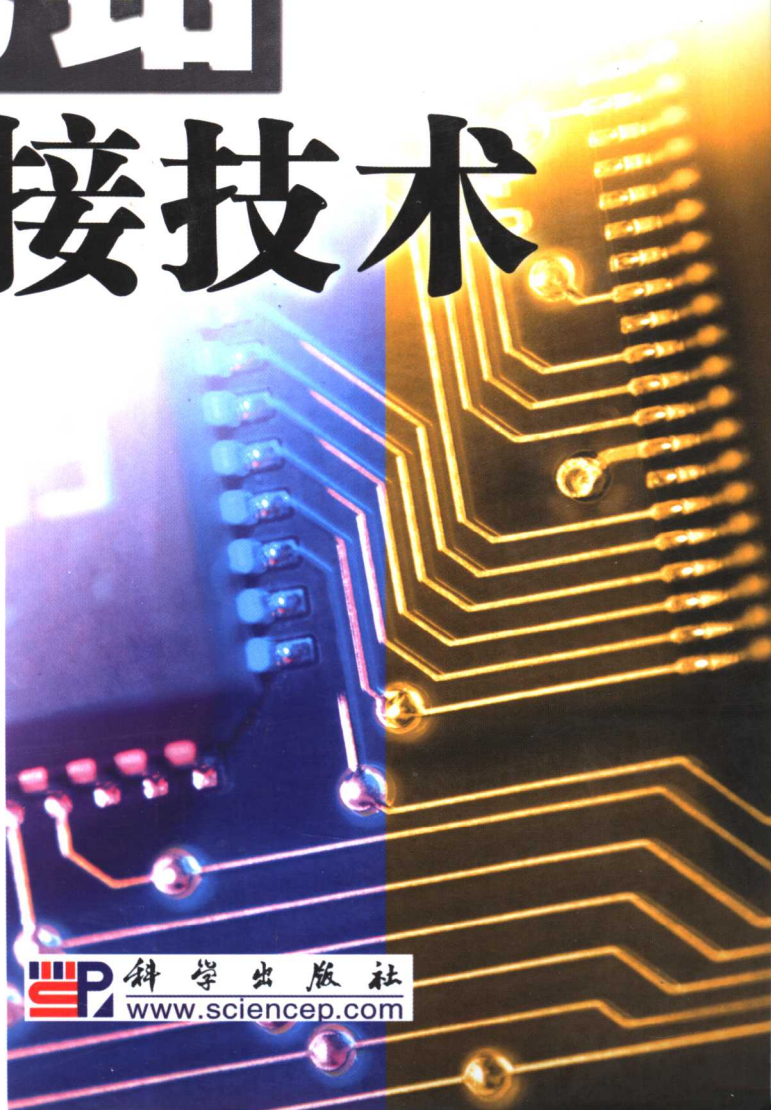




无铅

〔日〕 菅沼克昭 著
宁晓山 译

焊接技术



科学出版社

www.sciencep.com

无铅焊接技术

〔日〕菅沼克昭 著
宁晓山 译

科学出版社

北 京

图字: 01-2003-7990 号

内 容 简 介

电子设备的无铅封装是今后的发展趋势。本书全面系统地介绍了焊锡的历史、焊锡的状态图及组织、无铅焊锡的界面反应及界面组织、无铅焊锡的钎焊工艺、无铅焊锡的凝固缺陷的产生原因及解决方法、无铅封装的可靠性,以及导电性黏结技术。全书深入浅出,从焊锡的最基本概念入手,详细介绍了各种无铅焊锡的优缺点、选定方法及各种具体的应用事例。

本书可作为高等院校相关专业的教学参考书,也可作为涉及封装设计、制造和应用的工程技术人员了解无铅封装的入门书籍。

图书在版编目(CIP)数据

无铅焊接技术/(日)菅沼克昭著;宁晓山译. —北京:科学出版社,2004
ISBN 7-03-013276-9

I. 无… II. ①菅… ②宁… III. 锡-焊接工艺 IV. TG443

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 032700 号

责任编辑:杨 凯 崔炳哲 / 责任制作:魏 谨

责任印制:刘士平 / 封面设计:李 祥

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>

源海印刷有限责任公司印刷

北京东方科龙图文有限公司 制作

<http://www.okbook.com.cn>

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 7 月第 一 版 开本:A5(890×1240)

2004 年 7 月第一次印刷 印张:6

印数:1—5 000 字数:158 000

定 价:18.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

译者序



国家信息产业部于2004年2月24日通过了《电子信息产品污染防治管理办法》，并将于2005年1月1日起施行。该《办法》规定自2006年7月1日起，列入电子信息产品污染重点防治目录的电子信息产品中不得含有铅、汞、镉、六价铬、聚合溴化联苯(PBB)、聚合溴化联苯乙醚(PBDE)及其他有毒有害物质；对于含有的有毒有害物质不能完全替代的，其有毒有害物质含量不得超过电子信息产品污染防治国家标准的有关规定。无独有偶，2004年3月29日，日本最大的商业日报《日经新闻》头版头条刊登了一条新闻，日本将从2006年7月1日起从电子设备中全面排除上述六种有害物质，预计将有超过一万家零部件和材料生产厂家参加行动。这是继欧洲共同体之后又明确地制定了实施日期和内容的具有举足轻重影响的国家。作为其中一个重要内容的无铅化封装已经成为不可逆转的世界潮流。

译者有机会在国外研究大学和企业的研究所从事材料研究十余年，回国后也一直在从事研究工作，目睹了陶瓷热潮、超电导热潮、纳米热潮，亲身经历了日本的泡沫经济和泡沫经济破灭后的不景气。大浪过去留下的只是一层细沙，而译者一直在思考每次热潮过后究竟给世界和中国留下了什么，什么是高科技，中国需要什么样的高科技？

中国是一个发展中国家，是一个劳动力丰富的国家，暂且不论什么是高科技，今后一段时间电器产品组装将是中国的支柱产业之一，是中国的“高科技”产业。这是我们不得不面对的现实。中国历史上有著名的“田忌赛马”的典故，与其拿我们从仍然很低的人均国民总产值中挤出的、总额并不多的资源去追赶一个又一个的在发达国家兴起的“高科技”浪潮，不如把有限的资源投入到对国民经济有直接贡献的“中科

译者序

技”、甚至“低科技”领域参与国际竞争,因为国民经济发展离不开这些“中”、“低”科技。本书正是这样的例证,从中可以看出围绕“焊锡”这种具有五千年历史的,教科书也一带而过的“陈旧”科技,美国、欧洲、日本开展的炽烈竞争;这里没有在“自然”或“科学”中发表的高科技文章,有的只是一个个专利和产品。正是这种“低”科技制造出了已经或将占据世界市场的高科技产品。

日本在电子设备的无铅封装的方面走在了世界的前列。正像本书中所介绍的那样,日本的电子设备生产厂家在世界上率先实现了电子设备的无铅封装,制造出了以手机和交换机为代表的先进电子设备。希望本书能为我国从事电子封装的工程技术人员了解国际上的发展状况,赶超国际先进水平提供帮助。

由于译者水平有限,书中难免出现许多翻译不准确、不清晰之处,恳请读者批评指正。

宁晓山

前 言



在悠久的历史中孕育起来的锡钎焊技术迎来了无铅化的时代,正在发生着巨大的变化。锡钎焊技术已经成为现代电子设备封装的基础技术,而令人惊奇的是锡-铅这种古典的成分竟原封不动地使用至今。之所以如此,是因为古人发现的这种成分作为低温连接材料具有优越的性能,除此之外,还由于到了近代仍然认为锡钎焊材料已定,没有再认真考虑对其加以改良或者发展其他连接方法。焊锡能够在低温简单地进行变形加工,能够在低温熔化连接,技术上也没有什么难点,无论男女老少都能操作,这也是焊锡材料停止进化的原因之一。而现在,环境问题在焊锡平静的历史长河中投下了一颗石子。

实际上,锡-铅焊锡不是万能的,而且存在着各种各样的问题,但是一直使用了下来。焊锡组织和性能即使在室温也在不停地变化,而在电子设备中,随着温度上升,变化会更加剧烈。如果是向好的方向变化,那当然是再好不过的了,但问题是往往会变坏,这可能是选择低熔点的锡为焊锡基本成分的宿命。不仅仅是锡,只要在低温进行封装,什么样的材料都一样。组织容易发生变化也意味着原子容易发生迁移,这就要求我们正确地捕捉材料每一瞬间的变化,这样才能理解材料的特性。例如,当施加某种力时,焊锡在力学方面的反应是随时间而变化的。在进行考虑电子设备的寿命设计时,需要材料的基本数据、考虑了加速系数的评估检测方法,以及能够计算寿命的公式。然而因为焊锡的性能随时间而变化,使得上述三个条件的精度都变差。很可惜,目前还几乎不可能对寿命进行精确的预测,但经过人们不懈的努力,正在逐步改进,将来总会有一天能够坐在办公桌旁来设计电子线路,只要输入焊锡、基板或者零部件的基本数据,就可得到具有适当可靠性的排列,

并计算出寿命。说不定直到那个时候,才能将焊锡作为新材料放到材料设计的桌面上。

当今,无铅焊锡封装已经成为世界的潮流。由日本最初推动的无铅焊锡封装实用化的浪潮,正在席卷着全球。然而,另一方面,日本的生产现场正在不断地向生产成本低的亚洲国家迁出,而且势不可挡。电子设备生产厂家的主力工厂迁移到国外,造成环绕这些厂家形成的供应链丢失,失去这样的工厂意味着锡钎焊封装的现场发生转移。俗话说“成也萧何,败也萧何”。将来如何维持国内制造业的繁荣,也是现在需要考虑的最重要问题之一。

能够把封装行业从这样的苦恼中解救出来的途径之一,应该是日本最拿手的精细、高可靠性封装技术。今后必须建立能够不让成本竞争的大浪吞没的生产现场。在这方面,我们有以高性能便携设备为代表的超高密度封装技术,有信息家电生产开拓出来的未来发展领域,还有各种车载设备,如 ITS 或发动机控制系统开拓出来的、重视可靠性和高速的领域。而使这些成为可能的封装技术有微小间距技术,以及耐热和高可靠性连接技术。为了对应将来激烈的竞争,在这些锡钎焊技术的领先领域,需要有超前世界一步的眼光。本书正是为了这些将来的技术开发,为了能够系统地理解锡钎焊的基本内容、焊锡无铅化的新旧工艺差异,以及新的封装材料而编写的。由于作者才疏学浅,有些地方难免解释不清,使读者感到不足,敬请谅解。

在本书的编写过程中,得到了许多专家的建议和帮助,不能在此一一列出。借此机会仅向下面所列的一些先生表示谢意。首先感谢为焊锡的历史一章的写作提供了珍贵历史资料的大英博物馆的 P. T. Craddock 博士以及刈谷市中央图书馆,感谢夏普公司的诸位介绍了家电产品的历史。衷心地感谢提供欧洲相关法规及锡黑死病资料的英国 ITRI(soldertech)的 K. Nimmo 博士。诚挚地感谢爽快地为工艺一章提供资料的日本电气公司生产技术研究室的诸位、东北日本电气公司的诸位,以及河野英一先生、千住金属工业公司的锦正树先生、KTT 公司的高口彰先生、日本 SUPERIA 公司的西村哲郎先生、Excel 公司的高仓博先生。作者在可靠性一章介绍了电子封装学会低温无铅封装技

术开发项目的一些成果,非常感谢支持该项目的各位会员及学会的有关工作人员。作者还从内心感谢为本书提供写作机会,并且耐心地陪伴作者写作、校正工作的工业调查会出版社的伊海政博先生。最后作者还感谢参与本书中一些数据收集工作的本人研究室的金槿铉、黄致元、山下宗哲、芳我基治,以及毕业生酒井泰治(现在富士通研究所)等学生。如果本书能为诸位推动焊锡封装进步起一点帮助作用,作者将感到不胜荣幸。

菅沼克昭

目 录



第 1 章 锡钎焊的历史

- 1.1 从青铜器时代的锡钎焊到现代 2
- 1.2 电子封装进入环保时代 6
- 1.3 无铅封装的工艺选择 10

第 2 章 焊锡的状态图与组织

- 2.1 概 述 18
- 2.2 Sn-Pb 系焊锡的概要 18
 - 2.2.1 Sn-Pb 系焊锡的种类和标准 18
 - 2.2.2 Sn-Pb 系焊锡的组织 and 状态图 18
 - 2.2.3 低温焊锡 23
 - 2.2.4 高温焊锡 23
 - 2.2.5 高强度焊锡 24
- 2.3 锡黑死病 24
 - 2.3.1 锡黑死病现象 25
 - 2.3.2 合金元素的效果 26
 - 2.3.3 加工的影响 29
 - 2.3.4 锡黑死病会发生吗 30
- 参考文献 31

第 3 章 无铅焊锡的组织

- 3.1 概 述 34
- 3.2 Sn-Ag 系焊锡 35
 - 3.2.1 Sn-Ag 二元合金 35

3.2.2 Sn-Ag-Cu 三元合金	37
3.2.3 Sn-Ag-Bi 三元合金	45
3.2.4 Sn-Ag-In 系合金	48
3.3 Sn-Cu 系合金的组织	48
3.4 Sn-Bi 系合金的组织	51
3.5 Sn-Zn 合金的组织	55
参考文献	59

第 4 章 焊锡的润湿和界面形成

4.1 焊锡的润湿性	62
4.2 温度与合金元素的影响	63
4.3 Sn 合金与金属界面反应的影响	67
4.4 润湿性测量方法	68
4.4.1 润湿称量法(润湿平衡)	69
4.4.2 扩展试验(日本工业标准 JIS Z3197)	70
4.5 润湿性相关的课题	71
参考文献	72

第 5 章 界面反应和组织

5.1 焊钎焊界面的反应机理	74
5.2 Sn-Pb, Ag, Bi, Cu 系焊锡和 Cu 的界面反应	79
5.3 Sn-Zn 和 Cu 的界面反应	82
5.4 焊锡与 Ni 镀膜的界面反应	83
5.5 焊锡与 Fe 基合金的界面反应	85
5.6 理想的界面组织	89
参考文献	90

第 6 章 连接的可靠性

6.1 电子设备及故障	94
6.2 焊锡的基本性能与封装强度测试	97
6.3 热疲劳(温度循环)与机械疲劳	98
6.4 各种锡钎焊的可靠性	100
6.4.1 Sn-Cu 系焊锡的可靠性	101

6.4.2 Sn-Zn 系焊锡的可靠性	104
6.4.3 Sn-Bi 共晶焊锡的可靠性	109
6.5 迁 移	111
6.6 腐 蚀	115
6.7 可靠性的未来	116
参考文献	119

第 7 章 锡钎焊工艺

7.1 热熔焊	122
7.1.1 焊锡膏特性	122
7.1.2 热熔焊工艺	126
7.2 波峰焊	129
7.2.1 工艺条件	129
7.2.2 波峰焊的课题	133
参考文献	136

第 8 章 锡钎焊的凝固缺陷和焊点剥离现象

8.1 锡钎焊时的凝固现象	138
8.2 焊点剥离简介	139
8.3 含 Bi 合金的凝固及焊点剥离发生机理	141
8.4 零部件引线上的 Sn-Pb 镀膜引起的焊点剥离	144
8.5 Sn-Ag-Cu 合金中 Cu 含量的影响	145
8.6 凝固开裂(缩松)	146
8.7 热熔焊+波峰焊复合工艺中的问题	148
8.8 焊盘剥落	148
8.9 各种凝固缺陷的防止方法	149
参考文献	153

第 9 章 导电性黏结剂

9.1 进化中的导电性黏结剂	156
9.2 导电性黏结剂的特征	158
9.2.1 环境负荷、资源、价格	160
9.2.2 机械性能	161

目 录

9.2.3 界面问题	163
9.2.4 封装性方面的课题	165
9.3 导电性黏结剂的今后发展	166
参考文献	168

第 10 章 无铅焊锡技术的发展方向

10.1 无铅焊锡的成分	170
10.2 国际竞争策略	174

小 知 识

各国法规:丹麦	13
古代的锡	15
锡黑死病的故事	30
无卤素基板	57
锡资源	58
计算机预测:状态图、凝固、有限元方法等	117
短纤维	118
使用焊锡丝组装电子设备	135
无损检验:X 线 CT	152

第 1 章

锡钎焊的历史



本章首先回顾锡钎焊的历史。从历史中可以自然地看出 21 世纪电子封装所必需的焊锡的理想形态。21 世纪是重视环境的时代。经过了 5000 年的岁月,焊锡也到了要改进的时候了。本章将揭开幕布。

1.1 从青铜器时代的锡钎焊到现代

锡钎焊的历史非常长,可以追溯到人类开始使用金属的青铜器时代。图 1.1 中的年表列举了考古学发现的各种各样事例^[1]。

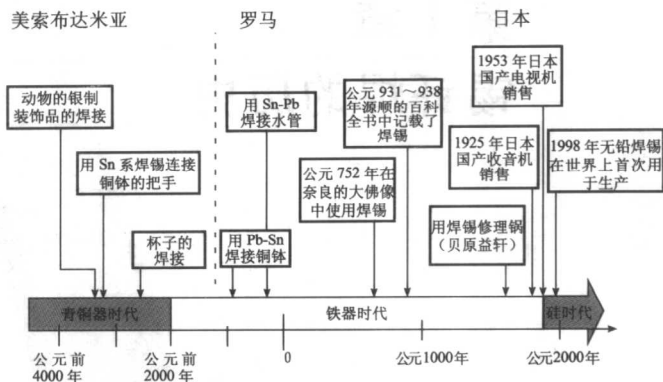


图 1.1 焊锡的历史

从最近的研究可知,早在公元前 3500 年,波斯(古埃兰)的银摆设已经是用锡钎焊成的。到了美索布达米亚时代,已经开始用锡钎焊铜钵的银把手,据说这是公元前 3000 年以前的事^[2]。图 1.2 是铜钵的照片,进一步的分析表明焊锡的成分为锡-铜(Sn-Cu)或者锡-银(Sn-Ag)合金。实际上,这些成分也就是现在的无铅焊锡的基本成分。虽说并非有意,但我们不能不对古人在 5000 年以前达成的成就感到震惊。到了古埃及,从图坦卡蒙王墓中出土的装饰品可以看到很多锡钎焊的作品,这已经到了公元前 1350 年前后。

青铜器以及金银装饰品制作过程中自然出现了许多连接方法,锡系的焊料也经常使用。罗马时代也发现了很多作品,从中已经发现了现在使用的共晶成分的焊锡——锡-铅(Sn-38wt%Pb)。有名的历史学家普利姆斯(Plimus)将当时的生活记载在书中流传至今,从中可以确

认当时已经有了各种各样的工业品制造技术^[3]。其中记载着水道铅管是用铅-锡(Pb-Sn)系焊锡钎焊的,而当时的实物也保存在大英博物馆。这是公元前 350 年的事。像这样进入希腊和罗马时代以后有许多历史书流传下来,由此可以了解当时人们的生活。值得一提的是,据说黑泊克拉特斯(Hippokrates)的书已经有了铅矿中毒的记载,2000 年以前就已经知道了铅对人体是有害的。

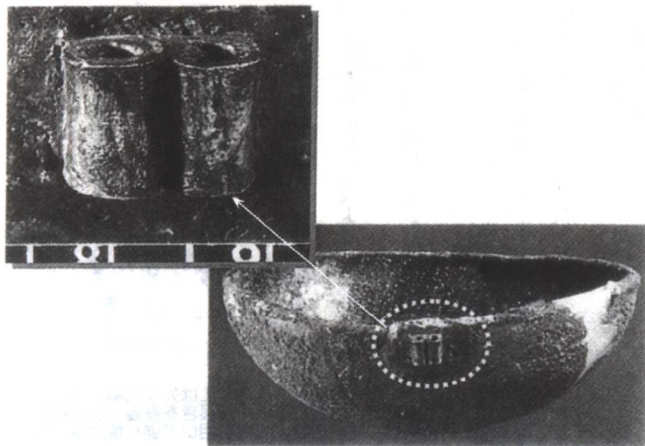
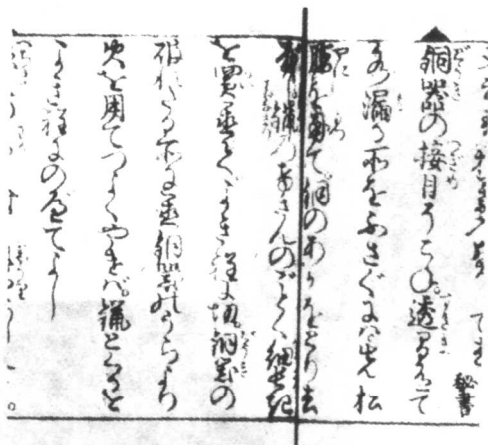


图 1.2 早期王朝时期钵的锡钎焊(大英博物馆 P. Craddock 先生提供)

锡钎焊技术在东方是什么时候出现的,没有明确的历史记载。从黄河文明繁荣的公元前 1000 年左右的殷王朝时代的遗址中发现了许多青铜器,可以认为这个时代已经从西方传来了青铜器文化,与此同时也开始了用锡进行钎焊。

日本又如何呢?可惜古代的记录几乎看不到,而且也找不到有关流传下来的各种金属装饰品的详细分析文献。日本历史书中最初出现焊锡已经是进入了平安时代以后的事情。日本最初的百科全书《倭名类聚抄》(源顺著,公元 931~938 年前后)中记载着白镴(锡-铅合金),据说奈良的大佛像(公元 752 年)中使用了很多焊锡。另外,描写许多江

户时代人们生活的著作的贝原益轩,在1705年出版的《万宝鄙事记》的“器财”部分中有锡钎焊的相关内容^[4],如图1.3文献所示。记载着如何用钎焊的方法修理开裂的铜器。从温度推测当时使用的应该是焊锡。而且明确记载了用松香作焊剂。这说明当时日本也已经掌握了锡钎焊的基本技术。



銅器の継目ろこね。：透間有て水漏る所をふさぐには先ず松脂をもつて銅のあかをとりさるべし。繼をけさんのごとく細長きを買置てよき程に切。銅器の破れたたる所に置、銅器の裏より火を用いて強く焼けば、繼とくるをよき程にのべてよし。

图 1.3 江戸时代、贝原益轩(万宝鄙事记(村上文库 5352), 1705 年, 刈谷市中央图书馆藏)

时代飞跃进入大正年代。1925 年(大正 14 年), 日本国产矿石收音机开始生产销售(参见图 1.4), 价格为 3 日元 50 钱。同年 6 月 1 日, NHK 广播开始播音。据说当时收听户为 5455 户, 每月收听费为 1 日元。电视机登场已经到了战后。最初开始批量生产电视机是 1953 年(昭和 28 年)。当时是黑白电视机, 销售价格为 175 000 日元。同年 2 月 1 日, NHK 开始播放电视节目。当时每天播放 4 小时, 收视费为每月 200 日元, 收视户只有 866 户, 但是街头电视机很盛行。这一年应该是日本的家电元年。



图 1.4 日本国产第一台矿石收音机和电视机(夏普公司)

1955 年以前民用家电产品主要是收音机, 组装时几乎没有用基板的。采用的是现在在业余爱好者之间复活并流行的将真空管等零部件通过管座直接连线, 用锡钎焊的方式。以 1960 年前后为界, 使用基板形式的组装开始流行。图 1.5 为 1964 年销售的世界第一台全晶体管

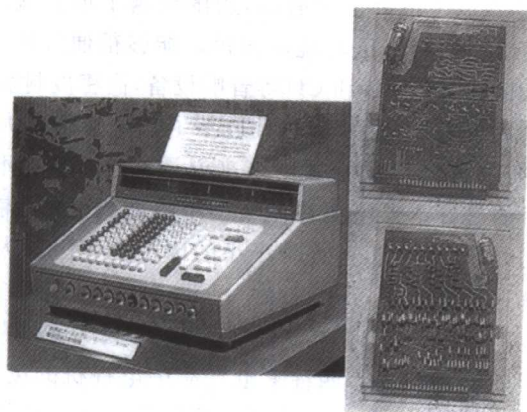


图 1.5 夏普公司生产的第一台计算器及其基板