

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

以鋅為主的無鉛焊料組合物

ZINC-BASED LEAD-FREE SOLDER COMPOSITIONS

【技術領域】

本發明係關於具有無鉛焊料之電子封裝配置。特定言之，本發明係關於無鉛焊料組合物及與其一起使用之鉛框架構造。

【先前技術】

焊料用於各種機電及電子裝置之製造及組裝。例如在電子製造業中，焊料用於在晶片與鉛框架之間形成焊接連接。在過去，焊料組合物通常包括實質量之鉛以提供具有所需特性之焊料組合物，該等特性為諸如熔融特性、機械特性、潤濕特性及熱特性。亦已開發出一些以錫為主的焊料組合物。

更近些時候，已嘗試製造提供所需效能之無鉛且無錫的焊料組合物。一組無鉛焊料為以鋅為主的焊料，其為包括作為主要組分之鋅及其他諸如鋁之合金元素及/或額外元素之合金，例如於名稱為「無鉛焊料組合物」之美國專利申請案第13/586,074號(美國專利申請公開案第2013/0045131號)所論述，該案已讓渡給本發明之受讓人，其全部揭示內容以引用的方式明確併入本文中。

【發明內容】

本發明提供具有無鉛焊料之電子封裝配置。特定言之，本發明提供無鉛焊料組合物及與其一起使用之鉛框架構造。

該等無鉛焊料組合物可以鋅為主。該等焊料組合物可包括作為主要組分之鋅、鋁及鍺及作為次要組分之鍺及鎂。該等以鋅為主之無

鉛焊料組合物可展示所需之例如熔融特性、機械特性及潤濕特性。

該等鉛框架構造可包括金屬鉛框架；金屬障壁層，以防止該鉛框架氧化；及相對薄之潤濕促進層，以促進在使得晶片連接於鉛框架之晶粒連接製程(die-connect process)期間焊料(諸如以鋅為主的無鉛焊料)均勻潤濕於鉛框架上。舉例而言，鉛框架及潤濕促進層可由銅構成，且障壁層可由鎳構成。在焊料之流動及凝固期間形成銅/鋅金屬間層。在形成銅/鋅金屬間層期間消耗了銅層中實質上所有的銅，且金屬間層足夠薄以在電子封裝配置之製造及後續使用期間抵抗內部破裂故障。

在一種形式中，本發明提供一種包括作為第一主要組分之鋅、作為第二主要組分之鋁、作為第三主要組分之鍺，作為第一次要組分之銻及作為第二次要組分之鎂的焊料組合物，其中各次要組分以少於各主要組分量存在於焊料組合物中。

在另一種形式中，本發明提供一種包括約77至約93重量百分比之鋅、約3至約15重量百分比之鋁、約3至約7重量百分比之鍺、約0.25至約0.75重量百分比之銻及約0.125至約0.375重量百分比之鎂之焊料組合物。

在又另一種形式中，本發明提供一種包括以鋅為主的無鉛焊料組合物之焊絲。

在再又另一種形式中，本發明提供一種包括晶片及與該晶片耦合之鉛框架構造的電子封裝配置，該鉛框架構造包括金屬鉛框架、於該金屬鉛框架上之金屬障壁層及於該金屬障壁層上且與該晶片耦合之金屬間層，該金屬間層由該金屬障壁層上之潤濕促進層及以鋅為主之無鉛焊料組合物形成。

【圖式簡單說明】

本發明之以上所提及及其他特徵及優點及獲得該等特徵及優點

的方式將變得較為顯而易見，且本發明本身藉由參考以下結合附圖對本發明實施例的描述將較佳地理解：

圖1A為包括連接於鉛框架之晶片之例示性電子封裝配置的示意性橫截面視圖。

圖1B為圖1A之一部分的片段視圖。

圖2A為圖1A及圖1B之電子封裝配置中所用之例示性鉛框架構造的示意性橫截面視圖。

圖2B為圖2A之一部分的片段視圖。

圖3展示實例1之高角破裂率測試的實驗設置。

圖4及圖5對應於實例2，其中：

圖4為具有厚度為2 μm 之銅層之鉛框架構造的橫截面光學顯微法影像；及

圖5為具有厚度為8 μm 之銅層之鉛框架構造的橫截面光學顯微法影像。

圖6至圖8對應於實例3，其中：

圖6為潤濕於圖4之鉛框架上之以鋅為主之焊料的影像；

圖7為潤濕於圖5之鉛框架上之以鋅為主之焊料的影像；及

圖8為潤濕於對照鉛框架上之以鋅為主之焊料的影像，該對照鉛框架包括鎳障壁層但缺乏銅層。

圖9至圖12對應於實例4，其中：

圖9為凝固於圖6之鉛框架上之以鋅為主的焊料的掃描電子顯微法(SEM)橫截面影像；

圖10A至圖10 C為對應於圖9之X射線掃描元素分析(A: Ni; B: Cu; C: Zn)之一系列曲線；

圖11為凝固於圖7之鉛框架上之以鋅為主的焊料的掃描電子顯微法(SEM)橫截面影像；及

圖12A至圖12C為對應於圖11之X射線掃描元素分析(A: Ni; B: Cu; C: Zn)之一系列曲線。

【實施方式】

焊料組合物為用於接合兩個或兩個以上基板或工件之可熔金屬及金屬合金且其熔點低於該等工件之熔點。例如在半導體製造業中，焊料組合物用於在晶片與鉛框架之間形成焊接連接之晶粒連接應用。

I. 焊料組合物

本文所揭示之焊料組合物不含或實質上不含鉛。該等無鉛焊料組合物可為以鋅為主的焊料組合物，如以下所進一步描述。

焊料組合物可以多種不同形式提供，該等形式包括(但不限於)塊狀焊料產品、焊膏及焊絲，如以下所進一步論述。

焊膏形式之焊料組合物可為可使用各種方法應用於基板之流體或油灰樣材料，該等方法包括(但不限於)印刷及施配，諸如使用注射器。可藉由混合粉末金屬焊料組合物與熔劑來形成例示性焊膏調配物，其中該熔劑為充當臨時黏著劑之厚介質。該熔劑可將焊膏之組分保持在一起直至焊接製程熔融粉末焊料組合物。焊膏之適合黏度可視焊膏應用於基板之方式而變化。焊膏之適合黏度包括300,000至700,000公泊(cP)。

可藉由拉伸焊料組合物通過模具以提供細焊絲來形成焊絲形式之焊料組合物。適合之焊絲可具有小於1毫米(mm)之直徑，例如約0.3 mm至0.8 mm。在一些實施例中，焊絲能夠被捲繞或盤繞於線軸上而不斷裂成兩段或兩段以上。舉例而言，焊絲可捲繞於位於兩個直徑為102 mm之外部凸緣之間的51 mm直徑內部輪轂的之線軸上。在焊絲最初捲繞於線軸上時，最靠近內部輪轂之焊絲部分盤繞成具有約51 mm之有效直徑之線軸。隨著額外的焊絲捲繞於線軸上，歸因於內部輪轂上之下伏焊絲層，線軸之有效直徑增加以接近102 mm。

不考慮形式，焊料組合物可基於其例如熔融特性、機械特性及潤濕特性加以評估。以下進一步論述該等特性。

焊料組合物可基於其熔融特性加以評估，該等熔融特性包括其固相線溫度、液相線溫度及在固相線溫度與液相線溫度之間的熔融溫度範圍。焊料組合物之固相線溫度定量焊料組合物開始熔融之溫度。低於該固相線溫度時，焊料組合物完全為固體。在一些實施例中，固相線溫度可為約300°C或高於300°C以容許逐步焊接操作及最小化最終使用裝置中之熱應力。焊料組合物之液相線溫度定量高於其焊料組合物完全熔融之溫度。液相線溫度為晶體(例如，固體物質)與熔體(例如，液體物質)共同存在時之最高溫度。高於液相線溫度時，焊料組合物為均勻熔體或液體。焊料組合物之熔融溫度範圍定義於固相線溫度與液相線溫度之間。在一些實施例中，可較佳具有窄熔融溫度範圍以最小化焊料組合物以兩相存在之範圍。

焊料組合物亦可基於其機械特性(諸如伸長率及延性)加以評估。焊料組合物之延性係指焊料組合物在張應力下變形之能力。在終端裝置中在裝置之壽命期間，焊料接合經歷減小的焊料接合強度。延性焊料組合物可延長裝置的壽命且因此為所需的。在如本文所進一步描述之焊絲的製造中亦可能需要延性焊料組合物以使焊絲可盤繞或捲繞於線軸上。可用線軸彎曲測試儀測定高角(大於90°)延性量測值來量測延性。亦可使用線軸彎曲測試儀來測定低角(小於90°)延性量測值。適合之延性值視焊料組合物之最終用途而定。在一些實施例中，適合之焊料組合物例如可具有0%之高角破裂率及小於50%，小於40%或小於30%之低角破裂率。

焊料組合物可亦基於其潤濕特性加以評估，其潤濕特性係指焊料組合物流動及潤濕基板或工件表面之能力。經增加之潤濕性通常使工件之間的結合強度增加。可使用例如點濕測試量測潤濕性。

本發明之例示性焊料組合物為包括作為多數或主要組分之鋅(Zn)與一或多種其他元素組合或形成合金之以鋅為主的焊料組合物。除鋅外，焊料組合物之其他主要組分可包括鋁(Al)及鍺(Ge)。焊料組合物之次要組分可包括鎵(Ga)及鎂(Mg)，其中各次要組分以少於各主要組分之量存在於焊料組合物中。組分或成分可以下列相對量存在於焊料組合物中：鋅>鋁>鍺>>鎵>鎂。

鋅可以在約77重量百分比與93重量百分比之間之量存在於焊料組合物中。在一個實施例中，鋅可以少至約77、79、81、83或85重量百分比或多至約87、89、91或93重量百分比或在由上述各值中之任何一對界定之範圍內的量存在於焊料組合物中。舉例而言，鋅可以在約79重量百分比與約91重量百分比之間，在約81重量百分比與約89重量百分比之間，或在約79重量百分比與約89重量百分比之間之量存在於焊料組合物中。在一特定實施例中，鋅可以約88.25重量百分比之量存在於焊料組合物中。鋅可補足焊料組合物之餘量。

鋁可以在約3重量百分比與約15重量百分比之間之量存在於焊料組合物中。在一個實施例中，鋁可以少至約3、3.5、4、4.5、5、5.5或6重量百分比或多至約6.5、7、7.5、8、8.5、9、11、13或15重量百分比或在由上述各值中之任何一對界定之範圍內的量存在。舉例而言，鋁可以下列量存在於焊料組合物中：在約3.5重量百分比與約13重量百分比之間；在約4重量百分比與約11重量百分比之間；在約4.5重量百分比與約9重量百分比之間；在約5重量百分比與約8.5重量百分比之間；在約5.5重量百分比與約8重量百分比之間；在約5.5重量百分比與約7.5重量百分比之間；在約5.5重量百分比與約7重量百分比之間；或在約5.5重量百分比與約6.5重量百分比之間。在一特定實施例中，鋁可以約6重量百分比之量存在於焊料組合物中。

鍺可以在約3重量百分比與約7重量百分比之間之量存在於焊料

組合物中。在一個實施例中，銻可以少至約3、3.5、4、4.5或5重量百分比或多至約5.5、6、6.5或7重量百分比或在由上述各值中之任何一對界定之範圍內的量存在。舉例而言，銻可以在約3.5重量百分比與約6.5重量百分比之間；在約4重量百分比與約6重量百分比之間；或在約4.5重量百分比與約5.5重量百分比之間的量存在於焊料組合物中。在一特定實施例中，銻可以約5重量百分比之量存在於焊料組合物中。

鎂可以在約0.25重量百分比與約0.75重量百分比之間的量存在於焊料組合物中。在一個實施例中，鎂可以少至約0.25、0.275、0.30、0.325、0.35、0.375、0.40、0.425、0.45、0.475或0.50重量百分比或多至約0.525、0.55、0.575、0.60、0.625、0.65、0.675、0.70、0.725或0.75重量百分比或在由上述各值中之任何一對界定之範圍內的量存在。舉例而言，鎂可以下列量存在於焊料組合物中：在約0.25重量百分比與約0.725重量百分比之間；在約0.275重量百分比與約0.725重量百分比之間；在約0.30重量百分比與0.70重量百分比之間；在約0.325重量百分比與約0.675重量百分比之間；在約0.35重量百分比與約0.65重量百分比之間；在約0.375重量百分比與約0.625重量百分比之間；在約0.40重量百分比與約0.60重量百分比之間；在約0.425重量百分比與約0.575重量百分比之間；在約0.45重量百分比與約0.55重量百分比之間；或在約0.475重量百分比與約0.525重量百分比之間。在一特定實施例中，鎂可以約0.5重量百分比之量存在於焊料組合物中。

鋅可以在約0.125重量百分比與約0.375重量百分比之間的量存在於焊料組合物中。在一個實施例中，鋅可以少至約0.125、0.15、0.175、0.20或0.225重量百分比或多至約0.275、0.30、0.325、0.35或0.375重量百分比或在由上述各值中之任何一對界定之範圍內的量存在。舉例而言，鋅可以下列量存在於焊料組合物中：在約0.15重量百

在焊料組合物含有一或多種摻雜劑之實施例中，成分可以下表1所示之量存在。

表 1

| 成分 | 實例A 量 (重量%) | 實例B 量 (重量%) | 實例C 量 (重量%) | 實例D 量 (重量%) |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Zn | 其餘部分 | 其餘部分 | 其餘部分 | 其餘部分 |
| Al | 3-15 | 3-15 | 4-11 | 5-8.5 |
| Ge | 3-7 | 3-7 | 3.5-6.5 | 4.5-5.5 |
| Ga | 0.25-0.75 | 0.25-0.725 | 0.275-0.725 | 0.375-0.625 |
| Mg | 0.125-0.375 | 0.125-0.375 | 0.15-0.35 | 0.175-0.325 |
| 摻雜劑 | 0.001-2.5 | 0.001-2.5 | 0.01-1.5 | 0.05-1 |
| 總計 | 100 | 100 | 100 | 100 |

在焊料組合物由或基本上由鋅、鋁、鍺、鎵及鎂組成而無任何摻雜劑之實施例中，成分可能以下表2所示之量存在。

表2

| 成分 | 實例E 量 (重量%) | 實例F 量 (重量%) | 實例G 量 (重量%) | 實例H 量 (重量%) |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Zn | 其餘部分 | 其餘部分 | 其餘部分 | 其餘部分 |
| Al | 3-15 | 3-15 | 4-11 | 5-8.5 |
| Ge | 3-7 | 3-7 | 3.5-6.5 | 4.5-5.5 |
| Ga | 0.25-0.75 | 0.25-0.725 | 0.275-0.725 | 0.375-0.625 |
| Mg | 0.125-0.375 | 0.125-0.375 | 0.15-0.35 | 0.175-0.325 |
| 總計 | 100 | 100 | 100 | 100 |

在一特定實施例中，成分可以下表3所示之量存在。

表3

| 成分 | 量 (重量%) |
|----|------------|
| Zn | 88.25 |
| Al | 6 |
| Ge | 5 |
| Ga | 0.5 |
| Mg | 0.25 |
| 總計 | 100 |

在另一特定實施例中，成分可以下表4所示之量存在。

表4

| 成分 | 量 (重量%) |
|-----------|------------|
| Zn | 88.15 |
| Al | 6 |
| Ge | 5 |
| Ga | 0.5 |
| Mg | 0.25 |
| Nd | 0.1 |
| 總計 | 100 |

在另一特定實施例中，成分可以下表5所示之量存在。

表5

| 成分 | 量 (重量%) |
|-----------|------------|
| Zn | 87.25 |
| Al | 6 |
| Ge | 5 |
| Ga | 0.5 |
| Mg | 0.25 |
| Nd | 1 |
| 總計 | 100 |

焊料組合物可無鉛及/或無錫。如本文所用，「無鉛」係指焊料組合物具有少於約0.1重量百分比之鉛且「無錫」係指焊料組合物具有少於約0.1重量百分比之錫。

對於本文所描述或主張之任何焊料組合物，所有組分之重量百分比的總和應當為100%。

II. 鉛框架構造

本文中亦揭示鉛框架構造與以上所述之以鋅為主的無鉛焊料組合物一起使用。

參考圖1A及圖1B，展示本發明之例示性電子封裝配置10的示意性橫截面視圖，該配置包括經由以下所述類型之多層焊接連接而連接於鉛框架14之晶片12(例如積體電路及/或微處理器)。

圖2A及圖2B展示本發明之鉛框架構造16，在用於經由焊接連接使晶片12連接於鉛框架構造16以形成圖1A所示之電子封裝配置10的

晶粒連接製程中之前。鉛框架構造16包括呈金屬導電基板形式之鉛框架14，一或多個晶片(例如圖1A之晶片12)可附接於該鉛框架上，且鉛框架14及/或所附接之晶片可亦包括連接於其上之電導線(electrical lead)或其他組件(未圖示)。鉛框架14典型地由純銅或銅合金製成。

然而，當鉛框架14由純銅或銅合金製成時，鉛框架14之銅表面一旦與大氣中的氧接觸將傾向於自發性氧化成氧化銅，由此形成氧化銅層。氧化銅為電絕緣的，其可降低鉛框架14之電導率，且所形成之任何氧化銅層亦可阻礙液體焊料在晶粒連接製程期間潤濕鉛框架14表面之能力及/或可損及鉛框架14與晶片12之間所形成的連接之完整性。

鉛框架14在其至少一個表面上具有金屬障壁層18，且視情況在其各相對表面上均具有金屬障壁層18(視應用而定)，以防止下伏鉛框架14的金屬氧化。障壁層18可由與鉛框架14之金屬相比發生氧化之傾向性較低的金屬製成。在一個實施例中，障壁層18由純鎳或鎳合金製成。因此，障壁層18覆蓋鉛框架14之表面且防止鉛框架14之金屬接觸周圍環境及自發性地與氧氣發生氧化。此外，如以下所論述，障壁層18亦用以防止鉛框架14之金屬接觸用於在晶粒連接製程期間使晶片12固定至鉛框架14上之焊料，由此使得在鉛框架14之金屬與焊料之金屬之間形成金屬間化合物。

障壁層18可藉由鍍敷製程形成於鉛框架14上，諸如經由電鍍或無電鍍。另外，障壁層18可以連續或覆蓋之方式形成於鉛框架14之整個表面之上，或替代地可選擇性地形成於晶粒墊區域及/或鉛框架14表面之其他經選擇區域之上。

在電鍍製程中，鉛框架14為待沈積之溶解金屬之溶液的電鍍浴中之陰極。待沈積之金屬典型地為陽極。一旦施加電流，浴中的溶解之金屬離子經還原且沈積於鉛框架陰極上以形成障壁層18。

在一個實施例中，胺基苯磺酸鹽電解浴可含有溶解之鎳，且電鍍浴亦可缺乏典型地以例如增亮劑之形式存在之有機添加劑。使用先前之浴可導致經沈積之金屬表面具有略微粗糙或「無光澤」表面。

或者，可使用如下無電鍍沈積製程，其並非在所施加之電流存在下進行，而是採用諸如水合次磷酸鈉($\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)之還原劑以使自溶液沈積之金屬離子還原且使金屬沈積於鉛框架14之表面上的自催化反應。根據該製程鍍於鉛框架上之鎳障壁層可稱為「無電鎳」層，且典型地將為鎳合金，該鎳合金包括與例如約2至4重量百分比之磷形成合金之鎳。

典型地，障壁層18之厚度為至多10微米(μm)，諸如在1 μm 與10 μm 之間。在一個實施例中，障壁層18之厚度可例如薄至1、2或3 μm 且厚至5、6、7、8、9或10 μm ，或可具有在界定於上述各值中之任何一對之間的範圍內的厚度。舉例而言，障壁層18之厚度可在約2 μm 與約9 μm 之間；在約2 μm 與約8 μm 之間；在約2 μm 與約7 μm 之間；在約2 μm 與約6 μm 之間；在約2 μm 與約5 μm 之間；在約3 μm 與約9 μm 之間；在約3 μm 與約8 μm 之間；在約3 μm 與約7 μm 之間；在約3 μm 與約6 μm 之間；或在約3 μm 與約5 μm 之間。

參考圖2A及圖2B，鉛框架構造16包括潤濕促進層20，該層可替代地稱為潤濕促進「覆層」且可能由於以下所論述之原因與障壁層18相比相對薄。在障壁層18上形成潤濕促進層20以助於在晶粒連接製程期間當液體焊料流動於鉛框架14上時液體焊料以均勻的方式在鉛框架14之上潤濕。

潤濕促進層20可為銅或銅合金層，但可替代地為鋅、鈹、錫或銢以及上述各者之合金之層。特定言之，已發現某些焊料組合物(且特定言之，以上所揭示類型之以鋅為主的焊料組合物)在銅或銅合金表面之上均勻或有效地潤濕。若需要，則可在於晶粒連接製程中使用

之前將鉛框架構造16封裝於惰性環境中以防止潤濕促進層20氧化。若除促進焊料潤濕外亦需要抗氧化性，則層20可替代地為金、鉑、鈮、鈦或銀之層。

潤濕促進層20具有至多10微米(μm)之厚度，諸如在1 μm 與10 μm 之間。在一個實施例中，潤濕促進層20之厚度可例如薄至1、2或3 μm 薄且厚至5、6、7、8、9或10 μm ，或可具有在界定於上述各值中之任何一對之間的範圍內的厚度。舉例而言，潤濕促進層20之厚度可在約2 μm 與約9 μm 之間；在約2 μm 與約8 μm 之間；在約2 μm 與約7 μm 之間；在約2 μm 與約6 μm 之間；在約2 μm 與約5 μm 之間；在約3 μm 與約9 μm 之間；在約3 μm 與約8 μm 之間；在約3 μm 與約7 μm 之間；在約3 μm 與約6 μm 之間或在約3 μm 與約5 μm 之間。

與在鉛框架14上形成障壁層18之方式相似，潤濕促進層20可經由例如電解電鍍或無電鍍製程沈積於障壁層18上，且亦可以連續或覆蓋之方式沈積於整個鉛框架及/或障壁層之上，或替代地可僅沈積於晶體墊區域及/或鉛框架及/或障壁層表面之其他經選擇區域之上。

返回圖1A及圖1B，以上所揭示類型之以鋅為主的無鉛焊料組合物可有利地用於本發明用於焊料層22之封裝配置中，該焊料層用於將晶片12連接於鉛框架14。以上併入之美國專利公開案第13/586,074號揭示其他適合用於焊料層22中之以鋅為主的焊料組合物。

本發明之發明者已發現將以鋅為主的液體焊料直接應用於銅鉛框架之缺點為：儘管以鋅為主的焊料在晶粒連接製程期間均勻地潤濕銅鉛框架之表面，但以鋅為主的可流動之液體焊料之高液相線溫度(典型地高於以鋅為主的焊料之 330°C)導致形成相對脆之銅/鋅(Cu/Zn)金屬間化合物且典型地展現以鋅為主的焊料一經凝固，在銅鉛框架與以鋅為主的焊料之間形成Cu/Zn金屬間層或界面。當以鋅為主的液體焊料直接應用於銅鉛框架時，金屬間層可為相對厚的。

另外，在封裝配置製造之後及其在電子封裝配置暴露於諸如高於約150°C之高溫下的服務應用中使用期間，可形成其他Cu/Zn金屬間化合物，且因此，Cu/Zn金屬間層或界面之厚度可隨時間而增加。在多種電子封裝組態中，尤其在例如具有大於25 mm²之晶片與鉛框架連接之「大框架」應用中，Cu/Zn金屬間層之厚度可具有不合需要的厚度，或可能在使用期間最終增加至不合需要的厚度，從而潛在地導致晶粒斷裂事件，其中經由相對脆之金屬間層無法達成晶片與鉛框架之間的連接。另外，以鋅為主的焊料之相對高模數傾向於對上述連接提供極小的應力舒解。

另外，以鋅為主的焊料傾向於更相當差地潤濕於諸如鎳之金屬障壁層上，該金屬障壁層經提供以保護下伏鉛框架不受氧化，如以上所論述。

然而，本文所揭示之本發明封裝配置10中提供之潤濕促進層20為相對薄的，且由於以下所論述之原因可被視為誘導潤濕之犧牲層。當由例如銅或銅合金製成時，潤濕促進層20最初提供經暴露之銅層或表面以促進在晶粒連接製程期間施加流動時以鋅為主的焊料之均勻潤濕，且又與以鋅為主的焊料中之鋅實質上完全反應以在障壁層18與焊料層22之間形成薄的專用Cu/Zn金屬間層24或界面，如圖1A及圖1B所示。專用Cu/Zn金屬間層24由消耗最初存在於銅潤濕促進層20中之實質上所有銅而產生，且因此使得Cu/Zn金屬間層24相對薄，且在電子封裝配置使用期間不可能由於在晶粒連接製程中之焊料流動期間銅潤濕促進層20中之實質上所有銅與焊料層22中之鋅組合以形成金屬間層24而增加。又，專用Cu/Zn金屬間層24足夠薄，使得該種層內的斷裂故障之可能性可實質上降低，從而達成封裝構造10之有利耐久性特徵。

專用Cu/Zn金屬間層24具有至多10微米(μm)之厚度，諸如在3 μm

與10 μm 之間。在一個實施例中，Cu/Zn金屬間層24之厚度可例如薄至3、4或5 μm 且厚至5、6、7、8、9或10 μm ，或可具有在界定於上述各值中之任何一對之間的範圍內的厚度。舉例而言，Cu/Zn金屬間層24之厚度可在約4 μm 與約9 μm 之間；在約4 μm 與約8 μm 之間；在約4 μm 與約7 μm 之間；在約4 μm 與約6 μm 之間；在約4 μm 與約5 μm 之間；在約5 μm 與約9 μm 之間；在約5 μm 與約8 μm 之間；在約5 μm 與約7 μm 之間或在約5 μm 與約6 μm 之間。

雖然本發明已經描述為具有較佳設計，但可在本揭示案之精神及範疇內進一步修改本發明。因此，本申請案意欲涵蓋使用本發明之一般原理之任何變化、用途或修改。另外，本申請案意欲涵蓋在本發明所屬之技術中之已知或習知實務範圍內且處於隨附申請專利範圍之限制內的相對於本揭示案的該種偏離。

實例

下列非限制性實例說明本發明之各種特性及特徵，該等實例不欲解釋為限制本發明。

實例1

焊料組合物之製備及分析

I. 樣品製備

在此實例中，根據下表6製備複數個包含不同量之鋅(Zn)、鋁(Al)、鍺(Ge)、鎵(Ga)及鎂(Mg)之焊料合金樣品。藉由加熱材料至410°C之溫度以形成熔體來製備各樣品。接著，在氮氣氛圍中鑄造各熔體以形成1吋直徑之坯料。

表6

| 樣品 | 標稱量 (重量%) | | | | | 檢定量 (重量%) | | | | |
|----|--------------|-----|-----|------|------|--------------|------|------|------|------|
| | Zn | Al | Ge | Ga | Mg | Zn | Al | Ge | Ga | Mg |
| 1 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.5 | 0.25 | 其餘部分 | 5.90 | 5.00 | 0.52 | 0.20 |
| 2 | 其餘部分 | 6 | 5 | 1 | 0.25 | 其餘部分 | 5.90 | 5.00 | 1.00 | 0.22 |
| 3 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.75 | 0.25 | 其餘部分 | 5.90 | 5.00 | 0.77 | 0.22 |
| 4 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.25 | 0.25 | 其餘部分 | 5.90 | 5.00 | 0.26 | 0.24 |
| 5 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.05 | 0.25 | 其餘部分 | 5.90 | 5.10 | 0.05 | 0.23 |
| 6 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.5 | 0.5 | 其餘部分 | 5.90 | 5.00 | 0.53 | 0.48 |
| 7 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.5 | 0.38 | 其餘部分 | 6.00 | 5.10 | 0.52 | 0.37 |
| 8 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.5 | 0.12 | 其餘部分 | 5.90 | 6.00 | 0.51 | 0.12 |
| 9 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.5 | 0.05 | 其餘部分 | 5.90 | 5.00 | 0.52 | 0.05 |
| 10 | 其餘部分 | 6 | 5 | 1 | 1 | 其餘部分 | 5.90 | 4.90 | 1.00 | 1.00 |
| 11 | 其餘部分 | 6 | 5 | 0.05 | 0.05 | 其餘部分 | 6.00 | 5.10 | 0.06 | 0.05 |
| 12 | 其餘部分 | 6 | 8 | 0.5 | 0.25 | 其餘部分 | 6.00 | 8.10 | 0.52 | 0.23 |
| 13 | 其餘部分 | 6 | 2 | 0.5 | 0.25 | 其餘部分 | 6.00 | 2.10 | 0.53 | 0.24 |
| 14 | 其餘部分 | 4.5 | 0 | 1 | 1 | 其餘部分 | 4.50 | 0.00 | 1.00 | 1.10 |
| 15 | 其餘部分 | 4.5 | 5 | 1 | 1 | 其餘部分 | 4.50 | 5.10 | 1.00 | 1.10 |
| 16 | 其餘部分 | 4 | 2 | 3 | 1 | 其餘部分 | 4.00 | 2.10 | 2.60 | 1.10 |
| 17 | 其餘部分 | 7 | 3 | 0 | 3 | 其餘部分 | 6.90 | 2.90 | 0.00 | 2.90 |
| 18 | 其餘部分 | 5.8 | 5.1 | 3 | 0 | 其餘部分 | 5.70 | 5.30 | 3.10 | 0.00 |

II. 擠壓

在200至300°C及10,342至13,790千帕(1500至2000磅/平方吋(psi))下以模具擠壓焊料坯料以形成具有約0.762 mm(0.030吋)之直徑的焊絲。接著，將焊絲纏繞於具有51 mm (2吋)之內部輪轂直徑及具有102 mm (4吋)直徑之兩個外部凸緣的線軸上。

下表7中呈現擠壓結果。標記為「通過」之樣品成功擠壓成絲且盤繞於線軸上而不斷裂成兩段或兩段以上。標記為「失敗」之樣品過脆而不能形成為盤繞絲。

表7

| 樣品 | 擠壓 |
|----|----|
| 1 | 通過 |
| 2 | 通過 |
| 3 | 通過 |
| 4 | 通過 |
| 5 | 通過 |

| | |
|----|----|
| 6 | 通過 |
| 7 | 通過 |
| 8 | 通過 |
| 9 | 通過 |
| 10 | 失敗 |
| 11 | 通過 |
| 12 | 通過 |
| 13 | 通過 |
| 14 | 通過 |
| 15 | 失敗 |
| 16 | 失敗 |
| 17 | 失敗 |
| 18 | 失敗 |

III. 熔融特性

使用Perkin Elmer DSC7機器藉由差示掃描熱量測定(DSC)來測定樣品焊絲之熔融特性。用該機器量測固相線溫度及液相線溫度。依液相線溫度與固相線溫度的差計算熔融溫度範圍。下表8中呈現樣品焊絲之熔融特性。

表8

| 樣品 | 固相線溫度 (°C) | 液相線溫度 (°C) | 熔融範圍 (°C) |
|----|---------------|---------------|--------------|
| 1 | 352.5 | 366.3 | 13.8 |
| 2 | 346.1 | 365.9 | 19.8 |
| 3 | 347.9 | 366.7 | 18.8 |
| 4 | 351.8 | 368.6 | 16.8 |
| 5 | 353.9 | 369.3 | 15.4 |
| 6 | 349.1 | 372.2 | 23.1 |
| 7 | 349.9 | 370.3 | 20.4 |
| 8 | 354.3 | 362.4 | 8.1 |
| 9 | 354.7 | 361.7 | 7.0 |
| 10 | 364.7 | 375.4 | 10.7 |
| 11 | 355.8 | 363.5 | 7.7 |
| 12 | 353.8 | 361.6 | 7.8 |
| 13 | 370.3 | 377.4 | 7.1 |
| 14 | 332.8 | 368.8 | 36.0 |
| 15 | 363.2 | 381.5 | 18.3 |
| 16 | 351.7 | 370.3 | 18.6 |
| 17 | 343.5 | 365.4 | 21.9 |
| 18 | 339.4 | 353.9 | 14.5 |

IV. 機械特性

根據名稱為「用於金屬材料之張力測試之標準測試方法(Standard

Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials)」之ASTM E8，藉由在室溫下操作Instron 4465機器來評估樣品焊絲之伸長率。

藉由在室溫下進行彎曲高角破裂率(彎曲BR-HA)測試來測定樣品焊絲之延性。圖3說明彎曲BR-HA延性測試之實驗設置。如所示，線軸110包括平行凸緣112、內部輪轂114及槽116。內部輪轂114位於平行凸緣112之間，於其間形成空間。內部輪轂114具有51 mm之直徑且凸緣112具有102 mm之直徑。槽116形成於內部輪轂114中。絲118之一個末端插入槽116中且絲118捲繞於內部輪轂114上。如圖3所示，孔116中之絲118的末端與捲繞於內部輪轂114之絲118形成角A，其中角A大於90°。該測試評估各絲118是否可成功彎曲且一次捲繞於空線軸110之輪轂114上而不斷裂。對各樣品進行10次彎曲BR-HA延性測試之試驗。

下表9呈現樣品焊絲之機械特性。關於彎曲BR-HA延性測試，標記為「通過」之樣品在10次試驗中之至少7次試驗期間成功彎曲且捲繞而不斷裂，而標記為「失敗」之樣品在10次試驗中之至少4次試驗期間斷裂。

表9

| 樣品 | 伸長率 (%) | 彎曲BR-HA 延性 |
|----|---------|------------|
| 1 | 24.5 | 通過 |
| 2 | 6.9 | 失敗 |
| 3 | 27.6 | 失敗 |
| 4 | 35.4 | 通過 |
| 5 | 52.2 | 通過 |
| 6 | 15.9 | 失敗 |
| 7 | 14.9 | 通過 |
| 8 | 20.2 | 通過 |
| 9 | 63.4 | 通過 |
| 10 | N/A | 失敗 |
| 11 | 46.9 | 通過 |
| 12 | 25.8 | 通過 |
| 13 | 53.9 | 通過 |

| | | |
|----|------|----|
| 14 | 14.3 | 失敗 |
| 15 | N/A | 失敗 |
| 16 | N/A | 失敗 |
| 17 | N/A | 失敗 |
| 18 | N/A | 失敗 |

V. 潤濕特性

使用含有95體積百分比之氫氣及5體積百分比之氬氣的合成氣體藉由在410°C下操作ASM SD890A晶粒結合儀來測定樣品焊絲之潤濕特性。將焊絲饋入熱銅鉛框架，使得焊絲熔融且在鉛框架上形成點。

為了評估「點尺寸」，以1至5之尺度量測各點之尺寸，其中1表示小點(例如低潤濕)且5表示大點(例如高潤濕)。

為了評估「潤濕圖案」，將各點置於重約100克之壓力下。以1至5之尺度量測各經按壓點的尺寸，其中1表示小展佈(例如低潤濕)且5表示大展佈(例如高潤濕)。

下表10呈現樣品焊絲之潤濕特性。

表10

| 樣品 | 潤濕圖案 | 點尺寸 |
|----|------|-----|
| 1 | 5 | 5 |
| 2 | 3 | 5 |
| 3 | 2 | 4 |
| 4 | 2 | 3 |
| 5 | 1 | 3 |
| 6 | 1 | 1 |
| 7 | 2 | 1 |
| 8 | 4 | 1 |
| 9 | 3 | 3 |
| 10 | 4 | N/A |
| 11 | 4 | 3 |
| 12 | 3 | 3 |
| 13 | 3 | 3 |
| 14 | 4 | 1 |
| 15 | N/A | N/A |
| 16 | N/A | N/A |
| 17 | N/A | N/A |
| 18 | N/A | N/A |

VI. 分析

樣品展示最佳總體效能：良好擠壓特性(表7)、良好機械特性(包

括伸長率及延性)(表9)及良好潤濕特性(表10)。

展示與樣品1相比高含量之鎂負面地影響擠壓及延性而不提昇潤濕性。樣品1包含0.25重量百分比之鎂。含有1重量百分比或大於1重量百分比之鎂的樣品10及樣品15至17過脆而不能形成經擠壓之絲(表7)。含有0.5重量百分比或大於0.5重量百分比之鎂的樣品6及樣品14經成功擠壓(表7)但彎曲BR-HA延性測試失敗(表9)。相較於樣品1，樣品6、10及14至17無一展示經提昇之潤濕性(表10)。

相較於樣品1，低含量之鎂亦不能提昇潤濕性。又，樣品1含有0.25重量百分比之鎂。含有0.12重量百分比或少於0.12重量百分比之鎂的樣品8、9及11展示比樣品1低之潤濕性(表10)。

展示與樣品1相比高含量之鎳負面地影響擠壓及延性而不提昇潤濕性。樣品1含有0.5重量百分比之鎳。含有1重量百分比或大於1重量百分比之鎳的樣品10、15、16及18過脆而不能形成經擠壓之絲(表7)。亦含有1重量百分比或大於1重量百分比之鎳的樣品2及樣品14經成功擠壓(表7)但彎曲BR-HA延性測試失敗(表9)。相較於樣品1，樣品2、10及14至16無一展示經提昇之潤濕性(表10)。

相較於樣品1，低含量之鎳亦不能提昇潤濕性。又，樣品1含有0.5重量百分比之鎳。含有0.05重量百分比之鎳的樣品5及樣品11展示比樣品1低之潤濕性(表10)。

相較於樣品1，低含量及高含量之鍺亦不能提昇潤濕性。樣品1含有5重量百分比之鍺。分別含有8、2及0重量百分比之鍺的樣品12、13及14展示比樣品1低之潤濕性(表10)。

實例2

鉛框架構造之製備

在此實例中，製備本發明之鉛框架構造。獲得純銅鉛框架且使用無電鍍製程用純鎳將其鍍至6 μm 厚。

經由電鍍製程將相對薄之銅層沈積於鎳層上。

圖4為具有2 μm 厚度之銅層的第一鉛框架構造之SEM橫截面影像，且圖5為具有8 μm 厚度之銅層的第二鉛框架構造之SEM橫截面影像。各鉛框架構造包括銅鉛框架200、鎳鍍層202及銅覆層或銅層204。

實例3

焊料潤濕性研究

將以鋅為主的焊料組合物加熱至高於其液相線溫度且使用ASM 890晶粒結合儀使其潤濕於圖4及圖5之鉛框架上，結果分別示於圖6及圖7之影像中。如圖6及圖7所示，以鋅為主的焊料均勻潤濕於鉛框架之銅層上，在具有2 μm (圖6)及8 μm (圖7)銅層之鉛框架上均有廣泛覆蓋。

在一比較實例中，使相同的以鋅為主的焊料組合物潤濕於包括鎳障壁層但無上覆銅層之對照鉛框架上。如圖8可見，焊料之潤濕不均勻，反而觀測到相當顯著的經去濕之焊料區域，以及焊球，表示在焊料流動期間與主焊料區域分離之一定體積的焊料。

實例4

對Cu/Zn金屬間層之分析

圖9及圖11為在以鋅為主的焊料流動並凝固於鉛框架上之後分別獲取之圖6及圖7之鉛框架的SEM橫截面影像。圖10及圖12為在遍及材料鉛框架之橫截面的不同深度處進行之X射線掃描元素分析。

參考圖9及圖10，鉛框架構造包括銅鉛框架300、鎳層302、銅層304、銅/鋅金屬間層306及以鋅為主的焊料308(對於具有2 μm 銅層之鉛框架)，層中實質上所有銅與來自以鋅為主的焊料之鋅反應以形成具有約2 μm 厚度之Cu/Zn金屬間層，且層中實質上無銅保持未反應之純銅。參考圖10，可見形成純鎳之清晰層以及Cu/Zn金屬間層。

參考圖11及圖12，對於具有8 μm 銅層之鉛框架，銅層中深達約4 μm 深度之銅與來自以鋅為主的焊料之鋅反應以形成具有約4 μm 厚度之Cu/Zn金屬間層，且原始銅層中約4 μm 純銅保持純的且未反應的。參考圖12，可見形成純鎳及純銅之清晰層以及Cu/Zn金屬間層。

可在不偏離本發明之範疇下對所論述之例示性實施例作各種修改及添加。舉例而言，雖然以上所描述之實施例係指特定特徵，但本發明之範疇亦包括具有不同特徵組合的實施例及不包括所有所描述特徵的實施例。因此，本發明之範疇欲涵蓋所有在申請專利範圍之範疇內之此類替代方案、修改及變化及其所有等效物。

【符號說明】

| | |
|-----|-----------|
| 10 | 電子封裝配置 |
| 12 | 晶片 |
| 14 | 鉛框架 |
| 16 | 鉛框架構造 |
| 18 | 障壁層 |
| 20 | 潤濕促進層 |
| 22 | 焊料層 |
| 24 | Cu/Zn金屬間層 |
| 110 | 線軸 |
| 112 | 凸緣 |
| 114 | 內部輪轂 |
| 116 | 槽/孔 |
| 118 | 絲 |
| 200 | 銅鉛框架 |
| 202 | 鎳鍍層 |
| 204 | 銅覆層或銅層 |

| | |
|-----|---------|
| 300 | 銅鉛框架 |
| 302 | 鍍層 |
| 304 | 銅層 |
| 306 | 銅/鋅金屬間層 |
| 308 | 以鋅為主的焊料 |
| A | 角 |

I645048

※ 申請案號： 103141999

※ 申請日： 103/12/03

※IPC 分類： C22C 18/00 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01)
B23K 35/28 (2006.01)

【發明名稱】

以鋅為主的無鉛焊料組合物

ZINC-BASED LEAD-FREE SOLDER COMPOSITIONS

【中文】

本發明揭示具有無鉛焊料之電子封裝配置。特定言之，本發明揭示無鉛焊料組合物及與其一起使用之鉛框架構造。該等無鉛焊料組合物可以鋅為主且可包括作為主要組分之鋅、鋁及鍺及作為次要組分之鎵及鎂。該等以鋅為主的無鉛焊料組合物可展現所需之例如熔融特性、機械特性及潤濕特性。

【英文】

Electronic packaging arrangements having lead-free solders are disclosed. In particular, lead-free solder compositions and lead frame constructs for use therewith are disclosed. The lead-free solder compositions may be zinc-based and may include zinc, aluminum, and germanium as major components and gallium and magnesium as minor components. The lead-free, zinc-based solder compositions may exhibit desirable melting properties, mechanical properties, and wetting properties, for example.

圖式

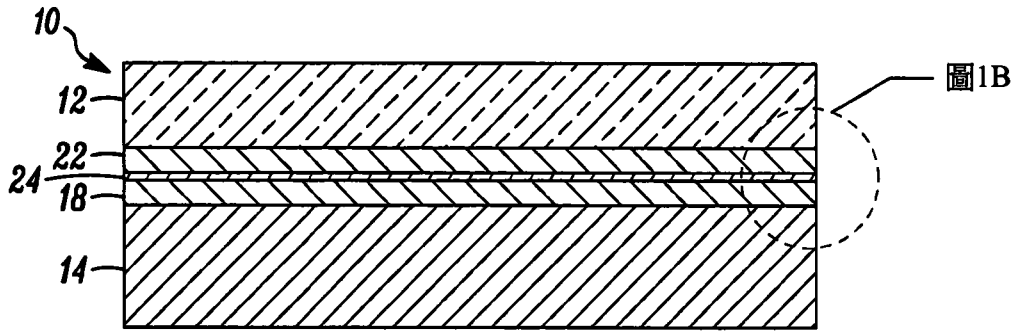


圖1A

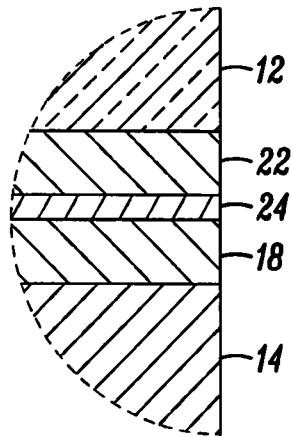
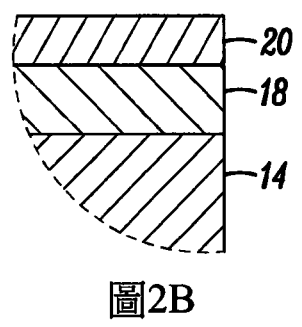
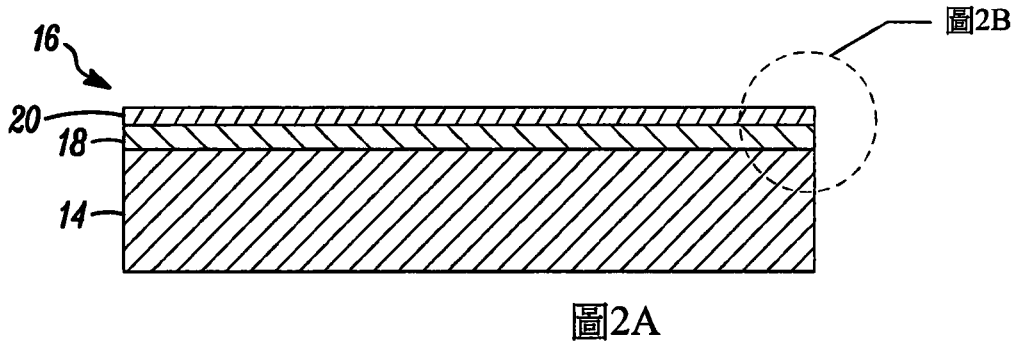


圖1B



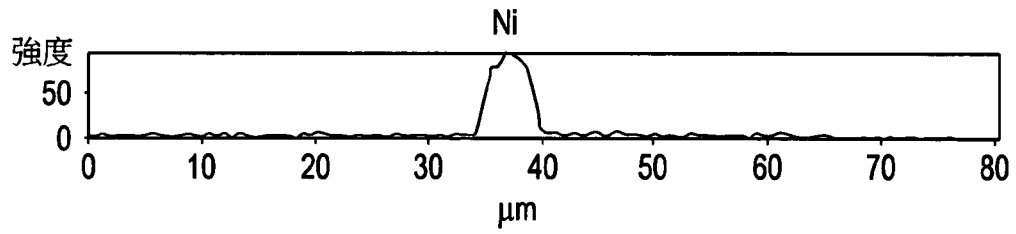


圖10A

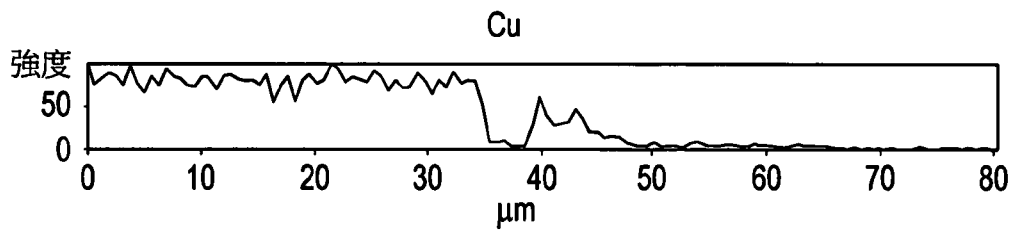


圖10B

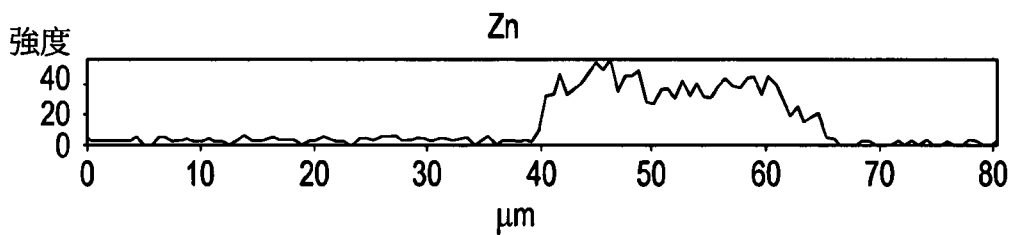


圖10C

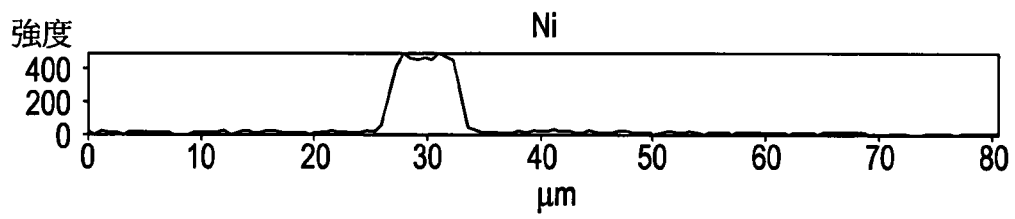


圖12A

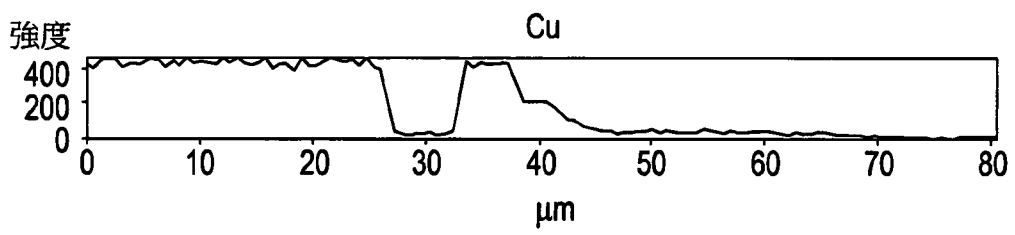


圖12B

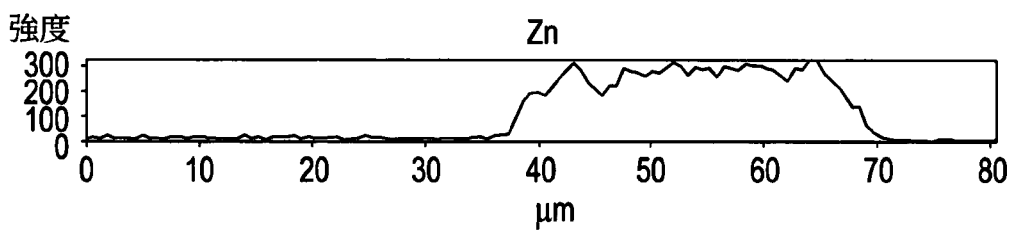


圖12C

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

| | |
|----|-----------|
| 10 | 電子封裝配置 |
| 12 | 晶片 |
| 14 | 鉛框架 |
| 18 | 障壁層 |
| 22 | 焊料層 |
| 24 | Cu/Zn金屬間層 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

申請專利範圍

1. 一種無鉛及無錫焊料組合物，其由下列物質組成：
79至93重量百分比之鋅；
3至15重量百分比之鋁；
3至7重量百分比之鍺；
0.25至0.50重量百分比之鎳；及
0.125至0.35重量百分比之鎂；及
視情況0.001至2.5重量百分比之鈹。
2. 如請求項1之焊料組合物，其中該鎂含量係在0.15至0.35重量百分比之範圍內。
3. 如請求項1之焊料組合物，其中
該鋁含量係6重量百分比；及
該鍺含量係5重量百分比。
4. 如請求項1之焊料組合物，其由鋅、鋁、鍺、鎳及鎂組成。
5. 如請求項1之焊料組合物，其由下列物質組成：
88.25重量百分比之鋅；
6重量百分比之鋁；
5重量百分比之鍺；
0.5重量百分比之鎳；及
0.25重量百分比之鎂。
6. 如請求項1之焊料組合物，其中該焊料組合物所含之鎳比鎂多。
7. 一種焊絲，其包含如請求項1之焊料組合物。
8. 如請求項7之焊絲，其中該焊絲具有小於1毫米之直徑。