



材料科学技术著作丛书

Sn-Ag-Zn系无铅焊料

刘永长 韦 晨 著



科学出版社

www.sciencep.com

材料科学技术著作丛书

Sn-Ag-Zn 系无铅焊料

刘永长 韦 晨 著

科学出版社

北 京

TG42

L710

内 容 简 介

本书介绍了无铅焊料的发展概况和研究现状,并重点以 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金为例,阐述了凝固速率改变、成分配比调整、微合金化、稀土变质处理和颗粒增强相引入等各因素对其组织形成过程和性能的影响,比较了不同焊料合金的强化机理和断裂机理,并在此基础上采用时效处理模拟了焊点的服役过程,揭示其组织演化规律;同时,结合保温时间及以上因素对 Sn-Ag-Zn 系焊料合金与基板的连接界面的影响机理、连接界面处金属间化合物的形成过程进行了系统阐述。

本书可供从事新材料研究、无铅焊料生产和电子封装等专业科研人员、工程技术人员和高等学院相关专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

Sn-Ag-Zn 系无铅焊料/刘永长,韦晨著. —北京:科学出版社,2010.2
(材料科学技术著作丛书)
ISBN 978-7-03-026548-7

I. ①S… II. ①刘…②韦… III. ①软钎料-研究 IV. ①TG425

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 016237 号

责任编辑:吴凡洁 沈晓晶 / 责任校对:鲁 素

责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

铭浩彩色印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 2 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 2 月第一次印刷 印张:17 3/4

印数:1—2 500 字数:343 000

定价:55.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾问 师昌绪 严东生 李恒德 柯俊
颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪
主编 黄伯云
编委

(按姓氏笔画排序)

干勇	才鸿年	王占国	卢柯
白春礼	朱道本	江东亮	李元元
李光宪	张泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周廉	施尔畏
徐坚	高瑞平	屠海令	韩雅芳
黎懋明	戴国强	魏炳波	

前 言

自 2006 年 7 月 1 日《电子信息产品生产污染防治管理办法》颁布以来,围绕着提高性能、降低成本的无铅焊料的研发工作一直在进行,但许多相关专利仍由外国把持,因此对于从事无铅化研究较晚的中国电子行业,研制开发具有自主知识产权的无铅焊料具有重要意义。为促进我国无铅化产业的发展,在提高生产设备和技术水平的同时,应当深入系统地进行基础理论研究。

本书对电子产业无铅化 3 年以来无铅焊料研究所面临的问题进行了翔实、系统的叙述,全面综述了本课题组在该领域的最新研究成果,以 Sn-3.7Ag-0.9Zn(本书全部合金成分为质量分数)焊料合金为例,通过成分设计与工艺相结合,研究了多种影响因素对合金组织和性能的影响机理,并以此为依据,以达到提高电子产品的连接可靠性,促进我国电子制造企业突破无铅焊料国际专利和电子产品绿色保护壁垒,节省昂贵的国际专利使用费用,从而提高电子产品的国际竞争力的目的。全书共分 8 章,首先介绍了无铅焊料研究背景,由此引出 Sn-Pb 系焊料的热门替代者 Sn-Ag 系无铅焊料,在此基础上系统论述了凝固速率改变、成分配比调整、微合金化、变质处理和颗粒增强相引入等各因素对 Sn-Ag-Zn 系无铅焊料的组织形成过程及其与 Cu 基板连接界面的形成过程,最后比较了各个影响因素对 Sn-Ag-Zn 系无铅焊料性能的影响。

本课题在新型电子封装材料方面的研究先后得到了教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(No. 707012)、天津市应用基础及前沿技术研究计划重点项目(No. 07JCZDJC01200)、霍英东教育基金会高校青年教师优选资助课题(No. 104015)和太仓市南仓金属材料有限公司科技合作项目的支持。在本书的编写过程中,得到了许多同仁(高后秀教授、高志明博士、余黎明博士、董治中博士和程方杰博士)的建议和帮助,同时也得到周围许多同行和好友的支持和鼓励,在此向他们表示由衷的感谢。作者要特别感谢课题组学生沈骏、万敬博、徐荣雷、江鹏、王珣、丁璇、张培珍、杨凯、王冬江、马昌盛、刘扬、王腾飞等所做的创造性工作,是他们默默无闻的开拓和逐步积累使得本书最终得以成稿!此外,王珣和马宗青等在文献查阅和图文校正等方面提供了大量的帮助,这里一并感谢!

由于作者的专业知识和水平有限,本书仍有不足之处,如蒙读者指正,我们将不胜感激。

目 录

前言

第 1 章 无铅焊料的研究发展现状	1
1.1 电子器件微型化迫切要求发展无铅焊料	1
1.1.1 焊料合金在微电子封装及组装互连技术中的使用	1
1.1.2 电子器件微型化的趋势需要发展无铅焊料	2
1.2 环境立法禁止含铅焊料的使用	3
1.3 无铅焊料的发展进程	5
1.3.1 无铅焊料的性能要求	5
1.3.2 主要无铅焊料体系	5
1.3.3 无铅焊料的微合金化	8
1.3.4 无铅复合焊料	16
1.4 无铅焊料的研究热点	20
1.4.1 无铅焊料/金属连接界面	20
1.4.2 电子迁移	27
1.4.3 机械性能	28
1.5 Sn-Ag 系无铅焊料的研究与发展	31
1.5.1 Sn-Ag 系无铅焊料的力学性能	32
1.5.2 Sn-Ag 系无铅焊料的凝固过程	34
1.5.3 新组元对 Sn-Ag 系无铅焊料的影响	35
1.5.4 复合 Sn-Ag 系无铅焊料的研发	36
1.6 Sn-Ag-Zn 系无铅焊料的研究现状	38
参考文献	39
第 2 章 二元 Sn-Ag 系焊料合金组织形成规律	52
2.1 冷却速率对凝固过程及组织形成的影响	52
2.1.1 不同冷却速率的获得	52
2.1.2 宽冷却速率范围 Sn-3.5Ag 焊料合金的组织形成规律	53
2.1.3 Sn-3.5Ag 焊料合金维氏硬度与凝固速率的内在联系	62
2.2 块状金属间化合物 Ag_3Sn 相的析出	64
2.2.1 Sn-Ag 系焊料合金差示扫描量热分析温度控制程序	65
2.2.2 Sn-Ag 系焊料合金凝固过程块状金属间化合物 Ag_3Sn 相的形成规律	66

2.2.3	Sn-Ag 系焊料合金中块状金属间化合物 Ag_3Sn 相体积分数的确定	69
2.2.4	缓凝固过共晶 Sn-Ag 系焊料合金中块状金属间化合物 Ag_3Sn 相的生长	75
2.3	高温时效过程组织稳定性分析	77
2.3.1	缓凝固 Sn-3.5Ag 焊料合金高温时效过程的组织演化	78
2.3.2	水冷 Sn-3.5Ag 焊料合金高温时效过程的组织演化	79
2.3.3	水冷 Sn-3.5Ag 焊料合金中金属间化合物 Ag_3Sn 相长大驱动力的确定	81
2.3.4	块状金属间化合物 Ag_3Sn 相的生长过程	84
2.3.5	水冷 Sn-3.5Ag 焊料合金的热稳定性分析	85
	参考文献	87
第 3 章	Sn-3.7Ag-0.9Zn 共晶焊料合金组织形成规律	90
3.1	冷却速率对组织形成过程的影响	90
3.1.1	平衡和近平衡凝固组织	90
3.1.2	快速冷却下 β -Sn 枝晶相的形成	93
3.1.3	不同冷却速率下 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金凝固过程分析	96
3.2	时效过程的组织稳定性	97
3.2.1	室温时效	97
3.2.2	高温时效	99
3.3	连接界面组织分析与形成机理	101
3.3.1	Sn-3.7Ag-0.9Zn/Cu 界面组织	102
3.3.2	Sn-3.7Ag-0.9Zn/Cu 界面形成机理	107
	参考文献	111
第 4 章	成分比对三元 Sn-Ag-Zn 系焊料合金凝固过程的影响	113
4.1	Sn-xAg-0.9Zn 焊料合金	113
4.1.1	不同 Ag 含量 Sn-xAg-0.9Zn 焊料合金平衡组织	113
4.1.2	Ag 含量变化对平衡凝固过程的影响	117
4.2	Sn-3.7Ag-xZn 焊料合金	119
4.2.1	不同 Zn 含量 Sn-3.7Ag-xZn 焊料合金平衡组织	119
4.2.2	Zn 含量变化对平衡凝固过程的影响	123
4.3	连接界面形成机理	126
4.3.1	Sn-xAg-0.9Zn 焊料合金与 Cu 基板的界面反应	126
4.3.2	Sn-3.7Ag-xZn 焊料合金与 Cu 基板的界面反应	128
	参考文献	135
第 5 章	微合金化对 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织形成的影响	136
5.1	In	136

5.1.1 In 的加入对 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织的影响	136
5.1.2 高温时效对 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x In 焊料合金组织的影响	143
5.2 Al	150
5.2.1 Al 的加入对 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织的影响	150
5.2.2 高温时效对 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Al 焊料合金组织的影响	156
5.3 Bi	166
5.3.1 Bi 的加入对 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织的影响	166
5.3.2 Bi 的富集区形成过程分析	174
5.4 与 Cu 基板连接界面形成机理	175
5.4.1 Sn-3.7Ag-0.9Zn-1.0In/Cu 界面结构的形成与演化	175
5.4.2 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Al/Cu 界面	184
5.4.3 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Bi/Cu 界面	186
参考文献	189
第 6 章 Ce 变质 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织与性能	192
6.1 不同 Ce 含量 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金平衡组织	192
6.1.1 Ce 的加入对 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金平衡组织的影响	192
6.1.2 高温时效对 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Ce 焊料合金平衡组织的影响	199
6.2 不同 Ce 含量 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金的水冷组织	201
6.2.1 Ce 的加入对 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金水冷组织的影响	201
6.2.2 高温时效对 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Ce 焊料合金水冷组织的影响	205
6.3 锡须的形成与机理	208
6.4 Ce 变质对连接界面金属间化合物的影响	212
6.4.1 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Ce 与 Cu 基板的反应	213
6.4.2 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Ce 与 Ni/Cu 基板的反应	223
参考文献	230
第 7 章 颗粒增强相对 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织的影响	231
7.1 SiC 颗粒增强相	231
7.1.1 SiC 颗粒引入对 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织的影响	231
7.1.2 高温时效对 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x SiC 复合焊料组织的影响	240
7.1.3 SiC 颗粒引入对 Sn-3.7Ag-0.9Zn/Cu 界面化合物层的影响	241
7.2 Cu 颗粒增强相	244
7.2.1 Cu 颗粒引入对平衡凝固 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织的影响	244
7.2.2 Cu 颗粒引入对水冷态 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金组织的影响	249
参考文献	250

第 8 章 不同 Sn-Ag-Zn 系焊料合金的性能评价与断裂机理分析	251
8.1 Sn-Ag-Zn 系焊料合金的维氏硬度	251
8.1.1 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金	251
8.1.2 不同 Ag 和 Zn 含量的 Sn-Ag-Zn 系焊料合金	253
8.1.3 微合金化 Sn-3.7Ag-0.9Zn 焊料合金	254
8.1.4 Sn-3.7Ag-0.9Zn 复合焊料	257
8.1.5 Sn-Ag-Zn 系焊料合金强化机理	258
8.2 Sn-Ag-Zn 系焊料合金的拉伸性能	260
8.2.1 Sn- x Ag-0.9Zn 焊料合金的抗拉强度	261
8.2.2 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Al 焊料合金断裂机理	261
8.2.3 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Bi 焊料合金的抗拉强度	265
8.2.4 Sn-3.7Ag-0.9Zn- x Ce 焊料合金的抗拉强度	266
8.3 Sn-Ag-Zn 系焊料合金的熔点和润湿性能	269
参考文献	271

第1章 无铅焊料的研究发展现状

焊接是指加热焊料合金使其熔化,而母材不熔化,通过母材与焊料合金之间的溶解、扩散、凝固和反应过程来实现冶金学连接的一种技术,其成功使用已有两千多年历史^[1]。

在现代电子连接与装配工业中,利用熔点低于 698K 的填充金属——焊料合金来进行低温焊接已经成为微电子器件封装和组装互连技术中的关键技术之一^[2]。在这项技术中,作为连接材料,焊料合金通过与电子元器件的引脚及电路导线界面形成的金属键结合提供了电子器件之间必不可少的导电、导热和机械连接,因此焊料合金的性能直接影响着焊接的可靠性,进而决定着整个电子设备的使用寿命^[3]。在传统电子封装工艺中,Sn-Pb 系焊料(共晶温度为 456K)以其优良的综合性能和低廉的成本,得到了广泛的应用。然而,随着环境保护意识的提高和微电子技术的迅猛发展,无铅焊料的研究与应用已成为全球热点。对于作为电子制造大国的中国来说,发展具有自主知识产权的新型无铅焊料具有非常重要的意义。

1.1 电子器件微型化迫切要求发展无铅焊料

1.1.1 焊料合金在微电子封装及组装互连技术中的使用

随着全球电子技术的飞速发展,微电子工业已经发展成相互独立的三大产业,即微电子封装、集成电路设计和晶圆生产^[4],其中微电子封装及组装互连技术(简称微电子封装技术)是指从封装芯片开始到最后插装电路板的三级封装过程。将芯片封装成单芯片组(single chip module)和多芯片组件(multilayer chip module)为一级封装;将一级封装和其他组件一起组装到单层或多层印刷电路板(printed circuit board, PCB)为二级封装;再将二级封装插装到电路板上组成三级封装。

在这三级封装工艺中,焊料合金在一级封装和二级封装过程中发挥着非常关键的作用。如图 1.1 所示,在一级封装工艺中,焊料合金作为搭接材料,将芯片和基板连接在一起,起到机械和电气连接的作用,同时也是半导体器件散热的途径。在该工艺中,由于其大量接点的直接连接,接点密度得到提高,降低了连接后芯片在系统中所占的体积,因而有取代传统导线连接的趋势。



图 1.1 倒装晶片连接截面图^[5]

在二级封装工艺中,焊料合金是主要的连接介质,它是通过导线连接的方式将芯片组件连接在印刷电路板上。其连接方法分为两种工艺,分别为穿孔连接(pin-through-hole)和表面封装(surface mounting technology),如图 1.2 和图 1.3 所示,其对应的焊接方法则分别为波峰焊(wave soldering)和回流焊(reflow soldering)。

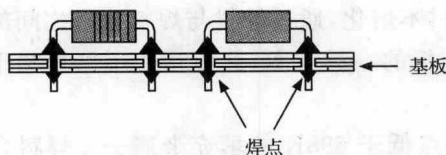


图 1.2 微电子组件在印刷电路板中穿孔连接截面图^[5]

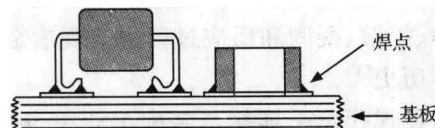


图 1.3 微电子组件在印刷电路板中的表面封装截面图^[5]

在微电子器件向大规模集成化的发展趋势下,为了适应表面封装技术的需求和提供更多的引出端数,近年来,焊球阵列封装(ball grid array, BGA)得到了广泛的应用,如图 1.4 所示。该工艺以球形焊点代替插针,这样可以在同样封装面积下

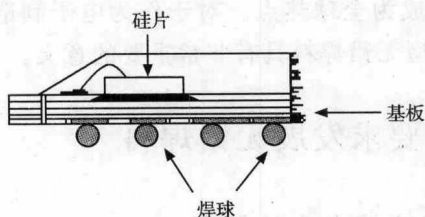


图 1.4 微电子组件的焊球阵列封装截面图^[5]

容纳更多的引出端数,使接点密度高、导电性能好;它不需要插座,可直接焊在 PCB 上,使其安装高度低、散热性能好;同时,由于其引线是焊球,在受到碰撞冲击时不易引起排列点阵受到破坏,因而安装成品率高。由于具有良好的焊接性能,BGA 已成为现代集成电路封装中最热门的、也是发展最快的一种技术。在这种技术中,焊料合金完全取代了导线,在确保焊点连接的可靠性上起

到了决定性的作用。

综上所述,微电子封装及组装互连技术,就是通过热压焊、超声焊和软钎焊等方法将芯片连接在芯片载体或引线框架上或将电子元件连接在 PCB 板(或其他基板)上的焊接技术。其中,焊料合金作为主要的或全部的连接材料,发挥着至关重要的作用。

1.1.2 电子器件微型化的趋势需要发展无铅焊料

现代微电子器件趋向于大规模集成化对焊点连接性能提出了更高的要求,同时也成为促进无铅焊料研究的重要驱动力。铅作为第二组元,在传统 Sn-Pb 系焊料中发挥着以下作用:

- (1) 铅降低纯锡的表面张力。纯锡表面张力为 550mN/m(505K),而 Sn-Pb

系焊料表面张力为 $470\text{mN/m}(553\text{K})^{[6]}$ 。

(2) 只要加入 0.1% 的铅,就能有效地抑制纯锡在 286K 时从白锡($\beta\text{-Sn}$)到灰锡($\alpha\text{-Sn}$)的同素异构转变^[7]。

(3) 作为溶剂材料,铅在液态时能促使其他组元,如锡和铜形成金属间连接(intermetallic bond)。

但是,随着大规模集成电路的发展和电子器件的微型化,电子器件中焊点的体积也变得非常微小,因此传统的 Sn-Pb 系焊料在面临这一挑战时受限于其物理极限,具体体现为

(1) 焊点的自然曲率半径 R 由焊点表面张力 γ 决定,即

$$R = \left(\frac{\gamma}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-1)$$

式中, ρ 为焊料合金密度; g 为重力加速度。Sn-Pb 系焊料具有的自然曲率半径为 2.2mm,已经超过了现代电子封装中焊点所要求的 0.5mm 间距^[8]。

(2) 在复杂的封装工艺中要求层叠焊接,每一层需要具有不同物理性能的焊料合金。因此,仅一种 Sn-Pb 系焊料难以全面满足所有要求,如针对不同工作温度区间的高低温无铅焊料。

另外,随着电子器件微细化和焊接技术的迅猛发展,电子器件的组装密度越来越高,焊点越来越小,其所承载的力学、电学和热学负荷则越来越重,对焊点的可靠性要求日益提高,传统的 Sn-Pb 系合金焊料抗蠕变性较差,不能满足现代电子工业对可靠性的要求,这就要求寻找新的能替代 Sn-Pb 系焊料而且抗蠕变疲劳性能好的焊料。

因此,微电子封装工艺中大规模集成化的发展趋势导致了焊点更加微型化和多功能化,客观上也对研究和发展替代传统 Sn-Pb 系焊料的无铅焊料起了重要的推动作用。

1.2 环境立法禁止含铅焊料的使用

发展无铅焊料的最初推动力来自于环境立法。Sn-Pb 系焊料的使用大约已有两千多年的历史,在现代电子装配工业中更是得到广泛应用。虽然在现代电子装配工业中铅用量仅占全世界铅用量的 0.5%,但由于电子设备更新快,大量的电子垃圾来不及处理就直接废弃或掩埋,它们会在酸雨环境中发生电化学反应而浸入土壤,污染水源。同时,微电子封装作业人员长期暴露在有铅的环境中,导致铅进入人体,危害人体健康^[9]。

现代医学研究表明:铅被人体吸收后,将与人体内的蛋白质结合,抑制人体内

蛋白质的正常合成功能,侵害人体中枢神经,造成精神混乱、贫血和高血压等疾病。而且,铅对儿童的危害尤其严重,它将影响儿童智力的正常发育。美国职业安全与健康管理局标准规定:成人血液中铅含量应低于 50mg/dL,儿童血液中铅含量应低于 30mg/dL^[10]。

鉴于铅的严重危害,目前全球许多国家和组织都通过立法来限制其使用和排放,其中包括在电子装配工业中积极推广使用无铅焊料。最初,电子行业无铅化的原始推动力来自于美国。20 世纪 80 年代后期,美国首次颁布了限制铅使用的法律——减少铅暴露条律(S. 729)、铅税法(H. R. 2479, S. 1347)。1992 年,美国国会提出了 Reid 法案,其中一点就是在电子组装行业中禁止使用含铅材料^[11]。近年来,北美国家电子制造协会(National Electronics Manufacturing Institution, NEMI)发展了一个 NEMI 的焊接无铅化计划,在 IPC(Institute of Interconnecting and Packaging Electronic Circuits)1999 年年会上倡导主要电子设备制造商在商业产品中使用无铅焊料^[12]。欧洲在这方面尤为积极,1994 年,北欧环境部长会议提出逐步取缔铅的使用,以减少铅对人类健康和生存环境的危害。1998 年,欧盟通过 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment)和 RoHS(Restriction of the use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electric Waste)第二次决议草案,提出自 2004 年 1 月 1 日起全面禁止使用含铅电子焊料,后来因为一些原因推迟至 2008 年 1 月 1 日。2003 年 1 月 27 日,欧盟通过了 2002/96/EC 法案,明确规定 WEEE 和 RoHS 指令自 2003 年 2 月 13 日生效,2006 年 7 月 1 日起在欧洲市场上销售的电子产品必须为无铅产品,同时各成员国必须在 2004 年 8 月 13 日前完成相应的立法工作^[13]。日本作为全球最大的消费电子制造国,虽然没有通过国家立法来直接限制使用含铅焊料,但其主要消费电子制造商却积极响应,纷纷承诺尽快实现电子装配无铅化。例如,日本电子工业协会就于 1998 年决定,主动在电子组装中实现无铅化组装,2002 年实现 50% 的产品无铅化的目标,2004 年则完全无铅化生产^[14]。

为了贯彻这些立法,美国、欧洲和日本还纷纷发布了作为指导性规划的“路线图(roadmap)”,具体描述了当前无铅化状况和发展目标。1999 年,美国 IPC 公布了美国第一版无铅路线图。2002 年,日本电子信息技术产业协会(JEITA)公布了日本的 2.1 升级版无铅路线图。2003 年 2 月, SOLDERTEC 发布了欧洲第二版无铅路线图。2002 年 12 月,世界无铅化国际峰会在日本东京举行。SOLDERTEC 和 JEITA 共同发起建立了国际无铅路线图框架性方案^[15]。

为紧跟世界无铅化潮流,我国信息产业部也很快颁布了一项《电子信息产品生产污染防治管理办法》,并于 2006 年 7 月开始执行,其中明确指出逐步限制包括铅在内的 6 种有害物质在电子产品中的使用,因此无铅化已成为电子产品发展的必

然。与国外相比,国内无铅焊料的研究还处在起步阶段,面临挑战,我国(包括香港及台湾地区)科研人员也积极投身到无铅化研究的行列中。因此,我国电子工业界要想在未来的国际市场中争得一席之地,必须进一步加大无铅封装的研究,集中力量尽快缩短与国际绿色封装技术的差距。

1.3 无铅焊料的发展进程

1.3.1 无铅焊料的性能要求

无铅焊料不仅仅是对合金成分的要求,更重要的是应满足随着电子器件微细化和焊接技术的迅猛发展,焊点所承载的力学、电学和热学的要求。需在传统 Sn-Pb 系焊料具有较低的熔点,良好的耐热性、可焊性、导电性以及较低的价格等优点的基础上,提高其他关键性能指标。因此,现代无铅焊料的研究应满足以下条件^[16,17]:

- (1) 熔点低,应近似于 Sn-37Pb 的共晶温度 183℃,大致为 180~220℃。
- (2) 物理性能与 Sn-Pb 系焊料相近或者更好,如塑性范围小,良好的导电性、导热性,良好的抗蠕变性能和抗疲劳性能,良好的润湿性等。
- (3) 与现有的液态助焊剂系统兼容。
- (4) 用于波峰焊接工艺中时,产生的浮渣少。
- (5) 高的储存寿命和性能。
- (6) 成本低,无铅焊料所需元素必须在世界范围内可以得到,数量上满足全球电子工业发展的需求,某些稀有金属,如铟和铋,只能用作无铅焊料合金的添加成分。
- (7) 替代合金焊料必须能够具有电子工业使用的所有形式,包括返修与修理用的锡线、锡膏用的粉末、波峰焊用的锡条以及预成型等。
- (8) 无毒性,所选用材料在现在和将来都不会污染环境。
- (9) 替代合金焊料应该是可循环再生的。

1.3.2 主要无铅焊料体系

为满足以上性能的要求,早期无铅焊料的研究主要集中在合金系的选取上^[16~20],即采用哪种焊料来替代传统的 Pb-Sn 系焊料。一般来说,合金系的选取仍然是以 Sn 为基础,在 Sn 中添加 Ag、Cu、Bi、Zn 和 In 等第二组元,并通过微量添加第三、第四种组元来调节焊料的熔点和机械物理性能,其中 Sn-Ag-Cu 系合金焊料最被看好^[21]。几种可能用于实际生产的共晶焊料合金的一些物理性能如表 1.1 所示。

表 1.1 一些共晶焊料的物理性能^[22~29]

性能	Sn-Ag	Sn-Cu	Sn-Zn	Sn-Ag-Cu	Sn-Pb
熔点/℃	221	227	199	217	183
密度/(g/cm ³)	7.36	7.31	7.27	7.45	8.36
电导率/(μΩ·cm)	10.5	10~15	15	10~15	14.6, 17
热导率/(W/(m·℃))	33	—	61	—	50.9
硬度(HV)	16.5	—	21.3	10.25	12.8

1. Sn-Ag 系

Sn-Ag 系焊料具有优良的机械性能,其拉伸强度及耐热老化性能都比 Sn-Pb 系共晶焊料优异,具有变形速度慢、至断时间长的蠕变特性,虽然延展性比 Sn-Pb 系共晶焊料稍差,但不存在延展性随时间加长而劣化的问题。Sn-Ag 系共晶焊料熔点偏高,通常比 Sn-Pb 系共晶焊料要高 30~40℃,润湿性差,而且成本高。熔点和成本高是 Sn-Ag 系焊料存在的主要问题^[30]。Sn-Ag 系焊料合金中生成的金属间化合物为 Ag₃Sn 相,其体积大小与 Ag 的含量有关,当 Ag 的含量低于 3.2% 时,不会有粗大片层状金属间化合物 Ag₃Sn 相生成^[31]。同时还与冷却速率有关,冷却速率越慢,金属间化合物 Ag₃Sn 相粗化越严重^[32],从而导致其抗拉强度和屈服强度降低,其原因是块状金属间化合物 Ag₃Sn 相的生成使焊接表面脆性增加、机械性能下降^[33],但如果能在 Cu 基板与 Sn-3.5Ag 焊料间的亚晶界上,或基体内部生成细小弥散分布的点状金属间化合物 Ag₃Sn 相上,可使焊点的连接可靠性得到增强^[34~36]。在 Sn-Ag 系焊料合金的基础上,大多数第三组元的加入都可降低熔点,提高拉伸强度与疲劳寿命,如 Sb^[37]、Cu、Bi、In^[38] 和 Zn^[39];Sb 组元的加入使金属间化合物析出相的尺寸细化^[40];组元 Cu、Bi 和 In 的加入会降低焊料合金韧性,且随第三组元的加入,其断口都将由韧性断裂转变为脆性断裂,而且随 Bi 组元的过多加入急剧降低^[39],组元 Bi 含量大于 7.0% 时将使 Sn-Ag 系焊料变脆,但可控制大块金属间化合物 Ag₃Sn 相的析出^[38];另外组元 In 的加入对提高焊料韧性有益,但在提高焊料合金强度和蠕变特性的同时,造成焊料表面易形成坚固的氧化膜,使润湿性大大降低^[30,39]。

2. Sn-Ag-Cu 系

组元 Cu 的加入提高了 Sn-Ag 系焊料合金与基板的润湿性,且能生成高质量焊点,共晶熔点为 217℃,较 Sn-Ag 焊料合金的熔点低,由于热机械性能好,在焊点受到无数的热循环和机械震动冲击的电子及自动化的应用中,其工作温度将达到 150℃。共晶 Sn-Ag-Cu 系焊料合金曾是走向实际生产中的极有前途的无铅焊料,

但由于其较高的生产成本,阻碍了它的广泛应用,因此低 Ag 含量的 Sn-Ag-Cu 系焊料成为研究开发的新目标^[41~44]。

3. Sn-Cu 系

Sn-Cu 系共晶焊料的抗拉强度较低,而延展率较高,抗疲劳性能好,同时其剪切强度与 Sn-Pb 系焊料合金相当。就润湿性而言,Sn-Cu 系共晶焊料被认为是在波峰焊和回流焊过程中最具潜力的 Sn-Pb 系焊料的替代品,而且由于成本低,在当前电子产业生产中 Sn-Cu 系焊料占有相当的市场份额。在 Sn-Cu 系焊料合金中,为改善性能加入少量 Ag 组元,形成低 Ag 含量的 Sn-Ag-Cu 系焊料,并在此基础上加入 Bi 组元可降低熔点,提高润湿性,但增加了熔程,从而引起焊点开裂^[45];组元 In 的加入可提高焊料硬度但降低了弹性模量和抗蠕变性能^[46]。

4. Sn-Bi 系

Sn-Bi 系无铅焊料以其低熔点(共晶熔点 139℃)而受到广大的青睐。然而 Bi 资源有限,价格比较昂贵,从一定程度上限制了 Bi 的大量使用。但是,鉴于 Bi 的某些优点,把 Bi 作为第三或第四组元添加到焊料合金中,改善焊料合金的性能,是一种切实可行的方法。实际上应用较多的是以 Sn-Ag(Cu)系焊料合金为基体,添加适量的 Bi 而组成的焊料合金^[47],焊料合金的最大优点是①随着 Bi 组元含量的增加其熔点降低,熔程也降低,使其与 Sn-Pb 系共晶焊料相近;②蠕变特性好,并提高了焊料合金的拉伸强度和硬度且具有良好的组织稳定性;③组元 Bi 的添加会使焊料的铺展率减小,浸润角增大,但其润湿性受杂质影响很大;④延展性也得到改善,这是因为组元 Bi 的加入可以缓解 Sn 与母材的过剩焊料合金反应,但反过来也会使连接界面变硬变脆,降低焊料的剪切强度,同时随焊料合金中组元 Bi 含量的增加,焊料合金的耐热疲劳性和延展性下降,也将使焊料合金变脆,使其加工性变差,不能加工成线材使用^[30,48]。

5. Sn-In 系

组元 In 的加入将改善润湿性并减小焊锡在液态下的表面张力^[49],还可提高延展性和抗疲劳性能^[50],但 In 资源较稀少、成本高,在焊锡中应控制组元 In 含量在较小的范围内^[38],因此 In 多用作第三组元加入到其他焊料合金系中。

6. Sn-Zn 系

Sn-Zn 系焊料是无铅焊料中唯一与 Sn-Pb 系共晶熔点接近的焊料,适合用于耐热性差的电子器件的焊接,但组元 Zn 的含量高于 9.0%后,熔点重新提高;机械性能好^[51],但 Zn 的集中对机械性能不利^[52];拉伸强度比 Sn-Pb 系共晶焊料好,延

展性大体与 Sn-Pb 系共晶焊料相同,可以拉制成线材使用;具有良好的蠕变性能,成本低、毒性小。但是,该焊料润湿性和稳定性差,容易腐蚀,暴露在大气中使用时,表面将形成的氧化膜,必须使用氮气保护或使用能溶解锌氧化膜的强活性助焊剂才能确保焊接质量。Sn-Zn 系中组元 Ag 的加入将导致金属间化合物 AgZn 相、 AgZn_3 相和 Ag_5Zn_8 相的生成^[53,54],可提高 Sn-Zn 系焊料的抗腐蚀性,使焊料熔点升高,但在组元 Ag 的含量不高的情况下,对焊料的熔化特性影响不大,由于金属间化合物 AgZn_3 相和 Ag_5Zn_8 相替代了富 Zn 相,导致焊料脆性增加,强度和弹性降低。上述金属间化合物的生成量随冷却时间的延长而增加,因此快速冷却可使焊料得到更好的拉伸强度^[55]。In 组元的加入可降低 Sn-Zn 系焊料合金的液相线和固相线。Sb 组元含量增加将使焊料的熔化温度升高。Bi 组元也可降低 Sn-Zn 系焊料合金的液相线和固相线,但随着组元 Bi 含量的增大,焊料的熔化间隔,即固液两相区间隔增大,此外,少量 Bi 熔在 Sn-Zn 系焊料合金基体中可增强抗拉强度,提高可焊性。一般情况下,因 Bi 具有脆性,大量 Bi 产生偏聚而使焊料合金强度降低。另外,Sn-Zn 系焊料随热时效温度升高,维氏硬度降低,组元 Bi 加入后在组织中偏析,反而可提高维氏硬度^[52,56,57]。组元 Al 的加入可增强抗氧化性,与 Zn 结合增强其抗腐蚀性,并对焊料与 Cu 基板间的扩散起阻碍作用^[58~60]。组元 Ga 可降低熔点,提高润湿性及可焊性,但润湿性与 Sn-Pb 系焊料仍有差距,其分布在 Sn 的基体中,提高拉伸强度,降低延展性,但会引起 Al 和 Zn 在晶界处偏聚^[61~63]。

另外还有一些焊料合金系,如 Sn-Au 系合金、Sn-Sb 系合金等,因成本、毒性及性能上的原因已不再是研究热点。上述主要二元无铅焊料性能对比见表 1.2。

表 1.2 主要无铅焊料与锡铅焊料的性能比较^[22,64]

焊料成分	熔点/℃	优点	缺点
Sn-37Pb	183	良好综合性能,成本低	组织易粗化,易蠕变
Sn-58Bi	139	高流动性	应变速率敏感,润湿性能差
Sn-3.5Ag	221	高强度,抗蠕变	熔点偏高,成本较高
Sn-0.7Cu	227	成本低,强度较高,延伸率高	熔点高,力学性能不如含 Ag 焊料
Sn-51In	120	润湿性好	熔点太低,塑性差,成本较高
Sn-9Zn	199	高强度,资源丰富	耐蚀性和润湿性差
Sn-5Sb	245	抗蠕变,强度高	熔点高
Sn-80Au	278	抗蠕变,耐腐蚀	硬,脆,熔点高,成本高

1.3.3 无铅焊料的微合金化

随着现代电子封装要求的不断提高,二元体系的无铅焊料早已不能满足实际使用要求。在二元合金系的基础上继续添加第三组元甚至第四组元已成为现代高