分散相通常是小于 1 μ m 的微粒质点，在焊接时，微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉快速被低熔点 SnBi 焊料腐蚀溶化，由于微米/纳米颗粒增强型锡基合金中含有 Sn 量较大，而 SnBi 焊料中 Sn 量少，锡基合金中

的 β -Sn 相，优先于 SnBi 系合金焊料中的 Sn 原子在焊盘上形成金属间化合物，减缓了 SnBi 共晶组织中的 Sn 原子向焊盘扩散。低熔点焊料保持为 SnBi 共晶组织，抑制了富 Bi 层的出现。

本发明先将 Sn 金属熔化成液体，然后加入微米/纳米级增强型颗粒，用功率超声或机械分散方式使微米/纳米增强颗粒在熔融 Sn 金属液体中形成高度弥散化的微粒，最后再采用超声、离心或雾化法形成了 Sn 基金属包裹的众多分散化的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉。在制造微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的过程中，采用功率超声或机械分散的方法，可以直接使添加的微米/纳米级增强型金属颗粒充分弥散，解决了微米/纳米级颗粒间的团聚问题，进而有助于加工形成的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉在后期与低熔点合金焊粉复合使用时，可在较短时间内实现金属间化合物的再次充分重组反应，最终达到焊点中弥散的微米/纳米颗粒与低熔点焊料充分反应产生阻断富 Bi 形成的“隔板”作用。采用功率超声或机械分散使微米/纳米级颗粒提前高度弥散进入粉末中，不仅解决了微米/纳米增强颗粒在二次熔化过程中的漂浮、团聚问题，而且解决了微米/纳米增强颗粒与低熔点锡粉的润湿溶解慢的问题，在制造的方法上就可使后期微米/纳米增强型颗粒充分发挥作用，从而从根本上保证了焊点强度和机械可靠性，这也是该发明在技术方法上的一大创新。

本发明配方和方法制备的微米/纳米颗粒增强型复合焊料可在 200℃ 以下实现低温焊接，利用低熔点合金先熔化，然后通过热质传递溶解、浸润微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，这种合金析出的 β -Sn 相易与 Cu 焊盘结合的特点，解决了 SnBi 系低熔点合金焊料，Bi 脆性大，剪切强度低的问题。微米/纳米颗粒弥散在焊点中，重新作为晶粒形核质点，细化晶粒，在时效期内起到“隔板效应”，抑制了低熔点 SnBi 合金中 Bi 元素富集长大，减缓了金属间化合物的生长，焊点或焊缝的金属结晶为各向同性结构且呈网状或韧窝形态，无枝状 SnBi 共晶组织结构，使焊点的可靠性得到提升。本发明可制备 T3~T8 复合焊料，适用于细间距、微焊点的应用，满足电子封装元器件微型化、轻薄软、多功能高度集成的发展趋势，具有很高的应用价值和发展前景。

表 1

	复合焊料							性能评价		
	微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉		低熔点合金焊粉			助焊剂（%）				
	粉径/金属	比例 %	SnBi58 粒径/%	SnBi35Ag0.3 粒径/%	SnBi57Sb1 粒径/%	松香型	无松香型	焊接温度 /℃	剪切力/N	综合性能
实施例 1	T4,SnCu3	10	T3,80	/	/	10	/	160	70.0	OK
实施例 2	T4,SnCu3	20	T4,70	/	/	10	/	165	78.2	OK
实施例 3	T4,SnCu3	25	T3,65	/	/	10	/	175	78.8	OK
实施例 4	T4,SnCu3	30	T4,60	/	/	10	/	180	80.0	OK
实施例 5	T4,SnCu3	40	T4,50	/	/	12	/	185	79.6	OK
实施例 6	T6,SnAg0.3Cu0.7	20	T6,66	/	/	14	/	160	82	OK
实施例 7	T4,SnAg3.5	15	/	T4,75	/	10	/	180	78.0	OK
实施例 8	T4,SnAg3.5	25	T4,10	T4,55	/	10	/	180	79.1	OK
实施例 9	T4,SnAg3.5	30	T4,20	T4,30	/	10	/	180	78.8	OK
实施例 10	T4,SnAg3.5	35	T4,30	T4,15	T4,10	10	/	185	80.6	OK
实施例 11	T3,SnSb10	20	/	T4,70	/	/	10	180	77.5	OK
实施例 12	T3,SnCu0.5Ni0.05	20	/	T4,70	/	/	10	180	80.6	OK
实施例 13	T3,SnAg1Ni0.05Ce0.006Co0.01	20	/	T4,70	/	/	10	180	79.5	OK
实施例 14	T3,SnCu0.7 纳米状石墨烯 0.3	20	/	/	T4,70	10	/	170	79.3	OK
实施例 15	T3,SnAg1Cu0.5-碳纳米管 0.02	20	/	/	T4,70	10	/	170	75.2	OK
对比例 1	/	/	T3,90	/	/	10	/	160	35.4	一般
对比例 2	/	/	/	T3,90	/	10	/	180	39.8	一般
对比例 3	/	/	/	/	T30,90	10	/	170	47.2	一般
对比例 4	1~5μm, Cu 粉	5	T4,85	/	/	/	10	180	<10	差
对比例 5	T3,Sn10Cu90	25	/	/	T4,64	11	/	185	<20	较差
对比例 6	T3, SnAgCu305	89	/	/	/	11	/	240	91.8	OK
对比例 7	T3 SnCu3	44	/	T4, 45	/	11	/	200	33	一般

权利要求

1. 一种微米/纳米颗粒增强型复合焊料，用于低温钎焊，其组份包括，按质量百分比计，
50~80% SnBi 系低熔点合金焊粉；
10~40% 微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉是由微米/纳米级颗粒 Cu 、 Ag 、 Sb 中的一种或两种与熔融的金属 Sn 弥散混合雾化形成的合金粉末；
其余为助焊剂。
2. 根据权利要求 1 所述微米/纳米颗粒增强型复合焊料，其特征在于：
所述微米/纳米颗粒增强型复合焊料的组份包括，按质量百分比计，60-70% SnBi 系低熔点合金焊粉，10-30%微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，其余为助焊剂；
所述 SnBi 系低熔点合金焊粉为 SnBi 或 SnBiAg 低熔点合金焊粉；
所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉是 SnCu、SnAg、SnAgCu 和 SnSb 合金焊粉的任意一种或多种。
3. 根据权利要求 1 所述微米/纳米颗粒增强型复合焊料，其特征在于：
所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉包括 SnCu、SnAg、SnAgCu 和 SnSb 合金焊粉的任意一种或多种，其组份包括：
按质量百分比计，铜 Cu 0~3%、银 Ag 0~4%、锑 Sb 0~10% 中的任意一种或两种；
其余为锡 Sn 。
4. 根据权利要求 3 所述微米/纳米颗粒增强型复合焊料，其特征在于：
所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的 SnCu 合金是 SnCu0.7、SnCu1 和 SnCu3 合金中的任意一种；
所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的 SnAg 合金是 SnAg3、SnAg3.5 和 SnAg4 中的任意一种；
所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的 SnAgCu 合金是 SnAg0.3Cu0.7、SnAg1Cu0.5 和 SnAg3Cu0.5 中的任意一种；
所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉中的 SnSb 合金是 SnSb10、SnSb5 中的任意一种。

5. 根据权利要求 3 所述微米/纳米颗粒增强型复合焊料，其特征在于：

所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，其组份还包括，按质量百分比计，镍 Ni 0.01~0.1%、铈 Ce 0.001~0.05%、钴 Co 0.001~0.1%、纳米状石墨烯 0.1~0.9%和碳纳米管 0.01~0.05%粉末颗粒中的任意一种或多种。

6. 根据权利要求 1 所述微米/纳米颗粒增强型复合焊料，其特征在于：

所述 SnBi 系低熔点合金焊粉为 SnBi、SnBiAg 和 SnBiSb 焊粉中的一种或多种；

所述 SnBi 系低熔点合金焊粉中的 SnBi 合金焊粉是 Sn42Bi58；

所述 SnBi 系低熔点合金焊粉中的 SnBiAg 合金焊粉是 Sn42Bi57Ag1、Sn42Bi57.6Ag0.4、Sn64Bi35Ag1 和 Sn64.7Bi35Ag0.3 中的任意一种；

所述 SnBi、SnBiAg 和 SnBiSb 焊粉中的任意一种或多种混合后形成的所述 SnBi 系低熔点合金焊粉，按质量百分比计，SnBi 系低熔点合金焊粉中各金属含量比为银 Ag: 0~1%，锑 Sb: 0~3%，铋 Bi: 35~58%，其余为锡 Sn。

7. 一种微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法，该锡基合金焊粉用于制作低温钎焊复合焊料，包括以下步骤：

步骤 A1：将金属锡 Sn 加热至 345~355℃熔融成为液态金属锡 Sn；

步骤 A2：在实施步骤 A1 获得的液态金属锡 Sn 中加入微米/纳米级金属颗粒；所述微米/纳米级金属颗粒包括铜 Cu、银 Ag、锑 Sb 中的任意一种或两种；

步骤 A3：在实施步骤 A2 获得的液态混合金属中加入抗氧化剂，并抽出容置该液态混合金属空间内的剩余空气至负压状态；

步骤 A4：将实施步骤 A3 制得的液态混合金属保温在 345~355℃的负压密封状态，采用大功率超声波或机械方式分散处理 30~90 分钟，使所述微米/纳米级金属颗粒充分弥散分布于其中而成为具有微米/纳米金属颗粒高度分散的微米/纳米颗粒增强型液态锡基金属；

步骤 A5：将实施步骤 A4、完成分散处理后的温度介于 345~355℃的液态锡基金属输送至雾化仓进行雾化分散成型处理，该雾化仓工作条件控制在 0~50℃温度范围内，并控制雾化仓内环境的氧含量在 400~2000ppm；，所述雾化仓采用的雾化方式，包括超声波雾化、离心力雾化或气雾化方式；雾化分散成型处理后的液态锡基金属快速冷却成微细金属颗粒，即微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉。

8. 根据权利要求 7 所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法，其特征在于：

在实施步骤 A2 时加入的所述微米/纳米级金属颗粒，其直径尺寸范围为 30 nm~8 μ m 或 100nm~1 μ m 或 1~5 μ m；

在实施步骤 A3 时，加入抗氧化剂后抽出容置该液态混合金属空间内的剩余空气至 -0.1 Mpa，并将该负压保持在实施 A4 步骤的整个过程中。

9. 根据权利要求 7 所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法，其特征在于：

在实施步骤 A2 时，加入的微米/纳米级金属颗粒为铜 Cu、银 Ag、锑 Sb 中的任意一种或两种，按质量百分比计，其组份是：铜 Cu 0~3%、银 Ag 0~4%、锑 Sb 0~10%，由此混合形成液态的微米/纳米颗粒增强型锡基金属，该熔融的锡基金属包括液态的 SnCu、SnSb、SnAg 和 SnAgCu 合金。

10. 根据权利要求 9 所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法，其特征在于：

在实施步骤 A2 时：加入的微米/纳米级颗粒，还包括，按质量百分比计，镍 Ni 0.01~0.1%、铈 Ce 0.001~0.05%、钴 Co 0.001~0.1%、纳米状石墨烯 0.1~0.9%和碳纳米管 0.01~0.05% 诸颗粒中的任意一种或多种。

11. 根据权利要求 7 所述微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉的制备方法，其特征在于：

在实施步骤 A3 时，加入的抗氧化剂包括松香或 LiCl-KCl 熔盐；

在实施步骤 A4 时，采用大功率超声波分散所述微米/纳米颗粒，功率超声波分散以增强锡基合金焊粉的条件是：超声频率 10kHz~30kHz，功率 1kW~10kW；

在实施步骤 A4 时，采用机械分散所述微米/纳米颗粒，机械分散以增强锡基合金焊粉的条件是：高速旋转分散桨的线速度为 10m/s~100 m/s；

此外，所述增强型锡基合金焊粉的制备方法还包括

步骤 A6：将实施步骤 A5 时制得的微米/纳米颗粒增强型的锡基合金焊粉，经机械筛分或气流筛分，得到不同粒径规格的颗粒粉末，制成规格尺寸为 T3~T8 型的微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉备用。

12. 一种微米/纳米颗粒增强型复合焊料的制备方法，该微米/纳米颗粒增强型复合焊料用于低温钎焊，包括以下步骤：

步骤 B：按照质量百分比计，称取基于权利要求 7 至 11 任意一项微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉制备方法制得的 10~40%微米/纳米颗粒增强型锡基合金焊粉，再分别称取 50~80% SnBi 系低熔点合金焊粉和 8~15%助焊剂；

步骤 C: 在室温条件下将实施步骤 B 称取各组份借助机械搅拌均匀, 制得用于低温钎焊的微米/纳米颗粒增强型复合焊料。

13. 一种使用上述权利要求 1 至 6 任意一项所述微米/纳米颗粒增强型复合焊料施焊后成型的焊点或焊缝, 其特征在于:

所述焊点或焊缝是, 在电子元器件与安装它所在的基板之间的兼具导电、导热和机械强度的连接物质;

所述焊点或焊缝采用回流或热熔化工艺焊接而成;

所述回流或热熔化焊接采用的焊料形式, 包括由微米/纳米颗粒增强型复合焊料组成的焊膏、预成型焊片、焊带或焊丝;

所述回流或热熔化的加热温度设置为: 焊接峰值温度不超过 200℃, 140℃ 以上温度时间不少于 4 分钟, 180℃ 以上温度时间不少于 2 分钟;

焊接所形成的焊点或焊缝的金属结晶为各向同性结构且呈网状或韧窝形态, 无枝状 SnBi 共晶体存在;

所述焊点或焊缝合金, 按质量百分比计, 为铋 Bi 19.4~51.2%, 铜 Cu 0.01~1.3%, 银 Ag 0.01~1.8%, 锑 Sb 0.01~0.6%, 镍 Ni 0~0.05%, 铈 Ce 0~0.02%、钴 Co 0~0.04%、纳米状石墨烯 0~0.36%和碳纳米管 0~0.02%, 其余为锡 Sn 及少量不可避免的基板合金元素。

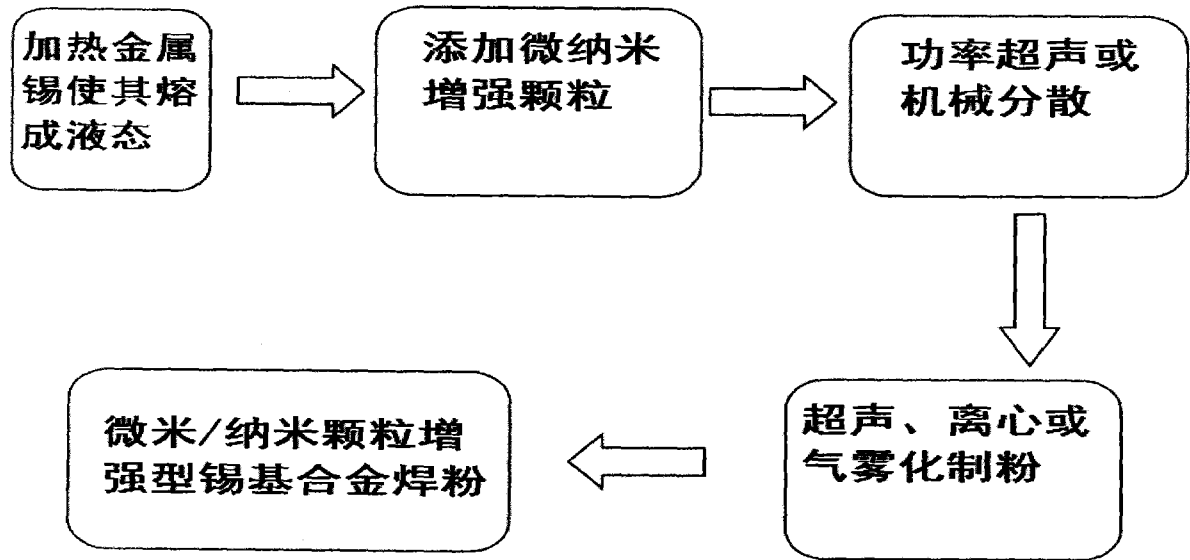


图 1

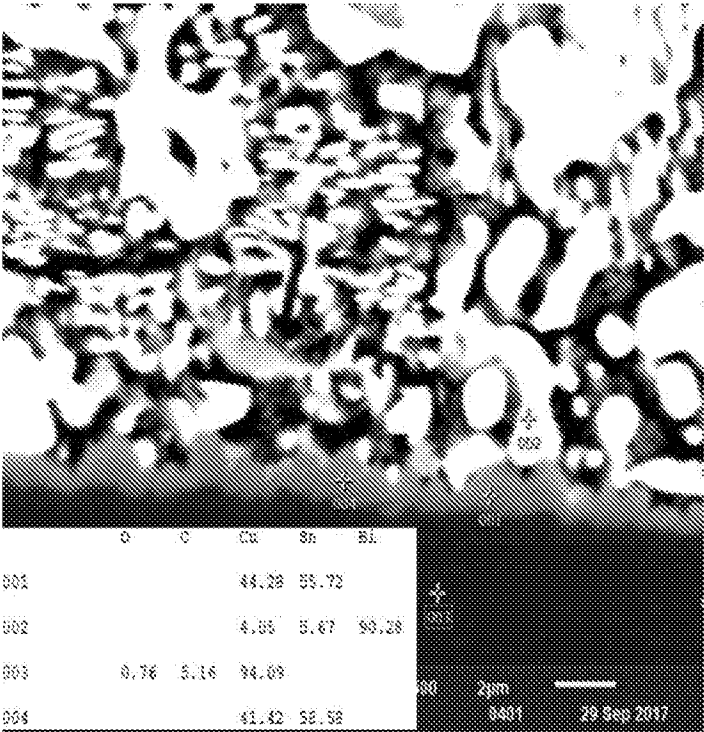


图 2

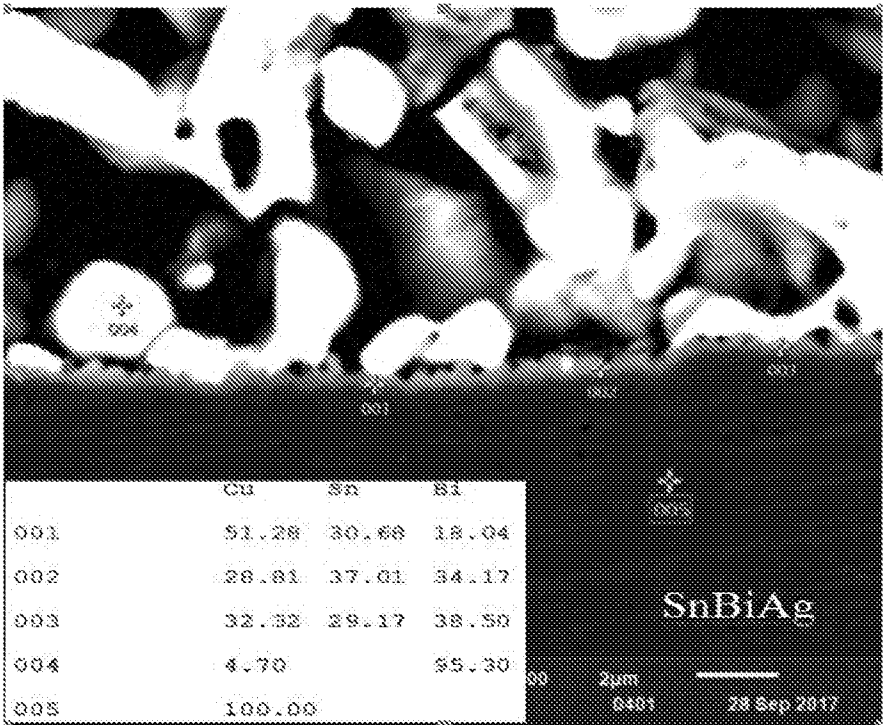


图 3

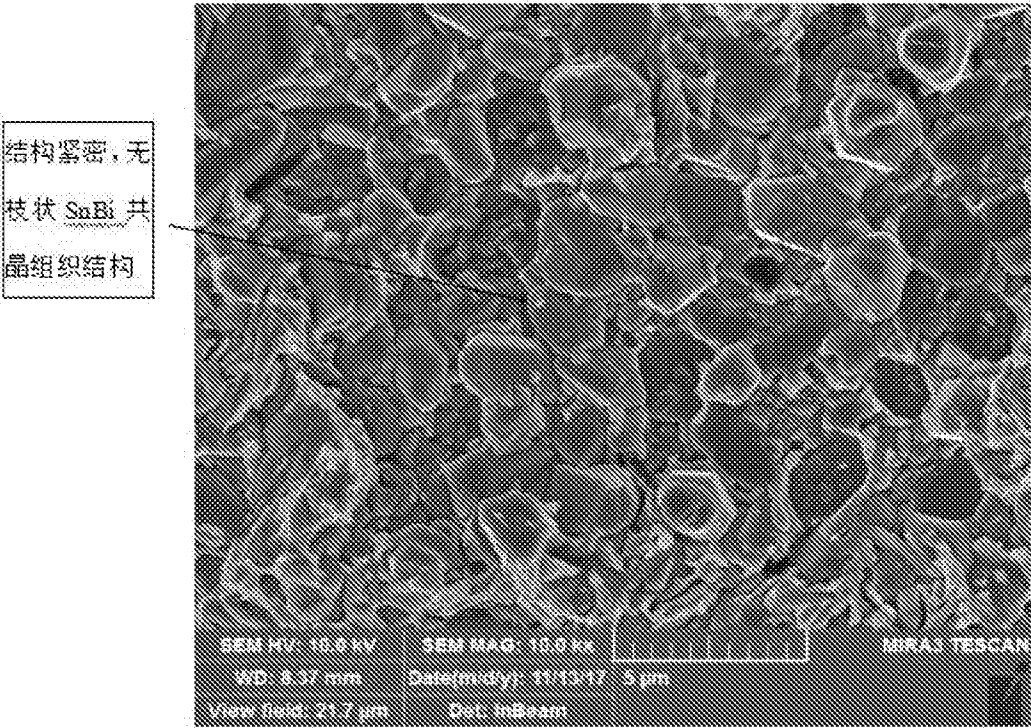


图 4

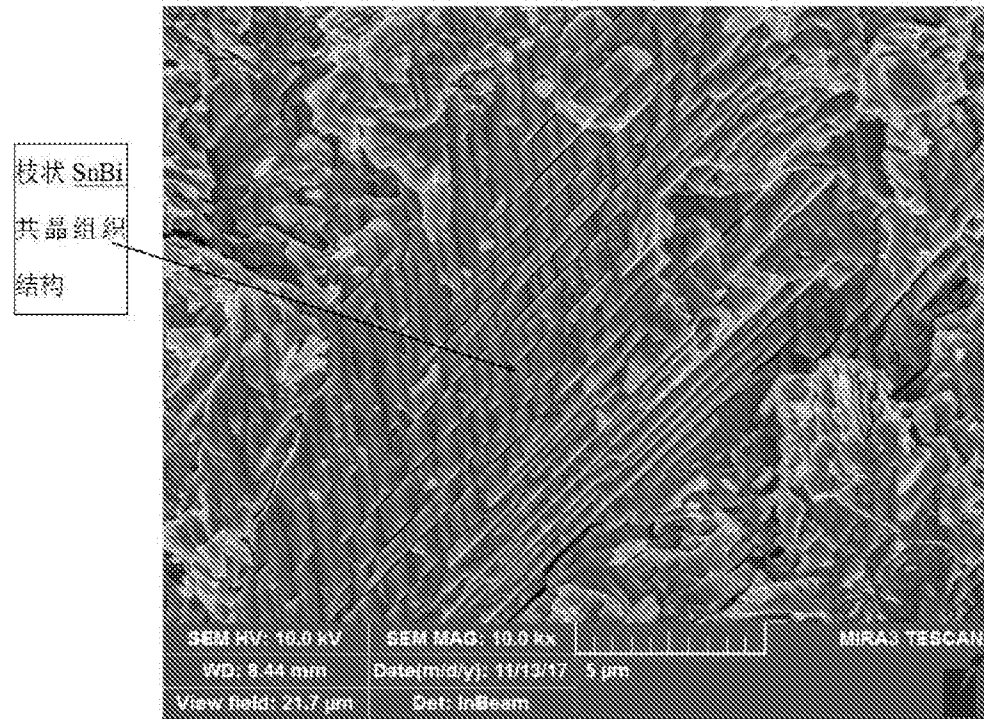


图 5

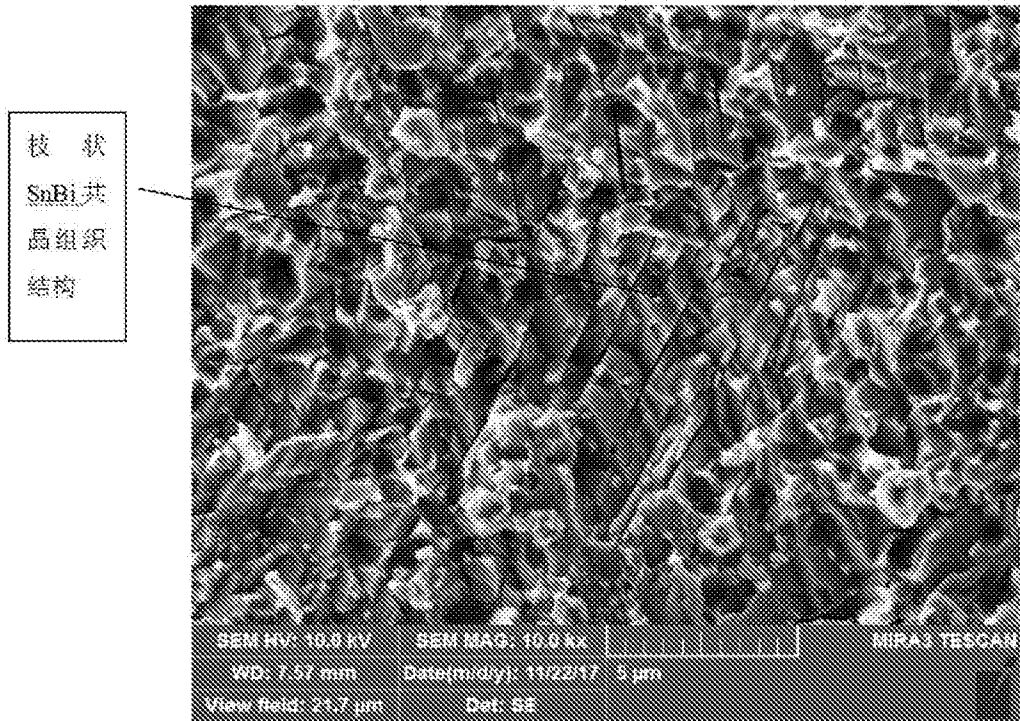


图 6

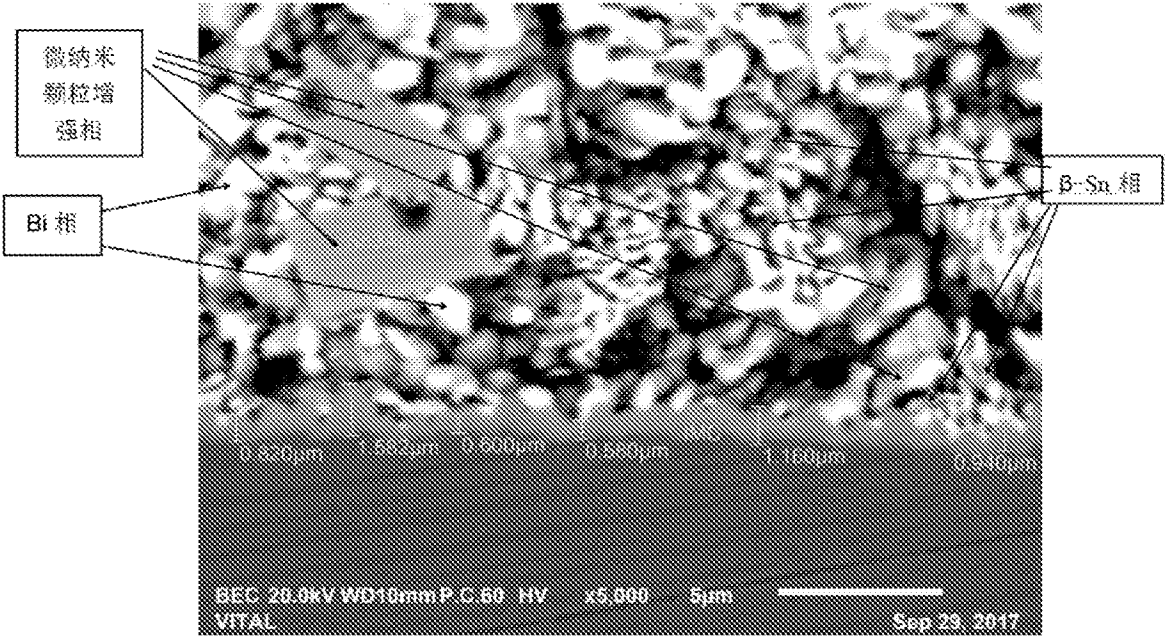


图 7

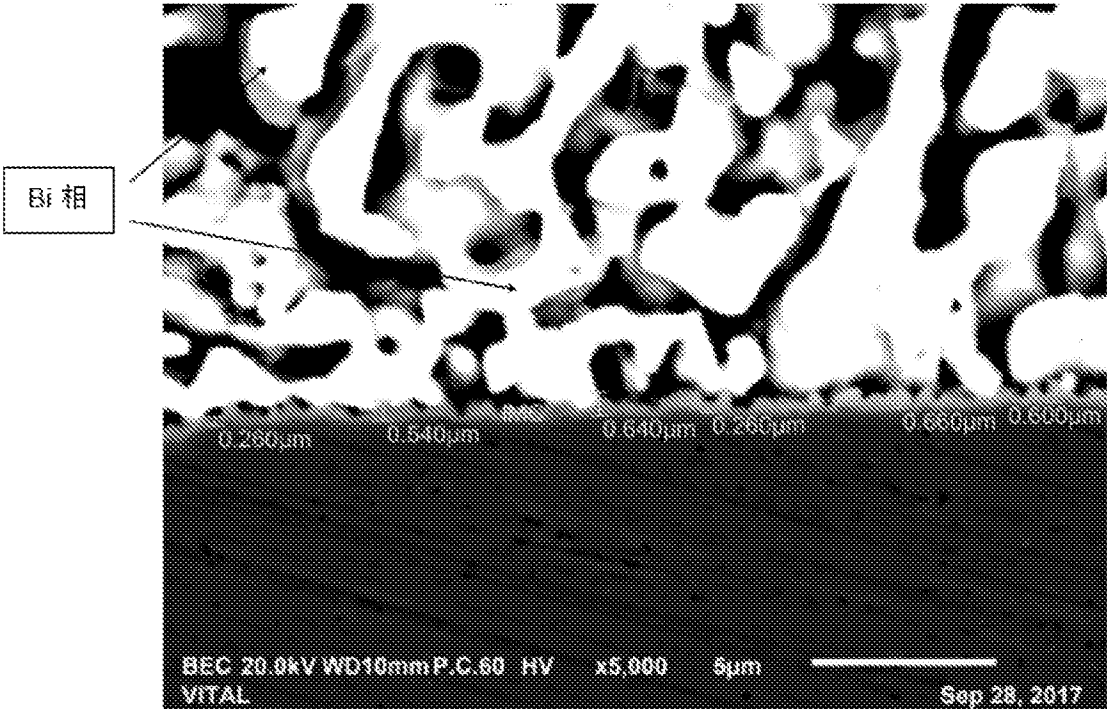


图 8

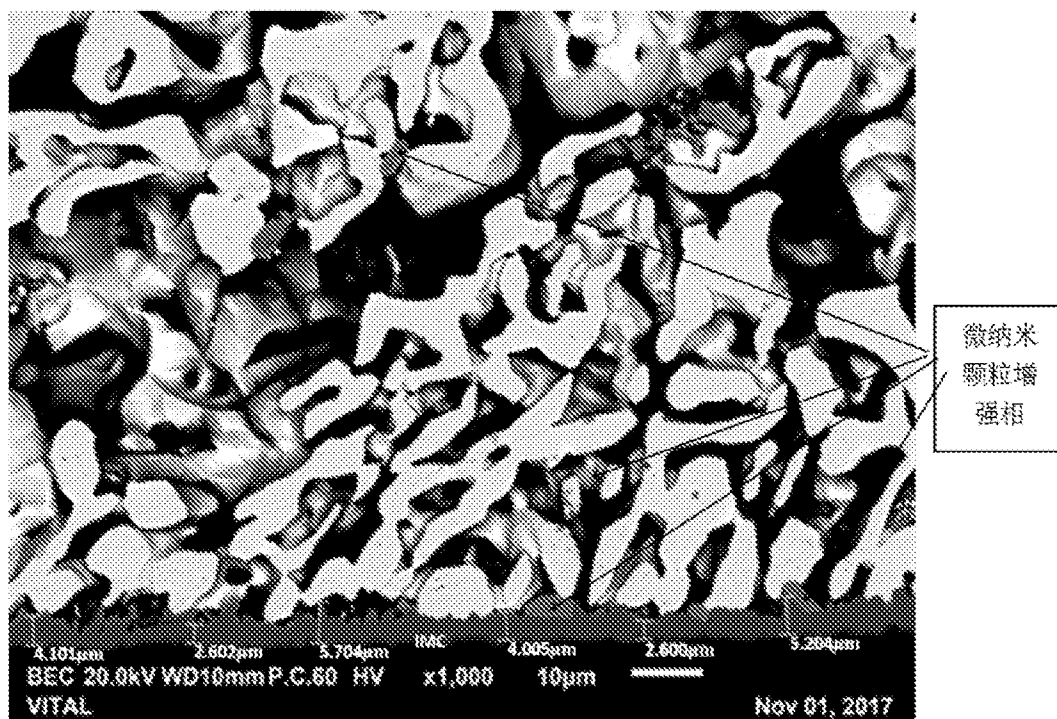


图 9

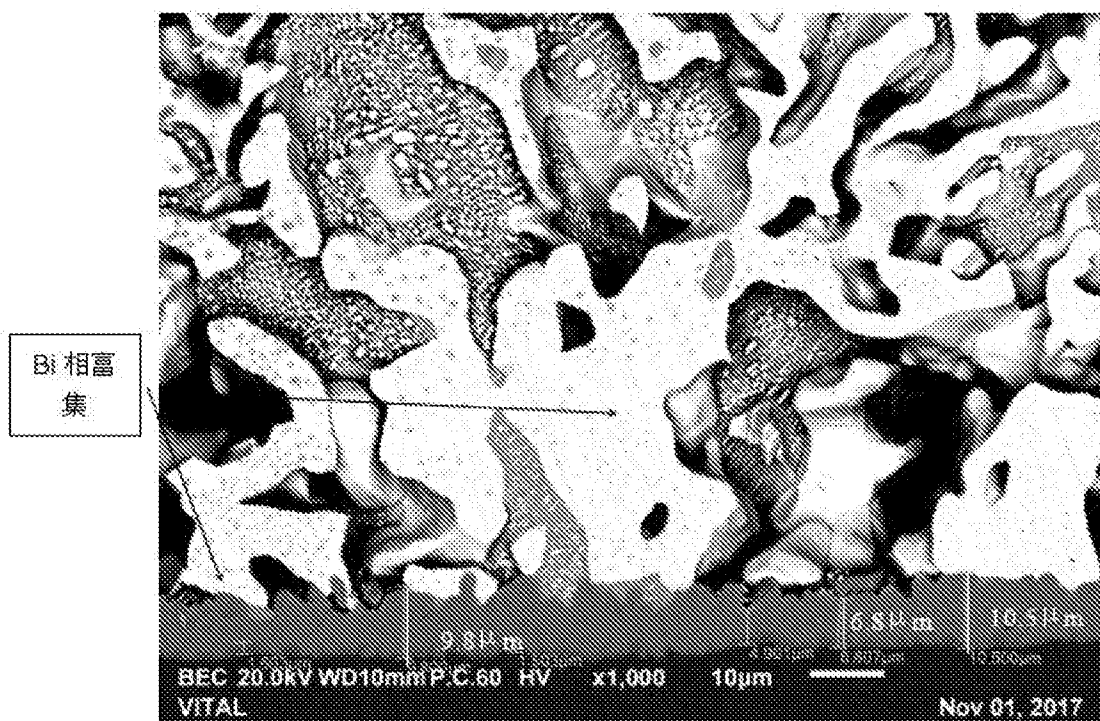


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/114887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K 35/26 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B23K 35

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CJFD, CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS: 颗粒, 增强, 焊料, 纳米, 微米, 锡基, Sn, Cu, Ag, Sb, 高熔点, 低熔点, Micron+, nano+, particle, reinforce+, solder, tin-based, low melt+, high melt+, copper, silver, antimony

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105081600 A (SHENZHEN FITECH CO., LTD.) 25 November 2015 (25.11.2015), claims 1-3 and 8, description, paragraph [0025], and table 1	1-6
A	CN 1579698 A (TOSHIBA CORPORATION) 16 February 2005 (16.02.2005), entire document	1-13
A	CN 102357697 A (BEIJING MXTRONICS CO., LTD. et al.) 22 February 2012 (22.02.2012), entire document	1-13
A	CN 102371439 A (SHANGHAI JIAOTONG UNIVERSITY) 14 March 2012 (14.03.2012), entire document	1-13
A	US 4806309 A (WILLARD INDUSTRIES, INC.) 21 February 1989 (21.02.1989), entire document	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 March 2018

Date of mailing of the international search report
20 April 2018

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer
PENG, Meixiang
Telephone No. (86-10) 53962933

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/114887

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105081600 A	25 November 2015	None	
CN 1579698 A	16 February 2005	None	
CN 102357697 A	22 February 2012	None	
CN 102371439 A	21 February 1989	None	
US 4806309 A	21 February 1989	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/114887

A. 主题的分类

B23K 35/26 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

B23K35

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

中国期刊网全文数据库, CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS 颗粒, 增强, 焊料, 纳米, 微米, 锡基, Sn, Cu, Ag, Sb, 高熔点, 低熔点, Micron+, nano+, particle, reinforce+, solder, tin-based, low melt+, high melt+, copper, silver, antimony

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 105081600 A (深圳市福英达工业技术有限公司) 2015年 11月 25日 (2015 - 11 - 25) 权利要求1-3、8, 第0025段, 表1	1-6
A	CN 1579698 A (株式会社东芝) 2005年 2月 16日 (2005 - 02 - 16) 全文	1-13
A	CN 102357697 A (北京时代民芯科技有限公司等) 2012年 2月 22日 (2012 - 02 - 22) 全文	1-13
A	CN 102371439 A (上海交通大学) 2012年 3月 14日 (2012 - 03 - 14) 全文	1-13
A	US 4806309 A (WILLARD INDS. INC.) 1989年 2月 21日 (1989 - 02 - 21) 全文	1-13

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 3月 9日

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

受权官员

彭梅香

电话号码 (86-10) 010-53962933

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/114887

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105081600	A	2015年 11月 25日	无	
CN	1579698	A	2005年 2月 16日	无	
CN	102357697	A	2012年 2月 22日	无	
CN	102371439	A	1989年 2月 21日	无	
US	4806309	A	1989年 2月 21日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)