

Sn 基无铅钎料晶须生长行为的研究

刘思涵，马立民，舒雨田，左 勇，郭 福

(北京工业大学，北京 100124)

摘 要：研究了有机-无机笼形硅氧烷齐聚物 (POSS) 对 Sn 基无铅钎料晶须生长行为的影响。分别采用纯 Sn 和 Sn3.0Ag0.5Cu (SAC305) 作为基体，加入 3% (质量分数) 的 POSS 硅三醇制备复合钎料。样品在-45~85 °C 的高低温循环条件下进行晶须生长加速实验，并观察样品表面及界面显微组织的演变。结果表明，POSS 可在加速条件下稳定钎料基体，同时通过提高钎料的强度和硬度，来缓解钎料在热循环应力作用下产生的塑性形变，进而有效抑制 2 种钎料的晶须生长。

关键词：晶须；无铅钎料；POSS

中图法分类号： TG407

文献标识码： A

文章编号： 1002-185X(2015)11-2868-05

晶须 (Whisker) 是一种可从金属表面自发生长出的细丝状晶体，具有良好的导电性，是造成电子产品发生断路或短路的重要原因之一^[1-3]。如今，电子封装正向着高密度和多功能化的方向发展，而不断减小的封装空间及引脚间距也进一步增加了晶须对封装互连可靠性的威胁，晶须可在更短的距离内搭接到相邻引脚或焊点上，导致电路失效甚至设备的损坏^[4]。已有研究表明，传统的 SnPb 钎料或含 Pb 镀层可有效抑制晶须的生长^[5]。但随着全球无铅化进程的推进，Sn 基无铅钎料 (镀层) 的晶须抑制问题仍然亟待解决。

晶须的生长受多种因素综合影响，目前还没有一种公认的晶须生长机制。多数学者认为应力集中是晶须生长的主要驱动力，并假设这种驱动力可来自金属间化合物 (IMCs) 的生长、不同材料间热膨胀系数 (CTE) 不匹配、氧化、腐蚀、外加应力等多种途径^[6-8]。其中，CTE 不匹配更是电子设备在服役过程中最常经受的物理变化之一^[9]。材料在由环境或设备启动 (停止) 过程中引起的温度循环作用下发生膨胀或收缩，不同种材料间尺寸变化的差异将在界面处产生应力，并最终导致晶须的形成^[10]。针对这一问题，工业界已在实际生产中采取多种晶须抑制方法。其中，颗粒增强以其显著的抑制效果及便捷的操作工艺已广泛应用到工业化生产中。但现有的增强颗粒抑制效果仍不如 Pb 理想，且多数颗粒为金属元素 (Ag, Bi, Ni, Au 等)，在服役过程中会随基体粗化而长大

并与基体反应生成新的 IMCs^[11,12]。

为解决上述问题，本研究引入有机-无机笼型硅氧烷齐聚物 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS) 作为一种新型添加颗粒。POSS 具有 Si-O 笼形结构，外围分布有可与金属反应的 -OH 基团及不与金属反应的惰性 -R 基团 (图 1)。这 2 种基团可保证 POSS 在钎料服役温度区间内与钎料基体形成紧密的结合，且不会发生团聚或长大^[13]。已有研究表明，POSS 可显著提高无铅钎料抗蠕变、抗热疲劳及抗电迁移性能，并且适度增加钎料显微硬度，细化显微组织^[13-15]。但目前尚鲜有关于 POSS 在钎料晶须抑制方面的报道。

本研究主要以纯 Sn 和 Sn3.0Ag0.5Cu (SAC305) 作为基体钎料，采用 POSS 作为增强颗粒制备复合钎料，在加速实验条件下观察焊层显微组织形貌演变，分析 POSS 对钎料晶须生长行为的影响。

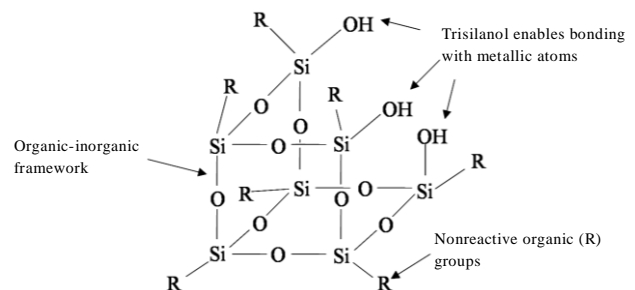


图 1 POSS 硅三醇的笼形三维结构

Fig.1 Three-dimensional (3D) structure of POSS-trisilanol

收稿日期：2014-11-15

基金项目：教育部博士点学科专项科研基金 (20101103110019)

作者简介：刘思涵，女，1989 年生，硕士生，北京工业大学材料科学与工程学院，北京 100124，E-mail: lshebe@sina.com

1 实验

向 SAC305 焊膏和熔融的纯 Sn 钎料中加入 3% (质量分数, 下同) 的 POSS 硅三醇, 分别通过机械搅拌和熔炼的方法制备复合钎料 (图 2a)。其中, 制备 SAC305 复合钎料时的机械搅拌时间在 1 h 以上, 保证 POSS 均匀分布在焊膏内部。将 SAC305 焊膏及混合均匀的复合钎料焊膏回流得到复合钎料合金备用。而熔炼纯 Sn 时, 需先将 KCl 和 LiCl 按照 1.3:1 的比例混合制成熔盐, 熔化后覆盖在纯 Sn 粉和 POSS 的混合物表面, 防止金属在熔炼过程中被氧化。熔炼后的钎料在空冷条件下冷却, 得到的钎料铸锭经轧制后以钎料片的形式备用。将上述钎料分别置于清洗好的 Cu 基板 (10 mm×5 mm×0.5 mm) 上, 再将整个样品固定在自行设计的模具中进行回流焊接 (图 2b~2d)。对回流后的样品进行水冷以获得细小均匀的显微组织, 最终得到表面平整的钎料层。焊后样品使用无水乙醇在超声条件下清洗, 以去除残留助焊剂。

本实验在高低温循环条件下进行来加速晶须的生长, 温度循环范围为-45~85 °C, 高温点和低温点分别驻留 10 min, 每个周期为 20 min。图 3 为实验过程中测得的实际温度曲线。实验前后使用光学显微镜 (OM)、

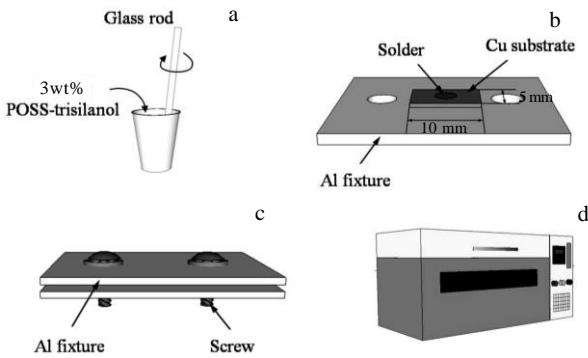


图 2 样品和模具示意图

Fig.2 Schematic drawings of the specimens and fixture

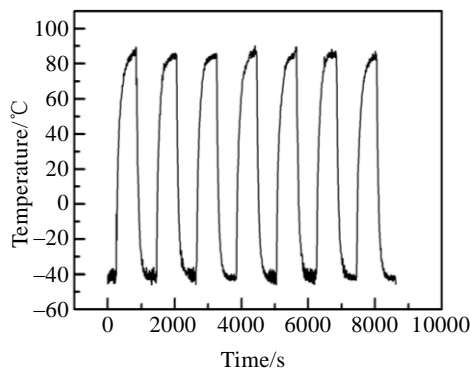


图 3 高低温循环温度曲线

Fig.3 Temperature profiles used for thermal cycling

扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDX) 等检测手段观察不同循环周期后样品表面及界面处的显微组织演变。

2 结果与分析

2.1 纯 Sn 和 Sn+3% POSS 复合钎料

图 4 显示了纯 Sn 和 Sn+3%POSS 复合钎料在高低温条件下循环 625 周期后的表面显微组织演变。相比于初始的平整表面 (图 4a 和 4c), 高低温循环后 2 种钎料表面都产生了不同程度的形变 (图 4b 和 4d)。纯 Sn 钎料表面出现大面积交错的微裂纹, 大量 Sn 晶须或挤出物沿这些微裂纹分布在钎料表面上, 如图 4b 所示。高倍下可观察到这些晶须侧面存在由挤压而产生的条纹, 如图 4b 中白色方框所示。相比于纯 Sn, Sn+3%POSS 复合钎料表面变化较小, 只有轻微的微裂纹均匀分布在钎料表面, 且无晶须沿微裂纹生长, 如图 4d 所示。

高低温循环条件下, 晶须生长的主要驱动力为由材料间 CTE 不匹配而产生的应力^[10]。本实验中涉及的材料热膨胀系数如表 1 所示^[16,17]。根据表 1 中的数据, 钎料层在升温阶段经受压应力, 在降温阶段经受拉应力。这种往复的交替应力在钎料内部产生挤压力, 而挤压力倾向于汇集在晶界等能量较低的缺陷处, 并沿着这些缺陷传输, 最终在钎料表面以微裂纹的形式释

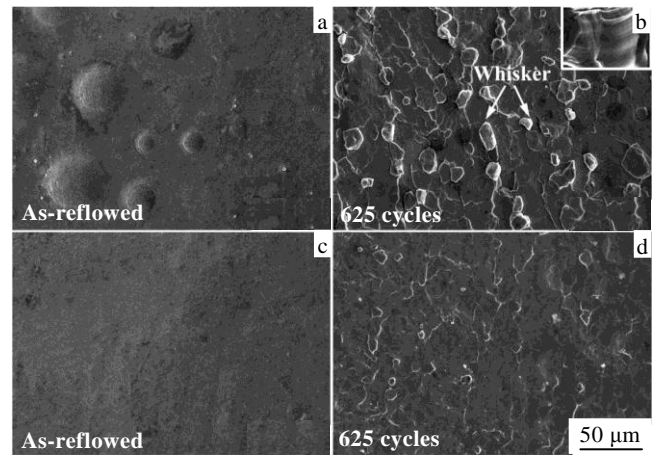


图 4 高低温循环 625 周期后样品表面显微组织变化

Fig.4 Surface microstructure evolution in specimens after 625 cycles: (a, b) Sn and (c, d) Sn+3% POSS

表 1 实验中涉及到的材料性质

Table 1 Properties of materials involved in the current experiments

Material	Cu	Sn	Cu ₆ Sn ₅	Cu ₃ Sn
CTE/×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	17.30	22.00	16.30	19.00
Young's modulus/GPa	117.00	46.46	85.56	108.30

放。当表面微裂纹不足以释放过多的挤压力时，剩余的挤压力将以晶须的形式释放。柔软的金属 Sn 在力的作用下从基体中挤出，而微裂纹及裂纹的交界处作为表面的薄弱点，成为晶须生长的优先位置。

显然，POSS 的加入有效缓解了钎料基体的形变，并显著抑制晶须的生长。为找出 POSS 的作用机理，对样品的横截面进行抛光，观察了界面处的显微组织演变，如图 5 所示。2 种钎料初始的界面显微组织无明显差异。而在经历 625 周期温度循环后，纯 Sn 样品界面处靠近钎料一侧出现裂缝，如图 5b 所示。裂缝沿扇贝状的 IMCs 顶端形成，部分区域仍相连在一起并未完全裂开。裂缝两侧的钎料也发生一定程度的形变。而 Sn+3% POSS 复合钎料界面处显微组织在实验后并无明显变化，只在界面靠近钎料一侧的钎料内部出现细微的形变，如图 5d 所示。

图 5b 和 5d 中的显微组织变化是 CTE 不匹配产生的结果。由表 1 可知，Sn 与 Cu_6Sn_5 间的 CTE 差值是构成样品的 3 种材料 Sn、 Cu_6Sn_5 、Cu 中最大的。由此可知，在高低温循环下，Sn 与 Cu_6Sn_5 间产生由 CTE 失配产生的热循环应力最大。而作为一种韧性很好的金属，Sn 的强度要远低于 Cu_6Sn_5 ，作用在 Sn 与 Cu_6Sn_5 间的热循环应力将在一定循环周期后超过 Sn 的屈服强度。此时，裂纹将在 Sn 与 Cu_6Sn_5 界面靠近 Sn 的一侧产生，并在应力的继续作用下扩展延伸。而对于 Sn+3% POSS 复合钎料，POSS 通过其对钎料金属的钉扎作用削弱了热循环应力对钎料基体的影响，从而缓解了界面处的形变。A. Lee 等人的研究表明，复合钎料中的 POSS 主要存在于 β -Sn 的晶界处，有效阻碍 Sn 原子的扩散通道，而扩散正是晶须生长主要的原料来源^[14]。POSS 中的 -OH 基团可与 Sn 原子形成良好结合，将 Sn 原子固定在该 POSS 颗粒周围，减小 Sn 原子在热应力作用下发生形变和位移的幅度。同时，POSS 作为一种非金属材料，在固态扩散过程中不会受温度和化学梯度的影响，将以稳定的状态存在于钎料中。

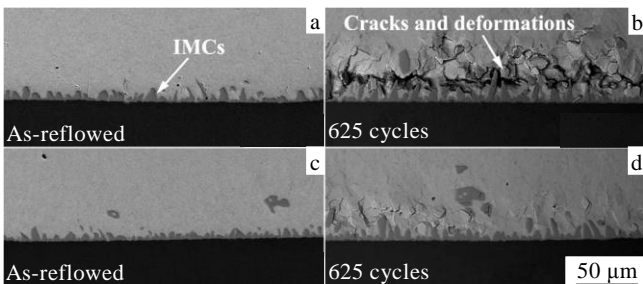


图 5 高低温循环 625 周期后样品界面显微组织变化

Fig.5 Interfacial microstructure evolution in specimens after 625 cycles: (a, b) Sn and (c, d) Sn+3% POSS

换句话说，POSS 通过稳定钎料基体在循环应力作用下的变化，缓和了材料间由 CTE 不匹配而产生的形变和挤压，进而抑制了纯 Sn 中晶须的生长。

2.2 SAC305 和 SAC305+3% POSS 复合钎料

图 6 显示了 SAC305 钎料在高低温条件下循环 625 周期后的表面显微组织演变。对于 SAC305 钎料，实验后的钎料表面出现多条长裂纹，晶须呈直线形沿裂纹生长，如图 6b 所示。放大的晶须侧面同样存在挤压条纹，如图 6b 中方框所示。而对于 SAC305+3% POSS 复合钎料，实验后钎料表面无明显变化，只在部分区域出现单条微裂纹，没有发现晶须生长。对比图 4 可以看出，纯 Sn 与 SAC305 在相同的实验条件下，晶须生长的方式却不同。纯 Sn 表面产生的裂纹交错在一起，晶须可在裂纹的任意位置生长，无规律性。而 SAC305 表面则产生多条贯穿整个钎料表面的长裂纹，晶须只沿这些长裂纹呈直线形生长。上述差异可能由 2 种钎料在强度上的差异造成。SAC305 钎料的屈服强度和显微硬度 (28, 160 MPa) 均高于纯 Sn (12, 50 MPa)，因此 SAC305 在经历热循环应力时表面不会发生大的形变，而是会在应力状态达到屈服值时，在表面的薄弱区域以长裂纹的形式突然释放出来，晶须则沿这些扩散通道 (裂纹) 被挤出^[18,19]。

从图 6b 和 6d 中可以看出，在高低温循环条件下，POSS 对 SAC305 钎料的晶须生长也有显著的抑制作用。J. Shen 等人的研究表明，向 SAC305 中添加 3% 的 POSS 可分别将钎料的剪切强度和显微硬度提高 42.86% 和 11.18%，使钎料在形变前能承受更多的内应力，从而在相同的应力状态下降低钎料形变程度，减小由形变产生的挤压力^[15]。此外，晶须易在较软的材料表面生长，而 POSS 对钎料的强化作用提高了钎料

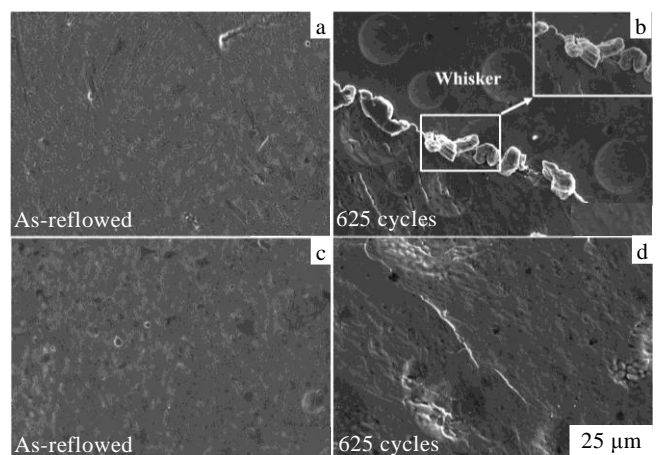


图 6 高低温循环 625 周期后样品表面显微组织变化

Fig.6 Surface microstructure evolution in specimens after 625 cycles: (a, b) SAC and (c, d) SAC+3% POSS

的硬度,使 SAC305+3% POSS 复合钎料表面不易挤出晶须^[20]。

同样,观察了样品界面处显微组织的演变,如图 7 所示。经历 625 周期温度循环后的 SAC305 界面已沿钎料与 Cu_6Sn_5 的界面完全断裂,裂缝两侧的钎料并无明显形变,如图 7b 所示。而 SAC305+3% POSS 复合钎料界面在实验后无明显变化,没有产生形变或裂纹,如图 7d 所示。通过比较图 5b 和图 7b 可以看出,在相同的实验条件下,纯 Sn 界面显微形貌更倾向于韧性断裂,SAC305 界面显微形貌则更倾向于脆性断裂。这主要归因于 SAC305 钎料的强度和硬度较大。而 POSS 的加入进一步提高了钎料的强度和硬度,使样品在相同的应力状态下保持稳定,提高了钎料基体承受热循环应力的能力,减小钎料在热循环应力作用下产生的塑性形变及裂纹扩展,最终延缓晶须的形成。

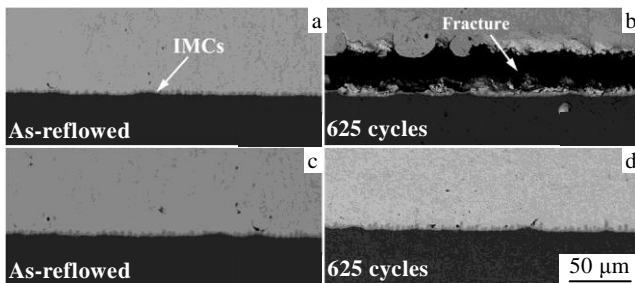


图 7 高低温循环 625 周期后样品界面显微组织变化

Fig.7 Interfacial microstructure evolution in specimens after 625 cycles: (a, b) SAC and (c, d) SAC+3% POSS

3 结 论

1) 在高低温循环下,纯 Sn 和 SAC305 钎料表面产生裂纹,晶须沿裂纹生长。同时,钎料与基板界面处由于材料间 CTE 不匹配而发生较大形变。

2) POSS 的添加可缓解钎料基体在应力作用下的形变,有效抑制纯 Sn 和 SAC305 钎料的晶须生长。

3) POSS 与钎料基体形成良好结合,通过其自身的稳定性稳定钎料基体在热循环中的变化。

4) POSS 可提高钎料的强度和硬度,从而在相同的应力状态下降低钎料形变程度,减小由形变产生的挤压力,延缓晶须的形成。

参考文献 References

[1] Tu K N, Li J C M. *Mater Sci Eng A*[J], 2005, 409(1-2): 131
[2] Hao Hu(郝 虎), Guo Fu(郭 福), Xu Guangchen(徐广臣) *et al.*

Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 59

- [3] Guo Fu(郭 福), Xu Guangchen(徐广臣), He Hongwen(何洪文) *et al.* *J Electron Mater*[J], 2009, 38(12): 2647
[4] Choi W J, Lee T Y, Tu K N *et al.* *Acta Mater*[J], 2003, 51(20): 6253
[5] Boettinger W J, Johnson C E, Bendersky L A *et al.* *Acta Mater* [J], 2005, 53(19): 5033
[6] Tu K N, Chen C, Wu A T. *J Mater Sci: Mate Electron*[J], 2007, 18(1-3): 269
[7] Jiang B, Xian A P. *Phil Mag Lett*[J], 2007, 87(9): 657
[8] Jiang B, Xian A P. *Microelectron Reliab*[J], 2008, 48(1): 105
[9] Chason E, Jadhav N, Chan W L *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2008, 92(17): 171 901
[10] Suganuma K, Baated A, Kim K S *et al.* *Acta Mater*[J], 2011, 59(19): 7255
[11] Ma Limin(马立民), Han Mengting(韩梦婷), Tai Feng(邵 枫) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1502
[12] Kim K S, Yu C H, Yang J M. *Microelectron Reliab*[J], 2006, 46(7): 1080
[13] Zhang Ruihong(张睿竝), Xu Guangchen(徐广臣), Tai Feng (邵 枫) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 45
[14] Lee A, Subramanian K N. *J Electron Mater*[J], 2005, 34(11): 1399
[15] Shen J, Peng C F, Yin H G *et al.* *J Mater Sci: Mate Electron* [J], 2012, 23(9): 1640
[16] Lee J G, Telang A, Subramanian K N *et al.* *J Electron Mater* [J], 2002, 31(11): 1152
[17] Tee T Y, Ng H S, Siegel H *et al.* *Proceeding of 6th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*[C]. Singapore: EPTC, 2004: 743
[18] Shen Hao(申 灏), Tai Feng(邵 枫), Guo Fu(郭 福) *et al.* *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2009, 28(5): 39
[19] Yan Yanfu(闫焉服), Wang Wenli(王文利). *Lead-Free Solders in Electronic Assembly*(电子装联中的无铅焊料)[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2010: 80
[20] Shi Hongchang(石红昌), Xian Aiping(洗爱平). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(5): 1021

Growth Behavior of Whiskers in Sn-Based Lead-Free Solders

Liu Sihan, Ma Limin, Shu Yutian, Zuo Yong, Guo Fu

(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The effects of organic-inorganic cage-type polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) on the whisker formation behavior of Sn-based lead-free solders were investigated. Pure Sn and Sn3.0Ag0.5Cu (SAC305) solders were used as solder matrix, and the composite solder was fabricated with 3 wt% POSS trisilanol addition. The samples were tested under thermal cycling to accelerate whisker growth, and the temperature range varied between $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. The surficial evolution and interfacial microstructure were observed. The results indicate that POSS would stabilize solder matrix under thermal cycling condition. Meanwhile, the strength and microhardness of solders are improved by POSS significantly, which consequently reduce the deformations in the solders caused by deformations, and inhibit whisker formation eventually.

Key words: whisker; lead-free solders; POSS

Corresponding author: Liu Sihan, Candidate for Master, College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, E-mail: lshebe@sina.com