

镀层表面锡晶须自发生长现象的研究进展

石红昌, 冼爱平

(中国科学院 金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 镀层表面锡晶须自发生长是材料科学中一个受到长期关注的科学现象。随着近年来电子器件无铅化的发展, 锡晶须问题日益突出。对于高密度电子封装技术, 由晶须自发生长引起的短路和电子故障问题对电子产品的可靠性构成了潜在的威胁。因此, 研究锡晶须的生长规律, 阐明锡晶须的生长机理, 探寻抑制锡晶须生长的技术手段成为当前研究的热点。总结了近年来国内外对锡晶须生长现象的一些相关研究, 主要包括锡晶须的生长行为、各种影响锡晶须生长的因素、近年来晶须生长机制方面的新进展、锡晶须生长趋势的评估方法以及工业上抑制晶须生长的一些技术措施等。

关键词: 电镀; 锡晶须; 生长机理; 无铅焊料

中图分类号: TQ153.13

文献标志码: A

Research development of tin whisker spontaneous growth on plating surface

SHI Hong-chang, XIAN Ai-ping

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The spontaneous growth of tin whiskers on plating surface is a scientific phenomenon which is focused in materials science for long time. With the development of lead-free in electronic devices, the problems resulting from tin whiskers are going up. The spontaneous growth of tin whiskers can cause short-circuit or breakdown of electronic products, which can be the potential problems for the reliability issue of the high density electronic packaging technology. Therefore, it is an important crux to study the influencing factors on whisker growth, seek the way to the mitigation whisker growth and understand the mechanism of whisker growth. The researches and new development on the phenomenon of the tin whisker growth were reviewed, which included the behaviors of tin whisker growth, various influencing factors, recent development in the mechanism of the whisker growth, the evaluation way for whisker growth trend, and some way to the mitigation whisker growth in the industry.

Key words: plating; tin whisker; growth mechanism; lead-free solders

锡晶须在镀层表面自发生长现象最早由 COMPTON 等^[1]于 1951 年报道, 随后, 人们开始研究锡晶须的生长机制并寻求各种方法来抑制锡晶须的生长^[1-5]。1956 年, ARNOLD^[6]发现在纯锡中加入 3%Pb(质量分数)进行合金化能有效抑制锡晶须的生长, 此后工业界广泛采用 Sn-Pb 合金电镀作为电子元

器件焊盘的可焊性镀层, 避免由锡晶须生长引发的电子元器件短路和事故。然而, 随着目前电子产品无铅化进程的推进, Sn-Pb 合金电镀逐步被限制并禁止使用, 取而代之的是纯锡电镀。由于在纯锡镀层中存在锡晶须的自发生长问题^[5, 7], 锡晶须引起的电子产品的可靠性问题再次受到人们的关注^[8-12], 弄清晶须的生

长机制, 寻求一种无晶须的无铅镀层已经成为工业界一项紧迫的任务。本文作者对锡晶须问题的一些研究进展进行简要的回顾, 并对锡晶须研究的一些热点问题提出一些自己的观点。

1 锡晶须的生长行为及其影响因素

1.1 锡晶须的微观形貌及生长行为

锡晶须自发生长现象最早由 HUNSICKER 和 KEMPF^[13]在锡铝合金表面发现。后来, 主要的研究工作集中在镀层表面^[1-2, 14]。图 1 所示为镀层表面自发生长的锡晶须。典型的锡晶须直径一般为 0.05~5 μm , 长度一般为几微米到几百微米^[15]。一般认为, 锡晶须是单晶^[16-18], 也有人认为锡晶须是多晶体。锡晶须的形貌多种多样, 纵向上主要有柱状、丘状或结节状、针状、带状、弯折状及不规则形状等, 晶须表面常有纵向条纹; 锡晶须的横截面的形状也有多种形式, 如星状、三角形、矩形及不规则多边形等。早期的实验结果已经证明锡晶须是从根部而不是从顶部生长^[19]。一般认为, 锡晶须的生长分为 3 个阶段^[3]: 第一阶段为晶须的孕育期(晶须萌生需要的时间); 第二阶段为晶须的快速生长期; 第三阶段为晶须缓慢生长至停止期(在这一时期晶须生长速度很慢直到停止生长)。有关锡晶须的生长方向有很多报道, 一般认为生长方向主要为低指数方向。如 ELLIS^[20]的试验结果为 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$; MORRIS 和 BONFIELD^[21]的试验结果为 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 210 \rangle$ 、 $\langle 101 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$; JIANG 和 XIAN^[22]提出一种观点, 认为晶须生长的形貌可能与生长轴的方向有关。

1.2 锡晶须的失效形式

由锡晶须导致的失效形式主要有 4 种^[23]: 在低电

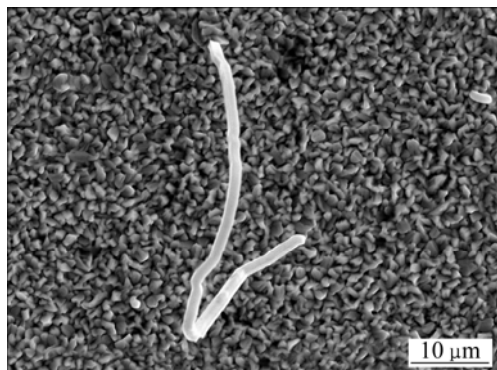


图 1 镀层表面自发生长的锡晶须

Fig.1 Spontaneous growth whisker on tin plating surface

压下, 由于电流比较小, 锡晶须可以在邻近不同电势表面产生稳定持久的短路; 在高电压下, 当电流足够高而超过锡晶须的熔断电流时(通常为 50 mA), 可以熔断晶须从而导致瞬时短路; 在航天器真空环境中, 由锡晶须短路导致金属蒸发放电, 可形成一个稳定的等离子电弧, 并导致电子设备的迅速毁坏; 在震动环境中, 晶须脱落会引发电路短路, 同时还可造成精密机械的故障或破坏。历史上由于晶须而导致的失效故障很多, 其中有一些是灾难性的故障, 表 1 所列历史上由锡晶须引起重大事故的案例。

表 1 锡晶须引起的失效案例^[24]

Table 1 Some failures cases caused by tin whiskers^[24]

Applied product	Cause and consequence
Heart pacemaker recall	Short-circuit by tin whiskers, accident
F-15 radar	Tin whiskers in hybrid circuits, failure
Phoenix air to air missile	Tin whiskers in hybrid circuits, failure
US missile program	Tin whiskers in relay, lost control
Galaxy IV satellite	Tin whiskers in relay, lost control
Galaxy VII satellite	Tin whiskers, lost control
Solidaridad II satellite	Tin whiskers, lost control

1.3 锡晶须生长的影响因素

锡晶须的生长受多种因素的影响, 主要包括应力、基体材料、镀层厚度、镀层晶粒的尺寸和形状(形貌和取向)、温度与湿度、氧分压与高真空、合金元素、冷热循环、粒子辐射以及电镀工艺等。

1.3.1 应力

长期以来主流观点认为镀层内部的残余应力是锡晶须生长的主要驱动力^[3, 5, 25-27], 锡晶须生长是一种应力松弛或表面重构现象。对于镀层中的应力来源有不同的观点, 早期的观点认为是一种外生应力, 这种应力可能来源于基体预加工^[3]和电镀过程中基体与镀层间热膨胀系数(CTE)失配产生的热应力^[25]以及外加应力。早期的实验证据主要是外加应力。FISHER 等^[3]通过外加压应力使锡晶须的生长速率加快, 并且得出外加压力越大, 晶须生长速率越高的结论; 而 DOREMUS 等^[28]发现, 无论施加压应力还是拉应力, 都促进镀层表面晶须生长; MORIUCHI 等^[29]通过机械压痕的方法施加持续的载荷, 120 h 晶须生长就达到了 100 μm 。当镀层表面出现划痕时, 晶须很容易从划痕处长出^[30]; 而 XU 等^[25]发现施加张应力可以减少晶须

生长。外生应力观点的主要缺陷是与晶须生长具有孕育期的现象不符,由于上述这些应力在镀后均是不断松弛的,也就无法为晶须的后续生长提供源源不断的驱动力。近年来, TU^[5]提出一种内生应力的观点,认为镀层内部由于界面上铜基体的不断溶解与扩散,在锡晶界处形成金属间化合物(IMC)并连续长大,造成局部体积改变,因此,压应力的产生是晶须生长的主要应力来源,而这种应力可持续为晶须生长提供驱动力。LEE 等^[7]的研究表明,镀层中的残余应力是不断变化的,随着放置时间的延长,镀层从镀后的拉应力状态甚至逐渐变为后期的压应力状态,证明它与锡/铜界面反应生成的金属间化合物 Cu_6Sn_5 有关。内生应力观点的主要缺陷是它与镀层在较高温度下或退火处理后晶须停止生长的现象不符。综上所述,尽管应力引起晶须生长的报道很多,但其观点并不一致,一些推论也与实验现象相矛盾,其主要原因是晶须生长现象本身具有不确定性。

1.3.2 基体材料

电子工业中应用多种不同的基体材料,它们对晶须生长有不同的影响。基体材料对晶须生长倾向影响由大到小的顺序一般是:黄铜、磷青铜、纯铜、铁镍合金、镍镀层,即黄铜的影响最大,镍镀层最小。黄铜基体表面锡镀层上晶须易于形成的主要原因可能与黄铜中铜和锌易于向锡中溶解与扩散,并生成铜锡金属间化合物有关。采用镍或银作为中间隔离层应能有效地抑制晶须的生长^[31-34]。然而,也有一些不同的报道。例如 BRITTON 和 CLARKE^[35]发现在黄铜上镀一层镍后再镀锡,锡晶须则较难生长,认为是镍中间层阻碍了基体中铜和锌向镀层的扩散。但是,如果在黄铜上先镀一层纯铜再镀一层锡,晶须生长也明显减少,而纯铜基体上镀锡晶须生长却比较多,用界面溶解与扩散的假设很难解释这一现象。另外,也有报道指出镍中间层并不能有效地抑制晶须的生长^[36-37]。本文作者认为基体材料对晶须的影响还需进行进一步的研究,无论是在晶须的生长机制研究方面还是在实际工业应用方面,这方面工作都有很重要的学术价值。

1.3.3 镀层厚度

镀层厚度对晶须生长具有明显影响。MORIUCHI 等^[38]认为镀层越薄,晶须生长倾向越大,因为镀层内部的残余压应力与镀层的厚度成反比,镀层越薄,残余压应力就越大,晶须生长的驱动力也就越大,而锡晶须的生长是镀层内残余压应力的释放过程。当镀层较厚时,残余压应力较小,不利于锡晶须生长。SCHETTY^[31]指出当镀层厚度大于 $8\text{ }\mu\text{m}$ 时,可有效地抑制锡晶须生长。

1.3.4 镀层晶粒尺寸、形貌和取向

KAKESHITA 等^[39]发现,细晶($0.2\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$)和晶粒形状不规则的镀层比粗晶($1\sim 8\text{ }\mu\text{m}$)和晶粒形状规则的镀层易于长晶须,这种现象也被 LEE 等^[7]及 ZENG 和 TU^[40]的实验所证实。一般晶粒尺寸在 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 左右时利于晶须生长,而晶粒尺寸大于 $3\text{ }\mu\text{m}$ 后不利于晶须生长。光亮镀层的晶粒一般比较细小,亚光镀层的晶粒一般较大,因此,光亮镀层的晶须生长倾向大于亚光镀层的。但也有相反的报道,2003 年,ROMM 等^[41]发现粗晶镀层的晶须生长倾向反而高于细晶镀层的,镀层晶粒的大小对晶须的生长可能是次要因素。BOETTINGER 等^[42]用聚焦离子束(FIB)剖切 Sn-Pb 镀层、纯锡镀层和 Sn-Cu 镀层后,观察到 Sn-Pb 镀层的晶粒呈等轴状,而纯锡和 Sn-Cu 镀层的晶粒则呈柱状,平行排列而贯穿于整个镀层。他们认为正是这些柱状晶界为锡晶须生长提供了短路原子扩散通道,而等轴晶结构却没有这样便利的通道,因此,可以解释为什么铅可以抑制锡晶须的生长。镀层织构(晶粒取向)与晶须生长倾向有一定的关系,WHITLAW 等^[43]认为 $\langle 431 \rangle$ 、 $\langle 321 \rangle$ 和 $\langle 211 \rangle$ 晶粒取向有利于晶须生长; LAL 和 MOYER^[44]认为 $\langle 220 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 和 $\langle 321 \rangle$ 晶向晶须的生长倾向最大。对晶粒取向与晶须生长定量关系的研究目前还较少,有待进一步研究。

1.3.5 温度和湿度

晶须生长最快的温度为 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ ^[5],因为此时镀层和基体界面的溶解与扩散较快,金属间化合物的生长速率比室温时快两倍左右,由此产生的压应力比室温时的更大,因此锡晶须生长较快。也有不同报道,KADESCH 和 LEIDECKER^[45]指出,室温($20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$)条件下晶须生长更快。TU^[5]和 MCDOWELL^[46]发现高温与低温均不利于晶须生长,锡晶须在 $115\text{ }^\circ\text{C}$ 时生长很慢,到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上就完全停止。一般认为,锡晶须在大气和潮湿环境下易于生长,而真空条件下不利于晶须生长。但是,在实际情况下,真空保存并不能阻止晶须生长。据报道,高湿度环境中(相对湿度(RH)为 $85\%\sim 95\%$)有利于晶须生长^[47-48]。目前,高温、高湿环境已经作为加快晶须生长的一种重要手段。一些晶须生长加速试验方法,如 SONY($85\text{ }^\circ\text{C}$, $85\%\text{ RH}$, 500 h)^[49], NEMI($60\text{ }^\circ\text{C}$, $93\%\text{ RH}$)^[50], JEDEC($60\text{ }^\circ\text{C}$, $90\%\text{ RH}$, $3\text{ }000\text{ h}$)^[51]等,可以定量评估锡晶须的生长趋势。考虑到高温、高湿环境可引起镀层的局部腐蚀,这种加速生长试验与实际工作环境应有一定差别。

1.3.6 高真空

按照 TU^[5]的氧化膜破裂模型,锡晶须生长的必要条件之一是镀层表面有保护性的氧化膜,因此,氧分

压应当对晶须生长有影响。然而, MOON 等^[52]在研究锡晶须的生长与镀层表面氧化物层的关系时, 将 Sn-Cu 合金光亮镀层放入超高真空俄歇系统中, 用氩离子束除去表面的天然氧化物薄层, 在 2×10^{-9} Pa 的俄歇系统腔中保存 9 d, 结果表明, 无论镀层表面是否有氧化膜, 都有锡晶须的生长。在高真空条件下观察到锡晶须的生长, 在一定程度上对氧化膜破裂模型提出了挑战。

1.3.7 合金化

ARNOLD^[6]最早报道在纯锡镀层中加入约 3% 的 Pb 能有效抑制晶须生长, Ni^[53], Ag^[54-55]和 Bi^[54-56]也有一定作用, 但是效果不如 Pb; 而 Cu^[4, 57]可促进锡晶须的生长。Cu 能促进锡晶须的生长被认为主要与 Cu₆Sn₅引起的局部应力有关。最近, 在一些块体合金中也发现锡晶须的生长现象, 如 Sn-Al 合金^[58]及 Sn-RE(稀土)合金^[11-12, 59-62]。尤其对于 Sn-RE 合金, 锡晶须生长现象很严重, 表现为孕育期很短, 晶须生长速度很快。这种合金元素催化晶须生长的现象对以前认为只有镀层表面才有晶须生长的观点提出了挑战。

1.3.8 冷、热循环

冷、热循环对锡晶须生长有促进作用。ZHANG 等^[63]观察到在铜基体上镀一层镍后再镀锡, 常温储存时锡晶须不易生长, 但在冷、热循环条件下观察到锡晶须生长。他们认为, Ni 层在等温条件下可抑制金属间化合物的形成, 减小次生压应力; 但在热循环作用下, 由于 Ni 和 Sn 的热膨胀系数不匹配, 可形成循环热应力, 后者诱发晶须的生长。因此, 热循环也可作为一种晶须生长加速试验方法, 温度变化范围为 -40 ~ 150 °C。

1.3.9 粒子辐射

FURUTA 和 HAMAMURA^[58]报道用 X 射线照射可以加速锡晶须的生长, 这些高能粒子的轰击可使晶体内点缺陷增多、扩散加快, 从而有利于镀层晶须自发生长。因此, 电子器件在太空运行时锡晶须的生长行为是一个值得注意的问题。有趣的是, 最近 XIAN 和 LIU^[12]报道一种电子辐照效应, 他们在用扫描电镜对晶须生长行为进行原位观察时发现, 晶须一旦被 SEM 观察到, 在下一轮观察中该晶须就停止生长。尽管目前这种电子辐照效应的原因还不清楚, 但这一现象表明在对晶须生长行为进行原位观察时不宜采用扫描电镜。

1.3.10 电镀工艺

电镀工艺对锡晶须的生长影响很大, 它涉及许多因素, 包括镀液成分、浓度、电镀温度、电流、电流

效率及电镀添加剂等, 但这方面文献报道较少, 这也是研究锡晶须生长问题复杂性的主要原因之一。JIANG 和 XIAN^[10]研究了 3 种不同类型的电镀溶液(硫酸盐镀液, 碱性镀液以及卤化物镀液)对锡晶须生长的影响, 发现锡晶须的生长倾向由大到小的顺序依次为碱性镀液、硫酸盐镀液、卤化物镀液。试验中观察到碱性镀液的阴极电流效率明显大于其他两种镀液的, 因此, 他们认为电镀析氢影响晶须生长。析氢越严重, 晶须生长倾向越大。一些文献报道^[29, 64-65], 光亮锡镀层的晶须生长倾向明显大于哑光锡镀层的, 这说明光亮添加剂在一定程度上影响或加速了锡晶须的生长, 因此, 研究光亮添加剂的种类和浓度对锡晶须生长的影响是一个很好的课题, 它为我们提供了一个新的研究方向。

1.3.11 通电电流

通电电流可能对锡晶须生长有一定的影响。CHOI 等^[66]采用通入高密度直流电的方法来加速锡晶须生长; LIU 等^[17]研究发现, 在通入直流电流条件下正极有晶须生长, 认为锡原子在直流电流作用下向正极流动; HILTY 等^[67]在研究电流密度对哑光锡镀层晶须生长的影响时发现, 电流对晶须生长并无明显影响; FUKUDA 等^[68]研究发现在正极和负极均存在晶须生长; JIANG 和 XIAN^[69]用脉冲电流方法研究镀层表面的晶须生长时发现, 在一定条件下脉冲电流可以促进锡晶须生长, 但当电流密度到达一定值之后, 反而抑制晶须生长。上述工作是初步的, 要获得明确的结论, 还有待进行进一步的研究。

2 晶须生长机制的一些新进展

锡晶须生长现象吸引了许多科学家的关注。关于这方面的研究已有较多报道, 也提出了不少模型或假设, 例如负表面张力假设下的位错机制^[2, 70]、再结晶^[43, 71]或动态再结晶机制^[72]以及氧化膜破裂机制^[4-5]等。但是, 至今尚无一个完善的机理可以为科学界所普遍接受。上述晶须的生长机制已在文献^[73]中加以述评。本研究将讨论最近的一些新进展, 包括氢致晶须生长、锡晶须不连续生长以及活性锡原子聚集机制。这些机制在一定情况下可以解释实验中观察到的一些现象。

2.1 氢致晶须生长

最近, JIANG 和 XIAN^[10]提出一种新的假设, 说明锡晶须易于在镀层上生长的原因。他们假设电镀过

程中氢原子在阴极析出并溶解在镀层中。这些固溶氢原子增加晶体中的缺陷, 并促进镀层中锡原子的扩散, 后者导致晶须生长。他们的主要实验证据是在 3 种不同镀液 (硫酸盐镀液、碱性镀液及卤化物镀液) 的镀层比较中, 发现碱性镀液镀层的晶须生长倾向较大, 同时碱性镀液的阴极电流效率较低, 说明其阴极析氢现象严重^[34]。PINSKY^[74]认为在锡晶界处, 如果氢原子与氢原子合成分子氢或氢与某杂质反应生成其他气体分子, 可以形成局部压应力, 导致锡晶须生长, 这一机制与钢铁材料氢脆形成机制类似。CHEN 和 WILCOX^[8]在研究 Sn-Mn 镀层时, 观察到实际镀层处于拉应力状态, 但晶须生长倾向依然很明显。此外, Sn-Mn 电镀时阴极电流效率很低, 析氢严重, 因此, 推测拉应力的形成与镀层中氢有关。这一工作从另一个侧面说明镀层中的氢可能对晶须生长有很大的影响。

2.2 锡晶须的不连续生长

最近, JIANG 和 XIAN^[9]观察到锡晶须的不连续生长行为, 并在晶须表面观察到横向生长条纹。这一不连续生长现象用以往的一些连续生长机制(应力或再结晶等)无法解释。他们认为, 镀层表面存在一层天然的保护性氧化膜^[7, 75], 氧化膜皮下进行快速的扩散运动, 包括锡原子的自扩散和空位流的反向迁移等。由于氧化膜的存在, 这些扩散运动被约束和限制, 因此, 氧化膜下存在应力^[7]。当氧化膜存在局部缺陷时, 并且由应力导致局部氧化膜破裂后, 大量空位从新的表面产生并向镀层内部迁移, 而锡原子流与空位流的方向相反, 扩散锡原子将在破裂处涌出, 形成晶须的一次生长。由于晶须生长时形成的新鲜表面在大气中氧化, 该处会发生氧化膜的自愈合, 阻止锡晶须的自由生长, 导致一个生长中断期。这时, 内部扩散运动继续进行, 并产生应力, 当应力积累到足以使新氧化膜破裂时, 晶须进行第二次生长。这一过程反复进行, 导致锡晶须的不断生长。这一假设可以解释晶须表面形成横向生长条纹现象的原因。对于不连续生长, 本文作者用一种氧化膜破裂与愈合交替发生的假设进行解释。

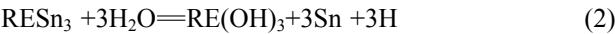
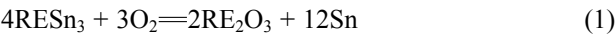
表 2 锡晶须生长倾向评估的测试条件

Table 2 Conditions of evaluation and measurement for whisker growth trend

Test style	Test condition	Measuring interval	Minimum time
Temperature recycle	Lowest temp: -55 to -40 (+0/-10)°C	500 cycle	1 000 cycle
	Highest temp: +85 (+10/-0)°C		
	Holding in air for 5-10 min		
Room ambient	(30±2) °C ; humidity (60±3)%	1 000 h	3 000 h
High temperature and high humidity	(60±5) °C ; humidity (87± 3)%	1 000 h	3 000 h

2.3 活性锡原子聚集机制

在含稀土的锡基焊料上存在锡晶须自发生长现象^[12, 30, 62, 76], 晶须主要生长在 Sn-RE 金属间化合物表面。针对这一现象, XIAN 和 LIU^[12]提出了活性锡原子聚集机制。由于稀土元素化学性质十分活泼, 极易与空气中的氧或水分子发生反应^[12, 62]。当 Sn-RE 金属间化合物在大气中存放时, 由于这种自然氧化作用, 金属间化合物发生分解, 形成稀土氧化物, 而释放出自由锡原子, 该过程可以用下式表示:



由上述化学反应释放的锡原子被假设为具有较高化学势的活性锡原子, 它们通过重新聚集以降低自身的化学势, 后者导致晶须的自发形核, 并形成一化学势较低的位置; 当此过程继续进行时, 在新释放的活性锡原子和晶须、晶核之间形成一个化学势梯度, 两者之间的化学势差将驱动活性锡原子不断地向晶须根部扩散, 引起晶须生长。因此, 化学势梯度才是锡晶须生长的源动力。

3 锡晶须生长趋势的评估方法与抑制晶须生长的措施

3.1 锡晶须生长趋势的评估方法

由于锡晶须生长现象的不确定性, 锡晶须生长的评估方法也多种多样。作为工业标准, 有 3 种方法对晶须生长倾向进行测试: 两种静态存储方法和一种温度循环方法。它们包括室温环境、高温-高湿环境(50~80 °C、湿度 85%~95%)和温度循环环境(-55~85 °C)。文献[51]中对锡晶须的测试环境要求给出了明确的规定, 如表 2 所列。

目前, 锡晶须生长倾向评估的统计分析有 3 种通用的方法: 晶须最大长度、晶须面密度和晶须生长速率。一般认为, 锡晶须的长度大于 50 μm 就可能引起

电子产品引脚之间短路^[49]。当晶须导致电路失效时,一般是由最长的一根锡晶须引起,因此,镀层表面所发现的最长锡晶须长度可作为一种度量参数。平均最大长度的计算一般在试样内取多个观察视野,测量各自最大晶须长度,求其平均值即为该样品上最大锡晶须长度。当晶须是弯曲形状时,它的总长度是每一部分长度之和^[51]。图2所示为一根弯折锡晶须的测量示意图。晶须的总长度为: $a+b+c$ 。

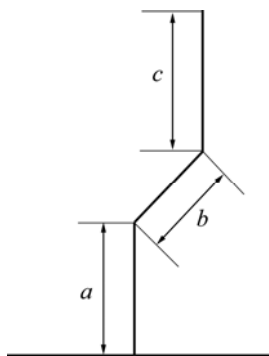


图2 弯折锡晶须的测量示意图

Fig.2 Schematic diagram of measuring bend-whisker

不规则晶须的长度也可采用有效长度为标准进行测量。测量方法为以镀层表面生长点为圆心,直接测量到晶须顶端的最大距离。在实际情况下,由于周围环境及外部作用等导致弯折晶须的弯曲部分可能因受力而变直,这样在大部分情况下,不规则锡晶须的长度按第一种方法测量较为符合实际情况。另外,还有一种晶须的平均长度,即观察到的所有晶须的总长度除以总的晶须数,其测量和计算都比较麻烦;一般用晶须生长的平均长度除以时间作为晶须的平均生长速率。晶须生长的面密度是在选定区域内的晶须数目除以该区域的面积而得。在实验中,要对试样的一些特定区域进行标定,晶须面密度为3个平行试样计算的平均值。FANG等^[77]提出晶须面密度与晶须长度之间存在一定的关系。此外,晶须长度或面密度随时间的变化关系,也可反映锡晶须的生长趋势。对于单个晶须,其生长速率由观察到的晶须长度除以生长时间得到。显然,目前锡晶须的生长倾向评估还没有一个公认的标准,上面的这些方法可以为工业界评估晶须生长倾向提供一些参考。

3.2 抑制晶须生长的措施

如上所述,由于锡晶须的生长机制还不完全清楚,因此,到目前为止,工业界尚未找到一种合适的方法,完全避免锡晶须的形成与生长。随着电子封装无铅化

进程的推进,原来晶须生长倾向较弱的 Sn-Pb 镀层已逐步被晶须生长倾向较强的纯锡镀层所取代。寻求抑制锡晶须生长的方法已成为工业界一项紧迫的任务,目前,一些抑制锡晶须生长的工业措施如下。

3.2.1 合金化

工业界一直在寻找新的无铅锡合金镀层以替代 Sn-Pb 来抑制锡晶须的生长。由于 Bi 的一些性质与 Pb 的类似,可作为一种候选元素。最近的研究表明,Sn-Bi 镀层在常温下有抑制锡晶须生长的作用^[54-56],但在热循环条件下,Sn-Bi 镀层也存在锡晶须生长^[56, 78];同时,Sn-Bi 共晶是一种低熔点镀层,这种低熔点共晶的最后凝固还会引起焊点剥离现象^[79],两者对焊点的可靠性都有很大影响。其他替代 Sn-Pb 的合金镀层包括 Sn-Zn、Sn-Ag 和 Sn-Sb 镀层^[53, 80]。这些合金镀层是否具有抑制锡晶须生长的作用目前并不明确,而且各自也存在一些缺陷,很难获得实际的工业应用。例如,对于 Sn-Zn 镀层,Zn 的易氧化性导致镀层合金的可焊性很差;Sn-Ag 镀层由于采用贵金属 Ag,不但成本大幅度提高,而且电镀工艺上很难实现,因为实现合金共镀的前提条件是两元素在镀液中的析出电位相近,否则就要添加合适的络合剂来调整其电位使之相近,由于 Sn 与 Ag 的电极电位相差很大,工业上很难找到合适的络合剂,而 Sn-Sb 镀层中 Sb 是一种有毒的元素,它的添加本身就是一个问题。综上所述,目前工业界尚未找到可以与 Sn-Pb 相媲美的合金镀层,而且从合金电镀原理上要找到这样的合金镀层也很困难。

3.2.2 去应力退火

GLAZUNOVA 和 KUDRYAVTSEV^[81]提出用 150 °C 退火处理来抑制锡晶须的生长;随后,ZHANG 等^[63]、BRUSSE 等^[82]、DITTES 等^[83]、WHITLAW 等^[43]和 OSENBACH 等^[47]在这方面进行了大量的研究工作。目前,工业界建议采用镀后在 423 K 退火处理来防止锡晶须生长^[39]。然而,目前对退火处理能够抑制晶须生长的原因尚不明确。一种研究认为,镀层内部的残余应力是锡晶须生长的驱动力,而退火可以减小或消除残余应力,因而能够抑制晶须生长;但是也有一些研究提出相反的看法,如 BRITTON^[84]指出铜基体镀锡样品在 150 °C 退火 1 h,对抑制晶须生长并无明显效果。根据 TU^[5]的假设,驱动锡晶须生长的内应力是由继后镀层中 Cu_6Sn_5 长大产生的,这种去应力退火应当加快 Cu_6Sn_5 的形成和生长,后者应当促进而非减缓晶须生长。此外,电子产品在通电过程中,焊点受热会发生自然退火,但目前并无其抑制锡晶须生长的报道,所以,退火是否为一种有效的技术措施还有待进一步

研究。

3.2.3 中间隔离层

SCHETTY^[31]及 BRITTON 和 CLARKE^[35]研究认为, 金属基体材料对晶须生长有影响, 因此, 可在基体上先预镀一层隔离层, 阻止基体元素(如 Cu)向锡镀层中扩散, 减小 Cu/Sn 界面的反应速度, 达到减小晶须生长的驱动力、抑制晶须生长的目的。预镀层还可降低热膨胀系数(CTE)失配产生的应力, 这时, 隔离层的 CTE 应介于基体和镀层之间^[25]。基于这些考虑, 在铜基体上预镀一层镍作为隔离层, 然后再镀锡, 可以抑制锡晶须的生长^[31-34]。此外, HORVATH 等^[33]提出用预镀银等作为隔离层。作为相反的报道, DITTES 等^[36]和 XU 等^[37]在铜基体上预镀一层镍作为隔离层后, 试样在热循环条件下晶须反而更易生长, 此现象的作用机理有待进一步的研究。

3.2.4 镀后重熔

由于晶须主要在电镀层表面生长, 而在熔炼块体合金表面很少发现。根据这一现象, 工业界采用镀后重熔的方法来抑制晶须的生长。镀后重熔是一种电镀后处理工艺(热风整平), 通过不同的加热方式(如红外热熔、气相热熔、热油浸渍)使镀锡层熔化并重新凝固, 以改变电镀层的组织结构。镀后重熔时应快速加热并冷却, 以减少表面氧化, 保证表面的可焊性。当用热油浸渍时, 油浴的温度一般控制在 250~265 °C, 以保证将镀层浸入油浴后在 2~10 s 内完全熔化, 然后快速冷却凝固^[85]。作为一种有效的工艺, 它能抑制晶须生长的机理以及镀层微观组织与晶须生长的关系有待进一步研究。

3.2.5 有机涂层

WOODROW 和 LEDBURY^[86-87]的研究表明, 有机保护性涂层可以降低锡晶须的生长速度, 但同时缩短锡晶须的孕育期。目前, 有关镀层表面施镀有机涂层是否可抑制晶须生长的报道较少, 并且尚无明确的结论。然而, 从电子产品可靠性设计方面考虑, 即使有机保护性涂层不能抑制晶须的生长, 但由于它本身的绝缘性, 应当能防止从镀层表面生长出的锡晶须与相邻镀层表面的导通, 从而降低锡晶须短路的危害。因此, 在不影响焊盘可焊性的前提下, 有机保护性涂层对提高电子产品的可靠性是有益的。

3.2.6 电镀工艺

电镀工艺对锡晶须的生长有很大的影响, 但电镀涉及的工艺参数很多, 例如电镀液的成分、电镀电流、温度以及电镀添加剂等, 各种因素之间又互相影响, 因此, 研究电镀工艺对锡晶须生长的影响十分复杂。值得指出的是, 在关于电镀工艺对晶须生长的研究中,

电镀液中少量添加剂的影响很大, 这些添加剂不但对镀层的组织和质量有很大的影响^[88-89], 而且对晶须生长倾向也有影响。根据文献^[64-65], 光亮锡镀层的锡晶须生长倾向比哑光镀层的大。例如, 贝尔实验室 ELLIS 报道细晶的光亮锡镀层(0.5~0.8 μm)比粗晶的哑光锡镀层(1~5 μm)更容易长晶须, 他们认为这是由于细晶组织易于发生再结晶, 但其未用实验证实锡晶须生长前后, 镀层细晶粒发生了明显的长大。

4 结语

随着电子工业无铅化的快速发展, 锡晶须自发生长对电子产品的可靠性构成潜在的威胁, 特别是在航天领域已经造成了重大的损失。锡晶须生长及其引发的失效问题已经再次得到了人们的关注。影响锡晶须的因素有很多, 包括应力、基体材料、镀层厚度、镀层晶粒的尺寸和形状、温度和湿度、合金化、冷热循环、粒子辐射及电镀工艺等。目前, 锡晶须的生长机制尚不清楚, 过去主要的假说有位错机制、再结晶或动态再结晶机制及氧化膜破裂机制等; 最新的工作有氢致晶须生长机制、锡晶须不连续生长机制以及活性锡原子聚集机制等。这些机制或假说只能在一定程度上解释一些实验现象, 还不能解释所有晶须行为。目前, 工业界还不能从根本上找到防止锡晶须生长的方法, 但有一些抑制锡晶须生长的工艺措施, 如合金化、去应力退火、电镀中间隔离层、热熔、有机保护性涂层和改进电镀工艺等。研究电镀添加剂对锡晶须的影响是一个很好的课题, 它不但有很强的应用背景, 而且在揭示晶须生长的机理方面也有很高的理论价值。

REFERENCES

- [1] COMPTON K, MENDIZZA A, ARNOLD S. Filamentary growths on metal surfaces-whiskers[J]. Corrosion, 1951, 7(10): 327-334.
- [2] ESHELBY J. A tentative theory of metallic whisker growth[J]. Physical Review, 1953, 91(3): 755-756.
- [3] FISHER R M, DARKEN L S, CARROLL K G. Accelerated growth of tin whiskers[J]. Acta Metallurgica, 1954, 2(3): 368-369, 371-373.
- [4] TU K N. Interdiffusion and reaction in bimetallic Cu-Sn thin films[J]. Acta Metallurgica, 1973, 21(4): 347-354.
- [5] TU K N. Irreversible-processes of spontaneous whisker growth in bimetallic Cu-Sn thin-film reactions[J]. Physical Review B, 1994, 49(3): 2030-2034.
- [6] ARNOLD S. Growth of metal whiskers on electrical

- components[C]//Proc 43rd Annual Convention of the American Electroplater's Soc. San Francisco, 1956: 26–31.
- [7] LEE B Z, LEE D N. Spontaneous growth mechanism of tin whiskers[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(10): 3701–3714.
- [8] CHEN K, WILCOX G D. Observations of the spontaneous growth of tin whiskers on tin-manganese alloy electrodeposits[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(6): 066104.
- [9] JIANG B, XIAN A P. Discontinuous growth of tin whiskers[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2006, 86(8): 521–527.
- [10] JIANG B, XIAN A P. Whisker growth on tin finishes of different electrolytes[J]. *Microelectronics Reliability*, 2008, 48(1): 105–110.
- [11] LIU M, XIAN A P. Tin whisker growth on the surface of Sn-0.7Cu lead-free solder with a rare earth (Nd) addition[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(11): 2353–2361.
- [12] XIAN A P, LIU M. Observations of continuous tin whisker growth in NdSn₃ intermetallic compound[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(9): 2775–2783.
- [13] HUNSICKER H Y, KEMPF L W. Growth of whiskers on Sn-aluminum bearings[J]. *Q Trans SAE*, 1947, 1: 6.
- [14] THOMAS E E. Tin whisker studies: Observation of some hollow whiskers and some sharply irregular external forms[J]. *Acta Metallurgica*, 1956, 4(1): 94.
- [15] OSENBACH J W, DELUCCA J M, POTTEIGER B D, AMIN A, BAIOCCHI F A. Sn-whiskers: Truths and myths[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18(1/3): 283–305.
- [16] SHENG G, HU C, CHOI W, TU K, BONG Y, NGUYEN L. Tin whiskers studied by focused ion beam imaging and transmission electron microscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(1): 64–69.
- [17] LIU S H, CHEN C, LIU P C, CHOU T. Tin whisker growth driven by electrical currents[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(12): 7742–7747.
- [18] LEBRET J B, NORTON M G. Electron microscopy study of tin whisker growth[J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(3): 585–593.
- [19] KOONCE S, ARNOLD S. Growth of metal whiskers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1953, 24: 365–366.
- [20] ELLIS W. Morphology of whisker crystals of Sn, Zn, and Cd grown spontaneously from the solid[J]. *Transactions of the Metal Society of AIME*, 1966, 236: 872–875.
- [21] MORRIS R B, BONFIELD W. The crystallography of alpha-tin whiskers[J]. *Scripta Metall*, 1974, 8(3): 231–236.
- [22] JIANG B, XIAN A P. Observations of ribbon-like whiskers on tin finish surface[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18(5): 513–518.
- [23] COUREY K, ASFOUR S, BAYLISS J, LUDWIG L, ZAPATA M, CENTER L. Tin whisker electrical short circuit characteristics: Part I[J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2008, 31(1): 32–40.
- [24] NASA Goddard Space Flight Center. Tin (and other metal) whisker induced failures[EB/OL]. [2009–11–20]. <http://nepp.nasa.gov/whisker/failures/index.htm>.
- [25] XU C, ZHANG Y, FAN C, ABYS J, HOPKINS L, STEVIE F. Understanding whisker phenomenon: The driving force for whisker formation[J]. *CircuitTree*, 2002, 15(5): 10–16.
- [26] LEE B, LEE D. Spontaneous growth mechanism of tin whiskers[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(10): 3701–3714.
- [27] FRANKS J. Growth of whiskers in the solid phase[J]. *Acta Metallurgica*, 1958, 6(2): 103–109.
- [28] DOREMUS R H, ROBERTS B W, TUMBULL D. Growth and perfection of crystals[M]. New York: John Wiley & Sons, 1958: 102–118.
- [29] MORIUCHI H, TADOKORO Y, SATO M, FURUSAWA T, SUZUKI N. Microstructure of external stress whiskers and mechanical indentation test method[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36(3): 220–225.
- [30] 江波. 无铅镀层中锡晶须生长行为及机制的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2007: 1–70.
- JIANG Bo. Tin whisker growth behaviors and mechanism in lead-free coating[D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2007: 1–70.
- [31] SCHETTY R. Minimization of tin whisker formation for lead-free electronics finishing[J]. *Circuit World*, 2001, 27(2): 17–20.
- [32] DIMITROVSKA A, KOVACEVIC R. Mitigation of Sn whisker growth by composite Ni/Sn plating[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(12): 1–9.
- [33] HORVATH B, ILLES B, HARSANYI G. Investigation of tin whisker growth: The effects of Ni and Ag underplates[C]//Proceedings of the 32nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE) Hetero System Integration, the Path to New Solutions in the Modern Electronics. Brno (Czech): IEEE, 2009: 5–10.
- [34] PANASHCHENKO L, OSTERMAN M. Examination of nickel underlayer as a tin whisker mitigator[C]//Proceedings of the 59th Electronic Components and Technology Conference (ECTC 2009). San Diego: IEEE, 2009: 1037–1043.
- [35] BRITTON S, CLARKE M. Effects of diffusion from brass substrates into electrodeposited tin coatings on corrosion resistance and whisker growth[J]. *Trans Inst Met Finishing*, 1963, 40: 205–211.
- [36] DITTES M, OBERNDORFF P, CREMA P, SCHROEDER V. Tin whisker formation in thermal cycling conditions[C]//Proceedings of the 5th Electronics Packaging Technology Conference. Singapore: IEEE, 2003: 183–188.
- [37] XU C, ZHANG Y, FAN C L, ABYS J A. Driving force for the formation of Sn whiskers: Compressive stress-pathways for its generation and remedies for its elimination and minimization[J].

- IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2005, 28(1): 31–35.
- [38] MORIUCHI H, TADOKORO Y, SATO M, FURUSAWA T, SUZUKI N. Microstructure of external stress whiskers and mechanical indentation test method[J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36(3): 220–225.
- [39] KAKESHITA T, SHIMIZU K, KAWANAKA R, HASEGAWA T. Grain size effect of electro-plated tin coatings on whisker growth[J]. Journal of Materials Science A, 1982, 17(9): 2560–2566.
- [40] 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: Reports, 2002, 38(2): 55–105.
- [41] ROMM D, ABBOTT D, GRENNEY S, KHAN M, PACKAGING L. Whisker evaluation of tin-plated logic component leads[R]. Dallas: Application Report Texas Instruments, 2003, SZZA037A: 1–20.
- [42] BOETTINGER W J, JOHNSON C E, BENDERSKY L A, MOON K W, WILLIAMS M E, STAFFORD G R. Whisker and hillock formation on Sn, Sn-Cu and Sn-Pb electrodeposits[J]. Acta Materialia, 2005, 53(19): 5033–5050.
- [43] WHITLAW K, EGLI A, TOBEN M. Preventing whiskers in electrodeposited tin for semiconductor lead frame applications[J]. Circuit World, 2004, 30(2): 20–24.
- [44] LAL S, MOYER T D. Role of intrinsic stresses in the phenomena of tin whiskers in electrical connectors[J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2005, 28(1): 63–74.
- [45] KADESCH J, LEIDECKER H. Effects of conformal coat on tin whisker growth[C]//Proc 37th IMAPS Nordic Annual Conference. Helsingor, 2000: 108–116.
- [46] MCDOWELL M. Tin whiskers: A case study[C]//Proceedings of 1993 IEEE Aerospace Applications Conference. Steamboat: IEEE, 1993: 207–215.
- [47] OSENBACH J W, SHOOK R L, VACCARO B T, POTTEIGER B D, AMIN A, RUENGINSUB P. Lead free packaging and Sn-whiskers[C]//Proceeding of the 54th Electronic Components & Technology Conference. Las Vegas: IEEE, 2004: 1314–1324.
- [48] OBERNDORFF P, DITTES M, CREMA P, SU P, YU E. Humidity effects on Sn whisker formation[J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2006, 29(4): 239–245.
- [49] 马鑫. 电子组装中的无铅软钎焊技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006: 207–208.
- MA Xin. Lead-free soldering technology in electronic packaging[M]. Haerbing: Haerbing Insitute of Technology Press, 2006: 207–208.
- [50] VO N, KWOKA M, BUSH P. Tin whisker test standardization [J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2005, 28(1): 3–9.
- [51] JEDEC Standard JESD22A121. Measuring whisker growth on tin and tin alloy surface finishes[S].
- [52] MOON K W, JOHNSON C E, WILLIAMS M E, KONGSTEIN O, STAFFORD G R, HANDWERKERC A. Observed correlation of Sn oxide film to Sn whisker growth in Sn-Cu electrodeposit for Pb-free solders[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(9): 31–33.
- [53] ARNOLD S. Repressing the growth of tin whiskers[J]. Plating, 1966, 53(1): 96–99.
- [54] SCHETTY R, INC L, FREEPORT N. Pb-free external lead finishes for electronic components: Tin-bismuth and tin-silver[C]//Proceedings of the 2nd International Electronic Manufacturing Technology/International Micro-electronics Conference. Omiya: IEEE, 1998: 380–385.
- [55] YANADA I, OSAKA J. Electroplating of lead-free solder alloys composed of Sn-Bi and Sn-Ag[C]//Proceedings of the Technical Conference. Long Beach: Inst Interconnecting & Packaging Electron Circuits, 1998: 1–7.
- [56] KIM K, YU C, YANG J. Tin whisker formation of lead-free plated lead-frames[J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(7): 1080–1086.
- [57] PITT C, HENNING R. Pressure-induced growth of metal whiskers[J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35(2): 459–460.
- [58] FURUTA N, HAMAMURA K. Growth mechanism of proper tin-whisker[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1969, 8(12): 1404–1410.
- [59] CHUANG T H. Rapid whisker growth on the surface of Sn-3Ag-0.5Cu-1.0Ce solder joints[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(11): 983–986.
- [60] CHUANG T H, LIN H J, CHI C C. Rapid growth of tin whiskers on the surface of Sn-6.6Lu alloy[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(1): 45–48.
- [61] CHUANG T H, CHI C C, LIN H J. Formation of whiskers and hillocks on the surface of Sn-6.6RE alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions: Physical Metallurgy and Materials Science, 2008, 39(3): 604–612.
- [62] JIANG B, XIAN A P. Spontaneous growth of tin whiskers on tin-rare-earth alloys[J]. Philosophical Magazine Letters, 2007, 87(9): 657–662.
- [63] ZHANG Y, FAN C, XU C, KHASELEY O, ABYS J. Tin whisker growth: Substrate effect understanding CTE mismatch and IMC formation[J]. CircuiTree, 2004, 17(6): 70–82.
- [64] FUKUDA Y, OSTERMAN M, PECHT M. The effect of annealing on tin whisker growth[J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2006, 29(4): 252–258.
- [65] FUKUDA Y, OSTERMAN M, PECHT M. Length distribution analysis for tin whisker growth[J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2007, 30(1): 36–40.
- [66] CHOI W, LEE T, TU K, TAMURA N, CELESTRER, MACDOWELL A. Structure and kinetics of Sn whisker growth on Pb-free solder finish[C]//Proceedings of the 52nd Electronic

- Components & Technology Conference. San Diego: IEEE, 2002: 628–633.
- [67] HILTY R D, CORMAN N E, HERRMANN H. Electrostatic fields and current-flow impact on whisker growth[J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2005, 28(1): 75–84.
- [68] FUKUDA Y, OSTERMAN M, PECHT M. The impact of electrical current, mechanical bending, and thermal annealing on tin whisker growth[J]. Microelectronics Reliability, 2007, 47(1): 88–92.
- [69] JIANG B, XIAN A P. Tin whisker growth under cycling current pulse[C]//Proceedings of the 8th IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (HDP 06). Shanghai: IEEE, 2005: 27–31.
- [70] FRANKS F. On tin whiskers[J]. Philosophical Magazine, 1953, 44(7): 854–860.
- [71] SAKUYAMA S, KUTAMI M. Substitute materials for complete elimination of hazardous substances: Study of whisker growth on lead free plating[J]. Fujitsu Scientific and Technical Journal, 2005, 41(2): 217–224.
- [72] VIANCO P T, REJENT J A. Dynamic recrystallization (DRX) as the mechanism for Sn whisker development[J]. J Electron Mater, 2009, 38(9): 1815–1837.
- [73] 江波, 洗爱平. 锡镀层表面晶须问题的研究现状与进展[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 1–4.
- JIANG Bo, XIAN Ai-ping. Review of whisker growth in tin coating[J]. Surface Technology, 2006, 35(4): 1–4.
- [74] PINSKY D A. The role of dissolved hydrogen and other trace impurities on propensity of tin deposits to grow whiskers [J]. Microelectronics Reliability, 2008, 48(5): 675–681.
- [75] TU K N, LI J C M. Spontaneous whisker growth on lead-free solder finishes[J]. Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005, 409(1/2): 131–139.
- [76] CHUANG T, LIN H, CHI C. Oxidation-induced whisker growth on the surface of Sn-6.6 (La, Ce) alloy[J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36(12): 1697–1702.
- [77] FANG T, OSTERMAN M, PECHT M. Statistical analysis of tin whisker growth[J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(5/6): 846–849.
- [78] HU C C, TSAI Y D, LIN C C, LEE G L, CHEN S W, LEE T C. Anomalous growth of whisker-like bismuth-tin extrusions from tin-enriched Sn-Bi deposits[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1/2): 121–126.
- [79] SUGANUMA K. Microstructural features of lift-off phenomenon in through-hole circuit soldered by Sn-Bi alloy[J]. Scripta Materialia, 1998, 38(9): 1333–1340.
- [80] 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(1): 1–9.
- [81] GLAZUNOVA V, KUDRYAVTSEV N. An investigation of the conditions of spontaneous growth of filiform crystals on electrodeposit coatings[J]. J App Chem, 1963, 36(3): 543–550. (in Russian)
- [82] BRUSSE J, EWELL G, SIPLON J. Tin whiskers: Attributes and mitigation[C]//Proceedings of the 22nd Capacitor and Resistor Technology Symposium. Alabame, 2002: 16–22.
- [83] DITTES M, OBERNDORFF P, PETIT L. Tin whisker formation: Results, test methods and countermeasures[C]//Proceedings of the 53rd Electronic Components & Technology Conference. New Orleans: IEEE, 2003: 822–886.
- [84] BRITTON S. Spontaneous growth of whiskers on Sn coatings: 20 years of observation[J]. Trans Inst Met Finishing, 1974, 52(3): 95–102.
- [85] 曾华梁, 吴仲达, 陈钧武. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1997: 152–169.
- ZENG Hua-liang, WU Zheng-da, CHEN Jun-wu. Handbook of plating processing[M]. Beijing: China Machine Press, 1997: 152–169.
- [86] WOODROW T, LEDBURY E. Evaluation of conformal coatings as a tin whisker mitigation strategy: Part I [C]//Proceedings of the 8th International Conference on Pb-Free Electronic Components and Assemblies. San Jose, 2005: 18–20.
- [87] WOODROW T, LEDBURY E. Evaluation of conformal coatings as a tin whisker mitigation strategy: Part II [C]//Proceedings of SMTA International Conference. Rosemont, 2006: 24–28.
- [88] TZENG G, LIN S, WANG Y, WAN C. Effects of additives on the electrodeposition of tin from an acidic Sn (II) bath[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(4): 419–423.
- [89] MARTYAK N, SEEFELDT R. Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25): 4303–4311.

(编辑 陈卫萍)