

热迁移对 Cu/Sn/Cu 焊点液-固界面 Cu_6Sn_5 生长动力学的影响

赵宁 钟毅 黄明亮 马海涛 刘小平

Effect of thermomigration on the growth kinetics of Cu_6Sn_5 at liquid-solid interfaces in Cu/Sn/Cu solder joints

Zhao Ning Zhong Yi Huang Ming-Liang Ma Hai-Tao Liu Xiao-Ping

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 166601 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.166601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.166601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

共溅射 Al-Zr 合金薄膜的非晶化及其力学性能

Amorphizing and mechanical properties of co-sputtered Al-Zr alloy films

物理学报.2014, 63(13): 136801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.136801>

高生长速度条件下的“层片 ↔ 棒状”共晶转变机理研究

“Lamellar ↔ rod” transition mechanism under high growth velocity condition

物理学报.2013, 62(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216801>

磁控溅射 (Ti N)/Al 纳米复合薄膜的微结构和力学性能

Microstructures and mechanical properties of (Ti N)/Al nanocomposite films by magnetron sputtering

物理学报.2013, 62(3): 036801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036801>

多台阶器件结构深层表面光刻工艺优化

The optimization of lithography process on the deep multi-stepped surface

物理学报.2012, 61(20): 206801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206801>

热迁移对Cu/Sn/Cu焊点液-固界面Cu₆Sn₅生长动力学的影响*

赵宁[†] 钟毅 黄明亮 马海涛 刘小平

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024)

(2015年1月5日收到; 2015年4月1日收到修改稿)

电子封装技术中, 微互连焊点在一定温度梯度下将发生金属原子的热迁移现象, 显著影响界面金属间化合物的生长和基体金属的溶解行为. 采用Cu/Sn/Cu焊点在250 °C和280 °C下进行等温时效和热台回流, 对比研究了热迁移对液-固界面Cu₆Sn₅生长动力学的影响. 等温时效条件下, 界面Cu₆Sn₅生长服从抛物线规律, 由体扩散控制. 温度梯度作用下, 焊点冷、热端界面Cu₆Sn₅表现出非对称性生长, 冷端界面Cu₆Sn₅生长受到促进并服从直线规律, 由反应控制, 而热端界面Cu₆Sn₅生长受到抑制并服从抛物线规律, 由晶界扩散控制. 热端Cu基体溶解到液态Sn中的Cu原子在温度梯度作用下不断向冷端热迁移, 为冷端界面Cu₆Sn₅的快速生长提供Cu原子通量. 计算获得250 °C和280 °C下Cu原子在液态Sn中的摩尔传递热 Q^* 分别为14.11和14.44 kJ/mol, 热迁移驱动力 F_L 分别为 1.62×10^{-19} 和 1.70×10^{-19} N.

关键词: 钎料, 热迁移, 界面反应, 金属间化合物

PACS: 66.10.-x, 68.08.-p, 68.35.bd, 81.20.Vj

DOI: 10.7498/aps.64.166601

1 引言

在电子封装互连技术中, 钎料与凸点下金属层 (under bump metallurgy, UBM) 发生钎焊界面反应并形成金属间化合物 (intermetallic compound, IMC) 是实现焊点冶金连接的必要条件, 但界面IMC的脆性本质使得其厚度及形貌必须得到有效控制^[1]. 电子产品不断追求高密度、高性能和微型化, 焊点的尺寸持续减小. 例如, 新兴3D IC封装互连微焊点的尺寸比传统倒装芯片焊点的尺寸小一个数量级, 这导致界面IMC占整个焊点的比例明显提高, 微焊点可靠性对钎焊液-固界面IMC的形核和生长变得更加敏感, 因而受到广泛关注^[2-4].

有报道发现, 在一定温度梯度下微焊点中的金属原子会发生热迁移现象^[5,6]. 从材料热力学和动力学观点看, 金属原子的热迁移是在一定驱动力下

发生的、由扩散控制的质量迁移过程, 其机理是高温区的电子具有较高的散射能, 驱动金属原子进行定向扩散运动, 产生金属原子的迁移. 由于热迁移增强金属原子的定向扩散能力, 并能引起元素的重新分布, 将显著影响界面IMC的生长和微互连的可靠性^[7-14]. 目前, 关于微焊点热迁移的研究主要是针对焊点为固态的情况. 在Sn-Pb焊点中, 发现1000—2143 °C/cm的温度梯度引起Sn原子向热端 (芯片侧) 迁移, Pb原子向冷端 (基板侧) 迁移且为热迁移的主导成分, 计算得到Pb原子的传递热为22.16—26.8 kJ/mol^[7-10]. 在无铅焊点中, 涉及的热迁移元素和界面反应则更为复杂多样. 当温度梯度为230 °C/cm时, 同样发现Sn原子向热端迁移, 导致焊点热端出现凸起而冷端出现大量空洞, 计算得到Sn原子的传递热为-3.38 kJ/mol^[11]. Cu/Sn-3.5 Ag/Cu倒装焊点在150 °C服役条件下形成约1143 °C/cm的温度梯度, 热端Cu原子通

* 国家自然科学基金 (批准号: 51301030) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: DUT14QY45) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhaoning@dlut.edu.cn

过间隙扩散方式快速进入钎料基体, 造成芯片侧 Cu UBM 和界面 IMC 之间形成大量孔洞, 而冷端界面 IMC 聚集生长^[12]. 对 Sn-58Bi 焊点的热迁移和电迁移行为的研究发现, 热迁移与电迁移同向时会促进界面反应, 反之则抑制界面反应, 计算得到 527 °C/cm 温度梯度下与 5×10^3 A/cm² 电流密度下 Bi 原子的迁移通量接近^[13]. Ni/Sn-2.5 Ag/Ni 焊点在 7380 °C/cm 的温度梯度作用下, 热端 Ni 层被大量溶解但 Ni₃Sn₄ 生长被抑制, 而冷端 Ni 层消耗较少但 Ni₃Sn₄ 生长被加速, 计算得到 Ni 原子的传递热为 0.58 kJ/mol^[14].

3D IC 封装在回流或热压键合时, 可能导致微焊点中产生局部温度差. 由于金属原子在液态钎料中的扩散速率远大于在固态钎料中的扩散速率, 引起热迁移所需温度梯度将小得多, 因此微小尺寸焊点中液-固界面 IMC 生长对温度的不均匀分布变得尤为敏感. Guo 等^[15] 将 Cu/Sn-2.5 Ag/Cu 焊点在 260 °C 热台上回流 40 min 后, 观察到远离热台的冷端界面 IMC 厚度明显大于靠近热台的热端界面 IMC 厚度, 且冷端 Cu UBM 消耗较少而热端 CuUBM 大量消耗. 通过有限元模拟得到焊点两端界面的温度差仅为 0.15 °C, 即温度梯度为 51 °C/cm. 我们课题组^[16] 利用同步辐射实时成像技术在线研究了热迁移对钎焊界面反应的影响, 原位观察到 82.2 °C/cm 温度梯度作用下冷、热端界面 IMC 的形成生长和形貌演变的非对称性.

显然, 钎焊条件下热迁移对焊点液-固界面反应的影响更为突出, 但国内外相关研究较少, 热迁移作用下焊点界面 IMC 的生长动力学尚不清楚. 本研究采用 Cu/Sn/Cu 焊点进行等温时效和热台回流, 对比研究界面 Cu₆Sn₅ 的形成规律和生长动力学, 揭示 Cu 原子的热迁移对液-固界面反应的影响, 并根据冷端界面 Cu₆Sn₅ 的生长通量对 Cu 原子在液态 Sn 中的摩尔传递热 Q^* 和热迁移驱动力进行了计算.

2 实验方法

本文采用短时浸焊的方法制备初始微焊点. 将 Cu 块 (99.95 wt.%) 的待焊面经抛光处理后涂覆助焊剂, 用直径为 300 μm 的钢丝控制两 Cu 块的间距, 然后利用夹具固定各部分的相对位置, 预热后浸入 (250±2) °C 的纯 Sn (99.99 wt.%) 熔池中浸焊

10 s, 取出后立即水冷. 随后经切割、打磨、抛光, 制得尺寸如图 1 所示的微焊点. 热迁移实验采用特制支架将微焊点垂直固定于加热台上进行回流反应, 热台温度设为 250 °C 和 280 °C, 反应时间分别为 15, 30, 60 和 120 min, 热台回流反应结束后水冷. 等温时效对比实验在 Espec STH-120 型恒温箱中进行, 焊点同样为竖直放置, 采用相同的反应温度和时间参数, 等温时效后水冷. 将热台回流及等温时效后的微焊点进行研磨和抛光, 用 96% 酒精-4% 盐

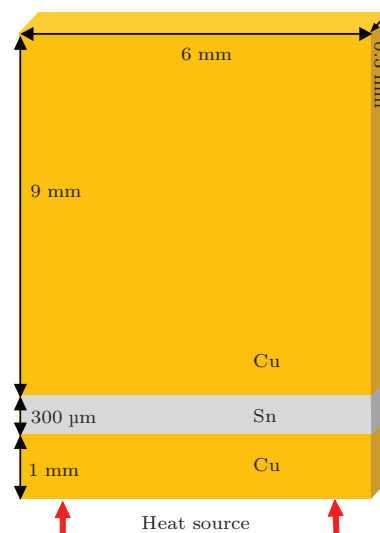


图 1 (网刊彩色) 微焊点尺寸示意图

Fig. 1. (color online) Schematic dimensions of a final solder joint.

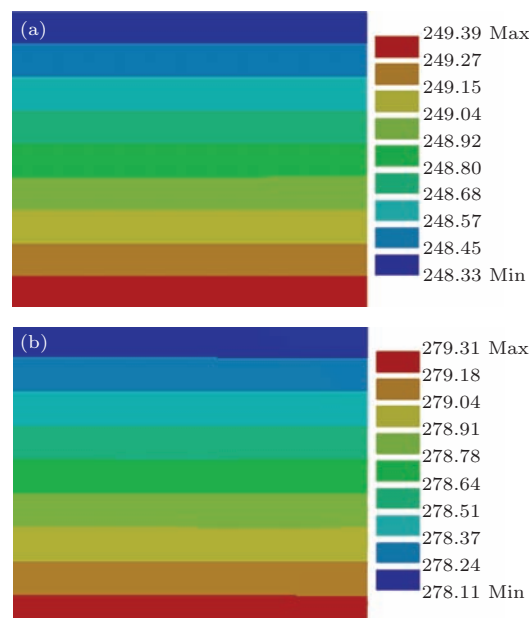


图 2 (网刊彩色) 热台反应时钎料层中温度分布的模拟结果 (a) 250 °C; (b) 280 °C

Fig. 2. (color online) Simulated temperature distribution in the solder layer during reflow on hotplate: (a) 250 °C; (b) 280 °C.

酸腐蚀 5 s. 采用扫描电子显微镜和能谱分析仪对界面IMC形貌和成分进行观察、分析, 使用图像处理软件测量界面IMC的厚度.

由于间距细小, 微焊点中的温度分布难以直接测量, 因此引入有限元方法进行温度分布模拟. 取微焊点表面传热系数 $15 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ [15], 周围空气环境温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 模拟得到微焊点在热台反应时钎料层中的温度分布如图 2 所示, 故热台温度为 250 和 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 时钎料层中形成的温度梯度分别为 35.33 和 $40.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$.

3 实验结果

3.1 等温时效界面IMC的生长

浸焊后, 初始焊点两端界面均生成连续的 Cu_6Sn_5 IMC, 厚度均仅为 $0.32 \text{ } \mu\text{m}$. 本研究采用的短时浸焊法得到了较薄的界面IMC, 避免了对后续实验的影响. 图 3 为 $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Cu}$ 焊点在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 下等温时效 120 min 后的界面IMC形貌图. 经 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效后, 焊点两端界面均生成较厚的扇贝状 Cu_6Sn_5 IMC, 厚度为 $8.45 \text{ } \mu\text{m}$; 在 Cu_6Sn_5 和 Cu 基体之间可观察到较薄的层状 Cu_3Sn IMC, 厚

度为 $1.53 \text{ } \mu\text{m}$. 经 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效后, 界面 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 的厚度分别达到 10.17 和 $2.34 \text{ } \mu\text{m}$. 等温时效条件下, 焊点两端界面 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 均呈对称性生长, 即平均厚度和形貌基本一致.

3.2 热迁移下界面IMC的生长

图 4 为 $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Cu}$ 焊点在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 热台回流不同时间后的界面IMC形貌演变图. 焊点下端靠近热台为热端, 而上端为冷端. 发现焊点两端界面IMC的生长呈现出明显的非对称性. 在回流前期, 两端界面上只形成了 Cu_6Sn_5 , 但冷端界面 Cu_6Sn_5 的生长速率显著大于热端, 导致冷、热端界面 Cu_6Sn_5 的厚度差随反应时间不断增大. 在热台回流 120 min 后, 冷端界面 Cu_6Sn_5 的厚度达到 $15.12 \text{ } \mu\text{m}$, 而热端仅为 $2.49 \text{ } \mu\text{m}$; 此外, 在两端界面 Cu_6Sn_5 和 Cu 基体之间均观察到较薄的 Cu_3Sn , 冷端为层状而热端呈不连续分布. 图 5 为 $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Cu}$ 焊点在 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热台回流不同时间后界面IMC的形貌演变图. 发现界面IMC的类型和生长行为与 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热台回流情况类似, 但冷、热端界面IMC之间的非对称性生长变得更加明显.

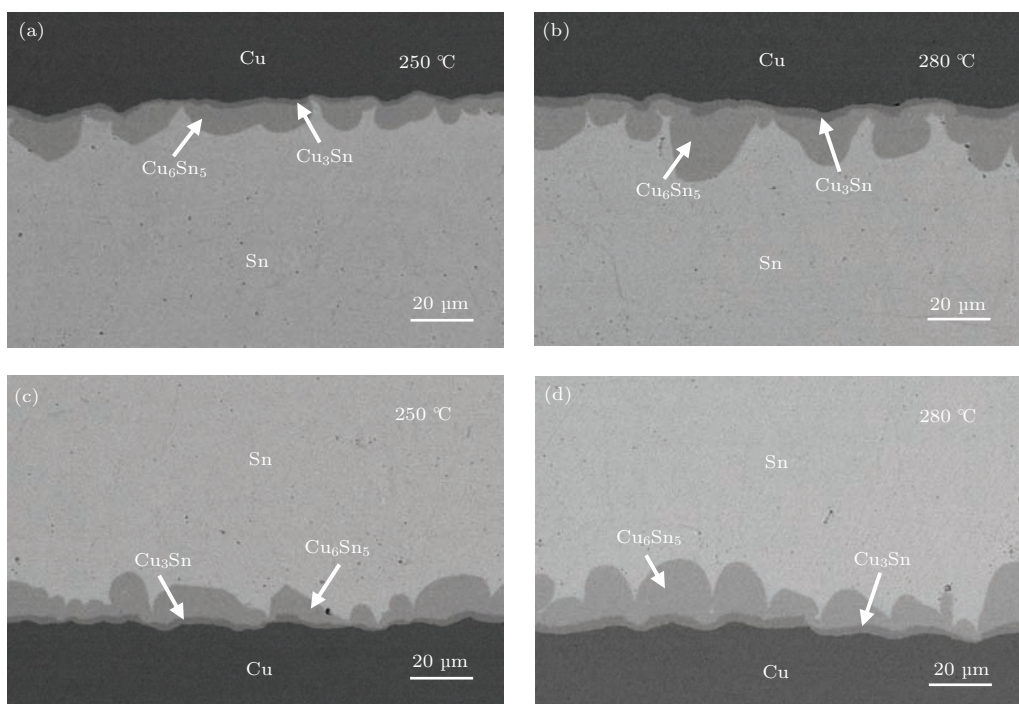


图 3 $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Cu}$ 焊点经 250 和 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 等温时效 120 min 后的界面IMC形貌图

Fig. 3. Morphology of the interfacial IMC in $\text{Cu}/\text{Sn}/\text{Cu}$ solder joints after aged at 250 and $280 \text{ }^\circ\text{C}$ for 120 min.

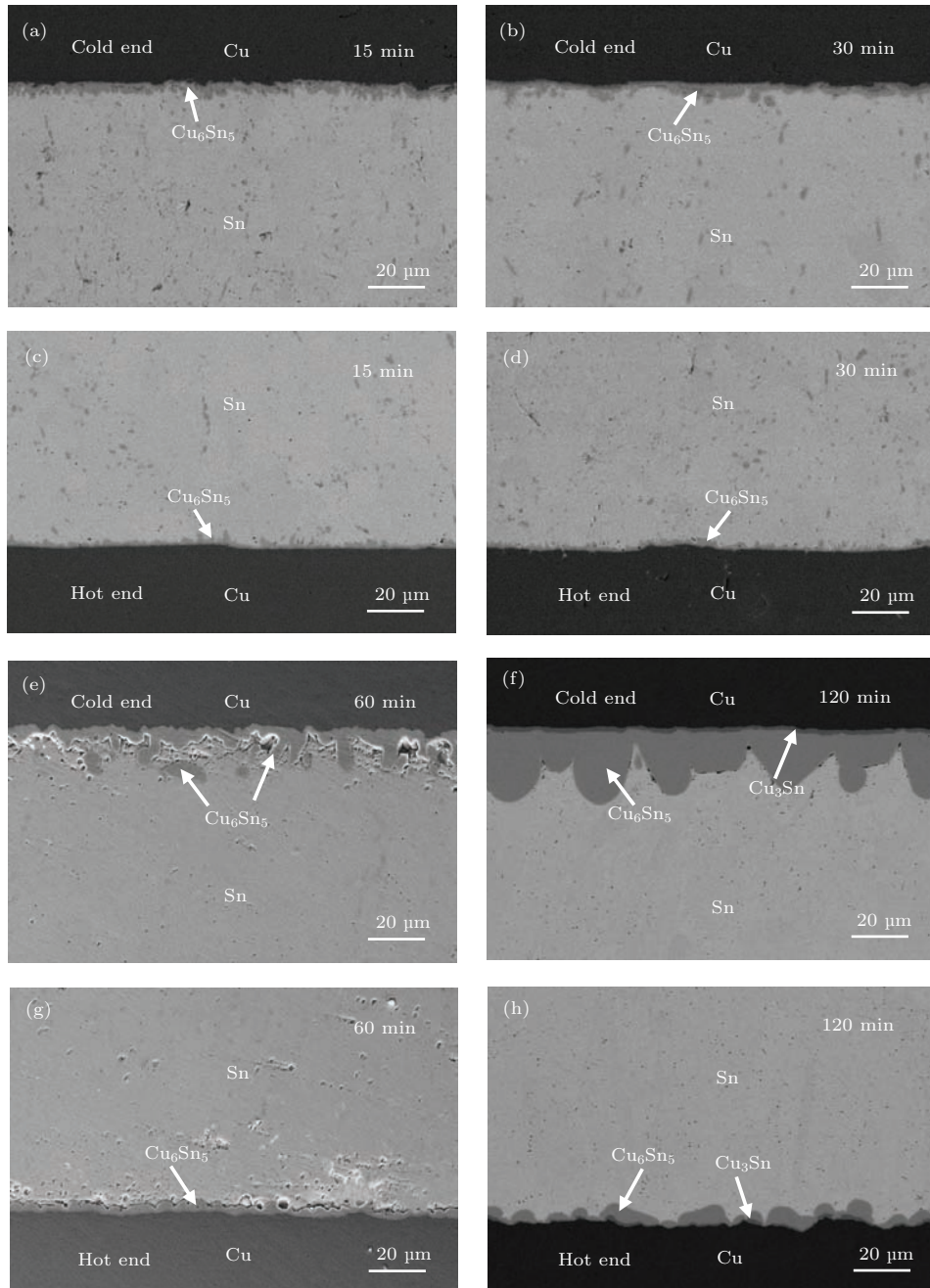


图4 Cu/Sn/Cu焊点经250 °C热台回流不同时间后冷、热端界面IMC的形貌演变图

Fig. 4. Microstructural evolution of the interfacial IMC at the cold and hot ends in Cu/Sn/Cu solder joints after reflowed at 250 °C for different duration.

由于实验中并未引入电或应力等外场, 热台回流期间温度梯度是焊点两端界面 Cu_6Sn_5 非对称生长的根本原因. 回流初始阶段, 基体Cu原子会快速通过初始IMC薄层扩散到 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$ 界面, 促使界面 Cu_6Sn_5 生长. 随着回流反应的进行, 温度梯度不断驱动Cu原子由热端向冷端迁移, 在冷端 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$ 界面附近的Cu浓度要显著高于热端, 导致冷端界面会形成大量尺寸较大的Cu-Sn团簇, 甚至是Cu-Sn中程有序团簇^[17,18], 这促进了冷端

Cu_6Sn_5 生长; 而在热端, 由于溶解到 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$ 界面的Cu原子大量迁出, Cu_6Sn_5 生长被抑制. 同时, 冷端较厚的IMC层和较高的Cu原子浓度必然抑制Cu基体的溶解, 与之相反热端Cu基体的溶解则被促进. 这可由图4和图5得到验证, 冷端Cu/IMC界面较平整, 而热端Cu/IMC界面呈现出较大起伏. 由此可见, 冷端 Cu_6Sn_5 生长主要由热端Cu基体溶解并迁移而来的Cu原子所提供. 热迁移不仅显著影响Cu/Sn/Cu焊点界面 Cu_6Sn_5 的

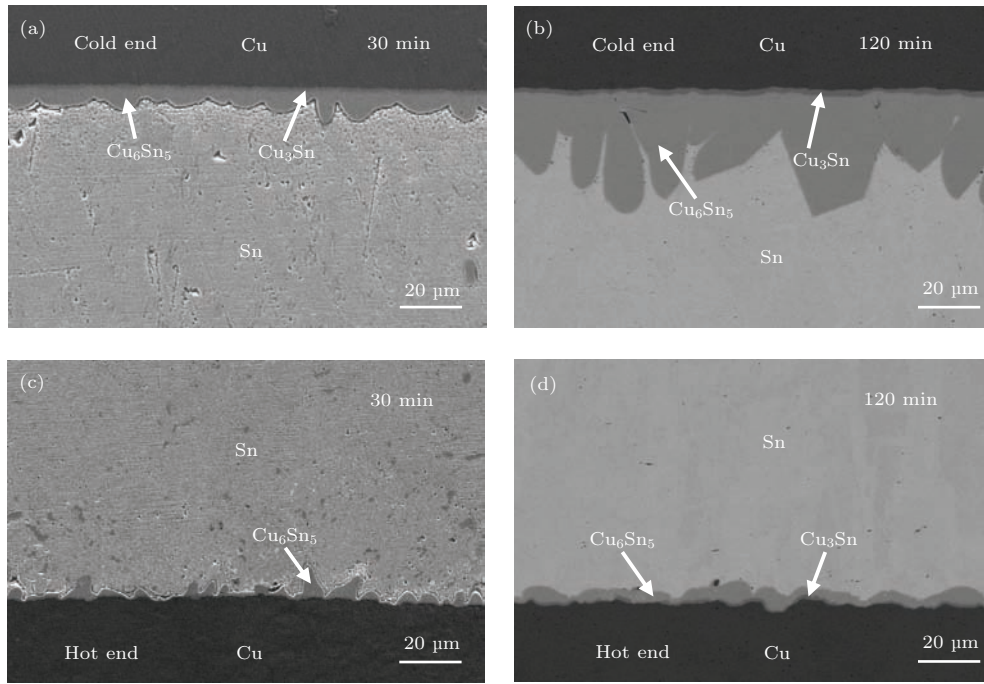


图5 Cu/Sn/Cu焊点经280 °C热台回流不同时间后冷、热端界面IMC形貌演变图

Fig. 5. Microstructural evolution of the interfacial IMC at the cold and hot ends in Cu/Sn/Cu solder joints after reflowed at 280 °C for different duration.

生长行为, 而且造成焊点两端Cu基体的不对称溶解. 此外, 由于冷端Cu基体的溶解被抑制, 而从热端Cu基体溶解的Cu原子被快速迁出, 有效限制了Cu₃Sn在Cu₆Sn₅/Cu界面上的形成和生长.

4 讨论

4.1 界面Cu₆Sn₅的生长动力学

Sn/Cu界面IMC的生长动力学可用幂率经验关系来表达

$$h = Kt^n, \quad (1)$$

式中, h 为IMC层的平均厚度, K 为IMC的生长速率系数, t 为反应时间, n 为IMC生长的时间指数. 当 $n = 1/3$ 时, IMC的生长动力学服从抛物线规律, 生长机理为晶界扩散控制^[19]; 当 $n = 1/2$ 时, IMC的生长动力学同样服从抛物线规律, 但生长机理为体扩散控制^[20]; 当 $n = 1$ 时, IMC的生长动力学服从直线规律, 生长机理为反应控制^[21]. K 可由Arrhenius关系式表示:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

式中, K_0 为常数, R 为气态常数, Q 为激活能, T 为绝对温度.

由(1)和(2)式可得

$$\log h = \log K_0 - \frac{Q}{RT} + n \log t. \quad (3)$$

在反应过程中 $\log K_0 - Q/(RT)$ 可视为常数, 若以 $\log h$ 和 $\log t$ 为坐标做图, 则所得直线的斜率即为IMC生长的时间指数 n .

由于本研究中Cu₆Sn₅为主要的液-固界面反应产物, 下面将重点讨论界面Cu₆Sn₅的生长动力学. 图6为Cu/Sn/Cu焊点等温时效过程中界面Cu₆Sn₅厚度与时效时间的关系曲线. 从图6(a)可以看出, 界面Cu₆Sn₅的厚度与时效时间呈抛物线关系. 图6(b)中 $\log h$ 和 $\log t$ 呈较好的线性关系, 在250 °C和280 °C条件下, 拟合直线的斜率 n 分别为0.49和0.46, 接近1/2, 因此等温时效过程中界面Cu₆Sn₅生长机理为体扩散控制. 此外, 由(3)式可知, 界面Cu₆Sn₅的生长速率与温度成正相关, 因此280 °C时效界面Cu₆Sn₅的厚度要大于250 °C时效的厚度.

图7为Cu/Sn/Cu焊点250 °C热台回流后冷、热端界面Cu₆Sn₅厚度与回流时间的关系曲线. 尽管两端界面Cu₆Sn₅均不断生长, 但它们的生长动力学却不同. 如图7(a)所示, 热端界面Cu₆Sn₅生长符合抛物线规律, 且在回流30 min后生长十分缓慢; 而冷端界面Cu₆Sn₅生长趋于直线规律, 冷、

热端界面 Cu_6Sn_5 厚度差随回流时间延长不断增大. 图 7(b) 为 $\log h$ 与 $\log t$ 的拟合关系曲线, 得焊点冷、热端界面 IMC 生长的时间指数 n 分别为 0.74 和 0.31, 则界面 IMC 的生长机理分别为反应控制和晶界扩散控制.

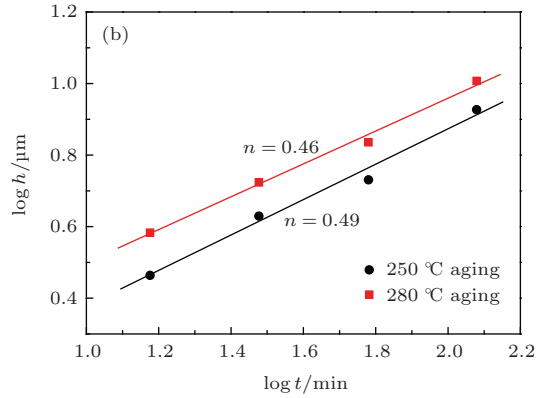
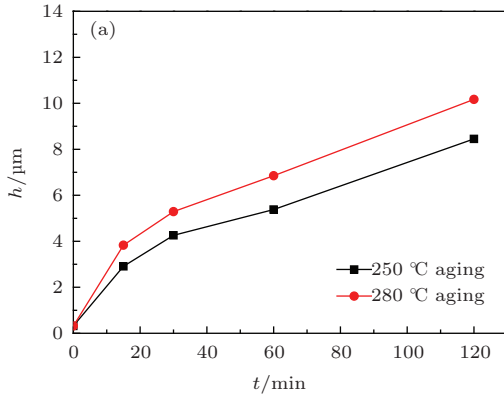


图 6 (网刊彩色) Cu/Sn/Cu 焊点等温时效界面 Cu_6Sn_5 厚度与时效时间关系 (a) $h-t$; (b) $\log h-\log t$
 Fig. 6. (color online) Thickness of the interfacial Cu_6Sn_5 in Cu/Sn/Cu solder joints as a function of aging time: (a) $h-t$; (b) $\log h-\log t$.

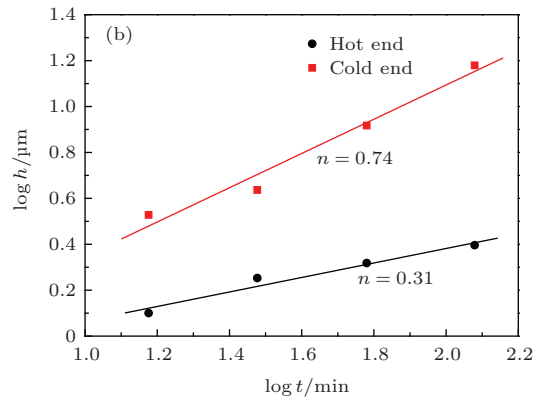
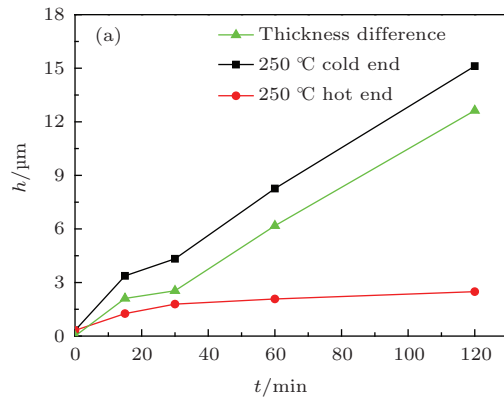


图 7 (网刊彩色) Cu/Sn/Cu 焊点 250 °C 热台回流界面 Cu_6Sn_5 厚度与时间的关系 (a) $h-t$; (b) $\log h-\log t$
 Fig. 7. (color online) Thickness of the interfacial Cu_6Sn_5 in Cu/Sn/Cu solder joints as a function of reflux time at 250 °C: (a) $h-t$; (b) $\log h-\log t$.

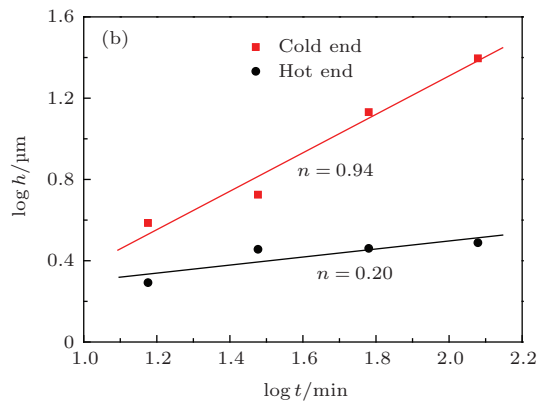
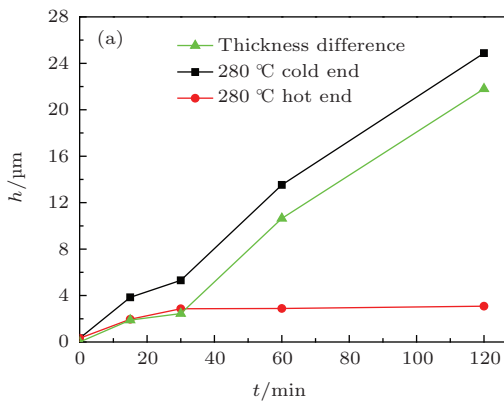


图 8 (网刊彩色) Cu/Sn/Cu 焊点 280 °C 热台回流界面 Cu_6Sn_5 厚度与时间的关系 (a) $h-t$; (b) $\log h-\log t$
 Fig. 8. (color online) Thickness of the interfacial Cu_6Sn_5 in Cu/Sn/Cu solder joints as a function of reflux time at 280 °C: (a) $h-t$; (b) $\log h-\log t$.

表1 不同反应条件下的 K 和 n 值
Table 1. K and n values under different reaction conditions.

Temperature/°C	Aging		Hot end		Cold end	
	$K/\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-n}$	n	$K/\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-n}$	n	$K/\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-n}$	n
250	0.76	0.49	0.56	0.31	0.40	0.74
280	1.09	0.46	1.27	0.20	0.27	0.94

的溶解, 而且提高了 Cu 原子在液态 Sn 中的扩散速率. 此外, 模拟结果表明 280 °C 回流时 Sn 层中的温度梯度 (40.0 °C/cm) 高于 250 °C 回流时的温度梯度 (35.33 °C/cm), 最终导致界面 Cu₆Sn₅ 的不对称生长更为明显, 如图 8 (a) 所示. 图 8 (b) 为拟合后的 $\log h\text{-}\log t$ 关系曲线, 焊点冷、热端界面 Cu₆Sn₅ 生长的时间指数 n 分别为 0.94 和 0.20, 则界面 IMC 的生长机理分别为反应控制和晶界扩散控制. 不同反应条件下的 K 和 n 值见表 1.

焊点界面 IMC 的生长主要取决于界面处的三种因素: 1) 原子向钎料中扩散的能力; 2) 界面处原子间的反应速率; 3) 界面 IMC 的溶解能力. 也就是说, 当流入界面 IMC 的原子通量大于流出界面 IMC 的原子通量, 界面 IMC 的厚度就会不断增大, 反之, 界面 IMC 的厚度就会减小.

等温时效时, 液态 Sn 中的 Cu 浓度会因两侧 Cu 基体的溶解迅速达到饱和, 而后由 Cu 基体溶解到 Cu₆Sn₅/Sn 界面处的 Cu 原子则主要与 Sn 反应, 不断形成新的界面 Cu₆Sn₅, 随着界面 Cu₆Sn₅ 的增厚, Cu 原子需要通过体扩散穿过 Cu₆Sn₅ 层到达 Cu₆Sn₅/Sn 界面, 而所需要的扩散时间不断增加. 因此, 在较长的等温时效过程中, 界面 Cu₆Sn₅ 生长符合抛物线规律, 时间指数接近 1/2, 其生长动力学由体扩散控制.

热台回流时, 焊点内存在温度梯度. 在热端, 大量由 Cu 基体溶解到 Cu₆Sn₅/Sn 界面处的 Cu 原子会快速向冷端迁移, 一方面只有少量 Cu 原子会与 Sn 反应形成新的界面 Cu₆Sn₅, 进而抑制了界面 Cu₆Sn₅ 的生长; 另一方面, 界面附近的液态 Sn 中具有较低的 Cu 浓度, 同时较薄的界面 Cu₆Sn₅ 存在易于 Cu 原子由 Cu 基体通过晶界扩散通道快速到达 Cu₆Sn₅/Sn 界面^[19], 这均会加速界面 Cu₆Sn₅ 及 Cu 基体的溶解消耗. 因此, 热端 Cu₆Sn₅ 生长动力学由晶界扩散控制, 时间指数接近 1/3, 符合抛物线规律, 且生长速率小于等温时效条件下的生长速

率. 在冷端, 大量 Cu 原子持续不断地由热端迁移到冷端 Cu₆Sn₅/Sn 界面, 界面附近的液态 Sn 中具有较高的 Cu 浓度, 一方面提高了 Cu 和 Sn 原子间的反应能力, 甚至会形成大量 Cu-Sn 型中程有序团簇, 促进了 IMC 的形核长大及在界面上的沉积, 进而加速了界面 Cu₆Sn₅ 的生长; 另一方面, 较高的 Cu 浓度和较厚的界面 IMC 层均会显著抑制 Cu 原子由冷端 Cu 基体向 Cu₆Sn₅/Sn 界面的扩散能力, 进而明显降低了冷端 Cu 基体的溶解. 因此, 冷端 Cu₆Sn₅ 生长动力学由反应速率控制, 时间指数接近 1, 符合直线规律, 且生长速率大于等温时效的生长速率. 温度梯度引起的 Cu 原子的定向迁移, 显著影响液-固界面反应行为, 改变了界面 IMC 的生长动力学.

当热台回流温度由 250 °C 升高到 280 °C, Cu 原子由热端向冷端迁移的驱动力增强, 迁移速率提高, 热端界面 Cu₆Sn₅ 生长被进一步抑制, 而冷端界面 Cu₆Sn₅ 生长则进一步加快, 焊点冷、热端界面反应的非对称性更加明显. 在 Cu/Sn/Cu 焊点的热迁移和界面反应过程中, Cu 为主导的扩散元素, 因此下面将基于 Cu 原子的扩散通量计算 Cu 原子在液态 Sn 中的传递热 Q^* 和热迁移驱动力.

4.2 Cu 原子在液态 Sn 中的传递热 Q^* 和热迁移驱动力

热迁移是温度梯度驱动的热流和扩散原子相互作用的结果. 根据菲克第一定律, 原子扩散的驱动力和原子通量由化学势梯度决定^[6]:

$$J = C\langle v \rangle = CMF = C \frac{D}{kT} \left(- \frac{\partial \mu}{\partial x} \right), \quad (4)$$

式中, J 为原子通量, C 为原子浓度, $\langle v \rangle$ 是原子迁移速度, $M = D/(kT)$ 为原子迁移率, F 为驱动力, D 为扩散系数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, x 为位移, μ 为化学势. 以温度梯度作为驱动力, 并定义 Q^* 为传递热, 则 μ 是 T 和 Q^* 的函数, 故热迁移原

子通量 J 可表示为

$$J = C \frac{D}{kT} \frac{Q^*}{T} \left(- \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (5)$$

由 (4) 和 (5) 式可知, Q^* 具有与 μ 相同的量纲, 代表每个原子的能量或热能. 此外, Q^* 的符号也可以由 (5) 式定义, 若原子由热端向冷端扩散, Q^* 为正, 反之, Q^* 为负. 根据 (4) 和 (5) 式, 热迁移驱动力 F_{TM} 可表示为

$$F_{TM} = \frac{Q^*}{T} \left(- \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (6)$$

由于从焊点热端迁移而来的 Cu 原子主要用于冷端界面 Cu_6Sn_5 生长, 同时热台回流 60 min 后冷端界面 Cu_6Sn_5 已较厚, 由冷端 Cu 基体溶解提供界面 Cu_6Sn_5 生长的通量则可以忽略不计. 因此, 可认为热台回流 60—120 min 期间冷端界面 Cu_6Sn_5 增厚 Δd 所需 Cu 原子通量全部来自于 Cu 原子的热迁移通量 J_{TM} , 则有

$$J_{TM} = \frac{\text{atoms}}{At} = \frac{6(\Delta d A) \rho N_A}{MAt}, \quad (7)$$

式中, A 为焊点横截面积, t 为热迁移时间, ρ 为 Cu_6Sn_5 密度, N_A 为阿伏伽德罗常数, M 为 Cu_6Sn_5 摩尔质量.

回流温度为 250 °C 和 280 °C 时, Δd 为 6.86 和 11.35 μm , 又 Cu_6Sn_5 的密度 $\rho = 8.28 \text{ g/cm}^3$ [22], 由 (7) 式计算得到 J_{TM} 分别为 5.85×10^{15} 和 9.67×10^{15} atoms/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$). 250 °C 时, 钎料层内的温度梯度为 35.33 °C/cm, Cu 在液态 Sn 中的扩散速率为 $3.16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [23], 溶解度为 1.25 wt.% [24], 根据 (5) 式得 Cu 原子在液态 Sn 中的摩尔传递热 Q^* 为 +14.44 kJ/mol. 同理, 280 °C 时, 钎料层内的温度梯度为 40.0 °C/cm, Cu 在液态 Sn 中的扩散速率为 $3.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [23], 溶解度为 1.67 wt.% [24], 计算得 Cu 原子在液态 Sn 中的摩尔传递热 Q^* 为 +14.11 kJ/mol, 与 250 °C 时相接近, 说明了计算的合理性.

根据 (6) 式, 可计算得到 250 °C 下 Cu 原子在液态 Sn 中的热迁移驱动力 F_L 为 $1.62 \times 10^{-19} \text{ N}$, 而 280 °C 下 F_L 为 $1.70 \times 10^{-19} \text{ N}$. 对比文献报道的金属原子在固态钎料中的热迁移驱动力 F_S 为 $4.14 \times 10^{-18} \text{ N}$ [8], $1.66 \times 10^{-18} \text{ N}$ (Cu) [12] 和 $1.0 \times 10^{-17} \text{ N}$ (Pb) [25], 可见 F_L 至少比 F_S 小一个数量级. 金属原子在液态钎料中的扩散速率远大于在固态钎料中的扩散速率, 因此钎焊过程中金属原子发生热迁移所需温度梯度也将小得多.

5 结 论

1) Cu/Sn/Cu 焊点在热台回流反应时发生由温度梯度驱动 Cu 原子热迁移现象. Cu 原子不断向焊点冷端热迁移, 导致焊点两端液-固界面反应产生非对称性. 在冷端, 热迁移加速了界面 Cu_6Sn_5 的生长, 而抑制了 Cu 基体的溶解; 在热端, 热迁移抑制了界面 Cu_6Sn_5 的生长, 而加速了 Cu 基体的溶解. 此外, Cu 原子的热迁移有效抑制了 Cu_3Sn 在 Cu_6Sn_5 /Cu 界面上的形成和生长.

2) 热迁移改变了焊点液-固界面 Cu_6Sn_5 的生长动力学. 等温时效界面 Cu_6Sn_5 生长的时间指数 n 接近于 1/2, 服从抛物线规律, 受 Cu 原子在界面 IMC 中的体扩散速率控制. 热迁移条件下, 冷端界面 Cu_6Sn_5 生长的时间指数 n 值接近于 1, 服从直线规律, 受 Cu-Sn 反应速率控制; 热端界面 Cu_6Sn_5 生长的时间指数 n 值接近于 1/3, 服从抛物线规律, 受 Cu 原子在界面 IMC 中的晶界扩散速率控制. 温度梯度越大, 热迁移对液-固界面反应的影响越明显.

3) 根据焊点冷端界面 Cu_6Sn_5 的生长变化获得 Cu 原子的热迁移通量, 计算出 250 °C 和 280 °C 下 Cu 原子在液态 Sn 中的摩尔传递热 Q^* 分别为 14.11 和 14.44 kJ/mol, 热迁移驱动力 F_L 分别为 1.62×10^{-19} 和 $1.70 \times 10^{-19} \text{ N}$, 比 Cu 原子在固态钎料中的热迁移驱动力 F_S 至少小一个数量级.

参考文献

- [1] Laurila T, Vuorinen V, Kivilahti J 2005 *Mater. Sci. Eng. R* **49** 1
- [2] Jia S, Wang X S, Ren H H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126201
- [3] Huang M L, Chen L D, Zhou S M, Zhao N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 198104 (in Chinese) [黄明亮, 陈雷达, 周少明, 赵宁 2012 物理学报 **61** 198104]
- [4] Hsiao H Y, Liu C M, Lin H W, Liu T C, Lu C L, Huang Y S, Chen C, Tu K N 2012 *Science* **336** 1007
- [5] Zhang J S, Wu Y P, Wang Y G, Tao Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4395 (in Chinese) [张金松, 吴懿平, 王永国, 陶媛 2010 物理学报 **59** 4395]
- [6] Chen C, Hsiao H Y, Chang Y W, Ouyang F Y, Tu K N 2012 *Mater. Sci. Eng. R* **73** 85
- [7] Ouyang F Y, Tu K N, Lai Y S, Gusak A M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 221906
- [8] Huang A T, Gusak A M, Tu K N, Lai Y S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 141911
- [9] Chuang Y C, Liu C Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 174105
- [10] Hsiao H Y, Chen C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 152105
- [11] Ouyang F Y, Kao C L 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 123525

- [12] Chen H Y, Chen C, Tu K N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 122103
- [13] Gu X, Chan Y C 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 093537
- [14] Ouyang F Y, Jhu W C, Chang T C 2013 *J. Alloy. Compd.* **580** 114
- [15] Guo M Y, Lin C K, Chen C, Tu K N 2012 *Intermetallics* **29** 155
- [16] Qu L, Zhao N, Ma H T, Zhao H J, Huang M L 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 204907
- [17] Zhao N, Pan X M, Ma H T, Wang L 2008 *Acta Metall. Sin.* **44** 467 (in Chinese) [赵宁, 潘学民, 马海涛, 王来 2008 金属学报 **44** 467]
- [18] Zhao N, Huang M L, Ma H T, Pan X M, Liu X Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 086601 (in Chinese) [赵宁, 黄明亮, 马海涛, 潘学民, 刘晓英 2013 物理学报 **62** 086601]
- [19] Gusak A M, Tu K N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 115403
- [20] Yu D Q, Wu C M L, Law C M T, Wang L, Lai J K L 2005 *J. Alloy. Compd.* **392** 192
- [21] Dybkov V I 1998 *Growth Kinetics of Chemical Compound Layers* (Cambridge: Cambridge International Science Publishing) pp28–37
- [22] Frederikse H P R, Fields R J, Feldman A 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 2879
- [23] Cahoon J R 1997 *Metall. Mater. T. A* **28** 583
- [24] Shim J H, Oh C S, Lee B J, Lee D N 1996 *Z. Metallkd.* **87** 205
- [25] Dan Y, Wu B Y, Chan Y C, Tu K N 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 043502

Effect of thermomigration on the growth kinetics of Cu_6Sn_5 at liquid-solid interfaces in Cu/Sn/Cu solder joints*

Zhao Ning[†] Zhong Yi Huang Ming-Liang Ma Hai-Tao Liu Xiao-Ping

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 5 January 2015; revised manuscript received 1 April 2015)

Abstract

With the continuous miniaturization of electronic packaging, micro bumps for chip interconnects are smaller in size, and thus the reliability of interconnects becomes more and more sensitive to the formation and growth of intermetallic compounds (IMCs) at liquid-solid interface during soldering. Thermomigration (TM) is one of the simultaneous heat and mass transfer phenomena, and occurs in a mixture under certain external temperature gradient. In the process of interconnection, micro bumps usually undergo multiple reflows during which nonuniform temperature distribution may occur, resulting in TM of metal atoms. Since the interdiffusion of atoms between solders and under bump metallization (UBM) dominates the formation of interfacial IMCs, TM which enhances the directional diffusion of metal atoms and induces the redistribution of elements, will markedly influence the growth behaviors of interfacial IMCs and consequently the reliability of solder joints. The diffusivity of atoms in liquid solder is significantly larger than that in solid solder and in consequence a small temperature gradient may induce the mass migration of atoms. As a result, the growth of interfacial IMCs becomes more sensitive to temperature difference between solder joints in soldering process. So far, however, few studies have focused on liquid state TM in solder joints, and the growth kinetics of interfacial IMCs under TM during soldering is still unknown to us. In this study, Cu/Sn/Cu solder joints are used to investigate the migration behavior of Cu atoms and its effect on the growth kinetics of interfacial Cu_6Sn_5 under temperature gradients of $35.33\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ at $250\text{ }^\circ\text{C}$ and $40.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ at $280\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. TM experiments are carried out by reflowing the Cu/Sn/Cu interconnects on a hot plate at $250\text{ }^\circ\text{C}$ and $280\text{ }^\circ\text{C}$ for different durations. For comparison, isothermal aging experiments are conducted in a high temperature chamber under the same temperatures and reaction durations. During isothermal aging, the growth of interfacial Cu_6Sn_5 follows a parabolic law and is controlled by bulk diffusion. Under the temperature gradient, asymmetrical growth of interfacial Cu_6Sn_5 is observed between cold and hot ends. At the cold end, the growth of the interfacial Cu_6Sn_5 is significantly enhanced and follows a linear law, indicating a reaction-controlled growth mechanism; while at the hot end, the growth of the interfacial Cu_6Sn_5 is inhibited and follows a parabolic law, indicating a diffusion-controlled growth mechanism. The dissolved Cu atoms from the Cu substrate at the hot end are driven to migration toward the cold end by temperature gradient, providing the Cu atomic flux for the fast growth of the interfacial Cu_6Sn_5 at the cold end. With the variation of the measured thickness of Cu_6Sn_5 IMC at the cold end and the simulated temperature gradients, the molar heat of transport Q^* of Cu atoms in molten Sn is calculated to $+14.11\text{ kJ/mol}$ at $250\text{ }^\circ\text{C}$ and $+14.44\text{ kJ/mol}$ at $280\text{ }^\circ\text{C}$. Accordingly, the driving forces of thermomigration in molten solder F_L are estimated to be $1.62 \times 10^{-19}\text{ N}$ and $1.70 \times 10^{-19}\text{ N}$, respectively.

Keywords: solder, thermomigration, interfacial reaction, intermetallic compound

PACS: 66.10.-x, 68.08.-p, 68.35.bd, 81.20.Vj

DOI: 10.7498/aps.64.166601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51301030) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. DUT14QY45).

[†] Corresponding author. E-mail: zhaoning@dlut.edu.cn