

DOI: 10.3901/JME.2022.12.039

# 电子封装用低银 Sn-0.3Ag-0.7Cu 钎料研究进展\*

孔祥霞<sup>1,2</sup> 翟军军<sup>3</sup> 孙凤莲<sup>2</sup>

(1. 北华航天工业学院材料工程学院 廊坊 065000;

2. 哈尔滨理工大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150040;

3. 北华航天工业学院航空宇航学院 廊坊 065000)

**摘要:** 随着电子封装无铅化、高集成度需求的不断提升,开发低成本、高性能的无铅封装材料对传统含铅材料进行有效替代已成为全球关注的热点。目前所开发的 Sn-Ag-Cu 系无铅钎料中含银量最低的 Sn-0.3Ag-0.7Cu(SAC0307)钎料具有较好的延展性、抗冲击跌落性能且成本低等优点,但也存在熔点高,力学性能和抗热疲劳性能低等问题导致其可靠性降低。为进一步促进电子封装用低银 SAC0307 钎料的发展,改善其力学性能和可靠性,新型低银 SAC0307 复合钎料的研究成为重要研究方向之一。简述近十年来国内外低银 SAC0307 复合钎料的研究现状,着重从添加合金元素、金属纳米颗粒、金属氧化物颗粒、碳纳米颗粒及其他非金属材料方面回顾总结了低银 SAC0307 钎料改性工作方面的研究成果,以期为后续研发高性能的新型低银 SAC0307 复合钎料提供一定的帮助。

**关键词:** Sn-0.3Ag-0.7Cu; 合金元素; 纳米颗粒; 金属间化合物; 力学性能

**中图分类号:** TG425

## Research Progress of Low-Silver Sn-0.3Ag-0.7Cu Solder for Electronic Packaging

KONG Xiangxia<sup>1,2</sup> ZHAI Junjun<sup>3</sup> SUN Fenglian<sup>2</sup>

(1. Department of Material Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000;

2. School of Material Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040;

3. Department of Aeronautics and Astronautics, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000)

**Abstract:** With the increasing demand for lead-free and high integration of electronic packaging, the development of low-cost and high-performance lead-free packaging materials to effectively replace the traditional lead-containing materials has become a global focus. The Sn-0.3Ag-0.7Cu (SAC0307) solder with the lowest silver content in the currently developed Sn-Ag-Cu lead-free solder has the advantages of good ductility, impact drop resistance and low cost, but its reliability is reduced due to its high melting point, low mechanical properties and low thermal fatigue resistance. In order to further promote the development of low-silver SAC0307 solder for electronic packaging and improve its mechanical properties and reliability, the research of new low-silver SAC0307 composite solder has become one of the important research directions. The research status of SAC0307 composite solder with low silver content in recent ten years is elaborated. The research results on the modification of low-silver SAC0307 solder are reviewed and summarized from the aspects of adding alloy elements, metal nanoparticles, metal oxide particles, carbon nanoparticles and other non-metallic materials. It is expected to provide some help for the subsequent research and development of high-performance new low-silver SAC0307 composite solder.

**Key words:** Sn-0.3Ag-0.7Cu; alloy element; nanoparticles; intermetallic compound; mechanical properties

\* 国家自然科学基金(12002003)、河北省高等学校科学技术研究重点(ZD2020131)、河北省自然科学基金(E2021409021)、廊坊市青年拔尖人才(LFBJ202001)、廊坊市科技支撑计划(2019011046)和北华航天工业学院博士科研启动(BKY201811)资助项目。20210707 收到初稿, 20220401 收到修改稿

## 0 前言

随着电子产品器件向着无铅化、高密度化、小型化、多功能化等趋势的快速发展,电子封装结构中起着导电、导热、信号传输与支撑作用的微焊点面临着严峻的挑战<sup>[1-2]</sup>,对微电子封装中的互连材料——钎料的要求日益严苛。钎料的合理成分选择、设计与力学性能表征,更是关系到微器件的服役可靠性。

自电子封装领域实施无铅化以来,Sn-Ag-Cu钎料作为Sn-Pb共晶钎料的替代品已得到广泛应用,其中关注最多的是日本JEITA推荐的Sn-3.0Ag-0.5Cu(SAC305)钎料,欧盟推荐的Sn-3.8Ag-0.7Cu钎料和美国NEMI推荐的Sn-3.9Ag-0.6Cu钎料。由于上述合金钎料含有大量的贵金属Ag元素且Ag含量在3%以上使其成本提高。Sn-Ag-Cu钎料中高的Ag含量不仅导致成本增加,而且易在焊点中形成粗大的板状 $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 金属间化合物(Intermetallic compound, IMC),在服役过程中, $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 进一步粗化,导致焊点在跌落、冲击等载荷作用下极易发生脆性断裂,从而对焊点的跌落冲击可靠性造成潜在威胁<sup>[3-6]</sup>。为降低制造成本并提高产品竞争力,研究者们通过降低Sn-Ag-Cu系钎料中Ag元素的含量,开发了低银Sn-Ag-Cu系无铅钎料。在目前的Sn-Ag-Cu系无铅钎料中,Ag元素含量最低的是Sn-0.3Ag-0.7Cu(SAC0307)钎料。低银SAC0307钎料主要优点在于含银量较低,在焊接过程中产生较薄的脆性 $\text{Ag}_3\text{Sn}$  IMC层<sup>[7-9]</sup>,延展性高于SAC305<sup>[10]</sup>,抗冲击跌落性能优于SAC305和Sn1.0Ag0.5Cu(SAC105)<sup>[11-12]</sup>,并且成本较低。但是随着Ag含量的下降也伴随着其他一些问题,例如Ag元素的降低会导致钎料熔化区间增加<sup>[13]</sup>、工艺性能下降<sup>[14]</sup>,界面 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  IMC过度生长,蠕变性能下降,热疲劳可靠性降低<sup>[15-16]</sup>以及抗腐蚀性下降<sup>[17-18]</sup>等继而引发各种技术问题。

目前研究者主要通过微合金化和添加纳米颗粒两种方法提升低银SAC0307钎料的性能以解决Ag元素含量降低带来的问题。诸多研究者通过向低银SAC0307钎料中掺杂第四种合金元素、甚至掺杂第五种合金元素来改善钎料的一种或多种性能;纳米材料具有尺寸小、比表面积大、表面能高等特点<sup>[19]</sup>,利用纳米材料的特殊性质来改善低银SAC0307钎料的微观组织与性能。本文从添加合金元素、金属纳米颗粒、金属氧化物颗粒、碳纳米颗粒及其他非金属材料方面总结分析了低银SAC0307

钎料改性工作的研究成果,以期为后续研发高性能的新型低银SAC0307复合钎料提供一定的帮助。

## 1 合金元素

微合金化是目前无铅钎料改性研究的主要方式之一<sup>[20]</sup>,通过向低银SAC0307钎料中添加微量合金元素,改变钎料合金成分,从而改善低银SAC0307钎料的微观组织与性能。

刘平等<sup>[21]</sup>采用真空熔炼的方式,熔炼温度为600℃,熔炼时间为1h,然后在钢模中浇注获得SAC0307- $x\text{Ni}$ ( $x=0.05\text{ wt\%}$ 、 $0.1\text{ wt\%}$ 和 $0.2\text{ wt\%}$ )钎料。研究发现,向低银SAC0307钎料中添加微量Ni元素,可以起到细化组织和改善润湿性的作用,同时改变了界面IMC的晶体结构,抑制界面 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 的生长。SAC0307-0.1Ni/Cu焊点在热时效条件下界面IMC的生长导致剪切强度随着时效温度(80℃、130℃和180℃)的升高而降低,界面IMC由扇贝状变为长枝晶状,如图1所示<sup>[22]</sup>。SARVESWARAN等<sup>[23]</sup>在低银SAC0307钎料中复合添加P和Ni元素,研究了SAC0307-0.03P-0.005Ni焊锡膏的耐腐蚀性能。研究发现,由于在电化学过程中SAC0307-0.03P-0.005Ni中存在大量高电阻率的 $(\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x})_6\text{Sn}_5$  IMC,同时 $\beta\text{-Sn}$ 基体中的Ni原子降低了电子的平均自由程,电子迁移率降低,使SAC0307-0.03P-0.005Ni钎料的表面电阻率高于低银SAC0307钎料。因此,P和Ni元素的掺杂使低银SAC0307钎料的腐蚀敏感性较低,具有良好的耐腐蚀性。

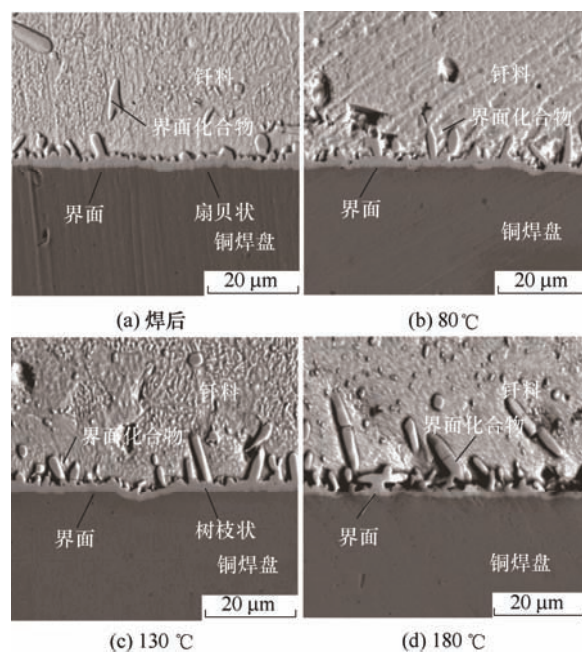


图1 不同温度下时效1h界面处的SEM照片

LIU 等<sup>[24]</sup>研究了添加不同含量的 Bi(0、1.0 wt%、3.0 wt% 和 4.5 wt%)元素对 SAC0307/Cu 焊点熔点、润湿性、强度和热老化性能的影响。SAC0307-3.0Bi 钎料的熔点和润湿性比低银 SAC0307 钎料显著提高,但当添加过量的 Bi 时,由于在液相线和固相线之间的熔点范围的增加,在钎料内部观察到固化裂纹,使钎料力学性能下降。适量 Bi 元素的加入使钎料基体内晶粒尺寸变得细化而均匀,经高温时效后钎料基体中适量的 Bi 元素降低了界面 IMC 的生长速率,但过量的 Bi 会使组织粗化。当加入 4.5 wt% Bi 元素后钎料韧性非常差,而加入 3.0 wt% Bi 元素时钎料不仅剪切强度高而且还具有良好的塑性<sup>[25]</sup>。同时,加入 3.0 wt% Bi 元素时 Cu/SAC0307-3.0Bi/Cu 焊点的抗高温蠕变性能最好<sup>[26]</sup>。

KANLAYASIRI 等<sup>[27-28]</sup>将称量好的高纯度 Sn、Ag、Cu 和 In 元素在石墨坩埚中熔化,然后在铜模中铸成圆柱形的 SAC0307-xIn/Cu(x=0、0.5 wt%、1.0 wt%、1.5 wt%、2.0 wt%、2.5 wt% 和 3.0 wt%)钎料锭,研究热时效对 SAC0307-xIn/Cu 的显微硬度和组织的影响。结果表明,SAC0307-xIn/Cu 在 170 °C 下分别时效 1 h、10 h、100 h 和 1 000 h 后,钎料组织的晶粒尺寸随时效时间的增加而变大,且平均显微硬度降低。SAC0307-3.0In/Cu 在 170 °C 下时效 1 000 h 后在界面处形成了比  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  和  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  更为稳定的  $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5$  和  $\text{Cu}_3(\text{Sn},\text{In})$ 。此外,由于  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  的活化能与钎料中 In 含量呈正相关,随着 In 含量的增加, $\text{Cu}_3\text{Sn}$  的形成更加困难,使  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  与  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  厚度比降低,因此可以添加适量的 In 元素用于提高钎焊接头的可靠性。LI 等<sup>[29]</sup>在低银 SAC0307 钎料中同时添加了 1.6 wt% Bi 和 0.2 wt% In 元素,发现 SAC0307-1.6Bi-0.2In 钎料的熔点降为 212.3 °C,Bi 和 In 的同时添加降低了钎料的熔点和过冷,并改善了钎料的润湿性。由于某些 In 原子替代了 Sn 原子而形成了一些  $\text{Cu}_6(\text{Sn},\text{In})_5$  或  $\text{Cu}_3(\text{Sn},\text{In})$  化合物,使 Cu/SAC0307-1.6Bi-0.2In/Cu 焊点的 IMC 层连续且均匀,在电迁移过程中 IMC 的厚度几乎没有增加。因此,Bi 和 In 元素的同时添加影响了 Cu/SAC0307-1.6Bi-0.2In/Cu 焊点中 IMC 的形成和生长,并提高了焊点的电迁移可靠性。

张亮等<sup>[30]</sup>采用润湿平衡法研究了微量 Sb(0、0.3 wt%、0.6 wt%、0.9 wt% 和 1.2 wt%)元素对低银 SAC0307 钎料在不同氛围和不同钎剂条件下的润湿性能。由于 Sb 元素可以显著降低钎料的表面张力和界面张力,适量的 Sb 元素可以促进低银 SAC0307

钎料的润湿性,其中 SAC0307-0.6Sb 的润湿性能最佳,且氮气氛围可以显著提高钎料的润湿性。

YAN 等<sup>[31]</sup>将中间合金 Sn-5P、Sn-1Ge 与金属元素 Ag、Cu 和 Sn 按照一定比例混合,采用真空熔炼方式获得钎料合金 SAC0307-0.002P-0.008Ge。研究了同时掺杂 P 和 Ge 对 Cu/SAC0307/Ni 焊点微观组织及界面化合物的影响。在 150 °C 热时效 0 h、24 h、168 h 和 500 h,Cu/SAC0307-0.002P-0.008Ge/Ni 的 IMC 层的生长速率均小于 Cu/SAC0307/Ni,添加微量 P 和 Ge 可以抑制界面 IMC 的扩散速率,降低界面 IMC 厚度,在 150 °C 下热时效不同时间后界面 IMC 层的厚度数值如表 1 所示<sup>[31]</sup>。

表 1 界面 IMC 层的厚度

| 热时效时间/h | 厚度/ $\mu\text{m}$ |               |
|---------|-------------------|---------------|
|         | SAC0307/Ni        | SAC0307PGe/Ni |
| 0       | 1.50~2.50         | 1.80~2.80     |
| 24      | 2.00~3.00         | 2.50~3.50     |
| 168     | 3.00~3.70         | 2.80~3.50     |
| 500     | 3.50~5.00         | 3.50~4.50     |

YAO 等<sup>[32]</sup>研究了 Ga 元素的添加对 SAC0307-xGa(x=0、0.2 wt%、0.4 wt%、0.6 wt%、0.8 wt% 和 1.0 wt%)钎料的微观组织及性能的影响。当低银 SAC0307 钎料中添加 0.6 wt% Ga 时,钎料的晶粒尺寸更小,焊点中 IMC 的分布更均匀,界面 IMC 更薄(图 2<sup>[32]</sup>),剪切强度更高。此外,适量添加 Ga 元素会在低银 SAC0307 钎料氧化膜表层产生富集,使钎料中氧元素浓度大大降低,当添加 0.02 wt% Ga 元素在 320 °C 以下,120 min 以内可有效提高低银 SAC0307 钎料的抗氧化性<sup>[33]</sup>。

微量稀土元素的添加可以细化 Sn-Ag-Cu 钎料内部微观组织,改善钎料的力学性能<sup>[34]</sup>。沈艳兰等<sup>[35]</sup>通过向低银 SAC0307 钎料中添加微量稀土 Ce 元素,研究不同稀土 Ce 对钎料的熔化温度和润湿性能的影响。结果表明:微量稀土 Ce 元素对低银 SAC0307 钎料熔化温度影响不大,当 Ce 含量为 0.10 wt% 时,钎料组织得到细化,润湿性好。戴文勤等<sup>[36]</sup>在低银 SAC0307 钎料中添加微量稀土 La 元素,并制备 SAC0307-xLa(x=0、0.03 wt%、0.05 wt%、0.07 wt%、0.10 wt% 和 0.25 wt%)钎料。通过回流焊制备 SAC0307-xLa/Cu 焊点,然后采用纳米压痕仪对焊点进行一次加载一次卸载试验。结果表明,稀土 La 元素起到细晶强化的作用,使焊点的硬度、弹性模量和抗蠕变性能得到显著提高。此外,适量稀土 La 元素的添加可以抑制界面 IMC 的生长,但是



稀土 La 元素超过 0.10 wt% 时会使晶粒表面粗化并有很多孔洞, 导致焊点可靠性下降<sup>[37]</sup>。在低银 SAC0307 钎料中同时加入稀土 La 元素和稀土 Ce 元素时, SAC0307-0.07La-0.05Ce 的剪切强度远大于低银 SAC0307 钎料<sup>[38]</sup>。

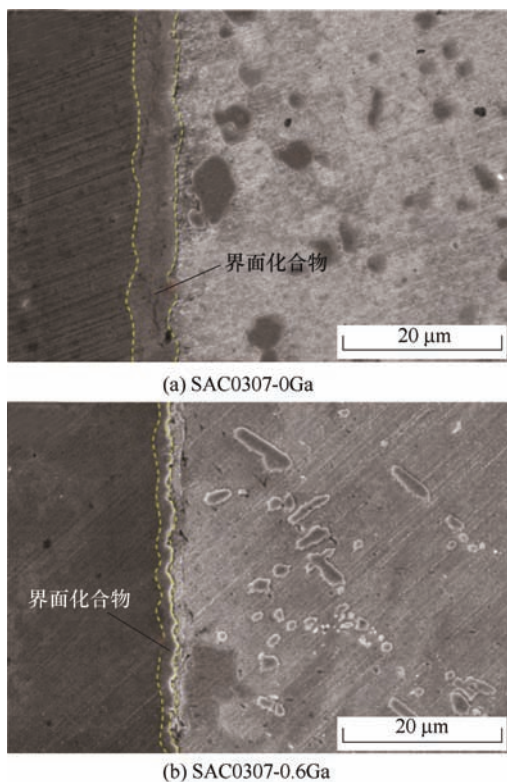


图 2 钎料/Cu 界面结构

冯晓乐等<sup>[39]</sup>研究了稀土 Pr 元素对低银 SAC0307 钎料显微组织和润湿性能的影响, 当加入稀土 Pr 元素含量为 0.05 wt%~0.1 wt% 时, 可提高钎料润湿性, 还可显著提高钎料的拉伸强度。徐佳琛等<sup>[40-41]</sup>通过添加微量稀土 Nd 元素来改善低银 SAC0307 钎料的润湿性能和力学性能。当稀土 Nd 元素的质量分数达到 0.1 wt% 时, 钎料微观组织细化程度最好, 综合性能最佳。当稀土 Nd 元素含量超过 0.1 wt% 时, 钎料微观组织中的 IMC 开始聚集, 并出现黑色稀土相, 同时稀土元素具有表面活性, 易于在微焊点界面处富集, 能够形成尺寸较大的 Sn-Nd 相, 在空气中 Sn-Nd 相极易氧化并呈现出脆性, 所以过量稀土 Nd 元素的添加进一步导致焊点的力学性能下降<sup>[42-43]</sup>。

为了更好地改善低银 SAC0307 钎料的综合性能, 在低银 SAC0307 钎料中复合添加稀土元素和非稀土元素。薛鹏等<sup>[44]</sup>研究了同时添加 Ga 和稀土 Nd 元素对低银 SAC0307 钎料微焊点力学性能的影响。同时添加适量 Ga 和稀土 Nd 元素可以显著改善低银 SAC0307 微焊点界面微观组织, 抑制微焊点界面

IMC 与稀土相的生成。当 Ga 元素和稀土 Nd 元素添加量分别为 0.5 wt% 和 0.1 wt% 时, SAC0307-0.5Ga-0.1Nd 比低银 SAC0307 钎料微焊点剪切力提高约 16%, 并在经历过时效处理之后仍然保持较好的抗剪切性能。

王博等<sup>[45]</sup>采用纳米压痕法研究了复合添加 Ga 元素和稀土 Pr 元素对低银 SAC0307 钎料蠕变性能的影响, 并对比分析了 SAC0307-0.5Ga-0.06Pr、SAC0307-0.5Ga-0.5Pr 和 SAC0307-0.5Ga 三种钎料的显微组织与蠕变性能之间的关系。结果表明: 适量稀土 Pr 元素可通过细化  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  并促使其均匀分布而明显提高 SAC0307-0.5Ga 钎料的蠕变强度; 与 SAC0307-0.5Ga-0.06Pr 钎料相比, 由于过量稀土 Pr 元素的表面氧化导致 SAC0307-0.5Ga-0.5Pr 钎料的蠕变强度有所下降。此外, SAC0307-0.5Ga-0.05Pr 钎料的剪切强度要高于 SAC0307-0.5Ga-0.05Nd 钎料<sup>[46]</sup>。

含稀土元素的无铅钎料已经在工艺性能、力学性能等方面取得了系列成果, 但是在可靠性研究中出现了“锡晶须”现象<sup>[47-48]</sup>, 锡晶须厚 1~10  $\mu\text{m}$ , 长 10~600  $\mu\text{m}$ , 如图 3 所示<sup>[49]</sup>。锡晶须的生长与压缩应力、机械载荷、IMC 和氧化物层的生长以及温度变化等有关, 引发锡晶须形成的特定条件还在研究之中<sup>[49-52]</sup>, 锡晶须的出现可能会导致电子设备短路<sup>[49]</sup>, 这影响了添加稀土元素的无铅钎料的使用与推广。

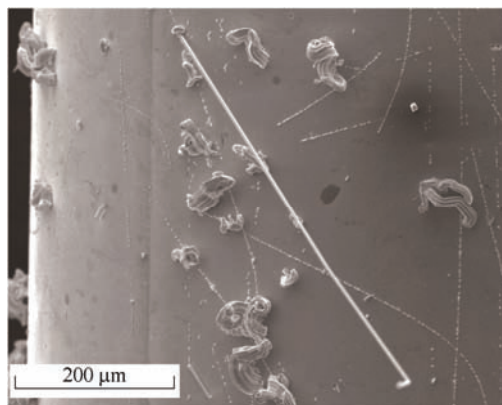


图 3 元件导线上有许多结节和细丝状(长约 600  $\mu\text{m}$ )锡须

## 2 金属纳米颗粒

钎料中加入合金元素是通过微合金化的方式将微量的合金元素添加到钎料中, 通过改变钎料合金成分进行改善钎料的部分性能<sup>[20]</sup>, 而金属纳米颗粒强化是将金属纳米颗粒作为增强相加入钎料中制备复合钎料, 利用纳米颗粒的特殊性质(尺寸小、比表

面积大、表面能高、表面原子所占比例大等)来改善钎料的微观组织与性能<sup>[53]</sup>。钎料中添加金属纳米颗粒,在焊接过程中金属纳米颗粒可以钉扎在晶界处阻碍晶粒发生粗化,或在焊接过程中金属纳米颗粒可与基体中的其他元素发生反应形成新的增强相,从而强化钎焊接头<sup>[54]</sup>。

TANG 等<sup>[55-58]</sup>将 Mn 纳米颗粒(尺寸  $18\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$ )和低银 SAC0307 焊锡膏混合到石英陶瓷坩埚中,经机械混合至少 45 min 获得 SAC0307- $x\text{Mn}$  ( $x=0, 0.02\text{ wt}\%, 0.05\text{ wt}\%, 0.1\text{ wt}\%$  和  $0.15\text{ wt}\%$ )复合钎料,研究 Mn 纳米颗粒的含量对低银 SAC0307 钎料焊点拉伸性能、高温时效后界面 IMC 生长及微观结构转变的影响。当添加  $0.1\text{ wt}\%$  Mn 纳米颗粒时 SAC0307- $0.1\text{Mn}$  钎料和 Cu/SAC0307- $0.1\text{Mn}$ /Cu 焊点的拉伸强度均达到最高值。Mn 纳米颗粒的加入提高了成核速率,细化了钎料微观结构中的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  晶粒,使  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  晶粒在回流焊过程中沉积在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  IMC 层间的通道中。细小  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  晶粒的存在有效地阻碍了 Cu 和 Sn 原子的相互扩散,抑制了 IMC 层的过度生长。当添加  $0.1\text{ wt}\%$  Mn 纳米颗粒时, $\text{Ag}_3\text{Sn}$  晶粒尺寸最小,阻碍 Cu 和 Sn 原子相互扩散的效果最为突出。当 Mn 纳米颗粒含量增加到  $0.15\text{ wt}\%$  时,部分 Mn 纳米颗粒的粒间距减小,形成松散的团聚,容易析出(图 4),因此, $\text{Ag}_3\text{Sn}$  晶粒的形核位置减少,导致晶粒细化效果的退化和  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  晶粒尺寸的减小停止,从而导致 Sn 和 Cu 原子相互扩散率再次略微增加。添加  $0.1\text{ wt}\%$  Mn 纳米颗粒的钎料对  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  和  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层均显示出最高的活化能和最低的生长速率。谭洪<sup>[59]</sup>利用高温熔炼的方法并在隔绝空气的条件下进行快速的机械搅拌混合制备 SAC0307- $x\text{Mn}$  ( $x=0.1\text{ wt}\%, 0.15\text{ wt}\%$  和  $0.2\text{ wt}\%$ )复合钎料。结果表明, Mn 纳米颗粒会形成细小的 IMC 弥散分布在钎料组织中,形成弥散强化机制,提高合金钎料的硬度。此外,掺入了 Mn 纳米颗粒的焊点内部存在细小弥散的 IMC,随着掺入 Mn 纳米颗粒质量的增加,微小的 IMC 的数量也随之增加,使得焊点的剪切强度得到了提高。潘英才<sup>[60]</sup>将称量好的锰(Mn)粉和低银 SAC0307 焊膏,置于陶瓷坩埚中进行机械搅拌,制备掺杂不同含量 Mn 纳米颗粒的 SAC0307- $x\text{Mn}$  ( $x=0, 0.02\text{ wt}\%, 0.05\text{ wt}\%, 0.1\text{ wt}\%$  和  $0.15\text{ wt}\%$ )复合钎料,探索 Mn 颗粒掺杂对 SAC0307/Cu 界面反应、焊点力学性能和抗老化性能的影响机理。同样发现,部分 Mn 纳米颗粒为 IMC 颗粒的析出提供了异相成核中心,更多细小的 IMC 颗粒沉降在 IMC 层表面或者钉扎在晶粒间沟槽处

阻碍元素扩散,抑制 SAC0307/Cu 焊点界面  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  和  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  的生长。弥散分布于焊料中的细小 IMC 颗粒可以起到颗粒强化的作用,IMC 颗粒阻碍位错运动的进一步扩展,减小局部的应力集中,进而提高焊点剪切强度,当 Mn 含量为  $0.05\text{ wt}\%$  时焊点的剪切强度最大。

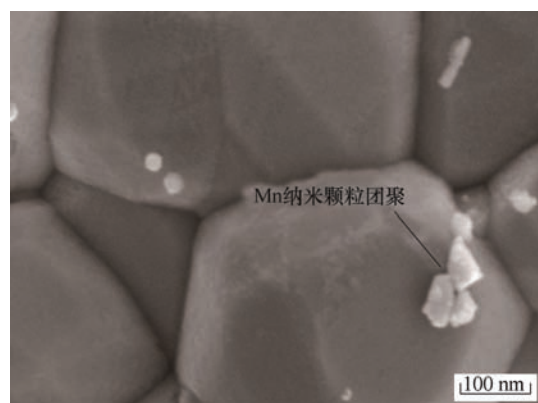


图4 SAC0307- $0.15\text{Mn}$  焊点的 IMC 层在  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  时效 152 h 的俯视 SEM 照片

甘贵生等<sup>[61]</sup>研究了四种钎焊温度( $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下添加  $0.5\text{ wt}\%$  Ni 纳米颗粒(尺寸  $80\text{ nm}$ )对低银 SAC0307 钎料接头的显微组织和力学性能的影响。四种钎焊温度下复合钎料接头的界面 IMC 厚度依次为  $4.17\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3.96\text{ }\mu\text{m}$ 、 $4.38\text{ }\mu\text{m}$  和  $4.57\text{ }\mu\text{m}$ ,随着钎焊温度的升高 IMC 层厚度呈现先下降后增加的趋势,Cu/SAC0307- $0.5\text{Ni}$ /Cu 焊点界面 IMC 相比 Cu/SAC0307/Cu 更加平整。钎焊温度从  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  升高到  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,添加 Ni 纳米颗粒后接头力学性能得到明显提高,复合钎料接头强度较 SAC0307 接头依次提高了  $35.16\%$ 、 $50.94\%$ 、 $63.34\%$  和  $3.92\%$ 。高源<sup>[62]</sup>采用常温机械混合和高温熔炼的方法制备 Ni 纳米颗粒(尺寸  $20\sim 100\text{ nm}$ )增强的 SAC0307- $x\text{Ni}$  ( $x=0.05\text{ wt}\%, 0.10\text{ wt}\%$  和  $0.15\text{ wt}\%$ )复合钎料,研究 Ni 纳米颗粒对低银 SAC0307 钎料微观组织及力学性能的影响。研究发现,添加  $0.05\text{ wt}\%$  Ni 纳米颗粒能够使基体中的化合物得到细化,并弥散分布在基体中,提高了 SAC0307- $0.05\text{Ni}$  复合钎料的硬度和剪切强度。王涛等<sup>[63]</sup>采用在助焊剂中添加 Ni 纳米颗粒(尺寸  $45\sim 80\text{ nm}$ ),采用机械搅拌的方式制备出 Ni 纳米颗粒增强的 SAC0307- $x\text{Ni}$  ( $x=0.025\text{ wt}\%, 0.05\text{ wt}\%$  和  $0.10\text{ wt}\%$ )焊锡膏,分析 Ni 纳米颗粒在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时效中对界面 IMC 的影响。结果表明,界面 IMC 的厚度随着时效时间的延长而增大,界面 IMC 形貌变成平缓层状。当添加  $0.05\text{ wt}\%$  和  $0.1\text{ wt}\%$  的 Ni 纳米颗粒时促进了界面 IMC 层



的生长,但抑制了界面  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  层的生长。然而,关于 Ni 纳米颗粒抑制界面  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  生长的机理,以及 Ni 原子在界面 IMC 中的扩散模式还有待更深入的研究。

赵智力等<sup>[64]</sup>利用机械搅拌的方法在低银 SAC0307 钎料粉中分别添加 Cu 纳米颗粒和 Ag 纳米颗粒(粒径 50 nm)制备复合焊锡膏,研究了 Cu 纳米颗粒和 Ag 纳米颗粒的添加对低银 SAC0307 焊锡膏焊点显微组织和力学性能的影响。结果表明,添加 Cu 纳米颗粒超过 0.3 wt% 时会使焊点中形成的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相尺寸增大,且容易聚集长大,导致焊点中形成大规模的气孔。而添加 0.1 wt%~5.0 wt% Ag 纳米颗粒的焊点中的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  相尺寸小易于弥散分布,没有气孔产生。SAC0307-0.5Ag 焊点的抗剪强度最大,比相同条件下的 SAC0307 焊点提高了 30.8%。

BAO 等<sup>[65]</sup>采用机械搅拌的方式制作了 70 wt% Ag 纳米颗粒和 SAC0307 粉末混合的焊锡膏,将其用作中间层以实现 Cu/SAC0307-Ag/Cu 瞬态液相 (Transient liquid phase, TLP) 烧结接头,并对 350 °C 热老化过程中接头的微观组织演变和机械可靠性进行了研究。Ag-Sn 相从  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  到  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  发生连续转变,最终到 Ag-Sn 固溶体,固溶体 350 °C 时效 15 天后在 Ag-Sn 相层内部形成  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  网络。剪切强度在开始时效的 10 天中略有下降,但是,由于从 Ag-Sn IMC 到 Ag-Sn 固溶体的相变和收缩空隙的形成,在 15 天后从 75 MPa 下降到 65 MPa。时效 30 天后由于相对稳定的微观结构,稳定的剪切强度仍超过 60 MPa,足以满足应用要求,并通过试验验证了 SAC0307-70 wt% Ag 粉末用于高温应用的 TLP 烧结接头的出色可靠性。

### 3 金属氧化物及化合物颗粒

金属氧化物及化合物颗粒与金属颗粒相比,其物理及化学性质相对稳定<sup>[55]</sup>,可以作为第二相非反应性粒子,例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  等,通过在迁移的晶界上施加钉扎力阻止位错运动及晶界滑动以细化钎料微观组织结构,提高钎料的力学性能<sup>[66]</sup>。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒由于其成本低和简单的掺入技术而被选作纳米增强相<sup>[67-68]</sup>。CHANG 等<sup>[69]</sup>通过将 0.5 wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒机械分散到低银 SAC0307 钎料中,在真空炉中于 650 °C 重熔 2.5 h,然后在模具中浇铸获得 SAC0307-0.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合钎料。研究了

掺杂 0.5 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒对 SAC0307/Cu 在焊接反应过程中界面 IMC 的形貌和动力学演变的影响。试验结果表明,在 SAC0307/Cu 界面处发现了连续的细长扇贝形整体 IMC 层,而在 SAC0307-0.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Cu 界面处出现了一个不连续的圆形扇贝形整体 IMC 层,如图 5 所示<sup>[69]</sup>。动力学分析表明,在 SAC0307C/Cu 和 SAC0307-0.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Cu 焊接中整个 IMC 层的生长受到扩散控制,整个 IMC 层的活化能分别为 44.2 kJ/mol 和 59.3 kJ/mol,活化能值的增加表明添加 0.5 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的存在抑制了 IMC 层的生长速率。

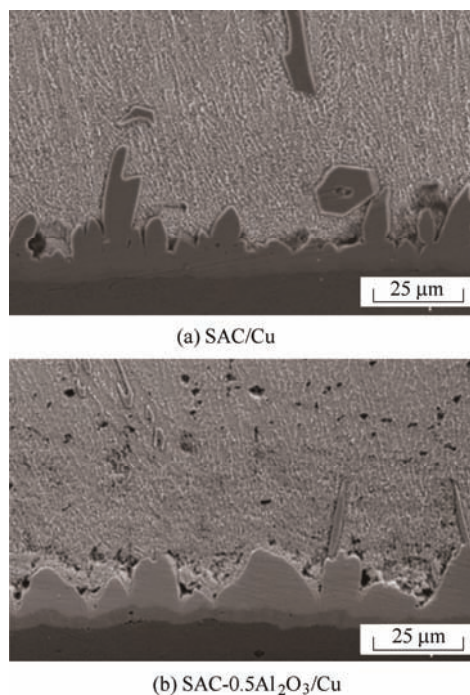


图 5 焊接反应后,在 325 °C 持续 30 min SAC/Cu 和 SAC-0.5 $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Cu 基板界面形成的界面 IMC 的典型形态

WU 等<sup>[70-72]</sup>研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒对 SAC0307- $x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0, 0.015\text{ wt}\%, 0.03\text{ wt}\%, 0.06\text{ wt}\%, 0.12\text{ wt}\%, 0.25\text{ wt}\%$  和  $0.5\text{ wt}\%$ ) 钎料的组织和性能的影响。研究表明:掺杂 0.12 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的 SAC0307-0.12 $\text{Al}_2\text{O}_3$  钎料表现出最佳的润湿性,界面  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  IMC 的生长速率常数从  $5.08 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  降低至  $1.71 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,对界面  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  IMC 的生长具有抑制作用。在掺杂 0.12 wt% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒之后,钎焊接头显示出最大的剪切力(57.1 N),钎料的断裂模式从延性和脆性的混合断裂破坏变为延性断裂破坏。但是,由于硬而脆的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  团聚的出现,过量掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒反过来会降低钎料的延展性。在 150 °C 时效 72~840 h 过程中,

由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的添加对钎料晶粒表面运动的钉扎作用有效降低了总界面 IMC 和  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  化合物的厚度, 如表 2 所示<sup>[71]</sup>。经过 840 h 时效处理, SAC0307-0.12  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钎料比低银 SAC0307 钎料具有更细的微观组织和更细小的  $\beta\text{-Sn}$  和  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  IMC, 剪切力高于 SAC0307/Cu 焊点的剪切力, 且 SAC0307-0.12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Cu 焊点仍显示出典型的韧性断裂破坏模式, 而 SAC0307/Cu 焊点的断裂破坏模式则从韧性转变为韧性和脆性混合。通过钎料的电化学腐蚀试验, SAC0307-0.12  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钎料的耐蚀性高于低银 SAC0307 钎料。经过 1 200 次热循环, SAC0307-0.12  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钎料在结构上仍具有比低银 SAC0307 钎料合金更细小的微观结构的特征, 更高的剪切强度。

表 2 界面化合物  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  和  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  厚度

| 钎料                                   | 厚度/ $\mu\text{m}$                             | 时效时间/h |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------|---|--------|------|------|------|------|------|
|                                      |   | 72     | 240  | 384  | 528  | 672  | 840  |
| SAC0307                              | $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}$ | 6.38   | 7.85 | 8.33 | 9.11 | 9.82 | 10.1 |
|                                      | $\text{Cu}_3\text{Sn}$                        | 1.92   | 3.15 | 4.12 | 4.19 | 4.92 | 5.25 |
| SAC0307-0.12 $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}$ | 3.48   | 4.12 | 4.52 | 5.1  | 5.4  | 5.8  |
|                                      | $\text{Cu}_3\text{Sn}$                        | 1.28   | 2.06 | 2.58 | 3.12 | 3.67 | 3.9  |

低成本的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒通常被掺入钎料中以改善其力学性能, 但是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒的润湿性较差导致其与钎料基体界面键合较弱。WU 等<sup>[73-74]</sup>又将稀土 Pr(0.06 wt%)和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒(0~0.5 wt%)同时掺入低银 SAC0307 钎料中, 采用高频感应加热方式制备 SAC0307-0.06Pr- $x\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $x=0.015$  wt%、0.03 wt%、0.06 wt%、0.12 wt%、0.25 wt%和 0.5 wt%)复合钎料。研究发现 SAC0307-0.06Pr-0.06  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有最佳的润湿性, 有效控制界面 IMC 层的生长, 最高的剪切力(60.8 N)和优异的室温抗蠕变性能, 蠕变应力指数( $n$ )达到约 11.7。这归因于具有表面活性的 Pr 包覆在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒表面, Pr 原子与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒之间建立了协同关系, 该关系可以通过吸附在晶粒表面上而延迟微结构的粗化, 发挥钉扎作用(图 6<sup>[74]</sup>), 有效地抑制了界面 IMC 的生长。即使经过 840 h 的高温时效处理, SAC0307-0.06Pr-0.06  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Cu 焊点的断裂模式仍显示出典型的延性断裂模式, 而 SAC0307-0.06Pr/Cu 焊点的断裂模式从延性转变为延性和脆性混合。

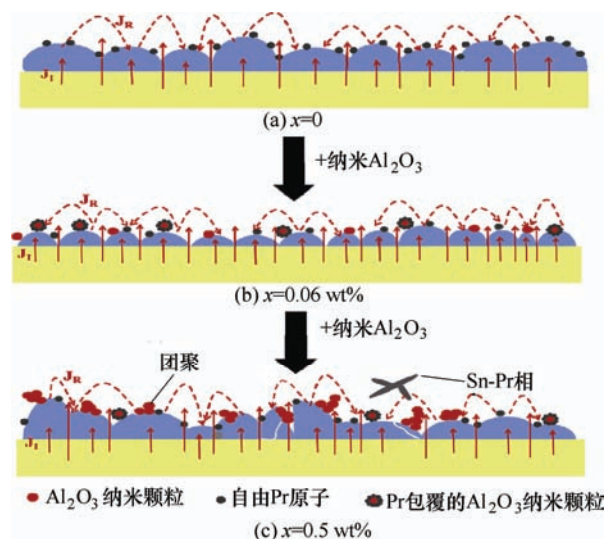


图 6 Pr 包覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒抑制 SAC0307-0.06Pr- $x$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Cu 界面 IMC 层生长示意图

LI 等<sup>[75-76]</sup>将  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒加入 SAC0307 焊锡膏中, 经机械混合至少 50 min 获得不同质量分数  $\text{CeO}_2$  的 SAC0307- $x\text{CeO}_2$ ( $x=0$ 、0.1 wt%、0.5 wt%和 1.0 wt%)复合钎料。研究低银复合钎料 SAC0307- $x\text{CeO}_2$  和铜基板之间 IMC 在回流焊接过程中的生长动力学, 结果表明适当添加  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒可以有效地细化低银 SAC0307 钎料合金的微观结构, 并抑制界面 IMC 的生长。当  $\text{CeO}_2$  添加量为 0.5 wt% 时, 可获得最佳的细化效果, 具有最高的剪切应力。TANG 等<sup>[77]</sup>研究了添加  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒对 SAC0307- $x\text{CeO}_2$ ( $x=0$ 、0.05 wt%、0.1 wt%、0.15 wt%、0.2 wt%和 0.3 wt%)回流焊接过程中的钎料和铜基板之间的 IMC 的形成和生长的影响。随着向低银 SAC0307 钎料中添加  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒, IMC 的厚度和晶粒尺寸减小, 当添加  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒为 0.15 wt% 时显著降低。在较高浓度下, IMC 的厚度和晶粒尺寸会略有增加。通过曲线拟合 IMC 层的生长指数在 0.335 至 0.374 之间, IMC 晶粒的生长指数在 0.302 至 0.318 之间, 表明 IMC 的生长受原子相互扩散, 界面反应和分子动力学的综合动力学过程控制。在经过测试的钎料中, SAC0307-0.15  $\text{CeO}_2$  焊点界面的生长速率最小, 并且在抑制 IMC 生长和细化晶粒方面表现出最显著的效果。 $\text{CeO}_2$  纳米颗粒在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相表面的分布如图 7 所示<sup>[77]</sup>,  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒会降低  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  晶粒的表面能, 从而显著降低回流焊过程中 IMC 的生长。基于异相成核和吸附的理论, 提出通过向低银 SAC0307 钎料中添加  $\text{CeO}_2$  纳米颗粒来降低 IMC 增长速率的机理。



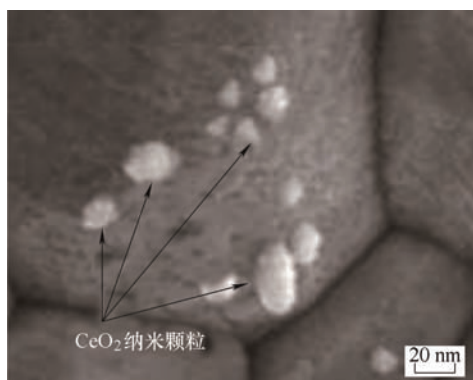


图7  $\text{CeO}_2$  纳米粒子在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相表面的分布

$\text{TiO}_2$  纳米强化相颗粒的掺杂不但降低了钎料的熔化温度,抑制了钎料母材中  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  的过快增长,细化了钎料合金的微观结构,还抑制了界面 IMC 的生长,进而提高了钎料合金的力学性能(如抗拉强度、显微硬度、剪切强度和蠕变性能等)<sup>[78-80]</sup>。WU 等<sup>[81]</sup>研究了添加 0.5 wt%  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的 SAC0307-0.5 $\text{TiO}_2$  复合钎料接头在 100 °C 和 175 °C 等温时效下长达 7 天的界面演变。结果发现,界面 Cu-Sn IMC 层的生长是扩散控制的过程。计算得到低银 SAC0307 钎料和 SAC0307-0.5 $\text{TiO}_2$  复合钎料接头 Cu-Sn IMC 层生长的活化能分别为 40.25 kJ/mol 和 50.85 kJ/mol。计算结果证实,在 SAC0307 焊点中添加 0.5 wt%  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒有效地阻止了 IMC 层的生长。SKWAREK 等<sup>[82]</sup>和 PTAK 等<sup>[83]</sup>在低银 SAC0307 钎料中分别加入 1.0 wt% 粒径为 20 nm 的  $\text{TiO}_2$  颗粒和 1.0 wt% 粒径为 200 nm 的  $\text{TiO}_2$  颗粒,研究 SAC0307- $\text{TiO}_2$  复合钎料的微观结构对功率 LED 热性能的影响。研究发现添加粒径为 200 nm 的  $\text{TiO}_2$  颗粒的 SAC0307- $\text{TiO}_2$  复合钎料使 LED 光源的热阻和电热阻分别降低了 20% 和 16%,并且略微提高了发光效率。显微组织表明,粒径为 200 nm 的  $\text{TiO}_2$  颗粒的添加使 Sn 晶粒结构细化了两个数量级,从几百微米至 3~5  $\mu\text{m}$ 。部分沉淀在 IMC 层上  $\text{TiO}_2$  颗粒改变了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  形成的热力学,从而抑制了  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  IMC 层的生长。焊点 IMC 结构的改进改善了复合焊点中的热路径,并导致功率 LED 组件具有更好的热和电性能。而添加 1.0 wt% 粒径为 20 nm 的  $\text{TiO}_2$  颗粒略微增加了光源的热阻和电热阻,并且降低了 12% 的发光效率。粒径为 20 nm 的  $\text{TiO}_2$  颗粒的加入对焊点的微观结构同样具有细化晶粒的作用,但在界面处存在局部 IMC 层厚度增加和 Kirkendall 空洞的现象,并未导致热性能或电性能的改善,还需要进一步研究。

$\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  是 Sn-Cu 体系中一种常见的 IMC,在 SnAgCu 系钎料中加入  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒,可以通过

化学方法制备纳米颗粒,且不会在钎料基体中引入新相。此外, $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒可以有效地细化 Sn 基钎料的微观结构和增强 Sn 基钎料的力学性能。MIN 等<sup>[84]</sup>研究探讨了添加 0.1 wt% 的不同粒径(30 nm 和 70 nm)的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒对低银 SAC0307 钎料的热行为及微焊点界面 IMC 生长的影响。结果表明,与低银 SAC0307 钎料合金相比,添加不同尺寸的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒的复合钎料的熔点稍低,过冷度值较高,当添加 30 nm  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒时出现最高的过冷度值。此外,在 250 °C 回流并在 150 °C 时效间隔不同的时间后,与 SAC0307/Cu 焊点相比,添加  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒的焊点上的界面 IMC 层更薄,生长速度更慢, $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒的加入抑制了界面 IMC 晶粒的生长。根据 Gibbs 吸附理论,由于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒具有较高的表面自由能,纳米颗粒会吸附在 IMC 晶粒表面,降低其表面自由能,抑制 IMC 晶粒的进一步生长,最终使 IMC 晶粒细化。与添加 0.1 wt% 70 nm  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的 SAC0307-0.1 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /Cu 焊点相比,30 nm 的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒对 IMC 晶粒的吸附能力强于 70 nm 的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒,因此加入 30 nm 的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒对 IMC 晶粒的抑制作用比 70 nm 的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  纳米颗粒更明显,从而使 IMC 晶粒得到更好的细化。汪源<sup>[85]</sup>向低银 SAC0307 钎料中添加  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  纳米颗粒,通过机械搅拌方法制备纳米复合焊锡膏 SAC0307- $x\text{Ag}_3\text{Sn}$ ( $x=0, 0.1 \text{ wt}\%, 0.25 \text{ wt}\%, 0.5 \text{ wt}\%$  和  $1.0 \text{ wt}\%$ ),研究结果表明  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  纳米颗粒添加量为 0.25 wt% 的复合焊锡膏润湿性能最好。焊料合金中适量添加  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  纳米颗粒能够细化焊点微观组织,提高焊点剪切强度。

## 4 碳纳米颗粒

通常,金属纳米颗粒可参与钎料中元素之间的化学反应,形成相关的 IMC,从而削弱了金属纳米颗粒的优势,而金属氧化物颗粒和碳纳米材料的物理及化学性质相对稳定,一般在钎焊过程中不发生反应。此外,碳纳米材料因具有奇特的结构、比表面积大、吸附性强等特性,引起科研工作者的广泛关注。许多研究者将碳纳米材料添加到钎料中,作为增强体改善低银 SAC0307 钎料的性能。

TIKALE 等<sup>[86]</sup>先将多壁碳纳米管(MWCNT)进行表面活性处理,然后使用搅拌器将低银 SAC0307 焊锡膏与表面活性处理后的 MWCNT 进行机械混合,制备成含有不同质量分数 MWCNT 的复合钎料 SAC0307- $x\text{MWCNT}$ ( $x=0, 0.01 \text{ wt}\%, 0.05 \text{ wt}\%, 0.1 \text{ wt}\%$  和  $0.5 \text{ wt}\%$ )。研究了 MWCNT 增强的



SAC0307-xMWCNT/Cu 焊点在多次回流循环下的界面微观结构演变及其对剪切强度的影响。添加 0.01 wt%~0.05 wt% MWCNT 在抑制 IMC 在界面处的生长方面更有效。在所有研究的成分中, SAC0307-0.05MWCNT 复合钎料在多次回流条件下钎料性能最佳, MWCNT 纳米颗粒在钎料合金中的含量超过 0.1 wt% 时, 由于其在基体中团聚的增加, 无法有效改善钎料性能。

ZHU 等<sup>[87]</sup>为了探索碳纳米管(CNTs)尺寸对复合 SAC0307-CNTs 钎焊接头性能的影响, 将经过表面活性处理的三种不同直径范围(10~20 nm、40~60 nm 和 60~100 nm)的 CNTs 掺入低银 SAC0307 焊锡膏中, 机械搅拌 1 h 获得 SAC0307-CNTs 复合钎料。结果表明, 复合钎料的熔点接近低银 SAC0307 钎料的熔点, 与低银 SAC0307 钎料相比, 所有掺杂 CNTs 的复合钎料样品均表现出细小的微观结构, 且抑制了界面 IMC 的生长并增强了剪切强度。剪切强度的增加是由于钉扎在钎料晶粒边界处掺杂的 CNTs 充当了第二相粒子, 从而细化了微观结构并增加了位错密度。由于高表面能, 小尺寸 CNTs 将聚集成大尺寸的 CNTs 团簇, 这些团簇也容易吸附在附近粒子( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 、Sn 和  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )的表面上, 如图 8 所示<sup>[87]</sup>。CNTs 吸附在界面的 IMCs 层中可能会破坏 IMCs 层的完整性并抑制其生长, 导致界面 IMCs 生长速率降低。在这些复合钎料中, 含有直径为 40~60 nm 的 CNTs 复合钎料与低银 SAC0307 钎料相比, 降低了 30.9% 的 IMC 增长率, 提高了 15.3% 的剪切强度和 16.1% 的硬度。与尺寸越小加强效果越好的加强机制不一致的是较小尺寸的 CNTs 的实际性能相对于理论值较差, 这是由于尺寸较小的 CNTs 比尺寸较大的 CNTs 具有更高的表面活性, 在熔融的钎料中容易团聚, 这种团聚减少了 CNTs 在焊点中的颗粒数量, 进而削弱了 10~20 nm CNTs 复合钎料 SAC0307-CNTs 的性能。

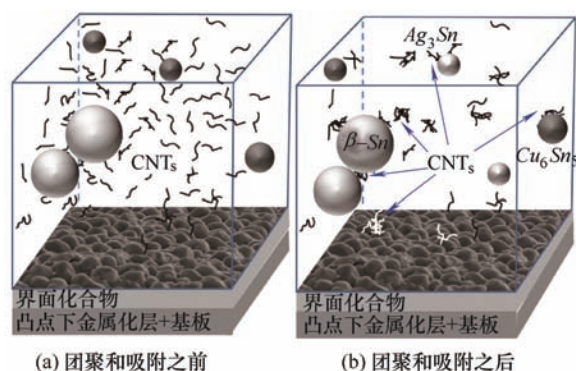


图 8 钎料基质中 CNTs 的团聚和吸附

石墨烯因其优异的电学、光学、力学特性, 高导热率和较大的比表面积, 被认为是一种制备复合钎料的绝佳强化相选择<sup>[88]</sup>。YIN 等<sup>[89-90]</sup>将低银 SAC0307 合金粉末和石墨烯纳米片(GNSs)在酒精保护下机械搅拌, 然后在真空炉中进行干燥, 将干燥的复合钎料粉末压实放入圆柱体中进行真空烧结。通过粉末冶金工艺制备不同含量 GNSs 的低银 SAC0307-xGNSs( $x=0$ 、0.01 wt%、0.03 wt%、0.05 wt%、0.07 wt% 和 0.09 wt%)复合钎料, 用于研究 GNSs 对 SAC0307 的微观结构, 熔融温度, 润湿性和拉伸强度的影响。试验结果表明, 复合钎料样品的熔化温度范围为 219.6~222.7 °C, 通过添加 GNSs 可以显著提高低银 SAC0307 钎料的润湿性, 当 GNSs 含量达到 0.01 wt% 时, 复合钎料的润湿角减小 29%。当 GNSs 的添加量达到 0.07 wt% 时, 焊点的极限拉伸强度从原来的 38.0 MPa 增加到 44.8 MPa, 大约增加了 18%。这归因于 GNSs 的高比表面积导致由复合钎料的热失配引起的高位错密度, 导致位错增强并促进拉伸强度的提高。但是, 随着添加的 GNSs 数量持续增加, 强度降低。这是因为当 GNSs 的含量太高时, 会发生团聚, 导致 GNSs 与钎料基体之间无法有效结合, 从而降低了拉伸强度。当 GNSs 的含量达到 0.09 wt% 时, 复合钎料的显微硬度最高可达 15.3 HV, 约为未掺杂低银 SAC0307 钎料的 1.12 倍。

朱艳等<sup>[53]</sup>采用化学镀铜的方法对石墨烯(GNSs)表面进行修饰, 制备镀铜石墨烯(Cu-GNSs)。在低银 SAC0307 钎料合金粉末中添加质量分数不同的 GNSs 及 Cu-GNSs, 通过与钎剂机械混合的方式制备 SAC0307-xGNSs( $x=0.02$  wt%、0.050 wt% 和 0.100 wt%)和 SAC0307-yCu-GNSs( $y=0.02$  wt%、0.050 wt% 和 0.100 wt%)复合钎料。研究 GNSs 和 Cu-GNSs 对低银 SAC0307 钎料微焊点的显微组织及抗剪切性能的影响。结果发现, GNSs 的添加使 SAC0307/Cu 界面 IMC 层的晶粒得到细化, 同时 IMC 层厚度减小, 使微焊点中脆性相的比例减小, 提高了微焊点的抗剪切性能。与未添加 GNSs 的微焊点相比, 添加 GNSs 的微焊点的剪切强度提高了近 2 倍。石墨烯表面镀铜后使 GNSs 与 Cu 基板间的润湿性增加, GNSs 更容易附着在 Cu 基板上, 进而增加  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的形核质点, 起到细化晶粒的作用。Cu-GNSs 能更加显著地抑制 SAC0307/Cu 微焊点中界面 IMC 层的生长, 提高 SAC0307/Cu 微焊点的剪切强度。

碳纳米材料具有特殊的结构和高表面能,在钎焊过程中并未与低银 SAC0307 钎料中的元素发生反应,而是在钎料中起到弥散强化、细晶强化、位错强化和吸附作用等,使低银 SAC0307 复合钎料的力学性能得到提高。但由于碳纳米材料和低银 SAC0307 钎料基体之间存在较大的密度差,使得复合钎料在使用过程中容易产生碳纳米材料团聚的问题,尤其是碳纳米颗粒含量较高和尺寸较小的情况下,尺寸较小的碳纳米材料比尺寸较大的碳纳米材料具有更高的表面活性,在熔融的钎料中更容易发生团聚现象<sup>[91]</sup>。团聚现象的出现导致碳纳米材料与低银 SAC0307 钎料钎料基体之间无法有效结合,使碳纳米材料的强化效果降低。

## 5 其他非金属材料

在改善低银 SAC0307 钎料方面,也有学者将多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)和磷(P)元素添加到钎料中,以改善钎料的力学性能和抗氧化性。

许多出版物指出<sup>[92-94]</sup>, POSS 纳米颗粒的添加改善了 Sn 基无铅钎料的综合性能。POSS 是一种具有纳米结构的有机-无机杂化材料(图 9<sup>[92]</sup>),以笼型 Si-O 四面体结构为无机核心,无机核心可以使杂化材料具有良好的耐热和力学性能,在材料服役过程中比较稳定,不易粗化长大,而外接有机官能团则可以改善 POSS 颗粒和基体间的相容性,反应性官能团可以使 POSS 与基体发生化学键合,使 POSS 颗粒可以作为有效增强相以提高 Sn 基复合钎料的力学性能和稳定性<sup>[95]</sup>。HU 等<sup>[96]</sup>采用机械混合方法制备了 POSS 增强的 SAC0307-xPOSS( $x=0, 1 \text{ wt}\%$ 、 $2 \text{ wt}\%$  和  $3 \text{ wt}\%$ )焊锡膏,研究表明 POSS 纳米颗粒可以改变 Cu/SAC0307-xPOSS/Cu 焊点界面 IMC 层的形貌,在钎料中添加  $2 \text{ wt}\%$  或  $3 \text{ wt}\%$  的 POSS 可以最大程度地减少钎料基质中的针状  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 。POSS 纳米粒子可通过提高钎料基体的延展性来显著提高 Cu/SAC0307-xPOSS/Cu 焊点的剪切强度。添加  $3 \text{ wt}\%$  POSS 的复合钎料焊点具有最高的剪切强度和最佳的延展性,断裂模式从典型的晶间断裂转变为典型的跨晶断裂。POSS 纳米颗粒加入低银 SAC0307 钎料基体后,可以与基体间产生较高的连接键能,提高钎料晶界的连接强度,从而提高焊点的抗蠕变性能。此外,由于 Si-O 键能较高,蠕变过程中不易断裂,在某种程度上也可以减小蠕变过程中晶粒的粗化。

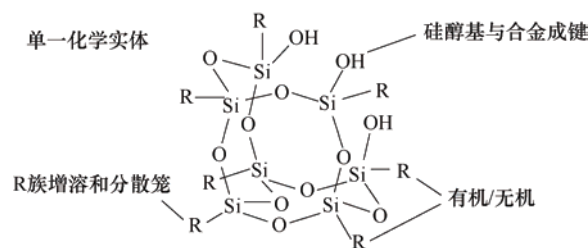


图 9 POSS 的分子结构

由于 Ag 含量低, Sn 含量高, SAC0307 的氧化性可能变差,使 Sn 渣的形成问题更加严重。为解决这一问题,通过在钎料合金中加入抗氧化元素,可以提高 SAC0307 的抗氧化性。WANG 等<sup>[97]</sup>发现在 SAC0307 添加 P 元素,可以降低钎料合金  $0.327\%$  的氧化渣形成率,并且在熔融态和大气压条件下,可以提高低银 SAC0307 钎料的抗氧化性。栗慧等<sup>[98]</sup>研究发现 P 元素可以在低银 SAC0307 钎料表面聚集,生成氧化物  $\text{P}_2\text{O}_5$  的阻挡层,抑制钎料的氧化,且当 P 含量为  $0.015 \text{ wt}\%$  时, SAC0307 复合钎料的抗氧化性达到最佳。在钎料温度低于  $300^\circ\text{C}$  情况下,由于 P 优先于 Sn、Cu 氧化而在表面富集,生成了稳定而致密的  $\text{P}_2\text{O}_5$  氧化膜, P 元素在熔融的钎料表面所呈现的“集肤效应”,可以减少钎料表面金属氧化物的产生量,提高钎料的抗氧化性。

## 6 结论与展望

在改善低银 SAC0307 钎料方面目前国内外已有了丰富的研究成果,研究者们主要将合金元素、纳米颗粒如金属、氧化物、碳纳米颗粒以及一些其他非金属材料等,添加到低银 SAC0307 钎料中改善低银 SAC0307 钎料的微观组织、力学性能及可靠性,以获得新型低银无铅复合钎料。

通过向低银 SAC0307 钎料中掺杂第四种合金元素(如 Fe、Mn、Bi、Ni、In、Sb、Ga 等非稀土元素和 Pr、Ce、Nd、La 等稀土元素)可以有效改善钎料的性能,但是单一的合金元素掺杂难以制备出理想的低银钎料,如向钎料中添加 Bi 或 In 元素时,虽然能够降低钎料的熔点,但同时也会降低钎料的延展性。向钎料中添加过量的单一稀土元素(如 La 和 Nd)时,将会导致微焊点形成粗大的  $\text{LaSn}_3$  相和  $\text{NdSn}_3$  相,严重威胁焊点整体的可靠性。已有研究指出,向低银 SAC0307 钎料中添加第五种合金元素(例如同时复合添加稀土 La 和 Ce 元素、稀土 Pr 和 Nd 元素、Ge 和稀土 Nd 元素、Bi 和 In 元素)改善低银 SAC0307 钎料的一种或多种性能是更为有效的方法。因此,为充分发挥微量合金元素在钎料改性

方面发挥的积极效应, 通过搭配多种微量合金元素改善低银 SAC0307 钎料的综合性能方面还有待进一步研究。

大量研究表明, 添加适量的纳米颗粒, 可以细化低银 SAC0307 钎料微观组织, 阻碍金属原子的扩散与界面 IMC 的生长, 提高钎料接头的力学性能。过量添加纳米颗粒, 由于其在钎料基体中出现团聚现象反而降低接头的力学性能。因此, 可以考虑通过物理或化学的方式对纳米颗粒进行表面改性, 获得新型纳米复合材料, 并将其引入低银 SAC0307 钎料以减少纳米颗粒团聚现象和界面结合性差的问题。

此外, 新型低银 SAC0307 复合钎料的研究主要集中在添加元素和纳米颗粒对钎料润湿性、微观组织、界面组织、热时效和接头力学性能等方面, 在可靠性方面还缺乏新型低银 SAC0307 复合钎料在电迁移、抗辐射、电磁、冷热冲击、跌落、振动、湿气、灰尘等方面的测试。为了降低新型 SAC0307 复合钎料的可靠性风险, 结合配套的钎剂, 选择合适的镀层和基板材料, 以及针对具体电子元器件使用环境等, 需要进一步开发寿命预测模型, 生成可靠性测试数据以保证复合钎料焊点较高的可靠性, 进而将新型 SAC0307 复合钎料在电子产品器件中进行推广使用。

## 参 考 文 献

- [1] 秦红波, 李望云, 李勋平, 等. BGA 结构无铅微焊点的低周疲劳行为研究[J]. 机械工程学报, 2014, 50(20): 54-62.  
QIN Hongbo, LI Wangyun, LI Xunping, et al. Research on low cycle fatigue behavior of BGA structure lead-free solder joints[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2014, 50(20): 54-62.
- [2] 李望云, 秦红波, 周敏波, 等. 电-力耦合作用下 Cu/Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu 微焊点的拉伸力学性能和断裂行为[J]. 机械工程学报, 2016, 52(10): 46-53.  
LI Wangyun, QIN Hongbo, ZHOU Minbo, et al. Mechanical performance and fracture behavior of microscale Cu/Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu joints under electro-tensile coupled loads[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(10): 46-53.
- [3] DHAFER A S, MOHD F M S, IRFAN A B. A review on thermal cycling and drop impact reliability of SAC solder joint in portable electronic products[J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52(1): 90-99.
- [4] SUH D, KIM D W, LIU P, et al. Effects of Ag content on fracture resistance of Sn-Ag-Cu lead-free solders under high-strain rate conditions[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 460: 595-603.
- [5] HUANG M L, ZHAO N, LIU S, et al. Drop failure modes of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder joints in wafer level chip scale package[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1663-1669.
- [6] WEN Y N, ZHAO X C, GHEN Z G, et al. Reliability enhancement of Sn-1.0Ag-0.5Cu nano-composite solders by adding multiple sizes of TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 799-807.
- [7] MOOKAM N, KANLAYASIRI K. Effect of soldering condition on formation of intermetallic phases developed between Sn-0.3Ag-0.7Cu low-silver lead-free solder and Cu substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(21): 6276-6279.
- [8] SUN F, HOCHSTENBACH P, DRIEL W D V, et al. Fracture morphology and mechanism of IMC in low-Ag SAC solder/UBM (Ni(P)-Au) for WLCSP[J]. Microelectronics Reliability, 2008, 48(8-9): 1167-1170.
- [9] GU J, LEI Y P, LIN J, et al. The study of Sn-0.3Ag-0.7Cu and Sn-1.0Ag-0.5Cu solder joint reliability under board level drop impact[C]// IEEE International Conference on Electronic Packaging Technology, IEEE, 2015: 491-496.
- [10] CHENG F J, GAO F, ZHANG J Y, et al. Tensile properties and wettability of SAC0307 and SAC105 low Ag lead-free solder alloys[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(10): 3424-3429.
- [11] 高鹏, 林健, 雷永平, 等. SAC 系无铅钎料中银含量对接头抗冲击性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(10): 67-71.  
GAO Peng, LIN Jian, LEI Yongping, et al. Effect of silver content on impact property of SnAgCu based lead-free solder joint[J]. Electronic Components and Materials, 2014, 33(10): 67-71.
- [12] 王春艳, 许磊, 张宇鹏. SAC0307X 无铅焊料组织及接头性能研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(23): 165-168.  
WANG Chunyan, XU Lei, ZHANG Yupeng. Study on microstructure and joint properties of SAC0307X lead-free solder[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(23): 165-168.
- [13] YANG M, JI H J, WANG S, et al. Effects of Ag content on the interfacial reactions between liquid Sn-Ag-Cu solders and Cu substrates during soldering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 679: 18-25.



- [14] 孙磊, 张亮, 钟素娟, 等. Sn1.0Ag0.5Cu 和 Sn3.0Ag0.5Cu 钎料组织与性能对比研究[J]. 稀有金属, 2015, 39(7): 589-593.
- SUN Lei, ZHANG Liang, ZHONG Sujuan, et al. Microstructure and properties of Sn1.0Ag0.5Cu and Sn3.0Ag0.5Cu lead-free solder[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(7): 589-593.
- [15] TERASHIMA S, KARIYA Y, HOSOI T, et al. Effect of silver content on thermal fatigue life of Sn-xAg-0.5Cu flip-chip interconnects[J]. Journal of Electronic Materials, 2003, 32(12): 1527-1533.
- [16] 孙磊, 陈明和, 张亮, 等. Sn-Ag-Cu 钎料焊接显微组织演化 and 性能研究[J]. 金属学报, 2017, 53(5): 615-621.
- SUN Lei, CHEN Minghe, ZHANG Liang, et al. Microstructures evolution and properties of Sn-Ag-Cu solder joints[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(5): 615-621.
- [17] SHNAWAH D A, SAID S B M, SABRI M F M, et al. High-reliability low-Ag-content Sn-Ag-Cu solder joints for electronics applications[J]. Journal of Electronic Materials, 2012, 41(9): 2631-2658.
- [18] GU Y, ZHAO X, LI Y, et al. Effect of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on wettability and interfacial intermetallic growth of low-Ag content Sn-Ag-Cu solders on Cu substrates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 627: 39-47.
- [19] 张力德. 纳米材料和纳米结构[J]. 中国科学院院刊, 2001, 16(6): 444-445.
- ZHANG Lide. Nanomaterials and nanostructures[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2001, 16(6): 444-445.
- [20] 王剑豪, 薛松柏, 吕兆萍, 等. 纳米颗粒增强无铅钎料的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 2133-2145.
- WANG Jianhao, XUE Songbai, LÜ Zhaoping, et al. Present research status of lead-free solder reinforced by nanoparticles[J]. Materials Reports, 2019, 33(7): 2133-2145.
- [21] 刘平, 钟海锋, 龙郑易, 等. Ni 对 SAC0307 无铅钎料性能和界面的影响研究[J]. 焊接, 2014(5): 27-30.
- LIU Ping, ZHONG Haifeng, LONG Zhengyi, et al. Study on the effect of Ni on the properties and interface of SAC0307 lead-free solder[J]. Welding, 2014(5): 27-30.
- [22] SUNGKHAPHAITON P, CHANTARAMANEE S. Effect of aging temperature on the microstructure and shear strength of SAC0307-0.1Ni lead-free solders in copper joints[J]. Russian Journal of Non-ferrous Metals, 2020, 61(1): 89-98.
- [23] SARVESWARAN C, SALLEH E M, JALAR A, et al. Investigation of corrosion on SAC305, SAC0307 and SAC0307-0.03P-0.005Ni solder paste alloys in simulated body fluid (SBF)[J]. Aip Conference Proceedings, 2017, 1838: 1-7.
- [24] LIU Y, SUN F L, LIU X J. Improving Sn-0.3Ag-0.7Cu low-Ag lead-free solder performance by adding Bi element[C]// IEEE International Forum on Strategic Technology. IEEE, 2010: 1-4.
- [25] 卫江红, 权延慧. Bi 含量对 Sn-0.3Ag-0.7Cu 钎料微观组织及接头性能的影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(21): 160-167.
- WEI Jianghong, QUAN Yanhui. Influence of Bi content on microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder and properties of welded joint[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(21): 160-167.
- [26] 姚宗湘, 罗键, 尹立孟, 等. Bi 含量对 Cu/Sn-0.3Ag-0.7Cu/Cu 微焊点蠕变性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(12): 2545-2551.
- YAO Zongxiang, LUO Jian, YIN Limeng, et al. Effect of Bi content on creep properties of Cu/Sn-0.3Ag-0.7Cu/Cu solder joints[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(12): 2545-2551.
- [27] KANLAYASIRI K, SUKPIMAI K. Effects of indium on the intermetallic layer between low-Ag SAC0307-xIn lead-free solders and Cu substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 668: 169-175.
- [28] KANLAYASIRI K, ARIGA T. Influence of thermal aging on microhardness and microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu-xIn lead-free solders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(1): 5-9.
- [29] LI M, HAN J, GUO F, et al. Electromigration behavior of low-Silver Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.6Bi-0.2In solder joints[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(7): 4237-4248.
- [30] 张亮, TU K N, 孙磊, 等. Sn-0.3Ag-0.7Cu-xSb 无铅钎料润湿性[J]. 焊接学报, 2015, 36(1): 59-62.
- ZHANG Liang, TU K N, SUN Lei, et al. Wettability of Sn-0.3Ag-0.7Cu-xSb lead-free solders[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(1): 59-62.
- [31] YAN X C, XU K X, WANG F J, et al. Effect of P and Ge doping on microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu/Ni-P solder joints[J]. Soldering and Surface Mount Technology, 2016, 28(4): 215-221.
- [32] YAO X, MING X, CAO Y, et al. Effects of Ga addition on microstructure and properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu

- solder[C]// IEEE International Conference on Electronic Packaging Technology. IEEE, 2017: 249-252.
- [33] 栗慧, 卢斌, 朱华伟. 微量 Ga 元素对低银系无铅钎料抗氧化性能的影响[J]. 稀有金属, 2012, 36(4): 584-589.
- LI Hui, LU Bin, ZHU Huawei. Effect of Ga on oxidation resistance of low-silver lead-free solder[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(4): 584-589.
- [34] 张亮, 韩继光, 郭永环, 等. 稀土元素对 SnAgCu 焊点内部组织的影响机制[J]. 机械工程学报, 2012, 48(24): 55-60.
- ZHANG Liang, HAN Jiguang, GUO Yonghuan, et al. Effect mechanism of rare earth on the microstructures of SnAgCu solder joints[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2012, 48(24): 55-60.
- [35] 沈艳兰, 顾小龙, 徐时清, 等. Ce 的添加对 SnAgCu 系钎料组织和性能的影响[J]. 中国计量学院学报, 2011, 22(2): 194-197.
- SHEN Yanlan, GU Xiaolong, XU Shiqing, et al. Influence of rare earth element cerium on the structure and properties of SnAgCu solders[J]. Journal of China University of Metrology, 2011, 22(2): 194-197.
- [36] 戴文勤, 王丽凤, 何冰, 等. La 对 Sn-0.3Ag-0.7Cu 回流焊点纳米力学性能影响[J]. 焊接学报, 2015, 36(9): 75-79.
- DAI Wenqin, WANG Lifeng, HE Bing, et al. Effect of La on nano mechanical properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu reflow solder joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(9): 75-79.
- [37] 王佳, 王丽凤, 刘学. La 对 SnAgCu/Cu 及 Ni 界面金属间化合物的影响[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(5): 68-68.
- WANG Jia, WANG Lifeng, LIU Xue. Effect of La addition on the IMC of SnAgCu/Cu and Ni[J]. Electronic Components and Materials, 2011, 30(5): 68-68.
- [38] JIA K M, WANG L F. Effect of assembly sequence on shear behavior of solder joints in BGA under board-level structure[C]// IEEE International Conference on Electronic Packaging Technology. IEEE, 2017: 98-102.
- [39] 冯晓乐, 杨洁. 稀土 Pr 对 Sn-0.3Ag-0.7Cu 无铅钎料显微组织和润湿性能的影响[J]. 电焊机, 2015, 45(10): 116-119.
- FENG Xiaole, YANG Jie. Effect of Pr on microstructure and wettability of Sn-0.3Ag-0.7Cu lead-free solder[J]. Electric Welding Machine, 2015, 45(10): 116-119.
- [40] 徐佳琛, 薛松柏, 薛鹏, 等. Sn-0.3Ag-0.7Cu-xNd 钎料显微组织及性能[J]. 焊接学报, 2015, 36(1): 83-86.
- XU Jiachen, XUE Songbai, XUE Peng, et al. Effect of Nd on properties and microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu-xNd lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(1): 83-86.
- [41] XU J C, XUE S B, XUE P, et al. Study on microstructure and properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder bearing Nd[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2016, 27(8): 8771-8777.
- [42] DUDEK M A, CHAWLA N. Nanoindentation of rare earth-Sn intermetallics in Pb-free solders[J]. Intermetallics, 2010, 18(5): 1016-1020.
- [43] ZHANG L, XUE S B, GAO L L, et al. Properties of SnAgCu/SnAgCuCe soldered joints for electronic packaging[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010, 21(6): 635-642.
- [44] 薛鹏, 梁伟良, 王克鸿, 等. 超低银 SnAgCu 钎料微焊点力学性能[J]. 焊接学报, 2017, 38(12): 29-32.
- XUE Peng, LING Weiliang, WANG Kehong, et al. Mechanical property of joint soldered with SnAgCu containing ultra-low silver content[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(12): 29-32.
- [45] 王博, 薛松柏, 王俭辛, 等. 稀土 Pr 对低银 Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5Ga 钎料蠕变行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(9): 55-60.
- WANG Bo, XUE Songbai, WANG Jianxin, et al. Effect of rare earth Pr on creep behavior of Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5Ga low-Ag solder alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(9): 55-60.
- [46] 韩翼龙, 薛松柏, 薛鹏, 等. Pr, Nd 对 Sn0.3Ag0.7Cu0.5Ga 无铅钎料显微组织的影响[J]. 焊接学报, 2017, 38(1): 103-106.
- HAN Yilong, XUE Songbai, XUE Peng, et al. Effect of Pr and Nd on the microstructure of Sn0.3Ag0.7Cu0.5Ga lead-free solder[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(1): 103-106.
- [47] 郝虎, 李广东, 史耀武, 等. Sn 晶须形态的研究[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(1): 111-115.
- HAO Hu, LI Guangdong, SHI Yaowu, et al. Study on morphologies of Sn whisker[J]. Materials Science and Technology, 2010, 18(1): 111-115.
- [48] YE H, XUE S, PECHT M. Effects of thermal cycling on rare earth (Pr)-induced Sn whisker/hillock growth[J]. Materials Letters, 2013, 98(1): 78-81.
- [49] ILLÉS B, HORVÁTH B. Tin whisker growth from low Ag content micro-alloyed SAC solders[C]//IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology.

- IEEE, 2014: 152-157.
- [50] GEORGE E, PECHT M. Tin whisker analysis of an automotive engine control unit[J]. *Microelectronics Reliability*, 2014, 54(1): 214-219.
- [51] HAN S, OSTERMAN M, MESCHTER S, et al. Evaluation of effectiveness of conformal coatings as tin whisker mitigation[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2012, 41(9): 2508-2518.
- [52] SOOD B, OSTERMAN M, PECHT M. Tin whisker analysis of Toyota's electronic throttle controls[J]. *Circuit World*, 2011, 37(3): 4-9.
- [53] 朱艳, 陈梓琳, 岳赫乾, 等. 石墨烯对微焊点微观组织及性能的影响[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2020, 30(6): 671-675.
- ZHU Yan, CHEN Zilin, YUE Heqian, et al. Effect of graphene on microstructure and property of micro-joint[J]. *Journal of Heilongjiang University of Science & Technology*, 2020, 30(6): 671-675.
- [54] 王泽宇, 霸金, 马蔷, 等. 纳米材料增强复合钎料的研究进展[J]. *精密成形工程*, 2018, 10(1): 82-90.
- WANG Zeyu, BA Jin, MA Qiang, et al. Research progress on nanomaterial reinforced composite brazing filler[J]. *Journal of Netshape forming Engineering*, 2018, 10(1): 82-90.
- [55] TANG Y, LUO S M, HUANG W F, et al. Effects of Mn nanoparticles on tensile properties of low-Ag Sn-0.3Ag-0.7Cu-xMn solder alloys and joints[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 719: 365-375.
- [56] TANG Y, LUO S M, LI G Y, et al. Effect of Mn nanoparticles on interfacial intermetallic compound growth in low-Ag Sn-0.3Ag-0.7Cu-xMn solder joints[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 47: 1673-1685.
- [57] TANG Y, LUO S M, LI G Y, et al. Effects of Mn nanoparticle addition on wettability, microstructure and microhardness of low-Ag Sn-0.3Ag-0.7Cu-xMn(np) composite solders[J]. *Soldering and Surface Mount Technology*, 2018, 30(3): 153-163.
- [58] TANG Y, LUO S M, LI Z H, et al. Morphological evolution and growth kinetics of interfacial  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  and  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  layers in low-Ag Sn-0.3Ag-0.7Cu-xMn/Cu solder joints during isothermal aging[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47: 5913-5929.
- [59] 谭淇. Fe 或 Mn 对 SAC0307 钎料性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- TAN Qi. Effect of iron or manganese on the properties of SAC0307 solder[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [60] 潘英才. 锰掺杂对无铅焊料 Sn-0.3Ag-0.7Cu 界面反应及力学性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- PANG Yingcai. Effects of Mn doping on interfacial reaction and mechanical properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu lead-free solder[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [61] 甘贵生, 刘歆, 陈东, 等. 纳米镍颗粒对无铅焊料低温钎焊性能的影响[J]. *重庆理工大学学报*, 2017, 31(11): 64-70.
- GAN Guisheng, LIU Xin, CHEN Dong, et al. Effect of nano-Ni particles on the performance of joint with low-temperature soldering of lead-free solder[J]. *Journal of Chongqing University of Technology*, 2017, 31(11): 64-70.
- [62] 高源. 镍纳米颗粒对低银钎料的性能影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- GAO Yuan. Effect of nickel nanoparticles on the performance of low silver solder[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [63] 王涛, 甘贵生, 胡志兰, 等. 纳米 Ni 颗粒对焊锡膏的界面 IMC 影响[J]. *精密成形工程*, 2014(6): 122-126.
- WANG Tao, GAN Guisheng, HU Zhilan, et al. Influence of Ni nanoparticle on the interfacial intermetallic compounds of solder paste[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2014(6): 122-126.
- [64] 赵智力, 刘鑫, 李睿, 等. 纳米颗粒增强 SAC0307 锡膏焊点的分析[J]. *焊接学报*, 2018, 39(9): 95-98.
- ZHAO Zhili, LIU Xin, LI Rui, et al. Study on solder joint of SAC0307 solder paste reinforced by nano particles[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2018, 39(9): 95-98.
- [65] BAO Y, WU A, SHAO H, et al. Microstructural evolution and mechanical reliability of transient liquid phase sintered joint during thermal aging[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 51(4): 765-776.
- [66] CHENG S, HUANG C M, PECHT M. A review of lead-free solders for electronics applications[J]. *Microelectronics Reliability*, 2017, 75: 77-95.
- [67] TSAO L, CHANG S Y, LEE C I, et al. Effects of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  additions on microstructure development and hardness of Sn3.5Ag0.5Cu solder[J]. *Materials and Design*, 2010, 31(10): 4831-4835.
- [68] XING W Q, YU X Y, LI H, et al. Effect of nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  additions on the interfacial behavior and mechanical properties of eutectic Sn-9Zn solder on low temperature



- wetting and soldering of 6061 aluminum alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 695: 574-582.
- [69] CHANG S Y, TSAO L C, WU M W, et al. The morphology and kinetic evolution of intermetallic compounds at Sn-Ag-Cu solder/Cu and Sn-Ag-Cu-0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite solder/Cu interface during soldering reaction[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 23(1): 100-107.
- [70] WU J, XUE S, WANG J, et al. Effects of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles-doped on microstructure and properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu low-Ag solder[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(9): 7372-7387.
- [71] WU J, XUE S, WANG J, et al. Enhancement on the high-temperature joint reliability and corrosion resistance of Sn-0.3Ag-0.7Cu low-Ag solder contributed by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles (0.12wt%)[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(23): 19663-19677.
- [72] WU J, XUE S, WANG J, et al. Effect of thermal cycling on interfacial microstructure and mechanical properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu-( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles/Cu low-Ag solder joints[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 48(7): 4562-4572.
- [73] WU J, XUE S, WANG J, et al. Effect of in-situ formed Pr-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on interfacial microstructure and shear behavior of Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.06Pr/Cu solder joints during isothermal aging[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 799: 124-136.
- [74] WU J, XUE S, WANG J, et al. Coupling effects of rare-earth Pr and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the microstructure and properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu low-Ag solder[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 471-487.
- [75] LI Z H, TANG Y, GUO Q W, et al. Effects of CeO<sub>2</sub> nanoparticles addition on shear properties of low-silver Sn-0.3Ag-0.7Cu-xCeO<sub>2</sub> solder alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789: 150-162.
- [76] LI Z H, TANG Y, GUO Q W, et al. A diffusion model and growth kinetics of interfacial intermetallic compounds in Sn-0.3Ag-0.7Cu and Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5CeO<sub>2</sub> solder joints[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 818: 152893.
- [77] TANG Y, GUO Q W, LUO S M, et al. Formation and growth of interfacial intermetallics in Sn-0.3Ag-0.7Cu-xCeO<sub>2</sub>/Cu solder joints during the reflow process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 778: 741-755.
- [78] TSAO L C, WU M W, CHANG S Y. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the microstructure and bonding strengths of Sn0.7Cu composite solder BGA packages with immersion Sn surface finish[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 23(3): 681-687.
- [79] TSAO L C, HUANG C H, CHUNG C H, et al. Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles addition on the microstructural and mechanical properties of Sn0.7Cu nano-composite solder[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 545: 194-200.
- [80] 李振龙. TiO<sub>2</sub>纳米颗粒掺杂和焊点尺寸对无铅微焊点界面反应影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- LI Zhenlong. Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles addition and joint size on interfacial reaction of lead-free microscale solder joints[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [81] WU R W, TSAO L C, CHEN R S. Effect of 0.5wt% nano-TiO<sub>2</sub> addition into low-Ag Sn0.3Ag0.7Cu solder on the intermetallic growth with Cu substrate during isothermal aging[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(3): 1-8.
- [82] SKWAREK A, PTAK P, GÓRECKI K, et al. Microstructure influence of SACX0307-TiO<sub>2</sub> composite solder joints on thermal properties of power LED assemblies[J]. *Materials*, 2020, 13(7): 1563-1576.
- [83] PTAK P, GÓRECKI K, SKWAREK A, et al. The influence of soldering process parameters on the optical and thermal properties of power LEDs[J]. *Soldering and Surface Mount Technology*, 2020, 32(4): 191-199.
- [84] MIN Zhixian, QIU Yu, HU Xiaowu, et al. Effect of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nanoparticles size on the properties of Sn0.3Ag0.7Cu nano-composite solders and joints[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(4): 14726-14735.
- [85] 汪源. 纳米 Ag<sub>3</sub>Sn、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>颗粒对 Sn 基无铅焊料性能影响研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- WANG Yuan. Effect of Ag<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nanoparticle on properties of Sn-based lead-free solder[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [86] TIKALE S, PRABHU K N. Performance of MWCNT-reinforced SAC0307/Cu solder joint under multiple reflow cycles[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, 71: 2693-2698.
- [87] ZHU Z, CHAN Y C, CHEN Z, et al. Effect of the size of carbon nanotubes (CNTs) on the microstructure and mechanical strength of CNTs-doped composite

- Sn0.3Ag0.7Cu-CNTs solder[J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 727: 160-169.
- [88] 徐连勇, 张舒婷, 荆洪阳, 等. Ag-GNSs/SnAgCu 钎料纳米压痕变形行为研究[J]. 机械工程学报, 2018, 54(8): 151-156.
- XU Lianyong, ZHANG Shuting, JING Hongyang, et al. Research on the deformation behavior of Ag-GNSs/SnAgCu solders during nanoindentation tests[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(8): 151-156.
- [89] YIN L, ZHANG Z, ZUO C, et al. Microstructures and properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder doped with graphene nanosheets[J]. Journal of Materials science: Materials in Electronics, 2020, 31(3): 1861-1867.
- [90] YIN L, ZHANG Z, SU Z, et al. Effects of graphene nanosheets on the wettability and mechanical properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu lead-free solder[J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49(12): 7394-7399.
- [91] 王悔改, 张柯柯, 尹宸翔, 等. 微连接用碳基纳米颗粒增强无铅复合钎料的研究新进展[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(3): 15-26.
- WANG Huigai, ZHANG Keke, YIN Chenxiang, et al. Reviews on latest advances in carbon-based nano-particles enhanced lead-free composite solders for electronic micro-connection[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(3): 15-26.
- [92] SHEN J, TANG Q, PU Y, et al. Influence of POSS nano-particles on Sn-3.0Ag-0.5Cu-xPOSS/Cu composite solder joints during isothermal aging[J]. Journal of Materials science: Materials in Electronics, 2013, 24(12): 4881-4887.
- [93] SHEN J, PENG C, YIN H G, et al. Influence of minor POSS molecules additions on the microstructure and hardness of Sn3Ag0.5Cu-xPOSS composite solders[J]. Journal of Materials science Materials in Electronics, 2012, 23(9): 1640-1646.
- [94] LIU S, MA L, SHU Y, et al. Effects of POSS-silanol addition on whisker formation in Sn-based Pb-free electronic solders[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(1): 26-32.
- [95] 邵枫, 郭福, 刘彬, 等. 新型纳米结构颗粒增强无铅复合钎料性能[J]. 复合材料学报, 2010, 27(1): 144-149.
- TAI Feng, GUO Fu, LIU Bin, et al. Properties of new nano-structured particles reinforced lead-free composite solders[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(1): 144-149.
- [96] HU Y, MA L, GUO F. Influence of nano-particles on creep behaviors of Cu/Sn-0.3Ag-0.7Cu-xPOSS/Cu composite solder joints[C]// 2016 17th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), August 16-19, 2016, Wuhan, China. IEEE, 2016: 142-146.
- [97] WANG J J, WEI X C, ZHU W Q, et al. Study on low silver Sn-Ag-Cu-P alloy for wave soldering[C]// IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits. IEEE, 2013: 485-489.
- [98] 栗慧, 卢斌, 朱华伟. 微量磷元素对低银系无铅钎料抗氧化性能的影响[J]. 热加工工艺, 2012, 41(7): 143-145.
- LI Hui, LU Bin, ZHU Huawei. Effect of P on oxidation resistance of low-silver lead-free solder[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(7): 143-145.

作者简介: 孔祥霞(通信作者), 女, 1989 年出生, 博士, 讲师。主要研究方向为微电子封装焊点可靠性。

E-mail: xiangxia0502@163.com

孙凤莲, 女, 1957 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为绿色电子组装技术及可靠性。

E-mail: sunfengl@hrbust.edu.cn