

Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er 无铅钎料中 Sn 晶须 变截面生长现象 *

郝 虎 史耀武 夏志东 雷永平 郭 福 李晓延
(北京工业大学材料科学与工程学院先进材料加工技术研究所, 北京 100124)

摘 要 在 Sn-3.8Ag-0.7Cu 无铅钎料中添加质量分数为 1% 的稀土 Er 会在其内部形成尺寸较大的稀土相 ErSn_3 。暴露于空气中 ErSn_3 将发生氧化, 同时在其表面会出现 Sn 晶须的快速生长现象。室温时效条件下, 在氧化的 ErSn_3 表面会生长出少量的杆状 Sn 晶须, Sn 晶须的截面尺寸会发生连续变化; 高温时效条件下, 在氧化的 ErSn_3 表面会生长出大量的针状 Sn 晶须, Sn 晶须的截面尺寸会发生阶梯式变化。提出了 ErSn_3 氧化过程中体积应变能是一个变量的模型, 可以解释观察到的现象。

关键词 无铅钎料, 稀土, Sn 晶须, 变截面

中图分类号 TN601

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)02-0199-05

CROSS SECTION CHANGING GROWTH PHENOMENON OF Sn WHISKER IN Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er LEAD-FREE SOLDER

HAO Hu, SHI Yaowu, XIA Zhidong, LEI Yongping, GUO Fu, LI Xiaoyan
Institute of Advanced Materials Processing Technology, School of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124

Correspondent: HAO Hu, Tel: (010)67392523, E-mail: haohu@emails.bjut.edu.cn

Supported by National Key Technology R&D Program of China (No.2006BAE03B02)

Manuscript received 2008-05-26, in revised form 2008-10-22

ABSTRACT Large sized ErSn_3 particles precipitated in the Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er solder alloy are oxidized when exposed in air, and it was found that Sn whiskers can rapidly grow on the oxidized ErSn_3 . During aging at room temperature, a few rod-like Sn whiskers were observed and their diameter could be gradually changed. During aging at 150 °C, a great number of needle-like Sn whiskers were observed and their diameter could be also changed step by step. A model, in which the volume strain energy is not a constant during oxidation of ErSn_3 , was suggested to explain the observed results.

KEY WORDS lead-free solder, RE, Sn whisker, cross section change

人们很早就发现, 各种基板和镀层的组合在某些条件下会在表面长出直径约几个微米、呈长针或弯曲状的晶须。晶须的生长本质上属于一种自发的表面突起现象, 而以含 Sn 镀层表面生长的 Sn 晶须最为典型。这些 Sn 晶须的直径与 Sn-Cu 镀层的晶粒尺寸量级相当, 或垂直于表面或弯成一定角度。某些 Sn 晶须的长度足以直接造成相邻引脚之间暂时性或永久性短路^[1-3]。

Bell 实验室较早报道了 Sn 镀层上 Sn 晶须的生长现象^[4]。Herring 和 Galt^[5] 研究了 Sn 晶须的力学性能, 并推断其为单晶结构; Tu^[6] 提出了 Sn 晶须生长的氧化层

破裂模型, 并推断其具有恒定的截面; 普遍观点认为, Sn 晶须的生长是自底部 (根部) 而非顶部的。目前, 关于 Sn 晶须的生长机制主要有三种解释, 即位错运动机制^[7,8]、再结晶机制^[9,10] 和氧化层破裂机制^[11,12]。然而, 这三种机制都有其局限性且相互之间存在一定的矛盾。位错运动机制不能解释 Sn 晶须在非滑移面上的生长, 再结晶机制无法支持 Sn 晶须的连续生长行为, 而氧化层破裂机制则无法解释真空环境中 Sn 晶须的生长现象。可以说, 到目前为止, Sn 晶须的生长机制还不是很明确, 上面提到的三种机制都只能在一定程度上解释 Sn 晶须的一些生长特点, 更为确切的机制尚待进一步的研究^[13,14]。值得注意的是, Sn 晶须的自发生长速度非常缓慢, 约为 0.001—0.01 nm/s, 这给 Sn 晶须的研究工作带来了极大的不便。本工作首先实现了 Sn 晶须的加速生长, 利用稀土相

* “十一五” 国家科技支撑计划重点资助项目 2006BAE03B02

收到初稿日期: 2008-05-26, 收到修改稿日期: 2008-10-22

作者简介: 郝 虎, 男, 1980 年生, 博士生

ErSn₃ 易氧化的特性可以使 Sn 晶须的生长速度提高上千甚至上万倍. 同时, 发现了一个重要的现象——Sn 晶须的变截面生长现象. 这一现象的发现打破了人们多年达成的共识——Sn 晶须具有恒定的截面 [15].

1 实验过程

无铅钎料 Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er 的熔炼工艺如文献 [16] 所示. 铺展试样按照 GB11364-89 标准制备, 将铺展试样沿中心剖开, 首先用 400—2000 号金相水砂纸预磨, 然后使用三种专用抛光液 (No.1, AP-A powder, 0.3 μm Al₂O₃; No.2, AP-A powder, 0.05 μm Al₂O₃; No.3, OP-S suspension, SiO₂. 其中, No.3 液中含有腐蚀剂) 顺次抛光. 将制备好的试样分别在空气中进行室温与 150 °C 时效处理, 室温时效时间分别为 120 和 312 h, 150 °C 时效时间为 20 min. 利用 BMNH-D8115 扫描电镜 (SEM) 对 Sn 晶须的生长进行观察, 利用聚焦等离子纳米切割器 (focused ion beam, FIB) 将 Sn 晶须的根部剖开, 用其附带的 BD235 扫描电镜 (SEM) 进行根部形貌观察, 能谱仪 (EDS) 进行成分分析.

2 实验结果与分析

2.1 时效前及真空环境中时效后钎料的组织

Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er 无铅钎料的显微组织由 β-Sn 树枝晶、共晶组织以及金属间化合物 (Cu₆Sn₅ 和 Ag₃Sn) 组成, 如图 1a 所示. 同时, 在其内部还形成了直径几微米、长度达几百微米的树干状稀土相, EDS 分析表明, 这些稀土相的成分 (原子分数) 比为 Er : Sn = 28.53 : 71.47, 由此确定这些稀土相为 ErSn₃. 在真空 (10⁻³ Pa) 环境下, 150 °C 时效 20 min 后钎料的显微组织没有发生明显变化, 特别地, 稀土相 ErSn₃ 的表面没有出现 Sn 晶须的生长现象, 如图 1b 所示.

2.2 室温时效条件下稀土相表面 Sn 晶须的生长

在大气环境中, 室温时效 120 h 后在稀土相 ErSn₃ 的表面出现了大量的白色颗粒及规则的杆状晶须, 如图 2a 所示. EDS 分析表明, 它们的主要成分为 Sn, 同时含有微量的 O, 由此确定它们均为 Sn 晶须. 对于杆状的 Sn 晶须, 其具有恒定的截面, 直径约为 0.8 μm, 长度约为 3.2 μm, 表面存在凹槽. 室温时效 312 h 后杆状的 Sn 晶须发生了长大, 如图 2b 所示, 其长度增加至 5.8 μm, 生长速度由 0.0074 nm/s (前 120 h 的平均生长速度) 降至 0.0038 nm/s (后 192 h 的平均生长速度). 与杆状的 Sn 晶须相比, 一些颗粒状的 Sn 晶须也同样发生长大而呈现卷曲状, 如图中箭头所示. 值得注意的是, 稀土相 ErSn₃ 在时效后其成分发生了改变, 由 Er : Sn = 28.53 : 71.47 变成了 Er : Sn : O = 32.57 : 14.94 : 52.49, 由此确定稀土相 ErSn₃ 发生了氧化形成了 Er₂O₃.

2.3 150 °C 时效条件下稀土相表面 Sn 晶须的生长

在大气环境下, 150 °C 时效 20 min 后, 在稀土相

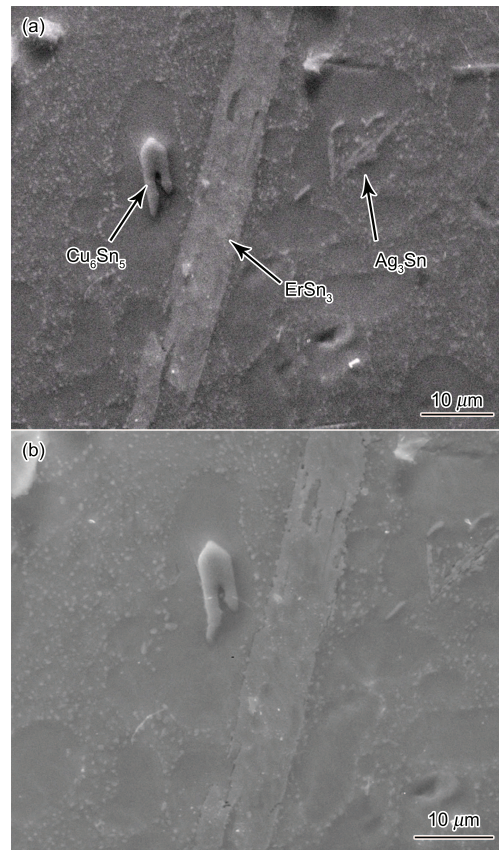


图 1 Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er 无铅钎料的显微组织

Fig.1 SEM microstructures of Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er lead-free solder alloy after reflow, consisted of dendritic β-Sn, eutectic and intermetallics (Cu₆Sn₅, Ag₃Sn, ErSn₃) (a) and after aging at 150 °C for 20 min in a vacuum, no Sn whiskers appeared (b)

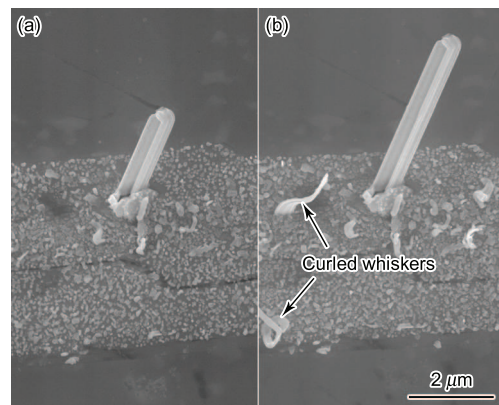


图 2 室温时效条件下 ErSn₃ 表面杆状 Sn 晶须的生长

Fig.2 Rod-like Sn whiskers growing on the surface of the oxidized ErSn₃ after aging at room temperature for 120 h (a) and 312 h (b)

ErSn₃ 的表面出现了大量的针状 Sn 晶须, 如图 3 所示, 它们的直径均很小, 大部分集中在 0.1—0.2 μm 的范围内, 长度均很长, 最长可达 120 μm, 生长速度极快, 最高可达 100 nm/s. 值得注意的是, 在高速的生长状态下这些 Sn 晶须仍保持了恒定的截面.

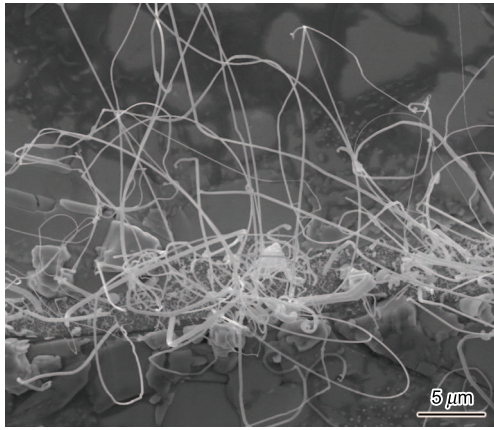


图 3 150 °C 时效 20 min 后 ErSn₃ 表面 Sn 晶须的生长

Fig.3 Needle-like Sn whiskers growing on the surface of the oxidized ErSn₃ after aging at 150 °C for 20 min

2.4 稀土相表面 Sn 晶须的生长模型

图 4 为稀土相 ErSn₃ 表面 Sn 晶须生长过程的示意图. 由于稀土 Er 与 O 的化学亲和力参数 (大小为 24) 远大于其与 Sn 的化学亲和力参数 (大小为 2.74), 所以, 暴露于空气中的 ErSn₃ 将发生反应



形成的 Er₂O₃ 将产生体积膨胀, 而周围钎料基体与未发生氧化的 ErSn₃ 对 Er₂O₃ 体积膨胀的抑制作用会使其内部产生压应力; 同时, ErSn₃ 氧化的过程中会释放出大量的自由 Sn 原子, 这些 Sn 原子在压应力的作用下会发生扩散与再结晶而形成“新的 Sn 晶粒”, 当“新的 Sn 晶粒”在压应力的作用下被推出 Er₂O₃ 表面时, 便形成了 Sn 晶须.

图 5a 为图 2b 所示杆状 Sn 晶须根部的 SEM 像. 可以看出, Sn 晶须的根部呈圆锥状, 像一支铅笔嵌于 ErSn₃ 内部, 与暴露于空气中的 ErSn₃ 一样, Sn 晶须根部周围的 ErSn₃ 也发生了氧化而形成了 Er₂O₃. 值得注意的是, 在 Sn 晶须根部的右侧形成了一个氧化通道, 如图 5a 中白色箭头所示, 它的形成为 Sn 晶须的生长提供了源源不断的驱动力 (O 原子向 ErSn₃ 内部的扩散会产生体积膨胀) 与 Sn 原子 (ErSn₃ 发生氧化释放出的 Sn 原子在压应力的作用下向 Sn 晶须根部扩散). 氧化通道的形成同时也说明: 稀土相 ErSn₃ 的氧化是极不均匀的. 图 5b 为本工作提出的 Sn 晶须生长模型: 首先, Sn 晶须根部周围的 ErSn₃ 发生氧化产生压应力并释放出自由 Sn 原子; 其次, 自由的 Sn 原子在压应力的作用下向 Sn 晶须的根部扩散并在其表面堆积; 最后, 堆积好的 Sn 原子层在压应力的作用下向上生长. 值得注意的是, Sn 原子在 Sn 晶须根部每堆积一层, Sn 晶须将向上生长一个 Sn 原子直径厚度.

2.5 Sn 晶须变截面生长现象及生长机制

Tu^[6] 在氧化层破裂理论中指出, Sn 晶须表面的氧

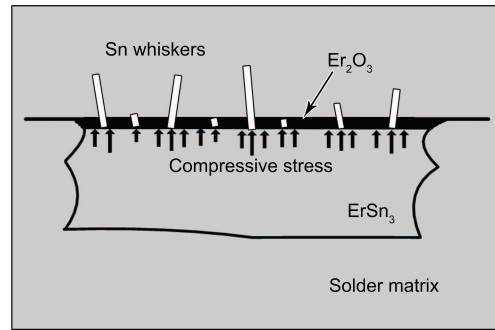


图 4 稀土相 ErSn₃ 表面 Sn 晶须生长示意图

Fig.4 Schematic representation of the formation of Sn whiskers on the surface of the oxidized ErSn₃ phase during aging

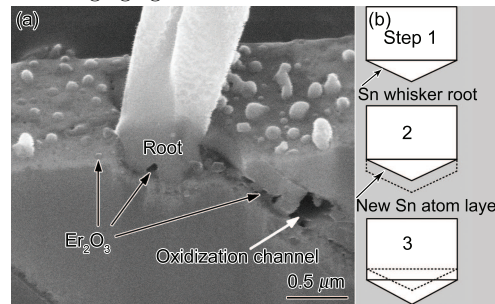


图 5 Sn 晶须根部的 SEM 像及 Sn 晶须的生长模型

Fig.5 SEM image for the root of the rod-like Sn whisker (a) and the growth model from root growth for Sn whisker (b)

化层阻止 Sn 晶须横向生长而使其始终保持纵向一维生长, 并认为 Sn 晶须在生长过程中应该保持恒定的截面. 且根据 Sn 晶须在生长过程中所释放的应变能等于其表面自由能的增加, 提出能量方程^[6]

$$\pi R^2 \varepsilon = 2\pi R \gamma \quad (2)$$

$$R = \frac{2\gamma}{\varepsilon} \quad (3)$$

式中, R 表示 Sn 晶须的半径; ε 表示 Sn 晶须生长单位体积释放的应变能; γ 表示 Sn 晶须形成单位面积具有的表面能, 是一个恒量. 在 Tu 的模型中, Cu 基板中 Cu 原子向 Sn 镀层内部扩散形成的金属间化合物 (Cu₆Sn₅) 所引起的体积膨胀提供了 Sn 晶须生长的驱动力^[6,11,15]. 由于基板中 Cu 原子向 Sn 镀层内部的扩散是一个非常缓慢的过程, 因此 Tu 认为, Cu₆Sn₅ 因体积膨胀而在 Sn 镀层内部产生的单位体积应变能 ε' 是一个恒量, 即 Sn 晶须生长单位体积释放的应变能 ε 是一个恒量. 由式 (3) 可知, Sn 晶须的半径 R 是一定值, 即 Sn 晶须在生长过程中将始终保持恒定的截面.

然而, 本工作却发现了 Sn 晶须的变截面生长现象 (图 6): Sn 晶须在发生转向生长后其横截面尺寸分别于 A 和 B 点连续发生了两次阶梯式增大, 如图 6a 所示 (图中箭头的指向表示 Sn 晶须的生长方向); Sn 晶须在发生转向生长的同时其横截面尺寸于 C 点发生了阶梯式减小,

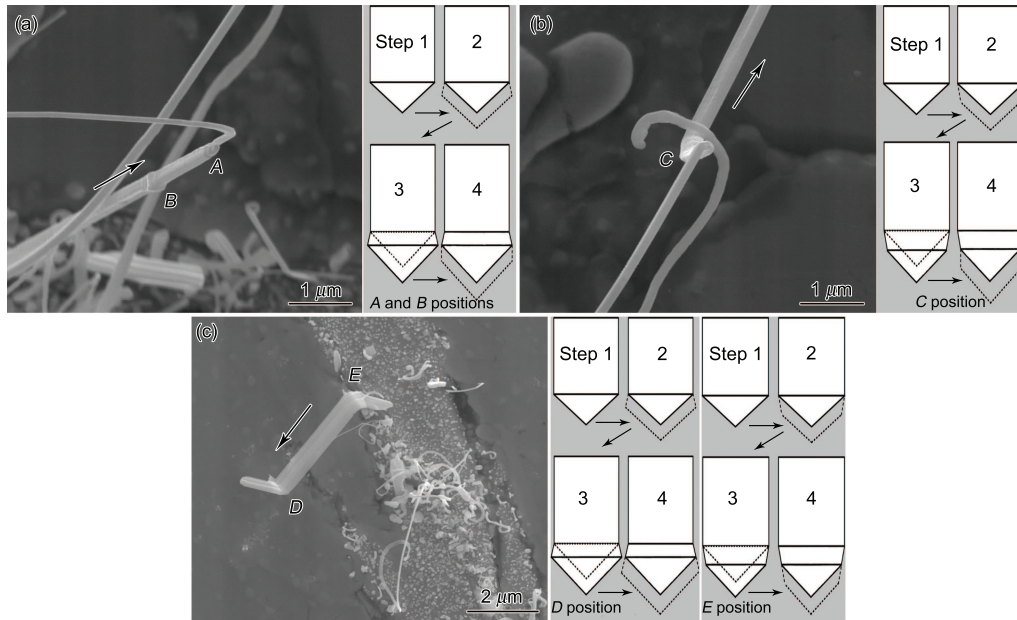


图 6 Sn 晶须变截面生长现象及相应的生长模型

Fig.6 Changes of cross sections and corresponding model

- (a) aged at 150 °C for 20 min, cross section increased step by step at positions A and B
 (b) aged at 150 °C for 20 min, bended and abruptly fined at position C
 (c) aged at room temperature for 312 h, cross section gradually increased until bended at position D and cross section gradually decreased after bended at position E

如图 6b 所示; Sn 晶须分别经历了横截面尺寸逐渐增大、于 D 点发生转向、保持恒定截面生长、于 E 点发生转向及横截面尺寸逐渐减小 5 个阶段, 如图 6c 所示. Sn 晶须发生转向生长是其根部受力不均的表现, 而转向生长现象与变截面生长现象的同时或相继出现再一次表明: Sn 晶须根部稀土相 ErSn_3 的氧化极不均匀. 值得注意的是, 图 6a 和 b 中 Sn 晶须的阶梯式变截面现象出现在 150 °C 时效 20 min 后, 而图 6c 中 Sn 晶须的连续变截面现象出现在室温时效 312 h 后.

由式 (3) 可知, 只有当 ε 发生变化时, R 才会发生改变. 在本工作中, 空气中氧原子向 ErSn_3 内部扩散形成了 Er_2O_3 , Er_2O_3 所引起的体积膨胀提供了 Sn 晶须生长的驱动力. 由于空气中氧原子向 ErSn_3 内部的扩散是一个极不均匀的过程, 即 ErSn_3 的氧化是一个极不均匀的过程, 因此认为, Er_2O_3 因体积膨胀而产生的单位体积应变能 ε' 是一个变量, 即在本工作中单位体积 Sn 晶须释放的应变能 ε 是一个变量. 而当 ε 是一个变量时, 由式 (3) 可知, Sn 晶须的横截面将会时刻发生变化. 然而, 本工作中发现的 Sn 晶须变截面生长现象极少, 这表明 Sn 晶须保持恒定截面生长是一种稳定的状态, 即并非 ε 的每一次改变都会产生变截面现象. 因此, 式 (2) 存在一定局限性. 由于本工作中 Sn 晶须的生长速度极快 (图 6a 和 b 中 Sn 晶须的生长速度分别约为 20 和 13 nm/s), 相比 Tu 模型中 Sn 晶须的生长速度 (0.001—0.01 nm/s) 提高了上千甚至上万倍, 因此, 对式 (2) 和 (3) 进行修正, 得到

$$\pi R^2 \varepsilon = 2\pi R \gamma + E \quad (4)$$

$$E = \frac{1}{2}(\pi R^2 L \rho) v^2 \quad (5)$$

$$R = \frac{4\gamma}{2\varepsilon - L\rho v^2} \quad (6)$$

式中, E 表示 Sn 晶须所具有的动能, L 为 Sn 晶须的长度, ρ 表示 Sn 晶须的密度, v 表示 Sn 晶须的生长速度.

由式 (6) 可知, 当 ε 发生改变时, 即当 ErSn_3 的不均匀氧化导致 ε' 改变时, Sn 晶须可以通过调整自身的生长速度 v 来保持其 R 恒定. 如某一时刻 ErSn_3 的氧化加剧时, Sn 晶须可以通过加快其生长速度以保持 R 恒定; 而当 ErSn_3 的氧化减弱时, Sn 晶须可以通过减慢其生长速度来保持 R 恒定. 然而, 在某些极限情况下, 当 ε' 发生大幅改变时, Sn 晶须将不能通过调整 v 以保持 R 恒定. 如当 ε' 大幅增大时, v 也将大幅增大, 如果此时 Sn 晶须根部 Sn 原子的供给不足, 即 Sn 原子的扩散速率没有因 v 的大幅增大而及时调整, 那么, Sn 晶须将发生“缩颈”现象, 即横截面将减小以适应 Sn 晶须加速过程中 Sn 原子的供给不足 (图 6b 中的模型描述了 Sn 晶须根部 Sn 原子的堆积方式); 反之, 当 ε' 大幅减小时, v 也将大幅减小, 如果此时 Sn 晶须根部 Sn 原子的供给过量, 即 Sn 原子的扩散速率没有因 v 的大幅减小而及时调整, 那么, Sn 原子将在 Sn 晶须的根部产生过分“堆积”现象, 即横截面将增大以适应 Sn 晶须减速过程中 Sn 原子的供给过量 (图 6a 中的模型描述了 Sn 晶须根部 Sn 原子的堆积方

式). 与 150 °C 高温时效相比, 室温时效条件下 Sn 晶须的生长速度相对较慢 (图 6c 中 Sn 晶须的生长速度约为 0.0089 nm/s), 因此, 当室温时效过程中 Sn 晶须发生变截面生长现象时, Sn 晶须相对缓慢的生长速度为横截面的调整提供了充足的时间, 室温时效条件下 Sn 晶须会出现连续变截面现象 (图 6c 中的模型描述了 Sn 晶须根部 Sn 原子的堆积方式). 同理, 与直径较小的 Sn 晶须相比, 直径较大的 Sn 晶须在发生变速生长时, 由于其生长速度调整过程中所需的 Sn 原子数量大, 所以容易出现变截面现象.

3 结论

(1) Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er 无铅钎料内部会形成尺寸较大的树干状稀土相 ErSn_3 , 暴露于空气中的 ErSn_3 将发生氧化, 同时在其表面会出现 Sn 晶须的快速生长现象. 相反地, 暴露于真空环境中的 ErSn_3 因未发生氧化, 因此, 在其表面不会出现 Sn 晶须的生长现象. 稀土相 ErSn_3 因体积膨胀产生的压应力为 Sn 晶须的生长提供了驱动力, 而其氧化过程中释放的 Sn 原子为 Sn 晶须的生长提供了生长源.

(2) 稀土相 ErSn_3 的氧化是一个极不均匀的过程, 其氧化过程中产生的单位体积应变能 ϵ' 是一个变量. 当 ϵ' 发生小幅变化时, Sn 晶须可以通过调整自身生长速度 v 来保持恒定截面生长. 然而, 当 ϵ' 发生大幅变化时, Sn 晶须根部 Sn 原子的供给不足或过量将导致 Sn 晶须横截面变小或增大, 且室温时效条件下 Sn 晶须容易出现连续变截面现象; 而高温时效条件下 Sn 晶须容易出现快速变截

面现象.

参考文献

- [1] Tu K N, Li J C M. *Mater Sci Eng*, 2005; A409: 131
- [2] Boettinger W J, Johnson C E, Bendersky L A, Moon K W, Williams M E, Stafford G R. *Acta Mater*, 2005; 53: 5033
- [3] Tu K N, Chen C, Wu A T. *J Mater Sci*, 2007; 18: 269
- [4] Compton K G, Mendizza A, Arnold S M. *Corrosion*, 1951; 7: 327
- [5] Herring C, Galt J K. *Phys Rev*, 1952; 85: 1060
- [6] Tu K N. *Solder Joint Technology*. New York: Springer, 2007: 153
- [7] Peach M O. *J Appl Phys*, 1952; 23: 1401
- [8] Frank F C. *Philos Mag*, 1953; 44: 854
- [9] Ellis W, Gibbons D, Treuting R. *Growth of Metal Whiskers from the Solid, Growth and Perfection of Crystals*. New York: John Wiley & Sons, 1958: 102
- [10] Kakeshita T, Shimizu K, Kawanaka R, Hasegawa T. *J Mater Sci*, 1982; 17: 2560
- [11] Tu K N. *Mater Chem Phys*, 1996; 46: 217
- [12] Lee B Z, Lee D N. *Acta Mater*, 1998; 46: 3701
- [13] Sheng G T T, Hu C F, Choi W J, Tu K N, Bong Y Y, Nguyen L. *J Appl Phys*, 2002; 92: 64
- [14] Barsomu M W, Hoffman E N, Doherty R D, Gupta S, Zavaliangos A. *Phys Rev Lett*, 2004; 93: 206104
- [15] Tu K N, Suh J O, Wu A T C, Tamura N, Tung C H. *Mater Trans*, 2005; 46: 2300
- [16] Hao H, Tian J, Shi Y W, Lei Y P, Xia Z D. *Rare Met Mater Eng*, 2006; 35: 121
(郝 虎, 田 君, 史耀武, 雷永平, 夏志东. 稀有金属材料与工程, 2006; 35: 121)