

# 电流密度对 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移行为的影响

陈雷达<sup>1</sup>, 张志杰<sup>2</sup>, 黄明亮<sup>3</sup>, 李宝霞<sup>1</sup>

(1. 西安微电子技术研究所, 陕西 西安 710065)

(2. 江苏科技大学, 江苏 镇江 212003)

(3. 大连理工大学, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**采用同步辐射实时成像技术对比研究了不同电流密度对 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移行为和界面反应的影响。结果表明, 当电流密度为  $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  时, 无论电子方向如何, 钎料中的 Zn 原子均定向扩散至 Cu 侧界面参与界面反应, 导致 Cu 侧界面处金属间化合物 (intermetallic compounds, IMC) 的厚度大于 Ni 侧界面处 IMC 的厚度; 而当电流密度升高至  $1.0 \times 10^4$  和  $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  时, 钎料中的 Zn 原子均定向扩散至阴极界面, 界面 IMC 的生长表现为“反极性效应”, 电流密度越高界面 IMC 的“反极性效应”越显著。液-固电迁移过程中 Cu 基体消耗明显, 特别是在高电流密度条件下, 电子从 Ni 侧流向 Cu 侧时, Cu 基体的溶解厚度与时间呈现线性关系, 电流密度越高 Cu 基体的溶解速率越快。此外, 基于焊点中原子电迁移通量  $J_{\text{em}}$  和化学势通量  $J_{\text{chem}}$  对 Zn 原子和 Cu 在不同电流密度下的迁移行为进行了研究。

**关键词:** Sn-9Zn 焊点; 电迁移; 界面反应; 金属间化合物; 反极性效应

中图法分类号: TG115

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1629-08

为了满足电子产品微型化和高性能的发展需求, 将多层芯片垂直互连堆叠的三维(3D)封装技术是超越摩尔定律的有效方法之一。在 3D 封装中, 焊点(凸点)尺寸将从  $100 \mu\text{m}$  缩小到  $1 \mu\text{m}$ <sup>[1-3]</sup>, 即焊点体积将减少 6 个数量级, 而通过焊点的电流密度将达到  $10^6 \text{ A/cm}^2$ 。此时, 凸点的电迁移 (electromigration, EM) 行为将成为影响微电子产品的一个重要可靠性问题<sup>[4]</sup>。此外, 焊点在服役过程中产生电迁移损伤后, 会引起的严重焦耳热效应, 凸点的局部熔化不可避免<sup>[5-9]</sup>。然而, 由于表面张力及填充物的保护, 熔化的凸点将继续保持初始形状, 即焊点失效末期将经历液-固电迁移过程(钎料为液态、基体为固态), 直到凸点下金属层 (under bump metallizations, UBM) 消耗殆尽。由于原子在液态钎料中的扩散速率比其在固态钎料中大几个数量级<sup>[10]</sup>, 焊点的界面反应及失效模式也将显著不同。因此, 明确液-固电迁移的基本机制至关重要。

Huang 等<sup>[11]</sup>研究了在温度为  $255^\circ\text{C}$ , 电流密度为  $6.3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  时 Cu/Sn-3.5Ag/Cu 焊点液-固电迁移过程中 Cu UBM 的溶解行为, 发现阴极 Cu 的溶解速率

比相同温度下无电流加入时 Cu 的溶解速率高 1 个数量级; Gu 等<sup>[12,13]</sup>研究了温度为  $125^\circ\text{C}$ , 电流密度为  $3.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  时 Cu/Sn-Bi/Cu 焊点电迁移过程中 Bi 原子的扩散行为, 发现电流产生的焦耳热使 Sn-Bi 钎料发生熔化, 在阳极附近形成两层富 Bi 组织, 两层富 Bi 组织之间存在大量的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  颗粒, 而固-固电迁移过程中阳极附近仅有一层富 Bi 相; Kao 等<sup>[5]</sup>原位观察了温度为  $166^\circ\text{C}$ , 电流密度为  $4.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  条件下 Cu/Sn-37Pb/Ni 倒装焊点的电迁移失效行为, 发现经过 87 min 电迁移后, 钎料熔化, Cu 基体消耗殆尽, 发生断路失效, 同时阳极界面生成大量的金属间化合物 (intermetallic compounds, IMC)。Liao 等<sup>[14]</sup>通过测量 Cu/Sn-37Pb/Cu 焊点液-固电迁移过程中 Pb 相生长速率, 计算得到液态 Sn-Pb 钎料中 Pb 原子的有效电荷数  $Z^*$  为 -2.70,  $Z^*$  的绝对值远小于固态纯 Pb 自扩散中  $Z^*$  的绝对值 ( $Z^* = -47$ ); Huang 等<sup>[15-18]</sup>通过同步辐射成像技术观察到 Sn-9Zn 焊点液-固电迁移的“反极性效应”现象, 这是由于 Zn 原子的有效电荷数  $Z^*$  在高温下变为 +0.63 所致; Huang 等同时研究了 Sn-52In 焊点液-固电迁移的“极性效应”现象, 并阐明 In 原子负的有效

收稿日期: 2019-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(51801079, 51671046); 江苏省自然科学基金青年基金项目 (BK20180987); 国家重点研发计划项目 (2017YFB1102900)

作者简介: 陈雷达, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 西安微电子技术研究所, 陕西 西安 710065, E-mail: chen18149456859@163.com

电荷数 ( $Z^*=-0.6$ ) 是其定向扩散至阳极的根本原因。综上所述, 液-固电迁移条件下, 基体的溶解速率明显加快, 且液态钎料中原子的扩散行为将发生显著变化。

作者前期研究表明<sup>[15,16]</sup>, Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移过程中, Zn 原子的迁移行为与电流密度密切相关, 但是, 尚缺少电流密度对 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点界面反应影响的系统研究。因此, 本研究系统研究在温度为 230 °C, 电流密度分别为  $5.0 \times 10^3$ ,  $1.0 \times 10^4$  和  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> 条件下 Cu/Sn-9Zn/Ni 线性焊点的界面反应, 旨在明确电流密度对 Zn 原子扩散行为及焊点界面反应的影响机制。

## 1 实验

利用浸焊方法制备Cu/Sn-9Zn/Ni线性焊点。首先将2个Cu块的待焊面进行预磨抛光处理。之后为了在同步辐射下更清晰、准确地表征基体的溶解动力学, 需在预处理好的Cu块表面化学镀一层1 μm厚的Au层作为标记层, 随后再在Au层上再分别化学镀一层厚度为50 μm的Cu和Ni层作为基体。然后, 将表面镀有Cu和Ni层的2个Cu块在230 °C液态Sn-9Zn钎料中浸焊10 s, Cu块之间的间距由直径200 μm的不锈钢丝精确控制。最后, 将钎焊后的试样线切割成线性焊点, 并将其4个侧面预磨抛光, 制备成横截面尺寸为500 μm × 100 μm的条状试样, 如图1a所示。Cu/Sn-9Zn/Ni焊点的液-固电迁移实验在(230±5) °C的加热炉中进行, 电流密度分别为 $5.0 \times 10^3$ ,  $1.0 \times 10^4$ 和 $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>, 通电时间为60 min。焊点中电子流出端为阴极, 流入端为阳极。

利用上海同步辐射光源 BL13W1 线站实时原位观测焊点的液-固电迁移行为, 示意图见图 1b, CCD 的分辨率为 0.37 μm/pixel, 曝光时间为 4 s/frame。电迁移试样经预磨、抛光与腐蚀后, 采用 Zeiss Super 55 型扫描电子显微镜(SEM)和其附带的能谱分析仪(EDX)分别对焊点界面 IMC 的形貌及成分进行分析, 利用 Auto CAD 软件对界面 IMC 层的厚度进行测量, 每个界面取 3 个视场, 每个视场测量 3 次取平均值。

## 2 实验结果

### 2.1 线性焊点初始微观组织

图 2 为 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点在 230 °C 下浸焊 10 s 后的显微组织照片。浸焊后在 Sn-9Zn/Cu 界面处生成了层状的 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> IMC, 厚度为 1.10 μm, 而在 Ni/Sn-9Zn 界面生成一层非常薄的 Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> IMC, 无法准确测量其厚度。这与 Chan<sup>[19]</sup> 和 Liu<sup>[20]</sup> 等人关于 Sn-9Zn 钎料与 Cu 和 Ni 基板在不同温度下界面反应

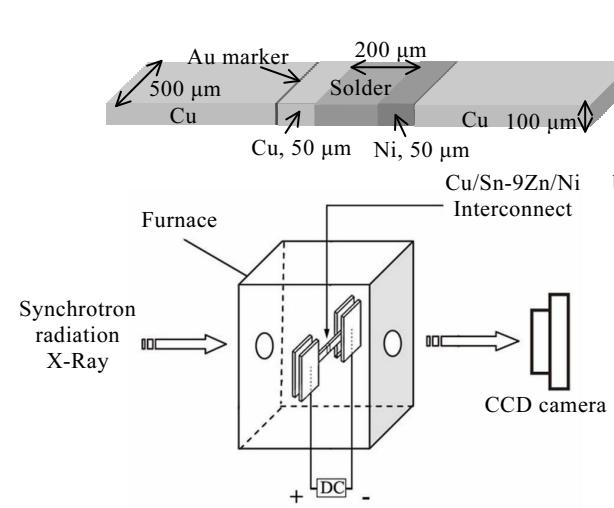


图 1 Cu/Sn-9Zn/Ni 线性焊点示意图及实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the line-type Cu/Sn-9Zn/Ni solder interconnect (a), and schematic diagram of the experimental configuration (b)

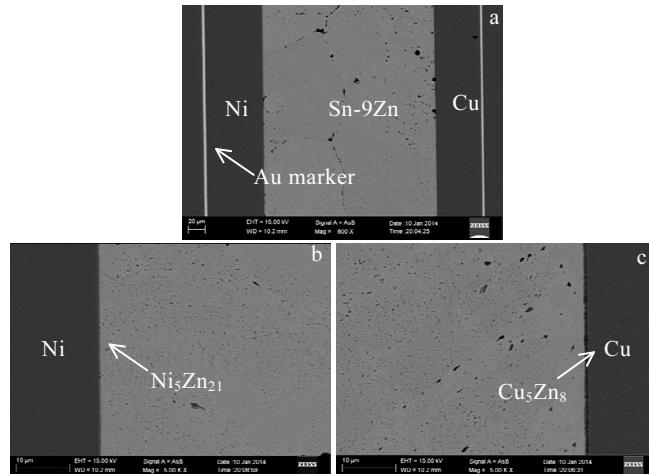


图 2 初始 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点的显微组织

Fig.2 SEM images of an as-soldered Cu/Sn-9Zn/Ni interconnect: (a) macrograph, (b) Sn-9Zn/Ni interface, and (c) Sn-9Zn/Cu interface

的实验结果相吻合。可见, 短时浸焊后 Cu、Ni 原子并未发生交互作用。

### 2.2 不同电流密度条件下 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移行为

#### 2.2.1 230 °C, $5.0 \times 10^3$ A/cm<sup>2</sup> 条件下 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移行为

图3为Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C,  $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> 电流密度条件下液-固电迁移不同时间的同步辐射照片, 其中图3a为电子从Ni侧流向Cu侧, 图3b为电子从Cu侧流向Ni侧。图中两侧的黑线是作为标记的镀Au

层。当电子从Ni侧流向Cu侧, 液-固电迁移10 min后, 阴阳两极界面均生成很薄的连续层状IMC, 阳极界面IMC厚度明显大于阴极界面IMC; 随着反应时间的增加, 阳极界面层状IMC持续增厚, 而阴极界面逐渐出现一些形状不规则的IMC并且向钎料内部延伸生长, 同时阳极Cu基体稍有溶解而阴极Ni基体未见溶解; 通电结束时, 液态钎料瞬间凝固, 体积收缩, 导致界面处和钎料内部出现空洞, 见图3a。可见, 反应过程中阳极Cu界面IMC厚度大于阴极Ni界面IMC, 表现为“极性效应”。当电子从Cu侧流向Ni侧, 液-固电迁移10 min后, 阴极界面生成连续的层状IMC, 而阳极界面IMC非常薄; 随着反应时间的增加, 阴极界面层状IMC持续增厚, 而阳极界面IMC始终很薄, 同时阴极Cu基体稍有溶解而阳极Ni基体未见溶解, 见图3b。可见, 反应过程中阴极Cu界面IMC厚度大于阳极Ni界面IMC, 表现为“反极性效应”。

图4为Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C,  $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>电流密度条件下液-固电迁移1 h后的整体及两侧界面处的SEM微观组织形貌照片。当电子从Ni侧流向Cu侧时, EDX分析表明, 阴极界面靠近Ni侧的层状IMC为Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, 其上的不规则IMC也为Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, 阳极界面层状IMC为Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, 界面处的连续黑色不规则形貌的空洞是液态钎料凝固时体积收缩所致, 见图4a, 4b和4c。当电子从Cu侧流向Ni侧时, EDX分析表明, 阳极界面层状薄的黑色不规则形貌IMC为(Cu<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.32</sub>)(Zn<sub>0.90</sub>Sn<sub>0.10</sub>), 阴极界面连续的层状IMC为Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, 见图4d, 4e和4f。

因此, 在 $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>电流密度条件下, 无论电子是由Ni侧流向Cu侧, 还是由Cu侧流向Ni侧, Zn原子均定向扩散至Cu侧界面并参与界面反应, 导致Cu侧界面IMC较厚。

#### 2.2.2 230 °C, $1.0 \times 10^4$ A/cm<sup>2</sup> 条件下 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移行为

图5为Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C,  $1.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>电流密度条件下液-固电迁移不同时间的同步辐射照片, 其中图5a为电子从Ni侧流向Cu侧, 图5b为电子从Cu侧流向Ni侧。当电子从Ni侧流向Cu侧时, 液-固电迁移10 min后, 阴极界面生成连续的层状IMC; 随着反应时间的增加, 阴极界面IMC持续增厚且形貌不规则, 而阳极界面IMC溶解变薄, 同时阳极Cu基体明显消耗, 如图5a。当电子从Cu侧流向Ni侧时, 随着液-固电迁移的进行, 阴极界面生成连续的层状IMC且厚度逐渐增加, 而阳极界面IMC始终很薄, 同时阴极Cu基体稍有溶解而阳极Ni基体未见溶解, 如图5b。可见, 反应过程中阴极界面IMC厚度大于阳极界面IMC, 表现为“反极性效应”。

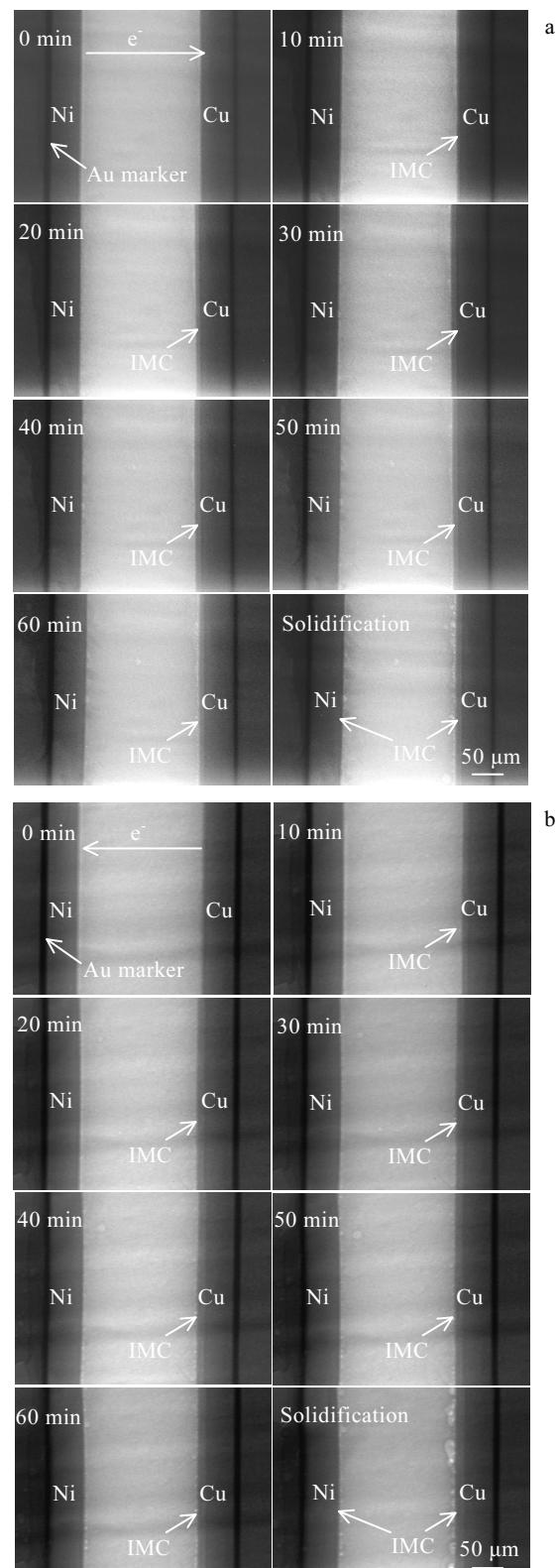


图3 Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C、 $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>条件下液-固电迁移过程中的同步辐射照片

Fig.3 Synchrotron radiation images of the Cu/Sn-9Zn/Ni interconnect during L-S EM under  $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C: (a) electrons flowed from the Ni to the Cu and (b) electrons flowed from the Cu to the Ni

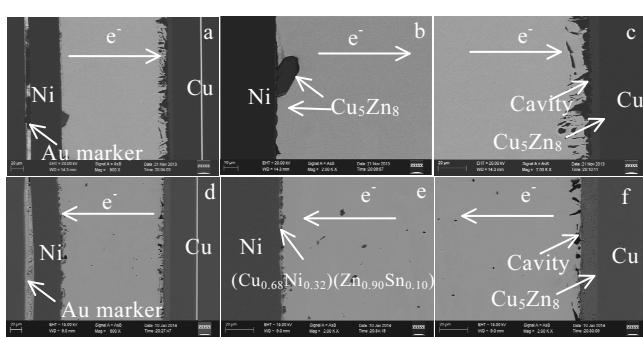


图4 230 °C、 $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>液-固电迁移1 h后的Cu/Sn-9Zn/Ni焊点显微组织

Fig.4 SEM images of the Cu/Sn-9Zn/Ni interconnects after L-S EM under  $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C for 1 h: (a~c) electrons flowed from the Ni to the Cu and (d~f) electrons flowed from the Cu to the Ni

图6为Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C， $1.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>电流密度条件下液-固电迁移1 h后的整体及两侧界面处的SEM微观组织形貌照片。当电子从Ni侧流向Cu侧时，EDX分析表明，阴极界面靠近Ni侧黑色相为Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>，而其上少量的亮色相为Cu<sub>6</sub>(Sn<sub>0.84</sub>Zn<sub>0.16</sub>)<sub>5</sub>，在阳极界面，Cu UBM被严重消耗，其上的亮色相为Cu<sub>6</sub>(Sn<sub>0.86</sub>Zn<sub>0.14</sub>)<sub>5</sub>，见图6a, 6b和6c。当电子从Cu侧流向Ni侧时，EDX分析表明，阳极界面层状黑色相为(Cu<sub>0.53</sub>Ni<sub>0.47</sub>)(Zn<sub>0.46</sub>Sn<sub>0.54</sub>)，阴极界面连续的层状IMC为Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>，见图6d, 6e和6f。

因此，在 $1.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>电流密度条件下，Zn原子总是在阴极界面处富集，进而加速了界面IMC的生长，表明Zn原子在液-固电迁移过程中从阳极定向扩散至阴极。

### 2.2.3 230 °C, $2.0 \times 10^4$ A/cm<sup>2</sup>条件下Cu/Sn-9Zn/Ni焊点液-固电迁移行为

图7为Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C， $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>电流密度条件下液-固电迁移不同时间的同步辐射照片，其中图7a为电子从Ni侧流向Cu侧，图7b为电子从Cu侧流向Ni侧。当电子从Ni侧流向Cu侧时，液-固电迁移5 min后，阴极界面生成不规则的IMC，而阳极界面IMC非常薄，几乎不可见；随着反应时间的增加，阴极界面IMC持续增厚向钎料内部继续生长，而阳极界面IMC始终很薄。反应过程中阳极Cu基体消耗显著而阴极Ni基体未见明显溶解，如图7a。当电子从Cu侧流向Ni侧时，随着液-固电迁移的进行，阴极界面连续层状IMC持续增厚，而阳极界面不规则形貌IMC也持续增厚，但是阴极界面IMC的厚度始终大于阳极界面IMC，同时阴极Cu基体稍有溶解而阳极Ni基体未见溶

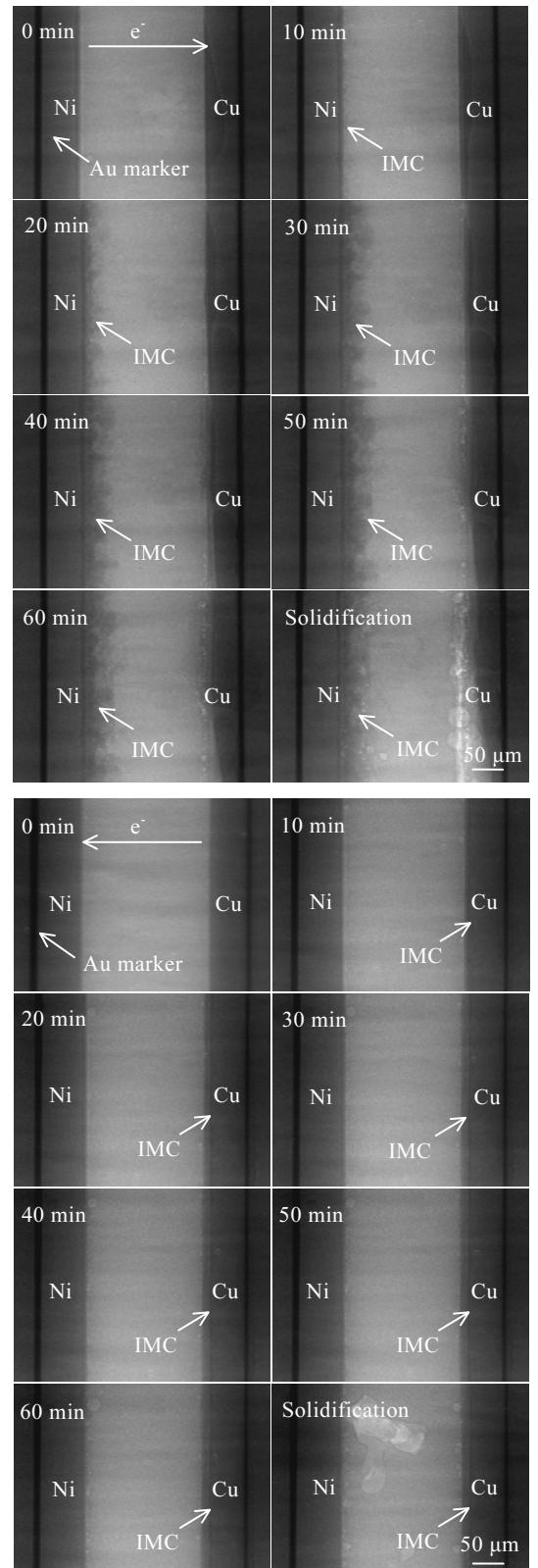


图5 Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C、 $1.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>条件下液-固电迁移过程中的同步辐射照片

Fig.5 Synchrotron radiation images of the Cu/Sn-9Zn/Ni interconnect during L-S EM under  $1.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C: (a) electrons flowed from the Ni to the Cu and (b) electrons flowed from the Cu to the Ni

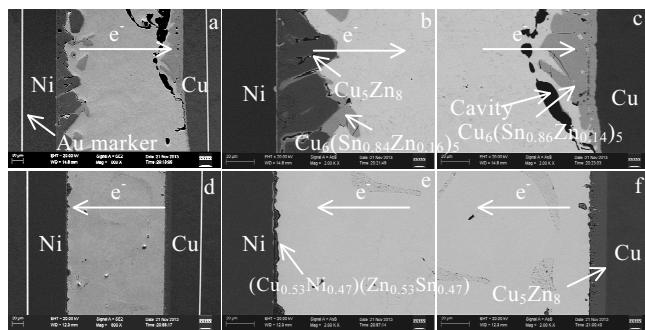


图6 230 °C、 $1.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>液-固电迁移1 h后的Cu/Sn-9Zn/Ni焊点显微组织

Fig.6 SEM images of the Cu/Sn-9Zn/Ni interconnects after L-S EM under  $1.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C for 1 h: (a-c) electrons flowed from the Ni to the Cu and (d-f) electrons flowed from the Cu to the Ni

解, 如图7b。可见, 反应过程中阴极界面IMC厚度大于阳极界面IMC, 表现为“反极性效应”。

图8为Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C,  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>电流密度条件下液-固电迁移1 h后的整体及两侧界面处的SEM微观组织形貌照片。当电子从Ni侧流向Cu侧时, EDX分析表明, 靠近阴极Ni侧黑色相为Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, 而其上少量的亮色相为Cu<sub>6</sub>(Sn<sub>0.86</sub>Zn<sub>0.14</sub>)<sub>5</sub>, 阳极Cu UBM严重消耗, 其上的亮色相为Cu<sub>6</sub>(Sn<sub>0.86</sub>Zn<sub>0.14</sub>)<sub>5</sub>, 见图8a, 8b和8c。当电子从Cu侧流向Ni侧时, EDX分析表明, 阳极界面层状黑色相为(Cu<sub>0.74</sub>Ni<sub>0.26</sub>)(Zn<sub>0.94</sub>Sn<sub>0.06</sub>), 阴极界面连续的层状IMC为Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, 见图8d, 8e和8f。

综上所述, 在 $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>电流密度条件下, 阴极界面IMC厚度始终大于阳极界面IMC, 表明Zn原子在液-固电迁移过程中定向扩散至阴极。

### 2.3 Cu基体溶解动力学与机制

Cu/Sn-9Zn/Ni焊点中, 无论电子方向如何, 均是Cu基体消耗, 特别是在高电流密度条件( $1.0 \times 10^4$ 和 $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>)下, 电子由Ni侧流向Cu侧尤为显著。同时, Cu基体作为阳极比作为阴极时消耗多。图9为不同电流密度条件下, 液-固电迁移过程中Cu基体的溶解动力学曲线。当电子从Ni侧流向Cu侧, 电流密度为 $1.0 \times 10^4$ 和 $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>时, 阳极Cu消耗与液-固电迁移时间成线性关系, 且电流密度越大Cu溶解速率越大; 电流密度为 $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>时, 阳极Cu基体消耗与液-固电迁移时间成抛物线关系, 见图9a。当电子从Cu侧流向Ni侧: 阴极Cu消耗与液-固电迁移时间成抛物线关系, 且电流密度越大Cu溶解越严重, 见图9b。

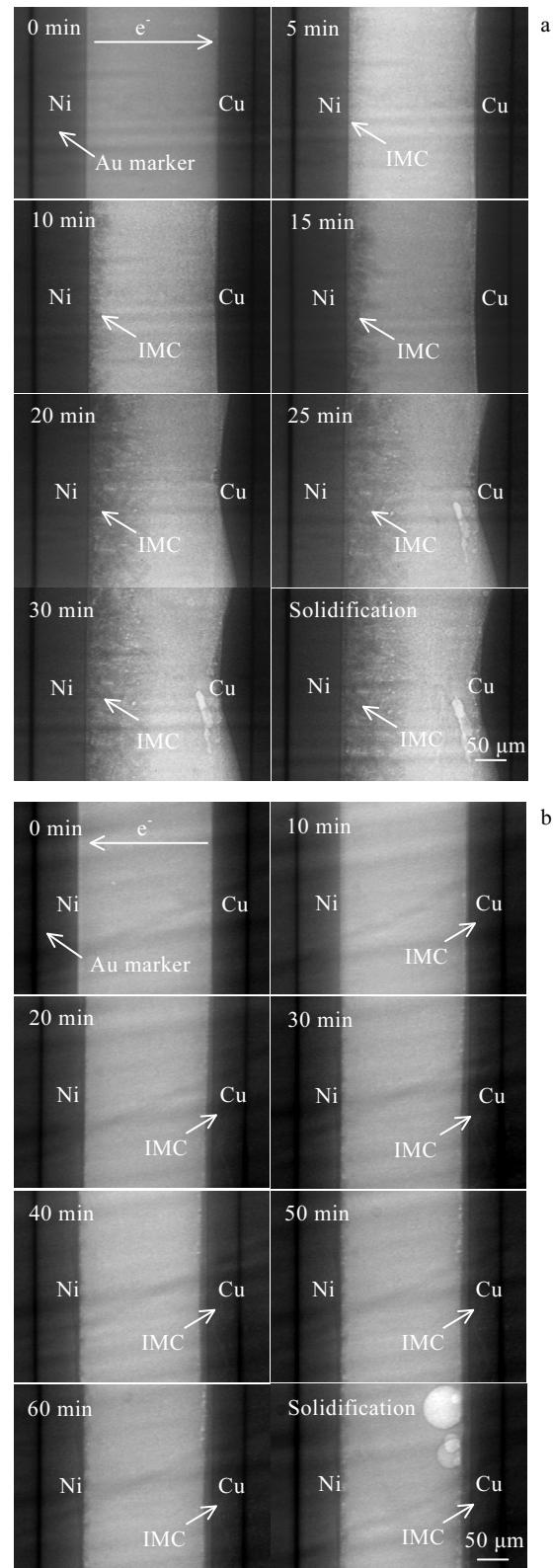


图7 Cu/Sn-9Zn/Ni焊点在230 °C、 $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>条件下液-固电迁移过程中的同步辐射照片

Fig.7 Synchrotron radiation images of the Cu/Sn-9Zn/Ni interconnect during L-S EM under  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C: (a) electrons flowed from the Ni to the Cu and (b) electrons flowed from the Cu to the Ni

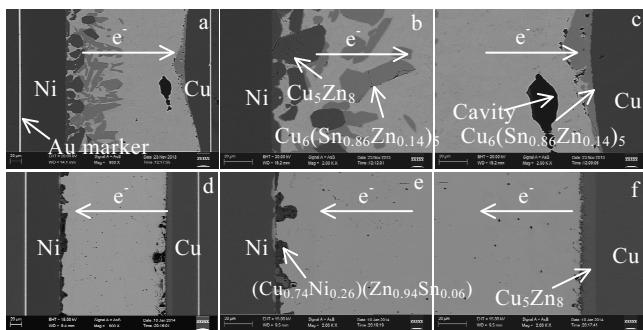


图 8 230 °C、 $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>液-固电迁移后的Cu/Sn-9Zn/Ni焊点显微组织

Fig.8 SEM images of the Cu/Sn-9Zn/Ni interconnects after L-S EM under  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C: (a~c) electrons flowed from the Ni to the Cu and (d~f) electrons flowed from the Cu to the Ni

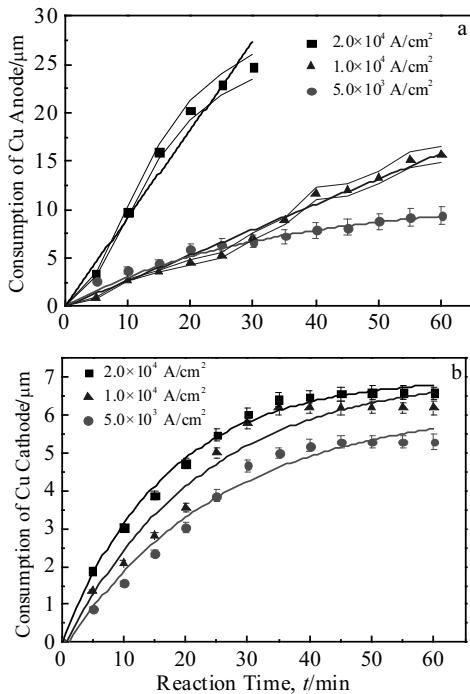


图 9 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点在 230 °C 不同电流密度条件下液-固电迁移过程中 Cu 基体溶解动力学曲线

Fig.9 Consumptions kinetics of Cu in Cu/Sn-9Zn/Ni interconnects as a function of EM time at 230 °C: (a) anode Cu and (b) cathode Cu

### 3 分析讨论

考虑到液态钎料中没有背应力，原子的扩散通量可以表示为<sup>[21]</sup>:

$$J = J_{\text{chem}} + J_{\text{em}} = D \frac{\partial C}{\partial x} + CD \frac{Z^* e E}{kT} \quad (1)$$

其中， $J_{\text{chem}}$ 和 $J_{\text{em}}$ 分别为化学势和电迁移引起的原子扩散通量， $D$ 为扩散系数， $C$ 为原子浓度， $x$ 为焊点间距， $Z^*$ 为金属原子的有效电荷数， $e$ 为电子电荷值， $E$ 为电场强度， $k$ 为Boltzmann常数， $T$ 为热力学温度。

Cu/Sn-9Zn/Ni焊点液-固电迁移过程中，Zn原子在230 °C的有效电荷数为+0.63<sup>[16]</sup>，因此电迁移通量 $J_{\text{em}}^{Zn}$ 始终与电子运动方向相反，即，Zn原子定向扩散至阴极界面。与此同时产生一个由阴极指向阳极的Zn原子浓度梯度通量 $J_{\text{chem}}^{Zn}$ 。此外，由于Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> IMC的生长速率明显大于Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> IMC，两种IMC的生长激活能分别为8.2和68.9 kJ/mol<sup>[19]</sup>，因此，Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> IMC优先在Cu界面快速生成，导致Cu侧界面附近Zn原子浓度明显低于Ni侧界面，产生一个由Ni侧界面指向Cu侧界面的Zn原子浓度梯度 $J_{\text{chem}}^{Zn'}$ 。

图10为Zn原子和Cu原子的扩散通量示意图，则Zn原子的扩散通量可以表示为：

$$J_{\text{Ni-Cu}}^{Zn} = J_{\text{chem}}^{Zn} + J_{\text{chem}}^{Zn'} - J_{\text{em}}^{Zn} \quad (2)$$

$$J_{\text{Cu-Ni}}^{Zn} = J_{\text{chem}}^{Zn'} + J_{\text{em}}^{Zn} - J_{\text{chem}}^{Zn} \quad (3)$$

当电子从Ni侧流向Cu侧，在低电流密度 $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>时，界面IMC的生长表现为极性效应，Zn原子定向迁移至Cu侧， $J_{\text{chem}}^{Zn} + J_{\text{chem}}^{Zn'}$ 大于 $J_{\text{em}}^{Zn}$ ， $J_{\text{chem}}^{Zn} + J_{\text{chem}}^{Zn'}$ 占主导；在高电流密度 $1.0 \times 10^4$  和 $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>时，由于电流密度的增大，导致 $J_{\text{em}}^{Zn}$ 大于 $J_{\text{chem}}^{Zn} + J_{\text{chem}}^{Zn'}$ ， $J_{\text{em}}^{Zn}$ 占主导，Zn原子定向迁移至Ni侧，界面IMC的生长表现为反极性效应。当电子从Cu侧流向Ni侧，界面IMC的生长均表现为反极性效应，Zn原子定向迁移至Cu侧， $J_{\text{chem}}^{Zn'} + J_{\text{em}}^{Zn}$ 大于 $J_{\text{chem}}^{Zn}$ ， $J_{\text{chem}}^{Zn'} + J_{\text{em}}^{Zn}$ 占主导。

Cu原子的扩散通量可以表示为：

$$J_{\text{Ni-Cu}}^{\text{Cu}} = J_{\text{em}}^{\text{Cu}} - J_{\text{chem}}^{\text{Cu}} \quad (4)$$

$$J_{\text{Cu-Ni}}^{\text{Cu}} = J_{\text{chem}}^{\text{Cu}} - J_{\text{em}}^{\text{Cu}} \quad (5)$$

当电子从Ni侧流向Cu侧，在低电流密度 $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>时，阳极Cu界面初始生成的致密层状Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>阻断了Cu原子的扩散路径，很难再有Cu原子扩散到钎料/IMC界面，阳极Cu基体的溶解减缓；在高电流密度 $1.0 \times 10^4$ 和 $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>时，由于Zn原子持续扩散到阴极Ni界面，与界面处的Cu原子发生反应，使得阴极界面处的Cu原子浓度持续降低，增强了Cu的浓度梯度 $J_{\text{chem}}^{\text{Cu}}$ ，使其占主导，导致阳极Cu基体持续的溶解，见

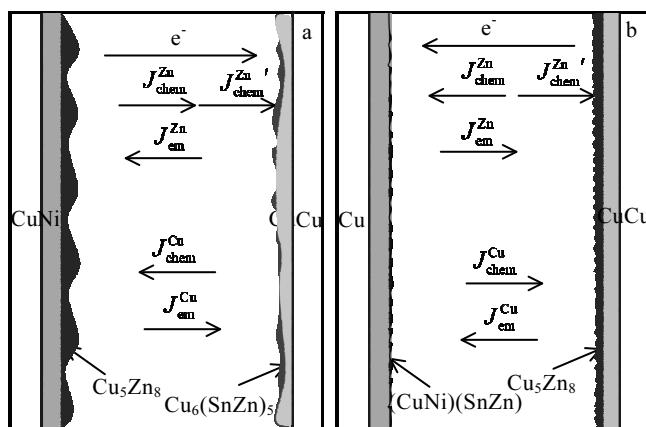


图 10 Cu/Sn-9Zn/Ni 焊点液-固电迁移原子扩散通量示意图  
Fig.10 Schematics of atoms fluxes in Cu/Sn-9Zn/Ni interconnects undergoing L-S EM: (a) with electrons flowing from Ni to Cu and (b) with electrons flowing from Cu to Ni

图9a。当电子从Cu侧流向Ni侧, Zn原子定向迁移至阴极Cu侧, 生成致密的层状 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , 减缓了阴极Cu基体的溶解, 见图9b。

## 4 结 论

1) Cu/Sn-9Zn/Ni微焊点液-固电迁移过程中界面IMC选择性的呈现出“反极性效应”。当电流密度为 $1.0 \times 10^4$ 和 $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 时, 无论电子方向如何, 界面IMC均表现为“反极性效应”; 但是, 当电流密度为 $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 时, 只有电子从Cu侧流向Ni侧时界面IMC表现为“反极性效应”, 而电子从Ni侧流向Cu侧时界面IMC表现为“极性效应”。

2)无论电子方向如何, 均是Cu基体消耗, 并且作为阳极比作为阴极消耗多。当电流密度为 $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 时, Cu溶解动力学与时间成抛物线关系; 当电流密度为 $1.0 \times 10^4$ 和 $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ , 电子从Ni侧流向Cu侧时, 阳极Cu溶解动力学与时间成线性关系, 电子从Cu侧流向Ni侧时, 阴极Cu溶解动力学与时间成抛物线关系, 并且电流密度越高Cu基体的溶解速率越快。

3)当电子从Ni侧流向Cu侧, 在低电流密度 $5.0 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 时,  $J_{\text{chem}}^{\text{Zn}} + J_{\text{chem}}^{\text{Zn}'} > J_{\text{em}}^{\text{Zn}}$ , Zn原子定向迁移至阳极Cu侧; 在高电流密度 $1.0 \times 10^4$ 和 $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 时,  $J_{\text{em}}^{\text{Zn}} > J_{\text{chem}}^{\text{Zn}} + J_{\text{chem}}^{\text{Zn}'}$ , Zn原子定向迁移至阴极Ni侧。当电子从Cu侧流向Ni侧,  $J_{\text{chem}}^{\text{Zn}'} + J_{\text{em}}^{\text{Zn}}$ 大

于 $J_{\text{chem}}^{\text{Zn}}$ , Zn原子定向迁移至阴极Cu侧。

## 参 考 文 献 References

- [1] Tu K N. *Microelectronics Reliability*[J], 2011, 51(3): 517
- [2] Huang M L, Yang F. *Scientific Reports*[J], 2014, 4: 7117
- [3] Liu Y, Chu Y C, Tu K N. *Acta Materialia*[J], 2016, 117: 146
- [4] Chen C, Tong H M, Tu K N. *Annual Review Materials Research*[J], 2010, 40(1): 531
- [5] Kao C R, Tu K N, Lin Y H et al. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(7): 2029
- [6] Tsai C M, Lin Y L, Tsai J Y et al. *Journal of Electrontronic Materials*[J], 2006, 35(5): 1005
- [7] Alam M O, Wu B Y, Chan Y C et al. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(3): 613
- [8] Li X, Sun F, Zhang H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 739: 388
- [9] Tu K N, Liu Y X, Li M L. *Applied Physics Reviews*[J], 2017, 4(1): 011 101
- [10] Cahoon J R. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1997, 28(3): 583
- [11] Huang J R, Tsai C M, Lin Y W et al. *Journal of Materials Research*[J], 2008, 23(01): 250
- [12] Gu X, Chan Y C. *Journal of Electronic Materials*[J], 2008, 37(11): 1721
- [13] Wang F J, Chen. H, Huang Y et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2019, 30(4): 3222
- [14] Liao C N, Chung C P, Chen W T. *Journal of Materials Research*[J], 2005, 20(12): 3425
- [15] Huang M L, Zhou Q, Zhao N et al. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(4): 1755
- [16] Huang M L, Zhang Z J, Zhao N et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 619: 667
- [17] Huang M L, Zhang Z J, Zhao N et al. *Journal of Materials Research*[J], 2015, 30(21): 3316
- [18] Zhang Zhijie(张志杰), Huang Mingliang(黄明亮). *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报)[J], 2017, 53(5): 592
- [19] Chan Y C, Chiu M Y, Chuang T H. *Zeitschrift Für Metallkunde*[J], 2002, 93(3): 248
- [20] Liu W K, Yen Y W, Jao C C. *Journal of Electronic Materials*[J], 2009, 38(11): 2222
- [21] Gan H, Tu K N. *Journal of Applied Physics*[J], 2005, 97(6): 063 514

## Effects of Current Density on Liquid-Solid Electromigration Behavior of Cu/Sn-9Zn/Ni Solder Joint

Chen Leida<sup>1</sup>, Zhang Zhijie<sup>2</sup>, Huang Mingliang<sup>3</sup>, Li Baoxia<sup>1</sup>

(1. Xi'an Microelectronics Technology Institute, Xi'an 710065, China)

(2. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(3. Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The interfacial reactions and diffusion behaviors of Zn atoms in Cu/Sn-9Zn/Ni interconnects during liquid-solid electromigration (L-S EM) under a current density of  $5.0 \times 10^3$ ,  $1.0 \times 10^4$  and  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> at 230 °C have been in situ studied using synchrotron radiation real-time imaging technology. Zn atoms would directionally diffuse towards the Cu interface under both flowing directions of electrons with the current density of  $5.0 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>, and then take part in the interfacial reaction, resulting in the thickness of intermetallic compounds (IMC) at Cu interface thicker than that at Ni interface. While when the current density rose to  $1.0 \times 10^4$  and  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>, the reverse polarity effect, evidenced by the continuous growth of intermetallic compound (IMC) layer at the cathode and the thinning of the IMC layer at the anode, was resulted from the abnormal directional migration of Zn atoms toward the cathode in electric field, which was more significant at high current density. Irrespective of the flowing direction of electrons, the consumption of Cu film was obvious while that of Ni film was limited. The dissolution of anode Cu followed a linear relationship with time with current density of  $1.0 \times 10^4$  and  $2.0 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> and electrons flowed from the Ni to the Cu, and the consumption rate was magnitude higher at high current density. It is more damaging with electrons flowing from the Ni to the Cu than that from the Cu to the Ni. In addition, based on the electromigration flux  $J_{em}$  and chemical potential gradient flux  $J_{chem}$  the diffusion behavior of Zn and Cu atoms were analyzed.

**Key words:** Sn-9Zn solder joint; electromigration; interfacial reaction; intermetallic compound; the reverse polarity effect

---

Corresponding author: Zhang Zhijie, Ph. D., Lecturer, School of Material Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, P. R. China, E-mail: zjzhang@just.edu.cn