

# Ti 纳米颗粒对三维封装 Sn 互连材料组织与性能的影响

张 亮<sup>1,2,3</sup>, 龙伟民<sup>1</sup>, 何 鹏<sup>2</sup>, 郭永环<sup>3</sup>, 孙 磊<sup>4</sup>, 姜 楠<sup>3</sup>

(1. 郑州机械研究所有限公司, 河南 郑州 450001)

(2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 江苏师范大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116)

(4. 南京航空航天大学 机电工程学院, 江苏 南京 210016)

**摘 要:** Sn 作为三维封装芯片堆叠瞬时液相键合主要互连材料之一, 研究了纳米 Ti 颗粒对三维封装 Sn 互连材料组织和性能的影响。结果表明: 微量的纳米 Ti 颗粒可以提高 Sn 膏在铜基板表面的润湿铺展面积, 显著增加 Sn 焊点的拉伸力和剪切力, 但是过量的 Ti 纳米颗粒会恶化焊点的力学性能。基于 Ti 纳米颗粒含量优化分析证实纳米 Ti 颗粒的最佳添加量(质量分数)为 0.1%左右。对 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 三维封装模拟件进行分析, 发现 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点界面金属间化合物的厚度明显小于 Cu/Sn/Cu, 证实添加 0.1%Ti 纳米颗粒可以显著降低金属间化合物的生长速度。基于有限元模拟, 发现 0.1%Ti 可以显著降低三维封装互连焊点的应力-应变, 提高三维封装互连焊点的可靠性。

**关键词:** 三维封装; 纳米颗粒; 力学性能; 可靠性

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4336-05

随着电子工业的发展, 半导体制造技术无限接近物理极限, 遵循“摩尔定律”的 IC 技术也逐渐进入了后摩尔时代, 电子产品的微型化、高性能和多功能化已经成为业界面临的重要挑战。而三维封装技术的出现也直接成为业界应对这一挑战的关键技术, 三维封装顾名思义是芯片在三维空间的垂直堆叠, 而瞬时液相键合也被推崇为三维封装芯片堆叠的核心技术之一<sup>[1]</sup>, 选取以 Sn 为主的低熔点材料作为互连材料, 在一定的压力和温度条件下, 熔化 Sn 与固态的金属层发生固-液互扩散反应, 形成高熔点的全金属间化合物焊点, 即满足“低温键合, 高温服役”的要求<sup>[2]</sup>。

但是对于瞬时液相键合而言, 尽管形成了全金属间化合物焊点, 但是由于反应过快会导致柯肯达尔空洞的形成, 同时在服役期间焊点也极易因为材料之间的线膨胀系数的失配导致脆性的金属间化合物焊点成为应力集中区, 导致焊点的早期失效。因此为了进一步提高三维封装互连焊点的性能, 诸多研究者采取了不同的研究途径。其中改变键合结构及工艺参数是一种较为常用的方法<sup>[3]</sup>, 即降低键合温度和改变金属层结构, 可以在一定程度上提高其性能。而另一类的研

究者则青睐于在互连材料中添加金属或合金颗粒等<sup>[4]</sup>, 颗粒增强对焊点在服役期间的可靠性具有一定的改性作用。在三维封装结构 Sn-Ag-Cu 和 Sn-Bi 焊点中添加 CuZnAl 颗粒<sup>[5,6]</sup>, 可以使焊点形成全金属间化合物, CuZnAl 颗粒的添加可以一定程度地抑制金属间化合物的过快生长和空洞的形成。Mo 纳米颗粒的添加可以抑制 Sn-Ag-Cu/Cu 焊点内部 Ag<sub>3</sub>Sn 长大以及 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 界面层在时效进程中的生长, 提高焊点可靠性<sup>[7]</sup>。

本工作选取制备 Sn 膏, 研究 Ti 纳米颗粒对 Sn 膏润湿性、焊点力学性能和抗热疲劳特性的影响, 同时分析 Ti 纳米颗粒对 Cu/Sn/Cu 界面金属间化合物的影响, 研究结果为三维封装互连焊点可靠性的提高提供新的研究路径。

## 1 实 验

本研究中选择 Sn 粉末作为基体材料, 颗粒直径为 34~50 μm, 添加的 Ti 纳米颗粒直径为 50~80 nm, 将 Sn 粉和 Ti 纳米颗粒按照一定的比例混合助焊剂制成 Sn 膏。

试验根据国家标准 GB/T113634-1989《钎料铺展

收稿日期: 2019-12-26

基金项目: 先进焊接与连接国家重点实验室开放课题重点项目(AWJ-19Z04); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才(XCL-022)

作者简介: 张 亮, 男, 1984 年生, 博士, 教授, 江苏师范大学机电工程学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83500680, E-mail: zhangliang@jnsu.edu.cn

性及填缝试验方法》测试 Sn 膏在铜基板表面的润湿性。铜基板尺寸为 40 mm×40 mm×2 mm, 选择 250 和 260 °C 加热 10 s。计算 Sn 膏固化后的润湿铺展面积, 分析 Ti 纳米颗粒对 Sn 膏铺展面积的影响。

选择 DSC 测试 Sn-xTi 焊膏的熔化温度, 基于回流实验, 选择微焊点测试仪(STR-1000)对 QFP256 和片式电阻(RC) 2 种电子器件进行力学性能测试, 研究纳米 Ti 颗粒对焊膏熔化特性和焊点力学性能的影响。

选择 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 三维封装模拟件进行界面金属间化合物分析, 经过剖面、打磨、抛光等程序制成三明治样品, 采用 5% $\text{HNO}_3$ +95% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  溶液进行腐蚀, 采用 SEM 显微镜分析界面组织演化。

根据美国军用标准 MIL-STD-883, 研究三维封装结构在-55~125 °C 温度循环下焊点的应力-应变, 分析纳米 Ti 颗粒对焊点应力-应变的影响, 为焊点可靠性评估提供参考依据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 润湿性

通过研究在 250、260 °C 条件下 Sn-xTi 焊膏在 Cu 基板表面的润湿铺展面积, 探讨 Ti 纳米颗粒对焊膏润湿性的影响。图 1 为 Sn-xTi 焊膏铺展面积, 发现添加微量的 Ti 纳米颗粒会明显提高钎料的铺展面积, 当 Ti 纳米颗粒的添加量(质量分数)为 0.1% 时, 润湿铺展面积达到最大值, 提高的幅度达 20% 以上, 当进一步增加 Ti 纳米颗粒含量, 焊膏的润湿铺展面积明显降低。当 Ti 纳米颗粒添加量为 0.3% 时, 虽然焊膏的润湿铺展面积有明显的下降, 但是相对不含 Ti 纳米颗粒的 Sn 焊膏而言, 润湿铺展面积仍然明显较高。

根据 Young 方程, 如公式 (1) 所示:

$$\gamma_{\text{gs}} = \gamma_{\text{ls}} + \gamma_{\text{gl}} \cos \theta \quad (1)$$

其中,  $\gamma_{\text{ls}}$  表示液-固表面张力,  $\gamma_{\text{gs}}$  表示气-固表面张力,

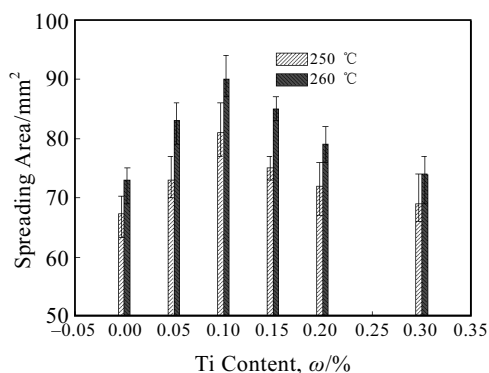


图 1 Ti 纳米颗粒对 Sn 焊膏润湿铺展面积的影响

Fig.1 Effect of Ti nanoparticles on the spreading area of Sn paste

$\gamma_{\text{gl}}$  表示气-液表面张力。

在 Sn 焊膏加热成为液态的过程中, Ti 纳米颗粒在整个系统中会明显影响系统的平衡, 特别是当纳米颗粒处于整个液态 Sn 膏的边缘, 纳米颗粒对  $\gamma_{\text{ls}}$  和  $\gamma_{\text{gs}}$  没有影响, 会明显降低  $\gamma_{\text{gl}}$ , 故而  $\theta$  值会减小, 提高其润湿铺展能力, 因此 Ti 纳米颗粒的添加可以提高 Sn 焊膏的润湿铺展能力; 但是当 Ti 纳米颗粒添加量进一步增加时, Ti 纳米颗粒会因为添加量的增加出现纳米颗粒的团聚, 小颗粒变成大颗粒, 就会弱化纳米颗粒的积极作用, 因此钎料的润湿铺展面积明显降低, 但是润湿铺展面积仍然高于 Sn 膏。

### 2.2 熔化温度

Sn 膏的熔化温度直接决定焊接时的峰值温度, 因此有必要对含 Ti 纳米颗粒 Sn 膏熔化温度进行测试。图 2 为 Ti 纳米颗粒对 Sn 焊膏熔化温度影响的数据图, 可以看出随 Ti 纳米颗粒的添加, Sn 膏的熔化温度变化在 1.5 °C 之内, 考虑到数据误差的影响, 可以认为 Ti 纳米颗粒的添加对 Sn 膏的熔化温度几乎没有影响。因此在进行焊接时, 对于 Sn-xTi 焊膏可以选择相同的焊接温度。

### 2.3 力学性能

在 Sn 膏润湿铺展性能测试中采用了 250 和 260 °C 2 种温度参数, 因此在回流焊过程中的峰值加热温度选择 250 和 260 °C。图 3 为焊后 QFP 器件不同 Ti 纳米颗粒含量的焊点拉伸力柱状图, 在 250 °C 回流焊条件下, 证实 Ti 纳米颗粒可以显著提高焊点的拉伸力, 当纳米颗粒的含量为 0.1% 时, 焊点拉伸力达到最大值, 相对无纳米 Ti 添加的 Sn 焊点, 拉伸力分别提高 30.0% (250 °C) 和 34.3% (260 °C), 进一步增加 Ti 纳米颗粒, 焊点的拉伸力有一定的下降。另外, 260 °C 回流焊条件下焊点拉伸力和 250 °C 保持相类似的变化趋势, 260 °C 回流焊焊点拉伸力的数值相对较高。

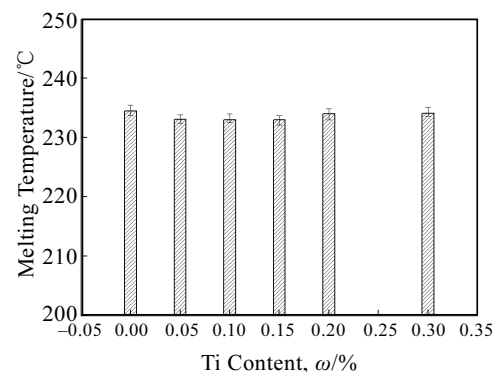


图 2 Ti 纳米颗粒对 Sn 焊膏熔化温度的影响

Fig.2 Effect of Ti nanoparticles on the melting temperature of Sn paste

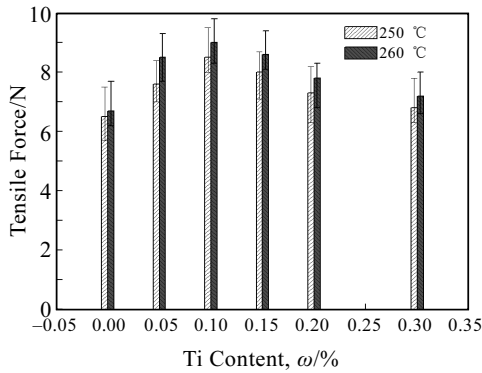


图 3 Ti 纳米颗粒对焊点拉伸力的影响

Fig.3 Effect of Ti nanoparticles on the tensile force of solder joints

图 4 为焊点剪切力数据图，可以看出 Ti 纳米颗粒的影响规律与拉伸力数据保持相同的趋势，进一步证明 Ti 纳米颗粒在 0.1% 左右可以获得良好的焊点力学性能。相对无纳米 Ti 添加的 Sn 焊点，剪切力分别提高 16.7% (250 °C) 和 19.0% (260 °C)。

基于焊点的润湿性数据可以发现 0.1%Ti 纳米颗粒可以显著提高 Sn 膏的润湿铺展性能。在进行 QFP 器件和 RC 器件的回流焊过程中，该成分的液态 Sn 膏更易于在引线 and 金属镀层润湿铺展，增大接触面积，因此需要更大的拉伸力和剪切力破坏焊点。另外 Ti 纳米颗粒的添加，符合金属学“第二相颗粒强化”，提升焊点的强度。因此基于以上 2 个原因可以合理解释 Ti 纳米颗粒的添加改善焊点的力学性能。但是当 Ti 纳米颗粒添加过量时，由于纳米颗粒“团聚现象”，小颗粒变成大颗粒，就会弱化纳米颗粒的强化作用，导致焊点的力学性能有一定程度的下降。

2.4 微观组织

基于以上的研究，证明 0.1%Ti 纳米颗粒可以对

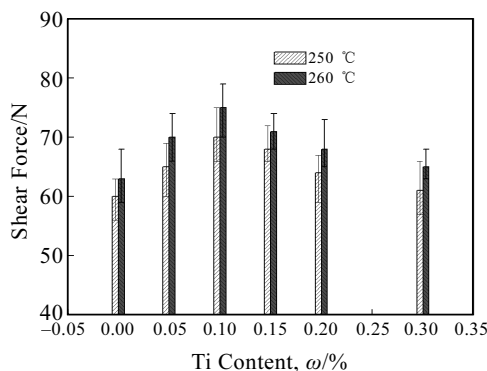


图 4 Ti 纳米颗粒对焊点剪切力的影响

Fig.4 Effect of Ti nanoparticles on the shear force of solder joints

Sn 膏的润湿性和焊点的力学性能起到明显的改善作用。因此选择纯 Sn 膏和 Sn-0.1Ti 焊膏进行三维封装结构互连。图 5 为 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点晶粒深腐蚀组织图，可以看出经过长时间的加热，焊点界面 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 金属间化合物晶粒发生明显的粗化。发现 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点的金属间化合物晶粒的尺寸明显小于 Cu/Sn/Cu，另外对 2 种焊点界面组织分析，如图 6 所示，证实 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点的金属间化合物厚度明显小于 Cu/Sn/Cu。另外，在 Sn 钎料中添加 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒<sup>[8]</sup>，证实了 0.3%TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的添加可以显著抑制界面金属间化合物的快速生长，同时界面区域的金属间化合物的晶粒尺寸也得到了明显的减小，进一步证明了纳米颗粒对焊点的改性作用，但是过量的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒会恶化焊点的性能。基于以上抑制界面和晶粒生长说明在键合加热过程中 Ti 纳米颗粒会明显减小元素扩散，降低金属间化合物的生长速度。证明键合过程可以实现低温相向高温相的转变，满足三维封装芯片堆叠互连的要求。

2.5 应力-应变分析

基于以上的研究，证实 0.1%Ti 纳米颗粒可以显著降低界面金属间化合物的生长速度，为了更好地研究 Ti 颗粒的影响机制，选取 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点界面组织进行有限元模拟，分析界面应力-应变分布，计算纳米 Ti 颗粒对焊点应力-应变的影响。

图 7 为 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点应力云

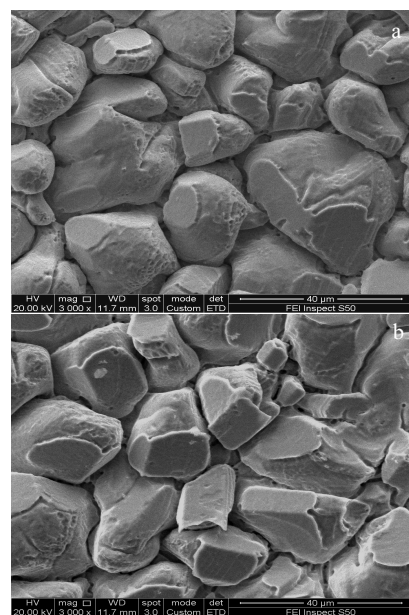


图 5 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点界面晶粒组织

Fig.5 Interfacial microstructures of the grain for Cu/Sn/Cu (a) and Cu/Sn-0.1Ti/Cu (b) solder joints

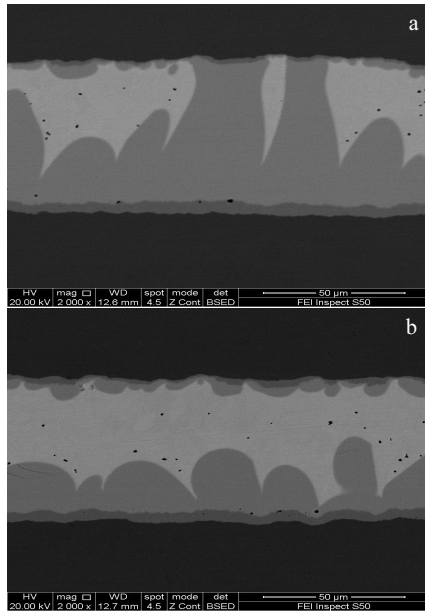


图 6 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点界面组织  
 Fig.6 Interfacial microstructures of Cu/Sn/Cu (a) and Cu/Sn-0.1Ti/Cu (b) solder joints

图, 可以明显看出应力主要集中在 Cu 片之间的区域, 特别是 Sn 的区域分布应力相对比较集中, 应力值最大

的区域出现在  $Cu_6Sn_5$  相附近。图 8 为焊点蠕变云图, 可以看出 Sn 区域蠕变应变相对比较大, 通过对蠕变取时间历程处理, 如图 9 所示, 发现 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点的 von Mises 应力和蠕变应变值小于 Cu/Sn/Cu, 进一步说明通过添加 0.1% 的 Ti 纳米颗粒, 抑制界面金属间化合物的快速生长, 减小界面的应力-应变。Choudhury<sup>[9]</sup> 研究 Sn-Ag-Cu/Cu 焊点界面组织生长行为, 发现随着金属间化合物厚度的增加, 焊点应力-应变降低, 焊点疲劳寿命增加, 也进一步印证了金属间化合物厚度的降低可以减小应力-应变。因此说明通过 0.1%Ti 纳米颗粒的添加致使焊点的应力-应变得到一定程度的减小。

基于以上的研究发现 0.1%Ti 纳米颗粒可以显著抑制界面金属间化合物的快速生长, 因为金属间化合物层厚度的降低致使焊点服役期间的应力-应变得到显著的降低。焊点的性能和组织演化主要归因于纳米颗粒的改性作用: (1) 纳米颗粒在焊点界面具有一定的富集特性, 易于富集在界面金属间化合物颗粒的表面, 阻碍元素通过金属间化合物进一步扩散增厚金属间化合物<sup>[10,11]</sup>; (2) 纳米颗粒在焊点内部起到形核质点的作用, 在焊点变形的过程中纳米颗粒起到钉扎位错、抵抗变形的作用<sup>[12,13]</sup>; (3) Ti 为活性元素, 纳米 Ti 颗粒的添加在焊点表面起到明显的抗氧化作用, 因此在焊点的近表面微观组织区域并未发现氧化渣之类的缺陷。

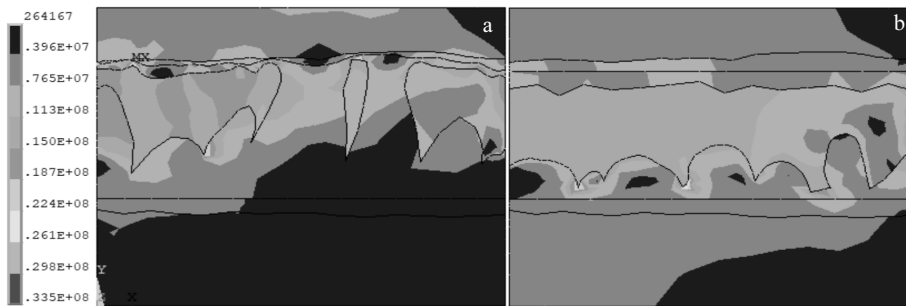


图 7 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点应力分布  
 Fig.7 Stress distribution of Cu/Sn/Cu (a) and Cu/Sn-0.1Ti/Cu (b) solder joints

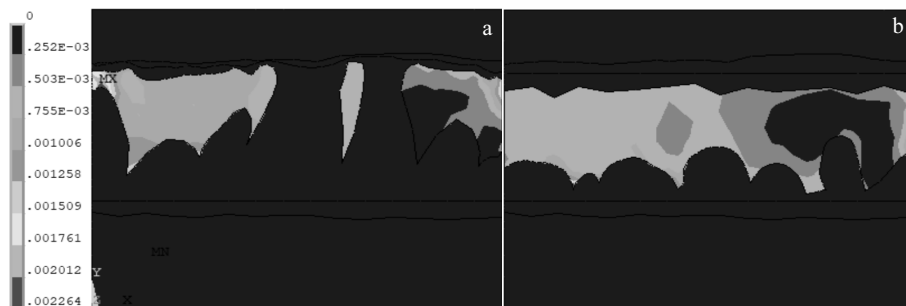


图 8 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点蠕变分布  
 Fig.8 Creep distribution of Cu/Sn/Cu (a) and Cu/Sn-0.1Ti/Cu (b) solder joints

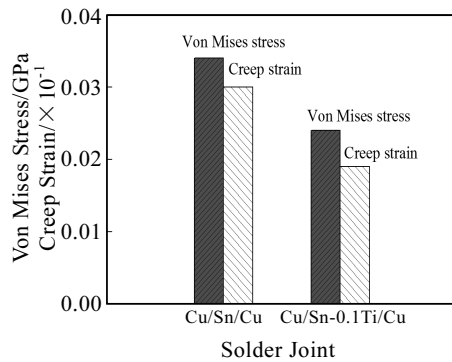


图 9 Cu/Sn/Cu 和 Cu/Sn-0.1Ti/Cu 焊点应力-应变

Fig.9 Stress-strain of Cu/Sn/Cu and Cu/Sn-0.1Ti/Cu solder joints

### 3 结 论

1) Ti 纳米颗粒可以显著改善三维封装互连 Sn 材料的润湿性和焊点力学性能, 提高幅度超过 20%。

2) 0.1%Ti 纳米颗粒可以显著减小金属间化合物的快速生长, 减小焊点应力-应变, 提高其可靠性。

#### 参考文献 References

[1] Chen W Y, Duh J G. *Materials Letters*[J], 2017, 186: 279

[2] Zhang L, Liu Z Q, Chen S W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 750: 980

[3] Xiong M Y, Zhang L, He P *et al. Soldering & Surface Mount Technology*[J], 2020, 32(1): 42

[4] Xiong M Y, Zhang L, Sun L *et al. Vacuum*[J], 2019, 167: 301

[5] Zhao M, Zhang L, Liu Z Q *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30: 15 054

[6] Zhang L, Liu Z Q. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2020, 31: 2466

[7] Yang L M, Quan S Y, Liu C *et al. Materials Letters*[J], 2019, 253: 191

[8] Liu Z Y, Ma H R, Shang S Y *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30: 18 828

[9] Choudhury S F, Ladani L. *Journal of Electronic Packaging*[J], 2015, 137(4): 041 003

[10] Xiong M Y, Zhang L. *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(2): 1741

[11] Jiang N, Zhang L, Liu Z Q *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30: 17 583

[12] Tang Y, Li G Y, Pan Y C. *Materials & Design*[J], 2014, 55: 574

[13] Sun L, Zhang L, Xu L *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2016, 27: 7665

## Effect of Ti Nanoparticles on the Microstructure and Properties of Sn Interconnect Materials for 3D Packaging

Zhang Liang<sup>1,2,3</sup>, Long Weimin<sup>1</sup>, He Peng<sup>2</sup>, Guo Yonghuan<sup>3</sup>, Sun Lei<sup>4</sup>, Jiang Nan<sup>3</sup>

(1. Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(3. School of Mechatronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

(4. College of Mechanical & Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

**Abstract:** Sn is one of the main interconnect materials for transient liquid phase bonding of 3D packaging chip stacking. The effect of Ti nanoparticles on the microstructure and properties of Sn interconnect materials for 3D packaging was investigated. The results show that Ti nanoparticles can improve the wetting spreading area of Sn paste on the surface of copper substrate and significantly increase the tensile force and shear force of Sn solder joint, but excessive Ti nanoparticles would deteriorate the mechanical properties of solder joint. Based on the content optimization of Ti nanoparticles, it is confirmed that the optimal addition amount of Ti nanoparticles is about 0.1% (mass fraction). The analysis of Cu/Sn/Cu and Cu/Sn-0.1Ti/Cu 3D packaging samples reveals that the intermetallic compound thickness of Cu/Sn-0.1Ti/Cu solder joint is significantly lower than that of Cu/Sn/Cu, confirming that 0.1%Ti nanoparticles could remarkably reduce the growth rate of intermetallic compound. Based on the finite element simulation, it is found that 0.1%Ti can obviously reduce the stress-strain of solder joint in 3D packaging and improve the reliability of 3D interconnect joint.

**Key words:** 3D packaging; nanoparticles; mechanical property; reliability

Corresponding author: Zhang Liang, Ph. D., Professor, School of Mechatronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83500680, E-mail: zhangliang@jsnu.edu.cn