

無鉛電鍍半導體元件特性之探討

*李長斌 **姚永玲

日月光半導體公司研發工程處 新技術組

*無鉛計劃專案主持人 研發資深工程師

**研發工程師

摘要

藉著第二金屬元素的添加如Pb、Cu、Ag、Bi去降低純錫的熔點、增加潤溼性，甚至抑制錫鬚的成長，已在世界各地被探討了許多年。不同元素添加將對製程、成本、物性產生特定的影響，如何使不同的考量點達成平衡，將是發展此技術的關鍵。

本文以錫銅電鍍導線架元件做為測試載體，去描述其鐸錫性(Solderability)、錫鬚成長與抑制機構，包括了沾錫試驗(Solder Dipping)、潤溼平衡(Wetting Balance)、銅組成的測定、表面形態的觀察、錫鬚的測定等等。目前的結果說明在錫中添加2% Cu將呈現最佳之平衡特性。此外，銅元素的遷移也在錫鬚的測定狀況下加以說明。

關鍵詞

潤溼性(Wetability)；錫鬚(Whisker)；鐸錫性(Solderability)；Cu遷移(Cu Migration)；潤溼平衡(Wetting Balance)；內應力(Internal Stress)；錫銅(SnCu)；錫鈹(SnBi)；純錫(Pure Sn)

前言

無鉛電子元件之發展已成為全球一致的趨勢，無論從技術或市場的觀點來看，在現今與未來數年內，勢將成為各電子公司與材料供應商的主要活動。

錫鉛電子元件已被應用在過去十數年內，由於鉛對人體與環境的危害，尋找一適當的取代品即成為刻不容緩的工作。

在目前半導體封裝元件中，球形陣列元件已朝向Sn/Ag/Cu接點為主流，但導線架元件卻仍呈現混沌不明之態勢，目前錫銅(SnCu)、錫鈹(SnBi)與純錫(Pure Sn)孰能勝出仍在未定之中。表一列出目前各無鉛電鍍導線架元件之比較，錫鉛在不考慮鉛危害的情況下，無論在鐸錫性、成本、製程控制、錫鬚(Whisker)的評量下，理所當然排名第一位，而錫銅、錫鈹、純錫、

錫銀在上述的考量下，各有其優缺點，目前錫銀由於價格與製程控制困難已逐漸退出市場，但錫銅、錫鈹、純錫孰優孰劣仍在世上爭論不休。錫銅有易變色與Cu含量不易控制的缺點，錫鈹有鉛污染的危險，鈹元素有限供應量及引腳成型時，鍍層易發生裂縫(Crack)的缺點(如圖一所示)，純錫的致命弱點即在錫鬚不易預防(如圖二所示)，否則純錫將是一個最佳的錫鉛電鍍的取代品。但隨著電鍍藥水與製程技術不斷的進步，以上各缺點似乎亦逐漸被克服，目前日本市場似以錫鈹為主，但錫銅與純錫已被接受且有後來居上的趨勢。歐洲則以純錫為主，似乎錫鬚問題已獲得解決，而北美仍在爭論純錫與錫銅。無論如何，品質好壞決定在消費者，2002年各系統組裝廠已可取得這些無鉛元件，且開始進行不同的評估，相信今年應該會像SnAgCu球狀陣列元件一般逐漸明朗。此外，PPF (Ni/Pd/Au)導線架亦屬無鉛元件之一，但由於鈦(Pd)元素的短缺，致PPF只能應用於少數元件，而無法成為無鉛元件之主流。

本篇報告將針對錫銅電鍍的導線架元件的特性做一介紹，在進行錫鉛與無鉛元件轉換過程中，如何建立一套有效

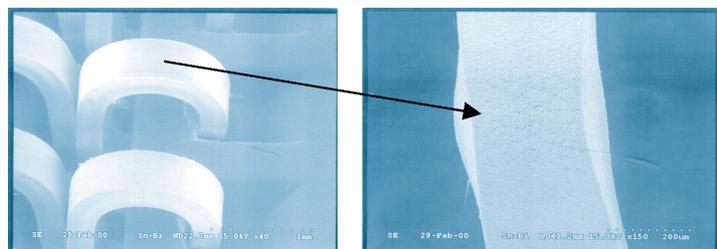
的特性分析的方法，將成為一重要的課題。

實驗設計與內容

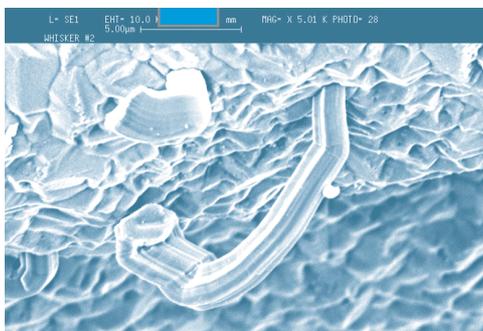
一、最適Cu比例之決定

首先，本實驗以PLCC44做為實驗載體，主要考量的是其為J型腳，與Gull-wing腳之QFP或TSOP相較，PLCC在鍍層內具有較大的應力，所得之測試結果較具代表性。SnCu電鍍藥水為MSA Based Electrolyte與一特定之添加劑FCM 1所組成，2%、5%、9%的銅在20ASD、40°C與High Speed電鍍條件下，與MSA錫共鍍於鍍層中，鍍層厚度被控制在7.5~20μm左右。之後，將部分鍍好之PLCC元件進行引腳成型，與未成型之元件一同以SEM (Hitachi 3500)觀察表面形態(Surface

▼圖一 錫鈹電鍍PLCC之裂縫



表一 各無鉛電鍍導線架元件特性之比較



▲圖二 錫鬚發生在純錫電鍍元件中

Lead Finish	Sn/15Pb	Sn/2Cu	matt Sn	Sn/3Bi	Sn/3.5Ag
Melting Point (°C)	183	227	232	210	221
Elongation (%)	30	>30	>30	20 (brittle)	>70
Conductivity	14.99	11.67	11.5	34.48	12.31
Process Control	easy	middle	easy	middle	hard
Solderability	excellent	good	good	good	good
cost	low	middle	low	high	very high
Whisker Concern	no	no	serious	no	no
Ranking	1	2	3	4	5

Morphology), X-ray Diffractometer (Simens D5000)測量Grain Orientation, 並以HAST (130°C, 85% RH, 33.5 psi)條件去檢驗是否有錫鬚產生, 時間設定為100 hr、200 hr、300hr。最後, 並將9% Cu之PLCC元件進行鍍層切面, 觀察Cu在不同HAST時間下遷移之情形。在這項實驗中, 85/15 Sn/Pb元件也被做為比較之用。

二、不同導線架底材對鍍層表面形態與錫鬚之影響

應用以上含添加劑FCM 1之SnCu電鍍藥水電鍍2% Cu於QFP208、TSOP44與PLCC44之具不同導線架底材的元件, 表二說明了各元件導線架材質之組成與電鍍條件, 並以之前的方法去觀察各元件的鍍層表面形態、Grain Orientation與錫

表三 FCM1與FCM2錫銅電鍍藥水之差異

	Chemical 1	Chemical 2
Acid agent	MSA	MSA
Electrolyte	MSA Sn	MSA Sn
Electrolyte	MSA Cu	MSA Cu
Cu Percentage	1.5~2%	1.5~2%
Additive 1	FCM 1	FCM 2
Additive 2	Cu Stabilizer	Cu Stabilizer

表二 導線架材質與電鍍製程條件

Package	QFP208	TSOP48	PLCC44
Substrate	Olin7025	Alloy 42	Olin 151
Composition	Cu/3Ni/0.65Si/0.15Mg	Fe/42Ni	Cu/0.1Zr
Plating thickness	8~20μm	same	same
Plating condition	20ASD/40°C/MSA base	same	same
machine	High speed	same	same
HAST time	100/200/300hrs	same	same
S.S	10 unit	10 unit	10 unit

鬚之產生。

三、Cu元素在鍍層之分佈與熔點的測量

在第一項與第二項實驗中, 針對錫鬚的問題, 改良了添加劑FCM 2。應用此新的SnCu電鍍藥水, 進行2% Cu的QFP208、TSOP48、PLCC44之電鍍, 表三說明了前後SnCu電鍍藥水之差異。將此三種元件經過HAST 300hr無錫鬚之確認實驗後, 進行EDX Mapping探討Cu在鍍層的分佈, 並用DSC測量電鍍層熔點之變化。

四、錫性之測試

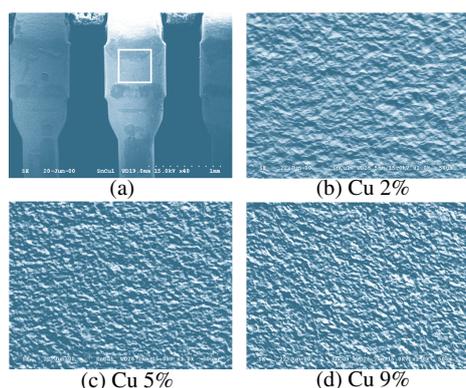
錫性實驗包括沾錫觀察(Dip and Look)與潤溼平衡(Wetting Balance)測試。在沾錫觀察中, 選擇215°C到255°C有10°C之間隔, Bath Material包括63Sn37Pb、Sn3.5Ag與Sn4Ag0.5Cu, 測試載體包括FCM 2電鍍之TSOP、QFP、SOJ與LQFP, 測試前所有載體皆被進行8hr/16hr/24hr之Steam Aging (98°C/100% RH)之老化處理, 然後以Non-Activated Rosin (25% IPA)清洗, 之後進行5秒鐘的沾錫測試, 並以95%的錫覆蓋面積判定通過與否。

在潤溼平衡測試中, 以245°C的Bath溫度與前述63Sn37Pb與Sn4Ag0.5Cu的Bath Material對QFP208、TSOP48與PLCC44進行測試。測試前, 所有載體仍需進行Steam Aging之老化處理8/16/24/32/48 hr, 然後以Non-activated Rosin清洗, 測試速度為1mm/sec, Wetting Time被選定在2/3 Maximum Wetting Force時。

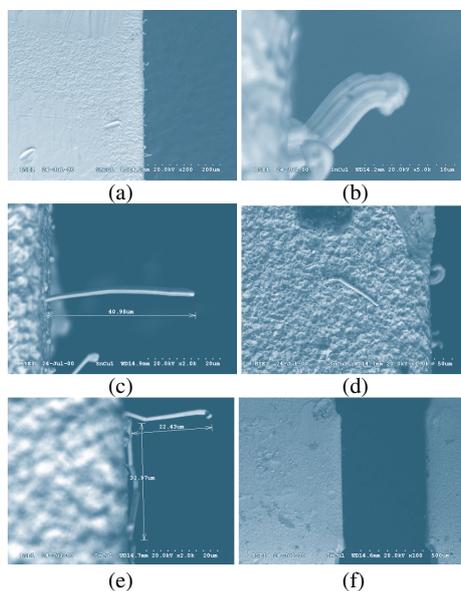
結果與討論

一、最適銅比例之決定

以J型腳之PLCC做為銅比例之測試



▲圖三 PLCC有Cu 2%、5%、9%鍍層之表面形態(×1000)

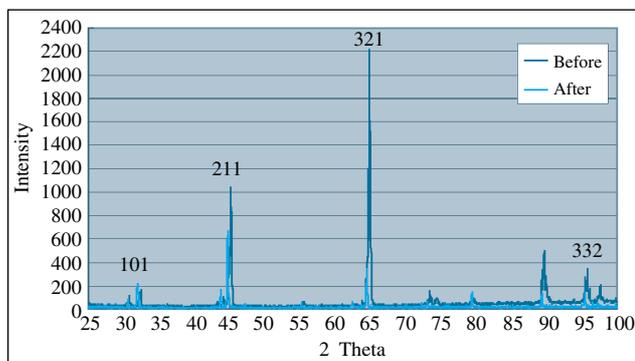


▲圖四 在不同Cu添加比例之PLCC元件上之錫鬚觀察，(a) Cu2% After HAST 100hr；(b)錫鬚之單晶構造(Single Crystalline)；(c) Cu 5% After HAST 200hr；(d) Cu 5% After HAST 300hr；(e) Cu 9% After HAST 300hr；(f)錫鬚長度遠小於腳間距

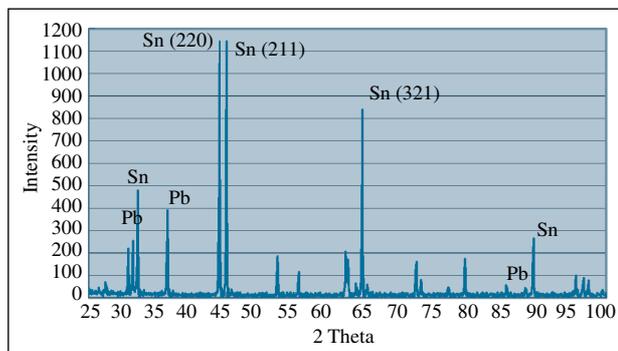
載體，主要是基於360°的彎腳程度，可探討SnCu鍍層的脆性與內應力之影響。圖三所示為2%、5%、9% Cu添加後之鍍層表面形態，很顯然地，並無明顯之差異，3種鍍層皆呈現粗面Grain結構，且Grain大小約分佈在3~8 μ m間。

在經過HAST 100、200、300hr處理後，此3種銅組成皆發生錫鬚，位置多位於腳彎曲之部位，如圖四所示。而在腳平坦的位置並無發現錫鬚產生的跡象，這結論說明錫鬚的產生與鍍層內之應力有較大之關連，而與銅的比例無關。

圖五說明以XRD測定Preferred Grain Orientation之比較，在2% Cu添加於有與無腳成型之PLCC中，在腳成型後，(211)與(321) Orientation的強度轉弱，特別是(321)之Orientation。假設(211)與(321)的Grain Orientation是抑制錫鬚發生的主要Grain構造。圖六是目前85Sn15Pb電鍍之無腳成型之PLCC之Preferred Orienta-



◀圖五 以XRD測量2% Cu電鍍之有或無腳成型PLCC



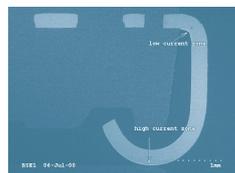
◀圖六 85Sn/15Pb電鍍PLCC之Orientation測量

tion，顯然地，(321)、(211)、(220)是主要之Grain Orientation，在HAST之測試下這個SnPb電鍍之元件並無任何錫鬚被發現。

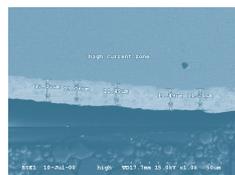
為了去探討是否錫鬚之形成是因為鍍層與Cu底材之Sn-Cu IMC成長所產生之內應力造成，本實驗將9%添加之PLCC載體進行鍍層切面去觀察Cu元素在HAST中的遷移(Migration)情形，圖七表現出鍍層厚度在腳中高低電流區之差異，在高電流區之鍍層厚度有趨薄之傾向。

圖八明顯可觀察到Cu元素隨HAST條件遷移，假設是因在HAST中之130°C溫度條件下，使鍍層與底材之Cu擴散聚集而成，此舉在鍍層中將或多或少貢獻一些內應力。

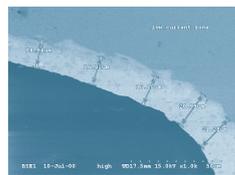
一般而言，就目前大部分文獻所述，形成錫鬚之主因為鍍層中之內應力，但多大之內應力會造成錫鬚仍無定論。Grain Size、Grain Orientation、Grain Shape，鍍層內之Cu元素與底材之材質皆為形成錫鬚可能



(a)



(b) High Current Zone



(c) Low Current Zone

▲圖七 鍍層橫切面之觀察；(a)電鍍Cu 9%之PLCC中；(b)高電流區；(c)低電流區

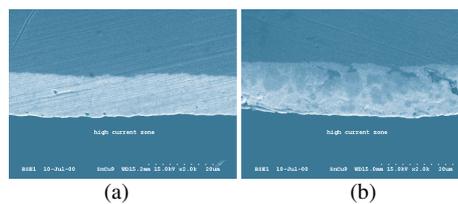
之因素，且各因素交互影響。本實驗並未觀察到在未成型之PLCC形成錫鬚，這是否說明了，來自於引腳成型之機械外力，造成極大之鍍層內應力，使鍍層為了釋放內應力而產生錫鬚。這實驗亦說明添加較多的銅並未能有效地抑制錫鬚。

圖九說明添加過多銅的缺點，在腳彎曲之位置上，5% Cu與9% Cu皆發生了鍍層裂縫的現象，故考量上述的分析結果，2%銅被選為最適之銅組成去做進一步的探討。

圖九說明添加過多銅的缺點，在腳彎曲之位置上，5% Cu與9% Cu皆發生了鍍層裂縫的現象，故考量上述的分析結果，2%銅被選為最適之銅組成去做進一步的探討。

二、銅底材對表面形態與錫鬚之影響

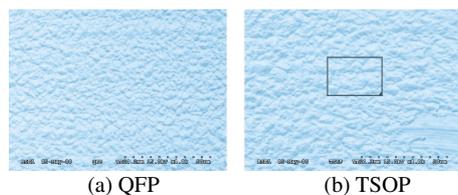
將2% Cu的FCM 1電鍍於不同底材的TSOP與QFP，如表二所示，經引腳成型後，以HAST 300hr檢測是否有錫鬚產生。結果10個樣品中皆無錫鬚發生。假設兩個原因造成這結果，一個是底材的表面特性的差異，另一個是來自腳成型之外應力不同。TSOP與QFP為Gull-wing腳型，而PLCC為J-lead，於引腳成型時，



(a)

(b)

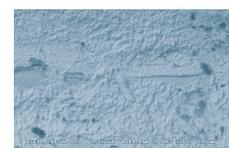
▲圖八 在高電流區銅遷移情形(×2000)，(a) HAST 0hr；(b) HAST 300hr



(a) QFP

(b) TSOP

▲圖十 不同銅底材之鍍層表面形態



2%Cu



5%Cu



9%Cu

▲圖九 在腳彎曲位置之鍍層裂縫觀察

對鍍層所產生之內應力分佈應不同，但至今並無法準確地量測出內應力的大小。圖十可看出不同底材之鍍層表面形態，在PLCC、TSOP與QFP中並無明顯之差異，應該更深入的研究了解鍍層與底材元素間之界面反應。

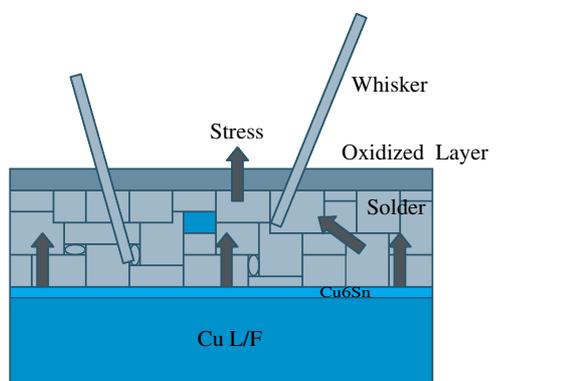
在這個實驗我們大膽地假設一個錫鬚成長的機構，如圖十一所示。若SnCu鍍層內所產生之內應力，不論來自SnCu IMC或是引腳成型之外應力，對粗Grain結構而言，是一種壓縮應力(Compressive Stress)，粗Grain結構可能為了釋放壓縮內應力而再結晶形成錫鬚。若此內應力對Grain結構是一種抗張應力(Tensile Stress)，是否所產生之內應力能被Grain本身所吸收，故假設Grain結構必須朝向Soft Grain去發展，如圖十二所示。

基於以上的假設，新的添加劑系統

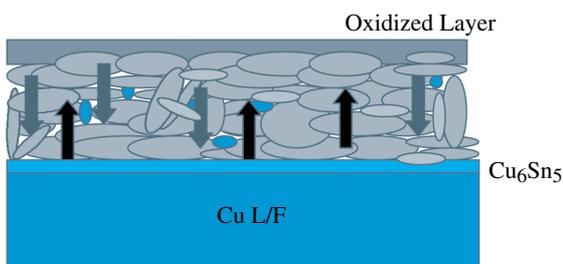
FCM 2被導入電鍍Soft Grain在上述之PLCC、TSOP與QFP三種元件，然後進行引腳成型。圖十三表現出這三種元件之鍍層表面形態，似乎呈現出Worm Grain結構，經過HAST 300hr處理後，無任何錫鬚被發現，假設是此Soft Grain結構釋放內應力，目前仍持續進行更深入的探討。

三、銅元素在鍍層之分佈與錫銅(2%)熔點之測定

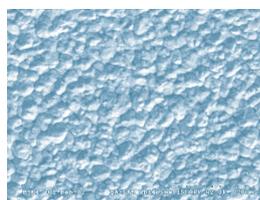
為了確定銅元素分佈於鍍層是否均勻，以EDX進行銅元素的Mapping，如圖十四所示，在QFP元件中，1.68%銅被測出且分佈十分均勻於鍍層中，這亦可說明銅元素可能位於Grain Boundary界面去抑制錫鬚的成長。



▲圖十一 錫鬚形成機構之假設



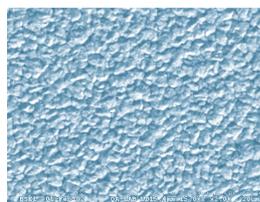
▲圖十二 錫鬚抑制機構之假設



(a) PLCC

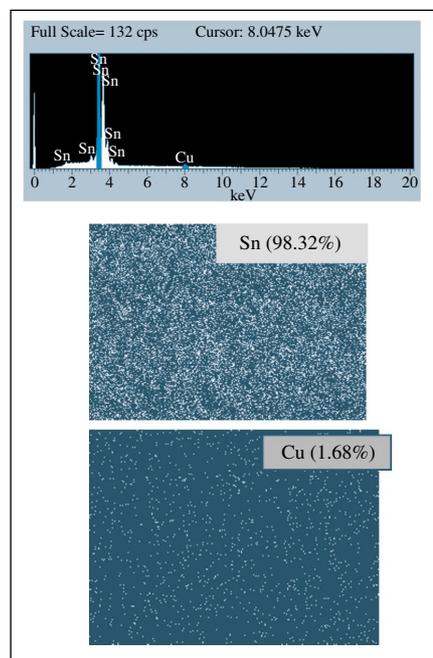


(b) TSOP



(c) QFP

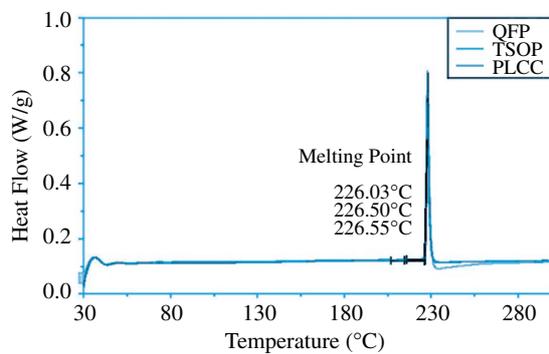
▲圖十三 FCM 2之SnCu 2%電鍍之PLCC、TSOP、QFP之表面形態



▲圖十四 Cu元素之分佈在QFP之Sn Cu(2%)鍍層

表四 不同錫材之沾錫觀察實驗結果

Solder	Sn37Pb(183°C)			Sn3.5Ag (221°C)			Sn4Ag0.5Cu(219°C)		
	8hr	16hr	24hr	8hr	16hr	24hr	8hr	16hr	24hr
215°C	v	v	v						
225°C	v	v	v						
235°C	v	v	v	v	v	v	v	v	v
245°C	v	v	v	v	v	v	v	v	v
255°C	v	v	v	v	v	v	v	v	v

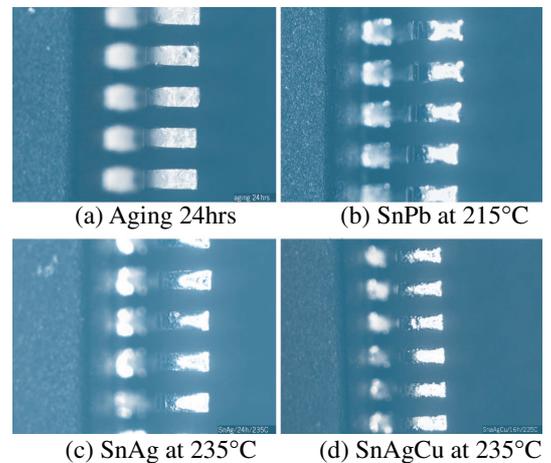


▲圖十五 SnCu(2%)電鍍QFP、TSOP、PLCC之DSC熔點測定

DSC也被應用去測定SnCu(2%)之熔點，如圖十五所示，在QFP、TSOP、PLCC元件之鍍層測得227°C熔點，此結果說明Cu組成的穩定控制。

四、鐸錫性(Solderability)之測試

表四說明沾錫觀察之實驗結果，錫銅(2%)與錫鉛材料在各個測試條件下呈現非常好的鐸錫性，而無鉛材料的測試，於235°C以上之測試條件皆可得Pass之結果，而在235°C以下，如225°C與215°C，則得到Fail的結果，主要因為無鉛Sn3.5Ag或Sn4Ag0.5Cu材料之熔點過高，致黏度太稠而使鍍層不易沾附。但當235°C時，不論錫鉛或無鉛材料，錫銅(2%)皆可得到滿意之結果，圖十六呈現出TSOP在Steam Aging 24hr後於各材料之



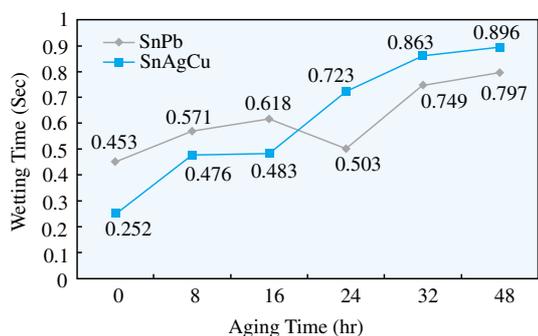
▲圖十六 TSOP48於Steam Aging後的沾錫觀察結果

沾錫情形，皆可達成95%覆蓋面積。

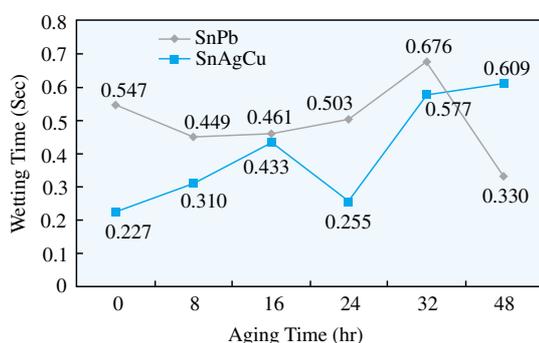
圖十七為潤溼平衡測試結果，在245°C之測試溫度下，QFP與TSOP均呈現Wetting Time隨Steam Aging時間增加的傾向，且錫鉛與無鉛材料皆表現極佳之潤溼性。而PLCC由於J型腳之故，於Aging 16hr後即表現不良的潤溼特性，推測此可能是因J型腳的測試角度不易控制，亦可能是Cu氧化影響J型腳的潤溼特性甚鉅之故。

結論

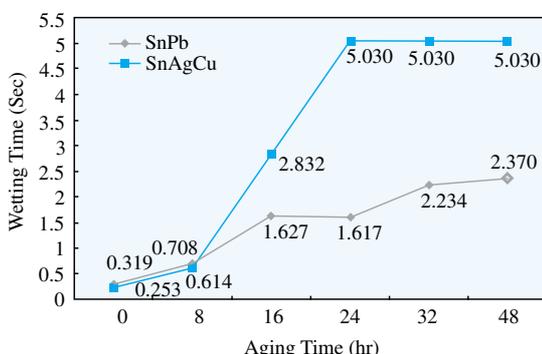
無鉛半導體元件已成為電子工業中不可擋的潮流，但迄今仍然無一工業標準可明確地加以規範，歐洲、美國、日



(a) QFP



(b) TSOP



(c) PLCC

▲圖十七 QFP、TSOP、PLCC Wetting Time 隨Steam Aging時間之變化

本皆有各自的發展方向，JEDEC也一直收集更多具說服力的數據，嘗試去訂定世界可共同遵循之規範。

基本而言，歐美仍大致遵守JEDEC的規範，但目前無鉛元件需求最強的日本，各公司皆有自訂的一套標準，如Sony、Sharp、Epson等，部分是遵循EIAJ

之規範，但身處全球代工重鎮的台灣，如何因應來自世界各地不同的要求，將是台灣無鉛元件發展的一大考驗。

考量無鉛電鍍導線架元件中之材料價格、製程控制之難易度、性能等因素，錫銅、純錫、錫鉍於世上皆各有其支持者，本文作者針對錫銅元件研究初期，遭遇許多技術的挑戰，但經不斷地改良添加劑系統，目前的錫銅元件已可滿足各項需求。

2%銅的添加是本篇研究中之最佳組成，目前正在進行各種Board Level及實際產品的驗證，期望能提供給電子工業一個最佳的選擇。

參考文獻

1. T. Kakeshita, Shimizu, R. Kawanaka, T. Hosegawa, "Grain Size Effect of Electro-plated Tin Coating on Whisker Growth", J. Mat. Sci. 17(1982), 2560.
2. K. Nimmo, S. Peters, P. Cusack, ITRI L'td, UK. "Lead Free Soldering, An Analysis of Current Status of Lead Free Soldering", NPL and ITRI, April, 1999.
3. B.Z. Lee and D.N. Lee, "Spontaneous Growth of Tin Whisker", Acta. Material. Vol.46, No.10, pp3701-3714, 1998.
4. B. Huang & N.C. Lee "Prospect of Lead Free Alternative for Reflow Soldering", IMAPS, pp711-721, 1999, Chicago U.S.A.
5. K. Tateyama et. al., "Effect of Bi Content on Mechanical Properties", IMAPS, pp722-727, 1999, Chicago, U.S.A.