

膜层技术

界面热力学在 Sn 晶须生长研究中的应用

林冰, 黄琳, 简玮, 王江涌

(汕头大学 理学院, 广东 汕头 515063)

摘要: **目的** 研究金属间化合物与 Sn 晶须在 Sn-Cu 薄膜体系中形成的热力学机制。**方法** 利用界面热力学理论,通过计算相应的表面能、界面能和临界厚度,研究金属间化合物的形成与 Sn 晶须的生长过程。**结果** 金属间化合物 Cu_6Sn_5 先在 Sn 晶界与 Cu/Sn 界面交界处形成,然后沿着 Cu/Sn 界面生长;产生的应力梯度驱动 Sn 原子扩散至表面,形成 Sn 晶须。**结论** Sn 晶须的生长源于 Sn 层中金属间化合物的生成,并由此提出了抑制 Sn 晶须生长的方法。

关键词: 界面热力学; 金属间化合物相; Sn 晶须; 生长机制

中图分类号: TG111.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)02-0001-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.001

Application of Interface Thermodynamics in Study on Sn Whisker Growth

LIN Bing, HUANG Lin, JIAN Wei, WANG Jiang-yong

(Department of Physics, Shantou University, Shantou, 515063, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the thermodynamic mechanisms of the intermetallic compound (IMC) formation and Sn whisker growth in Sn-Cu bilayer thin film system. **Methods** Using the interface thermodynamics theory, the IMC formation and the Sn whisker growth were studied through calculating the corresponding surface energies, interface energies and critical thickness. **Results** The IMC Cu_6Sn_5 was firstly formed at the triple junction of Sn grain boundary and Sn/Cu interface and then grew along the Sn/Cu interface. The resulting stress gradient drove the diffusion of Sn atoms to the surface and formed Sn whisker on it. **Conclusion** The Sn whisker growth was caused by the IMC formation in Sn sublayer, based on which some methods were proposed for inhibiting the growth of Sn whisker.

KEY WORDS: interface thermodynamics; intermetallic compound phase; Sn whisker; growth mechanism

早在 1948 年,贝尔实验室的研究人员就已发现电子器件的 Sn 涂层会自发生长出 Sn 晶须^[1],其直径通常为 1~4 μm ,长度一般在 1 μm ~1 mm 之间,最长

可达到 10 mm,生长速度一般在 0.1~1000 nm/s 之间^[2-3]。Sn 晶须具有很高的电流负载能力,通常为 10 mA,最高可达 50 mA,会对电子器件造成短路威

收稿日期: 2014-08-10; 修订日期: 2014-09-28

Received: 2014-08-10; Revised: 2014-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(11274218)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11274218)

通讯作者: 王江涌(1962—),男,博士,教授,主要从事薄膜中相变及表征的研究。

Corresponding author: WANG Jiang-yong (1962—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: phase transformation and characterization in thin film.

胁。如何抑制 Sn 晶须的生长对电子器件微型化有着重要意义。20 世纪 90 年代以前,一般采用 Sn-Pb 合金作为焊接材料,以达到抑制 Sn 晶须生长的目的。但随着电子产品无铅化的推行^[4],Sn-Pb 合金焊料不能再使用,Sn 晶须的问题就再度出现。

抑制 Sn 晶须生长的方法主要有退火^[5-7]、有机保护性涂层^[8-9]、中间镀扩散阻挡层^[9-10]、合金作为焊接镀层^[1,11]等。这些方法都有其相应的缺陷:退火抑制 Sn 晶须生长的工艺参数未统一;有机涂层易老化,且不利于微型化;中间镀扩散阻挡层法涉及电导率、熔沸点等问题,有待研究;焊接镀层法以合金作为 Pb 的替代物,力学性能、热疲劳性能等不佳。并且这些方法相应的最佳参数没有统一的定量规律,缺乏系统、严谨的理论解释。

探寻有效抑制 Sn 晶须生长的方法在于对其机制的认识,而有关这方面的研究至今还不是很完善。Frank^[12],Eshelby^[13],Amelinckx^[14],Linborg^[15]等人提出的位错模型难以解释 Sn 晶须的两种生长现象:Sn 晶须弯折,以及有些生长方向与位错滑移方向不一致。Ellis^[16],Glazunova^[8],LeBret^[2],Bush^[17]等人的再结晶模型没有实验证明晶须生长会使锡晶粒变大,也无法解释 Sn 晶须生长具有方向性。在 Tu 的氧化膜破裂模型中^[18],Sn 晶须是为释放局部压应力而从表面氧化层薄弱的破裂处生长形成,但实验证明 Sn 晶须生长的必要条件不是压应力,而是压应力梯度。

目前普遍认同的观点是^[5,18-24],在 Sn-Cu 薄膜体系中,Sn 晶须的生长是压应力释放的结果,压应力梯度是晶须生长的驱动力^[18,25],这种压应力梯度的形成与金属间化合物 Cu_6Sn_5 的形成密切相关^[2,25-27]。在 Sn-Cu 薄膜体系中,Cu 原子通过 Sn 晶界扩散到 Sn 层中,并形成金属间化合物 Cu_6Sn_5 ,使得 Sn 镀层的体积膨胀,从而产生双轴应力梯度和压应力,导致 Sn 晶须形成和生长。金属间化合物相 Cu_6Sn_5 形成的位置对晶须的生长有着重要影响^[25-26,28]。

文中着重于利用界面热力学的方法,分析 Cu-Sn 薄膜体系中金属间化合物相形成的热力学机制以及其对 Sn 晶须生长的影响,从而为探寻抑制 Sn 晶须生长的方法开辟一条新路径。

1 金属间化合物 (IMC) 的形成

根据 Cu-Sn 相图^[29-30],在温度低于 200 °C 时,该二元体系存在着两种稳定的金属间化合物,即 Cu_3Sn

和 Cu_6Sn_5 。实验表明, η' - Cu_6Sn_5 在室温条件下就可以形成,而 ϵ - Cu_3Sn 要在 60 °C 以上才能形成^[6,31]。室温下,当 Sn 镀在 Cu 上后,Cu 原子即通过 Sn 晶界扩散到 Sn 层中,并在 Sn 晶界处形成不均匀的 Cu_6Sn_5 。由于 Cu_6Sn_5 的体积大于 Sn,使得 Sn 层局部体积膨胀,产生平行于表面和垂直于表面的应力梯度,这个应力梯度驱动 Sn 原子不断地扩散到晶核处,最终导致 Sn 晶须的形成并生长,如图 1 所示。由文献的实验 FIB 截面图^[6,32]可知,在晶须的根部存在金属间化合物 Cu_6Sn_5 。将 Sn-Cu 薄膜样品在 150 °C 退火 1 h,发现既有 Cu_6Sn_5 ,也有 Cu_3Sn 形成,Cu 与 Cu_6Sn_5 层之间形成了 Cu_3Sn 层, Cu_3Sn 层阻挡了 Cu 原子进一步扩散到 Sn 层。退火后的 Cu_6Sn_5 层较退火前更为均匀平整,减小了应力梯度和压应力的产生,从而达到了抑制 Sn 晶须生长的效果^[6]。

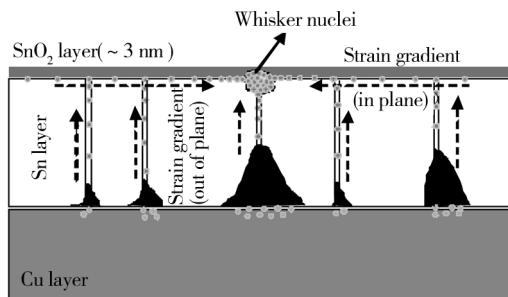


图 1 Sn 薄膜在 Cu 衬底上 Sn 晶须成核的驱动力示意

Fig. 1 A sketch demonstrating the driving force for Sn whisker nuclei in the Sn (top)-Cu (bottom) system

有别于块体材料,在多晶薄膜材料中,由于存在大量缺陷(如晶界、界面和位错等),使得原子的扩散速度远大于在晶体里的扩散速度,因此,由扩散导致的相变和微结构变化将优先发生在界面、晶界或表面。实验中观察到, Cu_6Sn_5 晶粒先形成在 Sn 晶界,然后沿着 Sn 晶界生长,这种生长方式促使着双轴应力梯度的产生^[33]。IMC 成核的位置及条件可以从界面热力学的角度来认识。

2 界面热力学

界面热力学方法是 Sommer 等人在 Miedema 宏观原子模型^[34-36]基础上提出来的,其核心就是利用已知热力学参数计算薄膜体系中的界面能,而界面能很难通过实验测量获得。由于在薄膜材料中,表面或界面的原子所占比例较大,因此薄膜中所发生的反应或相变将受到表面和界面能量变化的影响,特别是当

相变的成核发生在薄膜中的界面时,界面能的变化将会对相变的发生起着决定性的作用。从热力学的角度来说,体系发生相变必须满足体系吉布斯能的降低($\Delta G_{\text{system}}^{\text{total}} = G_{\text{new}}^{\text{total}} - G_{\text{initial}}^{\text{total}} < 0$),否则相变不可能发生。在薄膜体系中,新相的形成一般发生在薄膜的表面和界面中,其总吉布斯能变化(ΔG^{total})一般包括表面吉布斯能变化(ΔG^{S})、界面吉布斯能变化(ΔG^{I})和新相形成吉布斯能变化($\Delta G^{\text{formation}}$)。根据界面热力学方法,将用于分析薄膜体系中相变的吉布斯能计算公式归纳如下。

2.1 表面能的计算

2.1.1 单组元晶体固相的表面吉布斯能

组元成分为 A 的晶体,其单位面积表面能 $\gamma_{<A>}^{\text{S}}$ (J/m^2) 可以表示为:

$$\gamma_{<A>}^{\text{S}} = \frac{G_{<A>}^{\text{S}}}{O_{<A>}} = \frac{H_{<A>}^{\text{S}} - TS_{<A>}^{\text{S}}}{f_{<A>}^{\text{vapor}} CV_{<A>}^{2/3}} \quad (1)$$

上式中: $G_{<A>}^{\text{S}}$ 为单位摩尔 $<A>$ 的表面吉布斯能 (J/mol); $O_{<A>}$ 为单位摩尔 $<A>$ 的表面积 (m^2/mol); $H_{<A>}^{\text{S}}$ 为单位摩尔 $<A>$ 的表面焓; $S_{<A>}^{\text{S}}$ 为单位摩尔 $<A>$ 的表面熵; T 为温度 (K); $f_{<A>}^{\text{vapor}}$ 为每个与表面接触的原子周围的魏格纳-塞茨原胞表面平均分数,对于晶态固相而言,其值为 0.35; C 为常数,取决于原子形状,平均值为 4.5×10^8 ; $V_{<A>}$ 为 $<A>$ 的摩尔体积 (m^3/mol)。对于单组元系统,单位面积表面能与表面张力具有等量关系,故可以通过实验测量该物质的表面张力,从而得到单元系统的单位面积表面吉布斯能^[37]。

2.1.2 二元晶体相的表面能

$<AB>$ 表面的形成过程可以看作 $<A>$ 表面和 $$ 表面叠加在一起,吸收一定的能量后,形成新的 $<AB>$ 表面,故二元成分为 AB 的晶体的单位摩尔表面吉布斯能 $G_{<AB>}^{\text{S}}$ 可以表示为:

$$G_{<AB>}^{\text{S}} = c_A G_{<A>}^{\text{S}} + c_B G_{}^{\text{S}} - f_{<i>}^{\text{vapor}} \Delta H_{<AB>} \quad (2)$$

式中: c_A 为 A 在 $<AB>$ 中所占的原子分数; c_B 为 B 在 $<AB>$ 中所占的原子分数; $f_{<i>}^{\text{vapor}} = f_{<A>}^{\text{vapor}} = f_{}^{\text{vapor}} = 0.35$; $\Delta H_{<AB>}$ 为 A, B 形成 $<AB>$ 的焓变,可以通过实验测得。单位面积的表面吉布斯能 $\gamma_{<AB>}^{\text{S}}$ (J/m^2) 可以表示为:

$$\gamma_{<AB>}^{\text{S}} = \frac{G_{<AB>}^{\text{S}}}{f_{<i>}^{\text{vapor}} CV_{<AB>}^{2/3}} \quad (3)$$

上式中: $V_{<AB>}$ 为相 $<AB>$ 的摩尔体积 (m^3/mol); $f_{<i>}^{\text{vapor}} = 0.35$ 。

2.2 界面能的计算

2.2.1 单组元晶体固相间界面吉布斯能

单元成分为 A 的晶体固相与成分为 B 的晶体固

相之间的单位摩尔界面吉布斯能 $G_{<A>/}^{\text{I}}$ 由弹性(排斥)能 $G_{<A>/}^{\text{I,elastic}}$ 和化学相互作用(吸引)能 $G_{<A>/}^{\text{I,chemical}}$ 两个部分组成,可以表示为:

$$G_{<A>/}^{\text{I}} = G_{<A>/}^{\text{I,elastic}} + G_{<A>/}^{\text{I,chemical}} \quad (4)$$

弹性能 $G_{<A>/}^{\text{I,elastic}}$ 是由于 $<A>/$ 界面上的位错和晶向不同而产生的,根据经验,其值为相 $<A>$ 和 $$ 平均表面吉布斯能的三分之一:

$$G_{<A>/}^{\text{I,elastic}} = \frac{1}{3} \left(\frac{G_{<A>}^{\text{S}} + G_{}^{\text{S}}}{2} \right) \quad (5)$$

化学相互作用能 $G_{<A>/}^{\text{I,chemical}}$ 表示为:

$$G_{<A>/}^{\text{I,chemical}} = f_{<i>}^{\text{vapor}} \left(\frac{\bar{\Delta H}_{\text{A in } }^0 + \bar{\Delta H}_{\text{B in } <A>}^0}{2} \right) - T f_{<i>}^{\text{vapor}} \times \frac{\prod_i \theta_i^{0.5}}{\sum_i 0.5 \theta_i + 34.1 \times 10^{-3} \left(-\frac{\Delta H_{<AB>}}{R} \right)} \quad (6)$$

式中: $\bar{\Delta H}_{\text{A in } }^0$ 为 A 原子在 $$ 相中无限稀释溶解 ($c_A = 0$) 的偏焓 (J/mol); $\bar{\Delta H}_{\text{B in } <A>}^0$ 为 B 原子在 $<A>$ 相中无限稀释溶解 ($c_B = 0$) 的偏焓 (J/mol); R 为气体常数; θ_i 为相 $<i>$ ($<A>$ 或 $$) 的德拜温度; $\Delta H_{<AB>}$ 为 A 和 B 形成固溶体 AB 的焓变; $f_{<i>}^{\text{vapor}} = 0.35$ 。这些参数都可以通过实验测量得到。

类似于式(6),单位面积 $<A>/$ 界面吉布斯能 $\gamma_{<A>/}^{\text{I}}$ 表示为:

$$\gamma_{<A>/}^{\text{I}} = \frac{G_{<A>/}^{\text{I}}}{f_{<i>}^{\text{vapor}} C \bar{V}_{<A>-}^{2/3}} \quad (7)$$

式中: $\bar{V}_{<A>-}$ 为相 $<A>$ 和 $$ 的平均摩尔体积 (m^3/mol), 即 $\bar{V}_{<A>-} = \frac{V_{<A>} + V_{}}{2}$ 。

当 A 和 B 为同一组元时, $<A>/$ 界面即为 $<A>/<A>$ 晶界,此时 $<A>$ 晶界吉布斯能为:

$$G_{<A>/}^{\text{I}} = \frac{1}{3} G_{<A>}^{\text{S}} \quad (8)$$

$$\gamma_{<A>/}^{\text{I}} = \frac{1}{3} \gamma_{<A>}^{\text{S}} \quad (9)$$

2.2.2 单组元与二元固相晶体间界面吉布斯能

与单组元晶体固相间界面吉布斯能相同,单组元固相 $<A>$ 与二元固相 $<AB>$ 单位摩尔界面吉布斯能 $G_{<A>/<AB>}^{\text{I}}$ 也包含弹性部分和相互作用部分:

$$G_{<A>/<AB>}^{\text{I}} = G_{<A>/}^{\text{I,elastic}} + G_{<A>/<AB>}^{\text{I,chemical}} \quad (10)$$

其中:

$$G_{<A>/}^{\text{I,elastic}} = \frac{1}{3} \left(\frac{G_{<A>}^{\text{S}} + G_{}^{\text{S}}}{2} \right) \quad (11)$$

$$G_{<A>/<AB>}^{I, \text{chemical}} = (f_{<I>}^{\text{vapor}} \Delta \bar{H}_{A \text{ in } <AB>} - T \times f_{<I>}^{\text{vapor}} \Delta \bar{S}_{A \text{ in } <AB>}) c_B = c_B^S \quad (12)$$

$\Delta \bar{H}_{A \text{ in } <AB>}$ 为 A 原子在相<AB>中无限稀释溶解的偏焓($c_B = c_B^S$); $\Delta \bar{S}_{A \text{ in } <AB>}$ 为 A 原子在相<AB>中混合的偏焓($c_B = c_B^S$); c_B^S 为 B 在<AB>相中的表面原子分数, 当<AB>为一般化合物时, 其值等于体原子分数, 当<AB>为固溶体相时, 就需要考虑偏析的发生, 用式(13)计算。

$$\frac{c_A^S}{c_B^S} = \frac{c_A}{c_B} \exp \left(\frac{G_{<A>}^0 - G_{<A>}^S - G_{}^0 + G_{}^S}{RT} \right) \quad (13)$$

式(13)中: $G_{<A>}^0 - G_{<A>}^S - G_{}^0 + G_{}^S = \Delta G^{\text{seg}}$, 为偏析能; $G_{<A>}^0$ 为<A>的单位摩尔体积吉布斯能; $G_{}^0$ 为的单位摩尔体积吉布斯能。

同样, 单位面积<A>/<AB>界面的吉布斯能 $\gamma_{<A>/<AB>}^I$ 表示为:

$$\gamma_{<A>/<AB>}^I = \frac{G_{<A>/<AB>}^I}{f_{<I>}^{\text{vapor}} C \bar{V}_{<A>-<AB>}^{2/3}} \quad (14)$$

式中: $\bar{V}_{<A>-<AB>}$ 为相<A>和<AB>的平均摩尔体积 (m^3/mol), 即 $\bar{V}_{<A>-<AB>} = \frac{V_{<A>} + V_{<AB>}}{2}$ 。

2.3 相形成能的计算

在亚稳态固溶体相{AB-sol}转化为稳定化合物相<AB>的相变过程中, 单位摩尔释放的能量(形成能) $\Delta G_{\{AB\text{-sol}\} \rightarrow <AB>}^{\text{formation}}$ 可表示为:

$$\Delta G_{\{AB\text{-sol}\} \rightarrow <AB>}^{\text{formation}} = G_{<AB>}^0 - G_{\{AB\text{-sol}\}}^0 \quad (15)$$

式中: $G_{<AB>}^0$ 为化合物<AB>的单位摩尔体积吉布斯能; $G_{\{AB\text{-sol}\}}^0$ 为固溶体相{AB-sol}的单位摩尔体积吉布斯能。

单位体积相形成吉布斯能 $\Delta g_{\{AB\text{-sol}\} \rightarrow <AB>}^{\text{formation}}$ 表示为:

$$\Delta g_{\{AB\text{-sol}\} \rightarrow <AB>}^{\text{formation}} = \frac{\Delta G_{\{AB\text{-sol}\} \rightarrow <AB>}^{\text{formation}}}{V_{<AB>}} \quad (16)$$

式中: $V_{<AB>}$ 为相<AB>的摩尔体积。

2.4 相形成的临界厚度

新相的形成总是伴随着体系内界面以及相应界面能的改变。在<A>/界面间形成固溶体相或化合物相, 需要根据相应相形成后的界面能来判断。从能量角度看, 如果化合物相形成后界面<A>/<N>/的能量低于固溶体相形成后界面<A>/<N-sol>/的能量, 则<A>/界面间更优先形成化合物, 不需要经过固溶体转变过程; 反之, 则<A>/界面

间优先形成固溶体, 当固溶体向化合物转变所释放的能量可以抵消化合物形成后增加的界面能时, 固溶体相将转化为化合物相, 该过程所释放的能量即为形成能($\Delta \gamma^{\text{formation}} = \Delta g_{\{N\text{-sol}\} \rightarrow <N>}^{\text{formation}} \cdot h$, 其中 h 是转化为化合物相应的固溶体厚度)。

如图2所示, 在<A>/界面内, 固溶体{N-sol}转化为化合物<N>所需要的临界厚度 h^{crit} 为:

$$h^{\text{crit}} = \frac{(\gamma_{<A>/<N>}^I + \gamma_{/<N>}^I) - (\gamma_{<A>/\{N\text{-sol}\}}^I + \gamma_{/\{N\text{-sol}\}}^I)}{\Delta g_{\{N\text{-sol}\} \rightarrow <N>}^{\text{formation}}} \quad (17)$$

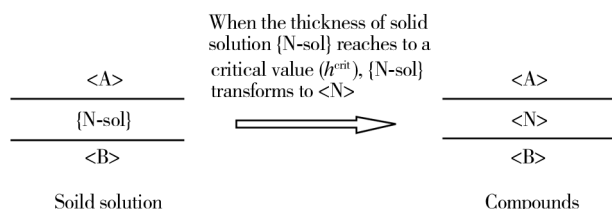


图2 固溶体{N-sol}转化为对应化合物<N>的示意

Fig. 2 A sketch demonstrating the transformation of a solid solution {N-sol} to a corresponding compound <N>

3 界面热力学在 Sn-Cu 薄膜体系中的应用

对于 Sn-Cu 薄膜体系, 有关金属间化合物形成的研究有许多, 但关于金属间化合物成核机制方面的研究尚不多。根据铜锡二元系相图, 在温度低于 200 °C 时有两种稳定的金属间化合物存在, 即晶态<Cu₆Sn₅>和<Cu₃Sn>。在计算中, 除考虑形成的稳态化合物相外, 还需考虑相应的亚稳态固溶体相, 即<Cu₆Sn₅-sol>和<Cu₃Sn-sol>。根据公式(1)~(14)和文献相关参数^[31,38-40], 得到 0 ~ 200 °C 间相应的界面能(即<Cu>/<Cu>, <Sn>/<Sn>, <Sn>/<Cu>, <Cu>/<CuSn-Phase>和<Sn>/<CuSn-Phase>), 如图3所示。

对于 Cu-Sn 薄膜体系, 可能形成金属间化合物 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 的位置有 3 种: Cu 晶界(<Cu>/<Cu>), Sn 晶界(<Sn>/<Sn>), Cu/Sn 界面(<Cu>/<Sn>)。在这些位置上, 如果有新相形成, 就会有 2 个新的界面代替原来的界面, 也就会伴随着总界面能的变化($\Delta \gamma^I = \gamma_{\text{new}}^I - \gamma_{\text{old}}^I$)。从图3可以看出, 对于所考虑的 4 个相(<Cu₆Sn₅>, <Cu₃Sn>, <Cu₆Sn₅-sol>和<Cu₃Sn-sol>), 不论是在 Cu 晶界、Sn 晶界还是在 Cu/Sn 界面形成, 都会使得总的界面能增加, 即 $\Delta \gamma^I > 0$ 。这意味着这些相的形成都需要一定的激活能($\Delta \gamma^{\text{excit}} > \Delta \gamma^I$)。对于固溶体而言, 当外界条件满足了所需的扩散激活能,

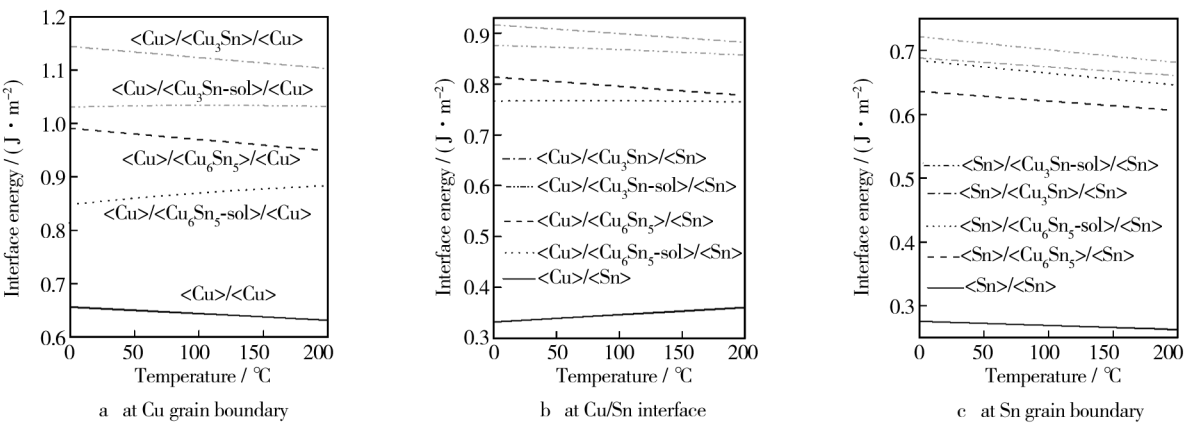


图 3 新相在 Cu 晶界、Sn 晶界和<Sn>/<Cu>界面形成后的界面能

Fig. 3 The interface energy values for a new phase formed at Cu grain boundary, Sn grain boundary and Cu/Sn interface

这种亚稳态相通过扩散混合达到对应配比就可形成。如果稳定的化合物相形成所需要的激活能低于其对应的亚稳态固溶体相形成所需要的激活能,那么该稳定相就可以直接形成;否则,稳定相的形成需由其亚稳态的固溶体相变而来。

根据上述分析,由图 3 可知,在 Cu 晶界和 Cu/Sn 界面中,亚稳态相<Cu₆Sn₅-sol>所形成的界面能最低;而在 Sn 晶界中,<Cu₆Sn₅>化合物所形成的界面能最低。由此可知,不论是在 Cu 晶界和 Cu/Sn 界面,还是在 Sn 晶界内,相对于稳定相的<Cu₃Sn>化合物而言,都更倾向于优先形成<Cu₆Sn₅>化合物。在 Cu 晶界和 Cu/Sn 界面,由于固溶体<Cu₆Sn₅-sol>形成后的界面能小于<Cu₆Sn₅>化合物形成后的界面能,因此最先形成的为亚稳态相<Cu₆Sn₅-sol>。当固溶体<Cu₆Sn₅-sol>相的厚度超过一个临界值时,就转化为<Cu₆Sn₅>化合物相(定量分析如后所述)。而在 Sn 晶界中,固溶体<Cu₆Sn₅-sol>形成后的界面能大于<Cu₆Sn₅>化合物形成后的界面能,因此不必经过固溶体<Cu₆Sn₅-sol>状态,当原子扩散混合达到相应原子配比就可以直接形成<Cu₆Sn₅>化合物。这就是实验中在室温(~ 25 °C)下,只有 Cu₆Sn₅ 形成的原因^[28,41—42]。

固溶体<Cu₆Sn₅-sol>转变成稳定相的<Cu₆Sn₅>化合物为释放能量的过程,当其释放的能量可以抵消增加的界面能,即满足一定的临界厚度时,从能量的角度来说,<Cu₆Sn₅-sol>固溶体就可以转化为<Cu₆Sn₅>化合物,该临界厚度随温度的变化按(17)式的计算结果如图 4 所示。

由图 4 可知,在室温(~ 25 °C)下,Cu 晶界中,从固溶体 Cu₆Sn₅-sol 转化形成稳定的 Cu₆Sn₅ 化合物需要约 3.4 个分子层。由于 Sn 的表面能远低于 Cu 的

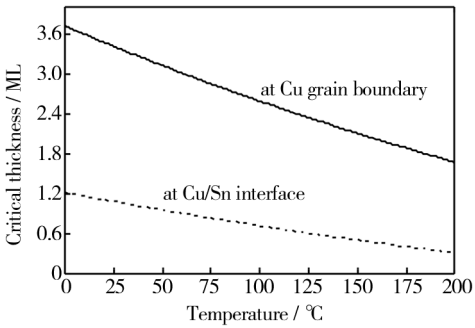


图 4 在 Cu 晶界和 Cu/Sn 界面上 Cu₆Sn₅ 固溶体转化为 Cu₆Sn₅ 化合物的临界厚度

Fig. 4 The critical thickness values for the transformation of Cu₆Sn₅ solid solution to Cu₆Sn₅ intermetallic compound at Cu grain boundary and Cu/Sn interface

表面能^[28],Sn 会向表面偏析,因此对于 Sn 层在上的 Sn-Cu 薄膜体系而言,Cu 层要形成大于 3.4 个分子层的固溶体 Cu₆Sn₅-sol 是比较困难的,故室温下,Cu 层中没有化合物 Cu₆Sn₅ 形成。但当温度升高时,可以从图 4 中看到,固溶体转化为化合物需要的临界厚度不断下降,同时随温度的升高,Sn 原子扩散更加剧烈,故在 80 °C 时^[43],Cu 晶界中观察到两种稳定相的金属间化合物,即 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn。

不同于 Cu 晶界,室温下,在 Cu/Sn 界面,固溶体 Cu₆Sn₅-sol 只需要大约 1 个分子层就可以转化为稳定的 Cu₆Sn₅ 化合物,故在 Cu/Sn 界面形成稳定的 Cu₆Sn₅ 化合物是比较容易的。由图 3 可知,在 Sn 晶界,化合物<Cu₆Sn₅>形成后的界面能最低,故只要扩散激活后,原子混合达到相应的配比,就可以直接形成稳定的 Cu₆Sn₅ 化合物。因此 Cu₆Sn₅ 首先在 Sn 晶界与 Cu/Sn 界面交界处形成,并沿着 Cu/Sn 界面生长,而后 Cu₆Sn₅ 成为 Cu 扩散的阻挡层,使得 Cu₆Sn₅

的生长速度减慢,开始向 Sn 晶界与 Cu/Sn 界面相交处的对角方向生长,这与实验结果完全吻合^[28]。化合物 Cu_6Sn_5 的这种形成方式,使得 Sn 层在 Cu/Sn 界面处受到垂直和平行于表面的挤压,产生平行和垂直于表面的双轴应力梯度,特别是垂直于表面方向的应力梯度驱动 Sn 原子扩散到 Sn 晶须的根部,使得 Sn 晶须突出表面向上生长^[25-26,28]。

理论上,对于 Cu 层在上的 Cu-Sn 薄膜体系,室温下,化合物 Cu_6Sn_5 的形成过程和 Sn 层在上的 Sn-Cu 薄膜体系是一致的,也就是说同样也会产生双轴应力梯度,驱动 Sn 原子在某些区域聚集形核,最后以表面 Sn 晶须生长的方式释放应力,实验中也确实观察到了这一现象^[44-45],Cu 层在上的 Cu-Sn 薄膜体系也会生长出 Sn 晶须,而且从文献[44]的 FIB 图中可以清晰看到,化合物 Cu_6Sn_5 的形成位置与理论得出的结果完全一致。其热力学生长机制为:室温下,Cu 层在上的 Cu-Sn 薄膜体系在 Sn 晶界和 Cu/Sn 界面形成的金属间化合物 Cu_6Sn_5 ,使得 Sn 层体系膨胀,产生垂直和平行于表面的双轴压力梯度,驱动大量 Sn 原子向某些区域的 Cu 晶界扩散,在 Cu 晶界内与 Cu 原子按一定比例混合,形成亚稳态的固溶体 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-sol}$,而 Sn 原子具有向表面偏析的倾向,在还没有达到 3.4 个分子层时,Sn 原子就已经通过 Cu 晶界扩散到 Cu 层的表面,并在 Cu 晶界与 Cu 层表面交界处堆积形核,生长成为 Sn 晶须^[45]。

Cu-Sn 薄膜体系中,Sn 晶须的生长源于 Sn 层中 Cu_6Sn_5 金属间化合物的生成,产生了一个垂直于表面的压应力梯度^[6,28]。由上述对 Cu_6Sn_5 成核及生长机制的分析可知,通过增加 Cu/Sn 层间的界面能,或者减小 Sn 层的晶界能,就可以使得金属间化合物 Cu_6Sn_5 更倾向于在 Cu/Sn 界面上生长,而非在 Sn 晶界中生长,这样就可以避免或者减小垂直于表面的压应力梯度,达到抑制 Sn 晶须生长的目的。例如 Zhang 等人在研究 Pb 抑制 Sn 晶须机制的实验中采用 Sn-Pb 合金^[46],发现 Pb 的掺杂促使 Cu 在 Sn 中的晶格扩散加快,提高了金属间化合物的生长速度;IMC 沿着 Cu/Sn 界面横向生长,使得 SnPb 层的压应力转变为张应力,从而抑制 Sn 晶须生长。同样,在 Sn 中掺杂 Bi, Ag 等元素,也可以改变 Sn 层的晶界能和 Cu/Sn 层间的界面能^[11,47]。此外,通过退火,在 Cu/Sn 界面间形成均匀平整的 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 金属间化合物,同时减少了 Sn 层中的晶界密度,也可有效地抑制 Sn 晶须的生长。界面热力学方法可以为这类研究工作提供

指导性建议。

4 结语

通过界面热力学方法,定量分析了 Cu-Sn 薄膜体系中金属间化合物 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 成核及生长的机制,确定了 Cu_6Sn_5 金属间化合物相优先于 Cu_3Sn 相在 Sn 晶界、Sn/Cu 界面以及 Cu 晶界中成核生长。同时,界面热力学也可以为研究如何抑制 Sn 晶须的生长提供具有指导性的建议。

参考文献

- [1] GALYON G T. Annotated Tin Whisker Bibliography and Anthology [J]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, 2005, 28(1): 94—122.
- [2] LEBRET J B, NORTON M G. Electron Microscopy Study of Tin Whisker Growth [J]. Journal of Materials Research, 2003, 18(3): 585—593.
- [3] SOBIECH M, KRÜGER C, WELZEL U, et al. Evolution of Microstructure and Stress of and Associated Whisker Growth on Sn Layers Sputter-deposited on Cu Substrates [J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(11): 2166—2174.
- [4] LEE N-C. Lead-free Soldering—Where the World is Going [J]. Advancing Microelectronics, 1999, 26(5): 29—35.
- [5] LEE B-Z, LEE D N. Spontaneous Growth Mechanism of Tin Whiskers [J]. Acta Materialia, 1998, 46(10): 3701—3714.
- [6] SOBIECH M, WELZEL U, SCHUSTER R, et al. The Microstructure and State of Stress of Sn Thin Films after Post-plating Annealing: An Explanation for the Suppression of Whisker Formation? [C]//Electronic Components and Technology Conference, 2007 ECTC '07 Proceedings 57th. [s. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2007: 192—197.
- [7] 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.
- [8] BRUSSE J, EWELL G, SIPLON J. Tin Whiskers: Attributes and Mitigation [J]. Carls Europe, 2002, 16: 221—233.
- [9] CRANDALL E R. Factors Governing Tin Whisker Growth [M]. Cham: Springer International Publishing, 2013.
- [10] DITTES M, OBERNDORFF P, PETIT L. Tin Whisker Formation—Results, Test Methods and Countermeasures [C]//Electronic Components and Technology Conference, 2003 Proceedings 53rd. [s. l.]: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2003: 822—826.

- [11] KIM K S, YU C H, YANG J M. Tin Whisker Formation of Lead-free Plated Leadframes[J]. *Microelectronics Reliability*, 2006, 46(7): 1080—1086.
- [12] FRANK F C, NICHOLAS J F. CXXVIII Stable Dislocations in the Common Crystal Lattices[J]. *Philosophical Magazine*, 1953, 44(358): 1213—1235.
- [13] ESHELBY J D. A Tentative Theory of Metallic Whisker Growth[J]. *Physical Review*, 1953, 91(3): 755—756.
- [14] LINDBORG U. A Model for the Spontaneous Growth of Zinc, Cadmium and Tin Whiskers[J]. *Scripta Metallurgica*, 1976, 24(2): 181—186.
- [15] TABATA H, TANAKA H, KAWAI T. Formation of Artificial $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Superlattices Using Pulsed Laser Deposition and Their Dielectric Properties[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(15): 1970—1972.
- [16] ELLIS W C, GIBBONS D F, TREUTING R C. Growth of Metal Whiskers from the Solid[J]. *Growth and Perfection of Crystals*, 1958: 102—120.
- [17] BOGUSLAVSKY I, BUSH P. Recrystallization Principles Applied to Whisker Growth in Tin[C]//APEX 2003. Anaheim; [s. n.], 2003: S12-4-1—S12-4-10.
- [18] TU K N. Irreversible Processes of Spontaneous Whisker Growth in Bimetallic Cu-Sn Thin-film Reactions[J]. *Physical Review B*, 1994, 49(3): 2030.
- [19] CHOI W J, LEE T Y, TU K N, et al. Tin Whiskers Studied by Synchrotron Radiation Scanning X-ray Micro-diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(20): 6253—6261.
- [20] SHENG G T T, HU C F, CHOI W J, et al. Tin Whiskers Studied by Focused Ion Beam Imaging and Transmission Electron Microscopy[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(1): 64.
- [21] JADHAV N, BUCHOVECKY E J, REINBOLD L, et al. Understanding the Correlation between Intermetallic Growth, Stress Evolution, and Sn Whisker Nucleation[J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2010, 33(3): 183—192.
- [22] KATO T, AKAHOSHI H, NAKAMURA M, et al. Correlation between Whisker Initiation and Compressive Stress in Electrodeposited Tin-Copper Coating on Copper Leadframes[J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2010, 33(3): 165—176.
- [23] BUCHOVECKY E J, DU N, BOWER A F. A Model of Sn Whisker Growth by Coupled Plastic Flow and Grain Boundary Diffusion[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(19): 191904.
- [24] BARSOUM M, HOFFMAN E, DOHERTY R, et al. Driving Force and Mechanism for Spontaneous Metal Whisker Formation[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(20): 206104.
- [25] SOBIECH M, WOHLSCHLÖGEL M, WELZEL U, et al. Local, Submicron, Strain Gradients as the Cause of Sn Whisker Growth[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(22): 221901.
- [26] ZHANG W, EGLI A, SCHWAGER F, et al. Investigation of Sn-Cu Intermetallic Compounds by AFM: New Aspects of the Role of Intermetallic Compounds in Whisker Formation[J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2005, 28(1): 85—93.
- [27] JEURGENS L P H, WANG Z, MITTEMEIJER E J. Thermodynamics of Reactions and Phase Transformations at Interfaces and Surfaces[J]. *International Journal of Materials Research*, 2009, 100(10): 1281—1307.
- [28] SOBIECH M, KRÜGER C, WELZEL U, et al. Phase Formation at the Sn/Cu Interface during Room Temperature Aging: Microstructural Evolution, Whiskering, and Interface Thermodynamics[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 26(12): 1482—1493.
- [29] FÜRSTAUER S, LI D, CUPID D, et al. The Cu-Sn Phase Diagram, Part I: New Experimental Results[J]. *Intermetallics*, 2013, 34: 142—147.
- [30] LI D, FRANKE P, FÜRSTAUER S, et al. The Cu-Sn Phase Diagram, part II: New Thermodynamic Assessment[J]. *Intermetallics*, 2013, 34: 148—158.
- [31] TU K N. Interdiffusion and Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin Films[J]. *Acta Metallurgica*, 1973, 21(4): 347—354.
- [32] SOBIECH M, WELZEL U, MITTEMEIJER E J, et al. Driving Force for Sn Whisker Growth in the System Cu-Sn[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(1): 011906.
- [33] TU K N, CHEN C, WU A T. Stress Analysis of Spontaneous Sn Whisker Growth[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2006, 18(1/2/3): 269—281.
- [34] DE BOER F R, BOOM R, MATTENS W C M, et al. *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys* [M]. Amsterdam: North Holland, 1989.
- [35] MIEDEMA A R. The Electronegativity Parameter for Transition Metals: Heat of Formation and Charge Transfer in Alloys[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1973, 32(1): 117—136.
- [36] MIEDEMA A R, DE CHÂTEL P F, DE BOER F R. Cohesion in Alloys—Fundamentals of a Semi-empirical Model[J]. *Physica B+C*, 1980, 100(1): 1—28.
- [37] VERMAAK J S, MAYS C W, KUHLMANN-WILSDORF D. On Surface Stress and Surface Tension: I. Theoretical Considerations[J]. *Surface Science*, 1968, 12(2): 128—133.
- [38] LIU X J, KAINUMA R, WANG C P, et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Phase Equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn Systems[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35(6): 1641—1654.

- [5] WANG Zhi-ping. Residual Stress Evaluation of Thermal Sprayed Coatings by a Modified Method [J]. China Welding, 1998, 7(2): 130—138.
- [6] 杨洪伟, 栾伟玲, 涂善东. 等离子喷涂技术的新进展[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 7—10.
YANG Hong-wei, LUAN Wei-ling, TU Shan-dong. Recent Development on Plasma Spray Technology [J]. Surface Technology, 2005, 34(6): 7—10.
- [7] 刘世念, 苏伟, 魏增福, 等. 热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 72—75.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 72—75.
- [8] 欧献, 邓畅光, 王日初, 等. 超音速等离子喷涂工艺参数对 Cr_2O_3 涂层硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 81—85.
OU Xian, DENG Chang-guang, WANG Ri-chu, et al. Influences of the Supersonic Plasma Spraying Process on the Hardness Properties of Cr_2O_3 Coating [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 81—85.
- [9] 徐滨士, 王海军, 朱胜, 等. 高效能超音速等离子喷涂技术的研究与开发应用[J]. 制造技术与机床, 2003(2): 30—33.
XU Bin-shi, WANG Hai-jun, ZHU Sheng, et al. Research and Application of Highly Efficient Supersonic Plasma Spraying Technology [J]. Manufacturing Technology and Machine Tool, 2003(2): 30—33.
- [10] 陈方明, 管俊芳, 李勇. 陶瓷/金属等离子涂层显微组织特性及其图像分析[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 809—812.
CHEN Fang-ming, GUAN Jun-fang, LI Yong. Microstructural Characteristics and Image Processing of Ceramic/Metal Plasma-sprayed Coatings [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(6): 809—812.
- [11] QIAO Y F, FISCHER T E, DENT A. The Effects of Flue Chemistry and Feed Stock Powder Structure on the Mechanical and Tribological Properties of HVOF Thermal-sprayed WC-Co Coatings with Very Fine Structures [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172: 24—41.
- [12] 韩志兵, 朱世根, 齐小犇, 等. 纳米和微米 WC/12Co 涂层的电接触强化研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 17—20.
HAN Zhi-bing, ZHU Shi-gen, QI Xiao-ben, et al. Study on Performance of Nano-WC/12Co and Micro-WC/12Co Coating by Electric Contact Strengthening [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 17—20.
- [13] 赵辉, 王群, 丁彰雄, 等. HVOF 喷涂纳米结构 WC-12Co 涂层的组织结构分析[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 1—3.
ZHAO Hui, WANG Qun, DING Zhang-xiong, et al. Microstructural Analysis of Nanostructured WC-12Co Coatings Sprayed by HVOF [J]. Surface Technology, 2007, 36(4): 1—3.
- [14] MONTICELLI C, FRIGNANI A, ZUCCHI F. Investigation on the Corrosion Process of Carbon Steel Coated by HVOF WC/Co Cermets in Neutral Solution [J]. Corrosion Science, 2004(46): 1225—1237.
- [15] WANG Li-jun, QIU Pei-xian, ZHOU Wu-xi. Corrosion Behavior of Thermal Sprayed WC Cermet Coatings Containing Metallic Binders in Saline Environment [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 2611—2617.

(上接第 7 页)

- [39] SONG J Y, YU J, LEE T Y. Effects of Reactive Diffusion on Stress Evolution in Cu-Sn Films [J]. Scripta Materialia, 2004, 51(2): 167—170.
- [40] OHRING M. Materials Science of Thin Films [M]. Second Edition. San Diego: Academic Press, 2002.
- [41] SIMIČ V, MARINKOVIĆ Ž. Review Room-temperature Reactions in Thin Metal Couples [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(3): 561—624.
- [42] TU K N, THOMPSON R D. Kinetics of Interfacial Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin Films [J]. Acta Metallurgica, 1982, 30(5): 947—952.
- [43] CHOPRA R, OHRING M, OSWALD R S. Low Temperature Compound Formation in CuSn Thin Film Couples [J]. Thin Solid Films, 1982, 94(4): 279—288.
- [44] REINBOLD L, JADHAV N, CHASON E, et al. Relation of Sn Whisker Formation to Intermetallic Growth: Results from a Novel Sn-Cu "Bimetal Ledge Specimen" [J]. Journal of Materials Research, 2009, 24(12): 3583—3589.
- [45] HUANG L, LIN X N, CHEN R W, et al. Sn Whisker Growth in Cu(top)-Sn(bottom) Bilayer System upon Room Temperature Aging [J]. Advanced Materials Research, 2013, 785/786: 918—923.
- [46] ZHANG W, SCHWAGER F. Effects of Lead on Tin Whisker Elimination Efforts toward Lead-free and Whisker-free Electrodeposition of Tin [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(5): C337—C343.
- [47] KIM K-S, YU C-H, YANG J-M. Behavior of Tin Whisker Formation and Growth on Lead-free Solder Finish [J]. Thin Solid Films, 2006, 504(1/2): 350—354.