

Sn基无铅焊料的研究进展

溥存继¹, 李才巨¹, 彭巨擘², 张欣², 郭绍雄², 易健宏¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

(2. 云南锡业集团(控股)有限责任公司, 云南 昆明 650299)

摘要: 随着世界各国“限铅令”的颁布, Sn基无铅焊料被广泛研究以代替传统 Sn-Pb 焊料。然而, 近年来大规模集成电路及先进电子封装架构的发展对无铅焊料的性能提出了更高要求。本文介绍了 Sn-Sb、Sn-Cu、Sn-Ag、Sn-Zn、Sn-Bi 和 Sn-In 系等主要无铅焊料体系的最新研究进展, 综述了添加合金元素、稀土元素以及纳米颗粒对焊料显微组织、润湿性能、力学性能、耐蚀性能和接头服役性能的影响。最后讨论了高性能无铅焊料的研发方向, 提出了创新的研究理念及研究方法, 为下一代钎焊材料的研发提供了参考。

关键词: 锡合金; 无铅焊料; 组织结构; 微合金化; 焊接性能

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)09-3302-14

锡铅焊料的使用有着悠久的历史, 然而铅会对人体健康和生态环境造成损害, 许多国家均制定法律来限制和使用含铅焊料。目前欧盟已全面禁止含铅电子产品的销售, 因此开发一种经济、环保、高性能的无铅焊料已成为近年来电子封装领域的研究热点。另一方面, 由于现代电子封装技术向钎焊方式智能化、焊点微型化和大规模集成化等方向快速发展, 对无铅焊料的综合性能提出了更高要求。钎焊作为材料连接的主要手段为电子芯片封装和电路板连接提供了重要技术保障, 而无铅焊料是钎焊中电子元器件组装和互联技术的重要载体, 其耐用性和可靠性对电子产品的功能和寿命至关重要。因此, 经济实惠、无毒环保和性能优异的新型锡基无铅焊料成为了近年来钎焊材料研究的热点^[1-3]。

1 无铅焊料的发展现状

无铅焊料成分并没有统一的标准, 常见是以 Sn 为基体, 通过添加其它合金元素形成多元合金焊料。经过多年的研究、开发和市场推广应用, 目前已投入产业化的无铅焊料可按二元母合金成分划分为 Sn-Sb 系、Sn-Cu 系、Sn-Ag 系、Sn-Zn 系、Sn-Bi 系和 Sn-In 系无铅焊料。科研人员在二元系合金的基础上, 通过微合金化或复合材料化方法, 进一步衍生出了 Sn-Ag-Cu、Sn-Zn-Bi-Cu 和 Ni 包覆石墨烯纳米片

(Ni-GNS)增强 Sn-Ag-Cu 复合无铅焊料等多组元无铅焊料或复合无铅焊料^[4-5]。

本工作中按 Sn 基无铅焊料熔点高低划分为 3 个体系: Sn-Sb 系、Sn-Cu 系和 Sn-Ag 系为 Sn 基高温系焊料, 其熔点均高于 200 °C, 较适合在航空航天、军工和汽车等具有高低温度冲击和热震动的服役环境下电子电路板封装使用; Sn-Zn 系为 Sn 基中温系焊料, 其熔点位于 180~200 °C 中间, 是最接近 Sn-Pb 共晶焊料熔点 (183 °C) 的体系, 适应大部分生产企业现有的电子钎焊设备及钎焊工艺, 能够完全替代 Sn-Pb 焊料的绝大多数应用场景; Sn-Bi 系和 Sn-In 系为 Sn 基低温系焊料, 其熔点均低于 180 °C, 适用于无线通信高频头、柔性印刷电路板等对温度敏感的元器件和只能承受较低温度的低温倒装芯片连接^[6]。Sn 基无铅焊料体系的基本性能和主要特点如表 1 所示^[7-14]。

1.1 Sn-Sb 系焊料

Sn-Sb 系焊料具有良好的组织稳定性和力学性能, 被认为是可以在 200 °C 左右的高温环境下服役的最佳无铅焊料体系之一^[15], 适宜在航空航天、军工和汽车等具有高低温度冲击和热振动服役环境下的电子电路板封装使用^[16]。根据 Sn-Sb 相图^[12], 包晶点成分 Sn-10Sb 焊料合金的熔点 (250 °C) 相比 Sn-Pb 共晶焊料熔点 (183 °C) 高出约 67 °C, 使其在服役过程中的相对高温下, 焊料基体组织稳定性较好且蠕变速率较

收稿日期: 2022-09-01

基金项目: 云南省重大科技专项 (202002AB080001, 202202AB080001); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目 (202005AC160039); 云南锡业集团科技项目(YT-2021-15)。

作者简介: 溥存继, 男, 1988 年生, 博士, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: pucunji@yxnu.edu.cn

表 1 Sn 基无铅焊料体系主要性能比较

Table 1 Comparison of main properties of Sn-based lead-free solder system^[7-14]

Solder	Eutectic composition, $\omega/\%$	Eutectic melting point/ $^{\circ}\text{C}$	Advantages	Disadvantages	Ref.
Sn-Sb series	Sn10Sb	250	Good creep resistance, high strength	High melting point, poor wettability	[7-10]
Sn-Cu series	Sn0.7Cu	227	Good thermal fatigue resistance, high strength	High melting point, poor wettability	[8-10]
Sn-Ag series	Sn3.5Ag	221	Good creep resistance, high reliability of solder joints, high strength	High melting point, high price	[8-10]
Sn-Zn series	Sn9Zn	198.5	Moderate melting point, good mechanical properties	Poor wettability, poor oxidation resistance, poor corrosion resistance	[8-10]
Sn-Pb series	Sn38Pb	183	Moderate melting point, good comprehensive performance.	Toxicity, poor creep resistance	[8-11]
Sn-Bi series	Sn57Bi	139	Low melting point, good wettability	Poor ductility, poor creep resistance, poor solder joint reliability	[8-10, 12]
Sn-In series	Sn51In	120	Good electrical conductivity, low melting point, inhibition of Sn whisker growth	High price, low strength, poor creep resistance	[9, 13-14]

Note: Sn10Sb is the peritectic point composition, and the peritectic temperature is 250 $^{\circ}\text{C}$; there is no eutectic component in Sn-Sb binary alloy

低, 被视为是最适合替代 Sn-Pb 的高温钎焊材料^[7,16-17]。近包晶点成分的 Sn-5Sb 焊料具有较好的力学性能和润湿性能, 其与 Cu 基板的接触角约 43°^[18]。

基于 Sn-Sb 焊料的广阔应用前景, 有学者对 Sn-Sb 焊料合金的力学性能、凝固特性、耐腐蚀性能、钎焊性能和焊点服役性能进行了深入研究^[19-24]。Schoeller 等^[22]研究表明: Sn-5Sb 焊料相比传统高温铅基焊料 90Pb-10Sn 在 298~473 K 的高温下具有更高的抗拉强度、剪切模量和抗蠕变性能。这是由于 Sn-5Sb 中四方结构的富 Sn 基体比面心立方结构的 Pb 基体具有更少的滑移系, 并且 Sn-5Sb 基体中弥散分布着许多细小的中间相可以阻碍位错的滑移, 从而提高了基体的强度。EI-Bahay 等^[23]研究表明, Sb 含量在 3%~15% 之间的 Sn-Sb 焊料在高温时效过程中会产生沉淀强化相, 提升焊料基体的抗蠕变能力。Li 等^[24]研究表明, 随着 Ag 元素的添加, Sn-25Sb-xAg($x=0, 2.5, 3.0, 3.5, \text{wt}\%$) 无铅焊料熔点逐渐降低, 同时基体中将会在 $\beta\text{-Sn}$ 和

SbSn 相的界面处生成 $\text{Ag}_3(\text{Sn,Sb})$ 金属间化合物 (IMCs), IMCs 的生成促进了基体晶粒组织的细化, 同时提高了焊料的强度和塑性, 如图 1 所示。

Han 等^[25]研究表明, 在焊点时效过程中, 焊料基体中含量较低的 Cu 元素, 一方面能够促进 IMCs 在基体中的溶解以抑制界面处 IMCs 层的生长, 另一方面它也会提高界面处 Cu 元素的扩散速率而促进界面 IMCs 层的生长, 但其主要影响机制是抑制了界面处 IMCs 层的生长, 如图 2 所示^[25]。在 Sn-5Sb-xCu-yAg/Cu 焊点界面处生成的 IMCs 为 $(\text{Cu}_{1-\text{Ni}_x})_6\text{Sn}_5$, 随着 Ag 元素的加入, 焊点的界面处 IMCs 层靠近焊料基体一侧析出了细小的 Ag_3Sn 颗粒, 这些 Ag_3Sn 颗粒吸附在 IMCs 表面, 抑制了 IMCs 层的生长, 如图 3 所示^[25]。

综上, Sn-Sb 系焊料中弥散分布的 IMCs 颗粒能显著细化晶粒组织, 阻碍位错运动, 增强焊料合金抗拉强度和抗蠕变性能。钎焊界面处 Ag_3Sn 颗粒的生成会阻碍界面处 IMCs 层的生长, 增强焊点力学性能,

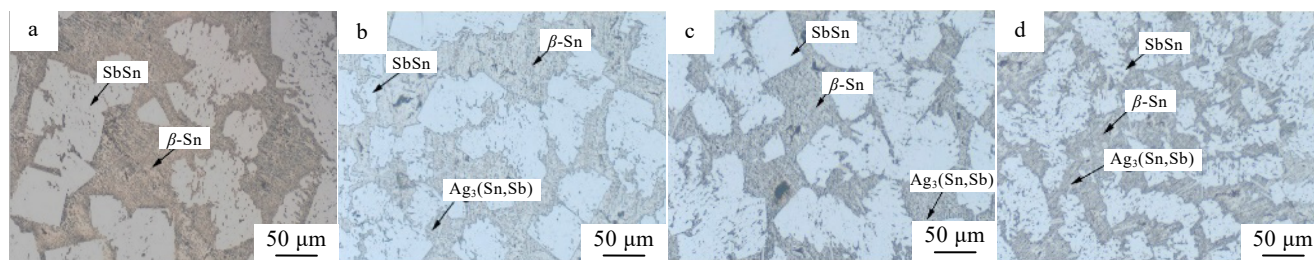


图 1 Sn-25Sb-xAg 无铅焊料的显微组织

Fig.1 Microstructures of Sn-25Sb-xAg solder alloys^[24]: (a) $x=0$, (b) $x=2.5$, (c) $x=3.0$, and (d) $x=3.5$

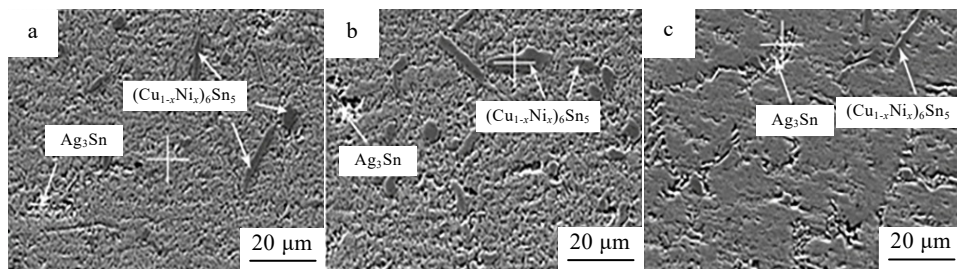


图 2 焊料组织中 IMCs 形貌

Fig.2 IMCs morphologies of solders microstructure: (a) Sn-5Sb-0.5Cu-0.1Ni-0.1Ag, (b) Sn-5Sb-1Cu-0.1Ni-0.1Ag, and (c) Sn-5Sb-0.5Cu-0.1Ni-0.5Ag

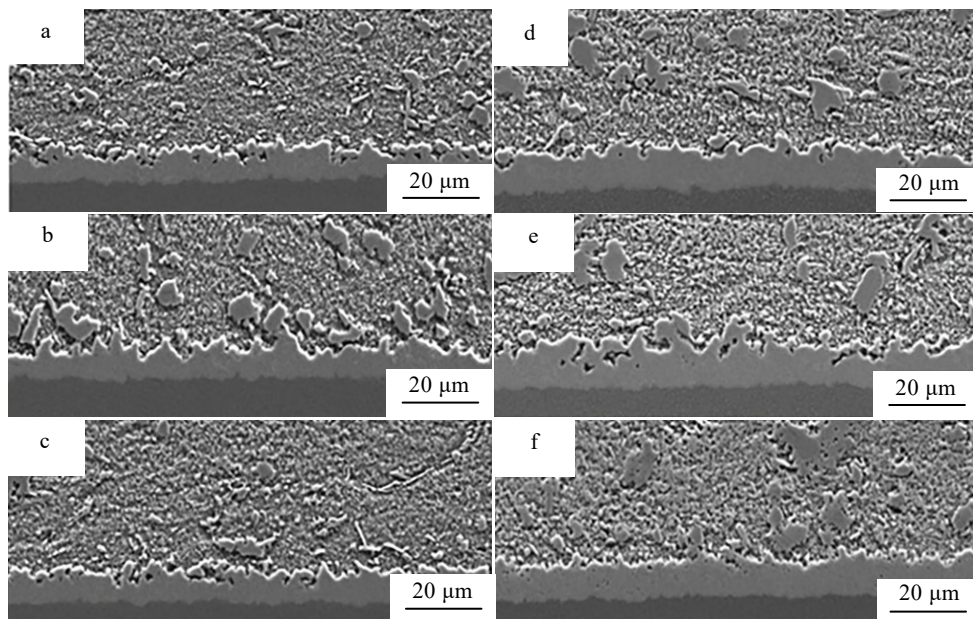


图 3 液体焊料 Sn-5Sb-xCu-yAg/Cu 保温 60 s 和 90 s 后的钎焊界面金属间化合物的形貌

Fig.3 SEM morphologies of interfacial IMCs of Sn-5Sb-xCu-yAg/Cu^[25] liquid solders after heat preservation for 60 s (a-c) and 90 s (d-f): (a, d) Sn-5Sb-0.5Cu-0.1Ni-0.1Ag, (b, e) Sn-5Sb-1Cu-0.1Ni-0.1Ag, and (c, f) Sn-5Sb-0.5Cu-0.1Ni-0.5Ag

提升焊点可靠性和服役寿命。在 Sn-Sb 系无铅焊料的后续研发中,应重点从降低焊料熔点和改善润湿性能等方面进行研究。一方面,可通过无铅焊料的高通量计算或机器学习方法预测添加合金元素的种类及含量,其次通过高通量试验方法进行模拟结果验证,最终筛选出适宜掺杂的合金元素种类和掺杂量。另一方面,系统研究掺杂元素或纳米颗粒对焊料基体显微组织、熔化特性和力学性能的影响,及其对 Sn-Sb/Cu 钎焊界面处 IMCs 的形成、生长、力学性能和服役性能的影响,为开发新型钎焊性能和服役性能优异的 Sn-Sb 系无铅焊料奠定坚实基础。

1.2 Sn-Cu 系焊料

Sn-Cu 系无铅焊料具有环境友好、经济适用和耐

热疲劳等优点,同时还具有生产工艺简单、杂质敏感度低和废旧料回收容易等特点,已被广泛用于波峰焊工艺中^[26]。由 Sn-Cu 合金相图^[27]可知,Sn-0.7Cu (质量分数,%) 共晶焊料熔点为 227 °C,常温下其稳定相为 Cu₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 相。Sn-0.7Cu (质量分数,%) 共晶焊料具有熔点低、流动性好、低热裂和低偏析倾向等优点,但在钎焊过程中熔融的焊料会溶蚀基板上的 Cu 原子,致使焊点界面处焊料一侧的 Cu 元素含量增高。研究表明^[27],在焊点界面处随 Cu 元素含量增加,焊料熔点将会瞬时增高且在界面处产生较多的钎焊缺陷。另外,随界面处 Cu 元素含量的增加,最初生成的 Cu₆Sn₅ 相将会转变为脆性的 Cu₃Sn 相。以上 2 种转变将严重影响钎焊接头的力学性能和服役可靠性能。

Sn-Cu 系焊料具有熔点偏高、润湿性差等缺点。近年来,有学者通过微合金化或添加纳米颗粒复合材料化等方法,研究了第3组元或纳米颗粒添加对焊料微观组织、力学性能、钎焊性能和服役性能的影响并取得了显著成果。Al 因具有抗氧化性好、密度低、导电导热性好等优点,常被用来添加进无铅焊料中,以改善焊料的抗氧化性和力学性能。Xian 等^[28]研究表明,0.2%(质量分数)的 Al 元素添加可以显著细化 Sn-4Cu 焊料中的初生 Cu_6Sn_5 晶粒组织,这是由于 Al 元素的加入使 Cu_6Sn_5 的形核过冷度从 7.8 K 降到了 3.6 K,促进 Cu_6Sn_5 相的形核;另外,Al 元素的加入会促使基体中形成 $\delta\text{-Cu}_{33}\text{Al}_{17}$ 或 $\gamma\text{-Cu}_9\text{Al}_4$ 的微晶粒,由于这些微晶粒与 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 晶格匹配度较好,当焊料凝固时有大量 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 颗粒覆盖在 $\delta\text{-Cu}_{33}\text{Al}_{17}$ 或 $\gamma\text{-Cu}_9\text{Al}_4$ 微晶粒周围,促使 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 相非均匀形核率大幅增加,从而细化了 Cu_6Sn_5 晶粒,提升了焊料润湿性能和力学性能。

研究表明^[29],添加 Ag 或 In 元素会促进 Sn-0.7Cu

共晶焊料中生成新的 Ag_3Sn 或 $\gamma\text{-SnIn}_4$ IMCs 相,如图 4b 所示。适量添加 Ag 元素可以显著细化焊料组织,同时由于 Sn-Cu 基体中生成大量弥散分布的 Ag_3Sn IMCs 颗粒钉住 $\beta\text{-Sn}$ 晶粒的晶界,阻碍位错运动并提升了焊料力学性能。如图 4c 所示,在 Sn-Cu-xIn 焊料中同样观察到了弥散分布的 $\gamma\text{-SnIn}_4$ IMCs 相,这是由于活性较高的 In 与 Sn 基体首先形成了 $\gamma\text{-SnIn}_4$ IMCs 相,降低了焊料基体的活性并抑制了 Cu_6Sn_5 IMCs 的形成,最终细化了基体组织,提高了焊料力学性能。

Rashidi 等^[30]研究发现,添加 Cr 元素可以改善 Sn-Cu-Bi/Cu 钎焊界面处 IMCs 层的组织形貌。钎焊时,Cr 元素会在界面处大量析出,显著细化界面处晶粒并抑制 IMCs 层的生长,提高钎焊接头的力学性能。Zeng 等^[31]研究了 Sn-Cu/Cu 焊点界面在时效过程中 IMCs 层的稳定性得出,Ni、Zn 和 Au 元素的添加增强了 Cu_6Sn_5 相的稳定性,同时能有效抑制时效过程中 Cu_6Sn_5 相由六方晶系向单斜晶系转变,显著提高

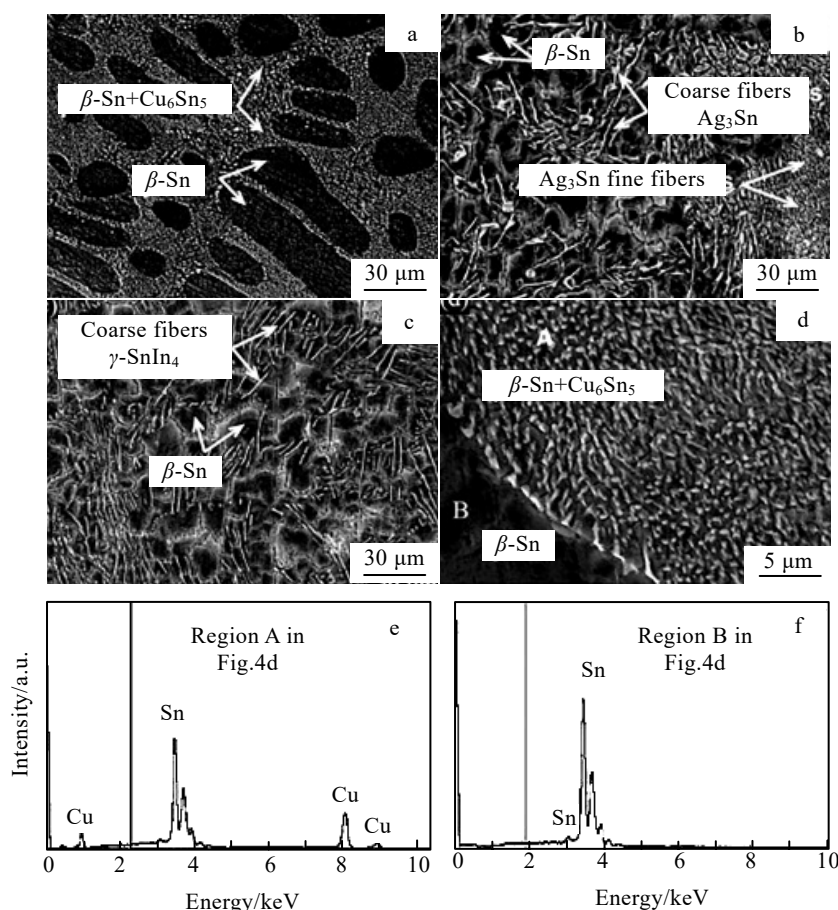


图4 铸态焊料的 SEM 组织及图 4d 中区域 A 和区域 B 的 EDS 分析结果

Fig.4 SEM microstructures (a-d) and EDS analysis results of region A (e) and region B (f) in Fig.4d of as-solidified Sn-0.7Cu (a), Sn-0.7Cu-2Ag (b), Sn-0.7Cu-2In (c), and Sn-0.7Cu (d)^[29] solders

Sn-Cu/Cu 焊点界面的可靠性能。由于 Sn-Cu 焊料中 Cu_3Sn 相的存在会严重影响焊料的钎焊和服役性能。俞伟元等研究表明^[32],在 Sn0.6Cu 焊料中添加 1.0%(质量分数)含量的 SnO_2 纳米颗粒可以显著细化基体晶粒尺寸,如图 5 所示, SnO_2 颗粒同时会吸附在 Sn0.6Cu/Cu 焊点界面处并阻碍界面处元素的相互扩散,可显著抑制钎焊界面 IMCs 层的生长,提高焊点服役性能。Mehreen 等^[33]利用同步辐射原位分析技术研究了 Ni、Zn、Au、In 和 Sb 元素添加对 Sn-10Cu 焊料组织和性能的影响,结果表明,Ni 和 Zn 元素添加会明显抑制基体中 Cu_3Sn 相的生成,而 Au 和 In 元素对材料组织影响较小,在 Sn-10Cu 焊料中具有抑制 Cu_3Sn 相生成的元素排名为 $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Au} > \text{In}$ 。综合看来 Ni 元素的添加对改善 Sn-Cu 焊料组织性能效果明显,具有较大的研究前景。

近年来,科学家们在 Sn-Cu 系焊料微合金化方面已开展了大量研究工作,但由于 Sn-Cu 焊料中 Sn 元素含量(90.3%,质量分数)占比太高,单一的微量元素合金化对提高其综合性能效果不明显。后期,人们需根据焊料服役环境的变化,针对 Sn-Cu 系焊料存在高熔点和低润湿性方面的不足,重点从 Sn-Cu 系多元复合无铅焊料的成分设计、合金元素对组织的复合影响机理及其对焊点可靠性的复合影响机制等方面进行深入研究。

1.3 Sn-Ag 系焊料

Sn-Ag 系焊料具有良好的钎焊和服役性能,Sn3.0Ag0.5Cu (SAC305) 具有良好的屈服强度(37 MPa)、抗拉强度(45 MPa)和延伸率(36%),是目前使用最广、性能最佳的无铅焊料之一,其钎焊接头的强度、热疲劳性能和耐腐蚀性均高于 Sn-37Pb 焊料^[34-35]。

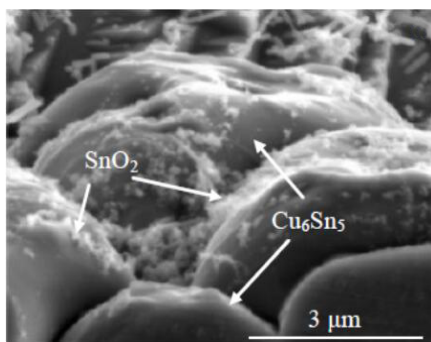


图 5 Sn-0.6Cu-1.0SnO₂/Cu 焊点界面处 IMCs 层表面 SnO₂ 分布及形貌

Fig.5 Distribution and morphology of SnO_2 particles on the surface of IMCs layer at the interface of Sn-0.6Cu-1.0SnO₂/Cu solder joint^[32]

但随着 SAC305 在电子工业领域的大规模使用暴露出了几方面问题:(1) 成本高,原材料 Ag 的价格昂贵;(2) 熔点偏高(217 °C),不适用于耐高温性差的电子元器件封装用;(3) 抗跌落性能差,无法满足对抗跌落性能要求较高的消费类电子产品使用。上述 3 方面原因制约了其在现代电子工业中的大规模应用^[35-36]。

科学家们在 Sn-Ag 系焊料合金的微合金化改性研究方面做了大量工作,低银含量的 Sn-Ag 系无铅焊料一直是研究热点。近年来,有学者^[36-38]对低银含量的 2 种无铅焊料体系 Sn1.0Ag0.5Cu(SAC105)和 Sn0.3Ag-0.7Cu(SAC0307)进行了深入研究并取得了重要进展,其钎焊性能基本能满足目前工业电子封装的需求,但熔点、润湿性、界面热稳定性和力学性能与 SAC305 仍存在差距。

研究表明,在 Sn-Ag 合金中加入少量 Bi^[39-41]、Cu^[42-43]、In^[44]、Ce^[45-47]可以有效地降低焊料的熔点并提高润湿性能。Zhu 等人^[48]研究表明,Sb、Bi、Ni、In 和 Ce 等多元素复合添加能有效改善 Sn3.8Ag0.7Cu 的润湿性能和焊点力学性能,元素复合添加可以促使钎焊界面间的扇贝状 Cu_6Sn_5 IMCs 转变为细小的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 颗粒,这可以显著释放界面 IMCs 生长过程中的内应力并增加焊料与 IMCs 的结合强度,优化界面结构,大幅提升 SAC/Cu 焊点的抗拉强度。Sayyadi 等^[49]研究了 Bi 元素添加对低银含量的 Sn2.0Ag0.5Cu (SAC205) 焊料的组织及性能的影响得出,Bi 元素的添加可以细化 β -Sn 和 IMCs 晶粒,增大共晶区域面积,降低焊料熔点,同时增加焊料合金的硬度和抗拉强度。然而随着过量 Bi 元素的增加,焊料基体中逐渐析出较大的 Bi 颗粒会严重降低焊料的塑性,如图 6 所示。

Tunthawiroon 等^[50]研究了 Ag 元素添加对 Sn-Ag 系焊料组织及焊点界面的影响得出,颗粒状 Ag_3Sn 可以抑制界面处 Cu 原子向焊料基体的扩散,减缓了界面处 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn IMCs 的生成,提升了铅焊接面的力学性能,但随 Ag 含量的增加,基体中 Ag_3Sn IMCs 形貌由细小的颗粒逐渐转变为片状。Khodabakhshi 等^[51]考虑到焊料合金与石墨烯(GNSs)表面不润湿的情况,采用机械合金化法在 GNSs 纳米片上沉淀了一层约 100 nm 厚的 Ni 原子以促进基体与 GNSs 增强相间的结合,用复合材料的方式研究了添加 Ni 包覆 GNSs 纳米片对 Sn-Ag-Cu 无铅焊料的影响。结果表明,Ni 包覆 GNSs 纳米片在焊料基体中形成了分散均匀的亚微米或微米级团簇(如图 7 所示),细化了基体中 β -Sn 相和 IMCs 相,抑制了钎焊界面 IMCs 层的生长,最终提高了焊料的屈服强度、抗拉强度和焊点服役寿命。Gu 等^[34]利用原位观察技术研究了定向凝固的单

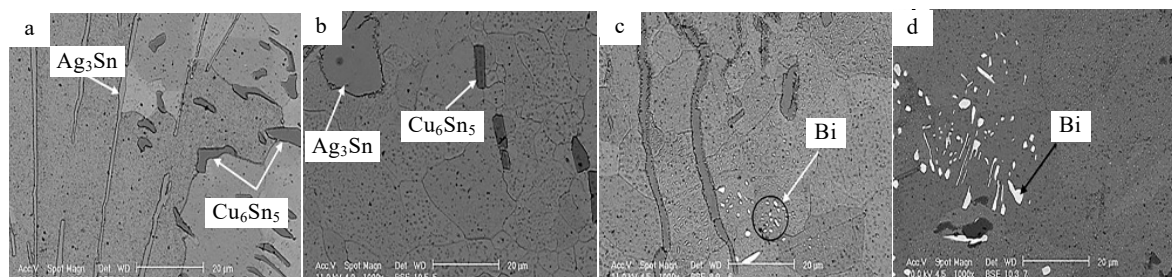


图6 SAC257-xBi 焊料显微组织

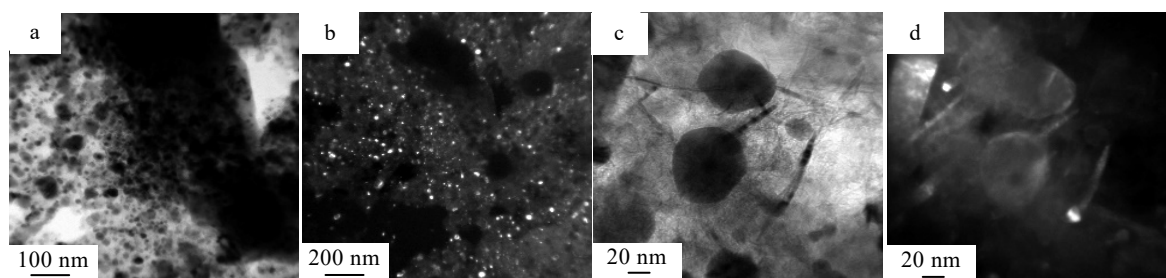
Fig.6 Microstructures of SAC257-xBi solders^[49]: (a) SAC257, (b) SAC257-1Bi, (c) SAC257-2.5Bi, and (d) SAC257-5Bi

图7 焊料中 Ni 包覆 GNSs 纳米片 TEM 照片

Fig.7 TEM images of the Ni-coated GNSs^[51]

晶和双晶 SAC305 焊料的蠕变性能得出,在蠕变过程中晶格的旋转导致了微观组织的变形,而晶格旋转的变化和试样初始微观组织形态和晶粒取向有关。焊料基体变形更多地发生在枝晶 β -Sn 区域,随着应变的增加,基体局部晶格旋转程度增大并伴随有多边形化和再结晶现象发生。

Sn-Ag 系无铅焊料由于 Ag 价格昂贵,目前主要用于航空航天、精密仪器及汽车电子等领域使用。另外,Sn-Ag 系焊料在服役过程中常受到温度场、力场和电场叠加循环作用的影响,导致焊料基体容易生成大量锡须和发生蠕变变形并最终导致焊点断裂,严重缩短焊点服役寿命。目前,低银含量的 Sn-Ag 系无铅焊料研究虽取得了一定进展,但其综合性能与 Sn-Pb 焊料仍存在较大差距。

综上,Sn-Ag 系焊料未来的主要研究方向是:(1)锡晶须的生长原理及抑制方法研究;(2)Sn-Ag/Cu 焊点在高低温循环冲击下的服役性能研究;(3)焊料基体及焊点在腐蚀性烟气或盐雾环境中的耐腐蚀性能研究;(4)采用同时复合添加多组元合金元素、稀土元素或纳米颗粒的方式来改善现有焊料体系综合性能;(5)利用高通量计算、模拟、试验以及机器学习的方法,开发出新型 Sn-Ag 系无铅焊料。

1.4 Sn-Zn 系焊料

Sn-Zn 系焊料具有经济环保,力学性能良好,共晶

熔点与 Sn-Pb 焊料(183 °C)接近等优点,无需改造现有电子工业焊接设备即可进行生产和推广使用,是最有希望替代 Sn-Pb 的无铅焊料合金体系^[52]。但由于 Zn 元素较为活泼,Zn 在 Sn 中固溶度较小且不形成金属间化合物等原因,致使 Sn-Zn 系焊料存在润湿性差、抗氧化性差和抗腐蚀性差等问题,严重影响了焊料的大规模推广和应用^[53-54]。

焊料作为电子元器件与基板间的连接材料,其抗氧化、耐腐蚀性能对电子产品的安全性和使用寿命起着关键作用。近年来,科研人员尝试通过采用不同方法来改善 Sn-Zn 系焊料的综合性能,主要包括:(1)通过添加合金元素来改变基体组织结构和形貌,再通过建立组织与性能间的关系来达到提高润湿性、抗氧化和耐腐蚀性能的目的;(2)研发新型助焊剂,通过助焊剂覆盖来实现焊点表面的隔绝空气、清除氧化层和降低表面张力,最终达到增加润湿性和抗氧化性的目的;(3)改善钎焊工艺或改善基板性质,例如通入保护性气体或在钎焊基板上预先镀 Ni 层,可达到预防焊点氧化、提升界面强度,提高焊点服役性能的目的。上述 3 种方法都可对改善 Sn-Zn 焊料的钎焊和服役性能产生一定效果,但最根本的措施还是应通过微合金化方法,向焊料基体中掺杂 Bi、Sb、Cu、Ag、Ni、Al、In、稀土等微量合金元素、稀土元素或其他纳米颗粒来改善焊料合金自身的性质,最终达到工业化大规模生产和应用的需求。

近年来,研究者围绕 Sn-Zn 系焊料微合金化改性的方法,进行了大量研究,也取得了一定进展。Zhang 等^[55]研究了 Ag 元素添加对 Sn-Zn 焊料组织及其在 6061Al 合金基板上钎焊性能的影响,结果表明,Ag 元素的添加将与焊料中活性更大的 Zn 首先生成 AgZn_3 IMCs,大幅降低基体中针状富 Zn 相的生成并细化基体组织。但 Sn-Zn-Ag 焊料与 6061 Al 合金基板相互作用会形成 Al-Zn-Sn 固溶体和 Ag-Zn IMCs 层,致使钎焊界面处易粗糙开裂并加快腐蚀发生,降低钎焊接头的服役性能。Qiu^[56]认为适量 Cu 元素加入将促使 Sn_9Zn 焊料中粗大的针状富 Zn 相转化为细小的颗粒状并生成了细小的 Cu_6Sn_5 IMCs 相,细化了焊料基体组织,增大了共晶区域面积,从而增加了焊料的润湿性能和力学性能,如图 8 所示。

Li 等^[57]研究发现,Co 元素添加会消耗掉 Sn_9Zn 焊料中的 Zn 并生成 $\gamma\text{-Co}_5\text{Zn}_{21}$ 二元相和 $\text{Co}_{6.8}\text{Zn}_3\text{Sn}_8$ 三元相,从而抑制基体中块状富 Zn 相的生成并细化基体组织。研究还发现 Co 元素添加可以抑制 Sn-Zn/Ni 界面处 $\text{Ni}_5\text{Sn}_{21}$ 的生长,降低界面处 IMCs 层的脆性和厚度,提高焊点的可焊性和焊点服役寿命。Liu 等^[58]研究发现 Bi 能有效细化 Sn-Zn 系焊料合金组织,促使粗大的针状富 Zn 相转变为弥散分布的细小富 Zn 沉淀相,同时基体中析出细小的 Bi 颗粒,提升了焊料耐腐蚀性能。在轧制过程中,富 Zn 相沉淀和析出的 Bi 颗粒会为基体再结晶时的非均匀形核提供更多更有利位

置,促使发生非均匀形核并阻止晶粒长大,从而细化了动态再结晶过程中的基体组织并大幅提升了 Sn_3Zn 焊料的力学性能,如图 9 所示。

Xue 等^[59]研究了稀土元素添加对 Sn-Zn/Cu 焊点中晶须生长的影响,结果表明添加元素 Ga 和 Nd 可以明显抑制锡晶须的生长,Ga 和 Nd 的共同作用还可以抑制 Sn-Zn 焊点间 IMCs 层的生长并降低 IMCs 层中的孔隙率和裂纹数量,提升钎焊界面的力学性能。Gong 等^[60]研究发现,与 SAC305/Cu 钎焊界面处生成的 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn IMCs 不同,在 Sn-Zn/Cu 钎焊界面处,Zn 替代 Sn 元素首先与 Cu 生成了特殊的 Cu_5Zn_8 IMCs 相,如图 10 所示。由于 Cu_5Zn_8 相生长速度较慢,在相对较长的钎焊时间中,焊点界面间 Cu_5Zn_8 IMCs 层仍生长缓慢,这可显著提升了钎焊接头的力学性能和服役寿命。

综上,微合金元素、稀土元素或纳米颗粒添加能显著细化 Sn-Zn 系焊料基体及钎焊界面组织,改善组织形貌及分布位置,可以有效提高焊料润湿性、抗氧化性和耐腐蚀性。目前,上述焊料的改性方法研究取得了一定进展,但 Sn-Zn 系焊料还未真正实现量产和长期存储,且离大规模商用还有较大差距。未来,科学家们还需在多组元合金元素或纳米颗粒对焊料性能的复合影响机制方面进行更深入研究,找到更稳定、更优异和更经济的 Sn-Zn 系无铅焊料。另外,目前较少见有关 Sn-Zn 系无铅焊料配套使用的专用助焊剂研

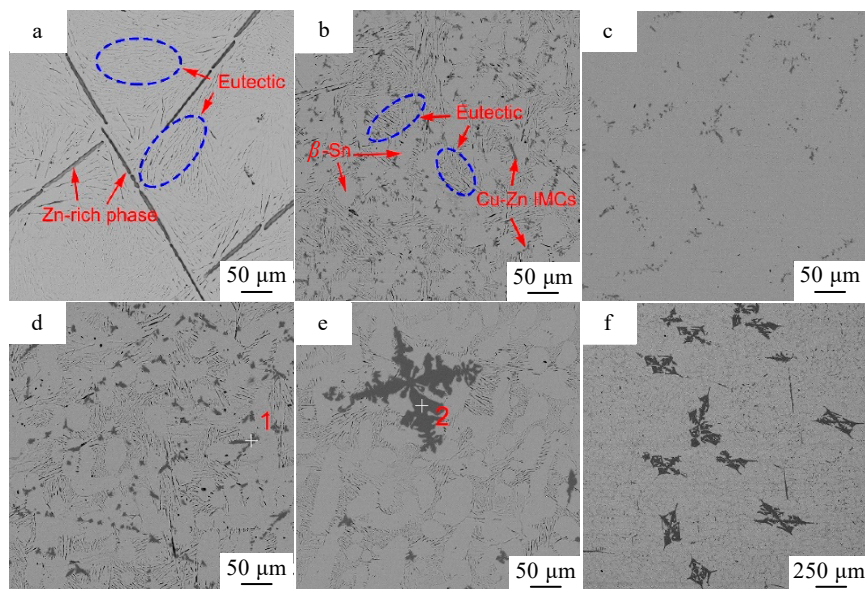


图 8 Sn-Zn-xCu(质量分数,%)焊料的 SEM 组织

Fig.8 SEM microstructures of the Sn-Zn-xCu(wt%) solders^[56]: (a) 91.33Sn-8.67Zn, (b) 91.33Sn-8.33Zn-0.34Cu, (c) 91.34Sn-7.98Zn-0.68Cu, (d) 91.37Sn-7.63Zn-1.00Cu, (e) 91.36Sn-7.29Zn-1.35Cu, and (f) 91.37Sn-6.94Zn-1.69Cu

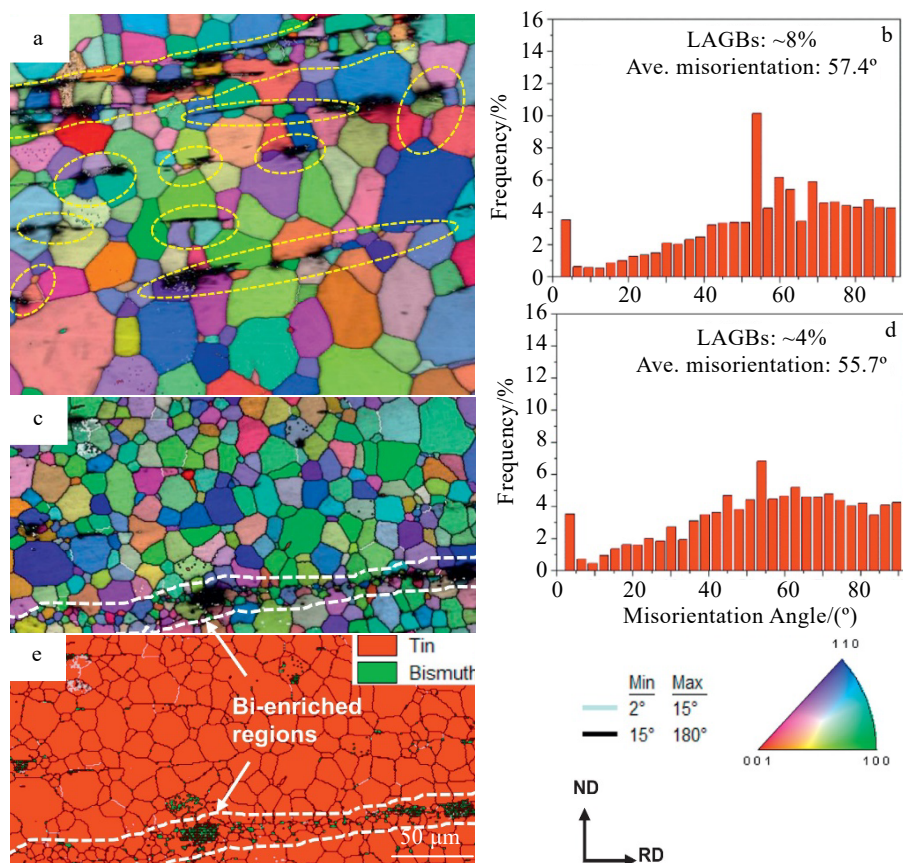


图 9 轧制后的焊料微观组织和晶界取向差分布图

Fig.9 Microstructures (a, c, e) and distributions of grain boundary misorientations (b, d) for the as-rolled Sn-3Zn-1Bi (a, b) and Sn-3Zn-5Bi (c-e) alloys (LAGBs: low-angle grain boundaries of $2^{\circ}\sim 15^{\circ}$)^[58]

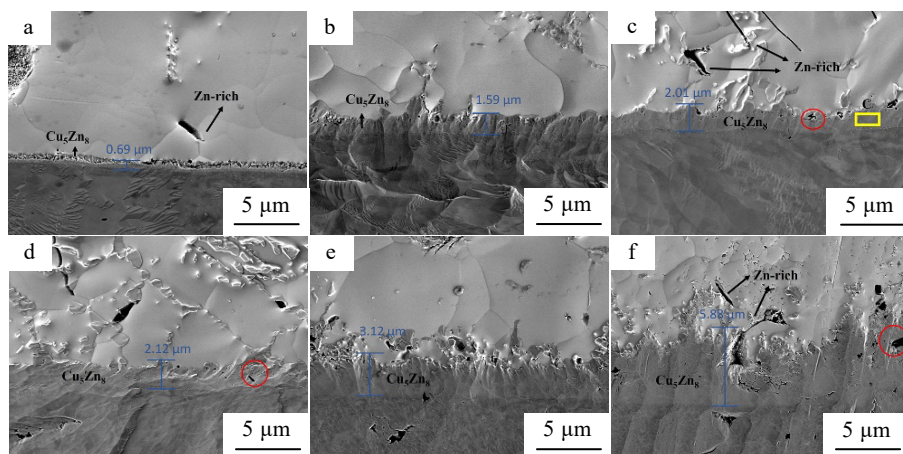


图 10 Sn-Zn/Cu 在 215 °C 不同时间回流焊后焊点的 SEM 显微组织

Fig.10 SEM microstructures of Sn-Zn/Cu joints reflowed at 215 °C for 5 s (a), 50 s (b), 80 s (c), 120 s (d), 900 s (e), and 1800 s (f)^[60]

发报道, 而助焊剂性能对焊料钎焊及服役性能起重要作用, 因此, 开发 Sn-Zn 系焊料专用助焊剂具有重要的实用意义和广阔的研究空间。

1.5 Sn-Bi 系焊料

Sn-Bi 合金属于低熔点无铅焊料, 根据美国材料信息学会(ASM International)发布和科学界通用的 Sn-Bi

二元合金相图^[61], 共晶成分 Sn-57Bi (质量分数, %) 的熔点为 139 °C。然而在许多科学期刊出版物中, 人们常使用 Sn-58Bi (质量分数, %) 和熔点 139 °C 作为共晶成分和熔点, 这可能是由于 Bi 在 Sn 中的固溶度较大, 实际加热速度或固溶度会出现微小波动, 致使 Sn-58Bi (质量分数, %) 成分的焊料凝固后组织形貌更接近共晶组织且熔点更接近 139 °C, 所以人们常把 Sn-58Bi (质量分数, %) 作为共晶成分进行研究^[62-63]。

Sn-Bi 焊料具有较低的熔点, 良好的润湿性、抗氧化性和室温抗拉强度, 可广泛用于对温度敏感元器件和低温倒装芯片连接。例如, 将 Sn-Bi 焊料用于柔性印刷电路板(FPCB)的分级钎焊和双面贴片焊, 其钎焊温度低于 180 °C, 可以有效地降低印刷电路板和电子部件在焊接过程中产生的焊接应力, 降低焊点键合过程中界面处产生的位错和由于热失配变形产生的翘曲等现象^[63-64]。

另外, Sn-Bi 系焊料也存在焊料基体脆性大, 焊点抗蠕变性能和可靠性能差等缺点, 这是由合金元素本身性质决定的。Bi 元素的添加量对 Sn-Bi 系焊料的性能影响较大, 这是由于 Bi 元素具有特殊的性质: 首先, Bi 元素在 Sn 中的固溶度较大, 当熔体凝固时有大量 Bi 颗粒析出并伴随有焊料体积膨胀现象发生; 其次, Bi 晶体属于三方晶系, 晶内滑移面较少, 其性质硬脆且导电和导热性都较差; 以上两方面原因共同导致了 Sn-Bi 系焊料具有硬脆性质, 焊点抗蠕变性能和可靠性能差等特点, 这是与其它焊料完全不同的特征, 所以目前 Sn-Bi 系焊料仍不适合在汽车电路板、军工设备等高温、高应力场循环作用的环境中使用。

为克服 Sn-Bi 系焊料组织硬脆且焊点服役寿命低

等缺点, 科学家们针对焊料脆性随 Bi 元素固溶度的增加而增大的特点, 通过掺杂 Ag、In、Al、Cu、Zn、Sb、Ni 等合金元素^[65-73]或添加 CNT、Y₂O₃、ZnO₂ 等纳米颗粒^[74-76], 利用微合金化改性方法或复合材料方法研发出了多种综合性能优良的 Sn-Bi 系合金焊料。

Yang 等^[70]研究表明, 在 Sn-Bi 基体中添加 Ag 元素能够产生细晶强化和第二相强化作用, 含 (质量分数) 1.0%Ag 的 Sn-Bi-Ag 焊料的抗拉强度达到 72 MPa, 较共晶 Sn-58Bi 焊料提高了约 20%。Chen 等^[71]研究表明, 在 Sn-Bi-Ag 焊料中弥散分布的 Ag₃Sn 沉淀相有助于细化基体组织并提高焊料强度, 同时由于 Ag₃Sn 热应力敏感性较低且颗粒细小, 其在服役过程中的热循环作用下会促进基体 Sn 和 Bi 晶粒的再结晶并使晶粒取向不规则分布, 这将大幅提高钎焊接头的服役性能。Shen 等^[72]研究表明, Cu 元素的加入可以降低 Sn-Bi 系焊料的熔点和熔程, 在基体中生成弥散分布的 Cu₆Sn₅ 相并细化组织晶粒, 提升抗拉强度。而 Zn 元素的适量添加则会抑制 Bi 颗粒的析出并在基体中形成弥散分布的颗粒状 CuZn₂ 相和层片状 Cu₅Zn₈ 相, 细化基体组织并提升焊料力学性能。但过量的 Zn 元素添加则会在基体中产生针状富 Zn 相, 从而显著降低焊料塑性和抗氧化性。Zhou 等^[73]研究表明, 在 Sn-58Bi 合金中掺杂 Ti 元素后, 基体中生成了大量弥散分布的颗粒状 Ti₆Sn₅ 和 Ti₂Sn₃ IMCs 颗粒并显著细化基体组织, 提升焊料的屈服强度和极限抗拉强度。如图 11 所示, Ti₆Sn₅ 和 Ti₂Sn₃ IMCs 颗粒可以在焊料再融化或回流过程中充当异质形核位置, 促进钎焊界面处晶粒形核, 细化界面组织并抑制界面生长, 提升焊点界面力学性能。

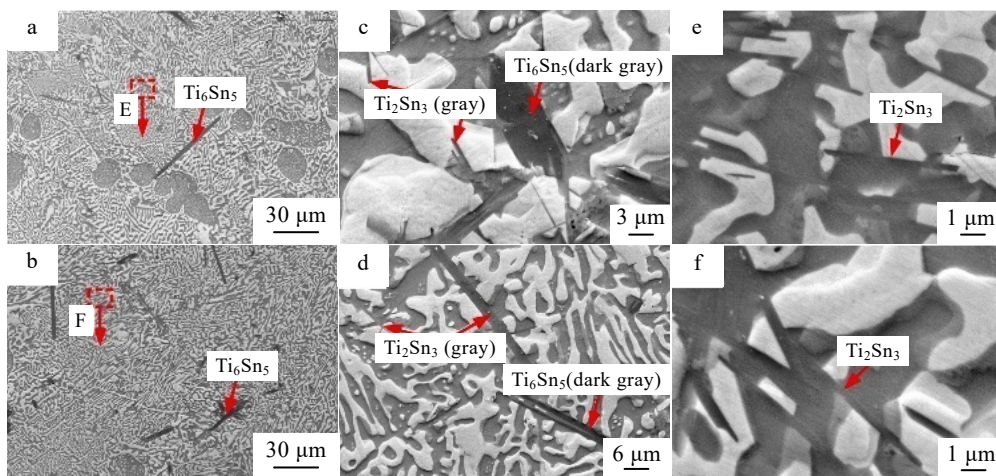


图 11 焊料显微组织

Fig.11 Microstructures of solders^[73]: (a) Sn-58Bi-0.5Ti; (b) Sn-58Bi-1Ti; (c-d) the gray and dark gray IMCs in Sn-58Bi-0.5Ti and Sn-58Bi-1Ti; high magnification images of spot E (e) and spot F (f) in Fig.11a and Fig.11b

Lee 等^[74]研究表明,在 Sn-58Bi 焊料中掺杂 Ag 修饰的多壁碳纳米管 (Ag-MWCNT) 后,其与倒装芯片基板焊点的界面 IMCs 层生长得到了有效抑制,钎焊接头力学性能提升了 16%,抗断裂能力提升了 80%。另一方面,基体中分布的网状 Ag-MWCNT 结构促进了导电和导热路径的连通,随着 Ag-MWCNT 含量的增加,焊料电阻率和热阻率逐渐降低。Rajendran 等^[75]通过在熔融状态下的 Sn57Bi 焊料中加入 ZnO 纳米颗粒,并采用压电超声设备分散纳米颗粒的方法制备了 ZnO 分散均匀的 Sn-Bi 基复合焊料。研究表明,添加 0.2% 的 ZnO 纳米颗粒可以有效细化焊料基体组织并增加润湿性能,当添加量为 0.4% 时,复合焊料极限抗拉强度达到 74.4 MPa,较基体提高了 19%。

姜楠等^[77]研究表明,添加 0.1% (质量分数) Ti 纳米颗粒的 Sn-58Bi-0.1Ti 焊料合金可有效抑制 Sn-58Bi-0.1Ti/Cu 界面处 IMCs 层的生长,这是由于添加的 Ti 纳米颗粒吸附在 IMCs 层表面,降低了晶粒表面能并阻挡了 Cu 原子的扩散,从而降低了 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 晶粒的生长速率并提高了钎焊界面的力学性能。Cai 等^[78-79]对 Sn-Bi 系焊料在球栅阵列 (BGA) 电子封装中焊点的热疲劳寿命进行了研究,通过加速热循环实验得出共晶 Sn58Bi 焊点较 SAC305 焊点具有较高的热循环可靠性和疲劳寿命,但 Sn58Bi 回流焊后焊点处空洞的存在会影响焊点的失效机制并缩短其疲劳寿命。Miki 等^[80]研究了在超高密度有机转接板 (2.3Di-THOP) 封装中 Sn-Bi 系焊点的可靠性问题,研究表明 Sn-Bi/Cu 焊点在热循环后界面处产生 Cu-Sn IMCs,严重影响了电焊接头的导电性,如图 12 所示。

综上,目前 Sn-Bi 系无铅焊料的脆性仍是制约其广泛应用的关键因素,微合金化是改善 Sn-Bi 系无铅焊料显微组织并提升其综合性能的有效手段。未来,科学家们仍需持续对合金元素添加或复合添加对焊料中脆性 Bi 相的形态及分布影响机制进行深入研究,找出最合适的添加元素种类及含量,开发出性能更优异的 Sn-Bi 系无铅焊料。另一方面,需加强对 Sn-Bi 系无铅焊料的焊点界面组织形貌、界面生长规律、力学性能及断裂机理进行深入研究,为高可靠性 Sn-Bi 钎焊接头的研究和焊料成分设计提供理论依据。

1.6 Sn-In 系焊料

Sn-In 系焊料具有熔点低、延展性好和导电导热性好等优点,焊料基体中 In 元素的加入能有效阻止 Sn 晶须的生长并能与陶瓷、玻璃等低温材料形成良好的冶金结合,显著提升了焊料的可焊性和服役性能。Sn-In 系焊料适合在含有热敏元器件的大规模集成电路和消费电子的微模块组装中多次回流焊或低温封装

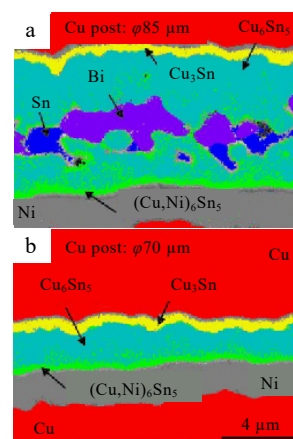


图 12 Sn-Bi/Cu 焊点在热循环 1000 次后的 EPMA 面扫描
Fig.12 EPMA mappings of Sn-Bi/Cu solder joint after thermal cycling of 1000 cycles^[80]: (a) Cu column ($\Phi=85\ \mu\text{m}$) sample with IMCs and Bi particles at the interface; (b) Cu column ($\Phi=70\ \mu\text{m}$) with IMCs only at the interface

使用^[81],也被广泛用作火星和月球探测器等航天器件耐低温芯片的互连材料^[82-83]。

如图 13 的 Sn-In 二元相图所示^[84-85],Sn-In 二元共晶成分为 Sn-48.3In (原子分数, %),可换算为质量百分比 Sn-51In (质量分数, %),共晶温度为 $120\ ^\circ\text{C}$ 。Sn-In 合金共晶组织形成于中间成分的 β 相和 γ 相之间,这与其他 Sn 基焊料体系有很大的差别,其他焊料的共晶组织几乎都是末端固溶体。从相图角度分析,人们很容易将 Sn-In 共晶视为由 β 和 γ 相金属间化合物组成,而研究发现 β 和 γ 相在室温下均具有固溶度高,结构组成高度无序和类似固溶体的力学行为,所以 Sn-In 共晶组织是可以看成是由 β 和 γ 2 种中间固溶体组成^[85]。室温下 Sn-In 共晶焊料由层片状的 $\beta\text{-In}_3\text{Sn}$ 和 $\gamma\text{-InSn}_4$ 显微组织组成,凝固速率焊料对组织组成影响较大,快速凝固的 Sn-In 共晶焊料主要由颗粒状的 $\beta\text{-In}_3\text{Sn}$ 和 $\gamma\text{-InSn}_4$ 固溶体组成^[85-86]。Sn-In 共晶焊料的特殊组织结构极大提升了其低温下的钎焊性能和接头服役性能,但随着环境温度的升高,焊点极易发生高温蠕变现象并导致钎焊接头强度大幅下降直至断裂失效。

针对 Sn-In 焊料强度低、抗蠕变性差等特点,有学者向 Sn-In 焊料中加入微量 Ag、Cu、Zn 等合金元素,通过微合金化改性方法来细化焊料组织,提升高温抗蠕变性能和耐腐蚀性能^[87-90]。Oulfajrite 等^[88]研究表明,Ag 元素的添加有助于提高 Sn-In 焊料的耐腐蚀性能,且随着 Ag 含量的增加耐蚀性逐渐增强,研究还发现 In 含量小范围变化对 Sn-In-Ag 焊料耐腐蚀性

参数影响不大。Sabbar 等^[89]研究表明, Zn 元素的添加有助于提升 Sn-In 焊料的耐腐蚀性能, 但随着 Zn 元素的过量添加, 三元 Sn-In-Zn 合金的耐蚀性逐渐降低, 合金在 3% NaCl 溶液中的耐蚀性排序为: Sn-13In-12Zn>Sn-12In-23Zn>Sn-10.6In-27Zn>Sn-40Pb。Park 等^[91]研究了共晶 Sn-In 系各向异性导电薄膜焊料在低温瞬态液相键合下的特性, 得出当 In 含量为 52%(质量分数)时, Sn52In 近共晶焊料可以显著降低焊点界面间的电接触电阻, 提高焊点可靠性。

Tian 等人^[92]研究了 In48Sn/Cu 焊点在时效过程中的界面演变情况, 如图 14 所示, 在 160 °C 回流 5 s 后界面处形成 2 种不同的 IMCs 并出现了三层结构。图 14a 中由上到下分别为四方晶系结构的 Cu(In, Sn)₂ 层、六方晶系结构的粗晶 Cu₂(In, Sn) 亚层和细晶 Cu₂(In, Sn) 亚层。研究还发现, 钎焊过程中 Cu 原子的扩散能力

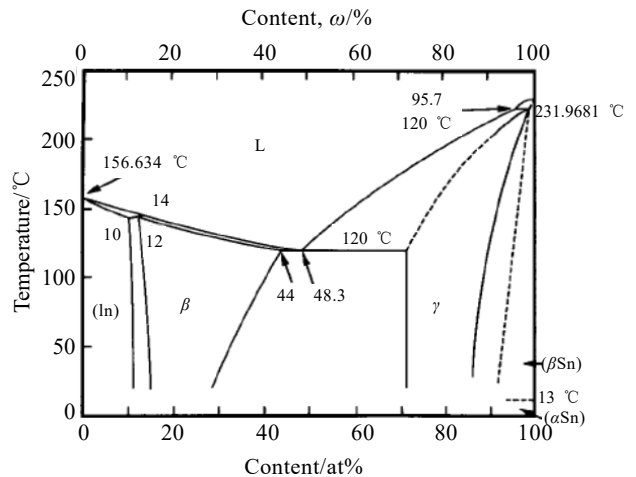


图 13 In-Sn 合金相图

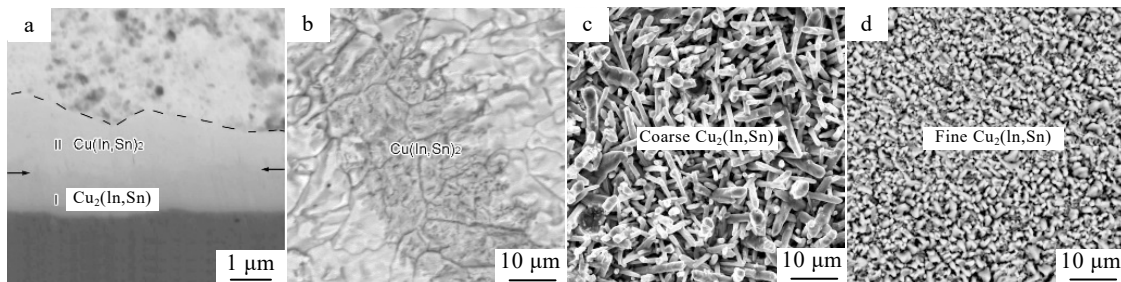
Fig.13 In-Sn alloy phase diagram^[84-85]

图 14 钎焊界面的剖面显微组织以及回流后的 IMCs 俯视组织

Fig.14 Cross-sectional SEM microstructure of the interface after soldering (a) and the top-view SEM microstructures of reflowed chunk-type Cu(In,Sn)₂ (b), coarse-grain Cu₂(In,Sn) (c), and fine-grain Cu₂(In,Sn) (d)^[92]

比 Sn 原子和 In 原子都强, 界面处 IMCs 层的生长是由于 Cu 原子通过晶界向焊料中扩散的结果, 钎焊最初生成 Cu(In,Sn)₂ 相, 随着 Cu 的快速扩散, Cu(In,Sn)₂ 相不断消耗并开始生成 Cu₂(In,Sn)相。随着钎焊时间延长, Cu 原子扩散更充分, Cu₂(In,Sn) IMCs 层生长也越厚。

在 Sn-In 系低温焊料中, 由于 Sn-In-Cu 三元相图较复杂, 目前科学家对 Sn-In 系焊料的研究不够深入, Sn-In 系焊料的研发仍停留在仅添加一种合金元素的三元合金焊料阶段。另一方面, 由于 In 元素价格昂贵, 导致目前商业应用较少且无规模性工业生产, 对于推动 Sn-In 系低温焊料产业化具有不利影响。下一步, 科学家们应重点对 In 元素在焊料中的存在形态、分布及其在服役过程中对锡须生长的抑制机制等方面进行深入研究。深入研究多组元合金元素对焊料的影响机制, 同时对其在陶瓷或玻璃上的焊点的服役性能和界面间 IMCs 的组织演变规律和服役性能加快研究, 为开发新型多元低 In 含量的高性能 Sn-In 系无铅焊料奠

定理论基础。

2 结果与展望

本文概述了 Sn 基无铅焊料的研发背景, 以锡基无铅焊料熔点由高到低的顺序, 重点阐述了以 Sn-Sb、Sn-Cu、Sn-Ag、Sn-Zn、Sn-Bi 和 Sn-In 为基体的主要无铅焊料体系的最新研究进展。介绍了添加微量合金元素或纳米颗粒对改善焊料基体组织, 提升其力学性能、钎焊性能和服役性能的效果及作用机理。综合分析表明, 近年来 Sn 基无铅焊料在微合金化改性研究方面取得了重要进展, 开发出了多种性能优良的无铅焊料。

面向未来, 随着世界工业 4.0 时代和智能化时代的到来, 人类信息化技术、高集成电子器件和先进电子封装架构的快速发展对下一代新型无铅焊料的质量和连接性能提出了更高要求。因此持续研发经济环保、性能优良的新型 Sn 基无铅焊料非常必要, 这既能满足现今电子产品无铅化的要求, 又能为人类智能化时代

的到来提供重要支撑。

本文对下一代新型无铅焊料的研发方向提出了几点建议:

1) 变革传统的“试错法”无铅焊料研发模式, 积极拥抱材料基因工程新理念、新方法。

首先, 通过搭建钎焊材料高通量计算、试验和检测平台, 制备出大批量的实验样品并通过高通量检测或计算模拟得出大量实验数据。其次, 再智能收集实验数据并构建钎焊材料基础性能专用数据库。最后形成“理性设计-高效实验-大数据技术”深度融合、协同创新的新型无铅焊料研发模式。例如, 首先可以通过高通量计算筛选出适合添加进无铅焊料的合金元素种类或纳米颗粒, 其次进行焊料的高通量制备和高通量检测, 最后通过大数据技术筛选或机器学习方法预测出综合性能优异的无铅焊料成分及工艺体系, 这将极大降低研发经费, 提升研发效率。

2) 加强焊点的可靠性研究。

目前, 已有的大多数研究均是对焊料合金基体组织及可焊性能的研究, 然而无铅焊料的优劣最终需通过焊点在不同服役环境下的可靠性来体现。所以研究焊点在温度场、力场、电场及腐蚀环境等不同场合或多场耦合环境下的服役性能至关重要, 这将为新型无铅焊料的成分开发及工艺设计提供重要参考。

3) 开发专用助焊剂。钎焊过程中, 助焊剂熔融在焊料表面, 具有能够去除表面氧化物并形成保护膜防止焊料持续氧化的功能, 同时还有降低焊料表面张力, 显著提升焊料的润湿性及焊点的可靠性的效果。由于不同 Sn 基无铅焊料的成分及表面氧化物差异较大, 需要含有特定活性物质和表面活性剂的助焊剂才能较好去除焊料表面的氧化膜并降低表面张力。但目前市面上助焊剂类型大多为通用型且性能效果不佳, 所以针对特定焊料体系的配套专用助焊剂研发将能极大促进新型 Sn 基无铅焊料的产业化应用和推广。

参考文献 References

- [1] Li M L, Zhang L, Jiang N *et al.* *Materials and Design*[J], 2021, 197: 109 224
- [2] Pal M K, Gergely G, Koncz-Horváth D *et al.* *Intermetallics*[J], 2021, 128: 106 991
- [3] Tian F F, Liu Z Q, Shang P J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 591: 351
- [4] Chen G, Wu F S, Liu C Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656: 500
- [5] Yang Z B, Zhou W, Wu P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 590: 295
- [6] Li Qin(李 琴), Lei Yongping(雷永平), Fu Hanguang(符寒光) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3038
- [7] Chen S W, Chen C C, Gierlotka W *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2008, 37(7): 992
- [8] Cheng S F, Huang C M, Pecht M. *Microelectronics Reliability* [J], 2017, 75: 77
- [9] Kotadia H R, Howes P D, Mannan S H. *Microelectronics Reliability*[J], 2014, 54(6-7): 1253
- [10] Suganuma K. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2001, 5(1): 55
- [11] Tang Renzheng(唐仁政), Tian Rongzhang(田荣璋). *Binary Alloy Phase Diagrams and Crystal Structure of Intermediate Phase*(二元合金相图及中间相晶体结构)[M]. Changsha: Central South University Press, 2009: 936
- [12] Lysenko V A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 776: 850
- [13] Xu K K, Zhang L, Gao L L *et al.* *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2020, 21(1): 689
- [14] Dai Yongnian(戴永年). *Binary Alloy Phase Diagrams*(二元合金相图集)[M]. Beijing: Science Press, 2009: 682
- [15] Dias M, Costa T, Rocha O *et al.* *Materials Characterization*[J], 2015, 106: 52
- [16] Zeng G, McDonald S, Nogita K. *Microelectronics Reliability*[J], 2012, 52(7): 1306
- [17] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2012, 33(4): 347
- [18] El-Daly A A, Mohamad A Z, Fawzy A *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(3): 1055
- [19] Dias M, Costa T A, Silva B L *et al.* *Microelectronics Reliability*[J], 2018, 81: 150
- [20] Dias M, Verissimo N C, Regone N N *et al.* *Corrosion Engineering, Science and Technology*[J], 2020, 56(1): 11
- [21] Schon A F, Reyes R V, Spinelli J E *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 809: 151 780
- [22] Schoeller H, Bansal S, Knobloch A *et al.* *ASME 2008 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*[C]. Massachusetts: American Society of Mechanical Engineers, 2008: 6 895 225
- [23] El-Bahay M M, El Mossalamy M E, Mahdy M *et al.* *Physica Status Solidi A*[J], 2003, 198(1): 76
- [24] Li C J, Yan Y F, Gao T T *et al.* *Vacuum*[J], 2021, 185(10): 110 015
- [25] Han B Y, Sun F L, Ban G F *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(8): 86 309
- [26] Zhao M, Zhang L, Liu Z Q *et al.* *Science and Technology of*

- Advanced Materials*[J], 2019, 20(1): 421
- [27] Nogita K. *Intermetallics*[J], 2010, 18(1): 145
- [28] Xian J W, Belyakov S A, Britton T B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 345
- [29] El-Daly A A, Hammad A E. *Materials and Design*[J], 2012, 40: 292
- [30] Rashidi R, Naffakh-Moosavy H. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 15: 3 321
- [31] Zeng G, McDonald S D, Mu D *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 685: 471
- [32] Yu Weiyuan(俞伟元), Sun Jungang(孙军刚), Liu Yun(刘 贇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4297
- [33] Mehreen S U, Nogita K, McDonald S D *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2021, 50(3): 881
- [34] Gu T H, Tong V S, Gourlay C M. *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 196: 31
- [35] Yin X, Wu C Y, Zhang Z Y *et al.* *Microelectronics Reliability* [J], 2022, 129: 114 483
- [36] El-Daly A A, Ibrahim A A, Abdo M A *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(14): 12 937
- [37] Chen Y B, Meng Z C, Gao L Y *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2021, 32(2): 2172
- [38] Kaushik R K, Batra U, Sharma J D. *Metals and Materials International*[J], 2020, 27(11): 4550
- [39] He M, Acoff V L. *Journal of Electronic Materials*[J], 2007, 37(3): 288
- [40] Hwang C W, Lee J G, Suganuma K *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2003, 32(2): 52
- [41] Wang Y, Zhao X C, Liu Y *et al.* *Rare Metals*[J], 2015, 40(3): 714
- [42] Kim J Y, Sohn Y C, Yu J. *Journal of Materials Research*[J], 2011, 22(3): 770
- [43] Choi W K, Kim J H, Jeong S W *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2011, 17(1): 43
- [44] Chiang Y Y, Cheng R, Wu A T. *Journal of Electronic Materials*[J], 2010, 39(11): 2397
- [45] Tian J, Hong C F, Yan X H *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 30(1): 824
- [46] Tu X X, Yi D Q, Wu J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 698: 317
- [47] Liu X G, Jiang X M, Cao L C *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(11): 1165b8
- [48] Zhu T K, Zhang Q K, Bai H L *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2021, 29: 102 768
- [49] Sayyadi R, Naffakh-Moosavy H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 735: 367
- [50] Tunthawiroom P, Kanlayasiri K. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(8): 1696
- [51] Khodabakhshi F, Sayyadi R, Javid N S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 702: 371
- [52] Pu C J, Qiu J L, Li C J *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2022, 51(9): 4952
- [53] Sun L, Zhang L. *Proceedings of 2015 International Conference on Power Electronics and Energy Engineering (PEEE 2015-1)*[C]. Hong Kong: Atlantis Press, 2015: 188
- [54] Wang F Y, Wang X J, Lv Z W *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2022, 31: 103356
- [55] Zhang Z J, Zhou M B, Sun T *et al.* *2019 20th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*[C]. Guangzhou: IEEE, 2019: 1
- [56] Qiu J L, Peng Y Z, Gao P *et al.* *Materials*[J], 2021, 14(9): 2335
- [57] Li J Y, Peng J, Wang R C *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(23): 19 901
- [58] Liu G Y, Ji S X. *Materials Characterization*[J], 2018, 137: 39
- [59] Xue P, Liang W L, He P *et al.* *Applied Sciences*[J], 2019, 9(7): 1406
- [60] Gong S L, Chen G Q, Qu S T *et al.* *Microelectronics Reliability*[J], 2021, 127: 114 378
- [61] Yeh C H, Chang L S, Straumal B B. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 46(5): 1557
- [62] Dong W X, Shi Y W, Xia Z D *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2008, 37(7): 982
- [63] Kang H J, Rajendran S H, Jung J P. *Metals*[J], 2021, 11(2): 364
- [64] Aoki T, Yoshida K, Nakamura K *et al.* *2021 International Conference on Electronics Packaging (ICEP 2021)*[C]. Tokyo: Japan Institute of Electronics Packaging, 2021: 57
- [65] Liu S F, Liu Z Y, Liu L *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31(15): 11997
- [66] Torres A, Hernández L, Domínguez O. *Materials Sciences and Applications*[J], 2012, 3(6): 355
- [67] Wang Z, Zhang Q K, Chen Y X *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(20): 18 524
- [68] Chen X, Xue F, Zhou J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 633: 377
- [69] Yang W C, Li J D, Li Y T *et al.* *Materials*[J], 2019, 12(7): 1194
- [70] Yang T Q, Zhao X C, Xiong Z S *et al.* *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2020, 785: 139-372
- [71] Chen Y B, Wang C C, Gao Y *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2022, 33: 1942
- [72] Shen J, Pu Y Y, Yin H G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 614: 63
- [73] Zhou S Q, Yang C H, Lin S K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 744: 560
- [74] Lee C J, Myung W R, Park B G *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31(13): 10-170
- [75] Rajendran S H, Kang H, Jung J P. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30(5): 3167
- [76] Liu X Y, Huang M L, Wu C M L *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2009, 21(10): 1046
- [77] Jiang Nan(姜楠), Zhang Liang(张亮), Sun Lei(孙磊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 327
- [78] Cai C Y, Xu J F, Wang H Y *et al.* *2020 IEEE 70th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*[C]. Binghamton: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2020: 1496
- [79] Cai C Y, Xu J F, Wang H Y *et al.* *Microelectronics Reliability*[J], 2021, 119: 114065
- [80] Miki S, Kawakami K, Murayama K *et al.* *2021 International Conference on Electronics Packaging (ICEP 2021)*[C]. Tokyo: Japan Institute of Electronics Packaging, 2021: 91
- [81] Qin Y, Flajslik K, Sherzer B *et al.* *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*[C]. Marlborough: IEEE, 2016: 2151
- [82] Chang R W, Patrick M F. *Cryogenics*[J], 2009, 49(11): 630
- [83] Liana A, Aurora P, Stefania C *et al.* *Coatings*[J], 2019, 9(12): 800
- [84] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2006, 27(3): 313
- [85] Morris J W, Goldstein J L F, Mei Z *et al.* *JOM*[J], 1993, 45: 25
- [86] Koo J M, Jung S B. *Microsystem Technologies*[J], 2007, 13(11): 1567
- [87] Lin S K, Yang C F, Wu S H *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2008, 37(4): 498
- [88] Oulfajrite H, Sabbar A, Boulghallat M *et al.* *Materials Letters*[J], 2003, 57(28): 4368
- [89] Sabbar A, Alaoui-El Belghiti M, Zrineh A *et al.* *Materials and Corrosion*[J], 2001, 52(4): 298
- [90] Sharif A, Chan Y C. *Thin Solid Films*[J], 2006, 504(1-2): 431
- [91] Park J H, Park J, Paik K W. *2019 IEEE 69th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*[C]. Las Vegas: IEEE, 2019: 2213
- [92] Tian F F, Li C F, Zhou M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740: 500

Research Progress of Sn-based Lead-Free Solder

Pu Cunji¹, Li Caiju¹, Peng Jubo², Zhang Xin², Guo Shaoxiong², Yi Jianhong¹

(1. Faculty of Materials Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Yunnan Tin Group (Holding) Co., Ltd, Kunming 650299, China)

Abstract: With the promulgation of the “Pb Restriction Laws” in various countries around the world, Sn-based lead-free solders have been widely studied to replace traditional Sn-Pb solders. However, the development of large-scale integrated circuits and advanced electronic packaging structures in recent years has placed higher demands on the performance of lead-free solders. This review introduced the latest research progress on the main lead-free solder systems, such as Sn-Sb, Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Zn, Sn-Bi, and Sn-In systems. The effects of adding microalloying elements, rare earth elements, and nanoparticles on the microstructure, wettability, mechanical properties, corrosion resistance, and service performance of solder were also reviewed. The main development trends of high-performance lead-free solder were discussed, and the innovative research concepts and the methods were proposed for the development of next-generation brazing materials.

Key words: tin alloy; lead-free solder; microstructure; microalloying; welding properties

Corresponding author: Li Caiju, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65109952, E-mail: lcj@kust.edu.cn