

无铅焊料的选择与对策

Choice of Lead-free Solder and its Countermeasure

罗道军 刘瑞槐*

中国赛宝实验室 (广州, 510610)

*特尔佳电子有限公司 (东莞 523900)

摘要 本文通过大量的数据信息分析了各研究机构在无铅焊料方面的研究成果,在目前流行使用的无铅焊料的基础上,进一步研究并比较了其中的 Sn-Cu 系列与具有专利限制的 SnAgCu 系列焊料在消费类电子产品组装的波峰焊工艺中使用的可靠性,同时研究并比较 Sn-Ag 系列焊料与 SnAgCu 系列焊料在回流焊工艺使用的情况。结果表明, Sn-Cu 共晶焊料在消费类电子产品组装的波峰焊工艺中完全可以取代 Sn-Ag-Cu 系列焊料,同时满足使用要求;而同样技术成熟的 Sn-Ag 共晶焊料也完全可以取代 SnAgCu 系列焊料在回流焊工艺使用,焊点的可靠性与成本可以媲美 SnAgCu 焊料,而且该二元合金在使用维护以及回收利用方面具有相当的优势。因此,国内相关企业应大力推动使用无专利限制的 SnAg 与 SnCu 共晶焊料,以改变国外专利产品在电子制造领域的统治地位,使我国企业在无铅化电子制造的潮流中占有一席之地。

关键词: 无铅焊料 可靠性 选择与对策 SnAgCu SnAg SnCu 共晶焊料

Abstract In this paper studies on lead-free solders have been analyzed on the base of numerous data from many research institutions. Meanwhile a comparison of Sn-Cu solder with SnAgCu patent solder has been carried out on reliability in consumer assemblies making in the aspect of wave soldering, as well as an application study of SnAg solder compared with SnAgCu solders in reflow process being presented. The results shows that the solder of eutectic SnCu can replace SnAgCu solder in the wave soldering process, and patented SnAgCu solders can be replaced by SnAg solders in reflow process respectively, which do not degrade the reliability of the solder joints anyway. However the ternary eutectic lead-free solders have quite some advantages over SnAgCu solders in reusing, recycling and cost. So it is really important to promote the application of SnCu and SnAg solder in our country which own no any solder patents.

Keywords: lead-free solder Reliability Choice and its countermeasure SnAgCu

前言

随着欧盟 WEEE 与 RoHS 的两个指令的实施日益临近以及国内电子产品污染防治办法的即将出台。国内电子制造业与焊料制造业的全面无铅化将越来越紧迫,在面临技术和设备升级与制造成本的巨大压力的同时,还面临具有技术优势的国外材料制造商在专利技术的限制,使得无专利的国内制造商尤其是材料供应商损失巨大的市场机会。其实,仔细研究无铅焊料的研究过程与技术细节,我们可以找到很好的突破口,即技术成熟以及可靠性数据丰富的二元共晶合金 SnCu 与 SnAg 分别在波峰焊工艺与回流焊工艺的使用方面与 SnAgCu 焊料具有相当的竞争力,而在成本、维护以及回收再利用方面更是具有优势,并且不受专利使用的限制。

本文将通过分析已有的研究成果,分析比对 SnAg、SnCu 与 SnAgCu 的技术性能数据以及它们的应用情况,并且进一步通过实验研究了 SnAg 与 SnAgCu 在回流工艺中的性能表现。

为国内企业在电子制造业中创造更多的市场机会寻找突破。

1 目前业界流行的无铅焊料使用情况

至今据不完全统计，无铅焊料的配方专利已经超过 100 多项，可是真正实用并为大家所接受的焊料并不多，并逐渐减少，原因是纷乱复杂多组成的无铅焊料会给电子制造业带来很大的成本；另一方面对无铅焊料替代共晶有铅焊料的要求也越来越高，比如(1) 电、力学性能良好、(2) 润湿性良好、(3) 无潜在的电解腐蚀或晶须生长、(4) 成本适中、(5) 可被加工成各种不同形式、(6) 可采用现有的焊剂系统，不需要采用氮气保护就能促进有效润湿、(7) 能够与市场上现行的波峰焊、SMT 和手工组装兼容等等。因此，对于取代 SnPb 共晶焊料的无铅焊料替代品，目前业界比较统一的认识就集中在 SnAgCu (SAC)、SnAg 以及 SnCu 共晶焊料，从纯技术的角度，SAC 合金被认为是最佳的选择。而 SAC 合金组成比例则有不同的看法和选择（详见表 1），最近为了确定最佳的替代组成以进一步提升焊料制造商及客户的市场竞争力，IPC 联合世界上各著名的材料制造商成立了“焊品价值委员会（Solder Product Value Council）” [1]共同研究比较各组成 SAC 的性能和可靠性，以期作为锡铅共晶合金的最佳替代者。

表 1 各组织或机构推荐使用的锡铅共晶焊料替代合金[From:leadfree.com 等]

| 组织或机构 | 原推荐的焊料合金 | 现今推荐的焊料合金 |
|-------------------------------------|---|---|
| NEMI (Nat. Elec. Manuf. Initiative) | Sn0.7Cu Sn3.5Ag SnAgCu | 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu for reflow soldering(217°C) 99.3Sn-0.7Cu for wave soldering (227°C) |
| NCMS | Sn3.5Ag CASTIN(SAC) Sn3.5Ag0.5Cu1.0Zn | / |
| ITRI | SnAgCu, Sn2.5Ag0.8Cu0.5Sb, Sn0.7Cu, Sn3.5Ag | |
| BRITE-EURAM IDEALS (EU) | 95.5Sn-3.8Ag-0.7Cu - an all purpose alloy,Other alloys with potential are 99.3Sn-0.7Cu, 96.5Sn-3.5Ag and SnAgBi | |
| JIEDA &JIETA | Wave Soldering: Sn0.7Cu , Sn3.5Ag Reflow:: Sn3.5Ag, Sn(2~4)Ag(0.5~1)Cu | Sn3.0Ag0.5Cu |

至于二元合金的共晶合金比例是比较固定的，由于 SnCu 的熔点温度偏高，以及润湿性偏低限制其在 SMT 回流工艺上的使用，但在波峰焊工艺上的使用量上甚至超过 SAC 合金。而 SnAg 则各种工艺上广泛采用，这从 SOLDERTEC 公司在整个欧盟的调查[2]情况可以看出，分别见图 1~2。综合以上分析，可以发现 SAC、SnAg 以及 SnCu 共晶焊料将是无铅焊料的最佳选择。

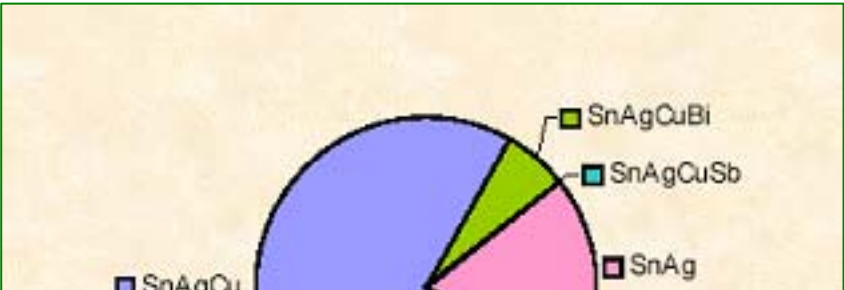


图 1 用于回流焊工艺合金选择调查（欧洲）

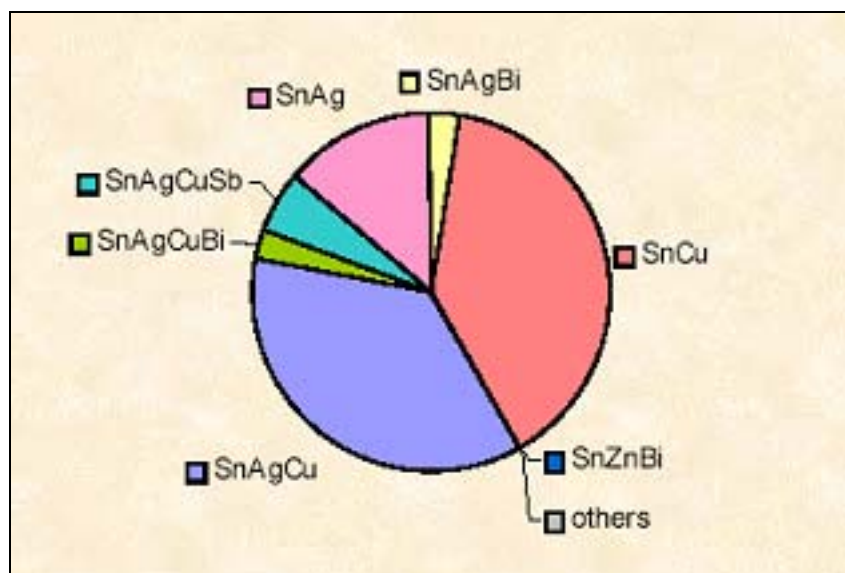


图 2 用于波峰焊工艺的合金选择调查（欧洲）

2 无铅焊料的性能比较

为了给电子制造商对无铅焊料的使用选择上提供依据，我们首先对最广泛使用的几个候选合金的技术性能与可靠性进行比较，然后材料的用户再根据客户的要求、自己产品的特点以及成本的分析作出最佳的选择。在没有现成无铅工艺技术标准的前提下，将其与锡铅共晶焊料的指标一起比较。

2.1 物理性能

影响电子制造工艺及其产品可靠性的焊料物理性能主要包括：熔点温度（或液相线与固相线）、表面张力、密度、电阻率、热导率以及热膨胀系数，详见表 2。在熔点方面，低或越接近铅锡共晶焊料将越有利，可以降低高温对元器件、PCB 的损伤以及减少能耗，这方面 SAC 合金具有一定的优势；这方面 SnCu 的较差，只能在波峰焊工艺上使用。表面张力则会影响焊料的润湿性能，这方面 SnAg 合金较好，且由于银的抗氧化性能稍好，使得氮气保护对其无明显效果，因此使用该焊料可不必使用氮气保护，节约制造成本。各无铅焊料在密度方面没有明显差异。电阻率方面 SnAg 合金表现最好，造成传输信号的损失最小。热导率越大焊点的散热越快，可以改善器件的可靠性，而热导率各候选者间则没有明显差别。在

CTE 方面由于缺乏相关数据无法进行比较，但都比铅锡共晶焊料大，将会拉大对铜焊盘的差距，显然对疲劳寿命影响会增大。

表 2 部分无铅焊料的物理参数

| 性能参数 | Sn3.5Ag | Sn0.7Cu | SnAgCu | Sn63Pb37 |
|------------------------|---|--|----------------------------|---|
| 熔点（℃） | 221 | 227 | 217 | 183 |
| 表面张力 （dyne/cm） | 460（260℃,air） 431（271℃,air） 493（271℃,N ₂ ） | 491（277℃,air） 461（277℃,N ₂ ） | 510 （Sn2.5Ag0.8Cu0.5Sb） | 380（260℃,air） 417（233℃,air） 464（233℃,N ₂ ） |
| 密度(g/cm ³) | 7.5 | 7.3 | 7.5 | 8.4 |
| 电阻率（μΩcm） | 10.8 | 10~15 | 13 | 15 |
| 热导率(W/cm.℃) | 0.33（85℃） | — | 0.35（85℃） | 0.5（30~85℃） |
| 热膨胀系数 （CTE，ppm/K） | 30 | — | — | 25 |

2.2 机械性能

焊点的机械强度性能除了受工艺的影响以外，主要由材料的性能来决定，材料性能中与焊点性能密切相关的主要包括抗拉强度、剪切强度与延展率，前二者主要影响焊点的强度以及 PCBA 互连的可靠性，而延展率则决定焊材在使用或加工时的适应性，各焊料的延展率均无明显差异，都可以满足制造与使用的要求。但是机械性能或强度这方面，各研究报告给出的结果差别明显，可能是受工艺的影响的缘故。表 3 与图 3 仅给出部分数据。可以看出，在强度方面，除了 SnCu 的抗拉强度较低外，其余无铅焊料差别不大，但基本都比铅锡共晶焊料的强，其实也就满足了替代锡铅共晶焊料的要求。

表 3 各无铅材料的机械性能（Source From: NPL）

| 性能参数 | | Sn3.5Ag | Sn0.7Cu | SnAgCu | Sn63Pb37 |
|--------------------------------|------|---------|---------|--------|--------------|
| 抗拉强度（Mpa） | | 35 | 23 | 48.5 | 46 |
| 剪切强度（Mpa） *(1mm/min,reflow) | | 27 | 20-23 | — | 23 |
| | | 39* | 28.5* | — | 34.5*(60/40) |
| 焊点（N/mm2,20℃） | | 27 | 23 | 27 | 23 |
| 焊点（N/mm2,100℃） | | 17 | 16 | 17 | 14 |
| 杨氏模量(GPa) | | 26~56 | / | / | 15.7~35 |
| 豫变强度 N/mm ² | 20℃ | 13.7 | 8.6 | 13 | 8.0 |
| | 100℃ | 5 | 2.1 | 5 | 1.8 |
| 延展率（%） | | 39 | 45 | 36.5 | 31 |

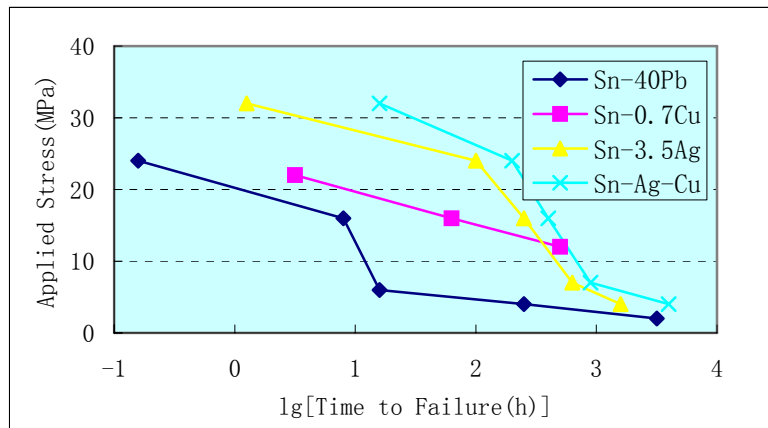
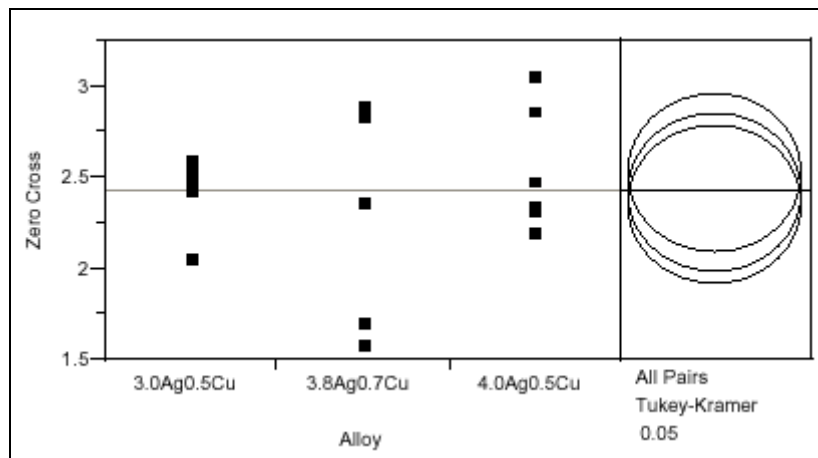


图 3 Creep-rupture data for several candidate lead-free alloys compared to 60Sn-40Pb at 25°C

2.3 润湿性能

焊料润湿性能直接影响到焊点的可靠性,润湿性能通常用润湿力天平来测量并用润湿时间以及最大润湿力来表示。IPC—SPVC 用此方法评估了不同组成的 SAC 合金的润湿性,结果发现其中(零交时间与最大润湿力)并无差异,见图 4。各候选合金与锡铅共晶合金的润湿性比较见图 5,同样条件下其润湿能力按如下顺序增加: SnCu<SnAg<SnAgCu<Sn63Pb37。同时也可以看出 SnAg 与 SnAgCu 相差甚微,高温时各合金的润湿性差异更小,特别是在波峰焊的温度条件下 SnCu 的劣势就更小,这就是该焊料在波峰焊工艺上得到广泛应用的主要原因。



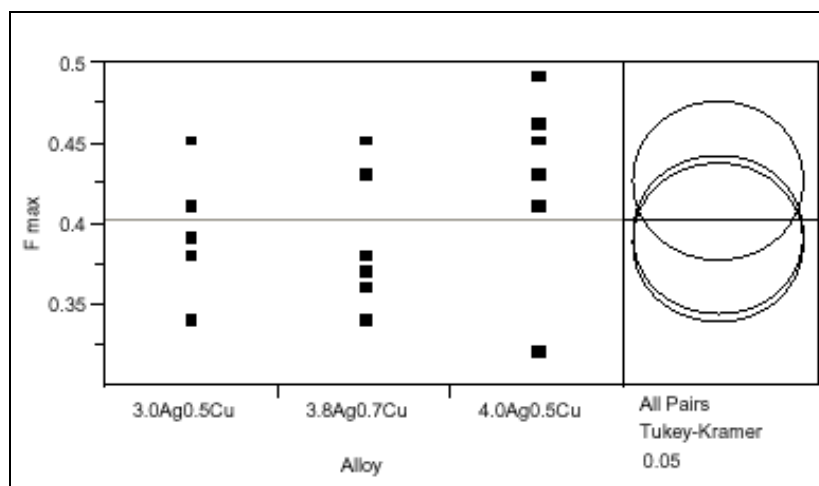


图 4 不同组成的 SAC 的润湿性评估结果 (from : IPC-SPVC-WP-006)

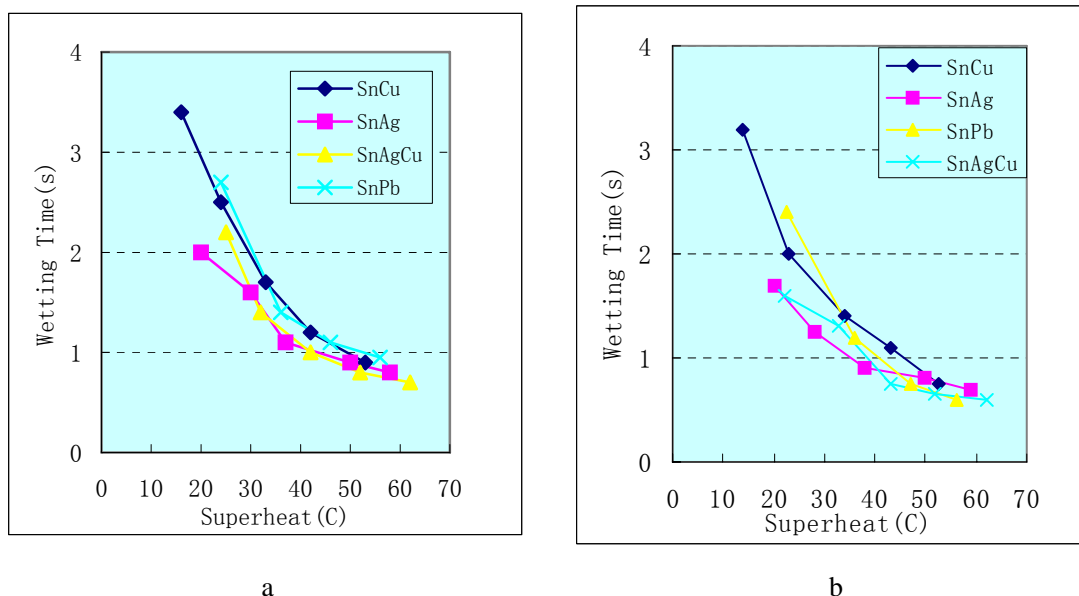


图 5 Wetting times as a function of superheat using copper coupons with a range of solder alloys and 0.5 percent activated flux. (a) Air and (b)nitrogen 【3】

2.4 可靠性

焊点的可靠性一直是各电子制造商最关注的指标，焊料本身除了基本的性能指标外，本身无所谓可靠性问题，因此，都是通过相同的工艺制造成焊点后来比较其可靠性的。焊点的可靠性一般是通过温度循环考察其疲劳寿命来表示，当然还有跌落以及震动的方式来评价。由于影响焊点可靠性的因素非常多，且可靠性评估非常耗时，目前很难给出具体统一的数据来，IPC-SPVC 第二阶段的研究结果也没有出来，因此根据对已有数据的分析，一般认为，焊点的疲劳寿命按如下顺序增加：SnPb<SnCu<SnAg~SnAgCu。

3 工程试验研究

根据以上的分析，我们发现在无铅焊料的选择方面，SnCu 共晶焊料完全可以替代 SAC 合金在波峰焊工艺上使用，不仅可靠性能满足使用要求，同时成本较低，维护以及回收都具有明显的优势。但在回流焊工艺上 SAC 合金就具有明显优势，原因是其熔点温度低，对工

艺的适应性好，但由于受专利的使用限制，因此，性能不错的 SnAg 合金也是不错的选择，不过许多用户并不放心，于是我们专门安排了二者在回流工艺上的使用研究。

3.1 试验方案与方法

考虑为了适应各种情况，选用了不同规格的元器件、不同可焊性涂层的 PCB 以及要考察的焊料的焊锡膏，详细的资料见结果部分。具体将试验方案设计如下（图 6），

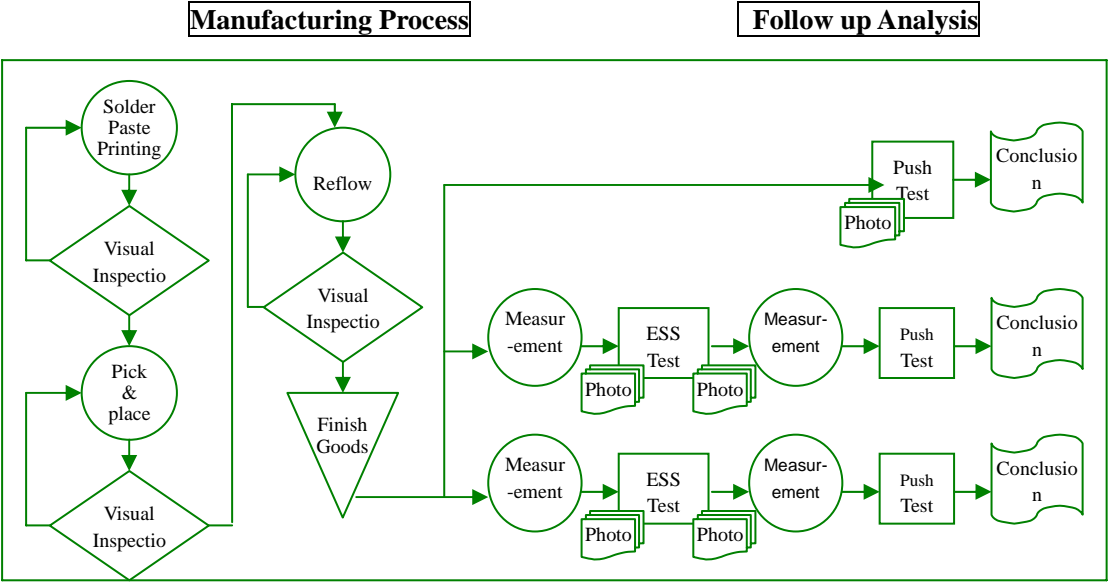


图 6 无铅焊料试验评估方案

3.2 试验结果

3.2.1 推拉强度测试结果

在回流工艺条件一致的情况下，使用不同可焊性涂覆层的 PCB 焊盘与焊料组合，同时还焊盘大小与钢网开口规格之比的影响，结果发现 OSP 的 PCB 上使用 SnAg 比 SAC 的合金的推力基本一致，甚至要大。同时也都比铅锡合金的大，详见图 7 与表 4。

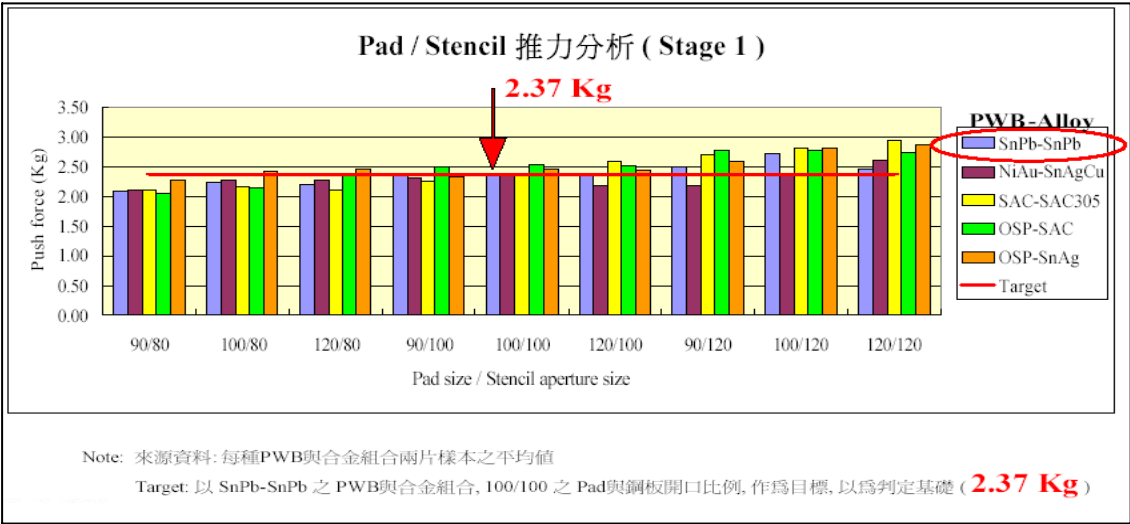


图 7 焊点推力测试结果与分析
Alloy Selection: 以 SnAg 最佳，其次为 SnAgCu。

表 4 不同 PCB 涂层与合金组合的推力比较

| Push force (Kg) | Alloy | SnBi(有锡裂现象,不良率:150000DPPM) | SnAgCuBi(有氣孔与锡裂现象,不良率:100000DPPM) | SnAg | SnAgCu | | SnPb |
|--------------------|-------|----------------------------|-----------------------------------|------|--------|------|------|
| | | PWB Finish | | | | | |
| OSP | | 2.09 | 2.75 | 2.82 | 2.7 | | — |
| NiAu | | 2.40 | 2.88 | 2.74 | 2.68 | | — |
| Ag | | 1.83 | 2.45 | 2.72 | 2.52 | | — |
| SnAgCu | | 305L | | | 2.66 | 2.69 | — |
| | | 305H | | | 2.68 | | — |
| | | 405 | | | 2.74 | | — |
| SnPb | | — | — | — | — | | 2.43 |
| Average | | 2.11 | 2.70 | 2.76 | 2.63 | | — |

3.2.2 环境试验后的推力分析

对用各焊料制造的 PCBA 焊点进行温度冲击试验 (ESS), 条件为: $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$, 过程 5 分钟, 高低温各停留 10 分钟, 100 次冲击后测试其推力, 以推力大于 2.37Kg 为合格. 结果见表 5。

表 5 ESS 试验后的推力测试结果

| Alloy PWB finish | SnBi | SnAgCuBi | SnAg | SnAgCu | SnPb |
|---------------------|------|----------|------|--------|-------|
| OSP | NG | NG | OK | OK | — |
| NiAu | NG | NG | OK | OK | — |
| Ag | NG | NG | NG | NG | — |
| SnAgCu | — | — | — | OK | — |
| Sn/Pb | — | — | — | — | Basis |

3.2.3 可靠性试验后焊点推力分析

依次分别对用各焊料制造的焊点进行可靠性测试, 包括高温高湿 (85°C , 85%RH, 96h)、温度循环 (-40°C , 125°C 各 30min, 100cycles), 随机震动 2.09g 每轴各一小时。试验完成后测试推力。结果见表 6~7。

结果显示, 无论是可靠性与性能指标方面, SnAg 共晶合金均可以媲美 SnAgCu。有些方面甚至稍好。因此, 虽然相比之下 SnAg 的熔点要高出 SAC 合金四度, 可是实际使用的结果却影响不大, 难怪许多机构或用户仍然选择使用 SnAg 焊锡膏作为锡铅焊料的替代品。可焊性涂层的对焊点影响在此不作分析。

4 结论与对策

经过以上的测试以及分析, 基本上可以确定: 如果可以选用两种无铅焊料来替代铅锡焊料的化, 即电子制造业能够承担起这个成本, 就未必一定得确定 SAC 合金为唯一得替

代材料，其实目前即使是锡铅焊料，也不是单一合金品种。因此在无铅化的电子制造中，在波峰焊工艺方面，可以选择 SnCu 共晶合金，而在回流工艺则可以使用 SnAg 共晶合金，这样以来受专利限制的国内材料企业或制造业就可以不支付相应的专利使用费，无疑可以降低制造成本。同时，由于二元合金的使用维护以及将来的循环回收再利用具有明显的优势，只要国内企业共同努力，可以预计，二元共晶合金在未来无铅化的浪潮中前途光明。

表 6 可靠性试验后的推力测试结果（均值）

| Alloy Push force (Kg) PWB Finish | SnBi | SnAgCuBi | SnAg | SnAgCu | | SnPb |
|---|------|----------|------|--------|------|------|
| | | | | | | |
| OSP | 1.76 | 1.92 | 2.29 | 2.26 | | — |
| NiAu | 1.54 | 2.01 | 2.21 | 2.15 | | — |
| Ag | 2.22 | 2.57 | 2.56 | 2.09 | | — |
| SnAgCu | 305L | | | 2.16 | 2.12 | — |
| | 305H | | | 2.00 | | — |
| | 405 | | | 2.19 | | — |
| SnPb | — | — | — | — | | 1.97 |
| Average | 1.84 | 2.17 | 2.35 | 2.17 | | — |

表 7 不同规格元器件与焊料组合的焊点可靠性试验后的推力测试结果

| Alloy Push Force (Kg) Component (Finish) | SnBi | SnAgCuBi | SnAg | SnAgCu | SnPb |
|--|------|----------|------|--------|------|
| 0603C (Sn) | 1.06 | 0.85 | 0.97 | 1.09 | 1.12 |
| 0805C (Sn) | 2.27 | 2.26 | 2.41 | 2.38 | 2.35 |
| 0603R (Sn) | 1.5 | 1.49 | 1.75 | 1.88 | 1.78 |
| 0805R (Sn) | 2.75 | 2.83 | 2.93 | 2.95 | 3.07 |
| Diode (Sn) | 2.25 | 1.76 | 2.78 | 3.46 | 2.50 |
| Micro-Melf (Sn) | 2.11 | 1.30 | 2.30 | 2.52 | 2.55 |

参考文献

- [1] ROUND ROBIN TESTING AND ANALYSIS LEAD-FREE ALLOYS TIN, SILVER and COPPER, IPC-SPVC-WP-006, IPC 2003.07
- [2] European Lead-Free Technology Roadmap, Soldertec: Version 1.2 - 2002
- [3] Electronics Manufacturing, John H. LAU, C. P. Huang, Ningcheng LEE

作者联系方式:

地址: 广州市天河区东莞庄路 110 号 邮编: 510610

电话: 020-87237161 Fax: 02087237185, ludj@ceprei.com