

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

**Sn-0.7Cu-xZn 無鉛錒錫合金之界面反應及錒點
強度研究**

**The Study of Interfacial Reaction and Solder Joints Strength
of Sn-0.7Cu-xZn Lead-free Solder**

研究生：林良諺

指導教授：周長彬 教授

中華民國九十七年六月

Sn-0.7Cu-xZn 無鉛錒錫合金之界面反應及錒點強度研究
The Study of Interfacial Reaction and Solder Joints Strength of
Sn-0.7Cu-xZn Lead-free Solder

研 究 生：林良諺

Student : Liang-Yen Lin

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

A Thesis

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

Sn-0.7Cu-xZn 無鉛鉚錫合金之界面反應及鉚點強度 研究

研究生：林良諺

指導教授：周長彬 教授

國立交通大學機械工程學系(研究所)碩士班

摘 要

本研究主要為探討添加微量Zn元素對Sn-0.7Cu鉚錫合金之顯微組織、機械性質以及接合後之性質。研究中先以熱浸鉚方式製備Cu基材對鉚試棒，並且將試棒進行150°C高溫儲存實驗0~500小時後，分別進行顯微組織觀察，界面反應層分析及鉚點拉伸強度試驗。

經過分析後得知 Sn-0.7Cu 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。合金的鉚點經 150°C 高溫儲存處理 300 小時後，其界面反應層會形成第二層界面反應物 Cu₃Sn，但是加入 Zn 元素之 Sn-0.7Cu-xZn 合金並沒有發現 Cu₃Sn，惟合金鉚點之界面反應層厚度有增加的趨勢。發現 Zn 元素添加可抑制 Cu₃Sn 界面反應物生成，且鉚點接合強度優於 Sn-0.7Cu 鉚錫合金，隨高溫儲存時間的增加，破斷位置仍保持在鉚錫處。此點亦說明在 Sn-0.7Cu 合金中添加微量的 Zn 元素可以提升 Sn-0.7Cu 合金鉚點在長時間儲放或操作後的信賴性。

The Study of Interfacial Reaction and Solder Joints Strength of Sn-0.7Cu Lead-free Solder

Student: Liang-Yen Lin

Advisor: Chang-Ping Chou

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

The effects of Zn additions on the interfacial reactions with Cu substrates of Sn-0.7Cu (all in wt.% unless specified otherwise) Pb-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 150°C for up to 500 h to accelerate the interfacial reactions between solders and Cu substrates.

The growth of IMCs (Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn) in Zn-added solders was slower than those without Zn additions. The growth of the Cu_3Sn phase, in particular, was drastically reduced in the Zn-added solders.

The Zn addition was effective in reducing IMCs' growth (especially Cu_3Sn IMCs). In addition, void formation at the interfaces of Sn-0.7Cu was dramatically suppressed by Zn addition. Finally, a mechanism for the beneficial effects of Zn additions on the reduction of IMCs' growth was discussed. The addition of Zn elements can effectively improve the joint strength of the solder joints.

誌 謝

首先誠摯的感謝指導教授 周長彬 教授，感謝恩師在研究所期間對學生研究領域的協助，恩師對學問的嚴謹更是我輩學習的典範。本論文的完成另外亦得感謝 林國書 學長的大力協助，讓我得以一窺無鉛銻錫領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，使我在這些年中獲益匪淺，因為有你的體諒及幫忙，使得本論文能夠更完整而嚴謹。

兩年裡的日子實驗室裡共同的生活點滴，感謝眾位好友的砥礪，你們的陪伴讓兩年的研究生生活變得絢麗多彩。感謝 林玄良 博士、溫華強 博士、羅仁聰 博士、俊榮、俊豪、國泰、振祐、冠廷、衿良、哲瑋、偉雄 學長、蔓蕙 學姐們不厭其煩的指出我研究中的缺失，且總能在我迷惘時為我解惑，也感謝 碩宇、家豪、柏青、正中 同學以及電子所 昱德 的幫忙，恭喜我們順利走過這兩年。實驗室的 正昇、佳杰、凱億、其澧、安祐 學弟們當然也不能忘記，你們的幫忙及搞笑我銘感在心。

女朋友 怡芳 在背後的默默支持更是我前進的動力，沒有你的體諒、包容，相信這兩年的生活將是很不一樣的光景。

最後將此論文獻給我最愛的父母親和外婆以及敬愛的哥哥、姐姐，有你們的全力支持以及無條件的關心與奉獻，讓我得以在求學生涯無憂無慮，感謝你們。

良 諺 2008 仲夏于交大竹湖畔

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
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
2.2 無鉛鉛錫合金性質需求.....	8
2.2.1 熔點.....	8
2.2.2 潤濕能力.....	10
2.2.3 熱膨脹係數.....	11
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.....	13
2.2.8 氧化能力.....	14
2.2.9 抗腐蝕性.....	14
2.3 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.....	17
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 無鉛鉛錫合金發展.....	20
2.4.5 微量 Zn 元素添加對無鉛鉛錫合金的影響.....	21
2.5 電子構裝之可靠度分析.....	22
第三章 實驗流程與方法	27
3.1 實驗步驟.....	27
3.2 合金製備.....	28
3.3 銲接試片製備.....	28
3.4 高溫儲存試驗.....	29
3.5 接合界面顯微組織分析.....	31
3.6 接合強度測試及破斷面分析.....	32
第四章 實驗結果及討論	33
4.1 銲點界面分析.....	33
4.1.1 Sn-0.7Cu 合金銲接界面組織分析	33
4.1.2 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金銲接界面組織分析.....	34
4.1.3 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金銲接界面組織分析.....	36
4.2 高溫儲存處理對銲點界面組織分析.....	40
4.2.1 Sn-0.7Cu 合金銲點高溫儲存處理界面組織分析	40
4.2.2 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金銲點高溫儲存處理界面組織分析.....	42
4.2.3 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金銲點高溫儲存處理界面組織分析.....	43
4.3 高溫儲存處理對界面反應層厚度的影響.....	51
4.4 銲點強度及破壞分析.....	57
第五章 結論	68
參考文獻	70

表目錄

表 2-1 常見鋅錫合金基本性能表.....	9
表 2-2 各項可靠度測試之方法及條件.....	26



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 滾帶式自動接合示意	7
圖 2-5 覆晶接合示意	7
圖 2-6 PTH 構裝示意圖	8
圖 2-7 SMT 構裝示意圖	8
圖 3-1 實驗流程	27
圖 3-2 銲接試片示意圖	29
圖 3-3 Cu 基材試棒接合後之實體照片	29
圖 3-4 熱風循環烘箱	30
圖 3-5 掃描式電子顯微鏡設備	31
圖 3-6 微負荷拉伸試驗機	32
圖 4-1 Sn-0.7Cu 銲點之界面反應區域(a)SEM 圖	37
圖 4-1 Sn-0.7Cu 銲點之界面反應區域(b)標示 A 之 EDS 分析圖	37
圖 4-1 Sn-0.7Cu 銲點之界面反應區域(c)標示 B 之 EDS 分析圖	37
圖 4-2 Sn-0.7Cu-0.05Zn 銲點之界面反應區域(a)SEM 圖	38
圖 4-2 Sn-0.7Cu-0.05Zn 銲點之界面反應區域(b)標示 A 之 EDS 分析圖	38
圖 4-2 Sn-0.7Cu-0.05Zn 銲點之界面反應區域(c)標示 B 之 EDS 分析圖	38
圖 4-3 Sn-0.7Cu-0.5Zn 銲點之界面反應區域(a)SEM 圖	39
圖 4-3 Sn-0.7Cu-0.5Zn 銲點之界面反應區域(b)標示 A 之 EDS 分析圖	39
圖 4-3 Sn-0.7Cu-0.5Zn 銲點之界面反應區域(c)標示 B 之 EDS 分析圖	39
圖 4-4 Sn-0.7Cu 銲點經 150°C 高溫儲存後之 SEM 圖及反應層組織	45
圖 4-5 Sn-0.7Cu-0.05Zn 銲點經 150°C 高溫儲存後之 SEM 圖及反應層組織	47

圖 4-6 Sn-0.7Cu-0.5Zn 銲點經 150°C 高溫儲存後之 SEM 圖及反應層組織	49
圖 4-7 介金屬化合物厚度與 150°C 高溫儲存時間關係圖(a)總厚度	54
圖 4-7 介金屬化合物厚度與 150°C 高溫儲存時間關係圖(b)Cu ₆ Sn ₅	54
圖 4-7 介金屬化合物厚度與 150°C 高溫儲存時間關係圖(c)Cu ₃ Sn	54
圖 4-8 介金屬化合物厚度與 150°C 高溫儲存時間平方根之關係圖(a)總厚度	55
圖 4-8 介金屬化合物厚度與 150°C 高溫儲存時間平方根之關係圖(b)Cu ₆ Sn ₅	55
圖 4-8 介金屬化合物厚度與 150°C 高溫儲存時間平方根之關係圖(c)Cu ₃ Sn	55
圖 4-9 介金屬化合物生長示意(a)Cu ₆ Sn ₅ (b)Cu ₃ Sn	56
圖 4-10 Sn-0.7Cu-xZn 合金銲點之平均強度比較	60
圖 4-11 Sn-0.7Cu-xZn 合金銲點強度與高溫儲存時間關係	60
圖 4-12 Sn-0.7Cu 銲點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖	61
圖 4-13 Sn-0.7Cu-0.05Zn 銲點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖	63
圖 4-14 Sn-0.7Cu-0.5Zn 銲點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖	65
圖 4-15 Cu ₃ Sn 厚度與銲點強度及破斷形態關係圖	67

第一章 緒論

錫鉛合金的技術早在西元前 1350 年就被用來作為鐸料的使用 [1]，到目前為止已經廣泛運用在電子、電信、汽車及航太工業等上面，這是因為錫鉛合金有適當的熔點(183°C)，以及低價的材料成本、優異的鐸接性、抗氧化性、更有良好的物性、電性和機械性質等…。

然而近年來由於相關研究指出含鉛材料對於人體的健康，以及生態環境具有嚴重的危害，因此，引起世界各國對含鉛產品之使用和回收的重視，紛紛制定相關法令和律法進行限制和控管。其中，歐盟的有害物質限用指令(Restriction of Hazardous Substances, RoHS)於 2007 年 7 月 1 日起正式實施，對於含鉛、鎘、汞、六價鉻與兩種溴系耐燃劑，聚溴聯苯與聚溴二苯醚之產品已無法輸入歐盟所屬會員國 [2]，此項指令對於以電子代工為主的台灣來說其衝擊十分巨大，不論是上游的材料供應商，以及中下游的元件組裝和系統組裝影響甚鉅，因此，推行無鉛化技術和材料的開發更是刻不容緩。

在無鉛鐸錫材料的選用方面，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 合金已廣泛使用於各種電子構裝產品中。此外 Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Zn 等無鉛鐸錫合金亦有相關的應用。然而這些無鉛鐸錫合金還是有些許的缺點，因此無法全面取代錫鉛合金，如 Sn-Ag-Cu 合金因熔點較錫鉛合金為高，且

材料中含有貴金屬 Ag，其材料成本直接影響無鉛製程成本。而材料成本僅為 Sn-Ag-Cu 合金約 60% 之 Sn-Cu 合金，雖具有成本上的優勢以及良好的耐熱疲勞性，然而，由於 Sn-Cu 合金的熔點較高、潤濕能力較差以及強度方面均有其缺陷存在，因此使其應用受到限制。

因此，近年來許多研究學者無不竭盡所能的找尋真正取代錫鉛合金的材料或嘗試改善無鉛鉛錫合金的性能。其中，為了改善無鉛鉛錫的各種性能，最常使用的方式為在合金中添加微量元素來加以改善，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，以及降低合金之熔點等。相關研究指出在鉛錫合金中添加 Zn 元素有助於機械性能的提升，如將 1% Zn 加入 Sn-3.5Ag 合金中，除了可提高強度與韌性外，還可提升其抗潛變性能[3]。此外，鋅或者是其氧化物對人體的毒性與傷害都比鉛和其化合物為低。再者，Zn 的價格便宜符合經濟性的考量。

故本研究以目前業界常用且具有低材料成本優點的 Sn-0.7Cu 合金為基礎材料探討微量 Zn 元素對 Sn-0.7Cu 合金之界面反應及接合性能的影響。研究中以 Sn-0.7Cu 合金為基礎材料，分別添加 0.05 wt.% 及 0.5 wt.% 的 Zn 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 高溫儲存實驗及鉛點拉伸試驗，以評估其接合強度及可靠度。

第二章 文獻探討

2.1 無鉛鉛錫合金發展趨勢

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、銲接性質優異，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年的美國人體內含Pb量(1500×10^{-4} 克)為史前人類(3×10^{-4} 克)的500倍。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，禁止以含Pb銲料來銲接。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，預計在2006年7月1日前將Pb從消費性電子產品中完全排除。因此，無鉛鉛錫合金之研發已成為目前的重要課題。

2.1.1 電子構裝技術

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。其主要功能有傳遞能量(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) [4]。

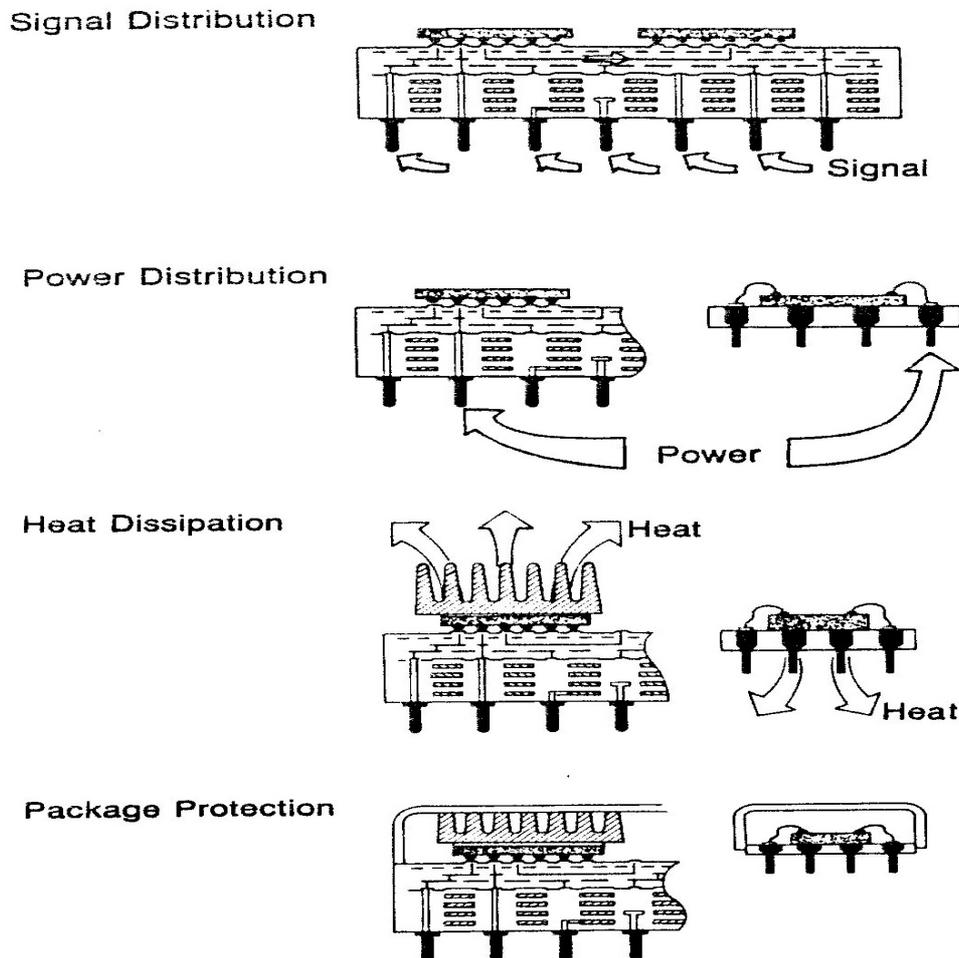


圖2-1 電子構裝的功能[4]

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(圖2-2)[5]：

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)：使用Sn-Pb、Au-Si共晶合金為鐸料，將晶片貼附於電路板上。通過Au線、Al線使晶片電極與電路板電路圖形上，對應的電極接合連接，如圖2-3 [6]。
- (2) 捲帶式自動接合(Tape Automated Bonding, TAB)：將軟性覆銅有機薄帶，經蝕刻形成帶有內側端子和外側端子的引線圖形，經熱壓使晶片凸塊與內側端子相連接，成形切斷後，使外側端子與電路板上對應的鐸盤相連接，如圖2-4 [6]。
- (3) 覆晶接合(Flip Chip Bonding)：在晶片的電極上形成鐸料凸塊，晶片覆晶，使凸塊與電路板電路圖形上對應的電極鐸盤之鐸料連接，如圖2-5 [6]。

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：

- (1) 引腳插入型(Pin Through Hole, PTH)：將引腳式構裝元件插入電路板(Printed Circuit Board, PCB)導孔中，再以鐸錫材料接合及固定，使用之接合製程技術為波鐸(Wave Soldering)，如圖2-6 [7]所示。
- (2) 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 [7]所示。

3. 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。
4. 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。

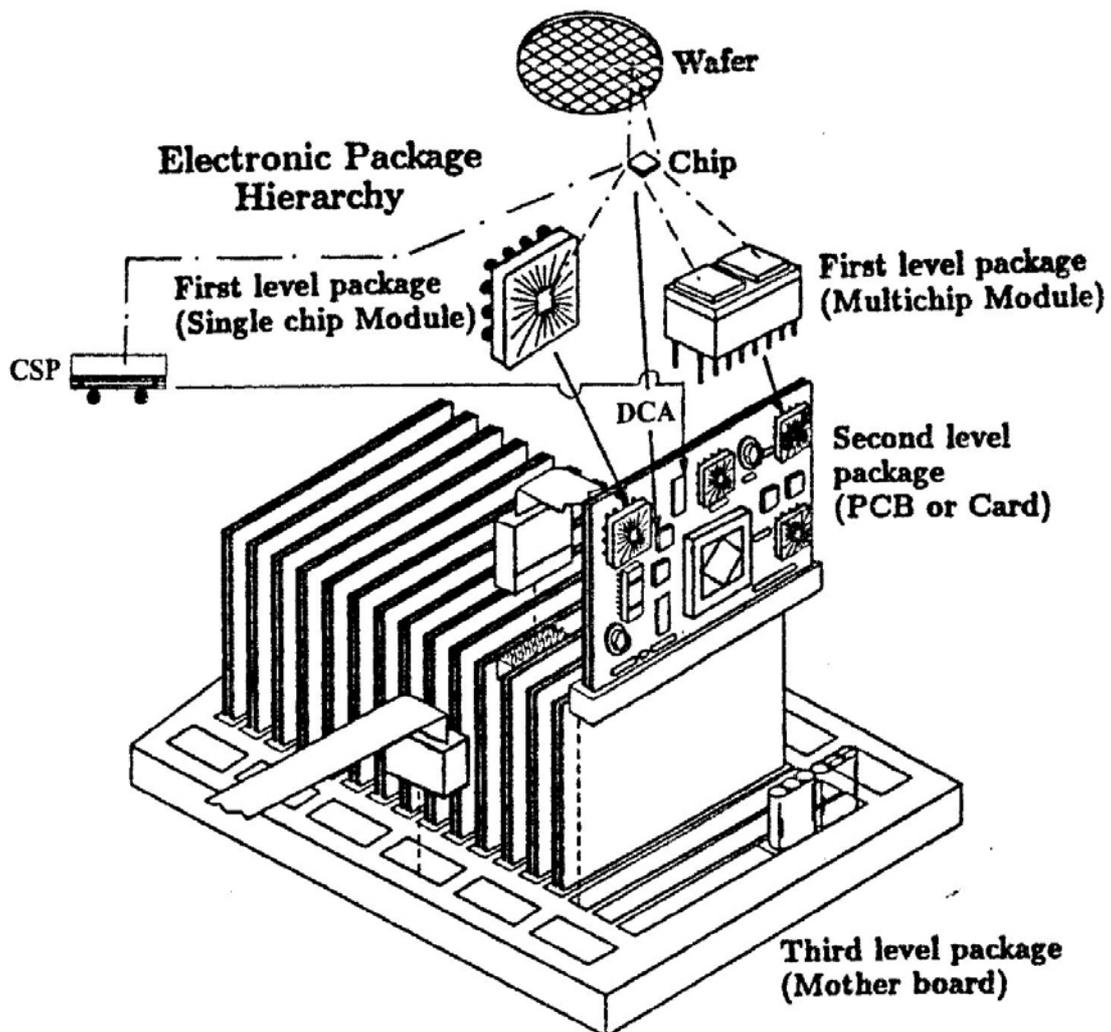


圖2-2 電子構裝製程的層次分類[5]

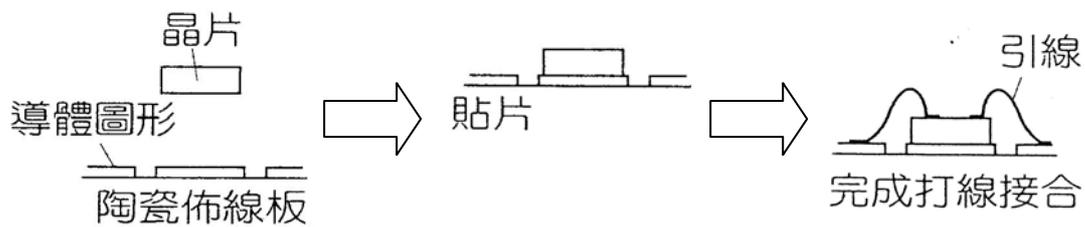


圖2-3 打線接合示意圖[6]

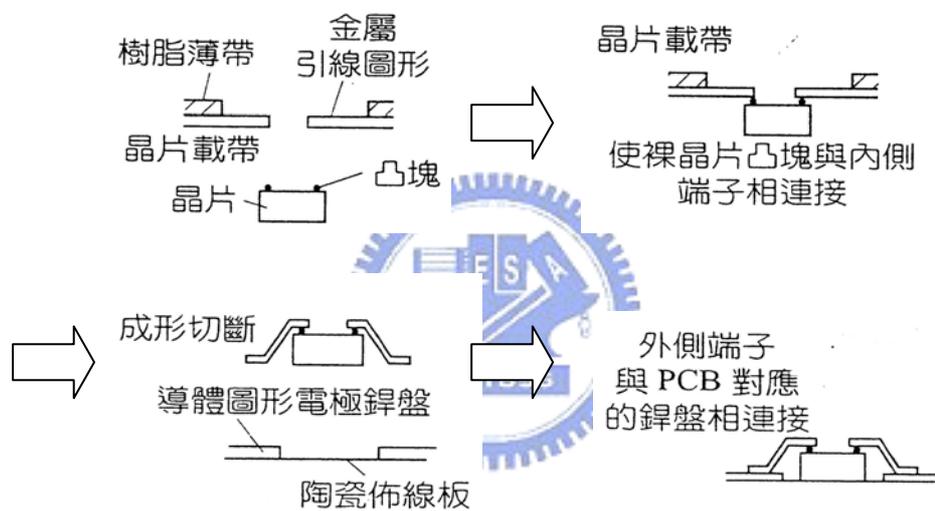


圖2-4 捲帶式自動接合示意[6]



圖2-5 覆晶接合示意[6]

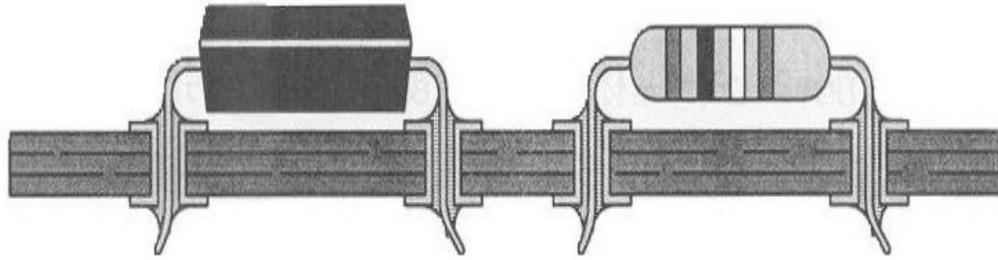


圖 2-6 PTH 構裝示意圖[7]

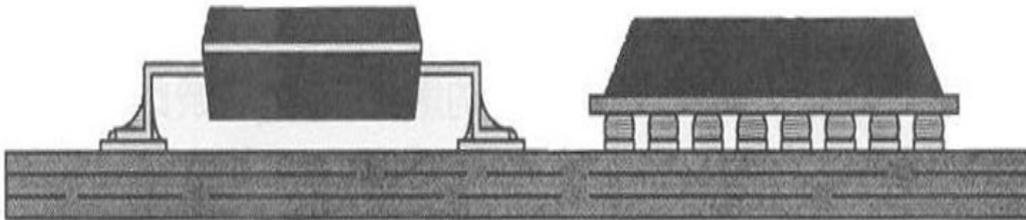


圖 2-7 SMT 構裝示意圖[7]

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、機械性質、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 50°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 ，詳細之錒錫合金基本性能，如表2-1所示[8~13]。

表 2-1 常見鉛錫合金基本性能表[8~13]

鉛錫合金	熔點溫度(°C) T _s (T _l)	表面張力 (mN/m)		密度 Density (g/cm ³)	熱膨脹 系數 (CTE) (10 ⁻⁶ /K ,20°C)	電阻係數 Resistivity (μΩ-cm)	熱傳導 係數 (W/m-K ,85°C)	拉伸 應力 (MPa)	剪應 力 (MPa)
		air	N ₂						
Sn-37Pb	183	417	464	8.4	25	10	50	31~46	28.4
Bi-26In-17Sn	79								
Bi-40Cd	144								
Bi-32In	109								
Bi-66In	72								
In-3Ag	143								
In-10Ag	237								
100Sn	232			7.3	26	10.1	73		
Sn-3.5Ag	221	431	493	7.36	30	12.3	33	55	
Sn-25Ag-10Sb	233								
Sn-58Bi	138	319	349	8.7	15	30	21	45~80	48.3
Sn-45Bi-3Sb	139(138)								
Sn-32Cd	177								
Sn-0.7Cu	227	491	461						
Sn-4Cu-0.5Ag	216(222)								
Sn-42In	120(145)								
Sn-52In	120			7.3	20	14.7	34	11.9	11.2
Sn-2Mg	200								
Sn-5Sb	238(240)	468	495		27		28	33.6	318
Sn-5Sb-10Bi	192(232)								
Sn-9Sn	198	518	487						
Sn-9(Zn-5Al)	197								
Sn-9Zn-5In	188								

T_s:solidus temperature

T_l:liquidus temperature

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[14]。少量的雜質添加亦會對潤濕行為產生很大的影響[15]。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鍍錒錫性。添加Pd會降低其潤濕時間；而添加Sb及As則增加潤濕時間[16]。

在構裝過程中，錒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，液態錒錫材料和固態材料(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} 為液態錒錫與固態材料之間表面張力； γ_{gl} 則為液態錒錫在環境氣氛下的表面張力。一般定義接觸角接近 0° 為完全潤濕(Perfect Wetting)， 0° 到 30° 為良好潤濕(Good Wetting)， 30° 到 90° 為不良潤濕(Bad Wetting)，超過

90°則為不潤濕(Nonwetting)。

2.2.3 熱膨脹係數

錒錫合金連接不同元件材料，錒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[17]。若錒錫與基材(如Cu與Fe-42Ni)有相近的熱膨脹係數，則其應力與應變較小[9]。

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，剪力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[18]。
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)：伸長率是錒

錫的重要性質之一，因為韌性較佳的鉛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[19]。

4. 拉伸性能：當基板彎曲時，鉛點可能遭受拉伸應力作用，為確保鉛點能承受拉伸變形而不失效，鉛錫材料的拉伸強度、降伏強度以及楊氏係數則為一個重要的參考指標。伸長率也是鉛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

鉛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。當鉛錫與基材結合時，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[20]。

2.2.6 表面張力

不同的基板其與鉛錫間的界面張力亦不同。鉛錫的表面張力會隨著添加的元素及含量而異。鉛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鍍錫，都會影響鍍錫的可靠度。在電子工業中，與鍍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鍍錫與基材界面生成，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[11]，這些介金屬化合物主要是 Cu_3Sn 及 Cu_6Sn_5 。Sn-Ag鍍錫合金[21]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[22]，經過長時間時效作用，則會生成Cu-Sn介金屬化合物。
2. 在熔融鍍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形態析

出。例如50°C時1.0 wt.%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[23]。

- (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NO₂、H₂S和Cl₂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 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)。在鋅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(Scallop-Shaped)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，以下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，D₀ 為擴散係數常數，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2-7 式帶入2-5 式與2-6 式中可以得到：

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

因為lnA²D 為一常數，故以lnK_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。此外在鐳錫界面反應中，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 無鉛鐳錫合金系統

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鐳接，一般常應用在汽車工業等鐳接工作溫度較高的情況。Sn-Cu合金系統的無鉛鐳錫合金中，Cu的含量通常都不會超過3 wt.%，若是含Cu量超過3 wt.%時液相線會急速上升，造成兩相區寬度快速增加，因此超過3 wt.%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鐳錫合金差，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錫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鐳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5 wt.%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5 wt.%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銲接環境，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[24]，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[25]。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[26]。

2.4.4 無鉛鉛錫合金發展

近十餘年來研究和努力，目前仍尚未有可以直接取代Sn-Pb鉛錫的無鉛鉛錫材料，不過有數種具有替代潛力的無鉛鉛錫合金組成，分別受到國際間各單位所推薦。整體而言，到目前為止，無鉛鉛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鉛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。

2.4.5 微量Zn元素添加對無鉛鉛錫合金的影響

無鉛鉛錫合金中添加微量Zn元素之相關研究方面，在Sn-Ag-Cu共熔合金中添加微量的Zn元素，可以發現微量的Zn元素有效的降低 Cu_3Sn 及 Ag_3Sn 等介金屬化合物在Cu基地的產生，並且改變介面反應的微結構組織[27]，如Cho, Kang, Shih, and Lee等人的研究報告完整的指出，當加入0.4 wt.%Zn元素到Sn-0.7Cu及Sn-3.8Ag-0.7Cu的共熔合金中，可有效的降低 Cu_3Sn 介金屬化合物的產生，並且抑制了鉛點中空孔的產生[28]。而在Sn-3.5Ag合金中添加Zn元素後，添加1.0 wt.%Zn元素可以提升降伏應力和最大拉伸應力，此外，雖然應變無法改善，但其熔點可由 221°C 下降為 217°C ；另一方面，添加0.5~1.0 wt.%Zn元素，可使 Ag_3Sn 化合物均勻細化而改善其機械性質，惟獨Zn元素增加至2.0 wt.%時，其 Ag_3Sn 顆粒為非均勻的分散且粗大化，造成應力集中而在鉛錫中形成裂痕，故其降伏應力較Sn-3.5Ag-(0.5~1.0)Zn為低[3]。此外，相關研究顯示添加Zn元素至Sn-0.7Cu共晶合金中雖然會產生 $\text{Cu}_{39}\text{Sn}_{11}$ 形成非常態的相平衡，並降低其合金的抗潛變性，但當加入0.5 wt.%的Zn形成的Sn-0.7Cu-0.5Zn合金後可大幅提昇合金的硬度及降伏應力[29]。

由上述微量元素對無鉛鉛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，分別微量添加對鉛錫合金性能有一定影響能力之Zn元素，探討微量Zn元素對Sn-0.7Cu合金界面反應層之生長行為及鉛點強度的影響，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。

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、迴錚...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2-2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。

表2-2 各項可靠度測試之方法及條件

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

第三章 實驗流程與方法

3.1 實驗步驟

本研究主要係探討 Sn-0.7Cu-xZn(x= 0 ,0.05 及 0.5 wt.%)無鉛錫錫合金對 Cu 基材之銲接性能與接合界面組織。其中，錫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 Sn-0.7Cu、Sn-0.7Cu-0.05Zn 及 Sn-0.7Cu-0.5Zn 三種合金之接合性能外，亦將接合試片置於 150°C 之溫度下，進行長時間高溫儲存實驗(High Temperature Storage 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。

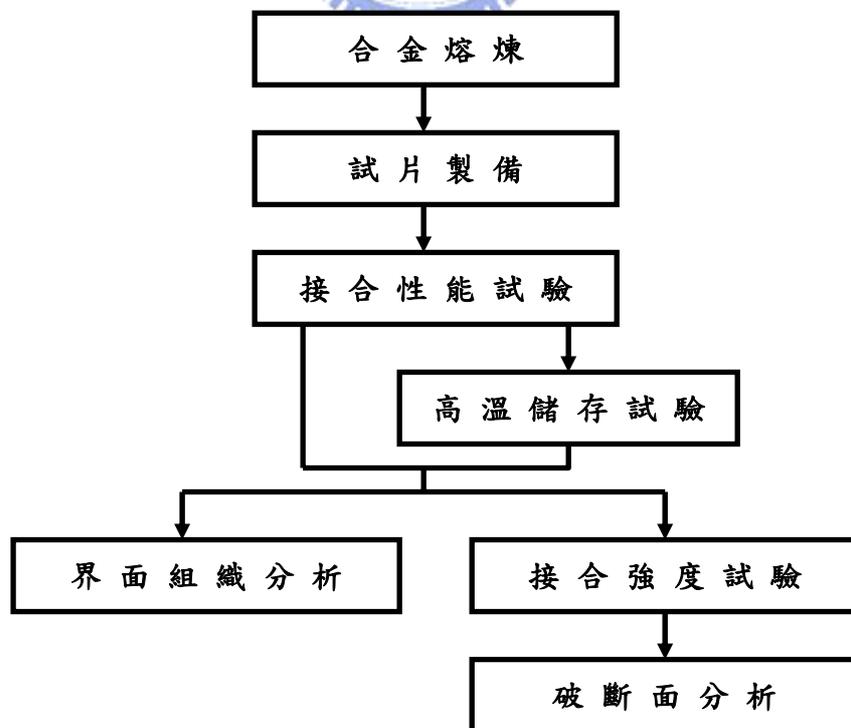


圖 3-1 實驗流程

3.2 合金製備

本研究所探討之 Sn-0.7Cu、Sn-0.7Cu-0.05Zn 以及 Sn-0.7Cu-0.5Zn 無鉛錒錫合金並非商用錒錫合金，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合金元素重量百分比，將 Sn、Cu、Zn 等純合金放入小型電熱爐中，熔製溫度為 350°C，待合金完全熔融後，均勻攪拌 1 小時。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。

3.3 錒接試片製備

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。錒接前先將錒錫合金置於錒爐中，並控制錒爐溫度為 270°C，使錒錫合金熔融。將完成前處理之銅線端面沾覆上 RMA 級助錒膏後，以固定夾具夾持，並以鐵片控制錒接間距(間距固定為 0.3mm)。將夾有銅線之固定夾具浸入熔融錒錫中進行錒接。浸入時間約 10 秒鐘，之後取出空冷。圖 3-2 為錒接試片示意圖。Cu 基材接合試棒完成後如圖 3-3 所示。

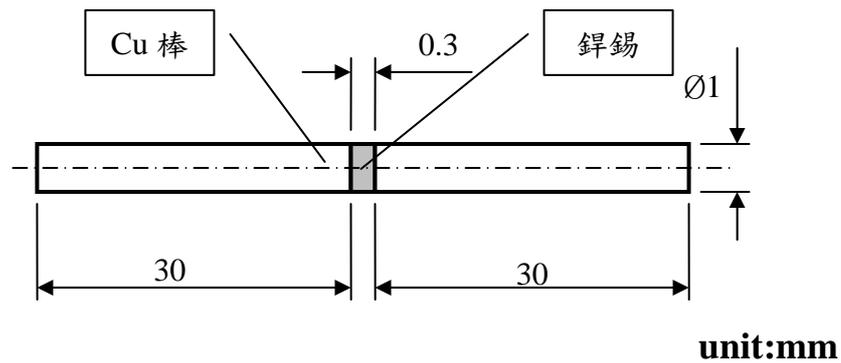


圖 3-2 銲接試片示意圖



圖 3-3 Cu 基材試棒接合後之實體照片

3.4 高溫儲存試驗(High Temperature Storage Test)

為了解 Sn-0.7Cu-xZn 合金(x=0, 0.05, 0.5 wt.%)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為 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。本實驗使用，廠牌為 YSC 之熱風循環烘箱來進行高溫儲存測試。圖 3-4 為熱風循環烘箱。



圖 3-4 熱風循環烘箱

3.5 接合界面顯微組織分析

為了觀察Zn元素加入，對銲接以及在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，以及Zn元素加入在接合面所形成之界面介金屬化合物，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。此外，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。本研究所使用的掃描式電子顯微鏡，廠牌JEO型號JSM-6360該機型同時配置能量分佈光譜儀，因此也可進行元素成份之定量分析。圖3-5為掃描式電子顯微鏡。



圖 3-5 掃描式電子顯微鏡設備

3.6 接合強度測試及破斷面分析

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。本實驗使用，廠牌 XYZTec 型號 Condor70-3 之微負荷拉伸試驗機來進行接合過後銲點測試。圖 3-6 為微負荷拉伸試驗機。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，藉以獲得銲點之破斷模式與行為。



圖 3-6 微負荷拉伸試驗機

第四章 實驗結果及討論

本研究主要係探討微量的Zn元素含量對Sn-0.7Cu-xZn無鉛鉛錫合金(x=0, 0.05, 0.5 wt.%)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，並且將試棒進行150°C 高溫儲存處理0~500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 錫點界面分析

本研究中以 270°C 進行 Cu 基材試片之錫接，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 合金錫接界面組織分析

圖 4-1(a)為 Sn-0.7Cu 合金與 Cu 基材錫接後之界面顯微組織圖，其中，下方黑色部分為 Cu 基材，中間暗灰色層之區域則為界面反應層，上方淺灰色部區域則為錫錫區域。由圖中可知 Sn-0.7Cu 合金錫接後之界面反應層呈現扇貝狀之帶狀層，厚度約 1~2 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，由分析結果顯示，其界面反應層之成份組成含有 Sn、Cu 等元素，其組成之原子百分比分別為 Sn：47.06 at%；Cu：52.94 at%，且其 Sn：Cu 之比例趨近於 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 Cu 基材接合時所產生之界面反應相符，其他學者或專家稱之為 Cu_6Sn_5 介金屬化合物。

此外，以 EDS 分析錒錫區域之元素組成，分析結果顯示錒錫基地區域的成份組成為 100 at% 的 Sn，而錒錫區域中之島狀化合物(標示 B)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：46.97 at%；Cu：53.03 at%，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，且與界面反應層的組成相同，由此可知錒錫組織係由 Sn 基地+ Cu_6Sn_5 介金屬化合物所組成。

4.1.2 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金錒接界面組織分析

圖 4-2(a)為 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金與 Cu 基材錒接後之界面顯微組織圖，其中，下方黑色部分為 Cu 基材，中間暗灰色層之區域則為界面反應層，上方淺灰色部區域則為錒錫區域。由圖中可知 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金錒接後之界面反應層呈現扇貝狀之帶狀層，與 Sn-0.7Cu 合金錒點之界面反應層形態相似。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 4-2(b)為圖 4-2(a)中表示 A 之

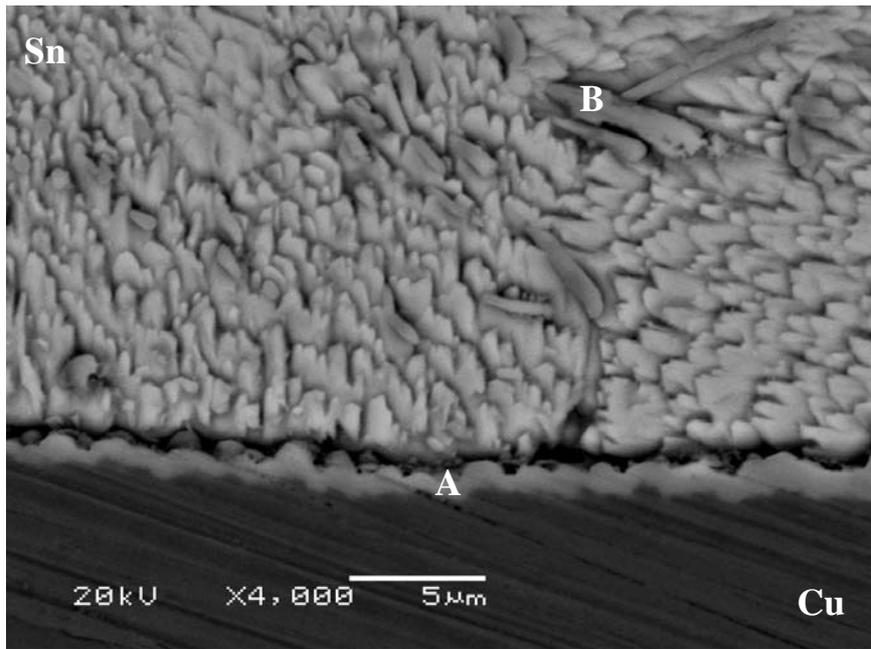
EDS 分析圖譜，由分析結果顯示，其界面反應層之成份組成含有 Sn、Cu、Zn 等元素，其組成之原子百分比分別為 Sn:47.05 at% ; Cu:48.94 at% ; Zn:4.01 at% ，其中，界面反應層之 Sn 和 Cu 元素含量的比例與 Sn-0.7Cu 合金銲點所形成之 Cu_6Sn_5 介金屬化合物極為相近，但可分析得 Zn 元素的存在。根據 Kang 及 Cho 等人[27][28]於 Sn-Ag-Cu 和 Sn-Cu 合金中添加 Zn 元素與 Cu 基材接合後之界面組織的研究中，使用掃描式電子顯微鏡、聚焦離子束(Focus ion beam, FIB)以及穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)對界面反應層進行結構與組織的分析顯示，Sn-Ag-Cu 和 Sn-Cu 合金中添加 Zn 元素並不改變界面反應層的結構，仍以 Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 介金屬化合物為主。相關研究亦指出，Cu 在 150°C 溫度下可以固溶高達 30 wt.% 的 Zn，因此，使用 EDS 分析時可以在界面反應層中分析得 Zn 元素的存在。

此外，以 EDS 分析銲錫區域之元素組成，分析結果顯示銲錫基地區域的成份組成為 100 at% 的 Sn，而銲錫區域中之島狀化合物(標示 B)則由 Sn、Cu 及 Zn 所組成的 Sn-Cu-Zn 化合物，此化合物之組成分別為 Sn:46.11 at% ; Cu:49.57 at% ; Zn:4.32 at% ，與界面反應層的組成相近，仍為 Cu_6Sn_5 介金屬化合物。由此可知銲錫組織係由 Sn 基地+ Cu_6Sn_5 介金屬化合物所組成。

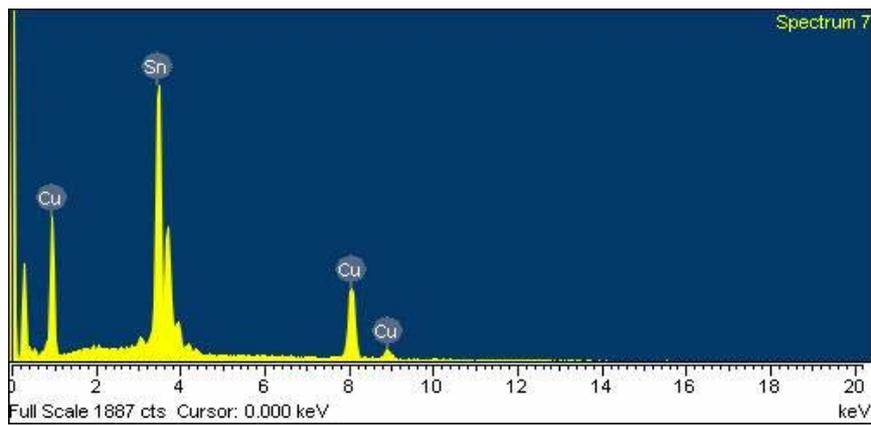
4.1.3 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金銲接界面組織分析

圖 4-3(a)為 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金與 Cu 基材銲接後之界面顯微組織圖，其中，下方黑色部分為 Cu 基材，中間暗灰色層之區域則為界面反應層，上方淺灰色部區域則為銲錫區域。由圖中可知 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金銲接後之界面反應層呈現扇貝狀(Scallop-Shaped)之帶狀層，本研究以 EDS 對界面反應層進行成份分析，圖 4-3(b)為圖 4-3(a)中表示 A 之 EDS 分析圖譜，由分析結果顯微，其界面反應層之成份組成含有 Sn、Cu、Zn 等元素，其組成之原子百分比分別為 Sn：44.77 at%；Cu：51.00 at%；Zn：4.23 at%，其中，界面反應層之 Sn 和 Cu 元素含量的比例與 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金於銲接後的銲點界面反應相同，為 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，且在界面反應層中可以分析得 Zn 元素的存在。

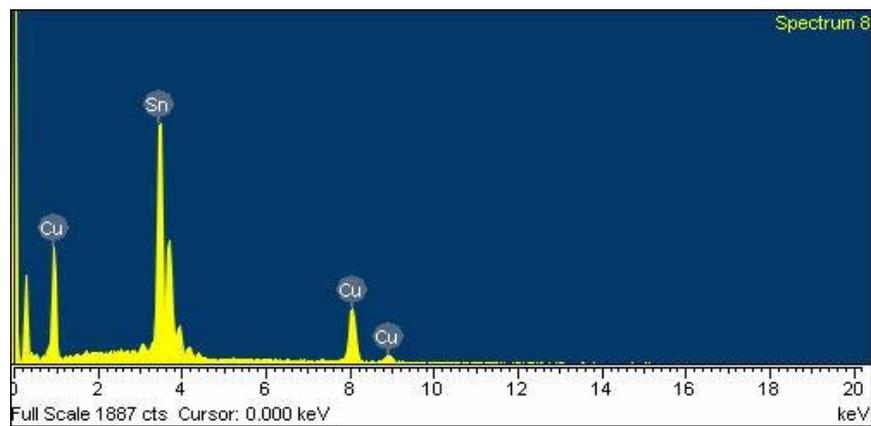
此外，以 EDS 分析銲錫區域之元素組成，分析結果顯示銲錫基地區域的成份組成為 100 at% 的 Sn，而銲錫區域中之島狀化合物(標示 B)則由 Sn、Cu 及 Zn 所組成的 Sn-Cu-Zn 化合物，此化合物之組成分別為 Sn：46.54 at%；Cu：48.78 at%；Zn：4.68 at%，與界面反應層的組成相同，仍為 Cu_6Sn_5 介金屬化合物。由此可知銲錫組織係由 Sn 基地+ Cu_6Sn_5 介金屬化合物所組成。



(a)

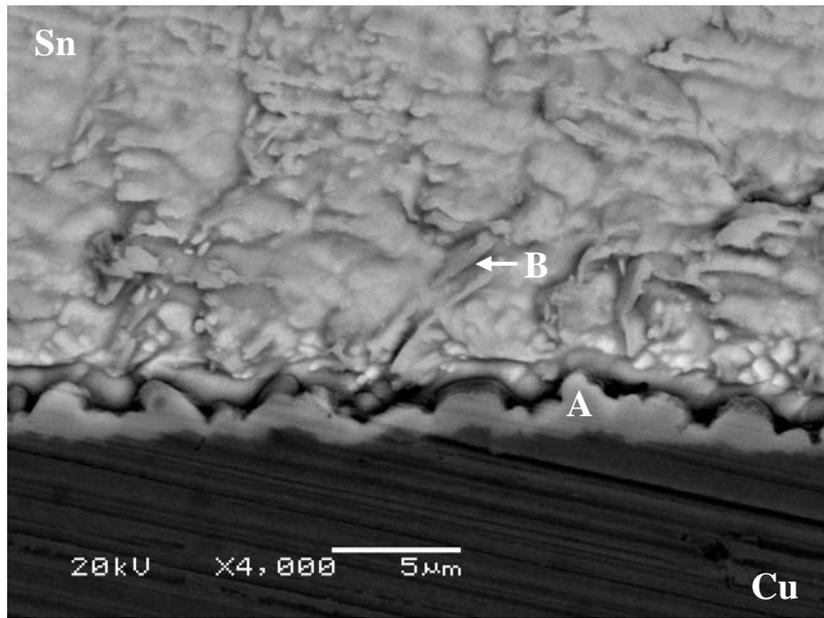


(b)

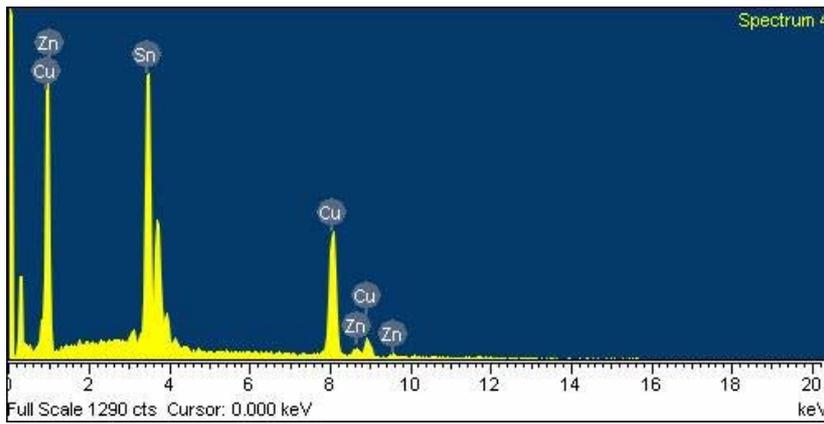


(c)

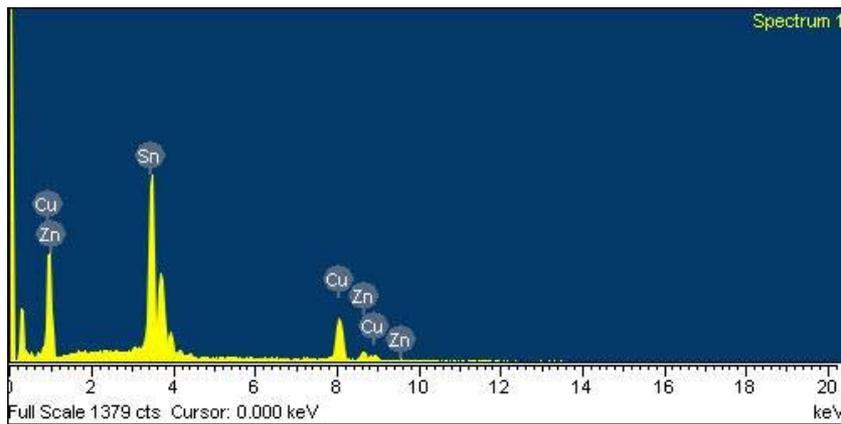
圖 4-1 Sn-0.7Cu 錫點之界面反應區域(a)SEM 圖，(b)標示 A 之 EDS 分析圖，
(c)標示 B 之 EDS 分析圖



(a)

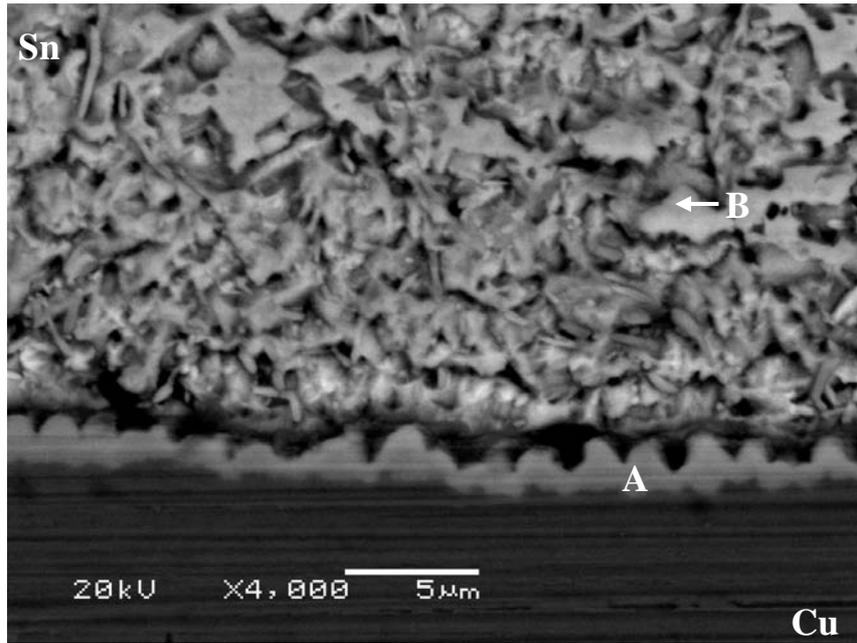


(b)

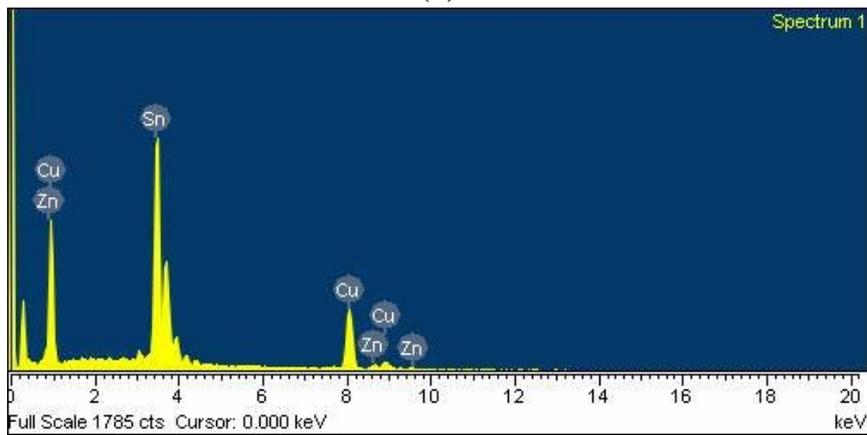


(c)

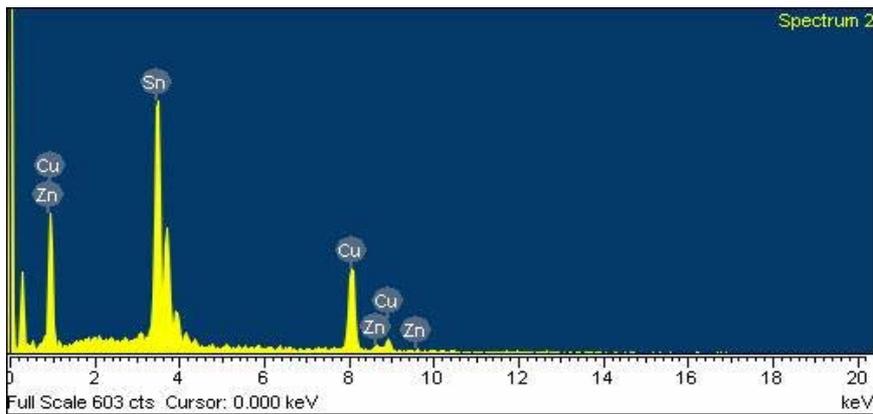
圖4-2 Sn-0.7Cu-0.05Zn錫點之界面反應區域(a)SEM圖，(b)標示A之EDS分析圖，
(c)標示B之EDS分析圖



(a)



(b)



(c)

圖4-3 Sn-0.7Cu-0.5Zn錫點之界面反應區域(a)SEM圖，(b)標示A之EDS分析圖，
(c)標示B之EDS分析圖

4.2 高溫儲存處理對銲點界面組織分析

本研究中為探討高溫儲存處理對Sn-0.7Cu-xZn合金銲點之界面反應層組織的影響，將銲接後之試片置於150°C溫度中，施以25~500小時高溫儲存處理後，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。

4.2.1 Sn-0.7Cu 合金銲點高溫儲存處理界面組織分析

圖 4-4 為 Sn-0.7Cu 合金與 Cu 基材銲接後，經 150°C 高溫儲存 25~500 小時後之界面 SEM 顯微組織圖及反應層組織圖，其中，當試片經 150°C 高溫儲存處理 25 小時後，界面反應層之形態仍保持為扇貝狀，但其厚度略較銲接後之試片為增加。經 EDS 分析後，界面反應層之組織為 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，亦與銲接後之組成相同。高溫儲存處理 100 小時後，界面反應層之厚度則持續增加，但是反應層之組織仍為 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，並無其他新形成之化合物出現。

當高溫儲存處理之時間延長至 300 小時後，界面反應層的形態逐漸由扇貝狀轉變為平坦狀，且厚度亦隨著高溫儲存處理時間增加而增厚。此外，在 Cu_6Sn_5 介金屬化合物層與 Cu 基材之間出現一層極薄之化合物層，此層經 EDS 分析後，與 Cu_6Sn_5 介金屬化合物層之組成相似，亦由 Sn 及 Cu 所構成，且其 Sn : Cu 之比例趨近於 1 : 3，此比

例與其他學者研究 Sn-Ag-Cu 或 Sn-Cu 合金與 Cu 基材進行接合後，再經高溫儲存處理，所觀察到的 Cu_3Sn 介金屬化合物之比例相同。當高溫儲存處理延長至 500 小時後，由 SEM 圖中可以發現界面反應層仍呈現平坦狀，整體反應層厚度略為增加，此外， Cu_3Sn 介金屬化合物層之厚度則較 300 小時之試片明顯增厚。

整體而言，Sn-0.7Cu 合金於銲接後以及經 150°C 高溫儲存 25~100 小時後，其界面反應層由扇貝狀 Cu_6Sn_5 介金屬化合物所構成。當高溫儲存處理延長至 300~500 小時後，於 Cu_6Sn_5 介金屬化合物層與 Cu 基材之間可以觀察至 Cu_3Sn 介金屬化合物的存在。此外，界面反應層中的 Cu_6Sn_5 及 Cu_3Sn 介金屬化合物均會隨著高溫儲存時間的增加而增厚。此外，在高溫儲存處理 500 小時後之試片界面反應層中可以觀察到，在 Cu_6Sn_5 及 Cu_3Sn 介金屬化合物交界處附近出現許多孔洞，此類孔洞與其他學者[31]探討 Sn-Ag-Cu 或 Sn-Cu 合金與 Cu 基材進行接合後，再經高溫儲存處理所發現的克肯多微孔 (Kirkendall Void) 相似，學者研究指出，克肯多微孔的形成係由於 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 Cu_3Sn 與 Cu_6Sn_5 介金屬化合物層中向銲錫擴散，而銲錫區域中的 Sn 元素卻無法等量由銲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，一

般形成於 Cu/Cu₃Sn 或 Cu₃Sn/Cu₆Sn₅ 之界面。此外，相關報導亦指出克肯多微孔的形成會造成銲點強度急速弱化的現象，而影響銲點的可靠度及強度[31]。

4.2.2 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金銲點高溫儲存處理界面組織分析

圖 4-5 為 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金與 Cu 基材銲接後，經 150°C 高溫儲存 25~500 小時後之界面 SEM 顯微組織圖及反應層組織圖，其中，當試片經 150°C 高溫儲存處理 25 小時後，界面反應層之形態仍保持為扇貝狀，但其厚度略較銲接後之試片為增加。經 EDS 分析後，界面反應層之組織為含有 Zn 元素之 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物，與銲接後之組成相同。高溫儲存處理 100 小時後，界面反應層之組織仍為 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物，並無其他新形成之化合物出現。

當高溫儲存處理之時間延長至 300~500 小時後，界面反應層的形態逐漸由扇貝狀轉變為平坦狀，且厚度亦隨著高溫儲存處理時間增加而增厚。但是界面反應層仍為 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物，並無其他界面化合物形成，此點與無添加 Zn 元素的 Sn-0.7Cu 合金銲點在 150°C 高溫儲存處理 300 小時後，於 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物與 Cu 基材之間可以觀察到 Cu₃Sn 介金屬化合物存在的結果有所不同。然而，與 Kang 及 Cho 等人[27][28]研究發現 Zn 元素添加於 Sn-Ag-Cu 和 Sn-Cu 合金中可抑制 Cu₃Sn 介金屬化合物的生成和成長的結果相符。

整體而言，Sn-0.7Cu-0.05Zn合金於銲接後以及經150°C高溫儲存25~100小時後，其界面反應層由扇貝狀且含有Zn元素之Cu₆Sn₅介金屬化合物所構成。當高溫儲存處理延長至300~500小時後，其界面反應層的形態則由扇貝狀逐漸轉變成平坦狀，但仍為Cu₆Sn₅介金屬化合物所構成。

4.2.3 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金銲點高溫儲存處理界面組織分析

圖 4-6 為 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金與 Cu 基材銲接後，經 150°C 高溫儲存 25~500 小時後之界面 SEM 顯微組織圖及反應層組織圖，其中，當試片經 150°C 高溫儲存處理 25 小時後，界面反應層之形態仍保持為扇貝狀，但其厚度略較銲接後之試片為增加。經 EDS 分析後，界面反應層之組織為含有 Zn 元素之 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物，與銲接後之組成相同。高溫儲存處理 100~300 小時後，界面反應層之組織仍為扇貝狀的 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物。當高溫儲存處理之時間延長至 500 小時後，界面反應層的形態逐漸由扇貝狀轉變為平坦狀，且厚度亦隨著高溫儲存處理時間增加而增厚。但是界面反應層仍為 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物，並無其他界面化合物形成，此點與 Sn-0.7Cu-0.05Zn 合金之銲點在 150°C 高溫儲存處理後之結果極為相似，亦證明 Zn 元素添加於 Sn-0.7Cu 合金中，可抑制銲點界面反應層在高溫儲存處理中形成對銲點強度及可靠度有不良影響之 Cu₃Sn 介金屬化合物的生成和成

長。

整體而言，Sn-0.7Cu-0.5Zn合金於銲接後以及經150°C高溫儲存25~100小時後，其界面反應層由扇貝狀且含有Zn元素之Cu₆Sn₅介金屬化合物所構成。當高溫儲存處理延長至500小時後，其界面反應層的形態則由扇貝狀逐漸轉變成平坦狀，但仍為Cu₆Sn₅介金屬化合物所構成。其界面反應層在高溫儲存環境下之變化與Sn-0.7Cu-0.05Zn合金極為相似。



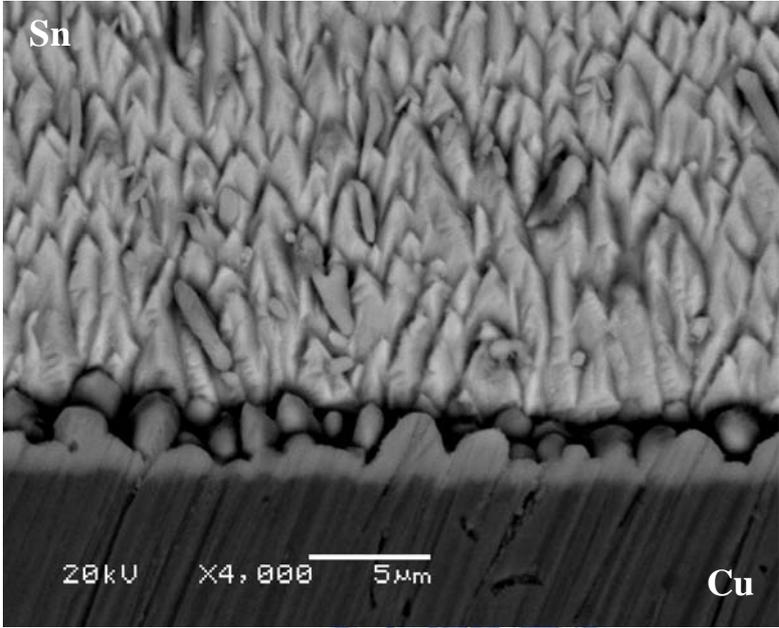
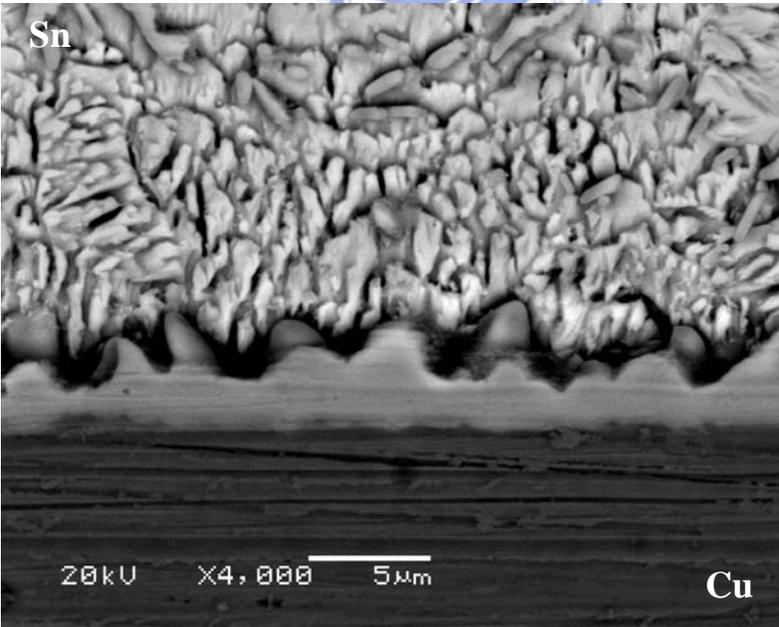
時間 (小時)	SEM圖	界面組織
25		Cu ₆ Sn ₅
100		Cu ₆ Sn ₅

圖 4-4 Sn-0.7Cu 錫點經 150°C 高溫儲存後之 SEM 圖及反應層組織

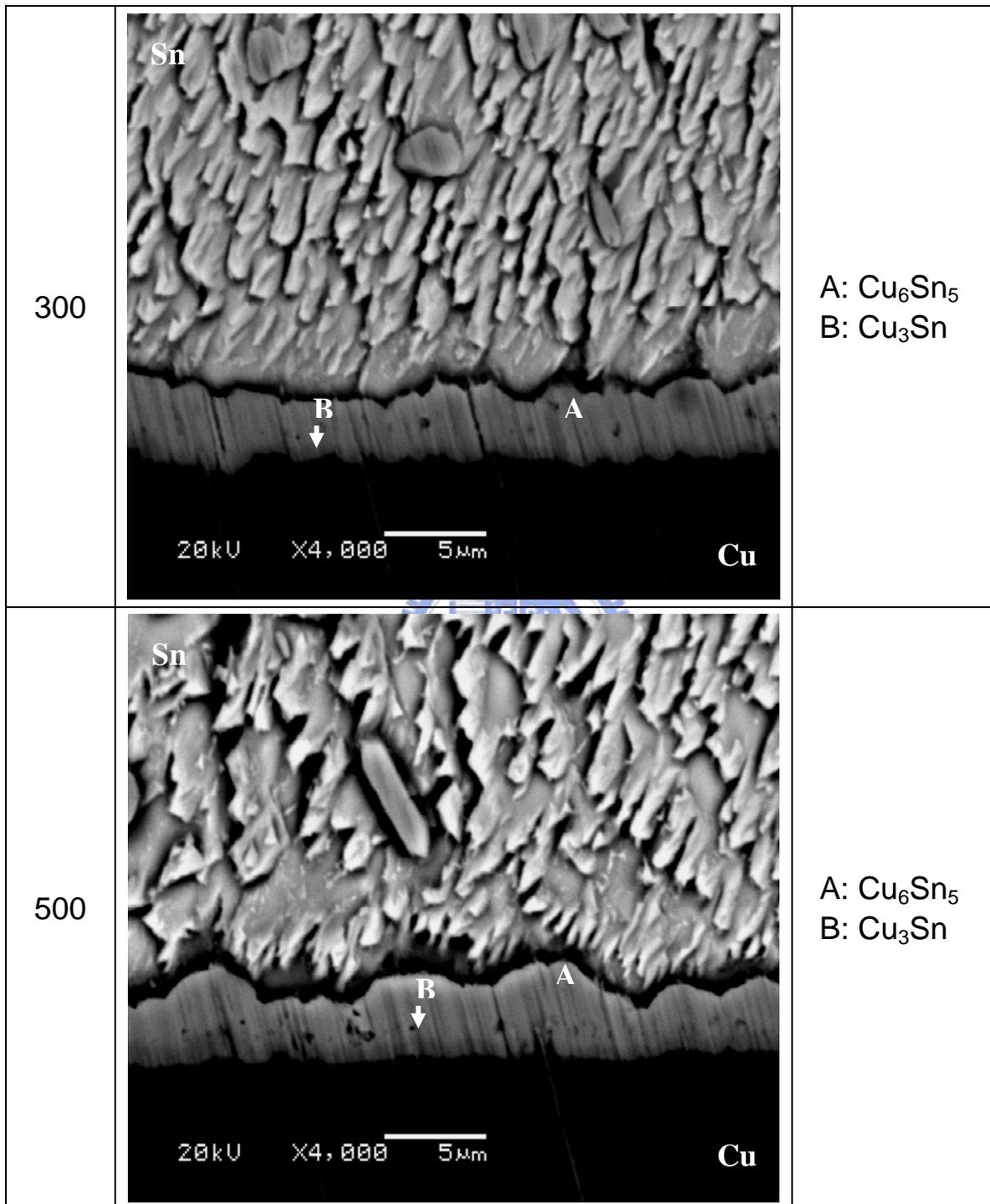


圖4-4 Sn-0.7Cu錫點經150°C高溫儲存後之SEM圖及反應層組織(續)

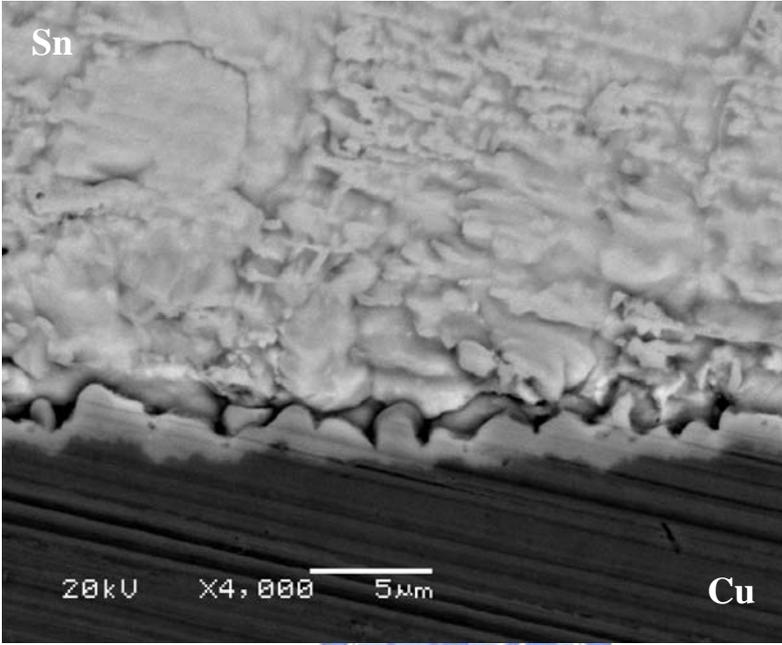
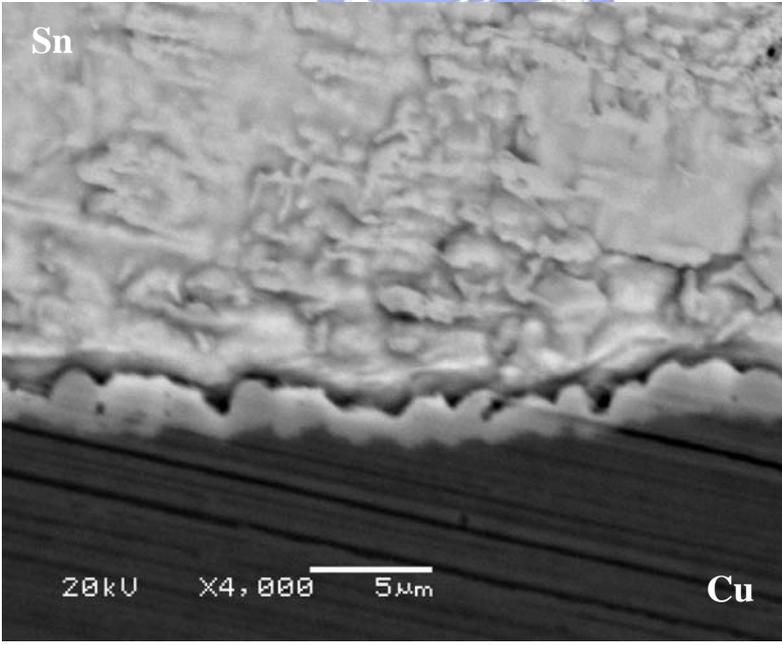
時間 (小時)	SEM圖	界面組織
25		Cu ₆ Sn ₅
100		Cu ₆ Sn ₅

圖 4-5 Sn-0.7Cu-0.05Zn 銲點經 150°C 高溫儲存後之 SEM 圖及反應層組織

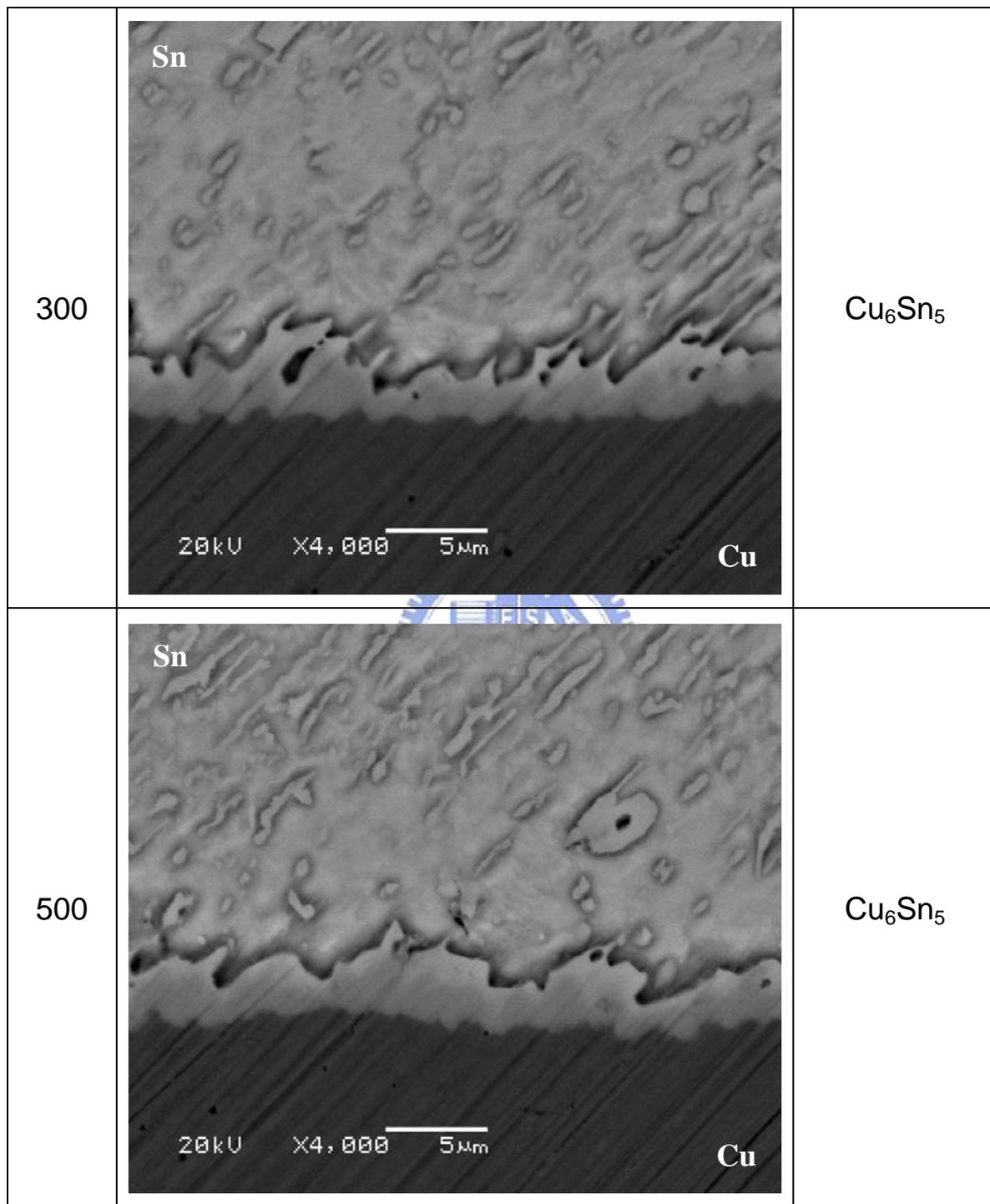


圖4-5 Sn-0.7Cu-0.05Zn錒點經150°C 高溫儲存後之SEM圖及反應層組織(續)

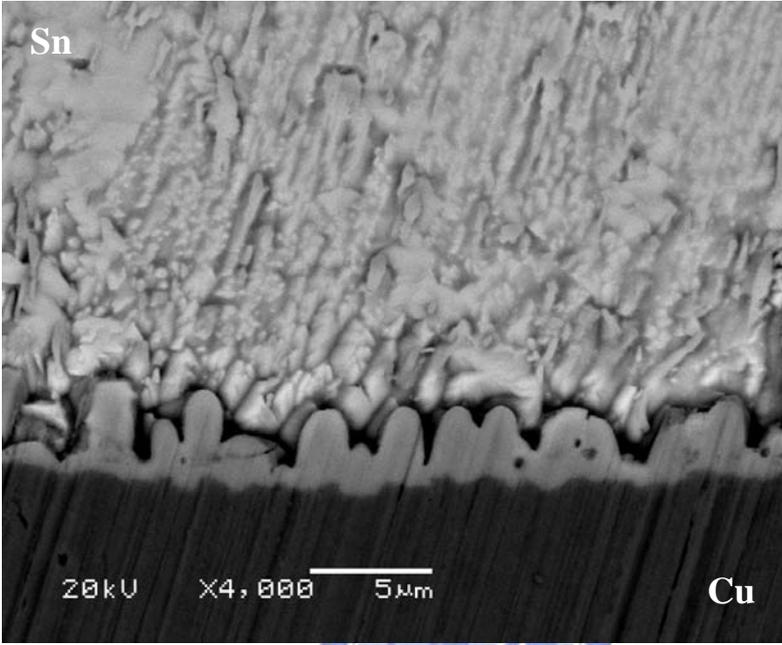
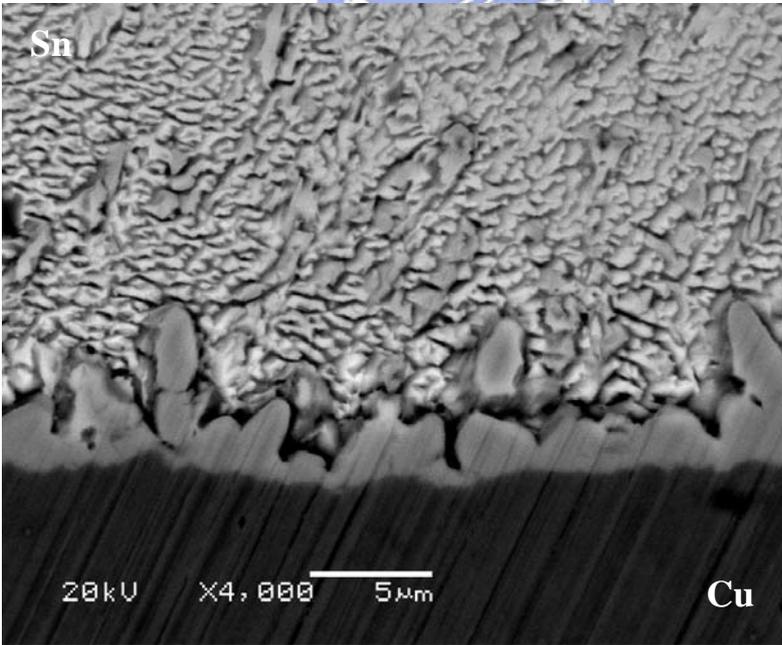
時間 (小時)	SEM圖	界面組織
25		Cu ₆ Sn ₅
100		Cu ₆ Sn ₅

圖 4-6 Sn-0.7Cu-0.5Zn 銲點經 150°C 高溫儲存後之 SEM 圖及反應層組織

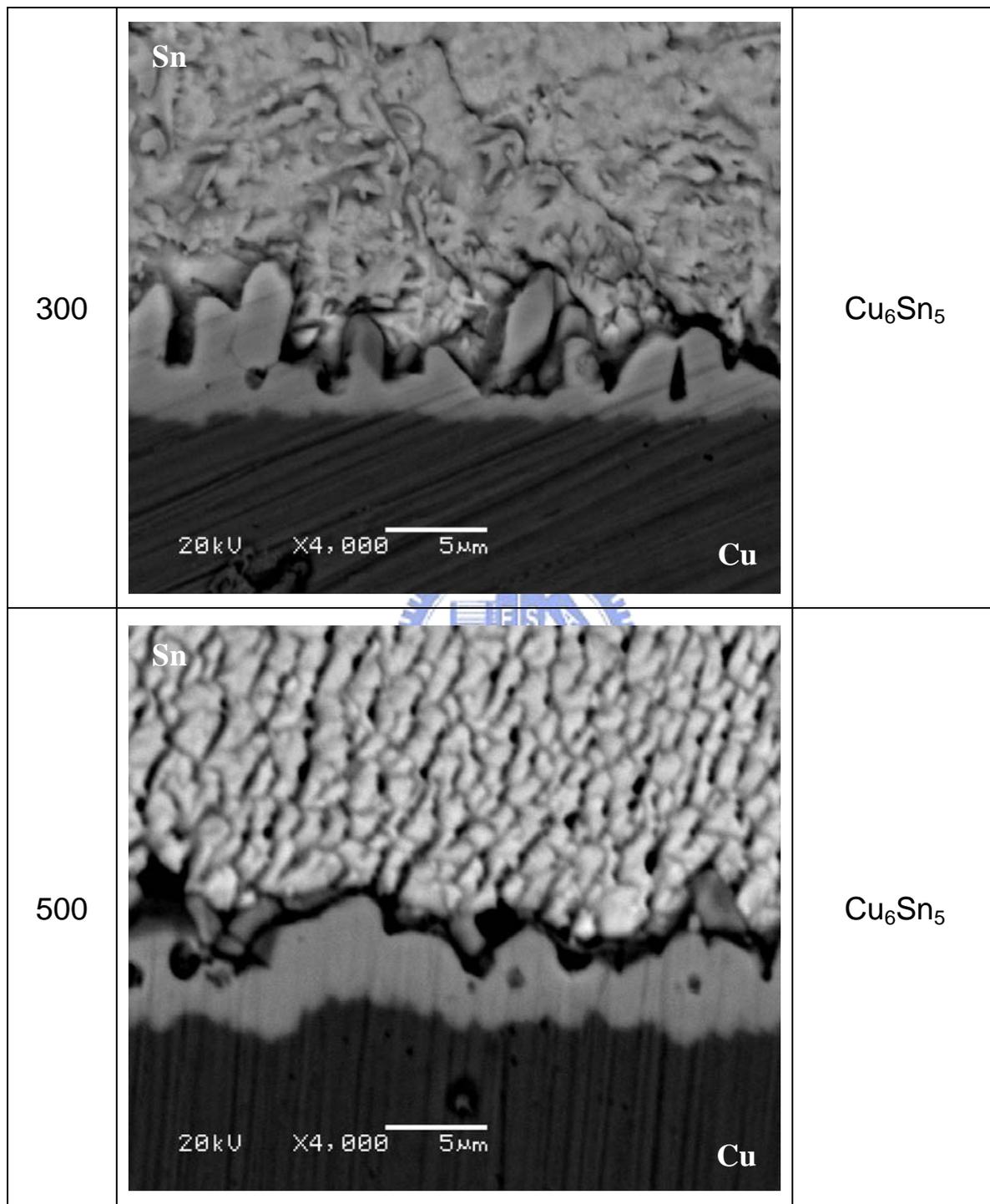


圖4-6 Sn-0.7Cu-0.5Zn錫點經150°C 高溫儲存後之SEM圖及反應層組織(續)

4.3 高溫儲存處理對界面反應層厚度的影響

圖 4-7 為綜合三種不同 Zn 含量的 Sn-0.7Cu-xZn 合金銲接後與經 150°C 高溫儲存處理後，其銲點界面反應層結構與厚度關係圖，由圖中可知 Sn-0.7Cu 合金在銲接後，其界面反應層主要由 Cu_6Sn_5 介金屬化合物所構成，厚度約為 1~1.5 μm 。當銲點經過 150°C 高溫儲存處理後，Sn-0.7Cu 合金銲點在 25~100 小時處理後，界面反應層仍為單一 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，但是當高溫儲存處理時間到達 300 小時，則在界面反應層中形成兩種不同的反應層，靠近銲錫處為 Cu_6Sn_5 ，在 Cu_6Sn_5 與 Cu 基材之間則為 Cu_3Sn 化合物。整體而言，隨著高溫儲存處理時間的增加，在 Sn-0.7Cu 合金銲點之界面反應層中，不無論是 Cu_6Sn_5 或 Cu_3Sn 介金屬化合物，其厚度都隨著高溫儲存處理時間增加而變厚。當 Sn-0.7Cu 合金中添加 0.05Zn 及 0.5Zn 後，其界面反應層厚度亦隨著高溫儲存時間的增加而增厚。然而，在本研究中，添加 Zn 元素之兩種合金，在 150°C 高溫儲存處理 500 小時後，其界面反應層均為單一的 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，沒有觀察到其他種類的化合物存在。

圖 4-8 綜合三種不同 Zn 含量的 Sn-0.7Cu-xZn 合金銲接後與經 150°C 高溫儲存處理後，其銲點界面反應層厚度與處理時間平方根之關係圖。其中， Cu_6Sn_5 或 Cu_3Sn 介金屬化合物之厚度與高儲存處理的時

間平方根呈線性關係，此結果顯示在本研究中三種不同合金之界面反應層生長為鉛錫合金與基材間的擴散行為。

整體而言，在本研究中 Sn-0.7Cu-xZn 合金(x=0,0.05,0.5 wt.%)在銲接後，界面反應層均為 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，而在 150°C 高溫儲存處理 300~500 小時後，僅有 Sn-0.7Cu 合金銲點中可以觀察到 Cu_3Sn 介金屬化合物存在於 Cu_6Sn_5 介金屬化合物層與 Cu 基材之間。圖 4-9 可以用來說明此一現象[32]。在銲接過程中，因為基材中大量 Cu 原子往液相的鉛錫中擴散，而先在接合界面上形成扇貝狀的 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，其生長示意如圖 4-9(a)所示[32]。隨著 150°C 高溫儲存處理時間的增加，界面反應層厚度會隨之增加。當延長高溫儲存時間後，由於 Cu 原子的擴散係數高於 Sn 原子的擴散係數，基材中的 Cu 元素擴散進入界面反應層中的速度高於 Sn 原子擴散進入界面反應層，因此，在靠近會形成高 Cu 含量的第二層介金屬化合物 Cu_3Sn 。然而，在 Sn-0.7Cu 合金中加入 0.05 及 0.5 wt.%Zn 元素之後發現，在凝固初期，介面上會先生成形成扇貝狀 Cu_6Sn_5 介金屬化合物但 Zn 元素會存在於反應的界面上，參與成核凝固過程，待凝固後進而形成 Cu_6Sn_5 ；之後 Zn 元素會往界面擴散，阻擋了鉛錫合金與基材間的固相/固相擴散，而延遲 Cu_3Sn 介金屬化合物生成，如圖 4-9(b)所示 [27][28]。因此，在本研究中將高溫儲存時間延長至 500 小時後，在

添加 Zn 元素的兩種合金鍍點中仍無法觀察到 Cu_3Sn 介金屬化合物生成，由此可知 Zn 元素的添加雖然會增加介金屬的厚度，但會抑制 Cu_3Sn 成長，具穩定界面反應層組織之能力，有助於提升合金鍍點的高溫信賴性。



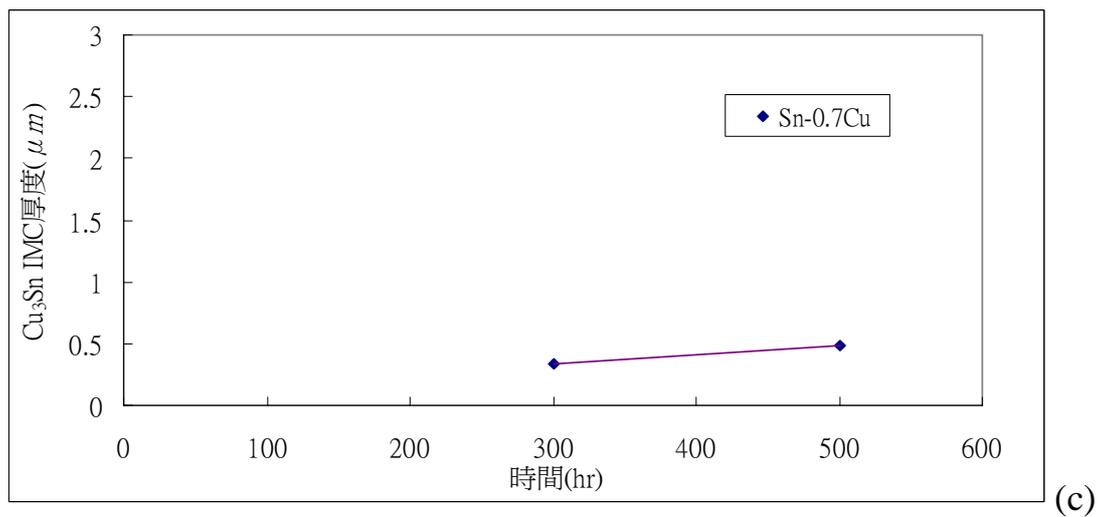
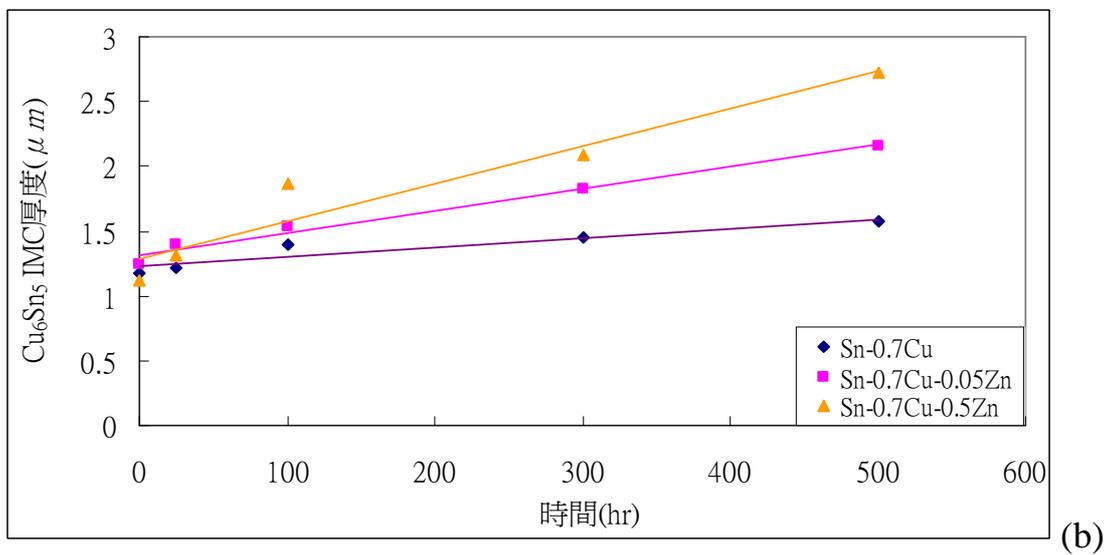
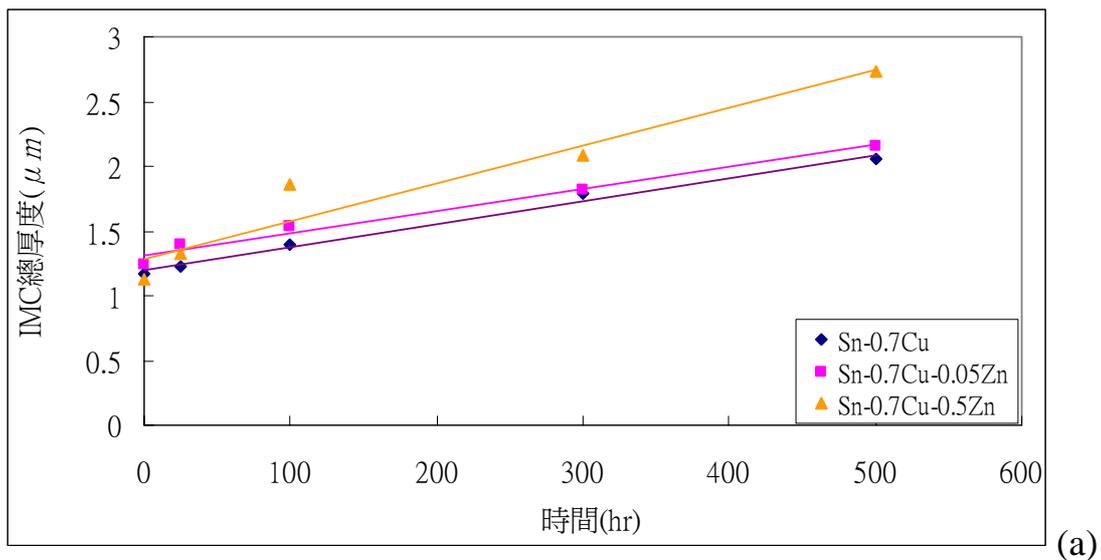
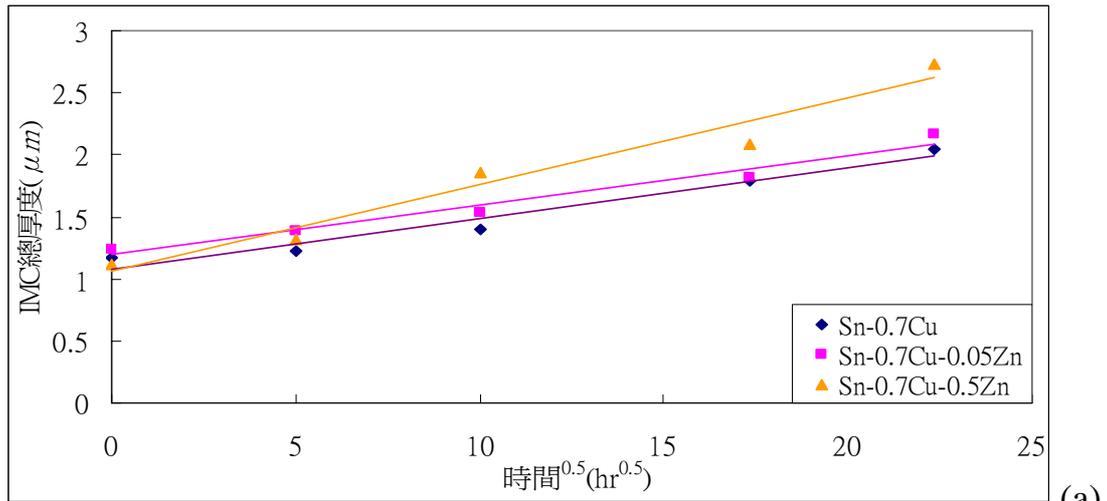
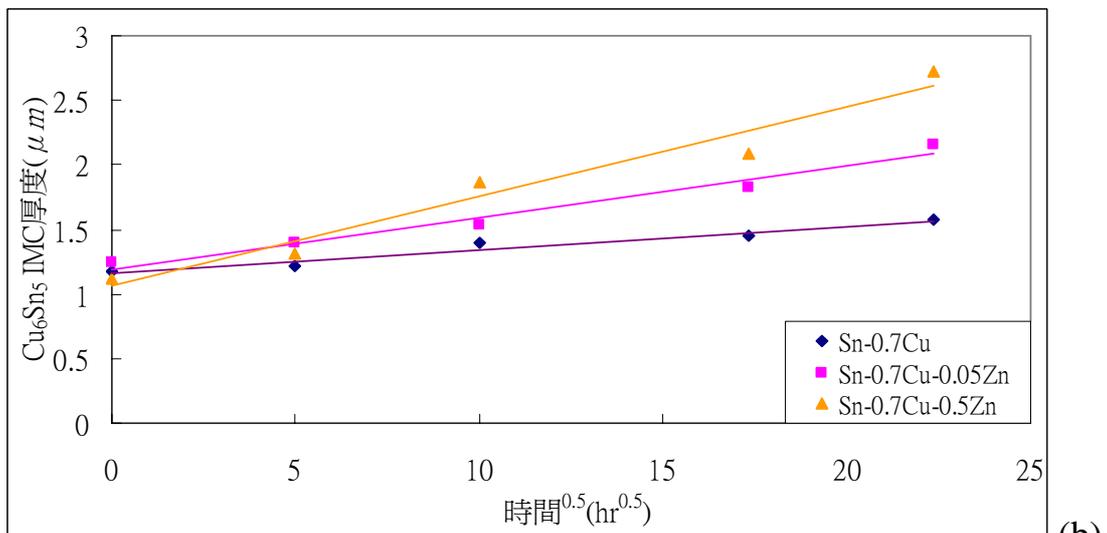


圖4-7 介金屬化合物厚度與150°C 高溫儲存時間關係圖

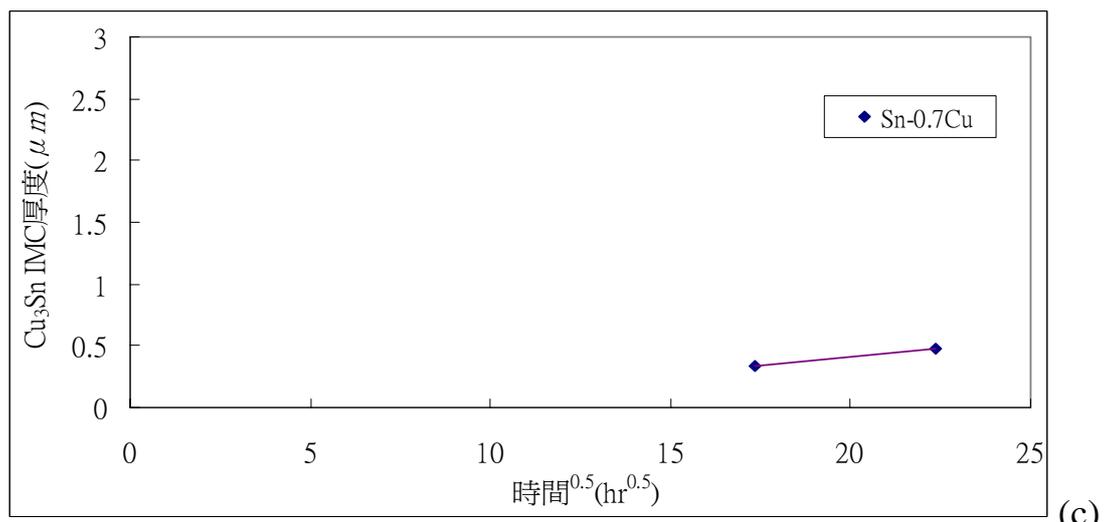
(a)總厚度、(b)Cu₆Sn₅、(c)Cu₃Sn



(a)



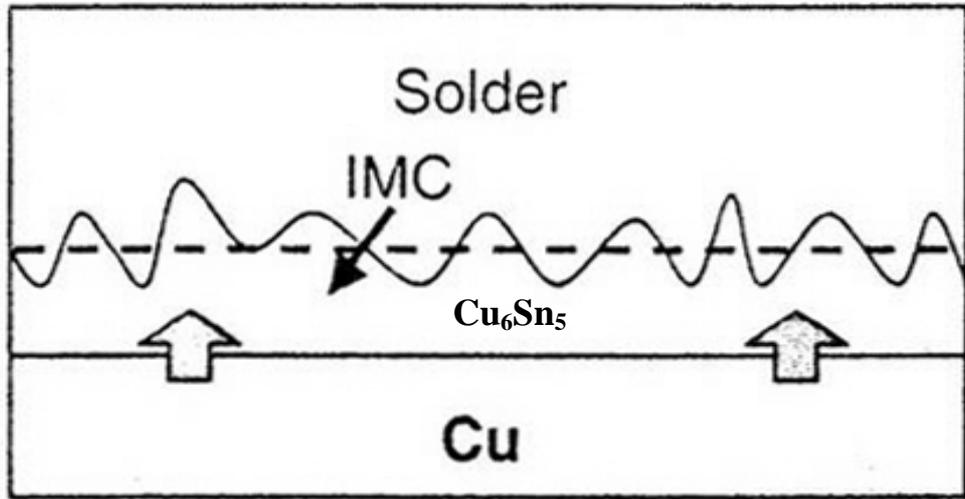
(b)



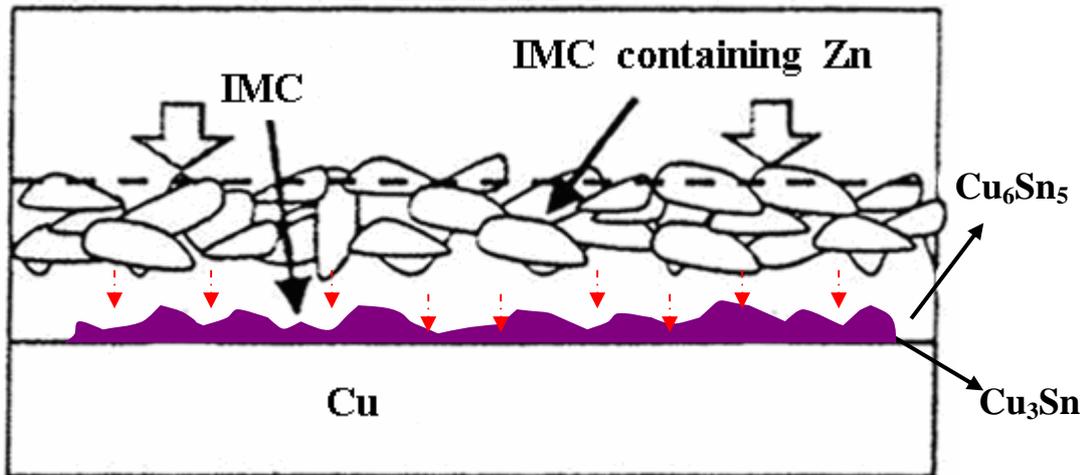
(c)

圖 4-8 介金屬化合物厚度與 $150^{\circ}C$ 高溫儲存時間平方根之關係圖

(a)總厚度、(b) Cu_6Sn_5 、(c) Cu_3Sn



(a)



(b)

圖 4-9 介金屬化合物生長示意(a) Cu_6Sn_5 (b) Cu_3Sn [32]

4.4 銲點強度及破壞分析

為了解 Zn 元素添加對 Sn-0.7Cu 合金與 Cu 基材銲接後，經高溫儲存處理銲點接合強度的影響，因此以拉伸測試進行強度測試。圖 4-10 為銲接後之銲點平均強度圖。由圖 4-10 可知，經 270°C 銲接後，Sn-0.7Cu 合金銲點平均強度約為 36.88MPa，Sn-0.7Cu-0.05Zn 及 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金銲點平均強度分別為 37.32MPa 及 38.47MPa，此點顯示 0.05 wt.% 及 0.5 wt.% 含量的 Zn 元素添加可提升 Sn-0.7Cu 合金銲點的強度。

此外，圖 4-11 為經 150°C 高溫儲存處理後之銲點強度關係圖，在高溫儲存處理 25 小時之後，三種不同 Zn 含量之 Sn-0.7Cu-xZn 合金銲點的平均強度值均明顯下降，且隨著高溫儲存時間的增加，銲點平均強度亦隨之下降，但是，高溫儲存處理時間由 25 小時至 500 小時，添加 Zn 元素的 Sn-0.7Cu-0.05Zn 與 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金銲點之拉伸強度平均值均較 Sn-0.7Cu 合金為高。

圖 4-12 為 Sn-0.7Cu 合金銲點經 150°C 高溫儲存後的拉伸破斷面 SEM 圖，由圖中可以發現，Sn-0.7Cu 合金銲點於銲接後以及經過 25~100 小時高溫儲存處理後的拉伸破斷位置均位於銲接試片的銲錫材料中，破斷面皆呈現渦穴狀組織，為典型的延性破壞。此點顯示在銲接後以及短時間(25~100 小時)的高溫儲存處理，銲點之接合界面強

度高於鉚錫本身的強度，因此破壞主要發生於鉚錫材料中。然而，當高溫儲存時間延長為 300~500 小時後，拉伸後破斷形態類似先前的渦穴狀組織，但部分渦穴孔較先前鉚接後的鉚點試片為大，經高倍率觀察後，此類區域中可以觀察到含有顆粒狀組織，且顆粒狀組織均勻且平整分佈於孔洞底部，顯示破斷位置發生在鉚錫與界面反應層交界處附近，為鉚錫材料和界面反應層複合破壞形式，此點應為隨著高溫儲存時間的增加，Sn-0.7Cu 合金界面反應層逐漸成長，使得界面反應層對外加應力敏感，而形成裂縫之起點與傳播路徑[33]，因此破壞發生於接合界面處，且造成鉚點衰弱而使接合強度明顯下降。



圖 4-13 及圖 4-14 分別為 Sn-0.7Cu-0.05Zn 和 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金鉚點經 150°C 高溫儲存後拉伸斷裂 SEM 圖，由圖中可看出 Sn-0.7Cu-0.05Zn 和 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金在鉚接後以及高溫儲存處理 25~100 小時後的鉚點拉伸破斷面形態，均與 Sn-0.7Cu 合金鉚點試片相同為渦穴狀的延性破壞組織，破斷位置亦發生於鉚錫材料中。當儲存時間延長為 300~500 小時，合金鉚點的拉伸破斷面與短時間 (25~100 小時) 相同，均為破斷在鉚錫材料中之延性破斷。整體而言，Sn-0.7Cu-0.05Zn 和 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金鉚點在高溫儲存 25~500 小時後，其破斷位置均發生於鉚錫材料中，此點顯示此二組合金在 150°C 高溫儲存後，其接合界面之強度優於鉚錫材料的強度，具有良好的高

溫可靠度。

圖 4-15 為綜合本研究中三種不同 Zn 含量的 Sn-0.7Cu-xZn 合金 鐸點在鐸接及 150°C 高溫儲存處理後，鐸點強度、破斷位置以及第二層界面反應層(Cu₃Sn)厚度的關係圖，在本研究中，Sn-0.7Cu 合金 鐸點在界面反應層未生成 Cu₃Sn 介金屬化合物前，其破斷位置主要破斷於鐸錫材料中，鐸點強度高於 25MPa。然而當 Cu₃Sn 介金屬化合物存在於界面反應層後，鐸點強度快速下降至 25MPa 以下，且破斷位置轉變為鐸錫材料+界面反應層之複合破斷形態。而添加 Zn 元素之 Sn-0.7Cu-0.05Zn 和 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金 鐸點強度在鐸接後及高溫儲存處理 25~500 小時後，其拉伸破斷位置均位於鐸錫材料中，且無 Cu₃Sn 介金屬化合物存在於界面反應層中。此現象符合其他學者指出 Cu₃Sn 介金屬化合物的形成會造成鐸點強度急速弱化的現象，而影響 鐸點的可靠度及強度[33]。此點亦說明在 Sn-0.7Cu 合金中添加微量的 Zn 元素可以提升 Sn-0.7Cu 合金 鐸點在長時間儲放或操作後的信賴性。

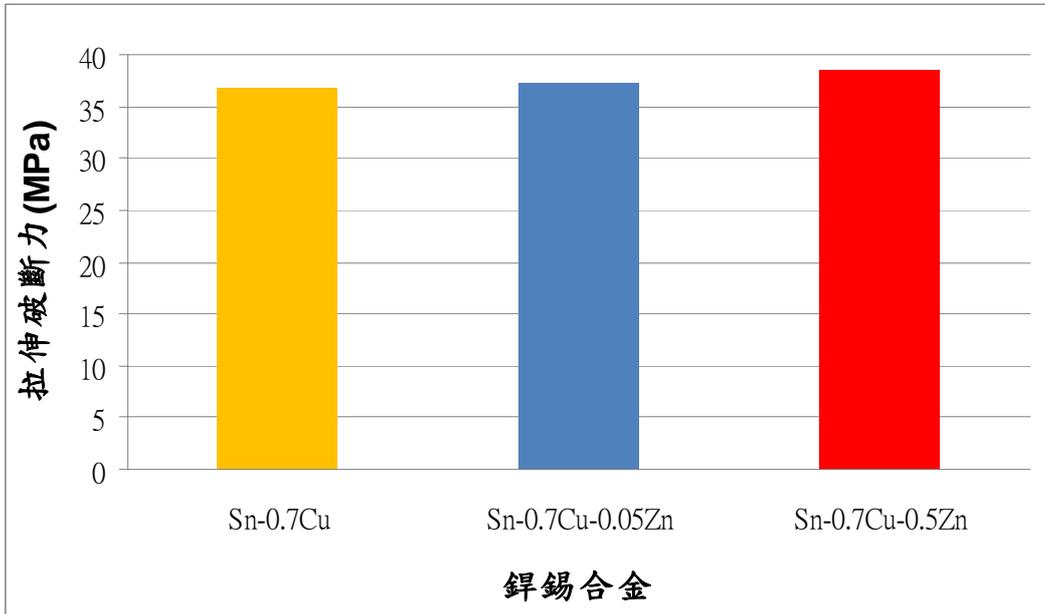


圖 4-10 Sn-0.7Cu-xZn 合金鐸點之平均強度比較

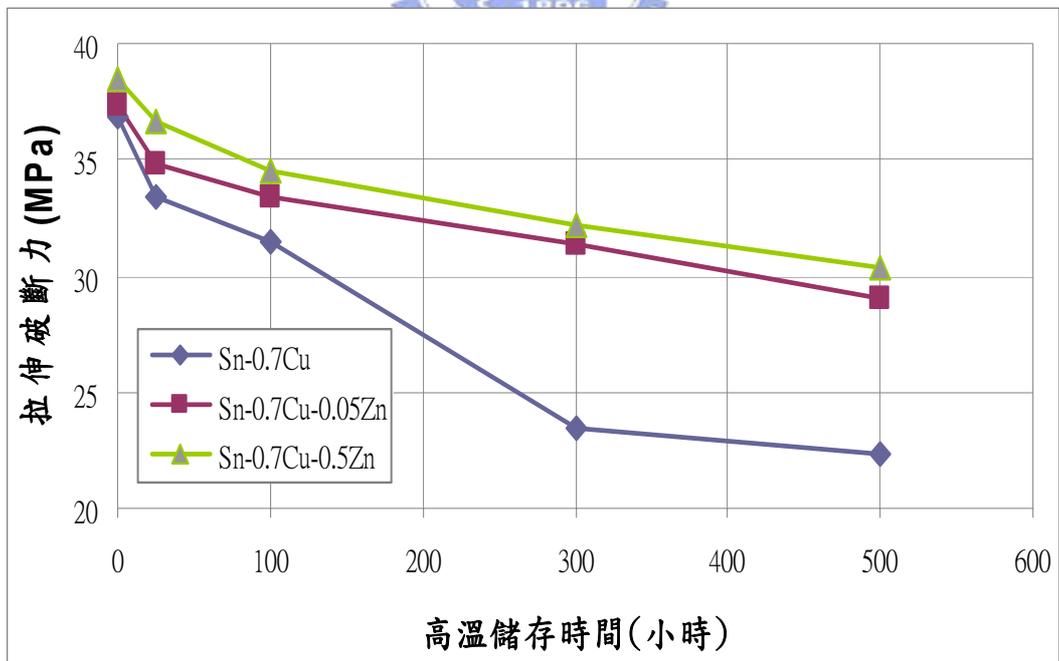


圖 4-11 Sn-0.7Cu-xZn 合金鐸點強度與高溫儲存時間關係

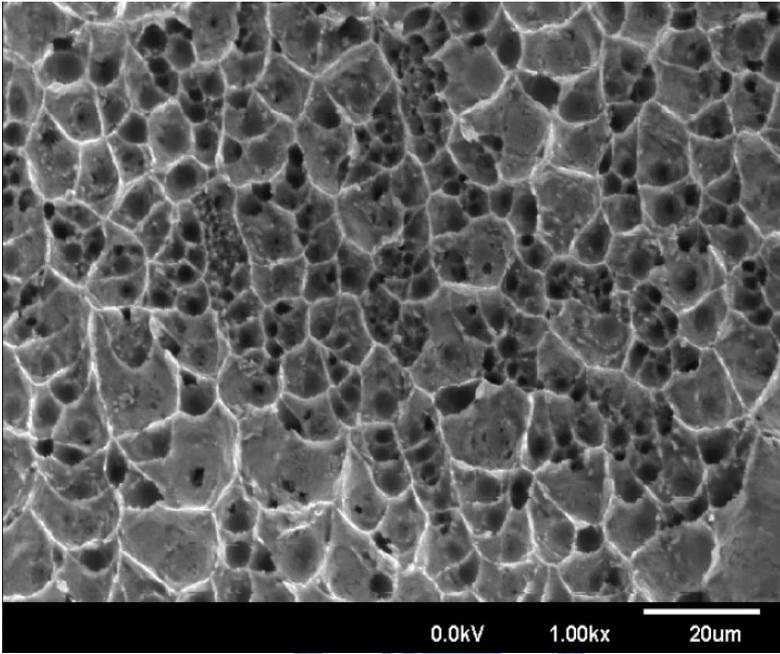
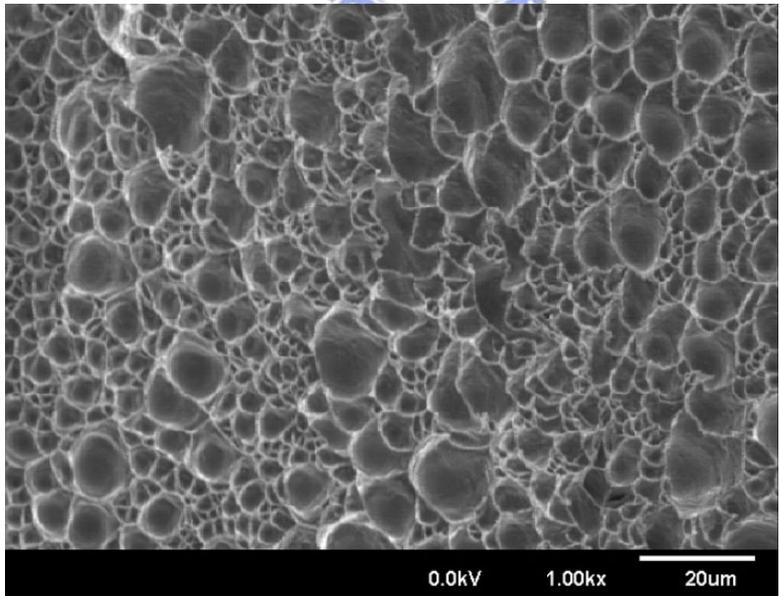
儲存時間 (小時)	拉伸破斷面 SEM 圖	破斷位置
0		鐳錫
25		鐳錫

圖 4-12 Sn-0.7Cu 鐳點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖

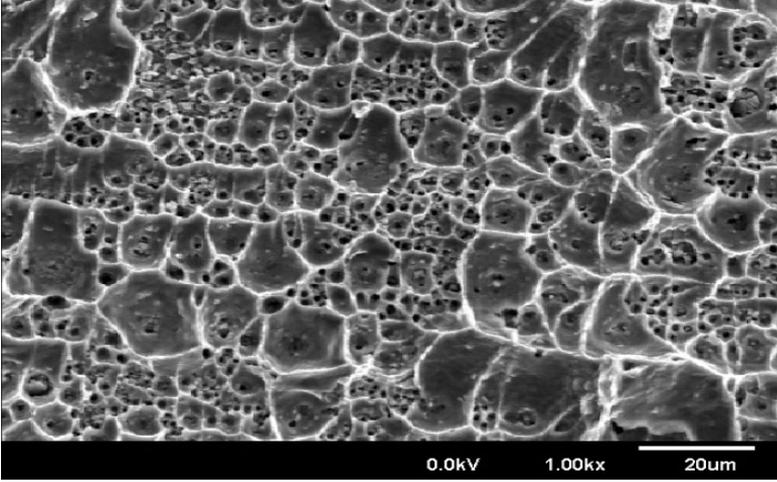
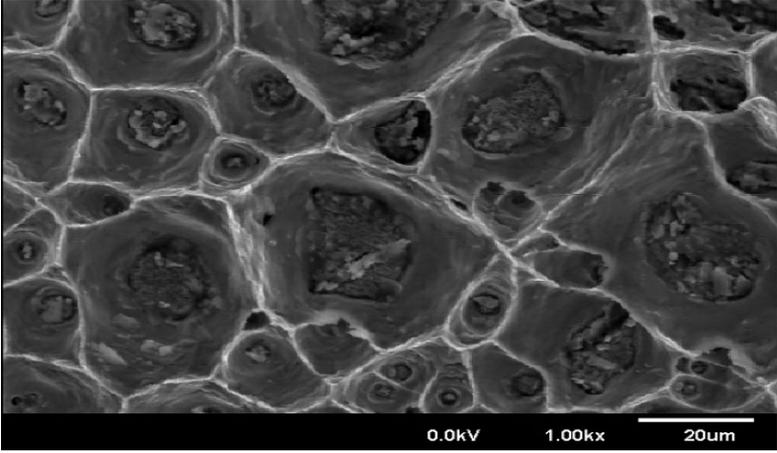
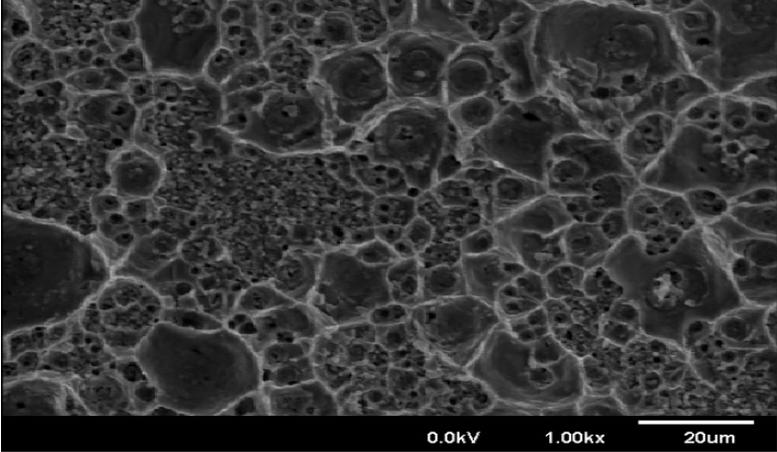
儲存時間 (小時)	拉伸破斷面 SEM 圖	破斷位置
100		鉍錫
300		鉍錫+界面反應層
500		鉍錫+界面反應層

圖 4-12 Sn-0.7Cu 鉍點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖(續)

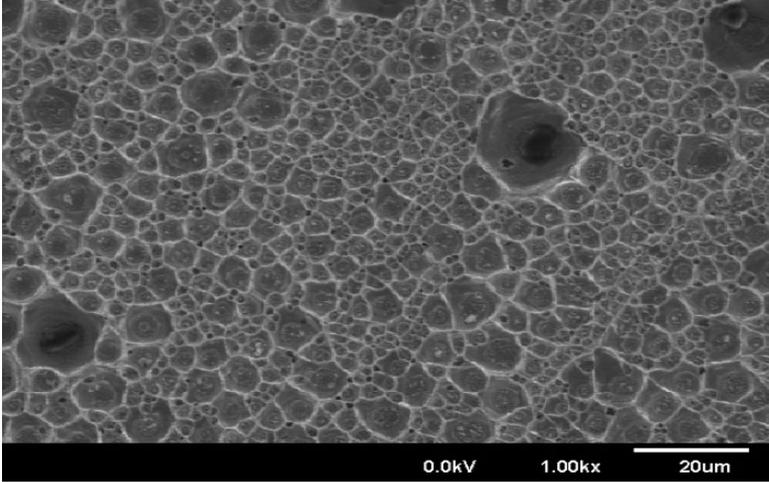
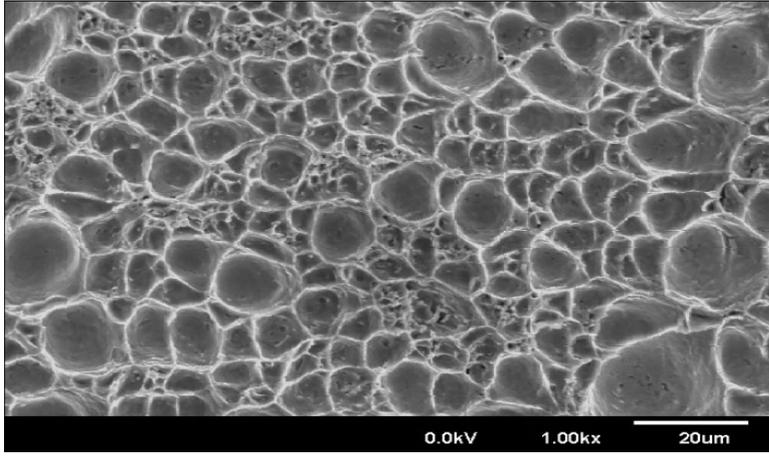
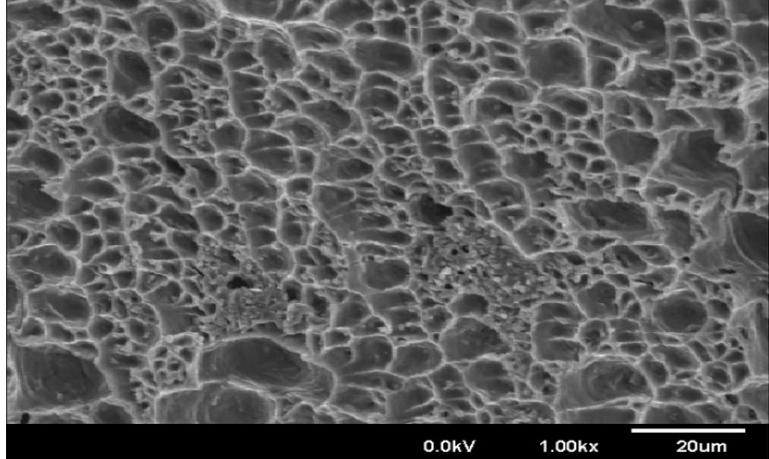
儲存時間 (小時)	拉伸破斷面 SEM 圖	破斷位置
0		鐳錫
25		鐳錫
100		鐳錫

圖 4-13 Sn-0.7Cu-0.05Zn 鐳點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖

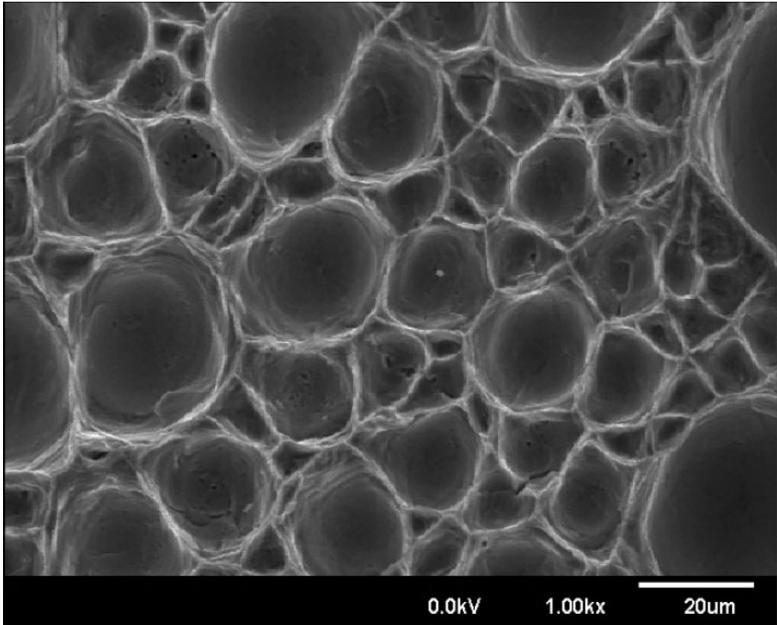
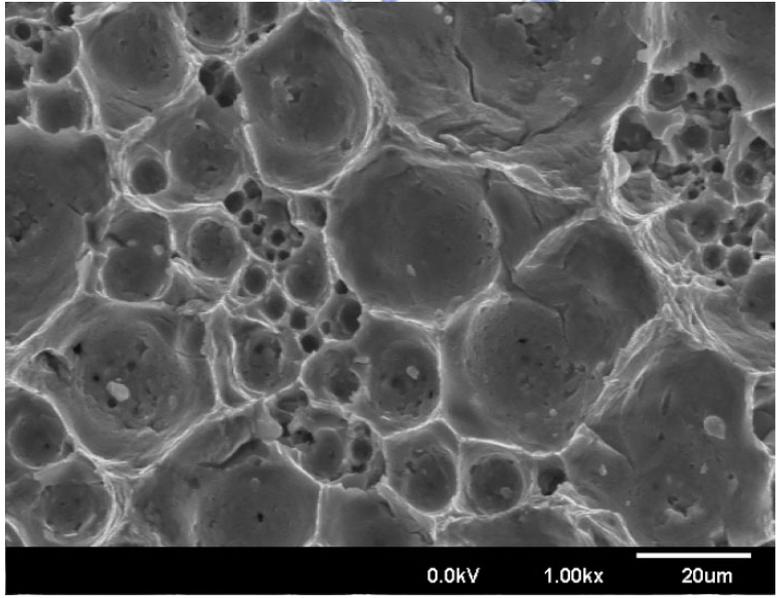
儲存時間 (小時)	拉伸破斷面 SEM 圖	破斷位置
300		鐳錫
500		鐳錫

圖 4-13 Sn-0.7Cu-0.05Zn 鐳點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖(續)

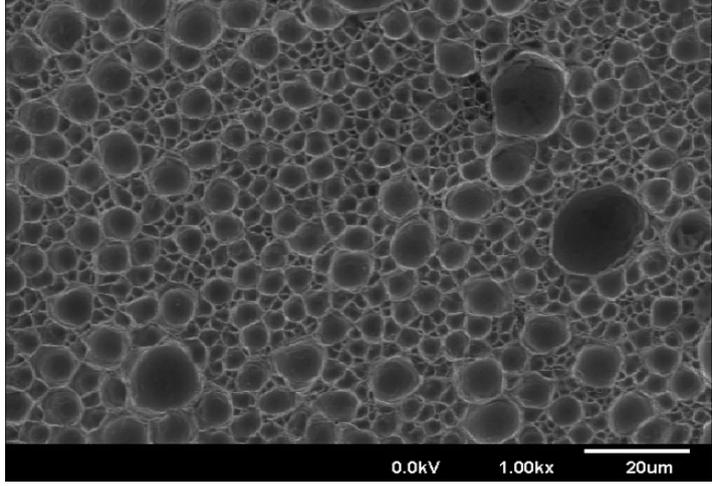
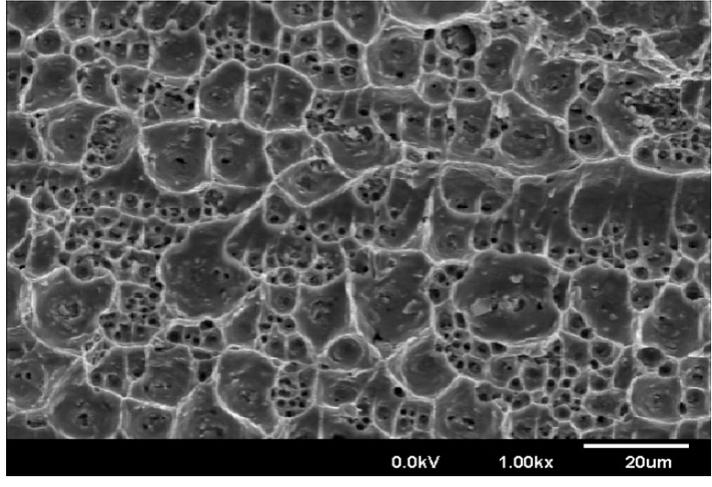
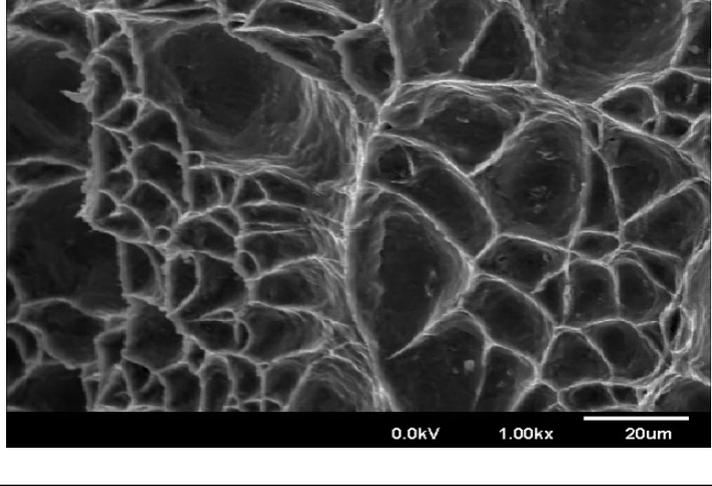
儲存時間 (小時)	拉伸破斷面 SEM 圖	破斷位置
0		鐳錫
25		鐳錫
100		鐳錫

圖 4-14 Sn-0.7Cu-0.5Zn 鐳點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖

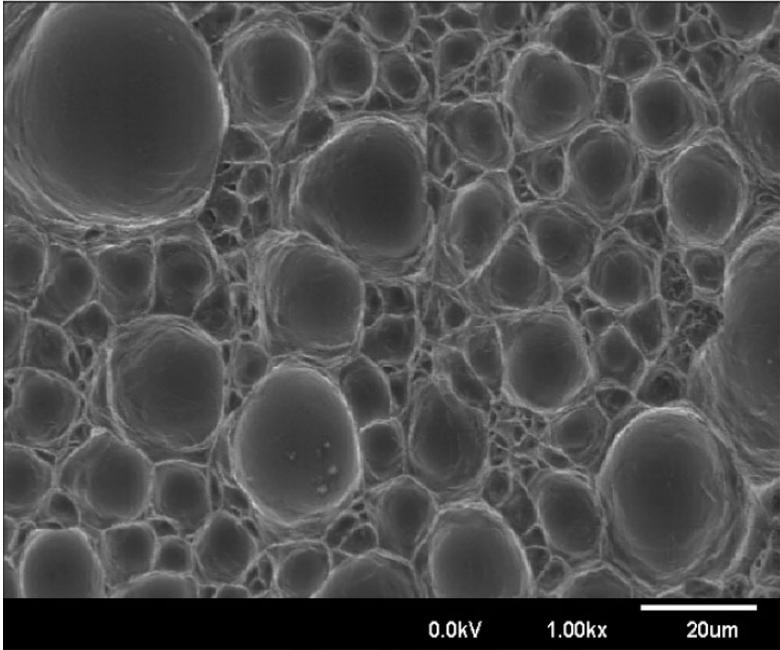
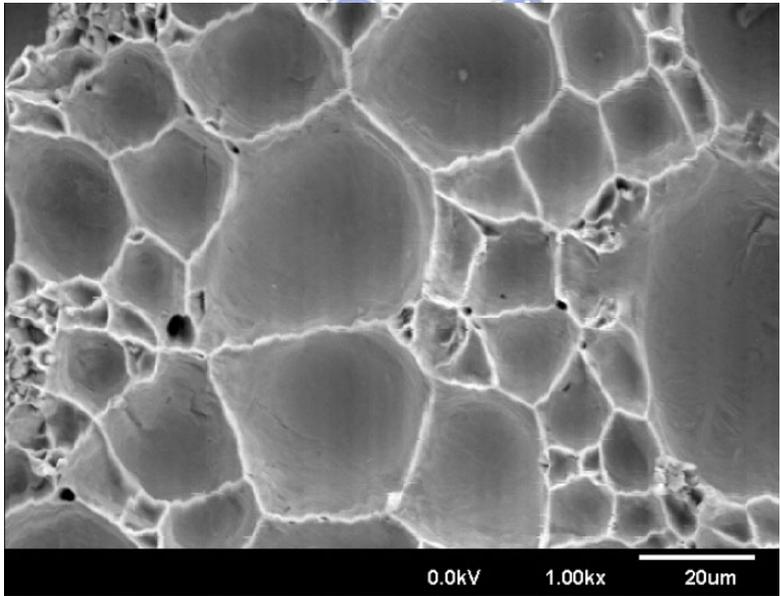
儲存時間 (小時)	拉伸破斷面 SEM 圖	破斷位置
300		鉍錫
500		鉍錫

圖 4-14 Sn-0.7Cu-0.5Zn 鉍點經 150°C 高溫儲存拉伸斷裂 SEM 圖(續)

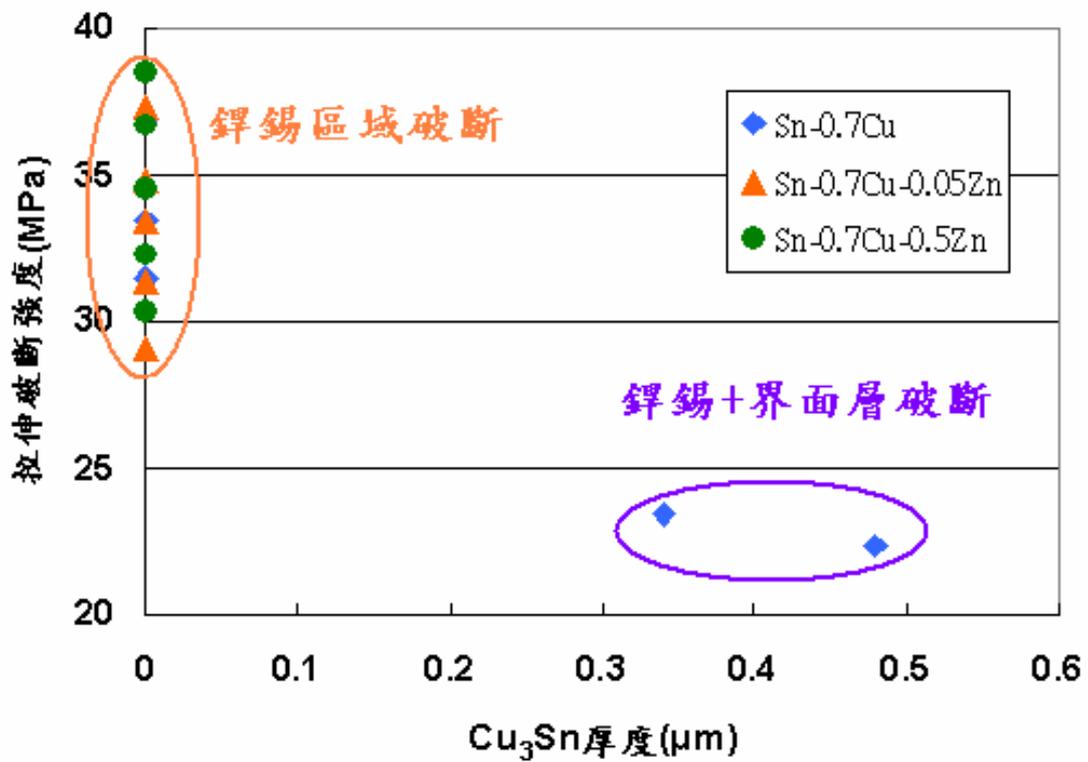


圖 4-15 Cu_3Sn 厚度與錫點強度及破斷形態關係圖

第五章 結論

1. 以 SEM 及 EDS 分析 Sn-0.7Cu-xZn 與 Cu 基材銲接後之界面之顯微組織，分析結果顯示 Sn-0.7Cu-xZn 合金銲接後之界面反應層為扇貝狀之 Cu_6Sn_5 介金屬化合物。銲錫組織係由 Sn 基地+ Cu_6Sn_5 介金屬化合物所組成。
2. 經 150°C 高溫儲存試驗後可發現，Sn-0.7Cu 銲點之接合界面反應層，會隨反應時間增加而成長，且延長處理時間至 300 小時後，於界面反應層中會形成第二層界面反應物 Cu_3Sn 。
3. 經 150°C 高溫儲存試驗後可發現，Zn 元素的添加可抑制 Cu_3Sn 成長， Sn-0.7Cu-0.05Zn 及 Sn-0.7Cu-0.5Zn 合金銲點經 500 小時長時間高溫儲存後，界面反應層中不會形成 Cu_3Sn ，具穩定界面反應層組織之能力，有助於提升合金銲點的高溫信賴性。
4. 由銲點拉伸試驗結果得知 Zn 合金元素(0.05 及 0.5 wt.%) 加入使 Sn-0.7Cu 合金銲點平均強度由原本 28.95N 上升至 29.3N 及 30.2N。經過 150°C 高溫儲存 25~500 小時後，Sn-0.7Cu-xZn 合金之銲點強度則隨儲存時間增加而下降，但添加 Zn 元素之銲錫合金，銲點拉伸強度亦優於 Sn-0.7Cu 合金，顯示 Zn 元素添加有助於提升銲點強度和高溫長時間儲存之信賴性。

5. Sn-0.7Cu-xZn合金銲接後之銲點在拉伸破斷後，其破斷面形態均為渦穴狀組織之延性破壞，破斷位置位於銲錫材料中。Sn-0.7Cu合金銲點經高溫儲存25~100小時後，破斷位置仍發生在銲錫處，然而經300~500小時儲存後，接合界面反應層中形成之Cu₃Sn介金屬化合物，造成銲點衰弱使破斷位置發生在銲錫與反應界面層處，且銲點強度明顯下降。
6. Sn-0.7Cu合金中添加Zn元素後，其銲點在銲接後以及高溫儲存後，拉伸破斷均發生在銲錫材料區域，且在長時間高溫儲存處理條件下銲點強度高於Sn-0.7Cu合金，顯示在Sn-0.7Cu合金中添加微量的Zn元素，可以提升Sn-0.7Cu合金銲點在長時間儲放或操作後的信賴性。



參考文獻

- [1] P.T. Vianco, D.R. Frear, "Issues in the Replacement of Lead-Bearing Solders", Journal of the Minerals Metals & Materials Society (JOM), Vol. 45, No. 7, pp. 14-19, July 1993.
- [2] 謝坤龍，王正全，「PCB 無鉛表面處理製程技術之介紹」，工業材料雜誌，207 期，159-166 頁，民國九十三年三月。
- [3] 鄭壽昌，「錫-鋅-銀-鋁無鉛錫的機械、潤濕及時效性之研究」，國立成功大學，博士論文，第一章，第 12 頁，民國九十四年。
- [4] R. R. Tummala, E.J. Rymaszewski, "Microelectronic packaging handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [5] J. Lau, et al., Electronic Packaging: Design, Materials, Process, and Reliability, McGraw-Hill, Washington, 1998.
- [6] 田民波編著，半導體電子元件構裝技術，初版，台北市，五南圖書出版股份有限公司，民國九十四年十月。
- [7] 陳信文等編著，電子構裝技術與材料，初版，台北縣五股鄉，高立圖書有限公司，民國九十三年四月。
- [8] K. Jung, H. Conrad, "Microstructure coarsening during static annealing of 60Sn40Pb solder joints: I stereology", Journal of Electronic Materials, Vol. 30, No. 10, pp. 1294-1302, 2001.
- [9] K. Jung, H. Conrad, "Microstructure coarsening during static annealing of 60Sn40Pb solder joints: II eutectic coarsening kinetics", Journal of Electronic Materials, Vol. 30, No. 10, pp. 1303-1307, 2001.
- [10] K. Jung, H. Conrad, "Microstructure coarsening during static annealing of 60Sn-40Pb solder joints: III intermetallic compound growth kinetics", Journal of Electronic Materials, Vol. 30, No. 10, pp. 1308-1312, 2001.
- [11] 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」，國立成功大學，博士論文，民國八十九年。
- [12] J. London, D.W. Ashall, "Some Properties of Soldered Joints Made With a Tin/Silver Eutectic Alloy", Brazing and Soldering, No. 10, pp. 17-20,

Spring 1986.

- [13] M.A. Carroll, M.E. Warwick, "Surface tension of Sn-Pb alloys: part 1 effect of Bi, Sb, P, Ag, and Cu on 60Sn-40Pb solder", Material Science and Technology, Vol.3, No. 12, p.1040-1045, 1987.
- [14] 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.
- [15] B. Nicholson and D. Bloomfield, Soldering & Surface Mount Technology, Vol.10, p. 23, 1992.
- [16] 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.
- [17] J. Glazer, "Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly" International Materials Reviews, Vol 40, No. 2, p p.65-93, 1995.
- [18] J. London, D.W. Ashall, "Some Properties of Soldered Joints Made With a Tin/Silver Eutectic Alloy", Brazing and Soldering, No. 10, pp. 17-20, Spring 1986.
- [19] 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.
- [20] Y. kariya, Y. Hirata, 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", Journal of Electronic Materials, Vol.28, No.11, pp.1263-1269, May 1999.
- [21] S. Ahat, M. Sheng, L. Luo, "Microstructure and shear strength evolution of SnAg/Cu surface mount solder joint during aging", Journal of Electronic Materials, Vol. 30, No. 10, pp. 1317-1322, June 2001.
- [22] S. Choi, T.R. Bieler, J.P. Lucas, 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”, Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No.11, pp. 1209-1215, August 1999.

- [23] 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.
- [24] H.W. Miao, J.G. Duh, “Microstructure evolution in Sn-Bi and Sn-Bi-Cu solder joints under thermal aging”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 71, No. 3, pp. 255-271, 2001.
- [25] P.L. Liu, J.K. Shang, “Interfacial segregation of bismuth in copper/tin-bismuth solder interconnect”, Scripta Materialia, Vol.44, No. 7, pp. 1019-1023, April 2001.
- [26] S.H. Huh, K.S. Kim, K. Sukanuma, “Effect of Ag addition on the microstructural and mechanical properties of Sn-Cu eutectic solder”, Materials Transactions, Vol. 42, No. 5, pp. 739-744, January 2001.
- [27] Sung K. Kang, Donovan Leonard, Da-Yuan Shih, Lynne Gignac, D.W. Henderson, Sungil Cho, and Jin Yu, “Interfacial Reactions of Sn-Ag-Cu Solders Modified by Minor Zn Alloying Addition”, Journal of Electronic Materials, Vol. 35, No. 3, 2006.
- [28] Moon Gi Cho, Sung K. Kang, Da-Yuan Shih, and Hyuck Mo Lee, “Effects of Minor Additions of Zn on Interfacial Reactions of Sn-Ag-Cu and Sn-Cu Solders with Various Cu Substrates during Thermal Aging”, Journal of Electronic Materials, Vol. 36, No. 11, 2007.
- [29] Tarek El-Ashram and R.M. Shalaby, “Effect of Rapid Solidification and Small Additions of Zn and Bi on the Structure and Properties of Sn-Cu Eutectic Alloy”, Journal of Electronic Materials, Vol. 34, No. 2, pp. 212-215, 2005.
- [30] Tung-Han Chuang, Shiu-Fang Yen, and Hui-Min 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.

[31] H. Nishikaw, A. Komatsu, T. Takemoto, “Interfacial Reaction between Sn-Ag-Co Solder and Metals”, Materials Transactions, Vol. 46, No. 11, pp.2394~2399, November 2005.

[32] H. Nishikaw, A. Komatsu, T. Takemoto, “Morphology and Pull Strength of Sn-Ag(-Co) Solder Joint”, Journal of Electronic Materials, Vol. 36, No. 9, pp.1137~1143, August 2007.

