

多次迴錫處理對添加過渡金屬元素 Sn-Ag-Cu BGA 錫球接點組織影響

The influence of multiple reflowing on the microstructure of the BGA joints with transition metal-containing Sn-Ag-Cu solders

劉耀仁^{a*}、宋振銘^a、賴逸少^b、邱盈達^b、

^a國立東華大學 材料科學與工程學系，^bAdvanced Semiconductor Engineering Group (Central Labs)

Yau-ren Liu^{a*}, Jenn-ming Song^a, Yi-shao Lai^b, Ying-da Chiu^b

^aDepartment of Materials Science and Engineering, National Dong-Hwa University, Hualien 974, Taiwan

^bAdvanced Semiconductor Engineering Group (Central Labs), Kaohsiung 811, Taiwan.

摘要

本研究針對 Sn-Ag-Cu BGA 錫球添加少量 Ni、Co、Zn (簡稱 SAC-Ni, SAC-Co, SAC-Zn) 對其與 Cu/Ni-P/Au 基板進行多重迴錫後觀察錫點組織變化影響。實驗結果顯示 SAC 及 SAC-Zn 接點介面主要生成簇晶狀 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ ，而 SAC-Zn 者有極微量之錫(約 0.1wt%)固溶；SAC-Ni 接點介面於首次接合時生成則 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ ，經多次迴錫後轉為層狀之 $(\text{Ni}_{0.84}, \text{Cu}_{0.16})_3\text{Sn}_4$ ；SAC-Co 接點介面生成含 2.5at%Co 之 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ ，形貌較連續圓鈍，特別的是其 Ni-P 基材消耗較明顯， Ni_3P 層則出現破碎情形。

關鍵字：無鉛錫錫、錫銀銅、多重迴錫。

Abstract

This study investigated the microstructural feature of the solder joints between Sn-Ag-Cu solders with a minor additive of Ni, Co or Zn (referred to as SAC, SAC-Ni, SAC-Co and SAC-Zn respectively) and the substrate of Cu/Ni/Au especially when subsequent to multi-reflowing. Experimental results show that druse-like $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ appeared at the interfaces of SAC and SAC-Zn joints, and that of the SAC-Zn dissolved with a trace amount of Zn (about 0.1wt%). As for SAC-Ni joints, phase transformation occurred. The interfacial compounds was $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ in the as-mounted condition and then changed to $(\text{Ni}_{0.84}, \text{Cu}_{0.16})_3\text{Sn}_4$ layer after multi-reflow. A continuous $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ layer with the Co

content of about 2.5at% was found at the interface of SAC-Co joints. Worthy of notice is that with the addition of Co the consumption of Ni-P substrate was greater than the other samples and the crystalline Ni_3P layer adjacent to Ni-P substrate was discrete.

Keyword: Lead-free solder, Sn-Ag-Cu, multiple reflow.

一、前言

在電子封裝之錫錫材料中以錫鉛合金最廣為受用，因其穩定的機械性質、良好之錫錫性且已使用多年，該合金之各種性質大多已研發完整。但因鉛屬於有害之重金屬，容易對環境及人類造成傷害，故日本及歐盟各國已陸續制訂相關法令，例如歐盟所訂定之 WEEE 及 RoHS Directives 等規範，開始施行電機電子廢棄物品之分類回收及限制多種有毒物質包含鉛的使用。於是今日錫錫材料大多已改往無鉛錫錫開發，目前發展中的無鉛錫錫系統中，以 Sn-Ag-Cu 系之應用最為廣泛[1]。現今應用最廣的無鉛錫錫錫銀銅合金(SAC)其三元共晶組成範圍在 Sn-(3.2~4.7)wt% Ag-(0.6~1.7)wt%Cu，共晶溫度約 217°C，擁有不錯的機械性質與錫錫性。但該合金仍存在一些待克服的難題，例如熔點較高及過冷度較大。研究指出較大的過冷度會使介金屬化合物 Ag_3Sn 過度成長。略高的 Ag 含量以及較慢的冷卻速率均可能有粗大板狀 Ag_3Sn 初晶的出現，容易造成應力集中與脆裂，對錫錫的熱疲勞壽命及可靠度有不良的影響[2]。對於上述缺點，以冶金觀念添加合金元素予以改質為重要的改良方法。

Suganuma 等人於 Sn-Ag-Cu 合金分別添加數種過

渡金屬元素，對降低過冷度以及抑制與 Cu 基材介面金屬間相成長均有作用，其中 Co 及 Ni 效果較為顯著[3]。美國 Iowa State University 的 Ames Lab 研究指出，Co 及 Fe 能有效細化組織、抑制與 Cu 基材間 Cu_6Sn_5 的過度成長，使錫點剪應力提升[4~6]。Chuang 及 Lin 等人以添加 0.07wt%Ni 及 0.01wt%Ge 的 Sn-Ag-Cu 合金與 Cu 基材錫點進行調查，結果顯示添加 Ni 使得經浸鍍後(dipped)之介面生成物由扇貝狀(scalloped) Cu_6Sn_5 轉為不規則狀之 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 。但此 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 在後續經 150°C 長時間時效處理下減緩了化合物成長的情形，達到擴散阻礙層的效果[7]。Wang 等人指出，在 Sn3.0Ag0.5Cu 錫球中添加 0.2wt%Zn 能抑制介面金屬化合物的成長[10]

本實驗室先前研究添加過渡元素 Ni, Co, Zn 結果顯示添加 Ni 及 Co 能有效達到細化 Sn 樹枝晶，並晶出大量介金屬化合物，能有效抑制合金固化時的過冷度。添加 Zn 對降低過冷度效果最大，可將 SAC 將近 30°C 之過冷度減少至 5°C。且添加 Zn 有粗大化 Sn 樹枝晶及增加共晶組織面積率的效果，且 Zn 被發現固溶於共晶區域，此複合效應使 SAC-Zn 擁有較佳的抗拉強度及延性[8]。

有鑒於過渡元素添加對 SAC BGA 與 Ni 基材錫點組織並未有一通盤完整之研究探討，本研究將製備 Sn-Ag-Cu-X(X=Ni, Co, Zn)錫球，並與 Cu/Ni-P/Au 基板進行迴錫接合，並對其經多重迴錫(multi-reflow)之錫點組織進行定性與定量調查。

二、實驗步驟

本實驗使用的母合金成份為 Sn-3.3wt%Ag-0.5wt% Cu，利用真空電弧爐分別添加 0.5wt% Ni、Co、Zn 配製成 SAC-Ni、SAC-Co、SAC-Zn 四元合金，並製備為直徑 760 μm 之 BGA 錫球。利用紅外線迴錫爐與 Cu/Ni-7wt%P/Au 基板升溫至 255°C 下進行迴錫接合，於峰值溫度持溫 80 秒。多次迴錫條件分別為一次、三次、六次以及十次，經處理試片進行鑲埋、研磨與拋光後，以光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)及掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)、EDS (Energy Dispersive X-ray)及 EPMA(Electron Probe X-Ray Micro-Analyzer)進行錫點組織觀察及分析。

三、結果與討論

圖一及圖二為錫球與 Cu/Ni/Au 基板接點微觀組織之橫截面與俯視圖。在各組接點中觀察到之金相組織可分為兩大部分，第一部分為錫球組織與散佈於其中之介金屬相；第二部分則為介面反應所生成介金屬化合物。四組錫球之基地均由初晶 β -Sn 與 $\text{Sn-Ag}_3\text{Sn}$ 共晶組織所組成，在添加第四元素的三組錫球接點中，SAC-Zn 之共晶區域固溶少量的 Zn，而 SAC-Ni、SAC-Co 則是晶出不同的介金屬化合物。SAC-Ni 中生成塊狀之 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ 和 $(\text{Ni}_{0.84}, \text{Cu}_{0.16})_3\text{Sn}_4$ 兩種介金屬化合物，如圖一(b)中黑色箭頭所指之處。而 SAC-Co 錫球中則是生成不規則片狀之介金屬化合物，經 EDS 分析成分約為 75at.%Sn- 17at.%Co - 8at.%(Cu, Ni)，如圖一(c)黑色箭頭所示。這些介金屬化合物因密度皆較基地大(以 Cu_6Sn_5 為例，其 $\rho=8.237.36\text{g}/\text{cm}^3$ ，大於共晶 Sn-Ag 之 $7.36\text{g}/\text{cm}^3$)，故在經過多重迴錫後會沉澱於錫球底部。

在介面介金屬化合物部分，不論迴錫次數，SAC 與基板反應生成的介金屬化合物主要為簇晶狀 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ (圖一(a))。值得注意的是，SAC 試片於 IMC 與 Ni-P 基材間發現兩層連續富 P 相(圖二)，分別為靠近 IMC 之淺色扇貝狀之 Ni-P-Sn 層以及靠近基材之深色富 P 層。經 EDS 分析，淺色層成份約為 Ni-25 at.%P-20at.%Sn，深色層成份約為 74at.%Ni-24at.%P-2at.% Sn。此深色富 P 層為迴錫過程中非晶 Ni-P 基材中的 Ni 朝介面端擴散，使得 P 含量升高進而促使 Ni_3P 相結晶。淺色 Ni-P-Sn 層則是 Ni_3P 固溶 Sn 而形成，於本研究中僅在 SAC 錫點發現，其他合金添加之錫點均僅觀察到 Ni_3P 層，且經過 10 次迴錫後依然不會出現。

本研究中 SAC-Ni 錫球中含 Ni 量與 Cu 含量相等，介面金屬間相於接合態(as mounted)為 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ ，經迴錫後轉為 $(\text{Ni}_{0.84}, \text{Cu}_{0.16})_3\text{Sn}_4$ (圖一(b))。SAC-Co 錫球與基板反應生成較為圓鈍之 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ ，經 EPMA 成份定量分析確認其含 Co 量約在 2.5at%左右。此外，還發現與 SAC-Co 錫球反應之 Ni-P 基材有局部內陷溝槽(grooving)現象，該部位 Ni_3P 則破碎不連續(圖一(c)中圓圈處所示)。由圖二(b)放大組織中觀察到 Ni-P 內陷處與介面 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 溝槽處位

置相對稱的結果推測，可能因該部位擴散速率較快，造成 Ni-P 基材局部分解較嚴重，此現象仍須進一步探討。圖一(d)SAC-Zn 試片之介面反應行為與 SAC 類似，在錫球與基板的介面生成簇晶狀 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ ，EMPA 分析結果顯示該化合物固溶極微量 Zn(約 0.1at%)。

圖三至圖五為迴錫次數對介面組織變化影響之定量數據。圖三將介面 IMC 厚度對於處於迴錫峰值溫度 255°C 之 holding time 進行做圖，發現各試片 IMC 成長均與時間 1/2 次方成正比，顯示顯示金屬間化合物成長為擴散控制。於初接合狀態下，SAC-Co 及 SAC-Ni 之介面 IMC 厚度大於簇晶狀之 SAC 及 SAC-Zn，但當迴錫次數增加時，後兩者之成長速率較快並於 6 次迴錫後厚度略大於添加 Co 與 Ni 試片。圖四(a)至(d)為 Ni-P 基材經不同迴錫處理後剩餘厚度，經分析得知含 Co 試片之 Ni-P 消耗量最大，反之 SAC-Zn 之 Ni-P 基材消耗量最少。

圖五為僅生成於 SAC 錫點介面之 Ni-P-Sn 層厚度與迴錫次數關係，圖中顯示於初接合狀態下已有厚度僅數十奈米之 Ni-Sn-P 生成，經 3 次迴錫後厚度增至約 600nm，其後隨迴錫次數繼續增加僅微幅增厚。最近的報導提到，Ni-P-Sn 層相當脆弱，為錫點接合強度的一大威脅，且其生成與 Ni-P 基板中 P 含量之多寡有關[11]。本研究中發現錫球成份亦影響該富 P 相之生成，亦即過渡元素 Ni、Co、Zn 的添加抑制了 Ni-P-Sn 層的產生，此效應可能因介面 IMC 之相轉變或合金元固溶，造成 Sn 往 Ni_3P 擴散速率變化有關。

四、結論

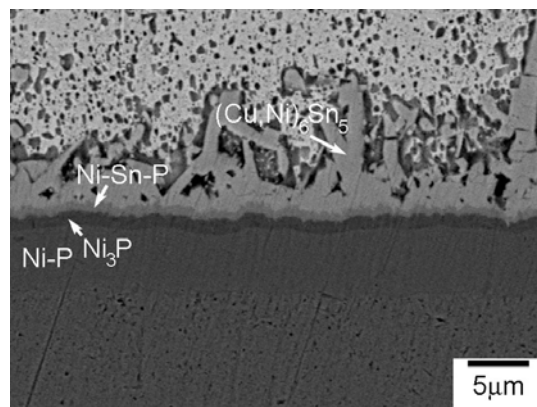
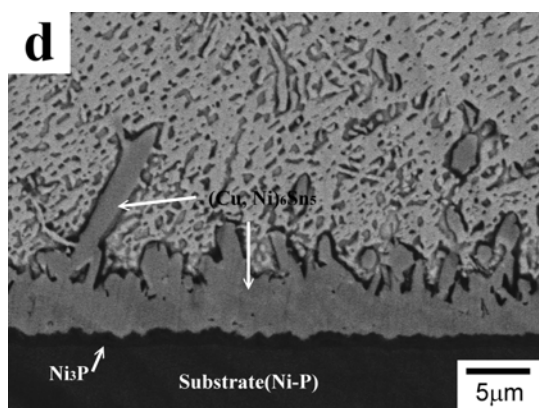
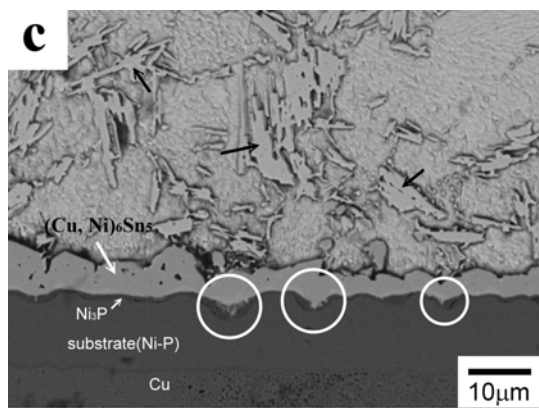
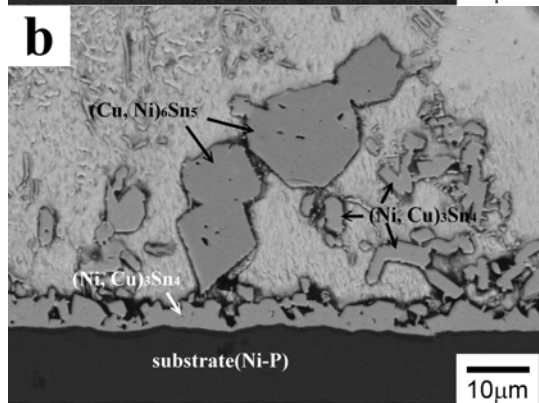
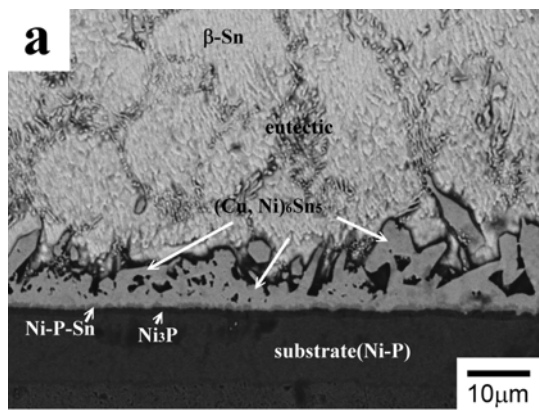
1. 添加第四元素的三組錫球接點中，SAC-Zn 之共晶區域固溶少量的 Zn，而 SAC-Ni 中生成塊狀之 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ 和 $(\text{Ni}_{0.84}, \text{Cu}_{0.16})_3\text{Sn}_4$ 兩種介金屬化合物。SAC-Co 錫球中則是生成不規則片狀之介金屬化合物 75at.%Sn- 17at.%Co - 8at.%(Cu, Ni)。這些介金屬化合物經過多重迴錫後會沉澱於錫球底部。
2. 經多重迴錫介面處金屬間相反應層在 SAC 及 SAC-Zn 主要生成簇晶狀 $(\text{Cu}_{0.6}, \text{Ni}_{0.4})_6\text{Sn}_5$ ，且 SAC-Zn 者較厚並固溶微量的鋅；SAC-Co 接點介面生成較圓鈍之 $(\text{Cu}_{0.56}, \text{Ni}_{0.4}, \text{Co}_{0.04})_6\text{Sn}_5$ ；SAC-Ni

則生成塊狀之 $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 。

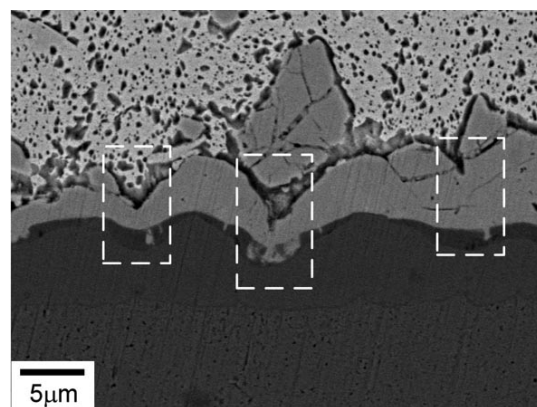
3. 在 Sn-3Ag-0.5Cu 錫球中添加 0.5wt% 的 Ni，再多次迴錫後可將介面 IMC 由 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 完全轉換為 $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ ，進而抑制 IMC 之成長。而在 Sn-3Ag-0.5Cu 中添加 Co，其 IMC 有 Co 固溶可能使得基板中的 Ni 對 IMC 之擴散速率較快，造成 Ni-P 基材局部分解嚴重。
4. 於初接合狀態下，SAC-Co 及 SAC-Ni 之介面 IMC 厚度大於簇晶狀之 SAC 及 SAC-Zn，但當迴錫次數增加時，後兩者之成長速率較快並於 6 次迴錫後厚度略大於添加 Co 與 Ni 試片
5. 錫球成份亦影響該富 P 相之生成，在本研究中證實過渡元素 Ni、Co、Zn 的添加抑制了 Ni-P-Sn 層的產生。

五、參考文獻

1. N.-C. Lee, Strategy of converting to lead-free soldering, 電子產業無鉛錫製程研討會，國立臺灣大學，Oct. 19, 2004。
2. D. W. Henderson, T. Gosselin, A. Sarkhel, S. K. Kang, W. K. Choi, D. Y. Shih, C. Goldsmith and K. J. Puttlitz, J. Mater. Res., 17 (2002) 2775-2778.
3. K.S. Kim, S.H. Huh, and K. Sukanuma, Materials Science and Engineering, A333 (2002) 106-114.
4. I. E. Anderson, J. C. Foley, B. A. Cook, J. Haringa, R. L. Terpstra and O. Unal, J. Electron. Mater., 30(2001)1050-1059.
5. I. E. Anderson, B. A. Cook, J. Haringa and R. L. Terpstra, J. Electron. Mater., 31 (2002) 1166-1174.
6. I. E. Anderson, B. A. Cook, J. Haringa and R. L. Terpstra, JOM, (June 2002)26-29.
7. C. M. Chuang and K. L. Lin, J. Electron. Mater., 32(2003)1426-1431.
8. F.J. Wang, F. Gao, J. Electron. Mater., 35(2006)1818- 1824
9. 黃啟鋒，國立東華大學碩士論文，民國 95 年。
10. SANG-WON KIM, J. Electron. Mater., 33(2004) 1182-1189
11. Y.C. Lin, J.G. Duh, Scripta Materialia 54 (2006) 1661-1665

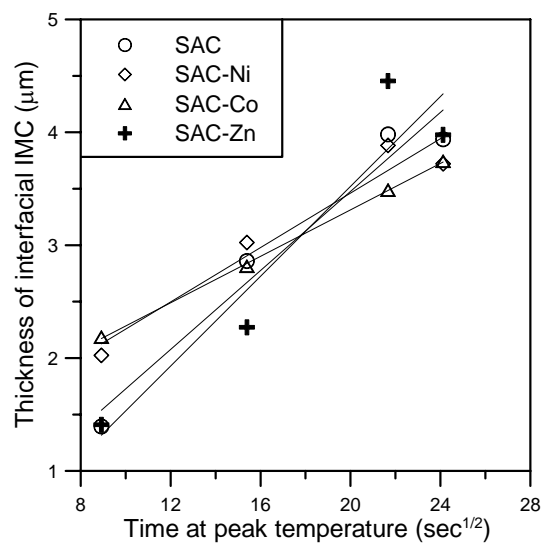


(a)



(b)

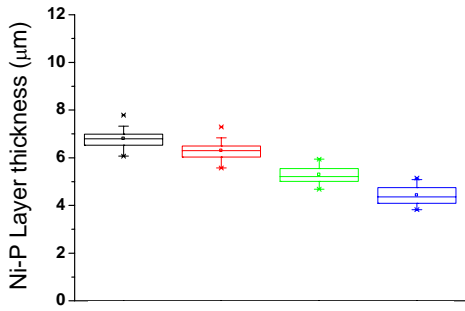
圖二、經 6 次迴錫球與基板介面反應組織放大圖：
(a) SAC 及(b) SAC-Co。



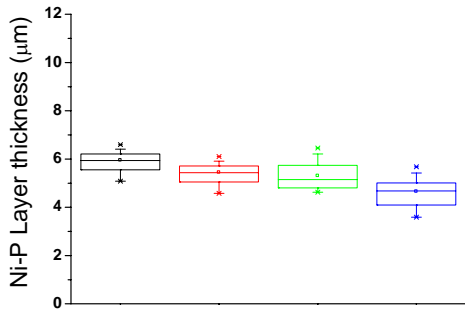
圖三、介面 IMC 層厚度隨迴錫次數變化情形。

圖一、經 10 次迴錫後錫球與基板介面反應微觀組織

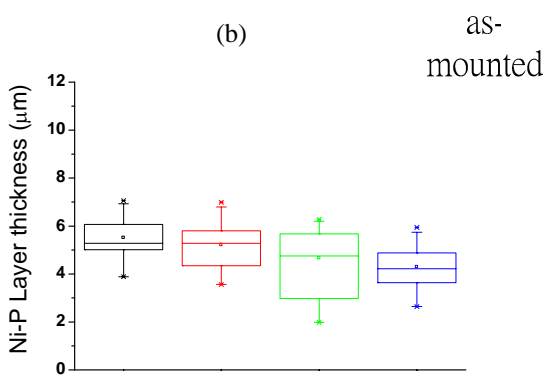
(a)SAC (b)SAC-Ni (c) SAC-Co (d)SAC-Zn



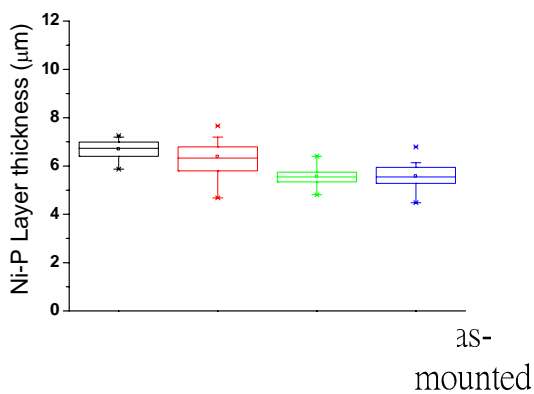
(a)



(b)



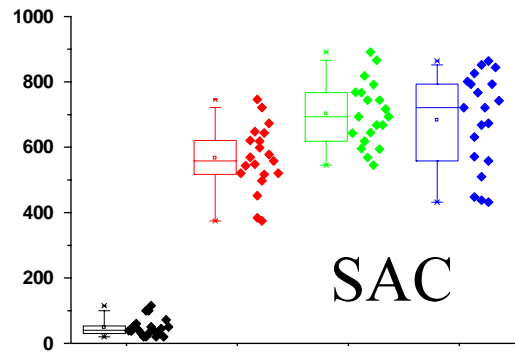
(c)



(d)

圖四、無電鍍 Ni-P 基材厚度與迴錫次數關係

(a)SAC (b)SAC-Ni (c) SAC-Co (d)SAC-Zn



圖五、SAC 錫點介面 Ni-Sn-P 層厚度隨迴錫次數變化情形。

as-mounted 3-time reflowed 6-time reflowed 10-time reflowed

SAC-Ni

SAC-Co