

# 無鉛錫點弱化行爲之探討

## Fragility of Lead-free Solder Joints

張道智 T.C. Chang ; 游善溥 S.P. Yu  
工研院電子所 ERSO / ITRI

### 摘 要

自2006年7月1日開始，歐盟的有害物質限用指令即將正式實施，屆時包含鉛、鎘、汞、六價鉻與兩種溴系耐燃劑、聚溴聯苯與聚溴二苯醚之產品，將不能輸入歐盟所屬會員國。對台灣的電子產業而言，無鉛製程對上段的材料供應商、中段的元件組裝與後段的系統組裝均會帶來莫大的衝擊。因此，不論是產業界或學術界對無鉛材料的特性或無鉛製程的改善皆已投入相當多的研發能量，期望能在這一波的綠色革命中佔得先機。然而，無鉛製程的轉換會面臨許多問題，例如材料的選擇、元件的耐熱性與製程參數的最佳化等。更重要的一點是，無鉛錫點的可靠度是否能等於甚至優於錫鉛錫點仍有許多不同的見解。本文即針對不同錫點間可能發生的界面問題做一詳細的介紹，應可作為相關從業人員在失效分析方面的參考。

### Abstract

After July 1, 2006, the restriction of hazardous substances (RoHS) directive of EU will be enforced. The products contained Pb, Cd, Hg, Cr<sup>6+</sup>, PBB and PBDE can not be exported to EU any more. The lead-free manufacturing process takes much impact to the supply chain of the electronic industry in Taiwan. Therefore, both the academic and industrial circles put much effort on the improvements of the characteristics of lead-free solders and the ability of lead-free manufacturing process. However, many issues have to be concerned in the translation of lead-free process, such as the choice of materials, heat-resistance of components and optimization of soldering parameters. Moreover, there are many arguments about the reliability of lead-free solder joints. In this report, the possible issues at the interface of solder joints have been illustrated. It can be a benefic reference to find out the root-causes of the failure of solder joints.

## 關鍵詞/Key words

有害物質限用指令(Restriction of Hazardous Substances; RoHS)、無鉛材料(Lead-free Materials)、無鉛錫點(Lead-free Solder Joint)、可靠度(Reliability)、界面問題(Interfacial Issues)

### 無鉛錫點的可靠度疑慮

根據研究結果指出，無鉛錫點的可靠度可能無法與錫鉛相比擬，特別是在機械衝擊或是時效(Aging)過程中，都非常容易引發接點的提早破壞。脆化的機構會因為錫墊表面處理方式的不同而有所差異，但不論是何種表面處理，似乎都不能避免錫點脆化的發生。對工作環境溫度較高，或是常受機械衝擊與劇烈震動的無鉛產品而言，錫點的可靠度是不容忽視的重要環節。

就化鍍金(Electroless Ni/Immersion Au, ENIG)鍍層而言，錫點脆化的問題與機構已為人熟知。就穩定性而言，在銅錫墊上進行無鉛組裝被視為較安全的方式。然而，根據最新的研究結果指出，無鉛錫與銅錫墊的接點至少具有兩種以上的脆化機構或途徑，每一種都會在錫點的界面間引發破壞的發生。

電子產品無鉛化即將於 2006 年 7 月 1 日開始實施，上述的界面破壞會引起無鉛電子產品在可靠度方面的疑慮。因此，必須針對接點脆化的機構與模式深入探討，方能有效控制破壞的發生，並提高無鉛電子產品的可靠度。

簡單來說，錫點承受的應力來源，主要是插件板上施加的機械外力，或是

由於材料熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion; CTE)差異所引發之熱應力。具良好耐潛變(Creep)特性的錫料有助於錫點抵抗應力，所以在溫度循環試驗中會要求錫點必須能承受熱應力所引起的潛變。此外，生成於錫點界面的介金屬化合物(Intermetallic Compound; IMC)也必須能忍受錫料潛變所帶來的負荷。

基本上，在外加機械應力的條件下，尤其是機械衝擊所引起的負荷，錫料潛變會引發較大的應力，因為錫點需要承受較高的變形率。因此，即使硬脆的介金屬化合物能承受熱循環帶來的衝擊，也可能會在機械衝擊試驗成為破壞發生的起點。

機械衝擊或溫度循環並非影響無鉛錫點可靠度的唯一因素，因為外在的應力能夠以設計的方法加以克服，使錫點不會發生太大的潛變，至少不會在界面發生破裂。然而，在溫度循環測試或時效試驗中，錫點的破壞逐漸由錫料內部轉變至界面，甚至是介金屬化合物層中時，就代表錫點正不斷地脆化。在實際應用的常見問題中，錫點脆化帶來的衝擊是最為常見的。在此種狀態下，錫點僅能在破裂發生的過程中釋放出少部分的能量，此種結構自然容易引起可靠度的問題。

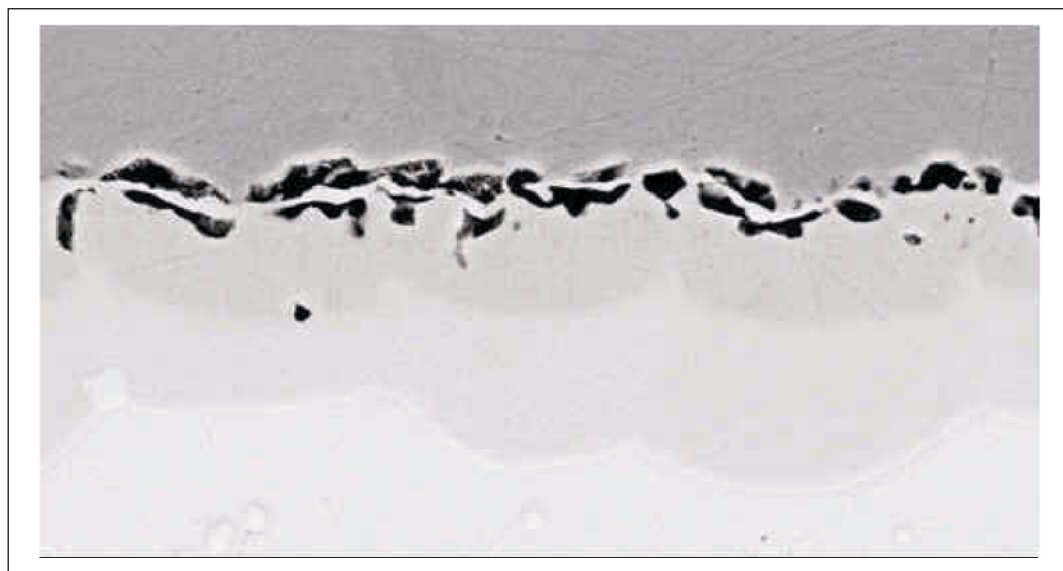
在某些破壞機構中，因材料熱膨脹係數不同，引起的熱應力可能會導致鐳點的提早失效。事實上，在介金屬化合物層中所生成的連續微孔只需極小的應力，就能引起鐳點的破壞。

### 鐳點的界面缺陷

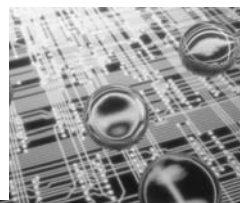
在無電鍍鍍金鐳墊上進行鐳接的鐳點脆化問題如金脆或黑墊等已經廣為人知，因此有一些說法認為，直接在銅鐳墊上進行鐳接會是比較安全的方式，進而使浸鍍銀、浸鍍錫或 OSP 等表面處理在無鉛電子構裝中開始受到重視。然而在一些新的研究結果中，這種說法似乎是不被同意的。即使是錫鉛合金，界面上的微孔問題同樣無法避免。例如在錫鉛鐳點中，銅的擴散係數(Diffusion Coefficient)高於錫的擴散係數，因此銅會快速地由  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  與  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  介金屬層中向鐳錫擴散，而錫卻無法等量由鐳錫中

擴散至介金屬層中，銅擴散後遺留下的位置就逐漸累積成所謂克肯多微孔(Kirkendall Void)，形成於  $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Sn}$  或  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  之界面，如圖一所示<sup>(1-3)</sup>。然而這些微小的孔洞密度低且無法使用光學顯微鏡加以觀察，因此大多數人並不重視此種界面缺陷的產生。

但是近來有許多研究報告指出，錫銀銅無鉛鐳錫與銅鐳點的接點在時效過程中，會發生鐳點強度急速弱化的現象，引起微電子封裝業界的一陣譁然。Chiu 等人<sup>(4)</sup>已經發現在時效過程中，克肯多微孔會在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$  的界面上持續生成，並影響鐳點的強度，如圖二。Date 等人<sup>(5)</sup>則指出即使在一溫和的時效條件下，如在  $100^\circ\text{C}$  時效 20 至 40 天，鐳點界面上也會持續有微孔產生。這些研究結果使得界面上的微孔受到矚目，因為它與產品的可靠度息息相關，至少對處於高溫或常受到機械震動的產品而言是相當

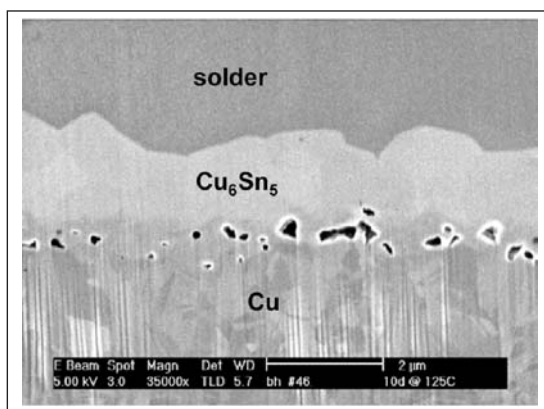


▲圖一 鐳點在  $150^\circ\text{C}$  時效 1000 小時後所觀察到的克肯多微孔<sup>(1)</sup>



重要的問題。事實上，即使在一般的操作環境下，產品也可能在數年內就發生故障<sup>(5,6)</sup>，相信未來這些錫點脆化的問題可能得以獲得控制。環球儀器公司(UIC)近來的研究成果即可有效抑制界面微孔的形成<sup>(1)</sup>，IBM 的研究結果則認為，界面微孔缺陷的產生乃與電鍍批次(Plating Lot)有關（如圖三所示）不同電鍍批次的印刷電路板，在經過相同的組裝與測試條件後，界面微孔的形成與否有迥然不同的結果<sup>(1)</sup>。

後續的研究結果則指出，界面微孔的形成可能與雜質有關，在一些條件下



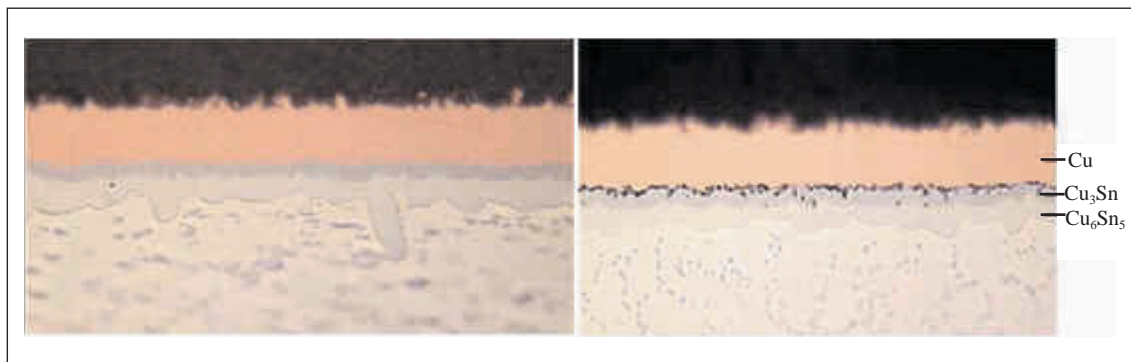
▲圖二 錫點在 150°C 時效 1000 小時後所觀察到的克肯多微孔<sup>(4)</sup>

已經指出污染會大幅提高界面微孔的形成，因為雜質在金屬中的溶解度低，且不會與錫料發生反應，在組裝過程中即成為微孔的成核點。例如在 Suganuma 等人<sup>(7)</sup>的研究中即指出，界面上微孔的產生是由於氧化物殘留所引起，如圖四所示。

回歸到最初的學理，要避免界面微孔的產生就是要抑制銅的擴散。目前最為有效且已商業化的方法就是無電鍍鍍金或電鍍鍍金。後者由於成本高，且有金脆的疑慮，目前已逐漸為前者所取代。儘管鍍層確實可以有效作為擴散障礙層(Diffusion barrier)來抑制銅的擴散，但克肯多微孔的形成仍是無法避免。

在無電鍍鍍的溶液中除了鍍，尚有約 10% 的磷存在。所以在無電鍍鍍金與錫的界面上，除了  $Ni_3Sn_4$  介金屬化合物層生成外，還會有一層  $Ni_3P$  生成於鍍層與  $Ni_3Sn_4$  之界面。由於鍍與磷的擴散速率不同，在  $Ni_3P$  層會生成克肯多微孔，導致接點的弱化，如圖五所示<sup>(8)</sup>。

除了克肯多微孔，無電鍍鍍金另一種可能發生的缺陷為黑墊。這是一種



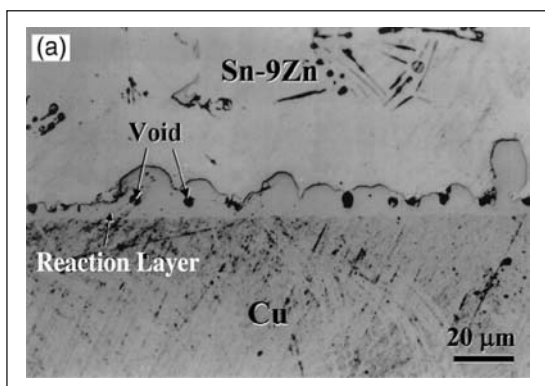
▲圖三 不同電鍍批次的印刷電路板經過相同組裝與測試條件後之界面型態<sup>(1)</sup>

相當致命的缺陷，因為很難在組裝後用目視或光學檢測系統發現它。往往都是在運送給客戶的路途上，因為震盪才發生掉件的問題，只好被動地接客訴。

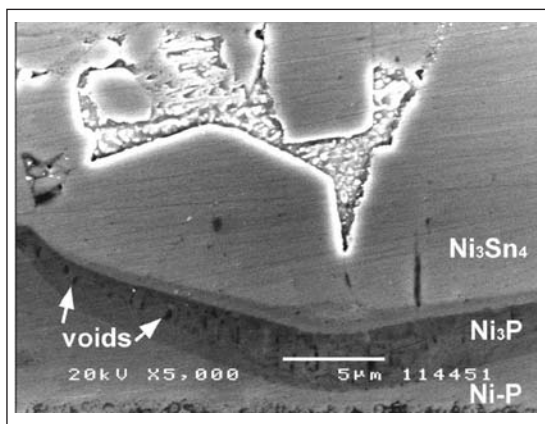
黑墊的問題主要來自於無電鍍鎳層的氧化，而氧的來源則是浸鍍金藥水的控管不良或使用時間超過其壽命，導致鎳層在化金的過程中發生氧化反應。圖六與圖七分別為正常無電鍍鎳層與發生黑墊反應之鎳層的表面型態<sup>(9)</sup>，前者具有明顯的金屬光澤，而後者則因為氧化而失去該有的亮度。由於錫鎳無法與氧化物發生潤濕反應，因此一旦黑墊反應

發生，錫點幾乎無強度可言。

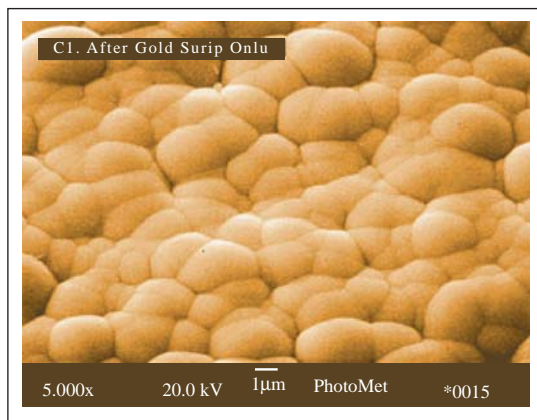
發生黑墊反應的印刷電路板很難藉由外觀加以判斷，通常是在組裝後發生掉件才驚覺事態嚴重，有時甚至要到被退貨後才發現印刷電路板有問題存在。因此在無鉛組裝製程中，若非接點有耐磨耗性的需求，通常不會建議使用無電鍍鎳金。例如 DELL 與 TI 均已明確告知其代工廠，不得使用無電鍍鎳金的印刷電路板。



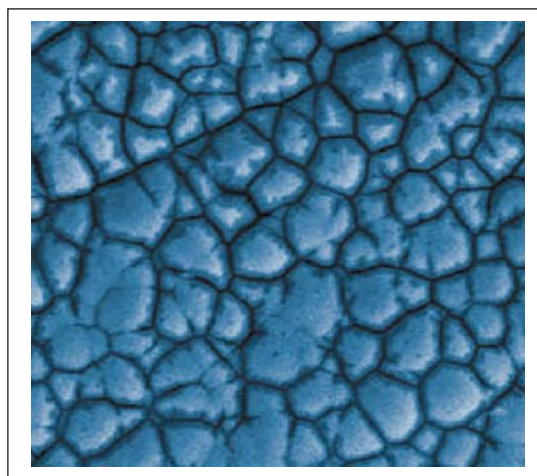
▲圖四 氧化物引起的錫點微孔<sup>(7)</sup>



▲圖五 形成於 Ni<sub>3</sub>P 層的克肯多微孔<sup>(8)</sup>



▲圖六 正常無電鍍鎳層之外觀顯微結構<sup>(9)</sup>



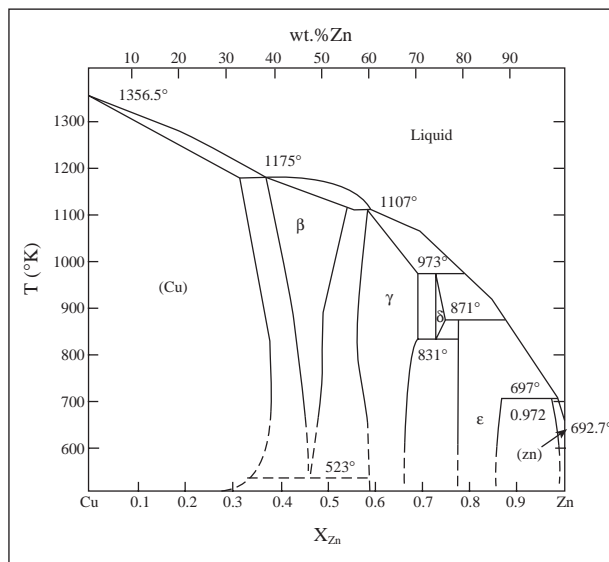
▲圖七 發生黑墊反應後，鎳層之外觀顯微結構<sup>(9)</sup>

除了錫銀銅以外，低成本的錫鋅系低溫無鉛錫料也佔有小部份的市場，例如富士通利用錫鋅鋁無鉛錫膏進行筆記型電腦的組裝；NEC 則使用錫鋅鈹作為筆記型電腦的組裝材料，利用錫鋅錫膏組裝台式電腦。是否錫鋅系的無鉛錫點就不會有克肯多微孔的問題呢？答案是否定的。

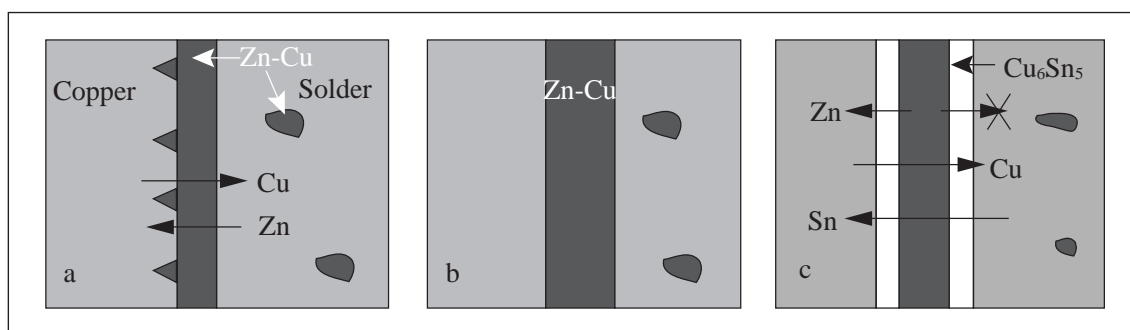
就錫鋅錫料與銅錫墊的反應而言，主要的反應元素為鋅與銅，錫點界面生成的介金屬化合物為  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  而非  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ，因為鋅的擴散速率遠高於錫<sup>(10)</sup>。然而在時效的過程中， $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  會分解而轉變為  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  生成於錫點界面上，這種現象已經在錫鋅和錫鋅鈹錫料與銅錫墊的界面間被發現<sup>(11,12)</sup>。其反應機構如圖八所示<sup>(12)</sup>，在反應初期，銅與鋅的擴散主導界面上  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  介金屬化合物的成長；當時效 200 小時後， $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  的厚度達到最高值，此時錫料中的鋅元素被消耗殆盡；當時效時間超過 200 小時後，界面上  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  中的鋅持續擴散進入銅錫墊，因為鋅與

銅有相當高的固溶度(Solubility)(如圖九之銅鋅二元相圖所示<sup>(13)</sup>) 此時  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  持續分解，而錫料中的錫元素則擴散至界面，並與銅反應為  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 。

然而，由於鋅擴散進入銅錫墊的速率高於錫擴散至界面的速率，因此在介金屬轉化的過程中，界面上就會開始有微孔形成，如圖十所示<sup>(14)</sup>。儘管 Sugauma 等人<sup>(14)</sup>提出在銅錫墊上鍍上鎳鈦金可以有效抑制微孔的形成，但是也



▲圖九 銅鋅二元相圖<sup>(13)</sup>



▲圖八 錫鋅鈹錫料與銅錫墊間之界面反應機構<sup>(12)</sup>(a)為反應初期；(b)當時效 200 小時後；(c)當時效時間超過 200 小時後之界面反應機構

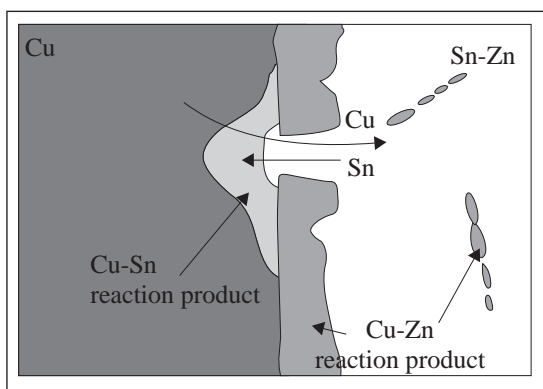
有研究指出，錫鋅鈹鍍料與鍍鎳鈀金的銅鍍墊界面在時效後仍會有微孔的形成（圖十一）<sup>(15)</sup>。

由於一般消費性電子產品較少應用於高溫的環境中，因此鍍點界面的微孔缺陷並未引起業界人士的關心與探討，大多集中於學術的探討，例如 Chang 等

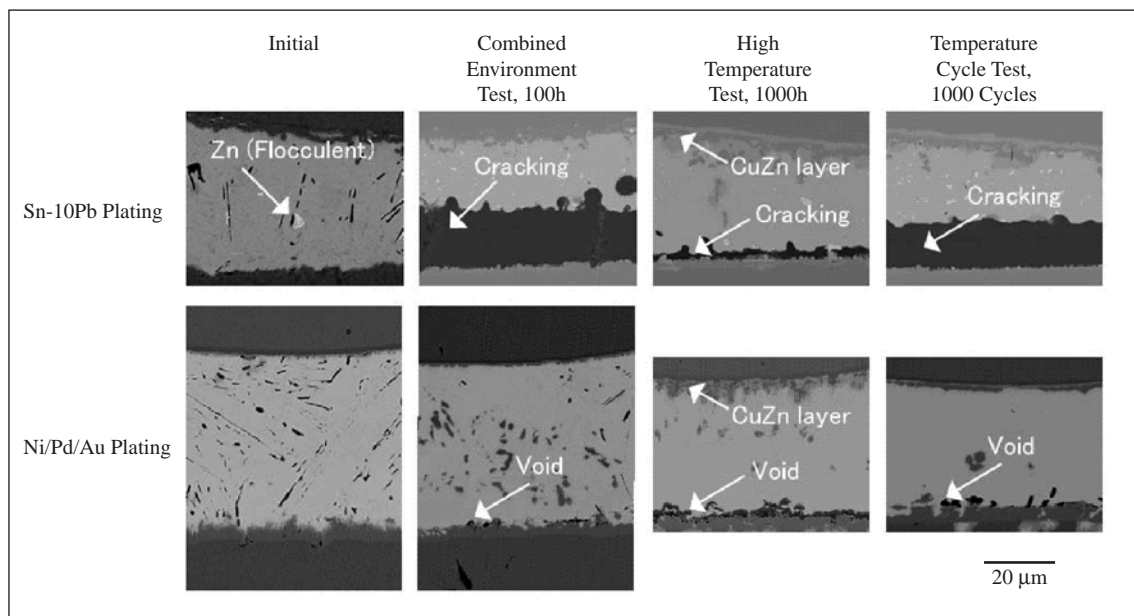
人<sup>(13)</sup>即提出添加銀於錫鋅鍍料中可抑制界面微孔的形成。然而在輕薄短小的趨勢下，當高 IO 數的元件越來越多，組裝件的環境溫度勢必越來越高。如何避免元件鍍點因為高溫時的界面缺陷而發生弱化的現象，在未來將會成為產品可靠度必須面臨的課題之一。

### 總結

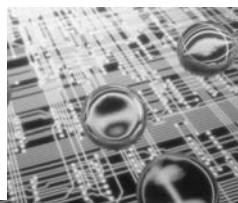
為了符合電子產品綠色環保的潮流，許多國內外大廠均投注相當的人力與物力將現有製程轉換為無鉛製程，並開始量產無鉛產品。相關的材料與技術亦找到了取代方案，但是目前仍存在以下問題，例如無鉛鍍點的可靠度數據仍然不足，錫鬚的問題亦尚未找到最佳的解決方案，本文中所提到的界面缺陷也亟待解決。因此，無鉛製程要完全取代



▲圖十 錫鋅鈹鍍料與銅鍍墊界面之微孔形成機構<sup>(14)</sup>



▲圖十一 錫鋅鈹鍍料與鍍錫鉛及鍍鎳鈀金鍍墊間之界面反應<sup>(15)</sup>



有鉛製程可能還需要更多的研究與努力來加以克服。

## 參考文獻

1. P. Borgesen and D.W. Henderson, "Fragility of Pb-free Solder Joints," White Paper, August 20, 2004.
2. K. Stinson-Bagby, "Microstructural Evolution in Thermally Cycled Large-Area Lead and Lead-free Solder Joints," Master Thesis, Virginia Tech, VA 2002.
3. C.Y. Liu, K.N. Tu, T.T. Sheng, C.H. Tung and P. Elenius, "Electron microscopy study of interfacial reaction between eutectic SnPb and Cu/Ni(V)/Al thin film metallization," Journal of Applied Science, 87 (2000) 750.
4. C. Chiu, K. Zeng, K. Stierman, D. Edwards and K. Ano, "Effect of Thermal Aging on Board Level Drop Reliability for Pb-free BGA Packages," 54<sup>th</sup> ECTC Conference, 2004.
5. M. Date, T. Shoji, M. Fujiyoshi, K. Sato and K.N. Tu, "Impact Reliability of Solder Joint," 54th ECTC Conference, 2004.
6. K. Zeng and K.N. Tu, "Six Cases of Reliability Study of Pb-free Solder Joints in Electronic Packaging Technology," Mater. Sci. Eng. Reports, 38 (2002) 55.
7. K. Suganuma, K. Niihata, T. Shoutoku and Y. Nakamura, "Wetting and interface microstructure between Sn-Zn binary alloy and Cu," J. Mater. Res. 13 (1998) 2859.
8. Z. Chen, M. He and G. Qi, "Morphology and Kinetic Study of the Interfacial Reaction between the Sn-3.5Ag Solder and Electroless Ni-P Metallization," Journal of Electronic Materials, 33 (2004) 1465.
9. G. Milad and J. Martin, "Electroless Nickel/Immersion Gold, Solderability and Solder Joint Reliability as Functions of Process Control," Circuitree, October (2000).
10. S.P. Yu, M.C. Wang and M.H. Hon, "Effects of process parameters on the soldering behavior of the eutectic Sn-Zn solder on Cu substrate," J. Mater. Sci.: Mater. in Electron. 11 (2000) 461.
11. T.C. Chang, M.H. Hon and M.C. Wang, "Morphology and Phase Transformation of a Solder Joint in a Solid-State Reaction," Electrochemical and Solid-State Letters, 7 (2004) J4.
12. L.L. Duan, D.Q. Yu, S.Q. Han, H.T. Ma and L. Wang, "Microstructural evolution of Sn-9Zn-3Bi solder/Cu joint during long-term aging at 170°C," Journal of Alloys and Compounds, 381 (2004) 202.
13. [http://cyberbuzz.gatech.edu/asm\\_tms/phase\\_diagrams/pd/cu\\_zn.gif](http://cyberbuzz.gatech.edu/asm_tms/phase_diagrams/pd/cu_zn.gif)
14. K. Suganuma, T. Murata, H. Noguchi and Y. Toyoda, "Heat resistance of Sn-9Zn solder/Cu interface with or without coating," J. Mater. Res. 15 (2000) 884.
15. Y. Nakagawa, Y. Aoki and T. Nagai, "Evaluating joint reliability of Sn-Zn low temperature, lead-free solder," Espec Technology Report 3.

## 市場瞭望台

### 車用印刷電路板

將車用各種印刷電路板由 Wire Harness 基板置換的風潮已經由歐美逐漸蔓延開來，日本已經有一些公司開始檢討並跟進，置換理由如輕量化的價值、散熱性與耐濕性的提昇等都是重要因素。

日本 CMK 公司積極擴充車用印刷電路基板的事業，為因應這一波風潮，已經開發埋入厚金屬板以提高散熱性的基板，以及耐濕性強的基板用保護膜，預定 2 年後正式量產。

由於許多車用電子控制器都放在高溫的引擎室，為因應此需求，日本 CMK 開發散熱性高的基板「CMK-COMP MC1」，基板內部為埋入金屬的 Metal Core 基板，散熱用銅板厚度採用過去的 5~14 倍，為 0.105~0.5mm，散熱性因而提昇 25%。

此外，濕氣對策用的保護膜也已開發，基板上的銅線長時間被濕氣作用，銅會溶出，一旦與相鄰銅線接觸，就會引起 Migration 現象。Solder Resistor 是焊接時用來保護基板的膜，其耐濕性已經比過去提高 3 倍，銅線與銅線的間隔雖然以 0.3mm 為極限，但目前已經改良為 0.1mm 的間隔也不會引起 Migration 現象。（日經產業新聞 2005.07.27(5)）