

稀土 Ce 加速 Sn 晶须生长的研究

郝 虎, 李广东, 史耀武, 夏志东, 雷永平, 郭 福, 李晓延

(北京工业大学, 北京 100124)

摘 要: 稀土被认为是金属中的“维他命”, 在钎料中添加微量的稀土 Ce 可以显著地改善钎料合金的综合性能。然而, 当钎料中添加过量的稀土时, 将会发现 Sn 晶须的快速生长现象。结果表明, 如果将 Sn_{3.8}Ag_{0.7}Cu_{1.0}Ce 钎料内部的稀土相暴露于空气中, 稀土相将发生氧化而产生体积膨胀, 钎料基体对体积膨胀的抑制作用将使稀土相内部产生巨大的压应力从而加速 Sn 晶须的生长。

关键词: 无铅钎料; 稀土; 锡晶须

中图分类号: TN601

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0866-04

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微米、呈长针或弯曲状的晶须。晶须的生长本质是属于一种自发的表面突起现象, 并以含 Sn 镀层表面生长的 Sn 晶须最为典型。这些 Sn 晶须的直径与 SnCu 镀层的晶粒尺寸数量级基本相当, 它们或垂直于表面或弯曲成一定角度。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的短路^[1]。

Pb 可以有效地减缓 Sn 晶须的生长, 原因在于 Pb 和 Sn 不会形成金属间化合物, 而且 Sn 晶界上的 Pb 阻碍了 Sn 原子的扩散, 从而降低了晶须密度。19 世纪 60 年代美国电子工业界就开始在 Sn 镀层中加入 Pb 来减缓晶须出现^[2]。然而, 随着无铅化进程的开展, 含 Pb 镀层最终将被禁用, 工业界不得不开始寻找抑制无铅 Sn 镀层晶须生长的其它有效方法。

为了有效抑制 Sn 晶须的生长, 首先必须确定 Sn 晶须的生长机制。目前, 关于 Sn 晶须的生长机制主要有 3 种解释, 即位错运动机制^[3~6]、再结晶机制^[7,8]和氧化层破裂机制^[9~11]。然而, 这 3 种机制都有其局限性且相互之间存在着一定的矛盾。在大多数情况下, Sn 晶须的生长速度在 0.001~0.01 nm 的范围内, Sn 晶须生长速度缓慢是 Sn 晶须生长机制研究进展缓慢的主要原因之一。所以, 需要寻求一种有效的方法来加速 Sn 晶须的生长。本研究利用稀土相的氧化所产生的压应力实现了 Sn 晶须的加速生长。

1 实 验

所研究的钎料是 Sn_{3.8}Ag_{0.7}Cu_{1.0}Ce, 其熔炼工艺如文献[12]所示。铺展试样按照 GB11364-89 标准要求制备, 将铺展试样沿中心剖开, 首先用 400[#]~2 000[#] 金相水砂纸进行预磨, 然后使用 3 种专用抛光液(1#, AP-A powder, 粒度为 0.3 μm Al₂O₃; 2#, AP-A powder, 粒度为 0.05 μm Al₂O₃; 3#, OP-S suspension, SiO₂, 其中, 3#中含有腐蚀剂) 顺次抛光。将抛光好的试样进行室温与高温时效处理, 高温时效处理温度为(150 ± 5) °C, 时效时间为 20 min。时效处理完成后, 为了保证 Sn 晶须不受破坏, 应直接将试样放入 QUANTA200 扫描电镜(SEM)内进行显微组织观察, 使用其附带的 EDS 进行成分分析。

2 结果与分析

图 1 为 Sn_{3.8}Ag_{0.7}Cu_{1.0}Ce 钎料内部的稀土相 SEM 照片。可以看出, 在 Sn_{3.8}Ag_{0.7}Cu_{1.0}Ce 钎料内部会形成直径从几微米到几十微米球形的稀土相, EDS 成分分析结果表明, 这些稀土相的成分为 CeSn₃, (如图 1a 中方框所示)。由于稀土元素 Ce 属于活性元素, 其与氧的化学亲和力参数(27.7)远大于其与锡的化学亲和力参数(2.74), 所以, 如果将稀土相 CeSn₃ 暴露于空气中, 将发生如下氧化反应: CeSn₃+O₂→Sn+Ce_xO_y, 经 EDX 分析表明 Ce_xO_y 与 CeO₃ 相吻合。在上面氧化过程中, 氧原子向稀土相晶格内部的扩散将导致稀土相产生体积膨胀, 而周围基体对稀土相体积膨胀的抑制作用将使其内部产生压应力, 此压应力将为 Sn 晶须的生长提供驱动力; 同时, 稀土相在氧化过程中

收稿日期: 2008-05-14

基金项目: “十一五” 国家科技支撑重点项目“含有毒有害材料元素材料替代技术”(2006BAE03B02)

作者简介: 郝 虎, 男, 1980 年生, 博士, 北京工业大学, 北京 100124, 电话: 010-67392523, E-mail: haohu@emails.bjut.edu.cn

所释放出的 Sn 原子将为 Sn 晶须的生长提供生长源。可以看出，稀土相的氧化已经开始且首先发生于能量较高的相界处(如图 1a 中箭头所示位置)，且随着时效时间的延长氧化逐渐向中心扩展。在稀土相的边缘 Sn 晶须已经开始萌生，如图 1b 中箭头所示位置。

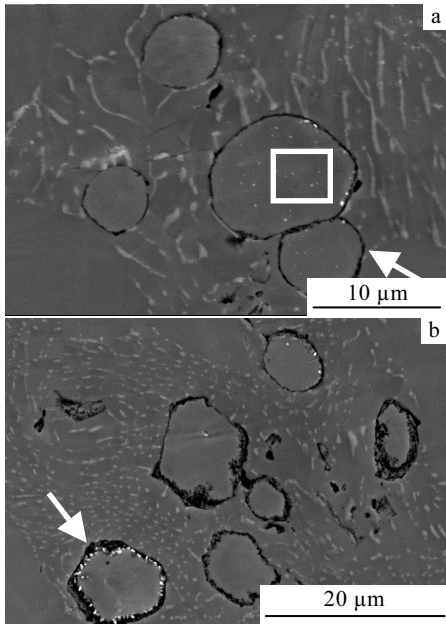


图 1 Sn_{3.8}Ag_{0.7}Cu_{1.0}Ce 钎料内部的稀土相 SEM 照片

Fig.1 CeSn₃ phases precipitated in Sn_{3.8}Ag_{0.7}Cu_{1.0}Ce solder alloy: (a) sphere-shaped CeSn₃ and (b) sprouts of tin whiskers around the phase boundary

图 2a 为稀土相室温时效 0.5 h 的扫描电镜照片，图 2b 为 CeSn₃ 室温时效 840 h 的原位扫描电镜照片。通过对比图 2a, 2b 可以看出，在稀土相氧化初期所形成的 Sn 晶须在随后的时效过程中并非一定会长大；从图 2b 中可以看出，经历长时间的室温时效后在稀土相的表面形成了包状的、扭结状的、杆状的和针状的 Sn 晶须，且图中针状的 Sn 晶须其长度达到了约 1.2 mm，生长速率约为 1 nm/s，如图中箭头所示的 Sn 晶须。由稀土相表面 Sn 晶须生长的不平衡现象可知：稀土相的氧化是不平衡的，在稀土相氧化剧烈的位置会长出包状或扭结状的 Sn 晶须，而在稀土相氧化缓慢但持续时间长的地方会长出杆状或针状的 Sn 晶须。

图 3 为稀土相在 150 °C 高温时效 20 min 后的 SEM 照片。可以看出，在多边形的稀土相的周围形成了大量的包状 Sn 晶须，其直径在 3~5 μm 的范围内，最大的生长速率约 0.4 nm/s，经 EDS 分析结果表明这些包状的 Sn 晶须含有少量的 Ag(约 3.21%)，所以，认为这些包状的 Sn 晶须是被稀土相产生的巨大压应力挤出

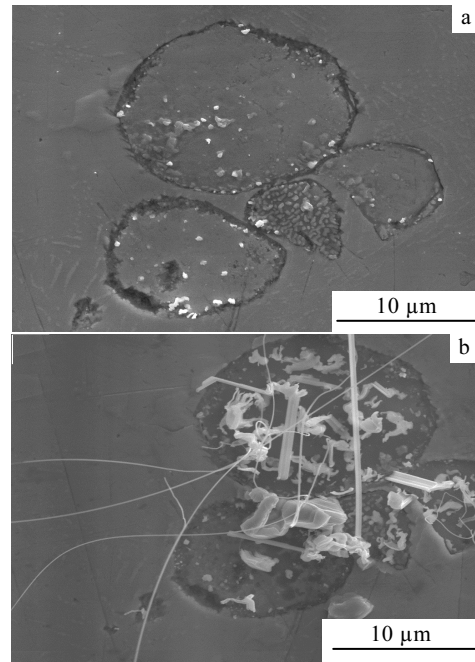


图 2 室温时效过程中稀土相表面 Sn 晶须生长的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of whiskers growth on the surface of the earth phase during room temperature aging: (a) 0.5 h and (b) 840 h

的钎料基体，它们不是严格意义上的 Sn 晶须。而在稀土相的内部也会产生少量的包状 Sn 晶须(如图 3b 中箭头所指)，经 EDS 分析结果表明其成分为 Sn。与室温时效条件的相比，150 °C 高温时效条件下 Sn 晶须的直径较大且生长速率较快，然而，在 150 °C 高温时效 20 min 后的稀土相所具有的“能量”已经被消耗完毕，即使继续延长时效时间，包状的 Sn 晶须也不会再继续生长。

由此可见，Sn 晶须的形态和长度与其受力大小及受力持续时间有关。在室温时效条件下，稀土相的氧化是缓慢的，其所产生的压应力是微弱且持续时间较长的，所以在室温时效条件下容易在稀土相的表面生长出规则的杆状和针状 Sn 晶须；而在高温时效条件下，稀土相的氧化是剧烈的，其所产生的压应力是巨大且持续时间较短的，所以在高温时效条件下容易在稀土相的表面生长出不规则的包状 Sn 晶须。实验中还发现了一个有趣的现象：稀土相在 150 °C 高温时效 20 min 紧接着室温时效 10 d 后，在稀土相的表面出现了针状的 Sn 晶须，如图 4 所示。由于这种现象在实验中很少出现，所以可以认为在 150 °C 高温时效 20 min 后稀土相所具有的“能量”几乎被消耗完毕；其次，可以充分说明压应力的缓慢释放有利于针状 Sn 晶须的生长。

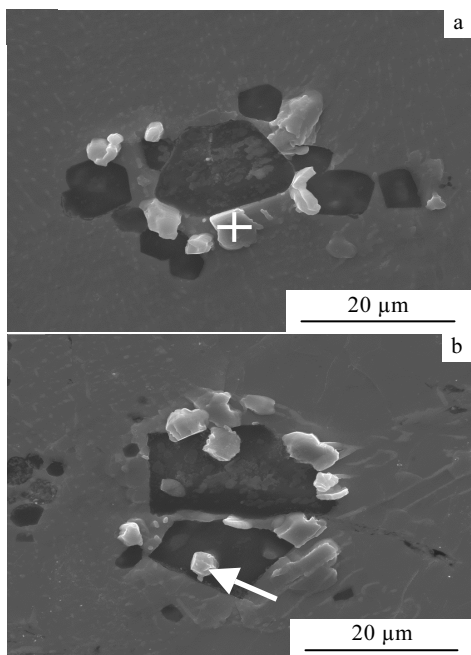


图 3 150 °C 时效 20 min 后稀土相周围钎料基体的隆起特征 SEM 照片

Fig.3 SEM images of hillocks extruded from the solder matrix around the oxidized $CeSn_3$ phase aged at 150 °C for 20 min

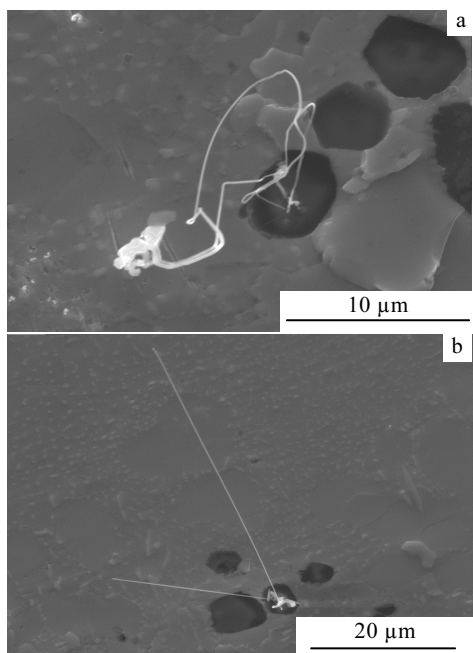


图 4 150 °C 高温时效 20 min 紧接着室温时效 10 d 后针状 Sn 晶须在稀土相表面生长特征 SEM 照片

Fig.4 SEM images of needle-like tin whisker growth on the surface of the oxidized $CeSn_3$ phase aged at 150 °C high temperature for 20 min followed by aging at room temperature for 10 d

3 结 论

1) 在 $Sn_{3.8}Ag_{0.7}Cu_{1.0}Ce$ 钎料内部会形成体积较大的球形或多边形的稀土相。如果将稀土相暴露于空气中,其氧化所产生的巨大压应力将为 Sn 晶须的生长提供驱动力;而氧化过程中所释放的 Sn 原子将为 Sn 晶须的生长提供生长源。

2) 室温时效条件下 Sn 晶须的最快生长速率约为 1 nm/s,而在 150 °C 高温时效条件下 Sn 晶须的最快生长速率可高达 0.4 nm/s。

3) 持续时间长且释放缓慢的压应力将产生规则的杆状或针状的 Sn 晶须,即室温时效条件下在稀土相的表面容易形成杆状和针状的 Sn 晶须;而持续时间短且释放剧烈的压应力将产生不规则的包状 Sn 晶须,即 150 °C 高温时效条件下在稀土相的表面容易形成包状的 Sn 晶须。

参考文献 References

[1] Zeng K, Tu K N. *Materials Science and Engineering*[J], 2002, 38(2): 55

[2] Pitt C H, Henning R G. *Journal of Applied Physics*[J], 1964, 35(2): 459

[3] Peach M O. *Journal of Applied Physics*[J], 1952, 23(12): 1401

[4] Frank F C. *Philosophical Magazine*[J], 1953, 44: 854

[5] Eshelby J D. *Physics Review*[J], 1953, 91: 755

[6] Amelinck X S, Bontinck W, Dekeyser W *et al. Physics Magazine 8th*[J], 1957, 82(15): 355

[7] Kadesch J S, Brusse J A. *Proceedings of IMPAS Nordic 36th Annual Conference*[C]. Helsingor, Denmark: [s. n.] 2000: 10

[8] Kakeshita T, Kawanaka R, Hasegawa T. *Journal of Material Science*[J], 1982, 17: 2560

[9] Fisher R M, Darken L S, Sand K G. *Acta Metallurgica*[J], 1954, 2(3): 368

[10] Hasinguti R R. *Acta Metallurgica*[J], 1955, 3(2): 200

[11] Tu K N. *Physics Review B*[J], 1994, 49(3): 2030

[12] Hao Hu(郝 虎), Tian Jun(田 君), Shi Yaowu(史耀武) *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)*[J], 2006, 35(2): 121

Study of Rapid Growth of Tin Whisker Accelerated by Rare Earth Ce

Hao Hu, Li Guangdong, Shi Yaowu, Xia Zhidong, Lei Yongping, Guo Fu, Li Xiaoyan
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Rare earth elements are recognized as the “vitamin” of metals, and trace amount of rare earth Ce can effectively improve the comprehensive properties of the solder alloy. However, rapid tin whisker growth has been found when excessive amount of rare earth were doped in the solder alloys. The results indicated that the rare earth-phase will be oxidized and induce volume expansion when Sn 3.8Ag0.7Cu1.0Ce solder was exposed in air, and the constraint action of the solder matrix on the volume expansion of the oxidized rare earth-phase will result in a compressive stress that will accelerate the growth of tin whiskers.

Key words: lead-free solder; rare earth; tin whiskers

Biography: Hao Hu, Ph. D., Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392523, E-mail: haohu@emails.bjut.edu.cn