

# 無鉛錒錫物料與組裝之研究

## 摘要

隨著電子產品市場需求持續增加，在半導體封裝與印刷電路板（PCB）組裝製程中使用之錒球與錒膏用量將急遽成長。一般錒料之成分多為錒鉛共融合金（即63Sn/37Pb），而其中鉛含量已證實對人體免疫功能具嚴重負面影響。因而，歐、美與日本等國之環保聯盟已訂定電子構裝製程中，限制鉛含量的里程碑。由於歐、美與日本為我國電子產品之主要銷售市場，此外，國內亦不乏美、日筆記型電腦及手機代工（OEM）廠商，此環保議題將對國內電子產業生產製程造成相當大之衝擊。相關廠商無不積極蒐集資料，評估各種無鉛錒料並因應調整其生產製程。本研究與國內、外電子業界產學合作，針對市場上提供之數種無鉛錒料系統進行評估，並探討無鉛錒錒之實用性與其在製程上將面對之問題。研究內容包括無鉛錒錒濕潤特性分析，及經過恆溫老化實驗後，錒點機械強度之相關研究。研究結果顯示，數種無鉛錒膏經多次迴流錒接後，其濕潤特性並無明顯下降，因此適用PCB 雙面板製程及多次迴錒重工程序。此外，錒/銀錒料於225°C~249°C溫度下，能有效覆蓋直徑60 mils 之錒墊表面。老化實驗結果指出，無鉛錒料之共金（Intermetallic）厚度依老化時間增加明顯成長，然而錒球之剪應力卻不隨老化時間增加而降低。本研究並發現，無鉛錒錒在電子構裝及組裝製程中具有應用發展之潛力；然而，適用無鉛錒錒之助錒劑系統仍有待進一步設計改善。

關鍵詞：綠色科技，電子構裝，PCB 組裝製程，無鉛錒錒，老化實驗

## 1. 前言

隨著電子產品需求急劇成長，估計未來在電子產品錒錒中使用鉛的消耗量將大增。以半導體封裝廠而言，一些電子元件針腳的表面，或球腳格狀陣列封裝元件（Ball Grid Array；BGA）的錒球中，均含有鉛的成分，且在PCB 生產過程中，可能會在板上噴錒。系統組裝廠也在生產中使用錒膏來完成焊接，而錒膏多含錒/鉛合金。雖然國內系統廠多具備研發能力，但代工（OEM）仍是台灣經濟發展的重要資源，而代工業需要依照客戶要求來生產。此外OEM 的主力客戶，多為歐、美及日本等國電子大廠，此均為環保意識高漲的國家。且鉛中毒已證實將危害人體免疫功能。因此，業者承受相當壓力，無不積極收集無鉛錒錒相關資料以期有效提升製程能力。由於錒/鉛合金已經在電子廠的生產製程中，使用了很多年，因此於短期內更改使用無鉛錒錒，此將面臨一些衝擊，例如PCB 可否承受高溫。此外，專家需經由可靠度驗證以確定終端產品之可靠性。基於上述原因，本研究將針對各合金系統，蒐集市場上各種無鉛合金成分，進行錒料的濕潤性及恆溫老化實驗後錒點強度的評估。

## 2. 無鉛錒錒的濕潤性

在無鉛合金的評估中，必須考慮不同材料組合，常見的合金成分包括以下幾類：二元素合金系統：包含錒(96.5)/銀(3.5)、錒(99.3)/銅(0.7)、錒(48)/鈹(52)等三種元素合金。

三元素合金系統：包含錒(95.5)/銀(4)/銅(0.5)及錒(91.8)/銀(3.3)/鈹(4.8)兩種元素合金。

四元素合金系統：包含錒(96.2)/銀(2.5)/銅(0.8)/銻(0.5)之元素合金，又名CASTIN。

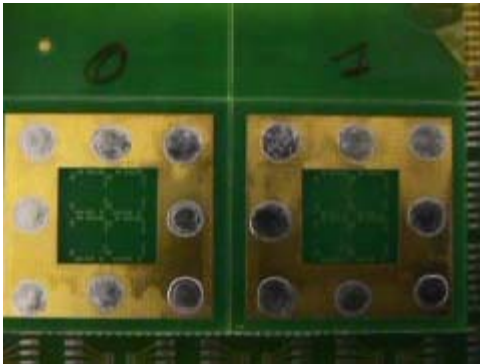
為評估無鉛錒料於PCB 組裝製程中之適用性，本研究包含三個部分：

1. 有效分析無鉛合金的濕潤性(Wetting)。
2. 各種助錒劑對濕潤性造成的影響。
3. 當錒墊尺寸受到限制時，無鉛錒料之濕潤性研究。

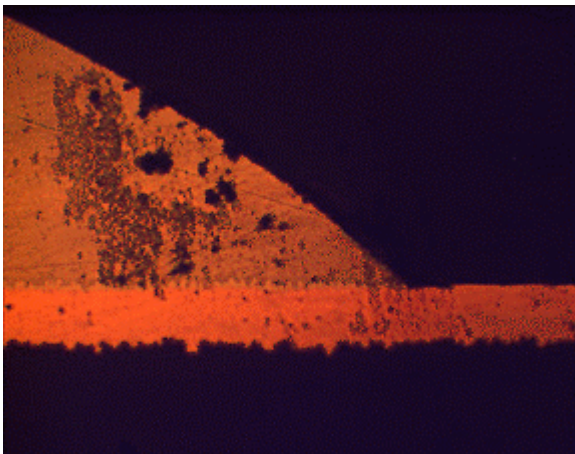
## 2.1 無鉛錫的濕潤特性

在錫膏與銲接表面間，要形成較佳的冶金(Metallurgical)結合力，可從物料特性與製程參數兩方面來考慮。其中可能牽涉交互影響，在物料特性方面，需考慮銲錫合金(Solder alloy)、助銲劑(Flux)、銲墊的金屬成分(Pad metallurgy)等。在製程參數方面，則需考慮迴流銲接(Reflow)參數、銲接環境之氣體成分(含氧量)之設定等。為有效分析無鉛合金的濕潤特性(Wettingability)，實驗敘述如下：

1. 參數選擇：在合金的選擇上，使用錫/銀、錫/銀/銅、CASTIN 等三種無鉛合金。銲墊表面之金屬成分則分別選擇銅墊覆以有機可銲性保護膜(Cu Organic Solder Protection；OSP)、鎳/金與鎳/鈮等三種。同時在無鉛環境下以熱氣流銲接。
2. 實驗方法：在銲墊表面塗佈助銲劑薄層並植入錫球(如圖一所示)，在錫球成形處形成一個接觸角(如圖二所示)，使用3D 表面掃描儀來做夾角量測(如圖三所示)。當錫/鉛銲料在銅OSP 與鎳/金銲墊上之濕潤性優於其在鎳/鈮銲墊上之濕潤性(見圖四)。再者，經由多次迴流銲後，濕潤特性並無明顯下降，因此可應用於PCB雙面板製程及多次迴銲重工程序。圖四到圖六分別為不同的錫膏合金，在各種銲墊上經過一到數次迴銲之後，銲料擴散直徑數值之比較。



圖一. 銲墊上塗佈助銲劑之情形



圖二. 接觸角量測圖

3. 表一為錫/銀、CASTIN 及錫/鉛等三種錫膏合金在不同銲墊上濕潤性所形成之接觸角數據。由表一得知，使用銅OSP 的銲墊時，無鉛銲料的濕潤性比錫/鉛銲料明顯較差。使用鎳/金的銲墊，無鉛合金中錫/銀與CASTIN 兩種合金的濕潤性差異不大。以濕潤性而言，無論是錫/銀合金、CASTIN 或錫/鉛合金，使用鎳/金銲墊之濕潤性較其它兩種銲墊為佳。一般而言，銲料迴銲後之擴散面積與銲點接合強度未必相關。此外，鎳/鈮通常用於為QFP 元件接腳鍍層，而大部分的無鉛銲料均顯示，塗佈在銅OSP 的銲墊上濕潤性普遍較塗佈於其它銲墊低。

4. 導致銅OSP 濕潤性較其它銲墊表面金屬差之可能原因包括以下幾點。首先，迴流溫度高的情況下，銅容易發生氧化；其次，現階段使用之助銲劑系統並不適用於無鉛銲料，由於助銲劑的沸

點較低以至於在無鉛錒料於迴錒濕潤期間，大部分助錒劑多已揮發，只有極少甚至是沒有助錒劑來提升濕潤性。此外，在無鉛合金與銅墊之介面，因化學作用而形成共金（Intermetallic），此亦將對濕潤性造成負面影響。因此，對於無鉛錒料的濕潤能力，應藉由改善助錒劑系統的設計著手。

## 2.2 不同助錒劑造成的影響

由於助錒劑系統是影響濕潤性良莠的主要原因之一，為分析助錒劑對濕潤性造成的影響，本研究規劃以下實驗，敘述如下：

1. 參數選擇：首先選擇四種不同助錒劑型號：兩種常見的助錒劑(FluxA 與FluxB)、適合含鉛量高的錒膏之助錒劑(FluxC)以及另一種以環氧基樹脂為主要成分的助錒劑(FluxD)。其次選擇兩種無鉛合金：錒/銀及CASTIN，且均使用銅OSP 的錒墊，在氮氣環境下迴錒(氧濃度<150ppm)。
2. 由圖七中含不同助錒劑成分的錒膏擴散比較，顯示出FluxD 的表現較其他種類的助錒劑稍微好些，而FluxC 的效果很差，且活化性低。因此實驗結果顯示，對無鉛錒錒的濕潤性而言，助錒劑的選擇扮演重要的角色。
3. 助錒劑殘餘物：若使用免清洗的助錒劑，錒/錒/鈹合金錒膏中的助錒劑多具有高活性，而錒本身具有強腐蝕性，且易氧化。若在氮氣下進行迴錒製程，而用丙酮(Acetone)或異丙醇(Isopropyl alcohol)來清洗，則在PCB 錒點附近將產生白色的助錒劑殘餘物，此將可能造成電子組裝上一些重要的問題。

Alloy	Pad Metallurgy	Wetting Angle (Degrees)
Sn/Ag	Cu OSP	45
	Ni/Au	10
	Ni/Pd	45
Sn/Ag/Cu/Sb	Cu OSP	55
	Ni/Au	6.5
	Ni/Pd	34
Sn/Pb	Cu OSP	33
	Ni/Au	14
	Ni/Pd	19

表一. 合金濕潤接觸夾角比較表

## 2.3 錒墊大小受到限制時

上述實驗中錒墊尺寸未受限制，本研究亦針對錒墊尺寸對無鉛錒料濕潤性之影響性進行分析。實驗樣本選擇錒墊直徑範圍為30~70 mils(千分之一英吋)，每隔5 mils 差異取一樣本，再加上80、90及100 mil 樣本，共12 種錒墊尺寸樣本，亦將錒球直徑固定為30 mils。圖八是在三種不同直徑的錒墊上，錒/銀合金迴錒後的擴散情形，當錒墊直徑在60 mils 時，錒/銀合金能完全覆蓋錒墊。圖九則是在80 mils 與100mils 直徑的錒墊上，錒/鉛合金之擴散情形，當錒墊的直徑為100 mils 時，錒/鉛合金仍能完全覆蓋錒墊。而無鉛錒錒足以覆蓋直徑60 mils 的錒墊，對於BGA/CSP 元件的技術而言已經足夠，因此無鉛錒料濕潤性對此種技術來說並無嚴重問題點。然而，在穿孔式元件需穿過較厚的PCB 時，錒膏的濕潤性則成為需要考慮的問題。



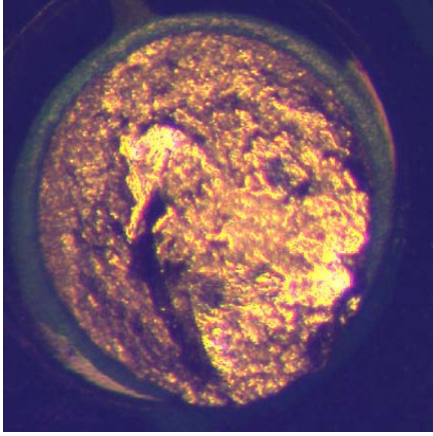
圖八. 錒/銀合金迴錒後情形圖示



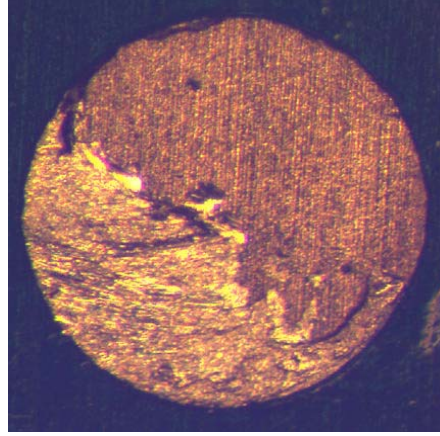
圖九. 錫/鉛合金迴錫後情形圖示



圖十. BGA 錫球強度測試設定圖



圖十一. 延性斷裂圖



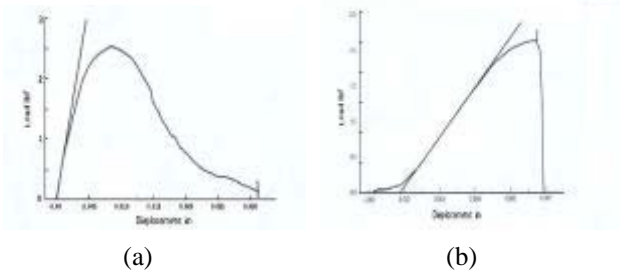
圖十二. 脆性斷裂圖

### 3. 恆溫老化實驗

針對半導體封裝廠的BGA 元件而言，以無鉛合金為其錫球成分，其錫點強度是否維持客戶要求水準，亦是重要的一環。因此，本研究進行固定溫度之老化實驗(Aging)，視其剪應力強度是否發生衰減現象。實驗中使用三種不同的錫球合金(錫/鉛、錫/銀及CASTIN)，並選擇兩種常見的錫墊(銅OSP、鎳/金)，並分別在125°C及150°C兩種溫度下做老化實驗。再以萬能試驗機執行推力試驗，於水平方向將錫球推至完全斷裂為止。測試過程中，量測測試針頭對於錫球所施加的推力，再進行失效模式探討，並分析錫球可承受之最大剪應力(見圖十)。將試片置於顯微鏡下觀察失效原因及破壞介面，發現包含兩類失效模式，分別敘述如下：1. 延性斷裂(Ductile failure)：在錫球本體受力而逐漸產生裂痕直至斷裂。圖十一為延性斷裂之情形，造成斷裂所受之剪應力與測試針頭位移之關係如圖十三(a)所示。

2. 脆性斷裂(Brittle failure)：主要是在錫球與錫墊接合介面產生斷裂。圖十二為脆性斷裂之情形，所受之剪應力與測試針頭位移之關係如圖十三(b)所示。

比較圖十三(a)及(b)，可發現到達最高剪應力時，圖十三(a)的延性斷裂將造成應力逐漸消滅，而圖十三(b)之脆性斷裂情形則造成應力劇降。本實驗亦將錫墊形成方式列為考慮因素，針對兩種不同開孔形式，做無鉛合金錫球剪應力之比較。圖十四(a)與(b)分別為錫墊定義(Pad defined)與防錫層定義(Mask defined)之錫墊形成方式圖示，兩者的差異在於前者開孔直徑較後者大，因此對錫墊定義方式而言，錫球與基板間的接觸面積較大，其所能承受最大剪應力普遍高於後者。在使用銅OSP的錫墊與錫/銀合金的錫膏條件下，圖十五(a)與(b)分別為針對兩種不同錫墊形成方式做老化實驗後，剪應力強度的比較圖。實驗結果指出，金屬介面之共晶成長 ( Growthtrend) 與剪應力強度下降與否並無顯著關聯。在老化實驗中，當溫度設定為125°C時，失效模式均為延性斷裂而非脆性斷裂，但當老化實驗超過500小時之後，破壞模式開始由延性斷裂轉變為脆性斷裂；若在相同情況下，將老化環境溫度設定改為150°C，則失效模式為脆性斷裂之情形將會非常明顯。



圖十三. (a)延性斷裂 (b)脆性斷裂之剪應力圖示驗後，剪應力強度的比較圖。

#### 4. 結論

研究結果顯示，數種無鉛錫膏經多次迴流銲接後，其濕潤特性並無明顯下降，因此適用PCB 雙面板製程及多次迴銲重工程序。此外，錫/銀銲料於225°C~249°C迴銲溫度下，能有效覆蓋直徑60mils之銲墊表面。老化實驗結果指出，無鉛銲料之共晶厚度依老化時間增加而明顯成長。然而，錫球之剪應力強度卻不隨老化時間增加而降低。本研究並發現，無鉛銲錫在電子構裝及組裝製程中具有應用發展之潛力；然而，適用無鉛銲錫之助銲劑系統仍有待進一步設計改善。若電子組裝使用無鉛製程，需要考量的因素仍然很多，例如無鉛合金選擇之成本考量及其他改變的可行性等。期待未來電子產業界之生產流程將全面使用無鉛製程，以因應使環境污染降至最低之需求。

#### 5. 參考文獻

1. Shin , M. S., Kim, Y. H., Do, W. C., Ha, S. H. and B. Y. Min, "Intermetallic formation in the Sn -Ag solder joints between Au Stud bumps and Cu pads and its effect on the chip shear Ss rength," *Electronic Materials and Packaging*, 155-162 (2001).
2. Yang, S. T., Chung, Y., Kim, Y. H., Hong, B. H., Park, K. R., Song, H. G. and J. W. Moris Jr, "Intermetallic growth between Sn-Ag-(Cu) solder and Ni," *Electronic Materials and Packaging*, 219-224 (2001).
3. Zhu, Q., Sheng, M. and L. Luo, "The effect of Pb contamination on the microstructure and mechanical properties of SnAg/Cu and SnSb/Cu solder joints in SMT," *Soldering and Surface Mount Technology*, **10**, 19-24 (2000).
4. Nakamura , Y., Y. Sakakibara, Y. Watanabe and Y. Amamoto, "Microstructure of solder joints with electronic components in lead-free solders ," *Soldering and Surface Mount Technology*, **10**, 10-12 (1988).
5. Miric, A. Z.and A. Grusd, "Lead-free alloys," *Soldering and Surface Mount Technology*, **10**, 19-25 (1998).
6. 陳榮泰，『無鉛銲錫-目前的全球走向』，表面黏著技術，第三十四期，1-10 (2001)。