

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

微量 Al 及 Co 元素添加對 Sn-0.7Cu-0.05Ni 無鉛
錫合金之界面反應影響

**The Effect of Minor Al and Co addition on Interfacial
Reaction of Sn-0.7Cu-0.05Ni Lead-free Solder**

研究生：張碩宇

指導教授：周長彬 教授

中華民國九十七年六月

微量 Al 及 Co 元素添加對 Sn-0.7Cu-0.05Ni 無鉛錒錫合金之
界面反應影響

The Effect of Minor Al and Co addition on Interfacial Reaction
of Sn-0.7Cu-0.05Ni Lead-free Solder

研 究 生：張碩宇

Student : Suo-Yu Chang

指 導 教 授：周長彬

Advisor : Chang-Ping Chou

國 立 交 通 大 學
機 械 工 程 學 系
碩 士 論 文



Submitted to Department of Mechanical Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 七 年 六 月

微量 Al 及 Co 元素添加對 Sn-0.7Cu-0.05Ni 無鉛鉚錫 合金性質的影響研究

學生：張碩宇

指導教授：周長彬 教授

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘 要

本研究主要為探討Sn-Cu-Ni-Al以及Sn-Cu-Ni-Co鉚錫合金之顯微組織、機械性質以及接合後之性質。先以熱浸鉚(hot dip soldering)方式製備Cu基材對鉚試棒，並且將試棒分別進行75°C、100°C及150°C高溫儲存實驗25~500小時後，分別進行顯微組織觀察，界面反應層分析，探討界面反應以及鉚點拉伸強度試驗。

經過實驗結果分析，可以得知Sn-0.7Cu-Ni合金鉚點之接合界面顯微組織係由Sn基地+Cu₆Sn₅介金屬化合物所組成。添加Al成份對合金整體影響並不大，顯微組織亦為Sn基地+Cu₆Sn₅介金屬化合物。三種合金材料的拉伸強度在鉚接後並沒有很大的差異，但是在經過時效處理之後，添加Co元素的合金拉伸強度衰退率最低，顯示Co元素的添加有助於改善Sn-0.7Cu-Ni合金鉚點於高溫長時間之可靠度。

The Effect of Minor Al and Co addition on Interfacial Reaction of Sn-0.7Cu-0.05Ni Lead-free Solder

Student: Suo-Yu, Chang

Advisor: Chang-Ping Chou

College of Engineering
Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

The effects of Al and Co additions on the interfacial reactions with Cu substrates of Sn-0.7Cu-Ni Lead-free solders were investigated. This study was focused on the intermetallic compound (IMC) growth, interfacial reaction and the joint strength as a function of thermal aging and solder composition. Thermal aging was conducted at 75°C, 100°C and 150°C for up to 500 h to accelerate the interfacial reactions between solders and Cu substrates.

After high temperature storage test, the growth of interfacial Cu_3Sn IMCs was inhibited by the adding of Co into the Sn-0.7Cu solder. The addition of Co elements can improve the joint strength of the solder joints. The microstructure of three kinds of solder were identified as Cu_6Sn_5 by SEM and EDS. Additionally, the solder with addition of Co element has better mechanical properties than the other two materials.

致 謝

首先感謝交通大學機械工程學系可以讓我有機會在攻讀碩士班。誠摯的感謝指導教授周長彬博士，老師開明的作風，以及願意讓學生獨立自主學習的方式，使學生在課業以及論文方面，都獲益良多。此外，要感謝就讀博士班的林國書學長，在論文實驗以及研究期間，學長都給予極大的協助、支持，並且時時提供許多寶貴的意見。

實驗室裡共同的生活點滴，學術上的討論、言不及義的閒扯、讓人又愛又怕的宵夜、趕作業的革命情感，都不是言語就可以形容的，感謝良諺、柏青、家豪、振祐、正中同學，兩年的相處下來，陪伴我走過大大小小的喜悅以及失落，在我需要幫忙的時候義不容辭。實驗室學弟們，佳杰、正昇、凱億、其澧、安祐，在實驗室添加了許多歡樂，讓實驗室生活更多采多姿。室友彥廷、昱德更願意在碰到挫折夜深人靜時，給予最大的支持。

感謝社團交大啦啦隊，雖然身為研究生已經對於社團的參予很少，但是社團的大家還是像對待家人般的照顧我，並且共同奮鬥為梅竹賽以及大專盃都有非常亮眼的成績單。

本論文的完成另外亦得感謝的大力協助。因為有你的體諒及幫忙，使得本論文能夠更完整而嚴謹。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章 緒論	1
第二章 文獻探討	3
2.1 無鉛鉛錫合金發展趨勢.....	3
2.1.1 電子封裝技術.....	3
2.1.2 無鉛鉛錫合金選擇.....	8
2.2 無鉛鉛錫合金性質需求.....	9
2.2.1 熔點.....	9
2.2.2 潤濕能力.....	9
2.2.3 熱膨脹係數.....	10
2.2.4 機械性質.....	11
2.2.5 附著強度.....	12
2.2.6 表面張力.....	12
2.2.7 界面反應.....	12
2.2.8 氧化能力.....	14
2.2.9 抗腐蝕性.....	14
2.3 鉛錫界面反應動力學.....	14
2.3.1 界面機構控制反應.....	16

2.3.2 擴散機構控制反應.....	16
2.4 無鉛鉛錫合金系統.....	18
2.4.1 Sn-Cu	18
2.4.2 Sn-Ag	18
2.4.3 Sn-Bi	19
2.4.4 Sn-Cu-Ni	20
2.4.5 無鉛鉛錫合金發展.....	22
2.4.5.1 Al 元素添加對無鉛鉛錫合金的影響.....	23
2.4.4.2 Co 元素添加對無鉛鉛錫合金的影響.....	24
2.5 電子構裝之可靠度分析.....	26
第三章 實驗流程與方法	31
3.1 實驗步驟.....	31
3.2 合金製備.....	31
3.3 銲接試片製備.....	33
3.4 高溫儲存試驗.....	34
3.5 接合界面顯微組織分析.....	34
3.6 接合強度測試.....	35
3.7 破斷面分析.....	36
3.8 成份分析.....	36
第四章 實驗結果及討論	37
4.1 銲接界面分析.....	37
4.1.1 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金銲接界面分析	37
4.1.2 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 合金銲接界面分析.....	41
4.1.3 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金銲接界面分析	43
4.2 高溫儲存之銲點界面分析.....	49
4.2.1 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金界面反應.....	49

4.2.2 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 合金界面反應.....	50
4.2.3 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金界面反應.....	51
4.3 界面反應層厚度變化及界面反應動力學.....	63
4.4 鐳點強度及破斷面分析.....	67
第五章 結論.....	72
參考文獻.....	74



表目錄

表 2.1 各項可靠度測試方法及條件.....	30
表 4.1 Sn-Cu-Ni-X 合金銲點顯微組織表.....	45



圖目錄

圖 2.1 電子構裝的功能.....	4
圖 2.2 電子構裝製程的層次分類.....	6
圖 2.3 打線接合示意圖.....	7
圖 2.4 TAB 構裝種類示意圖.....	7
圖 2.5 鐳錫凸塊 (solder bump) 結構圖.....	7
圖 2.6 PTH 構裝示意圖.....	8
圖 2.7 SMT 構裝示意圖.....	8
圖 2.8 Sn-Cu-Ni 三元等溫恆截面相圖.....	21
圖 2.9 Sn-Co 合金二元相圖.....	25
圖 2.10 Sn-Cu-Co 系統之共晶組成相圖.....	25
圖 3.1 實驗流程.....	32
圖 3.2 鐳接試片示意圖.....	33
圖 3.3 Cu 基材試棒接合後之實體圖.....	33
圖 3.4 JEO 之型號 JSM-6360 掃描式電子顯微鏡.....	35
圖 3.5 試棒界面組成分析示意圖.....	35
圖 3.6 XYZTec 之型號 Condor 70-3 拉伸試驗機.....	36
圖 4.1 Sn-Cu-Ni 鐳點之界面反應區域(a)SEM 金相圖(b)EDS 分析圖譜.....	39
圖 4.2 Sn-Cu-Ni 鐳點之鐳錫區域(a)SEM 金相圖(b)EDS 分析圖譜.....	40
圖 4.3 Sn-Cu-Ni-Al 鐳點界面反應區域(a)SEM 金相圖(b)EDS 分析圖譜.....	42
圖 4.4 Sn-Cu-Ni-Al 鐳點鐳錫區域(a)SEM 金相圖(b)EDS 分析圖譜.....	43
圖 4.5 Sn-Cu-Ni-Co 鐳點界面反應區域(a)SEM 金相圖(b)EDS 分析圖譜.....	46
圖 4.6 Sn-Cu-Ni-Co 鐳點鐳錫區域(a)SEM 金相圖(b)EDS 分析圖譜.....	47
圖 4.7 Sn-Al 二元相圖.....	48
圖 4.8 Sn-Cu-Ni 合金鐳點於 150°C 高溫儲存之 SEM 金相圖.....	52
圖 4.9 Sn-Cu-Ni 合金鐳點於 100°C 高溫儲存之 SEM 金相圖.....	53

圖 4.10 Sn-Cu-Ni 合金鍍點於 75°C 高溫儲存之 SEM 金相圖.....	54
圖 4.11 Sn-Ag-Cu 合金鍍點於 150°C 高溫儲存後 300 小時在 Cu ₃ Sn 介金屬化合物層中形成克肯多微孔之 SEM 金相圖	55
圖 4.12 介金屬化合物生長示意圖(a)Cu ₆ Sn ₅ (b)Cu ₃ Sn.....	56
圖 4.13 Sn-Cu-Ni-Al 合金鍍點於 150°C 高溫儲存之 SEM 金相圖	57
圖 4.14 Sn-Cu-Ni-Al 合金鍍點於 100°C 高溫儲存之 SEM 金相圖	58
圖 4.15 Sn-Cu-Ni-Al 合金鍍點於 75°C 高溫儲存之 SEM 金相圖	59
圖 4.16 Sn-Cu-Ni-Co 合金鍍點於 150°C 高溫儲存之 SEM 金相圖.....	60
圖 4.17 Sn-Cu-Ni-Co 合金鍍點於 100°C 高溫儲存之 SEM 金相圖.....	61
圖 4.18 Sn-Cu-Ni-Co 合金鍍點於 75°C 高溫儲存之 SEM 金相圖.....	62
圖 4.19 界面反應層厚度以及時間一次方的關係圖	
(a)Sn-Cu-Ni(b)Sn-Cu-Ni-Al(c)Sn-Cu-Ni-Co.....	64
圖 4.20 界面反應層厚度以及時間平方根的關係圖	
(a)Sn-Cu-Ni(b)Sn-Cu-Ni-Al(c)Sn-Cu-Ni-Co.....	65
圖 4.21 界面反應層厚度以及時間自然對數的關係圖	
(a)Sn-Cu-Ni(b)Sn-Cu-Ni-Al(c)Sn-Cu-Ni-Co.....	66
圖 4.22 150°C 下高溫儲存時間及鍍點強度關係圖.....	68
圖 4.23 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金拉伸破斷面 SEM 圖.....	69
圖 4.24 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 合金拉伸破斷面 SEM 圖	70
圖 4.25 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金拉伸破斷面 SEM 圖.....	71

第一章 緒論

鉛錫合金具有適當的熔點(183°C)、低材料成本、優異銲接性、抗氧化性，以及良好的物性、電性和機械性質，因此廣泛應用於電子、電信、汽車及航太等工業。然而，雖然鉛錫合金具有良好性質，在電子產業中應用廣泛，而且所需的助銲劑與相關製程技術都相當成熟；但因鉛對人體的健康存在著威脅。

近年來，世界各國及工業組織紛紛加速推行對電子產品中之有害物質限制使用的相關制度與法令，歐盟的有害物質限用指令(Restriction of Hazardous Substances, RoHS)更已於 2006 年 7 月 1 日開始正式實施，其中，含有鉛、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已無法輸入歐盟所屬會員國[1]。因此，各種無鉛化的技術開發更被視為當務之急。

雖然目前尚無可有效取代錫鉛合金的無鉛銲錫合金推出，但是基於容易取得、潤濕性良好、疲勞壽命高以及接合強度佳等優點，Sn-Ag-Cu 及 Sn-Cu 合金在眾多無鉛銲錫合金中脫穎而出，已廣泛使用於各種電子構裝產品之中，且廣受各國之相關工業組織所推薦。在 Sn-Ag-Cu 系列合金中，以 Sn-(3~4)Ag-(0.5~0.75)Cu 為主要應用的合金成份範圍；在 Sn-Cu 系列合金中，除共晶成份的 Sn-0.7Cu 合金外，添加 Ni 元素以改善潤濕性的 Sn-0.7Cu-Ni 合金亦廣範應用於波銲以及

無鉛噴錫製程中。然而，以材料成本觀點而言，Sn-Ag-Cu 合金組成中之 Ag 元素係屬貴重金屬，其價格昂貴，且近年受到國際金屬價格波動，其價格節節上升，直接影響無鉛製程成本。而材料成本僅為 Sn-Ag-Cu 合金 40% 之 Sn-0.7Cu 及 Sn-0.7Cu-Ni 合金，雖然價格較低，在材料成本上極具有競爭力，然而，其熔點較 Sn-Ag-Cu 合金為高，且在強度及疲勞抵抗能力亦較差等缺點，在性能上仍不如 Sn-Ag-Cu 合金。

為改善無鉛鉛錫的性能，近年來，諸多研究學者嘗試在鉛錫合金中添加微量元素，以期提高鉛錫合金的潤濕性能、接著強度、氧化抵抗能力、可靠度，以及降低熔點等。根據學者研究指出在鉛錫合金中添加 Al 元素亦可使鉛錫之熔點下降，同時具有良好的導電性可增加合金的整體性能，能改善合金之潤濕性，並且增加鉛錫表面的一層氧化層，可以有效地改善鉛錫之抗腐蝕性。此外，添加 Co 元素可使系統顯微組織結構細化的效果，並且可以增加鉛料的拉伸強度。

因此，本論文為探討微量 Al 以及 Co 元素對 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金之界面反應及接合性能的影響，以 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金為基礎材料，分別添加 0.01wt% 之 Al 及 Co 元素，探討微量元素對界面反應層之生長行為的影響，並進行 150°C 的高溫儲存實驗及鉛點接伸試驗，以評估其接合強度及可靠度。

第二章 文獻探討

2.1 無鉛錒錫合金發展趨勢

Sn-Pb合金主要用於IC 元件與電路板間之連結（如Sn-37Pb）或元件的表面處理（如Sn-15Pb）。具有低價格、錒接性質優異，以及優異的物性、機械性與電性，已為電子工業廣泛地應用。但是Pb具有毒性，其可藉由攝取的食物進入人體內，在骨骼中停留三至五年之久。鉛會造成無法恢復的腦部與造血系統傷害，而鉛毒傷害人體的最低含量為 6000×10^{-4} 克，2001年，美國人體內含Pb量（ 1500×10^{-4} 克）為史前人類（ 3×10^{-4} 克）的500倍[2]。2000年1月經濟合作暨發展組織（OECD）全體會員國，包括美、日、德、法等建議電腦等相關資訊產品[3,4]，禁止以含Pb錒料來錒接。日本亦積極推動針對含鉛產品之回收的相關法規之制定，並於2001年4月1日起執行。歐洲委員會針對廢棄電子類設備（Waste Electrical and Electronic Equipment，WEEE）已起草相關提議，已立法並於2006年7月1日起，將Pb從消費性電子產品中完全排除[5]。因此，無鉛錒錫合金之研發已成為目前的重要課題。

2.1.1 電子封裝技術

電子構裝是指半導體積體電路製作完成後，與其他電子元件共同

組裝於一個聯線結構之中，成為單一電子產品，以達成某特定設計功能的所有製程，如電阻、電感、電容互相連結以儲存或執行電路訊號。具有傳遞能量 (Power distribution)、訊號傳輸 (Signal distribution)、熱量散失 (Heat dissipation)、與構裝保護及支持 (Package protection and support) 等四大功能 (圖2.1) [6]。

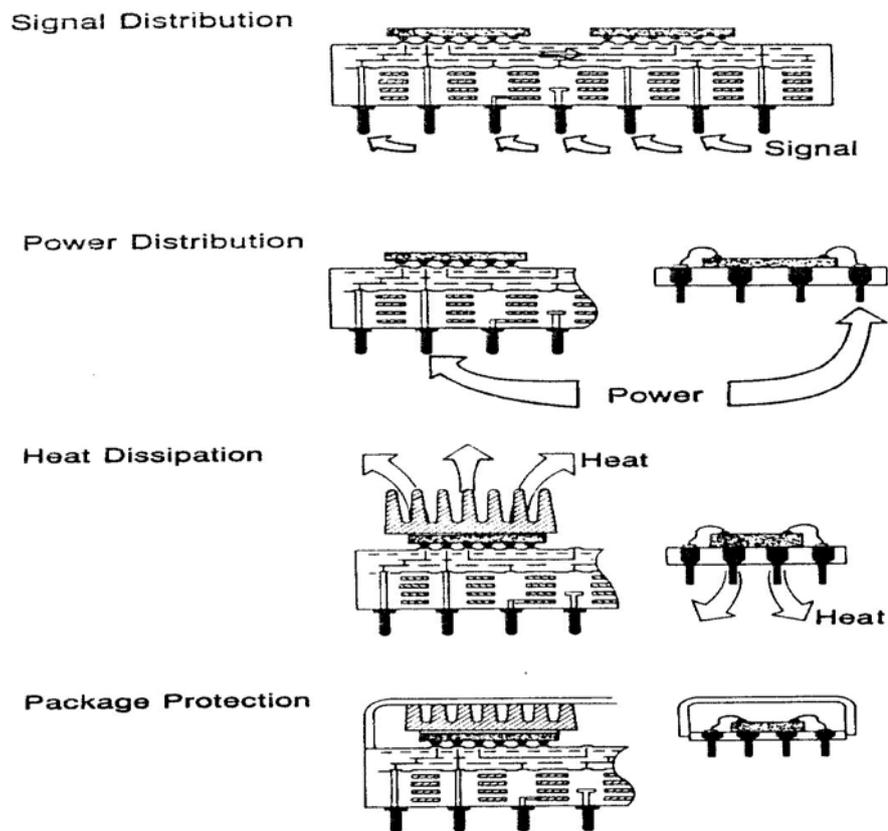


圖2.1 電子構裝的功能[6]

電子構裝又可依系統結構、製造技術、分工可區分為下列四種層級 (見圖2.2) [7]：

1. 第一層次構裝 (First Level Package)：即晶片構裝 (Chip Packaging)，將積體電路晶元外接至外在電路上並封裝的製程，包括IC晶片與基板或導線架 (Leadframe) 的組合，而晶片

構裝中晶片與基板連線的方式有三種，包括：

(1) 打線接合(Wire Bonding)：將金線利用打線機連接晶片與導線架，一般用於低I/O 的產品如圖 2.3[8]。

(2) 捲帶式自動接合(Tape Automated Bonding)：將 IC 黏貼在捲帶上用於薄型化的產品如圖 2.4[9]。

(3) 覆晶接合(Flip Chip Bonding)：在晶片的輸出點上長出錫錫凸塊用於高功率的產品如圖 2.5[10]。

2. 第二層級構裝：基板構裝(Chip-substrate packaging)，主要構裝的內容，是將第一層完成的電子元件與電路板接合，接合的方式有二種，包括：

(4) 引腳插入型PTH(Pin Through Hole)：將引腳式構裝元件插入電路板(Printed Circuit Board, PCB)導孔中，再以錫錫材料接合及固定，使用之接合製程技術為波錫(Wave Soldering)，如圖2.6所示。

(5) 表面黏著技術型 (Surface Mounting

Technology)：所使用之構裝元件具有引腳或金屬墊，透過機器自動化設備將元件安置於預先塗有錫膏之電路板上，再以迴銲(Reflow)製程接合，如圖2.7所示。

2. 第三層級構裝：次系統構裝(Shelf level packaging)，主要構裝的內容，是將數個第二層完成的電路板組裝於主板上，以成為次系統。
3. 第四層級構裝：系統構裝(Frame level packaging)，主要構裝的內容，是將第三層完成的次系統，整合成完整的電子產品。

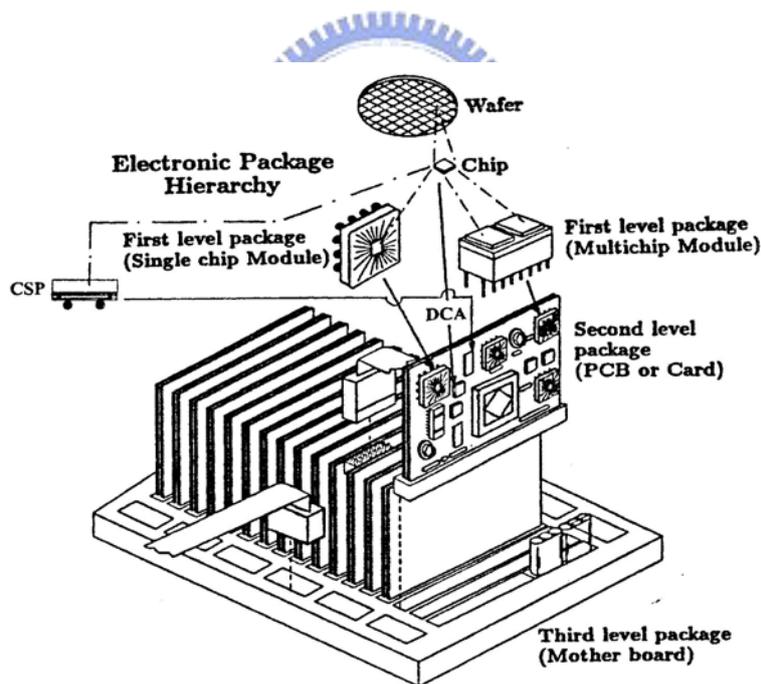


圖2.2 電子構裝製程的層次分類[7]

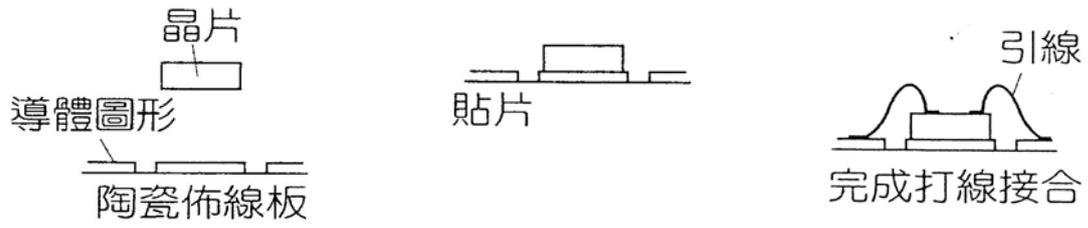


圖2.3 打線接合示意圖[8]

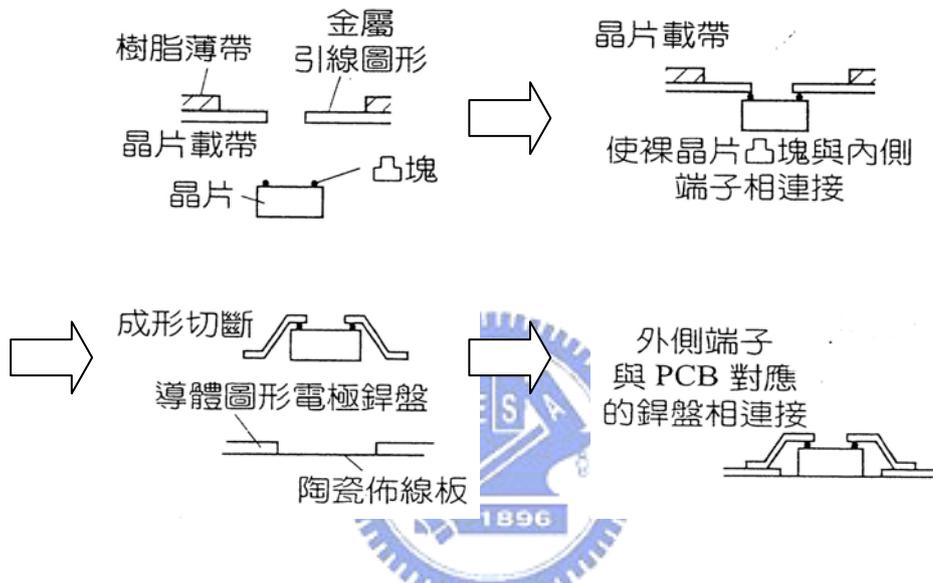


圖2.4 TAB構裝種類示意圖[9]

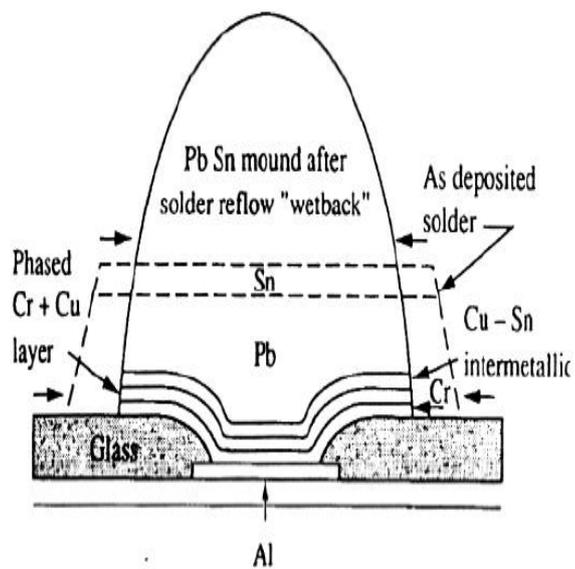


圖2.5 錐錫凸塊 (Solder bump) 結構圖[10]

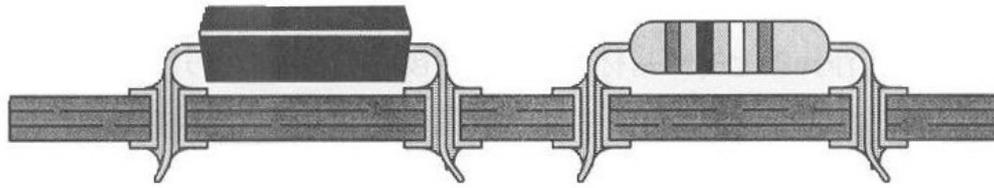


圖 2.6 PTH 構裝示意圖

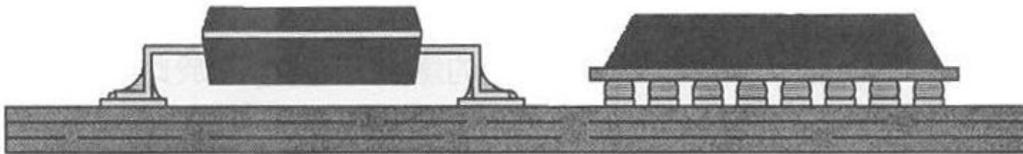


圖 2.7 SMT 構裝示意圖

2.1.2 無鉛錒錫合金選擇

近十餘年來的研究和努力，目前仍尚未有可以直接取代Sn-Pb錒錫的無鉛錒錫材料，不過有數種具有替代潛力的無鉛錒錫合金組成，分別受到國際間各單位所推薦。整體而言，到目前為止，無鉛錒錫合金的發展可以分為兩類：

1. 第一類為現存的二元無鉛替代合金，包括含Sn的二元共晶或非共晶合金，如Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Cu、Sn-Zn等，以及不含Sn之無鉛合金，如In-Ag、In-Ga、In-Bi、Au-Ge等。此類合金大多已實際應用在電子工業中。
2. 第二類為在第一類的無鉛錒錫合金基礎上加以改良，改良方式往往採用添加少量元素，如Ag、Cu、Bi、In、Sb、Ge、P、Ni、Fe、

Au、Ga、Co、RE，以期提高錒錫合金的潤濕性能、接著強度、氧化抵抗能力、可靠度，以及降低熔點等。

2.2 無鉛錒錫合金性質需求

無鉛錒錫合金需具備能替代錒鉛合金的各種錒錫性質，如熔點、潤濕性、導電性、熱膨脹係數、機械性、疲勞性及抗腐蝕性等。

2.2.1 熔點

以電子構裝的角度而言，熔點是無鉛錒錫合金設計的首要考量，錒錫的接合溫度通常是高於熔點 $20\text{-}30^{\circ}\text{C}$ ，熔點溫度將決定其應用系統的最高工作溫度及最低製程溫度。Sn-37Pb合金的共晶溫度為 183°C ，Sn-Zn合金的熔點為 198°C 與Sn-Pb共晶溫度十分接近，Sn-Cu、Sn-Ag及Sn-Ag-Cu合金之共晶溫度則高於 200°C 。Sn-Bi合金則具有較低的共晶溫度，約為 139°C [11~15]。

2.2.2 潤濕能力

不同材質的基板或不同基板與元件引腳的表面處理，其與錒錫間的表面張力亦不同。錒錫的表面張力亦會隨著添加的元素及含量而異。整體而言，錒錫的潤濕角大小受到許多因素的影響，包含錒錫合金組成、基材表面狀況(材質、表面處理、粗糙度、清潔度)、潤濕時間、溫度以及助錒劑等。不同的助錒劑與浸塗的量會影響其潤濕性質

[16]。少量的雜質添加亦會對潤濕行為產生很大的影響[17]。如添加極少量0.0002%的P可導致潤濕性的降低，此可能會影響無電鍍鎳鉛錫性。添加Pd會降低其潤濕時間；而添加Sb及As則增加潤濕時間[18]。

在構裝過程中，鉛錫是否能在元件和基板間形成良好的接點為十分重要的性能指標。潤濕性能一般使用潤濕角和鋪展面積進行評比。潤濕角指在特定環境下，液態鉛錫材料和固態材料(基板或元件引腳)的表面達成力平衡而形成的夾角。潤濕角(θ)常用Young-Dupre公式進行計算，Young-Dupre公式如下：

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ls} + \gamma_{gl} \cos \theta \quad (2-1)$$

其中： γ_{gs} 為固態材料與環境氣氛的表面張力； γ_{ls} 為液態鉛錫與固態材料之間的表面張力； γ_{gl} 則為液態鉛錫在環境氣氛下的表面張力。一般定義接觸角接近0度為完全潤濕(Perfect Wetting)，0度到30度為良好潤濕(Good Wetting)，30度到90度為不良潤濕(Bad Wetting)，超過90度則為不潤濕(Nonwetting)。

2.2.3 熱膨脹係數

鉛錫合金連接不同元件材料，鉛錫接點若使用在熱循環之環境時，其熱膨脹係數為決定應力與應變的重要因素[19]。若鉛錫與基材(如Cu與Fe-42Ni)有相近的熱膨脹係數，則其應力與應變較小[12]。

2.2.4 機械性質

1. 剪力強度 (Shear strength)：剪力強度受介金屬化合物、微結構及測試條件的影響，在不同的應變速率下，剪強度會有相當程度的差異。如在150°C經300小時以上，Sn-3.8Ag-0.7Cu/Cu界面的剪力強度明顯優越於Sn-3.8Ag-0.7Cu/Ni-P/Cu界面[20]。
2. 疲勞性能：疲勞係指材料抵抗循環負荷失效的能力，分為等溫疲勞和熱疲勞，等溫疲勞是指在一定溫度下的失效行為，而熱疲勞則為在溫度變化環境下的疲勞失效行為。構裝接點中，疲勞可引發裂縫的產生和生長，疲勞壽命取決於裂縫的產生和擴展前的應力循環次數。即使循環應力低於材料的屈服強度，在接點中的缺陷和顯微組織不均勻的地方仍可能產生應力集中，從而導致變形不均勻，最終發生裂縫迅速產生和擴展。
3. 伸長率 (Elongation) 與抗潛變性 (Creep resistance)：伸長率是銲錫的重要性質之一，因為韌性較佳的銲錫具有較高的抗疲勞性。材料的韌性除與在應變循環下的破壞量有關係外，亦是應變速率的函數。若比較在20°C及100°C 下1000小時後破裂所需之應力值，Sn-3.5Ag優於Sn-36Pb-2Ag及Sn-40Pb [21]。將1wt%Zn加入Sn-3.5Ag系合金除了可提高強度與韌性外，亦升高其抗潛變性 [22]。

4. 拉伸性能：當基板彎曲時，鐳點可能遭受拉伸應力作用，為確保鐳點能承受拉伸變形而不失效，鐳錫材料的拉伸強度、降伏強度以及楊氏係數則為一個重要的參考指標。伸長率也是鐳錫材料的重要性質之一，因為較高的韌性代表具有較高的抗疲勞特性。材料的韌性除與在每一個應變循環下的破壞量有很大的關係外，亦是應變速率的函數。

2.2.5 附著強度

鐳錫作為接點材料必須具備良好的附著性，才能使其在使用過程中不因外力而損壞。當鐳錫與基材結合時，由於界面化學反應會生成介金屬化合物，使機械強度減少，因此有必要對界面之附著強度進行研究。在Sn-3.5Ag合金添加0.5~1.0 wt%銅，可提高其附著強度[23]。

2.2.6 表面張力

不同的基板其與鐳錫間的界面張力亦不同。鐳錫的表面張力會隨著添加的元素及含量而異。鐳錫合金的表面張力降低，將有助於其潤濕性質的改善，如加入Pb、Bi、Sb時，可降低液態錫與氣相間的表面能。

2.2.7 界面反應

與基材的界面反應（Interfacial reaction）：介金屬化合物的產生

以及基材的溶入鉛錫，都會影響鉛錫的可靠度。在電子工業中，與鉛錫接觸之基材大多是銅，因此多以銅為基材進行研究。

1. 介金屬化合物（Intermetallic compound，IMC）的生成：介金屬化合物常在鉛錫與基材界面生成，適度的化學反應可以強化界面的鍵結，但因其導電性不佳且具有脆性，生成量太多反而會破壞界面結合強度，因此經過高溫長時間時效作用之後，其破壞之處經常都發生在界面的介金屬化合物層。在共晶Sn-Pb/Cu界面[14]，這些介金屬化合物主要是 Cu_3Sn 及 Cu_6Sn_5 。Sn-Ag鉛錫合金[24]的顯微結構中析出粒狀 Ag_3Sn 化合物，在Sn-Ag/Cu及Sn-Pb-Ag/Cu界面[25]，經過長時間時效作用，則會生成Cu-Sn介金屬化合物。



2. 在熔融鉛錫與基材接觸時之基材溶出，會對微結構造成以下之影響：

(1) 改變合金組成，影響熔點。

(2) 大部分溶進的金屬，冷卻時以純金屬或化合物的型態析出。

例如 50°C 時1wt%銅溶入共晶Sn-Bi中可減緩合金之粗化現象，可能是因在界面上的微小介金屬化合物之顆粒抑制晶界的成長[26]。

(3) 化合物相及固溶原子影響材料之凝固。如在共晶Sn-Bi合金

添加0.001%鈷 (Co)，可抑制銅基材的溶出，並使其微結構粗大化。

2.2.8 氧化能力

鉛錫金屬，在一般使用環境下也很容易氧化，氧化速率會對電子構裝之元件壽命與穩定性造成影響。

2.2.9 抗腐蝕性

鉛錫合金在潮濕或空氣污染下必須能夠抗腐蝕。典型的腐蝕測試環境包括暴露在含有 NO_2 、 H_2S 和 Cl_2 的氛圍；而鉛錫元件也不適在高溫及高濕環境下使用以免腐蝕。



2.3 鉛錫界面反應動力學

在鉛錫的界面反應中，不論是固-固反應或是固-液反應，界面介金屬的成長其實包含了幾個連續的反應步驟，如鉛錫與基板間原子的相互擴散，界面上的化學反應及界面介金屬的孕核與成長等反應步驟，而在一個包含了幾個連續反應步驟的反應中，若其中一個反應步驟的速率很慢，則這個反應步驟就會成為整個反應的瓶頸反應，所以這個反應步驟稱為反應控制步驟(Controlling step)。在鉛錫反應中原子必須先向界面擴散，然後才能穿過界面，當原子越過界面所需的時間很長時，整個反應受限於界面反應的生長，此時整個

反應為界面控制。反之，若原子擴散至界面的時間遠大於原子越過界面的時間，整個反應為擴散機構所控制。

由於在析出或成長反應時，界面控制反應的生長速率一般都遠小於擴散控制反應的生長速率，因此不同的控制機構將影響界面介金屬層所能成長的厚度。欲瞭解一反應是由擴散機構或界面機構所控制，可以量測反應層生長厚度(x)，並將其對反應時間(t)作圖，若此x-t 圖內之曲線呈線性關係，則整個反應為界面機構所控制，若曲線成拋物線關係，則整個反應為擴散機構所控制。其中需要注意的是在鋅錫反應中，通常在固-固反應狀態下，界面介金屬會以平滑而規矩的層狀生長，此時介金屬之厚度可以直接量測而得。

但是在固態-液態反應時，由於介金屬得成長速率牽涉其在液態鋅錫內的孕核、成長及介金屬與鋅錫間的相互動態平衡反應，因此界面介金屬多呈現粒狀或扇貝狀(scalloped)等不規則狀態，且成長過程中常有晶粒合併(Ripening)的情形發生。因此其介金屬厚度的量測需要藉由金相法中的平均厚度法或影像處理算出介金屬所佔之面積方可換算得介金屬之成長厚度。由於一般界面反應通常是由界面機構或擴散機構所控制，下面就分別就上述兩種不同的控制機構之動力學分析及活化能計算方式作一說明：

2.3.1 界面機構控制反應

在界面控制的反應中，介金屬的厚度與反應時間將成線性關係，亦即

$$x = at + b \quad (2-2)$$

其中x為介金屬成長厚度，t為反應時間，a與b則為常數。

此時可以定義反應常數或介金屬層生長係數k值為：

$$k = \frac{x}{t} \quad (2-3)$$

此k值即為在x-t圖中各溫度直線之斜率值。

對於一反應之反應常數，Arrhenius逾1889年提出依經驗公式：

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (2-4)$$

其中k為反應常數， k_0 為反應常數係數或頻率因子(frequency factor)，Q為反應活化能，R為氣體常數(8.3144 J/mol-degree)，T為絕對溫度值。因此將Arrhenius方程式兩邊取ln值後可以得到下列式子：

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2-5)$$

因此在數據處理上面，可以將各溫度對應之k值作Arrhenius圖後，其斜率為-Q/R，由此即可算出整個線性反應之活化能值。

2.3.2 擴散機構控制反應

在擴散反應中，可以由費克第二定律(Fick's second law)可知界面介金屬生成物之厚度(x)與反應時間(t)有下列關係：

$$x = A \times (Dt)^{0.5} \quad (2-6)$$

其中， x 為反應層厚度， A 為常數， D 為擴散係數而且 t 為反應時間。由擴散係數公式：

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2-7)$$

其中， D_0 擴散係數常數， Q 為反應活化能， R 為氣體常數，而 T 為反應溫度(K)。因此，在擴散機構反應中，我們可以假設拋物線係數為 K_p ：

$$K_p = \frac{x^2}{t} \quad (2-8)$$

將2-8式帶入2-6式與2-7式中可以得到：

$$\ln K_p = \ln A^2 D - Q/2RT \quad (2-9)$$

因為 $\ln A^2 D$ 為一常數，故以 $\ln K_p$ 對 $1/T$ 作圖(Arrhenius Plot)所得之斜率即為 $-Q/2R$ ，由此可以算出整個反應之活化能。

當界面的反應層不只一層或是反應控制機構並非單一機構，而是在整個反應過程中反應機構有所改變時，實驗數據之 n 值將會偏離0.5，且回歸曲線將不會通過零點。遇到此種情形時，當考慮界面是否有混合控制機構(Mixed controlled mechanism)的情形發生。此外在鋅錫界面反應中，高溫所形成的界面介金屬相與低溫不相同，也會造成反應機構或活化能的改變，以上這些情形在討論反應的機構時均應考慮。

2.4 無鉛錒錫合金系統

2.4.1 Sn-Cu

Sn-Cu共晶合金的組成為99.3Sn-0.7Cu，熔點較高，大約在227°C，最早被使用在水管的錒接，一般常應用在汽車工業等錒接工作溫度較高的情況。Sn-Cu合金系統的無鉛錒錫合金中，Cu的含量通常都不會超過3wt.%，若是含Cu量超過3wt.%時液相線會急速上升，造成兩相區寬度快速增加，因此超過3wt.%含Cu量的Sn-Cu合金應用上即受到限制。Sn-Cu合金之機械性質較其他無鉛錒錫合金差，甚至比Sn-Pb合金還差，因此如果要將Sn-Cu合金應用在電子工業上，那麼就必須利用微結構的控制來改善其機械性質。一般常用的方法是在錒基質內散佈細微且穩定的第三相來強化機械性質。

2.4.2 Sn-Ag

Sn-Ag系統中，共晶96.5Sn-3.5Ag錒錫是有可能取代傳統Sn-Pb合金的其中之一，因為Sn-Ag共晶與傳統Sn-Pb合金比較，其具有較好的延展性(Ductility)、抗潛變性(Creep Resistance)與熱阻性(Thermal Resistance)，還有對Au的溶入有很大的容忍度，就算在溶入5wt%Au的情形下還是保有良好的延展性；相對的，傳統Sn-Pb合金在溶入5wt%Au時，伸長率則會急速下降表現出脆性的行為。但共晶Sn-Ag合金的缺點為熔點較高，約在221°C，因此在使用上受到限制，一般應用於較高溫的錒接環境，其潤濕性質也比Sn-Pb合金差。添加In與

Bi可以降低熔點溫度與改善潤濕性質，但是會增加成本並且添加Bi會使疲勞壽命明顯降低。

2 4.3 Sn-Bi

Sn-Bi合金的共晶組成為43Sn-57Bi，共晶溫度為138°C，因為熔點低所以在組裝製程上是有利的，且與Sn-Pb合金類似，無介金屬相的存在。與傳統Sn-Pb合金比較，共晶Sn-Bi具有較高的抗拉強度，其抗潛變性也較Sn-Pb合金優異[27]，在20~60°C時其剪切強度與Sn-Pb合金相近，但在100°C時機械性質較Sn-Pb合金差，隨著應變率增加Sn-Bi合金伸長率之降低較Sn-Pb合金快，以及高含量Bi會使合金的彈性降低，而且在承受剪變時會出現應變軟化的現象，耐疲勞性也不如Sn-Pb合金。Sn-Bi合金在熱時效的期間微結構會明顯的有粗化的現象，此種在高溫時不穩定的微結構，可以藉由混入細微的散佈粒子進入共晶Sn-Bi合金來抑制。

當Bi含量增加時，基材與熔融鉛錫間的表面張力會增加，因為Cu不會與Bi反應，所以增加Bi含量會使Sn與Cu基材之間形成介金屬化合物之動能增加，導致鉛錫與基材間的表面張力增加。因此，潤濕的速率可以藉由熔融鉛錫與基材間的界面能來控制[28]。但因為Bi原子比Cu原子與Sn原子還要大，所以當Bi原子偏析至界面處時會造成局部原子排列斷裂，使界面處的鍵結減弱而引起界面脆化[29]。

2.4.4 Sn-Cu-Ni

在Sn-Cu合金之中添加Ni元素有助於在接合界面形成擴散障層(Under Bump Metallurgy, UBN)可以防止界金屬層過度生長而嚴重威脅鐳點可靠度，並且可以增加鐳錫整體的潤濕性。

在無鉛鐳錫合金中添加微量元素之相關研究方面，Lee等人在Sn-Ag合金中添加0.5~3wt%之Ni元素，研究結果指出Ni元素的添加使得鐳錫在銅基材界面形成 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相的界面化合物，此外，接合強度隨Ni含量的增加而提升。至於Ni元素添加對鐳錫與銅基材之組織影響可由圖2.8在240°C下所研究繪製出的Sn-Cu-Ni三元等溫恆截面相圖進行探討[30]，由圖中可以得知，於此溫度下並無發現任何三元化合物的存在。且由相圖中發現一共有六個單相區，分別為Sn、 Cu_6Sn_5 、 Ni_3Sn_4 、 Ni_3Sn_2 、 $(\text{Cu,Ni})_3\text{Sn}$ 以及 (Cu,Ni) 。除此之外，還包括八個兩相區及三個三相區共存在於此等溫橫截面相圖中。從相圖中可以發現，Cu以及Ni所形成的連續固溶液對Sn有一定的溶解度，約8~10at%Sn。而 Cu_6Sn_5 及 Ni_3Sn_4 兩相亦具有相當大的溶解度存在。

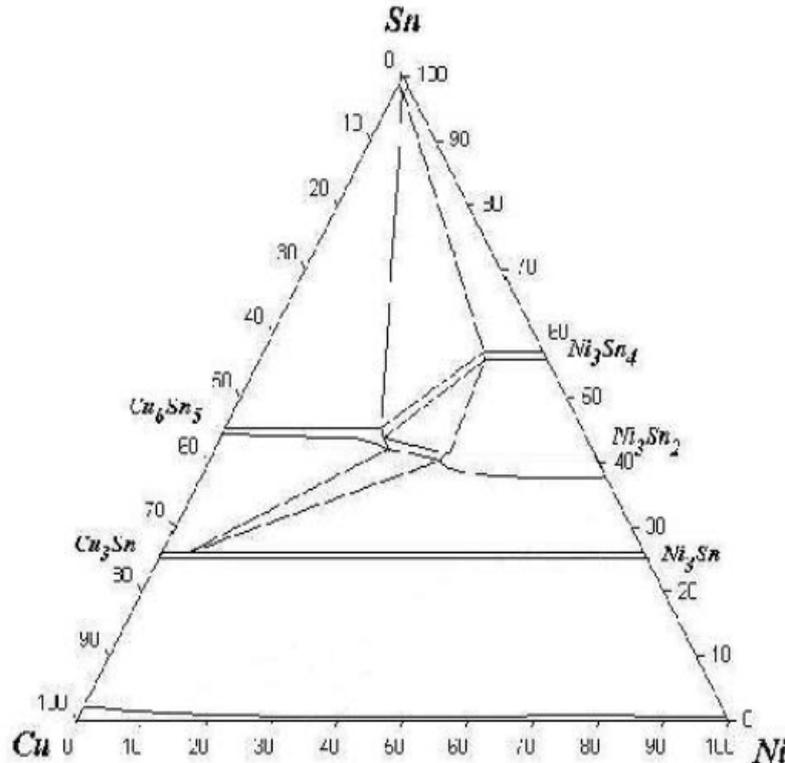


圖2.8 240°C下，Sn-Cu-Ni三元等溫恆截面相圖

在不同溫度下，進行了不同組成比例的Sn-Cu合金對Ni的界面反應。其發現當反應溫度為800°C時，在Sn-75at%Cu與Sn-70at%Cu之間存有一個擴散路徑的轉變，使得界面從Ni₃Sn相的生成轉變成Ni₃Sn以及Ni₃Sn₂相的生成[31]。而在進行Sn-0.7wt%Cu/Ni之界面反應時，其研究發現在200°C的固/固界面反應時，界面處會生成Cu₆Sn₅以及Ni₃Sn₄兩相；當反應溫度為250°C的液/固界面反應時，在界面處只有生成Cu₆Sn₅。除此之外，當Sn含有微量Cu對Ni的界面反應時，在200°C下亦可在界面觀察到Cu₆Sn₅和Ni₃Sn₄相的生成，此和Sn對Cu幾乎沒有溶解度有關。但當反應溫度為250°C時，Sn-0.3wt%Cu/Ni系統之界面處只生成Ni₃Sn₄相；Sn-0.4wt%Cu/Ni之

界面系統則會生成 Cu_6Sn_5 及 Ni_3Sn_4 兩相；而在Sn-0.5wt%Cu/Ni之界面系統則只生成 Cu_6Sn_5 相單一相，故可知此在 250°C 下，Sn-0.4wt%Cu/Ni反應系統為一個擴散路徑的轉變。

在 250°C 下，分別進行Sn-0.2wt%Cu/Ni、Sn-0.4wt%Cu/Ni、Sn-0.7wt%Cu/Ni以及Sn-1.0wt%Cu/Ni之界面反應。其研究發現在 250°C 下，Sn-0.2wt%Cu/Ni界面反應之生成相為 Ni_3Sn_4 ；Sn-0.7wt%Cu/Ni以及Sn-1.0wt%Cu/Ni界面反應之生成相為 Cu_6Sn_5 相；而Sn-0.4wt%Cu/Ni之界面反應生成相為 Cu_6Sn_5 及 Ni_3Sn_4 兩相[32]。在 260°C 下進行Sn-2wt%Ni/Cu之界面反應，其在界面處觀察到單一介金屬相的生成，因此生成相中溶有相當量的Cu、Ni原子，故其並未特別指出其介金屬相為何，只指出此介金屬相可能為 Cu_6Sn_5 或 Ni_3Sn_4 [33]。

2.4.5 無鉛鉍錫合金發展

近十餘年來之研究和努力，目前仍尚未有可以直接取代Sn-Pb鉍錫的無鉛鉍錫材料，不過有數種具有替代潛力的無鉛鉍錫合金組成，分別受到國際間各單位所推薦。整體而言，到目前為止，無鉛鉍錫合金的發展可以分為兩類：

- (1) 第一類為現存的二元無鉛替代合金包括含Sn的二元共晶或非共晶合金，如Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Cu、Sn-Zn等，以及

不含Sn之無鉛合金，如In-Ag、In-Ga、In-Bi、Au-Ge等。

此類合金大多已實際應用在電子工業中。

- (2) 第二類為在第一類的無鉛錒錫合金基礎上加以改良，改良方式往往採用添加少量元素，如Ag、Cu、Bi、In、Sb、Ge、P、Ni、Fe、Au、Ga、Co、RE，以期提高錒錫合金的潤濕性能、接著強度、氧化抵抗能力、可靠度，以及降低熔點等。

2.4.5.1 Al元素添加對無鉛錒錫合金的影響

在Al元素添加對錒錫合金影響的相關文獻中，較常看到的是以Sn-Zn-Al或是Sn-Ag-Al的合金系統進行討論。在Sn-X(Zn-5Al)合金中，增加Zn-5Al的含量將抑制Sn-Zn共晶結構的形成，且析出星狀的富Al相，其中，在Sn-9(Zn-5Al)合金中析出Sn-39.2Zn-35.1Al (SnZn₃Al₆，富Al相) [34]。

添加Al的Sn-9(Zn-5Al)合金對Cu基材有良好的潤濕性，其原因在於其界面形成Sn-Zn-Al化合物[35]。Sn-9(Zn-5Al)添加Al有效地改善其抗腐蝕性[36,37]。Sn-9(Zn-5Al)合金的高溫250°C抗氧化性優於純Sn、Sn-Pb 共晶、Sn-9Zn共晶和相近於Sn-0.6Al合金；添加Al有助於其抗氧化性，其原因在於Al的抗氧化性優於Zn，且降低Sn的氧化反應[38]。Sn-9(Zn-5Al)合金的附著強度及其破壞行為之研究顯示[39]，Al

提升Sn-9Zn合金的抗拉伸強度，但經自然時效後，Al與氧在界面析出形成氧化物而降低其拉伸性質[40]。在高溫時效後以TEM觀察Sn-X(Zn-5Al)/Cu的界面，偵測到 γ -Cu₅Zn₈（緊鄰鋅錫端）和 γ' -Cu₉Al₄化合物，並在鋅錫與 γ -Cu₅Zn₈界面的Kirkendall孔洞（voids）形成破懷的途徑[41]。

由上述微量元素對無鉛鋅錫合金的影響研究結果，本研究為提升具有低成本且目前廣受業界應用之Sn-0.7Cu合金之性能，嘗試以Sn-0.7Cu合金為基礎材料，分別微量添加對鋅錫合金性能有一定影響能力之Ni及Al元素，探討微量Ni以及Al元素對Sn-0.7Cu合金界面反應層之生長行為的影響，並進行75~150°C的高溫儲存實驗及鋅點接伸試驗，以評估其接合強度及可靠度。



2.4.5.2 Co元素添加對無鉛鋅錫合金的影響

部份學者嘗試在合金中添加Co元素，其中由Sn-Co二元合金相圖可知，Sn-Co合金中可形成CoSn₂、CoS及Co₃Sn₂介金屬化合物，如圖2-9所示[42]。此外，若以熱力學模式計算Sn-Co-Cu三元合金，可得到其共晶組成為98.9%Sn，0.4%Co，0.7%Cu，如圖2-10所示[42]。此外，Peng Sun[43]等人研究Co元素對Sn-Ag-Cu合金及Sn-Cu合金的影響，其可發現將少許的Co含量加入至Sn-Ag-Cu鋅料中，會使原本Sn-Ag-Cu系統顯微組織結構細化的效果，而且使原本的Sn-Ag-Cu鋅

料拉伸強度增加百分之五十。若把Sn-Cu-Co錫料和無電鍍鎳的基材作
 銲接，則會發現在迴焊過後會生成 CoSn_2 以及 Cu_6Sn_5 的介金屬化合物。

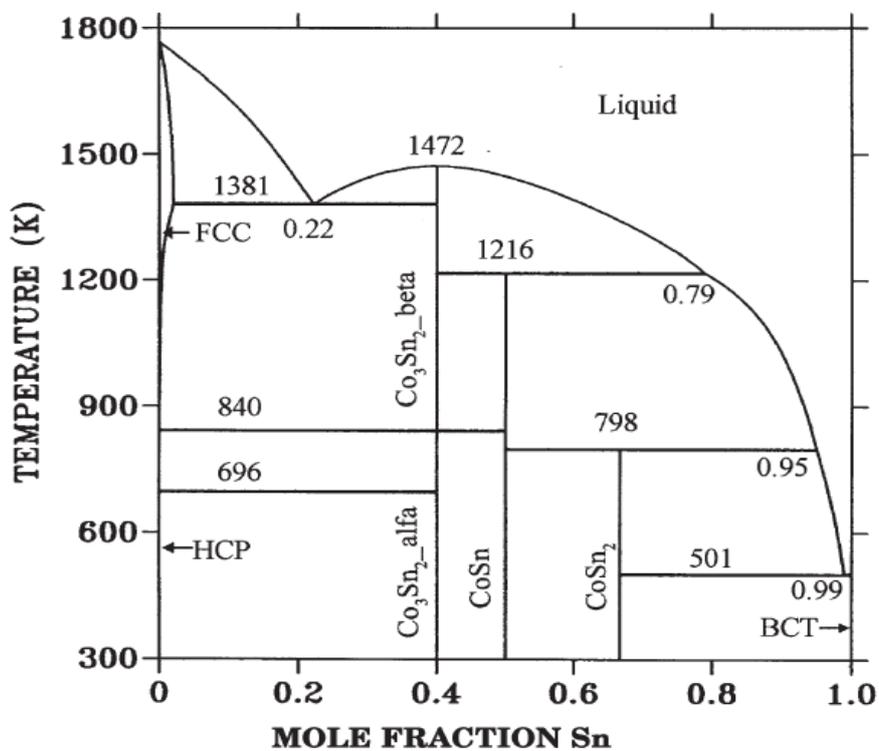


圖2-9 由熱力學模型計算出Sn-Co合金二元相圖

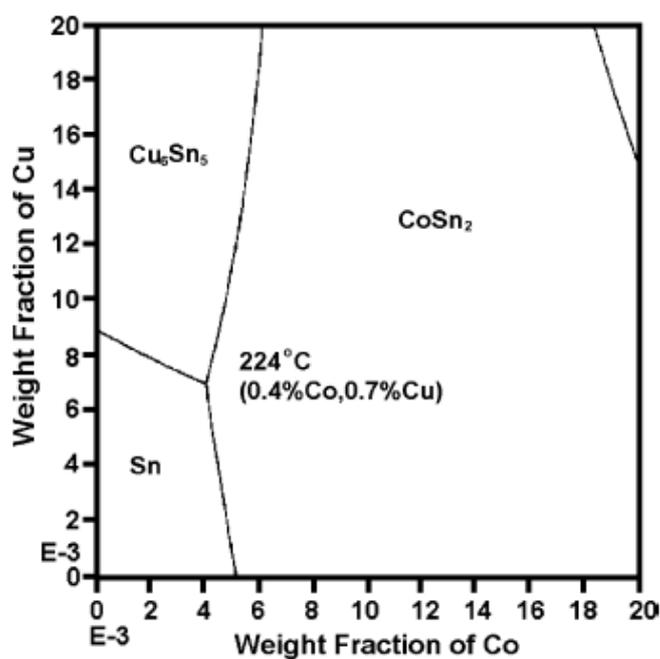


圖2-10 由熱力學模型計算出Sn-Cu-Co系統之共晶組成

2.5 電子構裝之可靠度分析

IC 測試主要分為晶圓測試(Wafer Probing)及成品測試(Final Testing)兩部分，其中晶圓測試是在IC尚未封裝前以探針做簡單的功能測試，以避開不良品，減少不必要的封裝成本投入；成品測試是在IC封裝後用於確認IC功能、速度、容忍度、電力消耗屬性是否正常，因此電子構裝可靠度測試的項目及複雜度也較晶圓測試來的多及複雜，所使用的測試機台也較為高階，對各家IC廠而言，代表著商譽是否能夠持續累積，而不至於有不良品落於客戶手中。在晶圓測試的部分可以由晶圓製造廠完成，或是由客戶自己、或交由專業測試廠承做。而成品測試部分，有不少比例是留在客戶自己完成，交由專業測試廠的比重則依產品屬性的不同，則其考量點為時間效益(Time to Market)、價格成本的考量。

在電子構裝測試部分，可靠度(reliability)是一個非常重要的指標，可靠度可以定義為一個電子元件或電子組裝產品在其設計的使用環境中，經過x時間的運作後，其功能仍能維持正常運作的機率。若將一個電子元件或一個電子構裝的故障率(Failure Rate)繪出，可以得到一個浴缸曲線，整個曲線可以分為三個部分，分別為早夭期(Infant Mortality)；穩定期(Steady-State)；耗損期(Wearout)。早夭期主要為製造過程中產生之偶發性缺陷，在使用初期即導致產品故障，因實際缺

陷品數量會逐漸隨著時間消耗，失效率會呈逐漸降趨勢；穩定期為電子元件或組裝產品在某一段時間內的故障率維持一定；耗損期為電子元件或一個電子組裝產品在某一個時間內的故障率會持續增加，一直到所有產品全部故障為止。

對可靠度影響最直接的為環境因子如溫度變化、溫度、濕度、機械應力、電壓及輻射...等，針對構裝元件可靠度的評估方式，美國軍方或英國British Telecom等公家單位皆制訂標準流程，如Military Standard 883E或從軍事規格衍生出相類似的可靠度測試規範，如JEDEC、IPC，其他如AT&T、Ericson、Siemens、IBM等公司本身均有發展相關電子產品或元件可靠度規範。不論是政府或是私人的測試規範，評估的方法流程主要是建立在實際應用環境下回收之使用數據及過去加速測試結果進行修正改善所得的經驗法則。

可靠度測試主要是針對構裝元件在各種的使用環境下進行模擬，以得到發生失效現象及失效率同時經由測試期間所產生的破壞模式、位置及機制的分析，可以進一步改善設計、材料及製程參數，以強化可靠度效能。下面介紹一些常用的加速可靠度測試：

1. 前處理(Precondition Test)

主要是模擬構裝元件在開始使用前所經歷的運輸、儲存、迴錫...等過程所感受的應力。

2. 溫度循環測試(Thermal Cycling Test)

利用構裝結構不同材料膨脹係數差異，加強其因為溫度快速變化所產生的熱應力對元件造成劣化影響，測試溫度由最嚴苛的-55°C至150°C到溫和的0°C至100°C皆有。

3. 熱衝擊測試(Thermal Shock Test)

和溫度循環測試一般，因為膨脹係數差異所引起的劣化作用，主要差別為升降溫速率較為快速及高低溫區域停留時間較短，大步採用雙槽液態升降溫的方式以快速達到恆溫狀態。

4. 熱功率循環測試(Power Cycling Test)

測試構裝元件因開關所引起之溫度變化。最高接點溫度多控制在120°C至150°C之間。



5. 恆溫恆濕偏壓設計(Temperature/Humidity/Bias Test)測試構裝元

件在潮濕環境的抗蝕性，在高溫(85°C)及高濕度(85%RH)環境下反覆施加正負電壓(5V)於元件上，加速內部金屬腐蝕速率，通常測試時間為1000小時。

6. 壓力釜設計(Pressure Cook Test)

判斷元件本身抗濕抗蝕的能力，在121°C、2大氣壓飽和蒸氣壓力下進行長時間的浸泡測試，時間為96-168小時，主要破壞機制是由於封閉不良而導致晶片金屬線路腐蝕及環境污染問題所

造成。

7. 高溫高壓未飽和蒸氣加速測試(Highly Accelerated Stress Test)

為快速進行的嚴苛環境測試的方法，在130°C/85%相對濕度下，將測試槽內水蒸氣壓提升至遠高於構裝內部水氣的狀況，進行濕氣對構裝完整性評估。

8. 高溫儲存測試(High Temperature Storage Test)

用於判斷電子元件在長期高溫作用下構裝元件劣化狀況，通常測試方法為在未外加電壓下進行 150°C/1008小時的烘烤。

表2.1為一個總整理，在加速測驗結束後，需要評估構裝元件失效的程度，失效評估技術可以分為非破壞性檢測及破壞性檢測兩種，其目的主要將失效位置確定、物性及化性評估及失效原因判斷。非破壞性檢測有電性量測、超音波檢測(Ultrasound)及微焦X光(Micro-focus X-ray)，而破壞性檢測試將元件封裝膠去除後才可以清楚觀察晶片表面、金線及其接點是否有異常的情況以判斷失效模式、機制、位置及程度，從這些所得到的資訊可以與設計部門合作，在材料選擇、產品設計...等尋求適當的解決方案，以壓縮設計開發及測試時間和成本。

項目	原理、目的	方法	失效機制	附註
Power Cycling		電源週期性的 開啟關閉 電壓落差 開關頻率		本身溫度分佈狀況與實際使用條件較為接近
Thermal Shock	熱膨脹係數差異造成熱應力之影響	在低溫區、高溫區中間快速溫度轉換區	封膠脫層 晶片脆裂 金線脫離 底膠脫離	液態升降溫
Temp. Cycling	熱膨脹係數差異造成熱應力之影響	高低溫區停留時間較長(潛變、應力鬆弛)	同上	空氣循環加熱冷卻
Vibration	測試堅固程度劣化原有缺陷	高頻多向震動 位移量、加速度、速度、外向力、震動波形	焊接點裂紋 不良膠底黏著破裂晶片 金線鋁墊接合缺陷	
Temperature/ Humidity/ Bias Tes	測試構裝元件在潮濕環境中的抗蝕性	高溫高濕度中反覆施加正負電壓，形成電化學環境，加速金屬腐蝕速率	腐蝕 封閉不良污染性物質存在構裝中	85°C 85%RH 5V 1000小時
Pressure Cook Test	測試抗濕抗蝕能力	121°C，2大氣壓之飽和蒸氣環境中長期浸泡測試	同上	96-168小時 凝結水滴
Highly Accelerated Stress Testing	測試抗濕抗蝕能力	121°C 以上溫度，水蒸氣壓85%以下，外加電壓	表面污染腐蝕不良封膠	85%RH 80-100%偏電壓 不凝結水滴

表2.1 各項可靠度測試之方法及條件

第三章 實驗流程與方法

3.1 實驗步驟

本研究主要係探討 Al 及 Co 第四元微量元素添加，對 Sn-0.7Cu-0.05Ni 三元無鉛錫合金對 Cu 基材之銲接性能與接合界面組織的影響。其中，錫合金與基材接合後，其接合界面一般會形成銲接界面反應層，然而，此一銲接界面反應層之形態與組成，將直接影響接合強度與高溫信賴性。因此，本研究中，除比較此二種微量合金元素添加後之接合性能外，亦將接合試片置於 75°C~150°C 之溫度下，進行長時間高溫儲存實驗(Thermal aging test)，以探討溫度及時間對不同合金之界面反應組織和接合強度的影響。圖 3-1 為實驗流程示意圖。

3.2 合金製備

本研究所探討之 Sn-0.7Cu-0.05Ni、Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 以及 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 無鉛錫合金並非商用錫合金，因此，首先必需進行合金的融煉。在融煉過程中分別依照所需的重量百分比熔製 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金及分別依設計含量加入 Al 及 Co 元素。熔製完成後以感應耦合電漿發射光譜儀 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 進行各組成份定量分

析，以確認合金成份符合實驗設計成份。

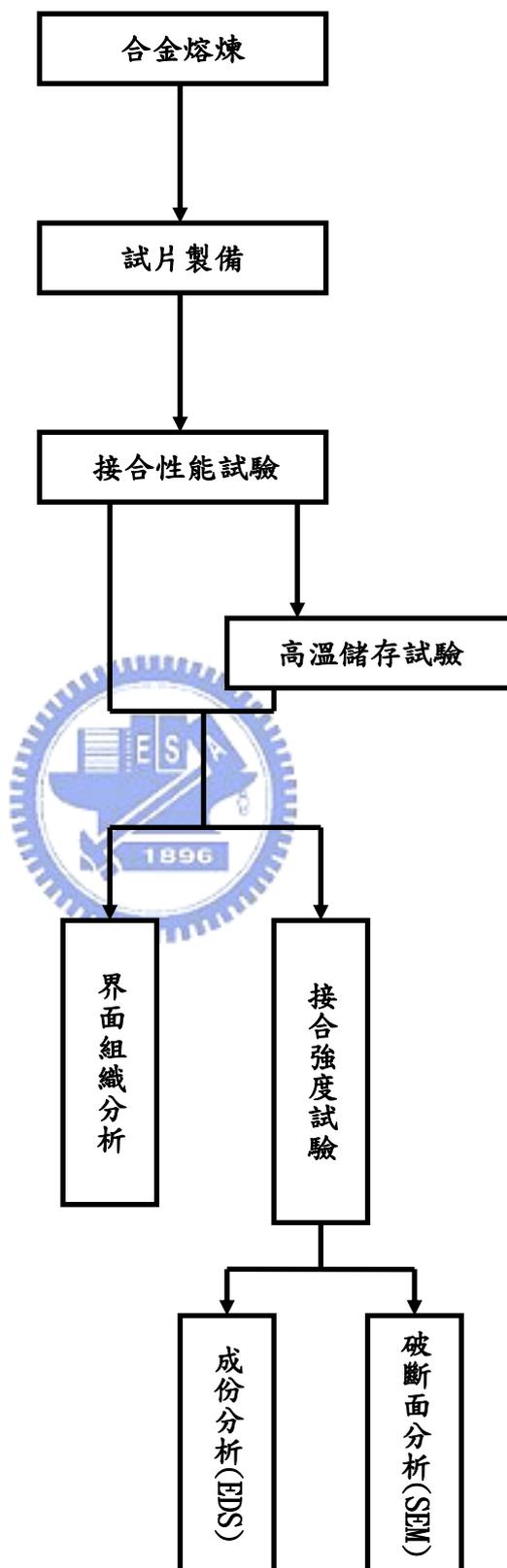


圖 3.1 實驗流程

3.3 銲接試片製備

以裁切機剪裁直徑 1mm 之銅線 30mm 長，再利用研磨機將欲接合面研磨至#1200，並使接合面與軸向保持垂直。銲接前先將銲錫合金置於錫爐中，並控制錫爐溫度為 270°C，使銲錫合金熔融。將完成前處理之銅線端面沾覆上 RMA 級助銲膏後，以固定夾具夾持，並以鐵片控制銲接間距(間距固定為 0.3mm)。將夾有銅線之固定夾具浸入熔融銲錫中進行銲接。浸入時間約 10 秒鐘，之後取出空冷。圖 3-2 為銲接試片示意圖

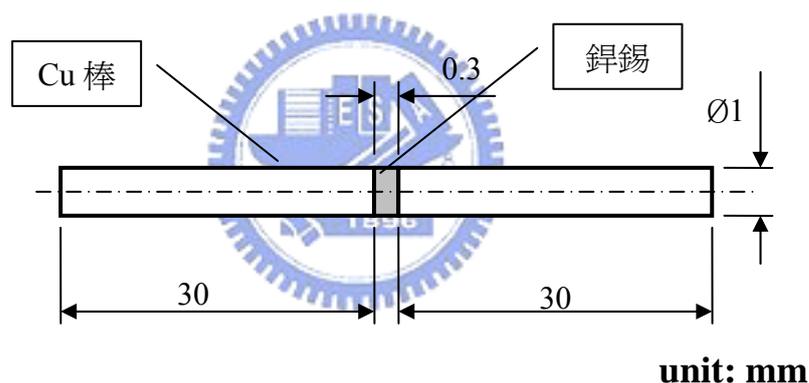


圖 3.2 銲接試片示意圖



圖 3-3 Cu 基材試棒接合後之實體照片

3.4 高溫儲存試驗

為瞭解 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金以及 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01X 合金 (X=0.01wt%Al 或 Co 元素) 銲點經高溫長時間儲存後對銲接界面顯微組織及接合強度的影響，因此將銲接完成之試件置於熱處理爐中，進行高溫儲存。高溫儲存實驗的溫度分別為 75°C、100°C 及 150°C，儲存時間則為 0、25、100、300、500 小時，試件於高溫儲存後取出以空冷方式冷卻至室溫。

3.5 接合界面顯微組織分析

為了觀察 Al 及 Co 元素添加，對 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金銲接以及在 75~150°C 溫度下，於不同時間之高溫儲存後，銲點界面反應層之顯微組織及組成變化情形，本實驗將銲接試片及經高溫儲存後之試片經鑲埋→研磨→拋光後，再以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)，觀察其銲接界面之顯微組織，並且量測銲接界面反應層之厚度，以探討高溫儲存實驗對銲錫合金與基材間之固相/固相擴反應之影響。並使用掃描式電子顯微鏡及能量分析光譜儀，進行界面顯微組織與成份分析，本實驗使用 SEM 廠牌為 JEO 之型號 JSM-6360 掃描式電子顯微鏡，如下圖 3.4。圖 3.5 為試棒界面組成分析示意圖。



圖3.4 JEO之型號JSM-6360掃描式電子顯微鏡

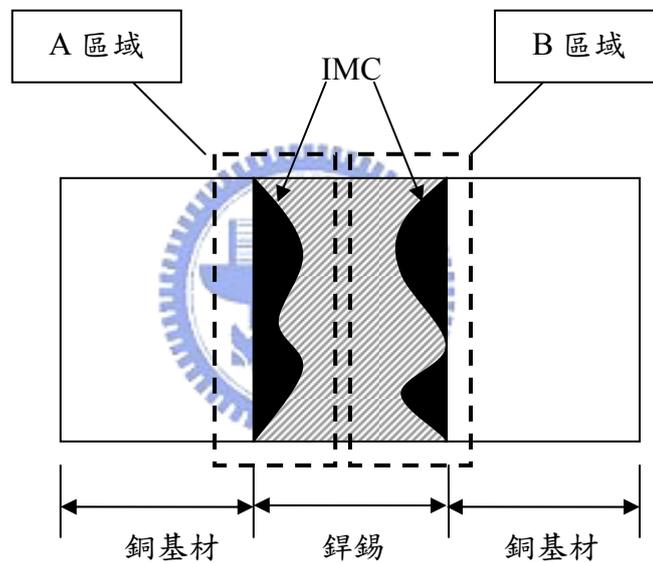


圖3.5 試棒界面組成分析示意圖

3.6 接合強度測試

為探討不同合金及高溫儲存實驗對銲接試片接合強度之影響，本研究中使用微負荷拉伸試驗機來進行接合過後之銲點測試，並與顯微組織之分析結果進行探討，以了解合金成份及顯微組織對接合強度之影響。本研究中所使用的拉伸試驗機廠牌為 XYZTec 之型號 Condor

70-3 機台，如下圖 3.6。此外，將拉伸斷裂後之試片使用掃描式電子顯微鏡進行破斷面觀察，以瞭解銲點破斷之形貌與破斷起始位置、行進方向，藉以獲得銲點經之破斷模式與行為。



圖 3.6 XYZTec 之型號 Condor 70-3 拉伸試驗機

3.7 破斷面分析

將拉伸斷裂後之試棒使用掃描式電子顯微鏡進行破斷面觀察，以了解經高溫儲存後，銲點破斷之形貌與破斷起始位置、行進方向，藉以獲得 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金與 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01X 合金銲點，經高溫儲存後之破斷模式與行為。

3.8 成份分析

以掃描式電子顯微鏡附設之能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)進行界面反應層之成份分析，並與顯微組織及機械性質測試結果進行綜合討論。

第四章 實驗結果及討論

本研究主要係探討微量(0.01wt%)的Al及Co元素添加，對電子產業泛用之Sn-0.7Cu-0.05Ni無鉛錫合金，於Cu基材接合時之界面顯微組織及接合強度的影響。研究中，先以熱浸錫(hot dip soldering)方式製備Cu基材對錫試棒，並且將試棒分別進行75°C、100°C及150°C高溫儲存實驗25~500小時後，分別進行顯微組織觀察，界面反應層分析以及錫點拉伸強度試驗。初步研究結果如下：

4.1 錫接界面分析



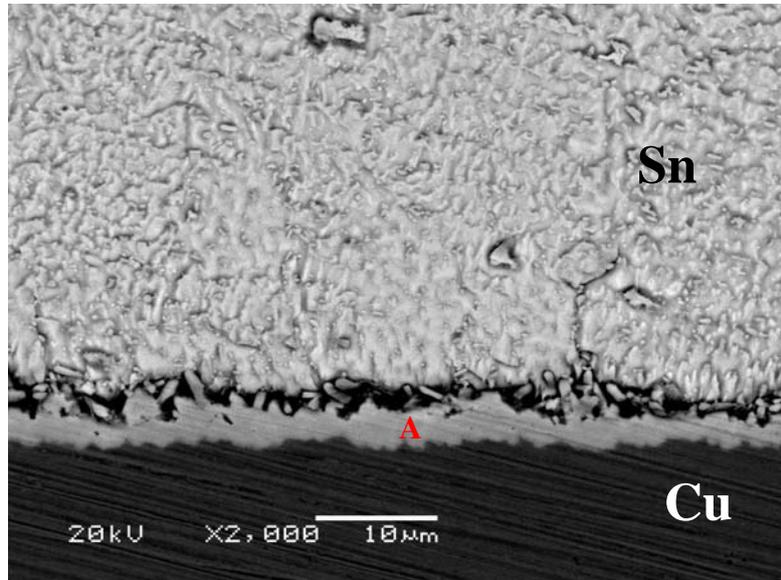
本研究中以 270°C 進行 Cu 基材試片之錫接，錫接後之試片經鑲埋、研磨、鑽石膏拋光及腐蝕後，以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行接合界面顯微組織觀察，並以 X 光能量散佈儀(EDS)進行界面組織分析。分析中為便於分辨不同組成之界面組織，因此採用具有可分辨不同原子序組成之背向電子進行顯微組織成像。

4.1.1 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金錫接組織分析

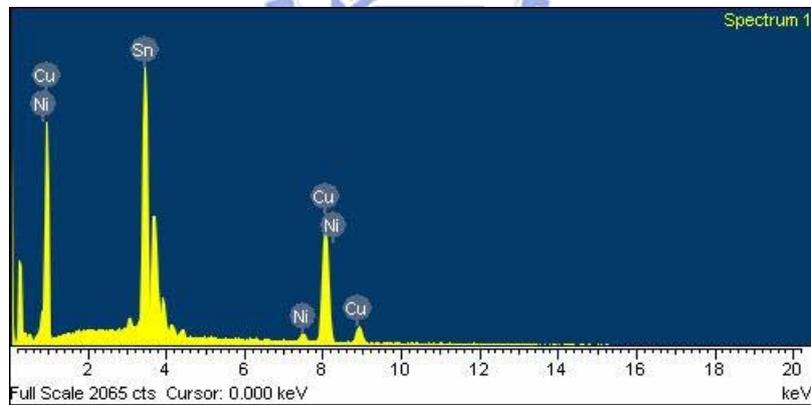
圖 4.1(a)為 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金(Sn-Cu-Ni)與 Cu 基材錫接後之界面顯微組織金相圖，其中，下方黑色部分為 Cu 基材，中間暗灰色層則為界面反應層，上方淺灰色部區域則為錫錫。由圖中可知 Sn-Cu-Ni 合金錫接後之界面反應層呈現平整之帶狀層，厚度約

2~3 μm 。為了解界面反應層之成份組成，本研究以 EDS 進行成份分析，圖 4.1(b)為圖 4.1(a)中表示 A 之 EDS 分析圖譜，由分析結果顯微，其界面反應層之成份組成含有 Sn、Cu、Ni 等元素，其組成之原子百分比分別為 Sn：49.03at%；Cu：45.43at%；Ni：5.54at%，且其 Sn：(Cu+Ni)=49.03：(45.43+5.54)，趨近於 5：6。此一比例及組成與其他學者研究 Sn-0.7Cu 合金或 Sn-Ag-Cu 合金與 Ni 基材接合，或 Sn-Ag-Ni、Sn-Ag-Cu-Ni 合金與 Cu 基材接合時所發生之界面反應相符，其他學者或專家稱之為 $(\text{Cu}_5\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物。

此外，圖 4.2(a)為 Sn-Cu-Ni 合金鐸點之鐸錫區域之顯微組織 SEM 金相圖，其中可以觀察到鐸錫基地以及島狀化合物(標示 B)，以 EDS 對此區域進行分析後可知，鐸錫基地區域的成份組成為 100at%的 Sn，而島狀化合物則由 Sn 和 Cu 所組成的 Sn-Cu 化合物，此 Sn-Cu 化合物之組成分別為 Sn：47.29at%；Cu：52.71at%，比例符合 Sn：Cu=5：6，與一般學者所探討之 Cu_6Sn_5 化合物組成相符，由此可知鐸錫組織係由 Sn 基地+ Cu_6Sn_5 介金屬化合物所組成，與一般學者所探討之 Sn-0.7Cu 合金之組織相同。

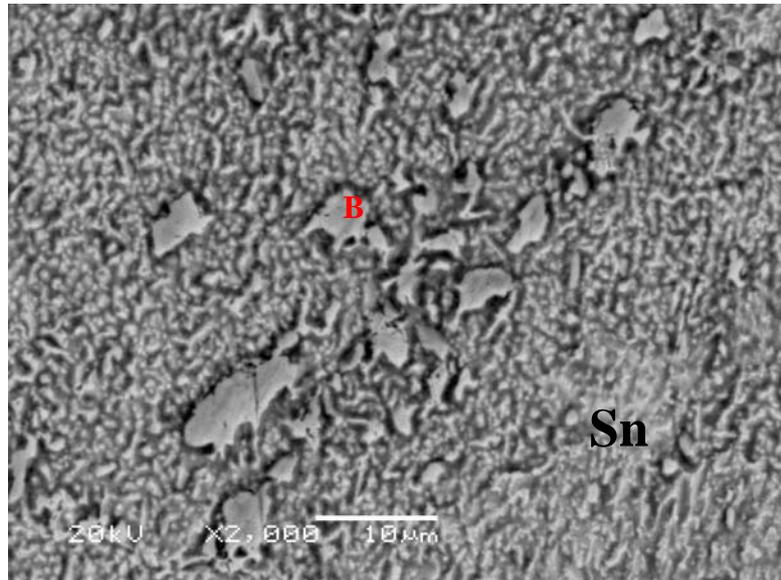


(a)

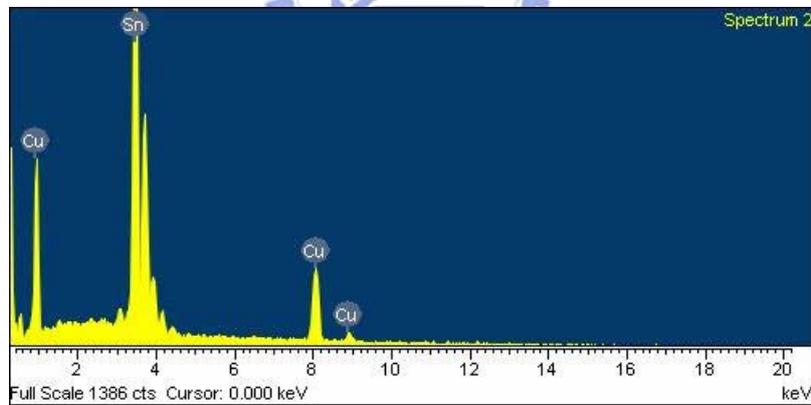


(b)

圖4.1 Sn-Cu-Ni 錫點之界面反應區域(a)SEM金相圖，(b)EDS分析圖譜



(a)



(b)

圖4.2 Sn-Cu-Ni錫點之錫錫區域(a)SEM金相圖，(b)EDS分析圖譜

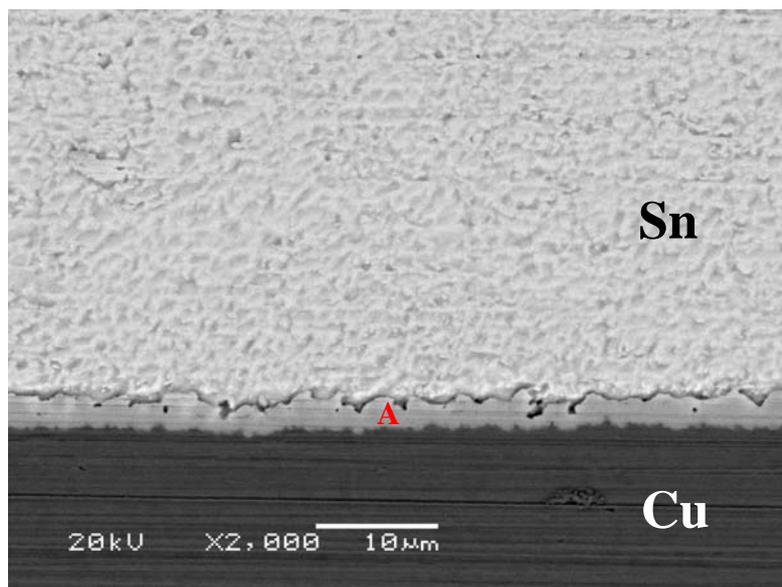
4.1.2 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al合金鐸接界面分析

圖 4.3(a)為 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 合金(Sn-Cu-Ni-Al)與 Cu 基材鐸接後之界面顯微組織金相圖，其中，下方黑色部分為 Cu 基材，中間暗灰色層則為界面反應層(標示 A)，上方淺灰色部區域則為鐸錫。由圖中可知 Sn-Cu-Ni-Al 合金鐸接後之界面反應層的厚度約 2~2.5 μm ，略較 Sn-Cu-Ni 合金鐸點之界面反應層為薄，但此兩種合金之界面反應層的型態極為相似。此外，為了解界面反應層之成份組成，本研究以 EDS 進行成份分析，圖 4.3(b)為圖 4.3(a)中表示 A 之 EDS 分析圖譜，由分析結果顯示，其界面反應層之成份組成含有 Sn、Cu 及 Ni 等元素，且其其 Sn : (Cu+Ni)趨近於 5 : 6，與 Sn-Cu-Ni 合金鐸點之界面反應層相似，為(Cu,Ni)₆Sn₅ 介金屬化合物。

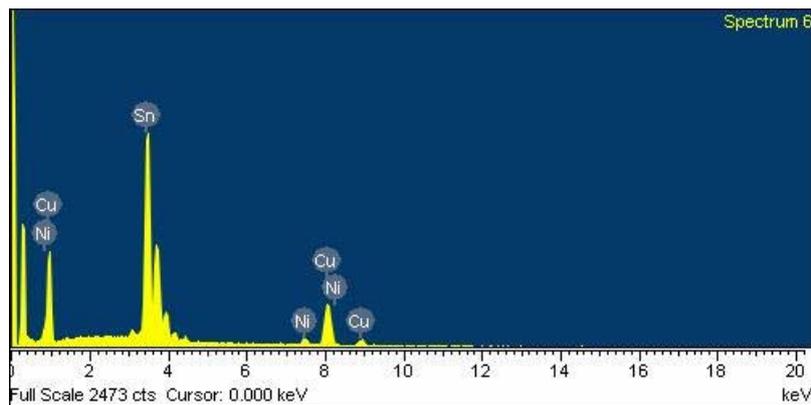
此外，圖 4.4(a)為 Sn-Cu-Ni-Al 合金鐸點之鐸錫區域之顯微組織 SEM 金相圖，其中可以觀察到鐸錫基地以及島狀化合物(標示 B)，以 EDS 對此區域進行分析後可知，鐸錫基地區域的成份組成為 100at% 的 Sn，而島狀化合物則由 Sn 和 Cu 所組成的 Sn-Cu 化合物，此 Sn-Cu 化合物之組成分別為 Sn : 48.33at% ; Cu : 51.67at% ，比例符合 Sn : Cu=5 : 6，與一般學者所探討之 Cu₆Sn₅ 化合物組成相符，由此可知鐸錫組織係由 Sn 基地+Cu₆Sn₅ 介金屬化合物所組成。

由 Sn-Cu-Ni-Al 合金鐸點之界面反應層及鐸錫區域之顯微組織觀

察及 EDS 分析中，可以發現以 Sn-Cu-Ni-Al 合金與 Cu 基材進行銲接後，其界面反應以及銲錫之組織均與 Sn-Cu-Ni 合金銲點極為相似，此點說明微量(0.01wt.%)之 Al 元素添加，不影響 Sn-Cu-Ni 合金與 Cu 基材在銲接後的界面反應與顯微組織。

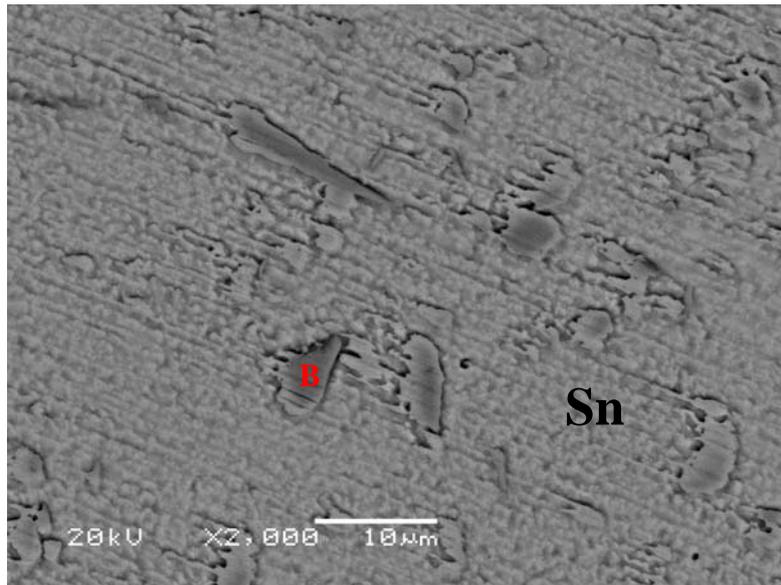


(a)

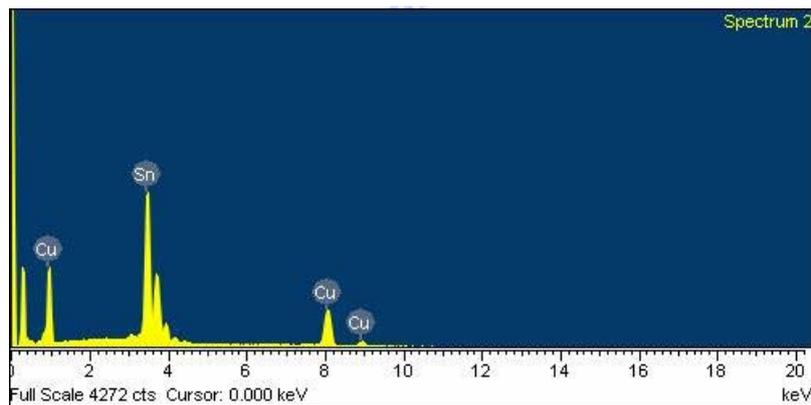


(b)

圖4.3 Sn-Cu-Ni-Al銲點界面反應區域(a)SEM金相圖，(b)EDS分析圖譜



(a)



(b)

圖4.4 Sn-Cu-Ni-Al錫點錫區域(a)SEM金相圖，(b)EDS分析圖譜

4.1.3 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co合金銲接界面分析

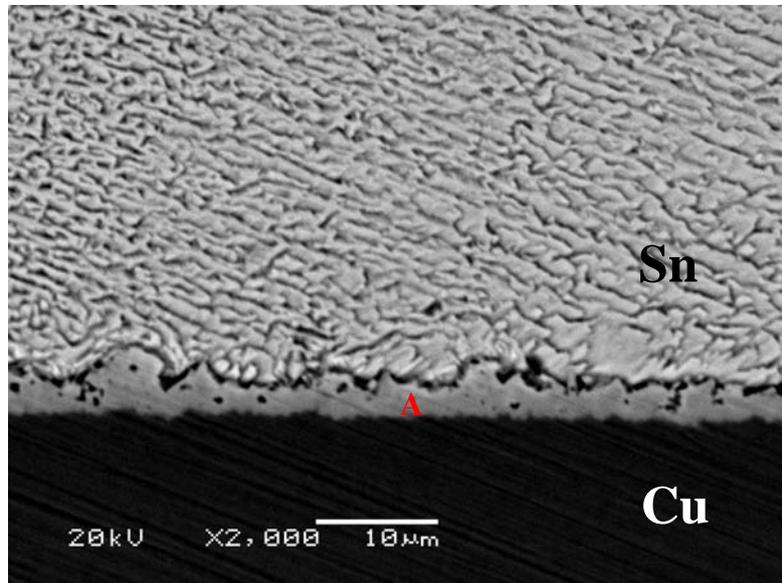
圖 4.5(a)為 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金(Sn-Cu-Ni-Co)與 Cu 基材銲接後之界面顯微組織金相圖，由圖中可知 Sn-Cu-Ni-Co 合金銲接後之界面反應層的厚度約為 $3\mu\text{m}$ ，略較 Sn-Cu-Ni 及 Sn-Cu-Ni-Al 合金銲點之界面反應層為厚。此外，為了解界面反應層之成份組成，本研

究以 EDS 進行成份分析，圖 4.5(b)為圖 4.5(a)中表示 A 之 EDS 分析圖譜，由分析結果顯微，其界面反應層之成份組成含有 Sn、Cu、Ni 及 Co 等元素，此點與 Sn-Cu-Ni 和 Sn-Cu-Ni-Al 等兩種合金之界面反應有所不同，此 Sn-Cu-Ni-Co 界面反應層之組成分別為 Sn:49.28at%；Cu:44.76at%；Ni:4.00at%；Co:1.97at%，且其 Sn:(Cu+Ni+Co) 之比例趨近於 5:6，此點與 Gao 等人[44]研究 Sn-3.5Ag-0.02Co-0.01Ni 合金與 Cu 基材銲接後，於界面反應層觀察到的 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物的組成比例相同，此點顯示 Ni 及 Co 元素在銲接過程中，會由銲錫中向銲接界面擴散，並且參與界面反應而形成 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物。

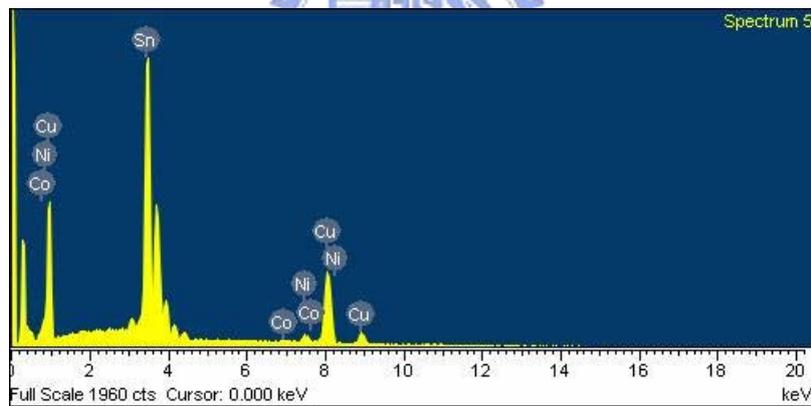


此外，圖 4.6(a)為 Sn-Cu-Ni-Co 合金銲點之銲錫區域之顯微組織 SEM 金相圖，其中可以觀察到銲錫基地以及島狀化合物(標示 B)，以 EDS 對此區域進行分析後可知，銲錫基地區域的成份組成為 100at% 的 Sn，而島狀化合物則由 Sn、Cu 以及 Co 所組成的 Sn-Cu-Co 化合物，此 Sn-Cu-Co 化合物之組成分別為 Sn:48.68at%；Cu:50.30at%；Co:1.02%，Sn:(Cu+Co)之比例趨近於 5:6，與其他學者[45][46]研究 Sn-3.5Ag-Co 合金與 Cu 基材進行接合後的，在界面反應中分析得到的 $(\text{Cu,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物組成比例相符，由此可知銲錫組織係由 Sn 基地+ $(\text{Cu,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物所組成。

表 4.1 為 Sn-Cu-Ni、Sn-Cu-Ni-Al 以及 Sn-Cu-Ni-Co 合金與 Cu 基材銲接後之界面反應層以及銲錫區域顯微組織表，在三種不同合金之銲點中，Sn-Cu-Ni 及 Sn-Cu-Ni-Al 合金之銲錫區域均由 Sn 基地 +Cu₆Sn₅ 介金屬化合物組成，Sn-Cu-Ni-Co 合金則由 Sn 基地 +(Cu,Co)₆Sn₅ 介金屬化合物組成。在三種合金銲點界面反應層之組成方面，Sn-Cu-Ni 及 Sn-Cu-Ni-Al 合金之界面反應層為(Cu,Ni)₆Sn₅ 介金屬化合物，Sn-Cu-Ni-Co 合金則為(Cu,Ni,Co)₆Sn₅ 介金屬化合物。由銲接後之銲錫區域及界面反應層顯微組織可以發現，在銲接後，銲錫合金組成中之 Ni 元素向接合界面擴散，而本研究中所探討的三種銲錫合金均含有 Ni 元素，因此，在界面反應層中均可以得到 Ni 元素的存在。此外，添加 Co 元素之 Sn-Cu-Ni-Co 合金接合界面中，亦可分析得 Co 元素向接合界面擴散。然而，在添加 Al 元素之 Sn-Cu-Ni-Al 合金接合界面中則沒有分析到 Al 元素的存在，此點應為 Sn 元素及 Al 元素熔合時為完全固溶體，如圖 4.7 之 Sn-Al 二元相圖所示，因此並無 Sn-Al 化合物存在。此外，本研究所探討之 Sn-0.7Cu-Al 合金中，Al 含量僅含 0.01wt%，因此，以 EDS 並無法分析得 Al 的分佈。

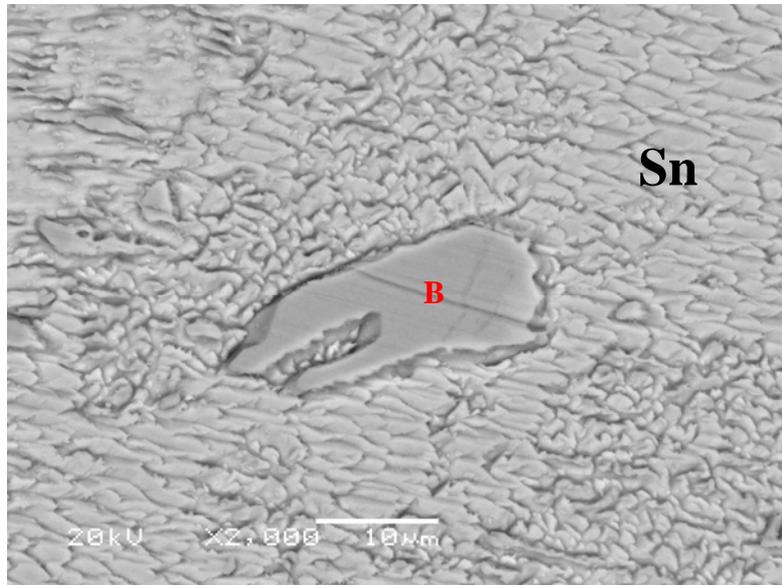


(a)

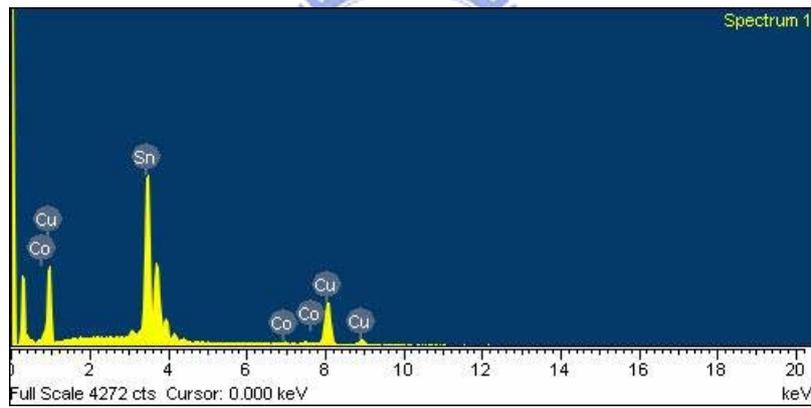


(b)

圖 4.5 Sn-Cu-Ni-Co 錫點界面反應區域(a)SEM 金相圖，(b)EDS 分析圖譜



(a)



(b)

圖4.6 Sn-Cu-Ni-Co錫點錫錫區域(a)SEM金相圖，(b)EDS分析圖譜

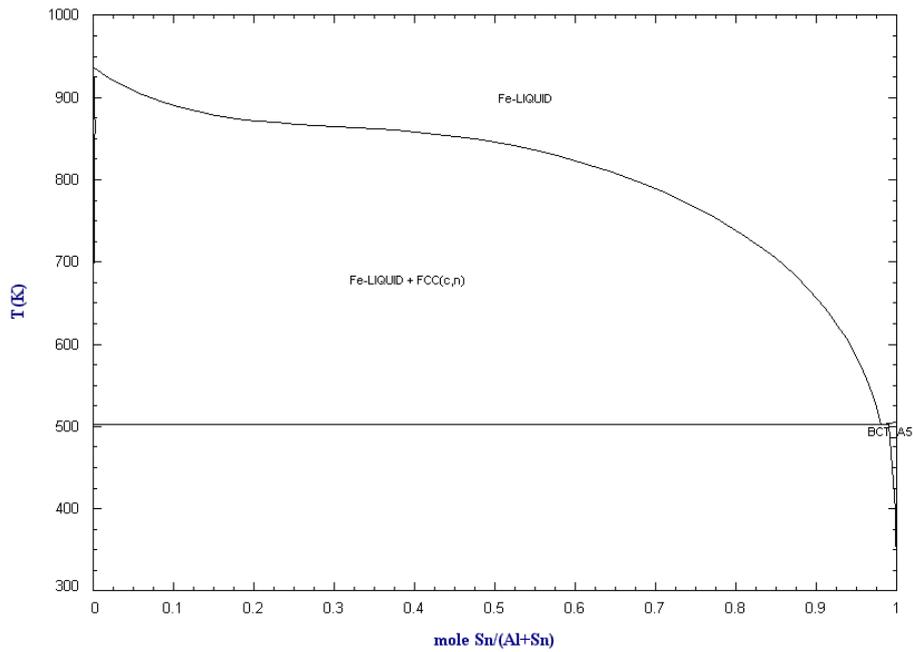


圖 4.7 Sn-Al 二元相圖

表 4.1 Sn-Cu-Ni-X 合金鍍點顯微組織表

合金	顯微組織	
	鍍錫區域	界面反應層
Sn-Cu-Ni	Sn+Cu ₆ Sn ₅	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
Sn-Cu-Ni-Al	Sn+Cu ₆ Sn ₅	(Cu,Ni) ₆ Sn ₅
Sn-Cu-Ni-Co	Sn+(Cu,Co) ₆ Sn ₅	(Cu,Ni,Co) ₆ Sn ₅

4.2 高溫儲存之銲點界面分析

為探討合金銲點在高溫長時間放置下，對銲點界面反應的影響。本研究中，將研究之三種合金銲點分別置於 75°C、100°C、150°C 之高溫中 0~500 小時，並以 SEM 進行接合界面顯微組織觀察，EDS 進行界面組織分析，以了解長時間在高溫環境下，銲點界面反應層的變化。

4.2.1 Sn-0.7Cu-0.05Ni合金界面反應

圖4.8至圖4.10分別為Sn-Cu-Ni合金在150°C、100°C、75°C溫度下不同時間高溫儲存後之銲點SEM金相圖。由圖中可以發現在高溫儲存後，界面反應層的型態與銲接後並無明顯的變化，呈現平整的帶狀層。界面反應層經EDS分析後，為Sn-Cu-Ni化合物，其組成元素的比例符合Sn：(Cu+Ni)趨近於5：6，與銲接後之界面反應層相同，為(Cu,Ni)₆Sn₅介金屬化合物。此外，在本研究中，Sn-Cu-Ni合金銲點之界面反應層經75~150°C高溫儲存0~500小時後，界面反應層之厚度會隨著高溫儲存時間的增加而略為增厚，但在顯微組織上並無其他明顯的變化，或有新的界面反應層產生。在Shin等人[47]對Sn-Cu合金與Cu基材接合銲點之相關研究發現，Sn-Cu/Cu銲點之界面反應層，於150°C時效處理後，在Cu₆Sn₅界面反應層與Cu基材之間可以觀察到Cu₃Sn介金屬化合物的存在。此點在其他學者研究所Sn-Ag合金或

Sn-Ag-Cu合金與Cu基材之接合界面時，亦有相同的研究結果。然而，在近年來相關研究亦指出，由於Cu的擴散係數(Diffusion Coefficient)高於Sn的擴散係數，因此基材中的Cu元素會快速地經由Cu₃Sn與Cu₆Sn₅介金屬化合物層中向鉚錫擴散，而鉚錫區域中的Sn元素卻無法等量由鉚錫中向介金屬化合物層擴散，當介金屬化合物層中的Cu擴散後所遺留下的位置，就逐漸累積成所謂克肯多微孔(Kirkendall Void)，一般形成於Cu/Cu₃Sn或Cu₃Sn/Cu₆Sn₅之界面[48]，如圖4.11所示。此外，相關報導亦指出克肯多微孔的形成會造成鉚點強度急速弱化的現象，而影響鉚點的可靠度及強度。然而，於本研究中，Sn-Cu-Ni合金鉚點經75~150°C 高溫儲存500小時後，於接合界面中並無觀察到Cu₃Sn介金屬化合物的存在，此點與Chuang等人[48]研究在Sn-Ag-Cu合金中添加Ni元素可抑制Cu₃Sn介金屬化合物形成的結果相似，此點亦說明在Sn-Cu合金中添加Ni元素亦具有抑制Cu₃Sn介金屬化合物形成的能力。圖4-12為介金屬化合物生長示意圖。

4.2.2 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al合金界面反應

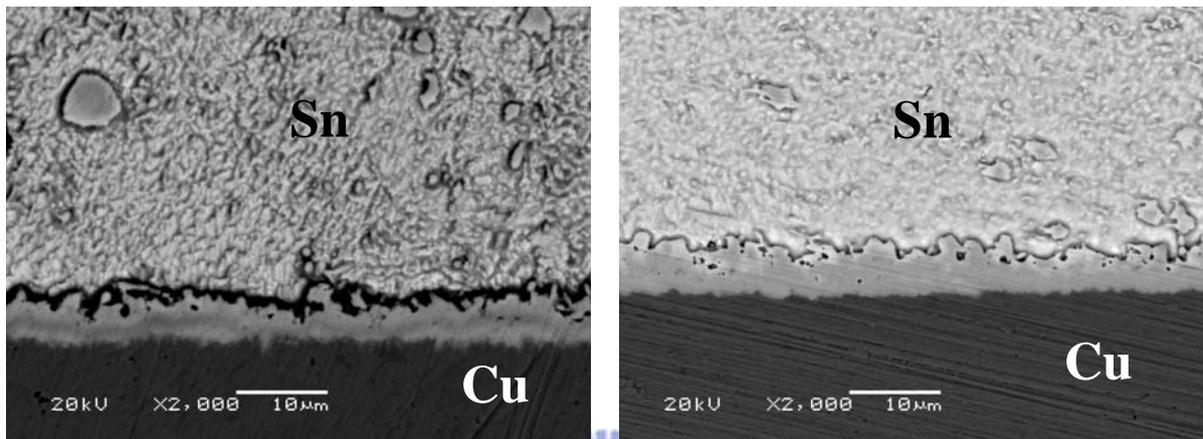
圖4.13至圖4.15分別為Sn-Cu-Ni-Al合金在150°C、100°C、75°C溫度下不同時間高溫儲存後之鉚點SEM金相圖。由SEM觀察及EDS分析可以發現在高溫儲存後，Sn-Cu-Ni-Al合金鉚點之界面反應層型態及組成，與鉚接後並無明顯的變化，為呈現平整帶狀層之(Cu,Ni)₆Sn₅介

金屬化合物。此外，Sn-Cu-Ni-Al合金銲點之界面反應層經75~150°C 高溫儲存處理0~500小時後，界面反應層之厚度會隨著高溫儲存時間的增加而略為增厚，但在顯微組織上並無其他明顯的變化，亦無觀察到Cu₃Sn介金屬化合物的存在。此點與Sn-Cu-Ni合金銲點之研究結果相同，顯示微量(0.01wt.%)的Al元素添加，對Sn-Cu-Ni合金在銲接後，以及在75~150°C 高溫儲存處理0~500小時後之界面反應層的組織和結構上並無明顯的變化。

4.2.3 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co合金界面反應

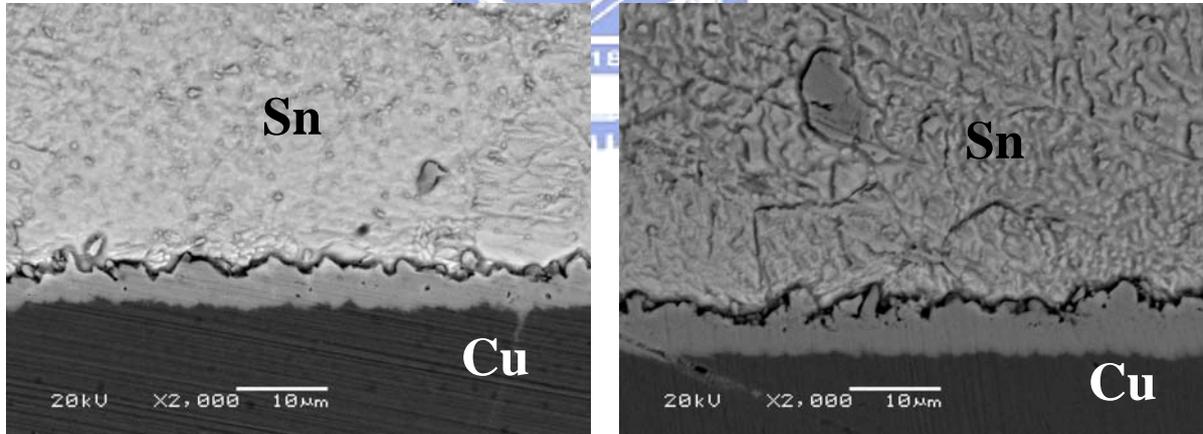
圖4.16至圖4.18分別為Sn-Cu-Ni-Co合金在150°C、100°C、75°C溫度下不同時間高溫儲存後之銲點SEM金相圖。由SEM觀察及EDS分析可以發現在高溫儲存後，Sn-Cu-Ni-Co合金銲點之界面反應層型態及組成，為呈現平整帶狀層之(Cu,Ni,Co)₆Sn₅介金屬化合物，與銲接後之界面反應層相同，無明顯的變化。此外，Sn-Cu-Ni-Co合金銲點之界面反應層經75~150°C 高溫儲存處理0~500小時後，界面反應層之厚度會隨著高溫儲存時間的增加而略為增厚，但在顯微組織上並無其他明顯的變化，亦無觀察到Cu₃Sn介金屬化合物或其他新的界面反應物的存在。此點與Sn-Cu-Ni和Sn-Cu-Ni-Al合金銲點之研究結果相似，顯示微量(0.01wt.%)的Co元素添加，對Sn-Cu-Ni合金之銲點而言，在界面反應層上將使得原本形成的(Cu,Ni)₆Sn₅介金屬化合物轉變為

(Cu,Ni,Co)₆Sn₅介金屬化合物，然而在75~150°C 高溫儲存處理0~500小時後，亦具有抑制界面Cu₃Sn介金屬化合物形成的能力。



(a)25小時

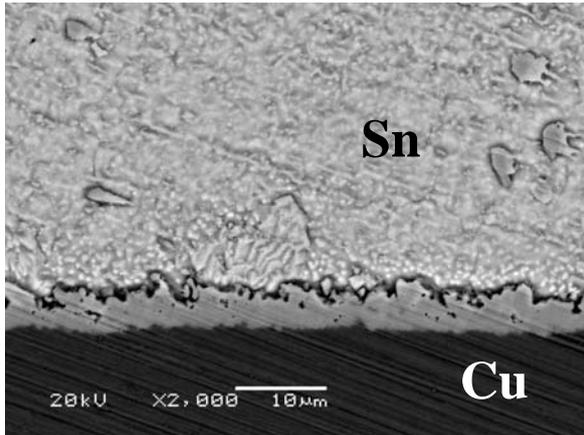
(c)300小時



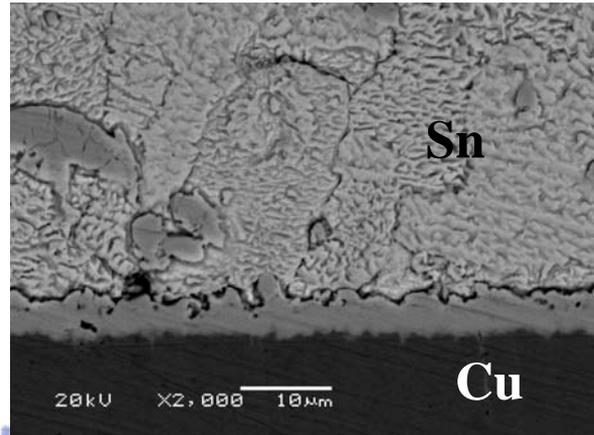
(b)100小時

(d)500小時

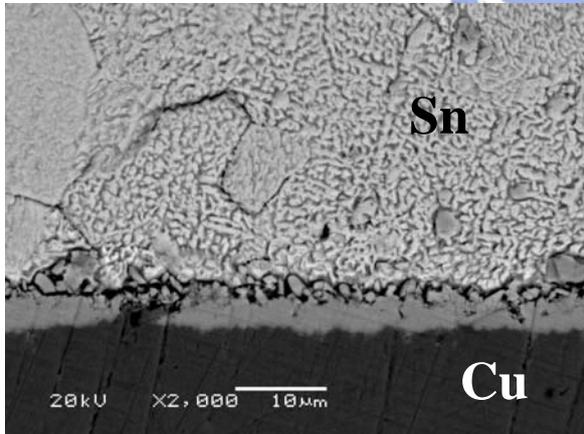
圖4.8 Sn-Cu-Ni合金鐸點於150°C 高溫儲存之SEM金相圖



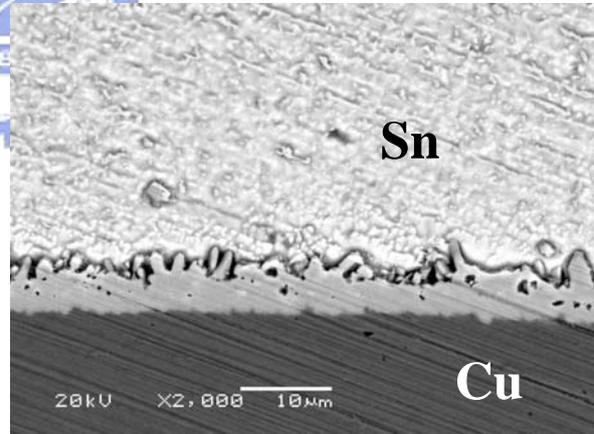
(a)25小時



(c)300小時

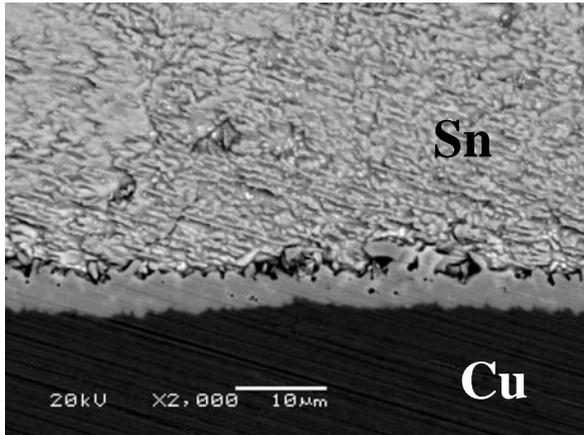


(b)100小時

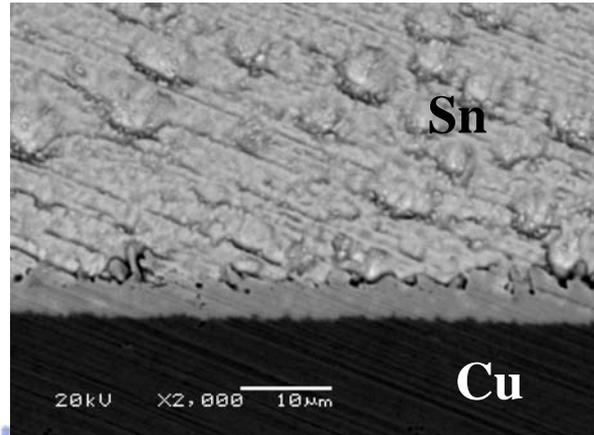


(d)500小時

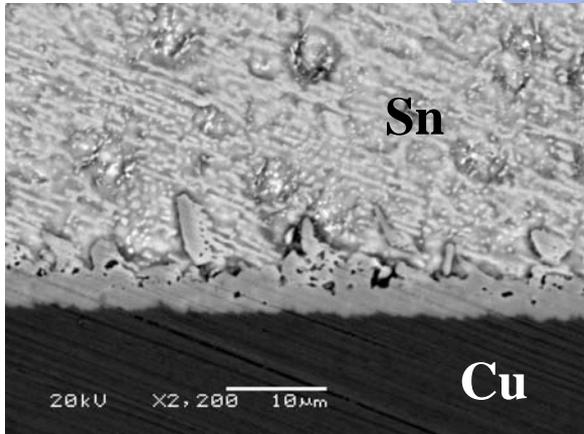
圖4.9 Sn-Cu-Ni合金鐸點於100°C 高溫儲存之SEM金相圖



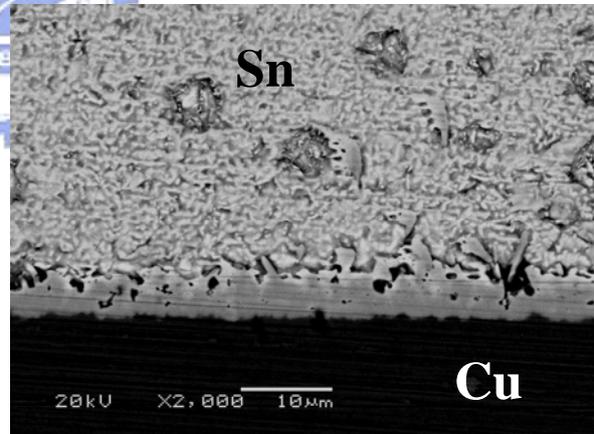
(a)25小時



(c)300小時



(b)100小時



(d)500小時

圖4.10 Sn-Cu-Ni合金錫點於75°C 高溫儲存之SEM金相圖

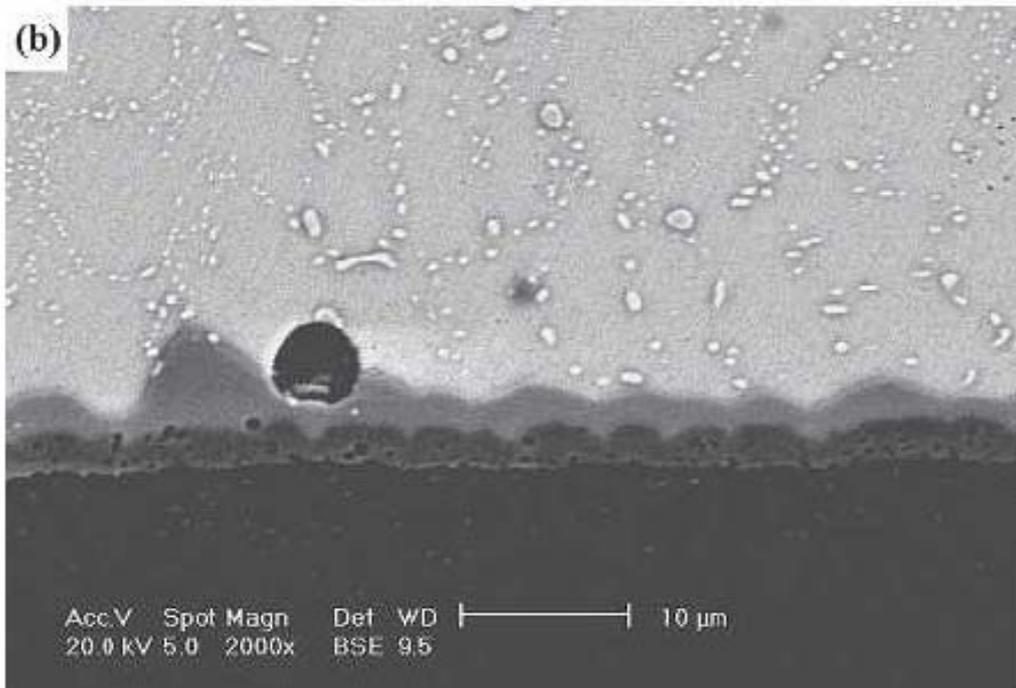
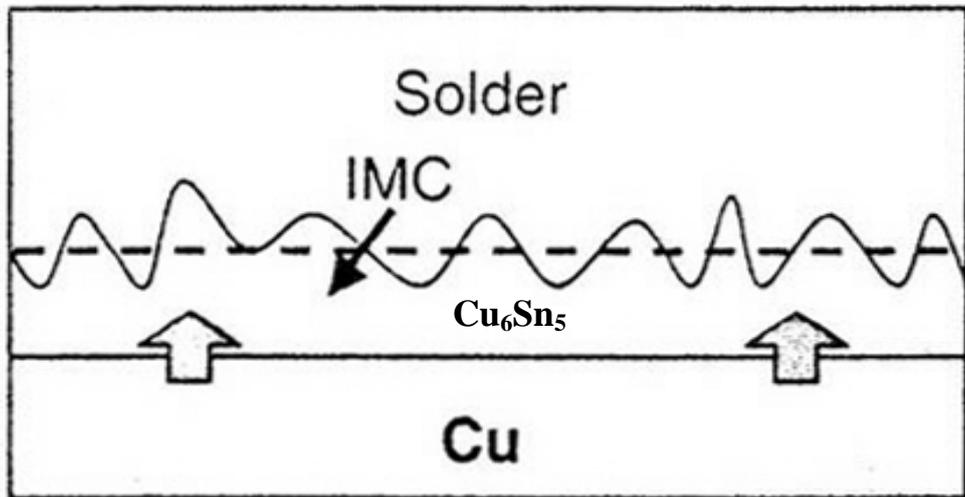
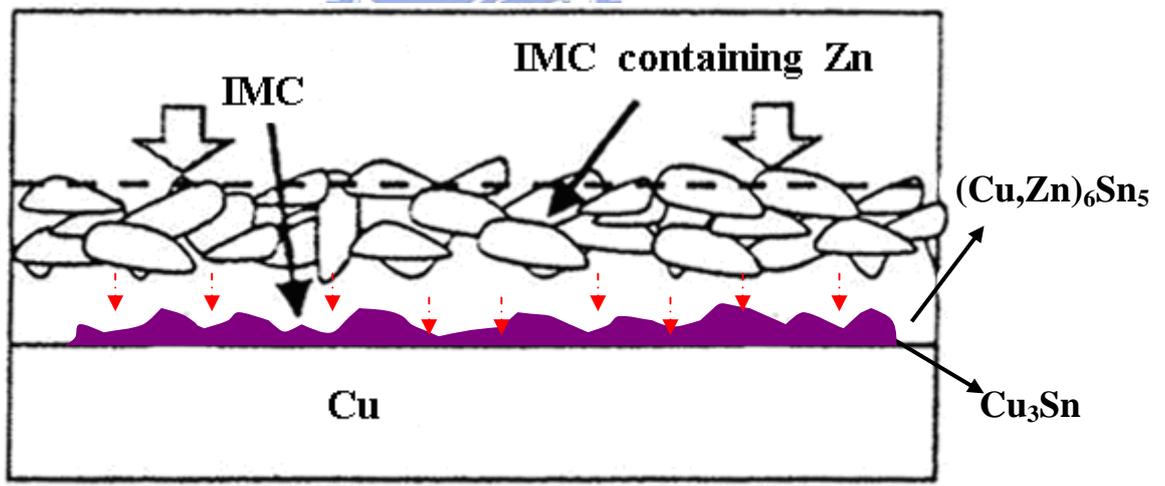


圖4.11 Sn-Ag-Cu合金錫點於150°C高溫儲存後300小時在Cu₃Sn介金屬化合物層中形成克肯多微孔之SEM金相圖[48]

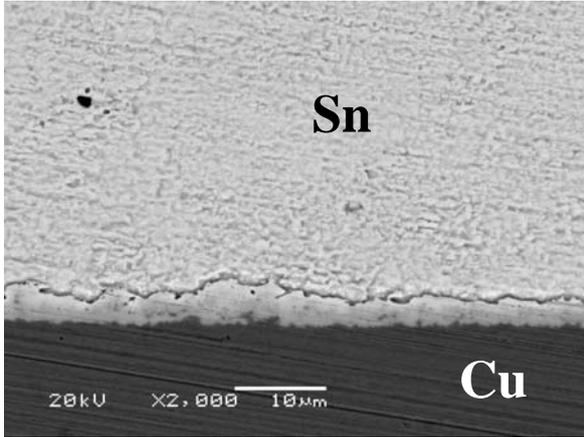


(a)

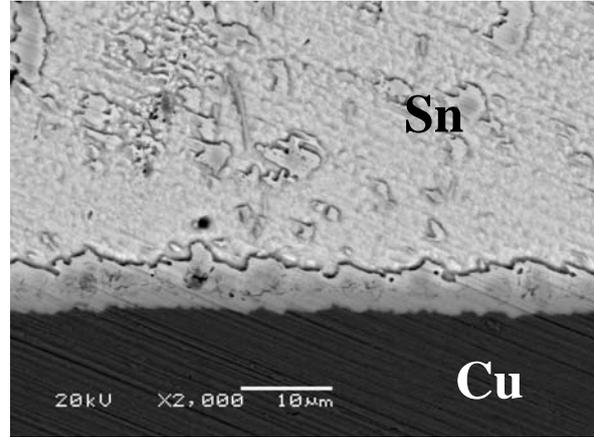


(b)

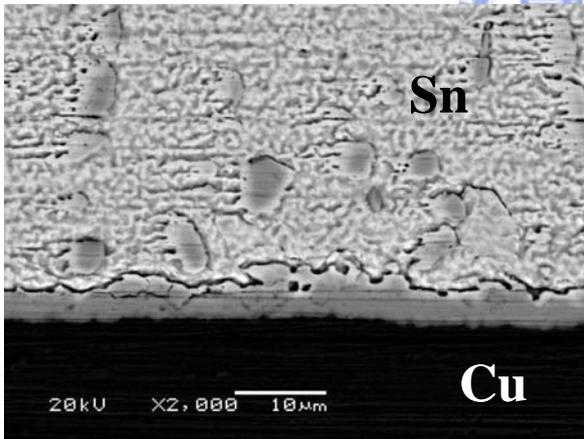
圖 4-12 介金屬化合物生長示意圖(a) Cu_6Sn_5 (b) Cu_3Sn



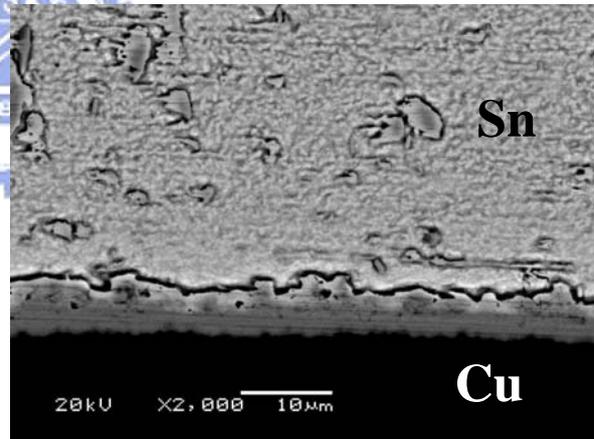
(a)25小時



(c)300小時

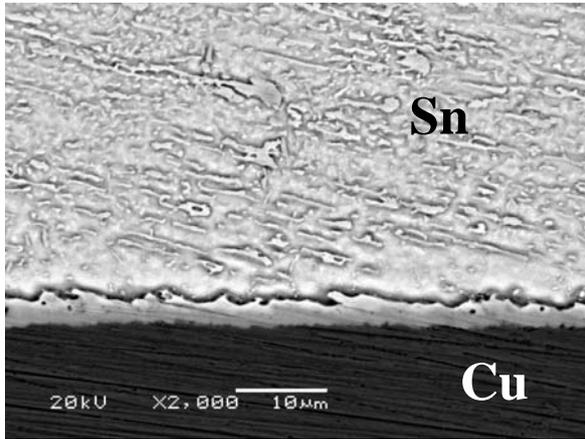


(b)100小時

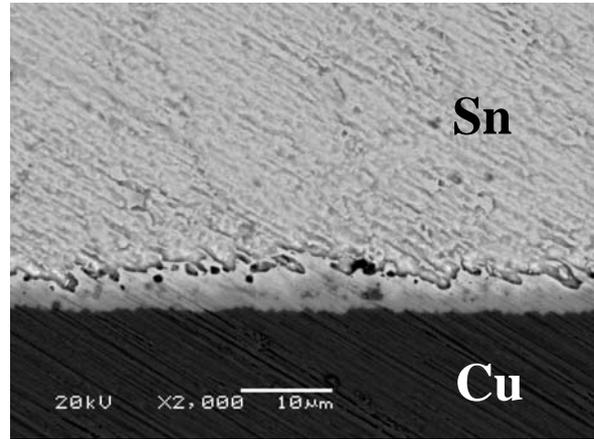


(d)500小時

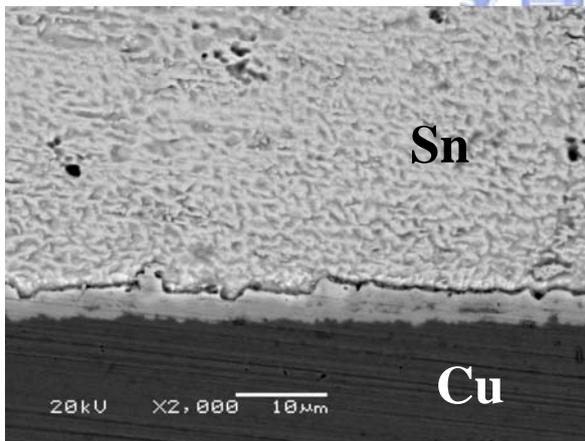
圖4.13 Sn-Cu-Ni-Al合金鍍點於150°C 高溫儲存之SEM金相圖



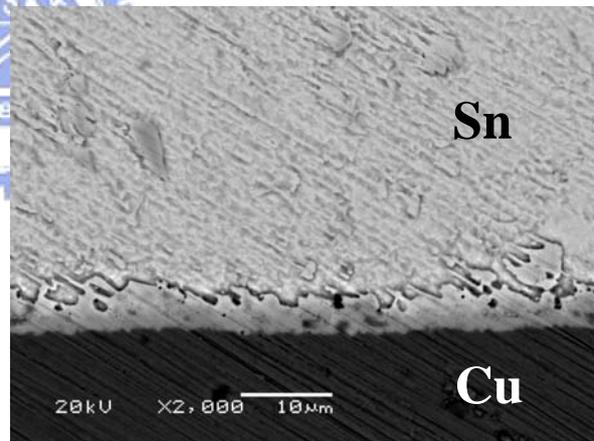
(a)25小時



(c)300小時

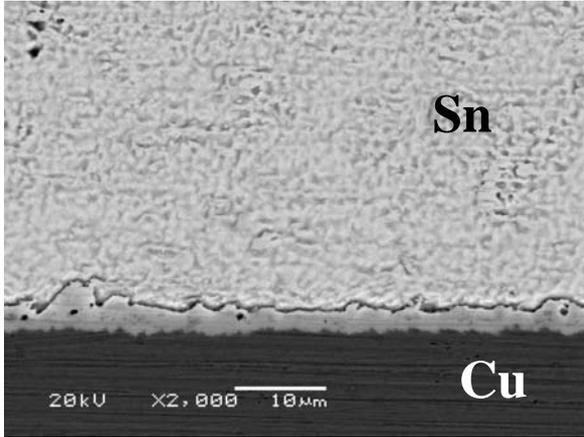


(b)100小時

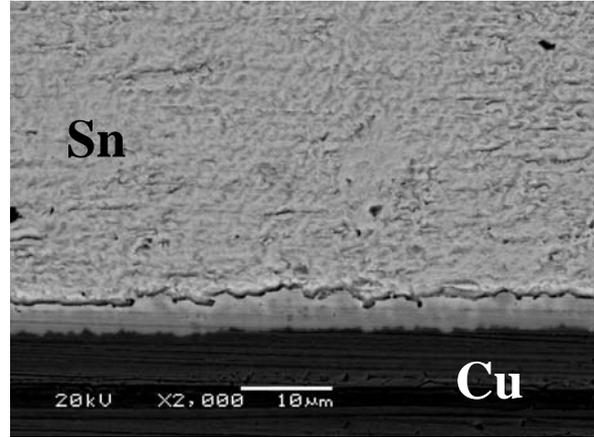


(d)500小時

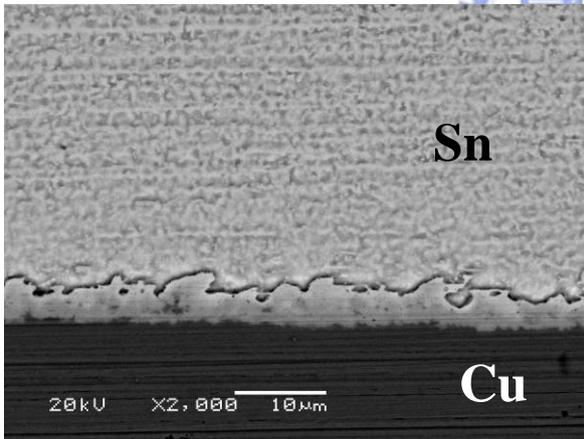
圖4.14 Sn-Cu-Ni-Al合金鍍點於100°C 高溫儲存之SEM金相圖



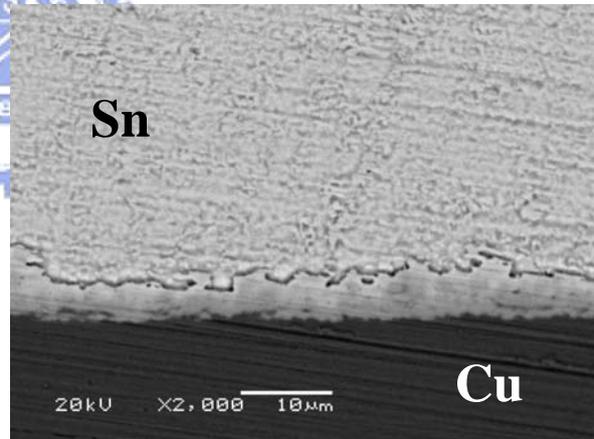
(a)25小時



(c)300小時

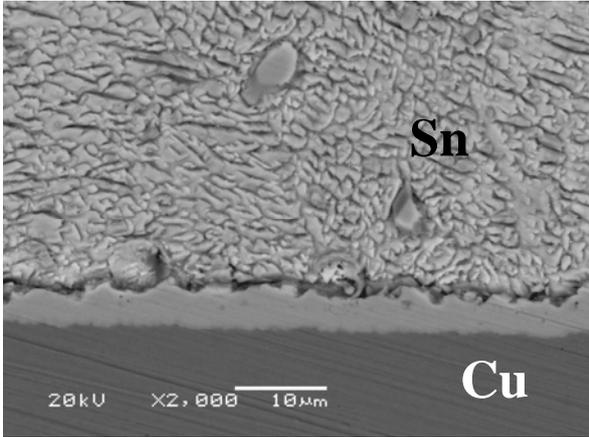


(b)100小時

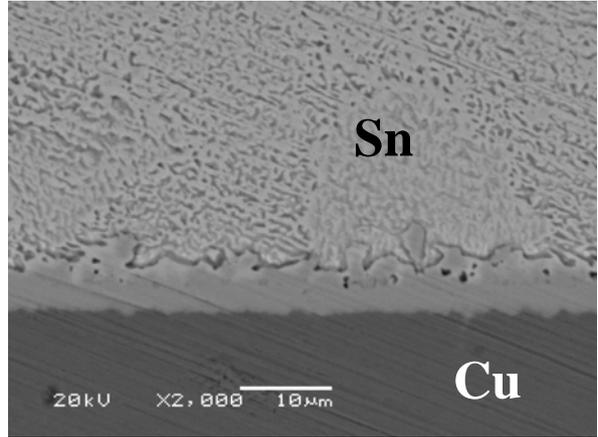


(d)500小時

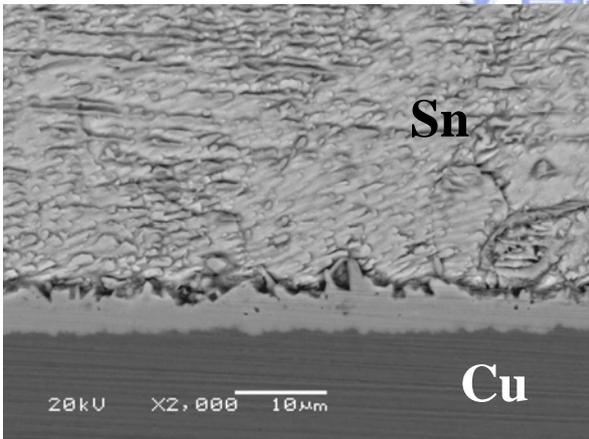
圖4.15 Sn-Cu-Ni-Al合金錒點於75°C 高溫儲存之SEM金相圖



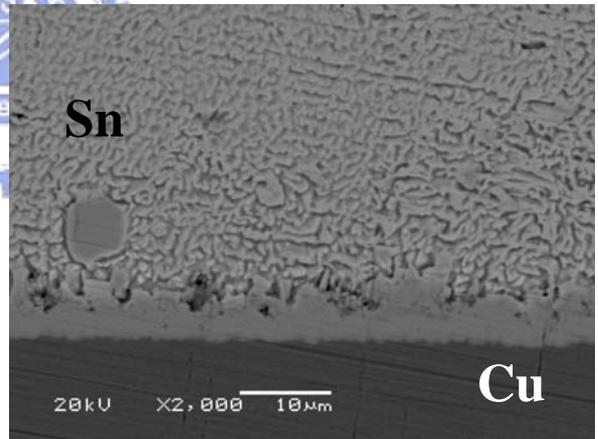
(a)25小時



(c)300小時

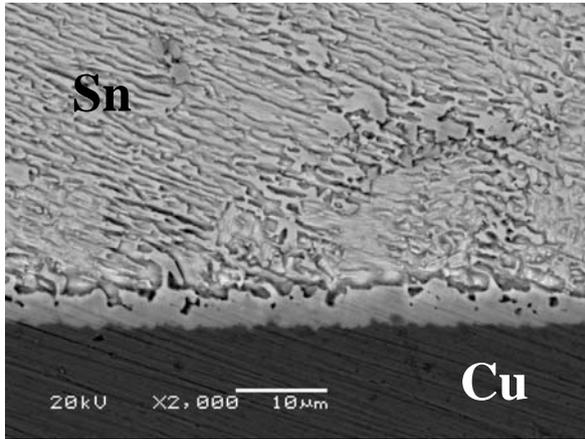


(b)100小時

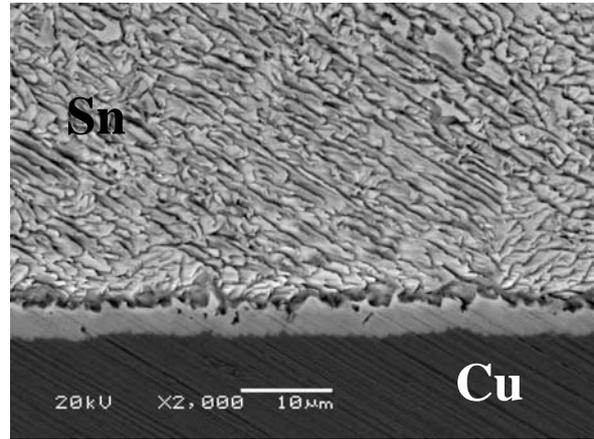


(d)500小時

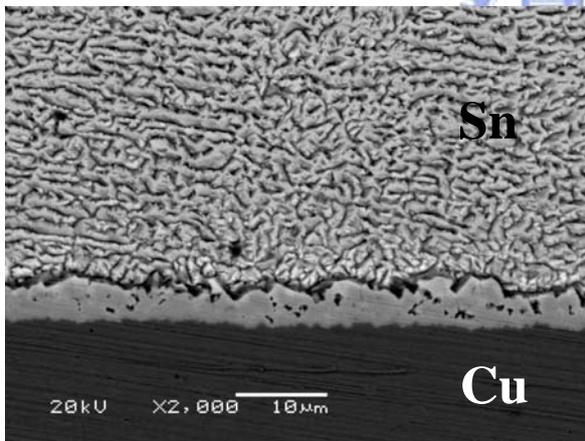
圖4.16 Sn-Cu-Ni-Co合金鍍點於150°C 高溫儲存之SEM金相圖



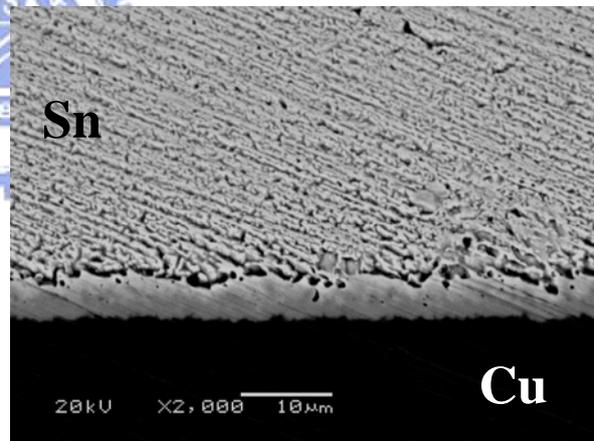
(a)25小時



(c)300小時

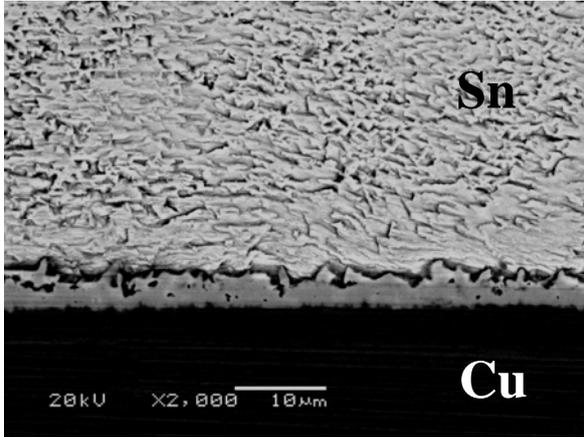


(b)100小時

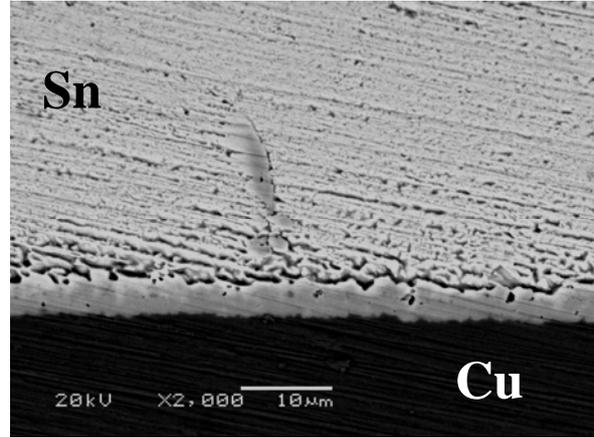


(d)500小時

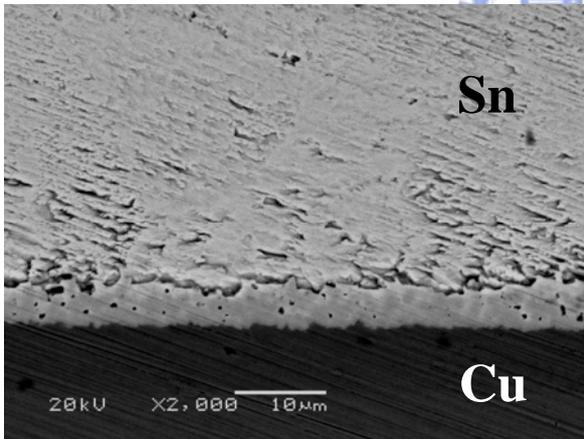
圖4.17 Sn-Cu-Ni-Co合金錫點於100°C 高溫儲存之SEM金相圖



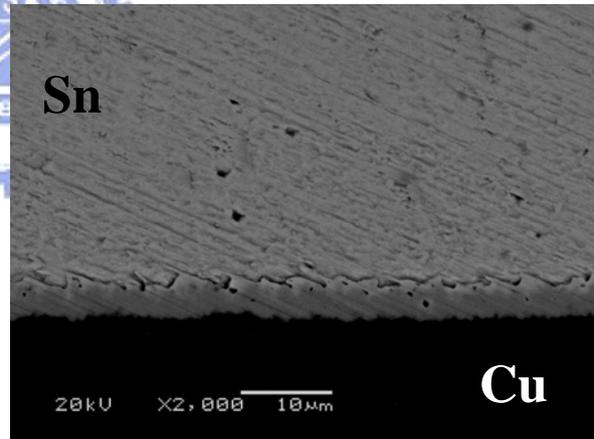
(a)25小時



(c)300小時



(b)100小時



(d)500小時

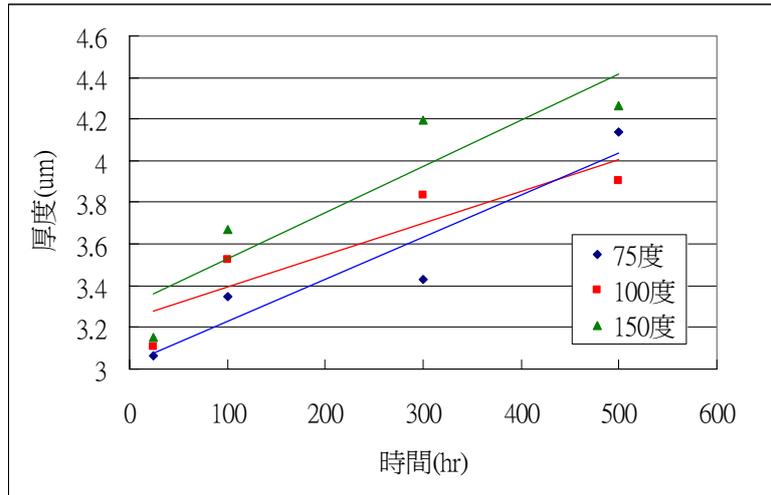
圖4.18 Sn-Cu-Ni-Co合金鐳點於75°C 高溫儲存之SEM金相圖

4.3 界面反應層厚度變化及界面反應動力學

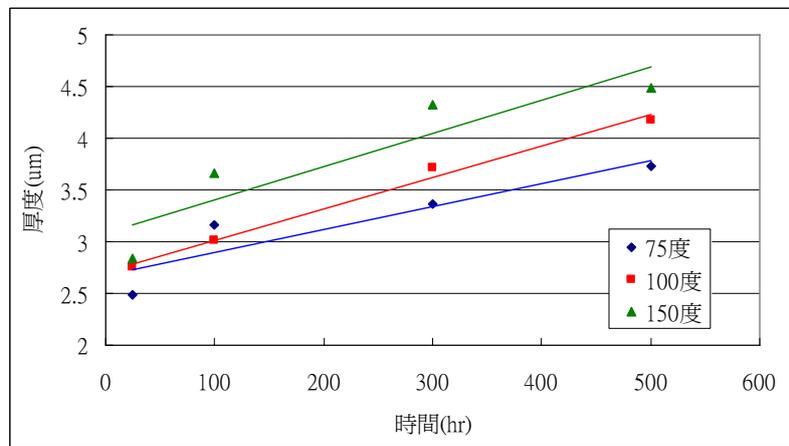
界面反應層厚度的生長速率將會影響銲點的強度以及可靠度。因此必須要了解經過不同的高溫儲存處理，界面反應層厚度是按照怎樣的一個方式生成的。圖4.19至圖4.21分別為三種材料經過高溫儲存處理之後所產生的界面反應層厚度以及時間的關係圖。其中，本研究所探討的三種合金，其界面反應層的厚度均隨著儲存處理溫度的提高而增厚，且隨著處理時間的增加，所得到的厚度也是相對的增加。

圖4.19是界面反應層厚度以及時間一次方的關係圖。發現三種材料皆無符合線性關係。但可以明顯觀察到三種合金的界面反應層的厚度隨著高溫儲存處理的時間和溫度增加而增厚。圖4.20是界面反應層厚度以及時間平方根的關係圖。可發現三種合金的厚度隨著處理時間的平方根呈現線性關係。

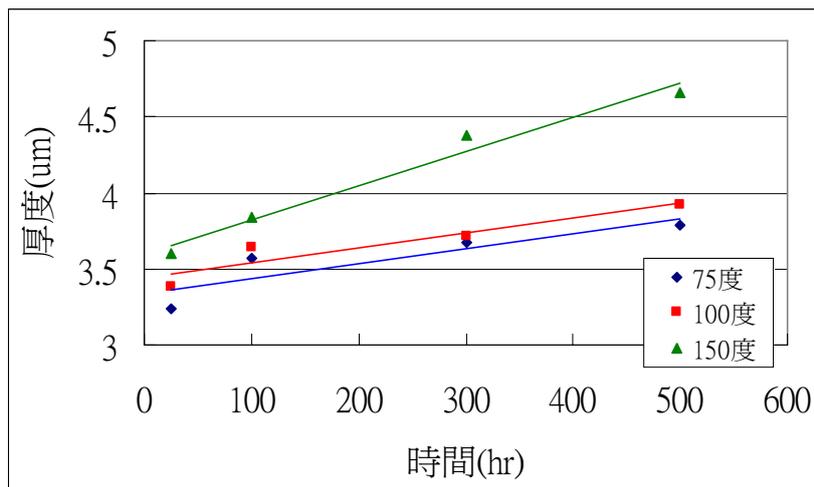
圖4-21是厚度對時間取自然對數關係圖。三種材料都趨近於線性，由固/固界面反應界金屬生長通式 $X=A(Dt)^{0.5}$ 。其中， x 為反應層厚度， A 為常數， D 為擴散係數而且 t 為反應時間。根據擴散通式可以得知在固定時效處理溫度下，界金屬厚度對時效處理時間是呈一個平方根的關係存在著。



(a)

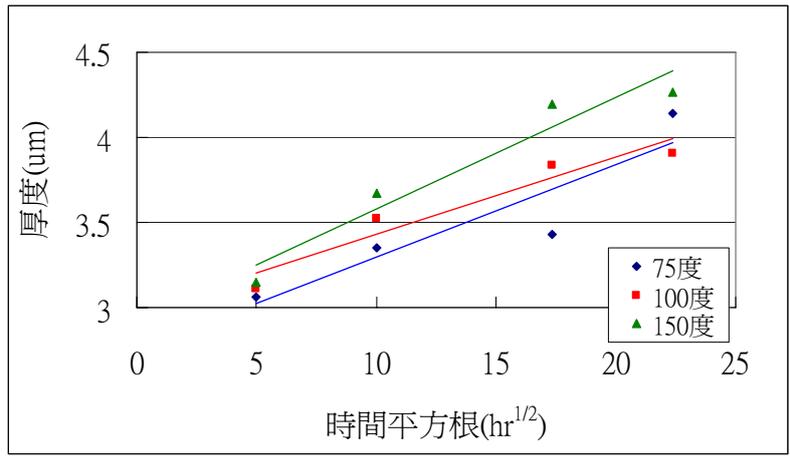


(b)

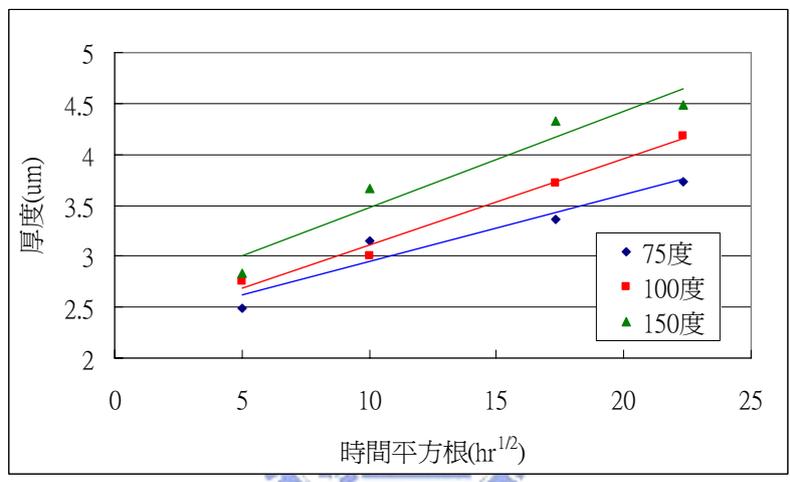


(c)

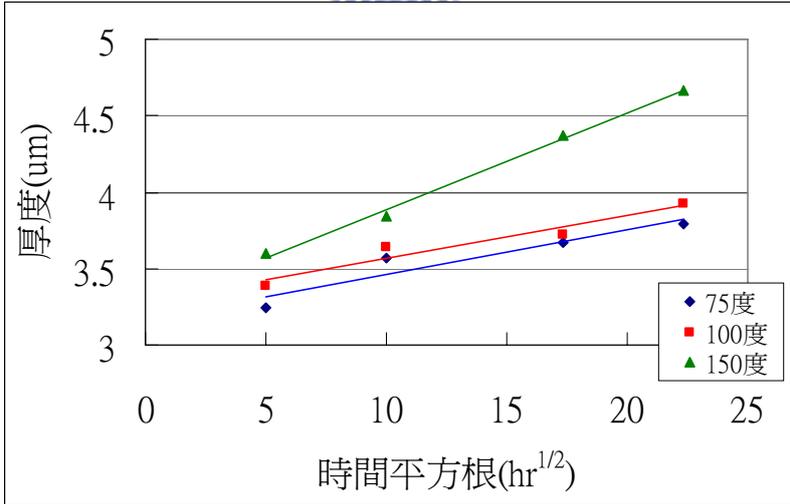
圖4.19 界面反應層厚度以及時間一次方的關係圖
 (a)Sn-Cu-Ni(b)Sn-Cu-Ni-Al(c)Sn-Cu-Ni-Co



(a)

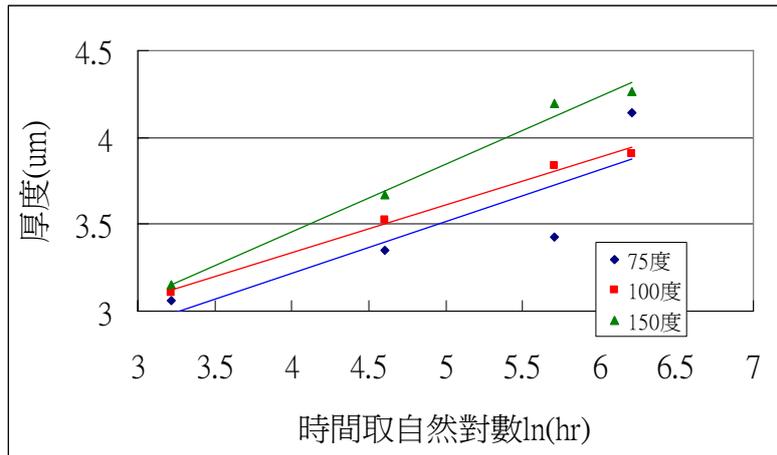


(b)

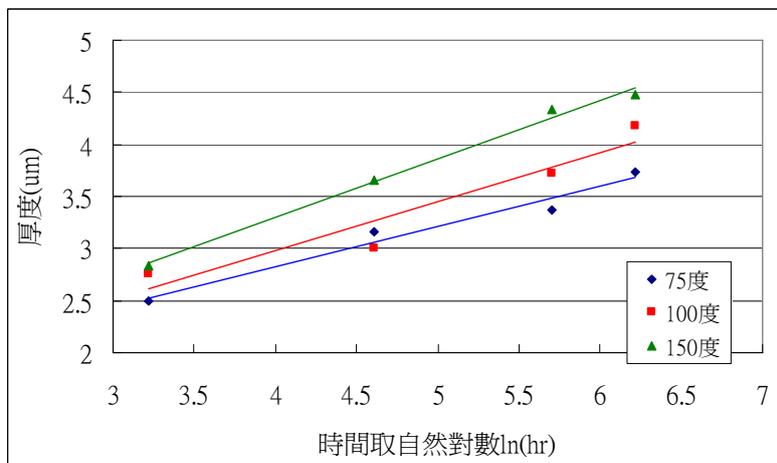


(c)

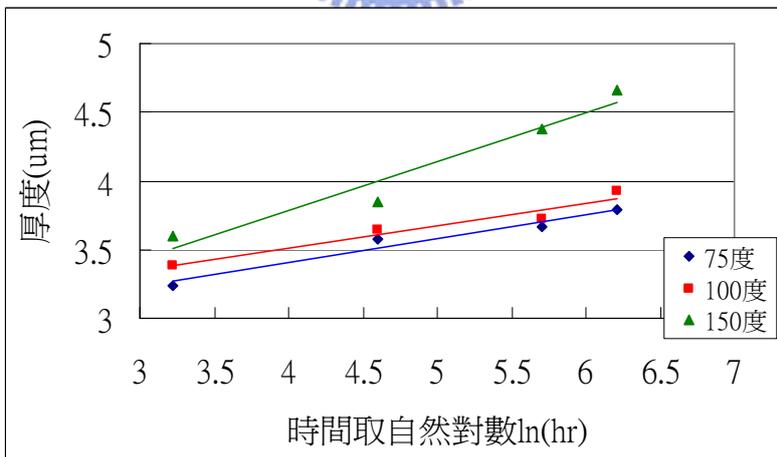
圖4.20界面反應層厚度以及時間平方根的關係圖
 (a)Sn-Cu-Ni(b)Sn-Cu-Ni-Al(c)Sn-Cu-Ni-Co



(a)



(b)



(c)

圖4.21界面反應層厚度以及時間自然對數的關係圖
 (a)Sn-Cu-Ni(b)Sn-Cu-Ni-Al(c)Sn-Cu-Ni-Co

4.4 鐸點強度及破斷面分析

本研究中為探討高溫儲存處理後，對Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al及Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co合金鐸點接合強度的影響，因此以拉伸測試進行對接試棒之強度測試，測試結果如圖4.22所示。圖4.22中可知，經270°C鐸接後，三種材料鐸點的強度約為510至515MPa，並無較明顯的差異。在開始時效處理之後，三種合金的拉伸強度均明顯下降。並且可以發現到，Sn-0.7Cu-Ni以及Sn-0.7Cu-Ni-Al兩種材料的強度值在鐸接後及時效後沒有明顯的差異。

此外，Sn-0.7Cu-Ni-Co材料再時效後的強度值較Sn-0.7Cu-Ni及Sn-0.7Cu-Ni-Al高，這顯示了添加Co可以改善在時效後的鐸點強度，此點與鄧國泰等人在微量Co元素添加對Sn-0.7Cu無鉛鐸錫合金性質的影響研究結果相近。由於Co的添加會產生顆粒狀的Sn-Cu-Co化合物，會析出Sn₂Co化合物，此類因為Co元素添加而生成的二次相，有助產生散佈強化的機制，使合金之拉伸強度提高。[49]

然而，經過時效處理500小時後，Sn-0.7Cu-Ni下降至435.77N，強度衰退比例約14.757%。Sn-0.7Cu-Ni-Al合金鐸點強度經500小時的高溫儲存處理後，其強度約為432.44N，強度衰退比例約15.8%，為三種合金衰退比例最高。Sn-0.7Cu-Ni-Co合金經過500小時時效處理之後，其強度值也降至473.45，衰退比例為7.87%。此結果可發現

Sn-0.7Cu-Ni-Al合金對高溫儲存時間的敏感性較其他材料高，強度衰退較明顯。

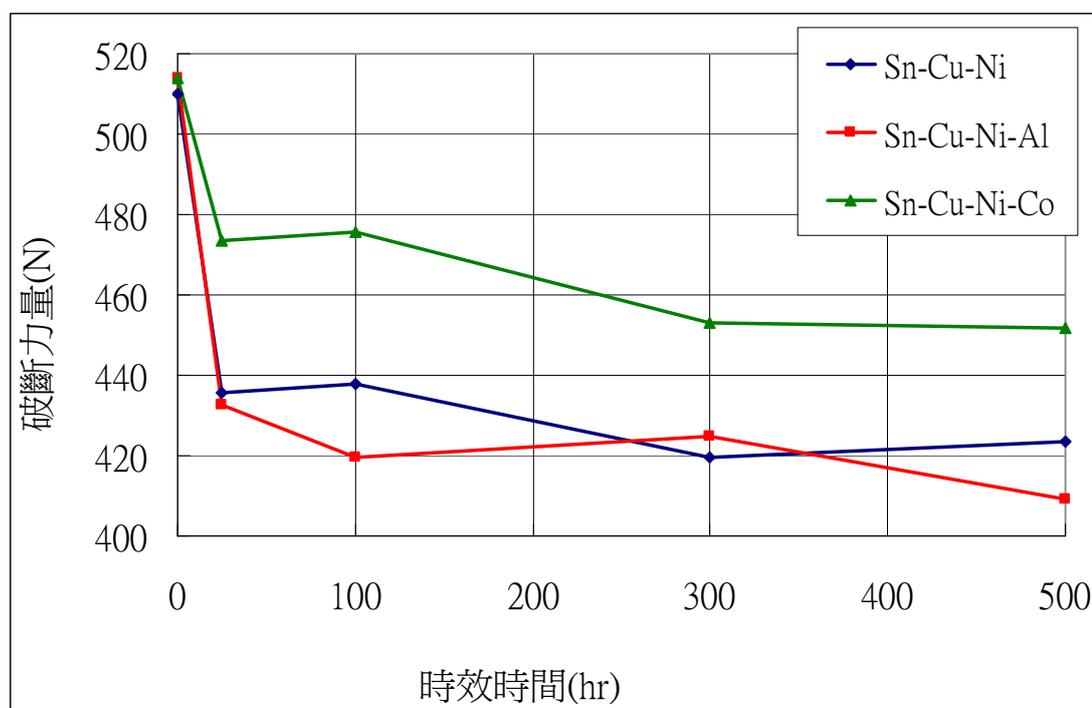


圖4.22 150°C下高溫儲存時間及銲點強度關係圖

圖 4.23 至圖 4.25 分別為 Sn-0.7Cu-0.05Ni、Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 以及 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金拉伸試片經拉伸試驗後，以 SEM 觀察其異種銲件之拉伸破斷面。由圖可發現，三種合金的破斷面在銲接後及經過時效處理後都是破斷在銲錫合金中，顯示接合界面的強度優於銲錫。並且三種合金的破斷型態都是呈現穴渦狀，為延性破斷。

可以由上圖 4.22 發現，隨著時效處理的時間增加，拉伸強度有下降的趨勢，搭配圖 4.23 至圖 4.25 來分析，由破斷面中可以發現穴

渦狀組織的尺寸有隨著時間而增大的現象。因此，由於鉚錫界面組織晶粒的粗大化，會導致組織結構的不緊密，造成強度下降的原因。

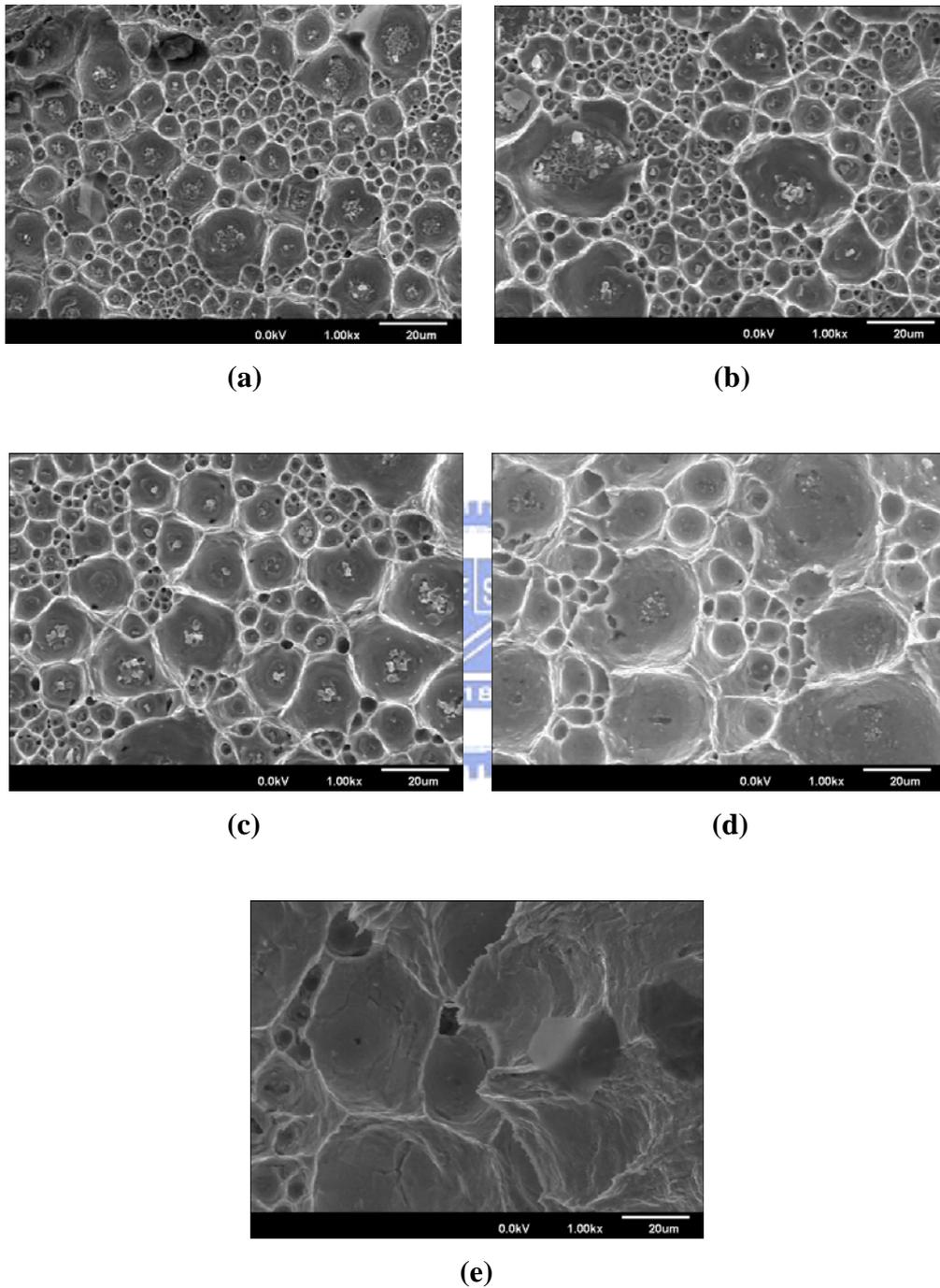
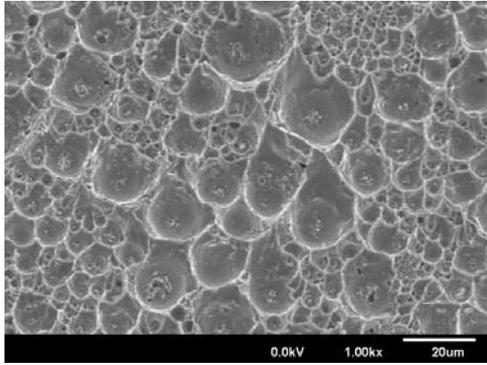
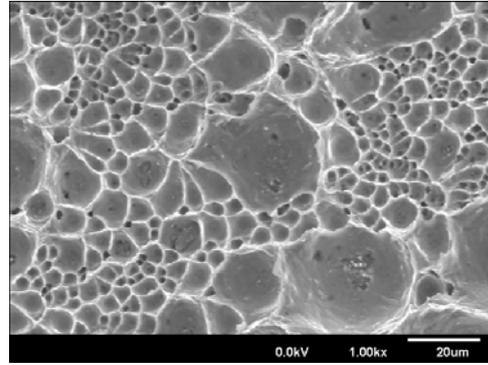


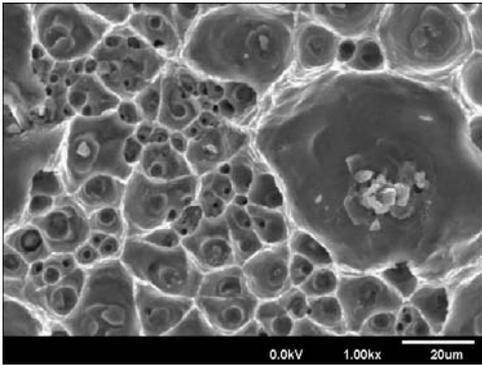
圖 4.23 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金拉伸破斷面 SEM 圖
(a)0h(b)25h(c)100h(d)300h(e)500h



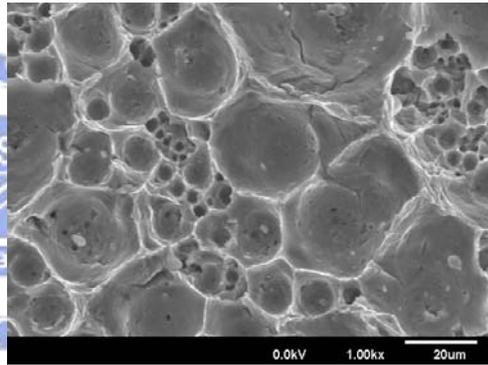
(a)



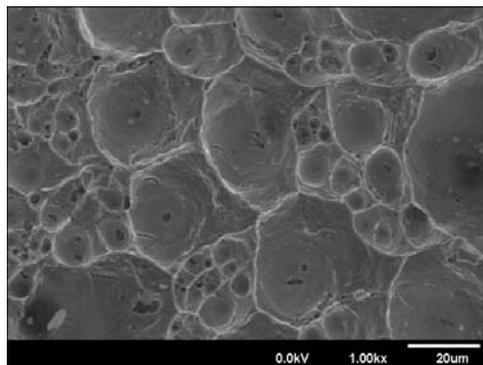
(b)



(c)

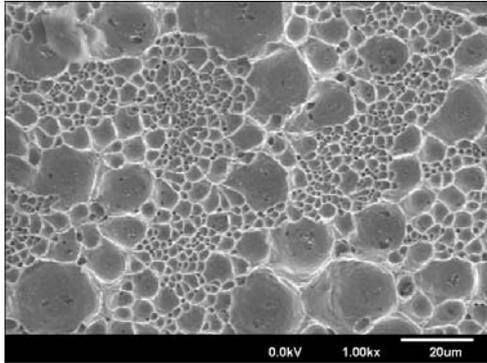


(d)

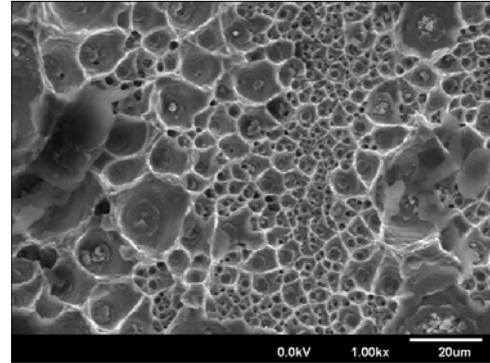


(e)

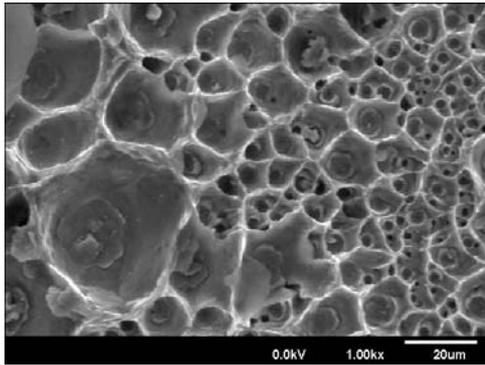
圖 4.24 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 合金拉伸破斷面 SEM 圖
(a)0h(b)25h(c)100h(d)300h(e)500h



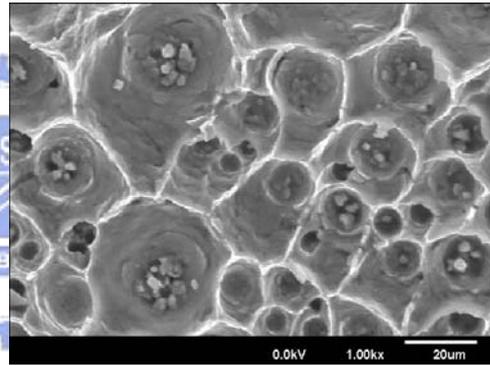
(a)



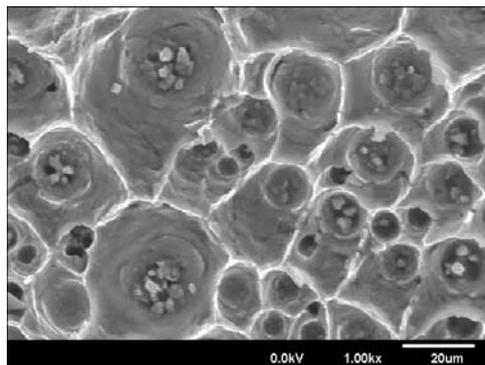
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 4.25 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金拉伸破斷面 SEM 圖
(a)0h(b)25h(c)100h(d)300h(e)500h

第五章 結論

本研究主要係探討 Sn-0.7Cu-0.05Ni、Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 及 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金於 Cu 基材接合之界面顯微組織及接合強度。研究結論如下：

1. Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金銲點之接合界面顯微組織為 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 界金屬化合物，其反應層厚度約為 $4\mu\text{m}$ ，銲錫組織係由 Sn 基地+ Cu_6Sn_5 界金屬化合物所組成。
2. Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 合金銲點之接合界面顯微組織為 Cu_6Sn_5 界金屬化合物，與 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金接合 Cu 基材之接合界面組織相同，顯示微量(0.05wt%)的 Al 元素添加並不影響 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金之接合界面反應層的顯微組織。
3. Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金銲點之接合界面反應層主要為 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物，厚度約為 $3\mu\text{m}$ ，此外，銲錫區域之顯微組織則由 Sn 基地+ $(\text{Cu,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物所組成。
4. 經 150°C 高溫儲存處理 25~500 小時後，本研究所探討的 Sn-0.7Cu-0.05Ni、Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 以及 Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金銲點中，其界面反應層的顯微組織均與銲接後無明顯變化，且界面反應層厚度隨著高溫儲存

處理的時間增加而增厚。

5. 由鐸點拉伸試驗之結果可知，Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金鐸點的強度約為 510.06MPa，Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 合金鐸點強度約為 514.02MPa，Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金鐸點強度約為 513.89MPa，顯示添加 Al 或 Co 元素對於 Sn-0.7Cu-0.05Ni 合金在鐸接後的鐸點強度並無明顯改變。
6. Sn-0.7Cu-Ni 合金鐸點經 150°C 高溫儲存處理 500 小時後，其鐸點的強度衰退約 14.57%。Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Al 合金鐸點強度衰退約 15.87%。Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.01Co 合金鐸點強度衰退約 7.87%。顯示 Co 元素的添加有助於改善 Sn-0.7Cu-Ni 合金鐸點於高溫長時間之可靠度，而 Al 元素添加則無明顯的影響。

參考文獻

- [1] Official Journal of the European Union, “Directive 2002/95/EC of the European parliament and of the Council of 27 January 2003: on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and electronic equipment”, 2003.
- [2] R.R. Tummala, Fundamentals of Microsystems Packaging, McGRAW-HILL, Chap. 21, p. 856, 2001.
- [3] J. Glazer, “Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly”, Int. Mater. Rev., Vol.40, p.65, 1995.
- [4] M. McCormack, and S. Jin, “New Lead-free Sn-Zn-In solder alloys“, J.Electron. Mater., Vol. 23, p. 687, 1994.
- [5] 游善溥, “錫鋅系無鉛錫與銅基材間附著性與界面反應之研究”, 博士論文, 成功大學材料科學及工程學系, 第一章, 第 8 頁, 民國八十九年。
- [6] R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski, “Microelectronic Packaging Handbook”, Van Nostrand Reinhold, 1989.
- [7] M. L. Minges, “Packaging”, Electronic Materials Handbook, 1, ASM Int., Mat. Park, Ohio, 1989
- [8] J. Lau, C. P. Wong, J. L. Prince and W. Nakayama, “Electronic Packaging Design, Materials, Process, and Reliability”
- [9] “Packaging”, Electronic Materials Handbook, Vol.1, ed. By M. L. Minges et al., ASM International, Materials park, OH, 1989.
- [10] J. H. Lau and McGraw Hill, “Flip Chip Technologies”, 1995.
- [11] K. Jung and H. Conrad, “Microstructure coarsening during static annealing of 60Sn40Pb solder joints: I stereology”, J. Electron. Mater., Vol. 30, p. 1294, 2001.

- [12] K. Jung and H. Conrad, "Microstructure coarsening during static annealing of 60Sn40Pb solder joints: II eutectic coarsening kinetics", *J. Electron. Mater.*, Vol. 30, p. 1303, 2001.
- [13] K. Jung and H. Conrad, "Microstructure coarsening during static annealing of 60Sn-40Pb solder joints: III intermetallic compound growth kinetics", *J. Electron. Mater.*, Vol. 30, p. 1308, 2001.
- [14] 游善溥, "錫鋅系無鉛錫與銅基材間附著性與界面反應之研究", 博士論文, 成功大學材料科學及工程學系, 第一章, 第 13 頁, 民國八十九年。
- [15] J. London and D.W. Ashall, *Brazing Soldering*, Vol. 10(17-20), p. 23, 1986.
- [16] C.Y. Huang, K. Srihari, A.J. McLenaghan, and G.R. Westby, "Fluxactivity evolution using the wetting balance", *IEEE/CPMT, Int'l Electron. Manufact. Tech. Symposium*, p. 344, 1995.
- [17] B. Nicholson and D. Bloomfield, *Soldering & Surface Mount Technology*, Vol.10, p. 23, 1992.
- [18] C.A. Mackay and W.D. Von Voss, "Effect of compositional changes and impurities on wetting properties of eutectic Sn-Bi alloy used as solder", *Mater. Sci. Technol.*, Vol. 1, p. 240, 1985.
- [19] J. Glazer, "Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly", *Int. Mater. Rev.*, Vol.40, p.65, 1995.
- [20] J. London and D.W. Ashall, *Brazing Soldering*, Vol. 10(17-20), p. 23, 1986.
- [21] S. Ahat, M. Shang, and L. Luo, "Effects of static thermal aging and thermal cycling on the microstructure and shear strength of Sn95.5Ag3.8-Cu0.7 solder joints", *J. Mater. Res.*, Vol. 16, p. 2914, 2001.
- [22] M. McCormack, and S. Jin, "New, Lead-free solders", *J. Electron. Mater.*, Vol. 23, p. 635, 1994.
- [23] Y. Kariya, Y. Hirata, and M. Otsuka, "Effect of thermal cycles on the mechanical strength of quad flat pack leads/Sn-3.5Ag-X (X = Bi and Cu)

- solder joints”, J. Electron. Mater., Vol. 28, p. 1263, 1999.
- [24] S. Choi, T.R. Bieler, J.P. Lucas, and K.N. Subramanian, “Characterization of the growth of intermetallic interfacial layers of Sn-Ag and Sn-Pb eutectic solders and their composite solders on Cu substrate during isothermal long-term aging”, J. Electron. Mater., Vol. 28, p.1209, 1999.
- [25] E.W. Hare, R. Corwin, and E.K. Rjemer, Pro. of ASM Intern. Electron. Packag. Mat. and Proc. Conf., Metals Park, OH, ASM International, p. 112 32, 1986.
- [26] C.H. Reader, L.E. Felton, D.B. Knorr, G.B. Schmeelk, and D. Lee, Proc. Of IEEE-CHMT int. Electronics Manufacturing Technol. Symp., Santa Clara, CA, p. 119, 1993.
- [27] H. W. Miao and J. G. Duh, “Microstructure evolution in Sn-Bi and Sn-Bi-Cu solder joints under thermal aging”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 71, Iss. 3, pp. 255-271, 2001.
- [28] P. L. Liu and J. K. Shang, “Interfacial segregation of bismuth in copper/tin-bismuth solder interconnect”, Scripta Materialia, Vol. 44, Iss. 7, pp. 1019-1023, 2001.
- [29] S. H. Huh, K. S. Kim and K. Sugauma, “Effect of Ag addition on the microstructural and mechanical properties of Sn-Cu eutectic solder ”, Materials Transactions, Vol. 42, Iss. 5, pp. 739-744, 2001.
- [30] C. H. Lin, S. W. Chen and C. H. Wang, J. Electronic Materials, Vol. 31. No. 9, pp. 907-915, 2002
- [31] 王朝弘, “Al-Cu-Ni 三元系統和 Sn-Cu-Ni 三元系統在 800°C 下之相平衡及相關介面反應”, 國立清華大學, 化學工程研究所碩士論文, 民國九十一年。
- [32] W. T. Chen, C. E. Ho and C. R. Kao, J Materials Research, Vol. 17, No. 2, pp. 263-266, 2002.
- [33] J. S. Ha, C. S. Kang, J. Y. Park and J. P. Jing, Materials Transactions, Vol.

42, No. 5, 00. 814-819, 2001.

- [34] T.C. Chang, M.H. Hon, M.C. Wang, And D.Y. Lin, “Thermal fatigue resistance of the Sn-9Zn-xAg Lead-free solders/Cu interface”, IEEE CMPT, Int’l Symp. on Electron. Mat. Packag., Taiwan, Kaosiung, Dec., 2002.
- [35] K.L. Lin, L.H. Wen, and T.P. Liu, “The microstructures of the Sn-Zn-Al solder Alloys”, J. Electron. Mater., Vol. 27, p. 97, 1998.
- [36] K.L. Lin, and L.H. Wen, “The wetting of copper by Al-Zn-Sn solders”, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., Vol. 9, p. 5, 1998.
- [37] H.E. Townsend, and C.F. Meitzner, “Corrosion resistance of Zinc/4% Aluminum and Zinc/7% Aluminum alloy coatings compared to Zinc and Zinc/54% Aluminum alloy coatings”, Mat. Performance, Vol. 22(1), p. 54, 1983.
- [38] H.E. Townsend, and J.C. Zoccola, “Atmospheric corrosion resistance of 55% Al-Zn coated sheet steel: 13 year test results”, Mat. Performance, Vol. 18 (10), p. 13, 1979.
- [39] K.L. Lin and T.P. Liu, “high temperature oxidation of a Sn-Zn-Al solder”, Oxid. Met., Vol. 50(Nos. 3/4), p. 255, 1998.
- [40] S.P. Yu, M.H. Hon, and M.C. Wang, “The adhesion strength of a Lead-free solder hot-dipped on Copper substrate”, J. Electron. Mater., Vol. 29, p. 237, 2000.
- [41] C.M. Chuang, T.S. Lui, and L.H. Chen, “Effect of Aluminum addition on tensile properties of naturally aged Sn-9Zn eutectic solder”, J. Mater. Sci., Vol. 37, p. 191, 2002.
- [42] L. Liu, C. Andersson, J. Liu, “Thermodynamic Assessment of the Sn-Co Lead-Free Solder System”, Journal Electronic Materials, Vol. 33, No. 9, pp.935-939. March, 2004.
- [43] P. Sun, C. Andersson, X. Wei, Z. Cheng, D. Shangguan, J. Liu, “Intermetallic compound formation in Sn-Co-Cu, Sn-Ag-Cu and eutectic

Sn–Cu solder joints on electroless Ni(P)immersion Au surface finish after reflow soldering”, Materials Science and Engineering , pp. 134~140. August, 2006.

- [44] F. GAO, T. TAKEMOTO, H. NISHIKAWA, and A. KOMATSU, “Microstructure and Mechanical Properties Evolution of Intermetallic between Cu and Sn-3.5Ag Solder Doped by Ni-Co Additives”, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 35, No. 5, 2006).
- [45] H. NISHIKAWA, A. KOMATSU, and T. TAKEMOTO, “Morphology and Pull Strength of Sn-Ag(-Co) Solder Joint with Copper Pad”, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 36, No. 9, 2007.
- [46] F. GAO, T. TAKEMOTO, H. NISHIKAWA, “Morphology and Growth Pattern Transition of Intermetallic Compounds between Cu and Sn-3.5Ag Containing a Small Amount of Additives” Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 35, No. 12, 2006.
- [47] C.K. SHIN, Y.-J. BAIK, J.Y. HUH, “Effects of Microstructural Evolution an Intermetallic Layer Growth on Shear Strength of Ball-Grid-Array Sn-Cu Solder Joints”, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 30, No. 10, 2001.
- [48] T.H. CHUANG, S.F. YEN, H.M. WU, “Intermetallic Formation in Sn₃Ag_{0.5}Cu and Sn₃Ag_{0.5}Cu_{0.06}Ni_{0.01}Ge Solder BGA Packages with Immersion Ag Surface Finish”, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 35, No. 2, 2006.
- [49] 鄧國泰, “微量 Co 元素添加對 Sn-0.7Cu 無鉛鉛錫合金性質的影響研究”, 國立交通大學, 工學院半導體材料與製程產業研發碩士專班碩士論文, 民國九十七年。