

学校编码: 10384

学号: 20720081150601

分类号 _____ 密级 _____

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

部分无铅焊料体系动力学研究

Kinetic Investigation of Some Lead-free Solders Systems

上官宁

指导教师姓名: 刘兴军 教授

专业名称: 材料学

论文提交日期: 2011年5月

论文答辩日期: 2011年6月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011年5月

部分无铅焊料体系动力学研究

上官宁

指导教师

刘兴军
教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

无铅焊料的研究是电子封装领域研究的热点之一。本研究在已有的无铅焊料热力学设计系统基础上，对无铅焊接材料 Sn、Ag、Cu、In、Sb 等纯组元和部分二元系的动力学参数进行优化以建立无铅焊接材料动力学数据库。无铅焊料热力学数据库和动力学数据库的建立可以减少大量的无铅焊料设计过程中的实验、减小设计开发成本，并且为界面反应研究提供了一个很有效的工具。本研究的主要内容如下：

(1) 根据文献报道的部分纯组元在稳定结构当中的动力学参数、本研究采用的根据经验公式计算的部分纯组元在亚稳状态下中的动力学参数、利用 DICTRA 软件根据文献报道的实验数据对部分纯组元在稳定结构中和液相中自扩散系数进行优化得到的动力学参数，确定了无铅焊料动力学数据库中纯组元的原子移动能力参数。

(2) 利用 DICTRA 软件，根据文献报道的杂质扩散、示踪扩散、本征扩散、互扩散、浓度成分曲线等实验数据对 Ag-X (Zn, Cd, Sn) 各二元系的动力学参数进行了优化和评估，计算结果与实验数据取得了良好的一致性。

(3) 利用 DICTRA 软件，根据文献报道的杂质扩散、示踪扩散、本征扩散、互扩散、浓度成分曲线等实验数据对 Sn-X (Cu, Ni, Au) 各二元系的动力学参数进行了优化和评估，计算结果与实验数据取得了良好的一致性。

(4) 基于本研究的成果和文献报道的其他二元系动力学信息，初步建立了 Sn-Ag-Cu-Ni-Au-Al-Zn-Cd 系无铅焊料动力学数据库，并介绍了无铅焊料动力学数据库在预测焊料的扩散偶及界面反应方面的应用。

关键字：无铅焊料；DICTRA；动力学；扩散；界面反应

厦门大学博硕士学位论文摘要库

ABSTRACT

Many investigations have focused on the development of Pb-free solders. Based on the thermodynamic database, the self-diffusion coefficients of Sn, Ag, Cu, Sb, Zn, In, Bi and some binary systems were assessed in the frame of DICTRA to establish the kinetic database. The thermodynamic and kinetic calculations have been recognized as an important tool in the design of materials and investigation on interfacial reaction, because it significantly decreases the amount of experimental work. The details of the results are described as follows:

(1) Based on the kinetic parameters of some pure elements in their stable structures optimized in the frame of DICTRA, and the kinetic parameters of some pure elements in the Fcc_A1, Bcc_A2, and Hcp_A3 structures calculated from empirical relation, the kinetic database for pure elements was established.

(2) Based on the experimental data of impurity diffusion coefficients, tracer diffusion coefficients, intrinsic diffusion coefficients and interdiffusion coefficients, kinetic parameters in the sub-binary systems of the Ag-X(Zn, Cd, Sn) were optimized in the frame of DICTRA, and a good agreement between calculated and experimental results was obtained.

(3) Based on the experimental data of impurity diffusion coefficients, tracer diffusion coefficients, intrinsic diffusion coefficients and interdiffusion coefficient, kinetic parameters in the sub-binary systems of the Sn-X(Cu, Ni, Au) were optimized in the frame of DICTRA, and a good agreement between calculated and experimental results was obtained.

(4) Based on the achievement of this work and the kinetic information from other reference, the kinetic database for Sn-Ag-Cu-Ni-Au-Al-Zn-Cd system was established, its application in the simulation of diffusion couple and the movement of interface in the soldering process were illustrated.

Key words: Pb-free solders; DICTRA; Kinetics; Diffusion; Interface Reaction

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 无铅焊料的研究背景	1
1.2 无铅焊料的组成及性能要求	2
1.3 无铅焊料的发展现状	3
1.4 焊料与基板间的界面反应的研究	5
1.5 无铅焊料热力学与动力学研究现状	6
1.6 本论文的研究目的及主要内容	8
参 考 文 献	12
第 2 章 动力学模型	16
2.1 扩散通量的计算	16
2.2 纯组元在稳定结构中的自扩散与杂质扩散系数的优化	17
2.3 纯组元在亚稳结构中的自扩散系数的计算	18
2.4 二元系端际固溶体动力学参数的优化	19
2.5 二元系液相动力学参数的优化	19
2.6 二元系中间化合物动力学参数的优化	20
2.7 DICTRA 软件与程序	21
参 考 文 献	22
第 3 章 Ag-X(Zn,Cd,Sn) 二元系动力学优化与评估	23
3.1 Ag-Zn 二元系	23
3.1.1 引言	23
3.1.2 Ag-Zn 二元系动力学实验信息	23
3.1.3 计算结果与讨论	23
3.2 Ag-Cd 二元系	31
3.2.1 引言	31
3.2.2 Ag-Cd 二元系动力学实验信息	31
3.2.3 计算结果与讨论	31
3.3 Ag-Sn 二元系	39
3.3.1 引言	39
3.3.2 Ag-Sn 二元系动力学实验信息	39
3.3.3 计算结果与讨论	40

参 考 文 献	48
第 4 章 Sn-X(Cu,Ni,Au) 二元系动力学优化与评估	52
4.1 Sn-Cu 二元系动力学参数优化	52
4.1.1 引言.....	52
4.1.2 Cu-Sn 二元系动力学实验信息	52
4.1.3 计算结果与讨论.....	53
4.2 Sn-Ni 二元系.....	58
4.2.1 引言.....	58
4.2.2 Sn-Ni 二元系动力学实验信息	58
4.2.3 计算结果与讨论.....	58
4.3 Sn-Au 二元系动力学参数优化	67
4.3.1 引言.....	67
4.3.2 Sn-Au 二元系扩散实验信息	67
4.3.3 参数优化结果与讨论.....	67
参 考 文 献	74
第 5 章 无铅焊料动力学数据库的初步建立与应用	77
5.1 无铅焊料动力学数据库的初步建立	77
5.1.1 纯组元在稳定结构中自扩散系数的优化与计算.....	77
5.1.2 纯组元在亚稳结构中自扩散系数的优化与计算.....	80
5.1.3 无铅焊料纯组元动力学数据库建立.....	80
5.1.4 Sn-Ag-Cu-Ni-Au-Al-Zn-Cd 系动力学数据库的初步建立	81
5.2 无铅焊料动力学数据库的应用	89
5.2.1 固相扩散偶成分曲线的预测.....	89
5.2.2 气固扩散偶成分曲线的预测.....	89
5.2.3 液固界面反应过程界面移动的预测.....	89
参 考 文 献	98
第 6 章 总 结	100

CONTENTS

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background of lead-free solders	1
1.2 Characters of the elements and Property requirements of lead-free solders	2
1.3 Development of lead-free solders	3
1.4 Investigation on the interfacial reactions	5
1.5 Development of the thermodynamic and kinetic lead-free Solder	6
1.6 Objective and major contents of this work	8
References	12
Chapter 2 Kinetic models	16
2.1 Calculation of diffusion	16
2.2 Optimization of self-diffusion for pure elements in stable structures	17
2.3 Calculation of self-diffusion for pure elements in metastable structures	18
2.4 Optimization of solid solution in binary system	19
2.5 Optimization of liquid phase in binary system	19
2.6 Optimization of intermediate phase in binary system	20
2.7 Introduction of DICTRA software	21
References	22
Chapter 3 Kinetic assessment of Ag-X(Zn,Cd,Sn) binary systems	23
3.1 Ag-Zn binary system	23
3.1.1 Introduction	23

3.1.2 Experimentnal information	23
3.1.3 Kinetic calculation and discussion	23
3.2 Ag-Cd binary system	31
3.2.1 Introduaction	31
3.2.2 Experimentnal information	31
3.2.3 Kinetic calculation and discussion	31
3.3 Ag-Sn binary system	39
3.3.1 Introduaction	39
3.3.2 Experimentnal information	39
3.3.3 Kinetic calculation and discussion	39
References	40
Chapter 4 Kinetic assessment of Sn-X(Cu,Ni,Au) binary systems	52
4.1 Sn-Cu binary system	52
4.1.1 Introduaction	52
4.1.2 Experimentnal information	52
4.1.3 Kinetic calculation and discussion	53
4.2 Sn-Ni binary system	58
4.2.1 Introduaction	58
4.2.2 Experimentnal information	58
4.2.3 Kinetic calculation and discussion	58
4.3 Sn-Au binary system	67
4.3.1 Introduaction	67
4.3.2 Experimentnal information	67
4.3.3 Kinetic calculation and discussion	67
References	74
Chapter 5 Establishment and application of the kinetic database for lead-free solders	77

5.1 Establishment of the kinetic database for lead-free solders	77
5.1.1 Optimization of self-diffusion for pure elements in stable structures	77
5.1.2 Calculation of self-diffusion for pure elements in metastable structures.	80
5.1.3 Development of the database for pure elements	80
5.1.4 Development of the database for Sn-Ag-Cu-Ni-Au-Zn-Cd system	81
5.2 Applications of kinetic database for lead-free solder	89
5.2.1 Prediction of solid/solid diffusion couple	89
5.2.2 Prediction of Vapor/solid diffusion couple	89
5.2.3 Movement of interface in the interfacial reaction	89
References	98
Chapter 6 Summary	100

第1章 绪论

1.1 无铅焊料的研究背景

随着电子信息产业的日新月异，电子产品继续向小型化、便携式方向发展，诞生了一些新型的SMT、MCM封装技术。微电子器件中焊点的形态和结构也发生了很大变化，体积越来越小，组装密度也越来越高，随之芯片发热量急剧上升，寿命下降，其原因是在微电子集成电路以及大功率整流器件中，材料之间散热性能不佳、热疲劳以及热膨胀系数不匹配。同时微电子器件所承受的力学、电学和热力学载荷也越来越重，对可靠性的要求呈指数级增长^[1]。Sn-Pb钎料的使用具有悠久的历史，在我国春秋时期就已经开始应用。随着电工业的兴起和发展，Sn-Pb焊料成为电子组装中应用最广泛的焊料，Sn-37Pb和Sn-95Pb (wt.%)是传统的低温和高温焊料。

Sn-37Pb (wt.%) 共晶合金焊料熔点为 183℃，它为焊接工艺提供了较低的工作温度^[2]。由于纯 Sn 有生长晶须的倾向，而铅的加入能非常有效地抑制晶须的生长^[3]。同时，Pb 降低了纯 Sn 的表面张力，使焊接材料在多种界面表现出的铺展性能得到较大改善，提高了焊点可靠性^[4]。此外，Pb 的加入有效阻止了焊接材料在温度降低到 13℃时白锡(Sn)向灰锡(Sn) 的相变^[4]，增加了焊点的可靠性。在焊接时，作为溶剂金属，Pb 有利于与其它焊点元素如 Sn 和 Cu 等在液态下扩散而快速形成有中间相的连接^[5]。并且 Pb 很容易获得，而且价格低廉，使得 Sn-Pb 合金成为电子工业中应用最广泛的焊接材料。

然而铅是一种有毒元素^[6,7]，长期与含铅物质接触，铅将会通过皮肤渗透呼吸系统和消化系统等各种方式进入人体，并且在体内聚集而不能排出。铅与体内的蛋白质会强烈结合造成身体的各项功能紊乱，神经系统和泌尿系统产生病变。尤其是对少年儿童，少量的铅中毒会引发儿童的多动症。另外体内过量的铅也是诱发尿毒症的重要原因之一^[7]。

据统计，全世界每年电子产品废弃物中含铅量约为几千吨。绝大部分电子

产品废弃物都被直接丢弃或掩埋。其中的铅会逐渐溶入土壤，尤其会在酸雨的作用下变成溶于水的盐类，并进入地下水中，经过各种循环方式又进入人们生活用水中，极大的威胁人类的身体健康和生存环境。无铅化建议始于美国，但后来日本和欧洲制定了法规强制要求无铅化工艺的实行。欧盟于 1998 年 4 月提出的 WEEE/ROHS 指令案^[8]，已于 2003 年 2 月 13 日生效，并要求其成员国要在 2004 年 8 月 13 日前将该指令案的内容纳入本国法律条文中。这两个指令案对电气废弃物的处理和电子产品中有毒物质的处理做了规定。ROHS 指令要求从 2006 年 7 月 1 日起在新制造的电子设备中禁止使用 4 种金属（铅、镉、汞、6 价铬）和聚溴二苯醚、聚溴联苯，现有国家相关规则必须在此时间后更改。WEEE 指令除对含以上 6 种污染物质的报废电子电气设备的回收和处理做出特殊规定外，还规定回收费用由生产者承担，2005 年 8 月 13 日前交付回收费用。日本在无铅化进程中，特别是产业化进程中走在世界的前列^[9]。日本领导世界无铅焊接技术潮流，其主要公司在 1999 年就宣布实施无铅计划为：日立公司在 2001 年实现无铅，已建成 36 条无铅电装生产线；松下公司在 2001 年前全部消费电子产品实现无铅；索尼公司在 2001 年除发展高密度封装技术外，产品实现无铅化；东芝 2002 年对手机实现无铅化封装；富士通 2002 年 12 月实现所有产品无铅化。目前，日本电子工业发展协会(JEIDA--Japan Electronic Industry Development Association)已提出新产品中的无铅化规划，含铅的焊料应用只能延续到 2005 年为止。日本许多家大公司已大批量生产无铅环保电子产品，这些公司有 TOSHIBA、SONY、NEC 和 HITACHI 等。日本的行动激发了欧洲和美国，使他们也加速了无铅化技术的开发与应用。面临挑战，我国（包括香港及台湾）科研人员也积极投身到无铅化研究的行列中，政府也及时制定了《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，因此无铅化已成为电子产品发展的必然趋势。

1.2 无铅焊料的组成及性能要求

无铅的定义，目前为止尚没有国际通用定义。可借鉴标准有，管道焊接用

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库