

# 微尺寸 SnAg 凸点的制备技术及其互连可靠性\*

林小芹<sup>1,2,†</sup> 朱大鹏<sup>1,2</sup> 罗 乐<sup>1</sup>

(1 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 用电镀法制备了尺寸小于  $100\mu\text{m}$  的面阵列 Sn-3.0Ag 凸点. 芯片内凸点的高度一致性约 1.42%,  $\Phi 100\text{mm}$  硅圆片内的高度一致性约 3.57%, Ag 元素在凸点中分布均匀. 研究了不同回流次数下 SnAg/Cu 的界面反应和孔洞形成机理, 及其对凸点连接可靠性的影响. 回流过程中 SnAg 与 Cu 之间  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相的生长与奥氏熟化过程相似. SnAg/ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  界面中孔洞形成的主要原因是相转变过程中发生的体积缩减. 凸点的剪切强度随着回流次数的增多而增大, 且多次回流后 SnAg/Cu 界面仍然结合牢固.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$  平直界面中形成的孔洞对凸点的长期可靠性构成威胁.

**关键词:** SnAg; 凸点; 金属间化合物; 孔洞; 可靠性; 多次回流

**PACC:** 8140 **EEACC:** 0170G

**中图分类号:** TN3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)01-0168-06

## 1 引言

随着电子产品向轻、薄、短、小且功能多样性发展, 对高密度电子封装提出了新的要求. 倒装焊封装技术 (flip chip on board, FCOB) 可达到 90% 以上的封装密度, 是高密度封装的主流发展趋势之一. 凸点制备作为倒装焊的关键技术之一引起广泛关注. 微小型化需求使凸点尺寸的研究向小于  $100\mu\text{m}$  发展. 因此, 尺寸小于  $100\mu\text{m}$  的倒装凸点的制备十分关键.

电子制造业实行无铅化势在必行, 而我国的无铅化研究起步较晚, 因此, 开展相关研究尤其是无铅凸点的研究迫在眉睫<sup>[1~3]</sup>. Sn-Ag 无铅合金因其抗蠕变性能以及抗热疲劳性能优越成为替代传统铅锡合金的最受关注的合金之一<sup>[4]</sup>. 电镀法是制备实用化凸点的基本方法, 其产量高、成本低, 可制作尺寸小、均一性好的凸点, 因而发展前景广阔<sup>[5]</sup>. 目前, 国内外对 SnAg 合金凸点电镀的研究已经展开<sup>[6~8]</sup>, 但是针对小尺寸 SnAg 凸点的电镀制备以及多次回流下的可靠性报道甚少, 而国内在这方面的研究几乎是空白. 凸点在多级组装以及返工过程中需要经过多次回流, 其可靠性是一个值得关注的问题<sup>[9,10]</sup>. 本文采用电镀方法, 在 TiW/Cu UBM 上制备了尺寸小于  $100\mu\text{m}$  的面阵列 Sn-3.0Ag 凸点. 研究了不同回流次数下 SnAg 与 UBM 之间的界面反应以及孔洞形成机理, 并讨论了其对凸点互连可靠性的影响.

## 2 实验

SnAg 凸点的制备过程如下: (1) 选用  $\Phi 100\text{mm}$  p 型 (100) 硅片, 进行清洗后热氧化; (2) 溅射  $0.6\mu\text{m}$  的 Al 膜, 光刻并腐蚀出图形; (3) 等离子体增强化学气相沉积

(PECVD) 钝化层  $\text{SiO}_2$ , 光刻出图形, 用反应离子刻蚀 (RIE)  $\text{SiO}_2$ , 留出 Al 焊盘窗口; (4) 溅射 TiW/Cu 层; (5) 涂覆并光刻 9260 型厚胶; (6) 电镀 Cu 层; (7) 电镀 SnAg 合金; (8) 去除厚胶并腐蚀 TiW/Cu 层; (9) 回流凸点成球. 采用甲基磺酸盐电镀液进行 SnAg 合金的电镀, 阳极为 99.95% 的纯锡, 镀液中的银盐溶液提供了 SnAg 合金中的微量 Ag 成分. 电镀温度约为  $25^\circ\text{C}$ , 电流密度为  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ , 电镀速率约  $3\sim 4\mu\text{m}/\text{min}$ . 选用 Alpha 公司的 RF800 免清洗助焊剂. 凸点回流成球在氮气气氛保护下的五段温区回流炉 (falcon 8500) 中进行, 峰值回流温度为  $260^\circ\text{C}$ , 每段温区的温度分别为  $100, 150, 220, 260$  和  $80^\circ\text{C}$ , 回流时间均为 30s, 冷却速率约  $4^\circ\text{C}/\text{s}$ . 对凸点分别进行 1, 3, 6 和 13 次回流. 在光学显微镜下对凸点截面进行金相观察. 采用 Hitachi S-4700 型扫描电镜及其能谱仪对 SnAg/Cu 界面进行显微组织观察及元素分析. 凸点的剪切测试在 Dage4000 上进行, 剪切速度为  $100\mu\text{m}/\text{s}$ , 剪切高度为  $15\mu\text{m}$ , 并采用扫描电镜对剪切面进行观察.

## 3 结果与讨论

### 3.1 凸点形貌与成分

电镀后回流得到的 SnAg 凸点形貌如图 1 所示. 从图中可以看出, 面阵列  $13\times 13$  的 SnAg 凸点表面圆滑, 尺寸均匀.  $\Phi 100\text{mm}$  圆片内凸点的高度为  $70.4\mu\text{m} \pm 3.0\mu\text{m}$ , 高度标准差为  $2.7\mu\text{m}$ . 根据一致性的定义:  $[(\text{最大值} - \text{最小值}) / (\text{最大值} + \text{最小值})] \times 100\%$ , 计算出芯片内凸点的高度一致性为 1.42%,  $\Phi 100\text{mm}$  圆片内的凸点高度一致性为 3.57%. 由能谱分析结果 (图 2 所示) 可知, 经回流后的凸点截面 Ag 的含量为 2.98wt%.

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 60676061)

† 通信作者. Email: linqx@mail.sim.ac.cn

2007-06-16 收到, 2007-09-13 定稿

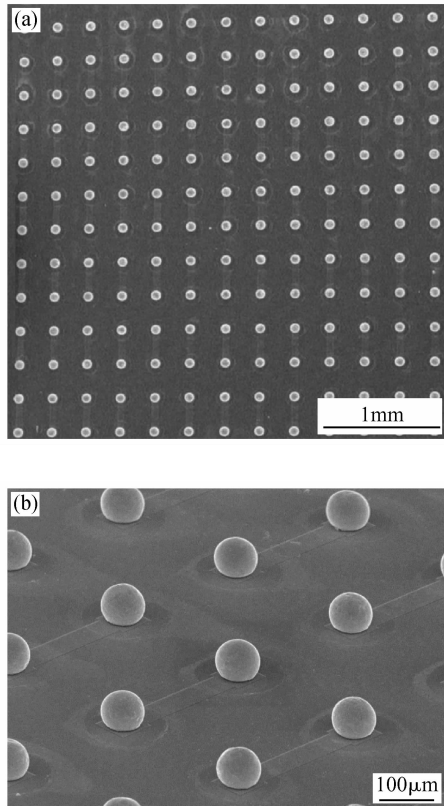
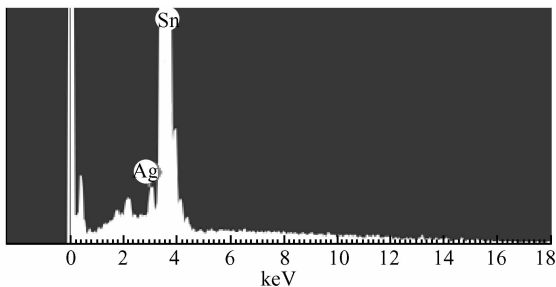


图 1 回流后 SnAg 凸点的形貌 (a) 13×13 面阵列;(b)局部放大图  
Fig.1 Morphology of SnAg solder bumps after reflow (a) 13×13 area array;(b) Local magnification of (a)

图 3 为凸点截面 Ag 元素的面扫描图,从图中可以看出 Ag 元素在凸点中分布均匀.同一批实验圆片中任意 3 个凸点截面 Ag 含量为 2.96%,2.98%和 2.99%,而 3 批实验圆片中任意凸点截面 Ag 含量分别为 2.94%,2.98%和 3.01%.以上研究结果表明,电镀工艺制备出了表面圆滑、高度一致性好、尺寸均匀且小于 100μm 的 Sn-3.0Ag 凸点.



元素	重量百分比/%	原子百分比/%
Ag L	2.98	3.27
Sn L	97.02	96.73
总量	100.00	

图 2 焊料凸点截面的能谱分析结果  
Fig.2 EDAX of cross-sectional surface of the solder bump

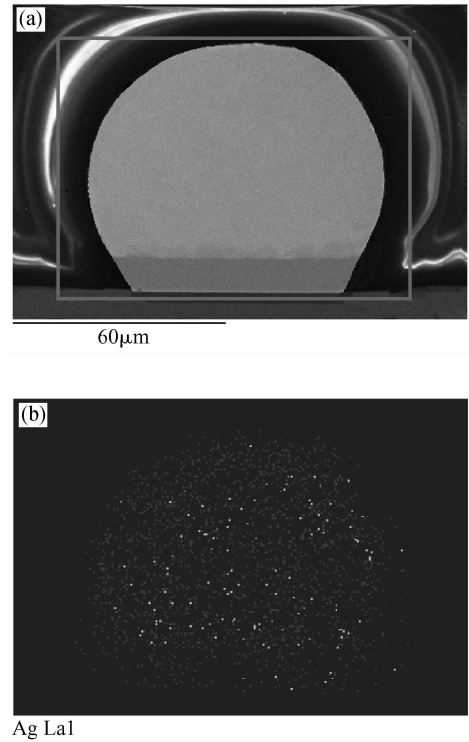


图 3 凸点截面的 SEM 和 EDX 图 (a) SEM 图;(b) Ag 元素分布图  
Fig.3 SEM and EDX images of cross-section of solder bumps (a) SEM image;(b) EDX mapping of Ag

### 3.2 SnAg/UBM 界面的 IMC 和孔洞

经不同回流次数后,Sn-3.0Ag 凸点截面的金相照片如图 4 所示.从图中可以看出,回流后焊料/铜界面形成了锯齿状金属间化合物.图 5 为经过 13 次回流后凸点界面的微观形貌,图中位置 1 的能谱分析结果显示,Cu 与 Sn 的原子百分比为 55.76 : 44.24,表明该 IMC 层为 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>(η 相).结合图 4 和图 5 可知,随着回流次数的增多,细小且孤立的 η 相的数量逐渐减小并粗化,η 相的厚度增加.这是因为在焊料熔融过程中,Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 颗粒的生长与奥氏熟化(ripening)过程相似,即大颗粒长大而小颗粒消失<sup>[11,12]</sup>.回流过程包括短时间的固-液扩散和固-固扩散过程.在液态 Sn 基焊料中 Cu 的扩散系数  $D$  高达  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ <sup>[13,14]</sup>,而采用 Arrhenius 公式计算可知,在 80℃~200℃ 之间 Cu 在固态 Sn 基焊料中的扩散系数  $D$  为  $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ <sup>[11]</sup>,前者比后者高出了 6~7 个数量级.这说明了 Cu 的固-液扩散过程在回流中起主要作用,多次回流过程可看作为单一的回流焊过程.每次回流时焊料的熔融时间为 30s.总回流时间 = 回流次数 × 30s.根据金属间化合物生长动力学公式:

$$(X - X_0) = kt^n \quad (1)$$

其中  $k$  为常数; $t$  为时间; $X_0$  为 IMC 的初始厚度(这里, $X_0 = 0$ ),Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 相随回流焊时间的生长可拟合成一条时间指数  $n$  为 0.3 的直线.这与 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 相奥氏熟化生长的动力学曲线的时间指数 1/3 相近,表明回流过程中 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 层的生长为奥氏熟化(ripening)过程.

图 5 中位置 2 的能谱分析结果显示,Cu 与 Sn 的原

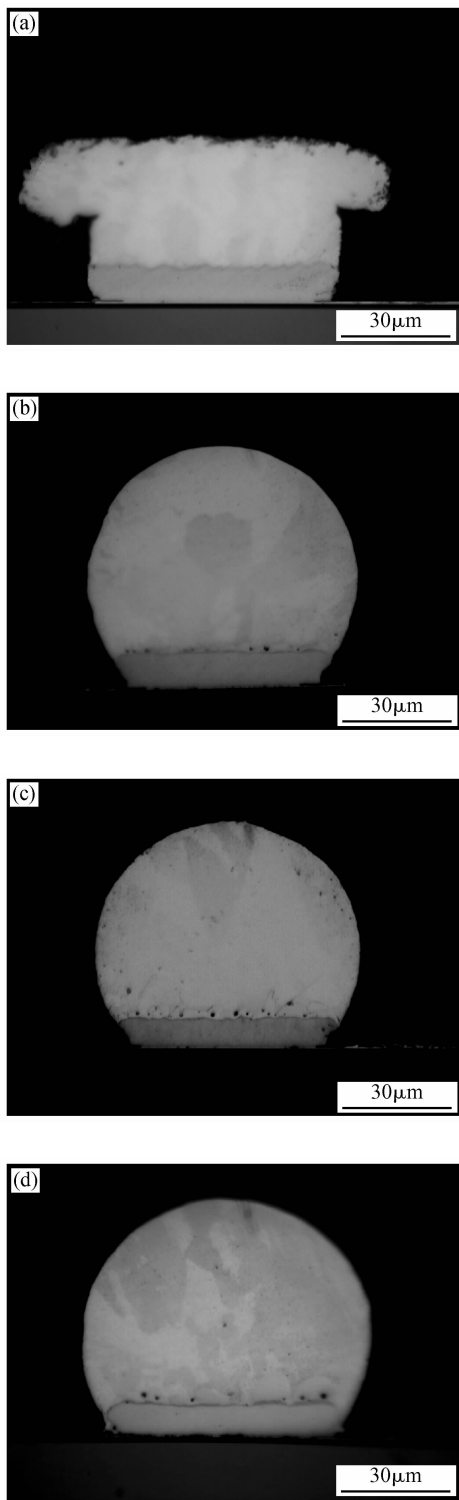


图 4 不同回流次数下 SnAg 凸点截面的金相照片 (a) 回流前;(b) 1 次回流;(c) 6 次回流;(d) 13 次回流

Fig.4 Metallographic images of cross-sections of SnAg solder bumps with reflow times (a) As plated reflow;(b) 1 time reflow;(c) 6 times reflow;(d) 13 times reflow

子百分比为 61.54 : 38.46, 表明该处的金属间化合物含有 22.2% 的  $Cu_3Sn$  和 77.8%  $Cu_6Sn_5$ . 凸点回流 13 次后界面的线扫描分析如图 6 所示, 从图中可以看出, Sn 在 SnAg/ $Cu_6Sn_5$  界面和  $Cu_6Sn_5$ / $Cu$  界面处的氧浓度都发生了突变, 而 Cu 的氧浓度在界面处的变化却是连续

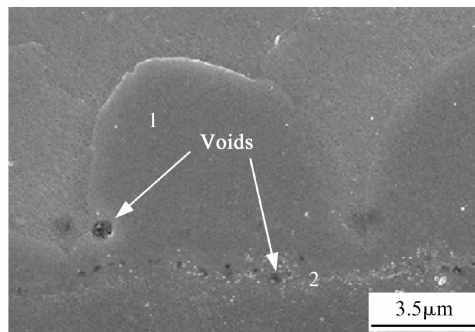
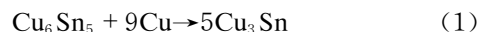


图 5 回流 13 次后 SnAg 焊料与 Cu 之间的界面形貌

Fig.5 Micrographs of cross-sections through the SnAg solder/Cu interface after 13 times reflow

的. 这是因为 Cu 是扩散的主要元素, 随着扩散的进行, 在  $Cu_6Sn_5$ / $Cu$  的界面处, 当 Cu 扩散至  $Cu_6Sn_5$  相内的含量超过 Cu 在  $Cu_6Sn_5$  中的饱和氧浓度时, 在高的反应活化能下 Cu 与  $Cu_6Sn_5$  反应生成  $Cu_3Sn$ :



从图 4 可以看出回流前 SnAg 凸点的焊料/焊盘界面中没有出现孔洞, 随着回流次数的增多, SnAg/ $Cu_6Sn_5$  界面中出现了孔洞且有所长大. 经过 13 次回流后的凸点中焊料和 IMC 界面中出现了两种孔洞, 如图 5 所示. 一种孔洞的尺寸为  $1 \sim 3\mu m$ , 主要出现在 SnAg/ $Cu_6Sn_5$  的锯齿状界面中或者  $Cu_6Sn_5$  层内, 如图 6 所示. 另一种孔洞的尺寸小于 500nm, 主要出现在  $Cu_6Sn_5$ / $Cu$  的平直界面中. 点阵参数的数据表明, 纯 Sn 与 Cu 反应生成  $Cu_6Sn_5$  时, 体积将缩减了 5%<sup>[15]</sup>. 而理论上纯 Sn 与 Cu 生成  $Cu_3Sn$  时, 体积缩减 8.5%<sup>[16,17]</sup>. 因此, 可以认为在凸点回流过程中相转变引起的体积缩减是孔洞形成的主要原因. 当然, 相变过程是伴随着互

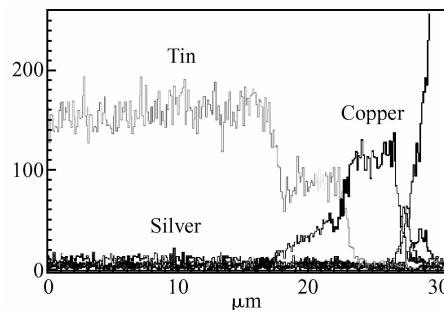
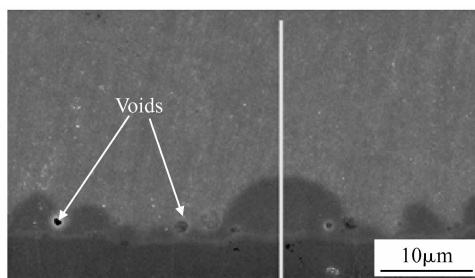


图 6 回流 13 次后凸点 IMC 界面的线扫描图

Fig.6 Line scan map of electro-probe crossing interfacial IMC after 13 times reflow

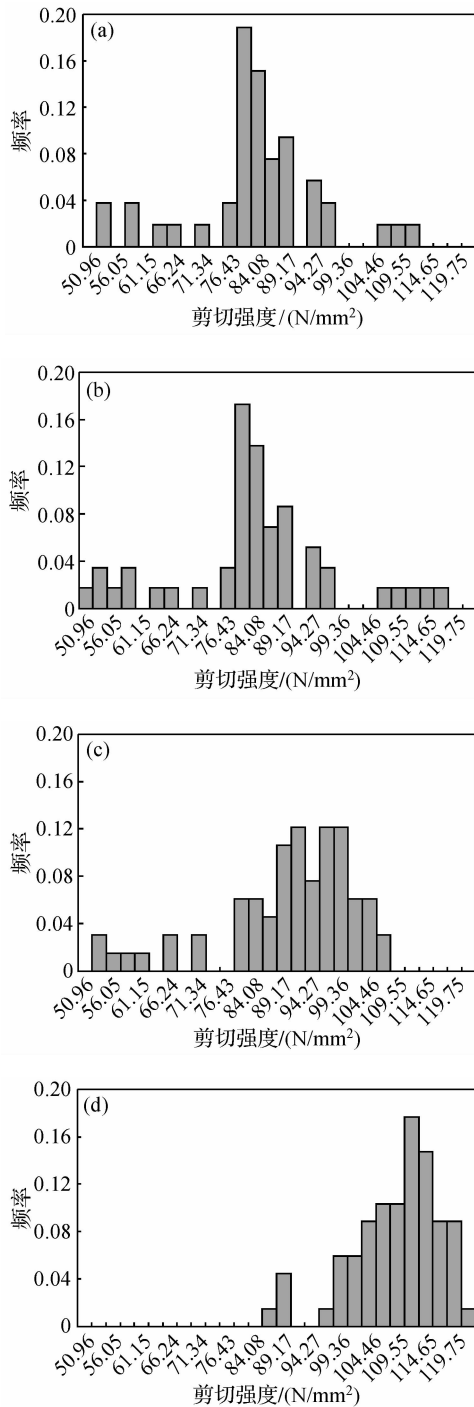


图 7 不同回流次数下的剪切强度分布图 (a) 1 次回流; (b) 3 次回流; (c) 6 次回流; (d) 13 次回流

Fig.7 Shear strength distribution of the solder bumps with reflow times (a) 1 time reflow; (b) 3 times reflow; (c) 6 times reflow; (d) 13 times reflow

连界面两侧的原子互扩散和形成 IMC, 因此柯肯达尔效应是存在的. 但由于回流过程经历的时间短, 因此由 Sn 和 Cu 原子互扩散速率不一致引起的柯肯达尔效应对孔洞形成的贡献是很小的. 回流时  $Cu_6Sn_5$  颗粒的生长为奥氏熟化过程. 在此过程中体积缩减形成的孔洞会沿着小颗粒  $Cu_6Sn_5$  的界面迁移而出, 或者残留在大颗粒  $Cu_6Sn_5$  中, 因此, 多次回流后孔洞出现在 SnAg/ $Cu_6Sn_5$

表 1 SnAg 凸点经多次回流后的剪切测试结果

Table 1 Shear test results of SnAg solder bumps under multiple reflow

回流次数	1	3	6	13
凸点数	56	58	66	68
平均剪切强度/(N/mm <sup>2</sup> )	80.10	81.64	91.14	108.16
标准差 $\sigma$	3.91	4.99	4.12	3.17

相界面或者  $Cu_6Sn_5$  相中. 由于  $Cu_3Sn$  是在  $Cu_6Sn_5$  形成的前提下才可生成, 它的形成是  $Cu_6Sn_5$  相和 Cu 之间发生固-固扩散的结果. 因此, 两相转变成  $Cu_3Sn$  时发生的体积缩减产生的孔洞小而且分散. 值得注意的是, 与 SnAg/ $Cu_3Sn$  的锯齿状界面相比, 由于没有了啮合作用, 平直的  $Cu_3Sn$ /Cu 界面处孔洞的聚集与长大更有可能削弱凸点的界面强度.

### 3.3 SnAg 凸点的剪切强度

不同回流次数下凸点的剪切强度分布如图 7 所示. 图中横坐标表示单位剪切强度间隔 (即单位剪切力间隔/剪切面积), 纵坐标表示落于每个剪切强度间隔内的凸点数量. 从图 7 可以看出, 当回流次数不多时, 凸点剪切强度的分布范围比较宽, 剪切强度分布图变化不大. 随着回流次数增多, 剪切强度分布图的峰值位置向右移动而且分布范围变窄, 即随着回流次数的增多剪切强度提高, 波动范围减小, 标准差减小. 这是因为凸点的界面结合强度高, 剪切断裂面发生在  $Sn_3Ag$  焊料球内部, 而回流过程形成了脆且硬的  $\eta$  相,  $\eta$  相较  $Sn_3Ag$  焊料的本身强度高, 所以当剪切面经过  $Cu_6Sn_5$  相时剪切强度值提高. 当回流次数不多时, 形成的  $\eta$  相少且为不规则的锯齿状, 所以凸点的剪切强度分布较宽. 随着回流次数增多, 形成的  $Cu_6Sn_5$  层增厚且趋于平直化, 剪切经过  $Cu_6Sn_5$  相的面积大且相近, 因此剪切强度值大大提高且分布范围变窄. 另一方面, 凸点在回流过程中的冷却速率快, 形成的组织结构细小使得机械强度提高, 所以实验结果中的凸点剪切强度较高. 不同回流次数下凸点的剪切实验结果如表 1 所示. 从表中可知, 一次回流后凸点的平均剪切强度为  $80.10N/mm^2$ , 13 次回流后凸点的平均剪切强度为  $108.16N/mm^2$ , 较 1 次回流后的强度提高了 35%. 多次回流后凸点界面形成的锯齿状  $Cu_6Sn_5$  相长大, 使该相与焊料之间的啮合作用增强, 提高了凸点可靠性. 标准差随着回流次数的增多而减小, 与图 7 的分析一致.

图 8 为 1 次回流和 13 次回流后 SnAg 凸点的剪切断面形貌图, 由图可以看出, 剪切断面都发生在 SnAg 焊料内部, 断面呈现划痕现象, 可见凸点失效为韧性断裂. 这说明多次回流后 UBM/芯片界面以及 UBM/SnAg 焊料界面的结合仍然很牢固. 凸点中出现的孔洞并没有显著地削弱焊点界面的强度, 这是因为孔洞分散在  $Cu_6Sn_5$ /SnAg 焊料的锯齿状界面上, 所以对界面强度的影响并不大, 而锯齿状  $Cu_6Sn_5$  与焊料之间的啮合作用比孔洞对凸点界面的结合强度影响更大. 但是, 随

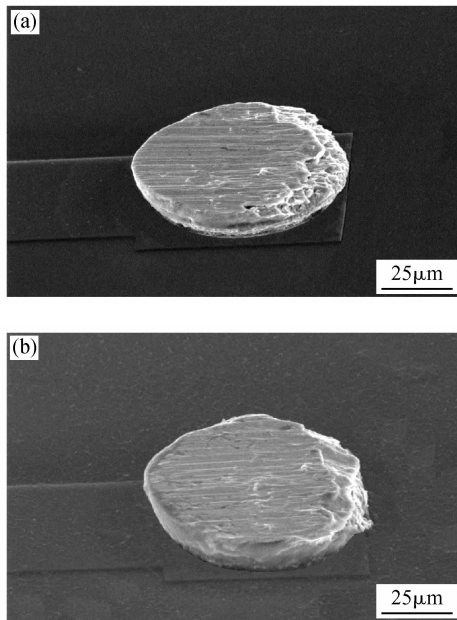


图 8 SnAg 凸点的剪切面 (a) 1 次回流; (b) 13 次回流

Fig.8 Shear plane of SnAg solder bumps (a) 1 time reflow; (b) 13 times reflow

着凸点在实际环境中的使用,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  会在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$  界面不断形成, 孔洞在该界面会发生积聚与长大<sup>[10]</sup>. 因此, 从长期服役来看,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$  界面将对凸点的可靠性构成一定的威胁.

## 4 结论

(1) 采用电镀工艺成功制备了  $13 \times 13$  面阵列 Sn-3.0Ag 凸点, 凸点表面圆滑, 高度为  $70\mu\text{m}$ , 直径为  $90\mu\text{m}$ , 芯片内的高度一致性为 1.42%,  $\Phi 100\text{mm}$  硅圆片内的高度一致性为 3.57%, Ag 元素在 SnAg 凸点中分布均匀.

(2) 金属间化合物的厚度随着回流次数的增多而增加, 锯齿状  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  相的生长机理为奥氏熟化过程. 经过多次回流后, 凸点界面出现两种孔洞, 其中一种尺寸为  $1 \sim 3\mu\text{m}$ , 位于 SnAg/ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  的锯齿状界面; 另一种尺寸小于  $500\text{nm}$ , 位于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$  界面. 回流过程中孔洞形成的主要原因是相转变过程中发生的体积缩减.

(3) 凸点的剪切强度随着回流次数的增多而提高, 一次回流后强度为  $80.10\text{N}/\text{mm}^2$ , 13 次回流后强度为  $108.16\text{N}/\text{mm}^2$ , 提高了 35%. 剪切断面发生在凸点内部

为韧性断裂. 多次回流后 SnAg/Cu 界面仍然结合牢固.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$  平直界面中形成的孔洞对凸点的长期可靠性构成威胁.

## 参考文献

- [1] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics. *Mater Sci Eng*, 2000, 27: 95
- [2] Evely V, Ganesan S, Fukuda Y, et al. WEEE, RoHS, and what you must do to get ready for lead-free electronics. *Proc 6th International Conference on Electronics Packaging Technology*, Shenzhen, 2005: 27
- [3] Schmidt H. Europe enters 'age of lead-free electronics'. *Adv Pack*, 2004, 13: 6
- [4] Mavoori H, Chin J, Vaynman S, et al. Creep, stress relaxation, and plastic deformation in Sn-Ag and Sn-Zn eutectic solders. *J Electron Mater*, 1997, 26(7): 783
- [5] Lau J H. *Flip chip technologies*. New York: McGraw Hill, 1996
- [6] Shih R L H, Lau D Y K, Kwok R W M, et al. Reliability of interfaces for lead-free solder bumps. *Proc 5th International Conference on Thermal and Mechanical Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems*, EuroSimE, Belgium, 2004: 615
- [7] Beica R, Wang K, Brown N. Tin-silver electroplating of Pb-free wafer bumps. *Proc of SPIE-The International Society for Optical Engineering, International Symposium on Microelectronics*, Boston, USA, 2003: 835
- [8] Schlesinger M, Paunovic M. *Modern electroplating*. Wiley Interscience, USA, 2000
- [9] Tu K N, Zeng K. Tin-lead (SnPb) solder reaction in flip chip technology. *Mater Sci Eng*, 2001, R34: 1
- [10] Zeng K, Stierman R, Chiu T C, et al. Kirkendall void formation in eutectic SnPb solder joint on bare Cu and its effect on joint reliability. *J Appl Phys*, 2005, 97(2): 24508/1
- [11] Yao J H, Elder K R, Guo H, et al. Theory and simulation of ostwald ripening. *Phys Rev B*, 1993, 47(21): 14110
- [12] Kim H K, Tu K N. Kinetic analysis of the soldering reaction between eutectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening. *Phys Rev B*, 1996, 53(23): 16027
- [13] Hu C K, Huntington H B, Gruzalski G R. Atom motion of copper dissolved in lead-tin alloys. *Phys Rev B*, 1983, 28(2): 579
- [14] Mei Z, Sunwoo A J, Morris J W. Analysis of low-temperature intermetallic growth in copper-tin diffusion couples. *Metall Trans A*, 1992, 23A(3): 857
- [15] Chan Y C, Tu P L, Tang C W, et al. Reliability studies of micro BGA solder joints-effect of Ni-Sn intermetallic compound. *IEEE Trans Adv Pack*, 2001, 24(1): 25
- [16] Watanabe Y, Fujinaga Y, Iwasaki H. Lattice modulation in the long-period superstructure of  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . *Acta Cryst*, 1983, B39: 306
- [17] Kim H K, Liou H K, Tu K N. Three-dimension morphology of a very rough interface formed in the soldering reaction between eutectic SnPb and Cu. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(18): 2337

## Micro-Sized SnAg Solder Bumping Technology and Bonding Reliability\*

Lin Xiaoqin<sup>1,2,†</sup>, Zhu Dapeng<sup>1,2</sup>, and Luo Le<sup>1</sup>

(1 *Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*)

(2 *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** Experiments were carried out to investigate an area-array SnAg alloy electroplating solder bumping process with a bump size of less than  $100\mu\text{m}$ . Sn-3.0Ag solder bumps with smooth and shiny surfaces, uniform distribution of Ag atoms, the height uniformity within the chip, and over  $\Phi 100\text{mm}$  wafer about 2.03% and 5.12% were fabricated. The intermetallic compound and microvoids at the SnAg/Cu interface as a function of the reflow times and their effects on the bonding reliability of solder bumps were studied. The scalloped  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  phase grew by a ripening process during multi-reflow. Volume shrinkage during phase transformation was believed to be the main reason for the formation of voids. The average shear strength of solder bumps increased as the reflow time increased. The combination of SnAg on TiW/Cu UBM was reliable under multi-reflow. Voids showed no significant impacts on the solder bonds in this study. Voids at the layered  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$  interface would be a threat to the reliability of solder bumps.

**Key words:** SnAg; solder bump; intermetallic compound; voids; reliability; multi-reflow

**PACC:** 8140

**Article ID:** 0253-4177(2008)01-0168-06

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60676061)

† Corresponding author. Email: linqx@mail.sim.ac.cn

Received 16 June 2007, revised manuscript received 13 September 2007