

电子互连无铅钎料及焊点蠕变行为研究进展

张亮¹, 韩永典², 尹立孟³, 胡小武⁴, 孙磊⁵

(1. 厦门理工学院 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361024)

(2. 天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300350)

(3. 重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

(4. 南昌大学 机电工程学院, 江南 南昌 330031)

(5. 常州大学 机械与轨道交通学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 针对近年来无铅钎料及焊点的蠕变失效问题, 综合评述了蠕变变形行为及其在焊点可靠性评估中的应用。首先系统地介绍无铅钎料的蠕变行为, 探讨含合金元素/颗粒无铅钎料蠕变性能改性机制。其次评述焊点蠕变行为, 探讨焊点成分以及不同基板材料对焊点蠕变特性影响的研究进展。再次结合具体电子器件, 采用有限元模拟, 分析基于有限元的焊点蠕变响应及疲劳寿命预测, 评估焊点可靠性。最后针对无铅钎料及焊点蠕变行为的未来发展进行展望, 分析其研究中存在的问题及解决办法, 为焊点可靠性进一步研究提供理论支撑。

关键词: 无铅钎料; 焊点; 蠕变行为; 蠕变疲劳寿命; 可靠性

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)12-4307-18

受益于移动通讯终端、汽车等众多应用领域需求, “十四五”时期集成电路市场规模将高速增长, 预计2025年中国集成电路的销售总额将突破2万亿元^[1]。其中的电子器件由最早的RC器件, 转向QFP、BGA等常规表面组装器件, CCGA、CSP等高密度封装器件也获得飞速发展, 3D IC“超摩尔”器件更是成为近年来多功能产品青睐的对象^[2-5]。目前, 集成电路中对应的焊点尺寸已从毫米级向数百微米方向转化, 甚至为数十微米^[6-7]。此外焊点的数量也从数十个到成百上千个不等, 材料之间的线膨胀系数的失配容易使焊点成为应力集中区^[8], 导致焊点的早期失效, 单一焊点的失效直接决定了整个器件甚至整个设备的使用寿命, 焊点可靠性成为整个集成电路中重要研究课题。

对于焊点而言, 特别是无铅焊点, 熔化温度较低, 例如Sn-Ag-Cu的熔化温度为217℃, 绝对温度为490 K, 室温条件下归一化温度为0.61, 对于金属材料而言, 归一化温度小于0.5为位错蠕变机制, 0.6~0.7则表示为扩散蠕变机制^[9]。对于集成电路而言, 无铅焊点的工作温度将明显高于室温数十度, 随着温度的升高, 原子扩散加剧, 位错开始运动, 导致晶界滑移, 引起材料的微观变形^[10], 蠕变成为引起无铅焊点服役期间变形的主要诱

因, 因此无铅钎料及焊点蠕变行为的研究成为电子封装领域的重要研究课题。对于部分无铅焊点因为抗蠕变性能较低诱使焊点早期失效引起业界的广泛关注, 因此将蠕变行为列为评价无铅钎料和焊点的重要指标, 压痕蠕变、拉伸蠕变以及剪切蠕变等系列的测试方法成为评价无铅钎料及焊点蠕变的常用手段。为了进一步提高无铅钎料和焊点蠕变抗力性能, 国内外研究学者提出了合金化^[11]和颗粒增强^[12]2种改善方法, 通过固溶强化、析出颗粒强化等机制进一步提升其抗蠕变性能, 因此合金元素和颗粒的含量优化设计也成为提升抗蠕变性能的重要研究工作。

本研究选取了电子互连中常用的Sn-Ag-Cu、Sn-Ag-Sn-Cu、Sn-Bi和Sn-Sb 5种无铅合金体系, 综合评述了近年来无铅钎料和无铅焊点蠕变行为的研究进展, 分析了国内外研究学者在本领域的研究成果, 可为焊点可靠性的评估提供理论支撑。

1 Sn-Ag-Cu

1.1 Sn-Ag-Cu 钎料

Sn-Ag-Cu以其优越的性能成为替代Sn-Pb的主要无铅钎料, Sn-Ag-Cu钎料的Ag含量为0.3%~4.0%, Cu

收稿日期: 2022-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(52175288, 52165047, 51974198); 福建省“闽江学者”特聘教授项目; 河南省特聘研究员项目; 江苏省自然科学基金(BK20211351, BK20210853)

作者简介: 张亮, 男, 1984年生, 博士, 教授, 厦门理工学院材料科学与工程学院, 福建 厦门 361024, E-mail: zhangliang@jsnu.edu.cn

含量为 0.5%~0.7%，Sn-Ag-Cu 内部组织由 β -Sn 基体和金属间化合物颗粒 (Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn) 组成^[13]，如图 1 所示，Ag 和 Cu 含量直接决定了 Cu_6Sn_5 和 Ag_3Sn 析出量，也直接决定了钎料的性能。Sn-Ag-Cu 钎料的蠕变行为可以采用幂律公式 (1) 来表示。Han 等^[14]采用纳米压痕测试研究 Sn-3.5Ag-0.7Cu 钎料蠕变行为，蠕变应变速率和应力可以表示为公式 (2) 和公式 (3)，应力指数 n 和激活能 Q 可以采用公式 (4) 和公式 (5) 计算，经过计算获得应力指数 n 为 3.7~7.4。当 $n=1\sim 2$ 时，蠕变机制为扩散蠕变，Harper-Dorn 蠕变或晶界滑移蠕变；当 $n=3$ 时，蠕变机制为位错滑移；当 $n=4\sim 6$ 时，蠕变机制为位错攀移^[15]；另外获得钎料的蠕变激活能为 40 kJ/mol，也进一步说明 Sn-3.5Ag-0.7Cu 钎料的蠕变机制为位错管扩散控制的位错攀移。

$$\dot{\epsilon} = B \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \quad (1)$$

式中， $\dot{\epsilon}$ 为等效蠕变应变速率， B 为材料常数， n 为应力指数， Q 为蠕变激活能， G 为与温度有关的剪切模量， k 为摩尔气体常数。

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \cdot \frac{dh}{dt} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (3)$$

$$n = \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln (\sigma / G)} \right]_T \quad (4)$$

$$Q = -k \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial (1/T)} \right]_{\sigma/G} \quad (5)$$

稀土元素被称为金属材料“维他命”，微量的稀土元素可以显著改善无铅钎料的性能^[16]。通过在 Sn-3.8Ag-0.7Cu 钎料中添加微量稀土元素 Pr 和 Nd^[17]，基于纳米压痕测试，可以获得 Sn-Ag-Cu 的蠕变应力指数 n ，如图 2 所示，证实稀土 Pr 和 Nd 可以显著提高蠕变应力指

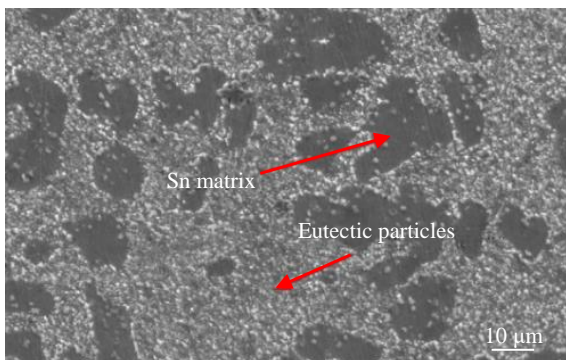


图 1 Sn-3.8Ag-0.7Cu 钎料基体微观组织

Fig.1 Microstructure of Sn-3.8Ag-0.7Cu solder matrix^[13]

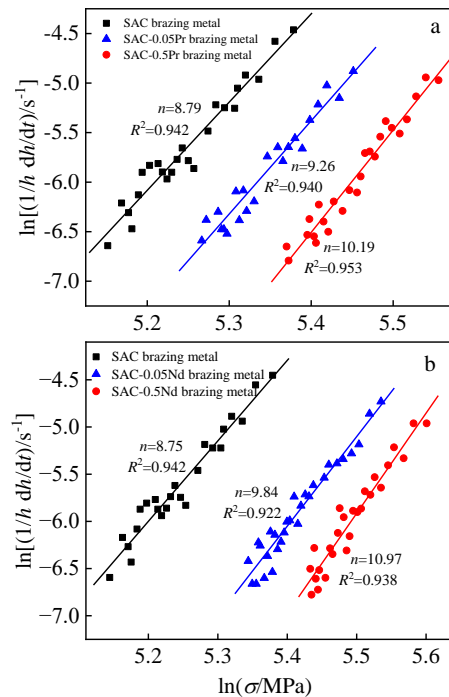


图 2 Sn-Ag-Cu-xPr 和 Sn-Ag-Cu-xNd 焊点压痕蠕变

Fig.2 Indentation creep of Sn-Ag-Cu-xPr (a) and Sn-Ag-Cu-xNd (b) solder joints^[17]

数 n ，说明 Pr 和 Nd 可以显著提高 Sn-Ag-Cu 钎料的抗蠕变特性，特别是 0.05%Pr 和 0.05%Nd，主要归因于 Pr 和 Nd 的添加显著细化基体组织，减小金属间化合物颗粒 (Cu_6Sn_5 、 Ag_3Sn) 的尺寸，细小的颗粒钉扎位错提高其抗蠕变性能。稀土元素 Ce 的添加对 Sn-3.8Ag-0.7Cu 钎料的蠕变性能也有明显的影响^[18]。基于拉伸蠕变试验研究了 Sn-3.8Ag-0.7Cu 和 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.03Ce 2 种无铅钎料的 Dorn 模型和 Garofalo-Arrhenius 模型，获得应力指数分别为 8.2/8.0 和 5.3/6.1，并证实相同的应力和温度条件下 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.03Ce 蠕变应变速率明显小于 Sn-3.8Ag-0.7Cu，证明稀土元素可以改善钎料的抗蠕变性能。在低银钎料 Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5Ga 中，微量的稀土元素 Pr 也表现出明显的抗蠕变提高的现象^[19]。

Dorn 模型：

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (6)$$

其中： $\dot{\epsilon}$ 为等效蠕变应变速率， σ 为等效应力 (Pa)， A 为材料常数， Q 为蠕变激活能， R 是气体常数， T 为绝对温度。

Garofalo-Arrhenius 模型：

$$\dot{\epsilon} = C_1 [\sin(C_2 \sigma)]^{C_3} \exp \left(-\frac{C_4}{T} \right) \quad (7)$$

式中， C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 为材料参数， σ 为等效应力 (Pa)， T 为绝对温度， $\dot{\epsilon}$ 为等效蠕变应变速率。

Te、Ni 和 NWCNT 的添加可以显著提高 Sn-1.0Ag-0.7Cu 无铅钎料抗蠕变性能, EI-Daly^[20]制备无铅钎料棒, 标准长度为 4 mm, 直径 0.8 mm, 研究 Sn-1.0Ag-0.7Cu 无铅钎料蠕变性能。NWCNT 和 Cu 会吸附在 Te 颗粒表面, 形成 Te/C/Cu/C 多边形颗粒, 连同 Cu₆Sn₅、Ag₃Sn、SnTe 和 (Cu,Ni)₆Sn₅ 析出颗粒, 耦合作用可显著提高 Sn-Ag-Cu 的蠕变断裂寿命。基于蠕变应变速率计算, 证实 Sn-Ag-Cu-Ni-Te-MWCNT 钎料的蠕变阻抗为 Sn-Ag-Cu 钎料的 15 倍, 蠕变断裂寿命提高 14 倍。Sn-3.5Ag-0.7Cu 钎料中添加 0.05%Ni (质量分数) 修饰 CNTs^[21], 采用纳米压痕研究 Ni 修饰 CNTs 对钎料蠕变性能的影响, 通过载荷-加载时间-压痕深度分析, 证实 Ni 修饰 CNTs 可以显著提高 Sn-Ag-Cu 钎料的蠕变抗力, 在断口表面发现明显的 Ni 修饰 CNTs, 研究者认为弥散分布的 Ni 修饰 CNTs 可提高钎料的抗蠕变性能。Zn 元素的添加对 Sn-1.0Ag-0.3Cu 钎料的蠕变性能也

有明显的影响^[22], Zn 元素 (2.0%、3.0%, 质量分数) 的添加可以明显细化基体组织中的 Cu₆Sn₅ 和 Ag₃Sn 颗粒, 同时伴随有 (Cu,Ag)₅Zn₈ 颗粒的析出, 细小的金属间化合物均匀分布在 β-Sn 基体中, 细小的颗粒会阻挡位错运动, 提高钎料的抗蠕变性能, 并通过蠕变拉伸拟合获得 Garofalo-Arrhenius 模型蠕变参数, 如表 1 所示^[21,23]。

Hidaka^[24]选择在 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料中添加 Ni 和 Ge 元素, 发现在温度 398 K 条件下 Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 钎料的蠕变应力指数明显高于 Sn-Ag-Cu 钎料, 在 348 和 313 K 条件下情况相反, Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 和 Sn-Ag-Cu 钎料的蠕变激活能分别为 48 和 68 kJ/mol。采用 Larson-Miller 方程表示应力、温度和蠕变断裂寿命之间的关系, 如式 (8) 所示, 通过拟合分析证实 Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 的蠕变强度明显高于 Sn-Ag-Cu。图 3 为 Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 的 TEM 组织。可见, 初始组织中的颗粒尺寸为 0.1~0.2 μm, 蠕变后颗粒尺寸增长为 0.5~1.0 μm, (Cu,Ni)₆Sn₅ 颗粒

表 1 Sn-Ag-Cu 系钎料 Garofalo-Arrhenius 模型蠕变参数

Table 1 Greep parameters of Garofalo-Arrhenius model for Sn-Ag-Cu brazing metal

Brazing material	A	α	n	Q/kJ/mol	Ref.
Sn-1.0Ag-0.3Cu	3.1×10^{-4}	0.0576	5.1	45	[21]
Sn-1.0Ag-0.3Cu-2.0Zn	1.5×10^{-4}	0.057 58	5.9	45.5	[21]
Sn-1.0Ag-0.3Cu-3.0Zn	7.5×10^{-5}	0.057 28	6.3	48	[21]
Sn-3.0Ag-0.5Cu	-	-	Cast: 6.1 Aged: 4.9	Cast: 49±7 Aged: 22±8	[23]
Sn-3.4Ag-1.0Cu-3.3Bi	-	-	Cast: 4.1 Aged: 3.0	Cast: 83±9 Aged: 48±6	[23]
Sn-3.4Ag-4.8Bi	-	-	Cast: 3.3 Aged: 2.9	Cast: 61±5 Aged: 59±4	[23]
Sn-Ag-Cu-Bi-Sb	3.0×10^4	0.03	3.5	65	-
Sn-Ag-Cu	5.75×10^6	0.03	7.8	70	-
Sn-3.0Ag-0.5Cu	-	25 °C: 0.033 85 75 °C: 0.037 71 110 °C: 0.0500	25 °C: 5.4 75 °C: 5.1 110 °C: 4.5	50.5 - -	- - -
Sn-3.0Ag-0.5Cu-ZnO	-	25 °C: 0.036 36 75 °C: 0.040 63 110 °C: 0.047 47	25 °C: 5.6 75 °C: 5.3 110 °C: 4.9	63.1 - -	- - -
Sn-1.0Ag-0.5Cu	2.8×10^{-4}	0.058 11	7.1	44.0	-
Sn-1.0Ag-0.5Cu-0.35SiC	6.9×10^{-4}	0.061 59	8.3	52.5	-
Sn-1.0Ag-0.5Cu-0.75SiC	1.12×10^{-4}	0.055 59	7.3	46.0	-
Sn-8Zn-3Bi	2.47×10^3	0.0336	4.1	55.4	-
Sn-8Zn-3Bi-0.5Sb	1.47×10^5	0.0327	3.3	66.2	-
Sn-8Zn-3Bi-1.0Sb	2.00×10^6	0.0339	4.2	73.8	-
Sn-8Zn-3Bi-1.5Sb	3.91×10^8	0.0337	3.7	89.3	-

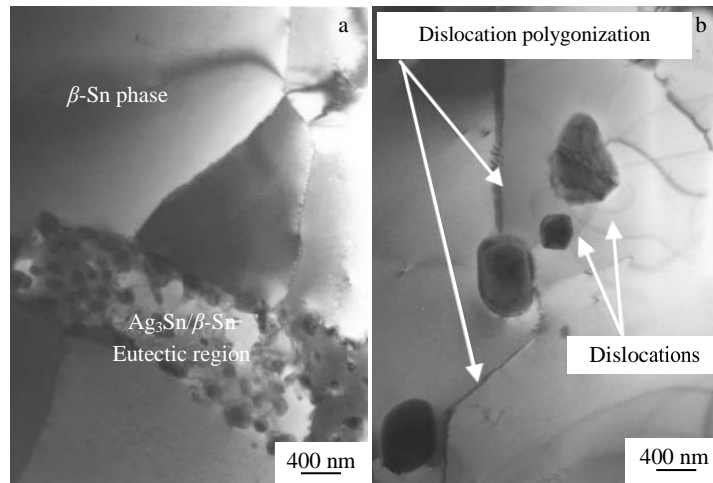


图 3 Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 钎料 TEM 组织

Fig.3 TEM microstructures of Sn-Ag-Cu-Ni-Ge brazing material: (a) initial state and (b) structure after creep (398 K/5 MPa/550 h)^[23]

在组织中钉扎位错,提高了 Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 钎料的蠕变强度。Witkin^[23]研究了 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料和 Sn-3.4Ag-1.0Cu-3.3Bi 钎料的蠕变行为,铸态状态下蠕变测试发现 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料的抗蠕变性能较好,时效状态下 Sn-3.4Ag-1.0Cu-3.3Bi 钎料表现出较好的抗蠕变性能,时效状态下 Bi 析出于基体晶粒边界和内部, Bi 易于固溶于 Sn, 这也是促进钎料蠕变性能抵抗变形的的主要原因。Mukherjee^[25]尝试在 Sn-1.0Ag0.5Cu 钎料中添加 0.05%Mn 和 0.55%Sb (质量分数), 发现 Mn 和 Sb 可以显著提高 Sn-Ag-Cu 的抗蠕变性能, Mn 和 Sb 的添加可以显著细化钎料基体组织, 减小金属间化合物颗粒, 第二相颗粒强化会明显提高钎料的性能, 另外 Sb 会固溶于 Sn, 产生固溶强化。

$$LMP = T(C + \lg t) \quad (8)$$

式中, T 为绝对温度, C 为常数, t 为蠕变断裂寿命。

在 Sn-3.8Ag-0.7Cu 钎料中添加纳米 Al 颗粒可以显著细化基体组织和金属间化合物颗粒^[26], 基于 TEM 发现纳米 Al 颗粒在钎料可以存在于晶界附近, 具有钉扎位错的作用。通过蠕变测试发现 0.1% (质量分数) 纳米颗粒可以显著提高 Sn-Ag-Cu 钎料的抗蠕变性能 (100 °C/10 MPa)^[27], 如图 4 所示, 蠕变过程包含明显的初始蠕变、稳态蠕变和加速蠕变 3 个阶段, 纳米 Al 颗粒的添加提高了 Sn-Ag-Cu 钎料的蠕变断裂寿命。另外, 获得钎料的稳态蠕变方程如式(9)~式(10)。在 Sn-Ag-Cu 钎料中添加 0.05%Ni (质量分数) 修饰 CNTs^[28], 采用纳米压痕研究钎料的蠕变性能, 添加 Ni 修饰 CNTs 致使蠕变压痕深度减小, 证明 Ni 修饰 CNTs 可以显著提高 Sn-Ag-Cu 钎料抗蠕变性能, 减小蠕变变形和蠕变速率。

Sn-Ag-Cu 钎料:

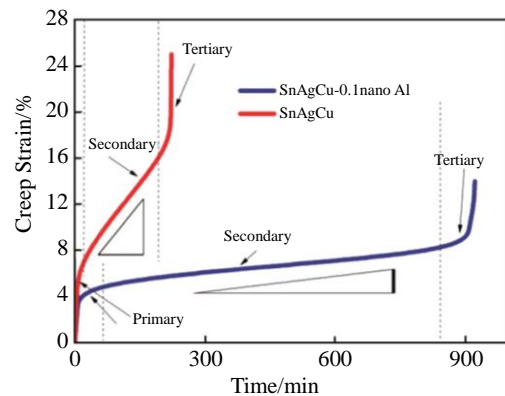


图 4 SnAgCu 和 SnAgCu-0.1nanoAl 钎料合金的蠕变曲线

Fig.4 Creep curves of SnAgCu and SnAgCu-0.1nanoAl solder alloys^[27]

$$\dot{\epsilon} = 325000 [\sin(0.05217\sigma)]^{5.3} \exp\left(-\frac{5800}{T}\right) \quad (9)$$

Sn-Ag-Cu-0.1nano Al 钎料:

$$\dot{\epsilon} = 261000 [\sin(0.05217\sigma)]^{5.3} \exp\left(-\frac{5800}{T}\right) \quad (10)$$

Wattanakornphaiboon^[29]研究了 SnO₂ 颗粒通过滚压接合的方式添加到 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料, 通过蠕变试验获得 Sn-Ag-Cu-xSnO₂ 钎料蠕变曲线 (图 5), 发现 SnO₂ 颗粒添加可以明显提高 Sn-Ag-Cu 钎料的蠕变断裂寿命, 可以看出 0.1%SnO₂ (质量分数) 颗粒表现出的促进作用最为明显。另外, 研究者采用幂律模型拟合钎料的蠕变本构关系, 如式(11)~(14)所示。Hammad^[30]研究了 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料中添加 0.7%ZnO (质量分数) 颗粒, 发现 0.7%ZnO 颗粒可以显著提高 Sn-Ag-Cu 钎料的蠕变断裂寿命, 研究者认为蠕变抗力促进归因于强化机制:

- (1) 晶粒细化引起的霍尔-佩奇效应;
- (2) 钎料基体中

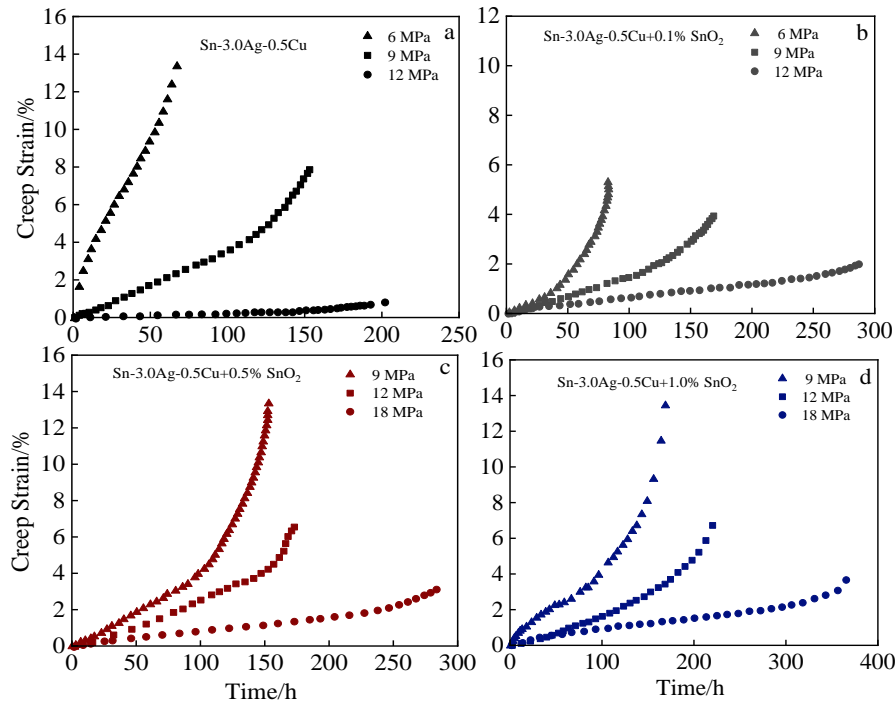


图 5 Sn-Ag-Cu-xSnO₂ 钎料合金的蠕变曲线

Fig.5 Creep curves of Sn-Ag-Cu-xSnO₂ solder alloy^[29]: (a) x=0%, (b) x=0.1%, (c) x=0.5%, and (d) x=1.0%

ZnO 颗粒的存在导致 Orowan 强化机制; (3) 产生几何必要位错以适用基体和颗粒之间的线膨胀系数失配; (4) 纳米颗粒的承载加载效应。Arrhenius 本构模型拟合参数如表 1 所示。Sn-Ag-Cu-ZnO 钎料蠕变应力因子和蠕变激活均高于 Sn-Ag-Cu 钎料。Fawzy^[31] 在 Sn-3.5Ag-0.5Cu 钎料中添加 0.5%ZnO (质量分数) 纳米颗粒, 也发现了 ZnO 颗粒对 Sn-Ag-Cu 钎料抗蠕变性能的改善作用。SiC 纳米颗粒对 Sn-1.0Ag-0.5Cu 钎料抗蠕变性能的影响较为显著^[32], 微量的 SiC 纳米颗粒可以显著细化 Sn-Ag-Cu 钎料基体中的 Ag₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 金属间化合物颗粒尺寸, 在拉伸蠕变测试中, 证实 0.35%SiC (质量分数) 纳米颗粒可以提高蠕变抗力 3.1 倍和断裂寿命 3 倍, 蠕变参数如表 1 所示, 结合蠕变应力指数和蠕变激活能, 发现蠕变机制为位错芯扩散控制的攀移。

$$\text{Sn-Ag-Cu:} \quad \dot{\epsilon} = A\sigma^{4.8} \quad (11)$$

$$\text{Sn-Ag-Cu-0.1SnO}_2\text{:} \quad \dot{\epsilon} = A\sigma^{5.4} \quad (12)$$

$$\text{Sn-Ag-Cu-0.5SnO}_2\text{:} \quad \dot{\epsilon} = A\sigma^{5.6} \quad (13)$$

$$\text{Sn-Ag-Cu-1.0 SnO}_2\text{:} \quad \dot{\epsilon} = A\sigma^{5.7} \quad (14)$$

1.2 Sn-Ag-Cu 焊点

对于 Sn-Ag-Cu 焊点而言, 微观组织和 Sn-Ag-Cu 钎料明显不同, Sn-Ag-Cu 钎料内部由 β-Sn 基体和金属间化合物颗粒 (Cu₆Sn₅, Ag₃Sn) 组成, Sn-Ag-Cu 焊点除了包含钎料原有的物相以外, 还包含了钎料与基板金属的界面反应, 形成冶金界面^[33], 同时基板金属元素也会明

显扩散到焊点内部, 改变原有 Sn-Ag-Cu 钎料的微观组织, 因此有必要将 Sn-Ag-Cu 焊点蠕变行为进行单独评论与分析。

尹立孟^[34]选取 Cu/Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu 焊点进行剪切蠕变试验, 证实 10 MPa 剪切条件下激活能为 114.5 kJ/mol, 100 °C 剪切条件下蠕变应力指数为 6.12, 其蠕变机制以晶格扩散为主。Moriuchi^[35]研究了 Sn-Ag-Cu- Bi-Sb 焊点的蠕变行为, 获得焊点的 Garofalo 蠕变模型参数, 如表 1 所示, 并与 Sn-Ag-Cu 焊点^[36]进行对比分析, 其蠕变应变速率与应力曲线如图 6 所示, 当应力高于破坏应力, 由于 Bi 和 Sb 的固溶强化机制, Sn-Ag-Cu-Bi-Sb 焊点的蠕

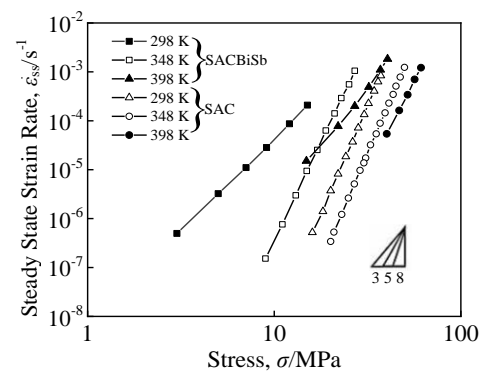


图 6 Sn-Ag-Cu-Bi-Sb 焊点蠕变应变速率-应力曲线

Fig.6 Steady state strain rate-stress curves of creep in Sn-Ag-Cu-Bi-Sb solder joints^[36]

变强度明显高于 Sn-Ag-Cu 焊点。当应力低于破坏应力, Sn-Ag-Cu 焊点蠕变强度明显高于 Sn-Ag-Cu-Bi-Sb 焊点。

0.075 mm Bi 颗粒添加到 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊膏可以制备 Sn-Ag-Cu-xBi 复合焊膏^[37], 通过制备 Cu/Sn-Ag-Cu-xBi/Cu 搭接蠕变测试样品, 获得 120 °C 和 10 MPa 条件下焊点拉伸曲线, Sn-Ag-Cu-4.0Bi 焊点蠕变断裂寿命 (850 min) 为 Sn-Ag-Cu 焊点 (220 min) 的 3.86 倍, Sn-Ag-Cu-1.0Bi 焊点 (282 min) 的 3.01 倍。但是对于焊点蠕变断裂断口形貌则发生明显的不同, 如图 7 所示, 焊点蠕变断裂路径经过钎料基体, 但是接近钎料和焊点金属间化合物层界面区域, 在 Sn-Ag-Cu/Cu 焊点发现明显的韧窝, 在韧窝区域出现明显的 Cu₆Sn₅ 和 Ag₃Sn 颗粒, 但是在 Sn-Ag-Cu-2Bi/Cu 焊点断口表面则出现明显的脆性断裂特征, 表面包含明显的 Bi 颗粒。姚宗湘^[38]在 Cu/Sn-0.3Ag-0.7Cu/Cu 焊点中也发现了 Bi 元素类似的抗蠕变性能改性作用, 研究者认为 Bi 固溶在钎料中会产生晶格畸变, 阻碍晶体滑移面的位错运动, 提高焊点的变形抗力, 另外 Bi 颗粒在晶界聚集会明显钉扎位错, 提高焊点的应力指数和蠕变激活能, 从而提高焊点的抗蠕变性能。3.5%Bi 和 0.05%Ni (质量分数) 耦合添加 Sn-0.7Ag-0.5Cu/Cu 焊点^[39], 压痕蠕变条件下压入蠕变速

Sn-Ag-Cu 焊点:

$$\dot{\epsilon} = 1.33 \times 10^{28} \left(\frac{G}{T}\right) \left(\frac{\tau}{G}\right)^{6.9} \exp\left(\frac{-1.06 \times 10^5}{RT}\right) \quad (\text{低应力}) \quad (15)$$

$$\dot{\epsilon} = 1.02 \times 10^{45} \left(\frac{G}{T}\right) \left(\frac{\tau}{G}\right)^{11.6} \exp\left(\frac{-9.3 \times 10^4}{RT}\right) \quad (\text{高应力}) \quad (16)$$

Sn-Ag-Cu-0.1RE 焊点:

$$\dot{\epsilon} = 2.01 \times 10^{31} \left(\frac{G}{T}\right) \left(\frac{\tau}{G}\right)^{8.2} \exp\left(\frac{-1.13 \times 10^5}{RT}\right) \quad (\text{低应力}) \quad (17)$$

$$\dot{\epsilon} = 1.33 \times 10^{53} \left(\frac{G}{T}\right) \left(\frac{\tau}{G}\right)^{14.6} \exp\left(\frac{-9.96 \times 10^4}{RT}\right) \quad (\text{高应力}) \quad (18)$$

率明显降低, 应力指数提高 32.175%, Sn-Ag-Cu 焊点抗蠕变性能得到显著提高。基于本蠕变试验, 拟合焊点的蠕变本构关系, 如式(15)~式(18)。杨淼森^[40]采用纳米压痕研究了 Bi、Ni 对 Sn-0.7Ag-0.5Cu 焊点抗蠕变性能, 发现 Sn-Ag-Cu-Bi-Ni 焊点的抗蠕变性能高于高银 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊点, 而低银 Sn-0.3Ag-0.7Cu 则表现出最差的抗蠕变性能。因此也说明 Ag 元素在焊点内部形成大量的弥散分布的 Ag₃Sn 颗粒, Ag 含量的降低会降低焊点的抗蠕变性能, 对于低银 Sn-Ag-Cu-Bi-Ni 焊点, Bi 元素通过固溶强化提高焊点的抗蠕变性能, Ni 与 Cu 共同作用提高金属间化合物颗粒的含量, 进一步提高焊点抗蠕变性能。

陈志刚^[41]选择在 Sn-3.8Ag-0.7Cu 钎料中添加混合稀土元素 (La 和 Ce), 采用厚度为 0.1 mm 的紫铜片搭接制备蠕变试样, 在室温和 65 °C 以及不同载荷 (16.5、11.5 MPa) 条件下进行蠕变试验, 室温条件下 Sn-Ag-Cu-0.1RE 焊点的蠕变断裂寿命为 Sn-Ag-Cu 的 7 倍, 当稀土元素含量增加时, 蠕变断裂寿命明显下降, 当稀土元素含量为 1.0% (质量分数), 焊点断裂寿命低于 Sn-Ag-Cu 焊点。但是在 65 °C 条件下, 含稀土 Sn-Ag-Cu 焊点的断裂寿命相对 Sn-Ag-Cu 焊点最高提高 2 倍。

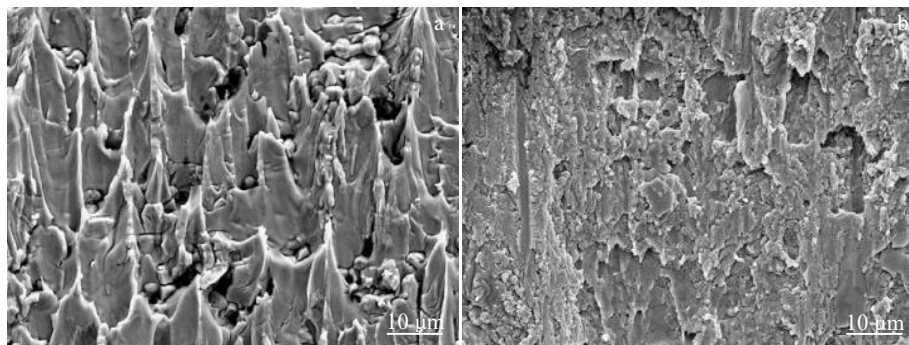


图 7 Sn-Ag-Cu/Cu 和 Sn-Ag-Cu-4.0Bi/Cu 焊点蠕变断口形貌

Fig.7 Creep fracture morphologies of Sn-Ag-Cu/Cu (a) and Sn-Ag-Cu-4.0Bi/Cu (b) solder joints^[37]

Zhang 等^[42]研究了 Sn-3.5Ag-0.7Cu/Cu 焊点和 Sn-3.5Ag-0.7Cu-1.5Ga/Cu 焊点蠕变疲劳测试,发现 Sn-3.5Ag-0.7Cu/Cu 焊点和 Sn-3.5Ag-0.7Cu-1.5Ga/Cu 焊点疲劳寿命相近,界面 Cu₂Ga 相对焊点蠕变-疲劳断裂几乎没有影响。石墨烯添加 Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu 焊点可以显著改善焊点的蠕变性能^[43]。基于纳米压痕研究了 Sn-Ag-Cu 和 Sn-Ag-Cu-0.1GNSs 焊点蠕变数据,获得 Sn-Ag-Cu 的蠕变激活能为 36.12 kJ/mol, Sn-Ag-Cu-0.1GNSs 焊点为 45.42 kJ/mol,因为 GNSs 易于在焊点晶界区域聚集,抑制晶界的迁移,导致 Sn-Ag-Cu-0.1GNSs 的蠕变激活能

$$\dot{\epsilon} = \beta \left(\sigma - \sqrt{(\sigma_{\text{dislocation}})^2 + (\sigma_{\text{fine-grain}})^2 + (\sigma_{\text{Orowan-IMCs}})^2} \right)^n \quad (19)$$

Sn-Ag-Cu-0.1Ag-GNSs 焊点:

$$\dot{\epsilon} = \beta \left(\sigma - \sqrt{(\sigma_{\text{dislocation}})^2 + (\sigma_{\text{fine-grain}})^2 + (\sigma_{\text{Orowan-IMCs}} + \sigma_{\text{Orowan-MMNCs}})^2 + (\sigma_{\text{graphene}})^2} \right)^n \quad (20)$$

1.3 Sn-Ag-Cu 焊点有限元模拟

针对互连焊点的分析和研究,有限元模拟被推崇为有效的研究手段之一^[45]。在有限元模拟中引入 Garofalo-Arrhenius 蠕变模型可以模拟 3D IC 结构 Sn-Ag-Cu 焊点应力-应变响应,并预测焊点的使用寿命^[46]。通过分析获得焊点应力-蠕变应变集中在焊点阵列拐角焊点的上表面,通过试验获得 Sn-Ag-Cu 焊点裂纹分布,裂纹区域为焊点应力-蠕变应变集中的区域,如图 8 所示。基于蠕变模型有限元模拟在 QFN 器件 Sn-Ag-Cu 焊点中也获得了应用^[47],通过应力-蠕变应变数值的大小可以对 QFN 器件焊点的尺寸进行优化设计。基于蠕变模型 IGBT 器件 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊点有限元模拟^[48],焊点界面拐角部分为应力-应变集中区域,基于蠕变应变疲劳寿命预测模型(式(21))和蠕变应变能密度疲劳寿命预测模型(式(22)),获得焊点疲劳寿命。

基于蠕变应变疲劳寿命预测模型:

$$N_f = (C' \Delta \epsilon_{\text{acc}})^{-1} \quad (21)$$

式中, N_f 为焊点蠕变疲劳寿命, $\Delta \epsilon_{\text{acc}}$ 为等效蠕变应变, C' 为材料常数。

基于蠕变应变能密度疲劳寿命预测模型:

$$N_f = (W' \Delta \omega_{\text{acc}})^{-1} \quad (22)$$

式中, N_f 为焊点蠕变疲劳寿命, $\Delta \omega_{\text{acc}}$ 为蠕变应变能密度, W' 为材料常数。

微量的稀土元素 Ce 可以显著改善 Sn-3.8Ag-0.7Cu 焊点的抗蠕变性能, Sn-3.8Ag-0.7Cu 和 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.03Ce 用于 QFP256 器件^[49-50]和 WLCSP30 器件^[51],基于 Garofalo-Arrhenius 蠕变模型,分析焊点在 -55~125 °C 条件下的应力-应变,获得 QFP 器件焊点的前脚和后趾部位为等效蠕变应变的集中区域(图 9), WLCSP 器件的拐角焊点为应力集中区,这些区域为整个焊点中潜在

明显大于 Sn-Ag-Cu,说明 Sn-Ag-Cu-0.1GNSs 焊点发生晶界扩散需要克服更大的能量势垒,也进一步说明 GNSs 的添加提高了 Sn-Ag-Cu 焊点的抗蠕变特性。Ag 颗粒修饰石墨烯可以显著改善 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊点抗蠕变性能^[44],并构建 Sn-Ag-Cu 焊点和 Sn-Ag-Cu-0.1Ag-GNSs 焊点蠕变本构模型,具体如式(19)~式(20)所示,在构建模型中考虑到了位错强化、细化晶粒强化、Orowan 强化(金属间化合物和纳米颗粒)和 Ag 修饰石墨烯产生强化应力。新的蠕变模型经过试验验证可以较好的描述焊点的蠕变行为。

Sn-Ag-Cu 焊点:

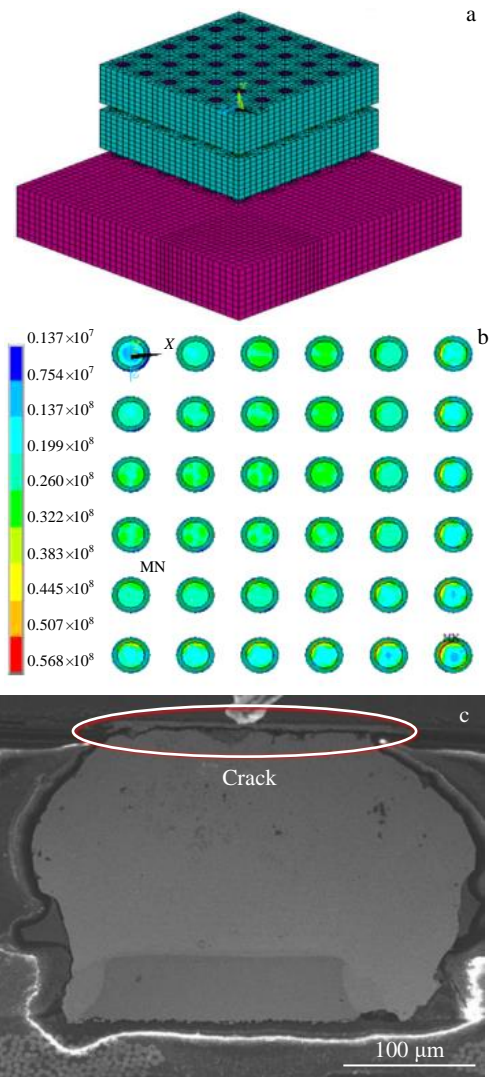


图 8 3D IC 有限元模型及 Sn-Ag-Cu 焊点应力分布和裂纹
Fig.8 3D IC finite element modeling (a), stress distribution (b), and crack (c) of solder joint^[46]

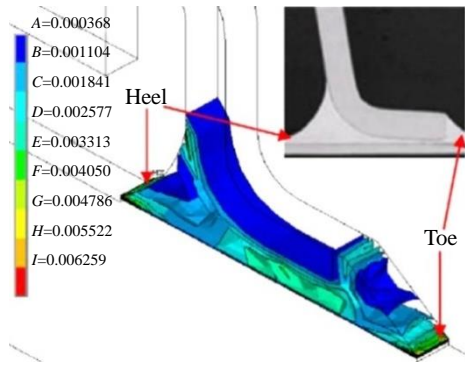


图 9 QFP 器件焊点蠕变应变分布

Fig.9 Creep strain distribution in solder joints of QFP devices^[50]

的裂纹萌生区 (图 10)。结果表明 Sn-Ag-Cu-Ce 焊点的蠕变应变以及应力值均小于 Sn-Ag-Cu, 焊点的疲劳寿命明显获得提高。Chen^[52] 选择了 TFBGA 器件 Sn-1.0Ag-0.5Cu-0.02Ni 焊点在热循环载荷 -40~125 °C 条件下的可靠性, 拟合了 4 个蠕变模型, 如式 (23)~式 (26), 通过有限元模拟, 发现 4 个模型的累积蠕变应变曲线相近, 研究者认为微量 Ni 的添加可以细化金属间化合物颗粒, 促进焊点的抗蠕变性能, 并且 Sn-1.0Ag-0.5Cu-0.02Ni 焊点的蠕变激活能与高银 Sn-Ag-Cu 焊点相当。

Noron 幂律模型:

$$\dot{\epsilon}_c = 2.39 \times 10^{-7} \sigma^{8.90} \exp\left(-\frac{6282.7}{T}\right) \quad (23)$$

双幂律模型:

$$\dot{\epsilon}_c = 9.87 \times 10^{-7} \sigma^7 \exp\left(-\frac{4883.1}{T}\right) + 9.87 \times 10^{-7} \sigma^7 \exp\left(-\frac{4883.1}{T}\right) \quad (24)$$

Garofalo 双曲模型:

$$\dot{\epsilon}_c = 3.94 \times 10^4 \sigma \left[\sin h(0.0607\sigma)\right]^{6.32} \exp\left(-\frac{7024.2}{T}\right) \quad (25)$$

指数模型:

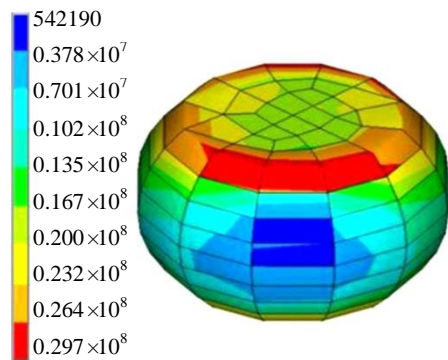


图 10 拐角焊点 von Mises 应力分布

Fig.10 Stress distribution of von Mises in corner joint^[51]

$$\dot{\epsilon}_c = 277.4 \exp\left(\frac{\sigma}{2.11}\right) \exp\left(-\frac{7744.3}{T}\right) \quad (26)$$

在 Fe/Sn-3.8Ag-0.7Cu/Fe 焊点内部添加 CuZnAl 微米颗粒^[53], 采用蠕变模型研究 Fe/Sn-Ag-Cu/Fe 焊点和 Fe/Sn-Ag-Cu-0.5CuZnAl/Fe 焊点应力-蠕变应变响应, 发现蠕变应变主要集中在钎料区域, 因为 0.5% (质量分数) CuZnAl 颗粒抑制 FeSn₂ 界面层的厚度和生长速率, Fe/Sn-3.8Ag-0.7Cu/Fe 的蠕变应变明显减小。WLCSP 器件 Sn-3.8Ag-0.7Cu 和 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.1nano Al 焊点在 -55~125 °C 条件下的蠕变行为可以采用有限元模拟进行分析^[27], 因为 WLCSP 器件的对称性, 选取 1/4 模型进行计算, 有限元模型如图 11 所示, 基于 Garofalo-Arrhenius 模型, 获得对角线拐角焊点为整个器件的应力-应变最大值区域, Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.1nano Al 焊点的等效蠕变应变明显高于 Sn-3.8Ag-0.7Cu 焊点。基于等效蠕变应变疲劳寿命预测模型, 证实纳米 Al 颗粒的添加焊点疲劳寿命提高 41.9%。

Sn-3.8Ag-0.7Cu 和 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.04CNT 2 种钎料用于 FCBGA 器件焊接^[54], 基于蠕变模型, 如式 (27)~式 (28), 采用有限元模拟, 获得 2 种焊点应力-蠕变应变分布。发现应力-蠕变应变最大值集中在焊点阵列的 4 个拐角上表面, 等效蠕变应变曲线如图 12 所示, 发现 Sn-3.8Ag-0.7Cu-0.04CNT 焊点蠕变数值明显小于 Sn-Ag-Cu 焊点, 也说明 0.04% CNT (质量分数) 可以显著提高焊点的抗蠕变性能。Nai^[55] 采用蠕变拉伸试验, 也证明了 CNT (0.01%、0.04%, 质量分数) 可以显著提高 Sn-3.5Ag-0.7Cu 蠕变阻抗以及蠕变断裂寿命。

Sn-Ag-Cu 焊点:

$$\dot{\epsilon} = 1.5 \times 10^{-9} \sigma^{8.2} \exp\left(\frac{-71}{RT}\right) \quad (27)$$

Sn-Ag-Cu-CNT 焊点:

$$\dot{\epsilon} = 6.0 \times 10^{-9} \sigma^{7.8} \exp\left(\frac{-82}{RT}\right) \quad (28)$$

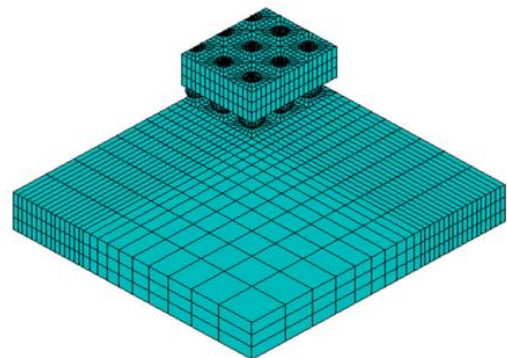


图 11 WLCSP 器件 1/4 有限元模型

Fig.11 Quarter finite element model of WLCSP device^[27]

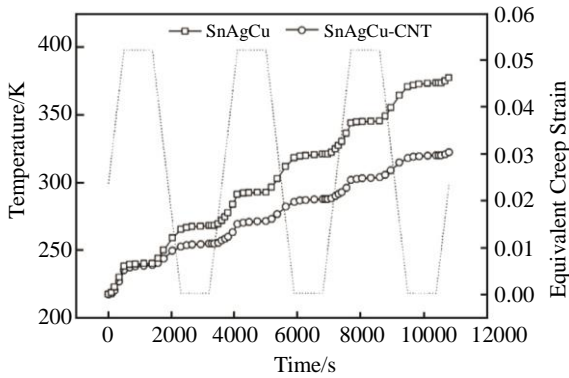


图 12 焊点蠕变应变响应

Fig.12 Creep strain response of solder joints^[54]

2 Sn-Cu

2.1 Sn-Cu 钎料

Sn-0.7Cu 钎料熔化温度为 227 °C, 为常用的波峰焊材料, Sn-Cu 二元合金的微观组织由 β -Sn 基体和 Cu_6Sn_5 金属间化合物颗粒组成^[56]。Lai 选择在 Sn-0.7Cu 钎料中加入 (0.03%~0.5%, 质量分数) Al 元素^[57], 在 20 MPa 和 20 °C 条件下, Sn-Cu-0.03Al 钎料表现出最长的蠕变寿命, Sn-Cu-0.15Al 钎料的蠕变寿命最小。这主要因为 0.03%Al 可以明显细化基体组织和颗粒尺寸, 但是当 Al 含量过高时, 组织中会析出大块 CuAl 相, 弱化颗粒抵抗位错的能力。但是在 Sn-0.7Cu 中添加 0.5% (质量分数) Zn 或者 0.5%Bi^[58] (质量分数), 通过压痕蠕变发现 Sn-Cu-Zn 和 Sn-Cu-Bi 的蠕变阻抗明显小于 Sn-Cu 钎料。在 Sn-0.7Cu 中添加 Ag 或者 In^[59], 会明显改善钎料的基体组织, 在钎料基体中除了析出 Cu_6Sn_5 相以外, 会有 Ag_3Sn 和 SnIn_4 析出。细小的微观组织也导致了钎料的抗蠕变性能明显提高, 如图 13 所示, 并证实蠕变阻抗提高幅度分别为 200.7% 和 521.0%。

Fan^[60]研究了 Sn-0.7Cu-xCo ($x=0.5\% \sim 2.0\%$, 质量分

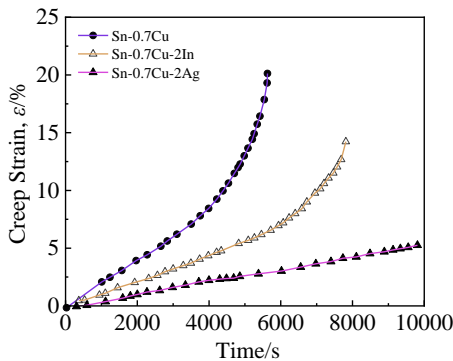


图 13 Sn-Cu-In/Ag 钎料合金蠕变曲线

Fig.13 Creep curves of Sn-Cu-In/Ag solder alloys^[59]

数) 钎料压痕蠕变, 拟合获得应力因子为 9.09、9.62、11.91、16.39, 明显高于 Sn-Cu 的 8.40。研究者发现 Co 可以显著提高 Sn-Cu 钎料的抗蠕变性能, 主要是因为 Co 的添加诱使 Co 固溶效应和 CoSn_2 相析出, 提高钎料的抗蠕变性能。稀土元素 Er 可以明显提高 Sn-0.7Cu 钎料的抗蠕变性能^[61], 随着稀土 Er 含量的增加, 抗蠕变性能得到明显提高。在含量为 1.0% (质量分数) 时, 改善作用达到最大值, 当进一步增加 Er 含量, 抗蠕变性能会出现一定的下降。当含量达到 0.3% 时, 钎料的抗蠕变性能低于 Sn-Cu 钎料。Wu^[62]研究了 Sn-0.7Cu 和 Sn-0.7Cu-0.5RE (混合稀土 Ce 和 La) 2 种钎料的拉伸蠕变, 证实了 Sn-0.7Cu-0.5RE 蠕变阻抗明显高于 Sn-0.7Cu, 另外其蠕变断裂寿命也明显高于 Sn-Cu 钎料, 稀土细化基体组织被认为蠕变改性的主要原因。EI-Rehim^[63]选择在 Sn-0.7Cu 钎料中添加 ZnO 纳米颗粒 (0.1%~1.0%, 质量分数), 发现 0.25%ZnO 纳米颗粒可以显著提高 Sn-Cu 钎料的蠕变抗力, 主要是因为 ZnO 细化 Cu_6Sn_5 和 $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ 尺寸, 但是过量的 ZnO 纳米颗粒会弱化钎料的蠕变抗力。

2.2 Sn-Cu 焊点

以 Sn3.5Ag 焊点蠕变性能为参考, Guo 等^[64]研究了 Sn-4Ag-0.5Cu、Sn-3.5Ag-0.5Ni 和 Sn-2Ag-1Cu-1Ni 3 种搭接焊点剪切蠕变, 发现在 85 °C 条件下, Sn-3.5Ag-0.5Ni 焊点表现出与 Sn-4Ag-0.5Cu 焊点和 Sn-3.5Ag 焊点相当的蠕变抗力, 在室温条件下则表现出较好的蠕变阻抗。Sn-2Ag-1Cu-1Ni 焊点则表现出低于 Sn-3.5Ag 焊点的蠕变阻抗, 因此也说明 Ni 的添加可以提高 Sn-3.5Ag 的蠕变阻抗, 但是降低 Ag 含量会降低焊点的蠕变阻抗。微量的 P 元素可以影响 Sn-0.7Cu 焊点的蠕变性能^[65]。通过铜-铜对接开展拉伸蠕变试验, 发现低应力加载条件下 Sn-0.7Cu-0.005P 焊点的蠕变断裂寿命明显低于 Sn-0.7Cu 焊点, 高应力加载时, Sn-0.7Cu-0.005P 焊点的蠕变断裂寿命接近 Sn-0.7Cu 焊点, 因此也说明 P 元素的添加对 Sn-0.7Cu 焊点的蠕变阻抗并未起到积极作用。研究者将其归因于 P 的加入促进空洞的形成, 空洞有利于裂纹的产生和扩展。图 14 为 2 种焊点断口形貌, 在 Sn-0.7Cu-0.005P 焊点断口表面出现明显的空洞现象。

Yan 等^[66]选取在 Sn-0.7Cu 粉末 (43 μm) 中添加体积分数为 5% 的 Ag 颗粒 (1 μm), 采用 0.1 mm 厚 Cu 板材搭接 (260 °C/2 min) 形成截面面积为 1 mm^2 的互连焊点, 证实 50 °C 和 13.23 MPa 的蠕变条件下, Sn-0.7Cu-5.0Ag 焊点的蠕变断裂寿命是 Sn-0.7Cu 焊点的 6 倍, 而 75 °C/11.27 MPa 的蠕变条件下, Sn-0.7Cu-5.0Ag 焊点的蠕变断裂寿命是 Sn-0.7Cu 焊点的 8 倍, Ag 颗粒存在于焊点晶粒内部和晶界区域, 可以阻碍晶界滑移和位错移动。郇枫^[67]选择纳米 Ag 颗粒作为添加颗粒, 发现

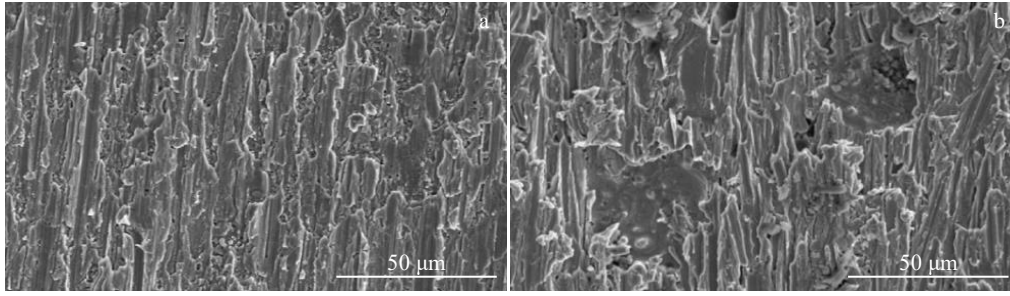


图 14 Sn-Cu 和 Sn-Cu-P 焊点断口形貌

Fig.14 Fracture morphologies of Sn-Cu (a) and Sn-Cu-P (b) solder joints^[65]

类似微米 Ag 颗粒的效果，蠕变断裂寿命明显提高，通过拟合获得 Sn-0.7Cu-1.0nano-Ag 焊点的稳态蠕变本构方程，如公式 (29) 所示，公式 (30) 为 Sn-0.7Cu 焊点的稳态蠕变本构方程^[68]，获得低温高应力条件下，Sn-0.7Cu-1.0nano-Ag 焊点的蠕变激活能为 Sn-0.7Cu-1.0nano-Ag 无铅焊点的稳态蠕变本构方程^[67]：

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

Sn-0.7Cu 无铅焊点的稳态蠕变本构方程^[68]：

$$\dot{\epsilon} = 9.54 \times 10^{26} \frac{G}{T} \left(\frac{\tau}{G} \right)^{8.73} \exp \left(- \frac{78.1 - 1.01 \times 10^4 (\tau / G)}{RT} \right) + 9.56 \times 10^{24} \frac{G}{T} \left(\frac{\tau}{G} \right)^{6.48} \exp \left(- \frac{109 - 1.06 \times 10^4 (\tau / G)}{RT} \right) \quad (30)$$

2.3 Sn-Cu 焊点有限元模拟

在太阳能电池制作中，可以采用 Sn-0.7Cu-0.05Ni 和 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.5CNTs-0.05GNSs 2 种钎料进行连接^[69]，为了更好的评估 2 种焊点在热循环载荷条件下的应力-应变响应，采用有限元模拟焊点的应力-蠕变应变分布，如图 15 所示，发现 Sn-Cu-Ni-CNTs-GNSs 焊点应力-蠕变应变数值明显小于 Sn-Cu-Ni 焊点，说明 CNTs 和 GNSs 的添加提高了 Sn-Cu-Ni 焊点蠕变阻抗。结合焊点疲劳寿命预测模型^[70]，如式 (31) 和式 (32) 所示，可以获得 Sn-Cu-Ni 焊点的疲劳寿命为 3186.7 次热循环，

85.5 kJ/mol，Sn-0.7Cu 焊点的蠕变激活能为 78.1 kJ/mol，高温低应力条件下，Sn-0.7Cu-1.0nano-Ag 焊点的蠕变激活能为 115 kJ/mol，Sn-0.7Cu 焊点的蠕变激活能为 109 kJ/mol，证实添加纳米 Ag 颗粒可以显著提高 Sn-0.7Cu 焊点的蠕变激活能和应力指数。

Sn-Cu-Ni-CNTs-GNSs 焊点的疲劳寿命为 10743.8 次热循环。

$$N_{50} = B_1 (\Delta \epsilon_{eq}^{in})^C \quad (31)$$

$$\frac{N_{50}(\text{lead-free})}{N_{50}(\text{Sn37Pb})} = \left[\frac{\Delta \epsilon_{eq}^{in}(\text{lead-free})}{\Delta \epsilon_{eq}^{in}(\text{Sn37Pb})} \right]^C \quad (32)$$

式中， N_{50} 为焊点疲劳寿命， B_1 和 C 为材料常数， $\Delta \epsilon_{eq}^{in}$ 为单循环累积的等效蠕变应变， $N_{50}(\text{lead-free})$ 和 $N_{50}(\text{Sn37Pb})$ 分别为无铅焊点疲劳寿命和 Sn37Pb 焊点疲劳寿命， $\Delta \epsilon_{eq}^{in}(\text{lead-free})$ 和 $\Delta \epsilon_{eq}^{in}(\text{Sn37Pb})$ 分别为无铅焊

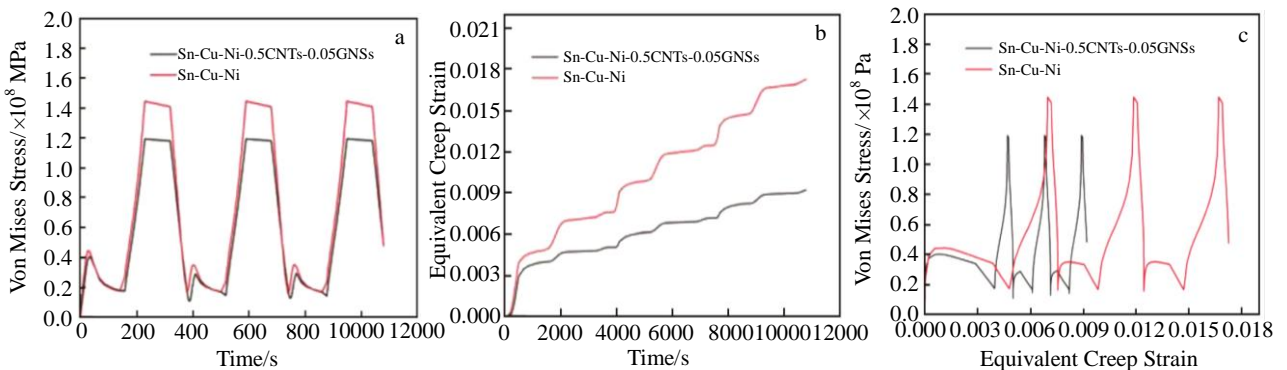


图 15 Sn-Cu 基 2 种焊点应力-应变响应

Fig.15 Stress-strain response of two types of Sn-Cu-based solder joints^[69]: (a) Von Mises stress-time, (b) equivalent creep-time, and (c) Von Mises stress-equivalent creep strain

点疲劳寿命和 Sn37Pb 焊点单循环累积的等效蠕变应变。

3 Sn-Ag

3.1 Sn-Ag 钎料

Sn-3.5Ag 钎料为电子组装中常用的无铅钎料之一，熔化温度为 221 °C，Sn-3.5Ag 钎料基体组织如图 16 所示^[71]，主要由 β -Sn 基体和针状的金属间化合物颗粒 Ag_3Sn 组成。Bi 元素可以影响 Sn-3.5Ag 钎料的蠕变性能^[72]，基于压痕蠕变，发现随着 Bi 含量的增加 Sn-3.5Ag 的蠕变速率呈现线性增加，研究者认为这是因为 Bi 相的析出诱使高应变区域，进而增加蠕变应变速率。Co 元素（0.1%~1.0%，质量分数）添加到 Sn-3.5Ag 钎料^[73]，固化后钎料内部 Ag_3Sn 区域析出 $CoSn_2$ 相，有利于在相界面区域增加位错密度，这会阻碍位错运动，引起钎料的抗蠕变性能的增加，特别是 Sn-3.5Ag-1.0Co 钎料，因为大量的 $CoSn_2$ 相的形成，促进位错钉扎效应，但是时效后的钎料 Ag_3Sn 和 $CoSn_2$ 相会明显粗化，会降低钎料的蠕变阻抗，使钎料的应变速率敏感值有一定的增加。

混合稀土元素 RE (La 和 Ce) 作为添加元素，可以显著改善 Sn-3.5Ag 钎料的组织和性能^[74]，图 17 为 Sn-3.5Ag 和 Sn-3.5Ag-0.25RE 2 种钎料的蠕变曲线，发

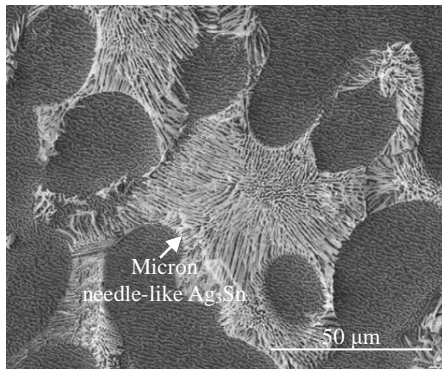


图 16 Sn-3.5Ag 钎料基体的显微组织

Fig.16 Microstructure of Sn-3.5Ag solder matrix^[71]

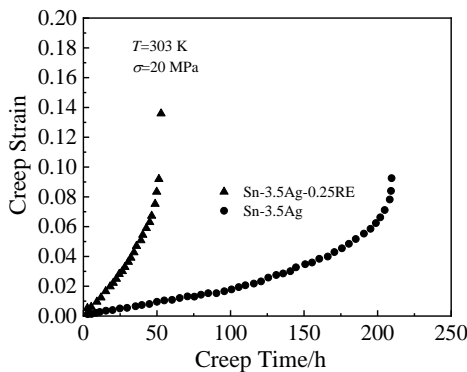


图 17 Sn-Ag 和 Sn-Ag-RE 钎料合金的蠕变曲线

Fig.17 Creep curves of Sn-Ag and Sn-Ag-RE solder alloys^[74]

现 Sn-3.5Ag-0.25RE 钎料表现出较好的抗蠕变性能，优于稀土元素的细化颗粒的尺寸，根据蠕变速率公式：

$$\dot{\gamma} = \frac{b\rho\lambda^2}{A\Delta t} \tag{33}$$

式中， b 为伯格矢量， ρ 为位错密度， A 为压力条件下受阻位错方向的障碍物间距， Δt 为通过一个障碍物所需时间， λ^2 为滑移面上单个颗粒平均面积。 λ^2 数值明显下降，则导致蠕变速率 $\dot{\gamma}$ 数值减小，因此抗蠕变性能得到显著提高。Pourmajidian^[75]研究了 Zn 和 Sb 对 Sn-3.5Ag 钎料压痕蠕变行为（60~120 MPa，298~370 K）的影响，Sb 在钎料基体会产生固溶效应，导致 Sn-Ag-Sb 钎料抗蠕变性能优于 Sn-Ag 钎料，Zn 的添加会细化 Ag_3Sn 金属间化合物颗粒尺寸，同时在基体中析出 $AgZn$ 相，导致 Sn-Ag-Zn 抗蠕变性能显著改善，结合蠕变应力指数和蠕变激活能可以确定蠕变机制为位错管扩散控制的位错攀移。

Niranjani^[76]研究了 Ni 纳米颗粒和 Mo 纳米颗粒（0.5%、1.0%、1.5%，质量分数）对 Sn-3.5Ag 钎料蠕变性能的影响（图 18），采用压痕蠕变测试，研究 Sn-Ag-Ni 和 Sn-Ag-Mo 钎料的蠕变性能，发现修正的 Garofalo 模型：

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1(1 - e^{-\tau/\tau_1}) + \varepsilon_2(1 - e^{-\tau/\tau_2}) + \dot{\varepsilon}_{ss}t \tag{34}$$

式中， ε_0 为初始蠕变， $\varepsilon_1(1 - e^{-\tau/\tau_1})$ 和 $\varepsilon_2(1 - e^{-\tau/\tau_2})$ 为瞬态蠕变， $\dot{\varepsilon}_{ss}t$ 为稳态粘性蠕变。可以准确的描述钎料的蠕变数据，稳态蠕变速率、初始蠕变阶段位移和初始阶段时间随着 Mo 和 Ni 含量明显下降。另外在 Sn-Ag 钎料内部发现明显 Mo 纳米颗粒，纳米颗粒的存在有益于促进位错的钉扎作用。

3.2 Sn-Ag 焊点

Sn-Ag 钎料可以用于电子器件回流焊形成互连焊点，Sn-Ag 与基板金属（例如 Cu，Ni 等）发生反应，形成金

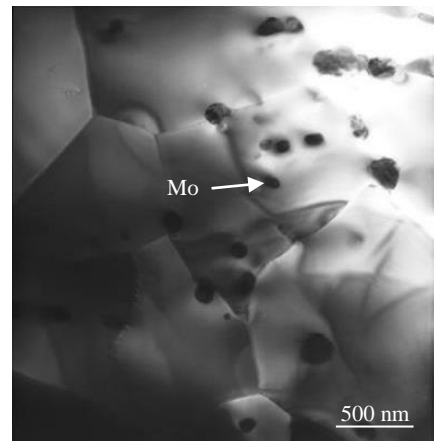


图 18 Mo 在 Sn-3.5Ag 钎料中的分布

Fig.18 Distribution of Mo in Sn-3.5Ag solder^[76]

属间化合物层, 例如 Cu_6Sn_5 、 Cu_3Sn 、 Ni_3Sn 等, 因此 Sn-Ag 系焊点蠕变性能也是目前业界的一个研究重点方向。

Shin 等^[77]研究了 Sn-3.5Ag-xCu 和 Sn-3.5Ag-xBi 焊点搭接剪切蠕变性能, 发现在 Cu 基板表面 Sn-Ag-xCu 和 Sn-Ag-xBi 焊点的蠕变速率明显高于 Sn-Ag 焊点, Sn-Ag-xCu 焊点蠕变速率低于 Sn-Ag-xBi 焊点。因为 Cu 基板适量的 Cu 扩散进入 Sn-Ag 焊点内部, 如图 19 所示, 增加焊点的抗蠕变性能。Guo 等^[78]在 Sn-3.5Ag 焊膏中添加 15% (体积分数) 的 Ni 颗粒 (约 5 μm), 采用铜板搭接形成焊点进行蠕变测试, Sn-3.5Ag-15nano-Ni 焊点激活能为 0.64 eV, 明显高于 Sn-3.5Ag 的 0.52 eV, 说明 Ni 颗粒的添加提高 Sn-3.5Ag 的蠕变阻抗。

3.3 Sn-Ag 焊点有限元模拟

针对 Sn-Ag 焊点的有限元模拟已经在 FC-PBGA、CSP 甚至柔性电子器件中获得了应用, 目前缺乏 Sn-Ag-X 焊点的有限元模拟, 主要是集中在 Sn-3.5Ag 焊点, 例如基于蠕变 Garofalo-Arrhenius 模型, 可以分析热循环载荷条件下 (-40~125 $^{\circ}\text{C}$) FC-PBGA 器件 Sn-3.5Ag 焊点的应力-蠕变分布^[79], 同时可以获得整体结构的变形云图, 如图 20 所示, 结合有限元模拟的蠕变应变和焊点疲劳寿命预测模型:

$$N = B_1 \left(\Delta \varepsilon_{\text{acc, eqv}}^{\text{in}} \right)^{B_2} \quad (35)$$

式中, B_1 , B_2 为材料常数, $\Delta \varepsilon_{\text{acc, eqv}}^{\text{in}}$ 为累积非弹性应变。获得不同界面金属间化合物厚度对 Sn-Ag 焊点疲劳寿命的影响, 发现厚度对寿命的影响较小。

4 Sn-Zn

Sn-Zn 钎料为电子工业中常用的二元合金无铅钎料, 共晶成分为 Sn-9Zn, 其熔化温度为 198 $^{\circ}\text{C}$, 与传统的 Sn-37Pb 钎料的熔化温度 (183 $^{\circ}\text{C}$) 最为接近, 微观

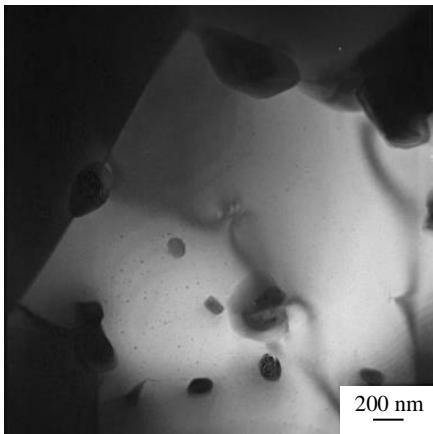


图 19 Sn-Ag/Cu 焊点 TEM 组织

Fig.19 TEM microstructure of Sn-Ag/Cu solder joints^[77]

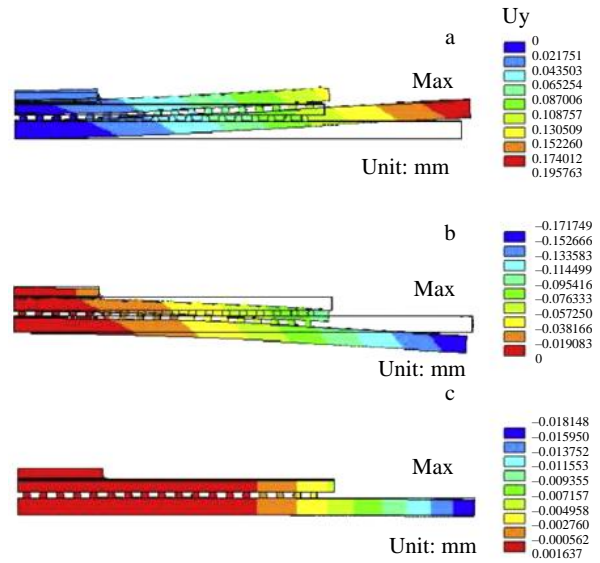


图 20 Sn-3.5Ag 焊点变形云图

Fig.20 Deformation clouds of Sn-3.5Ag solder joints: (a) 4832 s, (b) 5282 s, and (c) 5400 s^[79]

组织由 β -Sn 和富 Zn 相组成^[80], 如图 21 所示。Sn-9Zn, Sn-9Zn-0.5Ag 和 Sn-9Zn-0.5Al 3 种无铅钎料的压痕蠕变测试 (60~130 MPa, 298~370 K) 可以证实 Ag 和 Al 元素对其抗蠕变性能的影响^[81], 发现 Sn-Zn-Al 表现出最低的蠕变速率和 3 种钎料中最优的抗蠕变性能, Sn-Zn-Ag 同时也表现出明显的优于 Sn-Zn 的抗蠕变性能, 证实 Al 和 Ag 可以显著提高 Sn-Zn 钎料的抗蠕变性能。研究者认为 Al 细化基体富 Zn 相, Ag 的添加诱使 AgZn_3 形成是抗蠕变性能提高的主要原因。结合钎料稳态蠕变模型:

$$\dot{\varepsilon} = A \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad (36)$$

式中, $\dot{\varepsilon}$ 为蠕变速率, A 为材料常数, σ 为施加的应力, n 为应力因子, E 为弹性模量, Q 为蠕变激活能, T 为绝

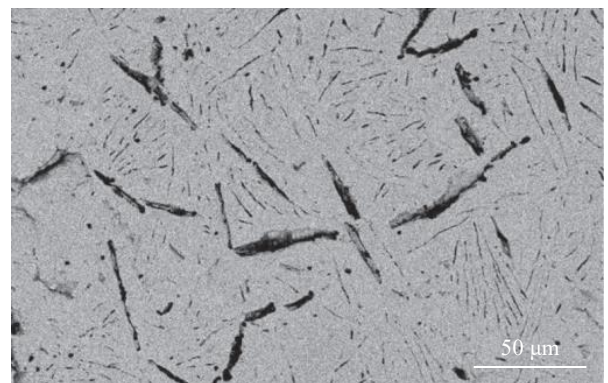


图 21 Sn-9Zn 钎料基体的微观组织

Fig.21 Microstructure of Sn-9Zn solder matrix^[80]

对温度, R 为普适气体常量。获得钎料的应力因子和蠕变激活能, 认为 3 种钎料的蠕变机制为位错管扩散控制的位错攀移。0.25% (质量分数) 混合稀土 RE (La 和 Ce) 也可以显著提高 Sn-9Zn 钎料的抗蠕变特性^[82], Sn-RE 相的析出是抗蠕变性能提高的主要原因, 蠕变机制与添加 Al 和 Ag 相同。

Shalaby 等^[83]研究了 In 元素 (0.05%~2.0%, 质量分数) 对 Sn-9Zn 钎料组织与性能的影响, 发现 Sn-Zn 钎料的蠕变应变明显大于 Sn-Zn-xIn 钎料, 说明 In 的添加可以显著提高 Sn-9Zn 钎料的抗蠕变性能, 研究者将其归因于固溶效应和 In_3Sn 颗粒的析出。Ren 等^[84]研究了 Sn-8Zn-3Bi-xSb ($x=0\%, 0.5\%, 1.0\%, 1.5\%$, 质量分数) 钎料蠕变行为, 并研究了 Sn-8Zn-3Bi-xSb 幂律模型, 如式 (37)~式 (40), 拟合 Garofalo 蠕变参数, 如表 1 所示。Sb 添加易于产生固溶强化, 提高 Sn-8Zn-3Bi 钎料的蠕变阻抗, 蠕变激活能提高 60%。图 22 为典型的蠕变图谱^[85], 在低应力条件下, Sn-8Zn-3Bi-xSb 钎料蠕变变形主要受控于位错蠕变, 并伴随着晶粒边界扩散, 在高应力条件下, 位错滑移和攀移决定钎料变形机制。王慧^[86]研究了 Sn-9Zn-0.25Ag-0.002Al-0.2Ga-0.15Ce 钎料和 Sn-9Zn 钎料的压痕蠕变性能, 发现 Sn-Zn-Ag-Al-Ga-Ce 的蠕变位移明显小于 Sn-Zn 钎料, 证明 Ag、Al、Ga 和 Ce 耦合添加可以提高 Sn-Zn 钎料抗蠕变性能, 根据 2 种钎料的蠕变应变速率与压痕硬度的对数关系, 拟合得到 2 种钎料的蠕变应力指数分别为 11.56 和 8.12。

Sn-8Zn-3Bi 钎料:

$$\dot{\epsilon} = 9.46 \times 10^{-5} \sigma^{5.5} \exp\left(\frac{-57.1}{RT}\right) \quad (37)$$

Sn-8Zn-3Bi-0.5Sb 钎料:

$$\dot{\epsilon} = 8.09 \times 10^{-2} \sigma^{4.3} \exp\left(\frac{-65.6}{RT}\right) \quad (38)$$

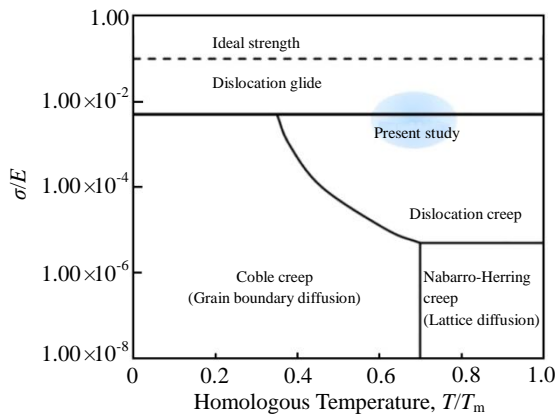


图 22 典型的蠕变图谱

Fig.22 Typical creep pattern^[85]

Sn-8Zn-3Bi-1.0Sb 钎料:

$$\dot{\epsilon} = 7.01 \times 10^{-2} \sigma^{5.5} \exp\left(\frac{-75.7}{RT}\right) \quad (39)$$

Sn-8Zn-3Bi-1.5Sb 钎料:

$$\dot{\epsilon} = 6.05 \times 10 \sigma^{4.9} \exp\left(\frac{-90.1}{RT}\right) \quad (40)$$

0.1% Au (质量分数) 纳米颗粒可以显著改善 Sn-9Zn-0.03Pr 钎料组织, 细化基体组织和减小富 Zn 相的尺寸^[87], 采用纳米压痕测试, 发现随着加载时间的增加, Sn-Zn-Pr 和 Sn-Zn-Pr-Au 2 种钎料的蠕变变形较为明显, Sn-Zn-Pr-Au 蠕变变形明显小于 Sn-Zn-Pr, 可以归因于 Au 纳米颗粒和细小的富 Zn 相对位错的钉扎效应。在 Sn-6.5Zn-3In 钎料中添加 0.3% ZnO (质量分数) 纳米颗粒^[88], 可以显著细化基体组织, 有效组织钎料固化过程中晶粒长大, 诱使钎料在拉伸蠕变过程中 (20~110 °C, 9.1~18.1 MPa) 表现出较好的抗蠕变性能, ZnO 纳米颗粒的添加使蠕变断裂时间明显增加。Yassin 等^[89]选择在 Sn-6.5Zn 钎料中添加 TiO_2 纳米颗粒 (0.25%~1.0%, 质量分数), 发现随着 TiO_2 纳米颗粒含量的增加钎料的蠕变速率明显减小, TiO_2 显著细化钎料基体组织, 促进钎料的抗蠕变性能, 钎料的平均应力指数为 7。

5 Sn-Bi

5.1 Sn-Bi 钎料

Sn-Bi 二元合金在电子封装领域获得广泛的应用, Sn-Bi 的共晶组分为 Sn-58Bi, 熔化温度为 138 °C, 另外 Bi 的成本较低, 适应于电子器件的低温焊接。图 23 为 Sn-58Bi 钎料的微观组织^[90]。可以看出该组织由 β -Sn 和富 Bi 相组成。

Shalaby 等^[91]研究了 Ag 和 In 对 Sn-Bi 钎料蠕变性能的影响, 在纳米压痕蠕变分析, 证实 Sn-Bi 压痕抗蠕变性能明显优于传统的 Sn-37Pb 钎料, Sn-58Bi-2Ag-2In 的

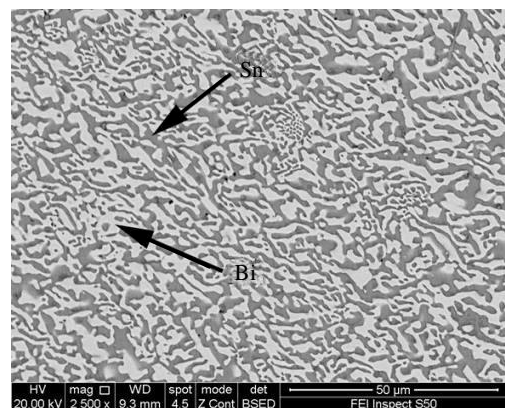


图 23 Sn-58Bi 钎料基体的微观组织

Fig.23 Microstructure of Sn-58Bi solder matrix^[90]

蠕变速率明显低于 Sn-Bi 和 Sn-Pb 钎料, Bi 的存在细化基体,阻碍晶粒生长,In 和 Ag 的存在诱使 Ag_3Sn 和 $InSn_{19}$ 金属间化合物颗粒的形成,耦合作用导致 Sn-Bi-Ag-In 钎料具有较好的抗蠕变性能。胡丽等^[92]尝试在 Sn-4.8Bi 钎料中添加 Cu 元素,研究 Sn-4.8Bi 和 Sn-4.8Bi-0.7Cu 钎料的压入蠕变性能,证实在相同的温度和载荷条件下,Sn-Bi-Cu 的蠕变速率明显小于 Sn-Bi 钎料,证明 Cu 可以显著提高 Sn-Bi 钎料的抗蠕变性能,这与 Cu_6Sn_5 新相的析出有密切关系。

石墨烯的添加明显影响 Sn-58Bi 钎料的组织和性能,基于压痕测试研究 Sn-58Bi-xGNSs 的抗蠕变性能^[93],发现随着 GNSs 含量的增加,蠕变压痕深度先增加后减小,0.03% (质量分数) GNSs 时达到最大值。证实添加适量的 GNSs 可以显著提高 Sn-Bi 钎料的抗蠕变性能。EI-Rehim^[94]研究 0.5% Sb_2O_3 (质量分数) 纳米颗粒对 Sn-5Bi 钎料拉伸蠕变性能的影响,发现 Sn-Bi- Sb_2O_3 钎料蠕变应变速率明显小于 Sn-Bi 钎料,证实 Sb_2O_3 纳米颗粒可以显著提高 Sn-Bi 钎料抗蠕变性能,其机制为核心扩散的位错攀移。在 Sn-58Bi 钎料中添加 Al_2O_3 纳米颗粒^[95],发现类似 Sb_2O_3 纳米颗粒促进 Sn-Bi 钎料抗蠕变特性,其核心蠕变机制也相同。

5.2 Sn-Bi 焊点

Sn-58Bi/Cu, Sn-4Ag/Cu 和 Sn-3Cu/Cu 3 种焊点采用拉伸蠕变测试^[96],获得无铅焊点在低应变的粘塑性蠕变,蠕变曲线如图 24 所示。发现 Sn-Ag/Cu 和 Sn-Cu/Cu 焊点应变增加随着时间呈现线性增加,Sn-Bi/Cu 蠕变曲

线呈现加速增长趋势,初始阶段蠕变阻抗在 3 种焊点中最高,源于 Sn-Bi 钎料的屈服强度较高,但是随着应变/时间的增加,其蠕变阻抗明显下降。0.01% (质量分数) 碳纳米管可以显著改善 Cu/Sn-Bi/Cu 焊点的拉伸蠕变性能^[97],CNT 可以显著细化钎料基体组织,减小焊点界面金属间化合物层的厚度,焊点抗蠕变性能得到显著提高,研究者将其归因于 CNT 产生位错阻碍致使位错塞积,促进应力指数和蠕变激活能的提高,并拟合 2 种焊点的蠕变本构模型,如式(41)~式(42)所示。

$$\dot{\epsilon}_{s1} = 14.9 \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{3.7} \exp \left(-\frac{81444}{RT} \right) \quad (41)$$

$$\dot{\epsilon}_{s2} = 2.5 \left(\frac{\sigma}{G} \right)^{4.38} \exp \left(-\frac{1015824}{RT} \right) \quad (42)$$

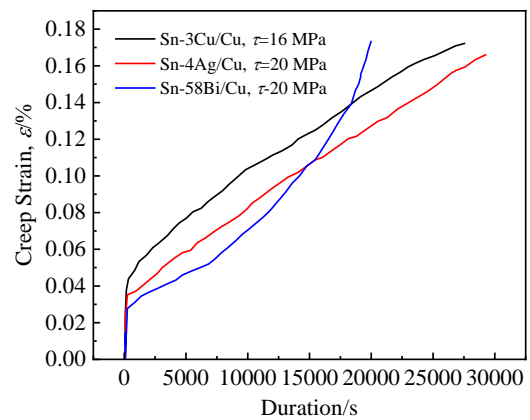


图 24 3 种无铅焊点蠕变曲线

Fig.24 Creep curves for three types of lead-free solder joints^[96]

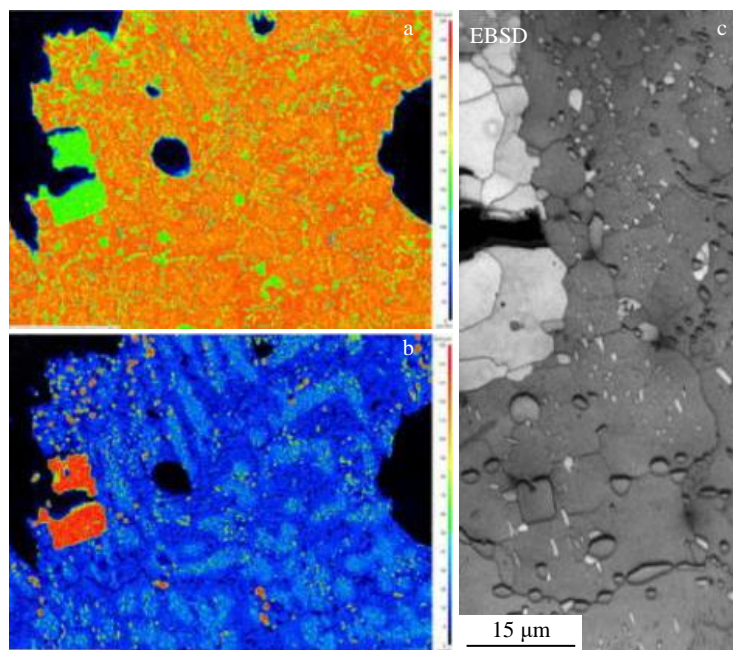


图 25 175 °C 条件下 Sn-Sb-Ag 钎料蠕变后组织

Fig.25 Microstructures of Sn-Sb-Ag solder after the creep test at 175 °C^[101]

6 Sn-Sb

Sn-5Sb 为典型的 Sn-Sb 基钎料,其熔化温度为 245 °C^[98],相对 Sn-Ag-Cu、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Zn 等钎料,熔化温度较高。EL-Bahay 等^[99]研究了 (326±2)K 和 (486±2)K 退火条件下 Sn-5Sb 钎料蠕变参数,经过线性拟合获得蠕变应力因子为 3.2~5.9,表明变形与晶界处的粘性流动有关,这是由于晶界内的局部滑移造成的。

EI-Daly 等^[100]尝试在 Sn-5Sb 钎料中添加 Ag 和 Cu 元素,分析 Sn-5Sb-0.7Ag 和 Sn-5Sb-0.7Cu 2 种钎料蠕变性能的影响,Ag 和 Cu 添加不仅诱使 Ag₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 的析出,同时会细化 Sn-Sb 基体组织,因此会促进钎料的蠕变阻抗。另外 Sn-Sb-Cu 表现出更加优越的抗蠕变性能,蠕变断裂寿命最长。研究者将其归因于 Cu₆Sn₅ 和 SbSn 颗粒的析出强化。基于蠕变应力指数和激活能的计算,证实 3 种钎料的蠕变机制为管扩散控制的位错攀移。Park 等^[101]研究了 Sn-8.0Sb-3.0Ag 钎料蠕变条件下组织演化规律,发现蠕变测试前,组织由 Sn 和细小的 SnSb 和 Ag₃Sn 金属间化合物组成,但是蠕变测试后,钎料内部出现大块的 SnSb 金属间化合物,如图 25 所示,在大块的 SnSb 周围出现明显的蠕变裂纹。Geranmayeh 等^[102]也发现了 1.5%Ag (质量分数)对 Sn-5Sb 钎料抗蠕变性能的促进作用,归因于 Ag₃Sn 相的析出,同时发现 1.5%B i (质量分数)改善 Sn-5Sb 钎料的抗蠕变性能优于 1.5%Ag (质量分数),Bi 添加细化基体组织以及固溶强化提高 Sn-Sb 钎料的抗蠕变性能。

7 结果与展望

针对无铅钎料及焊点蠕变行为的研究,通过压痕蠕变、拉伸蠕变以及剪切蠕变等方式在一定的应力载荷和温度条件蠕变模型,并通过有限元可以实现焊点的可靠性分析,但是还存在以下问题,需要进一步研究。

1) 钎料及焊点的蠕变模型往往采用传统的模型结合一定的应力和温度,拟合参数。鲜有报道关于在低温甚至极低温下的蠕变数据。极端温度环境对钎料及焊点的可靠性提出更为苛刻的要求。

2) 钎料及焊点的蠕变机制研究,目前多数的研究基于试验和理论的分析,需要更多的试验例如 TEM,分析合金元素或者颗粒对位错、晶界、空位等的影响机制。

3) 蠕变模型的建立、结合有限元模拟以及焊点蠕变疲劳寿命预测模型构成评估焊点的可靠性的系统方法。但是目前含合金元素和纳米颗粒的研究成果较多,多数局限于学术研究,针对具体电子器件可靠性评估的成果相对较少,这无疑也是未来研究的重要方向。

4) 通过对无铅钎料及焊点蠕变行为的系统性综合

分析,获得了合金和颗粒对 5 种材料抗蠕变的影响机制,固溶效应和颗粒阻碍位错运动是提高钎料及焊点抗蠕变性能的主要原因。改性作用的大小与含量以及颗粒尺寸有明显关系,例如 Ag 可提高钎料及焊点的抗蠕变性能,但含量降低会减小抗蠕变性能,适量的稀土元素可提高钎料及焊点的抗蠕变性能,但过量的稀土元素会降低抗蠕变性能,小尺寸颗粒改善作用较为明显,大尺寸颗粒改善作用相对较弱,因此钎料及焊点成分的优化设计直接决定其抗蠕变性能。材料的蠕变模型、结合有限元模拟以及焊点疲劳寿命可以实现电子器件互连焊点的可靠性评估,但是结合苛刻极端服役环境以及新型无铅钎料的焊点可靠性研究还需要更深入的探讨。

参考文献 References

- [1] China Business Industry Research Institute(中商产业研究院). *Electrical Industry*(电器工业), 2021(9): 24
- [2] Xiong M Y, Zhang L, He P *et al.* *Soldering & Surface Mount Technology*[J], 2020, 32(1): 42
- [3] Xiong M Y, Zhang L. *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54: 1741
- [4] Sun L, Zhang L, Wei C C *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2022, 307: 117 686
- [5] Zhang L, Liu Z Q. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31: 2466
- [6] Hsu P N, Shie K C, Chen K P *et al.* *Scientific Reports*[J], 2022, 12: 6711
- [7] Chen K N, Tu K N. *MRS Bulletin*[J], 2015, 40(3): 219
- [8] Zhanng Liang(张 亮), Long Weimin(龙伟民), He Peng(何 鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4336
- [9] Shi Haifang(时海芳), Ren Xin(任 鑫). *Mechanical Properties of Materials*(材料力学性能)[M]. Beijing: Peking University Press, 2010: 220
- [10] Jian Zhaokezhao(菅沼克昭). Translated by Liu Zhiquan(刘志权), Li Mingyu(李明雨). *Fundamentals of Lead-free Soldering Technology*(无铅软钎焊技术基础)[M]. Beijing: Science Press, 2017: 108
- [11] Liu S, Xue S B, Xue P *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2015, 26(7): 4389
- [12] Shi Y W, Yan Y F, Liu J P *et al.* *Microelectronics Reliability*[J], 2010, 50(12): 2020
- [13] Zhang L, Fan X Y, Guo Y H *et al.* *Materials and Design*[J], 2014, 57: 646
- [14] Han Y D, Jing H Y, Nai S M L *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2010, 39(2): 223

- [15] Han Yongdian(韩永典). *Reliability Study of Ni-coated Carbon Nanotubes-enhanced Sn-Ag-Cu Lead-free Solder Metal*(Ni 涂层碳纳米管增强 Sn-Ag-Cu 无铅钎料的可靠性研究)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009
- [16] Zhang Liang(张亮), Zhong Sujuan(钟素娟), Dong Hongwei(董宏伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2344
- [17] Gao Lili(皋利利). *Study on the Effects of Rare Earth Pr and Nd on the Microstructure and Properties of SnAgCu Lead-free Solder Material*(稀土 Pr 和 Nd 对 SnAgCu 无铅钎料组织与性能影响研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronaut, 2012
- [18] Zhang L, Xue S B, Gao L L et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20: 412
- [19] Wang B, Xue S B, Wang J X et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(9): 2657
- [20] EI-Daly A A, Eid N A M, Ibrahim A A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 902: 163 808
- [21] Han Y D, Jing H Y, Nai S M L et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2012, 23: 1108
- [22] EI-Daly A A, Hammad A E, Ganainy G S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 608: 130
- [23] Witkin D. *Journal of Electronic Materials*[J], 2012, 41(2): 190
- [24] Hidaka N, Watanabe H, Yoshida M. *Journal of Electronic Materials*[J], 2009, 38(5): 670
- [25] Mukherjee S, Dasgupta A, Zhou B et al. *Journal of Electronic Materials*[J] 2014, 43(4): 1119
- [26] Zhang L, Fan X Y, Guo Y H et al. *Electronic Materials Letters*[J], 2014, 10(3): 645
- [27] Zhang L, Han J G, Guo Y H et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2015, 26: 615
- [28] Yang Z B, Zhou W, Wu P. *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 590: 295
- [29] Wattanakornphaiboon A, Canyook R, Fakpan K. *Materials Today: Proceedings*[J], 2018, 5: 9213
- [30] Hammad A E, Ibrahim A A. *Microelectronics Reliability*[J], 2017, 75: 187
- [31] Fawzy A, Fayek S A, Sobhy M et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 603: 1
- [32] EI-Daly A A, AI-Ganainy G S, Fawzy A. *Materials and Design*[J], 2014, 55: 837
- [33] Luo D X, Xue S B, Liu S. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2014, 25(12): 5195
- [34] Yin Limeng(尹立孟), Su Zilong(苏子龙), Zuo Cunguo(左存果) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2022, 58(2): 300
- [35] Moriuchi M, Kariya Y, Kondo M et al. *Materials Transactions*[J], 2022, 63(6): 805
- [36] Morooka K, Kariya Y. *Materials Transactions*[J], 2021, 62(2): 205
- [37] He M, Ekpenuma S N, Acoff V L. *Journal of Electronic Materials*[J], 2008, 37(3): 300
- [38] Yao Zongxiang(姚宗湘), Luo Jian(罗键), Yin Limeng(尹立孟) et al. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(12): 2545
- [39] Kong Xiangxia(孔祥霞), Sun Fengliang(孙凤莲), Yang Miaosen(杨淼森) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2017, 53(2): 53
- [40] Yang Miaosen(杨淼森), Sun Fenglian(孙凤莲), Kong Xiangxia(孔祥霞) et al. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(11): 3119
- [41] Chen Zhigang(陈志刚). *Study on Creep Behavior of SnAgCuRE Brazing Joint*(SnAgCuRE 钎焊接头蠕变行为的研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2003
- [42] Zhang Q K, Long W M, Yu X Q et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 622: 973
- [43] Li Yuan(李元), Xu Lianyong(徐连勇), Gao Yu(高宇) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2022, 58(2): 50
- [44] Han Y D, Gao Y, Jing H Y et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2020, 777: 1 390 800
- [45] Jiang Lin(姜霖), Zhang Liang(张亮), Liu Zhiquan(刘志权). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(10): 1433
- [46] Zhang L, Long W M, Zhong S J. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*[J], 2021, 34: 115
- [47] Ji F, Xue S B, Zhang L et al. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*[J], 2011, 24(3): 428
- [48] Huang X G, Wang Z Q, Yu Y Q. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 5533
- [49] Zhang L, Xue S B, Gao L L et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2010, 21: 635
- [50] Zhang L, Xue S B, Gao L L et al. *Microelectronics Reliability*[J], 2010, 50: 2071
- [51] Zhang L, Han J G, Guo Y H et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 597: 219
- [52] Chen F X, Zhu W H, Poh E S W et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2011, 40(3): 344
- [53] Zhang L, Long W M, Wang F J. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31: 6645
- [54] Zhang L, Sun L, Han L et al. *International Journal of Nonlinear*

- Sciences and Numerical Simulation*[J], 2014, 15(5): 329
- [55] Nai S M L, Wei J, Gupta M. *Materials Science and Technology*[J], 2008, 24(4):443
- [56] Zhao M, Zhang L, Liu Z Q *et al. Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2019, 20(1): 421
- [57] Lai Z M, Ye D. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2016, 27: 1177
- [58] EL-Ashram T, Shalaby R M. *Journal of Electronic Materials*[J], 2005, 34(2): 212
- [59] EI-Daly A A, Hammad A E. *Materials and Design*[J], 2012, 40: 292
- [60] Fan J, Zhai H, Liu Z *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2020, 49: 2660
- [61] Liao Chunli(廖春丽). *Casting Technology*(铸造技术)[J], 2017, 38(11): 2734
- [62] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2002, 31(9): 928
- [63] EI-Rehim A F, Zahran H Y, Yassin A M. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30: 2213
- [64] Guo F, Choi S, Subramanian K N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 351: 190
- [65] Li G D, Shi Y W, Hao H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 491: 382
- [66] Yan Y F, Zhu J H, Chen F X *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16: 1116
- [67] Tai Feng(郇 枫), Guo Fu(郭 福), Shen Hao(申 灏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(6): 1005
- [68] Yan Yanfu(闫焉服), Ji Lianqing(纪莲清), Zhang Keke(张柯柯) *et al. Journal of Welding*(焊接学报)[J], 2007, 28(9): 75
- [69] Zhang L, Jiang N, He P *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31: 21758
- [70] Hong B Z. *Intersociety Conference on Thermal Phenomena*[J], 1998, 205
- [71] Lee H T, Chen Y F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 2510
- [72] Kamal M, Gouda E S, Marei L K. *Crystal Research & Technology*[J], 2009, 44(12): 1308
- [73] Gao F, Nishikawa H, Takemoto T. *Materials Science Forum*[J], 2008, 580-582: 209
- [74] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T *et al. Journal of Materials Research*[J], 2002, 17(12): 3146
- [75] Pourmajidian M, Mahmudi R, Geranmayeh A R *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45(1): 764
- [76] Niranjani V L, Rao B S S C, Sarkar R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 542: 136
- [77] Shin S W, Yu J. *Journal of Electronic Materials*[J], 2005, 34(2): 188
- [78] Guo F, Lee J, Lucas J P *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2001, 30(9): 1222
- [79] Chiou Y C, Jen Y M, Huang S H. *Microelectronics Reliability*[J], 2011, 51: 2319
- [80] Zhang L, Han J G, Guo Y H *et al. IEEE Transactions on Electron Device*[J], 2012, 59(12): 3269
- [81] Mahmudi R, Geranmayeh A R, Noori H *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2009, 38(2): 330
- [82] Mahmudi R, Geranmayeh A R, Zahiri B *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2010, 21: 58
- [83] Shalaby R M. *Crystal Research and Technology*[J], 2010, 45(4): 427
- [84] Ren G, Collins M. *Soldering & Surface Mount Technology*[J], 2020, 33(3):159
- [85] Ashby M F. *Acta Metallurgica*[J], 1972, 20(7): 887
- [86] Wang Hui(王 慧). *Effect of Microalloying on Brazing Performance and Wetting Mechanism of Sn-9Zn Lead-free Brazing Metal*(微合金化对 Sn-9Zn 无铅钎料钎焊性能影响及润湿机理研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronaut, 2010
- [87] Zhang Liang(张 亮), Yang Fan(杨 帆), Sun Lei(孙 磊) *et al. Journal of University of Electronic Science and Technology of China*(电子科技大学学报), 2017, 46(4): 621
- [88] AI-Ganainy G S, Ei-Daly A A, Fawzy A *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2017, 28: 13 303
- [89] Yassin A M, Zahran H Y, ABD EL-Rehim A F. *Journal of Electronic Materials*[J], 2018, 47: 6984
- [90] Xiong Minyue(熊明月). *Study on the Structure and Properties of Sn-based Interconnect Filler in Three-dimensional Packaging*(三维封装 Sn 基互连钎料组织与性能研究)[D]. Jiangsu Normal University, 2020
- [91] Shalaby R M. *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 560: 86
- [92] Hu Li(胡 丽), Zeng Ming(曾 明), Zhang Yeming(张业明) *et al. Special Casting and Non-ferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2010, 30(5): 485
- [93] Ma Y, Li X Z, Zhou W *et al. Materials and Design*[J], 2017, 113: 264
- [94] EI-Rehim A F, Mahmoud A S, Abdelaziz S M. *Science of Advanced Materials*[J], 2021, 13: 20
- [95] Shen L, Foo A Q, Wang S J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 729: 498

- [96] Zhang Q K, Hu F Q, Song Z L *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 701: 187
- [97] Yang L, Liu H X, Zhang Y C. *Journal of Electronic Materials*[J], 2018, 47(1): 663
- [98] Wu Chao(吴超). *Experimental Study on Phase Equilibrium of Some Sn-containing Lead-free Solder Systems*(部分含 Sn 无铅焊料体系相平衡的实验研究)[D]. Xiamen: Xiamen University, 2018
- [99] EL-Bahay M M, EL Mossalamy M E, Mahdy M *et al.* *Physica Status Solid A-Applied Research*[J], 2003, 198(1): 76
- [100] EI-Daly A A, Mohamad A Z, Fawzy A *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 1055
- [101] Park Y J, Bang J H, Oh C M *et al.* *Metals*[J], 2017, 7(12): 540
- [102] Geranmayeh A R, Mahmudi R, Khalatbari F *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J]

Development of Creep Behavior of Lead-free Solders and Solder Joints in Electronic Interconnection

Zhang Liang¹, Han Yongdian², Yin Limeng³, Hu Xiaowu⁴, Sun Lei⁵

(1. School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

(3. School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China)

(4. School of Mechanical Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(5. School of Mechanical Engineering and Rail Transit, University of Changzhou, Changzhou 213164, China)

Abstract: For the creep failure of lead-free solders and solder joints in recent years, the creep deformation behavior and its application in reliability of solder joint were reviewed. Firstly, the creep behavior of lead-free solders was systematically introduced, and the creep modification mechanism of lead-free solders bearing alloying elements or particles was discussed. Secondly, the creep behavior of solder joints was reviewed, and the research progress about the influence of solder joint composition and substrate materials on the creep behavior of solder joints was analyzed. Furthermore, for specific electronic devices, the creep response and fatigue life prediction of solder joints based on finite element method were analyzed by finite element simulation, and the reliability of solder joints was evaluated. Finally, the future development of creep behavior of lead-free solder and solder joint was prospected, and the existing problems and solutions were analyzed to provide theoretical support for further research on solder joint reliability.

Key words: lead-free solders; solder joints; creep behavior; creep fatigue life; reliability

Corresponding author: Zhang Liang, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, P. R. China, E-mail: zhangliang@jsnu.edu.cn