

文章编号: 1004- 0609(2000)02- 0199- 04

Ni 对 Sn96.5Ag3.5/Cu 之间扩散行为的阻挡作用^①

朱奇农, 罗 乐, 肖 克, 杜黎光

(中国科学院 上海冶金研究所, 上海 200050)

摘 要: 研究了电镀 Ni 层和化学镀 Ni-P 合金层对 SnAg/Cu 焊点扩散行为的影响, 电子探针分析表明: 化学镀 Ni-P 合金层能很好地阻止 SnAg/Cu 焊点在焊接过程中的 Cu, Sn 互扩散和相互反应; 而电镀 Ni 层则不能阻止 SnAg/Cu 焊点在焊接过程中的 Cu, Sn 互扩散和相互反应, 界面反应产物仍以 Cu₆Sn₅ 为主。应用化学镀 Ni-P 合金作为 SnAg/Cu 之间的扩散阻挡层可大大减少 Sn/Cu 金属间化合物的生成, 有利于提高焊点的可靠性。

关键词: 扩散; 电子器件封装; 镍镀层; 金属间化合物

中图分类号: TN406; TG454

文献标识码: A

电子工业的发展推动了微钎焊技术的不断进步, 在一些先进的封装形式中, 如倒装焊(flip chip connection)和球阵列封装(ball grid array package), 微焊点同时充当电连接和机械连接的通道, 焊点的可靠性对电子器件的影响极大^[1]。到目前为止, 电子工业中使用最多的焊料仍是 Pb-Sn 系焊料。由于 Pb 对人体健康的危害, 随着环境保护法规的日益严格, 电子工业中禁止使用含 Pb 焊料的呼声日趋高涨, 迫使工业界不断研究可替代 Pb-Sn 合金的无 Pb 焊料。共晶 SnAg 合金(Sn96.5Ag3.5)的熔点为 221 °C(稍高于共晶 SnPb 焊料的熔点 183 °C), 是一种前景十分诱人的无 Pb 焊料^[2]。一些初步研究和应用表明 SnAg 共晶焊料的剪切强度、抗热疲劳、抗蠕变等性能均优于共晶 SnPb 合金, 应用 SnAg 共晶焊料替代 SnPb 共晶焊料可能进一步提高焊点的可靠性^[2~4]。

焊点的可靠性主要取决于焊区的微观组织, 而焊区的微观组织则取决于钎焊过程和服役过程中界面的相互反应和互扩散。当用含 Sn 的焊料焊接电子器件时, 在焊料和铜引线(或 PCB 板)之间的界面将形成一层金属间化合物(IMC), 研究表明焊料界面上的金属间化合物是影响焊点可靠性的关键因素^[5]。有关焊接工艺、服役条件对 SnAg/Cu 焊点的微观组织的形成和演化的影响及其对焊点力学性能的影响在有关文献中已有报道^[6,7]。由于 SnAg 焊料中 Sn 的含量大大高于 SnPb 焊料, 同时 SnAg 焊料需要在更高的温度下焊接, 因此, SnAg/Cu 焊点中界面上的金属间化合物(主要是 Cu₆Sn₅ 金属

间化合物)的生长速率将大大高于 SnPb/Cu 焊点中的相应速率。研究表明过厚的金属化合物层会导致焊点断裂韧性和抗低周疲劳能力下降, 从而使焊点可靠性下降^[8]; 另一方面, 当 SnAg 焊料用于倒装焊中凸点(solder bump)制作时, SnAg/Cu 界面金属间化合物的迅速生长将造成用于芯片金属化(under bump metallization)的 Cu 层大量消耗, 形成退浸润现象, 使焊料凸点的可靠性大大降低。这些结果都将限制 SnAg 焊料的进一步广泛应用。以往的研究发现 Ni 和 Sn 之间的反应速度大大低于 Cu 和 Sn 之间的反应速度^[9], 在 SnAg/Cu 之间引入 Ni 阻挡层可能改善焊点的可靠性。本文作者尝试用电镀 Ni 层和化学镀 Ni-P 合金层作为 SnAg/Cu 之间的扩散阻挡层, 研究并讨论了它们对 SnAg/Cu 之间扩散行为的影响。

1 实验方法

将厚度为 0.5 mm 的工业纯铜(99.5%, 质量分数)板材划成 20 mm × 20 mm 的方块, 表面用碳化硅砂纸磨平以去除氧化物层, 最后用 1 μm 氧化铝粉悬浊液抛光后分别按表 1 的工艺参数涂覆镀层, 镀层的厚度控制在 2~ 3 μm。共晶 SnAg 焊料球放在涂覆镀层后的铜板上, 使用弱活性助焊剂(RMA-186, Kester 公司产品), 在加热平台上(温度为 250 °C, 即典型共晶 SnAg 焊料的回流焊接温度)保温不同时间后取出在空气中冷却, 制成断面金相样品, 用电子探针进行形貌和成分分析。

① 收稿日期: 1999- 06- 07; 修订日期: 1999- 09- 04

作者简介: 朱奇农(1969-), 男, 博士

表1 铜基片的Ni涂覆工艺

Table 1 Process parameter of Ni coating on Cu substrate

Electroplating Ni		Electroless deposition of Ni-P	
Specimen	$\rho / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Specimen	$\rho / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300	NiSO ₄ ·6H ₂ O	27
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30	NaH ₂ PO ₃	21
H ₃ BO ₃	40	Na(C ₂ H ₄ O ₂)	0.4
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	0.1~0.4		
$t = 40 \sim 60 \text{ } ^\circ\text{C}$		$t = 80 \sim 90 \text{ } ^\circ\text{C}$	

2 结果和讨论

两种镀层基板上形成的焊点界面都形成一层连续金属间化合物层,图1,2是其典型工艺中焊点界面金相形貌。从图1可见,在Sr-Ag/Ni/Cu结构中金属间化合物呈尖锐的针状,稀疏地向焊料中生长,该结构和文献中报道过的Sn/Ni界面的金属间化合物的形貌相似^[9];而Sr-Ag/Ni-P/Cu结构中金属间化合物呈更为致密的块状或长条状分布。

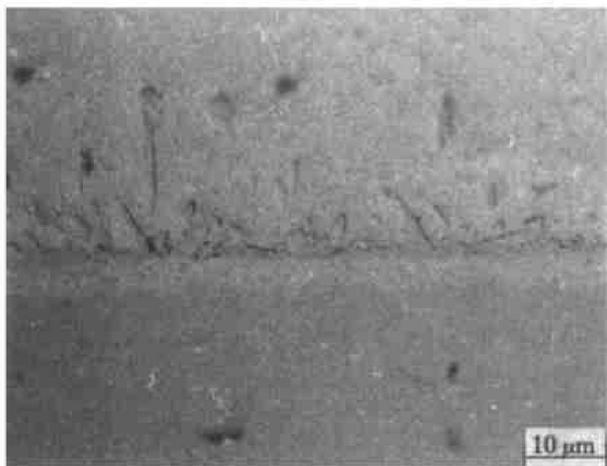


图1 Sr-Ag/Ni/Cu中界面金相形貌

Fig. 1 Optical micrograph showing cross-section view of Sr-Ag/Ni(3 μm in thickness)/Cu at 250 °C for 10 min

图3,4为镀层厚度分别为1 μm和3 μm,温度为250 °C时金属间化合物随保温时间的变化。从图可知,本文实验条件下,基板上的镀层厚度对金属间化合物的生长速度无明显影响,在Sr-Ag/Ni-P/Cu中金属间化合物的生长速度要稍高于Sr-Ag/Ni/Cu中金属间化合物的生长速度。

图5(a), (b), (c), (d)分别为焊点Sr-Ag/Ni(3 μm)/Cu的界面组织及元素Cu, Ni, Sn的面分布。图5(a'), (b'), (c'), (d')则显示了Sr-Ag/Ni-P(1

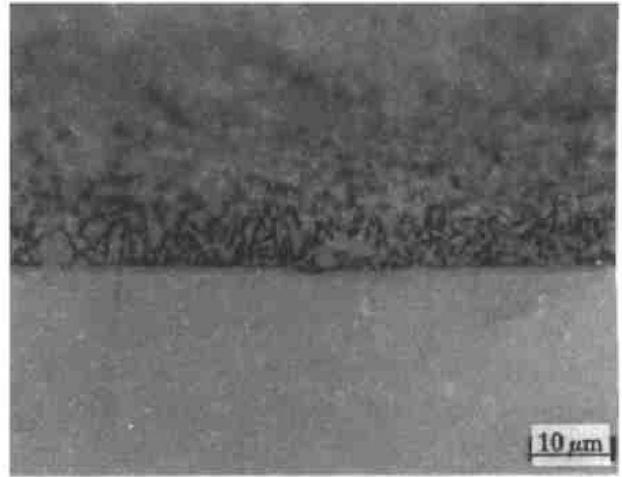


图2 Sr-Ag/Ni-P(1 μm)/Cu中界面金相形貌

Fig. 2 Optical micrograph showing cross-section view of Sr-Ag/Ni-P(1 μm in thickness)/Cu at 250 °C for 10 min

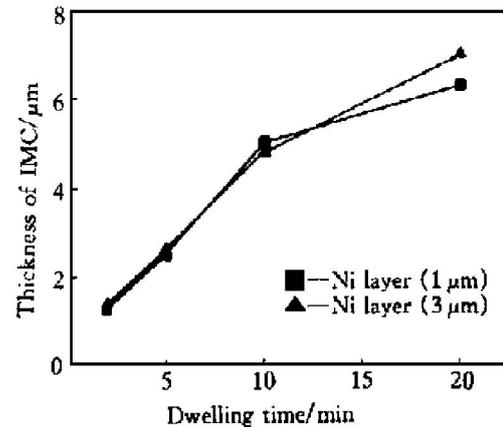


图3 Sr-Ag/Ni/Cu中金属间化合物厚度随保温时间的变化

Fig. 3 Growth kinetics of IMC in molten Sr-Ag on Cu substrate with electroplated Ni layer

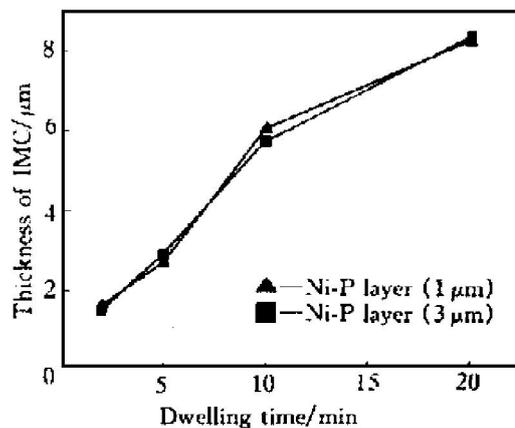


图4 Sr-Ag/Ni-P/Cu中金属间化合物厚度随保温时间的变化

Fig. 4 Growth kinetics of IMC in molten Sr-Ag on Cu substrate with electroless Ni-P layer

μm)/Cu 的界面形貌及相应的元素面分布。从图中可看出, 在 Sn-Ag/NiP/Cu 的结构中, NiP 合金镀层能有效地阻挡 Sn, Cu 之间的互扩散和金属间化合

物的生长, 结果表明金属间化合物的成分主要为 Ni_3Sn_4 ; 在 Sn-Ag/Ni/Cu 结构中, 尽管 Ni 层较厚(3 μm), 但在焊接过程中 Cu 和 Sn 之间仍然通过 Ni

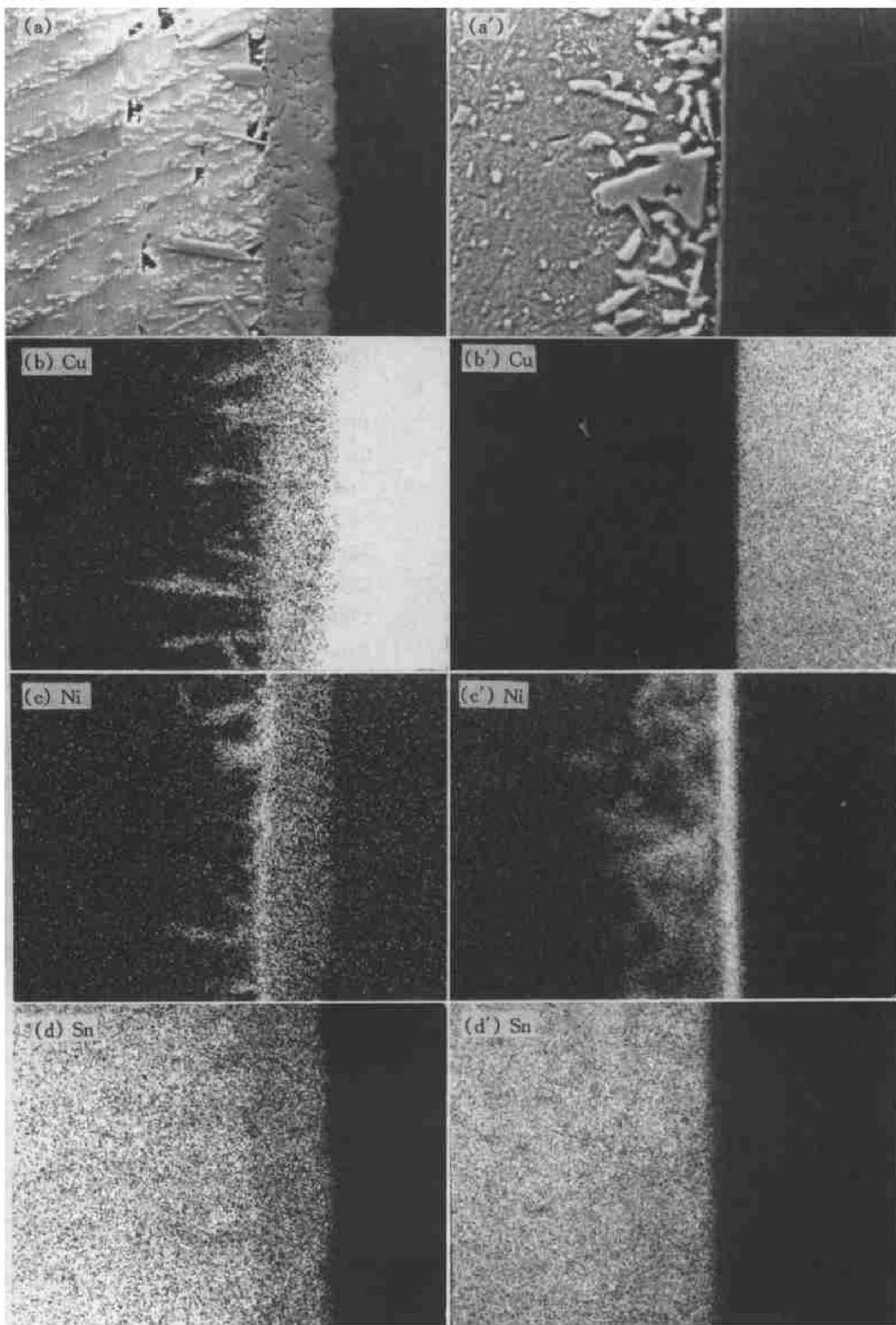


图 5 焊点的界面组织及界面元素(Cu, Ni 和 Sn)分布

Fig. 5 Interfacial microstructures of solder joints and distributions of metal elements Cu, Ni and Sn
(a) ~ (d) —Sn-Ag/Ni(3 μm)/Cu (3 000 \times); (a') ~ (d') —Sn-Ag/NiP(1 μm)/Cu(3 000 \times)

层有较强的互扩散和反应,对金属间化合物层的定量分析表明,其成分以 Cu_6Sn_5 为主。值得注意的是在 Sn-Ag/Ni/Cu 结构的镀层Ni中,焊接后有Cu和Sn元素的分布,可能是由于电镀Ni层中存在针孔,它们在焊接过程中成为Cu和Ni原子的扩散通道,从而造成了Cu和Ni之间的互扩散和反应。而化学镀Ni方法得到的镀层为Ni₃P合金,这种镀层是一种非晶态结构,缺陷少^[10,11],因而能有效地阻止Cu和Sn之间的互扩散。从图5中(b'),(c'),(d')可见,Ni,Sn分别被阻止在Ni层的两侧,两者之间基本没有互扩散。

3 结论

研究了两种不同的镀层对 Sn-Ag/Cu 之间扩散行为的影响,结果表明:电镀Ni层不能很好地充当 Sn-Ag/Cu 之间钎焊时的扩散阻挡层,而化学镀Ni₃P合金能够有效地阻止钎焊过程中Cu,Sn互扩散及其金属间化合物的生成。实际生产应用 Sn-Ag 共晶焊料时,可利用化学镀方法在Cu基板上涂覆一层Ni₃P合金阻止层,以减少Cu,Sn金属间化合物的生成,有利于提高焊点的寿命。

REFERENCES

- [1] Lau J H. Solder Reliability Theory and Application [M]. New York, Van Nostrand Reinhold, 1991: 225.
- [2] Judith Glazer. Microstructure and mechanical properties of Pb-free solder alloys for low-cost electronic assembly [J]. J Electronic Materials, 1994, 23(8): 693.
- [3] Flanders D R, Jabcocks E G and Pinizzotto R F. Pinizzotto, activation energies of intermetallic growth of Sn-Ag eutectic on copper substrate [J]. J Electronic Materials, 1997, 20(7): 883.
- [4] Ewell G J, Robertson S R. Development of Pb-free solders: An overview [A]. 2nd International Symposium on electronic packaging Technology [C]. Shanghai, 1996: 73.
- [5] Guo Z and Conrad H. Effect of microstructure size on deformation kinetics and thermomechanical fatigue of 63Sn37Pb solder joints [J]. Trans ASME J Electron Packg, 1996, 118: 49.
- [6] Weng Yang, Felton L F and Messler R W Jr. The effect of solder process variable on microstructure and mechanical properties of eutectic Sn-Ag/Cu solder joints [J]. J Electronic Materials, 1995, 24(10): 1465.
- [7] Sugnuma K and Nakamura Y. Microstructure and strength of interface between Sn-Ag eutectic solder and Cu [J]. J Jpn Inst Metals, 1995, 59(12): 1299.
- [8] Frear D R, Hosking F M and Vianco P T. Mechanical behavior of solder joint interfacial intermetallics [A]. Materials Developments in Microelectronic Packaging Conference Proceedings [C]. Montreal, Quebec, Canada: 1991: 229.
- [9] Kang S and Ramachandran U. Growth kinetics of intermetallic phases at the liquid Sn and solid Ni interface [J]. Scripta Metallurgica, 1980, 14: 421.
- [10] Ogburn F, and Johnson C E. Structure of electroless plating nickel [J]. Plating, 1973, 60: 1043.
- [11] Yamasaki T, Vzumi N and Sanada H. The microstructure and fatigue properties of electroless deposited Ni₃P alloys [J]. Scripta Metallurgica, 1981, 15: 177.

Ni as diffusion barriers between eutectic Sn-Ag solder and Cu

ZHU Qirong, LUO Le, XIAO Ke, DU Ligang

Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, P. R. China

Abstract: The effects of electroplated Ni layer and electroless plated Ni₃P layer on the diffusion behavior in Sn-Ag/Cu solder joint were studied. The results by EPMA analysis showed that the electroless plated Ni₃P layer acted as a good diffusion barrier between Sn-Ag solder and Cu substrate. However, the electroplated Ni layer can not hinder the inter-diffusion and reaction between molten Sn-Ag solder and Cu substrate when reflowing, and there was a layer of IMC (Cu_6Sn_5) at interface of Sn-Ag/Cu solder joint. Electrolessly plated Ni₃P layer can obviously decrease the generation of Sn-Cu IMC at the interface of Sn-Ag/Cu, which is beneficial to improve the reliability of solder joint.

Key words: diffusion; electronic packing; nickel-plated layer; intermetallic compounds

(编辑 龙怀中)