

## Sn 晶须的形态机制

郝 虎, 董文兴, 史耀武, 夏志东, 雷永平

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘 要:** 将稀土相  $CeSn_3$  与  $ErSn_3$  暴露于空气中, 研究在时效处理过程中稀土相表面 Sn 晶须的形态机制。结果表明: 时效过程中在稀土相表面出现的绝大多数 Sn 晶须均是具有恒定截面的规则 Sn 晶须; 同时也发现少数特殊形态的不规则 Sn 晶须, 如卷曲状的 Sn 晶须、变截面的 Sn 晶须、分枝及搭接的 Sn 晶须等; 由于稀土相的氧化所产生的体积膨胀提供 Sn 晶须生长的驱动力, 而稀土相的氧化极不均匀, 因此, 认为 Sn 晶须在生长过程中其根部受力状态的改变是导致特殊形态 Sn 晶须出现的根本原因。

**关键词:** 无铅钎料; 稀土; Sn 晶须; 形态

**图法分类号:** TN 601      **文献标识码:** A

## Mechanism of tin whisker morphology

HAO Hu, DONG Wen-xing, SHI Yao-wu, XIA Zhi-dong, LEI Yong-ping

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The morphological mechanisms of tin whisker growth on the surface of oxidized  $CeSn_3$  and  $ErSn_3$  precipitates were investigated during the aging. The results indicate that most tin whiskers have constant cross section and regular shape. However, few irregular tin whiskers with special morphologies are also observed, including the spiral whiskers, whiskers with a non-constant cross section, branch-type whiskers and joining-type whiskers. Since the produced lattice expansion of the rare earth precipitates oxidization provides driving force for the tin whisker growth, and the oxidization is extremely uneven. Therefore, the changes of stress around the tin whisker root will primary cause that results in the growth of irregular tin whiskers.

**Key words:** lead-free solder; rare earth; tin whisker; morphology

在电子产品的封装互连中, 元件引脚一般要镀上一层纯 Sn 或共晶 Sn 基合金钝化层, 以增强回流过程中与焊料的反应能力<sup>[1]</sup>。人们很早就发现在 Sn 镀层及 Sn 基钎料焊点的表面会长出直径约几个微米、呈长针或弯曲状的 Sn 晶须。Sn 晶须的生长本质上属于一种自发的表面凸起现象, 某些 Sn 晶须的长度足以造成相邻元件引脚之间暂时性或永久性短路<sup>[2-4]</sup>。Sn 晶须在静电或气流作用下可能变形弯曲, 在电子设备运动中可能脱落造成短路或损坏。在低气压环境中, Sn 晶

须与邻近导体之间甚至可能发生电弧放电, 造成严重破坏<sup>[5-6]</sup>。因此, Sn 晶须的问题引起了科学界和工业界的广泛关注。

虽然从 HUNSICKER 和 KEMPF 首次发现  $Al_2Sn$  合金表面生长 Sn 晶须到目前为止已有 60 年的历史, 但一些问题诸如 Sn 晶须是如何形成与生长的, 其确切的生长机制是什么<sup>[7-9]</sup>, 如何有效抑制其生长及影响其形态的因素有哪些<sup>[10-11]</sup>等仍然被科学家及工程师们广泛研究和讨论。目前, 关于 Sn 晶须的生长机制

主要有3种解释, ESHELBY<sup>[12]</sup>和 FRANK<sup>[13]</sup>提出的位错运动机制认为以扩散机制运动的位错提供了晶须生长源; ELLIS等<sup>[14]</sup>提出的再结晶机制认为晶须的形成与生长可以看成“特殊形式的再结晶”;而 TU<sup>[15]</sup>提出的氧化层破裂机制则认为镀层内部存在的压应力梯度促使了晶须的生长。由于这3种机制都有其局限性且相互之间存在一定的矛盾,因此,更为确切的机制尚待进一步的工作。

本文作者利用稀土相易氧化的特性实现了Sn晶须的加速生长,经过大量的观察发现了一些具有特殊形态的Sn晶须,如规则条状的Sn晶须、不规则片状的Sn晶须及发生扭结现象的Sn晶须等。同时,在对Sn晶须形态及其根部特征分析的基础上,提出了一个Sn晶须生长模型,并确定了影响Sn晶须形态的3个主要因素,即“初始Sn晶须核”的形状、Sn晶须生长点的选择及Sn晶须根部的受力状态。

## 1 实验

### 1.1 钎料制备

钎料 Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Ce 和 Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Er 的熔炼工艺如参考文献[16]所示。

### 1.2 Sn晶须生长试样制备

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<sup>#</sup>~2000<sup>#</sup>金相水砂纸预磨,然后使用3种专用抛光液(抛光液A含 AP-A Powder 和 0.3 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 抛光液B含 AP-A Powder 和 0.05 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 抛光液C含 OP-S Suspension 和 SiO<sub>2</sub> 其中,抛光液C中含有腐蚀剂)顺次抛光。将制备好的试样分别进行室温与 150 °C 高温时效处理,室温时效时间分别为 100、120、260、312、360、720 和 840 h, 150 °C 时效时间为 20 min。

### 1.3 Sn晶须的观察与分析

采用 BMNH\_D8115 扫描电镜(SEM)对 Sn晶须的生长进行原位观察;采用 FIB (Focused Ion Beam) 将 Sn晶须的根部剖开,用其自带的 BD235 扫描电镜(SEM)进行根部形貌观察,成分分析使用 EDAX;采用 Image J 软件对 Sn晶须的直径与长度进行计算处理。

## 2 实验结果

### 2.1 规则杆状与条状 Sn晶须的生长

如图 1(a)所示,室温时效 120 h 后,在稀土相 ErSn<sub>3</sub> 的表面出现一根杆状的晶须,此晶须具有恒定的截面,其直径约 0.8 μm,长度约 3.2 μm,表面存在凹槽。EDAX 分析结果表明,它的主要成分为 Sn,同时含有微量的氧。图 1(b)所示为图 1(a)中 Sn晶须的原位观察照片,可以看出,室温时效 312 h 后除长度增加至 5.8 μm 外,此 Sn晶须的形态及表面的凹槽没有发生任何变化。如图 2(a)所示,室温时效 100 h 后,在稀土相 CeSn<sub>3</sub> 的表面出现了一根规则的条状 Sn晶须,此晶须具有恒定的矩形截面,其厚度约 0.25 μm,宽度约 1.03 μm,表面光滑。同样地,150 °C 时效 20 min 后,在稀土相 ErSn<sub>3</sub> 的表面也出现一根具有恒定矩形截面的规则条状 Sn晶须,如图 2(b)所示,其厚度约 0.11 μm,宽度约 0.48 μm,表面光滑。

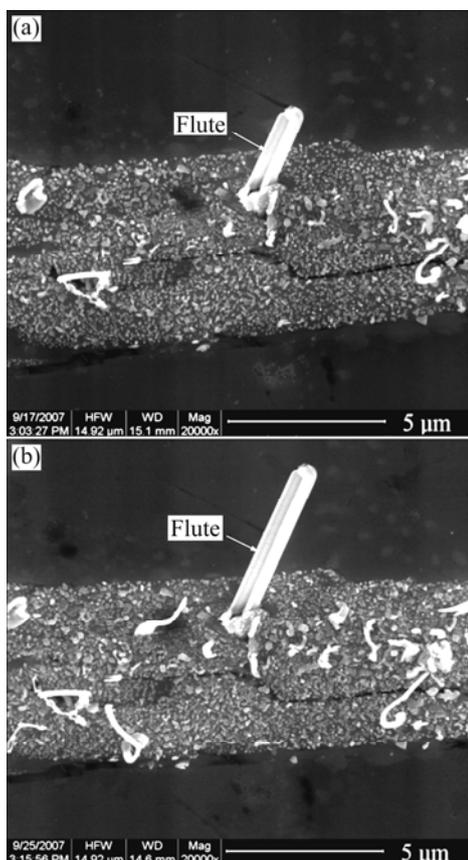


图1 稀土相 ErSn<sub>3</sub> 表面杆状 Sn晶须的生长

Fig.1 Rod-like tin whisker growth on surface of oxidized ErSn<sub>3</sub> after storage at room temperature: (a) 120 h; (b) 312 h

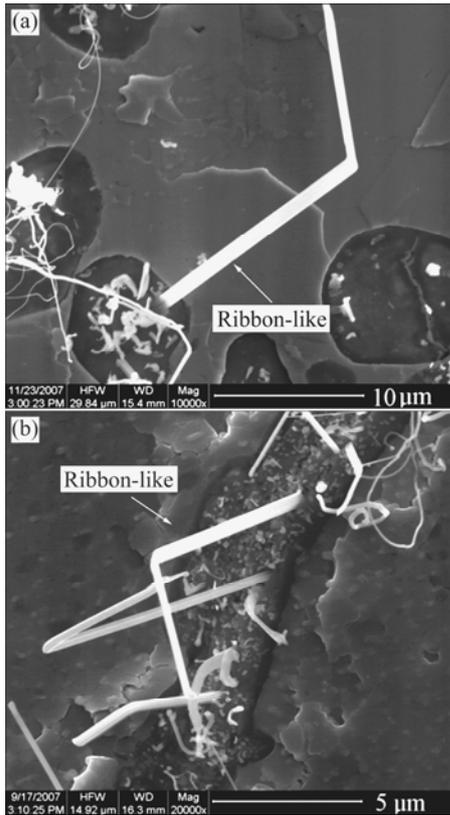


图2 规则条状 Sn 晶须的生长

**Fig.2** Ribbon-like tin whiskers growth on surface of oxidized RE-precipitates: (a) CeSn<sub>3</sub>, aging at room temperature for 840 h; (b) ErSn<sub>3</sub>, aging at 150 °C for 20 min

### 2.2 特殊形态 Sn 晶须的生长

如图 3(a)所示, 150 °C 时效 20 min 接着室温时效 260 h 后, 在稀土相 ErSn<sub>3</sub> 的表面出现一根不规则的片状 Sn 晶须。可以看出, 此 Sn 晶须以稀土相 ErSn<sub>3</sub> 表面存在的狭长缺陷作为生长点, 且在生长过程中其表面形成了明显的纵向条纹。同样地, 150 °C 时效 20 min 后, 在稀土相 CeSn<sub>3</sub> 的表面也出现一根不规则卷曲状的 Sn 晶须, 如图 3(b)所示, 其表面也存在明显的纵向条纹。如图 4(a)所示, 室温时效 840 h 后, 在稀土相 CeSn<sub>3</sub> 的表面出现一根扭曲状的 Sn 晶须; 如图 4(b)所示, 室温时效 720 h 后, 在稀土相 CeSn<sub>3</sub> 的表面出现一根螺旋状的 Sn 晶须。特别地, 实验中还发现一个有趣的现象, 很多 Sn 晶须都具有不规则的顶部特征, 如图 5 所示。

## 3 分析与讨论

### 3.1 稀土相表面 Sn 晶须的生长机制

图 6 所示为稀土相 ErSn<sub>3</sub> 表面 Sn 晶须生长过程示

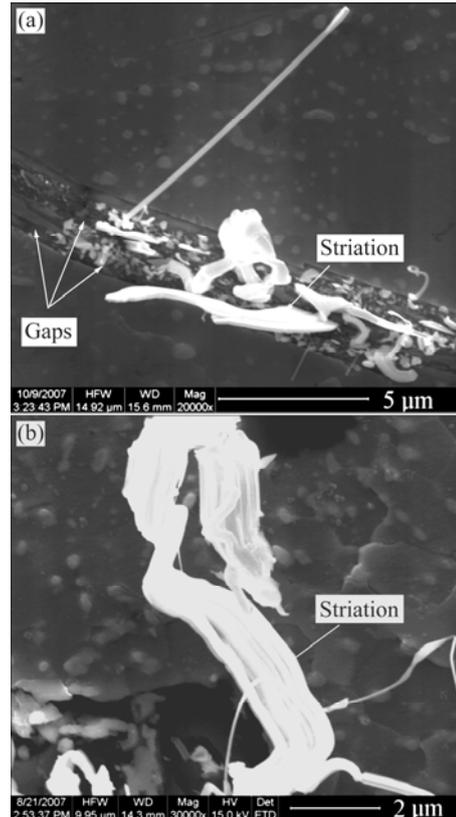


图3 不规则片状及卷曲状 Sn 晶须的生长

**Fig.3** Irregular tin whiskers growth on surface of oxidized RE-precipitates: (a) Plate-like tin whisker; (b) Curled tin whisker

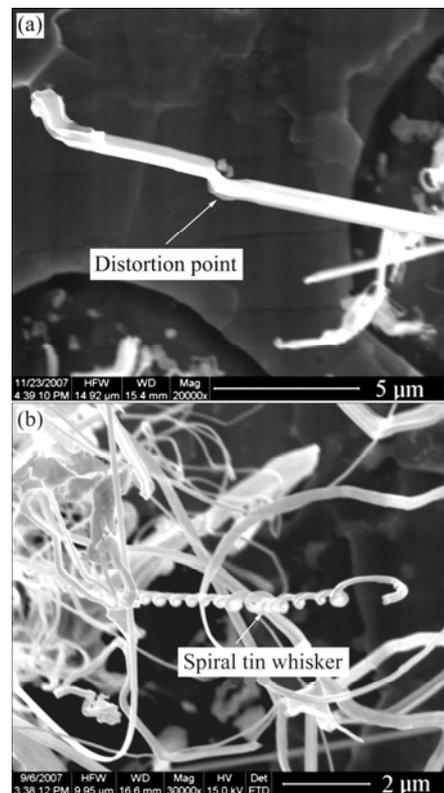


图4 不规则扭曲状 Sn 晶须的生长

**Fig.4** Irregular tin whisker growth on surface of oxidized CeSn<sub>3</sub>: (a) Distorted tin whisker; (b) Spiral tin whisker

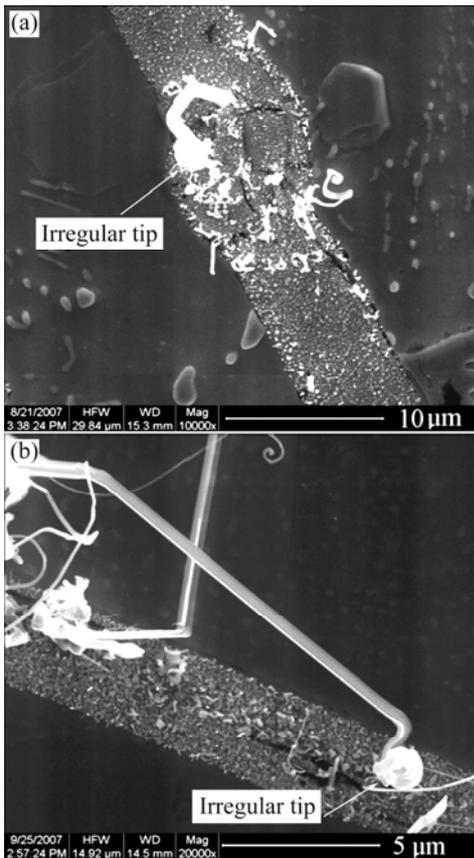


图 5 不规则顶部 Sn 晶须的生长  
**Fig.5** Tin whisker growth with irregular tip on surface of oxidized ErSn<sub>3</sub>: (a) 312 h; (b) 360 h

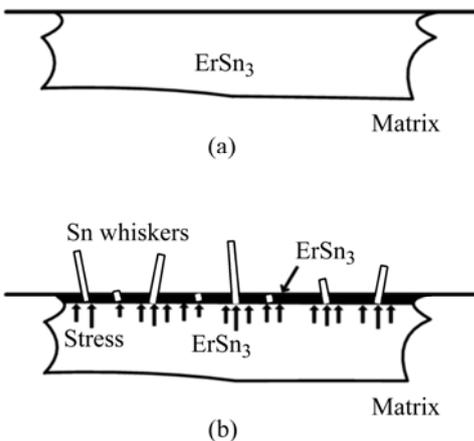


图 6 稀土相 ErSn<sub>3</sub> 表面 Sn 晶须生长示意图  
**Fig.6** Schematic diagrams of mechanism for formation of tin whiskers on surface of oxidized ErSn<sub>3</sub> precipitate: (a) As reflow; (b) After storage

意图。时效前, 树干状的 ErSn<sub>3</sub> 嵌于钎料基体内部, 如图 6(a)所示。由于稀土 Er 与 O 的化学亲和力参数(24)远大于其与 Sn 的化学亲和力参数(2.74), 所以, 暴露

于空气中的 ErSn<sub>3</sub> 将发生如下氧化反应:  $4ErSn_3 + 3O_2 \rightarrow 12Sn + 2Er_2O_3$ , O 原子向 ErSn<sub>3</sub> 晶格内部的扩散使 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产生体积膨胀, 而周围钎料基体与未发生氧化的 ErSn<sub>3</sub> 对 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积膨胀的抑制作用会使其内部产生压应力; 同时, ErSn<sub>3</sub> 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 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面时便形成了 Sn 晶须, 如图 6(b)所示。稀土相 CeSn<sub>3</sub> 表面 Sn 晶须的生长机制与稀土相 ErSn<sub>3</sub> 相似。

3.2 Sn 晶须的根部特征及生长模型

图 7(a)所示为图 1(b)中 Sn 晶须根部的扫描电镜照片, 可以看出, Sn 晶须的根部呈圆锥状, 像铅笔一样嵌于稀土相 ErSn<sub>3</sub> 表面。与暴露于空气中的 ErSn<sub>3</sub> 一样, Sn 晶须根部周围的 ErSn<sub>3</sub> 也发生了氧化, 进而为 Sn 晶须的生长提供了驱动力与 Sn 原子。然而, 随着时效时间的延长, 在 Sn 晶须根部的右侧形成了一个“快速氧化通道”(如图中箭头所示), 氧原子向稀土相内部的扩散及 Sn 原子向 Sn 晶须根部的扩散均由此通道完成, 因此, 它的形成将为 Sn 晶须的后续生长提供源源不断的驱动力与 Sn 原子。此外, “快速氧化通道”的形成表明稀土相 ErSn<sub>3</sub> 的氧化极不均匀, 且由于“快速氧化通道”的位置与 Sn 晶须表面的凹槽相背, 因此认为因扩散路径远而引起的 Sn 原子供给不足是导致凹槽形成的原因。图 7(b)所示为本工作提出的 Sn 晶须生长模型: 首先, 稀土相发生氧化产生压应力并释放出自由 Sn 原子, 自由 Sn 原子在压应力的作用下发生扩散与再结晶而在稀土相的表面或近表面处形成一个“初始 Sn 晶须核”, 如图 7(b)-1 所示; 其次, “初始 Sn 晶须核”在压应力的作用下被推出稀土相表面形成 Sn 晶须, 如图 7(b)-2 所示, 在此过程中, 因“初始 Sn 晶须核”要冲破稀土相表面的氧化膜才能到达稀土相表面, 因此, 有些 Sn 晶须的顶部会形成不规则的形貌特征, 如图 5 所示; 最后, 自由的 Sn 原子在压应力的作用下向 Sn 晶须根部扩散、堆积, 而当压应力将堆积好的 Sn 原子层推出稀土相表面时, Sn 晶须便向上生长一个 Sn 原子直径厚度, 如图 7(b)-3、4 和 5 所示。图 7(d)所示为图 7(c)中棒状 Sn 晶须根部的 SEM 像, 可以看出, 棒状 Sn 晶须在聚焦镓离子束的轰击下一分为二, 且与图 7(a)所示情况不同, 轰击深度达到约 3 μm 时仍没有观察到棒状 Sn 晶须的根部, 由此可见, 此 Sn 晶须的根部是嵌于稀土相的内部而非表面。

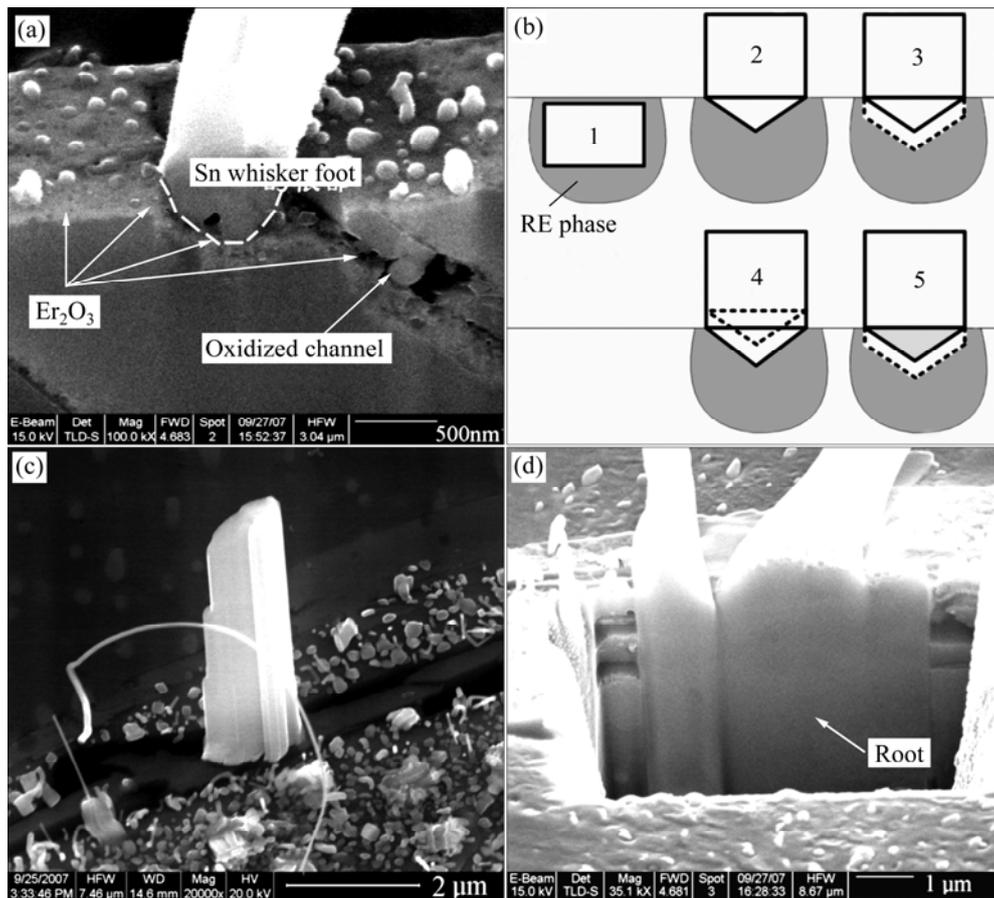


图7 Sn晶须的根部特征及生长模型

Fig.7 Root images and growth mechanisms of rod-like and stick-like tin whiskers: (a) Root SEM image of rod-like tin whisker; (b) Tin whisker growth mechanism; (c) Stick-like tin whisker; (d) Root SEM image for stick-like tin whisker

### 3.3 Sn晶须形态的影响因素

由于Sn原子在Sn晶须根部的堆积是一个非常有序的过程，每一次堆积总是在前一次堆积的基础上复制着前一次堆积的结果，因此，Sn晶须的形态将由“初始Sn晶须核”的形状决定，即当“初始Sn晶须核”的横截面呈圆形时，便会形成圆柱状的Sn晶须；当“初始Sn晶须核”的横截面呈“凹形”时，便会形成如图1所示的带凹槽杆状Sn晶须。同理，当“初始Sn晶须核”的横截面呈矩形时，便会形成如图2所示的规则条状Sn晶须。由于Sn晶须在生长过程中会形成自由表面，从能量的角度出发，为了减少其生长过程中表面自由能的增加，Sn晶须应该倾向于形成圆柱状或近圆柱状(如正多边形柱状)的形态，即“初始Sn晶须核”也应该倾向于形成颗粒形态，所以，工作中所发现的规则条状Sn晶须数量极少。然而，在某些特殊情况下，当稀土相因发生严重氧化而在其表面形成较厚的氧化膜时，如果“初始Sn晶须核”

不能直接冲破氧化膜的束缚而到达稀土相表面，那么它将选择一些已经存在的缺口作为生长点，被挤出缺口而形成特殊形态的Sn晶须。由此可见，图3(a)所示的不规则片状Sn晶须及图3(b)中所示的不规则卷曲状Sn晶须均是由于“初始Sn晶须核”被强迫挤出缺口表面而形成的。且由于“初始Sn晶须核”的形状与缺口的形状不一致，因此，这些Sn晶须在被挤出稀土相表面后在其表面形成了明显的纵向纹理。

对于图4(a)中所示的扭曲状Sn晶须，由于发生了扭曲，因此首先可以确定其在生长过程中受到了扭矩的作用。然而，当它的根部只是嵌于稀土相的表面时(见图7(a))，由于它的顶部是自由的，因此，扭矩对它根部的作用只会使它发生旋转而不会发生扭曲。因此，可以确定它的根部是嵌于稀土相内部的，如图7(d)所示。且由于它呈多边形柱状而非圆柱状，所以，当它的根部受到扭矩作用时它将发生塑性变形而形成如图所示的扭曲点。而对于图4(b)所示的螺旋状Sn晶须，

可以认为是“初始 Sn 晶须核”在被推出稀土相表面时通过了一条螺旋状的生长通道,因而塑造了其螺旋状的形态。

综上所述,当“初始 Sn 晶须核”可以冲破氧化膜的束缚而到达稀土相表面时,“初始 Sn 晶须核”的形状将决定未来 Sn 晶须的形态;反之,稀土相表面缺口的形状将决定未来 Sn 晶须的形态。由于绝大多数“初始 Sn 晶须核”均可以直接冲破氧化膜的束缚,因此,理论上绝大多数 Sn 晶须,无论其横截面呈现什么形状,Sn 原子在其根部的有序堆积都将形成笔直的且具有恒定截面的 Sn 单晶。然而,本研究中却发现了另外一些特殊形态的 Sn 晶须,如 Sn 晶须的多次连续转折现象,如图 8(a)所示; Sn 晶须的变截面现象,如图 8(b)所示; Sn 晶须的分枝现象,如图 8(c)所示; Sn 晶须的搭接现象,如图 8(d)所示。研究表明,这些现象是由于 Sn 晶须根部受力状态发生大幅度改变引起的,即由 Sn 晶须根部周围稀土相的不均匀氧化引起的,具体机制将在其他论述中详细说明。由此可见,“初始 Sn 晶须核”的形状、Sn 晶须生长点的选择及 Sn 晶须根部的受力状态共同影响未来 Sn 晶须的形态。

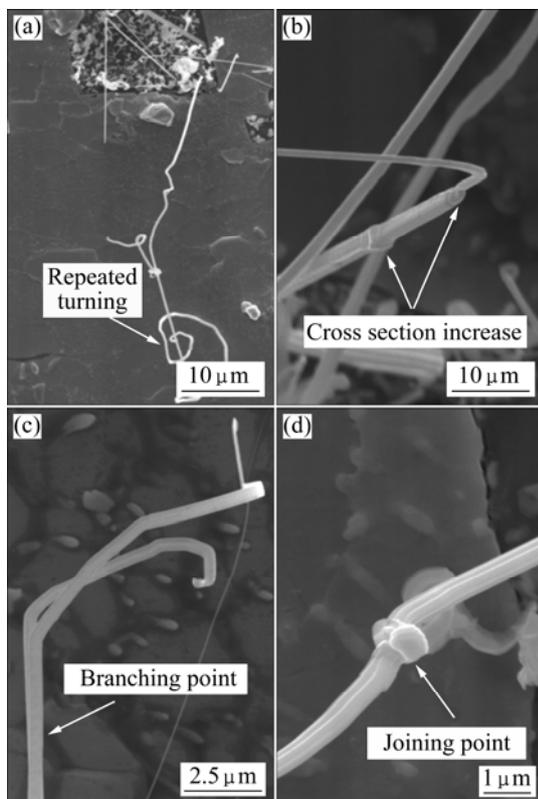


图 8 特殊形态 Sn 晶须的生长

**Fig.8** Tin whiskers growth with special morphologies: (a) Repeated turning; (b) Cross section increase; (c) Branching; (d) Joining

## 4 结论

1)“初始 Sn 晶须核”的形状决定未来 Sn 晶须的形态,当“初始 Sn 晶须核”的横截面呈圆形时,将形成圆柱状的 Sn 晶须;当“初始 Sn 晶须核”的横截面呈矩形时,将形成条状的 Sn 晶须。

2)当稀土相因氧化严重而形成较厚的氧化膜时,如果“初始 Sn 晶须核”不能冲破氧化膜的束缚到达稀土相表面,那么,Sn 晶须将优先以一些天然存在的缺口作为生长点,被推出稀土相表面而形成特殊形态的 Sn 晶须。

3) Sn 晶须根部的受力状态也将影响 Sn 晶须的形态,根部受力状态的大幅变化将会导致一些特殊形态 Sn 晶须的出现,如 Sn 晶须的多次连续转折现象; Sn 晶须的变截面现象; Sn 晶须的分枝现象及 Sn 晶须的搭接现象。

## REFERENCES

- [1] TU K N. Solder joint technology[M]. New York: Springer, 2007: 153-181.
- [2] TU K N, CHEN C, WU A T. Stress analysis of spontaneous Sn whisker growth[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007, 18: 269-281.
- [3] BOETTINGER W J, JOHNSON C E, BENDERSKY L A, MOON K W, WILLIAMS M E, STAFFORD G R. Whisker and hillock formation in Sn, Sn-Cu, and Sn-Pb electrodeposits[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 5033-5050.
- [4] SHENG G T T, HU C F, CHOI W J, TU K N, BONG Y Y, NGUYEN L. Tin whisker studied by focused ion beam imaging and transmission electron microscopy[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92: 64-69.
- [5] AMATO I. Tin whiskers: The next Y2K problem?[J]. Fortune Magazine, 2005, 151(1): 27.
- [6] MASON M S, ENG G. Understanding tin plasmas in vacuum: A new approach to tin whisker risk assessment[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2007, 25: 1562-1566.
- [7] OSENBACH J W, DELUCCA J M, POTTEIGER B D. Sn-whiskers: truths and myths[J]. Journal of Materials Science, 2007, 18: 283-305.
- [8] LIANG J, XU Z H, LI X D. Whisker nucleation in indentation residual stress field on tin plated component leads[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007, 18: 599-604.
- [9] LIANG J, DARIAVACH N, SHANGGUAN D. Tin whisker

- nucleation and growth on Sn-Pb eutectic coating layer inside plated through holes with press-fit pins[J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2008, 31: 152-158.
- [10] KIM K S, KIM J H, HAN S W. The effect of postbake treatment on whisker growth under high temperature and humidity conditions on tin-plated Cu substrates[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 1867-1870.
- [11] JIANG B, XIAN A P. Observations of ribbon-like whiskers on tin finish surface[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18: 513-518.
- [12] ESHELBY J D. A tentative theory of metallic whisker growth[J]. *Physics Review*, 1953, 91: 755-756.
- [13] FRANK F C. On tin whiskers[J]. *Philosophical Magazine*, 1953, 44: 854-860.
- [14] ELLISW C, GIBBONS D F, TREUTING R C. Growth of metal whiskers from the solid, growth and perfection of crystals[M]. New York: John Wiley & Sons, 1958: 102-120.
- [15] TU K N. Interdiffusion and reaction in bimetallic Cu-Sn thin films[J]. *Acta Metallurgica*, 1973, 21: 347-354.
- [16] 郝 虎, 田 君, 史耀武, 雷永平, 夏志东. SnAgCuY系稀土无铅钎料显微组织与性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(2): 121-123.
- HAO H, TIAN J, SHI Y W, LEI Y P, XIA Z D. Studies on microstructure and performance of SnAgCuY lead-free solders doped with rare earth Y[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(2): 121-123.

(编辑 何学锋)