

无铅电子产品的可靠性

文摘

电子工业正向无铅电子产品转移，既为了符合政府法规，也为了通过产品的差异性提高市场份额。考虑到含铅电子产品已经使用了 40 多年，所以采用无铅技术代表了重大的变化。无铅电子产品的制造涉及利用无铅焊料合金将无铅元件装配到无铅印刷电路板上。学术界及工业界针对的关键问题包括无铅焊料合金的选择、无铅焊料合金的性质特点及在各种应力负载条件下的性状，无铅制造、物流及知识产权问题、无铅装配可靠性评价。

CALCE EPSC 一直从事于研究，使工业界能顺利地转向无铅电子产品。本文综述了 CALCE EPSC 所承担的对各种问题的研究，包括焊点可靠性、金属间生长和元件水平可靠性问题（如在贵金属预镀引线座元件中锡枝状晶体析出及蠕变腐蚀）。本文还提出了为了保证无铅电子产品的长期可靠性所需要进行的研究，并探讨了正在进行的实验研究。

1. 引言

为了符合各项政府法规及社会问题，电子工业正从锡-铅产品向无铅产品转移。这种转移是被大量的消费电子、计算机和通讯工业所驱动的[1-6]。在名为《无铅电子产品》[1]这本书中介绍了工业的现状、以及与无铅电子转移相关的关键技术问题和商业问题。

从定义上看，无铅焊接组件涉及的是仅使用无铅材料。这既适用于印刷电路板（PCB）的焊接材料（即表面安装型的焊膏或通孔组件的波焊）也适用于元件端子及 PCB 安装贴片上的表面电镀。Ganesan 和 Pecht [1]对无铅焊料合金成分进行了概述。目前，银、铜、铋及锡的不同组合而形成的富锡合金是无铅焊料主要的可选材料。在这些材料中，锡-银-铜（SAC）共晶合金（其熔点约 217°C），似乎是一种最有前景的组成，这是基于目前工业趋势，以及 CALCE EPSC、国际锡研究所（ITRI）、国家电子制造促进会（NEMI）和日本电子信息技术工业协会（JEITA）的推荐。

三元 SAC 合金有 300 多项无铅专利。专利取决于这样一些因素如“焊料合金组成”、“焊点”或“金属间化合物”。有关无铅合金的专利和知识产权问题已经在 CALCE 承担的研究中进行了讨论。

CALCE EPSC 还承担了日本无铅电子现状的研究[16-17]、无铅转移对制造的影响研究[18-20]、无铅陶瓷片状电容器的断裂研究[21-22]、无铅焊点的性能研究[23-24]、无铅小片连接的疲劳[25]。此外，CALCE 已经进行了各种可靠性研究，这将在下面讨论。

2. 无铅可靠性研究

可靠性是向无铅电子产品转移中关注的问题。在利用无铅焊料时突出的可靠性问题是，焊点可靠性、金属间生长、预镀引线座元件的蠕变腐蚀和锡枝状晶体析出。在各种研究中已经针对这些问题进行了探讨，在本部分将详细介绍。

2.1 CALCE 的焊点研究

下面是基于无铅焊点可靠性文献而得出几个突出点。首先，这些研究中 90% 以上是利用 SnAgCu（锡-银-铜）合金进行的。其次，已经考虑了各种各样的电子组装，但大多数都是表面安装区域布阵的元件如：球栅阵列（BGA）、晶片比例封装（CSP）、倒焊晶片（FP）封装、方形平装（QFP）。结果发现，对无铅波焊装配的通孔元件的无铅焊点长期可靠性的研究不够；特别是，单面电路板。第三，已经研究了无铅焊点在循环温度条件下的热机械耐久性，极端温度循环范围有：

0 ~ +100°C、-40 ~ +125°C 或 -55 ~ +125°C，而 -40°C ~ 125°C 温度循环是最广泛采用的。在上述试验条件下失效前的循环次数一般达到几千次。

另一方面，在使用寿命过程中焊点所经历的应力状况。与含有非柔性焊点的无铅陶瓷晶片组装（热不匹配应力大）相比，组装（如 QFP 和 PBGA）中的焊点所经受的应力较少（由于焊点的柔性和热不匹配应力低）。CALCE 以往的研究得出结论，非柔性无铅焊点（如在无铅陶瓷晶片载体中的）的性能低于锡铅（Sn-Pb）焊点[5-13]的性能。另一方面，对于塑料 QFP 和 PBGA，情况正好相反（无铅焊点的性能高于锡铅焊点），这与工业界及学术界的几个独立的研究所报告的热-机械耐久性结果是一致的。

最后，发现在振动负载条件下失效前循环的次数大大低于温度循环下的次数。然而，与单一负载试验相比，组合负载条件可能更代表实际的应用环境。目前还没有在组合负载条件（如温度循环和振动条件）下无铅电子产品的长期可靠性的数据。

2.2 CALCE 金属间化合物的研究

为了产生可靠的焊点，在焊料-贴片界面上金属间化合物（IMC）的形成是必要的。然而，生成的 IMC 过多则会导致界面脆化，从而在产品的使用寿命期间引起焊料失效。IMC 的形成基于两个因素：在焊接过程中焊料合金与贴片金属间的润湿反应；在产品的储存及使用寿命期间固体状态的老化。在润湿反应过程中，焊料中存在的锡与贴片金属发生化学反应形成金属间化合物（IMC）。IMC 形成的程度取决于贴片金属的类型，如铜、镍、浸银或浸锡。在贴片金属含有铜、浸锡和浸银的情况下，则形成铜-锡 IMC。而在浸银的情况下，也形成银-锡 IMC。在贴片金属含有镍的情况下，则形成锡-铜-镍 IMC。

在固体状态老化中，由于反应物在初始形成的 IMC 上的扩散从而形成了 IMC。已经报告了由于高温老化而使无铅焊点上金属间化合物的生成。CALCE EPSC [1, 14-15] 所进行的研究表明，在暴露于高温老化过程中，由于反应产物在固态扩散，使金属间化合物生长。金属间化合物的生长是时间的平方根的函数。例如，在 150°C 暴露 1000 小时后，铜贴片上的 SAC 焊料显示出金属间化合物的厚度约为 7 微米。CALCE EPSC 的研究还表明，在浸银的情况中，IMC 的生长并不是时间的平方根的函数，这是由于银在整体焊料中的溶解[14]。然而，还没有调查金属间化合物生长和振动的组合影响。

2.3 CALCE 蠕变腐蚀研究

蠕变腐蚀是一个质量迁移的过程，在这个过程中固体腐蚀产物迁移到一个表面上。它已经被确认为是一种失效机理，是电触点及电接触器的误功能的原因。由于贵金属预镀引线座在印刷电路组装中的应用，长期可靠性证明是现场使用 IC 元件的一个关注点。基于贵金属冶金预镀引线座如 Ni/Pd/Au，是圆形带引线元件的一种商业上可得到的无铅解决方案。德克萨斯仪表公司（TI）推出镍上镀钯的引线座技术。在塑料元件的标准封装过程中，封装后的“修剪和成形”过程会将引线座材料（通常是铜）暴露到引线上。被暴露的铜为腐蚀的初始形成提供了场地。当元件在严酷环境中工作时，那么腐蚀过程就从被暴露的金属区域开始并扩展。由于钯是一种贵金属，在使用环境中不发生腐蚀，所以钯的电镀为铜腐蚀产物的移动提供了一个表面。在这种情况下，腐蚀产物可以移动到引线上，并逐渐迁移到封装的模塑表面上。当相邻引线上的腐蚀产物合并在一起时，腐蚀产物的导电性可导致元件的短路或信号损坏。

2.4 CALCE 锡枝状晶体析出研究

锡枝状晶体析出是与无铅电子元件相关的一个关键可靠性问题。枝状晶体析出是被拉伸的纯锡单晶体，已经被报告生长到超过 10mm（250 密耳）长（典型情况为 1 mm 或以下）、0.3 至 10μm 直径宽（典型为 1-3 μm）。枝状晶体析出是在没有作用的电场或潮湿条件下自发生长的（与树枝状不同），并且与大气压力无关（它们在真空下生长）。枝状晶体析出可以是直的、弯折的、带钩的或分齿的，而有些被报告是中空的。它们的外表面通常是有条纹的。枝状晶体析出可以非丝状类型生长，有时被称为块状或花状。在电镀后不久枝状晶体析出可能就开始生长了。然而，生长的起

也可能需要多年。枝状晶体析出潜伏期不可预见的本性以及随后的生长，是要求长期可靠运行的系统特别关注的问题。枝状晶体析出发生在许多电镀冶金中[1]。

CALCE EPSC 一直与工业伙伴合作共同研究锡枝状晶体析出以及模拟枝状晶体析出的试验方法。这些工作的目的是为了确定锡枝状晶体析出的加速因素，并在需要高可靠性的应用（航空、国防）中示范锡枝状晶体析出的转移解决方案。

3. 需要做什么？

在向无铅转移中，对电子组件材料清单的改变正被高产量的消费电子、计算机和移动通讯工业所驱动，在这些工业中可靠性要求是不很严格的，而且产品寿命周期少于 5 年。然而，这些材料改变对长期或 20 年以上可靠性的影响却不被了解。

在服务于要求长期（超过 5 年）可靠性的市场的许多产品中将采用无铅电子。在许多应用中，电子产品将长期暴露于严酷温度（过高、过低）、湿度、大气污染及组合的热-机械负载条件（温度循环 + 振动）。因而长期可靠性研究应综合这些作用条件的相互影响。这些相互影响应包括（由于受高温作用而引起的）不可接受的焊点上金属间化合物生长、（由于受湿度和大气污染而引起的）电子组件的电-化学降解、（由于长期暴露于低温而引起的）锡瘟的形成、以及负载条件（振动、温度循环、温度循环 + 振动）对电子组件的影响。CALCE EPSC 已经启动了一项针对这些要求的研究。

3.1. 实验的设计

设计实验的目的是，确定无铅电子产品在选择应用环境中的长期（超过 20 年）可靠性。将分两个阶段进行研究。第一个研究阶段包括将试样长期储存在高温(150°C)、低温(-40°C)、短期振动、长期高温(135°C)/电气偏压高湿(85%RH)条件下。第二个研究阶段包括使试样经受长期温度循环（10000 个周期），（温度在-40°C 和 125°C 之间变化），以及组合的负载条件（温度循环 + 随机振动）。

长期暴露于高温的结果，将增加金属间化合物在焊点上的生长。由于这些化合物本质上是脆的，所以在振动应力条件下它们会降低焊点寿命。因而，金属间化合物的生长和振动应力环境之间的这种相互作用在建议的实验中将被研究。另一方面，暴露于低温将会增强富锡无铅焊点中锡瘟的形成。目前还不了解在振动应力条件下这种现象对焊点寿命产生的影响。建议的实验预计会对这种现象有所了解。电子产品长期暴露于潮湿条件将增加电化学过程，最终导致装置、元件或 PCB 中金属化腐蚀。在无铅组件中这种机理得到进一步加强，由于较高的 PCB 组件温度，可能引起比铅基组件更大的恶化（材料降解污染物迁移）。

电子产品含有多种类型的元件：SMT 元件（QFP、BGA、SOIC）、无引线载体、无源及通孔技术元件。选择元件的基础是，在焊点的柔性上产生变化（例如 QFP 与无引线陶瓷晶片载体）以及在焊点上产生热不匹配应力（例如：塑料 BGA 与陶瓷载体）。其次考虑的因素是，在元件的引线电镀表面上产生变化。引线电镀表面的改变包括电镀无光锡、锡-铜和锡-铋。就 BGA 而言，工业似乎已经转向于焊球组成 SnAgCu。

在 PCB 组件方面，工业也已经转向了 SnAgCu (SAC)焊膏用于 SMT 元件的回流焊接、SAC 或 Sn0.7Cu 用于通孔元件的波焊。因而这些材料将被安装到基于目前工艺条件的实验装备中。试验板将由两种类型的板技术组成：表面安装和单面通孔。表面安装板将采用高 Tg FR4 (Tg=170°C 至 220°C)和聚酰亚胺制成，并且具有一个菊花链结构从而能够监控电阻。板的尺寸为 8 英寸 X 7 英寸 X 0.062 英寸。单面通孔板是由 CEM-1 制成的，常用在许多电子系统包括洗衣机、干衣机。线路板将与选择的封装安装在一起（带有仿真硅夹模）。这些封装都有导线接头，用于连接相邻的引线（而不是连接到夹模上），因而在安装到试验板上后，能够对焊点电阻进行监控。在应力试验过程中，将利用商业可得到的电阻测量仪对封装的电阻进行监测。在随机振动试验中，振动应力水平将取决于它在线路板的位置。这个方面需要考虑替代元件。将利用 PCB 振动应力分析来确定试验理想的元件替代方案。这些 PCB 还包含有一个结构，用于研究焊点的电-化学降解。该结构由间隔为 0.5 mm (20 密耳)的贴片组成。这个间隔代表目前工业上所用的贴片间距。在 PCB 装配中，将焊膏回流焊接到这些贴片上，产生焊岛。在 HAST 测试中，在这些岛之间作用电偏压，来模拟两个焊点

间电迁移的效果。经受温度循环的表面安装板将在相邻的每个元件上包含“热断路”特点，从而方便失效的元件立即被拆下。这个特点将通过保留失效波形而有助于失效元件的分析。

为了代表线路板组件实际的生产条件，所有组件都是在大规模生产厂中制造的。实验包括商业可得到的 PCB 贴片：浸银、浸锡、无电 NiP/Au (ENIG)和有机可焊性保护剂 (OSP)。实验模型也包括带有目前含铅材料和工艺的 PCB 组件。实验设计如下：

| | 预处理 | 加速应力 | 焊料和 PCB 垫表面精饰 | | | | |
|------|--------------------------|----------------------------------|---------------|-----|-----|------|-----|
| | | | Sn-Pb | SAC | SAC | SAC | SAC |
| | | | HASL | 浸银 | 浸锡 | ENIG | OSP |
| 第一阶段 | 高温储存 150°C/100 小时 | 振动试验 | √ | √ | √ | √ | √ |
| | 高温储存 150°C/300 小时 | 振动试验 | √ | √ | √ | √ | √ |
| | 低温储存 -40°C/500 小 时 | 振动试验 | √ | √ | √ | √ | √ |
| | 高温储存 -40°C/1000 小时 | 振动试验 | √ | √ | √ | √ | √ |
| | 无（控制） | 振动试验 | √ | √ | √ | √ | √ |
| | 不适用 | HAST (135°C/85%RH /680 小时) | √ | √ | √ | √ | √ |
| 第二阶段 | 无 | 温度循环（-40°C 至 150°C） | √ | √ | √ | √ | √ |
| | 无 | 温度循环 + 振动 | √ | √ | √ | √ | √ |

图 1：为无铅焊接产品的长期可靠性所设计的实验

3.2. 研究的预期结果

本长期可靠性研究的主要预期结果如下：

- 长期暴露于高温条件后，确定焊点上金属间化合物生长的程度，焊点是利用高产量组件工艺生产的，并且采用了商业元件表面电镀和 PCB 贴片表面电镀的多种组合。
- 评价任何尚未了解的风险，例如长期暴露于低温后在高锡焊点上锡瘟的形成。
- 确定带有较厚的金属间化合物以及可能的锡瘟的无铅焊点的振动疲劳寿命和失效模式。
- 确定（由于高温无铅焊接引起腐蚀失效的）PCB 降解所带来的影响。
- 确定无铅焊点在组合温度循环 + 振动条件下的寿命（与含铅焊点比较），与多个相互作用因素的关系：高产量无铅装配工艺；元件类型，元件表面电镀，PCB 贴片表面电镀。
- 确定在短期振动、温度循环及组合温度循环 + 振动条件下焊点的失效机理及模式。比较无铅组件的长期寿命和含铅组件的长期寿命。

4. 结语

无铅焊点在单一负载条件下短期耐久性（即少于 5 年），存在大量的数据。CALCE EPSC 一直努力使工业能够平稳转向无铅电子。而对组合负载条件及长期耐久性的数据相当少。在服务于要求

长期（超过 5 年）可靠性的市场的许多产品中将采用无铅电子。在许多应用中，电子产品将长期暴露于严酷温度（过高、过低）、湿度、大气污染及组合的热-机械负载条件（温度循环 + 振动）。因而长期可靠性研究应综合这些作用条件的相互影响。这些相互影响应包括（由于受高温作用而引起的）不可接受的焊点上金属间化合物生长、（由于受湿度和大气污染而引起的）电子组件的电-化学降解、（由于长期暴露于低温而引起的）锡瘟的形成、以及负载条件（振动、温度循环、温度循环 + 振动）对电子组件的影响。CALCE EPSC 已经启动了一项针对这些要求的研究。

5. 参考文献

1. Ganesan, S. and Pecht, M., Lead-free Electronics, 2004 Edition, Edited by, CALCE EPSC Press, University of Maryland, College Park, Maryland
2. Casey, P., S. Ganesan and M. Pecht, "Challenges in Adopting Pb-free Interconnects for "Green" Electronics," Proceedings of the IPC/JEDEC Second International Conference on Lead-free Electronic Components and Assemblies, pp. 21-32, Taipei, Taiwan, 2002.
3. P. Casey and M. Pecht, "Assessing Lead-free Intellectual Property," Circuit World, Vol. 30, No. 2, pp. 46-51, 2004.
4. P. Casey and M. Pecht, "The Technical, Social and Legal Outlook for Lead-Free Solders," IEEE International Symposium on Electronic Material and Packaging, pp. 483-492, Kaohsiung, Taiwan, December, 2002
5. Zhang, Q., A. Dasgupta and P. Haswell, 2003, "Viscoplastic Constitutive Properties and Energy-Partitioning Model of Lead-free Sn3.9Ag0.6Cu Solder Alloy", ECTC 2003, New Orleans, Louisiana, USA, 2003
6. Zhang, Q., A. Dasgupta, P. Haswell and M. Osterman, 2003a, "Isothermal Mechanical Fatigue of Lead-free Solders: Damage Propagation and Time to Failure," 34th International SAMPE Technical Conference, Baltimore, MD, 2003
7. Zhang, Q., Dasgupta, A., and Haswell, P. "Creep and High-Temperature Isothermal Fatigue of Pb-Free Solders", Proceedings of IPACK 03: International Electronic Packaging Technical Conference and Exhibition, July 6-11, 2003, Maui, Hawaii, USA, 2003
8. Zhang, Q., Haswell, P. and Dasgupta, A. "Isothermal Mechanical Creep and Fatigue of Pb-free Solders", International Brazing & Soldering Conference, San Diego, CA, February 16-19, 2003
9. Zhang, Q., Haswell, P., and Dasgupta, A. "Cyclic Mechanical Durability of Sn-3.9Ag-0.6Cu and Sn-3.5Ag Lead-Free Solder Alloys", Proceedings ASME IMECE 2002, New Orleans, LA, 2002
10. Zhang, Q., Haswell, P., Dasgupta, A., and Osterman, M. "Isothermal Mechanical Fatigue of Pb-free Solders: Damage Propagation Rate & Time to Failure", 34th International SAMPE Technical Conference, Baltimore, MD, November 4-7, 2002
11. Haswell, P. and Dasgupta, A., "Viscoplastic Constitutive Properties of Lead-free Sn-3.9Ag-0.6Cu Alloy," MRS Proceedings, San Francisco, CA, 2001
12. Haswell, P., "Durability Assessment and Microstructural Observations of Selected Solder Alloys," Ph.D. Dissertation, University of Maryland, College Park, MD, 2001
13. Haswell, P. and Dasgupta, A. "Microthermomechanical Analysis of Lead-Free Sn3.9Ag0.6Cu Alloys, Part I: Viscoplastic Constitutive Properties, and Part II: Cyclic Durability Properties", Paper N2.1, MRS Proceedings, Vol. 682E, MRS Spring Symposium on Microelectronics and Microsystems Packaging, Editors: Boudreaux, Dauskardt, Last, and McCluskey, Chicago, 2001
14. Zheng, Y., Hillman, C., and McCluskey, P. "Effect of PWB Plating on the Microstructure and Reliability of SnAgCu Solder Joints", presented on AESF SUR/FIN 2002 June 24-27, Chicago, IL, 2002
15. Zheng, Y., Hillman, C., and McCluskey, P. "Intermetallic Growth on PWBs Soldered with Sn3.8Ag0.7Cu", presented on Proceedings of the 52nd Electronic Components & Technology Conference, pp. 1226-1231, San Diego, 2002
16. Y. Fukuda, P. Casey and M. Pecht, "Evaluation of Selected Japanese Lead-Free Consumer Electronics," IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 26, No. 4, pp. 305-312, October 2003.
17. Y. Fukuda, M. Pecht, K. Fukuda and S. Fukuda, "Lead-Free Soldering in the Japanese Electronics Industry," IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 26, No. 3, pp. 616-624, September, 2003

18. R. Ciocci, and M. Pecht, "Questions Concerning the Migration to Lead-free Solder," *Circuit World*, Vol. 30, No. 2, pp. 34-40, 2004.
19. R. Ciocci, "Lead-free Solder Replacement: Beyond the Material Substitution," *Environmentally Conscious Manufacturing II*, Vol. 4569, pp. 100-108, Newton, USA, 28-29, October 2001
20. R. Ciocci, "Lead-free Solder and the Consumer Electronics Market," *Proceedings of 2001 Green Engineering Conference*, July 29-31, 2001, Roanoke, VA
21. N. Blattau and C. Hillman, "Has the Electronics Industry Missed the Boat on Pb-Free? Failures in Ceramic Capacitors with Pb-Free Solder Interconnects," *IPC/JEDEC 5th International Lead Free Conference on Electronic Components and Assemblies*, San Jose, CA, March 18-19, 2004
22. N. Blattau, D. Barker and C. Hillman, "Lead Free Solder and Flex Cracking Failures in Ceramic Capacitors," *2004 Proceedings - 24th Capacitor and Resistor Technology Symposium*, San Antonio, Texas, March 29 - April 1, 2004
23. J. Wu and M. Pecht, "Fretting Corrosion Studies For Lead-Free Alloy Plated Contacts," *Proceedings of the 4th Electronics Packaging Technology Conference*, Singapore, pp. 20-24, December 10-12, 2002
24. J. Wu, M. Pecht, and R. Mroczkowski, "Electrical Characterization of Lead-Free Solder Separable Contact Interfaces," *Journal of Surface Mount Technology*, Vol. 14, Issue. 2, pp. 25-29, June 2002. Also presented at *Pan Pacific Microelectronics Symposium*, pp. 125-130, Maui, Hawaii, February 5-7, 2002
25. P. McCluskey, "Fatigue and Intermetallic Formation in Lead Free Solder Die Attach," *Proceedings of IPACK'01, The Pacific Rim/ASME International Electronic Packaging Technical Conference and Exhibition*, Kauai, HI, July 9-13, 2001
26. Xie, J. S. and M. Pecht, "Palladium-plated Packages: Creep Corrosion and Its Impact on Reliability," *Advanced Packaging*, Vol. 10, No. 2, pp. 39-42, February 2001.
27. Zhao, P. and M. Pecht, "Field Failure Due To Creep Corrosion On Components With Palladium Pre-Plated Leadframes," *Microelectronics Reliability*, Vol. 43, pp. 775-783, May 2003.