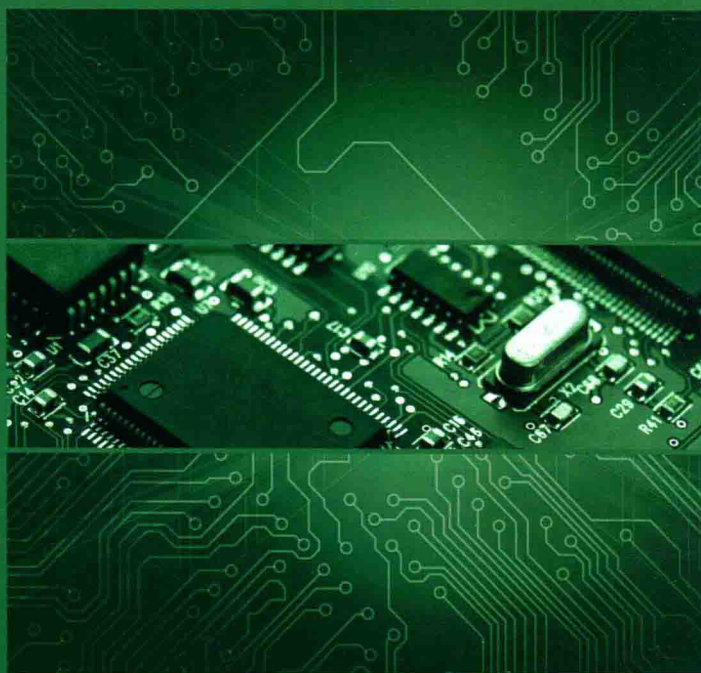


无铅软钎焊技术基础

Introduction to Lead-free Soldering

.....

〔日〕菅沼克昭 著
刘志权 李明雨 译



科学出版社

无铅软钎焊技术基础

Introduction to Lead-free Soldering

〔日〕菅沼克昭 著
刘志权 李明雨 译

科学出版社

北 京

图字：01-2016-3856 号

内 容 简 介

软钎焊的历史悠久，至少有 5000 年。但在这漫长的时间里，软钎焊都被认为是“低温下的简单连接技术”，因此这方面的学术研究屈指可数。近年来，随着机电产业的高速发展，高度可靠的连接技术也越发重要，可以说是高附加值制造产业的支柱。软钎焊技术的无铅化虽然需要克服许多困难，但封装产业可预见的高附加值依旧成为了该技术发展的动力。可以说，21 世纪是无铅软钎焊的时代，也是我们重新认识连接可靠性的重要契机。本书第一部分第 1~6 章主要为软钎焊理论基础，第 7 章介绍了软钎焊工艺。第二部分总结了封装可靠性的评判标准和失效行为。为实现高附加值的封装技术，本书近半篇幅用于可靠性的讨论。本书各章节相互独立，力求使读者能在最短的时间内获得有益的信息，因此不必受章节的约束，敬请自由阅读。

本书适合材料科学与工程相关领域科研工作者、大学教师及本科生和研究生学习和参考。

NAMARI FREE HANDAZUKE NYUUMON-INTRODUCTION TO LEAD-FREE SOLDERING
by Katsuaki Suganuma

Copyright © Katsuaki SUGANUMA et. al 2013

All rights reserved.

Original Japanese edition published by Osaka University Press

Simplified Chinese translation copyright © 2017 by China Science & Media Ltd. Press

This Simplified Chinese edition published by arrangement with Osaka University Press, Osaka, through HonnoKizuna, Inc., Tokyo, and Shinwon Agency Co. Beijing Representative Office, Beijing

图书在版编目 (CIP) 数据

无铅软钎焊技术基础 / (日) 菅沼克昭著; 刘志权, 李明雨译. —北京: 科学出版社, 2017.6

书名原文: Introduction to Lead-free Soldering

ISBN 978-7-03-053129-2

I. ①无… II. ①菅… ②刘… ③李… III. ①钎焊 IV. ①TG454

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 126706 号

责任编辑: 钱 俊 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 6 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2017 年 6 月第一次印刷 印张: 10 1/2

字数: 200 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

译者序

进入 21 世纪，以智能手机为代表的电子产品走入了千家万户，在对人们学习、工作和生活带来深刻影响的同时，也越发引起人们对其性能和可靠性的关注。电子产品制造过程中的一道重要工序是“微电子封装”，而“软钎焊”则是其中一项关键的封装技术。软钎焊的应用历史虽然悠久，但适应环保要求的“无铅软钎焊”技术在 20 世纪末才开始投入量产，目前主要应用于消费电子领域，尚未推广至可靠性要求更高的汽车电子、航空航天电子等产品领域。为适应电子产品小型化、多功能化和高可靠度的发展需求，基于无铅软钎焊技术的基础研究和应用开发在全球范围内仍方兴未艾。

中国在半导体和集成电路领域的制造技术与世界先进水平相比仍有很大的差距，提高相关技术水平是从“制造大国”向“制造强国”转变过程中必须创新发展的重点。值得欣慰的是，在国家科技重大专项及国家集成电路产业投资基金的支持引导下，近年来我国的集成电路产业得到蓬勃发展，相关微电子封装测试企业已经能够跻身世界前列。即便如此，我们仍然不可掉以轻心，还需要不断学习国际先进技术，在微电子封装领域提高自主创新能力、加强质量品牌建设、全面推行绿色制造。

长期以来，日本的电子产品制造技术位于世界前列，在无铅软钎焊的基础研究和产业应用方面都有深厚的积淀，本书两位译者在日本留学期间对此有深刻的体会。本书的作者菅沼克昭（Suganuma Katsuaki）是日本大阪大学教授，曾任日本无铅焊料电子封装学会主席及日本印刷电子协会主席等职，在无铅焊料、微电子封装和印刷电子等领域造诣颇深。译者之一刘志权曾在其研究室做高级访问教授，与作者有深入的交流与讨论，感触于日本先进制造技术所根植的丰厚研究土壤，认为有必要将这本兼顾学术理论与技术应用的书籍介绍给国内读者，以促进软钎焊这项古老的低温连接技术在中国大地上继续焕发出新的活力。

本书具有通俗易懂和系统完整的特点：（1）既阐述学术研究的基本理论，又指明工程技术的解决对策；（2）既关注产品制造中的可靠连接，又强调产品使用中的寿命评价；（3）既总结了当前已有研究成果，也指出了尚存问题和今后方向。因此，本书不失为大学微电子封装相关专业教科书的首选，也是相关领域科研人员和工程师不可多得的参考书。

在本书出版过程中，日本大阪大学的高悦同学、张昊博士、酒金婷博士参与了部分翻译工作，中国科学院金属研究所的吴迪女士、李财富博士和江苏师范大学的张亮博士参与了部分校对工作，在此向他（她）们表示由衷的感谢！

由于译者水平有限，书中难免存在不妥和疏漏之处，还请广大读者和同行批评指正。

译 者

2017年5月

前言

Ag 17 Cu 20 Sn

钎料的历史可以追溯到青铜器时期，也是如今庞大的机电产业中不可或缺的电气连接用基础材料。一直以来，锡铅共晶合金占据着焊料的主导地位。但是随着环保观念深入人心，锡铅焊料的使用逐步受到限制。焊料的无铅化在 20 世纪末得到实现，如今的市售电子产品已经换用了以锡-银-铜合金为主的无铅焊料。近年来，对工业产品的要求不断提高，电子设备的长期稳定性成为大家关注的焦点，而电子产品的故障主要出现在连接部分。随着电子工业产品逐渐向小型化、精密化发展，对连接可靠性的要求达到了前所未有的高度。如今“软钎焊”在电子产品生产中的地位已经发生了极大的改变，因此有关技术人员必须加深对软钎焊机理的理解，从而强化对软钎焊过程的控制，以实现电子封装工艺的高可靠性。

2000 年前后的电子产品无铅化之初，无论哪家公司都不希望在没有铅焊料推广中落于人后，因此对各种产品的连接可靠性都进行了充分的检查以确保不漏过最细微的缺陷（针尖般大小的缺陷不在少数）。这种严谨的检查不仅限于焊料无铅化的推广，事实上每个新技术的推广应用都必然经历这个过程。因此不少先进封装企业在焊料无铅化的过程中，时有类似“生产效率提高”“失效率降低”关键词的报道见诸报端。基于焊料无铅化，工厂对焊接过程的严格管控使得产品连接的强度和可靠性都得到了提高。换句话说，工厂严格管理对产品质量提高有着显著的效果。但反言之，在无铅焊料尚未普及的时代，为了节约成本，追求利益最大化，工厂管理的混乱程度不难想象。也因为如此，对焊料金属自身性能（如锡的特性）的基础研究其实还远远不够。

在无铅软钎焊技术的推行过程中，出现了许多始料未及的难题，如焊点剥离（lift off）、热裂（hot crack）等失效行为，随着对其形成机理的深入研究，其缺陷的产生已在一定程度上得到抑制。目前的热点问题来自于晶须（whisker）的形成，以及功率器件中封装体的电迁移问题。早在 20 世纪 50 年

代，晶须就导致了世界上大多数电子产品（以电话交换机为主）的故障，而直到 21 世纪初，我们才大致理解了其形成的机理。焊料无铅化也不例外，出现了很多深刻的产品故障问题。例如，在高可靠性电路板生产中经常使用的化学镀镍技术，就导致了被称为“黑焊盘”（black pad）现象的故障失效。根据最近的研究，这种失效基于两种原因：电镀液的管理不善和回流焊的恶劣条件。可见，不能一味追求利益最大化而忽视管理的严格性，否则会最终掉进产品故障的陷阱里。

软钎焊的历史悠久，至少有 5000 年。但在这漫长的时间里，软钎焊都被认为是“低温下的简单连接技术”，因此这方面的学术研究屈指可数。近年来，随着机电产业的高速发展，高度可靠的连接技术也越发重要，可以说是高附加值制造产业的支柱。软钎焊技术的无铅化虽然需要克服许多困难，但是封装产业可预见的高附加值依旧成为了该技术发展的动力。可以说，21 世纪是无铅软钎焊的时代，也是我们重新认识连接可靠性的重要契机。

在无铅软钎焊的理论和可靠性都越发得到关注的今天，我能有执笔此书的机会，甚感荣幸。本书第一部分第 1~6 章主要为软钎焊理论基础，第 7 章介绍了软钎焊工艺。第二部分总结了封装可靠性的评判标准和失效行为。为实现高附加值的封装技术，本书近半篇幅用于可靠性的讨论。这本书为笔者之前两本拙作《はじめてのはんだ付け技術》和《はじめての鉛フリーはんだ付けの信頼性》的总结和更新，由于软钎焊科学技术的发展日新月异，许多该领域的新现象，本书无法一一囊括，还请读者见谅。本书各章节相互独立，力求使读者能在最短的时间内获得有益的信息，因此不必受章节的约束，敬请自由阅读。

最后，我要对最初给我执笔机会，最后耐心等待定稿的大阪大学出版社的栗原佐智子女士，表示深深的感谢。另外，我也要感谢无私提供数据的各位，没有你们本书无法完成。同时也对实验室诸位平时的帮助表示感谢。本书如果能对生产现场的技术人员，或者是致力于无铅软钎焊机理和可靠性的研究人员有所裨益，则为笔者的无上光荣。

菅沼克昭

2013 年 5 月

目 录

译者序

前言

第一部分 无铅软钎焊的基础与实践

第 1 章 软钎焊的历史	3
1.1 焊料的起源	3
1.2 日本的软钎焊历史	5
1.3 软钎焊的无铅化	7
第 2 章 焊料的相图与组织	10
2.1 焊料的种类与相图	10
2.1.1 焊料的种类和标准	10
2.1.2 焊料相图的使用方法	12
2.2 锡疫	15
2.2.1 锡疫的现象	16
2.2.2 合金元素的作用	17
2.2.3 加工的影响	19
2.2.4 锡疫发生的可能	20
第 3 章 无铅焊料的组织	21
3.1 Sn-Ag 系合金的组织	21
3.1.1 Sn-Ag 二元合金	21
3.1.2 Sn-Ag-Cu 三元合金	24

3.1.3	Sn-Ag-Bi 三元合金	29
3.1.4	Sn-Ag-In 系合金	31
3.2	Sn-Cu 系合金的组织	33
3.3	Sn-Bi 系合金的组织	34
3.4	Sn-Zn 系合金的组织	37
3.5	Sn-Sb 系合金的组织	39
第 4 章	凝固缺陷——粗大金属间化合物、剥离、缩孔	41
4.1	初生粗大金属间化合物的形成	41
4.2	焊点剥离	42
4.3	凝固开裂	46
4.4	焊盘剥落	48
4.5	抑制凝固缺陷提高可靠性的对策	48
4.6	Pb 污染及其现象	50
4.6.1	结晶晶界的劣化	50
4.6.2	低温相形成导致的界面劣化	52
4.6.3	促进扩散导致的劣化	54
4.6.4	Pb 污染引起可靠性下降的对策	54
第 5 章	焊料的润湿行为	56
5.1	焊料的润湿性	56
5.2	温度与合金元素的影响	57
5.3	Sn 合金和金属界面反应的影响	61
5.4	润湿性试验方法	62
5.4.1	润湿称量法（润湿平衡）	62
5.4.2	润湿扩展实验（日本工业标准 JIS Z3197）	63
5.5	润湿性相关课题	64
第 6 章	软钎焊的界面反应及劣化	65
6.1	焊料和金属的反应	65
6.2	黑焊盘	70

6.2.1 镀层品质导致的黑焊盘	71
6.2.2 钎焊工艺导致的黑焊盘	72
6.3 界面反应层的重要性	74
第 7 章 软钎焊工艺	76
7.1 波峰焊	76
7.2 回流焊	79
 第二部分 软钎焊的可靠性 	
第 8 章 可靠性因素	85
8.1 焊接中的制造因素	85
8.2 使用时的劣化因素	87
第 9 章 可靠性的设计方法及寿命预测	90
9.1 可靠性定义	90
9.2 可靠性分析	93
9.3 加速试验和寿命预测	96
9.4 各种标准	98
第 10 章 高温环境下的劣化	100
10.1 高温下金属的扩散	100
10.2 界面的劣化	103
10.3 特殊界面 Sn-Zn 系合金的高温劣化	104
10.4 高温劣化的对策	106
第 11 章 蠕变	108
11.1 金属的蠕变现象	108
11.2 蠕变机理	110
11.3 蠕变评价相关课题	113

第 12 章 机械疲劳及温度循环	115
12.1 机械疲劳的作用	115
12.2 温度循环的作用	118
12.3 疲劳及温度循环影响的评价方法	120
第 13 章 高湿环境下的劣化	123
13.1 吸湿引起的故障	123
13.2 高湿环境的腐蚀	125
13.3 离子迁移	127
13.4 气体腐蚀	131
13.5 各种试验方法	133
第 14 章 Sn 晶须	136
14.1 Sn 晶须产生的五种基本环境及其理解	137
14.2 室温下晶须的生长	138
14.3 温度循环（热冲击）作用下晶须的生长	139
14.4 氧化腐蚀晶须的生长	140
14.5 外界压力作用下晶须的生长	142
14.6 今后的晶须研究	143
第 15 章 电迁移	145
15.1 焊料的电迁移原因	146
15.2 焊接界面的影响	147
15.3 倒装芯片互连的电迁移	149
15.4 电迁移的总结	152
结语	154

第一部分

无铅软钎焊的基础与实践

第 1 章

软钎焊的历史

1.1 焊料的起源

金属的焊接，就是将难于加工的金属构件或不同材质的金属零件为实现成品化而进行的最后连接的加工工艺。含锡(Sn)合金拥有熔点低(约 200℃)、焊接性好的优点，因此在历史上被广泛地使用。但人类历史上最早实用化的焊接材料却不是软钎料的锡合金，而是熔点较高的硬钎料银合金，至今保留在考古出土的一些古代装饰品上。这是因为人类文明的起源——四大文明古国所在的位置都没有较大的锡矿，金矿和银矿却广泛地分布于这些地区。例如，历史悠久的美索不达米亚和古埃及就有丰富的金矿和银矿，而锡矿只盛产于离这两大文明较远的印度和马来西亚地区。除来源困难外，锡比金、银等贵金属活泼，在自然界主要以化合态存在，提炼锡矿需要高度的金属提炼技术，而金、银等贵金属在自然界的存在较为稳定，稍加提炼就可获得较纯的合金。因此，用于软钎焊的钎料出现的时间较硬钎料晚。即便如此，软钎料的实用历史仍然可以追溯到青铜器时期，图 1.1 是结合考古学研究结果绘制的日本软钎焊历史年表^[1, 2]。

图 1.2 所示的是美索不达米亚时代的铜碗手柄软钎焊图片。根据所藏单位大英博物馆的分析报告，钎料组成为锡-银合金及锡-铜合金。这与我们今天所推崇的无铅焊料成分相近。当然，那时钎料中无铅的原因并不是出于环境的考虑，而是推测铅在当时由于冶炼条件的限制而产量过少。在古埃及晚期（公元前 1350 年）的国王随葬品中，采用软钎焊工艺的艺术品也很常见。随

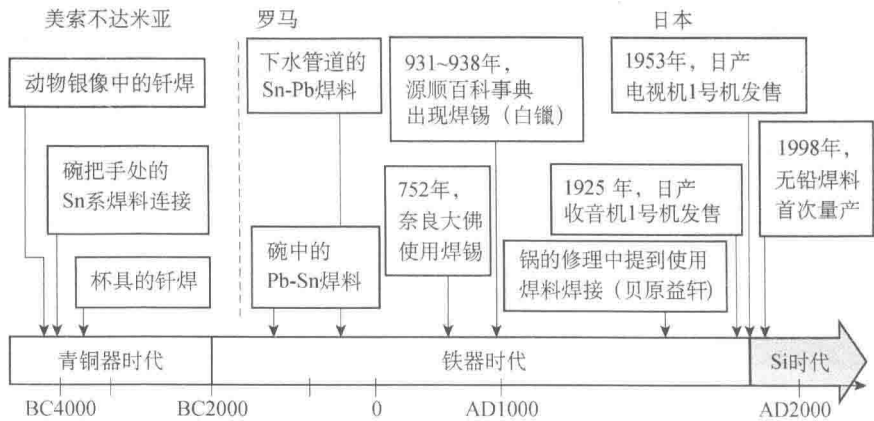


图 1.1 软钎焊焊料的发展历史

着时代的发展，各种软钎焊技术及方法也得到开发，锡合金焊料也越来越得到重视。罗马帝国统治时期（公元前 350 年）是软钎焊发展的黄金时代，大量的软钎焊作品被发现。正是这时，发明了为后世所沿用的锡铅共晶合金（Sn-38%Pb）。当时著名的历史学家 Plimus 在其反映当时生活的百科著作中提到了各种各样的商品制造技术^[3]，其中就有利用锡铅合金焊接排水管的工艺记录，而与描述相符的焊接实物也被发掘，现藏于大英博物馆。而根据此时代发掘出的历史古籍我们也能窥见当时的生活状况，而在同时代的著名医者希波克拉底（Hippocrates）的典籍中，我们可以惊讶地发现有着铅矿矿工铅中毒的记录，可见铅对人体的毒害性，至少两千年前就已被发现。

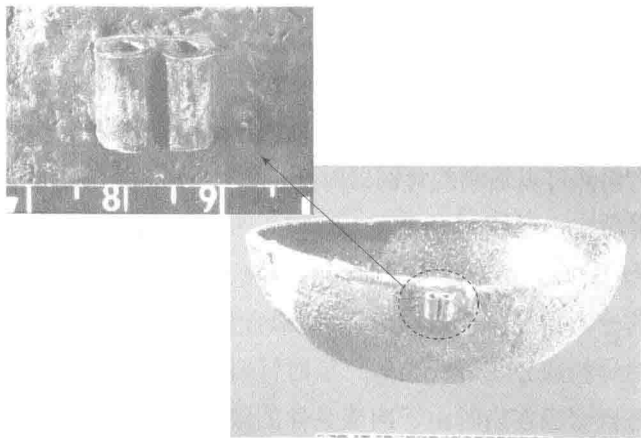


图 1.2 Cu 碗上 Ag 把手的软钎焊连接（大英博物馆提供）
约公元前 3500 年，埃兰（Elamite）时代

东方文化中软钎焊技术的起源因历史记录的缺乏已不可考证。但公元前1000年的华夏文明，即殷王朝的遗址中就已发掘出青铜制的器具。可以认为这个时代就是东方软钎焊历史的起源。图1.3是上海博物馆展出的带有软钎焊拉环的青铜酒壶，这件器物年代约为公元前300年，距今已有两千多年的历史了。

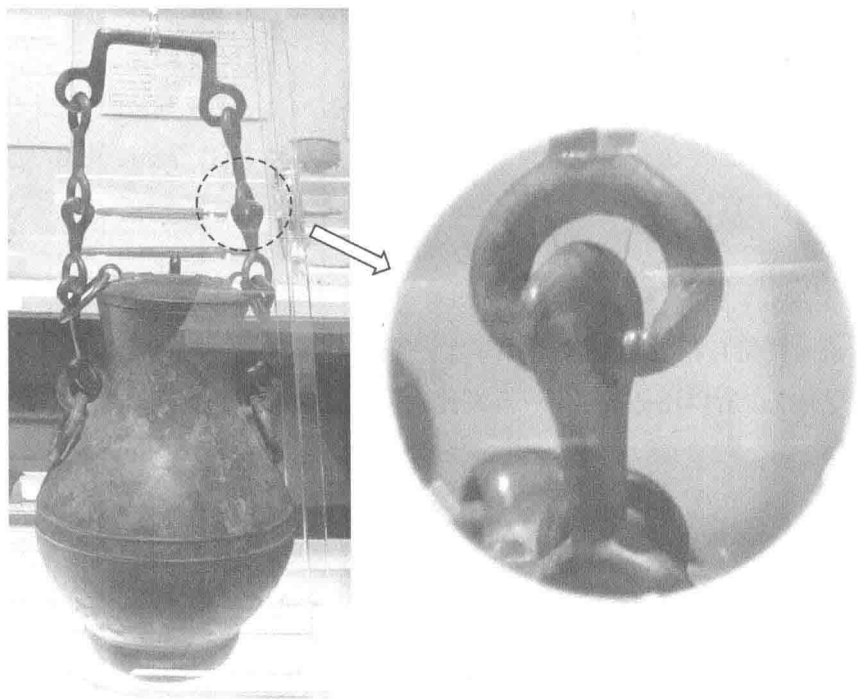


图1.3 上海博物馆所藏酒壶，图示圆环处为软钎焊连接（公元前475~221年）

1.2 日本的软钎焊历史

很遗憾，有关日本软钎焊的起源，古籍中没有详细记载。只能通过考古发掘出的金属装饰物来判断，可惜这方面的研究也没有下文。据古籍记载，奈良时代的东大寺大佛的制造中使用了合金钎料，因此可以推测当时的日本人已经掌握了成熟的软钎焊工艺。可以推测中国的铁器青铜器文明传入日本的同时，也带来了软钎焊工艺的革命。

日本明确记载软钎焊技术的最早记录是平安时代中期，源顺所著的《和

名类聚抄》(此书也被认为是日本最早的百科全书)中就提到了“白镫”(锡铅合金)的使用。1705年出版的《万宝鄙事记》是江户时代作家,贝原益轩所著的描绘民生的著作。其中的“器材”部分就有软钎焊的相关内容,原文为“镫接”(意译:铜器开裂的地方,可以使用松脂作为助焊剂焊接)^[4]。从温度和使用松脂作为焊剂的明确记录来看,软钎焊已在当时的日本得到广泛应用。

1925年(大正14年),矿石收音机实现国产化,价格为3日元50钱,图1.4为夏普产矿石收音机及电视1号机。同年6月1日,NHK开始播放,当时统计有5455户收听,每月收听费1日元。战后,电视取代收音机成为时代主流。1953年黑白电视机实现量产,价格为175 000日元,在当时可谓天价。同年2月1日,NHK开始播放电视节目。尽管每天只播放4小时,用户仅有866户每月花费200日元,但由于多数用户都是商家为招揽生意而设置的公开电视,所以还是掀起了一阵潮流。可以说这一年就是日本的家电元年。

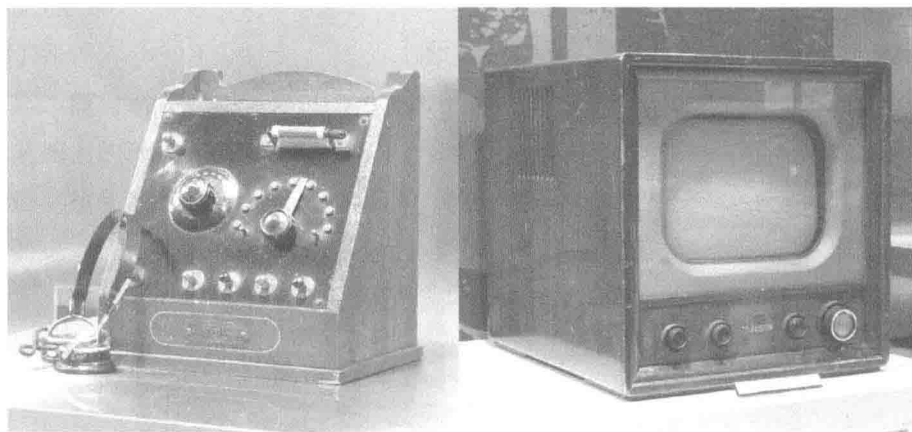


图1.4 夏普产矿石收音机及电视1号机

1955年前的收音机并没有电路板,而是采用零部件直接以软钎焊互连的方式组装。1960年后,使用基板的封装技术才开始流行。图1.5是世界上第一台全晶体管电子计算器夏普CS-10A,这台计算器的基板上集成了530个三极管,2300个二极管,售价535 000日元。而现在的计算器只有手心大小,使用一个LSI演算,其性能也远超从前。这台计算器的基板上有明显的手工焊痕迹,令人回想起当时女工排成一列工作的场景。此时期东京举办了奥运