

文章编号: 1004-0609(2004)07-1139-05

SnPb 钎料熔滴与 Au/Ni/Cu 焊盘的反应过程^①

李福泉¹, 王春青¹, 田德文¹, 田艳红¹, P. Liu²

(1. 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 香港先进自动器材有限公司(ASM), 香港)

摘 要: 研究了熔融的 SnPb 钎料由固定高度滴落到 Au/Ni/Cu 焊盘上的温度变化过程和界面反应情况。结果表明: 对钎料熔滴到达焊盘瞬时的接触温度, 熔滴初始温度是其主要影响因素, 而高度变化对其影响不大。钎料与焊盘界面产生的金属间化合物形态受钎料熔滴初始温度影响很大。随着滴落钎料初始温度的提高, 界面层由 Au 层基本不反应, 变为形成了连续层状 AuSn₂ 及针状 AuSn₄。当初始温度升高到 450 ℃时, AuSn₂ 完全转化为 AuSn₄, 棒状 AuSn₄ 生长极为明显, 在离界面不远的钎料里发现细小的 AuSn₄。由计算推出界面反应的时间约为 6 ~ 7 ms, 在如此短的时间内, 发生 Au 的溶解和 Au-Sn 化合物的形成, 其原因在于 Au 在熔融钎料中溶解速度随温度变化的特殊性。

关键词: 钎料熔滴; 凸点; 接触温度; 金属间化合物; 溶解速率

中图分类号: TG 111

文献标识码: A

Interfacial reaction between molten 63Sn37Pb droplet and Au/Ni/Cu pad

LI Fu-quan¹, WANG Chun-qing¹, TIAN De-wen¹, TIAN Yan-hong¹, P. Liu²

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. ASM Assembly Automation Ltd, Hong Kong, China)

Abstract: Temperature variation of solder droplet, interfacial reaction between molten SnPb droplet and Au/Ni/Cu pad were investigated. The 63Sn37Pb solder ball was heated to the specific temperature above melting point and then dropped to the pad from a certain height. The results show that the instantaneous temperature of solder droplet when it reached the pad is mainly determined by the initial temperature. The morphology of intermetallic compounds is strongly influenced by initial temperature of solder droplet. With the increasing initial temperature, a continuous AuSn₂ and needle-like AuSn₄ formed at the interface. When the temperature reached 450 ℃, all AuSn₂ converted into AuSn₄. Rod-like AuSn₄ grew strongly, some tiny AuSn₄ distributed inside the solder near the interface. The interfacial reaction time is about 6~7 ms, during which Au is quickly dissolved into molten solder forming Au-Sn intermetallic compounds. This process attributed to the discontinuity in the dependence of the dissolution rate of gold on temperature in molten eutectic SnPb solder.

Key words: solder droplet; bump; instantaneous temperature; intermetallic compounds; dissolution rate

球栅阵列、倒扣封装已经逐步成为高密度微电子封装的主流, 其关键技术之一是凸点制作, 凸点的特性直接影响到封装的可靠性。最常采用的凸点

材料为 Sn/Pb 合金, 目前常用的凸点制作技术一般采用蒸镀、电镀、印刷、拾放等方法将钎料合金、钎料膏、钎料球等预先置于基板上的凸点下金属化

① 收稿日期: 2003-10-16; 修订日期: 2004-04-19

作者简介: 李福泉(1972-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 李福泉, 电话: 0451-86418359; E-mail: lifuquan@hit.edu.cn

层上, 然后采用加热使钎料合金重熔形成接近圆球形的凸点^[1~7]。以上方法潜在的问题是钎料合金的放置过程中工具可能会对芯片表面产生损伤, 由于需要掩模或模板, 从而增加了制造成本; 而随后的加热过程会对芯片或封装产生热的影响。将一定量熔融的钎料液滴(以下简称熔滴)滴落到金属化焊盘上, 利用熔滴所携带的热量加热焊盘并形成凸点, 使钎料合金分配和加热过程同时进行, 生产效率高; 同时没有工具的接触也就避免了对芯片表面的损伤; 而且加热是局部的, 对芯片或封装整体没有加热影响。通过对熔滴的数字控制可达到对凸点形成位置的精确控制, 降低成本, 控制灵活, 是一类新型的凸点制作方法, 其熔滴的产生有多种形式^[8~11]。对此类凸点制作方法, 熔滴的滴落高度和熔滴初始温度是 2 个重要参数。

本文作者对 Sn/Pb 钎料熔滴滴落前后的温度变化进行了计算, 以确定滴落高度和初始温度对熔滴与焊盘接触瞬间的温度(接触温度)的影响。对钎料与焊盘形成稳定冶金连接的初始温度条件进行了实验测试。对不同初始温度条件下结合界面的金属学形态及其反应机理进行了分析。这些基础问题的研究结果对凸点制作设备的研制和制作工艺规范的确定具有指导意义。

1 实验

图 1 所示为实验装置示意图。图 2 所示为最终形成的凸点结构。凸点的形成过程为: 一定质量的钎料被熔化, 从一定的高度滴落到焊盘上的 UBM 金属化层上, 焊盘被熔滴所携带的热量加热到钎料的熔点温度以上, 钎料在焊盘上润湿并与焊盘 UBM 发生反应, 熔滴凝固后形成凸点。用一定直径(本实验中均为 0.76 mm)的钎料球保证熔滴的质量, 钎料的成分为 63Sn37Pb 共晶合金。基板材料为 BT 树脂, 焊盘 UBM 金属化层的结构从上至下依次为 Au/Ni/Cu。焊盘直径为 0.6 mm, Au 层的厚度为 2 μm , Ni 层厚度 7 μm 。焊盘外缘有阻焊膜。

具体实验过程为: 首先用超声清洗焊盘, 去除焊盘表面的油污和杂质; 在焊盘上均匀的涂上一层钎剂; 将焊盘置于工作台上, 调好位置; 将固球筒置于一定高度处, 用温控电烙铁加热固球筒, 调定加热温度; 在温度达到稳定后, 将 0.76 mm 的钎料球放入固球筒内, 同时用推动芯将其推下; 熔滴落到焊盘上即形成凸点。影响凸点成形的 2 个工艺参

数是钎料球的初始温度 θ_0 和下落高度 h 。为了研究这 2 个参数对凸点成形质量的影响, 根据凸点制作要求设定以下实验参数: 高度分别为 1.0, 5.6, 8.0 mm, 温度为 455~260 $^{\circ}\text{C}$ 。

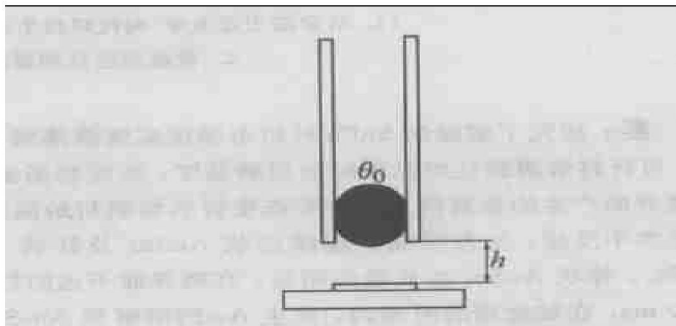


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of test instrument

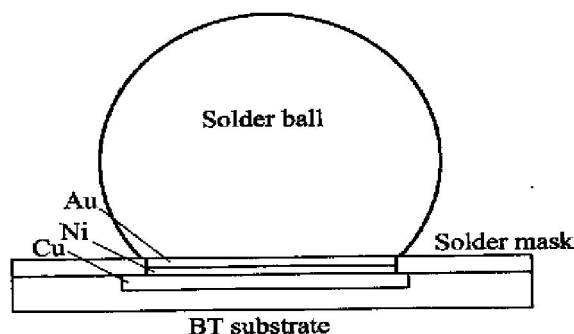


图 2 凸点成形示意图

Fig. 2 Schematic of solder bump formation

将所获得的钎料凸点进行垂直切片, 用扫描电镜分析界面组织形貌, 用 EDX 确定生成相化学组成。

2 结果与分析

图 3 所示为初始温度 350 $^{\circ}\text{C}$, 下落高度 1 mm 条件下所形成凸点 SEM 外观。可见成形良好。

对具有一定初始温度的熔滴, 其到达焊盘并与焊盘形成连接可简化为两个阶段: 钎料熔滴的滴落过程; 熔滴在焊盘上的凝固及反应过程。其中, 钎料熔滴到达焊盘瞬时的接触温度对随后的凝固和界面反应有极大的影响。而决定此接触温度的因素主要有钎料熔滴初始温度及下落的高度。在钎料熔滴的滴落过程中, 周围环境气体相对于熔滴成运动状态, 可以认为熔滴向环境散失热量的过程是强迫对流过程, 忽略熔滴内部的热阻, 则熔滴下落过程中

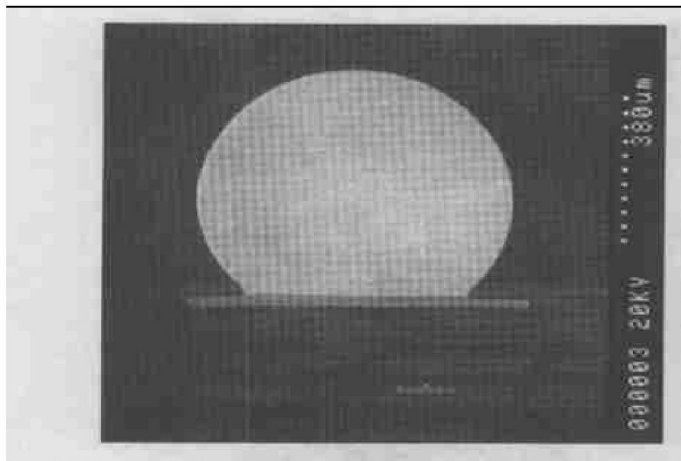


图 3 凸点的 SEM 形态

Fig. 3 SEM morphology of solder bump

的热平衡条件为

$$-c\rho V d\theta = \alpha_{\Sigma}(\theta - \theta_f) A dt \quad (1)$$

$$-\int_{\theta_0}^{\theta_1} c\rho V \frac{d(\theta - \theta_f)}{\theta - \theta_f} = \int_0^{\sqrt{2h/g}} \alpha_{\Sigma} A dt \quad (2)$$

将 $A = 4\pi r^2$, $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ 代入式(2) 得:

$$\theta_1 = \theta_f + \frac{(\theta_0 - \theta_f) \exp(cpr)}{3\alpha_{\Sigma} \sqrt{2h/g}} \quad (3)$$

其中 c 为比热容系数, $J/(kg \cdot K)$; α_{Σ} 为界面综合传热系数, $W/(m^2 \cdot K)$; A 为对流换热表面积, m^2 ; θ_0 为熔滴初始温度, $^{\circ}C$; θ_f 为环境温度, $^{\circ}C$; θ_1 为到达焊盘接触温度, $^{\circ}C$; ρ 为密度, kg/m^3 。

Ranz 和 Marshall^[12] 通过实验获得的球体在强迫对流条件下与环境的传热条件可以表示为

$$Nu = 2 + 0.6Re^{0.5}Pr^{0.33} \quad (4)$$

其中努谢尔特数 Nu 、雷诺数 Re 和普朗特数 Pr 分别为

$$Nu = ad/k, Re = u_g d/\nu, Pr = \nu/\alpha_g \quad (5)$$

式中 α 为界面传热系数; d 为液滴直径; k 为气体导热系数; u_g 为气体流速; ν 为运动粘度, m^2/s ; α_g 为气体的热扩散率。

对于空气 $Pr = 0.692$; $\nu = 0.223 \times 10^{-4} m^2/s$; $k = 0.0313 W/(m \cdot ^{\circ}C)$ 。根据以上推导, 选定各条件下的参数值, 通过计算获得不同钎料熔滴初始温度下钎料到达焊盘的接触温度。

图 4 显示了下落高度分别为 1 和 8 mm 时下落前后钎料瞬时温度的变化。由图可见, 下落高度对温度变化的影响不明显。当初始温度取为 $350^{\circ}C$ 时, 下落高度 1 mm 时的瞬时接触温度约为 $348^{\circ}C$; 下落高度 8 mm 时的瞬时接触温度约为 $343^{\circ}C$ 。因此, 相对滴落高度而言, 熔滴初始温度对瞬时接触温度的影响是主要的。实验发现滴落高度在

1~8 mm 范围内, 初始温度低于 $300^{\circ}C$ 时, 钎料与焊盘的接合强度很低甚至没有连接, 可见初始温度是影响凸点连接形成的主要因素。

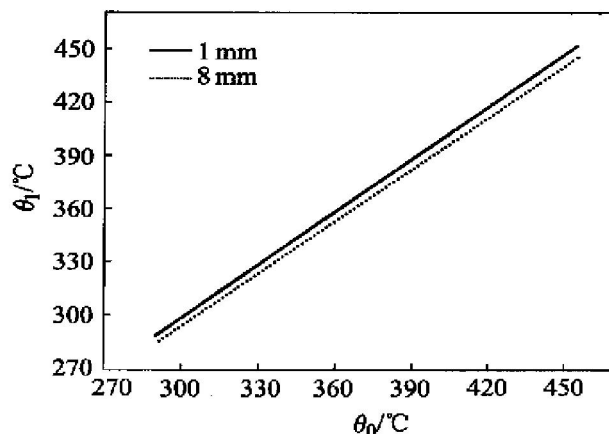


图 4 不同条件下钎料熔滴温度的变化

Fig. 4 Temperature variation of solder droplet at different conditions

由瞬时接触温度 θ_1 可推出钎料球到达焊盘后直到凝固的时间间隔。考虑钎料球的热传导、与空气的热对流及热辐射有:

$$Q = \int_0^{\theta_1} K \Sigma A_1 \frac{d\theta}{dX} + h_c A_s (\theta - \theta_f) + \epsilon A_2 \sigma (\theta^4 - \theta_f^4) dt \quad (6)$$

在钎料球降温凝固过程中有:

$$Q = c\rho V (\theta_1 - 183) + L_m \quad (7)$$

式中 $K \Sigma$ 为总导热系数, $W/(m \cdot K)$; A_1 为钎料球与焊盘热传导表面积; σ 为玻耳兹曼常数, $5.67 \times 10^{-8} W/(m^2 \cdot K^4)$; A_2 为辐射表面积, m^2 ; L_m 为熔化相变潜热, J/kg 。

已知液态钎料比热容 $c = 238 J/(kg \cdot K)$, 密度 $\rho = 8218 kg/m^3$, 体积 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, $r = 3.8 \times 10^{-4} m$, $L_m = 42000 J/kg$ ^[13]。 $K \Sigma$ 为钎料熔滴在多层基板上总的导热系数, 根据多层基板特点采用热阻换算方法^[14] 获得; 对流换热系数 h_c 取为 $5 W/(m^2 \cdot K)$; 辐射发射率 ϵ 取为 0.56。

因此由式(6), (7) 可推得钎料熔滴凝固的时间约为 6~7 ms。这样短的时间, 必然对钎料与焊盘界面反应产生影响。

图 5 所示为钎料熔滴不同初始温度下钎料/焊盘界面扫描电镜照片。所选定的滴落高度为 1 mm。由图 5(a) 可见, 当初始温度为 $300^{\circ}C$ 时, 界面处经 EDX 分析成分主要是 Au, 这说明 Au 层基本没有反应。原因是由于温度太低, 钎料传导的热量不足

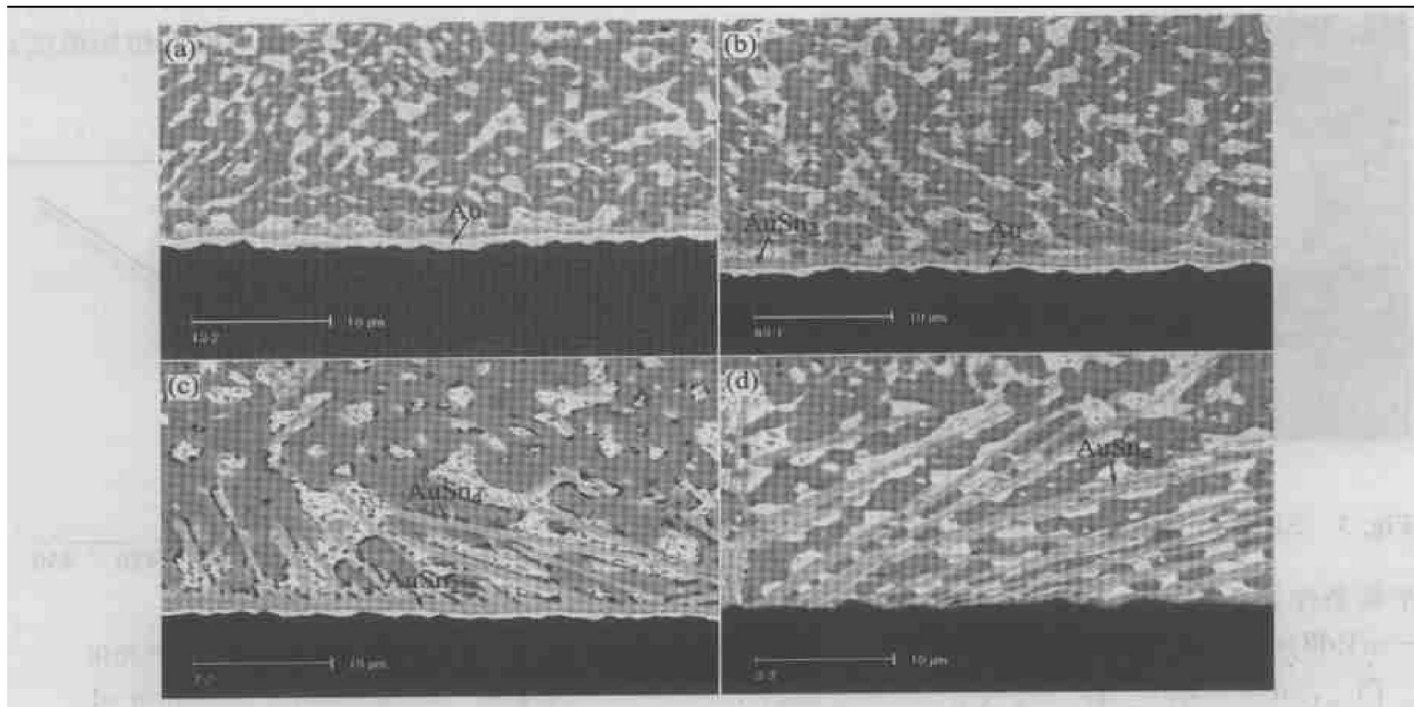


图 5 不同初始温度下钎料/焊盘界面的微观组织

Fig. 5 Microstructures of solder/pad interface at different initial temperature(SEM)
(a) $-300\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-350\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-400\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $-450\text{ }^{\circ}\text{C}$

以使焊盘的温度升的很高并保持一段时间。此外,焊盘温度低时, Au 的溶解速率也低。Au 没有充足的时间溶解达到饱和溶解度并析出。

当温度为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (图 5(b)), 界面处出现连续层状金属间化合物, 并且有针状化合物从界面处长出, 针状化合物间出现白色的富 Pb 相。经 EDX 分析, 下部靠近 Ni 层的连续层状物的成分为 AuSn_2 和未反应的 Au, 上部靠近钎料处针状化合物成分为 AuSn_4 。出现金属间化合物层说明: 熔融的钎料球与 Au 焊盘接触后, Au 迅速向液态钎料中溶解并使界面一薄层达到饱和溶解度, 从而析出金属间化合物, 但是焊盘在 $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上温度停留的时间不够长, 仍然有一部分 Au 未参加反应。出现富 Pb 相是因为生成 AuSn_4 的过程中, 消耗了大量的 Sn, 使局部 Sn 的浓度很低从而导致富 Pb 相的形成。

钎料球初始温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, Au 层变得更薄, 反应生成界面化合物层, 针状化合物变粗, 成为棒状(图 5(c))。EDX 分析显示棒状化合物成分为 AuSn_4 , 界面化合物层的主要成分为 AuSn_2 。由于温度比图 5(b) 的高, Au 在熔融钎料中溶解速度较高, 因此金属间化合物长大更为明显。

当温度升高到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 界面处的金属间化合物层变得很薄, AuSn_2 完全转化为 AuSn_4 , 棒状 AuSn_4 生长极为明显, Au 层基本完全溶解掉, 露出 Ni 层(图 5(d))。在离界面不远的钎料里发现细小

的 AuSn_4 , 即界面金属间化合物脱离界面进入钎料中。这一方面可能与钎料熔滴下落与焊盘撞击过程和凝固过程中, 都会产生液态金属的流动, 而 Au-Sn 化合物较脆, 因此在金属流动的作用下导致折断的缘故。同时, 冷却过程中较大的冷却速率导致界面处存在较高的应力, 也会致使 Au-Sn 化合物折断。另一方面, Au 在高温下迅速地在熔融钎料中溶解, 部分 Au 会溶解扩散进入钎料基体中, 也促进在钎料基体中出现 AuSn_4 。

实验发现, 在 $6\sim 7\text{ ms}$ 时间间隔内, 钎料熔滴温度发生快速的降低, 可以完成了 Au 的溶解和 Au-Sn 化合物的形成过程的, 获得可靠的凸点连接。这是由于 Au 在熔融钎料中溶解速度随温度变化的特殊性。Bader^[15] 研究采用 Au 细丝置入大体积的熔融钎料中测得溶解速度, 实验结果与采用 Au 的薄膜与大体积的熔融钎料接触获得的数据符合良好。研究表明, Au 在熔融共晶 Sn/Pb 钎料中的溶解速度很快, 并且随着熔融钎料温度的增长, Au 溶解速度的增长呈非线性关系。图 6 所示为所测得的 Au 在熔融钎料中的溶解速度随熔融钎料温度变化的曲线。可以看到, 在温度低于 $252\text{ }^{\circ}\text{C}$, Au 的溶解速率随温度升高线性增长符合 Arrhenius 方程。而当温度高于 $252\text{ }^{\circ}\text{C}$, Au 的溶解速率增长如此迅速, 以至于用获得 Arrhenius 方程的实验测量方法已无法衡量其速度。从相图分析可以发现, 在

252 °C 存在包晶反应 $L + AuSn_2 \rightarrow AuSn_4$ 。而高于 252 °C 条件下, Au-Sn 化合物以 $AuSn_2$ 的形态存在。Au 溶解速率的变化正反映了形成金属间化合物的变化。在实验中, 滴落的熔融钎料温度都高于 252 °C, 因此 Au 的溶解速率极快。其他凸点成型方法, 其钎料温度通常未达到以上的包晶反应温度 252 °C, 因此其 Au 的溶解和 Au-Sn 化合物的形成所需时间基本是毫秒的数量级。

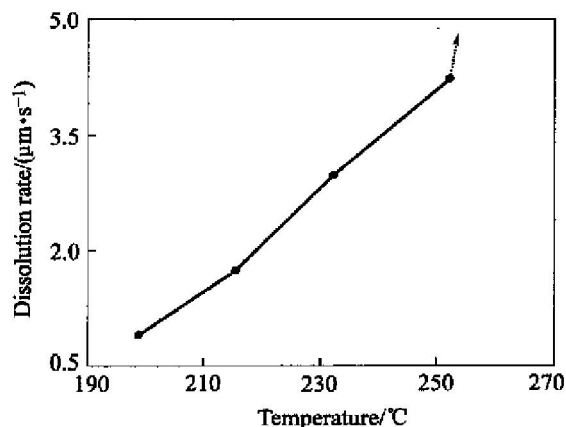


图 6 Au 在熔融 63Sn37Pb 钎料中溶解速率随温度的变化

Fig. 6 Dependence of dissolution rates of Au on temperature in molten 63Sn37Pb

REFERENCES

- [1] Patterson D S, Elennius P, Leal J A. Wafer bumping technology—a comparison analysis of solder deposition processes and assembly considerations[J]. *Advances in Electronic Packaging*, 1997, 1(1): 337–351.
- [2] Rinne G A. Solder bumping methods for flip chip packaging[A]. 1997 47th Electronic Components and Technology Conference[C]. San Jose California: COR, 1997. 240–247.
- [3] Koshoubu N, Ishizawa S, Tsunetsugu H, et al. Advanced flip chip bonding techniques using transferred micro-solder bumps[J]. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 2000, 23(2): 399–404.
- [4] Hotchkiss G, Gonzalo A, Liz J, et al. Tacky dots™ transfer of solder spheres for flip chip and electronic package applications[A]. 1998 48th Electronic Components and Technology Conference[C]. Seattle, Washington: COR, 1998. 434–441.
- [5] Kloeser J, Katrin H, Erik J, et al. Low cost bumping by stencil printing: process qualification for 200 μm pitch[J]. *Microelectronics Reliability*, 2000(40): 497–505.
- [6] Li Li, Thompson P. Stencil printing process development for low cost flip chip interconnect[J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2000, 23(3): 165–170.
- [7] 田艳红, 王春青. 激光与红外重熔对 63Sn37Pb/焊盘界面微观组织的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(3): 471–475.
- TIAN Yarrhong, WANG Chun-qing. Effect of laser and infrared secondary reflow on the micro-structure of 63Sn37Pb/pad interface[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 471–475.
- [8] LIU Qing-bin, Orme M. High precision solder droplet printing technology and the state-of-the-art[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, 115: 271–283.
- [9] Hayes D J, Royall W, et al. Micro-jet printing of polymers and solder for electronics manufacturing[J]. *Journal of Electronics Manufacturing*, 1998, 8(3/4): 209–216.
- [10] Motulla G, Kasulke P, Heinrich K, et al. A low cost bumping process for flip chip technology using electroless nickel and solder ball placement[A]. 1997 IEMT/IMC Symposium[C]. Tokyo: The Organizing Committee, 1997. 174–181.
- [11] 王春青, 李福泉. 激光直接钎料凸点制作方法[P]. 中国专利 1440066. 2003–09–03.
- WANG Chun-qing, LI Fu-quan. Laser Direct Solder Bumping Technology Publish Number [P]. CN 1440066, 2003–09–03.
- [12] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998. 287–290.
- ZHOU Yao-he, HU Zhuang-qi, JIE Wan-qi. Solidification Technology[M]. Beijing: China Machine Press, 1996. 287–290.
- [13] Haferl S, Poulikakos D. Experimental investigation of the transient impact fluid dynamics and solidification of a molten microdroplet pile-up[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003(46): 535–550.
- [14] Harper C A. Electronic Packaging and Interconnection Handbook[M]. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2000.
- [15] Bader W G. Dissolution of Au, Ag, Pd, Pt, Cu and Ni in a molten tin-lead solder[J]. *Weld J Res (Suppl)*, 1969, 28(12): 551–557.

(编辑 陈爱华)