

电子与仪表

电子产品锡焊技术与可靠性

Electronics
And
Instrument

专刊

原 序

长期以来，人们一般认为：“锡焊技术既是古老的，但又是新兴的技术”。这句话说明了这样一个事实：具有悠久历史和传统的锡焊技术，无论在哪一个时代，它作为新兴的接合技术也好，作为加工技术也好，总是尽可能地适应了时代的要求而成为具有广泛应用领域的基础技术。

现代电子工业的锡焊技术是对电子线路和电子材料进行接合和装配的技术。为了承担其作为电子工业支柱的组合技术的中心任务，它不断地随着电子技术的进步而发展，成为公认的一种新兴技术。

可是，也不能说锡焊接合没有问题了。例如，由于锡焊不良而产生的接合故障有时成了最大的问题。为了确立锡焊技术作为高可靠性的接合技术，决不能象过去那样把它作为个人的保密技术，应该使之成为能够用科学论证的公开的技术，并组成一个体系。

著者从事金属焊接研究已逾二十年之久，主要从基础的角度出发，找到了母材、焊料、助焊剂相互之间的反应，这些反应对可焊性和焊点的一些性质具有很大的影响。同时，站在科学的立场上，彻底弄清了这些反应和产生焊点缺陷之间的密切关系。因此，我们深切地感到，如能正确地理解与锡焊有关的一些反应，那么对一般的锡焊不良和缺陷便可防患于未然。相反，如果缺乏对这些现象的理解，则它们就成为发生缺陷的主要原因。

我们认为，为了进行高可靠性的锡焊工作，首先要正确理解有关的锡焊现象，然后在理解的基础上再去掌握锡焊技术，这一点特别重要。

从这一点出发，本书并不将锡焊技术看作简单的接合技术，而是科学地分析与它有关的现象，探索“锡焊是什么”这一本质问题，并以此作为本书追求的目标。同时，一方面留意锡焊在母材表面扩展的宏观现象，母材、焊料、助焊剂相互之间反应的微观现象及两者的联系，另一方面以各种观点探索锡焊技术，并尽量收集有关锡焊的最新情报，编辑成“作为新技术的锡焊技术”一书。

本书如能对各位从事锡焊的工作者多少起到一些参考作用，著者将感到不胜荣幸！

著 者

昭和58年（1983年）盛夏

目 录

第一章 锡焊的意义	
1.1 电子材料的接合技术····· (1)	
1.2 锡焊的历史及其在电子工业中的地位····· (1)	
1.3 锡焊的定义····· (2)	
第二章 锡焊的理论	
2.1 有关锡焊的现象····· (2)	
2.2 焊料与母材的反应····· (3)	
2.3 母材与助焊剂的反应····· (10)	
2.4 助焊剂与焊料的反应····· (13)	
第三章 锡焊的前处理	
3.1 前处理的意义····· (16)	
3.2 表面清洗····· (16)	
3.3 表面覆盖····· (19)	
3.4 机械的表面处理····· (25)	
第四章 锡焊设计和焊点性质	
4.1 焊点设计的意义····· (26)	
4.2 材料的选定····· (26)	
4.3 焊点的形状····· (29)	
4.4 焊点的性质····· (29)	
第五章 焊 料	
5.1 焊料的意义····· (37)	
5.2 焊料的合金学····· (38)	
5.3 焊料的标准····· (39)	
5.4 焊料的种类····· (40)	
5.5 焊料的形状和供给法····· (56)	
5.6 焊料的选择····· (58)	
第六章 助焊剂	
6.1 助焊剂的意义····· (58)	
6.2 助焊剂必须具备的条件····· (58)	
6.3 助焊剂的作用····· (59)	
6.4 助焊剂的种类····· (60)	
6.5 助焊剂的形状与供给法····· (65)	
6.6 助焊剂的选择····· (66)	
6.7 助焊剂残渣的除去····· (67)	
第七章 锡焊方法	
7.1 锡焊方法的分类····· (68)	
7.2 利用传导热的锡焊····· (68)	
7.3 对流热的锡焊····· (72)	
7.4 辐射热的锡焊····· (74)	
7.5 采用特殊装置的锡焊····· (76)	
第八章 电气、电子材料的锡焊	
8.1 导线的锡焊····· (78)	
8.2 铝锡焊····· (81)	
8.3 引线框架材料的锡焊····· (84)	
8.4 特殊金属材料的锡焊····· (85)	
8.5 半导体的锡焊····· (86)	
8.6 印制线路板的锡焊····· (90)	
8.7 厚膜半导体基板的锡焊····· (99)	
8.8 玻璃和陶瓷的焊接····· (104)	
第九章 微锡焊	
9.1 微锡焊的意义····· (107)	
9.2 微锡焊用的锡料····· (107)	
9.3 半导体器件的微锡焊····· (107)	
9.4 封装时的锡焊····· (111)	
9.5 锡焊装置····· (112)	
第十章 锡焊的自动化	
10.1 自动化的意义····· (112)	
10.2 自动锡焊的工序····· (113)	
10.3 自动锡焊装置····· (113)	
第十一章 锡焊的缺陷与检查	
11.1 锡焊缺陷的种类····· (118)	
11.2 缺陷发生的要素····· (119)	
11.3 缺陷事例与预防措施····· (126)	
11.4 检 查····· (126)	
第十二章 锡焊的可靠性	
12.1 锡焊元器件的质量管理····· (130)	
12.2 对可焊性的评价····· (131)	

编 辑：《电子与仪表》编辑部

本期责任编辑：杨根发

出版、发行：上海市仪表电讯工业局科技情报研究所

定 价：4.00元

登 记 号：上海市内部刊物登记证第136号

广告许可证：沪工商广字170号

第一章 锡焊的意义

1.1 电子材料的接合技术

近年来电子工业的进步是令人惊异的。它的进步和发展促进了对新的电子材料的开发。新的半导体器件、集成电路、大规模集成电路、引线框架材料等电子元器件及材料的开发，是和新的电子产品的开发有直接关联的。

电子产品由半导体、电阻、电容等许多电子元器件所组成。这些电子元器件单独并不具有产品的功能，只有把它们相互连接起来才具有作为产品的功能。不管怎样优异的半导体器件，虽然开发成功了，假若它不能和其它部件很好地连接起来，这个器件的特性就不能发挥，更谈不上能起什么作用。这就是说，将电子元件以及半导体器件等真正完好地连接起来的接合技术是重要的。特别是近年来随着微电子技术的发展，元器件之间的相互连接变得更加多样化和复杂化，因此必须开发微接合技术，以适应新的电子产品的发展。

现在，电子工业应用的接合技术可按图1.1那样加以分类，其中的锡焊是用得最多的接合技术，可以说，没有哪一种电子产品不曾用到过锡焊。

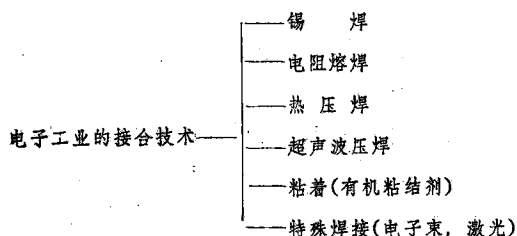


图1.1 电子工业的接合技术

今天，电子工业正在迅速地向产品小型化、电子线路微型化方向急剧推进。若不能建立起微接合技术，即使半导体器件、电子元件已经多么地微型化，也不能实现产品的

小型化。例如对于超大规模集成电路的基板的集成度，由于不能建立起微接合技术，集成度就难以提高。电子束、激光束等极微锡焊技术的开发，将使超大规模集成电路的集成度大大地提高。

如果说锡焊技术过去对电子工业是起到了辅助作用的话，那么今天它已成为一种直接支配最尖端技术发展的重要加工技术了。

然而，锡焊并不能满足电子工业所有的接合要求，它也有短处。各种接合方法都有各自的特长，因此必须了解要接合的电子材料的特性，选择能充分发挥其特长的接合方法。这一点非常重要。

高可靠性的接合是通过选择最适当的接合方法和最可靠的接合技术而实现的。

1.2 锡焊的历史及其在电子工业中的地位

锡焊既可以说是最古老，也可以说是最年轻的一种接合技术。它作为一种适合于金属材料的接合技术，自古以来就已有应用。它的起源，至少可以追溯到青铜器时代。我们从罗马古迹中曾发掘到公元前约300年的锡-铅系焊料，知道锡焊已经成为当时金属接合的重要手段。

锡焊作为接合技术具有悠久的历史而一直未被其他方法所取代，且沿用至今，它的用途还在进一步扩大。这个事实证明了锡焊技术是一项多么优秀的接合技术。在迄今为止的漫长历史中，尚未见到有如锡焊技术这样的其他例子。再者，考虑到电子工业的接合技术不能有缺陷这一点，迫使我们不得不重新认识锡焊技术强大的生命力。

锡焊的原理很简单，它具有操作简便、接合可靠的特长，在现代工业中不断发挥着有用的作用。可以这么说，各种元器件装配

技术是电子工业特别重要的技术。

近年来,锡焊技术还应用于美术工艺品、日用杂货的接合。这仅仅是作为一种金属之间的“焊接”技术。物品有破损时,可以很方便地用锡焊加以修复。

在现代的诸工业中,不单要用锡焊进行接合,而且要求进行可靠的接合。换句话说,可靠性高的接合是一个首要条件。特别是对于电子工业有代表性的通信机和电子计算机的各种元器件的接合技术来说,对人们的日常生活有着非常重大的关系。接合处发生故障,机器的功能就要受到损害,这对日常生活带来不便自不用说,对社会也会造成极大的影响。这类故障若发生在载人的宇宙飞船上,甚至会威胁到人的生命。美国宇航局(NASA)为了达到最高极限的可靠性,特地设立了把锡焊技术作为专门技术的锡焊学校,进行全面的教肓,规定只有该校的毕业生才能从事与人造卫星有关的锡焊工作。一颗人造卫星约有250~300万个焊点,只要有一个焊点不良,人造卫星就不能发挥作用,甚至危及人的生命。因此,NASA非常重视提高焊点的可靠性,显然这是理所当然的事情。

锡焊接合的好坏是直接左右产品可靠性的因素,产品的故障有一大半是由于焊点的

不良和缺陷所引起的。我们认为,电子工业要建立高可靠性的锡焊技术是一个非常急迫的课题。因此,我们必须以科学的态度对待锡焊现象,要在理解的基础上掌握锡焊技术,以进一步开发新的高可靠性技术。

1.3 锡焊的定义

钎焊(包括锡焊在内)的基本原理是:在不熔化接合的母材的条件下,将比母材熔点低的金属(或其合金)熔化,使其流入焊接间隙同母材接合。填充焊接间隙的材料称为钎料。

钎料一般可按熔点进行分类,450℃以上的钎料称为硬钎料,如黄铜合金或铜填料;450℃以下的钎料称为软钎料,如锡焊料。用硬钎料进行焊接的方法称为铜焊,用软钎料进行焊接的方法称为锡焊。但是,这种分类方法太简单,因为450℃的温度并不具有任何确切的物理含义。通常可以这样认为:“锡焊是一种用低熔点钎料进行焊接的方法。”

锡焊具有母材不被熔化并能进行低温接合等其它熔接焊所不具备的特长,特别是它的接合尺寸精度高,可以同时作多焊点接合,能与不同的金属接合,而且容易实现操作自动化。

第二章 锡焊的理论

2.1 有关锡焊的现象

锡焊的原理单纯至极。从宏观来看,就是熔融焊料在母材表面上的润湿;从微观来看,则比较复杂了,要涉及到多方面的学科。图2.1表示同锡焊相关的学科及其内容以及它们同焊点特性的关系,其中最重要的

是锡焊的可靠性,它与上述的所有学科有着综合的相依关系。

因此,为了进行高可靠的锡焊,首先要掌握各学科的基础知识,然后进行锡焊操作。这样,自然能做到无缺陷的锡焊操作,万一出现锡焊缺陷,也可以采取适当的对

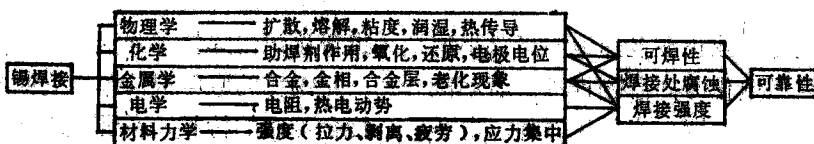


图2.1 同锡焊相关的学科及其内容

策。这就是人工锡焊技术和自动锡焊技术的不同之处。

锡焊系统由母材、焊料、助焊剂或保护气氛及真空等三个基本要素组成。在研究锡焊现象时，对每一要素的性质单独进行研究，并对它们的物理特性有较好的了解纵然有一定的意义，但仍不能对研究锡焊过程及其伴随的一些现象有很大的意义。

因此，要真正搞清锡焊现象，不仅应当知道个别的物性（强度、熔点、表面张力、粘度等），还必须认真探讨各要素的相互作用，例如图2.2所示的母材—焊料、焊料—助焊剂、助焊剂—母材之间的反应状况，这是非常重要的。

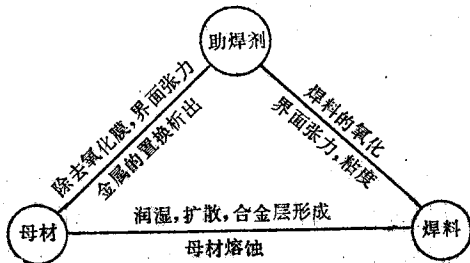


图2.2 母材—焊料—助焊剂之间的相互关系

2.2 焊料与母材的反应

1) 润湿

(a) 润湿理论

锡焊的首要条件是熔融焊料对母材的亲 and 良好，也称为润湿。润湿是锡焊最基本的因素，没有润湿就不能锡焊。

要理解锡焊的润湿，大致可以从两个方面来考虑：一方面是用母材和焊料之间的表面能、界面能的大小来决定润湿是否良好；另一方面要注意母材与焊料界面处合金层的产生及其溶解度，并且认为产生合金层的趋势和固溶度大的容易润湿。不论从哪一方面来理解，都有一面是正确的。但从本质上讲，应该用表面能和界面能的观点来说明。同时，它们在润湿过程中由于金属学上的反应而受到了一些影响。这样解释比较妥当。

通常，把液滴放在固体表面上，根据固、液体的性质，液滴将形成一定的形状

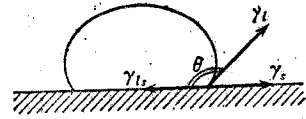


图2.3 固体表面上的液滴形状与表面张力

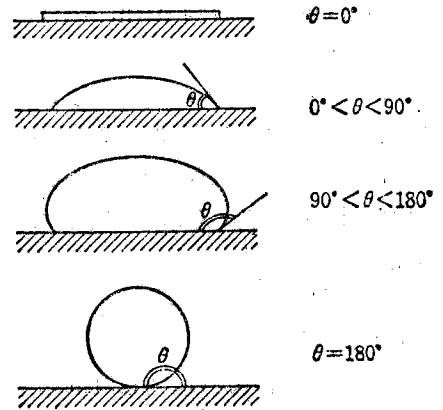


图2.4 液滴在固体表面上的润湿情况

（如图2.3所示）。此时，把在接触点处的液体表面和固—液界面之间的夹角 θ 称为接触角，表示润湿性的尺度。图2.4表示， $\theta = 0^\circ$ 时，处于润湿状态，液体在固体的全表面进行扩散； $\theta = 180^\circ$ 时，处于不润湿状态，液体成为液滴。一般， $\theta < 90^\circ$ 称为润湿， $\theta > 90^\circ$ 称为不润湿。

由图2.3，根据力学的平衡条件有如下关系式：

$$\gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{LS} \quad (2.1)$$

这里， γ_s 是固体的表面张力， γ_L 是液体的表面张力， γ_{LS} 是固体—液体的界面张力， θ 为接触角。（2.1）式称为Young式。还可求得

$$\gamma_L - \gamma_{LS} = \gamma_L \cos \theta = A \quad (2.2)$$

A 称为附着张力或粘着张力。 A 表示当固体与液体接触时，由于固体表面的消失而产生新的固—液界面所引起的自由能的减少。用 A 值来判断润湿程度是合理的。

一般用接触角 θ 的大小来判别比较直观，因此用接触角作为润湿度的很多。严格地说，用接触角 θ 来比较润湿性，仅适用于具

有同一表面张力的液体。

锡焊时的润湿现象可以这样来理解：当两个“相”相接触时，由于形成新的界面而使自由能减少，从而发生附着。自由能的减少，相当于两“相”间的界面分离而形成新的表面所必须作的功，这个功称为附着功。对于静止液滴，附着功 W_A 相当于 γ_L 与 γ_S 之和再减去 γ_{LS} ，即

$$W_A = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \quad (2.3)$$

从 (2.1) 式和 (2.3) 式可得：

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (2.4)$$

此式称为 Dupre 式。(2.4) 式表示：接触角越小，附着功越大。

(b) 影响润湿的因素

(i) 表面张力

润湿程度由 γ_S 、 γ_L 、 γ_{LS} 值的相对关系所决定。表 2.1 表示各表面张力 (γ) 变化时接触角 θ 是如何变化的。接触角 θ 的变化在 $\theta < 90^\circ$ 和 $\theta > 90^\circ$ 时是不同的。由表 2.1 可知，当 γ_S 大或 γ_{LS} 小时，润湿总是好的。为了改善锡焊的润湿性，考虑这些条件是重要的。

表 2.1 接触角随界面能的变化

界面能的变化	接触角 θ 的变化	
	$\theta < 90^\circ$ 时	$\theta > 90^\circ$ 时
γ_L 减少	减少	增大
γ_L 增大	增大	减少
γ_S 减少	增大	增大
γ_S 增大	减少	减少
γ_{LS} 减少	减少	减少
γ_{LS} 增大	增大	增大

现以 γ_S (见注 1) 影响可焊性的实验例子进行说明。图 2.5 表示强加工母材的退火软化 and 锡焊润湿性 (扩展性) 的关系。强加工母材 (表面张力 γ_S 大) 比再结晶母材 (表面张力 γ_S 小) 的扩展性大，因此对母材进行强加工是改善可焊性的方法之一。

这里，我们来考虑一下强加工母材由于退火所引起的表面张力 γ_S 的变化和金相之间

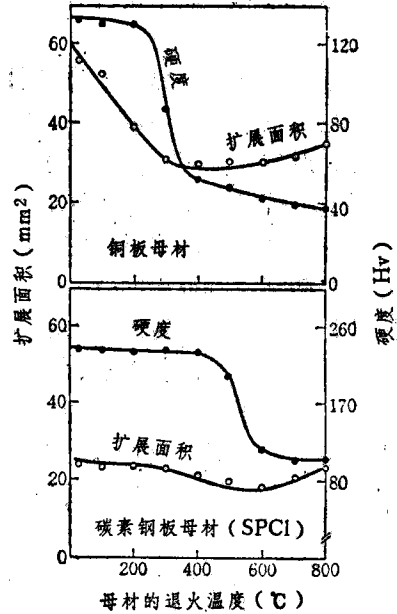


图 2.5 焊料扩展性受到母材表面张力 γ_S 的影响

的关系。

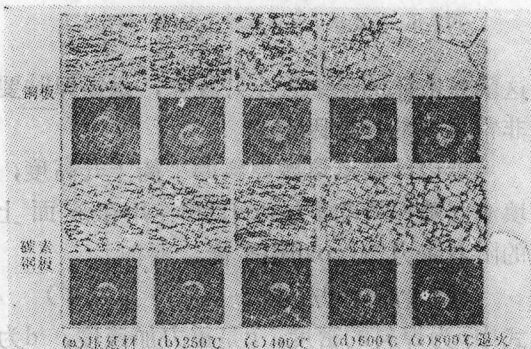
首先，对面心立方晶格结构 (f.c.c) 的铜母材进行强加工，它的压延“织构”优先方向是 $\langle 110 \rangle$ ，在 200~400°C 退火后就成为 $\langle 100 \rangle$ 。根据结晶学的知识可知，(f.c.c) 材料在具有“织构”组织的 $\langle 110 \rangle$ 上的表面能比 $\langle 100 \rangle$ 上来得大，于是，焊料在高表面能压延材料上的扩展面积来得大，在低表面能再结晶母材上来得小。当退火温度进一步提高而形成二次再结晶的母材后，由于焊料在很快长大的特定方位 $\langle 110 \rangle$ 晶粒优先润湿，故其扩展面积将比一次再结晶的母材稍微大些。

对于体心立方晶格结构 (b.c.c) 的碳素钢板母材，压延的优先方向是表面能高的 $\langle 100 \rangle$ 方向。在 500~600°C 进行退火使母材再结晶后，其优先方向成为表面能低的 $\langle 100 \rangle$ 方向。所以，焊料在压延母材上的扩展面积大，在退火的母材上的扩展面积小，二次再结晶的母材将在表面能大的特定

注 1：当表面为等方时，单位长度作用的张力和单位面积的表面能，两者在数值上相等，因此也可把 γ 当作表面能。

方向的结晶粒〈100〉上进行优先选择扩展。

由此可见，焊料的扩展性在很大程度上受到母材显微组织的影响。随着以压延“织构”和再结晶“织构”为基础的优先方向的变化，母材表面能有着良好的对应变化关系，所以母材的结晶方位和焊料的扩展性之间有着很大的关联性。



照片2.1 强压延母材的退火温度和焊料的扩展性
(焊料Sn——40wt%Pb，锡焊温度250℃)

照片2.1表示压延材料以各种温度退火的金属显微组织，以及焊料在这些母材上的扩展试验片的对比情况。

(ii) 金属学方面的相互作用
所谓锡焊，就是把熔融焊料作为液体，母材金属作为固体，两者直接接触在界面发生熔解反应并产生合金层。结果，随着 γ_L 和 γ_{LS} 的变化，焊料的润湿性也发生变化。

表2.2比较了各种液体金属在固体金属外表的润湿性和两者的互相反应状况，能形成固熔体或金属间化合物的组合体有良好的外表润湿能力。

(iii) 锡焊的还原作用
锡焊的润湿还受到焊料本身还原作用的很大影响，特别是有氧化膜的母材具有特殊的润湿方式。

图2.6表示在氧化铜板上的纯锡和添有微量锂、钠、磷的锡合金的扩展性。含有使氧化膜(Cu_2O)具有很大还原作用的锂、钠和磷，扩展性明显地比纯锡好。这就是说，不能单以表面张力来分析扩展性。

表2.2 液体金属在固体金属上的润湿性
(氢气保护)

固体金属	液体金属	温度(°C)	相互反应	润湿性
α -Fe	Bi	400		—
α -Fe	Cd	400		—
α -Fe	Sn	400~750	化合物	+
α -Fe	Zn	500	化合物	++
Cu	Bi	350		—
Cu	Cd	350	化合物	++
Cu	Pb	350		—
Cu	Sb	600	化合物	++
Cu	Sn	>400	化合物	++
Cu	Zn	>300	化合物	++
Ni	Pb	358~700	固熔体	+
Ni	Sb	700	化合物	+++
Ni	Sn	>358	化合物	+++
Ag	Cd	400	化合物	++
Ag	Pb	400	固熔体	+
Ag	Sb	550	化合物	++
Ag	Sn	300	化合物	++
Ag	Zn	500	化合物	++
Au	Bi	300	固熔体	+
Au	Cd	350	化合物	++
Au	Pb	400	化合物	++
Au	Sn	275	化合物	++
Au	Zn	450	化合物	++

润湿性评价：+++好润湿，++润湿，+稍微润湿，—不润湿

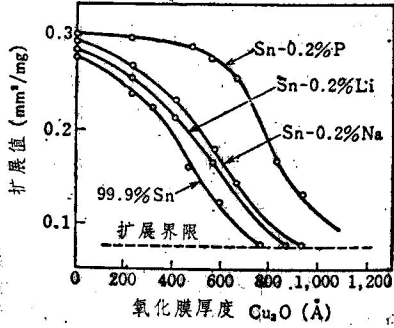
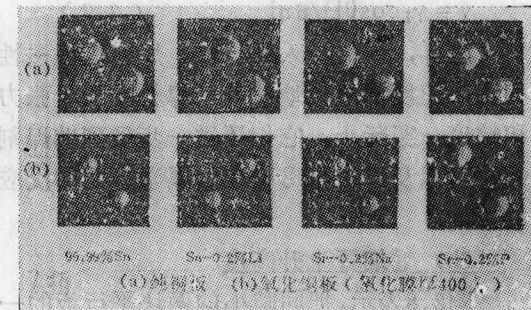


图2.6 各种锡合金在氧化铜板上的扩展性
(340℃氢气保护)

照片2.2表示纯锡和各种锡合金在铜板上的扩展性。



照片2.2 纯锡和各种锡合金在铜板上的扩展性

2) 毛细管现象

焊接时, 熔融焊料必须在短时间内浸透焊接处的间隙。这一浸透性和焊料的润湿性一起成为支配可焊性的重要因素。熔融焊料的间隙浸透性受到焊料的流动性和毛细管流入性的影响。

(a) 熔融焊料的流动

图2.7表示在水平放置的两平板间隙中液体的流动。在层流时, t 秒内焊料流过的距离 l 由下式表示:

$$l^2 = PD^2 t / 6\eta \quad (2.5)$$

式中, P 为单位面积的平均压力, D 为间隙, η 为焊料的粘度。

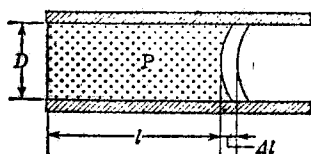


图2.7 液体流入水平的两平板的间隙

熔融焊料沿着间隙流入 Δl 时, 固体表面有 $2\Delta l$ 的润湿。固体表面自由能的变化为 $2(\gamma_s - \gamma_{ls})\Delta l$, 相当于熔融焊料用 $2(\gamma_s - \gamma_{ls})$ 的作用力所做的功。因此, 填满间隙的焊料, 其压力 P 为 $2(\gamma_s - \gamma_{ls})/D$, 由(2.1)式和(2.5)式可得

$$l^2 = \gamma_L \cos\theta Dt / 3\eta = kDt / 3 \quad (2.6)$$

($k = \gamma_L \cos\theta / \eta$)

式中 k 表示渗透系数或称浸透系数。当 $\gamma_L \cos\theta$ 越大, 即 θ 越小, 粘度 η 越小, 则渗透性越好。

焊料流入间隙的速度 v 可用 dl/dt 表示:

$$v = \gamma_L \cos\theta D / 6\eta l \quad (2.7)$$

这样, 焊料流入间隙时, 焊料的渗透性和流入速度都极大地依赖于焊料的附着张力和粘度。实际上, 它们还进一步受到助焊剂的粘度以及焊料与母材在金属学方面的反应的影响。

(b) 毛细管上升高度

图2.8表示, 把间隙小的两块平行板的一端垂直地浸入液体, 液体将在间隙内上升。

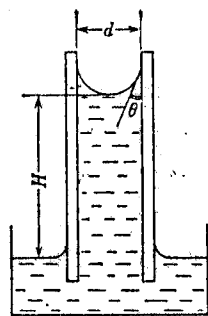


图2.8 液体在平行两板间隙内作毛细管上升

这就是液体的毛细管上升现象, 是锡焊时要非常重视的一个因素。

若以 H 表示熔融焊料的平衡上升高度, 填满间隙焊料的重量 $\rho g d H$ 和作用在液面上的附着力 $2\gamma_L \cos\theta$ 相平衡, 则有

$$H = 2\gamma_L \cos\theta / \rho g d \quad (2.8)$$

式中 ρ 为焊料的密度, g 是重力加速度, d 为间隙。

(2.8)式表示焊料的附着张力, $\gamma_L \cos\theta$ 越大, 间隙 d 越小, 则毛细管上升高度越高。实际上, 间隙越小, 也有上升高度低的情况。图2.9示出了黄铜母材在两平行板间的上升高度与间隙的关系。间隙越小, 上升高度的理论值与实际值的差异越大。这个现象可以从助焊剂的介入或熔融焊料与助焊剂粘度阻力的增加来考虑, 若间隙越小, 这个阻力的影响越大。

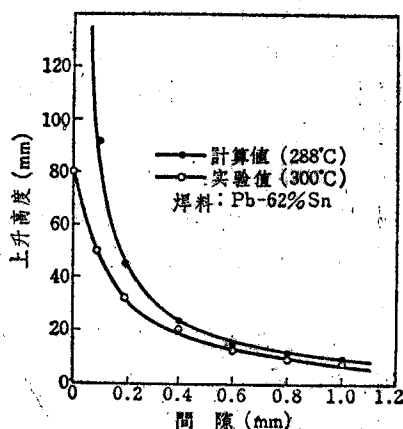


图2.9 熔融焊料在平行两板间隙的上升高度

3) 合金层的形成

扩散现象存在于固相、液相、气相中的任何一相。在锡焊时，母材与焊料之间合金层的形成即是扩散现象的典型例子。

通常，作为金属间化合物的合金层，质地硬而脆，一旦在焊点处形成，将劣化焊点的机械性能，甚至成为导电性和耐蚀性下降的原因。

在铜母材上使用锡系焊料时，界面处必然会形成合金层。照片2.3表示它的显微组织。图2.10表示熔融锡和铜在各种温度下反应时所得到的合金层的种类与厚度的关系，形成的合金层为 $\eta(\text{Cu}_6\text{Sn}_5)$ 、 $\epsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$ 、 δ 和 γ 。按照反应温度，这些合金层形成的方

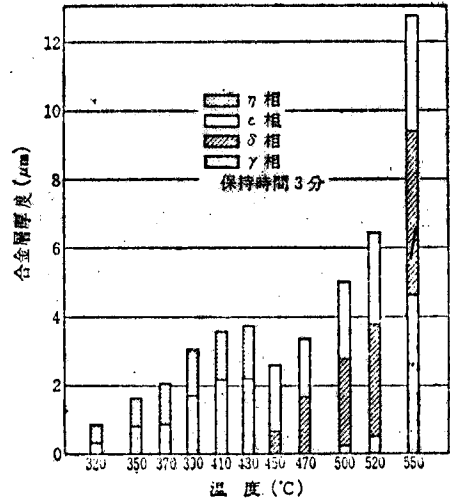


图2.10 熔融锡和铜之间形成的合金层的种类与厚度

表2.3 主要母材与焊料成份元素之间形成的合金层

金属	焊料的成份元素						
	Sn	Pb	In	Ag	Cd	Bi	Sb
Al				Ag ₃ Al (Ag ₂ Al)			AlSb
Cd					(AgCd) Ag ₂ Cd ₃ (AgCd ₂)		
Cu	Cu ₂ Sn Cu ₃ Sn ₅		Cu ₂ In ₄ (CuIn ₂) (Cu ₄ In ₃)		Cu ₂ Cd Cu ₃ Cd ₂ Cu ₂ Cd ₃ Cu ₂ Cd ₄		(Cu ₃ Sb ₂) Cu ₂ Sb
Au	(Au ₂ Sn) AuSn ₂ AuSn AuSn ₄	Au ₂ Pb AuPb ₂	Au ₂ In AuIn ₂ Au ₃ In AuIn ₄		Au ₂ Cd AuCd ₃ AuCd	Au ₂ Bi	AuSb ₂
In	(InSn) (InSn ₄)	(In ₃ Pb)		Ag ₂ In AgIn		In ₂ Bi InBi	InSb
Fe	FeSn FeSn ₂						Fe ₂ Sb ₂ FeSb ₂
Pb			(In ₃ Pb)			(Pb ₃ Bi)	
Ni	Ni ₃ Sn Ni ₃ Sn ₄ Ni ₃ Sn ₂		Ni ₃ In, Ni ₂ In NiIn, Ni ₃ In ₇ NiIn ₃			NiBi NiBi ₃	Ni ₁₅ Sb, Ni ₃ Sb Ni ₃ Sb, Ni ₃ Sb ₂ Ni ₇ Sb ₃
Pt	Pt ₃ Sn, PtSn ₂ PtSn, PtSn ₄ Pt ₂ Sn ₃	Pt ₃ Pb PtPb		(Ag ₃ Pt) (AgPt ₂) (AgPt)			PtSb
Ag	(Ag ₂ Sn) Ag ₃ Sn		Ag ₃ In AgIn ₂ Ag ₂ In		(AgCd) (AgCd ₂) Ag ₂ Cd ₃		Ag ₂ Sb ₇ Ag ₂ Sb
Sn	(Ag ₂ Sn) Ag ₃ Sn		(In ₂ Sn) (InSn ₄)	(Ag ₂ Sn) Ag ₃ Sn			(SnSb)
Zn				(AgZn) (AgZn ₂) (Ag ₂ Zn ₃)			ZnSb Zn ₂ Sb ₂ Zn ₄ Sb ₃

法也不同。



照片2.3 在Cu/Sn界面形成的合金层, A: Cu, B: δ相, C: ε相 (Cu_3Sn), D: η相 (Cu_6Sn_5), Sn (α); 反应温度: (a) 370℃, (b) 470℃; 反应时间180分钟

在锡焊过程中形成的合金层种类, 一般可以根据母材与焊料成份的平衡状态图来预

测。然而, 实际出现的合金层有时也未必和平衡状态图相一致, 也有平衡状态图上不存在的情况。例如, 根据铜—锡系平衡状态图, η相在415℃时消失, δ相在350℃(共析点)、γ相在520℃(共析点)以上分别出现。参看图2.10, η相在消失温度430℃以上仍然存在, δ相要在450℃才出现, γ相在500℃已经出现。这些现象可以用合金层生存的迟滞说、潜伏期存在说来解释。

表2.3列出了与锡焊有关的主要母材与锡焊料成份元素之间形成的合金层种类。

表2.4 与主要金属有关的扩散数据

金属	扩散元素	温度 (°C)	D_0 (cm^2/s)	Q (kcal/mol)	金属	扩散元素	温度 (°C)	D_0 (cm^2/s)	Q (kcal/mol)
Ag	Au	650~950	0.26	45.5	Ge	Ag	725~900	0.044	23
	Cd	592~937	0.44	41.7		Au	600~900	2×10^8	57
	Cu	700~950	1.23	46.1		Cu	600~700	0.04	23
	Ge	—	0.084	35.5		In	700~900	16.4	65.6
	In	592~937	0.41	40.6		Sb	500~900	10	57.6
	Pb	700~825	0.22	38.1		Sn	—	0.017	43.7
	Pd	735~939	9.6	56.8	Ni	Al	1100~1300	1.87	64.0
	Sb	468~942	0.17	38.3		Au	700~1075	0.02	55.0
	Sn	592~937	0.25	39.3		Cu	1054~1339	0.57	61.7
Al	Zn	640~925	0.54	41.7		Sb	1020~1220	0.18×10^{-4}	27
	Ag	400~630	0.21	29.0		Sn	1273~1483	30	65.5
	Cd	400~630	0.79×10^{-7}	21.7	Pb	Ag	220~320	0.79×10^{-2}	8.02
	Cu	350~630	0.15	30.2		Au	94~325	0.41×10^{-2}	9.35
	Fe	350~630	0.41×10^{-8}	13.9		Cd	150~320	0.41	21.2
	In	400~630	0.14×10^{-7}	22.2		Cu	150~320	0.045	14.4
	Pd	400~630	0.19×10^{-6}	20.2	Pd	Fe	970~1180	0.93×10^{-5}	26.5
	Si	465~600	0.9	30.6	Si	Ag	1100~1350	0.20×10^{-2}	35.8
	Sb	450~620	0.09	29.1		Al	1050~1400	4.8	77.4
Au	Sn	400~630	0.31×10^{-6}	20.2		Au	800~1200	0.11×10^{-2}	25.8
	Zn	405~654	1.1	30.9		Cu	800~1100	0.04	23
	Ag	699~1007	0.072	40.2		Sb	1190~1399	12.9	91.7
	Cu	700~906	0.105	40.7	Sn	Ag	135~225	0.18	18.4
Cu	Ni	702~948	0.034	42.0		Au	135~225	0.16	17.7
	Sb	600~1000	0.0114	30.8		Cu	240~330	0.24×10^{-2}	7.9
	Ag	—	0.63	46.5		In	181~221	34.1	25.8
	Al	712~997	0.131	44.2	Ti	Ag	950~1250	0.0156	45.2
	Au	700~1050	0.03	42.6		Cu	—	0.21×10^{-2}	29.2
	Cd	725~950	0.94	45.7		Ni	900~1250	0.017	31.6
	Ni	700~1050	2.7	56.5		Sn	953~1595	0.38×10^{-3}	31.6
	Pd	807~1055	1.71	54.4	Zn	Ag	271~413	0.45	27.6
	Sb	600~1000	0.34	42.0		Au	315~415	0.29	29.7
	Sn	680~910	0.11	45.0		Cd	225~416	0.12	20.4
	Zn	605~1049	0.34	45.6		Cu	338~415	2.0	29.9
In	Ag	25~140	0.52	12.8		In	171~416	0.14	19.6
	Au	25~140	0.009	6.7		Ni	290~390	0.43	29.0

合金层的成长速度一般遵循扩散法则，它同加热时间的平方根成正比（抛物线法则），还随加热温度上升，和扩散系数的平方根成比例地增加。合金层按照抛物线法则成长时，可试用各种解析法（Wagner法、Heuman法、Kidson法）测得，合金层厚度 W 近似值由下式求出：

$$W^2 = 2Dt \quad (2.9)$$

式中 D 是扩散系数， t 是反应时间。通常扩散系数 D 可表示为：

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT) \quad (2.10)$$

若已知频率数值 D_0 和激活能 Q ，就可求出任意温度下的扩散系数（ R ：气体常数， T ：绝对温度）。

表2.4列出了主要金属扩散的数据。

图2.11表示锡与铜之间形成的合金层厚度与加热时间的关系。厚度几乎随加热时间的平方根成比例地增长。

另外，合金层不仅可由固体金属与熔融金属反应而形成，还可由固体金属与固体金属反应形成或成长。这就是说，焊接部件置于高温环境时，会形成并成长新的合金层。图2.12表示由各种焊料形成的焊点的合金层成长。图2.13表示Sn—40wt%Pb系焊料焊点合金层的成长与环境温度的关系。焊料的锡浓度越大，温度越高，则合金层的成长越快。由此可见，焊接部件放置的环境温度非

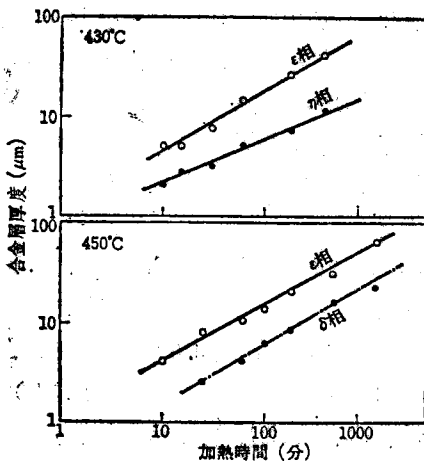


图2.11 锡—铜系合金层的厚度与加热时间的关系

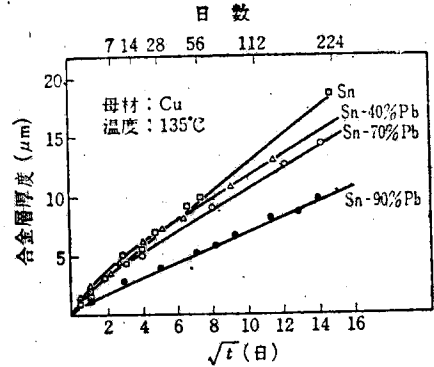


图2.12 各种锡焊料焊点的合金层成长

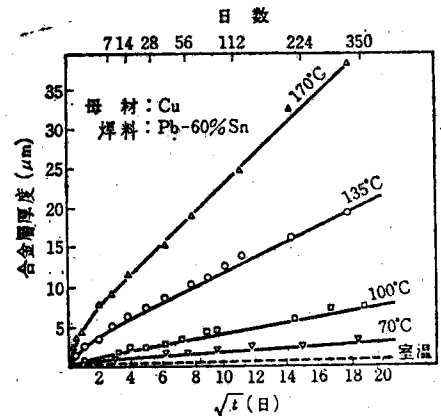


图2.13 锡焊点的合金层成长受环境温度的影响

常重要。

4) 母材的熔蚀

固体金属就是在同它熔点低的熔融金属接触时也会发生熔蚀。例如，铜在1,083℃以上加热才会熔化，但和熔融锡接触，即使在250℃也会溶解到锡里。

在焊接过程中，将熔融的焊料作为液体，将母材金属作为固体，直接进行接触。当母材接触焊料时，必然会或多或少引起母材的溶解。特别对于电子工业的厚膜基板锡焊以及微型锡焊，这个现象是不容忽视的。熔融焊料熔蚀母材上镀银被膜的“银蚀现象”，就是个有代表性的例子。

固体金属熔解到液体金属中的现象，可以用无机质在水溶液中的溶解来加以研究，这时可以用Nernst—Brunner公式：

$$\frac{dn}{dt} = K \times \frac{A}{V} (n_s - n) \quad (2.11)$$

式中 n 是在熔解时间 t 的熔质浓度， n_s 是熔质的饱和浓度， V 为熔液体积， A 为反应界面面积， K 系熔解速度常数。

将(2.11)式应用于焊接，从母材的熔蚀现象得知，若要降低锡焊料对母材的熔速，可减小锡焊反应面积，提高锡焊料中母材成份的浓度。换言之，使用含有母材成份的焊料是十分有效的手段。为了防止铜或银母材的熔蚀，使用含有少量铜或银的铜焊料或银焊料是有道理的。同时，(2.11)式中的熔解速度常数 K 是温度的函数，一般随着温度的上升而增大。因此，降低温度，就是说要尽可能降低锡焊温度，母材的熔蚀也会减少。图2.14表示纯锡和锡—40wt% 铅焊料中金的熔解性和焊接温度的关系，可以看出，锡焊温度对金的熔解量有很大的影响。

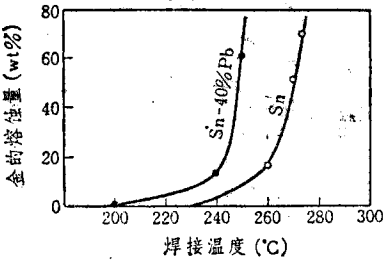


图2.14 纯锡和锡—40wt% 铅焊料中金的溶解性

另外，液体金属对于固体金属的静态作用或动态作用，将对固体金属的熔解速度产生很大的影响，后者的熔解速度比前者快2~3倍。例如，喷流锡焊的这种动态锡焊料对母材熔蚀量是通常静态的4倍。

熔融焊料不仅对母材有熔蚀，也使电镀薄膜或细线被熔解消失。过度的母材熔蚀将使焊料的流动性变劣，同时在凝固时，母材成份还会析出，成为金属间化合物，这是不希望发生的。

也有迫使母材熔解的例子，但其目的是要加强焊接处的机械强度。这是一种特殊的例子。

2.3 母材与助焊剂的反应

1) 除去氧化膜

金属表面有氧化膜覆盖的情况很普遍，无氧化膜覆盖的例子很少。为使焊料能很好地润湿母材表面，必须除去氧化膜，一般可以使用助焊剂。就是说，助焊剂的主要作用是用化学方法对母材表面的氧化膜进行熔解和还原。

目前，用助焊剂除去氧化膜的原理还不能很充分地予以说明，母材的种类和助焊剂的种类不同，除去的原理也不同。

(a) 用松香除去氧化膜

松香是锡焊最普通的助焊剂，它的主要成份是松香酸，可用于除去氧化膜。松香酸也称为希尔凡酸，熔点为174℃，在300℃分解成不活性的新松香酸或焦松香酸。

松香酸的结构如图2.15所示，它和铜母材表面的氧化膜 Cu_2O 发生反应产生松香酸铜，其反应式如下：

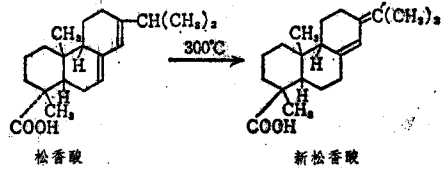
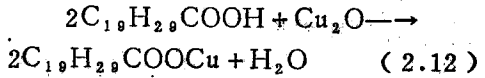
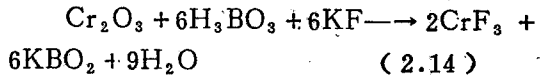
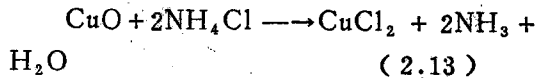


图2.15 松香酸的结构

松香酸铜是绿色透明物，容易和焊料置换而促进焊料的润湿。松香酸在常温下不和氧化铜反应，约在170℃呈活性反应而具有除去氧化膜的功能。其活性温度接近于锡—铅系列焊料的熔点，适宜作锡焊的助焊剂。

(b) 用熔融盐除去氧化膜

用熔融盐除去氧化膜，是利用 Cl^- 及 F^- 和母材氧化物的反应而产生氯化物或氟化物。例如：



母材表面和助焊剂的反应能否产生氯化物或氟化物，或者说助焊剂能否除去母材表

面的氧化膜，这要看氯化物或氟化物的生成自由能 ΔF_{Cl} 和 ΔF_F 的数值，才能作出定性的判断。图2.16表示与锡焊有关的主要氯化物的生成自由能和温度的关系。 ΔF_{Cl} 越小，意味着它的化合物越稳定。

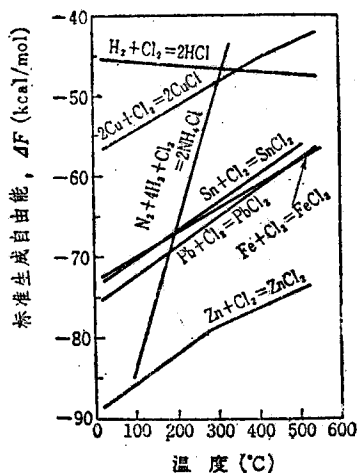
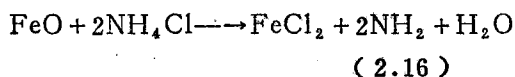
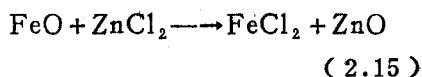


图2.16 主要氯化物的标准生成自由能与温度的关系

再考虑一下 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 系助焊剂和碳素钢板的氧化膜 FeO 的两种反应：



假如以生成自由能的观点来解释上述反应是如何除去氧化膜(FeO)的，可从图2.16得知，在300℃时有如下的关系：

$$\Delta F_{NH_4Cl} > \Delta F_{FeCl_2} > \Delta F_{ZnCl_2} \quad (2.17)$$

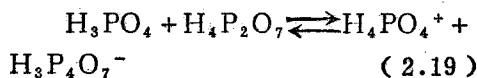
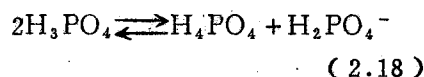
故(2.16)式的反应将比(2.15)式更能去氧化膜。

(c) 用酸除去氧化膜

在锡焊温度下既不分解又不变质的单体酸，可以用磷酸(H_3PO_4)作代表。磷酸在常温下是稳定的酸。在高温下，由于其活性显著增加，因此如果用不锈钢等作母材，并具有牢固的氧化膜时，可使用上述的助焊剂。

磷酸在高温下呈现活性是由于磷酸高度浓缩了。同时，如下式所示，正磷酸本身分

解或凝集磷酸之间有质子移动，就会如同容易放出 H^+ 的 $H_4PO_4^+$ 一样产生离子根：



对于不锈钢、耐热钢那样以氧化铬为主的氧化膜，用一般的酸是不能除去的，但它容易在100℃以上的高浓度磷酸中溶解。这可以用(2.18)、(2.19)式所表示的活性质子的作用来解释。

(d) 除去铝氧化膜

除去铝氧化膜具有不同于铜、铁氧化膜的特殊除去机理。 Al_2O_3 膜是不能用助焊剂溶解或还原等化学方法直接除去的。它是借助于铝和 Al_2O_3 之间的热膨胀差，或者助焊剂中 F^- 使 Al_2O_3 薄膜产生龟裂并侵入 Cl^- ， Cl^- 和铝母材发生反应产生升华性的 $AlCl_3$ ，而形成物理上的剥离作用而自动去掉的。

另外，从电化学的观点来看，可把铝母材作为阳极， Al_2O_3 膜作为阴极，熔融助焊剂则起电解液的作用。图2.17是 Al_2O_3 膜除去机理的概念图。

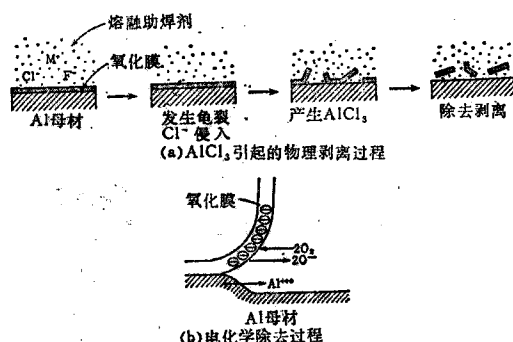


图2.17 熔融助焊剂对铝母材氧化膜的除去过程概念图

熔融助焊剂对氧化膜的除去过程和除去能力，可以根据铝母材和 P_1 电极之间的电位变化来研究。经研究，助焊剂除去氧化膜的能力，在很大程度上依赖于助焊剂所添加的氯化物的种类。如果添加碱金属和碱土类金

属的氟化物，效果更佳。

2) 助焊剂对母材的熔蚀

母材能被熔融焊料所熔蚀，同样也能被熔融助焊剂所熔蚀。助焊剂对母材的熔蚀量虽比焊料来得少，但是对于薄膜基板这类薄母材和细线母材的焊接是必须加以注意的。

助焊剂对母材的熔蚀，同助焊剂的活性有密切的关系，活性越强的助焊剂越容易熔蚀母材。表2.5表示各种松香系助焊剂对铜和黄铜母材的熔蚀量，表2.6表示各种 $ZnCl_2$ 系助焊剂对黄铜母材的熔蚀量。添加 NH_4Cl ，熔蚀量显著增加。图2.18表示在 $ZnCl_2$ 单独存在时， $ZnCl_2-NH_4Cl$ 系助焊剂对铜母材的熔蚀量是很小的，如果添加 NH_4Cl ，则有显著增长。

表2.5 松香系助焊剂对铜及黄铜的熔蚀 (250℃)

助焊剂	熔蚀量 (mg/cm ² /10min)	
	铜	黄铜 (40%Zn)
松香	0.02	0.04
松香-10%C ₆ H ₅ NH ₂	0.04	0.14
松香-10%C ₆ H ₅ NH ₂ HCl	0.48	1.53
松香-10%NH ₄ Cl	0.07	0.14
	0.29*	0.96*
CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	0.08	0.33

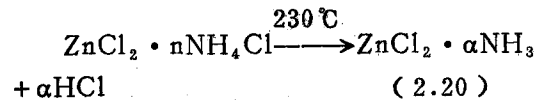
* 300℃

表2.6 $ZnCl_2$ 系助焊剂对黄铜的熔蚀 (350℃)

助焊剂	熔蚀量 (mg/cm ² / 5min)
$ZnCl_2$	0.07
$ZnCl_2-10\%NH_4Cl$	10.69
$ZnCl_2-10\%KCl$	0.23
$ZnCl_2-10\%NaCl$	0.24
$ZnCl_2-10\%NH_4Cl-10\%KCl$	12.07
$ZnCl_2-10\%KCl-10\%NaCl$	0.33
$ZnCl_2-10\%NH_4Cl-10\%NaCl$	14.80

由此可见， $ZnCl_2-NH_4Cl$ 系助焊剂对母材的熔蚀量，由于 NH_4Cl 的存在而受到

很大影响。对此可作如下的解释： $ZnCl_2$ 与 NH_4Cl 混合时，将按混合比以 $ZnCl_2 \cdot nNH_4Cl$ 的形式存在，在230℃以上的高温，将分离HCl而成为 $ZnCl_2 \cdot \alpha NH_3$ ：



由于热分解而产生的HCl，将使助焊剂的化学活性急剧增大。

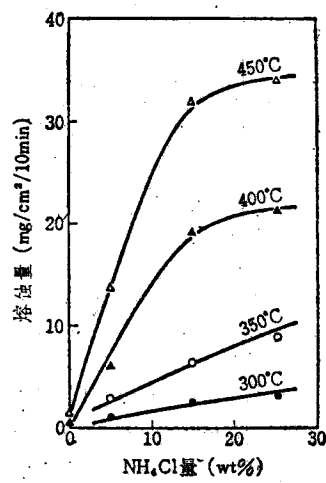


图2.18 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 系助焊剂对铜板的熔蚀受 NH_4Cl 及温度的影响

以酸作助焊剂对母材进行熔蚀的例子如图2.19所示，可以看出磷酸对各种不锈钢的熔蚀量和温度的关系。图2.19表示，340不锈钢在100℃以上时熔蚀量迅速增加，这是

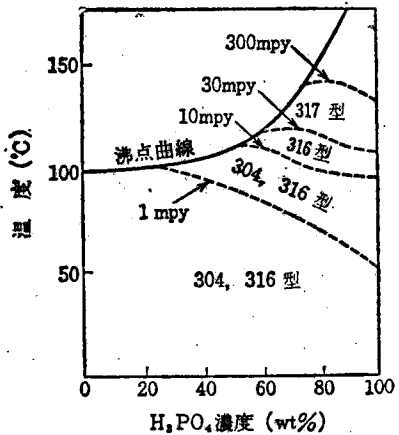


图2.19 磷酸对各种不锈钢的熔蚀

由于其表面钝态膜在比这个温度还高的温度时受到破坏而引起的。

磷酸的熔蚀作用还表现在和有机溶剂的混合效应。在高浓度的磷酸中混合酒精或酮类，在低温区域熔蚀量就会增加。实际上，以磷酸作为助焊剂时，如混合甘油或高级酒精，将大大增强助焊剂效果。

3) 金属从助焊剂析出

锡焊过程中，在助焊剂覆盖的表面上，有时会有金属薄层析出。

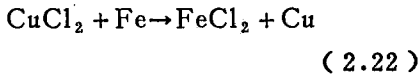
金属从助焊剂析出有两种方式。一种是焊料的成份元素在助焊剂中成为离子而熔出（以助焊剂作为电解液），在母材表面析出。这是一种电化学反应。另一种是助焊剂金属盐和母材进行置换反应析出金属。前者如 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 系这类电解质的无机质助焊剂，必然会发生金属析出。

后者因置换反应而产生的金属析出，是受到助焊剂所含金属盐类以及母材种类的影响。倘若金属盐是氯化物，则可根据金属盐本身的生成自由能 ΔF_{CL} 以及和母材生成自由能之间的相对大小，来决定有无金属析出。

例如，使用含有 $CuCl_2$ 的助焊剂，在 $300^\circ C$ 时对铁母材进行锡焊，根据图2.16有：

$$\Delta F_{CuCl_2} > \Delta F_{FeCl_2} \quad (2.21)$$

故产生反应



即铜在铁母材上析出。

把这个原理应用到锡焊过程，可以利用助焊剂中的金属能有效地析出在母材表面上的现象，改善锡焊的润湿性。特别是对于焊接有困难的母材，为了析出铜、锡、银、镍、锌等金属，可以在助焊剂中有意添加含有这些元素的氯化物。例如，对不锈钢用的助焊剂，可以添加 $CuCl_2$ 和 $NiCl_2$ ；对铝用的助焊剂，可以添加 $ZnCl_2$ 。图2.20表示不锈钢用助焊剂的可焊性受到添加 $NiCl_2$ 的影响，效果是明显的。

然而，这些金属在母材表面析出的同时，在焊料表面也有析出。过剩的析出不但会妨碍焊料的润湿性，而且会降低焊接处的耐蚀性，这是需要注意的。

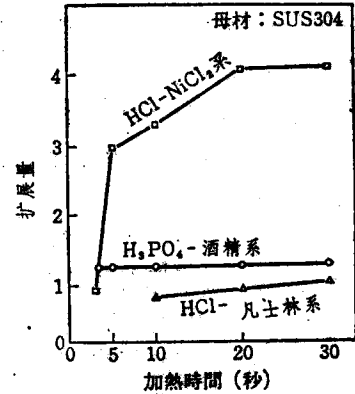


图2.20 不锈钢用各种助焊剂的焊料扩展量

2.4 助焊剂与焊料的反应

1) 界面张力的减少

固体或液体和其它“相”接触时，它的界面能便称作界面张力。曝露在大气中的固体或液体的表面张力，严格地说，是它们和大气的界面张力。

图2.21表示，熔融焊料用熔融助焊剂覆盖时，其界面张力 γ_{Li} 是因助焊剂的种类而不同的，当然对焊料的润湿性也有很大影响。

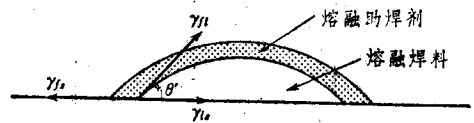


图2.21 熔融助焊剂覆盖的焊料的表面张力

熔融金属的界面张力随环境而变化的现象，可以从炼钢和银的表面张力和氧压的关系等来研究，可以用硫或氧等活性元素都吸附在熔融金属表面来说明。

这里的所谓吸附，是指某种相的特定元素接触固体或液体的表面，并在其上聚集的现象。由于吸附，界面张力一般要降低。吸附和界面张力的关系，可以用Gibbs 吸附公

式来表示:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \quad (2.23)$$

式中 Γ 表示过剩表面浓度, γ 是界面张力, a 为吸附元素的平衡浓度, R 为气体常数, T 为绝对温度。(2.23)式意味着吸附量 Γ 越多, 则界面张力 γ 越小, 所以可把 Γ 大的液体称为有表面活性。

熔融金属在真空、气体、液体(熔融盐)中的界面张力分别设为 γ_{Lv} 、 γ_{Lg} 和 γ_{Lf} , 一般有如下的关系:

$$\gamma_{Lv} > \gamma_{Lg} > \gamma_{Lf} \quad (2.24)$$

表2.7表示锡—铅系焊料和各种助焊剂之间的界面张力, 从中大致可以看出(2.24)式的关系。因此, 从界面能的观点可以很好地理解, 为什么用助焊剂的锡焊比在真空或保护气氛中的锡焊的可焊性要好。

表2.7 锡—铅系焊料和各种助焊剂之间的界面张力

助焊剂 焊料	界面张力 (dyne/cm)				
	真空	氢气	松香	$ZnCl_2-NH_4Cl$	$SnCl_2$
Sn	580	550	442	422	342
Pb-60wt%Sn	—	490	380	331	—
Pb	—	440	316	—	—

图2.22表示熔融锡和 $ZnCl_2$ 系助焊剂的界面张力受到助焊剂中添加的氯化物的种类的影响。特别是添加 NH_4Cl 时, 界面张力

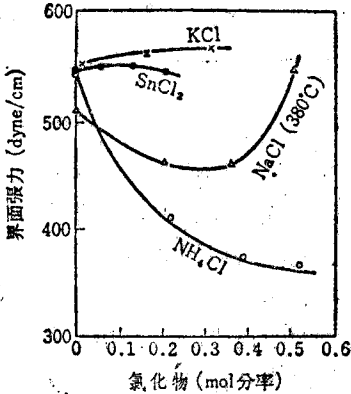


图2.22 熔融锡和 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 系助焊剂之间的界面张力(300℃)

急剧地减小, 这是由于熔融锡和助焊剂之间的相互溶解度所引起的。溶解度越大, 界面张力越小。

因此, 为了改善可焊性, 可以从焊料与助焊剂成份的相对观点出发, 考虑吸附性大和相互溶解性大的成份。这是非常重要的。

2) 粘度

粘度是液体和气体固有的物性, 而焊接是熔融焊料和熔融助焊剂两种液体都参与的, 故焊料和助焊剂的粘度都会对可焊性产生影响。

熔融助焊剂的粘度一般比熔融焊料大, 通常是焊料的数十倍乃至上百倍。由(2.7)式可知, 助焊剂进入焊接间隙的流速要小。熔融焊料具有流入焊点间隙的渗透性, 它一方面推动助焊剂, 一方面流入间隙。因此, 焊料的粘度和助焊剂的粘度比较, 它直接影响着流速。

同时, 焊料在平板上有扩展性。助焊剂覆盖母材表面后, 焊料自行扩展, 因此助焊剂的粘度较之焊料的粘度更对流速产生直接的影响。

图2.23表示锡—铅系焊料的粘度、扩展性和间隙渗透性(上升高度)之间的关系; 图2.24表示 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 系助焊剂的粘度和焊料的扩展性、间隙渗透性(上升高度)的相互关系。焊料与助焊剂的粘度均是影响可焊性的重要因素。

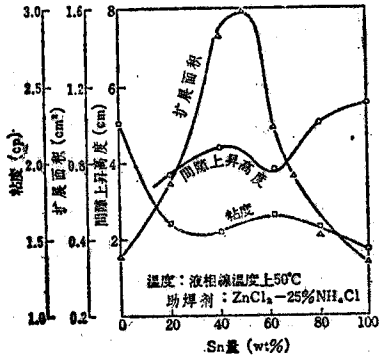


图2.23 锡—铅系焊料的粘度和焊料的扩展性以及间隙高度的关系(铜母材)