

共晶 SnBi/Cu 焊点界面处 Bi 的偏析 *

刘春忠^{1,3)} 张伟¹⁾ 隋曼龄¹⁾ 尚建库^{1,2)}

1) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

2) Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801 USA

3) 沈阳航空工业学院材料工程系, 沈阳 110034

摘要 利用 SEM, TEM, XRD 分析了共晶 SnBi/Cu 焊点经 120 °C 时效 7 d 后界面组织结构的变化。焊点界面处金属间化合物厚度由原来初始态的约 2 μm 增至时效态的 10 μm, 并且化合物也由原来单一的 Cu₆Sn₅ 转变为 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 相。进一步研究表明, 在 Cu₃Sn 与 Cu 之间界面处偏析了大量尺寸约 100 nm 的 Bi 颗粒。双缺口试样的断裂韧性实验表明, 热时效促使焊点断裂韧性快速下降, 同时该焊点的断口也由原来初始态的韧性断裂转变为时效后 Cu₃Sn 与 Cu 界面处的脆性断裂, 脆性断裂后一侧断口为鲜亮的 Cu 表面。在 TEM 下, 通过与 220 °C / 5 d 时效态纯 Sn/Cu 焊点相同界面的比较, 可以断定引起该焊点失效的原因是 Bi 颗粒在此界面处的偏析。含 Bi 无 Pb 焊料由于 Bi 在界面析出而引发的脆断将会是微电子器件长期使用中的一个潜在危害。

关键词 共晶 SnBi/Cu 焊点, 偏析, 界面反应, 无铅焊料

中图法分类号 TG425.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)08-0847-06

Bi SEGREGATION AT INTERFACE OF THE EUTECTIC SnBi/Cu SOLDER JOINT

LIU Chunzhong^{1,3)}, ZHANG Wei¹⁾, SUI Manling¹⁾, SHANG Jianku^{1,2)}

1) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana Champaign, Urbana, IL 61801 USA

3) Department of Materials Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034

Correspondent: LIU Chunzhong, Tel: (024)23971703, E-mail: czliu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50228101) and National Key Basic Research and Development Programme of China (No.2004CB619306)

Manuscript received 2005-03-07, in revised form 2005-04-25

ABSTRACT The interfacial microstructure of eutectic SnBi/Cu interconnect was examined by SEM, TEM and XRD. It was found that after aging at 120 °C for 7 d, the intermetallic compound (IMC) at the interface evolved from Cu₆Sn₅ to Cu₆Sn₅ plus Cu₃Sn and the thickness of IMC layer increased from 2 μm to 10 μm. TEM observation revealed a number of Bi particles with size of about 100 nm distributed along the Cu₃Sn/Cu interface in the aged interconnect. Micro-force testing of interconnects indicated that upon aging, the fracture toughness K_{IC} of the interconnect decreased greatly and fracture mode changed from ductile to brittle. While the crack path was along the interface between IMC and solder in the as-reflowed condition, it was shifted to the interface between Cu₃Sn and Cu substrate after aging. By comparing with the same interface in the pure Sn/Cu interconnect aged at 220 °C for 5 d, it was concluded that the presence of Bi particles is responsible for the embrittlement of the interface. The Bi-induced embrittlement presents a serious concern over the suitability of Bi-containing Pb-free solders for microelectronic packaging.

KEY WORDS eutectic SnBi/Cu solder joint, segregation, interfacial reaction, Pb-free solder

* 国家自然科学基金项目 50228101 和国家重点基础研究规划项目

2004CB619306 资助

收到初稿日期: 2005-03-07, 收到修改稿日期: 2005-04-25

作者简介: 刘春忠, 男, 1968 年生, 博士生

在微电子封装中, 焊料是芯片与芯片载体或其它电子系统的桥梁, 用来完成芯片上电极与外界材料的连接。由于被连接的材料的热膨胀系数不同, 使得焊料在服役过程中承受热应力的作用, 而引起蠕变、疲劳等机械损伤。近

年来,由于微电子技术的进步,集成电路向小型化、高速化、大功率、多引脚、高密度、高可靠、耐恶劣环境方向发展,尤其是BGA(球栅阵列)、CSP(芯片尺度封装)等高密度封装技术的出现,焊点尺寸越来越小、封装结构越来越复杂,焊料要承受更大的负载,这就对焊料提出了更高的力学性能要求。同时,由于传统Sn-Pb焊料中Pb对人体的毒副作用,已不能满足国际上对环保的要求。美国、日本、欧盟已经纷纷制订法律来限制和逐渐取代含Pb焊料,因此在现代微电子互连技术中,传统的Sn-Pb系焊料越来越不适合实际工业生产的需求^[1]。

现代微电子元件对焊料力学性能的更高需要和国际上环境保护的要求已成为促进新型焊料研制的主要驱动力。Sn可以与许多金属元素形成熔点更低的共晶合金,具备作为微电子用焊料最基本的性质。通过添加Bi, In, Ag, Cu, Zn等合金元素,可以合成出几十种不同成分和性能的无Pb焊料^[2-7]。Bi, In是降低无Pb焊料熔点的重要元素,但由于In价格昂贵,使其应用受到限制。从而Bi降低熔点的作用倍受人们的关注,含Bi无Pb焊料由于其熔点低、性能高等优点,被纳入主要研发对象。国际上很多大的微电子公司,如松下、惠普等公司已开始大量使用共晶SnBi等无Pb焊料。一般来说,焊料与基体要实现有效的冶金连接,焊料中的化学成分应该与基体成分形成金属间化合物或固溶体。电器在长期工作过程中,电路温度升高,加之环境温度的影响,会使焊点中的Sn基焊料与基体中的Cu^[8-14]或Ni发生反应,使已形成的金属间化合物增厚。由于此类金属间化合物硬而脆,金属间化合物过度的增长会对焊点的性能造成恶劣影响^[15]。为控制这一因素,JEDEC(Joint Electronic Device Engineering Council)颁布了标准^[16],要求器件应进行1000 h的高温老化实验,老化过程中焊料与基体的界面反应是影响焊点可靠性的重要因素。

本文通过研究共晶SnBi/Cu焊点老化过程中界面组织和力学性能的变化,进一步了解含Bi焊料对焊点可靠性的影响。

1 实验程序

1.1 焊点界面的制备

1.1.1 共晶SnBi/Cu焊点的制备 使用高纯、高导、无氧Cu板和美国Indium公司生产的共晶SnBi焊膏制备共晶SnBi/Cu焊点。焊膏是由90%共晶SnBi金属颗粒和10%松香焊剂(RAM型)组成,其颗粒尺寸在30—50 μm之间。在焊接前,Cu的表面用0.1 μm金刚石抛光膏进行充分抛光,然后用水、酒精、丙酮等清洗干净。阴干后将共晶SnBi焊膏涂于两块Cu板表面上,几个160 μm厚的金属条置于一块Cu板表面上来控制焊后焊料的厚度。将涂满焊膏的两块Cu板相对合起,用夹子夹住对齐,放入干燥箱中加热。干燥箱控温精度为±1 °C。再流焊工艺为170 °C保温5 min,此时共晶

SnBi合金熔化焊接样品,然后将此样品空冷。这样将两块铜板焊牢形成三明治结构,这时得到的样品状态为初始状态(as-reflowed)。

1.1.2 纯Sn/Cu焊点的制备 将高纯、高导、无氧Cu板用0.1 μm金刚石抛光膏抛光后,用水、酒精、丙酮清洗,阴干后涂松香焊剂(RAM型)。将纯Sn板放在此Cu板上,放入干燥箱内加热。流焊工艺为250 °C流焊5 min,取出后空冷,制成纯Sn/Cu初始状态的焊点界面。

1.1.3 焊点的时效 将初始状态的共晶SnBi/Cu焊点及纯Sn/Cu焊点样品切割成尺寸为3 mm×3 mm×8 mm小样品,分别放入干燥箱中进行热时效处理。干燥箱控温精度为±1 °C。共晶SnBi/Cu焊点分别在110和120 °C保温5, 7, 10, 15 d,纯Sn/Cu焊点在220 °C保温5 d。取出空冷,此时为时效态(aged)。

1.2 界面组织与结构分析

1.2.1 焊点界面组织及焊点断口组织的分析 用Cambridge S360型扫描电镜(SEM)对各状态样品的界面及断口组织进行分析。同时用能谱分析仪(EDS)进行成分分析。界面组织分析主要靠背散射成像技术,根据不同成分成像的衬度不同来区分不同的相。初始状态和120 °C时效7 d的共晶SnBi/Cu焊点样品横截面经打磨、抛光、清洗、干燥后直接进行界面组织观察。初始状态和110 °C时效5, 10, 15 d的共晶SnBi/Cu焊点机械分开后,在SEM下进行断口分析。

1.2.2 界面反应产物的物相鉴定 将时效态的共晶SnBi/Cu焊点中的焊料用20%双氧水+80%冰醋酸(体积分数)腐蚀掉,露出界面反应产物,清洗、烘干后直接进行X射线衍射(XRD)分析。XRD实验是在Rigaku D/MAX2400衍射仪(CuK_α)上进行的。管压为50 kV,电流为100 mA,波长λ_{K_α1}和λ_{K_α2}由接受狭缝处的石墨单晶选出。位于入射光束的发散狭缝选用0.5°,以保证X光束完全照到样品上;控制衍射光束的接收狭缝选用0.15 mm。实验温度为室温。实验采用掠射方法,入射角θ=3°,2θ扫描模式,选用的步长为0.02°。

1.2.3 界面反应后界面的精细结构分析 采用JEM2010高分辨透射电镜(HRTEM)观察样品界面处的微观结构特征,该透射电镜的工作电压为200 kV。将120 °C时效7 d的共晶SnBi/Cu焊点和220 °C时效5 d的纯Sn/Cu焊点横截界面处制成TEM样品,用于比较两类界面的精细结构。透射电镜样品的制备采用手工研磨和单面离子减薄相结合的方法,先用20%双氧水+80%冰醋酸(体积分数)将焊料腐蚀掉,露出界面反应产物。再在反应产物上电镀一层Cr,之后再电解沉积一层1 mm厚Cu形成三明治结构样品。沿横截面方向手工研磨至50 μm厚,再制成以界面为直径的圆片,该圆片直径3 mm,经机械减薄后再进行真空条件下特定方向单面

离子减薄圆心处至穿孔。

1.3 共晶 SnBi/Cu 界面断裂韧性

为对比共晶 SnBi/Cu 界面原始态和经 110 °C 分别保温 5, 15 d 时效后力学性能, 各状态样品按图 1 加工 2 个双缺口断裂韧性试样。双缺口试样在 MTS-TYTRON-250 (最大载荷为 250 N) 实验机上进行实验, 拉伸速度为 0.7 mm/min, 将样品加载直至断裂。按国标 4161-1984 确定式(1)中的 p , 记为 p_Q , 代入式(1)计算出 K_I , 记为 k_Q 。当 k_Q 也满足该国标条件时记为 K_{IC} , 即断裂韧性。此实验需注意样品安装时对准, 不要损伤样品。

$$K_I = \frac{p\sqrt{a}}{B(w-2a)} f\left(\frac{a}{w}\right) \quad (1)$$

式中, K_I 为强度因子, p 为负载, a 为缺口长度, w 为宽度, B 为厚度, $f\left(\frac{a}{w}\right)$ 为形状因子, 可表达为

$$\begin{aligned} f\left(\frac{a}{w}\right) &= 1.99 + 0.76\left(\frac{a}{w}\right) - \\ &8.48\left(\frac{a}{w}\right)^2 + 27.36\left(\frac{a}{w}\right)^3 \end{aligned} \quad (2)$$

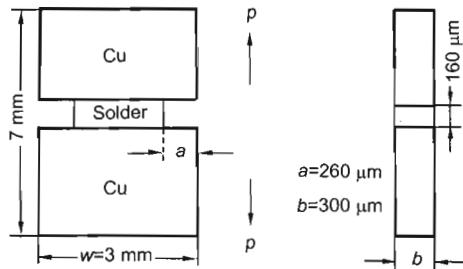


图 1 双缺口断裂韧性样品

Fig.1 Double-notched fracture toughness specimen

2 实验结果及讨论

2.1 共晶 SnBi/Cu 的界面时效后的组织变化

图 2 为界面微观组织随时效时间变化的照片。从图中可以看出, 共晶 SnBi/Cu 的界面组织在时效过程中发生了很大的变化。首先界面处反应产物金属间化合物的厚度随着时效时间的延长而增厚, 由初始态的平均厚度 1.9 μm 增至时效态的平均厚度约 10 μm。根据 Sn-Cu 和 Cu-Bi 相图可知, 界面反应产物应是 Cu, Sn 的金属间化合物 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn, 而 Cu 与 Bi 没有相互作用。随界面反应的进行, 金属间化合物的生长会消耗掉焊料中界面附近的 Sn, 形成金属间化合物。此外, 120 °C 时效 7 d 的样品在 Cu 基体一侧还会有另一相形成, 其 SEM 背散射像的衬度由于该相的成分与其他相不同而不同。在 SEM 下用 EDS 分析初始态和时效态的样品界面处化合物的成分, 初始态的界面化合物成分 (原子分数, %) 为 Cu 54.13, Sn 45.87, 此相应为 Cu₆Sn₅ 相 (图 2a); 而 120 °C 时效 7 d 的样品中除不规则生长的 Cu₆Sn₅ (化学

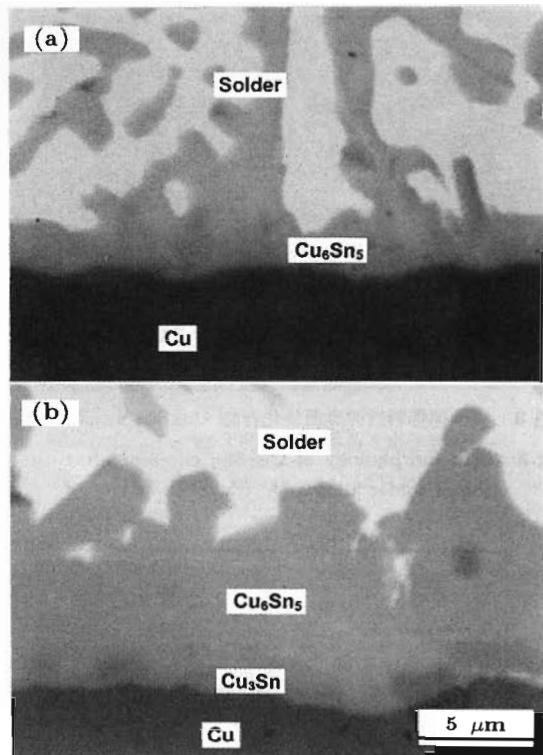


图 2 共晶 SnBi/Cu 原始态与 120 °C 时效 7 d 的界面电子背射散像

Fig.2 Back scattered electron (BSE) images of interfaces of eutectic SnBi/Cu as-reflowed (a) and aged at 120 °C for 7 d (b)

成分为 Cu53.71, Sn 46.29) 外, 紧靠 Cu 基体还有一层化合物, 成分为 Cu 74.34, Sn 25.66, 此相应为 Cu₃Sn 相, 见图 2b 所示。

在时效过程中, 由于 Bi 与 Cu 不发生反应, 参与界面反应的是 Cu, Sn 两个元素。按相律, 形成的金属间化合物必须是每层为单相, 此结论与我们的观察结果一致。根据 Cu-Sn 相图, 二金属间化合物均有一成分宽度, 说明化合物厚度方向存在浓度梯度, 化合物的生长就是在此浓度梯度驱动下进行的。

2.2 界面处化合物的 XRD 相鉴定

图 3 为共晶 SnBi/Cu 界面反应后, 腐蚀掉共晶 SnBi 焊料, 得到的金属间化合物 Cu₆Sn₅ 的形貌。从图可见, 金属间化合物在与共晶 SnBi 焊料的界面处晶粒尺寸约为 1 μm, 并呈柱状生长。界面反应产物 XRD 分析结果见图 4。可确定原始态样品界面化合物为 Cu₆Sn₅ (六方晶系, $a=0.420$ nm, $c=0.509$ nm), 经 120 °C 7 d 时效的样品界面化合物为 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn (正交晶系, $a=0.420$ nm, $b=3.810$ nm, $c=0.4319$ nm)。此结果与 Cu-Sn 相图及上述 SEM 下 EDS 成分分析的实验结果相吻合。

2.3 共晶 SnBi/Cu 焊点界面反应后的性能变化

共晶 SnBi/Cu 焊点的界面拉伸曲线和断裂韧性分别如图 5 和表 1 所示。

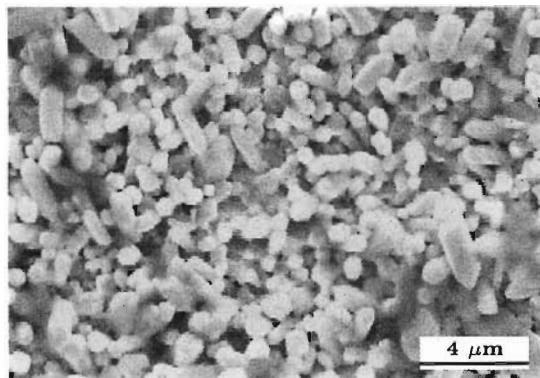


图 3 腐蚀掉焊料后的界面处化合物 Cu₆Sn₅ 的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphology of Cu₆Sn₅ exposed after dissolution of solder alloy

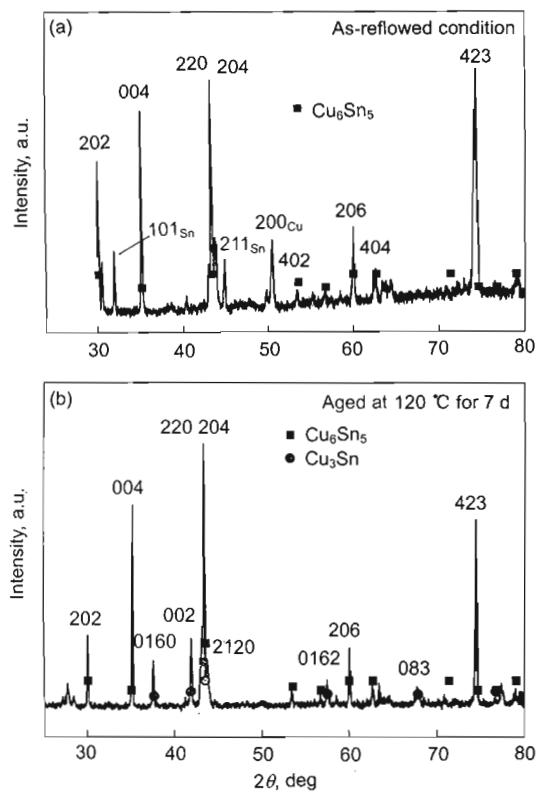


图 4 原始态及 120 °C 时效 7 d 样品的 X 射线衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of the samples as-reflowed (a) and aged at 120 °C for 7 d (b)

由图 5 载荷 - 位移曲线可见, 原始态样品断裂时所需载荷约 90 N, 110 °C 时效 5 d 后降至约 40 N, 时效 15 d 后降至 10 N 左右。原始态样品断裂前变形位移约 0.07 mm, 而 110 °C 时效 5 d 的样品变形位移不足 0.03 mm, 110 °C 时效 15 d 的样品的变形位移量只有约 0.006 mm。原始态样品具有较高的变形量是由于焊料参加了形变, 说明此时界面强度较高; 而时效态焊料变形较小, 说明此时界面强度降低。从断裂韧性计算结果也可以看到, 共晶 SnBi/Cu 界面的断裂韧性随时效时间的延长迅速下降, 由原始态的 K_{IC} 平均值为 2.5 MPa·m^{1/2} 降至 110 °C 时效 5 d 后的

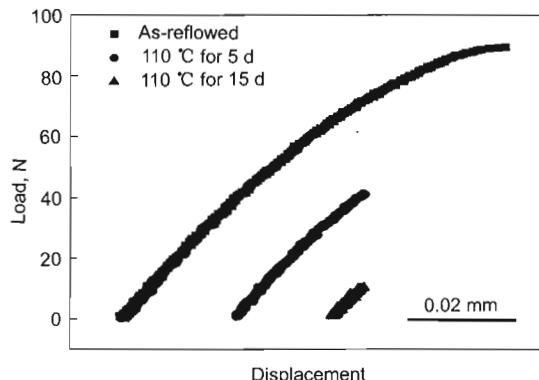


图 5 双缺口试样的载荷 - 位移曲线

Fig.5 Load-displacement curves of eutectic SnBi/Cu specimens

表 1 各状态 SnBi/Cu 焊点样品的断裂韧性

Table 1 Fracture toughness of SnBi/Cu joint in different conditions

| Condition | $f(\frac{w}{w})$ | P_Q N | K_{IC} MPa·m ^{1/2} | Fracture mode |
|---------------|------------------|------------|----------------------------------|---------------|
| As-reflowed | 2.01 | 71.96 | 84.22 | 2.77 |
| 110 °C / 5 d | 2.00 | 41.28 | 30.38 | 1.53 |
| 110 °C / 15 d | 2.01 | 6.182 | 10.32 | 0.20 |
| | | | | Brittle |

1.3 MPa·m^{1/2}, 到 110 °C 时效 15 d 后的 K_{IC} 平均值 0.26 MPa·m^{1/2}。断裂方式也由原始和 110 °C / 5 d 时效态的韧性断裂变为 110 °C / 15 d 时效态的脆性断裂, 不同时效时间的断口形貌见图 6。图 6c 显示断裂发生在化合物 Cu₃Sn 与基体 Cu 的界面处, 一侧断口为鲜亮的 Cu 断口, 这说明随时效的进行, 共晶 SnBi/Cu 界面强度下降, 最终化合物与基体 Cu 的界面变为最薄弱环节, 并在此开裂产生脆性断裂。这与 Liu 和 Shang^[17,18] 获得的结果一致。

2.4 共晶 SnBi/Cu 焊点界面反应后的精细结构

共晶 SnBi/Cu 焊点经 120 °C 时效 7 d 后, 在 Cu₃Sn 与基体 Cu 的界面上可观察到尺寸约为 100 nm 的 Bi 粒子, 如图 7 SEM 像所示。用 TEM 观察在临近 Cu₃Sn 相的 Cu₆Sn₅ 的晶粒尺寸为 100 nm 左右(图 8), 较在焊料附近组织的晶粒(见图 3)细小, 说明在 Cu₆Sn₅ 相内沿基体 Cu 到焊料方向晶粒尺寸逐渐增大。为弄清 Bi 颗粒与焊点脆性断裂的关系, 在 TEM 下比较了时效态共晶 SnBi/Cu 焊点和时效态纯 Sn/Cu 焊点在 Cu₃Sn/Cu 界面处的精细组织结构。

在高倍 TEM 下, 可见时效态共晶 SnBi/Cu 焊点中 Bi 颗粒分布在 Cu₃Sn 与 Cu 的界面处(见图 9), 其尺寸最大可达 100 nm 以上, Bi 颗粒的电子衍射图见图 9a 中的插图^[9]。它的出现使该界面的完整性遭到破坏, 易出现沿界面的裂纹。时效态纯 Sn/Cu 焊点中的相同界面

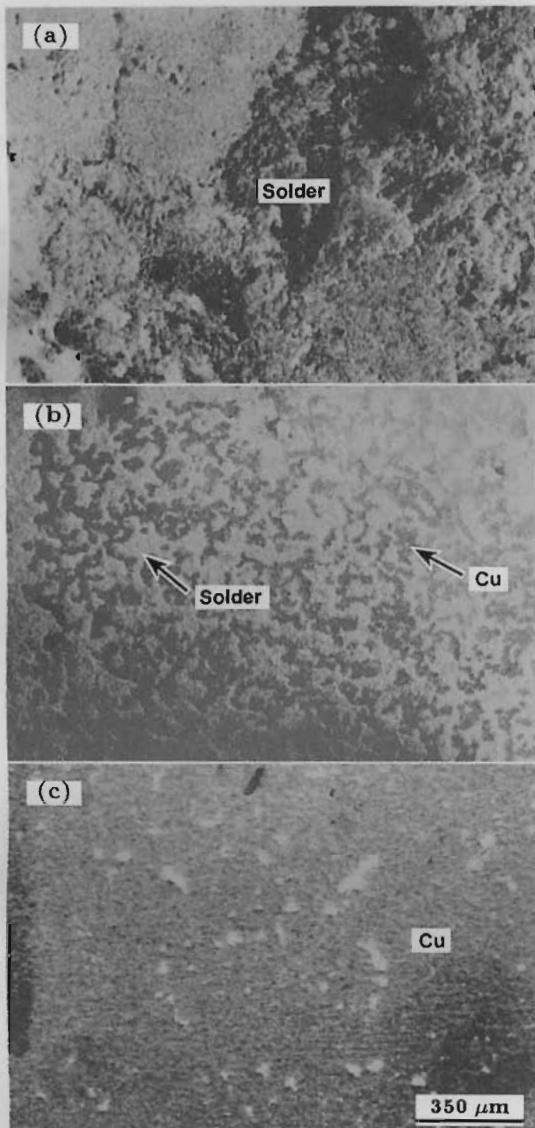


图 6 共晶 SnBi/Cu 界面分别经 110 °C 5 d, 10 d, 15 d 时效后呈现的由韧性向脆性转变的断口形貌

Fig.6 Fractural surfaces of eutectic SnBi/Cu interconnect aged at 110 °C for 5 d (a), 10 d (b) and 15 d (c), showing the transition from ductile (a) to brittle fracture at interface between Cu₃Sn and Cu (c)

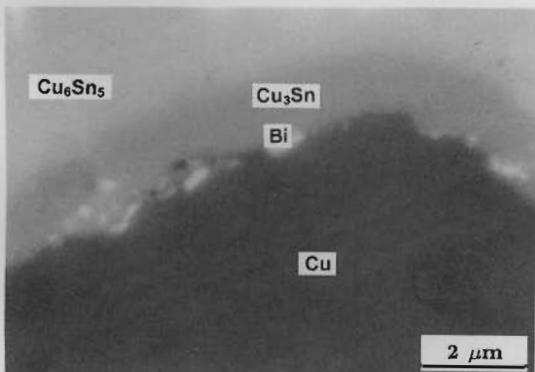


图 7 共晶 SnBi/Cu 焊点时效后 Bi 在化合物与 Cu 界面处析出

Fig.7 BSE image showing Bi particles at interface between IMC and Cu in eutectic SnBi/Cu interconnect aged at 120 °C for 7 d



图 8 Cu₆Sn₅ 的 TEM 明场形貌及电子衍射图

Fig.8 TEM bright field image and SAD of Cu₆Sn₅ near Cu₃Sn phase

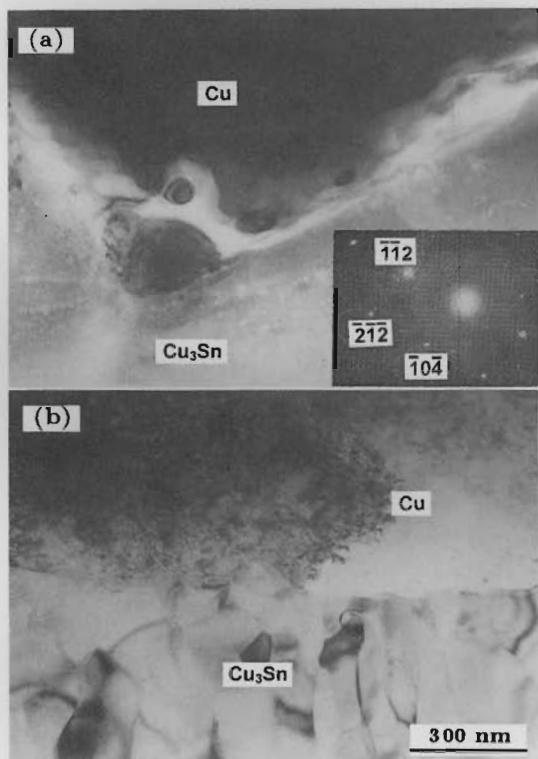


图 9 时效态共晶 SnBi/Cu 和 Sn/Cu 焊点中金属间化合物 Cu₃Sn 与 Cu 的界面组织 TEM 像

Fig.9 TEM images of the interfaces between Cu₃Sn and Cu in eutectic SnBi/Cu interconnect aged at 120 °C for 7 d (a) and the perfect interface in pure Sn/Cu interconnect aged at 220 °C for 5 d (b)

整齐、连接紧密(见图 9b)。这充分说明共晶 SnBi/Cu 经时效后, 单质 Bi 颗粒在 Cu₃Sn 相与 Cu 的界面上析出, 破坏了 Cu₃Sn 相与 Cu 的连接, 使该界面容易出现损伤, 从而使界面宏观力学性能下降, 并沿界面出现脆性断裂。Bi 在界面析出的机制目前还不十分清楚, 但由于 Bi 对界面的有害影响, 含 Bi 无铅焊料将是微电子封装中潜在的危害。

3 结论

共晶 SnBi/Cu 焊点经时效后，出现一系列的组织和性能变化，随时效的进行，其变化规律为：

(1) 经 XRD 物相鉴定和 EDS 成分分析，共晶 SnBi/Cu 界面反应产物为 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 相。

(2) 随时效时间延长，共晶 SnBi 与 Cu 界面间金属间化合物 Cu₆Sn₅ 层会增厚，同时在 Cu₆Sn₅ 与 Cu 之间形成一层薄的 Cu₃Sn 相。

(3) 时效后共晶 SnBi/Cu 焊点断裂韧性严重下降，断裂方式由韧性转变为脆性断裂。原因是单质 Bi 纳米颗粒沿金属间化合物 Cu₃Sn 与 Cu 界面的析出，破坏了界面的完整性。

参考文献

- [1] Takemoto T. *Jpn Weld*, 2000; 69(2): 6
- [2] Winterbottom W L. *JOM*, 1993; 45(7): 20
- [3] Morris J W, Freer J L, Mei Z. *JOM*, 1993; 45(7): 25
- [4] Felton L E, Raeder C H, Knorr D B. *JOM*, 1993; 45(7): 28
- [5] Melton C. *JOM*, 1993; 45(7): 33
- [6] McCormack M. *JOM*, 1993; 45(7): 36
- [7] Abtew M, Selvaduray G. *Mater Sci Eng*, 2000; R27: 95
- [8] Tu K N. *Acta Metall*, 1973; 21: 347
- [9] Tu K N, Thompson R D. *Acta Metall*, 1982; 30: 947
- [10] Mei Z, Sunwoo A J, Morris J W. *Metall Trans*, 1992; 23A: 857
- [11] Vianco P T, Erickson K L, Hopkins P L. *J Electron Mater*, 1994; 23: 721
- [12] Jung K, Conrad H. *J Electron Mater*, 2001; 30: 1294
- [13] Sunwoo A J, Morris J W, Jr Lucey G K. *Metall Trans*, 1992; 23A: 1323
- [14] Choi W K, Lee H M. *J Electron Mater*, 2000; 29: 1207
- [15] Raeder C H, Felton L E, Tanzi V A, Knorr D B. *J Electron Mater*, 1994; 23: 611
- [16] JESD-A103-B, *High Temperature Storage Life*, Joint Electronic Device Engineering Council (JEDEC)
- [17] Liu P L, Shang J K. *Scr Mater*, 2001; 44: 1019
- [18] Liu P L, Shang J K. *J Mater Res*, 2001; 16: 1651