

三維積體電路封裝中錫 2.5 銀微凸塊 的冶金反應之研究

研究生：楊若薇

指導教授：陳智 博士

國立交通大學材料科學與工程學系研究所碩士班

摘要

隨著電子產業的發展，電子產品紛紛追求高效能、小體積的趨勢發展，3-D IC 技術因應而生，而其中微凸塊的接點已經被採用來連接上下層的晶片。本實驗利用錫 2.5 銀微凸塊搭配 Ni/Cu 金屬墊層進行迴鍍與高溫儲存測試觀察其冶金反應。在 260°C 下迴鍍 30 分鐘，發現微凸塊幾乎都反應成 Ni_3Sn_4 介金屬化合物，而 Ni 層仍然保持完整的保護著上方的 Cu 層，使它不與鍍錫反應。另一方面，隨著鍍錫與 Ni 反應生成 Ni_3Sn_4 ，使得鍍錫中的 Ag 濃度上升，造成片狀 Ag_3Sn 的出現。在迴鍍與高溫儲存下， Ni_3Sn_4 成長速率常數分別為 $0.45\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ 、 $0.067\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ；而 Ni 消耗速率常數分別為 $0.12\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ 、 $0.018\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ 。而在鍍錫厚度 3.53 與 $10.2\mu\text{m}$ 的試片，迴鍍 10 分鐘前的 Ni_3Sn_4 平均成長速率為 $0.214\mu\text{m}/\text{min}$ 、 $0.117\mu\text{m}/\text{min}$ 。錫 2.5 銀鍍錫在 260°C 迴鍍 10 分鐘出現片狀 Ag_3Sn 的臨界體積為 $1088.03\mu\text{m}^3$ 。

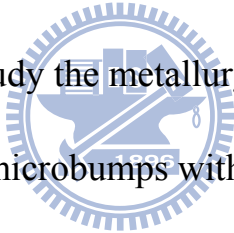
Study of metallurgical reaction in Sn_{2.5}Ag microbumps for 3D IC packaging

Student : Ruo-Wei Yang

Advisor : Chih Chen

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract



In this thesis, we study the metallurgical reactions at liquid state and solid state for Sn_{2.5}Ag microbumps with Cu/Ni UBM. 260°C reflow 30 min, the microbumps almost became the Ni₃Sn₄ intermetallic compounds (IMCs). In addition, the dispersed Ag₃Sn IMCs would agglomerate to form plate-like Ag₃Sn IMCs as the reflow time increased. For the reflow and thermal aging tests, we calculated the growth rate constant of Ni₃Sn₄ in the reflow and thermal aging test were 0.45 μm/min^{1/2} and 0.067 μm/hr^{1/2}, and the consumption rate constant of Ni in the reflow and thermal aging tests were 0.214 μm/min and 0.117 μm/min, respectively. The critical volume of Sn_{2.5}Ag for plate-like Ag₃Sn formation was 1088.03 μm³.

誌謝

本論文可以完成首先要最感謝我的指導老師陳智教授，在進度報告的時候老師都會耐心的與我討論實驗結果，並且給予我許多正確的實驗方向，有老師的悉心指導才讓我能夠順利的完成我的碩士研究。研究所的兩年中也從老師那學到了不少關於鉍錫電遷移、熱遷移、冶金反應等相關知識，更甚者也學習到了與他人的相處之道，所以在此我要對我的指導老師陳智教授致上最高的謝意。

另外本實驗得以進行都要感謝工研院提供試片給我，讓我能夠有這些試片去完成想要的研究，也常常麻煩工研院解答試片的相關問題。



再來要感謝的就是實驗室的阿丸，感謝你總是不厭其煩的跟我討論我的實驗，也會提醒我要去補充哪一方面的相關知識，每次我粗心的時候你都會趕快拉我一把，告訴我要如何做下一步，真的很謝謝你的耐心。筱芸學姐雖然遠在 UCLA，還要用 msn 幫我解答實驗上的問題、每次都要早起約 EPMA 的祥耀、幫我切 FIB 的 Q 毛、幫我拍 TEM 的健民、還有幫我拍 IR 的蔡頭、宗寬、詠湟、佳凌、韋奇、明墉，謝謝你們大家的幫忙與陪伴。最後要特別感謝我的好朋友好夥伴曉葳，有你的陪伴讓我不孤單，碩班這兩年過的多采多姿充滿著歡樂。

目錄

摘要	I
ABSTRACT.....	II
目錄	IV
圖目錄	V
表目錄	VIII
第一章 序論.....	1
第二章 文獻回顧	2
2-1 電子封裝發展	2
2-2 三維積體電路堆疊技術	2
2-3 SN-AG 合金	4
2-4 SN-AG 合金與不同金屬墊層的冶金反應.....	5
第三章 實驗方法	13
3-1 試片結構	13
3-2 高溫儲存與迴鍍測試	13
3-3 試片分析的前處理	14
3-4 分析工具	15
第四章 結果與討論.....	17
4-1 試片結構與成分確認	17
4-2 迴鍍測試之 IMC 觀察與量測.....	18
4-3 高溫儲存測試之 IMC 觀察與量測.....	23
4-4 迴鍍與高溫儲存下 Ni_3Sn_4 成長速率與 Ni 的消耗速率	25
4-5 迴鍍測試之片狀 Ag_3Sn 的發現與出現機率	28
4-6 片狀 Ag_3Sn 在錫 2.5 銀微凸塊中形成的臨界體積	32
第五章 結論.....	81
參考文獻.....	83

圖目錄

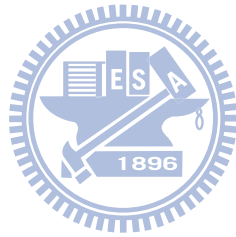
圖 2-1-1 打線接合封裝示意圖	8
圖 2-1-2 覆晶鉍錫封裝示意圖	8
圖 2-2-1 三維積體電路技術的演進，從 SiP、SoC 到 TSV 示意圖	9
圖 2-3-1 SN3.5A 在 260°C 迴鉍 2 分鐘出現片狀 Ag_3Sn	10
圖 2-3-2 片狀 Ag_3Sn 出現在鉍錫角落應力較大的區域，造成裂痕沿著片狀 Ag_3Sn 延伸	10
圖 2-4-1 共晶錫鉛鉍錫與無電鍍鎳金屬墊層 260°C 迴鉍 1 分鐘，在無電鍍鎳金屬層與 Ni_3Sn_4 金屬化合物之前有一層 Ni_3P 介金屬化合物	11
圖 2-4-2 在 216°C 熱時效 225 小時，SN3.5AG 鉍錫與無電鍍鎳金屬墊層反應，生成的 Ni_3P 介金屬化合物有 KIRKENDALL VOID 產生	11
圖 2-4-3 鉍錫中電流分佈 (A)0.5 (B)5 (C)25 (D)50 (E)100 Cu UBM，當電流為 0.6A	12
圖 3-1-1 鉍錫微凸塊橫截面示意圖	16
圖 4-1-1 鉍錫厚度 4.0MM，迴鉍測試前 SEI 橫截面影像	35
圖 4-1-2 鉍錫厚度 6.2MM，迴鉍測試前 SEI 橫截面影像	35
圖 4-1-3 鉍錫厚度 4.0MM，進行 260°C 迴鉍測試試片示意圖	36
圖 4-1-4 鉍錫厚度 6.2MM，進行 260°C 迴鉍測試試片示意圖	36
圖 4-1-5 鉍錫厚度 4.0MM，進行 150°C 高溫儲存測試試片示意圖	36
圖 4-1-6 基板端接合前鉍錫微凸塊的平面 BEI 影像	37
圖 4-2-1 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍測試前的橫截面 SEI 影像	38
圖 4-2-2 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍時間 1 分鐘的橫截面 SEI 影像	38
圖 4-2-3 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 5 分鐘的橫截面 SEI 影像	39
圖 4-2-4 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 10 分鐘的橫截面 SEI 影像	39
圖 4-2-5 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 30 分鐘的橫截面 SEI 影像	40
圖 4-2-6 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍測試前晶片端與基板端 IMC 成分分析	40
圖 4-2-7 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 30 分鐘 EDS 成分分析	41
圖 4-2-8 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍測試前的橫截面 BEI 影像	41
圖 4-2-9 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 1 分鐘的橫截面 BEI 影像	42
圖 4-2-10 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 5 分鐘的橫截面 BEI 影像	42
圖 4-2-11 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 10 分鐘的橫截面 BEI 影像	43
圖 4-2-12 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍測試前的橫截面 BEI 影像	43
圖 4-2-13 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 1 分鐘的橫截面 BEI 影像	44
圖 4-2-14 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 5 分鐘的橫截面 BEI 影像	44
圖 4-2-15 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 10 分鐘的橫截面 BEI 影像	45
圖 4-2-16 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 30 分鐘的橫截面 BEI 影像	45
圖 4-2-17 鉍錫厚度 3.53MM，迴鉍 30 分鐘片狀 Ag_3Sn 成分分析	46

圖 4-2-18 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛測試前的橫截面 SEI 影像.....	46
圖 4-2-19 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 1 分鐘的橫截面 SEI 影像.....	47
圖 4-2-20 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 5 分鐘的橫截面 SEI 影像.....	47
圖 4-2-21 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 10 分鐘的橫截面 SEI 影像.....	48
圖 4-2-22 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 20 分鐘的橫截面 SEI 影像.....	48
圖 4-2-23 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 40 分鐘的橫截面 SEI 影像.....	49
圖 4-2-24 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 90 分鐘的橫截面 SEI 影像.....	49
圖 4-2-25 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛測試之前晶片端與基板端 IMC 成分分析	50
圖 4-2-26 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 20 分鐘 IMC 成分分析	50
圖 4-2-27 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 90 分鐘 IMC 成分分析	51
圖 4-2-28 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛測試之前的橫截面 BEI 影像.....	51
圖 4-2-29 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 1 分鐘的橫截面 BEI 影像	52
圖 4-2-30 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 5 分鐘的橫截面 BEI 影像	52
圖 4-2-31 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 10 分鐘的橫截面 BEI 影像	53
圖 4-2-32 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 20 分鐘的橫截面 BEI 影像	53
圖 4-2-33 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 40 分鐘的橫截面 BEI 影像	54
圖 4-2-34 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 90 分鐘的橫截面 BEI 影像	54
圖 4-2-35 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛時間對晶片端/基板端 Ni_3Sn_4 厚度作圖	55
圖 4-2-36 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛時間對 Ni_3Sn_4 在鉛錫中的總厚度作圖	55
圖 4-2-37 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛時間與 Ni_3Sn_4 增加量取對數作圖	56
圖 4-2-38 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛時間與 Ni_3Sn_4 總增加量取對數作圖	56
圖 4-2-39 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛時間對晶片端/基板端 Ni_3Sn_4 厚度作圖	57
圖 4-2-40 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛時間對 Ni_3Sn_4 在鉛錫中的總厚度作圖	57
圖 4-2-41 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛時間與晶片端 IMC 增加量各取對數	58
圖 4-2-42 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛時間與基板端 IMC 增加量各取對數	58
圖 4-2-43 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛時間與 Ni_3Sn_4 總增加量取對數作圖	59
圖 4-3-1 高溫儲存測試前的橫截面 SEI 影像.....	59
圖 4-3-2 熱時效 40 小時的橫截面 BEI 影像.....	60
圖 4-3-3 熱時效 200 小時的橫截面 SEI 影像.....	60
圖 4-3-4 熱時效 1000 小時的橫截面 SEI 影像.....	61
圖 4-3-5 高溫儲存測試之前 IMC 成分分析	61
圖 4-3-6 熱時效 40 小時晶片端與基板端 IMC 成分分析.....	62
圖 4-3-7 熱時效 1000 小時 IMC 成分分析	63
圖 4-3-8 高溫儲存測試前的橫截面 BEI 影像.....	64
圖 4-3-9 熱時效 40 小時的橫截面 BEI 影像.....	64
圖 4-3-10 熱時效 200 小時的橫截面 BEI 影像.....	65
圖 4-3-11 熱時效 1000 小時的橫截面 BEI 影像.....	65
圖 4-3-12 熱時效 1000 小時的橫截面 BEI 影像.....	66

圖 4-3-13 不同熱時效時間晶片端與基板端 Ni_3Sn_4 厚度	66
圖 4-3-14 不同熱時效時間 Ni_3Sn_4 總厚度	67
圖 4-3-15 不同熱時效時間與晶片端/基板端 Ni_3Sn_4 厚度各取對數作圖	67
圖 4-3-16 不同熱時效溫度與 Ni_3Sn_4 總厚度各取對數作圖	68
圖 4-4-1 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛測試後晶片端 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	68
圖 4-4-2 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛測試後基板端 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	69
圖 4-4-3 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛測試後總 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	69
圖 4-4-4 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛 10 分鐘前總 Ni_3Sn_4 平均成長速率	70
圖 4-4-5 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛測試後晶片端 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	70
圖 4-4-6 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛測試後基板端 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	71
圖 4-4-7 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛測試後總 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	71
圖 4-4-8 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛 10 分鐘前總 Ni_3Sn_4 平均成長速率	72
圖 4-4-9 高溫儲存測試後晶片端 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	72
圖 4-4-10 高溫儲存測試後基板端 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	73
圖 4-4-11 高溫儲存測試後總 Ni_3Sn_4 成長速率常數 K	73
圖 4-4-12 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛測試後不同迴鉛時間的 Ni 消耗厚度	74
圖 4-4-13 鉛錫厚度 3.53MM，迴鉛測試後得到的 Ni 消耗速率常數 K	74
圖 4-4-14 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛測試後不同迴鉛時間的 Ni 消耗厚度	75
圖 4-4-15 鉛錫厚度 10.2MM，迴鉛測試後得到的 Ni 消耗速率常數 K	75
圖 4-4-16 高溫儲存測試後不同熱時效時間的 Ni 消耗厚度	76
圖 4-4-17 高溫儲存測試後得到的 Ni 消耗速率常數 K	76
圖 4-5-1 鉛錫厚度 3.53MM，不同迴鉛時間下觀察到片狀 Ag_3Sn 的機率	77
圖 4-5-2 鉛錫厚度 3.53MM，不同迴鉛時間對應鉛錫中的 Ag 濃度	77
圖 4-5-3 鉛錫厚度 10.2MM，不同迴鉛時間對應鉛錫中的 Ag 濃度	78
圖 4-5-4 高溫儲存測試，不同熱時效時間對應鉛錫中的 Ag 濃度	78
圖 4-6-1 在 260°C 迴鉛 10 分鐘， $\text{Sn}2.5\text{Ag}$ 鉛錫不同厚度對應之鉛錫成分	79
圖 4-6-2 在 150°C 高溫儲存， $\text{Sn}2.5\text{Ag}$ 鉛錫不同厚度對應之鉛錫成分	79
圖 4-6-3 在 260°C 迴鉛，不同 $\text{Sn}2.5\text{Ag}$ 鉛錫厚度，迴鉛時間對鉛錫成分作圖	80
圖 4-6-4 在 150°C 高溫儲存， $\text{Sn}2.5\text{Ag}$ 厚度 4.0MM，熱時效時間對鉛錫成分作圖	80

表目錄

表 4-1-1 未接合鋅錫 EPMA 定量分析37



第一章 序論

隨著電腦與通訊產品功能的快速發展，近年來半導體相關產業為了滿足電子產品多元化與輕薄微小化等功能需求，使得積體電路(Intergrated Circuit, IC)構裝製程逐漸脫離傳統的技术而朝向高功率、高密度與低成本的製程發展，因此三維積體電路堆疊技術(3-D Intergrated Circuit Stacking Technology)運用而生。其中微小間距的錫錫微凸塊(Solder Microbump)在 3-D IC 中除了可以增加 I/O 數目以外也可以降低成本。從錫錫微凸塊的結構來看，其錫錫的體積小於金屬墊層(Under Bump Metallization, UBM)，而傳統的覆晶封裝(Flip-chip)的錫錫接點(Solder Joint)則是錫錫體積大於金屬墊層，讓我們不禁猜想或許在錫錫微凸塊中的冶金反應可能會和傳統的覆晶封裝錫錫接點不同。本文主要研究微小間距的錫錫微凸塊經過高溫儲存(High Temperature Storage, HTS)和迴錫測試後，錫錫微凸塊與金屬層的冶金反應。我們除了會觀察錫錫微凸塊的微結構與成分變化以外，也會計算在熱時效與迴錫測試中介金屬化合物(Intermetallic Compound, IMC)的成長速率常數、金屬層與錫錫反應的消耗速率，然後進一步的與覆晶封裝錫錫接點的冶金反應比較，是否傳統錫錫凸塊與錫錫微凸塊有相異之處。

第二章 文獻回顧

2-1 電子封裝發展

電子封裝技術是電子產業相當重要的一環，主要功能是将訊號從電子元件經由基板的連線傳遞到外部的其他元件，達到電力及訊號傳送的效果。隨著電子通訊產品效能需求提升與體積的縮小，使得晶片的體積也必須跟著縮小與提高 I/O 數目，從早期的打線接合(wire bonding)技術，如圖 2-1-1 所示，只能在晶片(chip)周圍連接導線，使得接點受到限制而不能加以利用晶片中央的部分，且訊號傳遞路徑過長；到可以利用晶片大部分面積增加 I/O 數目，且減少外接導線長度與體積的覆晶接合(Flip-chip)技術，如圖 2-1-2 所示。然而隨著半導體技術走向奈米化，奈米晶片的發展使得對應的構裝技術面臨重大的挑戰，包括高頻高速、穩定的電源供應、熱的移除、IC 與基板密度的差異等議題，促使構裝技術必須以變革來因應，而三維積體電路堆疊技術無疑是成為發展新型構裝技術的重點項目。

2-2 三維積體電路堆疊技術

三維積體電路的概念並不是近幾年才出現的，由於三維積體電路堆疊可以增加接點數目、提升效能、降低功率消耗、降低成本及異質

晶片整合的優點，所以早在幾年前就已經有相關的技術出現。例如系統構裝(system in packing, SiP)，將不同種類的元件堆疊，再用引腳連接各層，而將不同種類的元件混載於同一構裝內；或者是利用系統積層(system on chip, SoC)，將不同種類的元件平行放在同一個基板上，再用導線連接各個元件。然後這兩種方式都會因為連接各元件的導線太長使得訊號傳輸慢且有雜訊，因此產生了直通矽晶穿孔(through-silicon via, TSV)技術，它是將不同的元件堆疊起來後，在矽晶片中作出一個垂直的通道來導通各層的元件，達到低功耗、效能提升且整合晶片的效果，SiP、SoC 和 TSV 的示意圖如圖 2-2-1 所示。知道如何將不同種類的元件晶片連接整合之後，我們還必須知道如何將晶片堆疊起來，而目前所使用的三維積體電路堆疊技術有三種，層疊式晶片堆疊(chip on chip, CoC)、(chip on wafer, CoW)、(wafer on wafer, WoW)，CoC 技術是將晶片一個一個的上下對接，所以花的時間最多但是也是良率最高的一種技術；CoW 技術則是將晶片一個一個對接到下方的晶圓(wafer)上，所花的時間比 CoC 少一點，而良率也算不錯；最後 WoW 技術則是最快的一種，但是因為是晶圓對晶圓的接合，所以對位容易不準確，因此是三種技術中良率最低的，三種技術的比較與示意圖如表 2-2-1 所示。而在本實驗中我們則是選擇 CoC 技術製作的試片。

2-3 Sn-Ag 合金

由於傳統的錫鉛銲料(Sn-Pb solder)之鉛會對環境及人體造成危害，因此積極開發無鉛銲錫(Lead-free solder)以取代傳統的錫鉛銲錫，目前開發出來的無鉛銲錫合金有錫銀(Sn-Ag)、錫銅(Sn-Cu)、錫銀銅(Sn-Ag-Cu)、錫鉍(Sn-Bi)、錫銦(Sn-In)、錫鋅(Sn-Zn)、錫金(Sn-Au)等。其中 Sn-Ag 系二元合金銲錫比起傳統的錫鉛銲錫具有良好拉伸、潛變、疲勞等的機械性質^[5-9]，為目前可取代共晶錫鉛銲錫的熱門材料之一。使 SnAg 無鉛銲錫有良好的機械性質，其中 Ag 的添加為主要的原因^[4,10]，由於約數個 μm 以下的 Ag_3Sn 界金屬化合物，均勻的分散在樹枝球狀(dendritic globules)的錫基底($\beta\text{-Sn matrix}$)周圍，也由於分散強化之故，所以 Sn-Ag 系合金有較優於傳統錫鉛合金的機械性質。

然而，在銲錫中添加太多 Ag 反而會造成銲錫的機械性質下降，從文獻中我們知道 Ag 在銲錫中的濃度超過 3.5 wt. %，開始會出現片狀的 Ag_3Sn ，如圖 2-3-1 所示，而此片狀 Ag_3Sn 如果形成在高應力的地方，例如銲錫角落和 UBM 的界面，此時若有一裂痕產生則會沿著 Ag_3Sn 與銲錫的界面裂開，如圖 2-3-2，進而造成銲錫的破壞^[4,11-14]。所以 Ag 在銲錫中的添加量與 Ag_3Sn 在銲錫中的形狀分佈是一個很重要的議題。

2-4 Sn-Ag 合金與不同金屬墊層的冶金反應

由 2-3 中我們知道了 Sn-Ag 系二元合金鉛錫相較於傳統 Sn-Pb 鉛錫有較好的機械性質，也是用來取代傳統 Sn-Pb 鉛錫的重要鉛料之一。然而在覆晶封裝中鉛錫必須要與金屬墊層接合，若鉛錫與金屬墊層沒有良好的潤濕性，即鉛錫與金屬墊層冶金反應生成的介金屬化合物發生剝離現象(spalling)，使得鉛錫無法與金屬墊層良好接合，則會產生可靠度的一些問題。因此我們必需要更進一步的了解 Sn-Ag 鉛錫與一些常用金屬墊層，例如 Cu、Ni、Ni(P)、Cu/Ni 等金屬墊層的冶金反應，來加以評估 Sn-Ag 鉛錫的可行性。

過去我們常使用 Sn-Pb 鉛錫與 Cu 金屬墊層作接合，但是當鉛料換成了 Sn-Ag 鉛錫之後我們發現 Sn-Ag 的熔點較 Sn-Pb 高，因此在迴鉛過程中更容易融入 Cu，使得 Cu 與 Sn-Ag 鉛錫的反應速度大於傳統的 Sn-Pb 鉛錫。另一方面，Sn-Pb 鉛錫中因為有 Pb 的添加使得 Sn-Pb 鉛錫與 Cu 的潤濕角(wetting angle)降到 11°C ，也讓 Sn-Pb 鉛錫與 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的界面能(interfacial energy)變低^[15]。然而在 Sn-Ag 鉛錫中，少了 Pb 降低界面能，使得 Sn-Ag 鉛錫與 Cu 的潤濕角增加，相對的也造成 Sn-Ag 鉛錫與 Cu_6Sn_5 介金屬化合物界面能增加，產生 Cu_6Sn_5 介金屬化合物剝離的情況^[8,16,17]。為了解決 Cu 金屬墊層與 Sn-Ag 鉛錫的潤濕問題，我們以 Ni 為基底(Ni-base)的金屬層來取代 Cu 金屬墊層，

例如電鍍鎳或無電鍍鎳來當作 Sn-Ag 鉛錫的金屬墊層，而 Ni 金屬墊層除了有較好的潤濕性以外，Ni 在 Sn-Ag 鉛錫中的溶解速率也比較慢^[3,18,19]。在無電鍍鎳中，因為含有磷(P)的成分，所以當無電鍍鎳與鉛錫反應時會產生 Ni_3Sn_4 與 Ni_3P 兩種介金屬化合物^[4]，如圖 2-4-1 所示，而 Ni_3P 是生成在 Ni_3Sn_4 與 Ni 層間之介金屬化合物，而這層 Ni_3P 裡面有許多的 Kirkendall void^[20]，如圖 2-4-2 所示，這樣的 Ni_3P 結構造成鉛錫凸塊的強度下降，也造成製程上鉛錫凸塊不見的問題^[21,22]。而電鍍鎳金屬墊層除了與 Sn-Ag 鉛錫反應慢以外，不會有 Ni_3P 的介金屬化合物出現，也就不會有孔洞(void)產生造成鉛錫強度下降的問題發生，然而電鍍鎳本身會有應力累積的問題，所以無法鍍的很厚。而由於鉛錫和導線之間的幾何形狀的改變，造成電流在流經其中時必須轉彎以流入下一個部分，在導線中的電流可通行截面積與鉛錫凸塊中的截面積的差異不但造成電流密度的差異，也造成電流在流經導線及凸塊時會出現集中於交界點的情形，由 S. W. Liang 等人發表於 JEM. 2007^[23]的研究中我們知道電流一但轉彎就會造成電流集中效應(current crowding effect)，而這樣的電流集中使得鉛錫局部的電流密度上升，此電流密度的上升導致電流密度梯度的出現，驅使該處多餘的空孔往電流密度的低的地方移動，進而導致孔洞出現而對鉛錫的壽命造成影響。而金屬墊層的另一項用處就是減輕電流集中效應的現象^[23,24,25]，如圖 2-4-3 所

示，所以如果只用電鍍 Ni 當作金屬墊層，又沒辦法把電鍍 Ni 鍍的很厚，則無法達到減輕電流集中的效果，使得鉚錫的通電壽命變短。因此我們選擇使用 $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 的金屬墊層結構，利用銅來減緩電流集中效應，又可以用 Ni 與鉚錫反應慢的這項特點來阻擋鉚錫與 Cu 反應。



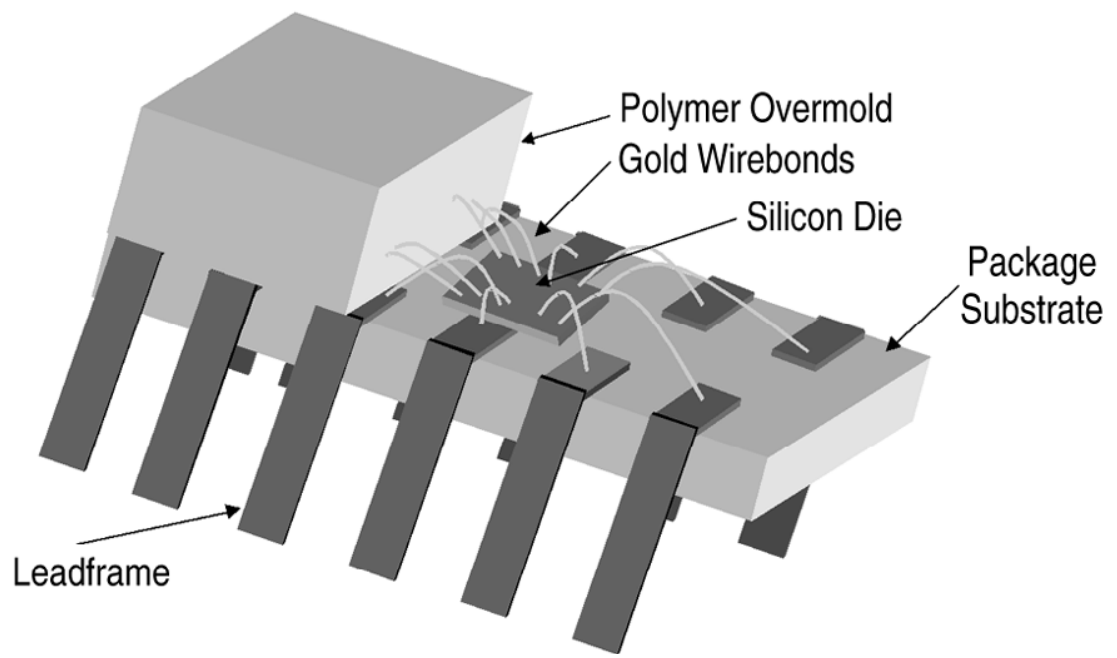


圖 2-1-1 打線接合封裝示意圖^[1]

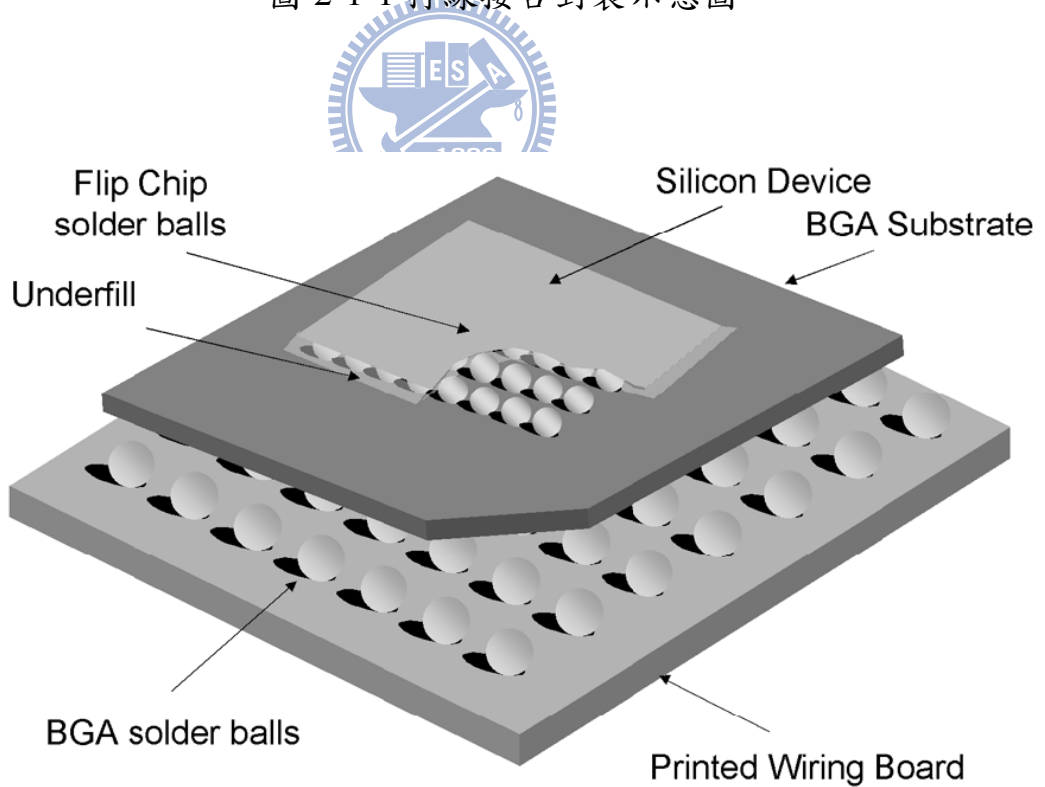


圖 2-1-2 覆晶鉚錫封裝示意圖^[1]

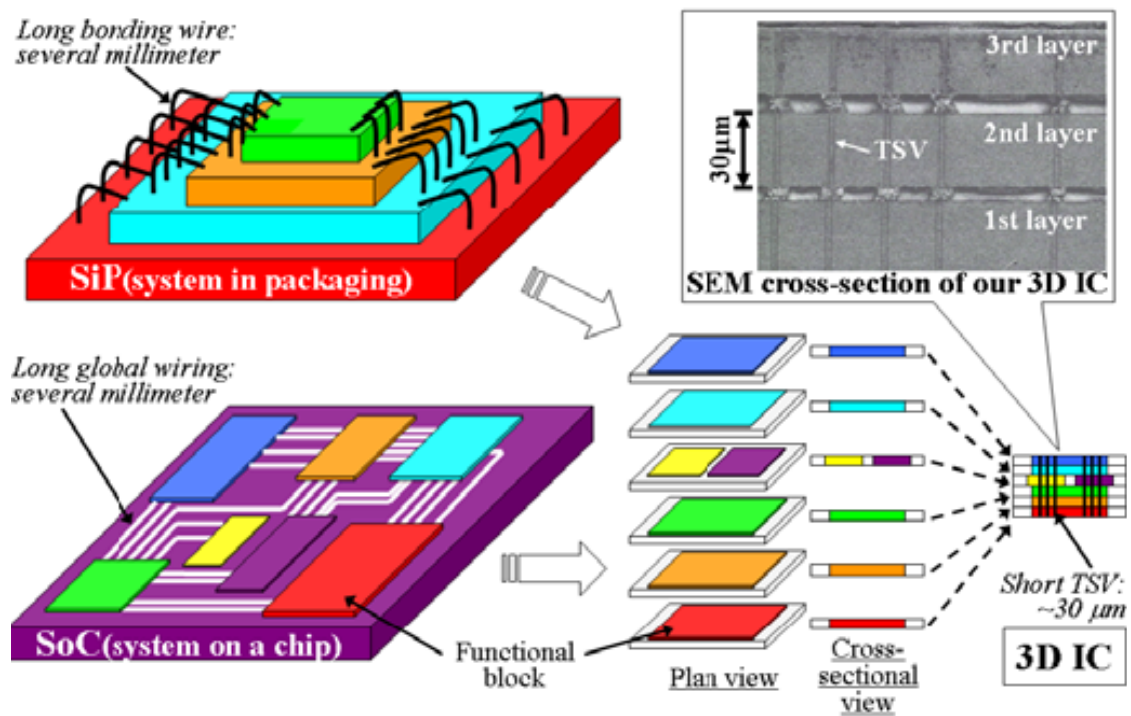


圖 2-2-1 三維積體電路技術的演進，從 SiP、SoC 到 TSV^[2]



Stacking style	Die-to-die	Wafer-to-wafer	Die-to-wafer	Self-assembly-based die-to-wafer
Production throughput	Extremely Low	High (wafer bonding)	Low (pick & place)	High (self-assembly & chip transfer)
Production yield	High (use of KGD)	Low	High (use of KGD)	High (use of KGD)
Flexibility in chip size	High	Low	High	High
Applications	Packaging	DRAM (high-yield products)	CIS, logic, memory, MEMS, etc.	CIS, logic, memory, MEMS, etc.

表 2-2-1 三維積體電路晶片堆疊技術^[2]

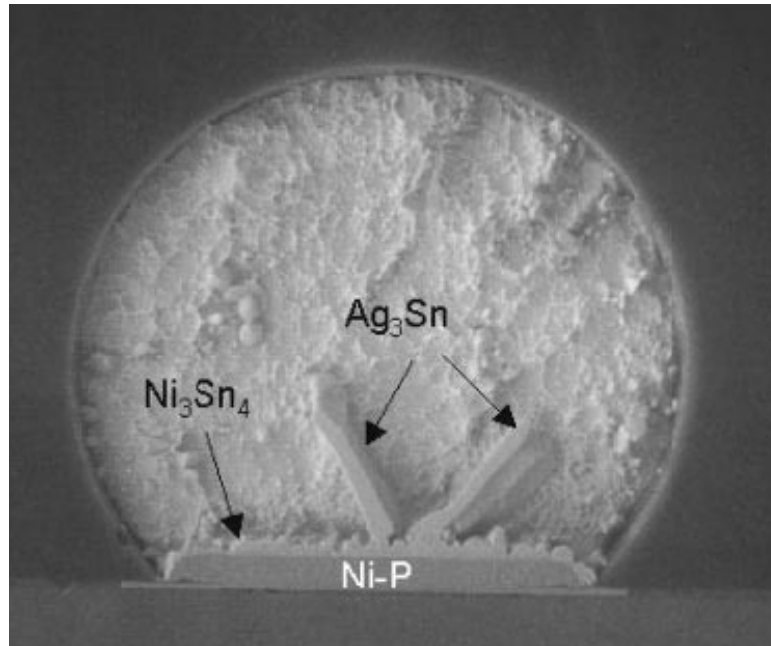


圖 2-3-1 Sn3.5Ag 在 260°C 迴錫 2 分鐘出現片狀 Ag_3Sn ^[3]

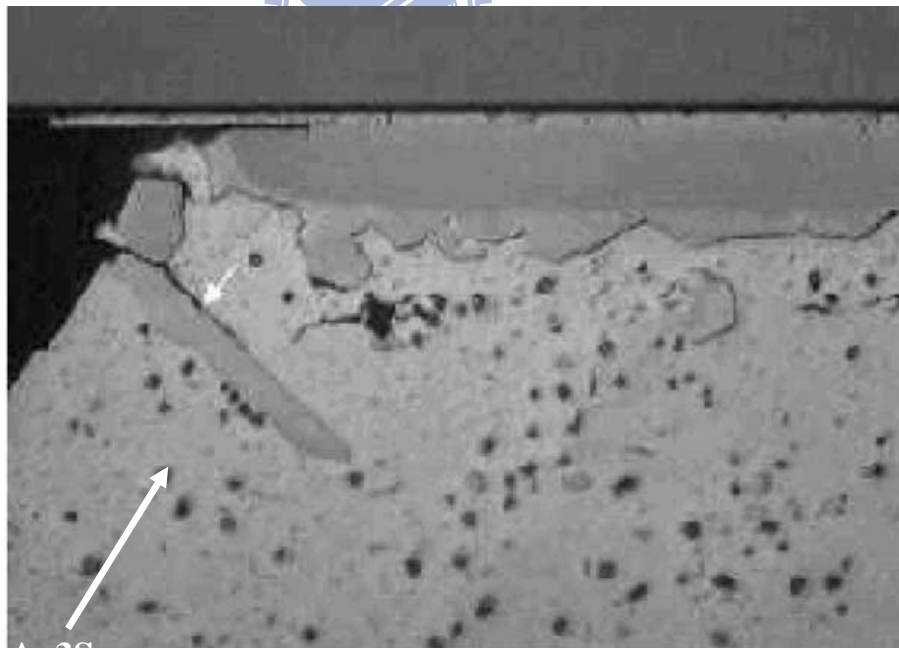


圖 2-3-2 片狀 Ag_3Sn 出現在錫錫角落應力較大的區域，造成裂痕沿著片狀 Ag_3Sn 延伸^[4]

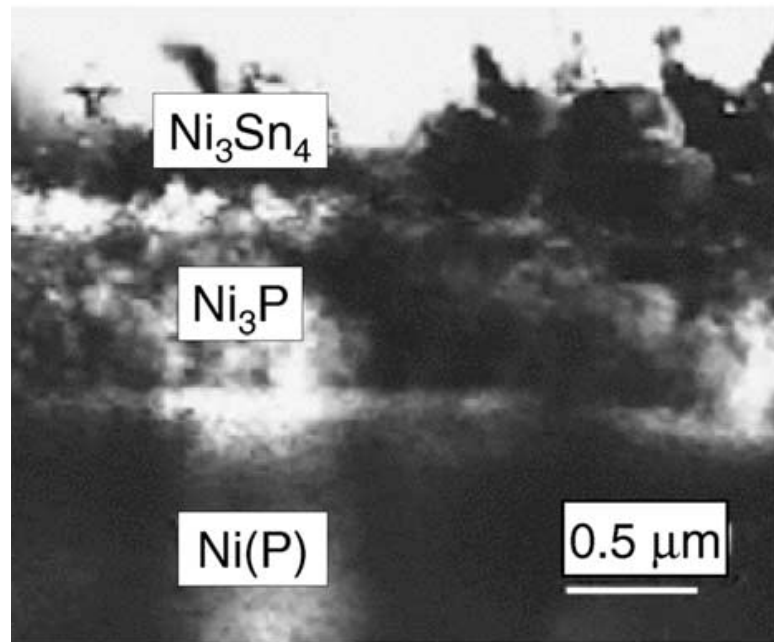


圖 2-4-1 共晶錫鉛鉍錫與無電鍍鎳金屬墊層 260°C 迴鉀 1 分鐘，在無電鍍鎳金屬層與 Ni_3Sn_4 金屬化合物之前有一層 Ni_3P 介金屬化合物^[4]

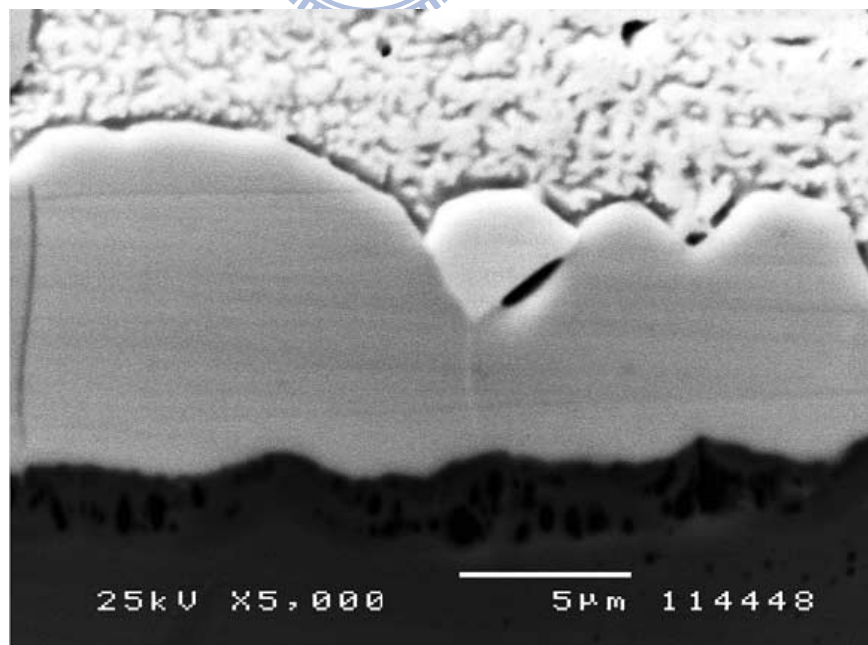


圖 2-4-2 在 216°C 熱時效 225 小時， $\text{Sn}_{3.5}\text{Ag}$ 鉍錫與無電鍍鎳金屬墊層反應，生成的 Ni_3P 介金屬化合物有 kirkendall void 產生^[20]

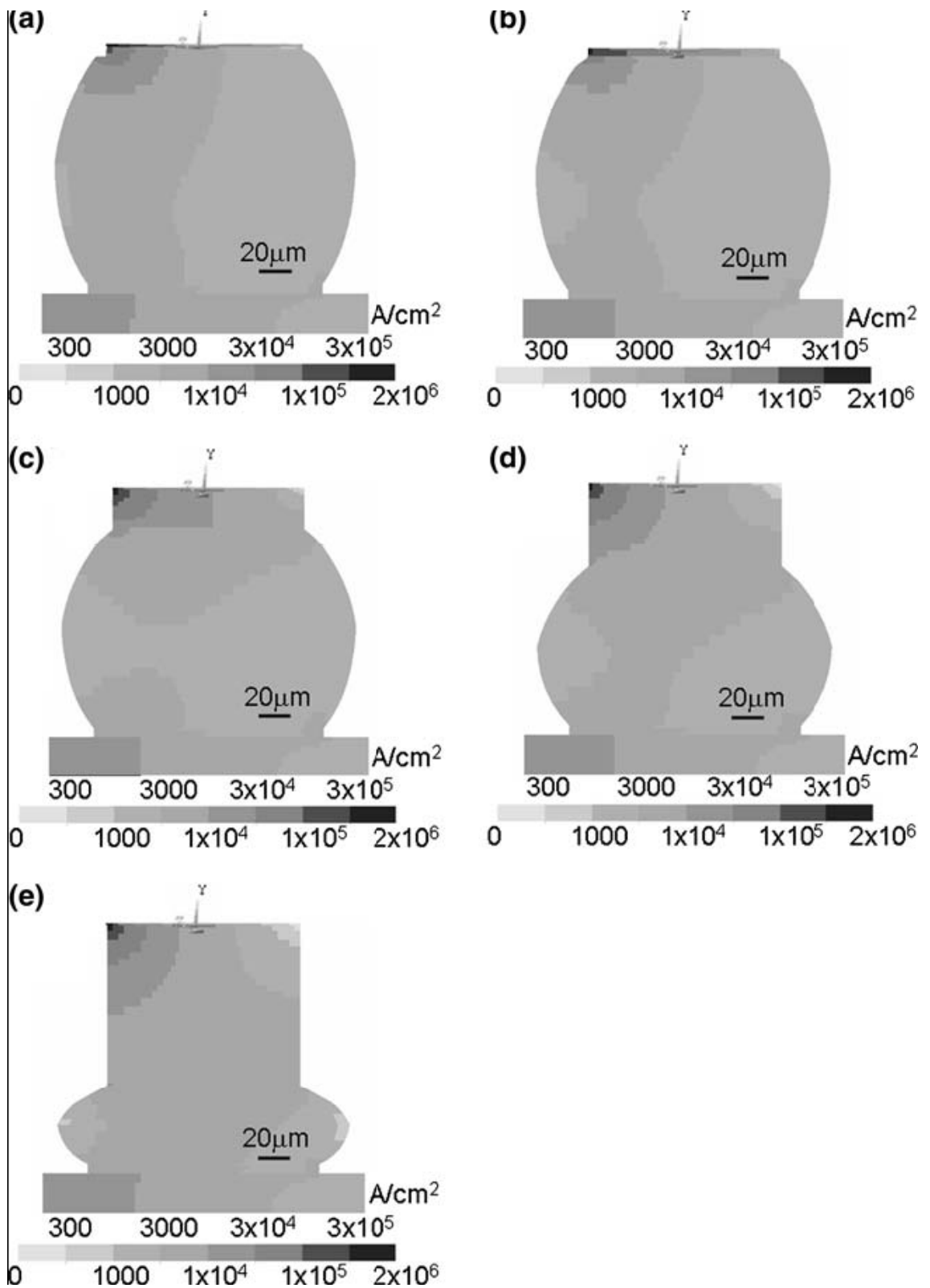


圖 2-4-3 鉛錫中電流分佈 (a)0.5 (b)5 (c)25 (d)50 (e)100 Cu UBM，當電流為 $0.6A$ ^[23]

第三章 實驗方法

3-1 試片結構

實驗試片是由工業技術研究院(Industrial Technology Research Institute)所提供，其試片利用層疊式晶片堆疊(Chip-on-Chip, COC)技術，用熱壓的方式將錫銀鉛錫微凸塊連接上下的矽晶片，其中矽晶片之間並沒有底部填充膠(under fill)，因此試片較脆弱。觀察的微凸塊為雛菊花環(daisy chain)結構，上下各是電鍍 5 μm -銅/3 μm -鎳，兩端的金屬墊層與鋁導線接觸面積直徑(passivation opening)為 12 μm 、金屬墊層開口(UBM opening)為 16 μm ，而鎳層與鉛錫的接觸面積直徑為 18 μm ；使用的鉛錫為 Sn2.5Ag，電鍍厚度為 10 μm ，直徑 18 μm ，鉛錫形狀主要呈現圓盤狀。其鉛錫結構截面示意圖如圖 3-1-1。然而微凸塊製備較不容易，使得試片會有些許的誤差，所以在實驗中將會有兩種不同鉛錫量的試片出現。

3-2 高溫儲存與迴鉛測試

在高溫儲存測試中，我們先將試片放入溫控型烘箱內，設定溫度 150°C，然後用 TECPEL 公司的電子式熱電偶(thermocouple)溫度量測儀(thermometer)確定烘箱內溫度達到 150°C 且溫度穩定之後開始計時。測

試的高溫儲存時間分別為 0、40、200、1000 小時，測試時間結束之後將試片爐冷至室溫。

在迴鍍測試中，我們使用鍍錫量較多與較少兩種試片做測試，利用加熱板當做熱源，先將加熱板設定溫度 260°C，一樣用熱電偶溫度量測儀量測加熱板溫度確定溫度達到 260°C 且溫度穩定之後將試片置於加熱板上，然後計時。在第一批鍍錫量較少的試片中，我們給予的迴鍍時間為 0、1、5、10、30 分鐘；而在第二批鍍錫量較多的的試片中，我們給予的迴鍍時間為 0、1、5、10、20、40、90 分鐘，迴鍍時間結束之後將試片拿起空冷至室溫。



3-3 試片分析的前處理

由於本實驗中的試片沒有灌入底部填充膠，因此在試片研磨前必須要先用冷鑲埋液包覆住，避免沒有灌入底部填充膠的試片在研磨過程中裂開。之後依序用 80、1000、2000、4000 號砂紙研磨至預觀察的鍍錫位置後，再利用 1、0.3 μm 顆粒的氧化鋁(Al_2O_3)粉進行拋光，最後再使用矽酸膠(colloidal silica)微腐蝕液稍微蝕刻鍍錫，讓 IMC 形貌更加明顯以利鍍錫結構觀察。

3-4 分析工具

實驗中的鉍錫結構觀測儀器有光學式顯微鏡(Optical Microscope, OM)、日本電子株式會社(Japan Electron Optics Laboratory, JEOL)的熱場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, SEM)JSM-6500F。OM 主要是在試片研磨處理中，幫助隨時觀察試片研磨狀態，確定試片可以進一步使用 SEM 進行觀測。試片研磨完成後，將試片經由濺鍍(sputter)鍍上一層鉑(Pt)，以改善試片表面的導電度及保護表面不受氧化，之後再用 SEM 的二次電子影像(Second Electron Image, SEI)和背向散射電子影像(Backscatter Electron Image, BEI)作為表面形貌及各組成相之觀測用。



成分分析儀器主要是利用 SEM 附加的 INCA 公司之 X 光能量分析圖譜(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)，作為特定區域 IMC 成分分析之依據，但由於 EDS 是半定量半定性，所以只有在偵測到的元素濃度大於 5 at%，我們才會認為一定有此元素的存在。而使用的鉍錫中 Ag 濃度只有 2.5 weight % 左右，因此若想要進一步的確定成分組成則必須要使用到日本電子株式會社的電子微探儀(Electron Probe X-ray Microanalyzer, EPMA)JSA-8800M 中的 WDS 來進行較精確的定量分析，其解析度為 0.01 wt%。

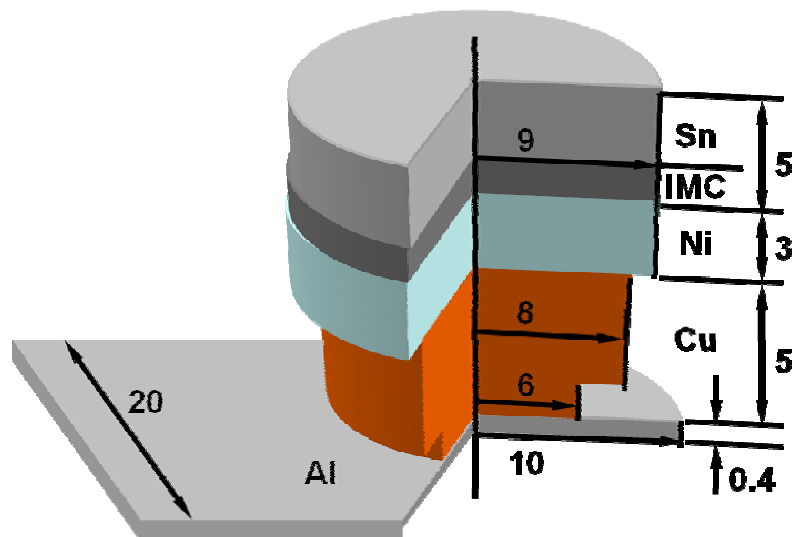
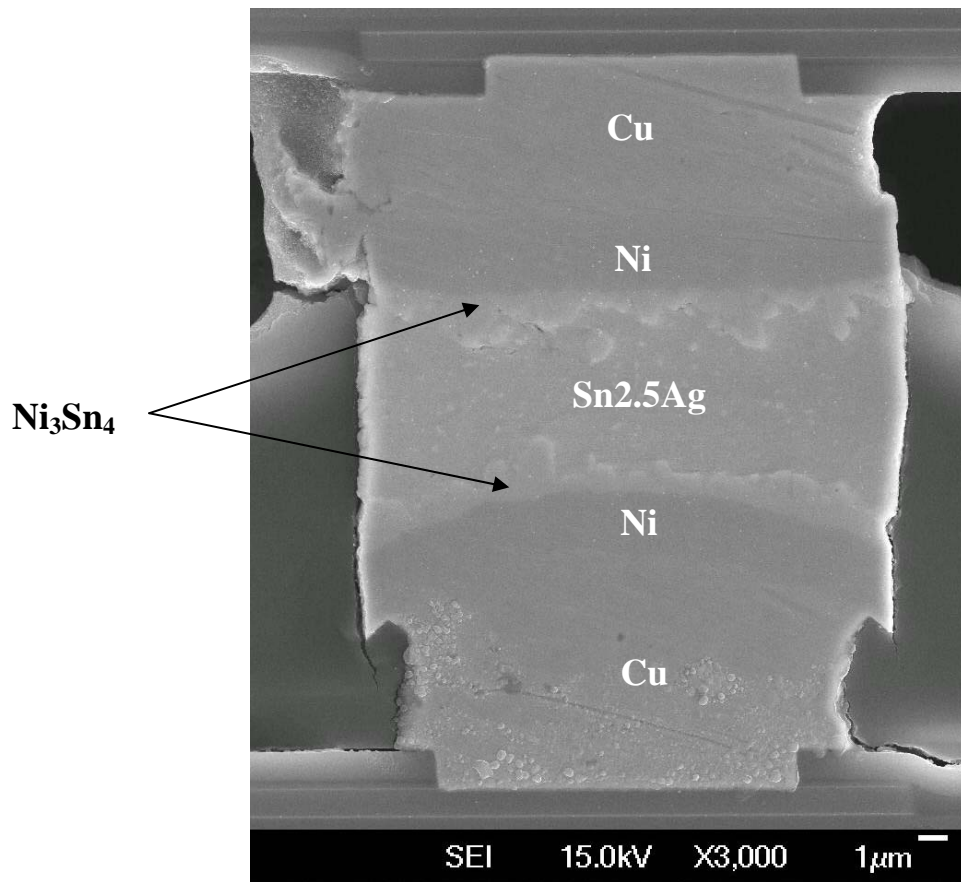


圖 3-1-1 錫錫微凸塊橫截面 SEI 影像

第四章 結果與討論

4-1 試片結構與成分確認

在高溫儲存與迴鍍測試開始之前，我們先將未經過測試的試片磨開，發現鍍錫有兩種形狀，一種是鍍錫兩邊凹陷的形狀，一種是我們原先設計的方形結構。我們一開始還沒辦法很準確的控制微凸塊的高度，因此在高度上很容易會有誤差，所以才會有凹陷與方型兩種形狀出現。而試片除了會有這兩種形狀差別以外，鍍的鍍錫厚度也有所不同，所以我們必須要估計試片的體積。利用 image J 量測這兩批試片接合後剩餘鍍錫厚度，由圖 4-1-1、圖 4-1-2 得知，迴鍍測試的兩批試片厚度分別為 $4.0\ \mu\text{m}$ 與 $6.2\ \mu\text{m}$ 。而高溫儲存測試使用的試片與迴鍍測試鍍錫厚度 $4.0\ \mu\text{m}$ 的試片是同一批試片，所以鍍錫量是一樣的，只是迴鍍測試的試片因為一開始無法準確控制鍍錫高度，造成同樣一批試片，在高度上有所差異。所以我們確定迴鍍測試與高溫儲存測試的試片結構，得到的結構示意圖如圖 4-1-3、圖 4-1-4、圖 4-1-5 所示。

最後我們必須要確定鍍錫的成分，利用鍍錫厚度 $6.2\ \mu\text{m}$ 的成球試片，平面磨開後作 EPMA 的定量分析，其磨開的照片如圖 4-1-6 所示，而鍍錫的成分分析結果如表 4-1-1 所示，得到鍍錫成球後成分應該為 $\text{Sn}_{2.4}\text{Ag}$ 。若將試片接合後的 Ni_3Sn_4 厚度扣掉成球後的 Ni_3Sn_4 厚度，得

到接合後 Ni_3Sn_4 增加量 6.38×10^{-10} g，推算接合後銲錫成分將會由 $\text{Sn}_{2.4}\text{Ag}$ 變為 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ ，讓我們確定試片在接合完成後成分符合我們所要的 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 。由以上結果得知在迴銲測試中使用到的銲錫厚度為 $4.0\mu\text{m}$ 與 $6.2\mu\text{m}$ ，高溫儲存測試的銲錫厚度則為 $4.0\mu\text{m}$ ，而銲錫成分皆為 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 。

4-2 迴銲測試之 IMC 觀察與量測

在迴銲實驗中，我們使用錫 2.5 銀銲錫厚度為 4.0 與 $6.2\mu\text{m}$ 的試片進行 260°C 迴銲測試。首先我們先觀察銲錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ 的試片，迴銲時間分別為 0、1、5、10、30 分鐘，磨開後的橫截面 SEI 照片如圖 4-2-1~圖 4-2-5。由圖 4-2-1 我們可以觀察到試片在迴銲測試之前基板端的針狀結構非常明顯，相較於基板端的不同，晶片端的 IMC 針狀結構較不顯著，這樣的針狀結構在文獻中尚未發現過，在這個部份我們還需要再深入研究才能給予解釋。另外，我們也可以觀察到基板端的 IMC 厚度明顯大於晶片端的 IMC 厚度。在迴銲時間 1、5、10 分鐘後，發現晶片端與基板端 IMC 形貌還是偏向於針狀結構，如圖 4-2-2、圖 4-2-3、圖 4-2-4 所示，而上下 IMC 厚度皆隨著迴銲時間增加而增加，而基板端的 IMC 厚度還是比晶片端的厚度來的厚。在迴銲三十分鐘的 SEI 照片，圖 4-2-5 中我們發現幾乎所有銲錫都反應成 IMC，然而上下的 Ni

層卻依然保持完整。利用 EDS 對 IMC 進行成份分析，如圖 4-2-6 為迴錫測試前錫錫微凸塊晶片端與基板端 IMC 成分分析結果，由於 EDS 為定性半定量的分析，所以只有在 Cu 的濃度大於 5 at % 才能確定真的有 Cu 存在，因此在圖 4-2-6 中得到的 IMC 成分分析我們將它視為 Ni_3Sn_4 介金屬化合物。到了迴錫 30 分鐘之後，我們看到整顆錫錫幾乎變成了 Ni_3Sn_4 ，而 IMC 中 Cu 的濃度仍然小於 5 at %，如圖 4-2-7 所示，這項結果表示 Ni 層依然保持完整。而在 BEI 的照片上，如圖 4-2-8~圖 4-2-11，從迴錫 0、1、5、10 分鐘的 BEI 圖中可以看到有許多白色 Ag_3Sn 顆粒散布在錫錫中，但是都會有機會發現有片狀的 Ag_3Sn 出現在錫錫中，如圖 4-2-12~圖 4-2-15，而 H. Y. SON^[26] 也曾經發現片狀 Ag_3Sn 出現在微凸塊中。到了迴錫 30 分鐘，錫錫幾乎變成 Ni_3Sn_4 ，只會發現片狀的 Ag_3Sn 出現在錫錫中，如圖 4-2-16 所示，對於 Ag_3Sn 的討論我們將會在 4-5 中提到。圖 4-2-17 是迴錫 30 分鐘 Ag_3Sn 的成分分析結果，由結果得知錫錫中白色片狀的介金屬化合物的確為 Ag_3Sn 。

觀察錫錫厚度 $6.2\mu\text{m}$ 的試片，其迴錫時間分別為 0、1、5、10、20、40、90 分鐘，磨開後的 SEI 橫截面如圖 4-2-18~圖 4-2-24 所示。由圖 4-2-18 我們發現，在迴錫測試前的試片中基板端與晶片端的 IMC 形貌相似，都稍微呈現針狀結構，然而基板端的 IMC 形貌並沒有像先前錫錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ 的試片那樣有明顯的長針狀結構，而基板端 IMC 厚度仍

然略大於晶片端 IMC 的厚度。隨著迴鍍時間增加，上下 IMC 形貌仍然是針狀結構，如圖 4-2-19、圖 4-2-20、圖 4-2-21 所示，且上下 IMC 厚度也是隨著迴鍍時間增加而增加。到了迴鍍 20 分鐘之後，晶片端與基板端的 IMC 開始互相接觸到，如圖 4-2-22 所示。然而在鍍錫厚度 $10.2\mu\text{m}$ 的試片中，我們發現迴鍍 40 分鐘仍無法使鍍錫完全變成 IMC，如圖 4-2-23 所示。一直到迴鍍 90 分鐘才讓鍍錫幾乎變成 IMC，如圖 4-2-24 所示。利用 EDS 對 IMC 進行成份分析，由圖 4-2-25 得知，在迴鍍測試之前晶片端與基板端的 IMC 成分分析中 Cu 的濃度一樣小於 5 at%，所以同樣將此 IMC 直接視為 Ni_3Sn_4 介金屬化合物。在迴鍍 20 分鐘之後，IMC 中的 Cu 濃度還是小於 5 at% 因此還是將 IMC 視為 Ni_3Sn_4 ，如圖 4-2-26 所示。到了迴鍍 90 分鐘，發現 IMC 中 Cu 濃度仍然小於 5 at%，同樣地把 IMC 視為 Ni_3Sn_4 介金屬化合物，如圖 4-2-27 所示。若觀察各迴鍍時間的 BEI 照片，如圖 4-2-28~圖 4-2-33 所示，一樣可以發現有白色顆粒狀的 Ag_3Sn 散佈在鍍錫中，其中不同於第一批鍍錫量較少的試片是在迴鍍 40 分鐘後，也沒有觀察到片狀 Ag_3Sn 的產生，直到迴鍍 90 分鐘鍍錫幾乎變為 Ni_3Sn_4 才開始有機會觀察到片狀 Ag_3Sn ，如圖 4-2-34 所示。

我們進一步的利用電腦繪圖軟體 image J 量測不同迴鍍時間，基板端與晶片端的 Ni_3Sn_4 面積，然後再分別除以基板端 Ni 層與 Ni_3Sn_4 的

邊界長度與晶片端 Ni 層與 Ni₃Sn₄ 的邊界後，我們就可以得到不同迴鍍時間基板端與晶片端 Ni₃Sn₄ 的厚度。首先觀察鍍錫厚度 4.0μm 的試片，在迴鍍 0、1、5、10 分鐘量測到晶片端 Ni₃Sn₄ 厚度分別 0.98、1.25、1.53、1.84μm；而基板端量測到的 Ni₃Sn₄ 厚度分別為 1.99、2.21、2.34、2.51μm，由以上結果可以知道，的確基板端的 Ni₃Sn₄ 厚度大於晶片端 Ni₃Sn₄ 的厚度，將上下 Ni₃Sn₄ 厚度對迴鍍時間作圖，可以得到圖 4-2-35。而迴鍍 0、1、5、10、30 分鐘所量測到的總 Ni₃Sn₄ 厚度分別為 2.97、3.46、3.87、4.35、5.51μm，若將總 Ni₃Sn₄ 厚度對迴鍍時間作圖可以得到圖 4-2-36。由圖 4-2-35、圖 4-2-36 可以看到 Ni₃Sn₄ 的厚度都是隨著迴鍍時間呈拋物線成長。為了要了解 Ni₃Sn₄ 的成長動力學，我們利用公式(i)

$$h_t - h_0 = kt^n \quad (i)$$

其中 h_t 是不同迴鍍或熱時效的時間所對應的 IMC 平均厚度、 h_0 是迴鍍或高溫儲存測試前的 IMC 平均厚度、 k 是成長速率常數、 t 是迴鍍或熱時效的時間、 n 是時間的次方。若將公式(i)兩邊同取 log，則由 $\log(h_t - h_0)$ 與 $\log t$ 作圖，得到的直線斜率即為 n 值，而我們就利用 n 值的結果推測 IMC 成長的動力學。

現將不同迴鍍時間量測到兩端 Ni₃Sn₄ 厚度扣掉迴鍍測試前的兩端 Ni₃Sn₄ 厚度，得到不同迴鍍時間兩端 Ni₃Sn₄ 厚度增加量，即為公式(i)

中的(h_t-h_0)，其迴鍍 1、5、10 分鐘晶片端的增加量分別為 0.27、0.55、0.86 μm ；基板端的增加量分別為 0.22、0.35、0.52 μm 。將不同迴鍍時間 Ni_3Sn_4 厚度增加量取對數並且對迴鍍時間取對數作圖，可以得到圖 4-2-37，晶片端與基板端的直線斜率分別為 0.49、0.37。若將不同迴鍍時間 Ni_3Sn_4 總厚度增加量 0.49、0.90、1.38、2.54 μm 對迴鍍時間各取對數作圖，如圖 4-2-38 所示，圖中斜率為 0.49，而從 J. Shen 等人發表的結果得知在這樣長時間的迴鍍或熱時效下， Ni_3Sn_4 已成長一連續的厚度而 Sn 跟 Ni 原子若要進行反應則必須要先經過這一層 Ni_3Sn_4 ，因此在這個時候 Ni_3Sn_4 的成長行為是一拋物線動力學(parabolic kinetics)，Ni 與 Sn 的反應主要是由體擴散(volume diffusion)為主要擴散^[27]。

觀察鍍錫厚度 6.2 μm 的試片，在迴鍍 0、1、5、10 分鐘量測到的晶片端 Ni_3Sn_4 厚度分別為 0.90、1.02、1.30、1.51 μm ；而基板端 Ni_3Sn_4 厚度分別為 1.02、1.12、1.41、1.59 μm ，將上下 Ni_3Sn_4 厚度對迴鍍時間作圖，如圖 4-2-39。由於在迴鍍 20 分鐘後，晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 已經相互接觸到，所以在迴鍍二十分鐘之後的 Ni_3Sn_4 厚度皆以總厚度表示，而迴鍍 0、1、5、10、20、40、90 分鐘量測到的 Ni_3Sn_4 總厚度分別為 1.92、2.14、2.71、3.10、3.85、4.85、5.80 μm ，將量測到的總厚度對迴鍍時間作圖，如圖 4-2-40 所示。由圖 4-2-39、圖 4-2-40 可以看到 Ni_3Sn_4 厚度隨迴鍍時間增加呈拋物線成長。同先前迴鍍測試的試片

我們求 n 值來推測 Ni_3Sn_4 的成長動力學，將不同迴鍍時間量測到的兩端 Ni_3Sn_4 厚度扣掉迴鍍前兩端的 Ni_3Sn_4 厚度後，迴鍍 1、5、10 分鐘得到晶片端的 Ni_3Sn_4 增加量 0.12、0.4、0.61 μm 對迴鍍時間各取作圖，如圖 4-2-41 所示，得到直線斜率為 0.74；而基板端 Ni_3Sn_4 增加量 0.1、0.39、0.57 μm 對迴鍍時間各取對數作圖，如圖 4-2-42 所示，得到的直線斜率為 0.77。而迴鍍 1、5、10、20、40、90 分鐘的 Ni_3Sn_4 總厚度增加量分別為 0.22、0.79、1.18、1.93、2.93、3.88 μm ，再將 Ni_3Sn_4 總厚度的增加量取對數對迴鍍時間取對數作圖，發現圖 4-2-43 中的直線斜率為 0.65，其值不同於鍍錫厚度 3.53 μm 的試片量測到的 0.49。



4-3 高溫儲存測試之 IMC 觀察與量測

在高溫儲存測試中我們的測試條件為 150°C 下熱時效 0、40、200、1000 小時，觀察試片磨開橫截面的影像，如圖 4-3-1~圖 4-3-4。從圖 4-3-1 中可以看到晶片端與基板端的 IMC 形貌皆為針狀結構。到了熱時效 40 小時上下 IMC 的形貌變得較為圓滑，且明顯增厚，如圖 4-3-2 所示，直到熱時效 200 小時晶片端與基板端的 IMC 形貌變得較為平整，如圖 4-3-3 所示。最後到了 1000 小時，兩端 IMC 幾乎是平整的，且增厚許多，如圖 4-3-4 所示。利用 EDS 對 IMC 作成分分析，在還沒有進行高溫儲存測試之前我們得知鍍錫中的 IMC 成分分析中 Cu 的濃度低

於 5 at % 所以一樣把 IMC 視為 Ni_3Sn_4 ，如圖 4-3-5 所示。在熱時效 40 小時之後，晶片端與基板端 IMC 仍是 Ni_3Sn_4 的組成，偵測到的 Cu 濃度仍低於 5 at %，如圖 4-3-6 所示。到了熱時效 1000 小時之後，我們對晶片端與基板端的 IMC 進行成分分析，發現 Cu 的濃度還是很低，因此還是將 IMC 視為 Ni_3Sn_4 ，如圖 4-3-7 所示。在還沒有進行高溫儲存測試前的橫截面 BEI 影像，如圖 4-3-8 中所看到的，有許多白色 Ag_3Sn 顆粒散佈在鉚錫中。然而隨著熱時效時間的增加，如圖 4-3-9、圖 4-3-10 所示，在熱時效 40 小時與 200 小時之後，散佈的 Ag_3Sn 變少，但會看到較大顆粒的 Ag_3Sn 出現。而數量變少但變大的 Ag_3Sn 顆粒的出現應該是在高溫儲存時， Ag_3Sn 晶粒成長，使得 Ag_3Sn 顆粒會慢慢聚集成較大的顆粒，而數量也跟著減少。而在最後熱時效 1000 小時的 BEI 影像中我們幾乎已經看不到有顆粒狀的 Ag_3Sn 出現在鉚錫中，且開始有片狀的 Ag_3Sn 出現，如圖 4-3-11 和圖 4-3-12 所示。在 IMC 厚度量測方面我們一樣利用 image J 來量測不同熱時效時間的 Ni_3Sn_4 厚度變化，得到熱時效 0、40、200、1000 小時晶片端 Ni_3Sn_4 厚度分別為 0.91、1.05、1.16、1.63 μm ；而基板端 Ni_3Sn_4 厚度分別為 1.71、2.02、2.28、3.12 μm ，將不同熱時效時間對晶片端與基板端 Ni_3Sn_4 厚度各別作圖，得到圖 4-3-13，發現兩端的 Ni_3Sn_4 都是隨著熱時效時間增加呈拋物線成長。而熱時效 0、40、200、1000 小時的 Ni_3Sn_4 總厚度為 2.62、3.07、3.44、

4.75 μm ，一樣將量測到的 Ni_3Sn_4 總厚度對不同熱時效時間作圖，得到圖 4-3-14 所示，總厚度也是跟著熱時效時間增加呈拋物線成長。一樣利用 4-2 中提到的公式(i)，求出 n 值來推測 Ni_3Sn_4 的成長動力學，現將晶片端與基板端量測到的 Ni_3Sn_4 厚度扣掉高溫儲存測試前 Ni_3Sn_4 的厚度，我們可以得到熱時效 40、200、1000 小時晶片端 Ni_3Sn_4 增加量為 0.14、0.25、0.72 μm ；而基板端 Ni_3Sn_4 增加量依序為 0.31、0.57、1.41 μm 。將得到的增加量取對數並對熱時效時間取對數作圖求 n，圖 4-3-15 所示，晶片端的直線斜率為 0.49，基板端的直線斜率為 0.47。若將鉈錫中 Ni_3Sn_4 總厚度增加量 0.45、0.82、2.13 μm 取對數並對熱時效時間取對數作圖，如圖 4-3-16 所示，其直線斜率為 0.48。由這三個 n 值約等於 0.5 這項結果來看，符合 M. O. Alam 在 JAP, 2005^[28]發表的結果，Sn-Ag 鉈錫與 Ni 在固態反應時， Ni_3Sn_4 的成長是由體擴散控制的。

4-4 迴鉈與高溫儲存下 Ni_3Sn_4 成長速率與 Ni 的消耗速率

利用 4-2 與 4-3 得到的迴鉈與高溫儲存測試 Ni_3Sn_4 厚度，來計算 IMC 的成長速率與 Ni 的消耗速率。我們利用擴散控制的通式(ii)

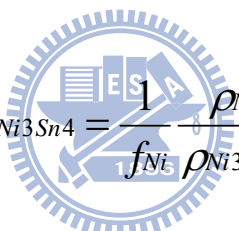
$$h_t - h_0 = kt^{1/2} \quad (\text{ii})$$

其中 h_t 是不同迴鉈或熱時效的時間所對應的 IMC 平均厚度、 h_0 是迴鉈或

高溫儲存測試前的IMC平均厚度、 k 是成長速率常數、 t 是迴鍍或熱時效的時間、 n 是時間的次方。將鍍錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ 的迴鍍試片得到的兩端 Ni_3Sn_4 增加量與鍍錫中 Ni_3Sn_4 厚度總增加量對迴鍍時間的開根號作圖，得到圖4-4-1~圖4-4-3。晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 成長速率常數分別為 $6.76\times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{min}$ 、 $2.56\times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{min}$ ，晶片端的IMC成長速度是基板端的快三倍，猜測可能是這批試片兩邊向內凹，但是晶片端Ni接觸到的鍍錫厚度明顯的小於基板端的厚度，使得晶片端少量鍍錫與Ni的反應較快於基板端。而鍍錫中 Ni_3Sn_4 總厚度的成長速率常數則為 $2.12\times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{min}$ 。若計算迴鍍10分鐘前總 Ni_3Sn_4 成長的平均速率，如圖4-4-4中直線斜率為 $0.124\mu\text{m}/\text{min}$ 。在鍍錫厚度 $6.2\mu\text{m}$ 的迴鍍試片中，將兩端的 Ni_3Sn_4 增加量與鍍錫中 Ni_3Sn_4 厚度總增加量對迴鍍時間的開根號作圖，得到圖4-4-5、圖4-4-6、圖4-4-7。晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 成長速率常數分別為 $4.0\times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{min}$ 、 $3.61\times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{min}$ ，兩端的IMC成長速率差不多，應該是因為這批試片的鍍錫微凸塊符合原設計的圓盤對稱結構，所以兩端的成長速率差不多。而鍍錫中 Ni_3Sn_4 總厚度的成長速率常數則為 $1.94\times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{min}$ 。同樣地去計算迴鍍10分鐘之前總 Ni_3Sn_4 平均成長速率，如圖4-4-8所示，圖中直線斜率即為平均速率 $0.117\mu\text{m}/\text{min}$ 。高溫儲存測試兩端的 Ni_3Sn_4 增加量與鍍錫中 Ni_3Sn_4 厚度總增加量對熱時效時間的開根號作圖，得到圖4-4-9、圖4-4-10、圖4-4-11。

得到晶片端與基板端IMC成長速率常數分別為 8.82×10^{-14} cm²/min、 3.23×10^{-13} cm²/min，明顯看出兩端的成長速率差非常多，其原因還必須要再深入研究。而鉚錫中Ni₃Sn₄總厚度的成長速率常數則為 7.48×10^{-13} cm²/min。而在150°C高溫儲存測試下得到的Ni₃Sn₄成長速率常數與Z. Chen等人在JEM,2004^[29]和C. P. Huang等人在JMR,2005^[30]發表的結果相近。從上面的結果得知260°C迴鉚測試下Ni₃Sn₄的成長速率遠大於高溫儲存測試下Ni₃Sn₄的成長速率。

最後我們用量測到的Ni₃Sn₄厚度去計算不同迴鉚時間的Ni消耗厚度，利用公式(iii)



$$h_{Ni_3Sn_4} = \frac{1}{f_{Ni}} \frac{\rho_{Ni}}{\rho_{Ni_3Sn_4}} h_{Ni} \quad (iii)$$

$h_{Ni_3Sn_4}$ 為 Ni₃Sn₄ 的平均厚度、 f_{Ni} 為 Ni 在 Ni₃Sn₄ 中的重量比、 ρ_{Ni} 和 $\rho_{Ni_3Sn_4}$ 分別為 Ni 的密度 8.9 g/cm³ 與 Ni₃Sn₄ 的密度 8.64 g/cm³^[29]， h_{Ni} 為 Ni 的消耗厚度。我們可以得到鉚錫厚度 4.0μm 的試片在迴鉚 0、1、5、10、30 分鐘 Ni 總消耗厚度分別為 0.78、0.91、1.02、1.15、1.45μm，將迴鉚時間對 Ni 總消耗厚度作圖，如圖 4-4-12 所示，進一步的將 Ni 消耗厚度變化對迴鉚時間的開根號作圖得到圖 4-4-13，得知 Ni 的消耗速率常數為 1.44×10^{-10} cm²/min；鉚錫厚度 6.2μm 的試片在迴鉚 0、1、5、10、20、40、90 分鐘 Ni 總消耗厚度分別為 0.50、0.56、0.71、0.82、1.01、1.27、1.52μm，將 Ni 消耗厚度對迴和時間作圖得到圖 4-4-14，

同樣的將 Ni 消耗厚度變化對迴錫時間的開根號作圖，如圖 4-4-15 所示，得到 Ni 的消耗速率常數為 $1.21 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$ ；最後在高溫儲存測試 0、40、200、1000 小時的 Ni 消耗厚度分別為 0.69、0.81、0.91、1.25 μm ，並且對熱時效時間作圖，如圖 4-4-16 所示，進一步的將 Ni 的消耗厚度改變對熱時效時間開根號作圖，如圖 4-4-17 所示，可以得到 Ni 的消耗速率常數為 $5.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{min}$ ，得到的 Ni 消耗速率常數與 C. P. Huang 等人在 JMR, 2005^[30]發表的結果相近，表示在高溫儲存情況下錫錫微凸塊與一般傳統覆晶封裝接點的 Ni 消耗速率是相似的。而迴錫測試的 Ni_3Sn_4 成長速率與 Ni 消耗速率大於高溫儲存測試四個 order 左右。



4-5 迴錫測試之片狀 Ag_3Sn 的發現與出現機率

如 4-2 中所提到，在錫錫厚度 4.0 μm 的試片中我們發現不論是在未迴錫測試之試片還是迴錫測試之後的試片皆有片狀(plate-like) Ag_3Sn 出現的機會。我們觀察不同迴錫時間，片狀 Ag_3Sn 在錫錫中出現的機率，而我們在此觀察中定義片狀 Ag_3Sn 為任一方向大於 2 μm 的 Ag_3Sn ，其不同迴錫時間出現之機率如下：

有片狀 Ag_3Sn 的錫錫數 / 觀察錫錫總數 $\times 100\% =$ 片狀 Ag_3Sn 出現機率

迴錫 0 分鐘： $5/74 = 6.8\%$

迴錫 1 分鐘： $5/68 = 7.4\%$

迴鍍 5 分鐘： $6/77=7.8\%$

迴鍍 10 分鐘： $34/95=35.8\%$

迴鍍 30 分鐘： $32/80=40.0\%$

由以上得到的片狀 Ag_3Sn 出現機率對迴鍍時間作圖，如圖 4-5-1 所示，我們可以看到在迴鍍 10 分鐘之後，片狀 Ag_3Sn 出現的機率大幅上升，猜測此時鍍錫內部 Ag 的濃度由原來的 2.5 wt % 提升到 3.5 wt % 以上，所以較容易出現片狀的 Ag_3Sn 。對於此項猜測，我們利用 4-1 章節中得到的接合完成後鍍錫為 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 與剩餘鍍錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ 的條件，去計算在不同迴鍍時間量測到的 Ni_3Sn_4 厚度對應到的鍍錫成分變化。計算中會使用到鍍錫的密度是以 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 的實際密度 7.34 g/cm^3 為主、 Ni_3Sn_4 密度 8.64 g/cm^3 [29]、Ni 原子量 58.71 g/mole 、Sn 原子量 118.69 g/mole 。首先我們先算出鍍錫總質量為 $6.59\times 10^{-9}\text{ g}$ ，而在 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 的鍍錫中 Ag 有 $1.65\times 10^{-10}\text{ g}$ ，然後再算出消耗掉 $1.88\times 10^{-9}\text{ g}$ 的 Sn 會使 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 變為 $\text{Sn}_{3.5}\text{Ag}$ ，最後利用消耗掉的 Sn 去計算生成 $1.17\mu\text{m}$ 的 Ni_3Sn_4 會使 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 變為 $\text{Sn}_{3.5}\text{Ag}$ 。而在 4-2 章節中我們量測到迴鍍 1、5、10、30 分鐘 Ni_3Sn_4 總厚度增加量分別為 0.49、0.90、1.38、2.54 μm ，發現迴鍍 10 分鐘的 Ni_3Sn_4 厚度增加量已大於臨界的 $1.17\mu\text{m}$ 。若將迴鍍 1、5、10、30 量測到的 Ni_3Sn_4 總厚度增加量反推計算，我們可以得到迴鍍 1、5、10、30 分鐘對應的鍍錫成分分別為 $\text{Sn}_{2.8}\text{Ag}$ 、

Sn3.2Ag、Sn3.8Ag、Sn6.5Ag，如圖 4-5-2 所示，可以看出在迴鍍 10 分鐘時鍍錫中 Ag 濃度已超過 3.5 wt%，因此在迴鍍 10 分鐘可以看到片狀 Ag_3Sn 的機率大幅提升到 35.8%。由於這批鍍錫微凸塊體積很小，可能造成各個鍍錫微凸塊成分有所差異，導致在迴鍍 0、1、5 分鐘就有機會看到片狀的 Ag_3Sn 。而在迴鍍 30 分鐘之後，鍍錫成分已變為 Sn6.5Ag，已遠大於 Sn3.5Ag 之成分，所以在迴鍍 30 分鐘之後更大比例的發現片狀 Ag_3Sn 是與此結果相符合的。

反之在第二批鍍錫厚度 $6.2\ \mu\text{m}$ 的試片中，即使迴鍍 40 分鐘仍未發現片狀的 Ag_3Sn ，直到迴鍍 90 分鐘才開始可以觀察到片狀的 Ag_3Sn ，觀察迴鍍 90 分鐘的試片，58 顆鍍錫微凸塊中發現 18 顆鍍錫出現片狀 Ag_3Sn ，其觀察到的機率為 31.0%。同樣地，我們利用計算的方式進行推算，我們從 4-1 章節中知道鍍錫量較多的這批試片，在接合後剩餘鍍錫厚度為 $6.2\ \mu\text{m}$ 、鍍錫成分為 Sn2.5Ag。首先我們先計算出鍍錫的質量為 $1.91 \times 10^{-8}\ \text{g}$ ，而在 Sn2.5Ag 中 Ag 有 $4.76 \times 10^{-10}\ \text{g}$ ，然後算出消耗掉 $5.44 \times 10^{-9}\ \text{g}$ 的 Sn 會使鍍錫從 Sn2.5Ag 變為 Sn3.5Ag，最後利用消耗掉的 Sn 去計算生成 $3.39\ \mu\text{m}$ 的 Ni_3Sn_4 會使 Sn2.5Ag 變為 Sn3.5Ag。而我們在 4-2 章節中提到，在迴鍍 1、5、10、20、40、90 分鐘的 Ni_3Sn_4 總厚度增加量為 0.22、0.79、1.18、1.93、2.93、 $3.88\ \mu\text{m}$ ，我們可以清楚看到，在迴鍍九十分鐘之後， Ni_3Sn_4 的厚度才大於臨界厚度 $3.39\ \mu\text{m}$ 。

若將量測到的 Ni_3Sn_4 厚度反推計算，我們可以得到迴鍍 1、5、10、20、40、90 分鐘對應的鍍錫成分分別為 $\text{Sn}2.6\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}2.7\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}2.8\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}3.0\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}3.3\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}3.7\text{Ag}$ ，如圖 4-5-3 所示，確實在迴鍍 90 分鐘之後，鍍錫中 Ag 濃度超過 3.5 wt%，也開始有機會觀察到片狀的 Ag_3Sn 生成。

而在高溫儲存測試中，我們只在熱時效 1000 小時的條件下發現片狀的 Ag_3Sn ，觀察 55 顆鍍錫微凸塊發現 19 顆微凸塊有出現片狀的 Ag_3Sn ，其片狀 Ag_3Sn 的出現機率為 34.5%。一樣是使用 4-1 章節中得到的鍍錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ 、鍍錫成分為 $\text{Sn}2.5\text{Ag}$ 的條件下去計算，得到鍍錫的質量為 8.16×10^{-9} g，而在 $\text{Sn}2.5\text{Ag}$ 中 Ag 有 2.04×10^{-10} g，然後算出消耗掉 2.33×10^{-9} g 的 Sn 會使鍍錫從 $\text{Sn}2.5\text{Ag}$ 變為 $\text{Sn}3.5\text{Ag}$ ，最後利用消耗掉的 Sn 去計算生成 $1.45\mu\text{m}$ 的 Ni_3Sn_4 會使 $\text{Sn}2.5\text{Ag}$ 變為 $\text{Sn}3.5\text{Ag}$ 。將在 4-3 章節中得到的熱時效 0、40、200、1000 小時的 Ni_3Sn_4 總厚度增加量 0.45、0.82、2.13 μm 反推計算鍍錫對應之成分分別為 $\text{Sn}2.7\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}3.0\text{Ag}$ 、 $\text{Sn}4.3\text{Ag}$ ，將得到的鍍錫成分對不同熱時效時間作圖，如圖 4-5-4 所示，在熱時效 1000 小時鍍錫中 Ag 的濃度高達 4.3 wt%，所以在熱時效 1000 小時開始會有很大的機會看到片狀的 Ag_3Sn 是符合這項結果的。

4-6 片狀 Ag₃Sn 在錫 2.5 銀微凸塊中形成的臨界體積

從 4-5 的章節中我們發現，同樣是在 260°C 迴鍍 10 分鐘條件下，在鍍錫厚度 4.0μm 的試片中已經可以大幅的看到片狀的 Ag₃Sn 出現，但是在鍍錫厚度 6.2μm 的試片中則沒有發現片狀 Ag₃Sn，因此我們嘗試計算出當鍍錫微凸塊為 Sn_{2.5}Ag、直徑 18μm，在 260°C 迴鍍下迴鍍 10 分鐘，出現片狀 Ag₃Sn 的臨界厚度。我們利用公式(iv)

$$C = \frac{V_s \rho_s I}{V_s \rho_s - V_i \rho_i f} \quad (\text{iv})$$

C 為鍍錫在 Ni₃Sn₄ 厚度改變後的 Ag 的濃度(wt%)、V_s 為試片接合後剩餘 Sn_{2.5}Ag 鍍錫體積(μm³)、ρ_s 為 Sn_{2.5}Ag 的密度 7.34 g/cm²、I 為鍍錫初始 Ag 濃度 2.5 wt%、V_i 為 Ni₃Sn₄ 的體積(μm³)、ρ_i 為 Ni₃Sn₄ 的密度 8.64 g/cm²、f 為 Ni₃Sn₄ 中 Sn 佔有的重量百分比 72.93%。其中

V_s=A_s×H_s、A_s 為鍍錫圓盤面積 9×9×π、H_s 為鍍錫厚度；V_i=A_i×H_i、A_i 為 Ni₃Sn₄ 的底部圓面積 9×9×π、H_i 為 Ni₃Sn₄ 的厚度，即為(kt)^{0.5}、k 為 Ni₃Sn₄ 的成長速率常數，這邊我們帶入鍍錫厚度 3.53μm 與鍍錫厚度 10.2μm 求得的 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 0.46μm/min^{1/2} 和 0.44μm/min^{1/2} 的平均 0.45μm/min^{1/2}、t 為迴鍍時間(min)。將公式(iv)化簡後得到公式(v)

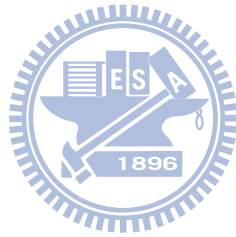
$$C = \frac{I}{1 - \frac{f(kt)^{0.5} \rho_i}{H_s \rho_s}} \quad (\text{v})$$

而我們將上述的參數代入，並以公式(v)作圖，得到圖 4-6-1，可以看到在 260°C 迴鍍 10 分鐘 Sn2.5Ag 直徑 18 μm 的情況下，厚度 4.0 μm 的鍍錫已低於臨界厚度 4.38 μm ，表示鍍錫成分已經超過 Sn3.5Ag，因此可以有很大的機率可以觀察到片狀 Ag_3Sn 而厚度 6.2 μm 的鍍錫高於臨界厚度，所以在同樣迴鍍溫度下迴鍍 10 分鐘仍無法看到片狀的 Ag_3Sn 。

目前工業上給予鍍錫接點的迴鍍測試時間為 10 分鐘，而我們得到 Sn2.5Ag 的鍍錫在迴鍍 10 分鐘開始會出現片狀 Ag_3Sn 的臨界體積為 1088.03 μm^3 ，超過此臨界體積表示 Sn2.5Ag 的鍍錫在 260°C 迴鍍 10 分鐘之後將會使鍍錫中 Ag 濃度超過 3.5 wt %。同樣地，在高溫儲存測試下求得的 Ni_3Sn_4 成長速率常數 0.065 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ 代入公式(v)，可以得到鍍錫厚度對鍍錫成分變化的關係圖，如圖 4-6-2 所示，可以看到在 150°C 熱時效 200 小時的臨界厚度為 2.85 μm ；1000 小時臨界厚度為 6.37 μm 、臨界體積為 1621 μm^3 ，而在此測試下我們使用的鍍錫厚度為 4.0 μm ，已小於熱時效 1000 小時的臨界厚度，因此我們在熱時效 1000 小時後可以有很大的機率發現片狀的 Ag_3Sn 。

進一步的觀察迴鍍與高溫儲存測試下，不同鍍錫厚度的試片，在不同測試時間對應的鍍錫中 Ag 濃度。從圖 4-6-3 中的曲線可以看到，鍍錫厚度 4.0 μm 的試片，隨著迴鍍時間增加鍍錫中 Ag 濃度大幅的上升，在迴鍍 10 分鐘後 Ag 濃度已高於 3.5 wt %；反觀鍍錫厚度 6.2 μm

的試片，隨著迴鍍時間增加鍍錫中 Ag 濃度上升較緩慢，到了迴鍍 21 分鐘鍍錫中 Ag 的濃度才超過 3.5 wt %。而觀察圖 4-6-4 中的曲線，可以得知在高溫儲存測試下厚度 4.0 μm 的鍍錫，Ag 的濃度也是隨著熱時效時間增加而提升，在 420 小時後鍍錫中 Ag 濃度已達到 3.5 wt %。



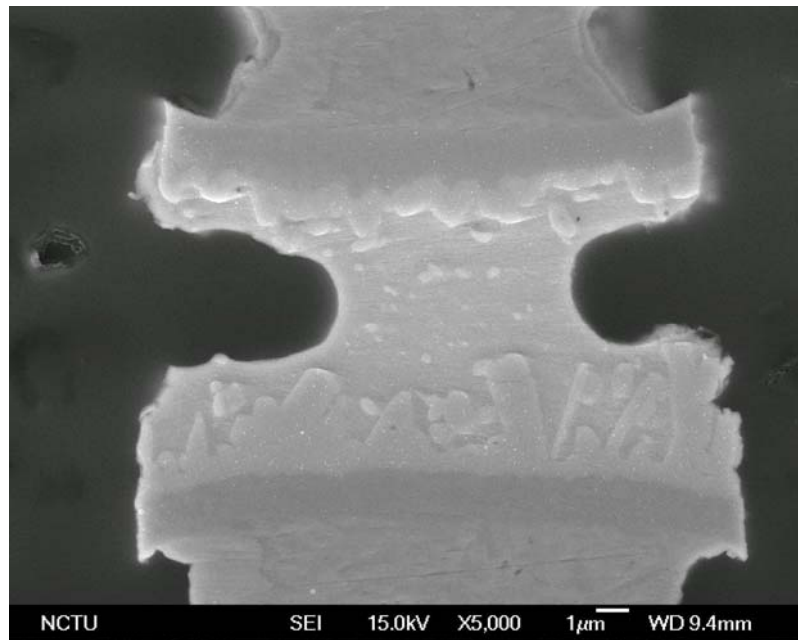


圖 4-1-1 銲錫厚度 $4.0\ \mu\text{m}$ ，迴銲測試前 SEI 橫截面影像

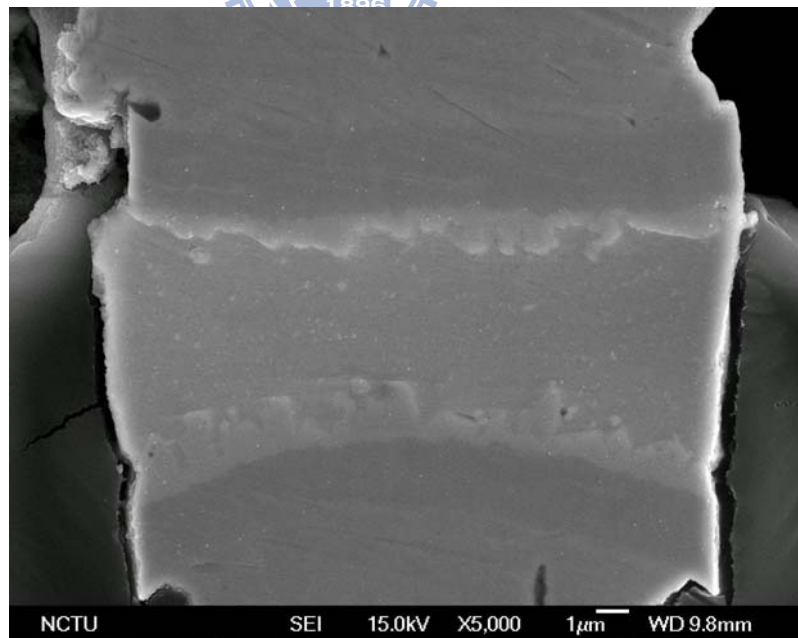


圖 4-1-2 銲錫厚度 $6.2\ \mu\text{m}$ ，迴銲測試前 SEI 橫截面影像

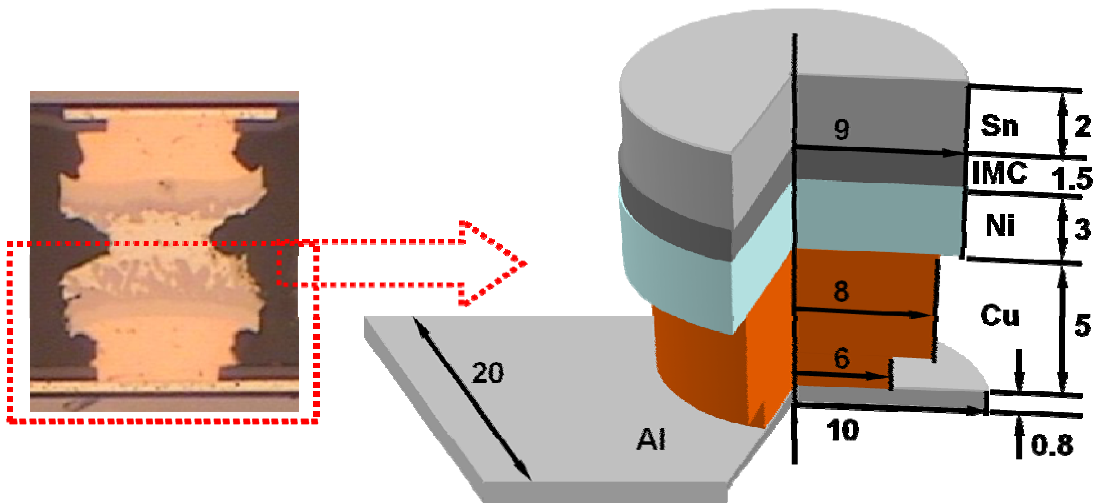


圖 4-1-3 鉛錫厚度 4.0 μm ，進行 260 $^{\circ}\text{C}$ 迴錫測試試片示意圖

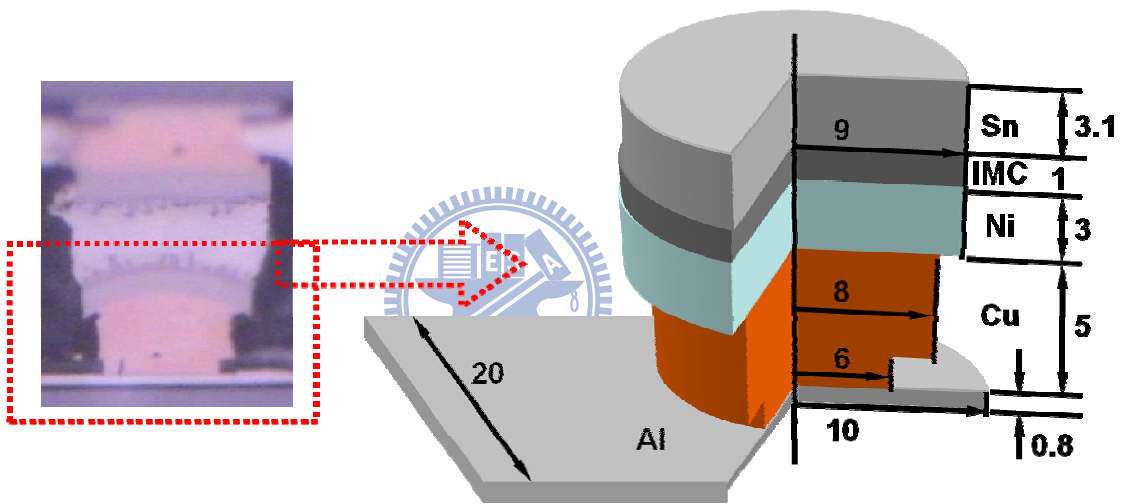


圖 4-1-4 鉛錫厚度 6.2 μm ，進行 260 $^{\circ}\text{C}$ 迴錫測試試片示意圖

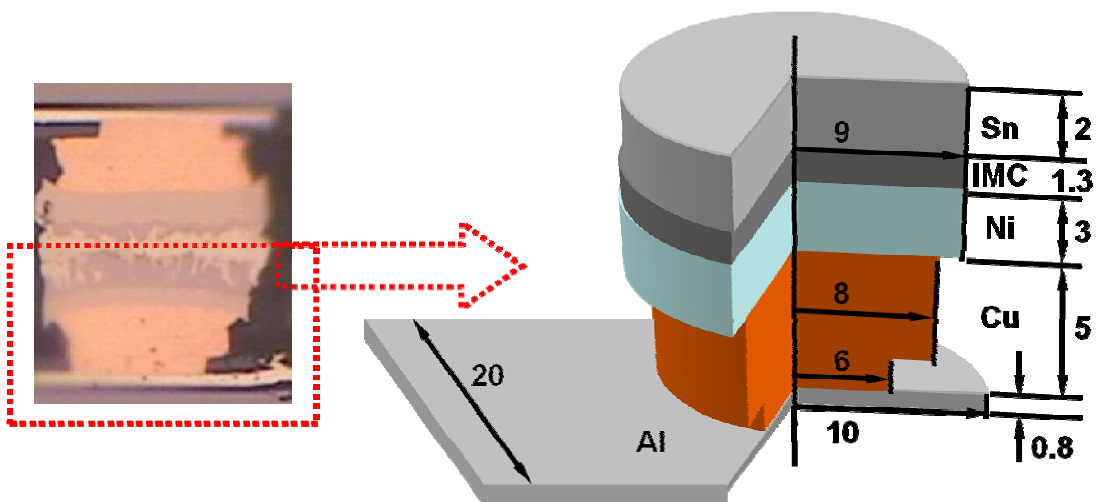


圖 4-1-5 鉛錫厚度 4.0 μm ，進行 150 $^{\circ}\text{C}$ 高溫儲存測試試片示意圖

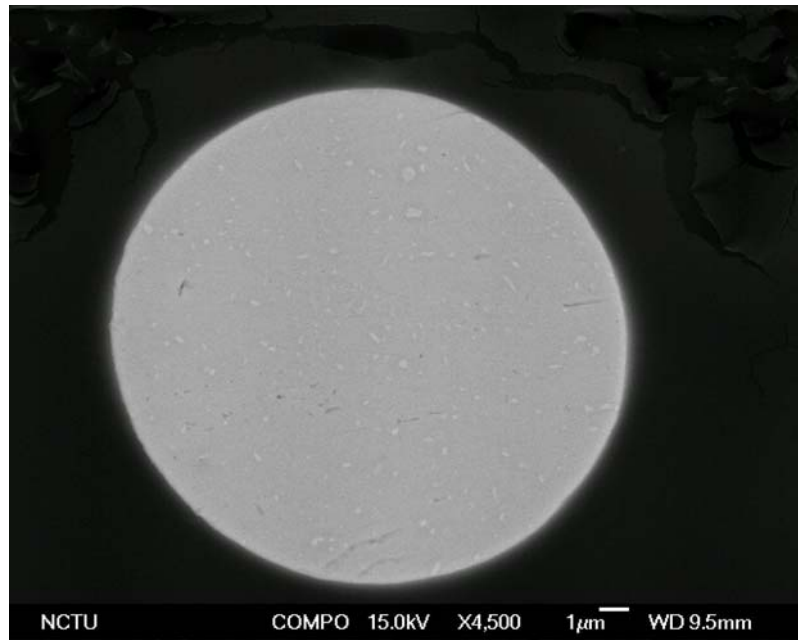


圖 4-1-6 基板端接合前鐳錫微凸塊的平面 BEI 影像

No.	Sn	Ag	Cu	Ni
1	96.05	2.4	0.75	0.81
2	96.02	2.37	0.81	0.80
3	96.28	2.48	0.48	0.77
Average	96.12	2.41	0.68	0.79

unit : Weight %

表 4-1-1 未接合鐳錫 EPMA 定量分析

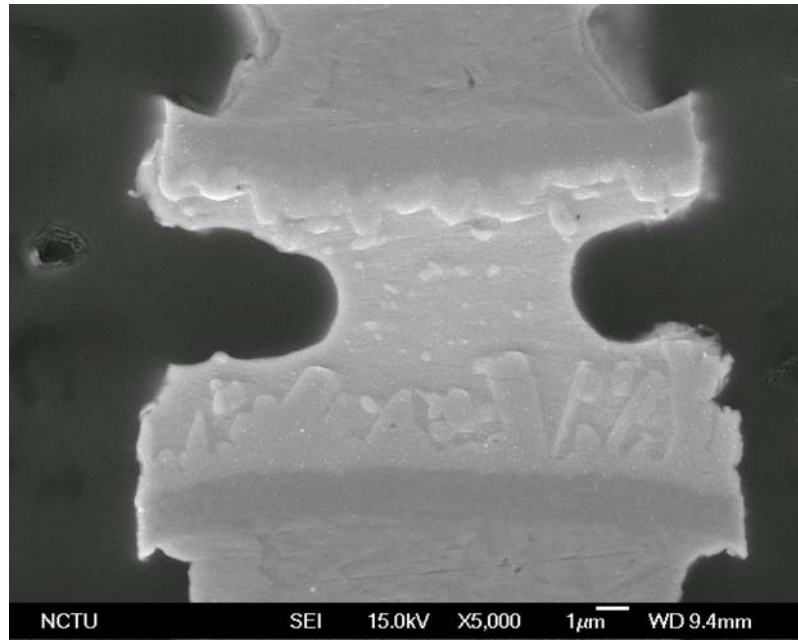


圖 4-2-1 銲錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ ，迴銲測試前的橫截面 SEI 影像，基板端的 Ni_3Sn_4 介金屬化合物針狀結構比晶片端 Ni_3Sn_4 的針狀結構明顯

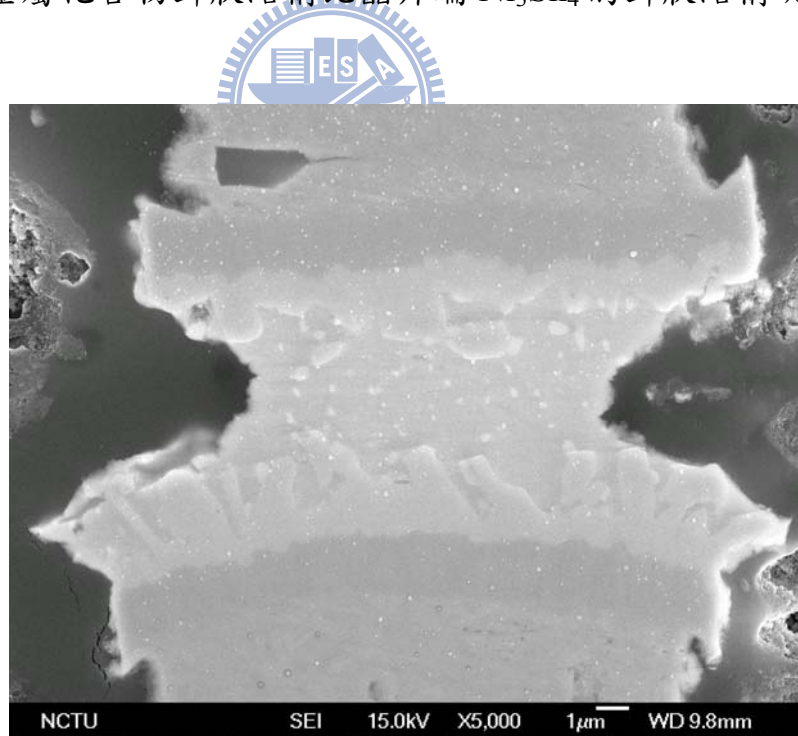


圖 4-2-2 銲錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ ，迴銲時間 1 分鐘的橫截面 SEI 影像， Ni_3Sn_4 介金屬化合物的針狀結構仍存在，且上下 Ni_3Sn_4 厚度皆有稍微變厚

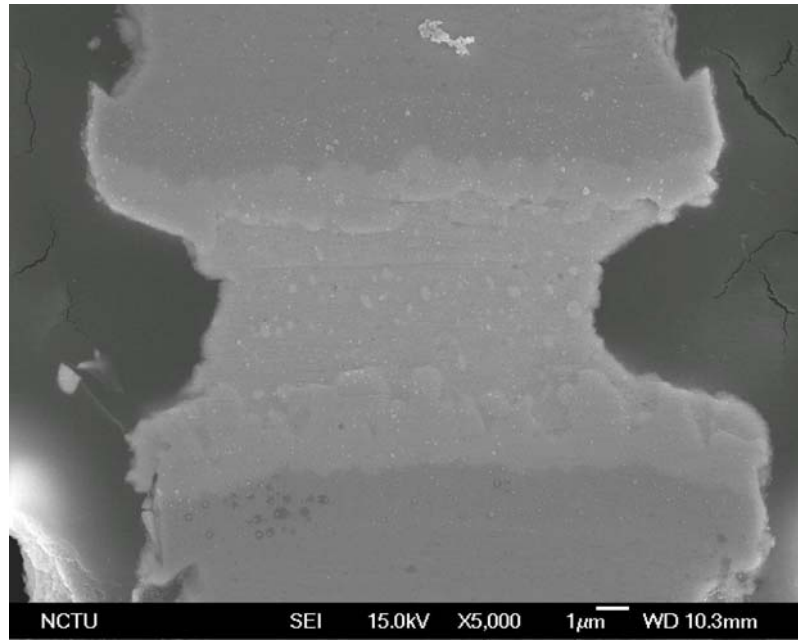


圖 4-2-3 鉛錫厚度 4.0 μm ，迴鉛 5 分鐘的橫截面 SEI 影像，晶片端的 Ni_3Sn_4 形貌變得較為平整，但基板端的 Ni_3Sn_4 仍為針狀結構

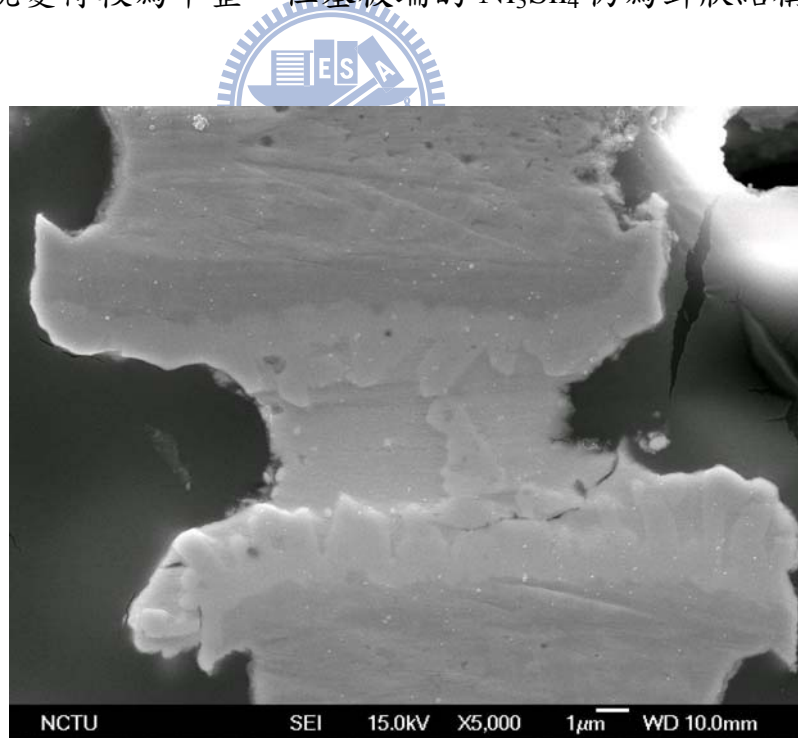


圖 4-2-4 鉛錫厚度 4.0 μm ，迴鉛 10 分鐘的橫截面 SEI 影像， Ni_3Sn_4 針狀結構依然存在，中間有一塊片狀 Ag_3Sn 。

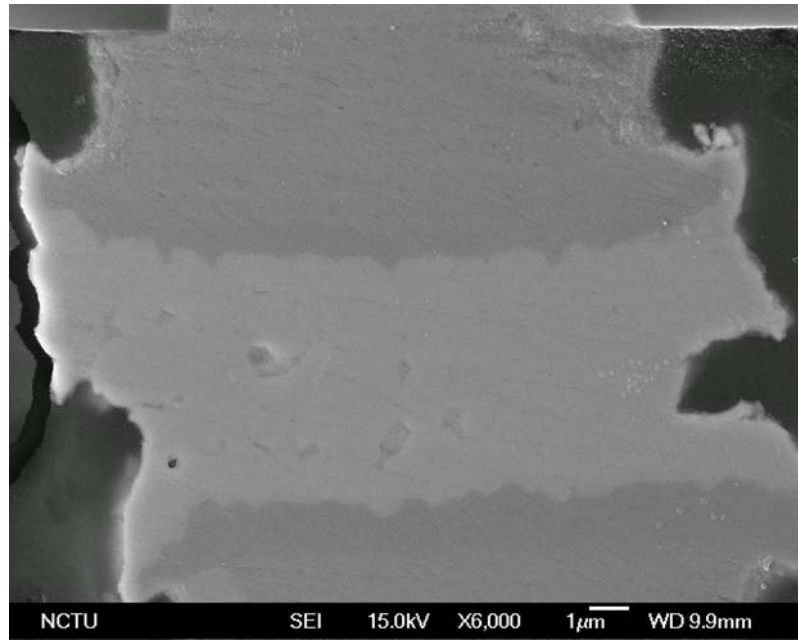
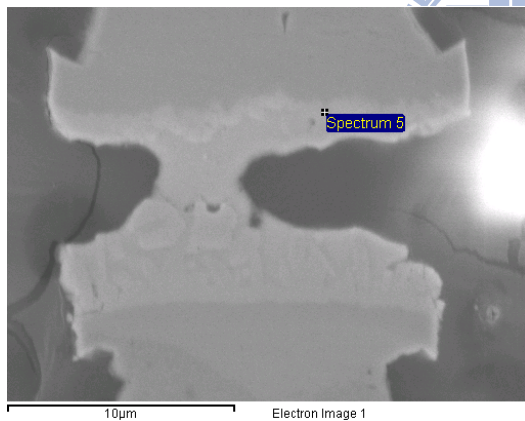
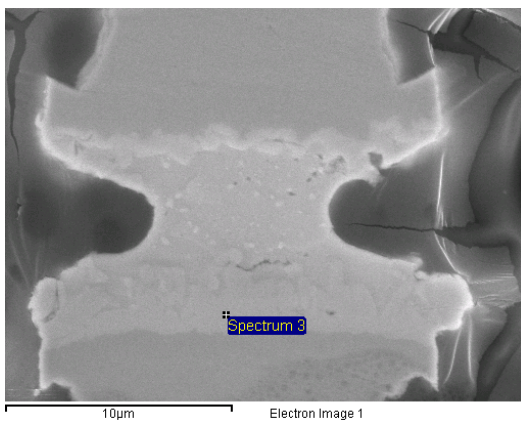


圖 4-2-5 鉛錫厚度 4.0 μm ，迴鉛 30 分鐘的橫截面 SEI 影像，可以明顯看到鉛錫幾乎變為 Ni_3Sn_4 介金屬化合物，且上下的 Ni 層仍保持完整



Element	Weight%	Atomic%
Ni K	20.80	33.97
Cu L	2.91	4.40
Sn L	76.28	61.63



Element	Weight%	Atomic%
Ni K	23.60	37.95
Cu L	1.88	2.79
Sn L	74.52	59.26

圖 4-2-6 鉛錫厚度 4.0 μm ，迴鉛測試前晶片端與基板端 IMC 成分分析

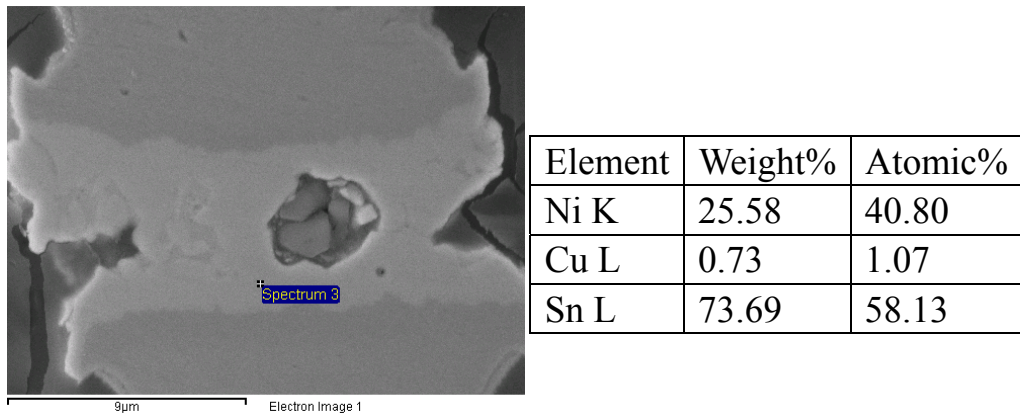


圖 4-2-7 鎘錫厚度 4.0µm，迴鎘 30 分鐘 EDS 成分分析，發現幾乎整顆鎘錫都變成 Ni_3Sn_4 介金屬化合物

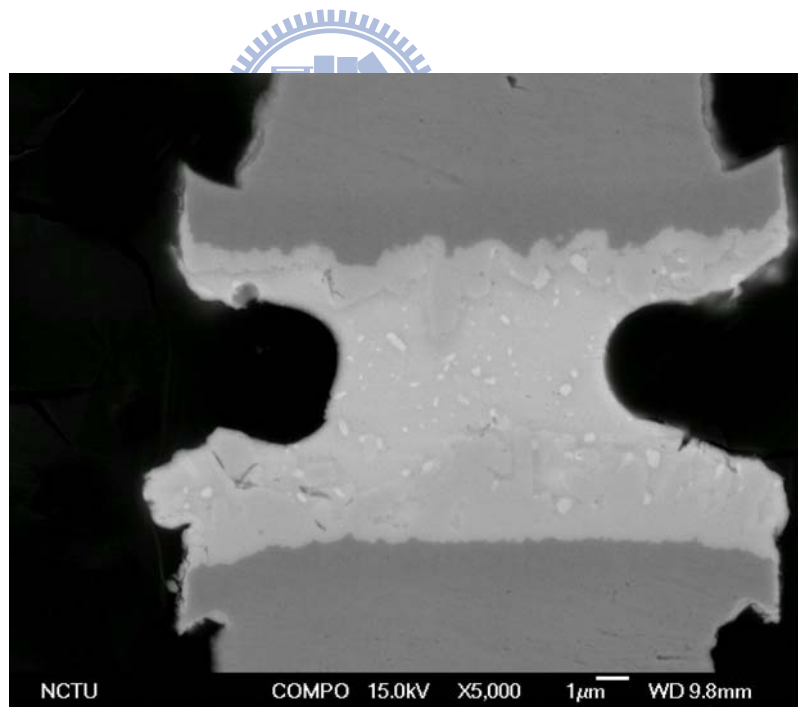


圖 4-2-8 鎘錫厚度 4.0µm，迴鎘測試前的橫截面 BEI 影像，可以看到許多白色 Ag_3Sn 顆粒散佈在鎘錫中

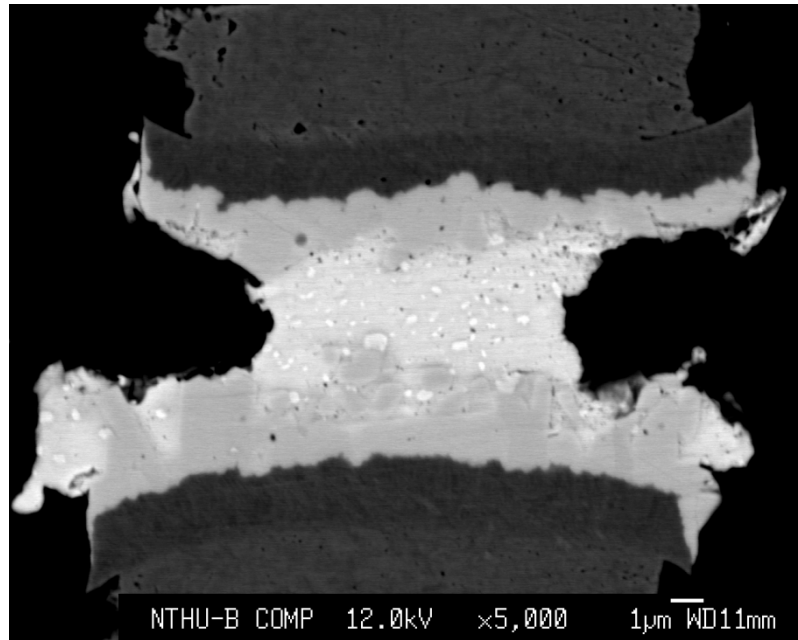


圖 4-2-9 鉛錫厚度 4.0 μm ，迴鉛 1 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到許多白色 Ag_3Sn 顆粒散布在鉛錫中

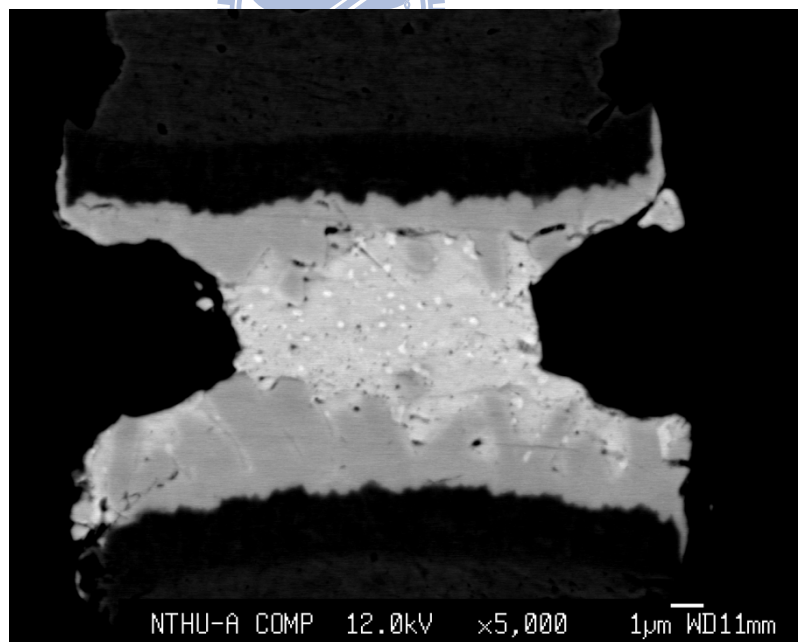


圖 4-2-10 鉛錫厚度 4.0 μm ，迴鉛 5 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到有白色的 Ag_3Sn 顆粒散布在鉛錫中

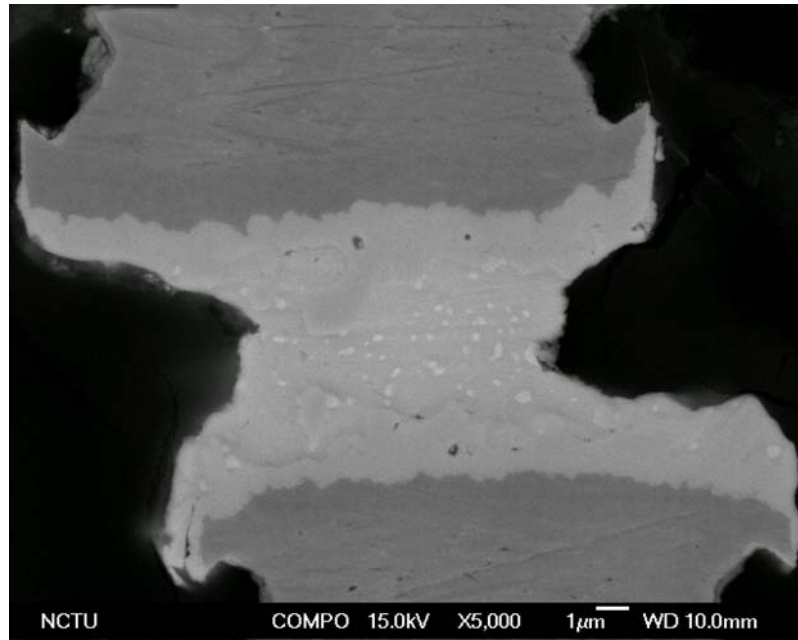


圖 4-2-11 鐳錫厚度 4.0 μm ，迴鐳 10 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到許多白色 Ag_3Sn 顆粒散布在鐳錫中

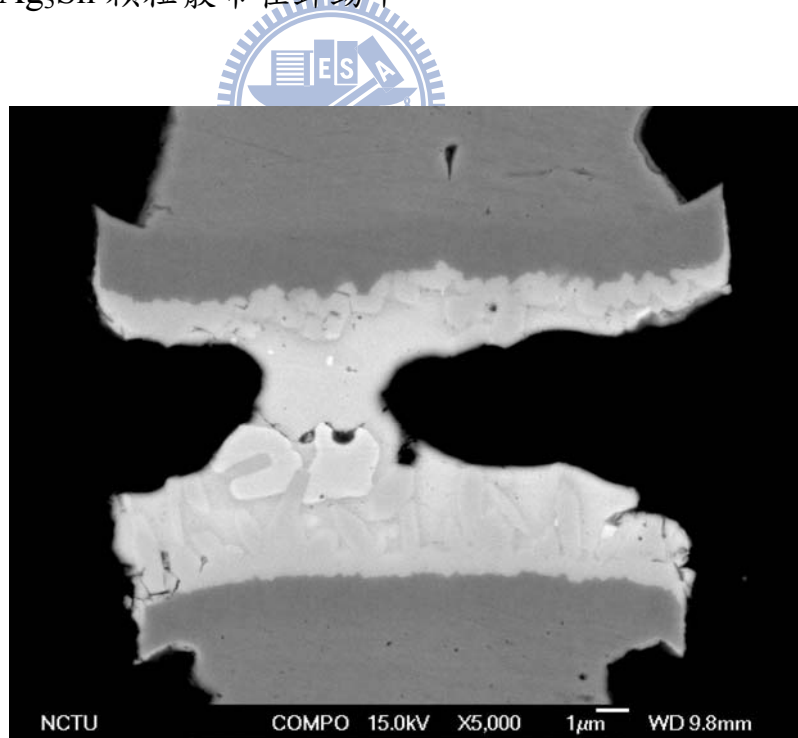


圖 4-2-12 鐳錫厚度 4.0 μm ，迴鐳測試前的橫截面 BEI 影像，可以看到白色片狀的 Ag_3Sn 出現在靠近基板端的位置

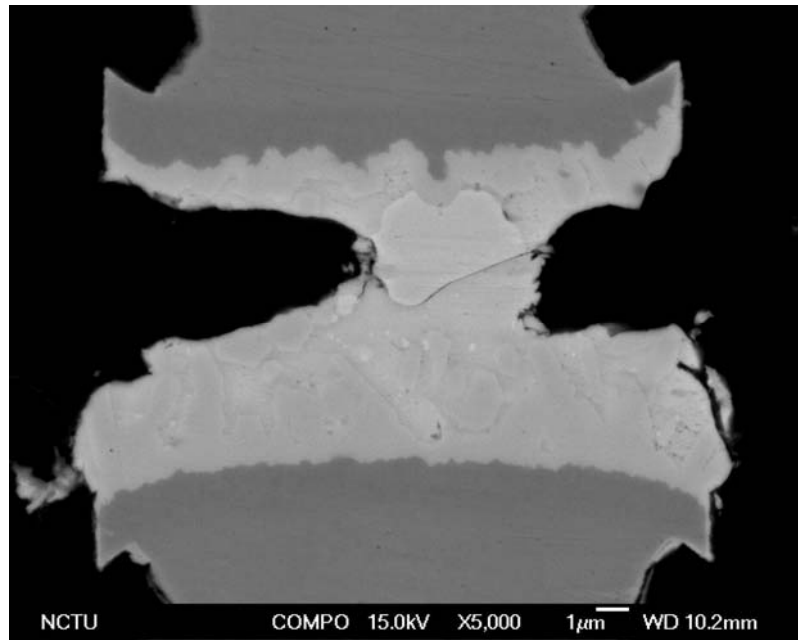


圖 4-2-13 鐳錫厚度 4.0μm，迴鐳 1 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到白色片狀的 Ag_3Sn 出現在靠近晶片端的位置

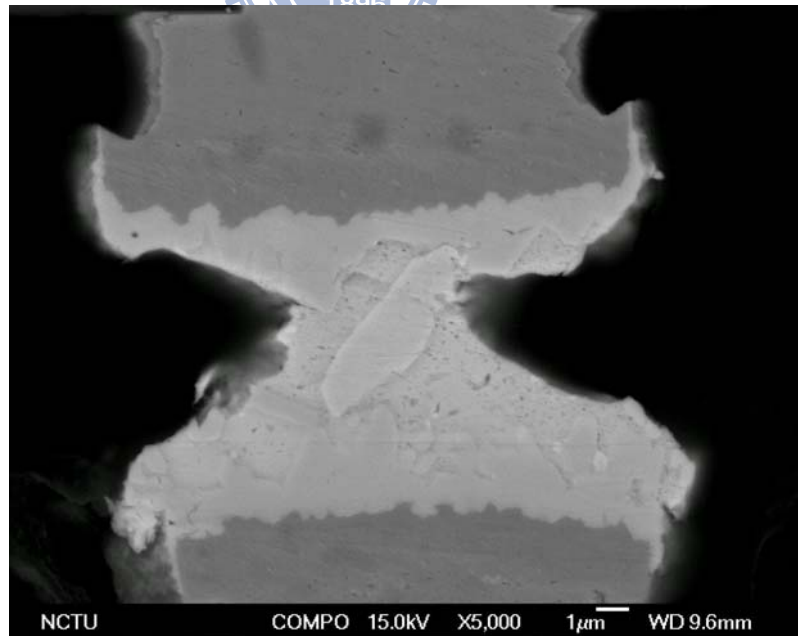


圖 4-2-14 鐳錫厚度 4.0μm，迴鐳 5 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到白色片狀的 Ag_3Sn 出現在鐳錫中央

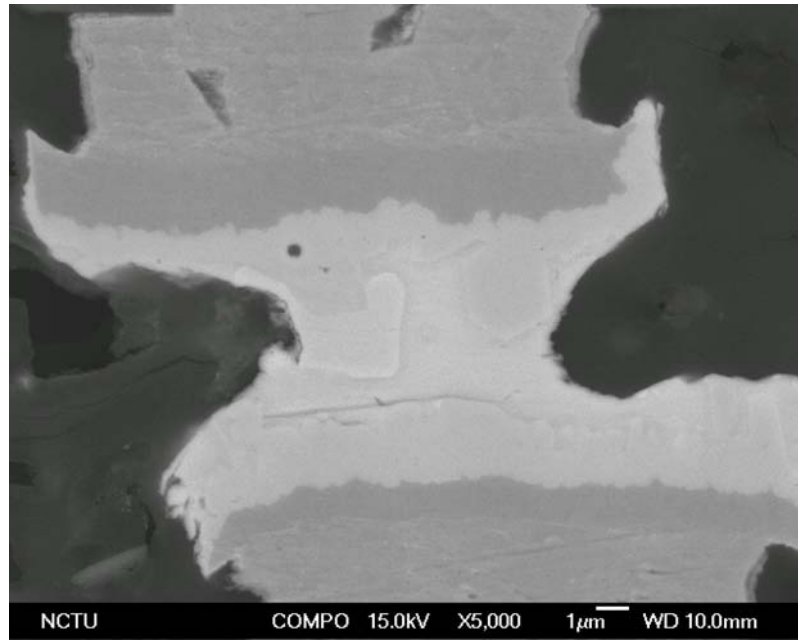


圖 4-2-15 鉛錫厚度 4.0 μm ，迴鉛 10 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到白色片狀的 Ag_3Sn 出現在鉛錫左側

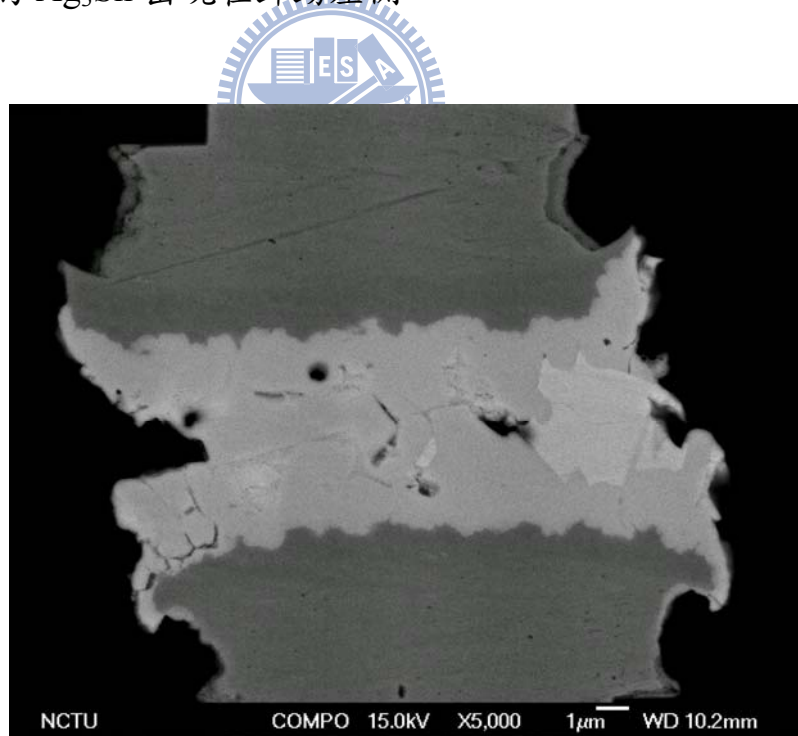
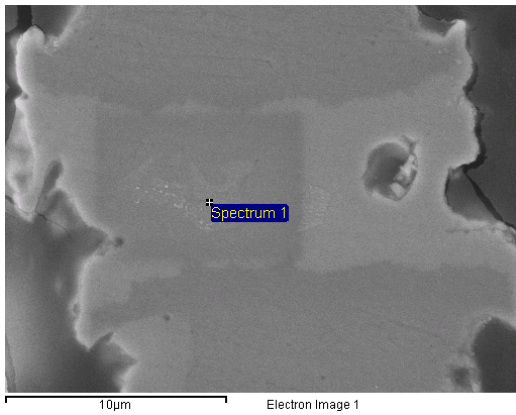


圖 4-2-16 鉛錫厚度 4.0 μm ，迴鉛 30 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到白色片狀 Ag_3Sn 出現在鉛錫右邊



Element	Weight%	Atomic%
Ni K	1.90	3.53
Ag L	71.04	71.66
Sn L	27.06	24.81

圖 4-2-17 銲錫厚度 4.0µm，迴銲 30 分鐘片狀 Ag₃Sn 成分分析

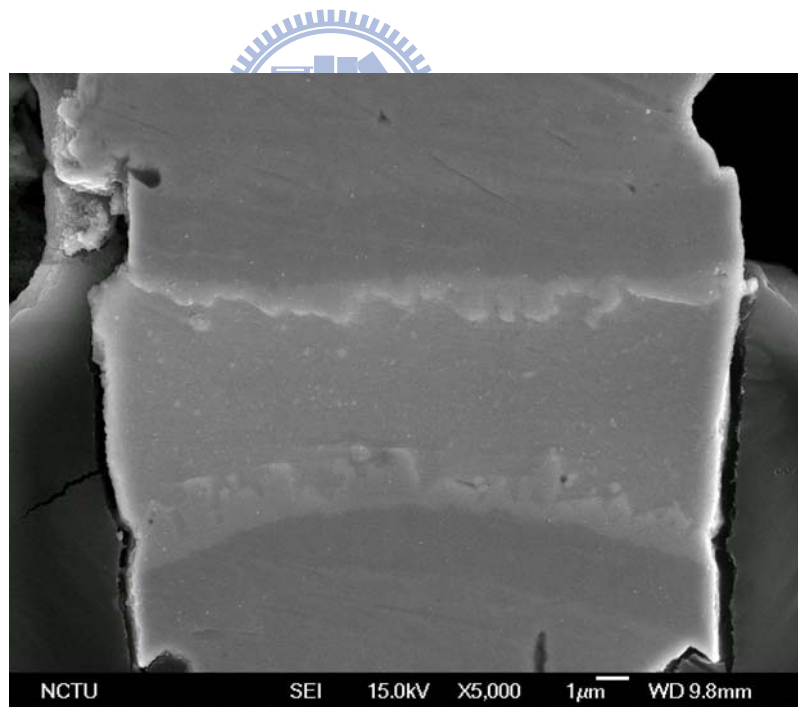


圖 4-2-18 銲錫厚度 6.2µm，迴銲測試前的橫截面 SEI 影像，晶片端與基板端的 Ni₃Sn₄ 形貌皆為針狀結構

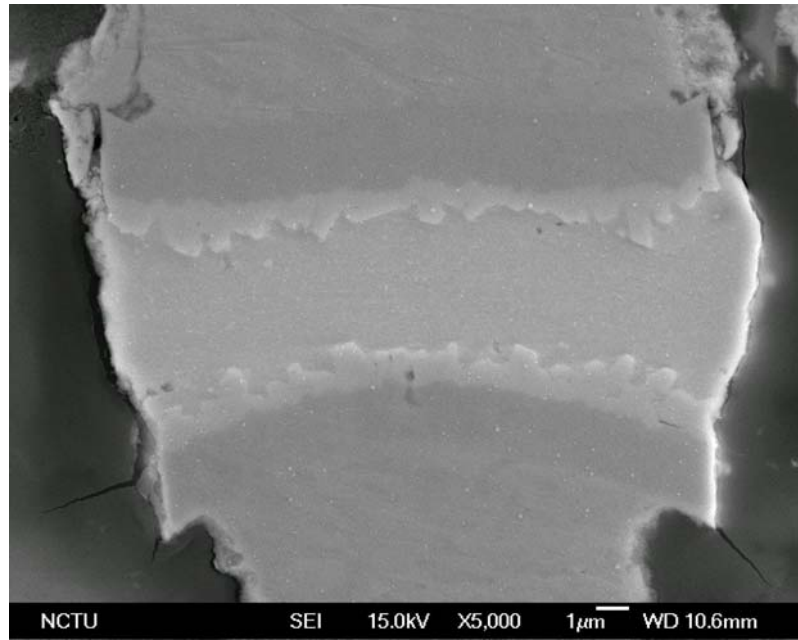


圖 4-2-19 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴錫 1 分鐘的橫截面 SEI 影像，晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 為針狀結構

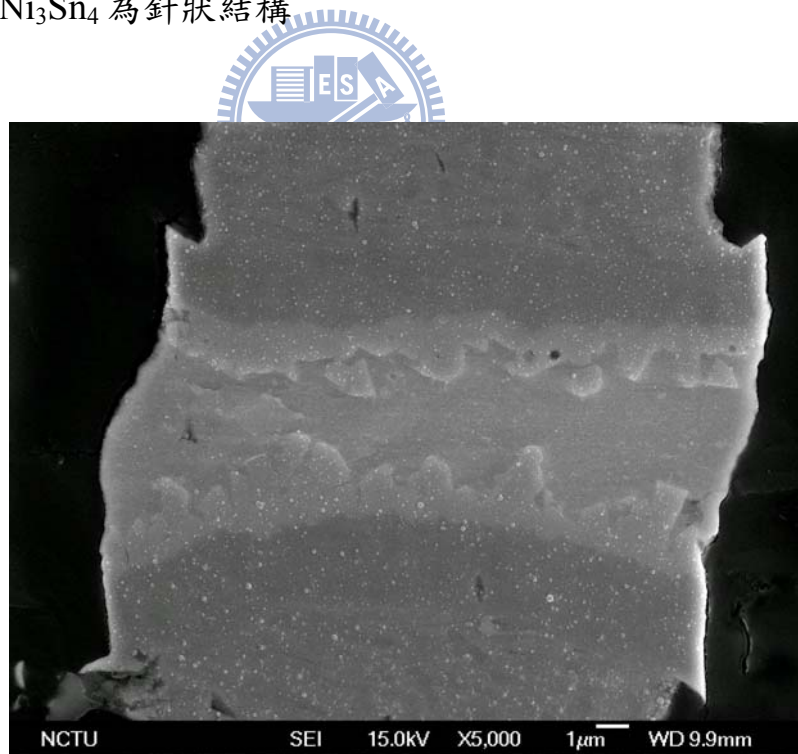


圖 4-2-20 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴錫 5 分鐘的橫截面 SEI 影像，晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 仍為針狀結構

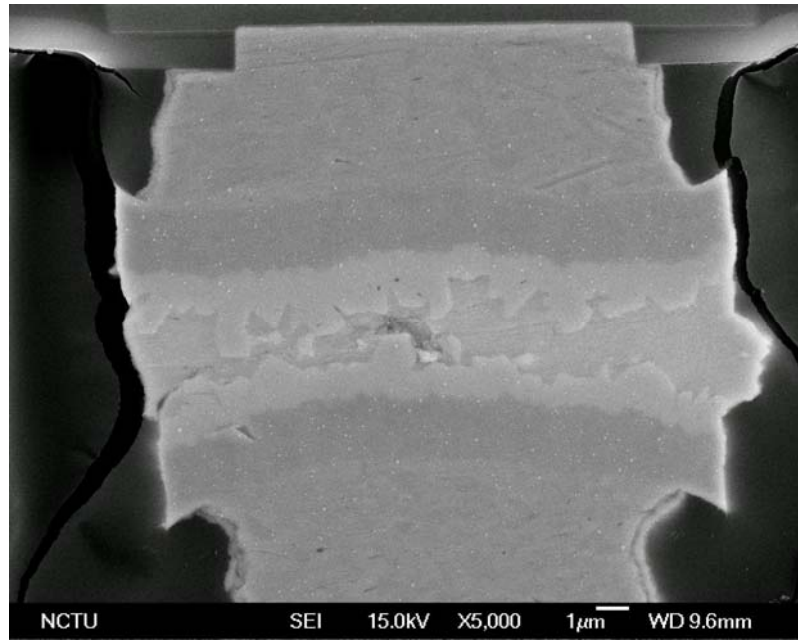


圖 4-2-21 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴鉛 10 分鐘的橫截面 SEI 影像，晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 仍為針狀結構，且厚度明顯增厚

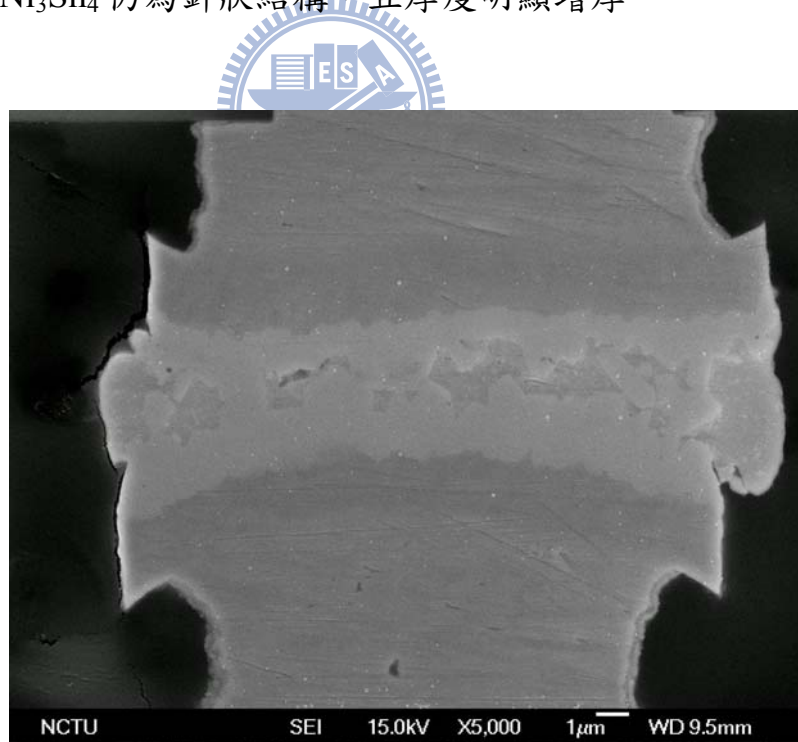


圖 4-2-22 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴鉛 20 分鐘的橫截面 SEI 影像，晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 還是針狀結構，而上下 Ni_3Sn_4 已互相接觸到

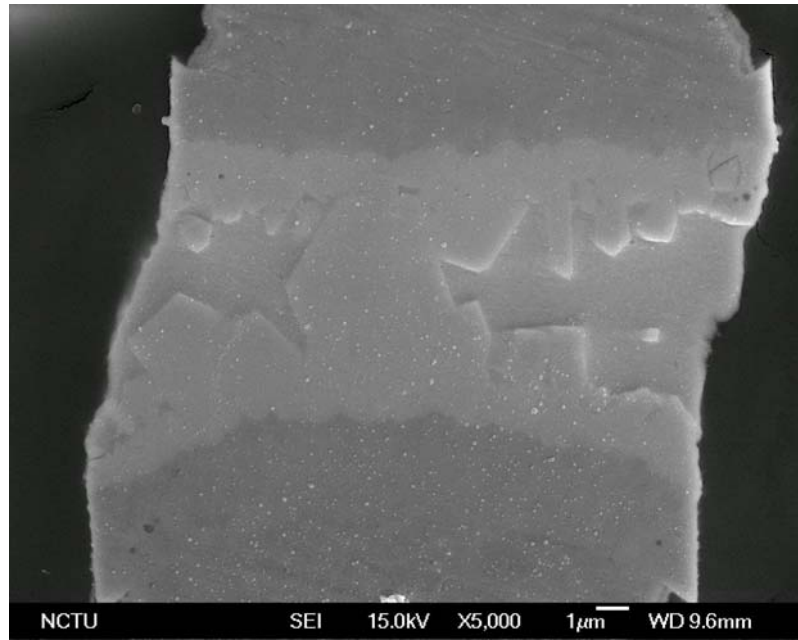


圖 4-2-23 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴鉛 40 分鐘的橫截面 SEI 影像，晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 形貌仍不平整

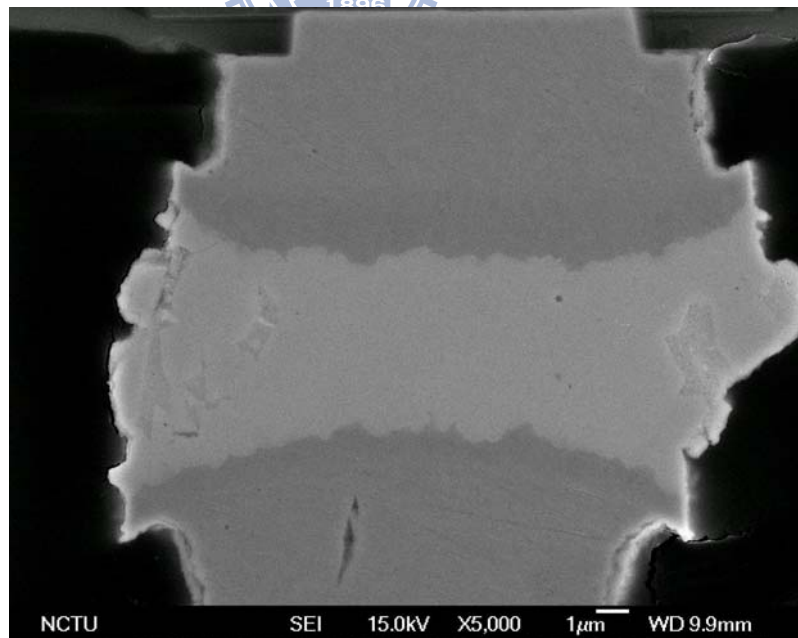


圖 4-2-24 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴鉛 90 分鐘的橫截面 SEI 影像，鉛錫幾乎反應成 Ni_3Sn_4 介金屬化合物

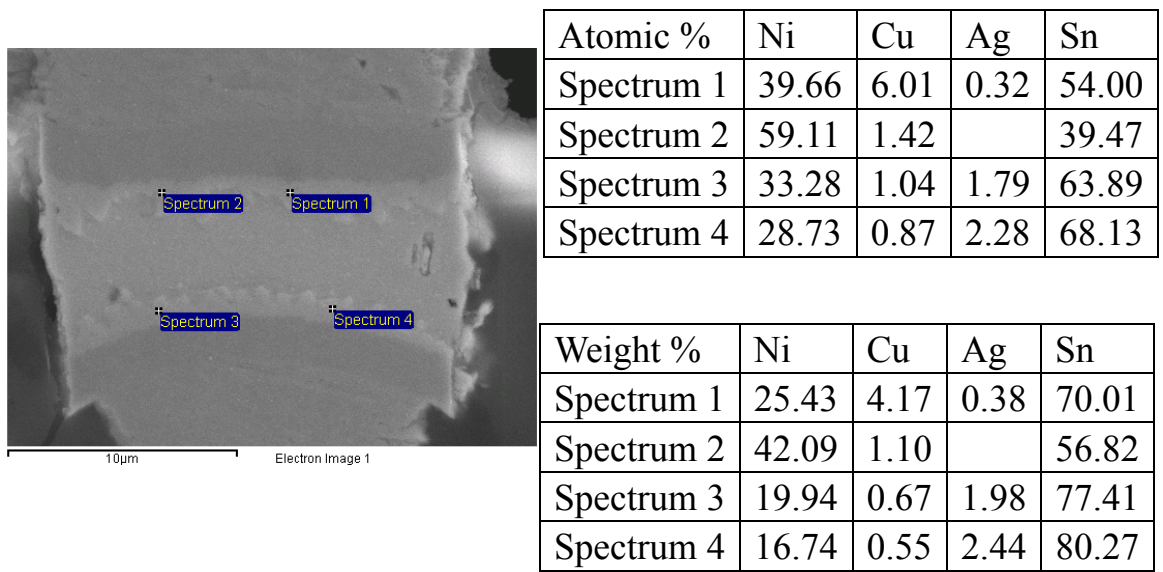


圖 4-2-25 錫厚度 6.2μm，迴錫測試之前晶片端與基板端 IMC 成分分析

析

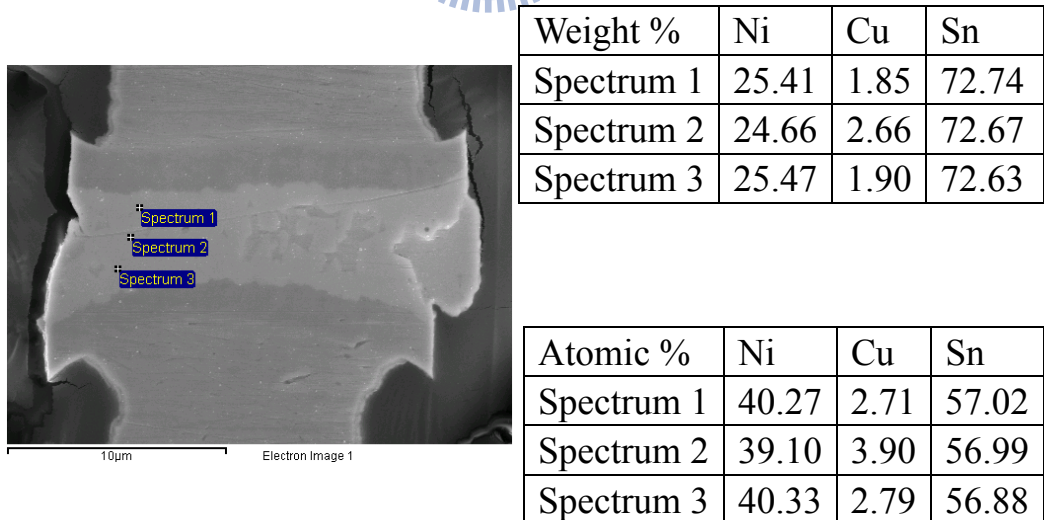
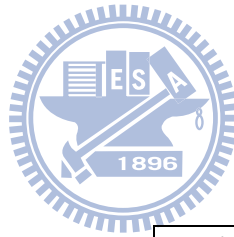


圖 4-2-26 錫厚度 6.2μm，迴錫 20 分鐘 IMC 成分分析，IMC 仍為 Ni₃Sn₄

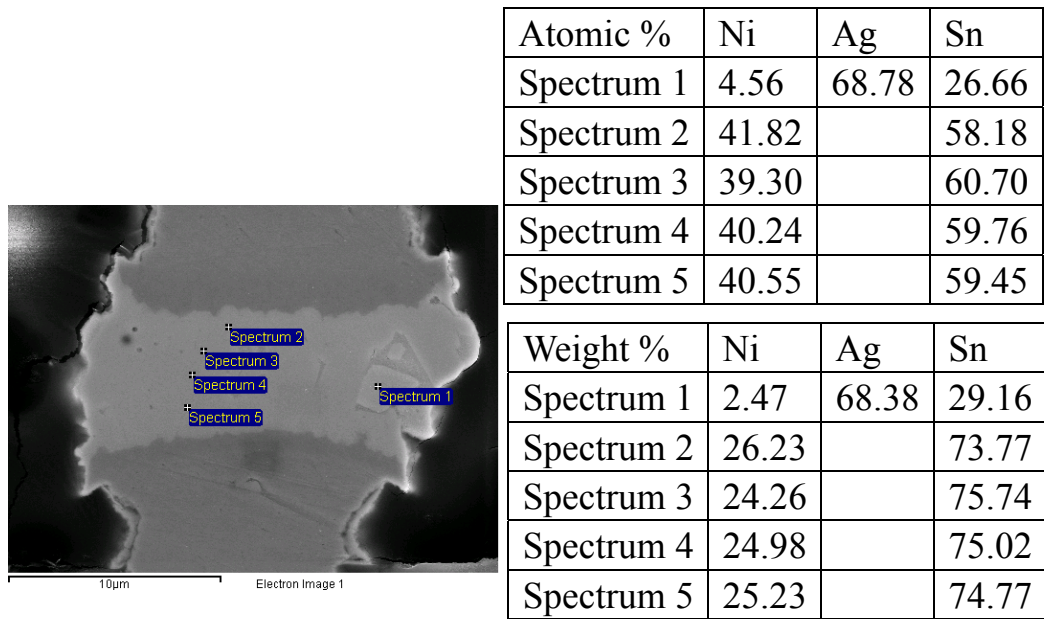


圖 4-2-27 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴錫 90 分鐘 IMC 成分分析，鉛錫幾乎變成且有片狀 Ag_3Sn 產生 Ni_3Sn_4

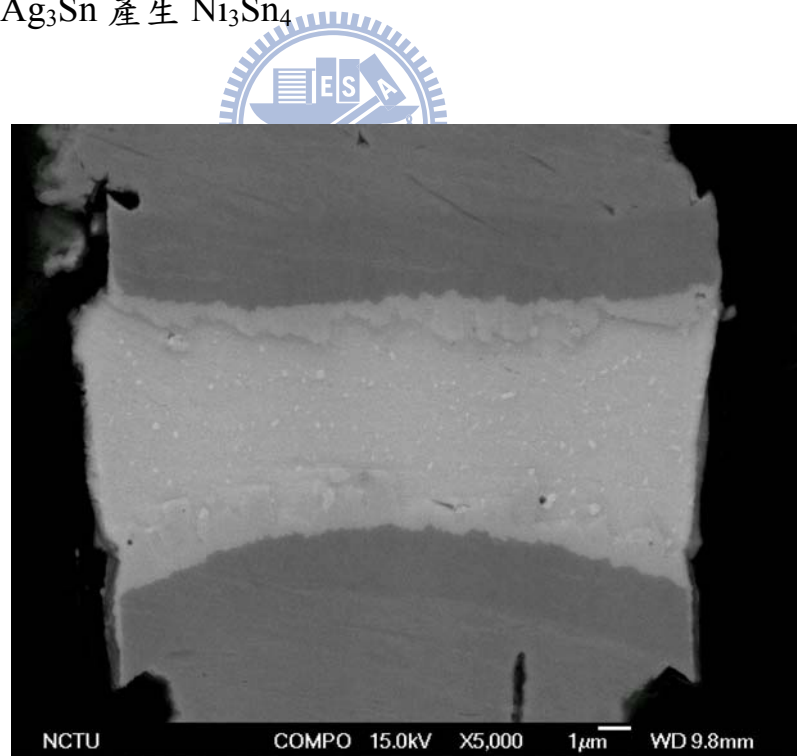


圖 4-2-28 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴錫測試之前的橫截面 BEI 影像，可以看到白色 Ag_3Sn 顆粒散佈在鉛錫中

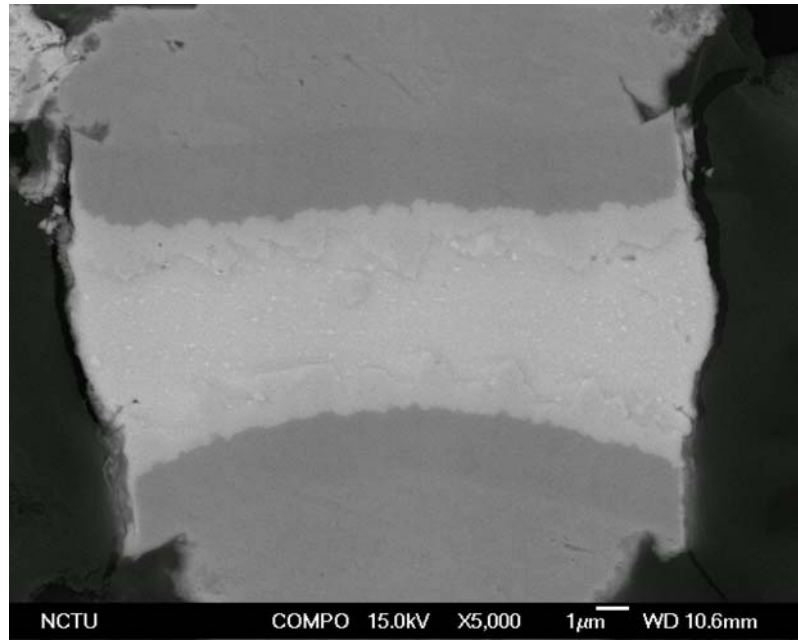


圖 4-2-29 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴錫 1 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到白色 Ag_3Sn 顆粒散佈在鉛錫中

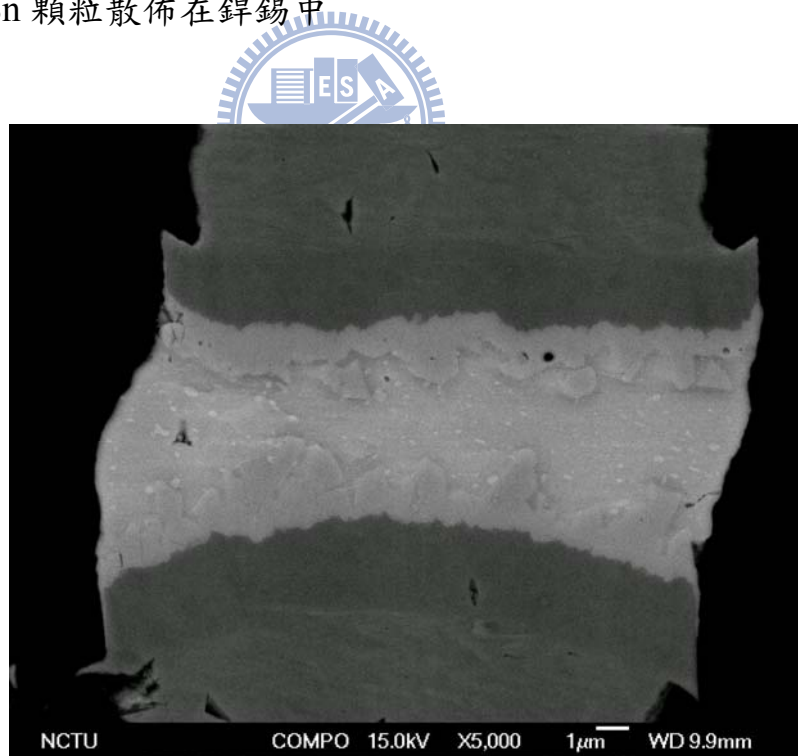


圖 4-2-30 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴錫 5 分鐘的橫截面 BEI 影像，可以看到白色 Ag_3Sn 顆粒散佈在鉛錫中

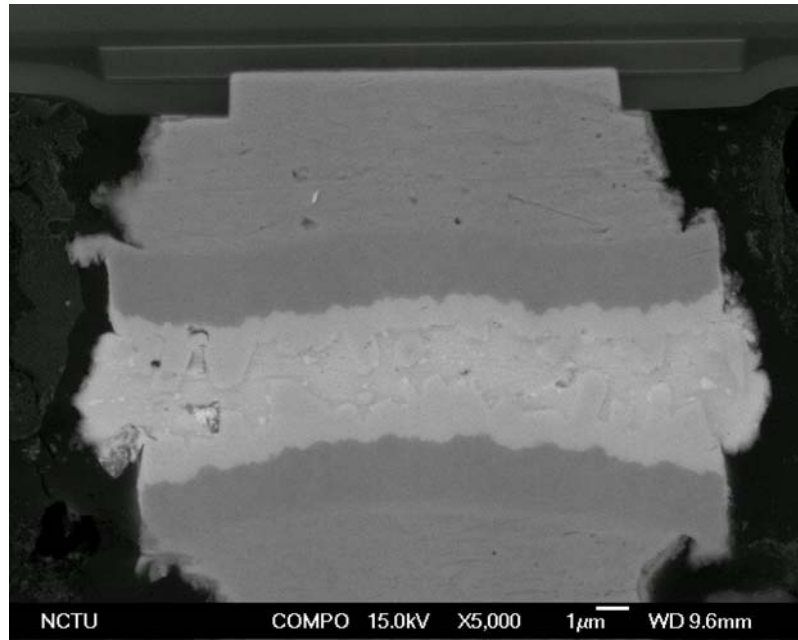


圖 4-2-31 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴鉛 10 分鐘的橫截面 BEI 影像，一樣有白色 Ag_3Sn 顆粒散佈在鉛錫中

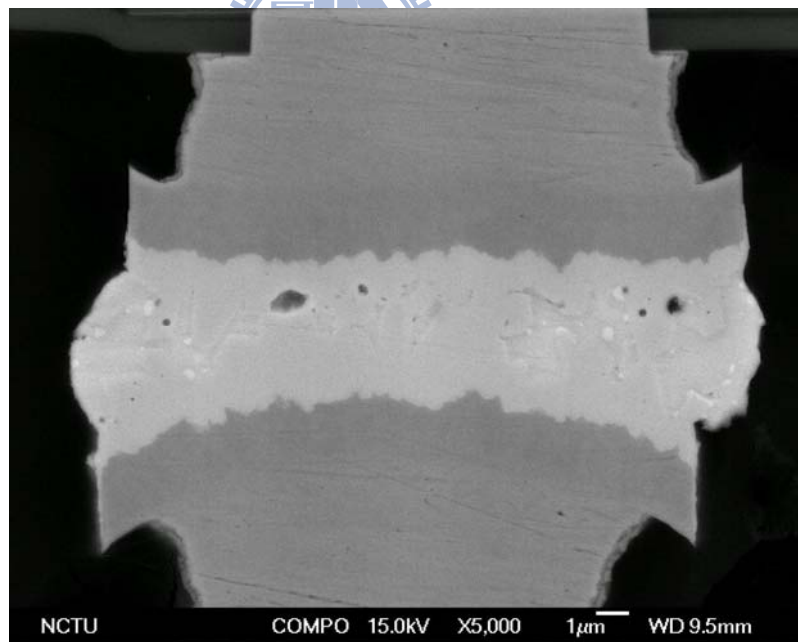


圖 4-2-32 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴鉛 20 分鐘的橫截面 BEI 影像，鉛錫中的白色亮點為 Ag_3Sn 顆粒

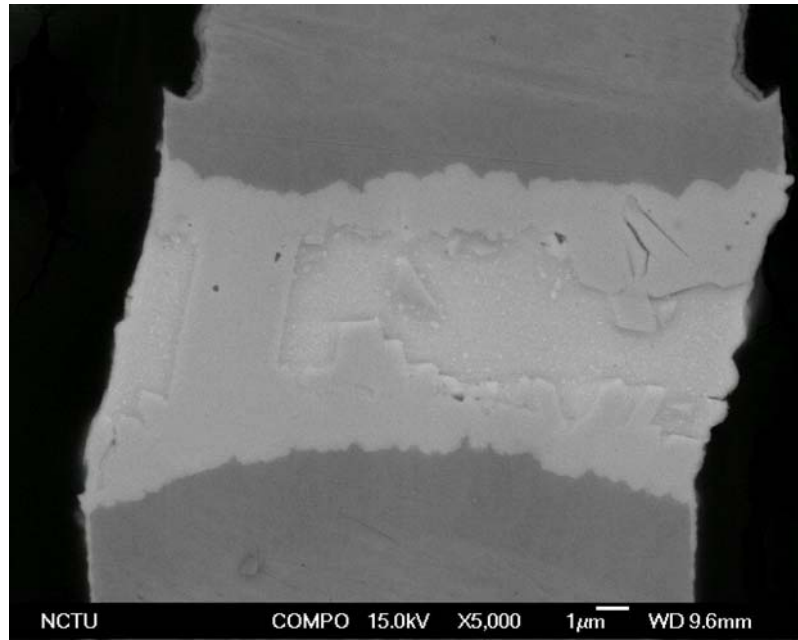


圖 4-2-33 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴鉛 40 分鐘的橫截面 BEI 影像，鉛錫中仍然有 Ag_3Sn 散佈

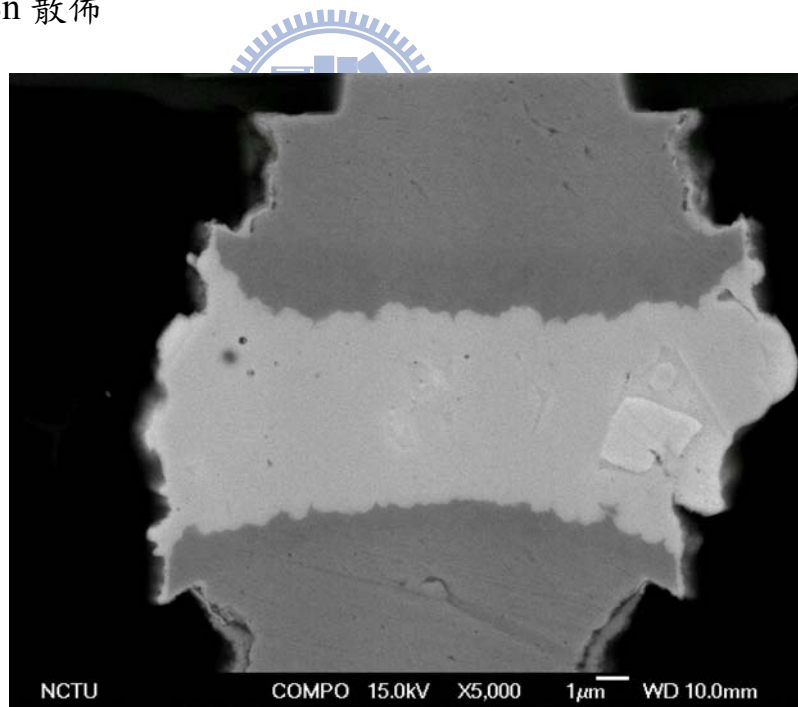


圖 4-2-34 鉛錫厚度 6.2 μm ，迴鉛 90 分鐘的橫截面 BEI 影像，鉛錫幾乎變為 IMC，開始可以看到有片狀的 Ag_3Sn 出現

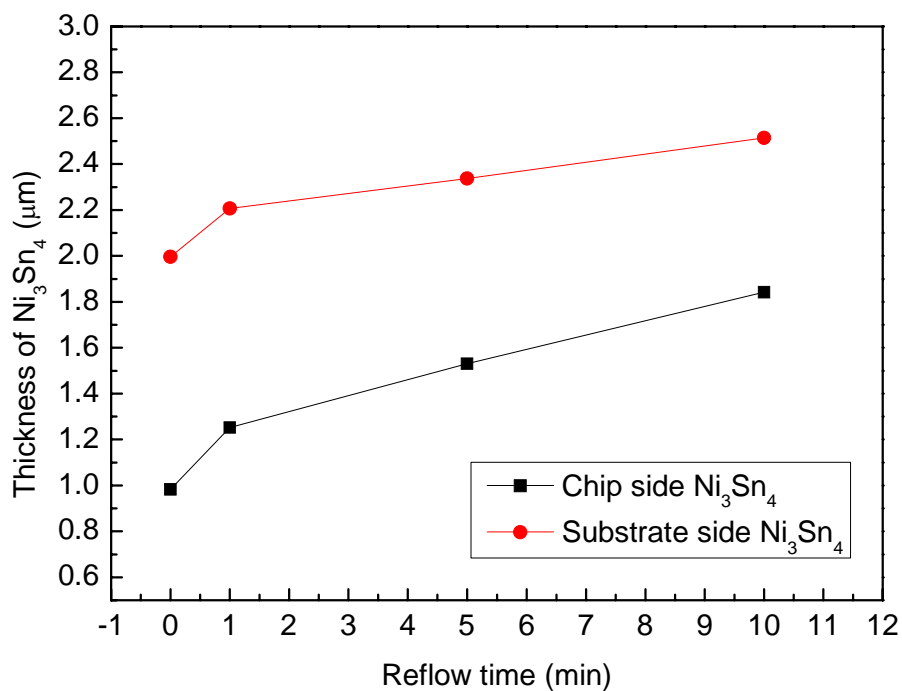


圖 4-2-35 錫厚度 $4.0\mu m$ ，迴錫時間對晶片端/基板端 Ni_3Sn_4 厚度作圖

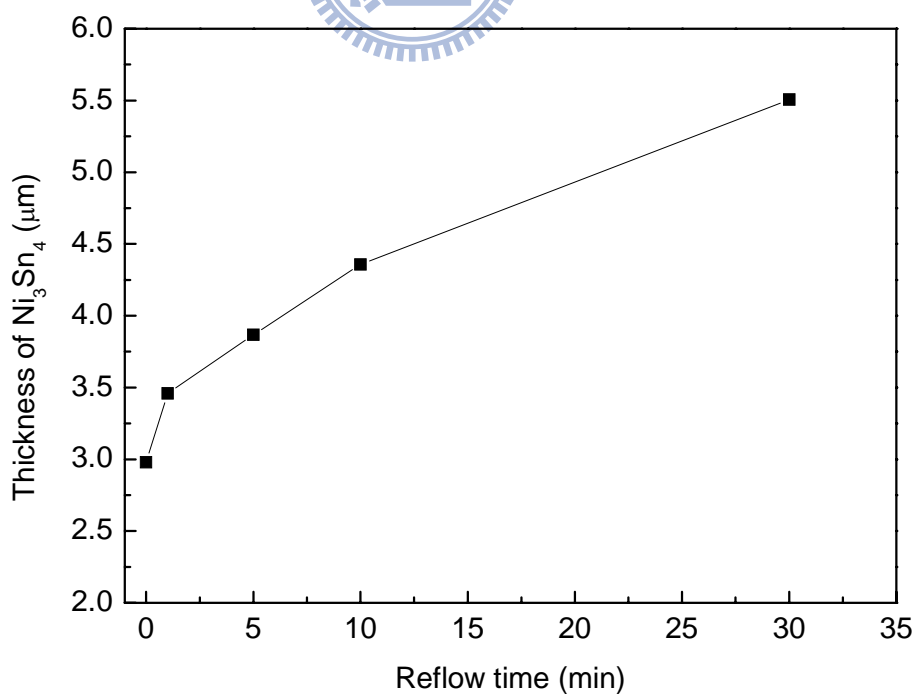


圖 4-2-36 錫厚度 $4.0\mu m$ ，迴錫時間對 Ni_3Sn_4 在錫錫中的總厚度作圖

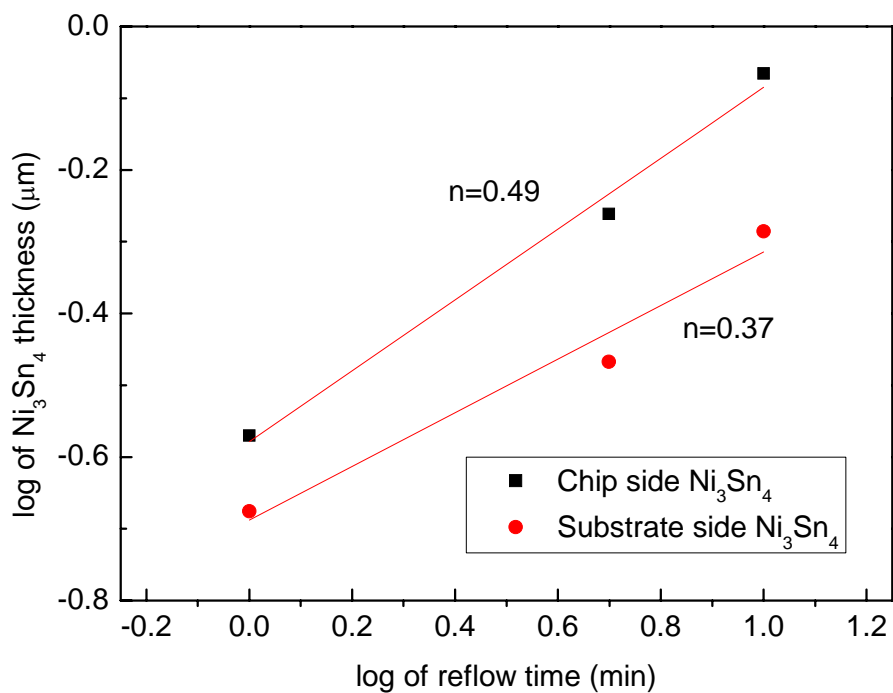


圖 4-2-37 錐錫厚度 $4.0\mu m$ ，迴錐時間與 Ni_3Sn_4 增加量取對數作圖

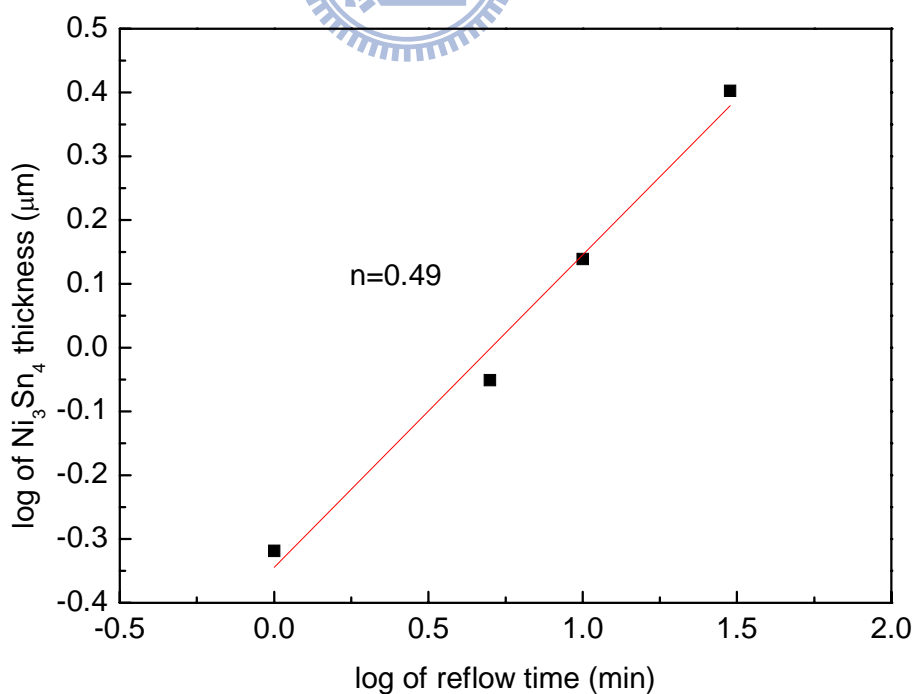


圖 4-2-38 錐錫厚度 $4.0\mu m$ ，迴錐時間與 Ni_3Sn_4 總增加量取對數作圖

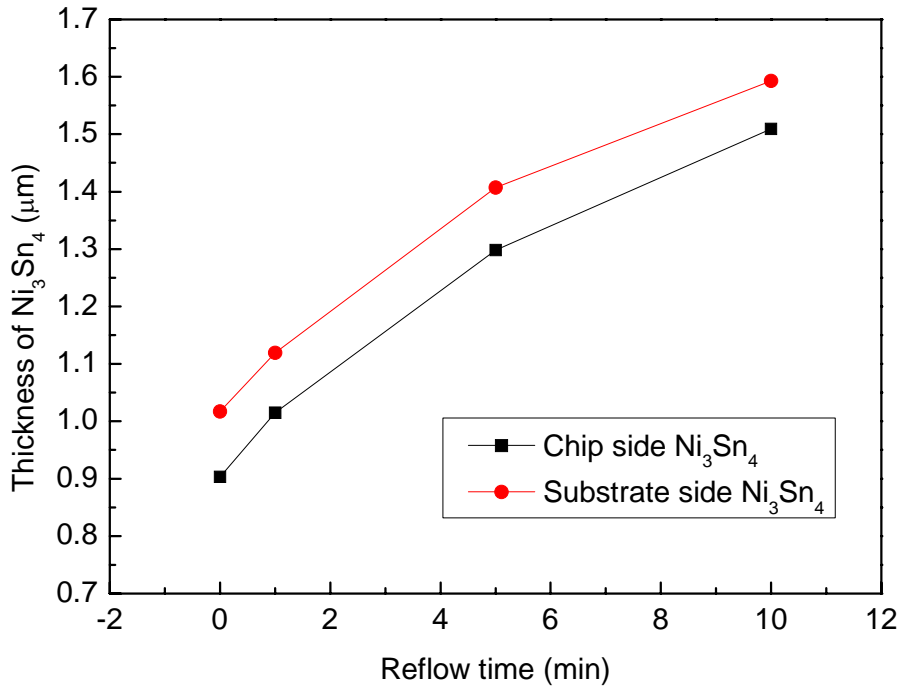


圖 4-2-39 錫厚度 $6.2\mu m$ ，迴錫時間對晶片端/基板端 Ni_3Sn_4 厚度作圖

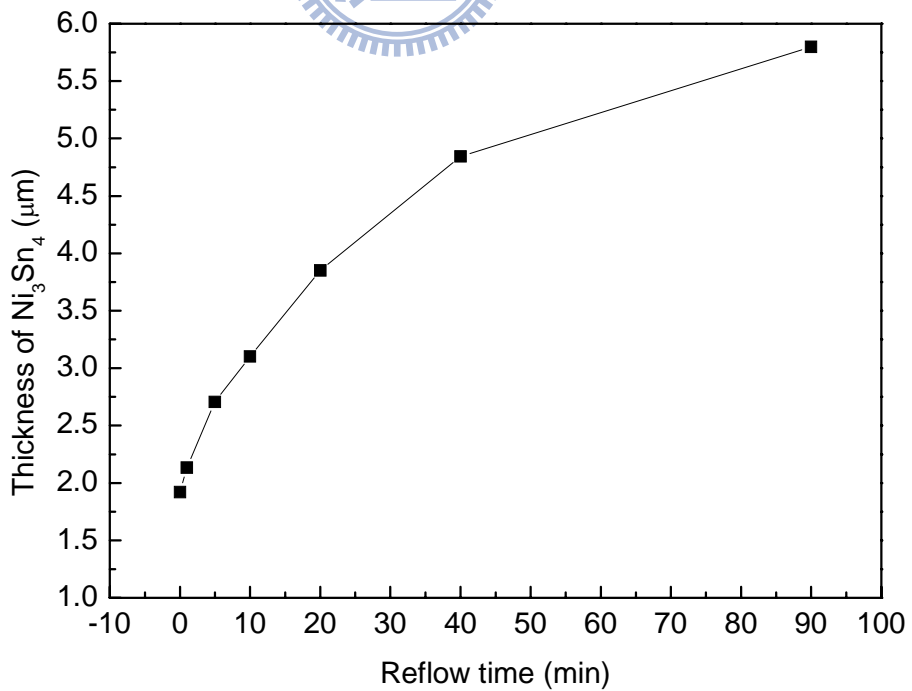


圖 4-2-40 錫厚度 $6.2\mu m$ ，迴錫時間對 Ni_3Sn_4 在錫中的總厚度作圖

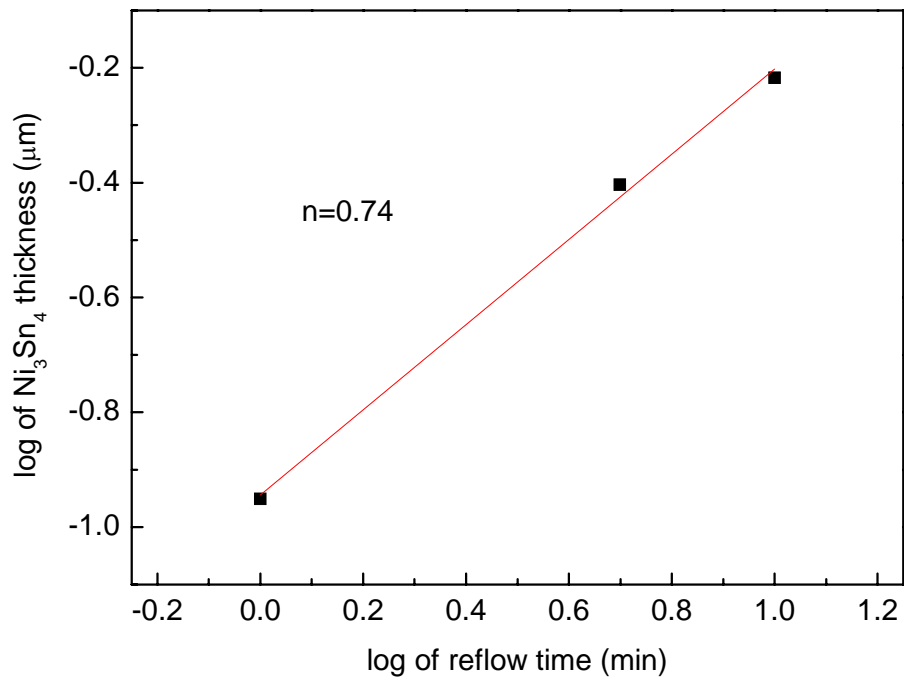


圖 4-2-41 錳錫厚度 $6.2\mu m$ ，迴錳時間與晶片端 IMC 增加量各取對數

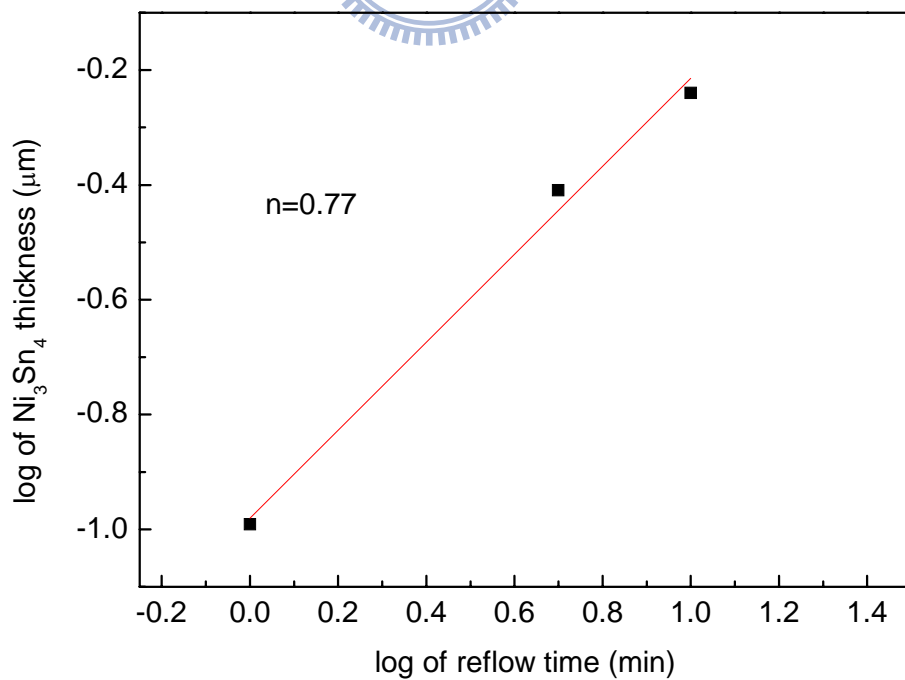


圖 4-2-42 錳錫厚度 $6.2\mu m$ ，迴錳時間與基板端 IMC 增加量各取對數

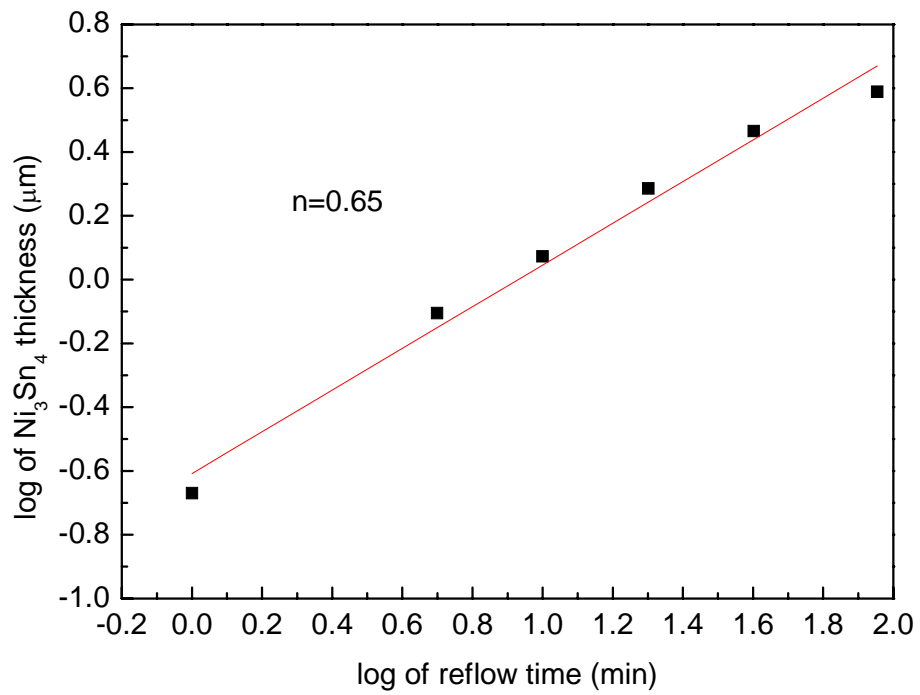


圖 4-2-43 錫厚度 $6.2\mu m$ ，迴錫時間與 Ni_3Sn_4 總增加量取對數作圖

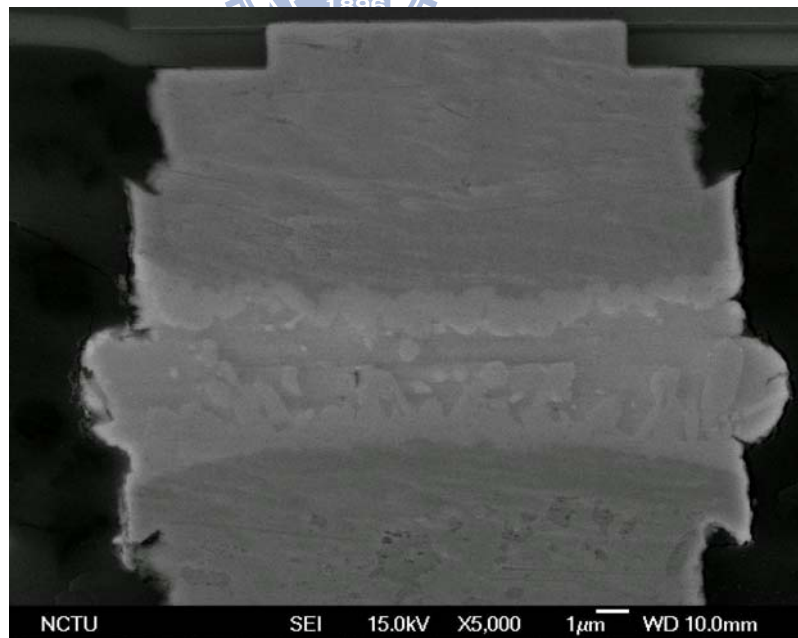


圖 4-3-1 高溫儲存測試前的橫截面 SEI 影像，晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 皆呈現針狀結構

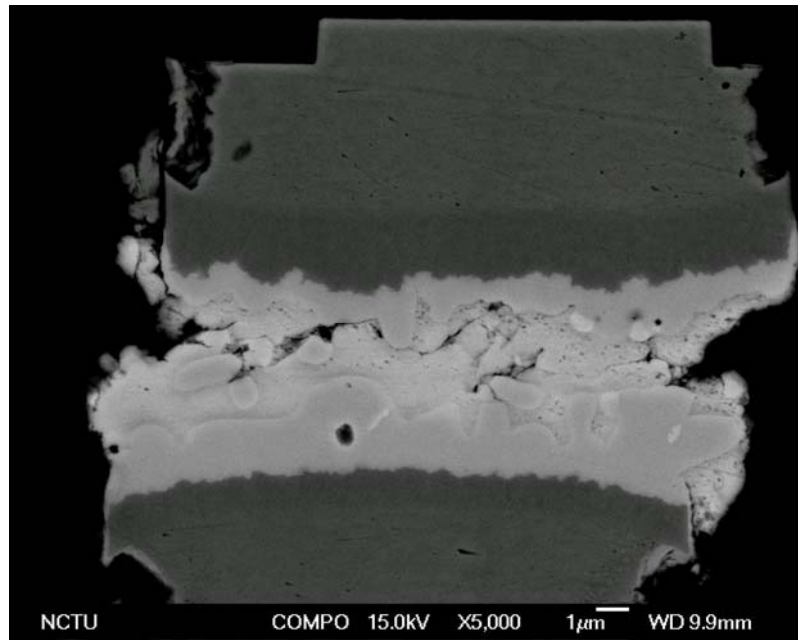


圖 4-3-2 熱時效 40 小時的橫截面 BEI 影像，晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4

針狀結構變得較不明顯

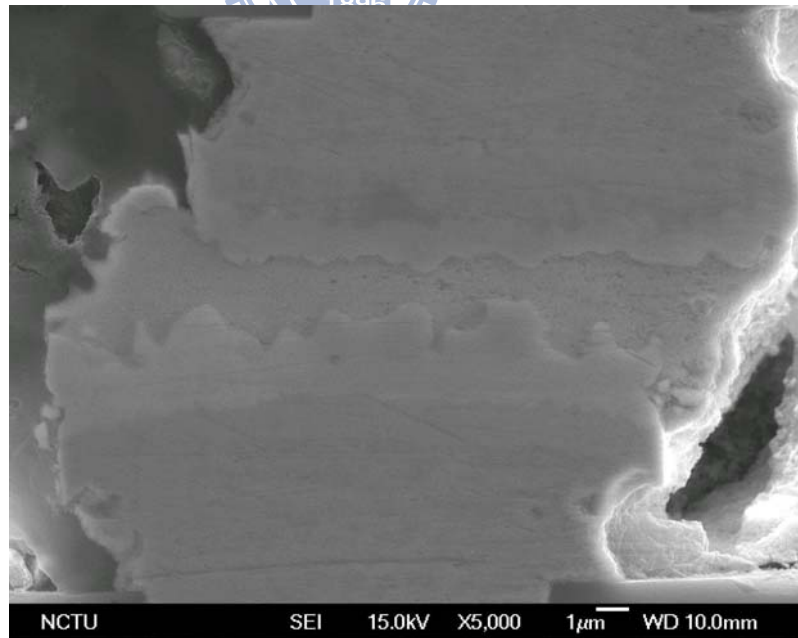


圖 4-3-3 熱時效 200 小時的橫截面 SEI 影像，可以看到晶片端與基板端的 Ni_3Sn_4 形貌變得較為平整

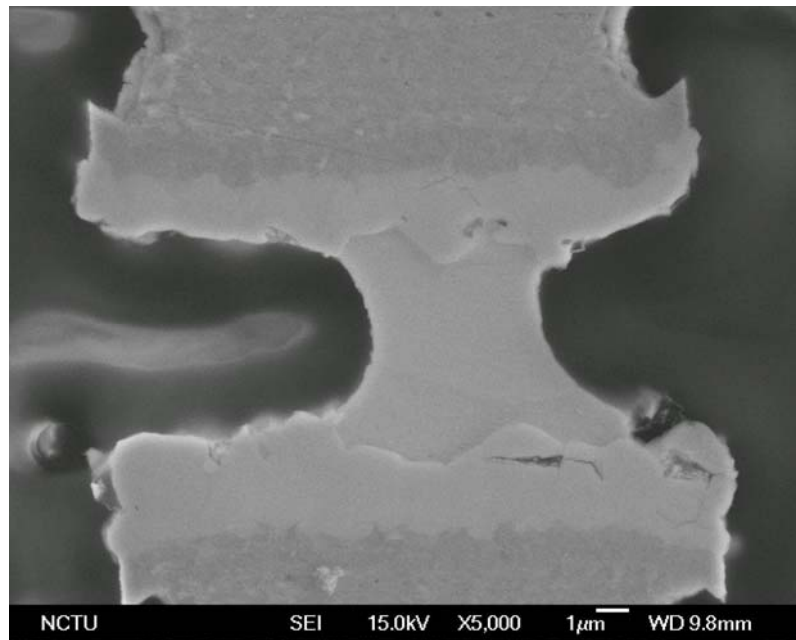
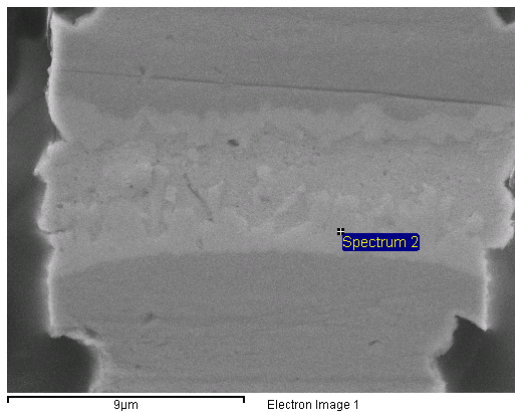
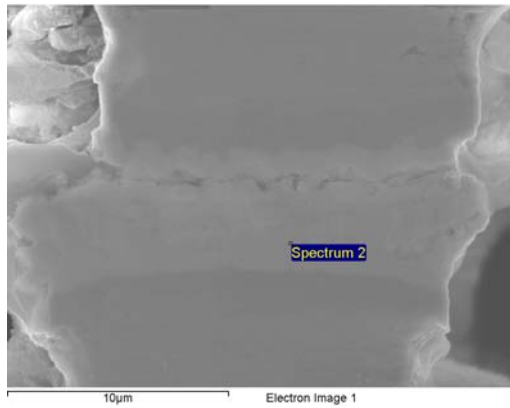


圖 4-3-4 熱時效 1000 小時的橫截面 SEI 影像，晶片端與基板端 Ni_3Sn_4 都變得平坦且厚度變得非常厚

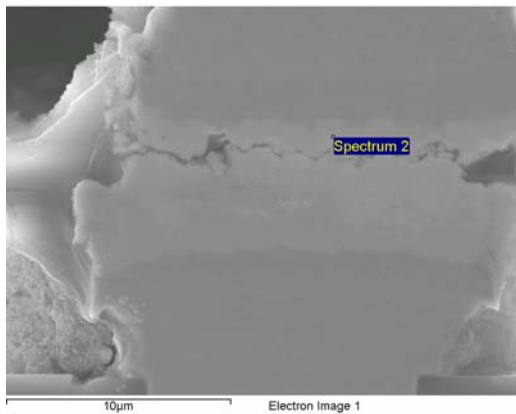


Element	Weight%	Atomic%
Ni K	25.50	40.90
Sn L	74.50	59.10

圖 4-3-5 高溫儲存測試之前 IMC 成分分析



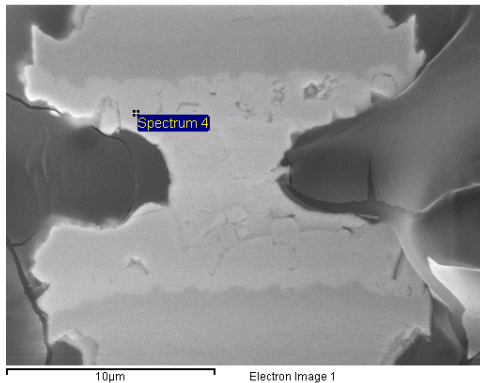
Element	Weight%	Atomic%
Ni K	24.57	39.42
Cu L	1.05	1.55
Sn L	74.38	59.02



Element	Weight%	Atomic%
Ni K	23.89	38.29
Cu L	1.99	2.94
Sn L	74.12	58.77

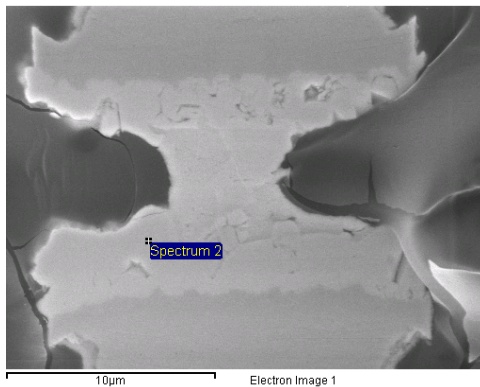
圖 4-3-6 熱時效 40 小時晶片端與基板端 IMC 成分分析，得知在熱時效 40 小時之後晶片端與基板端的 IMC 仍是 Ni_3Sn_4

(a)



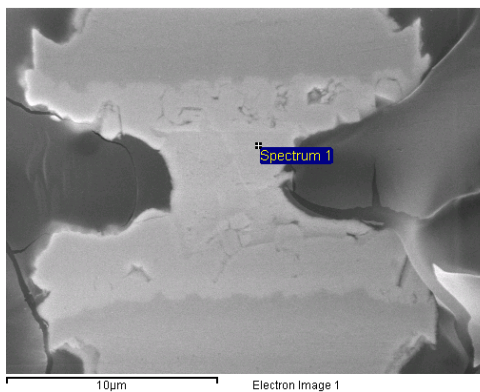
Element	Weight%	Atomic%
Ni K	24.09	38.73
Cu L	1.32	1.95
Sn L	74.59	59.31

(b)



Element	Weight%	Atomic%
Ni K	23.75	37.82
Cu L	3.07	4.52
Sn L	73.18	57.65

(c)



Element	Weight%	Atomic%
Ni K	1.43	2.66
Ag L	72.12	73.01
Sn L	26.45	24.33

圖 4-3-7 熱時效 1000 小時 IMC 成分分析，基板端與晶片端的 IMC 仍是 Ni_3Sn_4 ，也有片狀 Ag_3Sn 的出現(a)晶片端 IMC(b)基板端 IMC(c)片狀 Ag_3Sn

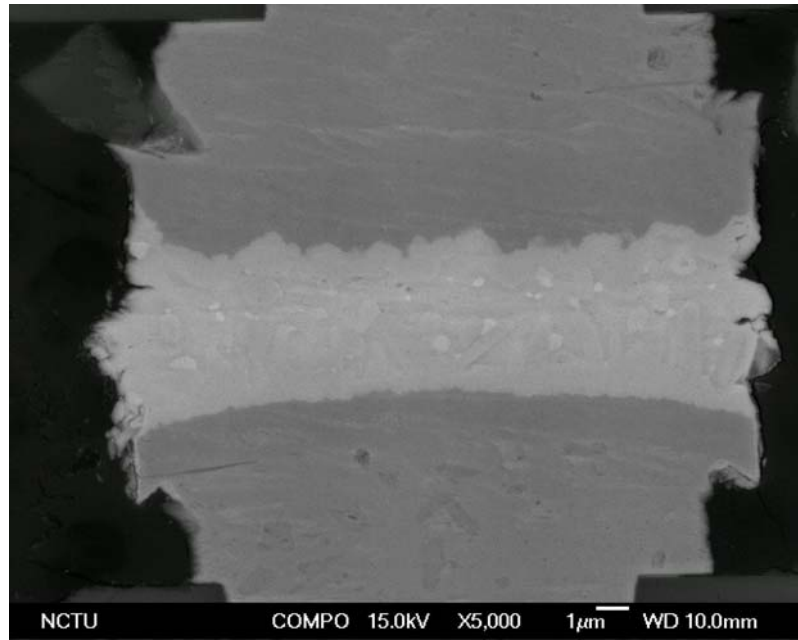


圖 4-3-8 高溫儲存測試前的橫截面 BEI 影像，可以看到白色 Ag_3Sn 顆粒散佈在鍍錫內部

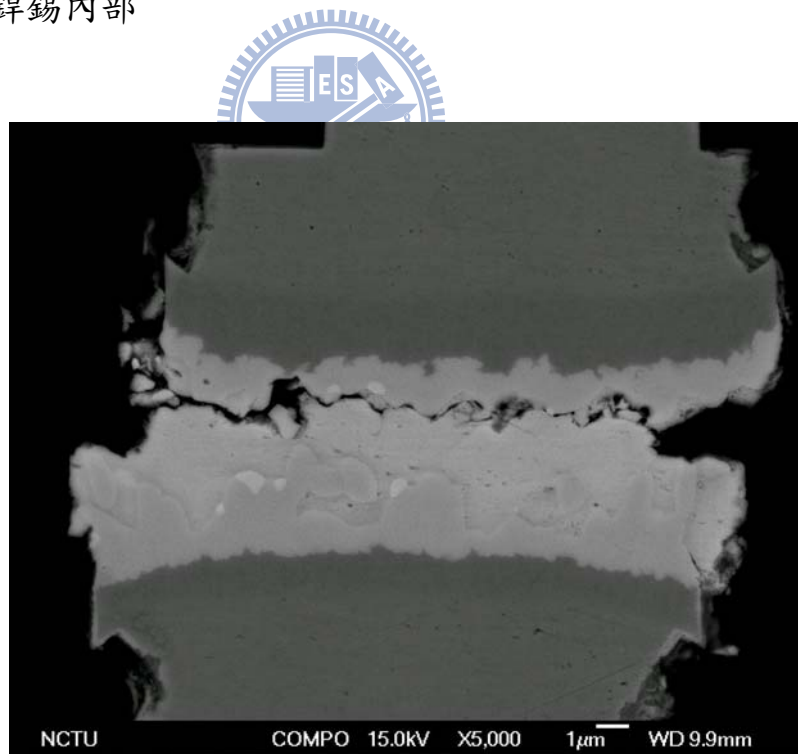


圖 4-3-9 熱時效 40 小時的橫截面 BEI 影像，看不太到有 Ag_3Sn 散佈在鍍錫中，只觀察到較大的 Ag_3Sn 顆粒貼著 Ni_3Sn_4

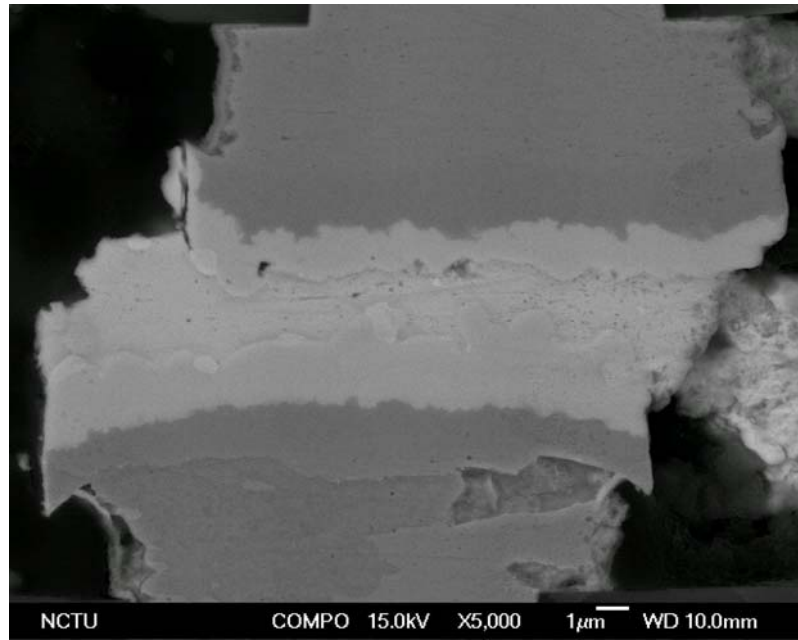


圖 4-3-10 熱時效 200 小時的橫截面 BEI 影像，幾乎看不到有 Ag_3Sn 顆粒散佈在鍍錫中，但是有 Ag_3Sn 貼著 Ni_3Sn_4 ，並且顆粒也比較大

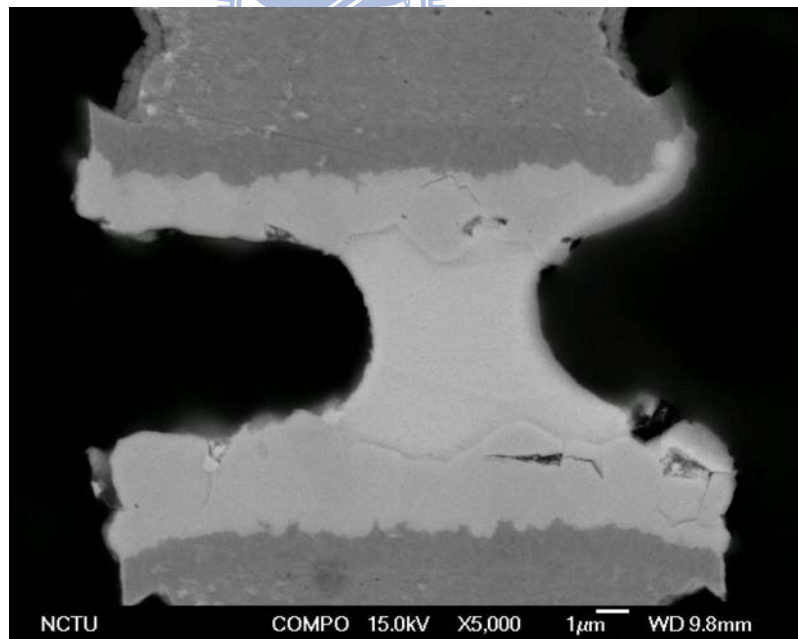


圖 4-3-11 熱時效 1000 小時的橫截面 BEI 影像，可以看到沒有 Ag_3Sn 顆粒散佈在鍍錫中

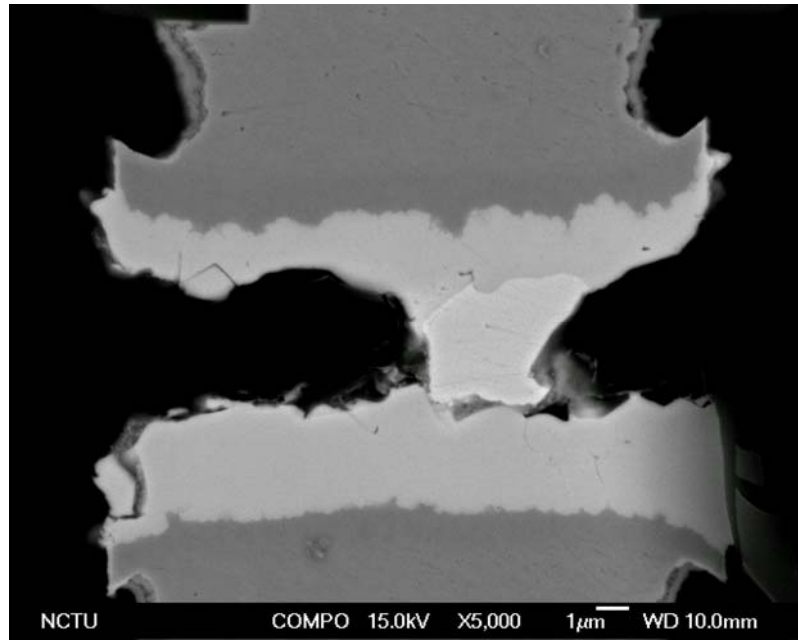


圖 4-3-12 熱時效 1000 小時的橫截面 BEI 影像，可以清楚看到有片狀的 Ag_3Sn 生成

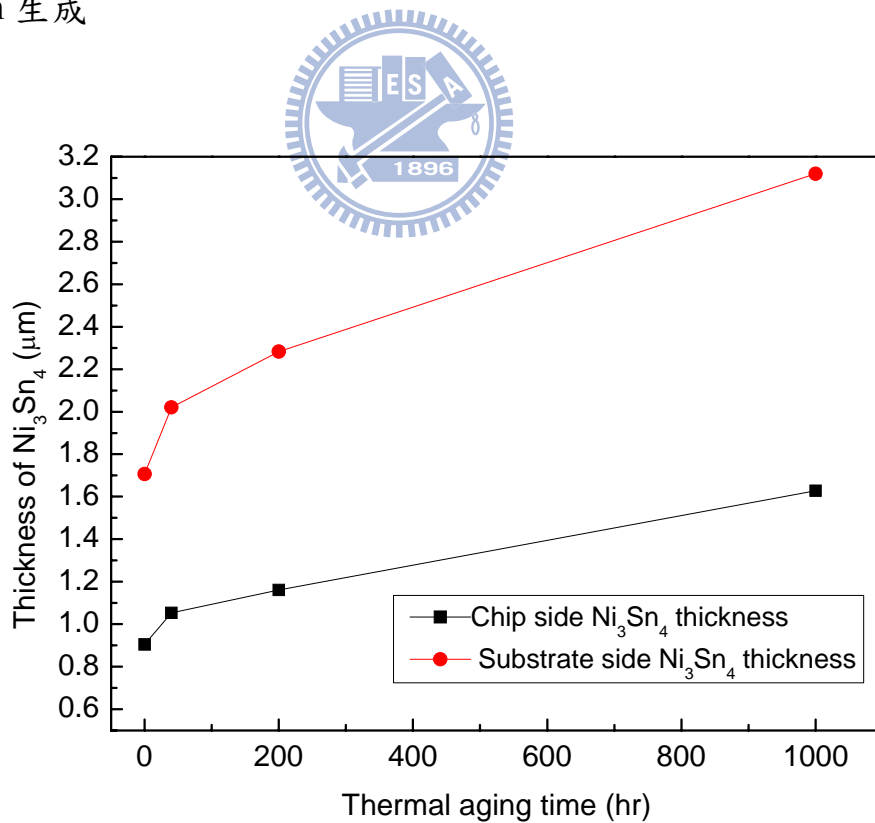


圖 4-3-13 不同熱時效時間晶片端與基板端 Ni_3Sn_4 厚度

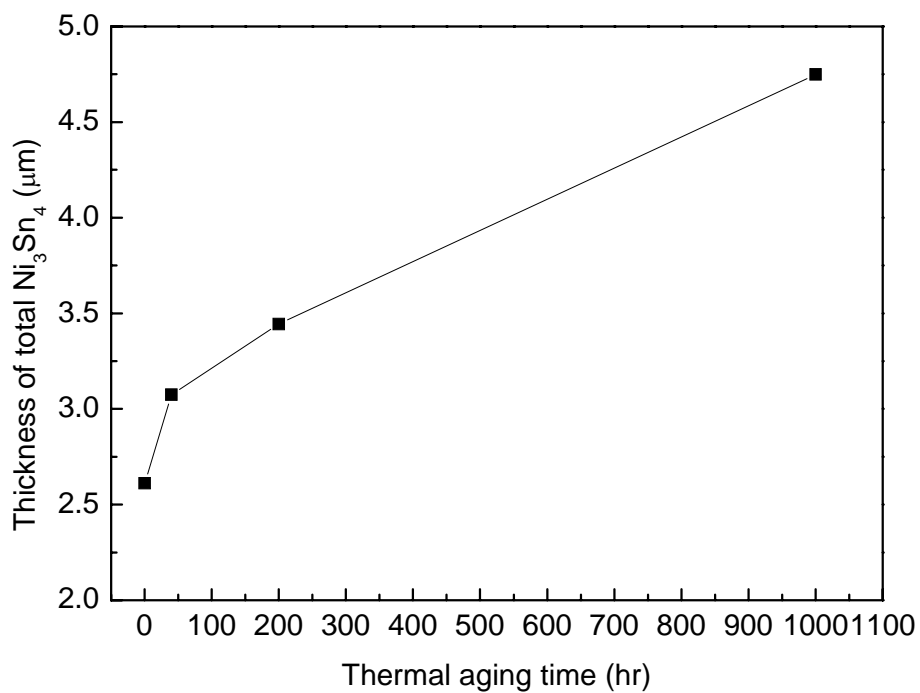


圖 4-3-14 不同熱時效時間鋅錫中 Ni_3Sn_4 總厚度

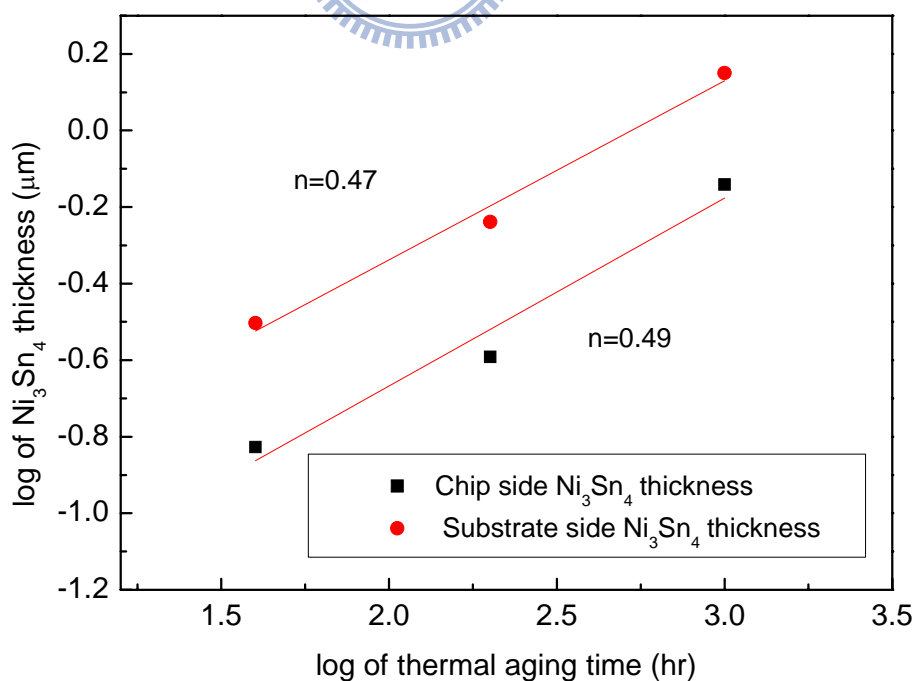


圖 4-3-15 不同熱時效時間與晶片端/基板端 Ni_3Sn_4 厚度各取對數作圖

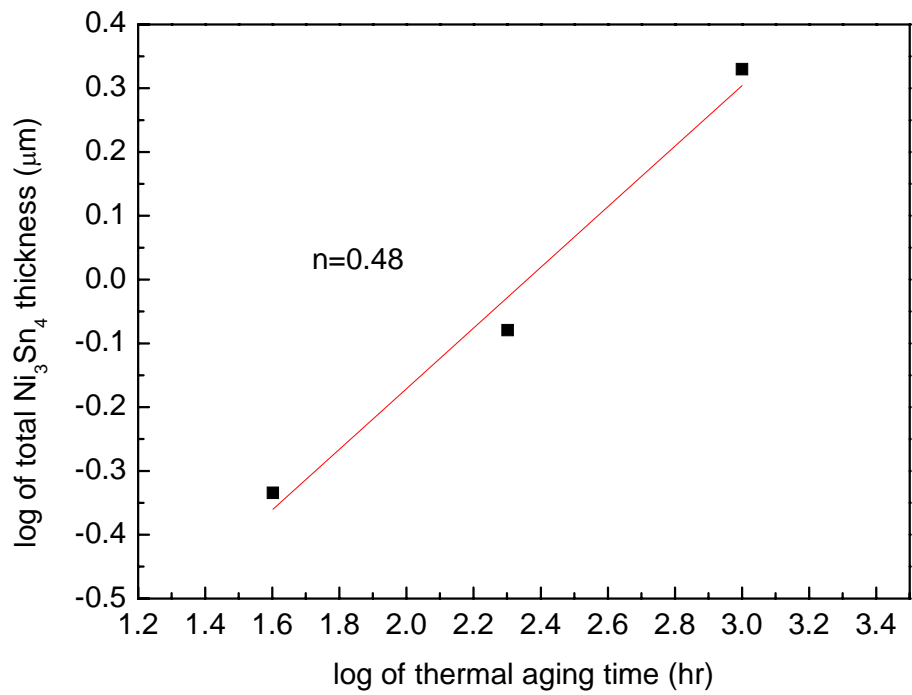


圖 4-3-16 不同熱時效溫度與 Ni₃Sn₄ 總厚度各取對數作圖

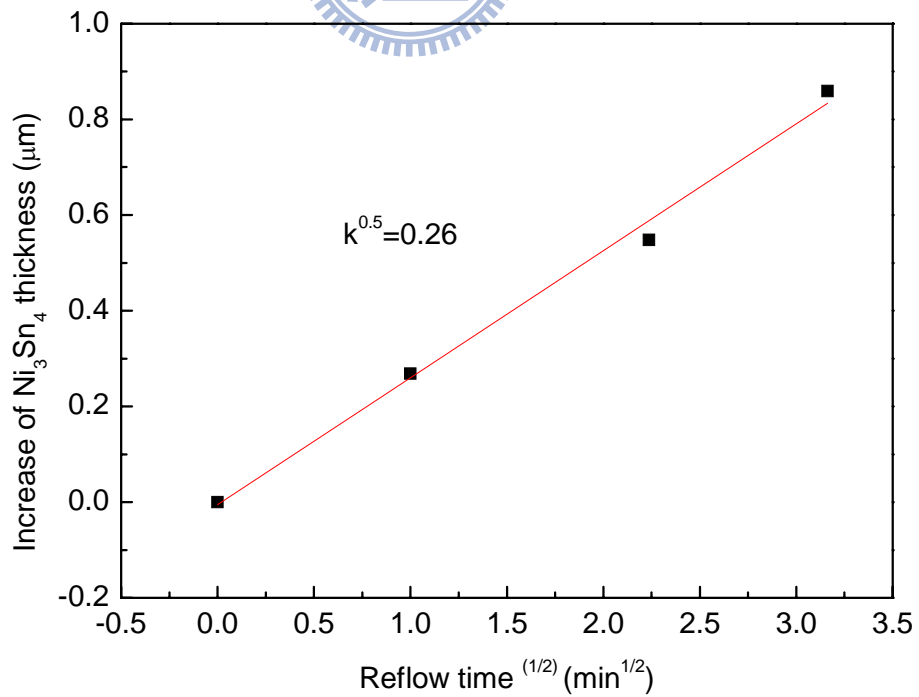


圖 4-4-1 銲錫厚度 4.0μm，迴銲測試後晶片端 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

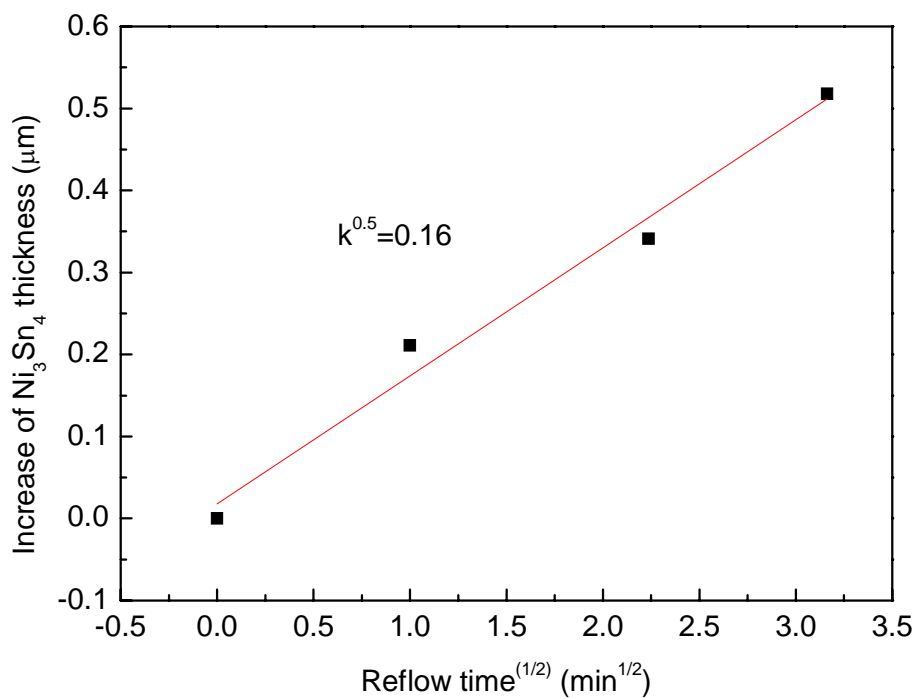


圖 4-4-2 錫厚度 4.0μm，迴錫測試後基板端 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

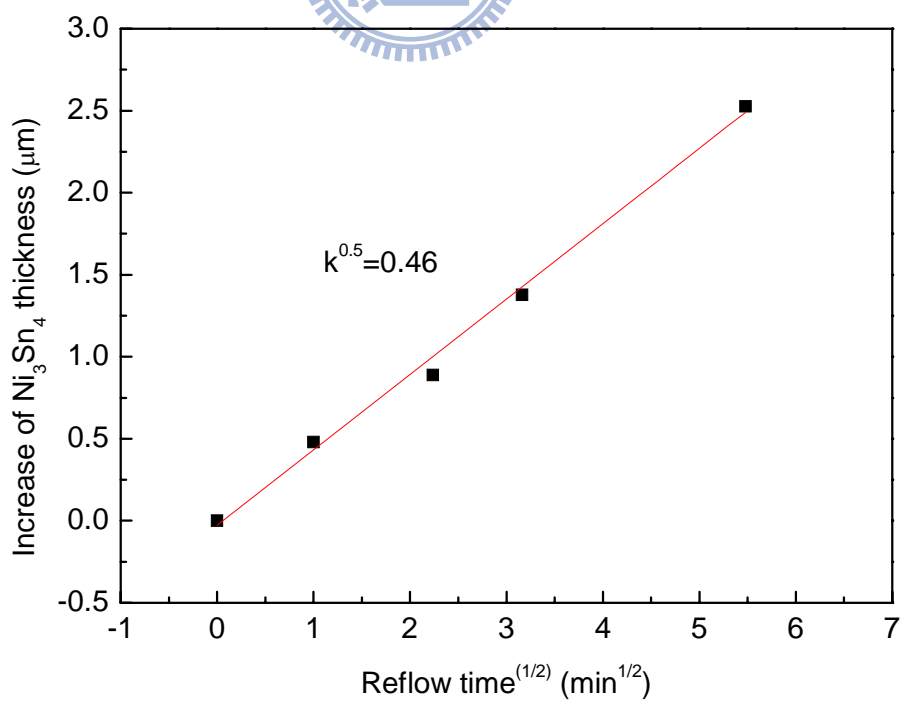


圖 4-4-3 錫厚度 4.0μm，迴錫測試後總 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

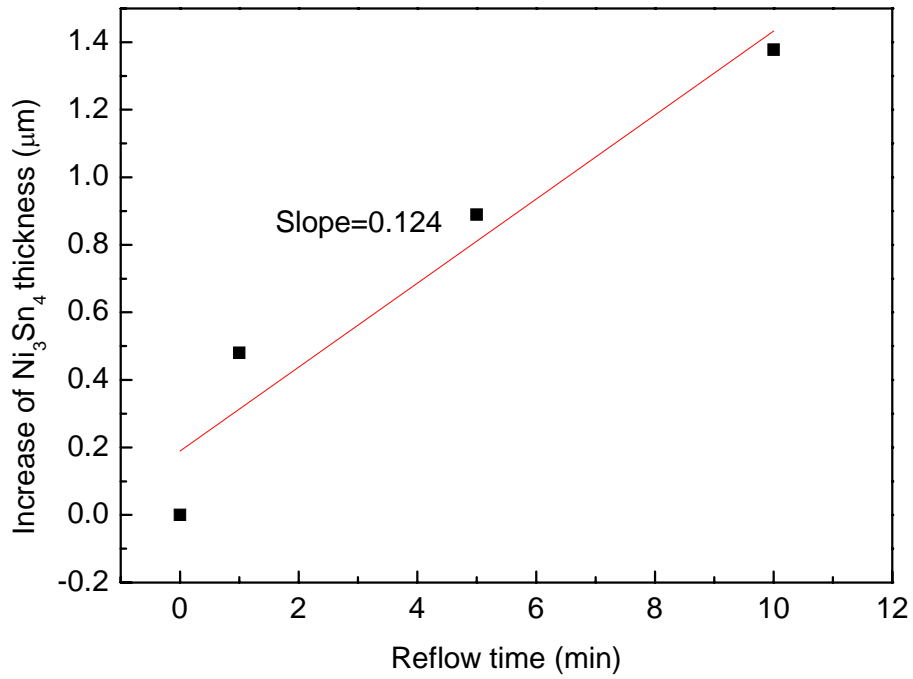


圖 4-4-4 鉛錫厚度 4.0μm，迴錫 10 分鐘前總 Ni₃Sn₄ 平均成長速率

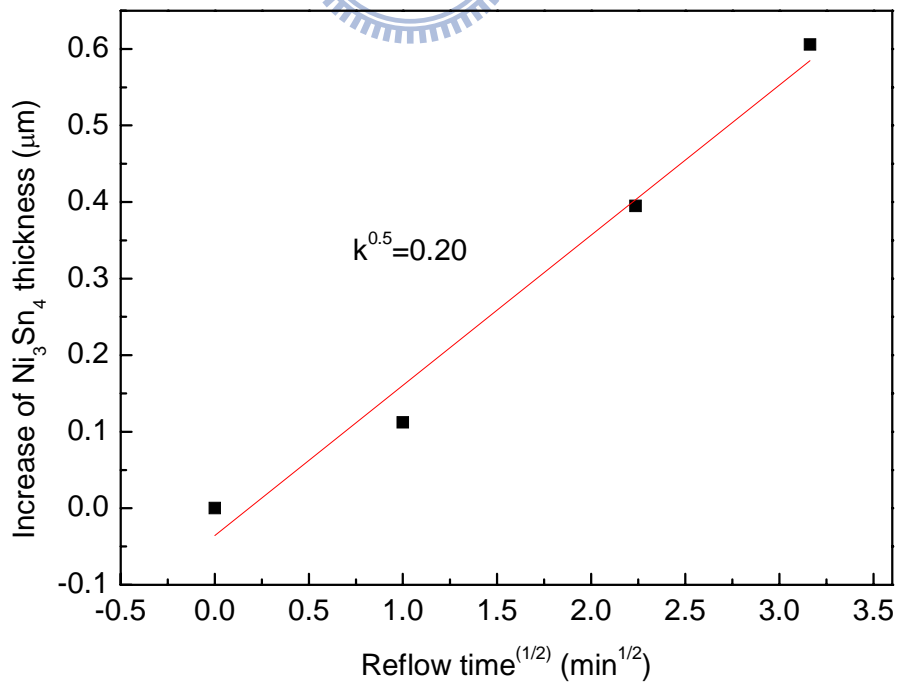


圖 4-4-5 鉛錫厚度 6.2μm，迴錫測試後晶片端 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

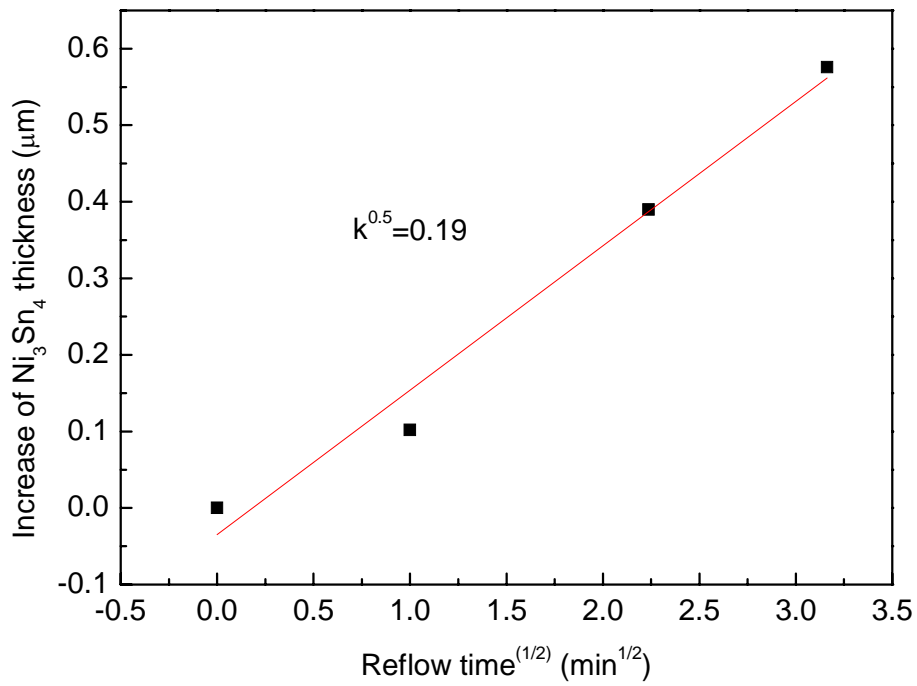


圖 4-4-6 錫厚度 6.2μm，迴錫測試後基板端 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

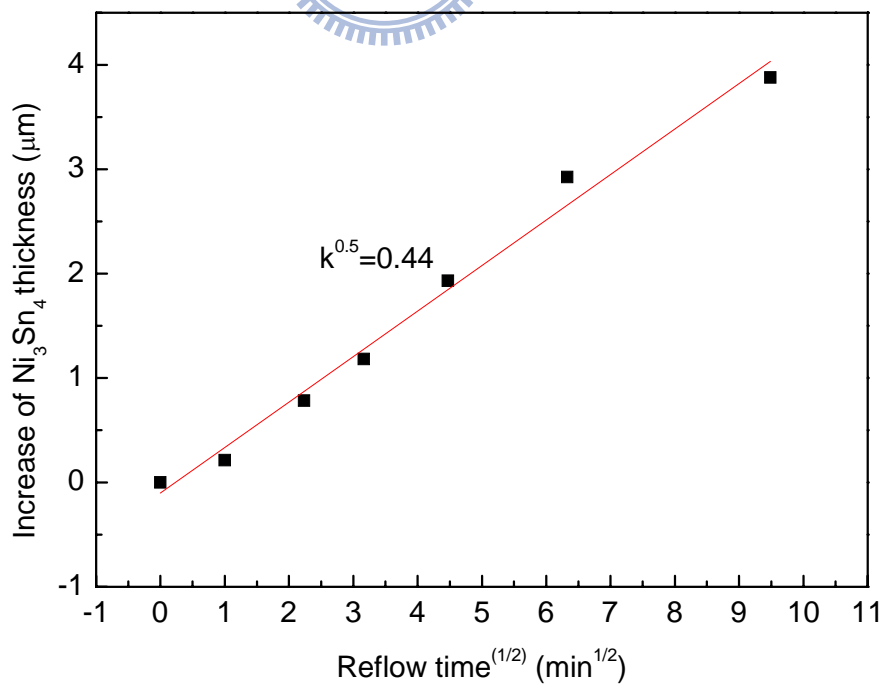


圖 4-4-7 錫厚度 6.2μm，迴錫測試後總 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

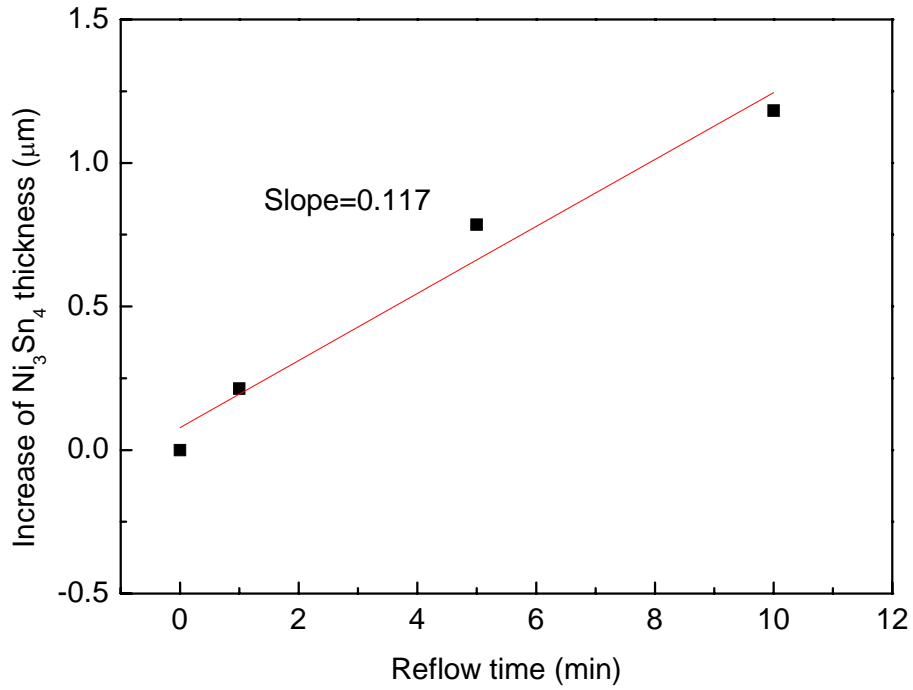


圖 4-4-8 錫錫厚度 6.2μm，迴錫 10 分鐘前總 Ni₃Sn₄ 平均成長速率

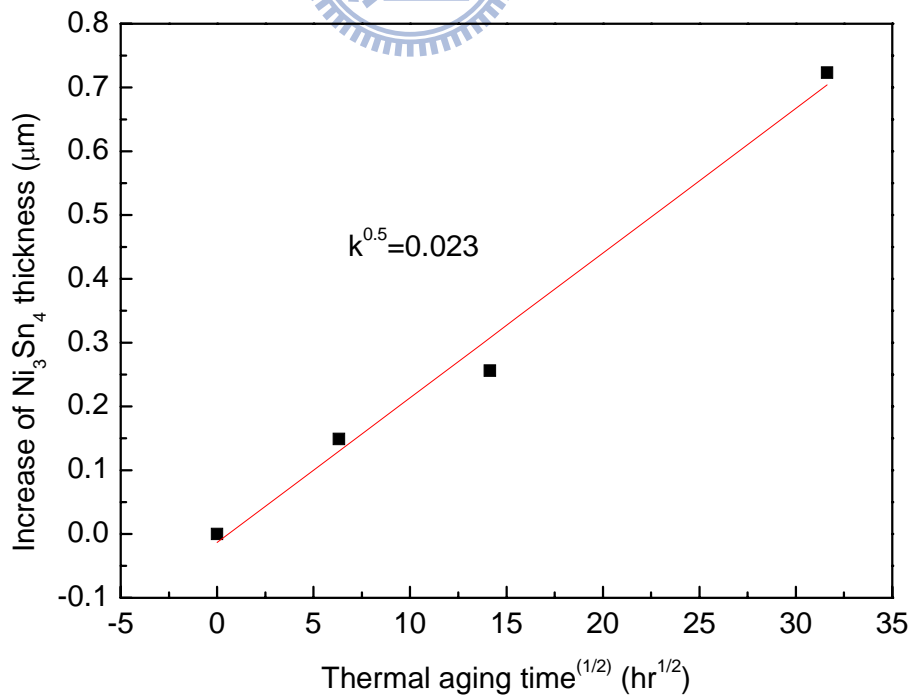


圖 4-4-9 高溫儲存測試後晶片端 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

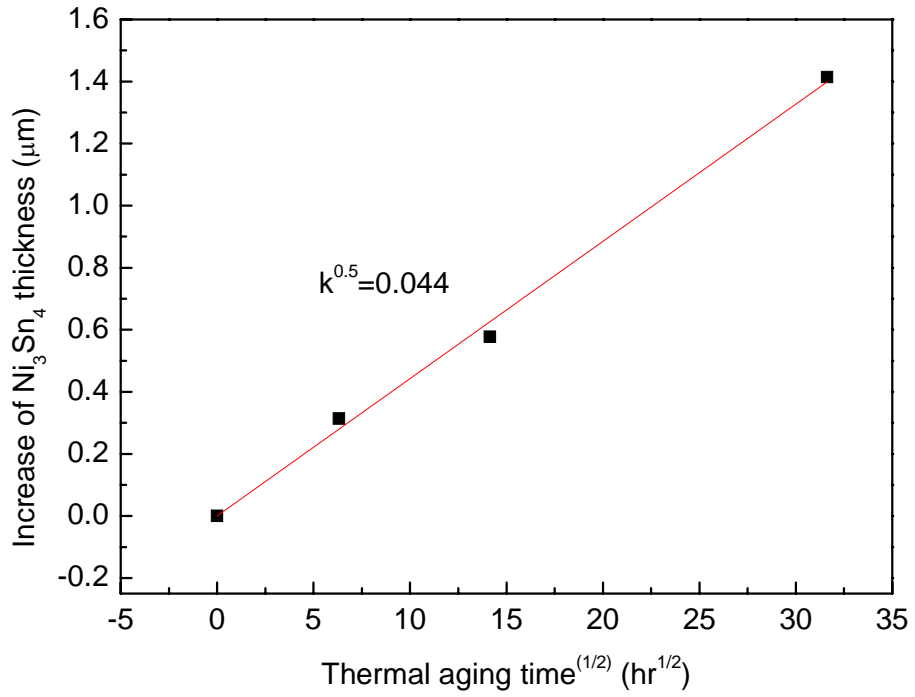


圖 4-4-10 高溫儲存測試後基板端 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

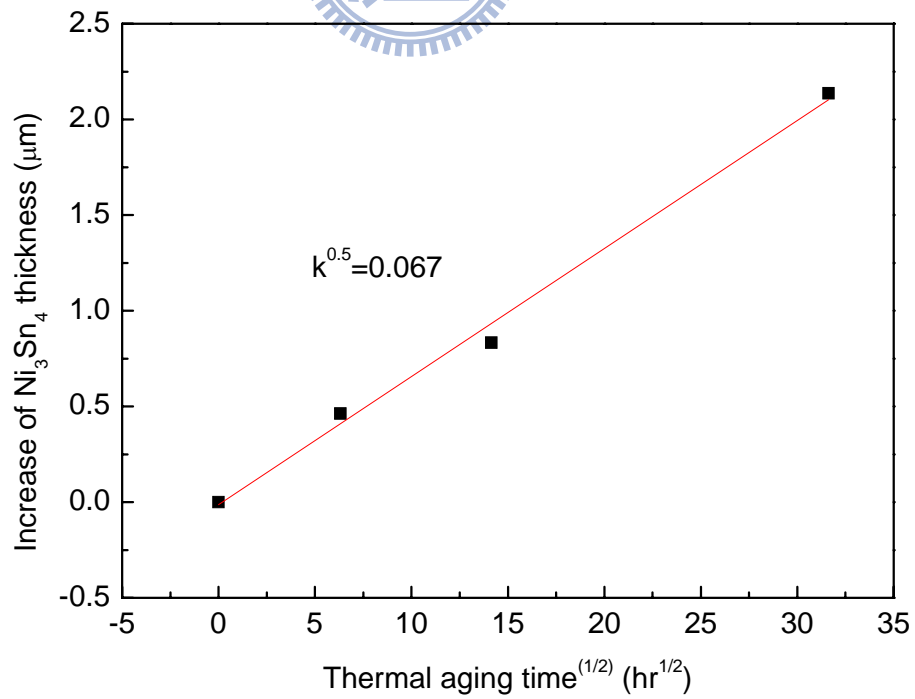


圖 4-4-11 高溫儲存測試後總 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 k

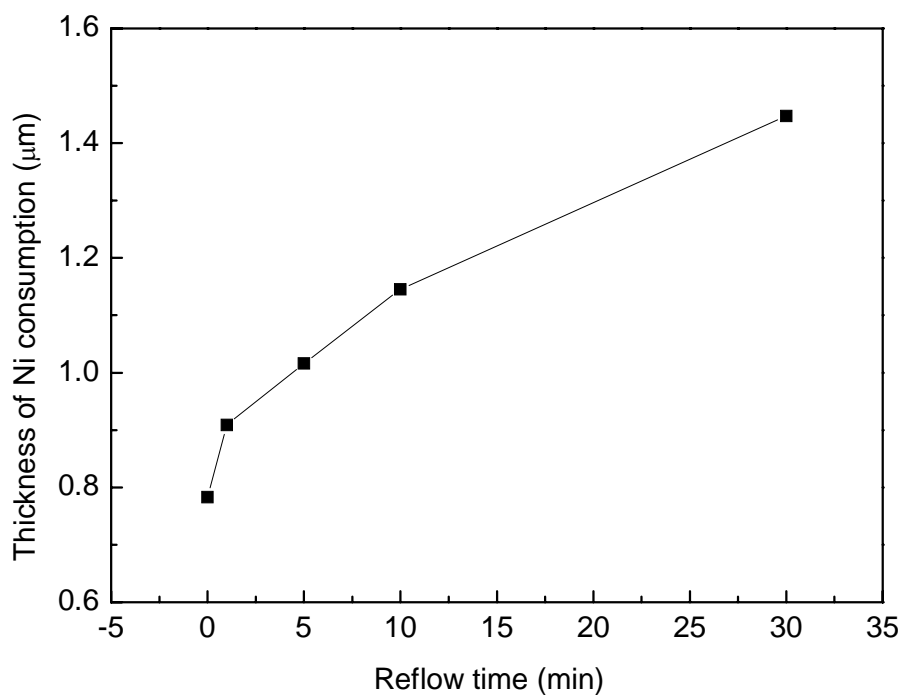


圖 4-4-12 錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ ，迴錫測試後不同迴錫時間的 Ni 消耗厚度

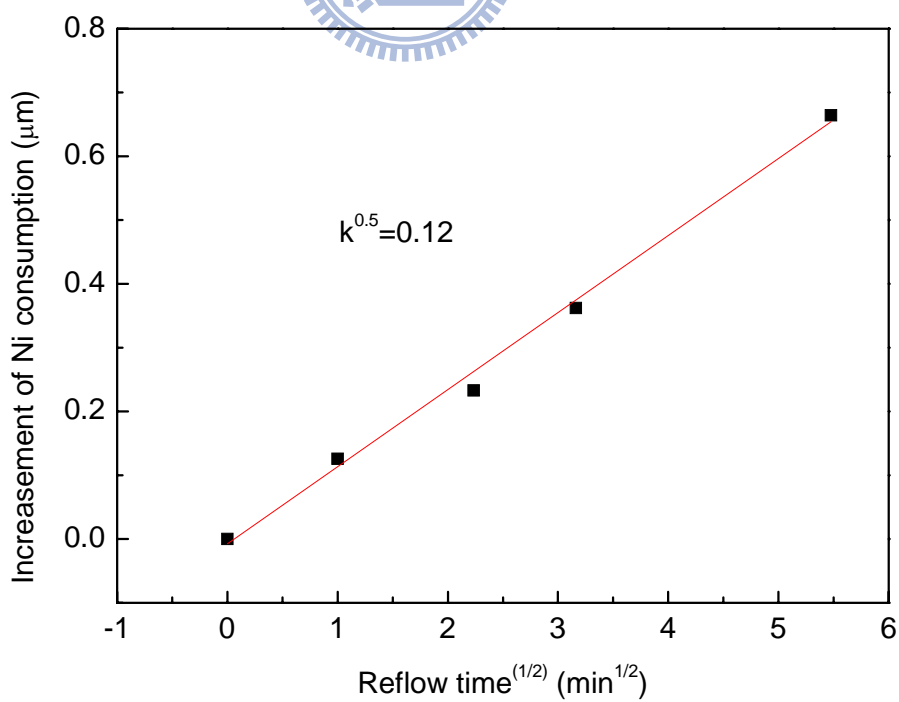


圖 4-4-13 錫厚度 $4.0\mu\text{m}$ ，迴錫測試後得到的 Ni 消耗速率常數 k

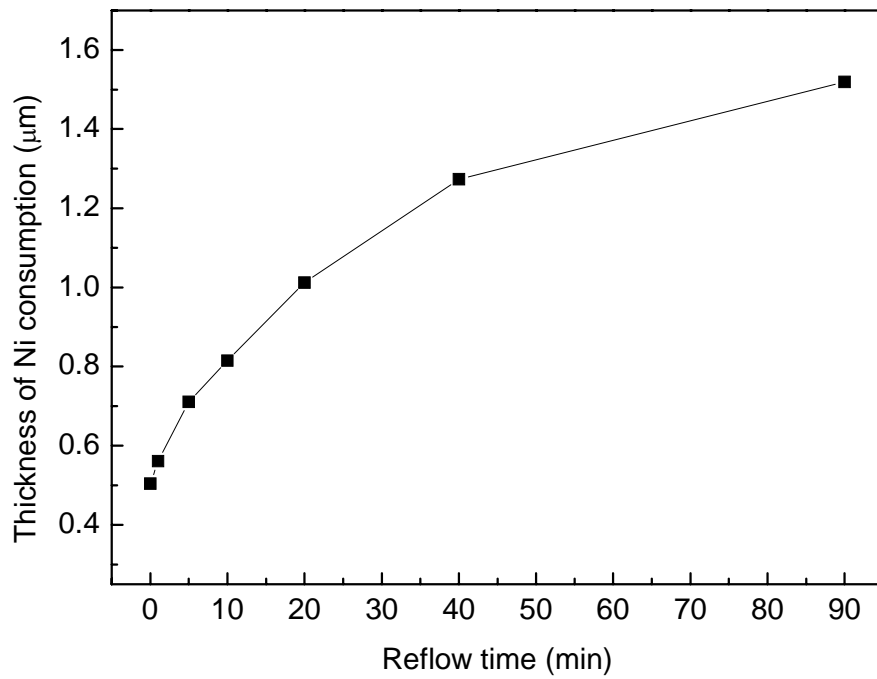


圖 4-4-14 錐錫厚度 6.2μm，迴錐測試後不同迴錐時間的 Ni 消耗厚度

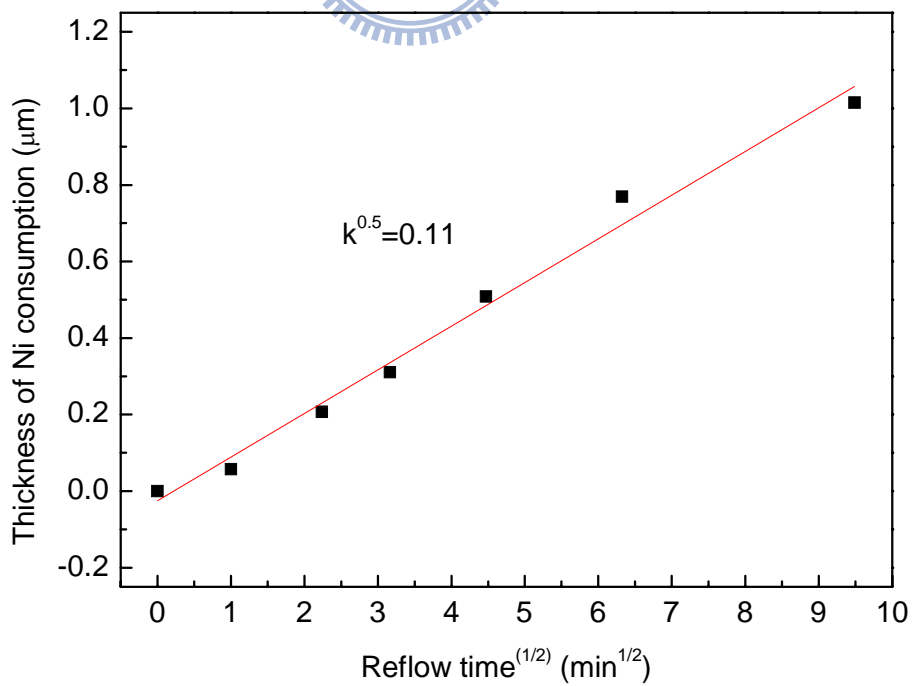


圖 4-4-15 錐錫厚度 6.2μm，迴錐測試後得到的 Ni 消耗速率常數 k

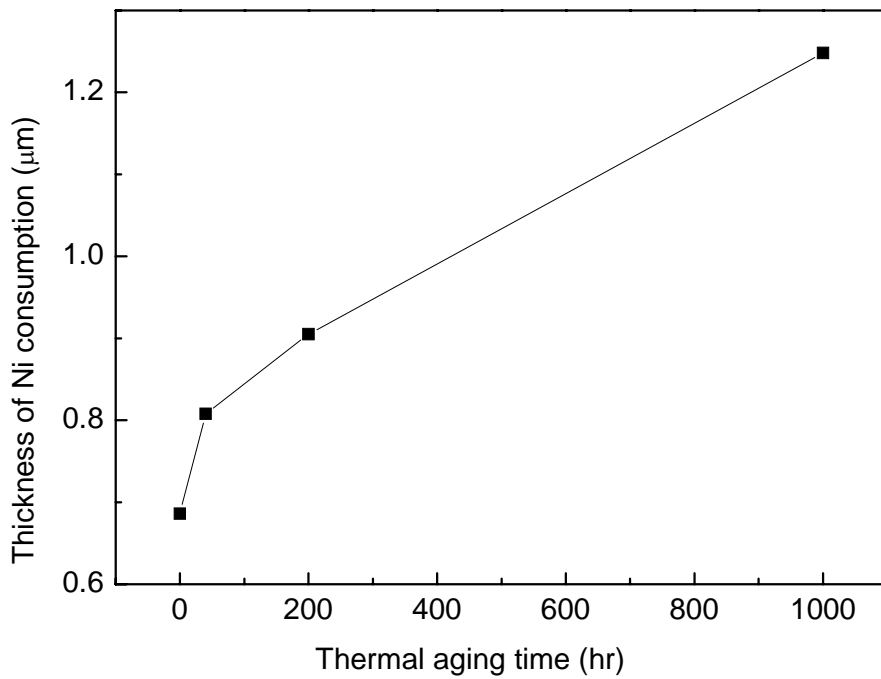


圖 4-4-16 高溫儲存測試後不同熱時效時間的 Ni 消耗厚度

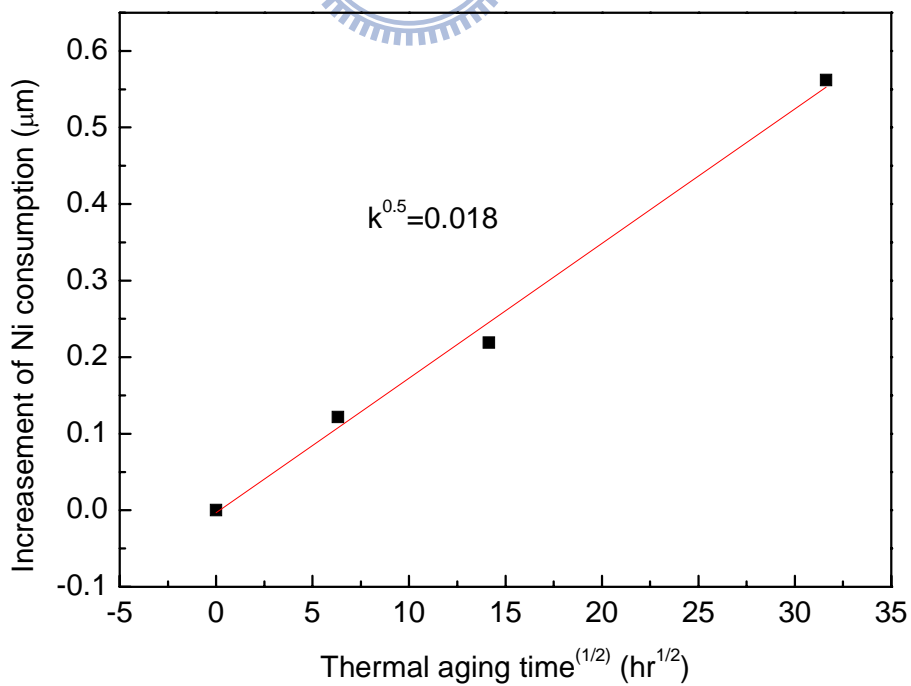


圖 4-4-17 高溫儲存測試後得到的 Ni 消耗速率常數 k

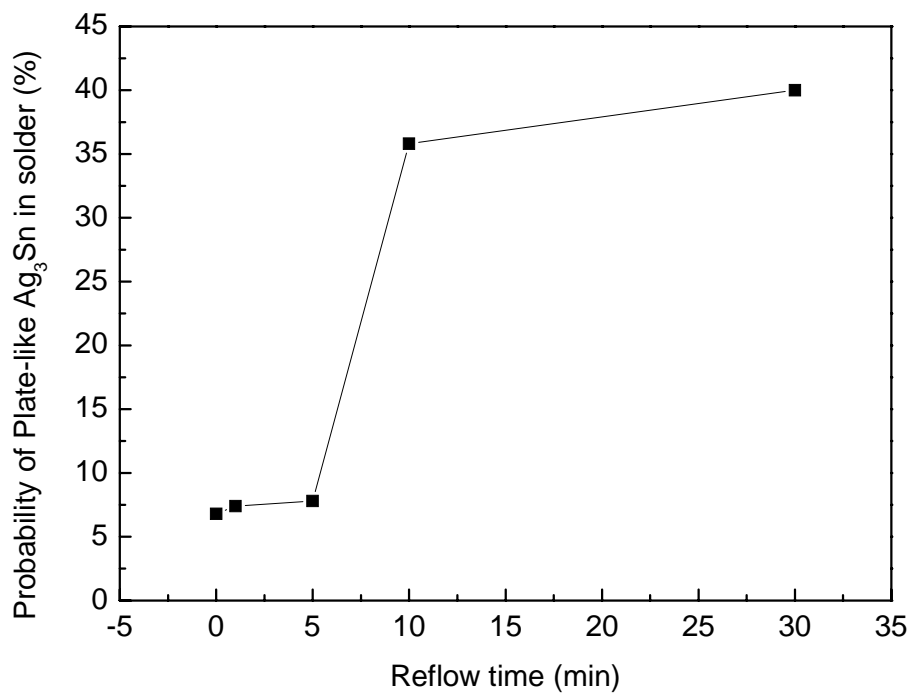


圖 4-5-1 錐錫厚度 4.0 μ m，不同迴錐時間下觀察到片狀 Ag₃Sn 的機率

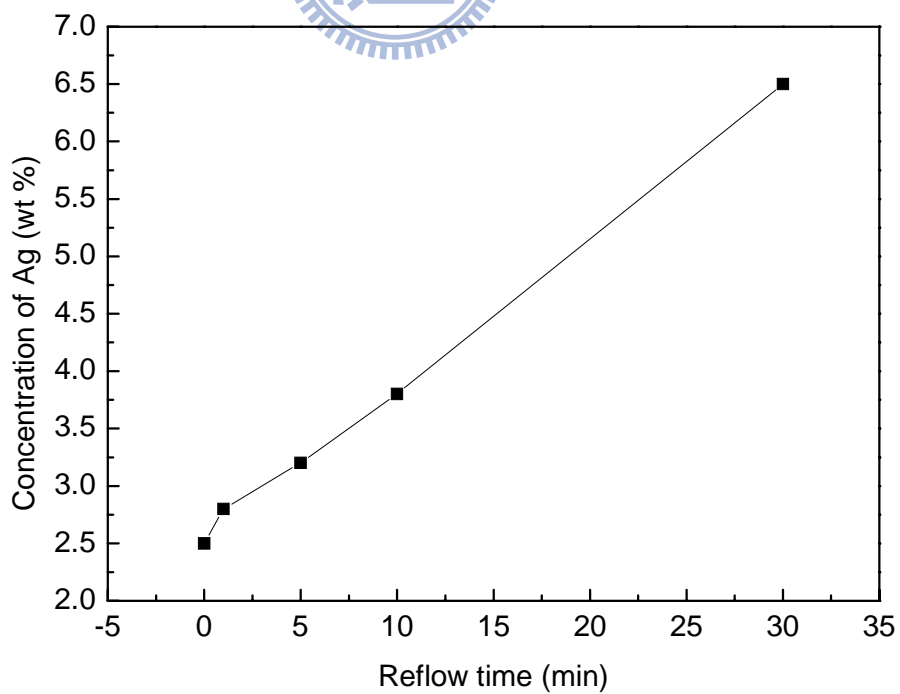


圖 4-5-2 錐錫厚度 4.0 μ m，不同迴錐時間對應錐錫中的 Ag 濃度

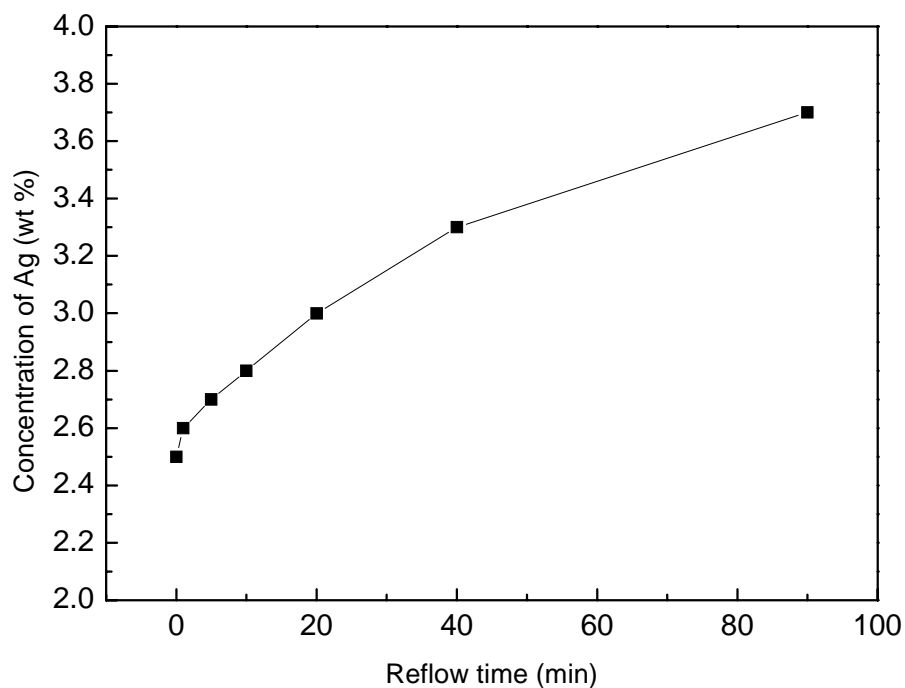


圖 4-5-3 錫厚度 6.2 μ m，不同迴錫時間對應錫錫中的 Ag 濃度

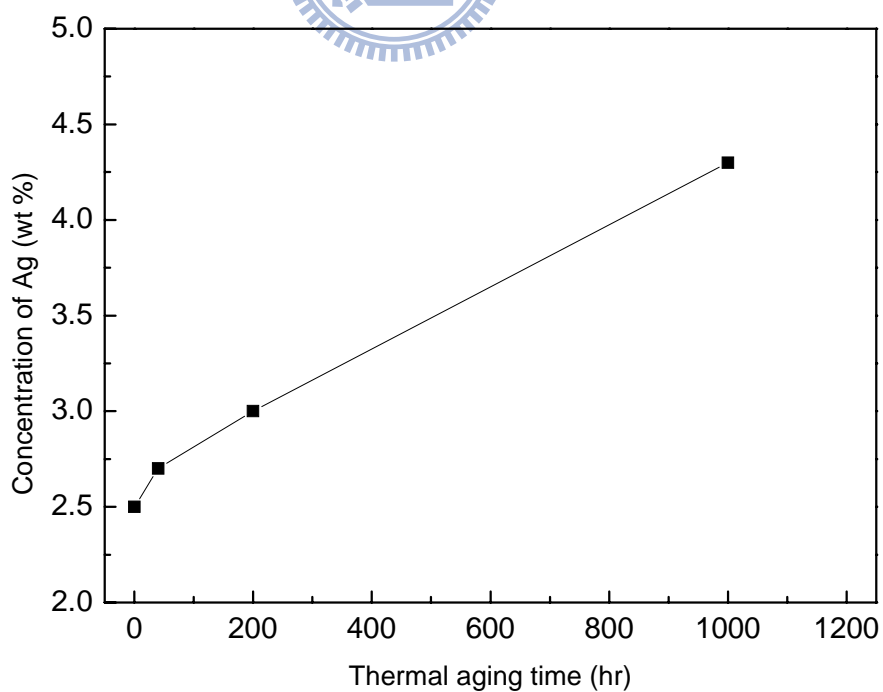


圖 4-5-4 高溫儲存測試，不同熱時效時間對應錫錫中的 Ag 濃度

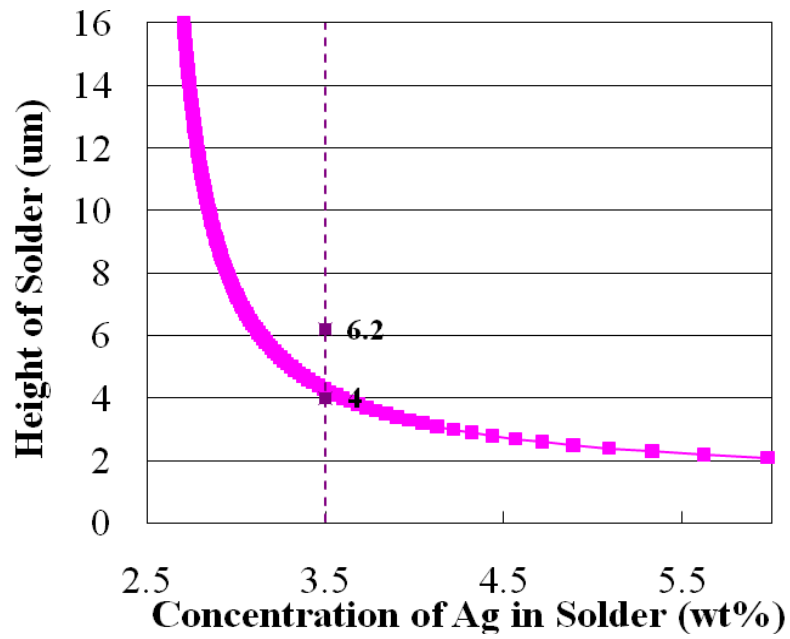


圖 4-6-1 在 260°C 迴錫 10 分鐘，Sn2.5Ag 錫錫直徑 18 μ m 不同厚度對應之錫錫成分

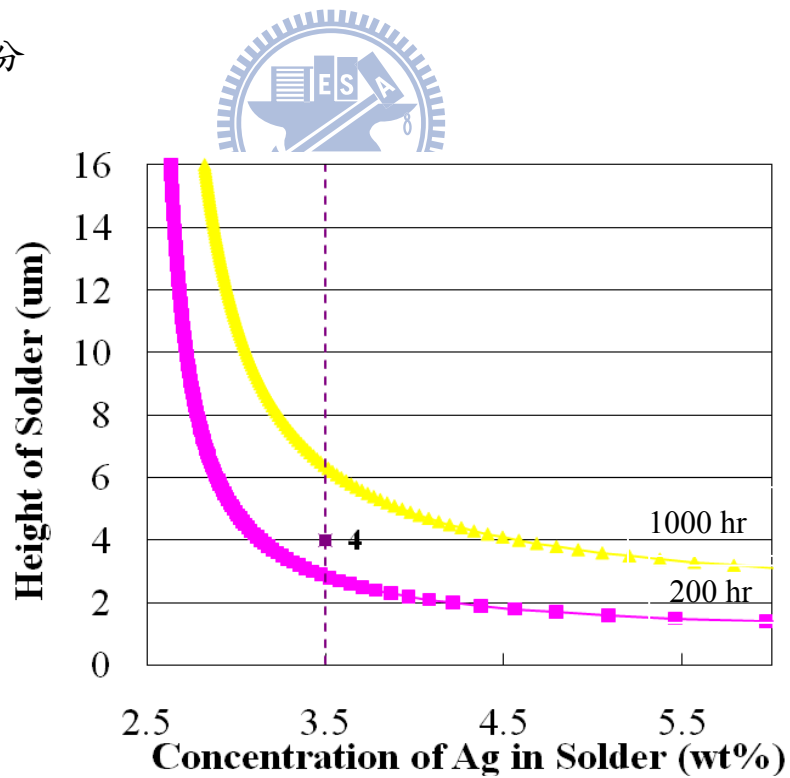


圖 4-6-2 在 150°C 高溫儲存，Sn2.5Ag 錫錫直徑 18 μ m 不同厚度對應之錫錫成分

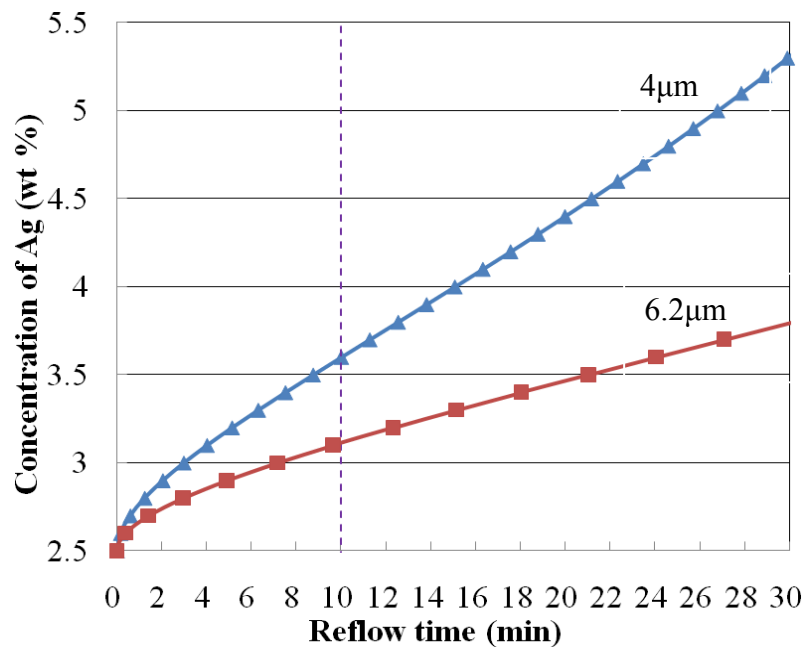


圖 4-6-3 在 260°C 迴錫，不同 Sn2.5Ag 錫錫厚度，不同迴錫時間對應之

錫錫成分

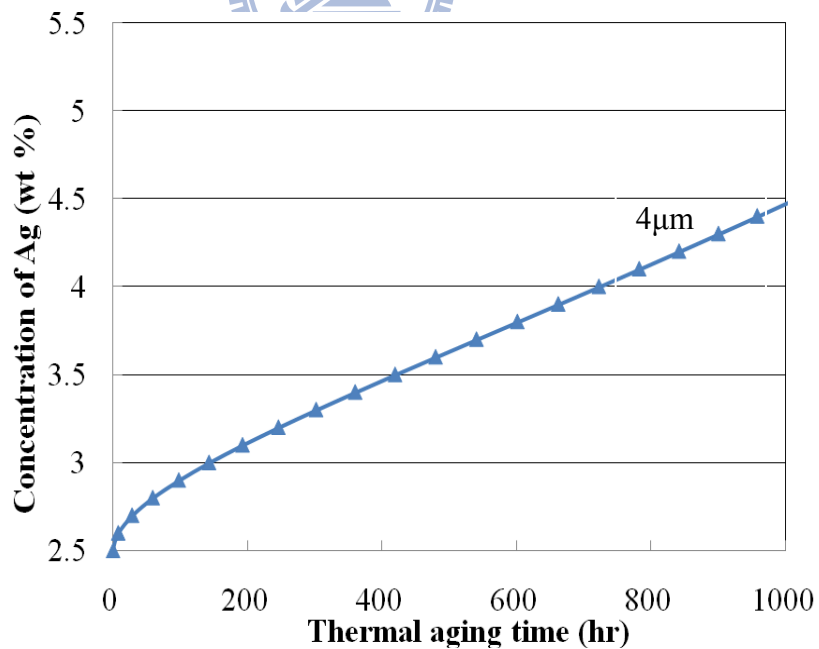


圖 4-6-4 在 150°C 高溫儲存，Sn2.5Ag 厚度 4.0μm，不同熱時效時間對

應之錫錫成分

第五章 結論

本實驗中的 Sn2.5Ag 鉛錫微凸塊在 260°C 迴鉛與 150°C 高溫儲存測試後，迴鉛測試的兩種試片得到的 Ni₃Sn₄ 總厚度成長 n 值分別是 0.49 與 0.65，兩種試片得到不同的 n 值可能是因為鉛錫的形狀或者是鉛錫鍍液品質上的差異所造成。而高溫儲存測試得到的 Ni₃Sn₄ 總厚度成長 n 值為 0.48 接近體擴散的 0.5，表示 Ni₃Sn₄ 的成長機制是以體擴散為主導。

若分別求出 Ni₃Sn₄ 的成長速率常數與 Ni 的消耗速率常數，我們可以得到鉛錫厚度 4.0μm 試片在 260°C 迴鉛測試下的 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 $k = 2.12 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$ 、迴鉛 10 分鐘前總 Ni₃Sn₄ 平均成長速率為 0.124μm/min；鉛錫厚度 6.2μm 試片在 260°C 迴鉛測試下得到的 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 $k = 1.94 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{min}$ 、迴鉛 10 分鐘前總 Ni₃Sn₄ 平均成長速率為 0.117μm/min；150°C 高溫儲存測試下得到的 Ni₃Sn₄ 成長速率常數 $k = 7.48 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。而 Ni 的消耗速率常數則分別為 $1.44 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$ 、 $1.21 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$ 、 $5.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{min}$ 。從 Ni₃Sn₄ 的成長速率常數和 Ni 的消耗速率常數可以看出迴鉛測試中 IMC 成長速率與 Ni 的消耗速率都比高溫儲存測試快了四個 order。

由於鉛錫微凸塊的體積比起一般傳統覆晶封裝的凸塊要小很多，因此更容易與金屬墊層反應後全部變成 IMC，鉛錫厚度 4.0μm 的鉛錫

在 260°C 迴鍍 30 分鐘即看到幾乎所有鍍錫反應成 Ni_3Sn_4 ；而鍍錫厚度 6.2 μm 的鍍錫在 260°C 迴鍍 90 分鐘也幾乎變成 Ni_3Sn_4 。隨著鍍錫中 Sn 的消耗造成 Ag 濃度的上升，當 Ag 濃度高於 3.5 wt % 以上就有可能出現片狀的 Ag_3Sn ，從我們計算出的片狀 Ag_3Sn 出現的臨界體積結果來看若 Sn2.5Ag 鍍錫的體積低於臨界的 1088.03 μm^3 ，則鍍錫在 260°C 迴鍍 10 分鐘之後就有很大的機率發現片狀的 Ag_3Sn ；而在 150°C 高溫儲存下，若 Sn2.5Ag 鍍錫體積低於臨界的 1621 μm^3 ，則在熱時效 1000 小時之後就會有很大的機率發現片狀的 Ag_3Sn 。在實驗中使用的 Sn2.5Ag、直徑 18 μm 、厚度 4.0 μm 的鍍錫已低於 260°C 迴鍍 10 分鐘與 150°C 熱時效 1000 小時的臨界體積，所以在 260°C 迴鍍 10 分鐘與 150°C 熱時效 1000 小時之後確實有很高的機率看到片狀 Ag_3Sn 。

參考文獻

- [1] D. R. Frear, J. Minerals Metals & Materials Society, 51, 22 (1999)
- [2] T. Fukushima, E. Iwata, K.-W. Lee, T. Tanaka and M. Koyanagi, 60th Electronic Components & Technology Conference, 1050 (2010)
- [3] J. W. Jang, D. R. Frear, T. Y. Lee and K. N. Tu, J. Applied Physics, 88, 6359 (2000)
- [4] K. Zeng, K. N. Tu, J. Materials Science and Engineering, 38, 55 (2002)
- [5] W.J. Tomlinson and A. Fullylove, J. Materials Science, 27, 5777 (1992)
- [6] S.K. Kang and A.K. Sarkhel, J. Electronic Materials, 23, 701 (1994)
- [7] H.D. Solomon, Trans. ASME J. Electronic Packaging, 113, 102 (1991)
- [8] J.S. Hwang and R.M. Vargas, Soldering & Surface Mount Technology, 2, 38 (1990)
- [9] W. Yang, L.E. Felton and R.W. Messler, J. Electronic Materials, 24, 1465 (1995)
- [10] K. S. Kim, S. H. Huh and K. Suganuma, Microelectronics Reliability, 43, 259 (2003)
- [11] K. S. Kim, S. H. Huh and K. Suganuma, J. Alloys and Compounds, 352, 226 (2003)
- [12] D. Q. Yu, L. Wang, Yu DQ, Wang L, Wu CML, Law CMT, J. Alloys and Compounds, 389, 153 (2005)
- [13] H. F. Hsu, Acta Materialia, 52, 2541 (2004)
- [14] C. A. Chang, J. Electronic Materials, 33, 1071 (2004)
- [15] H. K. Kim, H. K. Liou, and K. N. Tu, J. Materials Research, 10, 497 (1995)
- [16] K. N. Tu and K. Zeng, 52th Electronic Components & Technology Conference, 1194 (2002)
- [17] M. Abteu and G. Selvaduray, J. Materials Science, 27, 95 (2000)
- [18] G. Ghosh, J. Applied Physics, 88, 6887 (2000)
- [19] P. G. Kim, J. W. Jang, T. Y. Lee and K. N. Tu, J. Applied Physics, 86, 6746 (1999)
- [20] M. He, Z. Chen and G. J. Qi, Acta Materialia, 52, 2047 (2004)
- [21] M.O. Alam, Y.C. Chan and K.C. Hung, Microelectronics Reliability, 42, 1065 (2002)
- [22] D. Goyal, T. Lane, P. Kinzie and C. Panichas, 52th Electronic Components & Technology Conference, 732 (2002)

- [23] K. N. Tu, C. C. Yeh, C. Y. Liu and Chih Chen, *Applied Physics Letters*, 76, 988 (2000)
- [24] J.W. Nah, K. Chen, J. O. Suh and K. N. Tu, *57th Electronic Components & Technology Conference*, 1450 (2007)
- [25] J. W. Nah, J. O. Suh and K. N. Tu, *J. Applied Physics*, 100, 123513 (2006)
- [26] H. Y. Son, G. J. Jung, B. J. Park and K. W. Paik, *J. Electronic Materials*, 37, 1832 (2008)
- [27] J. Shen, Y.C. Chan and S.Y. Liu, *Acta Materialia*, 57, 5196 (2009)
- [28] M. O. Alam and Y. C. Chan, *J. Applied Physics*, 98, 123527 (2005)
- [29] Z. Chen, M. He and G. Qi, *J. Electronic Materials*, 33, 1465 (2004)
- [30] C. P. Huang, Chih Chen, C. Y. Liu, S. S. Lin and K. H. Chen, *J. Materials Research*, 20, 2772 (2005)

