



红河学院
HONGHE UNIVERSITY
学术文库丛书

低Ag含量 Sn-Ag-Zn系无铅焊料

罗庭碧 刘卫 ◎ 著



科学出版社

学术文库

低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系无铅焊料

罗庭碧 刘 卫 著

本书的研究工作获得国家自然科学基金 (项目编号: 61764004)、
云南省教育厅科学研究基金 (项目编号: 2016BZ006) 和红河学院科
研基金 (项目编号: XJ15B12) 的资助。

由红河学院学术著作出版基金、云南省化学硕士点建设学科开放基
金资助出版。

科学出版社

北 京

内 容 简 介

由于大量含铅焊料废弃物对人类健康及环境的危害日趋严重,大部分国家已立法禁止使用含铅焊料,并积极推进电子封装无铅化进程,因此焊料的无铅化成为电子制造产业的必然趋势。虽然目前共晶 Sn-Ag-Cu 无铅焊料成为最受欢迎的无铅焊料,但其仍然存在熔融性能、强度、成本等方面的问题。本书介绍一系列低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系无铅焊料,该系列焊料不仅熔融性能和力学性能优于共晶 Sn-Ag-Cu 焊料,而且具有更低的成本。同时通过相关研究明确低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系焊料的实用性和适用范围。

本书可供对该领域感兴趣的高年级本科生、开展相关研究的在读硕士研究生、博士研究生、微电子封装及有色金属冶炼行业从业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系无铅焊料/罗庭碧,刘卫著. —北京:科学出版社, 2017

ISBN 978-7-03-055665-3

I. ①低… II. ①罗… ②刘… III. ①软钎料 IV. ①TG425

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 290753 号

责任编辑:张振华 / 责任校对:刘玉靖

责任印制:吕春珉 / 封面设计:东方人华平面设计部

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>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 12 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2017 年 12 月第一次印刷 印张: 8 1/2

字数: 150 000

定价: 56.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈骏杰〉)

销售部电话 010-62136230 编辑部电话 010-62135120-2005

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-64030229; 010-64034315; 13501151303

“红河学院学术文库”编委会

主 任：甘雪春

副主任：安学斌

委 员：陈 灿 彭 强 田志勇 张灿邦 张平海 张永杰
何 斌 马洪波 杨六金 刘 卫 吴伏家 刘艳红
路 伟 龙庆华 王 全 杨文伟 雷明珍 张 谔
梁 健 孙玉方 徐绍坤

“红河学院学术文库”

序

甘雪春

红河学院地处红河哈尼族彝族自治州州府蒙自市，南部与越南接壤。2003年升本以来，学校通过对高等教育发展规律的不断探索、对自身发展定位的深入思考，完成了从专科到本科、从师范到综合的“两个转变”，实现了由千人大学向万人大学、由外延扩大到内涵发展的“两大跨越”，走出了一条自我完善、不断创新的发展道路。在转变和跨越过程中，学校把服务于边疆少数民族地区的经济社会发展、服务于桥头堡建设、服务于培养合格人才作为自己崇高的核心使命，确立了“立足红河，服务云南，辐射东南亚、南亚的较高水平的区域性、国际化的地方综合大学”的办学定位，凸显了“地方性、民族性、国际化”的办学特色，目前正在为高水平的“国门大学”建设而努力探索、开拓进取。

近年来，学校结合区位优势 and 独特环境，整合资源和各方力量，深入开展学术研究并取得了丰硕成果，这些成果是红河学院人坚持学术真理、崇尚学术创新，孜孜以求的积累。为更好地鼓励具有原创性的基础理论和应用理论研究，促进学校深入开展科学研究，激励广大教师多出高水平成果和支持高水平学术著作出版，特设立“红河学院学术著作出版基金”，对反映时代前沿及热点问题、凸显学校办学特色、充实学校内涵建设等方面的专著进行专项资助，并以“红河学院学术文库”的形式出版。

“红河学院学术文库”凸显了学校特色化办学的初步成果。红河学院深入实施“地方性、民族性、国际化”特色发展战略，着力构建结构合理、特色鲜明、创新驱动、协调发展的学科建设体系，不断加大力度推进特色学科研究，形成了鲜明的学科特色，强化了特色成果意识。“红河学院学术文库”的出版在一定程度上凸显了我校的办学特色，反映了我校学者在研究领域关注地方发展、关注民族文化发展、关注边境和谐发展的胸怀和视域。

“红河学院学术文库”体现了学校力争为地方经济社会发展做贡献的能力和担当。服务社会是大学的使命和责任。“红河学院学术文库”的出版，集中展现了我校教师将科研成果服务于云南“两强一堡”建设、服务于推动边疆民族文化繁荣、提升民族文化自信、助推地方工农业生产、加强边境少数民族地区统筹城乡发展

的追求和担当,进一步为促进民族团结、民族和谐贡献智慧和力量。

“红河学院学术文库”反映了我校教师在艰苦的条件下努力攀登科研高峰的毅力和信心。我校学者克服了在边疆办高等教育存在的诸多困难,发扬了蛰居书斋、沉潜学问的治学精神。这些是他们深入边疆民族贫困地区做访谈、深入田间地头做调查、埋头书斋查资料、埋头实验室做研究等辛勤耕耘的成果。在交通不畅、语言不通、信息缺乏、团队力量薄弱、实验室条件艰苦等不利条件下,学者们摒弃了“学术风气浮躁,科学精神失落,学术品格缺失”的不良风气,本着为国家负责、为社会负责、为学术负责的态度,追求学术真理、恪守学术道德。

本次得到学校全额或部分资助并入选“红河学院学术文库”的著作涉及文学、经济学、政治学、教育学等学科门类的七部专著,是对我校学术研究水平的一次检阅。尽管未能深入更多的学科领域,但我们会以旺盛的学术生命力在创造和进步中不断进行文化传承和科技创新,以锲而不舍的精神和舍我其谁的气质勇攀科学高峰。

“仰之弥高,钻之弥坚;瞻之在前,忽焉在后”,对学术崇高境界的景仰、坚韧不拔的意志和自身的天分与努力造就了一位位学术大师。红河学院或许不敢轻言“大师级”人物的出现,但我们有理由坚信:学校所有热爱科学研究的广大师生一定能继承发扬过去我们在探索路上沉淀的办学精神,积蓄力量、敢于追梦,并为努力实现“国门大学”建设的梦想而奋勇前行。当然,“红河学院学术文库”建设肯定会存在一些问题和不足,恳请各位领导、各位专家和广大读者不吝批评指正,以期帮助我们共同推动更多学术精品的出版。

2013年10月

前 言

自 2003 年, 欧洲联盟 (简称欧盟) 正式公布《报废电子电气设备指令》(Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE) 和《关于限制在电子电气设备中使用某些有害成分的指令》(Restriction of Hazardous Substances, RoHS) 以来, Sn-Pb 系焊料的使用受到极大的限制。因此, 关于无铅焊料的研究不断展开, 围绕提高无铅焊料的性能、降低无铅焊料的成本的研发工作也在不断进行。为了避免共晶 Sn-Ag-Cu 焊料界面可靠性差、成本高的缺点, 低 Ag 含量焊料成为该领域的研究热点。但 Ag 含量降低同样会带来焊料熔融性能和力学性能的降低。此外, 由于我国对无铅焊料的研究起步较晚, 目前常用的 Sn-Ag-Cu 无铅焊料的专利被国外企业牢牢把持, 这一现象不利于我国微电子行业的发展。

另外, Sn-Ag-Zn 系无铅焊料同样是具有潜力的三元焊料合金体系, 虽然国内外对 Sn-Ag-Zn 系无铅焊料有过一些研究, 但研究范围主要集中在共晶含量 (Sn-3Ag-1Zn) 范围附近, 对低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系焊料领域的研究还鲜见报道。本书系统地讨论从共晶 Sn-Ag-Zn 系焊料成分范围到低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系焊料成分范围中 Ag、Zn 含量对焊料熔融性能、微观组织、力学性能的影响。研究中发现, 低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系焊料可以通过 Ag、Zn 含量的优化来改善其熔融性能和力学性能, 使其达到共晶 Sn-Ag-Cu 焊料水平。但在研究中也发现 Sn-Ag-Zn 系焊料除了具有固有的润湿性差的问题外, Sn-Ag-Zn/Cu 焊点在高温热老化条件下还容易发生严重的界面反应, 导致焊点界面结合强度下降。本书对这两个问题的相关机理进行讨论, 并提出解决方法。最后讨论 Sn-Ag-Zn 系焊料的抗腐蚀性能与焊料成分之间的关系。

作者在编写本书的过程中获得了红河学院刘贵阳、易中周、王宝森、姜艳、孔馨的帮助, 同时获得了上海交通大学李明、胡安民的指导, 这里一并感谢。

由于专业知识和水平有限, 书中难免存在不足之处, 如蒙读者指正, 作者将感激不尽。

罗庭碧

2017 年 2 月于红河学院

目 录

第 1 章 无铅焊料的发展现状	1
1.1 钎焊技术与无铅化运动	1
1.2 对无铅焊料的性能要求	2
1.2.1 熔融性能	3
1.2.2 润湿性能	4
1.2.3 力学性能和相关的可靠性	5
1.2.4 抗氧化性能和抗腐蚀性能	5
1.2.5 成本及环境问题	5
1.3 二元无铅焊料及其性能	6
1.3.1 Sn-Ag 系共晶焊料	6
1.3.2 Sn-Zn 系共晶焊料	7
1.3.3 Sn-Cu 系共晶焊料	9
1.3.4 Sn-Bi 系共晶焊料	10
1.3.5 Sn-In 系共晶焊料	11
1.4 Sn-Ag 系三元焊料	12
1.4.1 Sn-Ag-Cu 系三元焊料	12
1.4.2 Sn-Ag-Bi 系三元焊料	14
1.4.3 Sn-Ag-In 系三元焊料	16
1.4.4 Sn-Ag-Zn 系三元焊料	17
1.5 焊料中的微合金成分	19
1.6 低 Ag 含量焊料及其存在的问题	20
1.7 本章小结	22
第 2 章 Sn-Ag-Zn 系焊料的熔融性能、微观组织和力学性能	23
2.1 三元低 Ag 含量焊料熔融性能的理论分析	23
2.1.1 低 Ag 含量 Sn-Ag-Cu 系焊料	23
2.1.2 低 Ag 含量 Sn-Ag-Bi 系焊料	24
2.1.3 低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系焊料	26
2.2 Sn-Ag-Zn 系焊料的熔融性能	27

2.2.1	Sn-Ag-Zn 系焊料的 DSC 分析	29
2.2.2	Ag 含量对 Sn-xAg-1Zn 焊料熔融性能的影响	29
2.2.3	Zn 含量对 Sn-2Ag-xZn 焊料熔融性能的影响	30
2.2.4	Sn-1Ag-xZn 和 Sn-1.5Ag-xZn 焊料的熔融性能	31
2.3	Sn-Ag-Zn 系焊料的微观组织	33
2.3.1	Ag 含量对 Sn-xAg-1Zn 焊料微观组织的影响	33
2.3.2	Zn 含量对 Sn-2Ag-xZn 焊料微观组织的影响	35
2.3.3	Sn-1Ag-xZn 焊料和 Sn-1.5Ag-xZn 焊料的微观组织	38
2.4	Sn-Ag-Zn 系焊料的力学性能	40
2.4.1	Sn-xAg-1Zn 焊料的力学性能	41
2.4.2	Sn-2Ag-xZn 焊料的力学性能	42
2.4.3	Sn-1Ag-xZn 和 Sn-1.5Ag-xZn 焊料的力学性能	42
2.5	综合讨论	43
2.5.1	低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系焊料的凝固过程	43
2.5.2	先共晶 IMC 形貌的变化	51
2.5.3	低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn 系焊料的强化机理	52
2.6	本章小结	53
第 3 章	低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的研究	54
3.1	Sn-Ag-Zn 系焊料对 Cu 焊盘的润湿性能	54
3.2	Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的微观组织	57
3.2.1	回流焊接后 Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的微观组织	57
3.2.2	150℃下 200h 老化后 Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的微观组织	60
3.2.3	250℃下 4h 回流后 Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的微观组织	62
3.3	Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的力学性能	65
3.3.1	回流焊接后 Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的力学性能	65
3.3.2	150℃下 200h 老化后 Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的力学性能	69
3.3.3	250℃下 4h 回流后 Sn-Ag-Zn/Cu 焊点的力学性能	71
3.4	综合讨论	74
3.4.1	Sn-xAg-1Zn/Cu 焊点脆性界面的生成	74
3.4.2	150℃下 Sn-Ag-Zn 系焊料对 Cu 基板的侵蚀问题	75
3.5	本章小结	77

第 4 章 低 Ag 含量 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的研究	79
4.1 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的微观组织	79
4.1.1 回流焊接后 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的微观组织	79
4.1.2 150℃ 下 200h 老化后 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的微观组织	81
4.1.3 250℃ 下 4h 回流后 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的微观组织	83
4.2 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的力学性能	84
4.2.1 回流焊接后 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的力学性能	85
4.2.2 150℃ 下 200h 老化后 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的力学性能	87
4.2.3 250℃ 下 4h 回流后 Sn-Ag-Zn/Ni/Cu 焊点的力学性能	89
4.3 本章小结	90
第 5 章 第四组元对 Sn-Ag-Zn 系焊料性能的影响	92
5.1 第四组元对焊料润湿性能的影响	92
5.2 第四组元对焊料微观组织和力学性能的影响	93
5.2.1 Cu 对焊料微观组织和力学性能的影响	93
5.2.2 Ni 对焊料微观组织和力学性能的影响	95
5.2.3 Cr 对焊料微观组织和力学性能的影响	97
5.3 第四组元对 Sn-Ag-Zn/Cu 焊点强度的影响	99
5.4 本章小结	106
第 6 章 Sn-Ag-Zn 系焊料在 NaCl 溶液中的抗腐蚀性能	107
6.1 SAC105 焊料的塔菲尔曲线和腐蚀过程	107
6.2 Sn-1Ag-1Zn 焊料的塔菲尔曲线和腐蚀过程	108
6.3 Ag 含量对 Sn-xAg-1Zn 焊料腐蚀性能的影响	110
6.4 Zn 含量对 Sn-2Ag-xZn 焊料腐蚀性能的影响	111
6.5 第四组元添加对 Sn-2Ag-2.5Zn 焊料腐蚀性能的影响	113
6.6 本章小结	114
参考文献	115

无铅焊料的发展现状

人们在生产和生活中经常需要将两种金属材料进行连接,但是由于常用金属材料的熔点较高,采用熔化焊接的方法进行连接可能会带来各种问题。为了能在更低的温度下实现金属间的连接,人们发明了钎焊技术。

1.1

钎焊技术与无铅化运动

钎焊,即将熔点比母材低的填充金属(称为焊料)加热熔化后,利用液态焊料润湿母材,填充接头间隙并与母材相互扩散,实现连接的焊接方法^[1]。钎焊分为软钎焊和硬钎焊,其差异在于焊料的熔点^[2]。通常将焊料熔点低于 400℃ 的钎焊称为软钎焊,而将焊料熔点高于 400℃ 的钎焊称为硬钎焊。下面提到的钎焊均为软钎焊。

钎焊技术历史悠久,罗马时代人们就已经开始使用共晶成分的锡铅焊料(Sn-38Pb,表示 Pb 的质量分数为 38%),历史学家 Plimus 的书中记载了各种各样的工业品制造技术,其中水道铅管就是用 Sn-Pb 系焊料钎焊的,而当时的实物也保存在大英博物馆^[3]。其后 1000 多年间焊接技术有了很大的进步,如松香助焊剂的使用。特别是电子技术进入集成电路时代以后,出现了热熔焊、浸入焊、波峰焊和回流焊等多种焊接技术,但是到 20 世纪末,最常用的一直是罗马时代确定的 Sn-Pb 系共晶焊料。

由于古罗马人使用 Pb 制作水管,并用 Sn-Pb 系焊料进行焊接,在长期使用过程中,水管中的 Pb 会因为腐蚀进入水中,长期饮用这种含 Pb 的水可能造成 Pb 中毒。研究表明,古罗马人骨骼中 Pb 含量很高,因此存在古罗马衰败是由 Pb 中毒引起的说法^[4]。到了现代,随着电子产品的生产和消费增长,电子垃圾逐渐成为危害环境的主要废弃物之一。Sn-Pb 系焊料在微电子制造中的广泛运用使这些废弃物中同样含有大量的 Pb,含 Pb 的电子垃圾可能会在自然环境中被腐蚀分解,并随雨水进入土壤、河流和地下水,最终再次危害人体健康。

目前,Pb 被美国环境保护署列为 17 种对人体和环境有危害的化学物质之一^[5]。Pb 在人体中聚集将对人体产生不利影响,它会与人体内的蛋白质结合,抑制人体

正常的代谢和功能；造成神经和生殖系统疾病，延误神经系统和身体的发育；抑制血红蛋白的生成，并导致贫血和高血压^[6]。当血液中 Pb 含量超过 50mg/dL 时，Pb 中毒时有发生^[7]。有研究发现，Pb 的水平即使远低于既定的官方阈值，也可能危害到儿童的神经系统和身体发育。

由于社会对环境问题的关注，欧盟于 2003 年 2 月 13 日正式公布了《报废电子电气设备指令》(WEEE) 和《关于限制在电子电气设备中使用某些有害成分的指令》(RoHS)^[8,9]。同样地，我国于 2006 年 6 月 11 日颁布并实施了《电子信息产品中有毒有害物质的限量要求》^[10]。其中规定：构成电子信息产品的各均匀材料（分类：EIP-A）中，铅、汞、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚（十溴二苯醚除外）的含量不应该超过 0.1%（质量分数，之后不再标注），镉的含量不应该超过 0.01%；在电子信息产品中各部件的金属镀层（分类：EIP-B）中，铅、汞、镉、六价铬等有害物质不得有意添加；电子信息产品中现有条件不能进一步拆分的小型零部件或材料（一般指规格小于或等于 4mm³ 的产品，分类：EIP-C）中，铅、汞、六价铬、多溴联苯、多溴二苯醚（十溴二苯醚除外）的含量不应该超过 0.1%，镉的含量不应该超过 0.01%。

虽然 Sn-Pb 系焊料有着卓越的性能，在人类发展史中有着不可磨灭的贡献，但在无铅化浪潮的冲击下 Sn-Pb 系焊料的使用受到了极大的限制。为了满足环境、立法和市场竞争的需要，各企业、研究机构对无铅焊料展开了研究和商业化运用。

1.2

对无铅焊料的性能要求

为了保证集成电路制造中的焊接质量，无铅焊料除了无毒、不会污染环境以外，还需要满足以下性能要求：熔融性能、润湿性能、力学性能、抗腐蚀性能和其他常用性能。表 1.1 为美国国立生产科学研究所提出的无铅焊料性能评价标准^[11]。

表 1.1 美国国立生产科学研究所提出的无铅焊料性能评价标准^[11]

性能	要求
液相线温度	<225℃
熔化温度范围	<30℃
润湿性能（润湿称量法）	$F_{\max} > 300\mu\text{N}$, $t_0 < 0.6\text{s}$, $t_{2/3} < 1\text{s}$
铺展面积	>85%的 Cu 板面积
钎焊温度下给定时间内的表面氧化程度	某一给定值

续表

性能	要求
热机械疲劳性能	>Sn-Pb 共晶相应值的 75%
热膨胀系数	$<29 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
蠕变性能（室温下 167h 内导致失效所需的应力值）	>3.5MPa
延伸率（室温、单轴拉伸）	>10%

注： $F_{\max}$ 为最大润湿力， t_0 为开始润湿时间， $t_{2/3}$ 为达到最大润湿力 2/3 的时间。

1.2.1 熔融性能

钎焊技术最大的优点是可以在较低的温度下实现金属的焊接，目前电子封装中常使用有机物基体的印制电路板（printed circuit board, PCB），这些 PCB 主要由有机物基体、玻璃纤维增强相和金属导体复合而成。不同材质之间热膨胀系数（coefficient of thermal expansion, CTE）不同，导致温度变化过程中容易产生热应力，特别是超过有机物玻璃化转变温度（ T_g ）后各材质之间的热膨胀系数差将增大。例如，高玻璃化转变温度的 S1170 PCB 的 T_g 为 170°C ，在低于 T_g 时 CTE 为 $60 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，而在高于 T_g 时 CTE 为 $300 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。而 Cu 的 CTE 仅为 $17 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。此外，在焊接时为了保证焊料的充分流动和润湿，焊接温度通常比焊料熔点高 50°C 左右^[12]。因此，高熔点焊料需要更高的焊接温度，从而造成更大的热应力，更容易导致树脂与铜箔分离的现象（俗称分层或爆板）。这种现象在多层 PCB 和多次回流的条件下更严重。另外，由于现在集成电路功率越来越大，电路运行温度越来越高，如个人计算机的 CPU 和显卡芯片就经常在 60°C 以上运行，若焊料熔点太低则运行温度很容易超过焊料再结晶温度，可能造成焊点因高温蠕变而失效^[13]。

熔融性能除了熔点外，还有一项重要的指标——熔程，即合金开始熔化和完全熔化的温差。在平衡凝固中熔程可以表示为合金液相线和固相线之间的温差。通常合金成分偏离共晶点时，合金凝固过程中先达到液相线温度。此时析出的是先共晶组织，若熔程过大，先共晶组织就可能生长粗大^[14]，对合金的微观组织均匀性和力学性能有不利的影 响。另外，在回流焊中，为了减少焊接体系在高温下暴露的时间，通常先在低于固相线的温度下保温一定时间使焊接体系整体温度均匀，再将温度快速提升到液相线温度以上使焊料熔化达到焊接效果^[12]。若熔程过大，则需要提升温度范围，因此可能造成更大的热应力，引起焊接缺陷和失效。

Sn-Pb 合金的二元相图如图 1.1 所示，Sn-Pb 二元合金的共晶点为 183°C 。为了减少熔程和降低焊接温度，最常用的 Sn-Pb 系焊料即 Sn-37Pb 共晶焊料。为了

保证焊接的可靠性,通常 Sn-Pb 系焊料回流焊温度为 220°C 左右。由于 Sn-Pb 系共晶焊料使用多年,目前多数回流焊器件和设备都以此温度为标准而设计。而无铅焊料使用其他二元共晶体系,其共晶点温度与 Sn-Pb 系焊料的共晶温度有较大差异,因此无铅焊料的运用首先要解决的一个主要问题就是熔融性能。

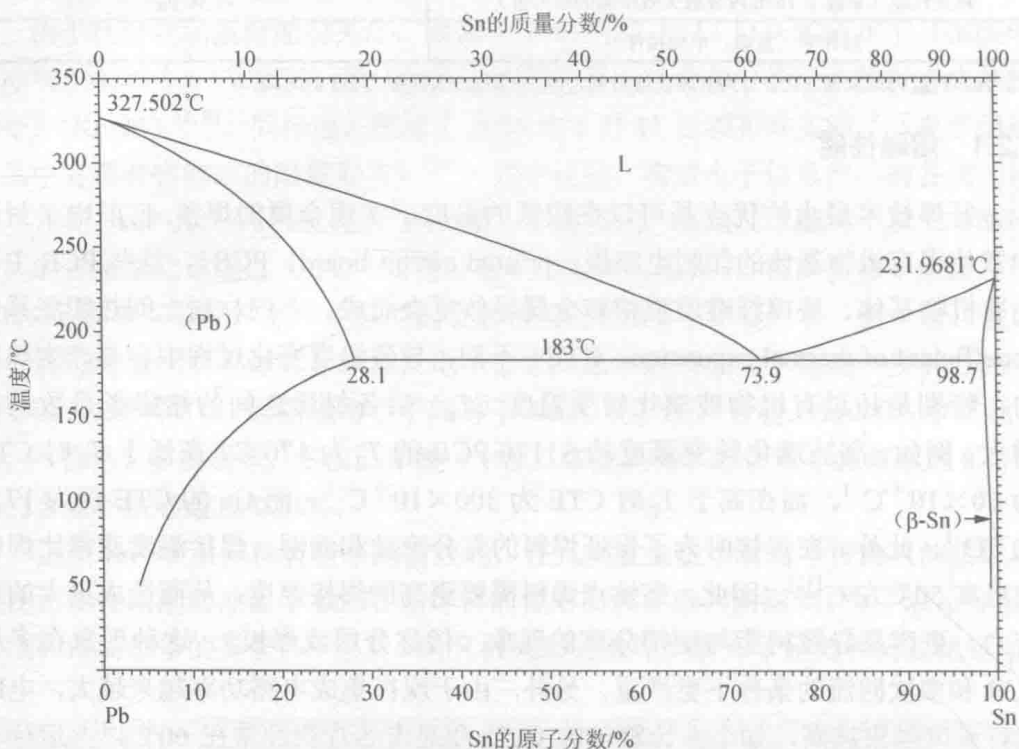


图 1.1 Sn-Pb 合金的二元相图^[14]

1.2.2 润湿性能

通常在钎焊中,需要焊料对母材有良好的润湿性能才能填满母材中的空隙,达到良好的连接效果。目前的电子封装领域中,Cu 是最常用的布线和焊盘材料,因此焊料能否对 Cu 有良好的润湿性能成为衡量焊料润湿性能的重要标准。关于各种 Sn 合金对于 Cu 基底的润湿性能已有一些文献报道。Pan 等^[15]研究了 Sn-3.5Ag、Sn-3Cu、Sn-5Sb、Sn-58Bi 和 Sn-37Pb 等合金在无氧 Cu 上的润湿行为,发现这些合金均能在 Cu 上达到稳定的接触角,分别为 50° 、 31° 、 37° 、 30° 和 8° 。Vianco^[16]的研究表明,在 260°C 下,Sn-4.0Cu-0.5Ag、Sn-3.5Ag、Sn-3.4Ag-4.8Bi 和 Sn-37Pb 在 Cu 上的接触角分别为 41° 、 36° 、 31° 和 17° 。总体上,无铅焊料的润湿性能远低于 Sn-Pb 系共晶焊料,因此润湿性能差成为无铅焊料运用中的另一个主要问题。

1.2.3 力学性能和相关的可靠性

随着电子技术的发展,布线密度逐渐提高,使焊盘尺寸不断减小。相应的电子器件功率的提高,造成器件运行温度升高,使器件热应力提高,因此对焊料的机械强度和相关的可靠性要求进一步提高。这些可靠性包括热老化、机械疲劳、热疲劳、蠕变等^[4]。由于 Sn-Pb 系焊料使用多年,各种设备设计和制造中的可靠性都以 Sn-Pb 系焊料为标准,所以 Sn-Pb 系焊料的可靠性成为后来各种焊料研发的指标参数。无铅焊料在运用过程中,由于其合金元素可能会与主要成分 Sn 或焊盘材料发生金属间反应,导致生成脆性金属间化合物(intermetallic compound, IMC),使焊点脆化、形成孔洞,最终使焊点可靠性下降,因此无铅焊料的力学性能及可靠性也是需要解决的问题。

1.2.4 抗氧化性能和抗腐蚀性能

焊料在使用中,焊接阶段是温度最高的阶段。在高温熔融状态下,Sn 合金容易发生氧化,生成的氧化物会形成氧化膜包裹焊料,使焊料的表面张力升高,导致焊料熔体不易在基体表面形成润湿^[17];焊点凝固后,氧化物往往残留在焊料/基体界面形成残渣,这些氧化物残渣将降低接头的机械及电气连接可靠性;覆盖在焊点上的氧化物表面光泽度低,并且在潮湿气氛中易于被腐蚀形成孔洞和裂纹。电子器件的使用条件复杂,特别是沿海潮湿环境下可能造成腐蚀,而腐蚀现象同样会影响焊点的寿命^[18]。另外,焊膏制备中焊粉与弱酸性的助焊剂混合后要想长期保存,需要焊料在弱酸性环境中保持稳定,不发生腐蚀,因此焊料需要具备一定的抗腐蚀性能。

1.2.5 成本及环境问题

焊料作为微电子行业大量使用的材料,其成本也是重要的指标之一。因此需要焊料中各组分原料储备充分,价格低廉。表 1.2 所示为常用焊料金属的市场价格,其中“相对价格”一栏将基体金属 Sn 的价格设为 1.00,以此对比其他合金金属的价格。从表 1.2 中可以看出,相比其他 Sn 合金,Sn-Pb 系焊料具有极大的成本优势。

表 1.2 常用焊料金属市场价格(2016 年 8 月 9 日,上海)

元素	单价/(元/kg)	相对价格
Pb	13.8	0.11
Zn	17.3	0.14
Cu	37.3	0.31
Sb	41.5	0.34

续表

元素	单价/(元/kg)	相对价格
Bi	60.5	0.50
Sn	121.8	1.00
Ag	4300	35.30
In	1250	10.26

另外, 由于电子设备的更新换代速度加快, 电子垃圾产生的速度大大加快。由于废弃物可能对环境造成影响, 因此, 替代 Pb 使用的无铅焊料成分需要具有无毒或者弱毒性。

1.3

二元无铅焊料及其性能

为了找到能满足上述要求, 可替代 Sn-Pb 系焊料的合金, 研究者对其他 Sn 合金进行了研究。研究结果表明, 可以替代 Sn-Pb 系焊料的二元合金体系有 Sn-Ag、Sn-Zn、Sn-Cu、Sn-Bi、Sn-In 体系。1.2 节中已经提到, Sn 合金焊料中, Sn-Pb 系焊料在润湿性能和成本上具有极大的优势。另外由于 Sn-Pb 系焊料使用多年, 焊接设备、电路基板和元件大多以 Sn-Pb 体系焊接温度为标准进行设计, 所以需要无铅焊料体系的共晶温度接近 Sn-Pb 系焊料的共晶温度。除了上面提到的几项, 其他二元 Sn 合金体系各有其优缺点, 下面逐一进行介绍。

1.3.1 Sn-Ag 系共晶焊料

图 1.2 (a) 为 Sn-Ag 二元合金的共晶相图, 从图中可以看到, Sn-Ag 二元合金体系在 Sn-3.5Ag 成分附近发生共晶现象, 共晶温度为 221°C ^[19]。其微观组织凝固后为枝晶状 $\beta\text{-Sn}$ 、 Ag_3Sn 共晶组织, 共晶组织在 $\beta\text{-Sn}$ 枝晶之间生长^[20][图 1.2(b)]。研究表明, 相比 Sn-Pb 系焊料, Sn-3.5Ag 焊料有更高的强度^[21]、更好的抗蠕变性能^[22]。在焊点界面上, Sn-Ag 合金在 Cu 基体上形成 IMC。靠近 Cu 的一侧为 Cu_3Sn 相, 靠近焊料的另一侧为 Cu_6Sn_5 相, Ag 不与 Cu 基板发生反应, 同时不会进入界面 IMC 层^[23]。

而 Sn-Ag 焊料也有劣势, 由于 Sn-Ag 共晶焊料熔点较高, 为了保证焊料的充分润湿, 在回流焊接中需要将回流温度提升到 250°C 左右^[4], 比 Sn-Pb 系焊料高出 30°C 左右。此外, 由于加入 3.5%Ag, 焊料的成本大大增加, 按照表 1.2 中的价格, Ag 的成本将占到材料成本的一半以上。此外, 1.2.2 小节中也提到 Sn-Ag 系二元

焊料在 Cu 焊盘上润湿性能相对较差, 因此需要进一步提高其润湿性能以满足微电子行业的需要。

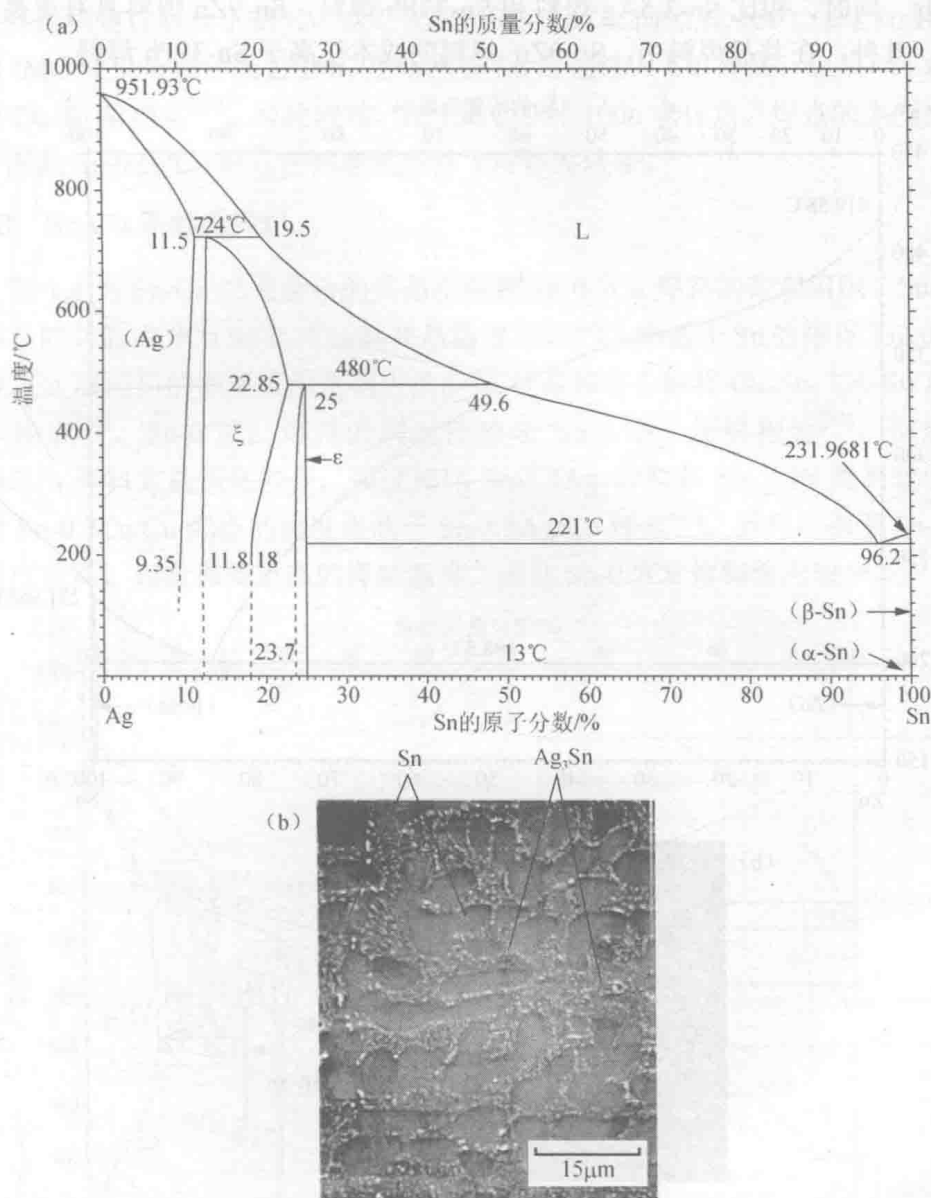


图 1.2 Sn-Ag 二元合金的共晶相图 (a)^[19]和 Sn-3.5Ag 焊料的微观组织 (b)^[24]

1.3.2 Sn-Zn 系共晶焊料

图 1.3 (a) 为 Sn-Zn 二元合金的共晶相图, 从图中可以看到, Sn-Zn 二元合金体系的共晶成分为 Sn-9Zn。共晶成分下, Sn-Zn 二元合金的熔点为 198.5°C^[19],