

微电子封装低温 Sn-xBi-yM 合金钎料研究 现状与展望

赵 瑾¹, 籍晓亮¹, 贾 强¹, 王乙舒¹, 郭 福^{1,2}

(1. 北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124)

(2. 北京联合大学 机器人学院, 北京 100101)

摘 要: 小型化、多功能电子产品的发展使器件在封装和组装过程中面临热损伤和基板翘曲等问题。为了减小电子封装和组装过程对芯片和器件的热影响, 需要研究和开发低熔点的互连材料。锡铋 (Sn-Bi) 合金钎料由于低熔点、低成本、良好的润湿性和机械强度等特性受到了广泛关注, 但是其中脆性 Bi 相的偏析却不利于器件的长期服役可靠性。通过在 Sn-Bi 钎料中添加合金元素构成 Sn-xBi-yM 形式的合金钎料可以有效改善 Sn-Bi 合金钎料及其焊点的服役可靠性。本文从钎料合金化的角度出发, 分析并总结了不同合金元素对 Sn-Bi 钎料的熔点、润湿性、微观组织、机械性能、界面反应及可靠性的影响。并根据现有的研究成果, 展望了锡铋合金钎料未来的发展方向。

关键词: 低温无铅钎料; Sn-Bi 合金钎料; 综述

中图分类号: TG146.1⁴

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)04-1181-14

随着电子产品向高集成化、多功能化和多维化方向发展, 电子封装用互连钎料面临了新的需求^[1]。传统的电子封装钎料主要是锡铅共晶合金, 其较低的熔点 (183 °C)、良好的润湿性和机械性能是其得以广泛应用的基础。21 世纪初由于铅元素所造成的环境和健康等问题, 电子工业界开发了锡基无铅钎料并逐渐在消费电子封装领域取代了含铅钎料^[2]。

近年来, 微电子器件趋向小型化、多功能化发展, 先进三维封装技术因此受到了广泛关注。在三维封装中, 为实现高集成度的垂直互连, 需要通过多次回流^[3]。为了避免外层新一轮回流对内层已连接好的焊点产生热影响, 内层连接使用的钎料熔点要高于外层互连使用的钎料。因此, 需要研究和开发一系列不同熔点的钎料合金^[4-5]。目前, 高熔点的互连材料主要为高含铅量的 95Pb-5Sn 合金 (熔点为 350 °C), 而广泛应用的 Sn-Ag、Sn-Cu^[6]、Sn-Ag-Cu^[7] 等无铅钎料的熔点居中 (Sn-3.5Ag 共晶钎料熔点为 230 °C, Sn-3Ag-0.5Cu 钎料熔点为 217 °C^[7])。低熔点无铅钎料主要有 Sn-Bi^[8]、Sn-Zn^[9] 和 Sn-In^[10] 合金。Sn-Zn 共晶合金熔点 199 °C, 微观组织与 Sn-Pb 共晶合金类似, 但抗腐蚀性差^[11]。Sn-In^[12]

钎料熔点更低 (In-49Sn, 120 °C), 塑性优良, 但是强度低, 而且昂贵的 In 导致制造成本增加。

Sn-Bi 系钎料, 具有相对较低的熔点 (Sn-58Bi 共晶合金, 138 °C), 而且其具有和 Sn-Pb 合金相近的微观组织、润湿性、机械强度和较低的价格, 长期以来被大量研究^[13]。但是 Sn-Bi 合金钎料主要存在以下问题: (1) 由于 Bi 相是硬脆相, Sn-Bi 合金的塑性比 Sn-Pb 合金差^[14]; (2) 焊点热老化过程中, Bi 相偏聚在焊点界面处导致界面脆化^[15], 影响焊点的长期服役可靠性; (3) Sn-Bi 焊点的抗电迁移性能差^[16]。为了解决上述问题, 目前研究主要集中在降低钎料中 Bi 含量, 对钎料进行合金化, 并将其定义为 Sn-xBi-yM 合金钎料 (其中 x、y 为质量分数)。

本文从熔点、润湿性、微观组织、力学性能、界面反应、可靠性这 5 个方面综述了 Sn-xBi-yM 合金钎料的发展现状及研究成果, 并据此展望了 Sn-Bi 基低温无铅钎料的未来发展方向。

1 Sn-xBi-yM 的熔点

在电子封装领域, 熔点和熔化温度范围是选择互连钎料时考虑的首要特性。较低的熔点和较窄的

收稿日期: 2023-04-27

基金项目: 国家自然科学基金 (52001013); 北京市教委-市联合基金 (KZ202210005005); 中国博士后科学基金 (2022M710271)

作者简介: 赵 瑾, 男, 1999 年生, 硕士生, 北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124, 电话: 010-67396614, E-mail: jin.z@emails.bjut.edu.cn

熔化温度范围有利于回流。Bi 相的占比 (x) 和合金元素种类 (M) 均会影响 Sn-Bi 合金的熔点和熔化温度范围。

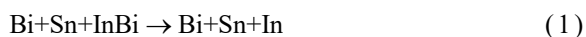
由 Sn-Bi 二元相图 (图 1 所示) 可知, 锡铋合金主要分为 4 类: 非共晶合金 ($\text{Bi} \leq 21\%$, 质量分数, 下同)、共晶合金 ($\text{Bi}=58\%$)、亚共晶合金 ($21\% < \text{Bi} < 58\%$) 与过共晶合金 ($58\% < \text{Bi} < 100\%$)。其中共晶合金的熔化温度范围最窄, 这是 Sn-58Bi 共晶合金被研究最多的原因之一。当 Bi 含量远离共晶点时, 合金熔点开始升高。Dirasutisna 等人^[17]用 DSC 测量了 Sn- x Bi 系钎料 (Sn- x Bi- y M) 的熔点 (见表 1), 发现在共晶成分附近的合金熔点增幅较小 (10°C 以内)。这说明, 在保证锡铋合金低熔点的前提下, 可适当降低 Bi 相含量以增强 Sn-Bi 的塑性。

Sn- x Bi- y M 合金钎料的熔点除受 Bi 含量影响外, 还受到合金元素 M 种类的影响。添加的合金元素主要有: Ag、Zn、In、Al、RE 等。Wang 等人^[18]发现, 3% In 和 4% Ag 复合添加到 Sn-58Bi 中会降低其熔点, 这主要是因为其中生成了 Ag_3Sn 金属间化合物 (IMC) 和 In-Bi 相。类似地, Ding 等人^[19]制备了 Sn-15Bi- x Ag 合金, DSC 曲线如图 2 所示, 峰的起始位置表示熔点大小。随着 Ag 添加量的增多, 合金熔点先升高后降低。以上现象主要因为: 外来原子进入合金破坏原有金属键, 生成 Ag_3Sn IMC, 增加了合金内能, 导致熔点下降。Yang 等人^[20]研究了 Sn-58Bi- x Ag 的热性能, 发现 DSC 曲线上出现了明显的放热峰, 表明 Ag 的加入降低了熔点。他认为添加 Ag 后生成的 Ag_3Sn IMC 可作为一种异质形核点, 其破坏了 Sn-Bi 共晶合金中的金属键, 降低了过冷度 (表现为一个放热峰), 促进了合金的形核。

添加 Zn 元素对 Sn-Bi 合金的熔点几乎无影响。Zhou 等人^[21]发现, 添加 Zn 并降低 Bi 含量后合金

的熔点波动较小。Chen 等人^[22]研究了 Sn- x Bi-2Zn 和 Sn- x Bi-3Zn 合金的热性能, 发现少量 Zn 加入后熔点略微升高 (见表 1)。这种微小的变化归因于 Sn-Zn 之间的共晶反应影响了 Sn-Bi 共晶, 表现为 DSC 曲线上随温度降低出现预共晶峰 (如图 3 所示)。无独有偶, Li 等人^[23]对 Sn-15Bi- x Zn 的热性能研究结果表明, 受到 Sn-Zn 共晶的影响, 出现了新的 Sn-Bi-Zn 三元液相峰。因此, Li 的发现明确了 Chen 等人提出的预共晶峰对应了 Sn-Bi-Zn 三元相的生成。

添加 In 后, 研究人员发现 Sn-Bi 合金的熔点大幅度降低。Li 等人^[24]对 Sn-Bi-In 的研究发现, 在锡铋共晶峰前存在一个固相反应的小峰, 固相反应方程如下:



In 是少的能与 Bi 形成 IMC 的元素, 但 In-Bi 相很难被观察到。这是因为随着温度升高, 由 In-Bi 相分解出的 In 固溶于 β -Sn 相和 Bi 相中。从图 4 中可看出, InBi 相在不同 Bi 含量的合金中都存在。因此, Sn-Bi 合金熔点降低归因于固相反应产生的 InBi 相。

其他金属元素如 Cu、Ti、Al、Ce、Re 对 Sn-Bi 合金熔点的影响见表 1。例如, Sn-58Bi 在添加 Cu 后熔点先降后升, 这与 Cu 和 Sn 生成复杂的 IMC 有关^[25]。添加少量 Sb 则能大幅度提高 Sn-Bi 的熔点, 而添加微量稀土元素对熔点改变不大, 主要对合金的组织性能有影响^[26]。

将上述所涉及到的 Sn- x Bi- y M 复合钎料的熔点归纳总结, 见表 1。在 Sn- x Bi- y M 合金钎料中:

(1) 合金的熔点主要受 Sn、Bi 元素的占比影响, 而且随 Bi 含量的增加 (x 值增大), 熔点先降后升。

(2) 能与 Sn-Bi 合金反应的合金元素都能一定程度上影响合金熔点。

(3) 除了 Sb 和 In 外, 其他元素并不会大幅度改变 Sn-Bi 合金的熔点。

2 Sn- x Bi- y M 的润湿性

作为微电子封装用钎料, Sn- x Bi- y M 合金钎料的可焊性 (润湿性) 也是需要考虑的主要性质之一。钎料的润湿行为主要为液态钎料在固态基板表面的铺展现象, 润湿性越好则润湿角越小、铺展面积越大、速度越快。因此评估钎料润湿性的参数为: 接触角、界面张力和铺展面积^[32]。

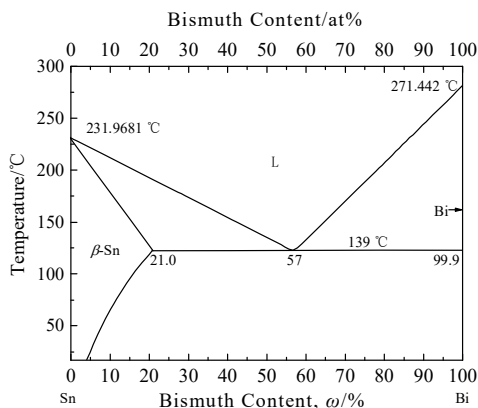


图 1 Sn-Bi 二元合金相图^[2]

Fig.1 Phase diagram of Sn-Bi binary alloy^[2]

表 1 Sn-xBi-yM 合金的熔点
Table 1 Melting point of Sn-xBi-yM alloys

Composition of alloy solder/Sn-xBi-yM, ω/%	Melting range/℃	Annotation
Sn-58Bi	139	Fixed melting range
Sn-0Bi	235.1	Melting point of pure Sn ^[17]
Sn-10Bi	220.3	Melting point estimated by heat flow ^[17]
Sn-15Bi	214.6	Average value ^[19]
Sn-30Bi	143.4	Melting point estimated by heat flow ^[17]
Sn-52Bi	142.3	Melting point estimated by heat flow ^[17]
Sn-70Bi	143.7	Melting point estimated by heat flow ^[17]
Sn-58Bi-3In	119.9-140.5	Solid phase line-liquid phase line ^[18]
Sn-58Bi-0.5Ag	129.5-137.9	Solid phase line-liquid phase line ^[20]
Sn-58Bi-1Ag	129.7-137.2	Solid phase line-liquid phase line ^[20]
Sn-58Bi-2Ag	131.0-137.4	Solid phase line-liquid phase line ^[20]
Sn-58Bi-3Ag	131.3-137.3	Solid phase line-liquid phase line ^[20]
Sn-58Bi-4Ag	138.1-145.5	[18]
Sn-58Bi-4Ag-3In	116.9-138.1	[18]
Sn-38Bi-2Zn	132.0	Solid phase line temperature ^[22]
Sn-45Bi-2.6Zn	133.3-147.1	Solid phase line-liquid phase line ^[21]
Sn-40Bi-2Zn	133.4	Solid phase line temperature ^[22]
Sn-44Bi-2Zn	133.5	Solid phase line temperature ^[22]
Sn-39Bi-3Zn	133.6	Solid phase line temperature ^[22]
Sn-41Bi-3Zn	133.6	Solid phase line temperature ^[22]
Sn-43Bi-3Zn	133.6	Solid phase line temperature ^[22]
Sn-52Bi-0.05-0.14 Al	144.4-144.1	Melting point estimated by heat flow ^[17]
Sn-52Bi-0.19-0.25Al	144.5-144.6	Melting point estimated by heat flow ^[17]
Sn-44Bi-1.8Sb	141.9-180.5	Solid phase line-liquid phase line ^[27]
Sn-48Bi-1.8Sb	140.9-172.7	Solid phase line-liquid phase line ^[27]
Sn-52Bi-1.8Sb	140.6-152.0	Solid phase line-liquid phase line ^[27]
Sn-40Bi-0.1Cu	125.1-147.1	Solid phase line-liquid phase line ^[28]
Sn-40Bi-2Zn-0.1Cu	127.7-150.8	Solid phase line-liquid phase line ^[28]
Sn-58Bi-0.5Ti	134.4-138.9	Values during cooling and heating ^[29]
Sn-58Bi-1Ti	134.4-139.2	Values during cooling and heating ^[29]
Sn-58Bi-0.5La	137.8	Eutectic temperature ^[30]
Sn-58Bi-0.1RE	136.2-139.7	Solid phase line-liquid phase line ^[26]
Sn-58Bi-0.5Ag-0.1RE	136.6-139.1	Solid phase line-liquid phase line ^[26]
Sn-58Bi-0.5Ce	137.3	Eutectic temperature ^[31]

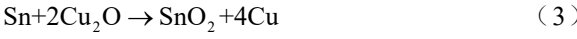
液态钎料的润湿过程如图 5 所示，图中三界面间的界面张力可用下列杨氏方程来描述^[33]：

$$\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lg}} \times \cos \theta \tag{2}$$

其中， γ_{sg} 表示固气相间的界面张力， γ_{sl} 表示固液相间的界面张力， γ_{lg} 代表液气相间的界面张力， θ 为液相与固相间的接触角。接触角的大小代表液态钎料润湿性能的好坏。

除了 Sn 和 Cu 之间的冶金反应生成 Cu_6Sn_5 和

CuSn_3 促进润湿外，Sn 基钎料与电子封装常用的 Cu 基板之间润湿的驱动力也依靠下列反应^[34]：



上式说明 Sn 基钎料和 Cu 基板间的化学反应能够去除 Cu 板表面的氧化层，促进润湿。

在 Sn-Bi 钎料中，仅有 Sn 能与 Cu 发生化学反应润湿，但钎料润湿性并不是随 Sn 含量增多而升高的。如图 6 所示，Sn 含量低于 50% 时，钎料的铺展面积

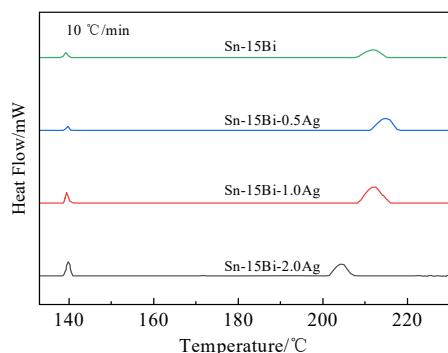


图 2 Sn-15Bi-xAg 的 DSC 曲线

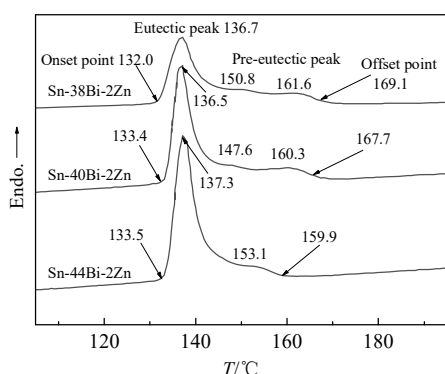
Fig.2 DSC curves of Sn-15Bi-xAg^[19]

图 3 Sn-xBi-2Zn 的 DSC 曲线 (预共晶峰)

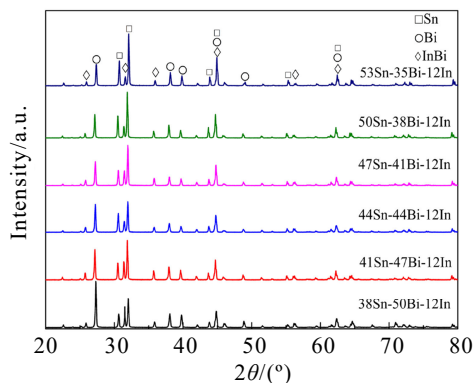
Fig.3 DSC curves of Sn-xBi-2Zn (pre-eutectic peak)^[22]

图 4 不同 Sn-Bi-In 合金的 XRD 图谱

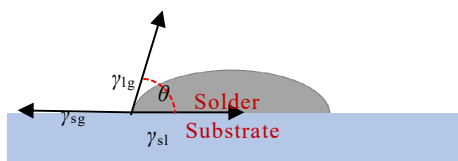
Fig.4 XRD patterns of different Sn-Bi-In alloys^[24]

图 5 液态钎料润湿基板示意图

Fig.5 Diagram of liquid brazing wetting base plate

随 Sn 含量的升高而变大, 因为焊接过程中 Cu 基板中原子会向钎料基体扩散, 在界面与 Sn 反应成 Cu_6Sn_5 , 形成冶金结合, 促进了化学润湿。但当 Sn 含量超过 50% 时, 因 Sn 和 Cu 原子之间强烈的界面反应, 反而阻碍了钎料的铺展^[30]。

Sn-15Bi 合金作为与锡铅合金润湿性和熔点最接近的钎料, 曾被大量研究^[35]。Wang 等人^[35]对比研究了 Sn-15Bi 和 Sn-40Pb 钎料的润湿性, 结果如图 7。在相同条件下, Sn-15Bi 的润湿力比 Sn-40Pb 小、润湿时间比 Sn-40Pb 长, 说明 Sn-15Bi 的润湿性能仍不及锡铅合金。

改善钎料润湿性的途径主要有: 改变钎料性质、选择合适的焊接工艺、调控基板材料的表面状态等。其中改变钎料性质主要为钎料合金化 (如 Sn-xBi-yM 合金钎料), 润湿性主要取决于钎料基体 Sn-Bi 和合金元素 M 的种类。

首先合金元素会改变液态钎料的表面张力。Yang 等人^[33]发现在 Sn-20Bi-xAl 钎料中, Al 游离在钎料表面并被氧化成膜增大了钎料的表面张力 (γ_{lg}), 降低了润湿性。Ding 等人^[19]发现, 在 Sn-15Bi 中添加 Ag 后, 由于 Ag_3Sn 的生成, 钎料润湿性能提高。对于钎料的润湿性能的定量表征, 除接触角外, 还有“平衡接触扩散率”。由 Shen 等人在研究 Sn-40Bi-Zn-Cu 钎料时提出。平衡接触扩散率由下列公式定义^[36]:

$$S = \frac{D-H}{D} \times 100\% \quad (4)$$

式中, S 代表扩散率, D 是熔融焊料球的直径, H 是熔融焊料的高度。

相较于用凸点测量钎料的润湿角 θ , 平衡接触扩散率 S 更多地用于表征焊球的润湿性。Shen 等人^[36]用上述公式计算得出: 单独添加 Cu 促进铺展, Zn 则相反, 同时添加 Cu、Zn 则阻碍铺展。这要归因于 Cu、Zn 同时加入形成的 Cu_5Zn_8 改变了钎料表面

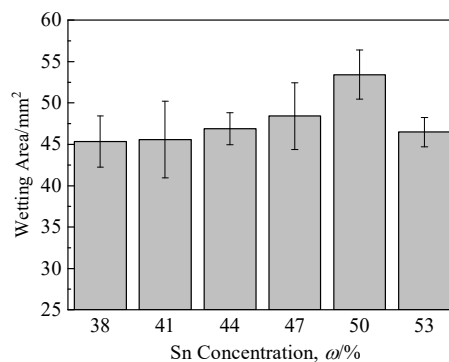


图 6 润湿面积与锡含量的关系

Fig.6 Relationship between wetting area and tin concentration^[24]

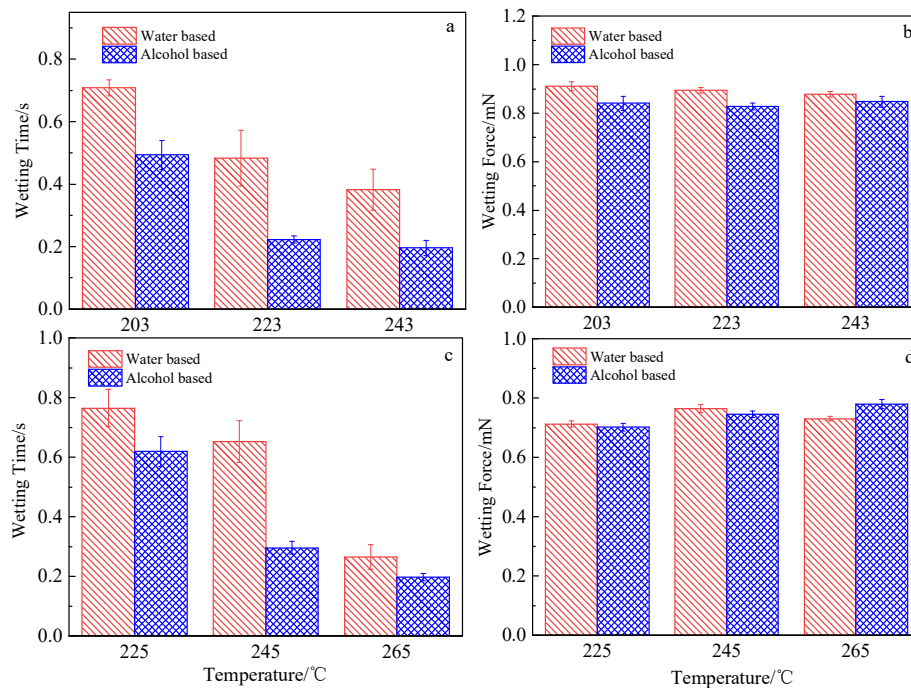


图7 Sn-40Pb 和 Sn-15Bi 的润湿时间、润湿力

Fig.7 Wetting time (a, c) and wetting force (b, d) of Sn-40Pb (a, b) and Sn-15Bi (c, d)^[35]

张力 γ_{lg} 。但 Zn 元素单独加入则易被氧化成膜（类似添加 Al），增大了 γ_{lg} 。Zn 与 Cu 生成的 IMC 虽促进了化学润湿，但是阻碍了 Sn 与 Cu 的化学反应。

与其他金属元素不同，稀土元素对润湿性改善显著。Dong 等人^[26]发现在 Sn-58Bi-RE 中，由于 RE 元素的表面活性作用，其聚集在液态钎料表面，降低了表面张力 γ_{lg} 和固液界面张力 γ_{sl} 。但是应控制稀土元素的添加量，Zhang 等人^[27]发现 Sn-58Bi-Sb 铺展面积随 Sb 的添加量先增后减。这是因为少量 Sb 可以降低界面张力，但过量添加后 Sb 易与 Cu 反应，进而阻碍 Sn 基体的铺展。

总之，在一系列的 Sn-xBi-yM 钎料中，依据 Bi 含量和添加 M 的不同，其对润湿性的影响主要可以归结为以下几点：

(1) Sn 与 Cu 间的化学反应润湿对锡铋合金整体润湿性起主导作用，但 Sn 含量超过 50% 后钎料的润湿性会恶化。

(2) 除 Al、Zn 等易被氧化元素外，其他金属元素尤其是稀土元素，在少量添加时均会改善润湿性。

3 Sn-xBi-yM 合金的微观组织和机械性能

3.1 微观组织

合金的组织结构决定了其性能，故合金元素会通过改变 Sn-Bi 合金的微观组织进而影响其服役性能。首先，Sn-Bi 合金中的锡（ β -Sn 四方结构）

和铋（六方）在回流温度范围内都以单相存在（即无相变），其组织根据图 1 的二元相图可分为以下 3 类：共晶组织、 β -Sn 固溶体、富 Bi 相。

Sn-xBi-yM 合金钎料中不同 Bi 含量对应的组织也不同。非共晶的锡铋合金组织：主要由 β -Sn 枝晶（灰色基体）和双相的共晶（网状组织）组成，其中灰色为 Sn 相，白色为 Bi 相^[19]，如图 8 所示。

图 9 为 Sn-58Bi 共晶合金组织，黑色的 Sn 相和白色的富 Bi 相交替成网层状组织，部分 Sn 相因非平衡凝固偏析形成一次枝晶^[37]。由于 Sn 与 Bi 相金属属性及相生长动力学机理上的差异，Sn-Bi 共晶通常呈现无规则状共晶组织。

图 10a 为 Sn-90Bi 过共晶组织^[34]。此时 Bi 含量很高，已观察不到共晶组织。图中的灰色相为 Sn 相，白色 Bi 相弥散其中。图 10c 为 Sn-30Bi 亚共晶

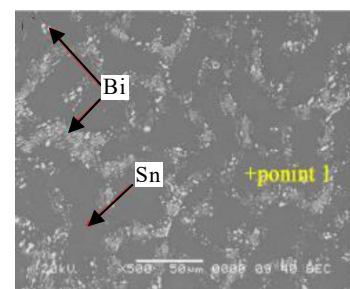


图8 Sn-15Bi 的微观组织

Fig.8 Microstructure of Sn-15Bi^[19]

组织, 视野左下为先析出的 β -Sn, 基体组成分别为脱溶析出的富 Bi 相和共晶组织。相较于非共晶成分, 此时 Bi 相含量明显变多。

总之, 在上述不同成分的合金中, 共晶合金分布相较于其他成分更均匀、细小。但其中硬脆的富 Bi 相会危害焊点的机械性能和服役可靠性^[38], 所以, 对于 Sn58Bi 合金来说, 其中 Bi 相的组织形态是关键。

由霍尔-佩奇公式可知, 金属中更细的晶粒尺寸可获得更高的屈服强度, 因此钎料合金都期望获得细小和均匀的组织。对于合金组织细化方法主要可分为: 快速凝固^[39]、冷加工变形处理^[40]、外加电场^[41]、磁场^[42]、超声波场^[43]及其复合场^[44]等物理方法。其中冷变形处理法主要用于存在多个固态相变的金属(例如, 铁-碳合金), 外加场则多运用于镁铝合金。对于熔点和强度低得多的钎料合金, 主要的细化方式还是化学细化法: 最典型的就是添加形核剂, 利用颗粒的异质形核达到细化作用。对 Sn-Bi 钎料进行合金化, 其对微观组织的影响机理类似于化学细化法^[45]。

合金元素对 Sn-Bi 共晶组织的细化效果明显。Zhou 等人^[37]向 Sn-58Bi 中分别添加了 In 和 In+Zn, 发现 In 单独添加减少了共晶组织, 增加了先共晶 Sn 枝晶。In+Zn 复合添加则能细化共晶组织, 归因于针状薄片 Zn 相的异质形核作用。更显著是, Mokhtari 等人^[46]发现向 Sn-58Bi 中添加少量 Ni 后共

晶组织细化并变为规则共晶, 如图 11 所示。

添加 Cr 后也获得了规则共晶组织, 如图 12 所示。Sn-58Bi-yCr 的显微组织显示出了逐渐细化且明显的“规则共晶”(图中白圈标识)结构^[47]。这要归因于生成的 CrSn_2 相 IMC, 其消耗了钎料中的 Sn 导致 Bi 浓度升高, 最终形成了此结构。并且, 得益于 CrSn_2 的异质形核作用, 共晶组织得到细化。

以上研究表明, 能与基体反应生成 IMC 的合金元素能够显著改变 Sn-Bi 合金的组织。例如, 向 Sn-58Bi 合金中添加能与 Sn 反应的合金元素 Ag 和 Cu 后, 共晶组织出现鱼骨状规则化转变^[48]。同时, Yang 等人^[20]研究 Sn-58Bi-Ag 钎料时发现共晶间距获得了细化。不同的 Ag 添加量影响了生成的 Ag_3Sn 的形态。如图 13 所示, 添加 1% Ag 时, ϵ - Ag_3Sn 相的尺寸约为 $1\ \mu\text{m}$, 分布于 Sn 相中; 添加 3% 时,

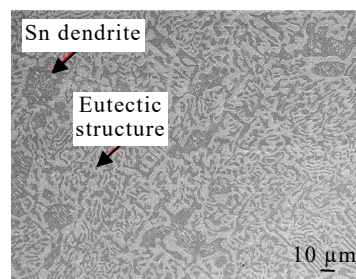


图 9 Sn-58Bi 的微观组织

Fig.9 Microstructure of Sn-58Bi^[37]

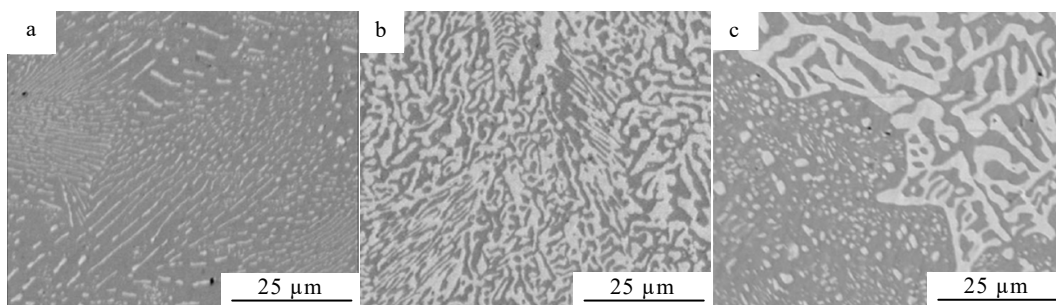


图 10 Sn-90Bi、Sn58Bi、Sn-30Bi 的微观组织

Fig.10 Microstructures of Sn-90Bi (a), Sn58Bi (b), and Sn-30Bi (c)^[34]

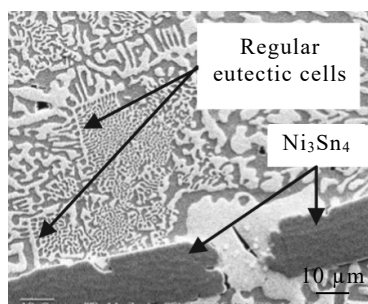


图 11 Sn-58Bi-0.5Ni 的微观组织

Fig.11 Microstructure of Sn-58Bi-0.5Ni^[46]

IMC 尺寸约为 $50\ \mu\text{m}$, 分布于共晶组织中。在进一步测量 IMC 和 β -Sn 的相对取向关系后, 发现细化原因为 ϵ - Ag_3Sn 作为异质形核点, 与规则组织相竞争。IMC 在低 Ag 添加量中并不明显。不过随 Ag 添加量增加, IMC 浮现, “鱼骨”结构被破坏。

综上, 合金元素对组织的影响取决于该金属是否能与 Sn-Bi 基体发生反应。

(1) 反应型元素加入后消耗 Sn 生成 IMC, 影

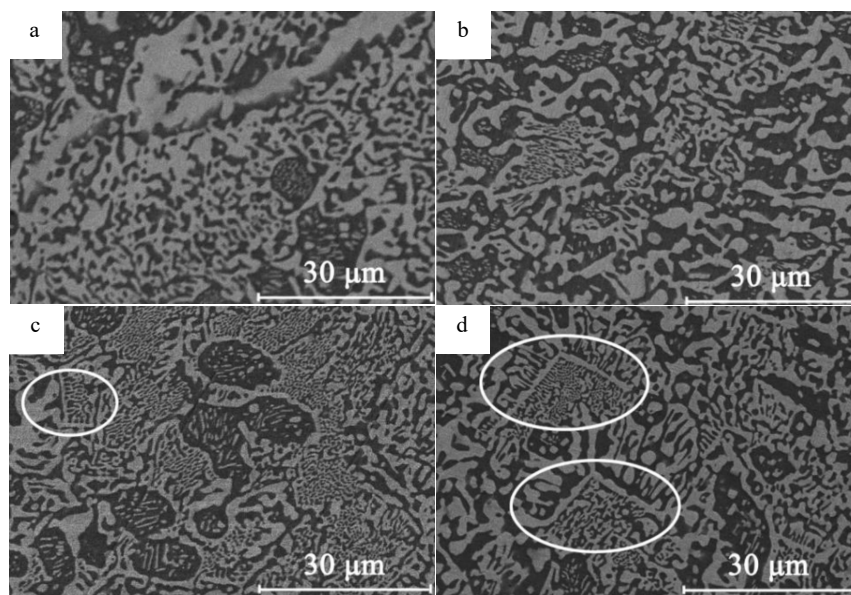


图 12 Sn58Bi, SnBi-0.1Cr, SnBi-0.2Cr 和 SnBi-0.3Cr 焊料的 BSE 图像

Fig.12 BSE images of microstructure in Sn58Bi (a), SnBi-0.1Cr (b), SnBi-0.2Cr (c), and SnBi-0.3Cr (d) solders^[47]

响扩散形成规则共晶结构 (Ni、Ag、Cr、Cu 等元素), 同时因 IMC 的异质形核作用, 组织得到细化。

(2) 不发生反应也不固溶的元素 (Sb、Zn) 也通过异质形核作用细化共晶组织。

(3) In 能与 Sn 反应, 但多固溶于 Sn-Bi 双相中导致其无细化效果。

为了产生最佳的组织细化效果, 合金元素的添加量都小于 1%。合金元素与对 Sn-Bi 组织的影响总结如表 2 所示。

3.2 机械性能

Sn-Bi 合金钎料的强度高, 但 Bi 相的脆性大^[49]、导致合金的塑性差^[15]。添加合金元素后的 Sn-xBi-yM 合金组织发生了变化, 其必然会对性能产生影响, 本节从 Sn-xBi-yM 合金组织和性能的关联出发, 综述了合金元素对锡铋钎料机械性能的影响。

Sn-Bi 合金钎料中硬脆的 Bi 相导致两相间结合力弱, 结果钎料的塑性差和抗跌落性能差。Sliva 等人^[50]发现向 Sn-34Bi 中添加 Cu 元素后, 合金的断裂模式由脆性断裂转变为韧性断裂。类似地, In 和 Ag 同时添加到 Sn-58Bi 中后其钎料的抗跌落性能变好, 归因于 In 的增塑作用和 Ag₃Sn 的细化效果^[51]。

依据霍尔-佩奇公式, 前文中具有细化效果的元素都能增加合金钎料的强度, 但对塑性的改善却不一致。Mokhtari 等人^[52]发现 Sn58Bi-Ni 的断裂伸长率较未添加降低一半, 而 Sn58Bi-In 的断后伸长率

表 2 不同第三组元对锡铋合金组织的影响

Table 2 Effect of different third components on the structure of Sn-Bi alloy

Third group element	Effect
In	Enlargement of β -Sn dendrites
Zn	Needle-flake Zn, refinement of eutectic-structure and Sn dendrites
Ni	Refinement and production of regular eutectic-structure and IMC, no obvious Sn dendrites
Sb ^[49]	Slightly refined eutectic-structure
Ag ^[48]	Oriented refinement of regular eutectic, Sn dendrites become smaller and elongated IMC generation
Cr	Similar to Ni, with presence of Sn dendrites and IMC
Cu ^[48]	Similar to Ag, the microstructure is regularly refined, the Sn phase becomes smaller, and elongated IMC is generated along grain boundaries

却提高了 1 倍。与此不同的是, Sn58Bi-Cr 中的“规则状”共晶组织可牺牲强度来换取塑性 (如图 14 所示)。这得益于细化的组织具有更多的相界, 其能在变形过程中容纳更多的位错, 减少应力集中, 增加变形能力^[47]。

由于 Sn 的滑移系比 Bi 多, 位错更易在 Sn 相中滑移。Sn 相和 Bi 相间力学性能的差异导致位错在二者之间传递时发生困难, 位错因此会堆积在相界处。Cu、Cr 等元素细化了 Sn-Bi 合金的共晶组织, 产生了更多的相界, 进而容纳了更多的位错, 因此改善了合金的塑性^[53]。

除了细化 Sn-Bi 合金的组织之外, 研究人员还

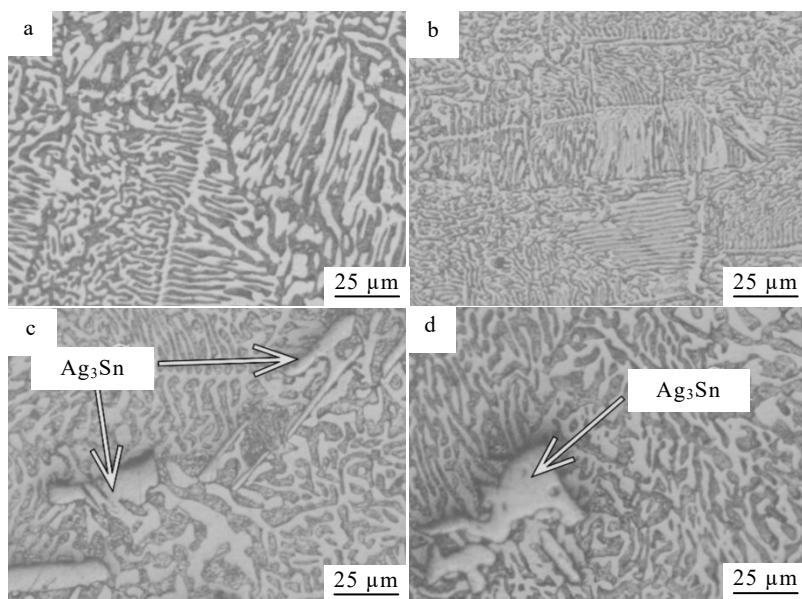
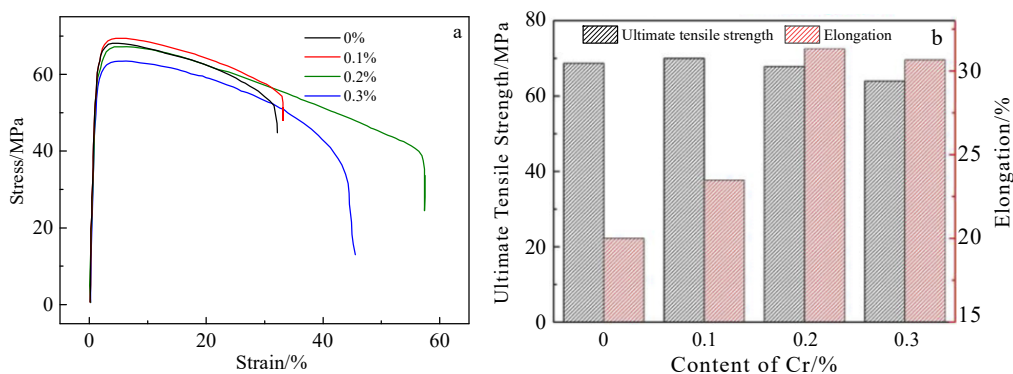


图 13 Sn-58Bi-xAg 的金相显微镜图像

Fig.13 Metallographic microscope images of Sn-58Bi-xAg alloys: (a) Sn-58Bi-0.5Ag, (b) Sn-58Bi-1Ag, (c) Sn-58Bi-2Ag, and (d) Sn-58Bi-3Ag^[20]图 14 SnBi-xCr ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 焊料板的应力-应变曲线及不同 Cr 含量焊料合金的极限抗拉强度和伸长率Fig.14 Stress-strain curves of SnBi-xCr ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) solder slabs (a) and ultimate tensile strength and elongation of solder alloys with different contents of Cr (b)^[47]

提出了其他改善 Sn-Bi 合金塑性的方法。例如，加 In 后合金的共晶组织略微粗化，但仍具有塑性改善效果。Zhou 等人^[37]提出了“固溶软化”来解释这一现象。他们发现 In+Zn 复合添加到 Sn58Bi 合金中相比单独添加 Zn，合金的塑性得到了改善。这要归因于 Zn 细化共晶组织和 In 的固溶软化效果。当添加量较少时，In 不与钎料基体反应成 IMC，而是固溶在 Sn 相中。这种固溶行为减少了 Bi 在 Sn 中的固溶度，并降低了 β -Sn 的键能，使得位错更易发生滑移，故称作“固溶软化”效应。

此外，改善 Sn-Bi 合金塑性的方法改善 Sn-Bi 合金塑性的方法还有诱发 Bi 相生成晶内孪晶^[54]。

如图 15 所示，当向 Sn-58Bi 中添加 Te 后，降低了 Bi 的堆垛层错能，因此脆性的六方 Bi 相容易产生变形孪晶。形成孪晶的过程一方面能承载少量的变形，另一方面可提高 Bi 相中的施密特因子，激活 Bi 中更多的滑移系。

综上所述，在 Sn-xBi-yM 钎料合金中，合金元素改善 Sn-Bi 塑性的机理主要为：

- (1) 组织细化增加相界面，界面容纳更多位错；
- (2) In 的“固溶软化”效应，软化 Sn 相；
- (3) Te 诱发 Bi 相产生孪晶，增加变形量。

4 Sn-xBi-yM 焊点的界面反应

Sn-xBi-yM 合金钎料的应用性能不仅与钎料本身有关,而且与其焊接后产生的焊点也有关。焊点的界面反应是决定性能的关键。这是因为微子元件的失效多数发生在焊点^[55]。根据前文,钎料在基板上的润湿主要分为物理润湿和化学润湿。界面 IMC 不仅可增加钎料的化学润湿,而且可以实现冶金结合增加焊点强度。因此,界面反应生成的 IMC 的种类、形貌和厚度与该界面的性能和可靠性紧密相关。

在常见的 Sn-xBi/Cu 焊点中,界面 IMC 主要为 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn ,其化学反应方程如下^[56],首先钎料中的 Sn 原子直接与基板中的 Cu 原子反应生成 Cu_6Sn_5 :



Cu_6Sn_5 不稳定,随着回流温度的上升或回流时间的延长,其会由“贝壳状”向“层状”转变。组成上 Cu 原子向 Cu_6Sn_5 中扩散导致 Cu_3Sn 在靠近 Cu 基板侧形成,这降低了界面可靠性和机械性^[57]。反应方程为:



随温度继续上升,2 种界面 IMC 厚度增加。Bi 不与 Cu 反应,在上述反应后,剩余的 Bi 会在界面处偏聚,阻碍 Cu_3Sn 的生成从而使得 Cu_6Sn_5 层变厚^[58]。 Cu_6Sn_5 层导致界面脆化,降低了接头机械性能^[59]。

界面性能主要与存在的几种界面缺陷有关。在 Sn58Bi/Cu 界面中,主要存在 Cu_3Sn 、空洞和偏聚的 Bi 相^[60]。Hu 等人^[60]指出空洞的产生是因为温度升高和焊接时间延长导致更充分的界面反应。此外,Bi 的偏析主要有 2 个原因:(1)温度上升后 Bi 原子扩散加快,从钎料扩散至 Cu_6Sn_5 ,饱和后再扩散至 Cu_3Sn 中,最终因 Bi 与 Cu 不互溶而停止。(2)Bi 在 Cu_6Sn_5 中的溶解度大于 Cu_3Sn , Cu_3Sn 的生成消耗了 Cu_6Sn_5 ,导致之前溶解的 Bi 脱溶偏聚^[61]。

对于 Sn-xBi-yM/Cu 焊点,界面结构受到合金

元素 M 的影响。Gain 等人^[62]研究了 Sn-58Bi-0.5Ni(nano)/Cu 的界面,发现在长时间回流后 Cu_3Sn 的生成被抑制,如图 16 所示。添加 Ni 的焊点中生成了比 Cu_6Sn_5 更稳定的 (Cu, Ni)-Sn IMC,这阻碍了反应 (6) 的发生。和 Ni 的效果类似,在 Sn-32Bi-6Ga/Cu 焊点界面中,Cu 更易与 Ga 反应,故在回流初期只生成 CuGa_2 而没有 Cu_6Sn_5 ^[63]。

阻碍界面元素的扩散。Hu 等人^[64]发现在 Sn58Bi4Ag/Cu 焊点中,Ag 会扩散到 Cu 基板表面形成 Cu-Ag 层。这阻碍了 Bi 向 Cu 及 IMC 层的扩散,降低了 IMC 层厚度并改善了界面脆性。类似地,Song 等人^[65]发现,Cr 加入后也具有阻碍 Bi 扩散的效果。

Sn-xBi-yM 焊点界面的改性不仅能通过合金化钎料来实现,而且也可以通过改变基板来实现。例如,可在合金化钎料的同时也对基板进行处理,构成 Sn-xBi-yM/Cu(N)焊点,其中 N 代表对基板进行的特定处理。这种处理主要为基板表面处理,如 Zhang 等人^[66]对 Sn58Bi/Cu 中的 Cu 板进行了表面洁净和镀金,得到了均匀分布的 IMC 层 (AuSnBi) 和较少的空洞率。鉴于合金元素的改善效果,Hu 等人^[67]对基板进行了镀镍处理 (Sn58Bi/Cu-xNi 焊点),他们发现镀 Ni 后界面无 Cu_3Sn ,且原有的 IMC 形貌被优化。利用 Cu 基板结构和形态对界面的影响,Shang 等人^[68]实现了对于 Cu 基板的单晶和多晶形态的调控,发现 Cu_3Sn 在多晶 Cu 基板上比在单晶 Cu 上生长更快。Ma 等人^[69]提出,通过在基板上预置含 Sn 的单晶 IMC 形核剂可调控上方钎料中 Sn 晶粒的 c 轴取向。

综上,利用钎料合金化和基板表面处理可以有效地解决 Sn-Bi/Cu 焊点界面中存在的 Bi 扩散和界面 IMC 粗化问题:

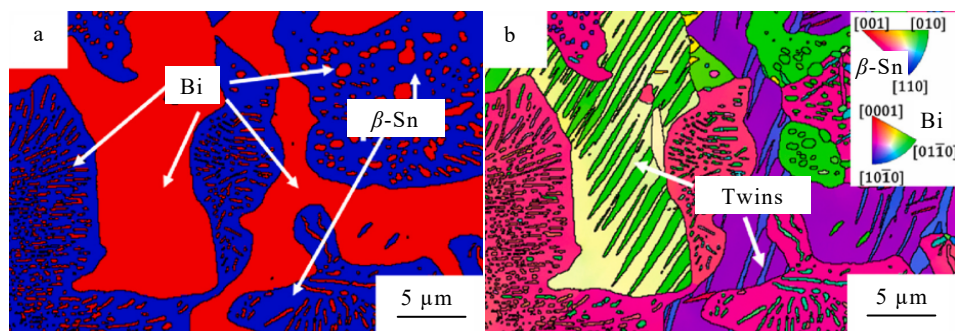


图 15 Sn-58Bi-1Sb-1Te 中的 Bi 相中的双棱镜状孪晶

Fig.15 Twins in Bi phase in Sn-58Bi-1Sb-1Te^[54]

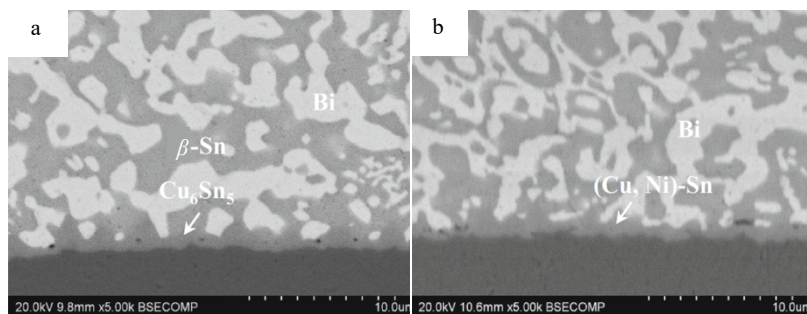


图 16 在 180 °C 下 Cu 衬底上反应 5 min 时 Sn58Bi 和 Sn58Bi0.5Ni 焊点的 SEM 图像

Fig.16 SEM images of Sn58Bi (a) and Sn58Bi0.5Ni (b) solder joints on Cu substrate after reaction at 180 °C^[62]

(1) 合金元素取代原 Cu_6Sn_5 中的 Sn, 抑制了 Cu_3Sn 的生成, 降低了 IMC 层厚度。

(2) 合金元素阻碍 Bi 的扩散, 减少了界面的 Bi 富集。

(3) 基板表面处理, 通过抑制 Cu_3Sn 的生成和阻碍界面元素扩散等多种方式改善界面性能。

上述 Sn-xBi-yM/Cu(zN)焊点的界面 IMC 组成及形貌差异如表 3。

5 Sn-xBi-yM 焊点的热可靠性

在微电子器件的服役过程中电流作用下焊点内产生焦耳热, 因此焊点会长期经历热环境^[23]。同时在间歇开关使用的器件中, 整个焊点还会经历热循环^[71]。Sn58Bi 比广泛使用的 Sn-3Ag-0.5Cu 钎料具有更好的热循环可靠性^[72]。但是, 热老化过程中硬脆 Bi 相在界面处的偏析和粗化导致焊点的长期服役可靠性降低^[73-74]。

热老化可以分为等温老化和变温老化, 不同环境

下接头界面形貌演变有所区别。图 17 揭示了整个 Sn-58Bi/Cu 界面在等温热老化过程中的演变^[18]。首先, 如图 17a 所示, 焊后界面处仅有一层薄的扇贝状 Cu_6Sn_5 , 此时既无 Cu_3Sn 层, 也未见 Bi 偏析。随热老化时间延长, Cu_6Sn_5 从扇贝状转变为层状, 出现双相粗化和薄 Cu_3Sn 层 (图 17b)。继续热老化, 界面几乎无变化。当老化到 21 天 (图 17d), $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ 的界面开始出现 Bi 偏析和空洞。如图 17e 中箭头所示, 当老化时间到 28 天时, Bi 偏析更明显。最终, 钎料的粗化不明显, 但连续的富 Bi 相形成脆化了界面。

与等温老化不同的是, 在变温老化 (接头中存在温度梯度) 中, Bi 偏析和粗化现象将更加严重。Liang 等人^[14]通过相场模拟得出, 在温度梯度下, Bi 原子会沿热流方向迁移, 其会在冷端形成富 Bi 相偏析层, 在热端余留下富 Sn 相。这导致了严重的相分离现象, 恶化了焊点可靠性。而且, Wu 等人^[75]通过对 Cu/Sn-58Bi/Cu 接头进行变温老化, 发现 Bi 会向冷端迁移, 是主要的热迁移元素。

表 3 Sn-xBi-yM/Cu(zN)与 Sn-xBi 相比的界面反应差异

Table 3 Interface reaction difference between Sn-xBi-yM/Cu(zN) and Sn-xBi

Sn-xBi-yM/Cu(zN)	Effect	Refs.
Sn-58Bi/Cu	Sn was reacted with Cu to form scalloped Cu_6Sn_5 , which continued to react to form Cu_3Sn , with IMC thickening with increasing reaction temperature and time, and Bi was segregated at the interface	[56-59]
Sn58Bi-yNi(nano)/Cu	IMC composition change: (Cu, Ni)Sn formed instead of Cu_6Sn_5 , and no Cu_3Sn formed	[62]
Sn58Bi-4Ag/Cu	IMC composition remained constant, and Ag diffused into the Cu substrate, forming an Ag-Cu layer on the surface and suppressing the diffusion and segregation of Bi	[64]
Sn32Bi-6Ga/Cu	IMC changed to basin-concave CuGa_2 without Cu_6Sn_5 formation, leading to no Cu_3Sn	[63]
Sn58Bi-0.2Cr/Cu	IMC composition remained constant, Cr hindered the diffusion of Sn and Bi and reduced the thickness of IMC layer	[65]
Sn58Bi-0.7Zn/Cu	IMC composition changed to a bilayer IMC: corrugated Cu-Zn and planar $\text{Cu}_6(\text{Sn}, \text{Zn})_5$ without Cu_3Sn	[70]
Sn58Bi-3In/Cu	IMC composition changed to disordered rod $\text{Cu}_6(\text{Sn}, \text{In})_5$, without Cu_3Sn	[18]
Sn58Bi/Cu-Ni plating	Composition of the IMC layer changed to serrated (Cu, Ni)Sn, without Cu_3Sn	[67]

在热老化下锡铋焊点中的 Bi 偏析和粗化的机理主要有以下两点：（1）Bi 相热导率小于 Sn 相，这导致 Bi 相内产生较大的温度梯度。在热差驱动下 Bi 相扩散更快，表现为冷端的 Bi 偏析，偏析长期积累后表现为粗化。（2）热驱动下焊点中的 Cu 扩散更快，引发界面反应消耗 Sn，加剧了 Bi 在界面的富集。

Sn58Bi 钎料因为熔点低，在室温下就会发生热老化。如图 18，在室温老化后白色 Bi 相明显粗化，更长时间老化后（图 18c、18d）枝晶和共晶中的 Bi 相开始重溶到 Sn 相中，同时粗化现象加剧。最终在室温老化 263 天后基本观察不到共晶结构^[76]。Wang 等人^[76]对钎料进行了纳米压痕测试，发现 Bi 固溶后的 Sn 相硬度上升并超过富 Bi 相，说明热老化后钎料塑性降低的主要原因为：（1）硬脆 Bi 相的粗化。（2）Bi 固溶后 Sn 相硬度上升，Sn 相塑性恶化。

Sn-xBi-yM 合金钎料中的部分合金元素可以改善 Sn-Bi/Cu 焊点的热老化可靠性。Nishikawa 等人^[73]的研究发现，当 Zn+In 混合添加后，其会抑制界面 Bi 的粗化，同时抑制 IMC 层的生长。类似地，Hirata 等人^[77]对 Sn-45Bi-2.6Zn-0.5In 和 Sn-45Bi-2.6Zn-1In 焊点研究后发现，由于 Zn 在相界偏析阻碍 Bi 和 Cu

的扩散，以及 In 固溶于 Sn 相导致的软化，焊点在老化过程中保留了 Sn 枝晶，阻碍 Bi 扩散，从而改善了界面性能。

根据研究，In 对 Sn-Bi 合金钎料的机械性能改善效果较好，但改善效果与加入量有关。Mokhtari 等人^[52]研究了 Sn-58Bi-(0.5, 1.0)In/Cu 的界面热老化性能，发现添加量为 1% 时，界面 IMC 的形貌和成分被改变。但 In 添加过量时会大幅度降低焊点的抗拉强度^[18]。因此需要避免 In 的过量添加，其他合金元素也是如此^[19,78]。当合金元素的添加量非常多时，可能形成高熵合金，高熵合金被认为具有较好的塑性^[79]。Liu 等人^[80]制备了原子比为 1:1:1:1 的 SnBiInZn 高熵合金，他们发现其不仅熔点低，而且界面反应极慢，这归因于高熵导致的较低的 IMC 生长驱动力。同时在高 In 添加量后，出现了大量稳定的 InBi 相。此外，Fe 基共晶高熵合金的出现也为开发研究 Sn-Bi 共晶高熵合金提供了思路^[81-82]。

综上，在 Sn-Bi/Cu 焊点的热老化过程中，Bi 是主要的热扩散元素，Cu 则控制 IMC 的生成。添加合金元素能阻碍 Bi 和 Cu 的热扩散，改善焊点的热老化性能。因此，钎料合金化+基板合金化（Sn-xBi-yM/Cu-zN）可充分利用合金元素的抑制扩散的效果来提升接头的热老化可靠性。

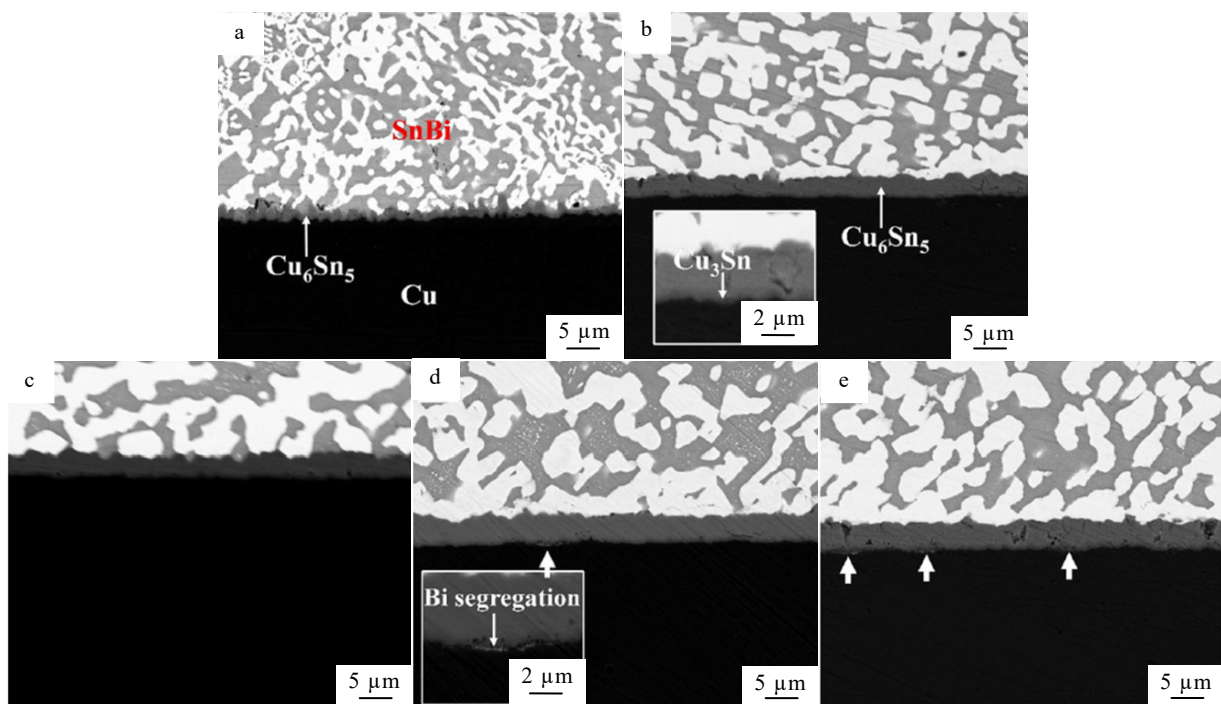


图 17 在 100 °C 下时效 0, 7, 14, 21 和 28 天的 Sn58Bi/Cu 接头界面的微观结构

Fig.17 Microstructures of Sn58Bi/Cu joint interfaces aged for 0 d (a), 7 d (b), 14 d (c), 21 d (d) and 28 d (e) at 100 °C^[18]

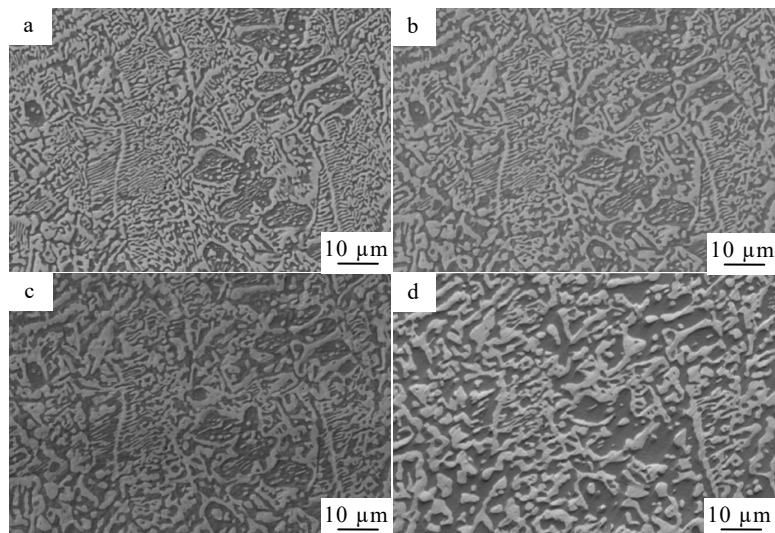


图 18 初始焊接接头和室温老化 15、45 和 263 d 后钎料的 SEM 微观结构

Fig.18 SEM microstructures of the solder matrix in the initial as-soldered joints (a) and after room temperature aging for 15 d (b), 45 d (c) and 263 d (d)^[76]

6 总结与展望

近年来在微电子封装领域，锡铋合金钎料因其类似锡铅合金的组织、较低的熔点、良好的润湿性和机械强度，其受到了大量的研究。这些研究都寻求解决 Sn-Bi 钎料中的硬脆 Bi 相偏析后导致的服役可靠性问题。

本文综述了锡铋合金近年以来的发展现状及研究成果，发现解决 Sn-Bi 钎料长期服役可靠性问题的主要途径为添加合金元素构成 Sn-xBi-yM 合金钎料。合金元素可增加钎料润湿性、改善共晶组织、软化焊点界面、提高焊点的抗热老化性能。

为了解决 Sn-Bi 钎料在应用中出现的問題，本文认为未来可在以下 3 个方面进行研究：

1) 添加合适的合金化元素：挑选出与 Sn 和 Bi 都能形成 IMC 的元素，例如 In, Mn, Ga 等元素，在消耗 Bi 阻碍 Bi 扩散的同时，可以获得冶金结合。

2) 高熵合金：鉴于共晶高熵合金的特殊性能，未来可利用 Sn/B/In 体系来制备 Sn-Bi 共晶高熵合金。利用高熵效应阻碍 IMC 生长和高熵合金塑性好的特点，解决 Sn-Bi 合金的长期服役可靠性恶化问题。

3) 籽晶层：回流焊前在基板上添一层组织均匀细化的 Sn-Bi 籽晶层，利用籽晶层控制后续钎料的凝固，获得与籽晶层相似的组织，从而达到改善锡铋合金钎料性能的目的。

参考文献 References

- [1] Adetunji O R, Ashimolowo R A, Aiyedun P O *et al.* *Materials Today: Proceedings*[J], 2021, 44: 321
- [2] Vianco P T, Rejent J A. *Journal of Electronic Materials*[J], 1999, 28: 1127
- [3] Xiong Mingyue(熊明月). *Study on Microstructure and Properties of Sn-Based Interconnect Solder in Three-Dimensional Packaging*(三维封装 Sn 基互连钎料组织与性能研究)[D]. Xuzhou: Jiangsu Normal University, 2020
- [4] Zhang Liang, Zhong Sujuan, Dong Hongwei *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(7): 2344
- [5] Shi Chengjie(石成杰). *Study of Micron Silver/Copper Particles Reinforced Tin-Based Solder*(微米银/铜颗粒增强锡基钎料的研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020
- [6] Zeng G, Xue S B, Zhang L *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2011, 22(6): 565
- [7] Zeng G, Xue S B, Zhang L *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2010, 21(5): 421
- [8] Liu Y, Tu K N. *Materials Today Advances*[J], 2020, 8: 100115
- [9] Suganuma K, Kim K S. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2007, 18(1-3): 121
- [10] Chang R W, McCluskey F P. *Cryogenics*[J], 2009, 49(11): 630
- [11] Liu J C, Park S, Nagao S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 92: 263

- [12] Humpston G, Jacobson D M. *Adv Mater Processes*[J], 2005, 163: 45
- [13] Jiang N, Zhang L, Gao L L et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2021, 32(18): 22731
- [14] Liang S B, Ke C B, Huang J Q et al. *Microelectronics Reliability*[J], 2019, 92: 1
- [15] Zhang Q, Zou H, Zhang Z F. *Journal of Materials Research*[J], 2011, 25(2): 303
- [16] Liang S B, Ke C B, Tan M Y et al. *2016 17th International Conference on Electronic Packaging Technology*[C]. Wuhan: IEEE, 2016: 836
- [17] Dirasutisna D T, Soegiono B, Kurniawan B et al. *Journal of Advanced Research in Materials Science*[J], 2016, 18(1): 1
- [18] Wang Z, Zhang Q K, Chen Y X et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(20): 18524
- [19] Ding Y, Wang F J, Li Y L et al. *ES Materials & Manufacturing*[J], 2021, 11: 65
- [20] Yang T Q, Zhao X C, Xiong Z S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 785: 139372
- [21] Zhou S Q, Yang C H, Shen Y A et al. *Materialia*[J], 2019, 6: 100300
- [22] Chen X, Xue F, Zhou J et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2013, 42(8): 2708
- [23] Li Y L, Lin W, Li X W et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2022, 33(4): 1741
- [24] Li Q, Ma N S, Lei Y P et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45(11): 5800
- [25] Alam S N, Jindal N, Naithani N. *Materials Science-Poland*[J], 2019, 37(2): 212
- [26] Dong W X, Shi Y W, Xia Z D et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2008, 37(7): 982
- [27] Zhang C, Liu S D, Qian G T et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(1): 184
- [28] Shen J, Pu Y Y, Yin H G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 614: 63
- [29] Zhou S, Yang C H, Lin S K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 744: 560
- [30] Shiue Y Y, Chuang T H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 491(1-2): 610
- [31] Chuang T H, Wu H F. *Journal of Electronic Materials*[J], 2010, 40(1): 71
- [32] Osório W R, Garcia A. *Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2016, 21(6): 429
- [33] Yang W C, Li J D, Li Y T et al. *Materials(Basel)*[J], 2019, 12(7): 1194
- [34] Sui R, Li F X, Ci W J et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2019, 48(7): 4660
- [35] Wang F J, Ding Y, Liu L T et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2019, 48(10): 6835
- [36] Shen J, Pu Y Y, Yin H G et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2014, 44(1): 532
- [37] Zhou S, Shen Y A, Uresti T et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(8): 7423
- [38] Ren J, Huang M L, Yang X D. *19th International Conference on Electronic Packaging Technology*[C]. Shanghai: IEEE, 2018: 265
- [39] Gusakova O V, Galenko P K, Shepelevich V G et al. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*[J], 2019, 377(2143): 20180204
- [40] Watanabe H, Murata T, Nakamura S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 872: 159668
- [41] Choi J S, La M, Kim D et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 12: 818
- [42] Jie J C, Yue S P, Liu J et al. *Acta Materialia*[J], 2021, 208: 116747
- [43] Yuan D, Shao S Q, Guo C H et al. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2021, 73: 105472
- [44] Xu Y Y, Zhao J, Ye C Y et al. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2021, 35(2): 254
- [45] Tan Q Y, Chang H W, Yin Y et al. *Scripta Materialia*[J], 2022, 219: 114874
- [46] Mokhtari O, Nishikawa H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 651: 831
- [47] Zhu W B, Zhang W W, Zhou W et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 805
- [48] Sakuyama S. *Transactions of the Japan Institute of Electronics Packaging*[J], 2009, 2(1): 98
- [49] Kim S H, Nam Y, Lee H et al. *Materials Science and Engineering B*[J], 2017, 224: 93
- [50] Silva B L, Xavier M G C, Garcia A et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 705: 325
- [51] Yang J, Zhang Q K, Song Z L. *Journal of Electronic Materials*[J], 2020, 50(1): 283
- [52] Mokhtari O, Nishikawa H. *Journal of Electronic Materials*[J], 2014, 43(11): 4158
- [53] Wei Y H, Zhao X C, Liu Z C et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 903: 163882
- [54] Hou Z Z, Zhao X C, Gu Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 848: 143445

- [55] Cassinath Z, Li Z, Sridhar S *et al. Materials Science and Technology*[J], 2019, 35(18): 2157
- [56] Li Y, Wang Z L, Li X W *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31(5): 4224
- [57] Wang F, Chen H, Huang Y *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(13): 11409
- [58] Liu Y, Li S L, Song W *et al. Results in Physics*[J], 2019, 13: 102256
- [59] Liu P L, Shang J K. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(7): 1019
- [60] Hu X W, Li Y L, Min Z X. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2013, 24(6): 2027
- [61] Wang F J, Zhou L L, Wang X J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 688: 639
- [62] Gain A K, Zhang L. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2015, 27(1): 781
- [63] Chen C H, Lee B H, Chen H C *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2015, 45(1): 197
- [64] Hu F Q, Zhang Q K, Jiang J J *et al. Materials Letters*[J], 2018, 214: 142
- [65] Song Q Q, Yang W C, Li Y T *et al. Vacuum*[J], 2021, 194: 110559
- [66] Zhang Y J, Lin Q Y, Li Z H. *Journal of Electronic Materials*[J], 2021, 51(3): 1106
- [67] Hu X, Qiu H Y, Jiang X X. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 30(2): 1907
- [68] Shang P J, Liu Z Q, Li D X *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2009, 38(12): 2579
- [69] Ma Z L, Belyakov S A, Sweatman K *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8(1): 1916
- [70] Ma D L, Wu P. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(4): 1225
- [71] Zhang Q K, Zhu Q S, Zou H F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(6): 1367
- [72] Cai C Y, Xu J F, Wang H Y *et al. Microelectronics Reliability*[J], 2021, 119: 114065
- [73] Nishikawa H, Hirata Y, Yang C H *et al. JOM*[J], 2022, 74(4): 1751
- [74] Miao H W, Duh J G. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2000, 11: 609
- [75] Wu J, Wang K P, Wang F J *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2022, 33(10): 8127
- [76] Wang F, Luktuke A, Chawla N. *Journal of Electronic Materials*[J], 2021, 50(12): 6607
- [77] Hirata Y, Yang C H, Lin S K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 813: 141131
- [78] Chen Dongdong, Qin Junhu, Gan Youwei *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(2): 502
- [79] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [80] Liu Y, Pu L, Yang Y *et al. Materials Today Advances*[J], 2020, 7: 100101
- [81] Diao H Y, Feng R, Dahmen K A *et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2017, 21(5): 252
- [82] Cao Chenjie(曹琛婕), Wang Yanfang(王彦芳), Zhang Cunxiu(张存修) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1439

Research Advances and Prospect of Low-Temperature Sn-xBi-yM Alloy Solders for Microelectronic Packaging

Zhao Jin¹, Ji Xiaoliang¹, Jia Qiang¹, Wang Yishu¹, Guo Fu^{1,2}

(1. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. College of Robotics, Beijing Union University, Beijing 100101, China)

Abstract: The development of miniaturized and multifunctional electronic products makes the devices face problems such as thermal damage and substrate warpage during the packaging and assembly process. In order to reduce the thermal impact of electronic packaging and assembly processes on chips and devices, low melting point interconnect materials need to be researched and developed. Tin-bismuth (Sn-Bi) alloy solder has received considerable attention due to its low melting point, low cost, good wettability and mechanical strength, but the segregation of the brittle Bi phase is detrimental to the long-term service reliability of the devices. By adding alloying elements to the Sn-Bi solder to form a Sn-xBi-yM alloy solder, the service reliability of the Sn-Bi alloy solder and its solder joints can be effectively improved. The effects of different alloying elements on the melting point, wettability, microstructure, mechanical properties, interfacial reaction and reliability of Sn-Bi solder were analyzed and summarized from the perspective of solder alloying. And based on the existing research results, the future development direction of Sn-Bi alloy solder was prospected.

Key words: low-temperature leadfree solder alloys; Sn-Bi alloy solder; review

Corresponding author: Wang Yishu, Ph. D., Associate Professor, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67396614, E-mail: yishu.wang@bjut.edu.cn