宇航用元器件锡晶须生长研究

王群勇 刘燕芳 白 桦 吴文章 孙旭朋

(北京圣涛平试验工程技术研究院有限责任公司,北京 100089)

文 摘 通过分析锡晶须的研究历史,将锡晶须的研究归结为三个阶段:早期对锡晶须现象的研究、锡晶须生长机理的研究和减缓锡晶须生长方法的研究。比较了锡晶须长度及密度的测量方法。总结了目前抑制锡晶须生长的方法:在不同基底材料上采用不同厚度镀锡层;使用 Ni、In 等阻挡层;对镀层表面进行热处理和回流处理:避免使用纯锡镀层,镀层合金化:在镀层表面覆盖保形涂层。

关键词 宇航用元器件,锡晶须,失效模式,生长机理,减缓,检测方法

Tin Whisker Growth in Aerospace Components

Wang Qunyong Liu Yanfang Bai Hua Wu Wenzhang Sun Xupeng (Beijing San-Talking Testing Engineering Academy CO. LTD, Beijing 100089)

Abstract The research history of tin whisker can be divided into three stages—the study of the early phenomena of tin whisker, growth mechanism of tin whisker and the mitigation of the growth of tin whiskers. The methods for measuring length and density of tin whisker are compared. The methods of mitigating growth of tin whisker are summarized, including choice of different thickness of tin layer with different substrate materials, using barrier layer such as nickel and indium, surface reflow treatment and heat treatment of the surface finishes, avoiding a local pure tin plating, covering with conformal coat on the surface finishes.

Key words Aerospace components, Tin whisker, Failure modes, Growth mechanism, Mitigation, Measuring test method

0 引言

锡晶须是在含锡镀层表面自发生长而延长的锡单晶体,直径大约1-3 μm,长度从几个微米到十多毫米不等,形状多样,有直针状、弯曲、面条扭结,开叉等形态^[1]。锡晶须自发生长,不受电场、湿度和气压等条件的限制,并且生长速度有快有慢。晶须生长并非锡(锡合金)镀层特有的现象,金、银、铅和其他金属镀层也存在同样的问题^[2]。据报道,锡晶须每年造成的破坏性损害数以十亿美元计。

1 宇航用元器件锡晶须生长的危害性

根据美国宇航局(NASA)的研究,估计有3%~

30%的宇航用元器件锡表面会生长锡晶须。各种使用镀锡和焊锡工艺的元器件都有可能由于生长锡晶须而引发事故,如继电器、连接器、集成电路等。镀锡(锡合金)元器件晶须生长给元器件的可靠性带来了严重的威胁。

由于航天器的不可维修性,一旦发生元器件锡晶须生长事故,将造成严重后果。根据 NASA 的一项事故报告^[3],2000~2005年间由于元器件锡晶须导致的事故有 20 多次,而已报告的事故数仅占锡晶须生长引起事故的 10%,详见表 1。

收稿日期:2009-07-20:修回日期:2009-08-19

作者简介:王群勇,1955 出生,研究员,主要研究方向为微电子失效分析和可靠性技术。E-mail:wqy@tom.com

表 1 2000~2005 年 NASA 统计锡晶须事故列表

Tab. 1 Accident list of tin whiskers from 2000 to 2005 (published by NASA)

年份	应用	领域	锡晶须生长部位
2000	GALAXY VII 卫星	空间(完全失效)	继电器
2000	电源模块	工业	连接器
2000	SOLIDARIDAD I 卫星	空间(完全失效)	继电器
2001	GALAXY IIIR 卫星	空间	继电器
2001	高可靠	高可靠	陶瓷封装芯片
2001	核电站	能源	继电器
2002	电视转播卫星	空间	继电器
2002	电站	能源	微电路
2002	军用飞机	军事	继电器
2002	核电站	能源	电位器
2003	军事计划"E"	军事	连接器
2003	军事计划"F"	军事	继电器
2003	电信设备	电信	断路器
2004	军事	军事	波导管
2005	通信	广播	TO 封装
2005	Millstone 核电站	能源	二极管

2 宇航用元器件锡晶须生长的主要失效模式

宇航用元器件锡晶须生长造成的主要危害模式 有以下几种。

2.1 短路

随着宇航用元器件尺寸的不断减小,相邻引脚之间的距离缩小到1 mm以内。在特定环境下,锡晶须的长度能达到10 mm。当元器件锡晶须的长度超过引脚间的最小间距时,有可能连接相邻的引脚形成电流回路。锡晶须导电并承载高电流,因此在带电工作环境下,锡晶须的存在能造成元器件短路,甚至烧毁设备。

2.2 等离子体电弧放电

在大气压下,如果锡晶须电流强度超过熔断电流,锡晶须将被熔断,真空中可能发生更严重的破坏现象。如果晶须的短路电流达到几个安培并且供电电压超过12 V,锡晶须除发生熔断外,锡金属蒸汽形成等离子体将能够传导超过200 A的电流。当放电处周围能够提供足够的等离子蒸气进行补充时,可以造成电弧放电一直持续到锡消耗待尽。这种失效发生在继电器内部时,会引起灾难性后果。NASA根据元器件使用电压和气压条件,对晶须电弧放电进行了风险评价,其评价结果如图1所示[3]。

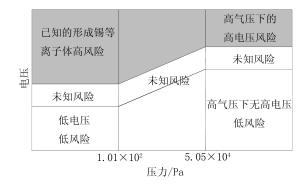


图 1 锡晶须生长风险随气压与电压的变化趋势 Fig. 1 Trend of risk of tin whiskers growth with pressure and voltage

2.3 污染

锡晶须可能从生长处脱落,并移动到别处,从而造成短路。另外,锡晶须残余物有可能干扰光学表面或微电机机械运动的光滑面。

3 锡晶须研究的发展史简述

3.1 锡晶须现象的早期研究阶段

美国的 H. L. Cobb[4] 于 1946 年提出镉晶须是造 成军用设备短路的主要原因,因此使用锡和锌代替了 镉。到 1951 年,贝尔实验室的 K. G. Compton 等人^[5] 发现锡和锌镀层同样会由于晶须生长而引发电子设 备短路事故[6],这种现象同时还出现在铝和银镀层 上。到 1952 年,Herring 和 Galt^[7]首次描述了锡晶须 生长的机理,并推断出锡晶须是单晶体。贝尔实验室 的 Koonce 和 Arnold^[8]发表了锡晶须生长的电子显微 镜微观照片,指出锡晶须是从镀层表面开始生长的。 Koonce 和 Arnold^[9]的电子显微镜微观照片显示了锡 晶须是可以扭结生长的;同年,U.S. Steel 公司的 Fisher 等人[10]提出复杂的应力是锡晶须生长的驱动 力。Amelinckx 等人[11]针对锡晶须形成和生长提出 了螺旋位错模型。V. K. Glazunova [12] 报道了当镀锡 层承受150 kg/cm²的压力时,锡晶须的生长速度仅为 0.23 nm/s。W.C. Ellis^[13]研究了晶须在锡、锌和镉 镀层上的形态。Furuta 和 Hamamura[14]提出了锡晶 须形成的重结晶理论。Fujiwara等[15]发表了在Sn-Cu 界面形成金属间化合物的直接试验数据,如室温 下形成 Cu₆Sn₅, 而在 150℃下分别形成 Cu₆Sn₅和 Cu₃ Sn, Cu, Sn 形成于铜基底和 Cu₆ Sn₅之间。Tu 和 Thompson^[16]研究了 Cu-Sn 层分界面反应的动力学。 Gorbunova 和 Glazunova^[17]开展了更广泛全面的锡晶 须生长的调查研究。B. D. Nordwall^[18]发表了由于锡 晶须生长而引发电路失效的文章。Burndy 公司的 R. Diehl^[19]首次发表了由于锡晶须的形成所引发的可靠 性问题。K. N. Tu^[20]发现了铜基底纯锡镀层的分界 面反应产物与铜基底锡铅镀层的分界面反应产物不

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010 年 第 3 期

同。M. Ishii 等人^[21]研究了超窄间距电路中的锡晶须问题,指出纯锡框架的超窄间距电路由于晶须问题,更易发生短路,造成故障。

3.2 锡晶须形成的机理研究阶段

随着对锡晶须生长现象的深入研究,对锡晶须现 象机理的解析正在逐步展开。Peach^[22]提出了晶须生 长的扩散机理,阐述了晶须生长主要源于锡原子的迁 移,这些迁移通过晶须中心的螺旋位错产生。U.S. Steel 公司的 Fisher 等人[10] 总结了锡晶须生长模型应 满足以下四个特征:(1)必须能够产生单晶体;(2)必 须可以阐明线性生长率:(3)必须能够解释自发生长的 感应周期:(4)应该合理解释在极高生长率下锡晶须突 然停止生长的现象。到了 1987 年,欧洲空间局的 B. D. Dunn^[23]发表了关于锡晶须生长的专题论文,阐述 了镀锡层内存在的微应力是导致晶须生长的主要原 因,试验数据还显示出直径为 3 µm 的晶须可以承载 32 mA 的电流而不熔断。K. N. Tu^[24]发表了晶须形成 和生长理论的新观点,提出"破裂氧化层"观点。汉城 大学的 B. Z. Lee 和 D. N. Lee [25] 根据对镀锡层进行的 各种试验和测试,提出锡晶须的生长与以下因素有关: (1)来自基底材料的铜扩散,形成金属间化合物;(2) 晶粒的配向与镀锡层不同:(3)施加在锡镀层上的压应 力:(4)氧化层的破裂。在20世纪末,B.Z. Lee 和 D. N. Lee 发表论文指出锡晶须产生的机理是由各种复 杂因素构成的,不能用单一的理论定义它。

3.3 锡晶须生长减缓方法的研究阶段

3.3.1 不同基底材料上采用不同厚度镀锡层

Glazunova 和 Kudryavtsev^[26] 在不同基底材料 (铜、镍、锌、黄铜、铝、银、钢和锡)上进行了锡晶须生长的试验,镀锡层的厚度为 1~50 μm。试验数据表明,镀锡层很薄时(约 0.5 μm)不易生长晶须,而厚的镀锡层显示出晶须复杂的生长行为依赖于基底材料的成分。当基底材料为铜时,2~5μm 厚的镀锡层使晶须的密度和长度达到最大值;当基底材料为钢时,5~10 μm 厚的镀锡层使晶须的密度和长度达到最大值;当基底材料为黄铜时,锡镀层厚度高于 20 μm 以上才会发现晶须的形成。

3.3.2 使用阻挡层

S. C. Britton 和 M. Clarke^[27]研究了黄铜基底上的锡镀层,发现在基底材料锌与锡镀层之间电镀一层铜或镍作为阻挡层非常有效,可以阻止锌向锡镀层扩散。美国的 Makino Satoaki 和 Maeda Masayoshi 为了减缓晶须的生长,发明了铟阻挡层^[28],在镀锡或其合金之前先在基体材料表面镀上一薄层铟,铟镀层可以用电镀或化学镀的方法形成,可减缓锡或锡合金镀层产生晶须。这种方法有效抑制了元器件表面锡晶须http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010年 第3期

的产生,而且镀层具有外观好、耐蚀性和可焊性的优点,增加了宇航用元器件的可靠性。与使用镍阻挡层一样,人们期望用银阻挡层消除 SnCu 金属间化合物,及其形成的镀锡层中的应力。但目前支持银阻挡层可以减少锡晶须的有效性测试数据还很有限,需进一步开展研究。2001年,Schetty^[29]研究了黄铜上的Sn、SnBi、SnCu和 SnPb 镀层,另外,Schetty研究了在基底材料和镀锡层间电镀镍作为阻挡层,通过减少锡膜中压应力的主要来源,减缓锡晶须的形成。试验证明镍作为阻挡层是减缓晶须生长的有效方法,能防止金属间化合物 SnCu 的形成,这种化合物优先生长于锡微粒边界上,并导致在锡层中出现压应力。

3.3.3 镀层处理

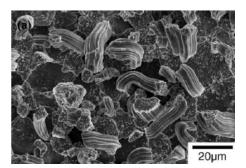
Glazunova 和 Kudryavtsev^[26]研究了在纯锡中添加不同的金属(如镍、锌、铜和铅)后对其进行热处理,热处理温度 100~180℃,热处理时间为 1~24 h,试验结果显示,所有的热处理组合均可以有效减少锡晶须形成。

K. Cunningham 和 M. Donahue^[30]针对不同类型的镀锡层[纯锡、90/10(质量分数)]Sn/Pb 焊接、60/40 Sn/Pb 焊接后回流)进行了试验,所有的样品在高温下施加机械应力,试验结果显示所有的试验样品均有晶须生长的现象,抑制晶须生长的最佳工艺为60/40 Sn/Pb 焊接后回流。

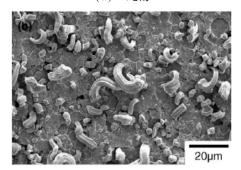
3.3.4 镀层合金化

镀层合金化是指最终形成的镀层并非纯锡,而是含有其他金属元素,如铅、银、铋、铜、镍、铁、锌等。J. Raby 和 R. Johnson^[31]报道了纯锡镀层合金化可以减缓晶须的形成,并举出最常用的 Sn 合金有 Sn-Zn、Sn-Ni、Sn-Cd、Sn-Co、Sn-Bi 及 Sn-Cu 等,但这些合金并不完美。由于铋具有脆性,因此在装配过程中,Sn-Bi 镀层会产生裂纹,从而导致基体金属污染,基体金属因裂纹而暴露在空气中,受到腐蚀,无法与焊料浸润;Sn-Zn 镀层虽然熔点低,但锌极易被氧化,而使镀层不具有可焊性;Sn-Cu 镀层非常适用于铜基框架。

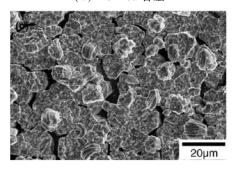
2006 年, Kyung-Seob Kim 等人^[32] 将 Sn-Bi、Sn-Cu 和纯锡合金用于可伐合金及铜合金的电镀,并进行了可靠性实验,发现在同种条件下,纯锡更容易生长晶须,晶须的长度较长,晶须密度较大。而 Sn-Bi 镀层的晶须数目较少,并且长度在 2 μm 以内,如图 2 所示^[32]。采用无铅焊料时, Sn-Bi 是元器件处理涂层的可行选择方案。将铋以 2% ~4% (质量分数)的量添加到锡中时,有助于抑制锡晶须的生长,保持铋含量低也是维持成型可焊性所必需的。但有资料指出,在 SnPb 焊料中甚至很低的铋含量也会影响焊点的疲劳性能。这一问题主要在可伐合金框架上受到



(a) 纯锡



(b) Sn-Cu 合金



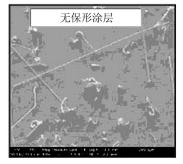
(c) Sn-Bi 合金

图 2 温循 600 次可伐合金上生长的锡晶须 Fig. 2 Shape of tin whiskers on Kovar alloy after 600 cycles of temperature cycling

3.3.5 保形涂层

Jay Brusse 等人^[33]就保形涂层对锡晶须生长的影响做了深入研究。他们试验了不同的涂覆材料,有些涂覆材料取得了非常好的结果。例如通过在制品上涂抹不同厚度(0~50 μm)的 Uralane5750,经过9年常温实验,得到下面结论。如图 3 所示^[33],没有涂覆Uralane5750的制品上布满长度不同的锡晶须,而涂覆Uralane5750的制品表面非常光滑,几乎没有明显的锡晶须生长现象。虽然锡晶须的生长受到内外应力的影响,保形涂层并不能从根本上消除锡晶须的生长,但是保形涂层自身内部的弹力及与锡镀层之间的结合力阻碍锡晶须的生长,且可以控制锡晶须生长的长度过长。如果在引脚间都实施保形涂层,锡晶须造成设备短路,就必须克服保形涂层的阻力,如图4所示^[33],这样可以有效避免引脚短路。在元器件组装完成后采用保形涂层有助于降低锡晶须的生长率,减缓晶须的生长速率。保形

涂层因此相当于可防止短路的隔离层防止了长晶须的 生长。



(a) 无保形涂层覆盖区域

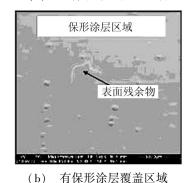


图 3 镀层表面锡晶须生长的 SEM 图

Fig. 3 Photos of tin whiskers growth on surface finishes by SEM

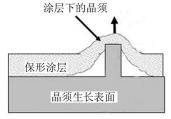


图 4 涂有保形涂层的锡晶须生长示意图

Fig. 4 Schematic drawing depicting tin whiskers growth with conformal coat on tin surface finishes

上面给出的几种具有成本效率的减缓技术,可使锡晶须生长的风险降低。由于实验条件下锡晶须加速条件与真实的锡晶须生长速率、潜伏时间和其他参数不相一致,因此这些方法对于减少锡晶须并非总是奏效,不能杜绝锡晶须的生长,它们仅可以减缓锡晶须生长的风险。当然,上述方法也不是绝对可以减缓锡晶须生长的风险。当然,上述方法也不是绝对可以减缓锡晶须的生长。2001~2002 年,摩托罗拉公司的 N. Vo 和 Wulfert 等人[34-35] 指出即使镀有阻挡层 Ni 的产品也无法避免在-55~+85℃的循环下产生晶须;另外还进行了 SnCu 镀层与纯锡镀层的对比分析,经测试,SnCu 镀层会生长出更长更多数量的晶须。

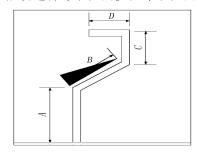
4 锡晶须检测方法的研究

过去宇航用元器件使用锡铅合金以抑制锡晶须的生长,但是随着欧盟 ROHS 的颁布,国际无铅化趋势的发展,增加了宇航用元器件锡晶须生长带来的风险,越来越多的镀锡或焊锡产品需进行锡晶须生长风

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010 年 第 3 期

险评价,目前国内缺少锡晶须检测的方法,本文对国外相关检测方法进行了研究总结。

近年来随着晶须问题的深入研究,欧美国家相继投入力量研究锡晶须生长检测试验方法,希望通过充分试验降低使用含锡产品的风险。美国组成了以美国全国电子制造促进会(NEMI)为中心,NASA、国家研究机构、大型民营企业和大学为成员的团体,投入力量进行研究。2003 年 NEMI 提出了一种晶须测试方法,2004 年美国国家半导体已开始进行锡晶须测试,标准化组织 JEDEC 于 2005 年 10 月推出 JESD22A121.01^[36],2006 年 3 月推出 JESD201^[37]和 JP002^[38]。根据上述锡晶须检测的要求,在对含锡样品施加试验应力前,应对样品进行初检。在试验中间点或者试验完成后,应对样品进行统检测,在筛选检测中使用低放大倍数的显微镜提高观测面积,确定所观察的检测面中是否有晶须生长。若观察到晶须生长,需选择高放大倍数的显微镜进行详细检测。在详细检测时要记录所



(a) JESD22A121.01 规定

图 5 锡晶须长度测量

rement

Fig. 5 Schematic drawings depicting tin whisker length measurement

5 结语

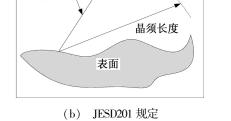
进入21世纪,随着航天技术的飞速发展,卫星向15~20年使用时间的高可靠长寿命方向发展,关于锡晶须的文章和报道已经超过了前五十年的总和,并且实验过程中采用了大量的新型实验手段,使得研究涉及方方面面。国际无铅化电镀的发展趋势,将会使锡晶须的生长所引发的问题越来越受到国内相关行业的关注。

参考文献

- [1] Kevin Rankin. DoD Lead-free Impacts And LEAP-WG Update. //Bus & Board conference 2006 TM hyatt regency, 2006
- [2] Jay Brusse. A discussion of the significance of metal whisker formation to the high Reliability community [M], November 2003. http://nepp. nasa. gov/WHISKER/Reference/tech_papers/brusse2003-metal-whisker-discussion.pdf
 - [3] http://nepp. nasa. gov/whisker
- [4] Cobb H L. Cadmium Whiskers [J]. Monthly Rev. Am. Electroplaters Soc., 1946,33 (28); 28–30
- [5] Compton KG, Mendizza A, Arnold S M. Filamentary growths on metal surfaces [J]. Whiskers Corrosion, 1951, 7(10): 327–334
- [6] Jay Brusse, Perot Systems, Dr. Henning Leidecker, et al. Metal whiskers: failure modes and mItigation strategies. http://nepp.nasa.gov/whisker

在区域内的晶须最大长度。由于长度超过 50 μm 的针状锡晶须很容易导致短路,引发严重的可靠性问题,因此需要了解其准确的测量方法。

JESD22A121.01^[36]中规定对于直晶须,直接测量镀层表面生长点至晶须顶端的实际距离;对于中间有弯折而改变生长方法的晶须,则需要分别测量每一段的直线距离进行加和,如图 5(a)^[36]所示。JESD201^[37]则对于不规则的晶须,只需要对其有效长度进行评价,因此选用以镀层表面生长点为圆心,直接测量到晶须顶端最大距离的方法,如图 5(b)^[37]所示。针对不规则晶须的长度测量,建议使用 JESD22A121.01^[36]规定的每一段的直线距离加和的方法。这主要是因为锡晶须存在的环境不稳定,由于机械振动或者外来压力等等都可能导致锡晶须伸直,超过 JESD201^[37]规定中所测的距离。在完成详细检测后,应输出测量区域中晶须的个数并根据区域面积计算晶须生长的密度。



晶须

- [7] Herring C, Galt J K. Phys. Rev. , $1952,\!85(6)$: $1060\!-\!1061$
- [8] Koonce S E, Arnold S M. Growth of metal whiskers[J]. Appl. Phys., 1953,24(3); 365–366
- [9] Koonce S E, Arnold S M. Metal whiskers [J]. J. Appl. Phys, 1954,25(1): 134–135
- [10] Fisher R M, Darken L S, Carroll K G. Accelerated growth of tin whiskers[J]. Acta Metallurgica, 1954, 2(3): 368–372
- [11] Amelinckx S,Bontinck W,Dekeyser W, et al. On the Formation and properties of helical dislocations[J]. Phil. Mag., Ser. 8th Ser., 1957,2(15); 355–377
- [12] Glazunova V K. A Study of the influence of certain factors on the growth of filamentary tin crystals [J]. Translated From Kristallografiya, 1962,7(5); 761–768
- [13] Ellis W C. Morphology of whisker crystals of Tin, zinc, and cadmium grown spontaneously from the solid[J]. Trans. of the Met. Soc. of AIME, 1966, 236; 872–875
- [14] Furuta N, Kenji Hamamura. Growth mechanisms of proper tin-whisker[J]. Jap. Journal of App. Phys., 1969, 9(12): 1404–1410
- [15] Fujiwara K,Ohtani M, et al. Interfacial reaction in bimetal-lic Sn/Cu thin films[J]. Thin Solid Films, 1980 (70):153-161
- [16] Tu K U, Thompson R D. Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin films[J]. Acta Metallurgica, 1982, 30(5): 947–952

(下转第22页)

— 17 —

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2010 年 第 3 期