评述

近十年中国无铅钎料研究进展

张亮^{①*}, TU KingNing^②, 陈信文^③, 范晖^①, 陆向宁^①, 胡小武^④, 钟素娟^⑤, 杨帆^①

① 江苏师范大学机电工程学院, 徐州 221116;

② Department of Materials Science and Engineering, University of California, Los Angeles, CA 90095, USA;

③ 台湾清华大学化学工程系, 新竹 30013;

④ 南昌大学机电工程学院, 南昌 330031;

⑤ 郑州机械研究所新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001

* E-mail: zhangliang@jsnu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-15; 接受日期: 2016-04-20

国家自然科学基金(批准号: 51475220, 51305179, 51465039, 51305178)、中国博士后科学基金(批准号: 2016M591464)、江苏省自然科学基金(批准号: BK2012144)、江苏省“青蓝工程”中青年学术带头人计划、新型钎焊材料与技术国家重点实验室开放课题(批准号: SKLABFMT-2015-03)和江苏师范大学高层次后备人才计划(批准号: YQ2015002)资助项目

摘要 针对近十年中国研究者关于新型无铅钎料研究问题, 评述了无铅钎料的研究进展及发展趋势. 首先分析了不同无铅钎料的特性, 探讨合金化、颗粒强化以及纳米化在新型无铅钎料研究中的作用. 其次探讨无铅钎料辅助钎剂的作用以及新型钎剂的研究进展. 再次阐述了无铅钎料在电子工业中的应用情况, 探讨其可靠性. 最后针对无铅钎料的未来发展进行展望, 分析其研究与应用过程中存在的问题及解决办法, 为新型无铅钎料的进一步研究提供理论支撑.

关键词 无铅钎料, 合金化, 颗粒强化, 纳米化, 可靠性

1 引言

随着电子工业的快速发展, 工业界因为 Pb 的毒性致使含铅钎料被广为关注, 欧盟及欧洲议会于 2003 年实施两项指令(WEEE & RoHS) 禁止铅在电子材料中的应用^[1], 因此新型无铅钎料的研究成为近十年来电子工业界一项重要的研究课题. 特别是中国电子工业界企业和科研院所的研究者们针对无铅钎料的研究有着丰富的研究成果.

近十年来, 不管是专利还是期刊论文, 中国电子

工业界均出现大量的研究成果. 国内研究者所获得的新型无铅钎料均是在已有的无铅钎料(SnAgCu, SnZn, SnCu 和 SnAg)基础上进行改性, 通过添加合金元素、金属颗粒、纳米线等改善钎料的某一性能或者综合性能. 但是这一系列的添加并不能在根本上解决无铅钎料的缺点, 例如 SnZn 钎料的润湿性差, 添加稀土元素 Ce 可以提高 SnZn 钎料的润湿铺展能力, 但是提升的幅度毕竟有限. 为了配合新型钎料的使用和推广, 诸多研究者也提出了其他的想法, 例如研发配套的钎剂, 辅助钎料的使用; 选择合适的基板镀

引用格式: 张亮, Tu K N, 陈信文, 等. 近十年中国无铅钎料研究进展. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 767-790

Zhang L, Tu K N, Chen S W, et al. Development of lead-free solders in China during the past decade (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 767-790, doi: 10.1360/N092015-00212

层, 控制界面层金属间化合物的生长, 改善钎料的使用性能. 尽管针对无铅钎料成果斐然, 但是真正应用于电子工业的产品还相对较少, 究其原因可以归结于系列新型无铅钎料的“不可控因素”, 例如含稀土无铅钎料无论在润湿性、力学性能和可靠性均有较高的使用价值^[2], 但是稀土相引起的锡须会导致电路短路^[3], 阻止了含稀土无铅钎料的应用. 另外, 由于电子器件需要长时间的服役, 新型无铅钎料会随着服役环境的变化而发生微观组织演化, 添加的合金元素、纳米颗粒甚至纳米线在焊点疲劳可靠性中所扮演的角色仍未可知. 因此新型的系列无铅钎料研究对于国内研究者而言还基本上局限于学术研究.

但是对于新型的 3D 封装而言, 颗粒增强的新型无铅钎料似乎看到了应用的曙光. 3D 封装芯片堆叠采用 Cu-Sn 瞬时液相键合, 形成金属间化合物(IMC)焊点, 因为焊点完全为脆性相的 IMC, 使用含纳米线(如 SiC)的无铅钎料进行连接, 在焊点完全转化为金属间化合物的过程中, 纳米线将起到明显的“加固”的作用, 犹如“钢筋混凝土”, 纳米线起到钢筋的作用. 因此对于 3D 封装芯片堆叠互连, 部分新型无铅钎料具有明显的实用价值.

本文评述了中国研究者在无铅钎料领域的研究进展, 探讨国内研究者在改性方面的成果, 结合辅助钎剂以及可靠性的研究成果, 评述无铅钎料的未来发展与应用.

2 无铅钎料体系概况

针对无铅钎料的研究, 国内研究者主要选择 4 个系列, 如表 1 所示. 相对传统的 SnPb 钎料而言, 无铅钎料具有较好的力学性能, 但是熔化温度相对较高. 相对传统的 Sn37Pb 钎料, SnAgCu 钎料含 Sn 量较高(一般高于 90%, 质量分数, 下同), 熔点相对较高, 钎焊时钎料容易氧化, 熔融钎料表面的氧化物浮渣会影响钎料的润湿性, 降低其可焊性^[4]. SnZn 钎料因为 Zn 易于氧化, 钎料的润湿性差也成为 SnZn 系钎料的缺陷. 另外 4 个系列的无铅钎料在服役期间与基板发生反应均会形成金属间化合物, 服役期间, 焊点内部和界面的金属间化合物会明显长大, 因其为硬脆相, 会恶化焊点的性能. 因此, 为了改善无铅钎料的性能, 合金化成为诸多研究者探讨的热点.

近十年, 中国的研究者做了大量关于新型无铅

钎料的研究, 成果较为丰富的高校主要有香港城市大学(Chan Y C, Wu C M L)、北京工业大学(史耀武, 郭福, 雷永平)和南京航空航天大学(薛松柏). 对于无铅钎料系中, SnAgCu 系钎料是研究中最广泛的钎料系, 该合金主要的成分控制在 Sn3.8Ag0.7Cu 附近, 该系钎料也是欧盟主张使用的成分, 美国国家电子制造协会发起的成分为 Sn3.9Ag0.6Cu, 日本电子和资讯科技产业协会推荐的成分为 Sn3.0Ag0.5Cu 和 Sn3.5Ag0.7Cu 两种^[5]. 近年来, 为了节约成本, 中国大陆的研究者采取降低银的含量, 比较有代表性的为 2.5Ag 和 0.3Ag, 代表性的高校有河南科技大学(张柯柯)和哈尔滨理工大学(孙凤莲). 日本的研究者则主张控制在 1.0Ag. 对于 0.3Ag 的 SnAgCu 钎料, 与其说是 SnAgCu 系, 不如归为 SnCu 系, 相当于在 Sn0.7Cu 中添加了 0.3Ag, 根据元素含量大小排序, 表述为 Sn0.7Cu0.3Ag 更合适. 在性能上, 也更接近 Sn0.7Cu 系钎料.

SnCu 系钎料是目前几种无铅钎料中成本最低的钎料, 主要用于波峰焊^[6]. 该系列钎料熔化温度相对较高, 性能相对较低, 数据上和 SnZn 较为接近. 目前应用较为广泛的为 SnCuNi 三元合金, Ni 的添加可以提高钎料的流动性, 在波峰焊时可以减少焊锡渣的形成和焊点“桥连”现象, 特别是减轻钎料对印刷电路板上 Cu 元素的溶蚀, 同时使其润湿性能得到明显的改善^[7]. 目前该三元钎料也已经在工业中获得推广和应用. 而且科研院所也有关于 SnCuNi-X 系列钎料成果的报道. SnAg 钎料的性能熔化温度较高, 性能和 SnAgCu 钎料较为接近, 也是工业界较为常用的一种无铅钎料, 但在改性的研究方面, SnAg 系的研究相对极少.

SnZn 系钎料因为熔化温度较低, 和传统的 SnPb 钎料较为接近, 因此备受青睐. 但是该系列钎料也有其自身的缺点, 例如抗氧化较差, 力学性能较低等^[8]. 为了对该系列钎料进行改性, 合金化成为诸多研究者常用的研究方法, 但是研究效果并不是十分满意, 因此配套的钎剂也成为诸多研究者探寻解决问题的又一途径. 对于 SnZn 系钎料做了大量的研究工作有南京航空航天大学(薛松柏)、南昌大学(周浪和胡小武)和东南大学(孙扬善和周健). 但是对于 SnZn 系钎料的抗氧化性差还没有彻底解决, 仍然是困扰业界的一个重要的问题. 另外, 为了使 SnZn 系钎料的熔化温度更接近传统的 SnPb 钎料, 低熔点 SnZnBi 三元合

金已经成为业界广为关注的一种无铅钎料。

除了表 1 中的四种无铅钎料以外, SnBi, SnIn, SnSb, AuSn 和 AuGe 等也常被用在电子器件的封装与装联. 可以根据电子器件的不同钎焊工艺以及芯片不同封装级别选择不同的无铅钎料, 对于特定的器件, 业界更为关心的是无铅钎料的可焊性和服役期间的可靠性, 因此可焊性和可靠性也成为评估无铅钎料的重要指标.

对于中国的研究者从事无铅钎料的研究, 据统计发现科研院所已经超过 50 个, 如表 2 所示, 关于无铅钎料的成果仅中国大陆已经超过 2000 篇文章(包括会议论文和学位论文). 近 10 年中国在该领域研究成果较多的单位为香港城市大学、北京工业大学、南京航空航天大学和大连理工大学. 该四校研究成果最多的为含稀土无铅钎料, 但是近年随着含稀土无铅钎料中发现锡须现象^[9], 通过添加稀土元素对无铅钎料进行改性的研究明显减少, 而锡须生长以及抑制成为业界关注的焦点. 台湾大学在含稀土无铅钎料的锡须现象也做了大量的研究工作, 并且提出了以合金化的方法抑制锡须的生长. 相对无铅钎料合金化, 添加纳米颗粒对无铅钎料进行改性的热度有所增加, 北京工业大学、天津大学、重庆大学、江苏师范大学目前还在致力于该方面的研究, 而且颗粒种类也涉及较为广泛. 香港城市大学在该领域也做了丰富的研究成果, 并且将含纳米颗粒无铅钎料和电子器件做了结合, 主要从焊球界面角度出发进行研究. 为了更进一步提升钎料的性能, 辅助钎剂也成为研究者追逐的热点, 但是很多高校的研究出现非连续性, 而一直有钎剂研究成果发表的为南京航空航天大学, 配套钎剂主要是关于 SnZn 钎料, 因为该系列钎料的抗氧化性较差, 在钎焊的过程中会因为钎焊温度较高, 形成大量的氧化渣, 恶化钎料的性能, 通过辅助钎剂可以防止钎料的氧化, 无疑这也是

对钎料改性的一个重要研究方面. 另外, 对于电子工业界, 钎剂的使用较为广泛, 选择合适的钎剂远比复合钎料来的更为实际, 因为添加合金元素和颗粒无疑会增加钎料冶炼的程序和成本, 这也是为什么张启运^[10]提到开发有效的钎剂来实现无铅钎焊.

为了进一步降低无铅钎料的熔化温度, 钎料纳米化也成果目前国际上较为热门的研究课题, 国内有上海大学的研究组开展该方面的研究, 可以通过将无铅钎料纳米化使其熔化温度下降 15°C. 尽管熔化温度获得了降低, 考虑到成本较高的问题, 该方法还仅限于学术研究.

对于国内研究学者针对无铅钎料的研究内容可以归纳为以下几个方面. (1) 润湿性和力学性能: 无铅钎料润湿性直接决定了其工艺可焊性, 研究者主要通过润湿铺展面积、润湿角、润湿力和润湿时间等参数对钎料的润湿性进行评价, 相对颗粒强化, 合金化对润湿性的促进作用较为明显, 为了进一步改善润湿性, 钎剂也是常用的辅助手段之一; 焊点既承担着电气连接作用, 又承担着机械支撑的作用, 因此焊点的力学性能也是评价无铅钎料的重要指标之一, 主要有拉伸和剪切两种测试手段. 从已有的成果发现, 合金化和颗粒强化对焊点的力学性能均表现一定的积极作用. (2) 抗蠕变性能: 对于无铅钎料, 在室温条件下就可表现出明显的高温蠕变, 为了测试其抗蠕变特性, 主要是通过制备模拟焊点, 进行拉伸或者纳米压痕进行蠕变研究, 相对而言, 添加的小尺寸颗粒对焊点抗蠕变性能的促进作用更为显著. (3) 微观组织: 在添加合金元素和颗粒的过程中, 焊点的微观组织会发生明显的变化, 由于组织决定性能的变化, 研究者也是通过微观组织的细化来解释力学性能的提高, 例如稀土元素 Ce 颗粒细化基体的组织, 另外微观组织中的第二相颗粒也是研究焊点强化的重要对象. (4) 界面反应: 无铅钎料结合金属基板在润湿铺展形成焊点的过程中会发生冶金反应, 形成界面金属间化合物, 添加的合金元素和颗粒, 会在一定程度影响界面元素扩散平衡, 直接会影响界面金属间的形成和生长, 但是在服役期间, 较厚的金属间化合物层(脆性相)极易形成, 由于材料之间线膨胀系数的失配, 焊点界面反应区域容易成为裂纹萌生和扩展的区域, 因此抑制界面金属间化合物过快生长是无铅钎料中的一个重要研究课题. (5) 抗疲劳特性: 无铅钎料通过组装工艺形成不同尺寸的微焊点, 在

表 1 几种典型无铅钎料参数

钎料	共晶温度 T_m (°C)	屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	延伸率	表面张力 (mN/m)(空气)
SnAg	221	42.4	53.6	48	431
SnCu	227	27.8	37.6	25	491
SnZn	199	27.3	28.3	20	518
SnAgCu	217	43.2	53.6	39.8	505
SnPb	183	28	31–46	32	417

注: 表中数据来源不同文献, 数据有一定的差异.

表 2 国内无铅钎料的研究机构

研究单位	研究组(代表)	钎料系	合金化	颗粒强化	相关研究
香港城市大学	Wu C M L Chan Y C	SnAgCu, SnAg, SnZn	La, Ce	纳米 ZnO, Al ₂ O ₃ , CNT, Ag, 石墨烯纳米片	
台湾大学	Chuang T H	SnAgCu, SnBi, SnIn, SnZnBi	La, Ce, Zn, Ag, Ge,	纳米 Al ₂ O ₃	含稀土无铅钎料锡须 问题以及抑制办法
台湾成功大学	Song J M, Lee H T, Wang M C, Lin K L	SnZn, SnAg, SnAgCu, SnBi	Ag, Sb, Al, In, Ga, Cu, Ni, Bi, Cu	纳米 TiO ₂	
台湾屏东科技大学	Tsao L C	SnAgCu, SnCu	Ti, 混合稀土	纳米 Al ₂ O ₃ , TiO ₂	
中国科学院金属研 究所	刘志权, 李财富, 冼爱平	SnBi, SnCu, SnIn, SnAgCu	稀土 Nd、La 和 Ce		含稀土无铅钎料锡须 问题
北京工业大学	史耀武, 雷永平, 郭福, 夏志东	SnAgCu, SnBi, SnAg SnCu	混合稀土, Er, Y, Ce, Ni, P, Co, Ge, Ga, Ag	微米 Cu ₆ Sn ₅ , 纳米 POSS, 微米 Co, Cu, Ni	含稀土无铅钎料锡须 问题 SnZn 配套钎剂
南京航空航天大学	薛松柏, 薛鹏	SnAgCu, SnZn, SnCuNi	稀土元素 Ce、Pr、 Nd; Ag、Ga 和 Al 等		SnZn 配套钎剂以及 含稀土钎料锡须问题
天津大学	荆洪阳, 韩永典, 程方杰, 吴萍, 高志明, 刘永长, 姚琲	SnAgCu, SnCu, SnZnBi SnBi, SnAgZn, SnAg	Co, Ni, Zn, In, Ag, Ce, Al	碳纳米管(CNT), 纳米 SiC, 纳米 Ni	
华南理工大学	张新平, 卫国强, 李国元	SnCu, SnAgCu, SnCuNi	Ce, La, Ti, Bi, Ni, Ag, Bi, Co, Mn	微米 Cu, 纳米 TiO ₂	
大连理工大学	王来, 黄明亮, 赵宁, 马海涛	SnAgCu, SnCu, SnZn, SnBi	Ni, Au, Cu, Bi, Sb	微米 Fe, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ , Y ₂ O ₃	SnZn 助焊剂
哈尔滨工业大学	何鹏, 钱乙余, 计红军, 李明雨,	SnBi, SnCu, SnZn, SnAgCu	Ag, Ge, Sb, Zn, Ce, P, Ni, Cu, In, Ga, Co	CNT, SiC, ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , TiO ₂ , TiB ₂ , La ₂ O ₃	
哈尔滨理工大学	孙凤莲, 王丽凤, 孟工戈, 桂太龙	SnAgCu, SnZn SnCu	Ce, La, Ag, Bi, Ni, Ge, Sb		SnZn 配套钎剂
江苏师范大学	张亮, 赵波, 孙磊	SnAgCu, SnZn, SnCuNi SnBi	稀土 Y, Er, La, Yb, 纳米 Al Eu, Ag	纳米 Al 颗粒、TiO ₂ 颗粒、 CNT	含稀土无铅钎料锡须 问题
重庆理工大学	杜长华,甘贵生, 陈方, 甘树德, 黄福祥	SnCu SnZnCu	Al, Bi, P, Ce	纳米 Ni, Co	
东南大学	孙扬善, 周健, 薛烽	SnZn(Bi),SnCu SnBi, SnZnAl	In、Nd、La, P, Ag, Sb, Cu, Ni		SnZn 助焊剂
北京科技大学	黄继华, 李作安	SnBi,SnZnBi SnZn	Al, Ga, Cu, La, Bi, In, Ag		
河南科技大学	张柯柯, 闫焉服, 杨洁	SnAgCu, SnSbCu SnBi	混合稀土(Ce, La), Ag, Ni		
江苏科技大学	卢笙, 王俭辛, 王凤 江, 王小京, 赖忠民	SnCuNi, SnAg, SnAgCu, SnZn	Ce, Zn, In, Ag, Ga, Al, Bi, Sb		
上海大学	鞠国魁, 韦习成, 高玉来, 翟启杰	SnAgCu	Cr, Bi, Er		钎料纳米化
上海交通大学	陆皓, 毛大立, 李明	SnAg SnZn(Bi)	Zn, Ni, Cr		
重庆大学	沈骏, 童彦刚	SnBi, SnBiCu, SnBiAg, SnAg, SnZn	混合稀土, Cu, Ni, Zn, In	纳米 Ag, POSS, Mn 粉, ZrO ₂	
南昌大学	周浪, 胡小武, 魏秀 琴, 黄德欢	SnBi SnZn	稀土 Ce, Cu, Ag, Al, Mg, Ti, Bi, Y, P		SnCu 助焊剂

另有以下单位有相关研究者从事本领域的研究: 台湾科技大学, 台湾清华大学, 北京大学, 吉林大学, 清华大学, 中南大学, 合肥工业大学, 北京航空航天大学, 浙江冶金研究院, 郑州机械研究所, 华中科技大学, 宁波大学, 西安理工大学, 南昌航空大学, 广东工业大学, 复旦大学, 华东理工大学, 湖南大学, 山东大学, 西南科技大学, 广西民族大学, 四川大学, 西华大学, 北京有色金属研究总院, 广州有色金属研究院, 安徽科技学院, 昆明理工大学, 常州工学院, 山东科技大学, 沈阳工业大学, 福州大学, 中国科技大学, 石家庄铁道学院, 西华大学, 重庆科技学院, 重庆工学院等.

注: 以上单位和作者排名不分先后, 本研究最终只选择学术论文较多的单位和课题组代表性人物.

服役期间, 因为电流、环境温度、跌落、振动、潮气等因素的存在, 焊点会发生一定的疲劳失效, 国内的研究者对于焊点的抗疲劳性能也分别结合不同的服役载荷进行探讨, 研究焊点的疲劳寿命, 但是研究的对象大部分是 SnAgCu 合金, 对于合金化和颗粒强化的新型无铅焊点的抗疲劳特性研究还比较缺乏. (6) 锡须的生长与抑制: 国内的研究者主要针对镀层和钎料两方面对锡须进行探讨, 关于无铅镀层表面锡须的研究如华中科技大学吴懿平研究组. 无铅钎料锡须的研究如中国科学院金属研究所刘志权研究组、北京工业大学史耀武研究组、南京航空航天大学薛松柏研究组和台湾大学 Chuang T H 研究组, 大部分的研究成果是关于锡须的生长机理, 探讨锡须生长的相关因素, 对于锡须抑制的研究成果相对较少, 报道的抑制方法作用效果也相对较弱. 例如通过添加 Zn 抑制含 Ce 无铅钎料表面的锡须, 并未完全抑制锡须的出现, 仅在一定程度减小了锡须的生长速度.

3 无铅钎料改性措施

针对无铅钎料改性的研究, 主要有两种方式, 合金化和颗粒强化. 合金化的方法是目前金属材料研究中较为常用的研究方法, 通过在基体合金中添加微量的合金元素, 促使基体组织发生改变, 性能得到提升. 该方法早在研究 SnPb 钎料时, 已有研究者采用该方法^[11,12], 在无铅钎料研究中获得进一步的推广. 而颗粒强化是近三年来无铅钎料研究中较为常用的方法, 主要是通过颗粒的添加增加焊点在服役期间的可靠性. 但是对于颗粒增强的钎料相对较为学术性, 工业界目前还没有产业化^[13].

3.1 合金化

3.1.1 稀土元素

合金化是无铅钎料研究中最主要的研究方法, 在诸多的合金元素中稀土元素是应用最为广泛的合金元素, 稀土被称为金属元素的“维他命”^[14], 微量的稀土可以显著改善金属材料的性能.

北京工业大学史耀武研究组做了大量关于含稀土无铅钎料的研究成果, 所涉及的稀土元素有 Ce, Y, Er, La. 陈志刚^[15]选择了混合稀土(Ce 和 La), 发现添加适量的稀土元素(不宜超过 0.1%)可以显著提高 Sn3.8Ag0.7Cu 焊点蠕变断裂寿命. 王要利等人^[16]采

用混合稀土改性 Sn2.5Ag0.7Cu 焊点, 发现基体组织得到细化, 界面金属间化合物的生长得到一定的抑制, 当添加量为 0.1%时, 焊点的剪切强度最高, 蠕变断裂寿命最长. Yu 等人^[17]在 Sn3.5Ag0.7Cu 中也选择了添加混合稀土, 发现稀土可以显著减小 β -Sn 晶粒的生长, 减小 Cu_6Sn_5 和 Ag_3Sn 颗粒的尺寸, 另外抗拉强度、延伸率和润湿性得到明显的改善. 另外 0.05% 混合稀土可以显著提高 Sn3.8Ag0.7Cu 焊点的蠕变-疲劳断裂寿命, 研究者将其归因于金属间化合物颗粒尺寸的急剧减小, 从而减小蠕变疲劳损伤, 改变微孔扩展位置^[18]. Wang 等人^[19]研究了混合稀土对 Sn3.5Ag 钎料润湿性及拉伸性能, 证明 0.25%~0.5%RE 可以显著促进钎料的润湿性、抗拉强度和延展性, 但是当稀土添加量达到 1.0%, 改善作用明显减弱.

稀土元素 Ce 作为单独添加元素, 对 Sn3.0Ag2.8-Cu 钎料的蠕变断裂寿命和延伸率具有显著的改善作用^[20]. 在 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料中也发现了 Ce 的类似作用^[21], 同时发现 Ce 的亲 Sn 性, 反应生成 CeSn_3 相, 在晶界区域发现该相的富集现象^[22], 钎料的润湿性、力学性能以及抗热疲劳特性也会有一定程度的改善作用, 且最佳的含量为 0.03%^[23]. 稀土元素 Er^[24]和 Y^[25]对于 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料也具有明显的改善作用, Er 的添加范围控制在 0.05%~0.25%, 稀土可以最大限度的发挥改善性能和细化金属间化合物的作用, 而稀土 Y 的最佳添加范围是 0.1%~0.25%. 稀土元素 Er^[26]和 Y^[27]对 Sn9Zn 钎料也具有类似的改性作用, 同时对抗氧化性也有一定的帮助.

皋利利^[28]针对含稀土元素 Pr, Nd 的 Sn3.8-Ag0.7Cu 钎料和焊点进行研究, 证明了适量添加稀土元素可以降低液态钎料表面张力, 改善钎料的润湿性, 另外拉伸-剪切和抗蠕变特性也得到显著的提高. Pr 对 SnCuNi^[29]和 SnZn^[30]钎料也具有类似的改性作用, 最佳添加量分别为 0.05% 和 0.08%. 另外 SnCuNi-0.05Pr/Cu 界面组织受时效影响较 SnCuNi/Cu 小, 且保持较高的力学性能^[31]. 罗冬雪等人^[32]考虑在 SnZnGa 钎料中添加稀土元素 Nd, 钎料基体中富 Zn 相获得较大程度的细化, 润湿性和力学性能获得较大的提升. 稀土元素 Pr 对 SnZnGa 也具有类似 Nd 的促进作用, 但是过量的稀土元素的添加容易出现 PrSn_3 相, 稀土相氧化导致锡须的出现和生长^[33,34].

周迎春^[35]选择在 Sn3.0Ag0.5Cu 钎料中添加稀土

元素 La, 发现 0.05%La 和 0.1%La 可以显著提高钎料的润湿性、力学性能和延伸率, 0.4%La 会因为粗大的 LaSn_3 相弱化稀土的改善作用. 稀土元素 Yb 可以显著改善 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料和焊点的润湿性、抗拉强度和抗热疲劳特性, 显著减小界面层金属间化合物层厚度, 细化基体组织, 过量的添加 Yb, 容易导致大块的 Sn-Yb 相的析出, 恶化钎料和焊点的性能^[36]. 稀土元素 Eu 对 Sn3.8Ag0.7Cu 也具有显著的改善作用, 但是过量的稀土 Eu 会导致锡须的出现^[37]. 对于含稀土无铅钎料, 锡须问题也成为阻碍其发展的主要因素.

3.1.2 Mn/Zn/Ni/Cu/P

张富文等人^[38]选择在 Sn0.3Ag0.7Cu 钎料中添加 Zn 和 Mn, 焊点力学性能得到显著提高, 最佳添加量分别为 0.2%Zn 和 0.05%Mn, 另外对界面层的 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 金属间化合物有显著的抑制作用. Zn 元素易于氧化, 添加量不宜过多, Zhang 等人^[39]在 Sn3.8Ag0.7Cu-xZn 钎料和焊点性能中也证明了这一点, 另外, 润湿性、力学性能和抗热疲劳特性有明显的增加, 组织得到细化, 界面层的厚度有一定的减小. Wang 等人^[40]研究了 0.1%Zn 对 Sn3.0Ag0.5Cu 焊点界面层的影响, SnAgCuZn/Cu 的初始界面为 Cu_5Zn_8 相, 在时效过程中转化为 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8/\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$, SnAgCu/Cu 的初始界面为 Cu_6Sn_5 相, 在时效过程中转化为 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$. Zn 的添加明显降低金属间化合物层的厚度, 如图 1 所示. Zn 对 SnAg 钎料也有明显的改性作用, 添加 1%Zn, Sn-xAg 具有较高的强度, 延伸率较低^[41]. 台湾科技大学 Yen 和 Liou^[42]在 SnZn 中添加 Cu, 在界面区域以及焊点内部区域出现明显的 Cu_5Zn_8 相. 图 1 为 Sn9Zn-Cu/Ni 焊点的界面组织形貌. Cu 元素的添加在一定程度上促使了 Cu 与 Zn 的反应生成金属间化合物颗粒, 但是 Cu 添加过量时, Cu 把基体中 Zn 反应完全, 剩余的 Cu 会与 Sn 反应形成 Cu_6Sn_5 , 因此会导致焊点内部出现大块的金属间化合物, 会对焊点的性能产生恶化作用.

Ni 元素也是研究者较为喜欢选择的合金元素之一. Ni 元素的添加对 Sn8Zn3Bi/Cu 界面层有显著影响, 因为 Ni 的添加, 界面处存在 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ 相存在, 抑制了界面层的反应, 有效的抑制 Zn 的扩散, 从而减小 Cu_5Zn_8 金属间化合物层的厚度^[43]. 王丽风等人^[44]研究了 Sn3.0Ag0.5Cu-xNi 无铅焊料及焊点的性能, 通过对无铅钎料润湿时间和润湿力以及焊点抗剪强

图 1 Sn-9Zn-Cu/Ni 界面

度的优化, 证明 Ni 最佳添加量的范围为 0.05%~0.1%. 在 SnAgCu-0.1Ni 合金的拉伸断口表现为韧性断裂特征, 但是当 Ni 的添加量为 0.15% 时, 断口表现出明显的脆性断裂特征. 王玲玲等人^[45]在 Sn0.3Ag0.7Cu 低银无铅钎料中也选择了 Ni 元素, 证明了 0.05%Ni 可以有效地抑制回流后和老化过程中 IMC 的生长和长大. Ni 和 Cu 之间可以形成无限互溶, 在无铅钎料内部容易与 Cu, Sn 共同形成 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属间化合物^[46], 在 SnCu 钎料中添加 0.05Ni, Sn0.7Cu0.05Ni 的抗蠕变特性明显高于 Sn0.7Cu 和传统的 SnPb 钎料^[47], 如图 2 所示. 另外对于 SnCuNi 钎料而言, 选择合适的温度和镀层材料有利于提高 SnCuNi 钎料的润湿性.

P 作为添加元素, 可以提高 Sn0.7Cu 无铅钎料的抗氧化性, 无铅钎料的熔化温度几乎没有变化, 但是

图 2 钎料基体蠕变时间-蠕变位移曲线

焊点的抗蠕变疲劳特性却明显降低^[48]. 在 Sn0.3Ag0.7Cu-xP 无铅钎料研究中, 也证实了 P 可以提高钎料钎料的抗氧化特性, 无铅钎料的微观组织、熔化特性和硬度几乎没有变化^[49].

3.1.3 Ag/Ga/Al/Ge/Cr

对于 SnZn 钎料而言, 添加的合金元素主要是 Ag, Al 和 Ga. 王慧等人^[50]研究了 Sn9Zn-X(Ag, Al 和 Ga), 证明 Ag 的最佳添加量为 0.3%, 显著改善其润湿性, 当高于 0.5% 时, 因为 Ag_5Zn_8 和 AgZn_3 金属间化合物析出恶化其润湿性; Al 因为形成氧化物薄膜阻止 Zn 的氧化, 在免清洗钎剂的条件下, 最佳添加量为 0.005%, $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 条件下的最佳添加量为 0.02%; Ga 因为表面富集作用改善钎料的润湿性, 最佳添加量控制在 1% 左右. 台湾成功大学 Song 等人^[51]研究了 SnZn-xAg 无铅钎料组织和拉伸性能, 证明微量的 Ag 可以通过组织修正提高钎料的拉伸特性. 对于 Sn-(7.1-9)-(0-3)Ag 钎料^[52], 升高温度和增加 Ag 含量均可以提高钎料在铜基板的润湿性, 在 Ag 含量超过 0.3% 时, 可以在界面发现明显的 AgZn_3 相, 但是在钎料的内部 Ag 含量必须超过 2% 才会出现 AgZn_3 相. 图 3 为 Sn9Zn3Ag/Cu 界面组织图^[53], 主要是因为 Ag 富集在界面处形成 AgZn_3 相. Ag 主要是在 SnZn 焊点内部和界面形成 AgZn_3 起到改性的作用, Al 在钎料表面 1~30 nm 的范围内富集, 浓度是基体中的 2000 倍, 因富集在液态钎料表面形成致密氧化膜而提高高温抗氧化性能, Ga 因为在液态钎料表面的富集现象而改善液态钎料抗氧化性以及降低钎料表面张力.

图3 Sn9Zn3Ag/Cu 界面组织图

Ga 作为添加元素, 在 SnZn 无铅钎料中主要表现为对合金的抗氧化^[54]以及抗腐蚀性^[53]的改善作用. 对于 Sn3.5Ag0.7Cu 钎料, 1.5%Ga 可以显著降低无铅钎料的熔化温度($228.91^\circ\text{C} \rightarrow 223.94^\circ\text{C}$), 可以提高焊点的剪切强度, 但是对焊点的疲劳性能影响较小. 由于 Ga 的添加, 在焊点的界面区域出现明显的 Cu_2Ga 相, 如图 4 所示, 并且因为 Ga 的添加界面金属间化合物层的厚度明显减小^[55], 主要归因于 Cu_2Ga 相形成阻挡层, 减小界面元素扩散速率. 在 Sn2.5Ag0.7Cu 无铅钎料添加 Ge 元素^[56], Ge 元素可以影响 SnAgCu/Cu 界面金属间化合物的厚度和生长速度, 但是初生界面相扇贝状没有影响, 可以抑制界面金属间化合物 Cu_6Sn_5 向 Cu_3Sn 的转变和其自身的长大. 添加 0.25%Ge 时, 钎料强度达到最大值, 比 SnAgCu 钎料强度提高 33%^[57].

在时效过程中($85^\circ\text{C}/20\%\text{RH}$, $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$, 500 h), 探讨 Cr 元素对 Sn9Zn/Cu 界面金属间化合物生长的影响, 0.044%Cr 可以显著减小界面金属间化合物层的厚度, 另外在时效过程中, 采用(1)式评估界面金属间化合物生长速率, Cr 可以将界面金属间化合物生长速率减小 70%~75%^[58]. 另外有研究结合 Al, P 与 Cr 耦合作用, 证实 Al 和 Cr 耦合对无铅钎料的润湿性有一定的减小, 但是 P 和 Cr 耦合, Sn3.0Ag0.5Cu-Cr-P 钎料具有良好的力学性能和抗氧化性能^[59].

$$X_{(t)} = X_0 + At^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

式中, $X_{(t)}$ 为 t 时刻金属间化合物层厚度, X_0 为初始金属间化合物层厚度, Q 为激活能, A 为材料常数, n 为生长指数, 对于金属间化合物生长以扩散控制过程

图4 SnAgCu/Cu 和 SnAgCuGa/Cu 焊点界面

为主, n 被推荐为 0.5, (1)式转变为下式:

$$X_{(t)} - X_0 = \sqrt{Kt}, \quad (2)$$

式中, K 为金属间化合物生长速率常数.

3.1.4 Bi/Sb/In

Bi 作为低温元素,也是无铅钎料中常用的合金元素. 戚琳^[60]研究 Sn3.0Ag0.5Cu-(0-3%)Bi 钎料,发现 1%~3%的 Bi 可以显著提高钎料合金的抗拉强度,保持较高的延伸率. 同时具有抑制焊点界面金属间化合物生长的作用. 在含 Bi 的 Sn3.5Ag0.7Cu 无铅钎料中也发现类似的抑制金属间化合物生长的现象,另外晶粒尺寸也明显减小, SnAgCu-1.0Bi 显示最高的激活能^[61]. Bi 在 Sn3.5Ag 钎料中可以降低钎料熔点,提高其润湿性,当 Bi 含量为 5%时,焊点剪切强度达到最大值,并且发现以 3.5%Bi 为界限,焊点断裂机制分为韧性断裂和混合断裂^[62].

在 Sn0.3Ag0.7Cu 中添加微量 Sb,可以显著提高无铅钎料的润湿性,并且 Sb 最优含量控制在 0.6%左右,选择合适的钎剂和保护气氛可以进一步改善钎料的润湿性^[63]. Sb 的添加会使 Sn58Bi 钎料的熔化温度显著增加,同时固-液熔化范围明显增加,添加少量 Sb 对钎料的铺展率有影响,随着 Sb 添加量增加界面层厚度增加,剪切强度明显提高^[64].

In 元素也是无铅钎料合金化中较为常用的合金元素,西南科技大学 Li 等人^[65]研究了 Sn0.7Cu0.2Ni-xIn 无铅钎料的润湿性、熔化温度和线膨胀系数,证明 In 含量的增加会导致钎料的线膨胀系数显著增加,含量为 0.3%时,钎料的线膨胀系数接近于铜基板的系数. Sn0.70.2Ni0.3In 铺展面积高于 SnCuNi 钎料 15.6%,硬度下降 11.7%. 王俭辛等人^[66]将 In 元素添加于 Sn1.2Ag0.6Cu 钎料中,钎料的熔化温度有一定程度的降低作用,润湿性得到明显改善. 通过设计 Sn3.1Ag8.0Bi2.1Cu1.7In 组分,该钎料的熔化温度接近传统的 Sn37Pb 钎料,电导率和热导率比 Sn37Pb 大 8%~19%,拉伸强度为 Sn37Pb 拉伸强度的 2 倍^[67]. 但是该钎料由于组分为五元合金,无疑增加冶炼难度和成本.

3.2 颗粒强化

通过添加微米-纳米颗粒可以显著改善钎料的力学性能和抗蠕变性能,但是无铅钎料的熔化温度影响较小.

3.2.1 金属颗粒

对于金属颗粒,根据颗粒尺寸分类,一类是微米颗粒,微米颗粒添加的研究成果相对较少,颗粒易于与基体组元发生反应,形成大块的金属间化合物;一类是纳米颗粒,纳米颗粒易于聚集在晶粒边界,对晶界具有钉扎作用. 前者易于观察,后者由于尺寸较小很难在组织中区分出来.

微米 Fe 颗粒添加到 Sn3.0Ag0.5Cu 钎料中^[68,69],增大钎料焊膏的黏度,降低其润湿性,并且 SnAgCu/Cu 焊点剪切强度提高 39%,靠近界面区域显微硬度提高约 25%,同时微米 Fe 具有抑制界面层金属间化合物生长的作用. 微米 Fe 与 Sn 反应,如图 5 所示,Fe 颗粒的边缘已经反应生成 FeSn₂,内部仍然保持 Fe,但是随着服役时间的增加,Fe 会完全转变为 FeSn₂ 相.

微米 Ni 颗粒添加到 Sn3.5Ag 钎料^[70],Ni 与 SnAg 钎料中的 Sn 反应,另外 Cu 基板的 Cu 元素也会扩散到 Ni 颗粒的表面,形成 Cu-Ni-Sn 金属间化合物,包覆在 Ni 颗粒周围,如图 6 所示. 微米 Cu 颗粒作为添加颗粒时,焊点内部形成 Cu₆Sn₅ 金属间化合物,包覆在 Cu 颗粒的周围. 微米 Cu 和 Ni 对钎料组织影响比较显著,但是对钎料的润湿性、熔化温度甚至力学性能的影响效果并不是十分显著. 而当金属添加物以纳米颗粒形式添加时,钎料的性能一般会发生明显的改善. 在 Sn-0.68Cu-0.45Ag 基体中添加 0.5wt.% 纳米 Ni, Co 颗粒^[71],钎料组织得到明显的细化,钎料的抗拉强度分别提高 20.8%和 29.0%,润湿时间缩短了 39.1%和 49.8%. 因此说明添加颗粒的尺寸对改善作用起到决定作用. 香港城市大学 Gain 和 Chan^[72]研究

图 5 SnAgCu-Fe 钎料微观组织

图 6 SnAg-Ni 钎料微观组织

了纳米 Ni 和 Al 的添加可以抑制 SnAgCu/OSP-Cu 界面金属间化合物的生长速度, 同时提高焊点硬度值。

张亮研究组^[73,74]选择在 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料中添加纳米 Al 颗粒, 通过优化选择, 发现添加 0.1%Al 钎料的润湿性和力学性能可以得到显著提高, 微观组织得到显著细化, 树枝晶间距明显减小, 焊点的蠕变断裂寿命显著提高, 同时纳米 Al 还可以显著抑制 SnAgCu/Cu 界面金属间化合物 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 的生长。另外构建了 SnAgCu-Al 钎料黏塑性本构模型^[75], 结合 1/4 FCBGA 器件有限元模型, 分析焊点在热循环过程中的应力-应变响应, 证明 SnAgCu-Al 焊点在热循环过程相对 SnAgCu 焊点具有较小的残余应力。Chan 研究组^[76]也曾针对含纳米 Al 颗粒 SnAgCu 焊点进行研究, 在 Au/Ni/Cu 焊盘界面区域出现明显的 Sn-Ni-Cu 金属间化合物层, 纳米 Al 颗粒的添加会在界面层 Sn-Ni-Cu 上表面出现明显的 Sn-Al-Ag 金属间化合物, 另外纳米颗粒的添加可以显著提高焊点的剪切强度。研究者将其归因于第二相颗粒弥散强化。但是研究结果缺乏对物相的元素比例的确定。

纳米 Ag 颗粒添加到 SnCu 钎料中^[77], 在不同的温度和应力下, 焊点的蠕变断裂寿命得到明显的提高, 通过计算分析, 发现含纳米 Ag 颗粒焊点的激活能更高, 因此也证明了纳米 Ag 颗粒可以提高焊点的抗蠕变性能。这主要归因于纳米颗粒会阻碍位错运动和晶粒边界扩散。含纳米 Ag 颗粒 SnCu 焊点和 SnCu 焊点稳态蠕变本构方程如(3)和(4)式所示。对于

纳米颗粒而言, 因为颗粒尺寸极小, 颗粒在焊点内部表现出明显的改性作用。目前电子工业中针对含纳米颗粒无铅钎料及无铅焊点蠕变性能的研究相对较少, 恰恰蠕变性能是整个无铅钎料和焊点较为重要的性能指标之一。无铅焊点在服役期间, 归一化温度超过 0.5, 在室温条件下, 无铅焊点就已经表现出明显的高温蠕变^[78], 因此含纳米颗粒无铅焊点的蠕变行为有待于进一步研究。

含纳米 Ag 颗粒 SnCu 焊点稳态蠕变本构关系:

$$\dot{\epsilon} = 3.23 \times 10^{32} \frac{G}{T} \left(\frac{\tau}{G} \right)^{10.21} \exp \left(-\frac{85.5 - 9.73 \times 10^3 (\tau/G)}{RT} \right) + 6.93 \times 10^{29} \frac{G}{T} \left(\frac{\tau}{G} \right)^{7.7} \exp \left(-\frac{115 - 1.02 \times 10^4 (\tau/G)}{RT} \right) \quad (3)$$

SnCu 焊点稳态蠕变本构关系:

$$\dot{\epsilon} = 9.54 \times 10^{26} \frac{G}{T} \left(\frac{\tau}{G} \right)^{8.73} \exp \left(-\frac{78.1 - 1.01 \times 10^4 (\tau/G)}{RT} \right) + 9.56 \times 10^{24} \frac{G}{T} \left(\frac{\tau}{G} \right)^{6.48} \exp \left(-\frac{109 - 1.06 \times 10^4 (\tau/G)}{RT} \right) \quad (4)$$

3.2.2 氧化物/化合物颗粒

氧化物颗粒对于无铅钎料而言, 明显不同于金属颗粒, 因为金属颗粒会与基体元素发生一定程度的反应, 而氧化物颗粒在无铅钎料和焊点内部将不发生反应, 在服役期间也保持自身的特性不变。在 Sn9Zn 焊点中添加 1%ZrO₂ 纳米颗粒, 焊点的剪切强度得到显著提高, 另外在多次回流的过程中, Sn9Zn-ZrO₂/Au/Ni/Cu 焊点仍然保持较高的可靠性^[79]。研究者认为 ZrO₂ 纳米颗粒具有较高的表面能, 易于吸附 Zn 原子, 因此可以阻止界面 Ni-Zn 金属间化合物的生长。Y₂O₃ 颗粒也是较为常用的氧化物颗粒之一。Liu 等人^[80]选用 Y₂O₃ 微米颗粒添加在 Sn58Bi 钎料中, 研究者认为微米颗粒可以作为富 Bi 相的形核质点, 随着 Y₂O₃ 微米颗粒含量的增加富 Bi 相和金属间化合物的尺寸明显减小, 图 7 为界面金属间化合物颗粒垂直视图, 并且界面金属化合物层生长也得到一定程度的抑制。

Y₂O₃ 纳米颗粒添加到 Sn3.0Ag0.5Cu 钎料, 减小 Sn3.0Ag0.5Cu/Cu 焊点界面 Cu_6Sn_5 晶粒的生长速率, 并证实了纳米颗粒在润湿过程中阻碍了 Cu 原子的扩

图7 界面金属间化合物垂直视图

(a) SnBi; (b) SnBi-0.5Y₂O₃; (c) SnBi-Y₂O₃; (d) SnBi-3Y₂O₃

散^[81]. 根据 Gibbs-Thomson 效应, 在 Cu₆Sn₅ 晶粒表面熔融钎料中 Cu 的浓度可以表示为

$$C = C_0 \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right), \quad (5)$$

式中, C_0 为 Cu 在钎料中的平衡浓度, γ 为 Cu₆Sn₅ 晶粒和熔融钎料之间单位面积的界面能, V_m 表示 Cu₆Sn₅ 摩尔体积, R 为气体常数, T 为回流温度, r 为 Cu₆Sn₅ 晶粒半径.

另外(5)式也可以写为

$$C \cong C_0 \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right), \quad (6)$$

如果 $\frac{2\gamma V_m}{rRT} \ll 1$.

由于晶粒彼此之间尺寸的不同, 晶粒附近将会出现明显的 Cu 浓度梯度, 诱使 Cu 从小晶粒向大晶粒扩散. 因此会出现大晶粒长大, 小晶粒收缩的现象, 如图 8(a)所示. 根据(6)式, Cu 原子在路径(1)的扩散通量 J_1 可以表示为

$$J_1 = -D \frac{dC}{dx} \cong -\frac{2\gamma V_m C_0 D}{3LRT r^2}, \quad (7)$$

式中, L 为无量纲系数, D 为 Cu 原子扩散系数. 扩散系数 D 可以用(8)式表示:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (8)$$

式中, D_0 为平衡常数, R 为气体常数, T 为温度, Q 为扩散激活能. 最小的扩散激活能是原子从一个地方扩

散到另一地方的必要条件, 由于纳米 Y₂O₃ 颗粒的添加, 颗粒会依附在 Cu₆Sn₅ 晶粒表面或者存在钎料内部, 如图 8(b)所示, 这些颗粒将会阻止 Cu 原子的扩散, 因此 Cu 原子如需扩散需要较高的能量去克服这种阻碍. 故而纳米颗粒的添加, 会增加扩散激活能, 降低 Cu 原子在回流过程中的扩散通量. Cu₆Sn₅ 晶粒长大的另一途径是通过路径(2)熔融钎料与 Cu 基板的反应, 如图 8(a)所示. Cu 原子在路径(1)的转换路径明显比路径(2)长, 那么纳米颗粒对路径(1)扩散通量的影响明显显著于路径(2). 在润湿反应过程中, 两个路径均促使 Cu₆Sn₅ 晶粒生长, 但是随着回流时间的增加, 扩散渠道收缩, 路径(2)的贡献明显减弱, 路径(2)由于纳米颗粒的依附, Cu₆Sn₅ 晶粒的生长受到明显的抑制. 因此纳米颗粒的添加会抑制 Cu₆Sn₅ 晶粒的生长.

纳米 La₂O₃ 颗粒的添加也会对 SnAgCu/Cu 焊点界面金属间化合物的生长起到一定的抑制作用^[82]. 通过对界面金属间化合物的生长行为进行研究, 证明了纳米颗粒的添加抑制界面金属间化合物的生长. 对界面微区分析, 发现了在界面金属间化合物晶粒表面出现明显的纳米颗粒, 因此也证明了纳米颗粒吸附在 Cu₆Sn₅ 晶粒表面, 如图 9 所示. 基于纳米颗粒的吸附作用, 增加 Cu 原子扩散激活能, 减小原子扩散系数. 另外对于 Cu₃Sn 的反应, 如(9)式所示, 由于纳米颗粒降低了 Cu 原子的扩散, 反应(9)式的驱动力也明显减小, 因此纳米颗粒的添加在一定程度也抑制了 Cu₃Sn 的生长.

方喜波和梁静珊^[83]研究了含纳米 Al₂O₃ 和 TiO₂ 颗粒的 SnAgCu 钎料, 证明了纳米颗粒的添加无铅钎料组织得到明显的细化, 钎料的润湿面积有一定的增加, 证明了纳米颗粒的含量决定了钎料的性能. 张亮等人^[84]通过优化设计含 TiO₂ 无铅钎料成分, 证实

图8 界面元素扩散

(a) Cu₆Sn₅ 生长路径; (b) Y₂O₃ 纳米颗粒分布图

图 9 界面金属间化合物表面纳米颗粒

了颗粒含量的增加可以显著改善钎料的润湿性和焊点力学性能, 最佳添加量为 0.1%, 超过该含量, 性能会有一定程度的下降. 另外纳米颗粒可以显著细化钎料基体组织, 树枝晶的间距下降 62.5%. 焊点在服役期间的抗热疲劳特性有一定程度的改善. 在 SnAgCu/Cu 界面反应以及时效过程中^[85], 发现 140°C 时效随着时效时间的增加界面层的厚度明显增加, 300 小时界面层出现分层现象 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn . 纳米 TiO_2 颗粒可以显著抑制界面层金属间化合物的生长. 台湾云屏科技大学 Tsao 和 Chang^[86]研究了含 TiO_2 颗粒 Sn3.5Ag0.5Cu 钎料热性能、力学性能和微观组织, 发现纳米颗粒的添加, 无铅钎料的熔化温度有一定的提高, 力学性能得到明显的改善, 基体组织和 Ag_3Sn 颗粒尺寸-间距得到明显的细化.

BaTiO_3 纳米颗粒添加到 Sn58Bi 钎料中^[87], 1% 的纳米颗粒可以将钎料润湿性提高 10.24%, 最大抗拉强度从 44.7 MPa 提高为 59.1 MPa. 台湾大学 Chang 等人^[88]研究了纳米 Al_2O_3 颗粒对 Sn3.5Ag0.5Cu 性能的影响, 证明纳米颗粒可以降低合金的密度值和线膨胀系数, 减小 Ag_3Sn 颗粒尺寸和晶粒尺寸, 显著提高钎料的力学性能.

北京工业大学郭福研究组^[89]采用内生法在 Sn3.5Ag 钎料中引入弥散分布的 Cu_6Sn_5 颗粒, 证明随着 Cu_6Sn_5 颗粒尺寸的增加, 焊点剪切强度明显下降, 如图 10 所示. Cu_6Sn_5 颗粒为硬脆相, 大颗粒边缘会成为会导致焊点在服役期间裂纹的萌生源, 另外在无铅焊点的界面层, 较厚的 Cu_6Sn_5 层也容易成为裂纹

图 10 Cu_6Sn_5 颗粒尺寸和焊点剪切强度关系

的萌生区域. SiC 纳米颗粒添加到 Sn3.8Ag0.7Cu 钎料中, 由于 SiC 纳米颗粒的强吸附作用和高表面自由能, 基体 $\beta\text{-Sn}$ 和金属间化合物颗粒得到显著细化, 0.05% SiC 纳米颗粒可以使复合钎料的硬度提高 44%^[90].

3.2.3 POSS/CNT/GNSs

POSS 是一种纳米结构化的化学制剂, 其原材料是化学改性的 SiO_2 微粒, POSS 的分子中一般只含有一个反应性的集团结构, 如图 11 所示^[91]. 郭福研究组^[91,92]探讨了 POSS 对 Sn3.5Ag 无铅钎料和焊点性能的影响, 当 POSS 含量小于 2%, 焊点界面金属间化合物生长得到一定程度的抑制, 焊点剪切力和蠕变抗力得到显著提高. 并且在 150°C 时效 1000 h, 复合钎料对应焊点仍然保持较高的剪切强度. 复合钎料的强度是关于纳米粒子体积和粒径的函数, 如(10)式所示. 可以看出强度和粒子直径成反比, 其他条件不变的条件下, 粒子直径越小, 则复合钎料的强度越高.

$$\tau_c = \tau_m \left\{ 1 - V_f^{2/3} + \frac{Gb}{k_d \left[\left(\frac{4\pi}{3f} \right)^{1/3} - 2 \right] \times \frac{d}{2}} \right\}, \quad (10)$$

式中, τ_c 为复合材料的剪切屈服强度, τ_m 为基体材料剪切屈服强度, V_f 为添加物的体积填充分数, G 为基体的剪切模量, b 为博格斯矢量, d 为添加物颗粒直径, k_d 为颗粒聚集参数. 微量的 POSS 也可以细化 SnAgCu 钎料组织^[93], 增加无铅钎料硬度, 但是当

图 11 POSS 分子结构示意图

POSS 增加过量时, 由于颗粒的团聚作用, 钎料的硬度得到明显的下降. 在 Cu-SnBi-Cu 结构直流电迁移特性研究中^[94], POSS 的添加对电迁移起到明显的阻碍作用, 另外可以减小阳极界面区域形成小丘, 并且抑制阴极裂纹的出现.

安晶^[95]选择多壁碳纳米管对 Sn58Bi 钎料进行改性, 主要采用球磨-低温冶炼法制备复合钎料, 当碳纳米管的含量为 0.03% 时, 钎料合金的抗弯强度提高 10.5%, 延伸率提高近 48.9%, 断口处发现明显的碳纳米管(图 12), 研究者将其性能的提高归因于碳纳米管的细晶强化、位错强化以及第二相强化. 另外碳纳米管的添加, 无铅钎料的润湿性能得到明显的提高, 但是熔化温度几乎没有影响. 对于 SnAgCu 钎料^[96], 添加 Ni 涂层碳纳米管, 复合钎料的密度和线膨胀系数减小, 润湿性提高, 含量低于 0.05% 机械性能显著提高, 高于 0.1% 机械性能下降, 蠕变抗力和硬度得到明显的提高, 纳米管具有抑制界面金属间化合物生长的作用.

Liu 等人^[97]研究组采用石墨烯纳米片对 Sn3.0Ag0.5Cu 钎料进行改性, 钎料的熔化温度没有明显的变化, 润湿性显著提高, 线膨胀系数明显降低, 最大抗拉强度明显提高, 延伸率下降. 另外, 石墨烯纳米片可以提高 SnAgCu 钎料的抗腐蚀性, 最佳含量为 0.03%, 主要是因为石墨烯纳米片可以在钎料表面起到阻止氧化的物理钝化层作用, 当含量超过 0.03%, 复合钎料的抗腐蚀效果明显下降^[98]. 对于界面组织, 不管在回流焊过程, 还是等温时效过程中, 含石墨烯纳米片焊点界面金属间化合物的厚度明显较小^[99], 证明了石墨烯纳米颗粒可以抑制界面金属间化合物的生长.

图 12 断口处的碳纳米管

3.3 纳米化

通过将无铅钎料纳米化, 实现钎料熔化温度的急剧下降^[100]. 这方面的研究工作主要是上海大学高玉来研究组. 采用液相化学还原法制备 Sn3.0Ag0.5Cu 的纳米颗粒^[101], 通过 DSC 测试发现 Sn3.0Ag0.5Cu 纳米颗粒的熔化温度明显低于 Sn3.0Ag0.5Cu 合金, 另外该纳米颗粒的固态过冷范围为 82.0~88.5°C, 会导致焊点力学性能的提高.

纳米粒子的尺寸和分布随着表面剂浓度的增加减小, 还原剂对纳米粒子的尺寸和分布也会有明显的影响. 30 nm 的 Sn3.0Ag0.5Cu 纳米粒子的熔化温度为 201°C, 比合金熔化温度低 16°C, 理论分析结果表明当纳米颗粒的尺寸达到 10 nm 时, 熔化温度与 SnPb 共晶合金的熔化温度相当^[102]. 另外采用自耗电弧法可以将 Sn3.0Ag0.5Cu 纳米颗粒的熔化温度降低到 180~190°C.

对于无铅钎料纳米化而言, 无铅钎料的熔化温度可以进一步降低, 甚至达到传统的 SnPb 钎料, 但是纳米化带来的成本问题也是纳米无铅钎料的主要问题. 另外对于电子工业中的封装和互连材料, 可以容许的温度极限是 260°C, 工业中的 SnAgCu 钎料合金在回流焊接过程中的峰值温度为 245°C, 在极限温度以下, 也可以满足工业的使用要求, 因此目前的无铅钎料纳米化似乎更趋于学术研究.

4 配套钎剂的研究

钎剂相当于无铅钎料的“催化剂”, 通过选择合

适的钎剂可以显著提高无铅钎料的可焊性^[103], 主要是在钎焊过程中钎剂可以去除表面氧化膜、辅助热传递、降低钎料表面张力、促进钎料润湿和流动, 以及防止钎料和母材再氧化等作用^[104].

针对 Sn9Zn, Sn9Zn0.5Ga, Sn9Zn0.002Al, Sn9Zn-0.3Ag, Sn3.5Ag0.5Cu 五种无铅钎料, 使用 $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, RMA 和市售免清洗 3 种钎剂进行润湿性对比研究^[105], 证实使用 RMA 和市售免清洗钎剂时, SnAgCu 对应的润湿力较大, $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 钎剂对应的 SnZn 系钎料表现出更好的润湿性. 对于 SnZn 钎料辅助钎剂, 适量磺酸亚锡 20% 作为活性剂制备的钎剂, 润湿铺展面积相对 $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 、树脂型以及水溶性钎剂分别提高 16.1%, 116.1%, 85.1%. 添加适量的乙二醇胺和丁二酸可以降低金属氧化倾向, 促进铺展能力^[106]. 针对 SnZn 钎料钎剂有南京航空航天大学、东南大学、南昌大学、哈尔滨理工大学和大连理工大学等单位, 开发的新型钎剂主要是通过隔绝空气, 防止 Zn 氧化, 提升 SnZn 钎料的润湿性.

针对钎剂的研究, 除了 SnZn 系钎料配套钎剂, SnCu 系钎料配套钎剂^[107,108]也是目前高校研究人员从事的一个重要研究方向. 尽管目前中国的研究者已经感觉到钎剂的重要性, 但是目前成熟的产品大部分还是国外进口, 国内在钎剂方面的研究还相对比较薄弱, 总体水平偏低^[109]. 另外, 由于电子工业“绿色化”的要求, 对钎剂也提出了“无卤素”^[120]的要求, 这无疑也给新型配套钎剂的研究提供新的契机.

5 无铅钎料应用及可靠性

目前, 针对国际研究者探讨的新型无铅钎料, 多是指针对无铅钎料性能的改进, 将新型无铅钎料应用具体的电子器件的研究成果相对较少. 但是新型无铅钎料需要获得应用就必须结合具体的电子器件, 评估其可靠性, 这也是目前电子封装领域中无铅钎料研究的一个重要发展方向.

近几年, 中国也有相对较多的研究者采用模拟器件或者结合一般的电子器件进行无铅钎料应用的研究. 无铅钎料应用中的焊点可靠性的研究, 主要是针对电迁移、热循环、时效老化、热冲击、跌落、三点-四点弯曲等^[111~114], 但是针对新型的无铅钎料对应焊点可靠性的研究, 还主要是局限于热循环和时效老化处理.

5.1 合金化无铅焊点可靠性

针对含稀土元素 Ce 的 SnAgCu 焊点的可靠性已有较为成熟的研究. 主要构建了 SnAgCuCe 的 Garofalo-Arrhenius model 模型^[115]和 Anand 模型^[116], 如(11)~(20)式所示. 借助本构模型, 借助有限元模拟, 研究 QFP256 器件 SnAgCuCe 焊点在 -55~125°C 热循环条件下的应力-应变响应, 证实了 0.03% 稀土元素 Ce 可以将 SnAgCu 焊点疲劳寿命提高超过 12%^[117].

Garofalo-Arrhenius model 模型:

$$\frac{d\gamma}{dt} = C \left(\frac{G}{T} \right) \left[\sinh \left(\omega \frac{\tau}{G} \right) \right]^n \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right), \quad (11)$$

式中, $\frac{d\gamma}{dt}$ 蠕变剪切应变, G 为剪切模量, T 是绝对温度, ω 为应力水平, n 是应力因子, R 是气体常量, C 是材料常数.

当材料遵循 Miese 准则, 方程可以转化为

$$\dot{\varepsilon} = C_1 \left[\sinh(C_2 \sigma) \right]^{C_3} \exp \left(-\frac{C_4}{T} \right), \quad (12)$$

式中, $C_1 \sim C_4$ 为材料常数, $\dot{\varepsilon}$ 是等效蠕变应变速率, σ 为等效应力, T 是绝对温度.

Anand 模型利用流动方程和演化方程统一了焊点的蠕变和率无关塑性行为, 其流动方程为

$$\dot{\varepsilon}_p = A \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \left[\sinh \left(\xi \frac{\sigma}{s} \right) \right]^{1/m}, \quad (13)$$

式中, $\dot{\varepsilon}_p$ 为非弹性应变速率; ξ 为应力因子; A 为常数; Q 为激活能; R 为气体常数; T 为绝对温度; m 为应变率敏感指数.

演化方程为

$$\dot{s} = \left\{ h_0 \left(|B| \right)^a \frac{B}{|B|} \right\} \dot{\varepsilon}_p, \quad (14)$$

式中, h_0 和 a 为材料应变硬化参数.

$$B = 1 - \frac{s}{s^*}, \quad (15)$$

式中, s^* 为内变量 s 的饱和值, 则有

$$s^* = \bar{s} \left[\frac{\dot{\varepsilon}_p}{A} \exp \left(\frac{Q}{RT} \right) \right]^n, \quad (16)$$

式中, $\bar{s}$ 为变形阻力饱和值的系数; n 为应变率敏感度.

变形阻抗与等效应力成正比, 有

$$\sigma = c\dot{\epsilon}; c = (T, \dot{\epsilon}_p), \quad (17)$$

式中, c 为材料参数, 在恒定应变率下可以表示为

$$c = \frac{1}{\xi} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}_p}{A} \exp \left(\frac{Q}{RT} \right) \right)^m. \quad (18)$$

材料在恒温 and 恒应变率条件下, 材料将会出现稳态阶段, 此时会出现饱和应力, 饱和应力可以根据 (4)~(6) 式以及 $\sigma^* = c\dot{\epsilon}^*$ 获得

$$\sigma^* = \frac{\hat{s}}{\xi} \left[\frac{\dot{\epsilon}_p}{A} \exp \left(\frac{Q}{RT} \right) \right]^n \sinh^{-1} \left[\left(\frac{\dot{\epsilon}_p}{A} \exp \left(\frac{Q}{RT} \right) \right)^m \right]. \quad (19)$$

同时可以转化得到应力值为

$$\sigma = \sigma^* - \left\{ (\sigma^* - \sigma)^{(1-a)} + (a-1) \left[(ch_0)(\sigma^*)^{-a} \right] \dot{\epsilon}_p \right\}^{1/(1-a)}. \quad (20)$$

基于有限元模拟和试验的方法研究了稀土元素 0.03wt.%Ce 对 Sn3.8Ag0.7Cu 焊点(WLCSP 器件)应力-应变响应及可靠性的影响^[118], 研究结果发现微量的稀土元素 Ce 可以降低 SnAgCu 在热循环载荷条件下焊点的非弹性变形, 这主要归因于稀土元素 Ce 与 Sn 反应生成 CeSn₃ 颗粒, 对位错具有定扎作用. 通过试验发现焊点的失效位置为焊点的上表面, Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 界面, 而该区域也正是焊点应力最大区和集中区, 如图 13 所示. 另外, 对比 SnAgCu, SnAgCuCe 和 SnAgCuAl 三种无铅焊点热循环载荷条件下应力-应变响应^[119], 发现拐角焊点为应力应变集中区域, 同时在该区域也出现疲劳裂纹, 如图 14 所示. 同时证实 SnAgCuCe 和 SnAgCuAl 两种焊点可靠性相当.

在 Sn3.0Ag0.5Cu 钎料中添加 Sb, Y 和 LaB₆^[120], 证明单一的 Sb 可以抑制界面金属间化合物的生长, 当混合添加 Sb 和 Y 时, 界面金属间化合物厚度比前

图 13 WLCSP 器件无铅焊点 von Mises 应力分布

图 14 WLCSP 器件拐角焊点应变及裂纹

者有一定的增加, 研究者将其归因于 Sb-Y 之间的物相反应抑制了 Sb 的促进作用. 研究发现 0.4%Sb 和 0.1%LaB₆ 界面金属间化合物生长速度最慢. 目前针对界面金属间化合物生长主要是通过计算在不同温度下元素的扩散系数, 分析添加元素或者颗粒对元素扩散系数的影响, 同时计算物相激活能, 探讨对界面金属间化合物生长速度的影响^[121].

通过对接方式构建模拟焊点也是研究者常用的一种方法去研究焊点可靠性. 通过如图 15(a)的铜丝和 SnAgCu 钎料互连, 制备微小焊点, 通过拉伸试验和有限元模拟研究焊点的尺寸效应^[122]. 证明焊点高度不变(225 μm), 焊点直径逐渐减小时(475~200 μm), 拉伸断裂强度高于钎料的抗拉强度, 大直径焊点断裂位置在界面区域, 如图 15(b)所示, 小直径焊点断裂在焊点中间部位. 相同的模拟件结构, 电迁移作用加速微小互连焊点的蠕变断裂过程, 通电时间-电流密度的增加, 蠕变速率明显增加, 蠕变寿命明显缩短^[123].

对于无铅焊点的跌落可靠性研究也多是针对传统的钎料组分, 新型钎料对应跌落焊点可靠性的研究相对较少. 林健等人^[124]探讨了 Ag 含量对 SnAgCu 焊点跌落可靠性的研究, 银含量降低会导致焊点破坏的跌落次数增多, 即增加焊点的抗跌落可靠性. 也有研究表明 INDIUM 公司推出添加 1.0%Mn 的 Sn1.0Ag0.5Cu 钎料, 在跌落试验、动态弯曲试验和热循环试验中均优于 Sn3.0Ag0.5Cu, 但是在循环弯曲试验中弱于 Sn1.0Ag0.5Cu 和 Sn3.0Ag0.5Cu 钎料, 但是优于 SnPb 钎料^[125]. 另外也有研究^[126]证明 Mn 的添

图 15 无铅微互连焊点尺寸效应
(a) 微焊点样品; (b) 焊点失效位置

加可以提高 Sn1.0Ag0.5Cu 焊点的抗跌落特性. 发现 Mn 最佳添加量为 0.13%, Mn 与 Sn 反应形成 MnSn_2 相在金属间化合物层附近聚集. 有限元模拟可以实现焊点跌落可靠性分析^[127], 但是目前针对新型无铅钎料的材料参数相对较为缺乏, 很难进行有限元可靠性模拟. 故而新型无铅钎料的可靠性研究有待于进一步进行.

5.2 颗粒强化无铅焊点可靠性

对于含纳米 Al 颗粒的 SnAgCu 钎料, 目前已经构建其 Anand 本构关系, 并且应用于 FCBGA 器件有限元模拟^[75], 在热循环载荷条件下, 焊点的应力-应变明显低于 SnAgCu 焊点. 证明纳米 Al 颗粒的添加可以显著提高 SnAgCu 焊点的热疲劳可靠性, 对比 FCBGA 器件 SnAgCu 焊点^[128], SnAgCuAl 焊点的可靠性明显较高. 基于实验和有限元模拟, QFP256 器件 SnAgCu 和 SnAgCuAl 两种焊点疲劳寿命数据如图 16

所示, 可以看出 0.1% 纳米 Al 颗粒的添加, SnAgCu 焊点疲劳寿命提高 32%^[74,129], 可归因于第二相颗粒强化^[130]. 另外纳米 Al 颗粒的添加可以抑制 SnAgCu/Cu 界面金属间化合物的生长, 通过计算可以得到纳米颗粒可以减小界面元素扩散系数^[131], 发现在热循环过程中金属间化合物 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 界面出现疲劳裂纹. 研究含 TiO_2 纳米颗粒 SnAgCu 焊点界面金属间化合物在时效老化过程中的生长行为, 探讨纳米颗粒对金属间化合物生长行为的抑制作用, 纳米颗粒可以增加金属间化合物的激活能^[85,132]. 纳米颗粒主要通过吸附在金属间化合物表面影响元素扩散, 实现其抑制作用^[133].

5.3 碳纳米管强化无铅焊点可靠性

含碳纳米管的 SnAgCu 无铅钎料搭接焊点用于模拟电子器件, 研究焊点在热循环载荷条件下的应力-应变^[134]. 发现焊点发生明显的剪切变形, 焊点上下表面的相对位移显著, 最大蠕变集中在焊点与焊盘交接边界的中点处, 也是裂纹萌生处. 基于 Dorn 蠕变模型, 采用有限元模拟分析 FCBGA 器件 SnAgCu 和 SnAgCuCNT 焊点在热循环过程中的应力-应变响应^[135], 证实在热循环过程中碳纳米管的添加可以显著减小 SnAgCu 焊点的蠕变应变, 碳纳米管和位错之间的关系如图 16 所示, 在位错运动的过程中, 当位错靠近碳纳米管时由于对位错运动造成障碍, 在碳纳米管之间的位错继续滑移, 当与划过碳纳米管的反号位错相遇对消而又连成直位错继续滑移的同时, 碳纳米管上留下明显的位错环, 如图 17 所示.

336 小时 100°C 和电流密度 $1.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 条件

图 16 纳米 Al 颗粒对 SnAgCu 焊点疲劳寿命影响

图 17 碳纳米管和位错之间的关系

下, 研究多壁碳纳米管对焊点界面金属间化合物生长的影响^[136]. 因为碳纳米管的存在, 在复合焊点内部出现明显的微孔, 阳极界面金属间化合物生长得到明显的抑制, 阴极界面金属间化合物生长以及钎料溶解进 Cu 基板受到一定程度的减缓. 不同时间 100°C 和电流密度 $5 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 条件下, 含石墨烯纳米片的 Sn8Zn3Bi 焊点的电迁移特性明显会影响焊点的组织和力学性能^[137], 发现纳米片可以显著抑制界面金属间化合物 Cu_5Zn_8 相的生长. 纳米 Al_2O_3 颗粒对 Sn58Bi 焊点的电迁移特性也会出现一定的影响^[138], 在 85°C 和电流密度 $5 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 条件下, 两极均会出现明显的富 Bi 层, 添加纳米 Al_2O_3 颗粒金属间化合物层的生长速率减小 8%. 但是研究还相对不深入, 缺乏对阳极侧小丘和裂纹、阴极凹陷和裂纹^[139]等的研究.

5.4 锡须问题

在电子工业中, 锡须直接决定电子器件的可靠性, 在服役期间, 锡须的生长速度较快, 极容易连接到相邻的框架或者引脚, 导致整个结构产生短路失效^[140]. 对于无铅钎料而言, 主要是含稀土无铅钎料容易产生稀土相氧化导致锡须的萌生和生长.

对于锡须形成机制, 业界主要有两种反应机制: 稀土相与氧反应形成氧化物和锡须, 稀土相与水或者-氧反应形成氢氧化物和锡须. Chuang^[141]研究发现 Sn-3Ag-0.5Cu-1.0Ce 钎料出现明显的 CeSn_3 相, CeSn_3 氧化生成 CeO_2 和 Sn 须. 在 Sn3.8Ag0.7Cu-xCe 中, Zhang 等人^[142]证实了 Ce 元素含量过高时, 基体组织中因为稀土相的氧化出现锡须的萌生, 但是当稀土元素 Ce 的添加量控制在痕量时, 基体组织中因为稀土相过小并未发现明显的锡须现象. Liu 和 Xian^[143]在 Sn0.7Cu 钎料中添加一定量的 Nd(0.1%~5%), 发现明显的锡须生长, 另外给出了两种潜在的可能解释锡须的生长, 一种是与氧反应, 另一种是与水反应.

刘志权研究组^[144,145]采用 Sn 箔包裹 $\text{RE}(\text{Nd, La, Ce})$ 按照 3:1 制备金属间化合物 RESn_3 在室内恒定条件(湿度 $20 \pm 5\%$, 温度 $18 \pm 2^\circ\text{C}$)的氧化行为, 证实了氧化反应的产物为纯 Sn 须和纳米晶 $\text{RE}(\text{OH})_3$, 如图 18 所示, 现了锡须生长的 4 个择优取向 $\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 103 \rangle$, 证实高温、高湿会加速锡须的生长, 氧化产生的体积膨胀为锡须生长提供驱动力. 在 Sn5Nd 合金表面也检测到了 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 存在^[146], 进一步证实了稀土相的氧化过程中是与氧和水的综合反应过程.

亚利桑那州立大学 Dudek^[147]在 Sn3.9Ag0.7Cu 钎料中添加 2%Ce, La Y 认为 RESn_3 相与氧反应形成稀土氧化物和锡须, 并且认为稀土相氧化过程中形成的压应力为锡须生长提供驱动力. 锡须生长压应力解释也是国内研究者主要采用的锡须生长机制, 在器件引脚镀层的锡须生长也采用压应力解释^[148]. 但是拉夫堡大学的 Chen 和 Wilcox^[149]采用实验证实了 Sn-Mn 镀层锡须的拉应力生长机制. 因此对于锡须生长过程中的氧化和驱动力需要进一步研究确定其生长机制. 另外, Chuang 和 Lin^[150]研究了 Sn9Zn0.5Ce

图 18 金属间化合物 RESn_3 表面锡须

无铅钎料,发现锡须的形态为萌芽状,并未出现长条状的锡须,认为 Zn 元素可以抑制锡须的生长,但是在薛鹏^[151]的研究中证实了 Sn9ZnNd 中锡须仍然出现长条状, Ga 的添加会抑制锡须的生长. 叶焕等人^[152]的研究中 Sn9Zn0.5 Ga0.7Pr 并未出现类似的锡须抑制现象.

6 与国外研究机构成果对比

表 3 为国内研究者在相关研究期刊发表文章状况,仅列出影响因子大于 10 的期刊上的文章.可以看出目前中国研究者发表关于无铅钎料的研究成果最高影响因子期刊为 *Science*,为台湾交通大学 Chih Chen 和美国加州大学洛杉矶分校 K N Tu 联合的研究成果,也是本领域目前国际上发表的最高级别的期刊.主要是通过纳米孪晶铜与无铅钎料液相反应,形成 Cu₆Sn₅ 金属间化合物减少柯肯达尔空洞的形成,主要是针对三维集成电路.对于 3D 封装领域的研究,国外的研究者主要倾向于工艺的研究,例如 Cu-Sn, Au-Sn, Cu-In 瞬时液相键合, Cu-Cu, Al-Cu 热压键合,黏结剂键合等.研究机构有比利时微电子中心、IBM 研究中心、法国电子信息与技术研究所、美国阿肯色大学、韩国科学技术院、日本早稻田大学等.目前 3D 封装也是整个电子封装领域最为热门的研究课题之一.中国大陆在本领域的学术成果相对较少,华中科技大学 Lv 等人^[153]对 3D TSV 芯片做了堆叠键合研究,清华大学 Wu 等人^[154]采用 Cu-Sn 表面活化键合实现 MEMS TSV 互连.哈尔滨工业大学 Li 等人^[155]采用超声键合实现 Cu-Sn 3D 键合.中国台湾交通大学、成功大学、台湾工业技术研究院以及台湾大学在本领域

做了大量的研究成果,并且采用 SnAg, SnZn, SnBi 进行芯片的堆叠键合^[156].目前中国香港科技大学也有研究者研究 3D 封装芯片键合.

香港城市大学 Y C Chan 在 *Progress in Materials Science* 期刊发表关于焊点电载荷下的失效机制评论文章, Chi Man Lawrence Wu 在 *Materials Science & Engineering R* 期刊发表关于含稀土无铅钎料研究进展的评论性文章.另有一篇重要评论文章为台湾交通大学 Chih Chen 在 *Annual Review of Materials Research* 发表关于倒装芯片无铅焊点电迁移和热疲劳行为.中国大陆仅有一篇文章为江苏师范大学张亮和美国加州大学洛杉矶分校 King Ning Tu 在 *Materials Science & Engineering R* 期刊合作撰写的关于颗粒增强无铅钎料的研究进展评论.在无铅钎料方面,中国大陆的研究者做了大量的研究工作,研究的成果主要是局限于性能和组织的分析,在理论上偏弱.目前大陆研究者在本领域发表实验性的研究成果的高水平期刊有 *Scientific Reports* (大连理工大学)、*Acta Materialia* (清华大学、西北工业大学、北京工业大学)、*Applied Physics Letters* (哈尔滨工业大学)、*Solar Energy Materials and Solar Cells* (江苏师范大学)、*International Journal of Plasticity* (天津大学).中国大陆的研究者针对无铅钎料的研究,主要是通过合金化和颗粒强化的方法.大量的研究成果主要还是局限于学术研究,因为合金化和颗粒增强均会在一定程度增加钎料的成本,同时也给新型材料的使用带来大量的“未知因素”.而国外的研究大部分还是针对器件结合无铅焊点,更具一定的实际意义.

表 3 国内研究者代表性文章(影响因子大于 10)

期刊	影响因子 (2014)	文章题目	研究组(研究者)及合作单位
Science	33.611	Unidirectional Growth of Microbumps on (111)-Oriented and Nanotwinned Copper	台湾交通大学: Chih Chen 美国加州大学洛杉矶分校: K N Tu
Progress in Materials Science	27.417	Failure mechanisms of solder interconnects under current stressing in advanced electronic packages	香港城市大学: Y C Chan
Materials Science & Engineering R	15.500	Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions	香港城市大学: C M L Wu 大连理工大学: 王来
Materials Science & Engineering R	15.500	Structure and properties of lead-free solders bearing micro and nano particles	江苏师范大学: 张亮 美国加州大学洛杉矶分校: K N Tu
Annual Review of Materials Research	11.854	Electromigration and thermomigration in Pb-free flip-chip solder joints	台湾交通大学: Chih Chen 美国加州大学洛杉矶分校: K N Tu

7 无铅钎料的未来发展趋势

不管是合金化还是颗粒强化, 近十年均有大量的新型无铅钎料成果报道. 但是未来无铅钎料的发展不能仅仅局限于无铅钎料的改性以及基本性能的测试(润湿性、力学性能、抗蠕变性能等), 否则新型无铅钎料就失去了具体的实际意义. 笔者认为, 无铅钎料的未来发展应该从以下几个方面进行. (1) 结合器件研究无铅钎料. 随着电子工业的迅速发展, 电子器件逐渐向高密度、细间距方向发展^[157], 目前已经走向了 3D 封装, 焊点的体积也正逐渐减小, 如今倒装芯片焊点直径为 100 μm , 3D 封装中微焊点的直径为 20 μm , 未来有望达到 1 μm ^[158]. 典型的 3D 封装结构如图 19 所示. 主要是采用 Cu-Sn 键合形成 IMC 焊点实现 3D 封装互连, 因为 IMC 焊点的硬脆性以及反应形成的空洞^[159]容易导致焊点失效. 因此有必要针对 3D 封装特殊的结构, 研发新型的无铅钎料, 对 IMC 焊点进行改性, 提高焊点的使用寿命. (2) 结合电子器件的使用环境研发新型的无铅钎料. 对于电子器件而言, 使用环境直接决定了电子器件的使用寿命, 根据美国空军电子工业部门的统计^[160]: 电子器件失效的原因 55% 是温度的变化引起的, 20% 是由于振动作用导致的, 还有 19% 是因为潮气引起的, 另外 6% 是灰尘造成的. 其中对于温度的引起的变化包含电流的作用和外围的温度变化. 因此在研发新型的无铅钎料的过程中必须考虑钎料的使用环境, 结合特定的器件和特定的使用环境, 则更具有实际意义. (3) 钎剂和镀层的配合. 通过合金化和颗粒强化

图 19 典型的 3D 封装结构

仅仅可以使钎料的性能有一定程度的增加, 并不能获得大幅度的提高. 通过选择合适的钎剂反而会大幅度的提高无铅钎料的润湿性, 在分析 SnCuNi-xEu 无铅钎料的润湿性中也证明了钎剂的辅助作用^[161]. 对于镀层来说, 选择合适的镀层不仅可以增加无铅钎料的可焊性, 同时可以防止焊点在服役期间因为过快的元素扩散导致焊点可靠性的降低^[162]. (4) 低成本的考虑. 为了降低钎料的成本, 特别是 Sn(3.0~3.9) Ag(0.5~0.7)Cu 钎料, 国际社会也提出了不同的要求, 日本业界希望 Ag 的含量控制在 1%^[163], 中国大陆的研究者则倾向于将 Ag 含量控制在 0.3%^[164], 但是降低 Ag 含量带来的性能下降问题也是无铅钎料领域需要研究的一个重点. 通过添加合金元素、辅助钎剂和保护气氛可以在性能上获得一定的补偿. 但是对于实际应用过程中, 业界还是希望材料和工艺越简单越好, 易于工人操作.

对于无铅钎料的研究, 笔者认为无铅钎料作为电子互连材料, 应该结合具体的电子器件进行研发, 只有结合特定的电子器件, 才能明白无铅钎料需要具备哪些性能来满足焊接/键合工艺以及服役期间的焊点可靠性. 在这方面的研究, 中国的研究者, 特别是中国大陆的研究者更应该借鉴欧美研究者的经验.

8 结论

针对无铅钎料的研究, 近十年中国研究者做了丰富的研究成果, 针对合金元素和颗粒优化选择的研究相对较多, 结合电子器件的无铅钎料研究还处在初级阶段. 单一的合金化和颗粒强化仅仅在一定程度上可以起到改性的目的, 并不能起到大幅度的提高. 笔者建议选择合适的钎剂和镀层材料可以实现无铅钎料润湿性的提高, 提高工艺可焊性; 结合具体的电子器件互连焊点的尺寸, 优化设计新型高性能的无铅钎料; 确定无铅钎料的具体服役环境, 进而对无铅钎料的对应性能进行改性. 另外, 锡须是阻碍含稀土无铅钎料应用和推广的关键所在, 锡须的萌生机制和驱动力需要进一步深入研究.

参考文献

- 1 张亮, 薛松柏, 皋利利, 等. 稀土元素对无铅钎料组织和性能的影响. 中国有色金属学报, 2012, 22: 1680-1696

- 2 Zhang L, Xue S B, Gao L L, et al. Effects of rare earths on properties and microstructures of lead-free solder alloys. *J Mater Sci-Mater El*, 2009, 20: 685–694
- 3 Ye H, Xue S B, Pecht M. Effects of thermal cycling on rare earth (Pr)-induced Sn whisker/hillock growth. *Mater Lett*, 2013, 98: 78–81
- 4 陈建勋, 赵兴科, 刘大勇, 等. 电子组装用 SnAgCu 系无铅钎料的研究进展. *材料工程*, 2013, 9: 91–98
- 5 Kim K S, Suganuma S H H. Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloys. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2002, 333: 106–114
- 6 史益平, 薛松柏, 王俭辛, 等. Sn-Cu 系无铅钎料的研究现状与发展. *焊接*, 2007, 4: 14–18
- 7 史益平, 薛松柏, 王俭辛, 等. 稀土元素 Ce 对 Sn-Cu-Ni 无铅钎料铺展性能及焊点力学性能的影响. *焊接学报*, 2007, 28: 73–77
- 8 Zhang L, Xue S B, Gao L L, et al. Development of Sn-Zn lead-free solders bearing alloying elements. *J Mater Sci-Mater El*, 2010, 21: 1–15
- 9 Zeng G, Xue S B, Gao L L, et al. Interfacial microstructure and properties of Sn-0.7Cu-0.05Ni/Cu solder joint with rare earth Nd addition. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 7152–7161
- 10 张启运. 无铅钎焊的困惑、出路与前景. *焊接*, 2007, 2: 6–10
- 11 钱乙余, 罗洪军, 范富华, 等. Ag, Sb 对 SnPb60/40 钎料高温持久性能的影响. 第四届全国电子工业焊接技术会议, 1992, 7–12
- 12 马鑫, 钱乙余, 吉田综仁. 稀土对近共晶 Sn60-Pb40 软钎料合金凝固组织及高温力学性能的影响. *中国稀土学报*, 2000, 18: 135–137
- 13 Zhang L, Tu K N. Structure and properties of lead-free solders bearing micro and nano particles. *Mat Sci Eng R*, 2014, 82: 1–32
- 14 赖忠民, 王俭辛, 卢方焱. 稀土钎对 Ag30CuZn-3Ga-2In 钎料显微组织的影响. *焊接学报*, 2011, 32: 9–12
- 15 陈志刚. SnAgCuRE 钎焊接头蠕变行为的研究. 博士学位论文. 北京: 北京工业大学, 2003
- 16 王要利, 张柯柯, 乔新贺, 等. RE 对 Sn2.5Ag0.7Cu/Cu 焊点性能的影响. *中国有色金属学报*, 2012, 22: 1407–1412
- 17 Yu D Q, Zhao J, Wang L. Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements. *J Alloy Compd*, 2004, 376: 170–175
- 18 Xiao W M, Shi Y W, Xu G C, et al. Effect of rare earth on mechanical creep-fatigue property of SnAgCu solder joint. *J Alloy Compd*, 2009, 472: 198–202
- 19 Wang L, Yu D Q, Zhao J, et al. Improvement of wettability and tensile property in Sn-Ag-RE lead-free solder alloy. *Mater Lett*, 2002, 56: 1039–1042
- 20 Zhao X Y, Zhao M Q, Cui X Q, et al. Effect of cerium on microstructure and mechanical properties of Sn-Ag-Cu system lead-free solder alloys. *T Nonferr Metal Soc*, 2007, 17: 805–810
- 21 Zhang L, Xue S B, Gao L L, et al. Effects of trace amount of rare earth on properties and microstructure of Sn-Ag-Cu alloys. *J Mater Sci-Mater El*, 2009, 20: 1193–1199
- 22 Zhang L, Xue S B, Gao L L, et al. Microstructure characterization of SnAgCu solder bearing Ce for electronic packaging. *Microelectron Eng*, 2011, 88: 2848–2851
- 23 张亮, 薛松柏, 曾广, 等. 钎对 SnAgCu 钎料的显微组织和性能影响. *中国稀土学报*, 2009, 27: 246–250
- 24 Shi Y W, Tian J, Hao H, et al. Effects of small amount addition of rare earth Er on microstructure and property of SnAgCu solder. *J Alloy Compd*, 2008, 453: 180–184
- 25 郝虎, 田君, 史耀武, 等. SnAgCuY 系稀土无铅钎料显微组织与性能研究. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35: 121–123
- 26 Zhang L, Cui J H, Han J G, et al. Microstructures and properties of SnZn-xEr lead-free solders. *J Rare Earth*, 2012, 30: 790–793
- 27 Zhang L, Han J G, He C W, et al. Properties of SnZn lead-free solders bearing rare earth Y. *Sci Technol Weld Joi*, 2012, 17: 424–428
- 28 皋利利. 稀土 Pr 和 Nd 对 SnAgCu 无铅钎料组织与性能影响研究. 博士学位论文. 南京: 南京航空航天大学, 2012
- 29 罗家栋. SnCuNi-xPr 无铅钎料组织、性能和焊点可靠性研究. 硕士学位论文. 南京: 南京航空航天大学, 2013
- 30 肖正香. 稀土 Pr 对 Sn-9Zn 无铅钎料组织和性能的影响. 硕士学位论文. 南京: 南京航空航天大学, 2011
- 31 马超力, 薛松柏, 李阳, 等. 时效对 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu 焊点组织与性能的影响. *焊接学报*, 2014, 35: 85–88
- 32 罗冬雪, 薛鹏, 薛松柏, 等. 稀土元素 Nd 对 Sn-Zn-Ga 无铅钎料组织及性能的影响. *焊接学报*, 2013, 34: 57–60
- 33 Ye H, Xue S B, Luo J D, et al. Properties and interfacial microstructure of Sn-Zn-Ga solder joint with rare earth Pr addition. *Mater Design*, 2013, 46: 816–823
- 34 叶焕, 薛松柏, 龙伟民, 等. 氧化对含稀土无铅钎料表面锡须生长的影响. *焊接学报*, 2013, 34: 59–66
- 35 周迎春. 含稀土 La 的 Sn-Ag-Cu 无铅钎料组织与性能研究. 硕士学位论文. 长沙: 中南大学, 2008
- 36 Zhang L, Fan X Y, Guo Y H, et al. Properties enhancement of SnAgCu solders containing rare earth Yb. *Mater Design*, 2014, 57: 646–651
- 37 张亮, Tu K N, 郭永环, 等. 稀土元素 Eu 对 SnAgCu 钎料组织与性能影响. *稀有金属*, 2015, 39: 11–15
- 38 张富文, 张群超, 胡强, 等. Mn, Zn 对低银 Sn-Ag-Cu 无铅钎料接头组织和性能的影响. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43: 655–658

- 39 Zhang L, Han J G, He C W, et al. Effect of Zn on properties and microstructure of SnAgCu alloy. *J Mater Sci-Mater El*, 2012, 23: 1950–1956
- 40 Wang F J, Yu Z S, Qi K. Intermetallic compound formation at Sn-3.0Ag-0.5Cu-1.0Zn lead-free solder alloy/Cu interface during as-soldered and as-aged conditions. *J Alloy Compd*, 2007, 438: 110–115
- 41 Luo T B, Chen Z, Hu A M, et al. Study on melt properties, microstructure, tensile properties of low Ag content Sn-Ag-Zn lead-free solders. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2012, 556: 885–890
- 42 Yen Y W, Liou W K. Effect of Cu addition on interfacial reactions between Sn-9Zn lead-free solder and Ni substrate. *J Mater Res*, 2007, 22: 2663–2667
- 43 Liu L J, Zhou W, Li B L, et al. Interfacial reactions between Sn-8Zn-3Bi-xNi lead-free solders and Cu substrate during isothermal aging. *Mater Chem Phys*, 2010, 123: 629–633
- 44 王丽凤, 孙凤莲, 吕烨, 等. Sn-3.0Ag-0.5Cu-xNi 无铅焊料及焊点的性能. *焊接学报*, 2009, 30: 9–12
- 45 王玲玲, 孙凤莲, 王丽凤, 等. SAC0307-xNi/Ni 焊点的 IMC 及镍镀层的消耗. *焊接学报*, 2009, 30: 53–56
- 46 Nogita K, Nishimura T. Nickel-stabilized hexagonal (Cu, Sn)₆Sn₅ in Sn-Cu-Ni lead-free solder alloys. *Scripta Mater*, 2008, 59: 191–194
- 47 王俭辛, 赖忠民, 孙丹丹. Sn-Cu-Ni 焊点纳米压痕试验分析. *焊接学报*, 2011, 32: 59–62
- 48 李广东, 史耀武, 徐广臣, 等. P 对 Sn-Cu 无铅钎料性能的影响. *电子元件与材料*, 2008, 27: 50–53
- 49 Wang J J, Wei X C, Zhu W Q, et al. Study on low silver Sn-Ag-Cu-P alloy for wave soldering. In: 20th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits, Suzhou, 2013. 15–19
- 50 王慧, 薛松柏, 陈文学, 等. Ag, Al, Ga 对 Sn-9Zn 无铅钎料润湿性能的影响. *焊接学报*, 2007, 28: 33–36, 44
- 51 Song J M, Lan G F, Lui T S, et al. Microstructure and tensile properties of Sn-9Zn-xAg lead-free solder. *Scripta Mater*, 2003, 48: 1047–1051
- 52 Lin K L, Shih C L. Wetting interaction between Sn-Zn-Ag solders and Cu. *J Electron Mater*, 2003, 32: 96–100
- 53 王慧. 微合金化对 Sn-9Zn 无铅钎料钎焊性能影响及润湿机理研究. 硕士学位论文. 南京: 南京航空航天大学, 2010
- 54 陈文学. Ag、Ga、Al 及 Ce 对 Sn-9Zn 无铅钎料性能的影响. 博士学位论文. 南京: 南京航空航天大学, 2010
- 55 Zhang Q K, Long W M, Yu X Q, et al. Effects of Ga addition on microstructure and properties of Sn-Ag-Cu/Cu solder joints. *J Alloy Compd*, 2015, 622: 973–978
- 56 孟工戈, 杨拓宇, 陈雷达, 等. Ge 对 SnAgCu/Cu 钎焊界面结构的影响. *焊接学报*, 2008, 29: 51–53, 56
- 57 孟工戈, 李财富, 杨拓宇, 等. Ge 对 SnAgCu/Cu 钎焊接头抗剪强度与断口的影响. *焊接学报*, 2008, 29: 59–62
- 58 Chen X, Hu A M, Mao D L. Effect of a trace of Cr on intermetallic compound layer for tin-zinc lead-free solder joint during aging. *J Alloy Compd*, 2009, 470: 429–433
- 59 刘静, 徐骏, 张富文, 等. 新型无铅钎料 Sn-Ag-Cu-Cr-X 的性能研究. *稀有金属*, 2005, 29: 625–630
- 60 戚琳. Bi 对 Sn-Ag-Cu 无铅钎料合金及接头组织和性能的影响. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2004
- 61 Li G Y, Shi X Q. Effects of bismuth on growth of intermetallic compounds in Sn-Ag-Cu Pb-free solder joints. *T Nonferr Metal Society*, 2006, 16: s739–s743
- 62 李小蕴. SnAgBi 无铅焊料熔体状态对凝固组织及焊接接头可靠性的影响. 博士学位论文. 合肥: 合肥工业大学, 2013
- 63 张亮, Tu K N, 孙磊, 等. Sn-0.3Ag-0.7Cu-xSb 无铅钎料润湿性. *焊接学报*, 2015, 36: 59–62
- 64 Zhang C, Liu S D, Qian G T, et al. Effect of Sb content on properties of Sn-Bi solders. *T Nonferr Metal Society*, 2014, 24: 184–191
- 65 Li L F, Cheng Y K, Xu G L, et al. Effects of indium addition on properties and wettability of Sn-0.7Cu-0.2Ni lead-free solders. *Mater Design*, 2014, 64: 15–20
- 66 王俭辛, 尹明, 赖忠民, 等. Sn-Ag-Cu-In 无铅钎料润湿性能及显微组织. *焊接学报*, 2011, 32: 69–72
- 67 杨志. 新型 Sn-Ag-Bi-Cu-In 钎料合金研究. 硕士学位论文. 昆明: 昆明理工大学, 2006
- 68 刘晓英, 马海涛, 罗忠兵, 等. Fe 粉对 Sn-3Ag-0.5Cu 复合钎料组织及性能的影响. *中国有色金属学报*, 2012, 22: 1169–1176
- 69 Liu X Y, Zhao X Y, Huang M L, et al. Liquid-state interfacial reactions between Sn-Ag-Cu-Fe composite solders and Cu substrate. In: International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, Beijing, 2009. 689–690
- 70 Guo F. Composite lead-free electronic solders. *J Mater Sci-Mater El*, 2007, 18: 129–145
- 71 刘斌. 微纳 Ni, Co 颗粒增强 Sn-Cu-Ag 亚共晶钎料的研究. 硕士学位论文. 重庆: 重庆理工大学, 2012
- 72 Gain A K, Chan Y C. The influence of a small amount of Al and Ni nano-particles on the microstructure, kinetics and hardness of Sn-Ag-Cu solder on OSP-Cu pads. *Intermetallics*, 2012, 29: 48–55
- 73 张亮, 韩继光, 郭永环, 等. 含纳米铝颗粒 SnAgCu 钎料组织与性能. *焊接学报*, 2013, 34: 65–68
- 74 张亮, 韩继光, 何成文, 等. 热循环对 SnAgCu(纳米 Al)/Cu 焊点界面与性能影响. *材料工程*, 2014, 3: 55–59

- 75 张亮, 韩继光, 郭永环, 等. SnAgCu-nanoAl 钎料 Anand 本构关系及焊点可靠性. 电子科技大学学报, 2015, 44: 471–474
- 76 Gain A K, Fouzder T, Chan Y C, et al. The influence of addition of Al nano-particles on the microstructure and shear strength of eutectic Sn-Ag-Cu solder on Au/Ni metalized Cu pads. *J Alloy Compd*, 2010, 505: 216–223
- 77 邵枫, 郭福, 申灏, 等. 纳米 Ag 颗粒增强复合钎料蠕变性能的研究. 稀有金属材料与工程, 2010, 39: 1005–1008
- 78 张亮, Tu K N, 孙磊, 等. 纳米-微米颗粒增强复合钎料研究最新进展. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46: 47–65
- 79 Shen J, Chan Y C. Effects of ZrO₂ nanoparticles on the mechanical properties of Sn-Zn solder joints on Au/Ni/Cu pads. *J Alloy Compd*, 2009, 477: 552–559
- 80 Liu X Y, Huang M L, Wu C M L, et al. Effect of Y₂O₃ particles on microstructure formation and shear properties of Sn-58Bi solder. *J Mater Sci-Mater El*, 2010, 21: 1046–1054
- 81 Yang L M, Zhang Z F. Effects of Y₂O₃ nanoparticles on growth behavior of Cu₆Sn₅ grains in soldering reaction. *J Electron Mater*, 2013, 42: 3552–3558
- 82 Zhang L, Gao L L. Interfacial compounds growth of SnAgCu(nano La₂O₃)/Cu solder joints based on experiments and FEM. *J Alloy Compd*, 2015, 635: 55–60
- 83 方喜波, 梁静珊. 纳米氧化物颗粒掺杂对 SnAgCu 无铅钎料性能的影响. 热加工工艺, 2013, 42: 156–158
- 84 张亮, 韩继光, 刘凤国, 等. 纳米 TiO₂ 颗粒对 SnAgCu 钎料组织与性能影响. 稀有金属材料与工程, 2013, 42: 1897–1900
- 85 张亮, Tu K N, 郭永环, 等. 时效对 SnAgCu/SnAgCu-TiO₂ 焊点界面与性能影响. 焊接学报, 2013, 34: 43–46
- 86 Tsao L C, Chang S Y. Effects of nano-TiO₂ additions on thermal analysis, microstructure and tensile properties of Sn_{3.5}Ag_{0.25}Cu solder. *Mater Design*, 2010, 31: 990–993
- 87 Yang L, Dai J, Zhang Y C, et al. Influence of BaTiO₃ nanoparticle addition on microstructure and mechanical properties of Sn-58Bi solder. *J Electron Mater*, 2015, 44: 2473–2478
- 88 Chuang T H, Wu M W, Chang S Y, et al. Strengthening mechanism of nano-Al₂O₃ particles reinforced Sn_{3.5}Ag_{0.5}Cu lead-free solder. *J Mater Sci-Mater El*, 2011, 22: 1021–1027
- 89 韩孟婷, 邵枫, 王晓雅, 等. 内生无铅复合钎料在不同工艺条件下的制备及性能研究. 电子元件与材料, 2012, 31: 57–60
- 90 Liu P, Yao P, Liu J. Effect of SiC nanoparticle additions on microstructure and microhardness of Sn-Ag-Cu solder alloy. *J Electron Mater*, 2008, 37: 874–879
- 91 刘彬, 邵枫, 郭福, 等. 纳米结构强化无铅焊点的力学性能. 复合材料学报, 2009, 26: 11–17
- 92 邵枫, 郭福, 刘彬, 等. 等温时效对新型 Sn-Ag 基复合钎料显微组织和力学性能的影响. 复合材料学报, 2008, 25: 8–13
- 93 Shen J, Peng C F, Yin H G, et al. Influence of minor POSS molecules additions on the microstructure and hardness of Sn₃Ag_{0.5}Cu-xPOSS composite solders. *J Mater Sci-Mater El*, 2012, 23: 1640–1646
- 94 Zhang R H, Xu G C, Wang X T, et al. Electromigration in Sn-Bi modified with polyhedral oligomeric silsesquioxane. *J Electron Mater*, 2010, 39: 2513–2521
- 95 安晶. 含碳纳米管的 Sn-58Bi 无铅钎料的制备及其性能研究. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010
- 96 韩永典. Ni 涂层碳纳米管增强 Sn-Ag-Cu 无铅钎料的可靠性研究. 博士学位论文. 天津: 天津大学, 2009
- 97 Liu X D, Han Y D, Jing H Y, et al. Effect of graphene nanosheets reinforcement on the performance of Sn-Ag-Cu lead-free solder. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2013, 562: 25–32
- 98 Xu L Y, Zhang Z K, Jing H Y, et al. Effect of grapheme nanosheets on the corrosion behavior of Sn-Ag-Cu solders. *J Mater Sci-Mater El*, 2015, 26: 5625–5634
- 99 刘向东. 石墨烯增强 Sn-Ag-Cu 复合无铅钎料的设计与性能研究. 硕士学位论文. 天津: 天津大学, 2012
- 100 Liu J, Andersson C, Gao Y L, et al. Recent development of nano-solder paste for electronics interconnect applications. In: 10th Electronics Packaging Technology Conference, Singapore, 2008. 84–93
- 101 Zou C D, Gao Y L, Yang B, et al. Melting and solidification properties of the nanoparticles of Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu lead-free solder alloy. *Mater Charact*, 2010, 61: 474–480
- 102 邹长东. 应用纳米尺寸效应降低 Sn 基无铅焊料熔化温度的基础研究. 博士学位论文. 上海: 上海大学, 2010
- 103 张亮, 孙磊, 郭永环, 等. 电子组装用无铅软钎料研究最新进展. 电子技术应用, 2015, 41: 12–12, 20
- 104 张新平, 于传宝. 电子和光子封装无铅钎料的研究和应用进展. 材料研究学报, 2008, 22: 1–9
- 105 王慧, 薛松柏, 陈文学, 等. 不同钎剂对 Sn-Zn 系无铅钎料润湿特性的影响. 焊接学报, 2009, 30: 5–8
- 106 韩若男, 薛松柏, 胡玉华, 等. Sn-Zn 系钎料专用助焊剂. 焊接学报, 2012, 33: 101–104
- 107 赵静. Sn-Cu 亚共晶无铅钎料用高活性钎剂的研制. 硕士学位论文. 重庆: 重庆理工大学, 2010
- 108 何杰. 无铅电子组装水基液体助焊剂的设计与制备. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2012

- 109 李晓延, 武传松, 李午申. 中国焊接制造领域学科发展研究. 机械工程学报, 2012, 48: 19–31
- 110 杨艳, 尹立孟, 冼健威, 等. 绿色电子制造及绿色电子封装材料. 电子工艺技术, 2008, 29: 256–261
- 111 Zhang L, Han J G, He C W, et al. Reliability behavior of lead-free soldered joints in electronic components. J Mater Sci-Mater El, 2013, 24: 172–190
- 112 盛重, 薛松柏, 张亮, 等. 微电子组装焊点可靠性的研究现状. 焊接, 2010, 2: 7–13
- 113 Tamin M, Shaffiar N M. Solder Joint Reliability Assessment. Berlin: Springer, 2014
- 114 Karppinen J. Reliability assessment of electronic assemblies under multiple interacting loading conditions. Dissertation of Doctor Degree. Otaniemi: Aalto University, 2013
- 115 Zhang L, Xue S B, Gao L L, et al. Creep behavior of SnAgCu solders with rare earth Ce doping. T Nonferr Metal Soc, 2010, 20: 412–417
- 116 Zhang L, Xue S B, Gao L L, et al. Determination of Anand parameters for SnAgCuCe solder. Model Simul Mater Sc, 2009, 17: 075014
- 117 张亮. SnAgCu 系无铅焊点可靠性及相关理论研究. 博士学位论文. 南京: 南京航空航天大学, 2011
- 118 Zhang L, Han J G, Guo Y H, et al. Effect of rare earth Ce on the fatigue life of SnAgCu solder joints in WLCSP device using FEM and experiments. Mat Sci Eng A-Struct, 2014, 597: 219–224
- 119 Zhang L, Sun L, Han L, et al. Reliability of lead-free solder joints in WLCSP device with finite element simulation and Taguchi method. Int J Nonlin Sci Num, 2014, 15: 405–410
- 120 陈强. 掺杂对电子封装无铅互连界面微结构和可靠性影响的机理研究. 硕士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2011
- 121 唐宇. 焊料纳米改性对无铅焊点界面反应及力学性能影响的研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2013
- 122 尹立孟, 张新平. 无铅微互连焊点力学行为尺寸效应的试验及数值模拟. 机械工程学报, 2010, 46: 55–60
- 123 尹立孟, 张新平. 电迁移致无铅钎料互连焊点的脆性蠕变断裂行为. 电子学报, 2009, 37: 253–257
- 124 林 健, 高 鹏, 雷永平, 等. 银含量对无铅钎料接头抗跌落性能的影响. 电子元件与材料, 2014, 33: 59–62, 80
- 125 施纪红. 低银无铅焊料的应用—SAC105+Mn 焊点可靠性验证实验. 热加工工艺, 2012, 41: 148–150, 153
- 126 李朝林, 李启丙. Sn-Ag-Cu 焊膏掺杂 Mn 改善 BGA 焊点可靠性. 焊接技术, 2011, 40: 42–44
- 127 白洁, 秦飞. 板级电子封装跌落/冲击中焊点的动力响应. 第 16 届全国结构工程学术会议, 太原, 2007. 182–185
- 128 张亮, 薛松柏, 韩宗杰, 等. FCBGA 器件 SnAgCu 焊点疲劳寿命预测. 焊接学报, 2008, 29: 85–88
- 129 Zhang L, Fan X Y, Guo Y H, et al. Microstructures and fatigue of SnAgCu solder joints bearing nano-Al particles in QFP devices. Electron Mater Lett, 2014, 10: 645–647
- 130 胡博. 纳米颗粒强化高可靠性复合互连焊点的制备与表征. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012
- 131 Zhang L, Han J G, Guo Y H, et al. Creep behavior of SnAgCu solders containing nano-Al particles. J Mater Sci-Mater El, 2015, 26: 3615–3620
- 132 Tang Y, Li G Y, Chen D Q, et al. Influence of TiO₂ nanoparticles on IMC growth in Sn-3.0Ag-0.5Cu-xTiO₂ solder joints during isothermal aging process. J Mater Sci-Mater El, 2014, 25: 981–991
- 133 孙磊, 张亮. SnZn 系无铅钎料最新进展. 电子工艺技术, 2015, 36: 4–11
- 134 韩永典, 荆洪阳, 徐连勇, 等. 热循环作用下 SnAgCu-CNT 搭接焊点蠕变行为数值模拟. 焊接学报, 2007, 28: 85–88, 92
- 135 Zhang L, Sun L, Guo Y H, et al. Dorn creep model and finite element simulation of SnAgCu-CNT solder joints in FCBFA device. Int J Nonlin Sci Num, 2014, 15: 329–335
- 136 Xu S, Chan Y C, Zhang K, et al. Interfacial intermetallic growth and mechanical properties of carbon nanotubes reinforced Sn3.5Ag0.5Cu solder joint under current stressing. J Alloy Compd, 2014, 595: 92–102
- 137 Hu X, Chan Y C, Zhang K, et al. Effect of graphene doping on microstructural and mechanical properties of Sn-8Zn-3Bi solder joints together with electromigration analysis. J Alloy Compd, 2013, 580: 162–171
- 138 Hu T W, Li Y, Chan Y C, et al. Effect of nano Al₂O₃ particles doping on electromigration and mechanical properties of Sn-58Bi solder joints. Microelectron Reliab, 2015, 55: 245–253
- 139 岳武. 结构和组织不均匀性对无铅微焊点电迁移行为影响的研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2014
- 140 Hao H, Shi Y W, Xia Z D, et al. Oxidization-induced tin whisker growth on the surface of Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er alloy. Metall Mater Trans A, 2009, 40A: 2016–2021
- 141 Chuang T H. Rapid whisker growth on the surface of Sn-3Ag-0.5Cu-1.0Ce solder joints. Scripta Mater, 2006, 55: 983–986
- 142 Zhang L, Sun L, Han J G, et al. Sizes effect of CeSn₃ on the whiskers growth of SnAgCuCe solder joints in electronic packaging. J Mater Sci-Mater El, 2015, 26: 6194–6197
- 143 Liu M, Xian A P. Tin whisker growth on the surface of Sn-0.7Cu lead-free solder with a rare earth (Nd) addition. J Electron Mater, 2009, 38: 2353–2361

- 144 Li C F, Liu Z J. Microstructure and growth mechanism of tin whiskers on RESn3 compounds. *Acta Mater*, 2013, 61: 589–601
- 145 Li C F, Liu Z J, Shang J P, et al. In situ investigation on the oxidation behavior of a RESn3 film by transmission electron microscopy. *Scripta Mater*, 2011, 65: 1049–1052
- 146 Li C F, Liu Z Q, Shang J K. The effects of temperature and humidity on the growth of tin whisker and hillock from Sn5Nd alloy. *J Alloy Compd*, 2013, 550: 231–238
- 147 Tu K N. *Electronic Thin-film Reliability*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011
- 148 Tu K N, Tu K N, Li J C M. Spontaneous whisker growth on lead-free solder finishes. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2005, 409: 131–139
- 149 Chen K M, Wilcox G D. Observations of the spontaneous growth of tin whiskers on tin-manganese alloy electrodeposits. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 066104
- 150 Chuang T H, Lin H J. Size effect of rare-earth intermetallics in Sn-9Zn-0.5Ce and Sn-3Ag-0.5Cu-0.5Ce solders on the growth of tin whiskers. *Metall Mater Trans A*, 2008, 39A: 2862–2866
- 151 薛鹏. Ga 和 Nd 对 Sn-Zn 无铅钎料锡须抑制作用研究. 博士学位论文. 南京: 南京航空航天大学, 2015
- 152 叶焕, 薛松柏, 薛鹏, 等. Sn-Zn-Ga-Pr 钎料表面锡须的自发生长. *焊接学报*, 2012, 33: 42–44
- 153 Lv Y P, Chen M X, Cai M X, et al. A reliable Cu-Sn stack bonding technology for 3D-TSV packaging. *Semicond Sci Tech*, 2014, 29: 025003
- 154 Wu Z J, Wang Y H, Cai J, et al. Surface activated bonding method applied in MEMS pressure sensor with TSV structures. In: *IEEE 4th International Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D)*, Tokyo, 2014. 38
- 155 Li M Y, Li Z L, Xiao Y, et al. Rapid formation of Cu/Cu3Sn/Cu joints using ultrasonic bonding process at ambient temperature. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 094104
- 156 Yang T L, Shih W L, Yu J J, et al. Interfacial reactions between Cu and Sn, Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Zn solder under space confinement for 3D IC micro joint applications. In: *IEEE 64th Electronic Components & Technology Conference*, Orlando, FL, 2014, 2277–2282
- 157 Zhang L, Sun L, Guo Y H, et al. Reliability of lead-free solder joints in CSP device under thermal cycling. *J Mater Sci-Mater El*, 2014, 25: 1209–1213
- 158 Tu K N, Hsiao H Y, Chen C. Transition from flip-chip solder joint to 3D IC microbump: its effect on microstructure anisotropy. *Microelectron Reliab*, 2013, 53: 2–6
- 159 Garnier A, Gremion C, Franiatte R, et al. Investigation of copper-tin transient liquid phase bonding reliability for 3D integration. In: *IEEE 63rd Electronic Components & Technology Conference*, Las Vegas, NV, 2013. 2151–2156
- 160 张亮, 薛松柏, 禹胜林, 等. 有限元模拟在微连接焊点可靠性研究中的应用. *电焊机*, 2008, 38: 13–21, 72
- 161 张亮, 孙磊, 郭永环. 基于田口法 Sn-Cu-Ni-xEu 无铅钎料润湿性研究. *江苏大学学报*, 2015, 36: 1–4
- 162 Lee T K, Ma H T, Liu K C, et al. Impact of isothermal aging on long-term reliability of fine-pitch ball grid array packages with Sn-Ag-Cu solder interconnects: surface finish effects. *J Electron Mater*, 2010, 39: 2564–2573
- 163 Zhao X, Saka M, Yamashita M, et al. The effect of adding Ni and Ge microelements on the electromigration resistance of low-Ag based SnAgCu solder. *Microsyst Technol*, 2012, 18: 2077–2084
- 164 徐佳琛, 薛松柏, 薛鹏, 等. Sn-0.3Ag-0.7Cu-xNd 钎料显微组织及性能. *焊接学报*, 2015, 36: 83–86

Development of lead-free solders in China during the past decade

ZHANG Liang¹, TU KingNing², CHEN SinnWen³, FAN Hui¹, LU XiangNing¹, HU XiaoWu⁴, ZHONG SuJuan⁵ & YANG Fan¹

¹ School of Mechanical & Electrical Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China;

² Department of Materials Science and Engineering, University of California, Los Angeles, CA 90095, USA;

³ Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu 30013, China;

⁴ School of Mechanical & Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

⁵ State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China

For the new lead-free solders research in China during the past decade, the research status and development trend of lead-free solders were reviewed synthetically. First of all, it is imperative to discuss the behaviors of different lead-free solder, and the effect of alloying, particles strength and nanominiaturization on lead-free solders. Secondly, the fluxes for lead-free solders were also reviewed and the research development of new flux was discussed. Thirdly, the applications of lead-free solders in electronic industry were remarked, and the related reliability issues were discussed. Lastly the future progress of lead-free solders was prospected, the issues of the lead-free solders were analyzed and some measures were shown for solving these problems, which can provide the theoretical reference for the lead-free solders.

lead-free solder, alloying, particle strength, nanominiaturization, reliability

doi: 10.1360/N092015-00212