

## 高温存储对 Sn-Pb-Ni 凸点界面金属间化合物生长的影响

文惠东 黄颖卓 林鹏荣 练滨浩

(北京微电子技术研究所封装测试中心, 北京, 100076)

**摘要:** 倒装焊工艺由于具有信号处理速度快、封装密度高、可靠性高等特点, 已广泛应用于高密度集成电路封装工艺中。高可靠倒装焊器件的互连焊点通常采用 10Sn90Pb 等高铅焊料, 该焊料具有剪切强度高、可靠性高等优点, 但其熔点高、回流工艺窗口窄等特性给封装工艺带来一定难度, 此外该焊料在高温存储环境的可靠性有待进一步提高。本文采用 Ni 元素对 10Sn90Pb 焊料进行改性, 研究高温存储下 Sn-Pb-Ni 体系凸点的力学性能以及金属间化合物(Intermetallic compound, IMC) 的生长演变规律, 以此评估 Ni 元素对 10Sn90Pb 凸点可靠性的影晌。主要结果如下: 适量添加 Ni 元素可以细化 10Sn90Pb 焊点界面处 IMC 晶粒, 降低高温存储条件下的 IMC 生长速度, 但在一定程度上会降低凸点的剪切强度。0.05%~0.1% 含量的 Ni 元素添加对 10Sn90Pb 凸点综合性能提升较为显著。

**关键词:** 倒装焊; Sn-Pb-Ni; 高温存储; 金属间化合物生长

中图分类号: O781 文献标志码: A 文章编号: 1005-2615(2019)S-0033-05

### IMC Formation of Sn-Pb-Ni Bumps in High Temperature Storage

WEN Huidong, HUANG Yingzhuo, LIN Pengrong, LIAN Biniao

(Department of Packaging and Testing, Beijing Microelectronics Technology Institution, Beijing, 100076, China)

**Abstract:** The flip-chip method has been widely used in high-density integrated circuit package due to its fast signal processing speed, high package density and high reliability. 10Sn90Pb is usually adopted as solder joint in high reliable flip-chip devices, which has the advantage of higher shear strength and higher reliability, however, its high melting point, narrow reflow process window and other characteristics bring a certain degree of difficulties to the package. In addition, the reliability of the solder in high temperature storage environment needs to be further improved. Ni is used to modify 10Sn90Pb bump, the mechanical property of Sn-Pb-Ni bump and growth rhythm of intermetallic compound (IMC) in high temperature storage is analyzed, thus, the influence of Ni to 10Sn90Pb bump reliability is assessed. The main results are as follows: Addition of proper amount of Ni can refine the IMC grains at the interface of 10Sn90Pb solder joint and reduce the growth rate of IMC under high temperature storage condition, but it also, to a certain extent, reduces the shear strength of bump, 0.05%—0.1% Ni will significantly improve performance of the bumps.

**Key words:** flip chip; Sn-Pb-Ni; high temperature storage; Intermetallic compound(IMC) formation

随着微电子产业向着轻量化、小型化、I/O 端数目增加的方向发展, 传统引线键合互连技术已经无法满足高密度高性能的要求, 倒装焊技术应运而

生。倒装焊技术由于芯片引出端采用面阵列排布方式, 具有封装密度高、信号处理速度快、寄生电容/电感小等特点<sup>[1-2]</sup>, 是解决高密度先进封装最为

收稿日期: 2019-04-09; 修订日期: 2019-06-20

通信作者: 文惠东, 男, 工程师, E-mail: wenhuidong@yeah.net。

引用格式: 文惠东, 黄颖卓, 林鹏荣, 等. 高温存储对 Sn-Pb-Ni 凸点界面金属间化合物生长的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 2019, 51(增刊): 33-37. WEN Huidong, HUANG Yingzhuo, LIN Pengrong, et al. IMC Formation of Sn-Pb-Ni Bumps in High Temperature Storage[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2019, 51(S): 33-37.

有效的途径之一,目前广泛应用于高密度集成电路封装中。倒装焊封装工艺中,首先需在芯片引出端上制备凸点下金属化层(Under bump metalmallic, UBM),然后在 UBM 上制备焊料凸点,凸点成分根据应用场合可分为含铅焊料及无铅焊料。含铅焊料包含 10Sn90Pb、63Sn37Pb 等,大多无铅焊料为 Sn 基,主要为 Sn-Ag 和 Sn-Ag-Cu 等共晶合金<sup>[3]</sup>,制备完成后将芯片倒置后与基板贴装回流,即形成稳定可靠的机械与电气互连。

目前国内在倒装焊相关技术及机理方面已经取得了诸多研究成果。例如,蒋庆磊、李勋平重点研究了有铅及无铅焊料界面处的金属间化合物(Intermetallic compound, IMC)、焊点力学性能,分析了界面 IMC 的形成与演变规律,并认为 IMC 厚度在 1~3 μm 之间焊点强度和可靠性较好<sup>[4-5]</sup>;李望云为 IMC 层的厚度与微焊点力学行为与性能之间建立了对应关系<sup>[6]</sup>;秦敬凯等人针对微互连焊点的电迁移失效机理进行了系统研究<sup>[7-8]</sup>。因此,在确保 IMC 生成的前提下抑制 IMC 过度生长是提高凸点长期可靠性的有效手段。Mahboobeh 等人的研究表明<sup>[9-11]</sup>,在常见的 Sn-Ag 系焊料中加入少量 Ni 元素,可以有效地降低 Sn 枝晶的生长速率,抑制 Cu 元素在焊料中的溶解,进而起到提升焊料的润湿铺展性能、细化晶粒组织等作用。当 Ni 元素的含量大于 0.1% 时,凸点/焊盘的界面处易生成疏松状 IMC 层,将会对凸点的可靠性产生影响,具体表现为凸点抗拉强度下降、焊料延伸率降低、焊料润湿性下降等,但 Mahboobeh 等人的研究是以无铅焊料为研究对象,并不一定适用于高铅焊料。

本文拟针对 10Sn90Pb 焊料特性,通过添加不同含量的 Ni 元素,研究不同含量 Ni 元素对高温存储下凸点界面 IMC 的生长演变规律。

## 1 试验方法及材料准备

### 1.1 材料准备

本文使用的焊球均从国内直接购买。以 10Sn90Pb 焊料为基体,在 Sn 含量保持不变的前提下分别添加不同含量的 Ni 元素,Ni 含量分别为 0.05%、0.1%、0.5%、1%,并采用不添加 Ni 的 10Sn90Pb 焊球作对比,焊球直径为 130 μm。选用适用于高温 Sn-Pb 焊料的水溶性助焊剂,最高可承受 360 °C 高温。选用菊花链芯片,UBM 结构为 Ti-Cu-Ni,直径为 105 μm。

### 1.2 试验方法

在菊花链芯片的 UBM 上蘸取适量助焊剂,并

将焊球放置在 UBM 上,5 种焊球均采用同一回流参数,回流峰值温度高于焊球熔点 30 °C 以上,回流后使用去离子水进行清洗,然后对带有凸点的芯片样品进行高温存储试验(温度为 150 °C, 存储时间为 0、100、200 和 500 h)。高温存储完成后,利用剪切拉脱测试仪对凸点进行剪切强度测试,剪切高度为凸点高度的 10%,剪切速度为 254 μm/s;利用扫描电镜观察凸点的微观组织及 IMC 形貌;利用 photoshop 软件对 IMC 厚度进行提取,对 IMC 生长情况进行分析。通过上述手段,分析高温存储对 Sn-Pb-Ni 凸点可靠性的影响。

## 2 凸点可靠性分析

### 2.1 凸点力学性能

图 1 为剪切后凸点断口形貌,凸点剪切强度随高温存储的变化情况如图 2 所示。

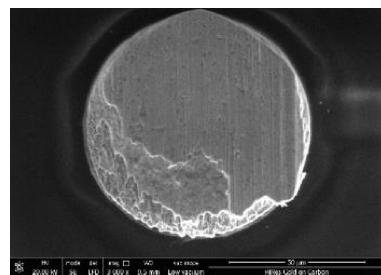


图 1 剪切后凸点断口形貌

Fig.1 Fracture appearance of bumps after shear

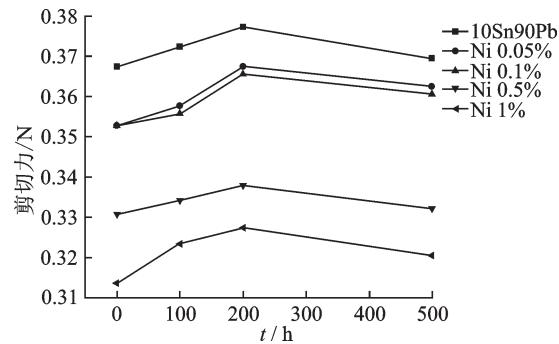


图 2 高温存储后凸点剪切力变化情况

Fig.2 Variation trend of bump shear force after storage

结合图 1 凸点断口形貌可知,凸点的断裂位置处于焊料内部,在断口位置可观测到明显的韧性断裂特征,这说明焊料与 Ni 基 UBM 均形成了良好的冶金连接,此时凸点剪切强度数值呈现出的变化趋势与焊料本身的性质有关。

由图 2 可知,添加 Ni 元素之后的凸点剪切力均有不同程度的下降,且整体上呈现先增加后减小的趋势,剪切强度变化情况较为稳定,变化幅度均小于 0.015 N。当 Ni 含量分别为 0.05% 和 0.1%

时,剪切强度下降幅度较小,且两者强度基本一致。当Ni含量为0.5%和1%时,剪切强度下降较为明显,与10Sn90Pb焊料相比,剪切强度下降幅度最大达到0.05 N。

由此可以得出结论,Ni元素的添加会降低10Sn90Pb焊料的强度,且随着Ni含量的增多,剪切强度下降越明显。

## 2.2 界面IMC生长状况

高温存储后凸点界面截面图如图3—7所示,界面IMC厚度变化如图8所示。

图3中,当10Sn90Pb凸点存储时间达到100 h时,界面IMC主要成分为Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>,随着存储时间的延长,由于IMC的阻挡作用导致Sn原子无法快速扩散至UBM处,使得Sn含量急剧下降,因而在靠近UBM一侧生成了Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>,因而在图3(c) IMC处可以观察到两个界面,Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>为非稳定相,随着

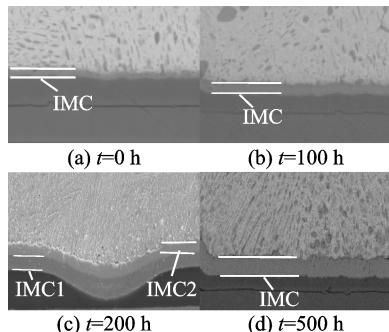


图3 高温存储后10Sn90Pb凸点横截面图

Fig.3 Cross section of 10Sn90Pb after storage

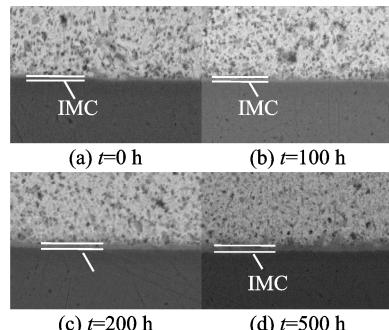


图4 高温存储后Sn-Pb-0.05%Ni凸点横截面图

Fig.4 Cross section of Sn-Pb-0.05%Ni after storage

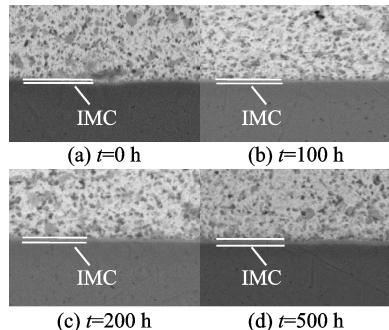


图5 高温存储后Sn-Pb-0.1%Ni凸点横截面图

Fig.5 Cross section of Sn-Pb-0.1%Ni after storage

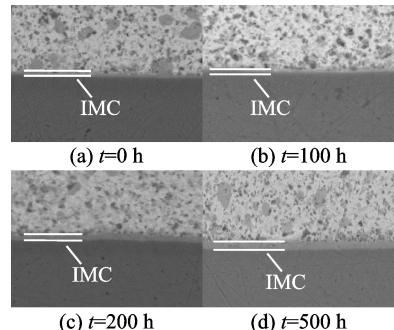


图6 高温存储后Sn-Pb-0.5%Ni凸点横截面图

Fig.6 Cross section of Sn-Pb-0.5%Ni after storage

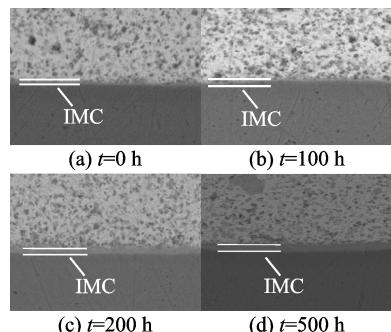


图7 高温存储后Sn-Pb-1%Ni凸点横截面图

Fig.7 Cross section of Sn-Pb-1%Ni after storage

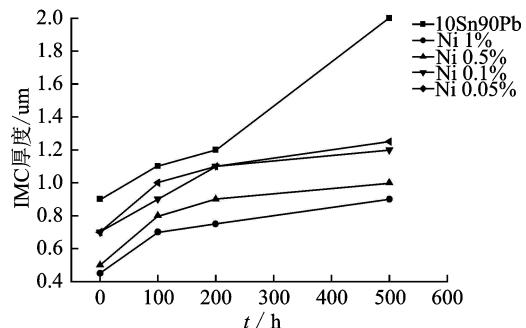


图8 高温存储后凸点界面IMC厚度变化情况

Fig.8 Variation trend of bump IMC after storage

反应的持续进行最终全部转换为Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>。由图3—8可知,随着高温存储的进行,每种成分凸点界面IMC厚度均不断增大。10Sn90Pb凸点界面IMC回流后厚度约为900 nm,在回流过程中始终保持连续的层状结构,500 h后IMC厚度达到了2 μm。添加Ni元素之后,界面IMC厚度明显降低,例如Sn-Pb-0.05%Ni凸点回流后IMC厚度仅为400 nm左右,且在高温存储过程中增长速度较慢,500 h内生长速度约为1 nm/h,整体呈现出极为稳定的状态。可以判断,Ni元素的添加可以有效抑制IMC在高温环境下的生长。

在钎焊过程中Ni-Sn IMC生长主要是靠原子的相互扩散来实现的<sup>[4]</sup>。在本试验中,不同焊料内Sn的含量一致,因此Ni元素的浓度直接影响着Ni

的扩散速度,进而决定了IMC的生长状态。由于焊盘顶层金属为Ni,因此可以推断凸点中添加Ni元素降低了界面两侧Ni元素的浓度差,进而抑制了Ni元素由焊盘到凸点的扩散,从而使得IMC层变薄。当Ni含量在0.05%和0.1%时,抑制效果较为明显,而当Ni元素含量较高时,则可能会与凸点中的Sn反应生成化合物,从而减弱对IMC生长的抑制作用。

IMC层性能对焊点连接处的可靠性影响很大,一定量的IMC层可以增强焊点连接处的强度,焊接完成后所生成较薄的IMC层,IMC呈细颗粒状会在钎料中弥散分布,使得焊点断裂为韧窝断裂模式,会起到类似复合材料的原位增强作用<sup>[5]</sup>。但随着高温存储的进行,凸点界面处IMC生长时间

延长,导致IMC厚度增加,而IMC的不断生长需要焊料中的Sn原子扩散至界面与Ni原子之间进行冶金反应。高温存储时间越长,参与冶金反应的Sn原子越多,焊料中残留的Sn含量也就越少,因此焊料力学性能也就越接近纯Pb,而由于Pb很软,其抗剪切强度很小,这也就导致经过长时间高温存储后的凸点剪切强度下降。除此之外,界面处IMC晶粒不断长大,晶粒出现粗化,也会使得界面处的连接强度下降。上述几种因素综合作用,就会使得高温存储后凸点力学性能呈现出如图2中先增加后降低的变化趋势。

### 2.3 IMC晶粒形态及尺寸

高温存储后凸点界面IMC晶粒顶视图如图9所示。

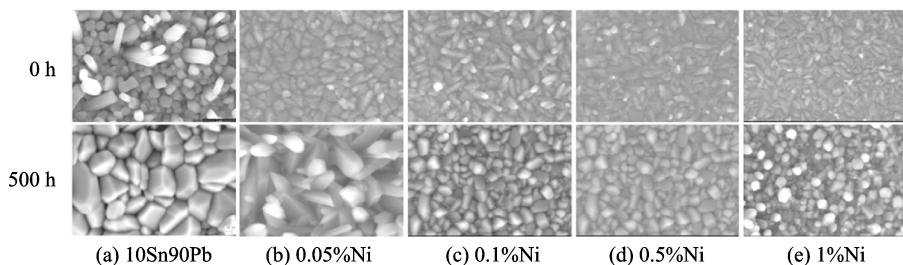


图9 高温存储后不同成分凸点IMC晶粒顶视图

Fig.9 Top view of IMC gain of different bump after storage

由图9可知,在高温存储试验过程中,不同成分凸点的IMC晶粒形态均发生了明显变化。回流结束后,10Sn90Pb凸点界面存在棱晶状晶粒,此时晶粒成分为Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>和Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>。在靠近焊料的一侧,晶粒成分为Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>,靠近焊盘的一侧成分为Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>,这种现象是由原子浓度梯度不同导致的。由Ni-Sn二元相图可知,在10Sn90Pb凸点回流焊初始阶段,焊盘中的Ni不断溶解到熔融焊料中,Ni和Sn原子供应均充足,此时形成的IMC主要是Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>。当高温存储进行到500 h时,则观测不到棱晶状晶粒的存在,而是出现粗化现象,呈现出不规则的扇贝状结构,并且随着高温存储的不断进行,Sn原子浓度逐渐降低,导致Sn原子供应不足,而在IMC/焊盘的界面处,Sn原子通过扩散作用到达该处,与焊盘中的Ni原子发生反应形成IMC,此时Ni原子相对过量,因此形成Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>。

当焊料中含有Ni元素时,尺寸明显小于10Sn90Pb中晶粒尺寸,并且未出现垂直生长的现象,当高温存储时间达到500 h时,晶粒尺寸明显增大,呈颗粒状,但增速较低。此外,随着Ni含量的提高,晶粒尺寸不断减小,即Ni元素的添加可以显著细化晶粒,提升凸点在高温条件下的稳定性。

## 3 结 论

本文主要研究Ni元素的添加对10Sn90Pb焊料凸点高温存储条件下的可靠性,通过对比不同Ni元素含量凸点剪切力,IMC层厚度及晶粒形貌,得到结论如下:

(1)10Sn90Pb焊料中添加Ni元素,会在一定程度上降低凸点的剪切强度,并随着高温存储的进行呈现先增大后降低的变化趋势,凸点剪切强度变化浮动较为稳定。

(2)Ni元素添加可以降低IMC层厚度及其生长速度,尤其是在高温存储200 h后,IMC厚度几乎不再增大,可以显著改善10Sn90Pb焊料在回流过程中的稳定性。

(3)Ni元素添加可以显著减小界面IMC处晶粒尺寸,并抑制高温存储过程中的晶粒生长,提高界面IMC的稳定性。

(4)综合本文研究结果可知,0.05%Ni~0.1%Ni凸点可以在适当降低凸点力学性能的条件下提高其在高温存储过程中的稳定性。当Ni元素含量为0.5%~1%Ni时,虽然也可以提高其热稳定性,但由于对力学性能造成较大损失,因此Ni元素含量为0.05%~0.1%时对凸点整体性能提升的效

果最好。

### 参考文献:

- [1] 张文杰. 倒装芯片封装技术概述[J]. 集成技术, 2014, 3(6): 84-91.  
ZHANG Wenjie. Summarize of flip chip package technology[J]. Journal of Integration Technology, 2014, 3(6): 84-91.
- [2] 陈柳. 倒装焊 SnPb 焊点热循环失效和底填胶的影响[J]. 半导体学报, 2001, 22(1): 107-111.  
CHEN Liu. Effect of thermal cycle failure of flip chip SnPb solder and underfill material[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(1): 107-111.
- [3] 王来. 倒装芯片中凸点与凸点下金属层反应的研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19(9): 16-19.  
WANG Lai. Current research on the reaction between solder bump and under bump metallurgy systems in flip chip[J]. Materials Reports, 2005, 19(9): 16-19.
- [4] 蒋庆磊. 有铅焊料与无铅BGA混合焊点显微组织性能研究[J]. 电子工艺技术, 2013, 34(2): 79-85.  
JIANG Qinglei. Investigation progress of microstructure and properties of mixed BGA solders [J]. Electronics Process Technology, 2013, 34(2): 79-85.
- [5] 李勋平. 界面耦合作用对Cu(Ni)/Sn-Ag-Cu/Cu(Ni) BGA 焊点界面IMC形成与演化的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(5): 611-619.  
LI Xunping. Effect of the cross-interaction on the formation and evolution of intermetallic compounds in Cu (Ni)/Sn-Ag-Cu/Cu (Ni) BGA structure solder joints [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(5): 611-619.
- [6] 李望云. 无铅微电子封装互连焊点中的尺寸效应研究[J]. 重庆科技学院院报, 2011, 13(6): 130-133.  
LI Wangyun. Study on the size effect of lead free microelectronics package solder joints[J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology, 2011, 13(6): 130-133.
- [7] 秦敬凯. 微互连焊点电迁移失效机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.  
QIN Jingkai. Investigation of electromigration failure of solder joints[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [8] 李川. 倒装焊复合 SnPb 焊点应变应力分析[J]. 可靠性物理与失效分析技术, 2005, 23(2): 35-38.  
LI Chuan. Analysis of SnPb solder joint strain and stress in flip-chip [J]. Reliability Physics and Failure Analysis Technology, 2005, 23(2): 35-38.
- [9] ISLAM M N, SHARIF A, CHAN Y C. Effect of volume in interfacial reaction between eutectic Sn-3.5% Ag-0.5% Cu solder and Cu metallization in microelectronic packaging [J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(2): 143-149.
- [10] MAHBOOBEH N S, HASSAN N P, MIRZAEE O, et al. Effects of Ni addition on the microstructure and properties of nano-structured copper egermanium alloys[J]. Intermetallics, 2013, 38(2): 80-87.
- [11] HASEEB A S M A, LENG T S. Effects of Co nanoparticle addition to Sn-3.8Ag-0.7Cu solder on interfacial structure after reflow and ageing[J]. Intermetallics, 2011, 19: 707-712.

(编辑:胥橙庭)