

电子工业中无铅电镀技术的现状及展望

贺岩峰, 王芳, 鲁统娟

(长春工业大学 化工学院, 长春 130012)

摘要: 尽管无铅电镀已经在电子工业中得到了广泛的应用, 但是目前无铅电镀的实施仍然面临着很大的挑战。概述了无铅电镀技术的现状, 重点介绍了现在流行的几种无铅镀层及性能。无铅镀层目前主要有纯锡和合金体系。合金元素的加入与铅的加入起同样作用, 即抑制了锡晶须的发生。尽管有许多元素都能起到这种作用, 但目前在电子电镀工业中所采用的无铅合金体系主要是 Sn-Ag、Sn-Cu 和 Sn-Bi。无铅电镀的实施过程正好与电子工业中封装的高密度化发展同时进行, 因此许多问题不断出现, 最突出的问题是锡晶须问题, 此外还有电迁移、焊点空洞、界面反应、回流温度及成本等问题。总结了无铅电镀存在的主要问题, 同时展望了无铅电镀未来的发展前景。现在尚没有一种能够完全取代锡铅电镀且几乎在任何场合都能通用的无铅电镀材料, 所以现在实施无铅电镀需要事先进行评估和选择, 根据工厂自身所用电子器件的不同使用条件、成本及其电镀产品的应用领域, 选用不同的无铅电镀类型。未来需要在无铅电镀材料、试验及工艺技术方面持续进行研究。

关键词: 无铅电镀; 纯锡; 锡合金; 电子电镀; 电子工业

中图分类号: TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0287-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.046

Current Situation and Prospect of Lead-free Electroplating Technology in Electronic Industry

HE Yan-feng, WANG Fang, LU Tong-juan

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

ABSTRACT: Although lead-free electroplating has been widely used in electronic industry, the application of lead-free electroplating is still faced with some challenges. Current situation in the field of lead-free electroplating was overviewed, with an emphasis of several popular Sn and Sn alloy lead-free platings and corresponding properties. The lead-free platings currently consisted of pure Sn and Sn alloy systems. The addition of alloying elements had the same effect as that of Pb, i.e., inhibiting presence of tin whiskers. Although various elements had such effects, the lead-free alloy systems now used in electronics electroplating were mainly Sn-Ag, Sn-Cu and Sn-Bi. The application process of lead-free electroplating happened to coincide with densification development of packaging in electronic industry. Thus, many problems associated with lead-free electroplating emerged continuously. A prominent problem was tin whisker. Besides, there were electromigration, void formation at solder joints, interfacial reactions, reflow temperature and cost. Key problems regarding lead-free electroplating were summarized and future development prospect of lead-free electroplating technology were forecasted. There was still no universal lead-free electroplating material that could take the role of Sn-Pb. Therefore, the choice of a lead-free electroplating must be made by manu-

收稿日期: 2017-02-06; 修订日期: 2017-04-29

Received: 2017-02-06; Revised: 2017-04-29

作者简介: 贺岩峰 (1957—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电子电镀。

Biography: HE Yan-feng (1957—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: electronics electroplating.

facturers upon service conditions, cost and application field of electroplate products. In the future, further study shall be performed in respect of lead-free electroplating material, test and technology.

KEY WORDS: lead-free electroplating; pure tin; tin alloy; electronics plating; electronic industry

无铅电镀的兴起源于两个欧盟法规,即 RoHS 指令(关于在电子电器设备中限制使用某些有害物质的指令)和 WEEE 指令(关于报废电子电器设备的指令),特别是其中的 RoHS 指令。所以,无铅电镀实际上是在权力机关主导下而强制实施的。经过十几年的研究开发,无铅电镀技术已经被工业所接受,工业上也花费了大量的人力、物力和资金,用于由锡铅电镀制程向无铅电镀制程的转换。在无铅电镀开发初期,电子电镀企业必须赶在 RoHS 的最后期限(2006 年 7 月 1 日)之前实现由有铅向无铅制程的转换,以便能够在全球市场环境中生存。所以,与应用了几十年的锡铅电镀相比,新的无铅材料及这种无铅制程的转换是在有限的验证试验下完成的,一旦验证试验合格,就会快速地得到应用。因为从商业角度看,早点使用无铅电镀技术就使企业站在了比其竞争对手更有利的地位。

现在,经过十几年广泛应用的实践,无铅电镀技术已经较为成熟,其产品的可靠性也基本能满足消费类电子工业应用的需要。但是接受、适应并使用无铅电镀,并不等于对无铅电镀已经满意。十几年中,工业界对无铅材料及无铅电镀的各种投诉、抱怨一直没有停止过。因为无铅电镀还存在许多问题,这会影响到电子产品的可靠性。

1 无铅镀层

自从实施无铅化以来的十几年中,人们研究开发了多种无铅化可焊性镀层,但是工业上广泛应用的还是锡及锡基合金镀层。与锡形成合金化的元素主要有 Ag、Cu、Bi、Zn、In、Ni、Fe 等^[1-2],但在工业上得到应用的锡基合金主要是 SnAg、SnCu 和 SnBi。由于有多种无铅镀层,在使用无铅电镀时,就涉及到无铅镀层的选择问题。需要了解不同无铅镀层的特性及优缺点,特别是各种镀层存在的问题,以便能从中选择出适合于企业使用的无铅镀层。

1.1 纯锡

目前,在工业上应用最广泛的无铅电镀材料是纯锡^[3]。在无铅化初期(大致在 2003 至 2006 年),为了应对 RoHS 的强制要求,以便能在欧盟规定的期限(2006 年 7 月 1 日)内由有铅电镀转换成无铅电镀,工业界需要找到一个快速、简单的无铅化方案,这就

是纯锡电镀。纯锡电镀有很多优点,例如过程简单、操作及维护容易、与各种有铅及无铅焊料都能很好地相容及成本较低等。但是它也存在很多问题^[4-6],其中最主要的就是锡晶须问题^[7]。

由于存在容易产生锡晶须的问题,纯锡镀层在电子工业中使用时就存在非常大的风险,这在很大程度上限制了纯锡电镀的应用。所以,纯锡主要用于引线框架的引脚可焊性电镀中,而且主要用于引脚间距较大的场合。对于引脚间距较小、现代封装(如凸点电镀)及要求高可靠性的应用领域(如航空航天等)中的可焊性镀层,则不能采用纯锡电镀。

1.2 Sn-Ag

Sn-Ag 合金的共晶组成为 Sn-3.5%Ag,具有良好的机械性能及在铜基体上良好的润湿性能,并且具有一定的抑制锡晶须生成的能力^[8]。Sn-Ag 合金的共晶温度相对较低(221 °C),所以 Sn-Ag 合金是一种性能较好的无铅替代镀层。工业上通常控制镀层中银的质量分数为 2.5%,甚至更低。这一方面可以降低成本,另一方面也有利于提高镀层的机械性能。Sn-Ag 合金的微结构中存在富 Sn 相和 Ag₃Sn 金属间化合物相^[9-10],其中 Ag₃Sn 金属间化合物相具有较大的脆性。当镀层中的银含量较低时,Ag₃Sn 金属间化合物相的含量就相对较低,有利于减少焊点界面处开裂的可能性^[11]。所以,通常推荐采用适当的银含量。Sn-Ag 合金镀层由于成本较高,在引线框架的电镀中较少采用,但是在先进封装中却得到了广泛的应用^[12-13]。

1.3 Sn-Cu

Sn-Cu 合金的共晶组成为 Sn-0.7%Cu,可作为 SnPb 的替代镀层。Sn-Cu 合金具有良好的物理及机械性能,而且 Sn-Cu 合金电镀的成本较低。Sn-Cu 合金的微结构中含有富锡相和 Cu₆Sn₅ 金属间化合物相,在镀层与铜基体的界面上会产生较厚的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物层及 Cu₃Sn 金属间化合物层^[14]。所以在 Sn-Cu 合金对锡晶须的抑制方面,有时会出现不同的结果,其抑制锡晶须的性能还存在较大的争议^[15-16]。此外,Sn-0.7%Cu 合金的共晶温度较高(227 °C)。为了方便操作,工业上的 Sn-Cu 电镀工艺常将镀层中的铜控制为 1.5%~2%,这会进一步提高合金的熔融温度。除了成本相对较低外,Sn-Cu 镀层并不是一种理想的无铅替代材料。

1.4 Sn-Bi

Sn-Bi 合金也是一种较常见的无铅替代镀层^[17]。Sn-Bi 合金的共晶组成为 Sn-58%Bi, 在共晶组成下, 合金的熔融温度很低 (138 °C)。但是 Bi 的存在使镀层的脆性增大, 镀层容易开裂^[18]。Sn-Bi 合金的微观结构中存在富锡相 (β -Sn) 及 Sn-Bi 共晶混合物^[19]。随着镀层中 Bi 含量的减少, 镀层的机械性能提高。所以, 工业上在 Sn-Bi 合金电镀中, 铋在镀层中的含量通常较低, 如 1.5%~3%。随着镀层中铋的含量降低, 镀层的熔融温度升高, 如铋质量分数为 2% 时, Sn-Bi 合金的熔融温度升高为 223~231 °C。Sn-Bi 合金的最大优点是少量甚至微量 Bi 就能有效地抑制锡晶须的形成^[20]。

2 无铅电镀存在的问题

2.1 可靠性问题

可靠性是决定电子产品质量的关键因素。与 Sn-Pb 相比, 无铅镀层普遍存在可靠性问题。虽然现在许多高可靠性要求的产品属于 RoHS 指令豁免的项目, 但是这种情况在不久的将来会发生改变。欧盟在 2011 年 7 月 1 日发布了经过修订的新版 RoHS (RoHS 2.0), 修订后的 RoHS 指令虽然没有增加新的限制物质, 也没有改变原有的限量要求, 但对豁免的项目规定了不同的有效期。届时如果没有延期的更改, 这些电子产品将不再享有豁免。这对无铅电镀产品的可靠性将会有更高的要求。所以, 需要对无铅电镀产品的可靠性问题进行重新评估。

2.1.1 锡晶须

从锡镀层表面长出的锡晶须, 当达到一定长度后就会引起短路故障, 导致电子产品失效^[21]。随着电子组装不断向高密度方向发展, 电子器件的引脚间距越来越小, 锡晶须对电子产品可靠性的影响将更加突出。

铅可以有效地抑制锡晶须的产生, 但是无铅镀层不能彻底抑制锡晶须的生长。锡晶须的生长与结晶结构、晶粒取向、晶界及镀层-基体界面形成的金属间化合物有关^[22-25]。经过研究人们发现, 纯锡镀层中的结晶呈柱状结构, 它平行排列贯穿于整个镀层, 其晶粒边界形成了直通镀层表面的原子扩散通路, 镀层与基体界面的金属间化合物 (IMC) 会沿着该结构的晶界快速增长, 从而形成锡晶须^[23,26]。在引入铅以后, 镀层的结晶发生了变化, 形成了等轴状的结晶结构^[16,26]。由于等轴状结构没有如纯锡柱状结构那样的通路, 阻断了 IMC 沿晶界的生长。另外, Pb 的存在还隔开了 Sn 的晶粒, 抑制了锡原子的扩散^[26]。

在众多无铅化解决方案中, 仿照 Pb 的作用加入微

量金属抑制锡晶须已经成了广泛采用的方法^[16,27-28]。晶粒的形状和结构受合金元素的影响, 合金元素的影响对锡晶须的形成是关键因素。例如, Sn-Ag 合金就是形成等轴状结晶结构, 这类似于 Sn-Pb 镀层, 可抑制镀层中的应力集中, 因而可以有效地减少锡晶须的形成^[28-29]。Sn-Bi 既有柱状, 也有等轴状结晶结构^[27,30]。由于 Bi 的阻隔作用, 界面的 IMC 沿整个基体表面均匀生长, 而不是沿 Sn 晶粒的边界生长, 这就避免或减少了应力集中^[16,27]。而 Sn-Cu 是多层柱状结构, IMC 可能沿晶界生长, 可能会加速压应力的增大^[16], 从而促进锡晶须的产生^[31]。

除了合金化外, 人们还采用对镀层进行退火处理 (150 °C)、中间隔离层、有机涂层等辅助方法抑制锡晶须的产生^[32-33]。但是对无铅电镀来说, 锡晶须仍然具有潜在的可靠性风险。

2.1.2 电迁移

电迁移是在电子器件使用时焊点处发生的现象, 指在一定电流密度的作用下, 金属原子发生扩散迁移的现象。过去因为焊点尺寸通常较大, 通过的电流密度较小, 所以电迁移的影响不大, 也没有关注过电迁移问题^[34]。但是, 随着电子产品封装密度的不断快速增加, 焊点尺寸不断减小, 电迁移问题越来越突出^[35]。由于焊点尺寸的缩小, 通过焊点的电流密度增大, 导致电迁移发生。其结果是由于质量的输运使焊点处某些部位的金属原子减少形成空洞或裂纹, 而另一些部位则原子堆积, 这可能导致电阻增大, 影响焊点的电信号传输和焊点的机械性能, 甚至发生断路或短路故障^[35]。Sn-Pb 镀层的焊点处也会发生电迁移^[34], 它主要是 Pb 发生部分扩散, 使结晶变得粗糙。而无铅体系更易发生电迁移^[11,36]。所以, 电迁移对无铅体系的影响更大。

2.1.3 焊点空洞

焊点处空洞 (气泡) 的产生, 是由于焊锡膏中的助焊剂成分在高温下分解的气体产物或挥发性物质没有及时释放出去, 被包裹在熔融的锡中, 冷却后就形成了空洞^[37-38]。空洞的形成可能与助焊剂、焊接条件、材料性质及杂质等有关^[39]。

纯锡比锡铅及其他锡合金容易产生空洞, 因为纯锡熔体的表面张力比锡铅等的大, 助焊剂产生的气体不容易穿过熔体层溢出, 而且纯锡的密度比锡铅等的小, 对气体的挤压作用小。另外纯锡的熔点高也是使气体不易释放的原因之一 (不易熔融, 易凝固)。

可能发生焊点空洞的部位主要包括引脚焊点、BGA 焊点及 QFN 的导热焊点 (散热焊盘, 封装底部中央部位)。对于小尺寸的封装形式, 焊点空洞主要影响焊点的机械性能及电信号传输。可接受的焊点空洞尺寸参照 IPC-A-610E (电子组件的可接受性), 表

面贴装对焊点空洞的验收要求为 X 射线影像区内焊球的空洞小于或等于 25%^[40]。

2.1.4 界面反应

界面反应指基体与镀层在界面发生的固相反应^[41—42]，对铜基体来说通常形成 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 金属间化合物^[43—45]。与 Sn-Pb 相比，无铅体系的界面反应会加速，这是因为无铅体系中的 Sn 含量较高，而且焊接时所用的回流温度高。界面反应受温度的影响较大，如果体系持续处于较高的温度下，金属间化合物会连续增长。金属间化合物层会消耗镀层的金属，而形成的金属间化合物脆性大、熔点高，所以过厚的金属间化合物层会使润湿性变差，影响镀层的可焊性。同时，由于界面金属间化合物较脆，当受到应力时可能发生断裂，引起可靠性故障^[34]。

在发生界面反应时，由于 Cu 和 Sn 穿过界面相互扩散的速率不相等，Cu 的扩散快于 Sn，因此，向 Sn 镀层方向扩散的 Cu 原子在 Cu 侧留下了一些空位，这些空位集合起来，就可能在 Cu- Cu_3Sn 界面和 Cu_3Sn 层内产生微孔，即 Kirkendall 孔^[35,39]，这些微孔会影响焊点的可靠性。随着封装密度的提高，焊点尺寸的减小，界面反应的影响也更大。

2.2 回流温度

由于无铅镀层通常具有较高的熔融温度，所以由 Sn-Pb 转换为无铅后，回流焊的温度升高。对于 Sn-Pb 镀层，工业上并不使用共晶组成的 Sn-Pb 合金镀层，通常使用 Sn-10%Pb 或 Sn-15%Pb 合金。Sn-10%Pb 合金完全熔融的温度为 214 °C，所以，采用 Sn-Pb 镀层时，回流焊温度通常为 220 °C。无铅化后，典型的回流焊温度为 240~260 °C。纯锡的熔点为 232 °C，与 Sn-Pb 镀层相比，无铅镀层使用了比其熔点高得多的回流温度。这是因为无铅镀层的润湿性差，如果不升高回流温度，可焊性就达不到要求。但是，高的回流温度对电子产品有许多潜在的不利影响，包括界面反应、材料性能、密封性能等。

2.3 成本

无铅电镀还有一个很大的问题就是成本问题。单纯从材料的角度看，无铅镀层的成本均高于 Sn-Pb 合金。而如果考虑操作成本，无铅电镀的成本更高。其原因与金属的电极电位值^[46]不同有关，锡（-0.1375 V）与铅（-0.126 V）的电极电位很接近，因而容易形成共沉积。但是，锡与银（+0.7991 V）、铜（+0.340 V）、铋（+0.317 V）及锌（-0.7626 V）的电极电位相差很大，相应的沉积电位相差较大。要维持共沉积，使镀层组成长期维持在一个较恒定的范围，需要较高的操作和维护费用（主要是维持镀液中络合剂浓度、镀液更新及翻缸等费用）。相对来说，纯锡电镀的操

作费用比其他几种无铅合金的低。

3 现状及发展趋势

3.1 关于停止实施无铅化的可能性

虽然无铅电镀已经广泛地应用于电子工业中，但是直到现在，实施无铅电镀仍然面临许多挑战，还没有一种无铅技术能够完全代替 Sn-Pb 电镀。由于存在可靠性问题，航空航天及军事等要求高可靠性的应用领域，目前仍然采用有铅电镀。经常会有人提出这样的疑问：未来是否可能在整个电子电镀中停止实施无铅化，进而全面恢复采用 Sn-Pb 电镀。

其实，对无铅化方向的质疑一直存在。也有人提出采用回收废旧电子电器产品，避免铅的污染等方法取代无铅化^[47]。但是，至少在近期内不存在停止实施无铅化的可能性。欧盟对 RoHS 不断修改、更新，但是每次更新都是加强对铅等物质的管控，所有改变都旨在推进无铅化进程，促进有铅产品的替代工作。各国环保法规也与欧盟同步进行了相应地更新。

现在，涉及国家安全、军事、航空航天领域的电子产品不在 RoHS 的管控范围内。但是，这些领域也在评价实行无铅化的可能性，并探索可行的无铅化方法^[11,48]。促进这些领域实行无铅化的动机主要来自于对产业链和未来发展的考虑。由于电子工业现在普遍采用无铅化的方法及材料，已经形成了全球无铅材料的市场环境。航空航天、军事等领域一直处于全球通用的无铅材料供应链以外，从而使这些领域的原料采购及维护成本不断上升。而且在这样的大环境下，不可避免地会使用无铅器件。因为航空航天、军事等领域无法完全避免从正常的市场供应链中采购电子产品，例如集成电路及各种分立器件等。这样，有铅与无铅混装的情况就会经常发生，对生产操作及产品质量都会产生影响。修改的 RoHS（RoHS 2，DIRECTIVE 2011/65/EU）已经为豁免设置了不同的期限（例如汽车及医用电子），在 2019 年 7 月所有的豁免都将失效。所以，从未来长期的发展来说，全面实施无铅化是必然的趋势。

3.2 近期的发展趋势

目前，还没有一种可以完全取代 Sn-Pb 电镀且几乎在任何场合都能通用的无铅镀层。所以现在实施无铅电镀需要事先进行评估和选择，根据工厂自身所用电子器件的不同使用条件、成本及其电镀产品的应用领域，选用不同的无铅电镀类型。企业必须兼顾产品的可靠性和经济性。纯锡是对可靠性没有过高要求情况下的首选镀层。通常，引脚间距较宽的引线框架电镀及其他需要控制成本的电镀采用纯锡，而对可靠性要求较高的情况，例如引脚间距较小及先进封装中的

电镀,则需要采用锡基合金电镀,其中最常用的是Sn-Ag电镀。这种事先评价和选择的需要,可能使工业应用、生产及工艺等方面复杂化,但是这种状况在很长一段时间内仍将继续。

4 未来发展前景

随着电子工业的发展,微电子封装正向着高密度、窄间距方向发展,焊点尺寸也在逐步缩小^[49],电迁移、界面反应及焊点空洞等各种可靠性问题将更加突出^[35]。另一方面,由于豁免权的终止,各种高可靠性应用领域将转换为无铅制程,电子器件使用的环境可能更苛刻。如果航空航天等高可靠性应用领域全面实施无铅化,对于可靠性的要求将进一步提高。所以,未来无铅化电镀必须要提高性能和可靠性,必须要持续发展才能满足这些要求。

无铅电镀领域未来的研究方向主要有三个方面:

1) 无铅电镀材料。继续寻找低成本、高可靠性的新材料。锡基合金目前主要是几种二元合金,至于三元以上的合金,因为在工业上控制镀层及镀液组成存在很大难度,工艺窗口窄,因此还没有得到应用。需要在新的合金材料方面有所突破。非锡基可焊性镀层材料(包括NiPdAu、NiPd、NiAu及Ag基镀层),目前还难以在工业上广泛应用,需要解决现存的相容性、成本及使用局限性等问题。

解决因焊点尺寸持续减小带来的问题,包括:改善电迁移特性,提高材料的导热性能(小尺寸焊点电流密度增大,功率耗散增加),解决界面反应及相关的问题等。改善镀层在苛刻条件下的可靠性问题,包括:高温、高湿下的锡晶须问题,在冲击、碰撞及振动等机械应力存在下的可靠性问题等。

2) 镀层的评价及考核方法。现在无铅电镀已经有系统且相对成熟的考核、评价方法,但是仍然存在一些问题需要解决。例如,工业及实验室中广泛采用电子产品在正常应用中较少使用的条件(如温度循环试验(TCT)采用-55~85℃的温度条件)定量地评价无铅镀层的可靠性(锡晶须),但是并没有相应的失效机制与之相关联。而另一方面,在高可靠性的应用领域(航空航天及军事应用)中,可能处于极高或极其低的温度环境,但这方面的研究又极其缺乏,特别是无铅镀层长期可靠性方面缺乏真实、准确的评价方法。另外,常用的考核方法是在单一负荷下进行,但在使用过程中,可能是多种负荷共同或相继作用,目前尚缺乏这方面的考核方法。

3) 工艺技术。在工艺技术方面需要提高过程精确控制能力,提高产品质量。但是,工艺技术方面的重点是降低生产成本。

5 结语

电子工业中的无铅电镀技术还需要在无铅电镀材料、试验及工艺技术方面持续进行研究,才能满足电子工业不断发展的需要。要使各个领域中的应用都能接受无铅电镀,实现高可靠性、低成本的目标,还需要周密地计划,深入地研究,需要各方面的协调、配合才能尽快实现。

参考文献:

- [1] GALYON G T. Annotated Tin Whisker Bibliography and Anthology[J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2005, 28(1): 94—122.
- [2] PERFECTO E, SRIVASTAVA K. Technology Trends: Past, Present and Future[M]. New York: Springer Science, 2013: 23—52.
- [3] 贺岩峰, 鲁统娟, 王芳. 电子工业用锡及锡基合金电镀技术: 现状及展望[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(4): 217—222.
HE Yan-feng, LU Tong-juan, WANG Fang. Tin and Tin Alloy Electroplating in Electronic Industry: Present Status and Prospect[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(4): 217—222.
- [4] YU Y S, LEE H J, KIM H J, et al. Discoloration of Pure Tin Surface Finish Caused by Surface Oxidation[J]. Microsc Microanal, 2007, 13(S2): 1128CD—1129CD.
- [5] ZENG X, SUN H, HE Y, et al. Reflow Discoloration Formation on Pure Tin(Sn) Surface Finish[J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52: 1153—1156.
- [6] 贺岩峰, 孙江燕, 张丹. 无铅纯锡电镀中的若干问题[J]. 电子工艺技术, 2007, 28(1): 20—23.
HE Yan-feng, SUN Jiang-yan, ZHANG Dan. Some Problems in Lead-free Pure Tin Plating Process[J]. Electronics Process Technology, 2007, 28(1): 20—23.
- [7] KIM K S, HAN W O, HAN S W. Whisker Growth on Surface Treatment in the Pure Tin Plating[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(12): 1579—1585.
- [8] YANG W, MESSLER R, FELTON L. Microstructure Evolution of Eutectic Sn-Ag Solder Joints[J]. Journal of Electronic Materials, 1994, 23: 765—772.
- [9] SHEN J, LIU Y, GAO H, et al. Formation of Bulk Ag₃Sn Intermetallic Compounds in Sn-Ag Lead-free Solders in Solidification[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34: 1591—1597.
- [10] FUJIWARA Y, ENOMOTO H. Intermetallic Phase Formation in Electrochemical Alloy Deposition[J]. J Solid State Electrochem, 2004, 8: 167—173.
- [11] PECHT M, SHIBUTANI T, WU L. A Reliability Assessment Guide for the Transition Planning to Lead-free Electronics for Companies Whose Products are RoHS Exempted or Excluded[J]. Microelectronics Reliability, 2016, 62: 113—123.
- [12] JANG S Y, WOLF J, EHRMANN O, et al. Pb-free Sn/3.5Ag Wafer-bumping Process and UBM Study[J]. Microsystem Technologies, 2002, 7: 269—272.
- [13] JUN J, PARK J K, JUNG J P. Fabrication of Electroplate Sn-Ag Bump without a Lithography Process for 3D Packaging[J]. Met Mater Int, 2012, 18(3): 487—491.
- [14] BAE K S, KIM S J. Microstructure and Adhesion Properties of Sn-0.7Cu/Cu Solder Joints[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(4): 743—746.

- [15] DIMITROVSKA A, KOVACEVIC R. The Effect of Micro-alloying of Sn Plating on Mitigation of Sn Whisker Growth[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(12): 2726—2743.
- [16] BAATED A, HAMASAKI K, KIM S S, et al. Whisker Growth Behavior of Sn and Sn Alloy Lead-free Finishes[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(11): 2278—2289.
- [17] ROH M H, JUNG J P, KIM W. Microstructure, Shear Strength, and Nanoindentation Property of Electroplated Sn-Bi Micro-bumps[J]. *Microelectronics Reliability*, 2014, 54: 265—271.
- [18] LIU P L, SHANG J K. Interfacial Embrittlement by Bismuth Segregation in Copper/Tin-bismuth Pb-free Solder Interconnect[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(6): 1651—1659.
- [19] LI J, MANNAN S H, CLODE M P, et al. Interfacial Reaction between Molten Sn-Bi Based Solders and Electroless Ni-P Coatings for Liquid Solder Interconnects[J]. *IEEE Transactions Components and Packaging Technology*, 2008, 31: 574—585.
- [20] JO J L, NAGAO S, HAMASAKI K, et al. Mitigation of Sn Whisker Growth by Small Bi Addition[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(1): 1—8.
- [21] JIANG B, XIAN A P. Whisker Growth on Tin Finishes of Different Electrolytes[J]. *Microelectronics Reliability*, 2008, 48: 105—110.
- [22] 林冰, 黄琳, 简玮, 等. 界面热力学在 Sn 晶须生长研究中的应用[J]. *表面技术*, 2015, 44(2): 1—7.
- [23] LIN Bing, HUANG Lin, JIAN Wei, et al. Application of Interface Thermodynamics in Study on Sn Whisker Growth[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(2): 1—7.
- [24] CHASON E, JADHAV N, PEI F, et al. Growth of Whiskers from Sn Surface: Driving Forces and Growth Mechanism[J]. *Progress in Surface Science*, 2013, 88: 103—131.
- [25] NAKADAIRA Y, JEONG S, SHIM J, et al. Growth of Tin Whiskers for Lead-free Plated Lead Frame Packages in High Humid Environments and During Thermal Cycling[J]. *Microelectronics Reliability*, 2008, 48: 83—104.
- [26] KIM K S, YU C H, HAN S W, et al. Investigation of Relation between Intermetallic and Tin Whisker Growths under Ambient Condition[J]. *Microelectronics Reliability*, 2008, 48: 111—118.
- [27] JO J L, KIM K S, SUGAHARA T, et al. Least Lead Addition to Mitigate Tin Whisker for Ambient Storage[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24(8): 3108—3115.
- [28] JADHAV N, WILLIAMS M, PEI F, et al. Altering the Mechanical Properties of Sn Films by Alloying with Bi: Mimicking the Effect of Pb to Suppress Whiskers[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013, 42(2): 312—318.
- [29] CHANG J, KANG S K, LEE J H, et al. Investigation of Sn Whisker Growth in Electroplated Sn and Sn-Ag as a Function of Plating Variables[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(1): 259—269.
- [30] STEIN J, REHM S, WELZEL U, et al. The Role of Silver in Mitigation of Whisker Formation on Thin Tin Films[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(11): 4308—4316.
- [31] SANDNES E, WILLIAMS M E, VAUDIN M D, et al. Equi-axed Grain Formation in Electrodeposited Sn-Bi[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(4): 490—497.
- [32] WILLIAM M E, MOON K W, BOETTINGER W J, et al. Hillock and Whisker Growth on Sn and SnCu Electrodeposits on a Substrate Not Forming Interfacial Intermetallic Compounds[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(3): 214—219.
- [33] KIM K S, KIM S S, YORIKADO Y, et al. Sn Whisker Growth on Sn Plating with or without Surface Treatment during the Room Temperature Exposure[J]. *Journal of Alloy and Compounds*, 2013, 558: 125—130.
- [34] SUGANUMA K, BAATED A, KIM K S, et al. Sn Whisker Growth during Thermal Cycling[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 7255—7267.
- [35] FREAR D R. Issues Related to the Implementation of Pb-free Electronic Solders in Consumer Electronics[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18: 319—330.
- [36] KANG S K, SHIH D Y, BERNIER W E. Flip-chip Interconnections: Past, Present and Future[M]. New York: Springer Science, 2013: 85—154.
- [37] ZHAO X, SAKA M, MURAOKA M, et al. Electromigration Behaviors and Effects of Addition Elements on the Formation of a Bi-rich Layer in Sn58Bi-based Solders[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(11): 4179—4185.
- [38] YUNUS M, SRIHARI K, PITARRESI J M, et al. Effect of Voids on the Reliability of BGA/CSP Solder Joints[J]. *Microelectronics Reliability*, 2003, 43: 2077—2086.
- [39] LI Y, MOORE J S, PATHANGEY B, et al. Lead-free Solder Joint Void Evolution during Multiple Subsequent High-temperature Reflows[J]. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2012, 12(2): 494—500.
- [40] YANG Y, LU H, YU C, et al. Void Formation at the Interface in Sn/Cu Solder Joints[J]. *Microelectronics Reliability*, 2011, 51: 2314—2318.
- [41] IPC-A-610 E CN, 电子组件的可接受性[S].
- [42] IPC-A-610 E CN, Acceptability of Electronic Components[S].
- [43] HO C E, KAO C R, TU K N. Interfacial Reactions and Electromigration in Flip-chip Solder Joints[M]. New York: Springer Science, 2013: 503—560.
- [44] ZENG K, TU K N. Six Cases of Reliability Study of Pb-free Solder Joints in Electronic Packaging Technology[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2002, 38: 55—105.
- [45] GAGLIANO R A, GHOSH G, FINE M E. Nucleation Kinetics of Cu₆Sn₅ by Reaction of Molten Tin with a Copper Substrate[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2002, 31(11): 1195—1202.
- [46] LU M H, HSIEH K C. Sn-Cu Intermetallic Grain Morphology Related to Sn Layer Thickness[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(11): 1448—1454.
- [47] SEO S K, KANG S K, CHO M G, et al. The Crystal Orientation of β -Sn Grains in Sn-Ag and Sn-Cu Solders Affected by Their Interfacial Reactions with Cu and Ni(P) under Bump Metallurgy[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(12): 2461—2469.
- [48] SPEIGHT J G. Lange's Handbook of Chemistry[M]. New York: McGraw-Hill, 2005: 380—392.
- [49] 孟广寿. 正确评价锡铅焊料和无铅焊料[J]. *中国金属通报*, 2015(10): 42—44.
- [50] MENG Guang-shou. Correct Evaluation of Sn-Pb Solder and Lead-free Solder[J]. *China Metal Bulletin*, 2015(10): 42—44.
- [51] GEORGE E, PECHT M. RoHS Compliance in Safety and Reliability Critical Electronics[J]. *Microelectronics Reliability*, 2016, 65: 1—7.
- [52] LIMAYE P, ZHANG W. Micro Bump Assembly[M]. New York: Springer Science, 2011: 185—192.