

國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備學程

碩士論文

錫銀鉛錫與不同厚度的

銅鎳金屬層之冶金反應研究



Metallurgical Reactions of Sn-2.5Ag Solder
with Various Thicknesses of Electroplated Cu/Ni
Under Bump Metallization

研究生：林育玫

指導教授：陳智 博士

中華民國 一〇〇 年 四 月

錫銀鉛錫與不同厚度的銅鎳金屬層之冶金反應研究

Metallurgical Reactions of Sn-2.5Ag Solder
with Various Thicknesses of Electroplated Cu/Ni
Under Bump Metallization

研 究 生：林育玫

Student：Yu-Mei Lin

指 導 教 授：陳智

Advisor：Chih Chen



Submitted to Institute of Semiconductor Material and Process Equipment
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in

Program of Semiconductor Material and Process Equipment

April 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇〇 年 四 月

錫銀鐳錫與不同厚度的銅鎳金屬層

之冶金反應研究

研 究 生：林育玫

指 導 教 授：陳智

國 立 交 通 大 學

工學院半導體材料與製程設備學程

摘要

銅鎳被普遍的應用在 Bumping 產業之金屬層 UBM Layer (Under Bump Metallization Layer)。本論文研究無鉛錫銀鐳錫 (Lead Free Solder) 97.5wt%Sn-2.5wt%Ag 凸塊，在不同的 UBM 電鍍銅層厚度 (5/2/0 μ m-Cu) 與固定電鍍鎳層厚度(3 μ m-Ni)及錫銀層間的冶金反應。並比較不同的 UBM 電鍍銅層厚度的樣品在高溫儲存及多次迴鐳測試後之冶金反應及可靠度結果。

根據本文實驗的研究結果，可發現三種不同厚度條件的 Cu/Ni 層在多次迴鐳和固態時效後之冶金反應，無論在高溫儲存、多次迴鐳及部分可靠度測試下，其推力測試的破裂面均為在鐳錫內部的延性破裂；且剪力強度皆可以達到業界規範的標準內。但需注意本論文提供的實驗項目仍有部分可靠度及電遷移性質未做分析。

另外，Cu/Ni 為 0/3 μ m 的樣品，在高溫儲存下，其介金屬化合物 Ni_3Sn_4 在 150 $^{\circ}$ C 之成長速率常數約為 0.054 μ m/小時^{1/2}，估算其鎳的消耗速率常數為 0.0152 μ m/小時^{1/2}；在多次迴鐳下，其介金屬化合物 Ni_3Sn_4 之成長速率常數約為 0.228 μ m/min^{1/2}，估算其鎳的消耗速率常數為 0.081 μ m/min^{1/2}。

Metallurgical Reactions of Sn-2.5Ag Solder
with Various Thicknesses of Electroplated Cu/Ni
Under Bump Metallization

Student: Yu-Mei Lin

Advisor: Dr. Chih Chen

Degree Program of Semiconductor Material and Process Equipment
National Chiao Tung University

Abstract

Cu/Ni has been generally used as an under-bump metallization (UBM) layer in the bumping industry. The purpose of this thesis was investigated in the Sn/Ag interface metallurgy reaction of 97.5wt%Sn-2.5wt%Ag lead-free solder bump between different electroplated Cu layer thickness (5/2/0 μ m-Cu) and fixed electroplated Ni layer thickness (3 μ m-Ni). Furthermore the metallurgy interaction and reliability test were also compared of samples with different electroplated Cu layer thickness at thermal aging and re-reflow tests.

Experiment results showed that the fracture mode are all internal ductile fracture of Sn/Ag under re-reflow and solid-state aging condition for three kinds of different Cu/Ni thickness and the shear strength could also meet the criteria as well. Please notice that that some items of this experiment are still under reliability and electromigration test.

In addition, for 0/3 μ m Cu/Ni sample, the growth rate constant of Ni₃Sn₄ is about 0.054 μ m/hr^{1/2} at 150°C and the consumption rate constant of Ni is about 0.0152 μ m/hr^{1/2} under high temperature storage condition; the growth rate constant of Ni₃Sn₄ is about 0.228 μ m/min^{1/2} and the consumption rate constant of Ni is about 0.081 μ m/min^{1/2} under re-reflow condition.

誌謝

本論文的完成首先要非常感謝指導老師陳智教授。

因為是在職學生的身分，總是難免會有不斷的意外來拖慢論文的進度，謝謝老師從來不用責難的方式，但總是不厭其煩地指導，不論是關於論文實驗的研究方向、相關的文獻理論、甚至是論文的書寫方式等等...在此向老師致上最崇高的謝意與敬意。

要特別感謝目前在星科金朋公司擔任研發副處長的林立人先生，謝謝您在之前近四年的指導時間，讓我在實驗觀念、實務製程及處事態度上的成長都獲益良多。另外還要特別感謝的是前長官周德榕經理，謝謝您在任何時候都是那麼義氣的相挺，讓我能有充足的時間來完成學業。感謝飛信半導體黃心楹小姐的義務協助，才能使我順利完成測試的試片。

謝謝實驗室的漢文學長，在試片的研磨及理論觀念的教導，甚至不只一次陪我拍 SEM 到半夜三點，真的非常感謝您。還有要感謝的是，學姊佳凌及學長詠煌在 SEM 上的指導，以及在口試時給予我非常大協助的祥耀學長。謝謝一起念書的同學冠廷。

最後非常感謝一直陪著我寫論文的 ST、家人們。謝謝每一雙曾經伸出的雙手。是你們讓我的論文可以順利完成。

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 簡介.....	1
1-1 電子構裝的功能和層次介紹.....	1
1-2 積體電路晶片的連接方式簡介.....	3
1-3 覆晶技術簡介.....	5
1-4 可靠度測試.....	9
1-5 研究動機.....	11
1-6 文獻回顧.....	12
第二章 實驗步驟.....	23
2-1 實驗方法概述.....	23
2-2 鐸錫介面反應之試片結構.....	23
2-3 分析工具.....	25
第三章 結果與討論.....	30
3-1 三種試片經過高溫儲存後的剪力值及破裂面分析.....	30
3-2 三種試片經過高溫儲存後剪力強度變化的原因分析.....	31
3-2.1 三種試片經固態時效 200 小時後剪力強度下降之原因分析.....	31
3-2.2 三種試片經固態時效 500、1000 小時後剪力強度上升之原因分析	32

3-2.3 三種試片經固態時效後，剪力強度呈現差異的原因分析.....	33
3-3 三種試片經過高溫儲存後的介金屬化合物的成長觀察與鎳層消耗速率估算.....	34
3-4 三種試片經過多次迴鍍後的剪力值及破裂面分析.....	35
3-5 三種試片經過多次迴鍍後剪力強度變化的原因分析.....	36
3-6 三種試片經過多次迴鍍後的介金屬化合物的成長觀察與鎳層消耗速率估算.....	37
3-7 三種試片的可靠度測試結果比較.....	38
第四章 結論.....	61
4.1 無鉛錫銀 (97.5wt%Sn-2.5wt%Ag) 鍍錫在高溫儲存之介面反應：.	61
4.2 無鉛錫銀 (97.5wt%Sn-2.5wt%Ag) 鍍錫在多次迴鍍之介面反應：.	61
參考文獻.....	63



表目錄

表 1-1、反應常見的介金屬化合物	15
表 1-2、共晶錫鉛銲錫和無鉛銲錫的熔點與成分變化	15
表 1-3、本文實驗中所測試的可靠度項目及其測試方法	16
表 2-1、本實驗所使用儀器一覽表	26



圖目錄

圖 1-1、構裝的層次	17
圖 1-2、第一層次構裝接合技術	18
圖 1-3、打線接合與其不同兩種接合型式	18
圖 1-4、塌陷的錫球示意圖	19
圖 1-5、覆晶示意圖	19
圖 1-6、自行對準效應	20
圖 1-7、鋅錫凸塊的基本結構	20
圖 1-8、覆晶接合方法	21
圖 1-9、底膠填充過程	21
圖 1-10、底膠填充可抵抗熱疲勞	22
圖 1-11、SnAg 鋅球因銀濃度超過 3.5wt%，介面形成片狀結構之 Ag_3Sn	22
圖 2-1、試片結構製程流程示意圖	27
圖 2-2、實驗試片結構 (a) $5\mu m-Cu/3\mu m-Ni$ 、(b) $3\mu m-Cu/2\mu m-Ni$ 、(c) $0\mu m-Cu/1\mu m-Ni$	28
圖 2-3、剪力測試示意圖	29
圖 2-4、實驗流程示意圖	29
圖 3-1、以 SEM 觀察三種試片在完成 1 次迴鋅後 (固態時效前) 之剖面圖： (a) $5\mu m-Cu/3\mu m-Ni$ 、(b) $2\mu m-Cu/3\mu m-Ni$ 、(c) $0\mu m-Cu/3\mu m-Ni$	40
圖 3-2、以 SEM 觀察三種試片在經固態時效 200 小時後之剖面圖：(a) $5\mu m-Cu/3\mu m-Ni$ 、(b) $2\mu m-Cu/3\mu m-Ni$ 、(c) $0\mu m-Cu/3\mu m-Ni$	41
圖 3-3、以 SEM 觀察三種試片在經固態時效 1000 小時後之剖面圖：(a) $5\mu m-Cu/3\mu m-Ni$ 、(b) $2\mu m-Cu/3\mu m-Ni$ 、(c) $0\mu m-Cu/3\mu m-Ni$..	42
圖 3-4、三種試片經固態時效後，剪力強度與不同固態時效時間的關係圖	

.....	43
圖 3-5、以 SEM 觀察銲料內部經高溫儲存後之晶粒大小：(a) 固態時效 0 小時、(b) 固態時效 200 小時、(c) 固態時效 500 小時、(d) 固態時效 1000 小時 ^[1]	44
圖 3-6、(a) 三種試片經固態時效後與 IMC 厚度關係圖、(b) 三種試片的 IMC 厚度與不同固態時效時間 (hr) 關係圖、(c) 三種試片的 IMC 厚度與不同固態時效時間根號 ($\text{hr}^{1/2}$) 關係圖.....	45
圖 3-7、三種試片經固態時效後鎳的消耗厚度與不同固態時效時間根號 ($\text{min}^{1/2}$) 關係圖.....	46
圖 3-8、以 SEM 觀察三種試片在完成 5 次迴銲後之剖面圖：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$..	47
圖 3-9、以 SEM 觀察三種試片在完成 10 次迴銲後之剖面圖：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$..	48
圖 3-10、以 SEM 觀察三種試片在完成 50 次迴銲後之剖面圖：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$..	49
圖 3-11、三種試片經多次迴銲後，剪力強度與不同迴銲次數的關係圖 ...	50
圖 3-12、以 SEM 觀察三種試片經過迴銲 1 次及 5 次後之剪力測試破裂面：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$	51
圖 3-13、以 SEM 觀察三種試片經過迴銲 10 次及 50 次後之剪力測試破裂面：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$	52
圖 3-14、以 SEM 觀察三種試片經過 1 次迴銲後的 BEI 影像剖面圖及試片俯視圖：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$	53
圖 3-15、以 SEM 觀察三種試片經過 5 次迴銲後的 BEI 影像剖面圖及試片	

俯視圖：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni	54
圖 3-16、以 SEM 觀察三種試片經過 10 次迴鍍後的 BEI 影像剖面圖及試片 俯視圖：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni	55
圖 3-17、以 SEM 觀察三種試片經過 50 次迴鍍後的 BEI 影像剖面圖及試片 俯視圖：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni	56
圖 3-18、(a) 三種試片經多次迴鍍後與 IMC 厚度關係圖、(b) 三種試片的 IMC 厚度與不同迴鍍時間 (min) 關係圖、(c) 三種試片的 IMC 厚 度與不同迴鍍時間根號 ($\text{min}^{1/2}$) 關係圖.....	57
圖 3-19、三種試片經多次迴鍍後鎳的消耗厚度與不同迴鍍時間根號($\text{min}^{1/2}$) 關係圖.....	58
圖 3-20、以 SEM 觀察三種試片經過溫度循環測試 500 次及 1000 次後之剪 力測試破裂面：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni	59
圖 3-21、Ni-Sn 二元相圖,有 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 及 Ni_3Sn_4 三介金屬可能生成	60

第一章 簡介

1-1 電子構裝的功能和層次介紹

電子構裝的定義乃是指電子產品之生產過程中，將各種電子元件，依需要組裝接連的所有製程，其主要的四種功能分別是：

電能傳送 (Power Distribution)：需有外來的電源經過構裝層內的重新分佈，來穩定地驅動 IC 使其運作；訊號傳送 (Signal Distribution)：IC 所產生的訊號，或由外界輸入 IC 的訊號，均需透過構裝層線路的傳送以送達正確的位置；熱的散失 (Heat Dissipation)：藉由構裝的熱傳設計，可將 IC 的發熱排出，使其在可工作溫度下（通常小於 85°C）正常運作；保護支持 (Protection and Support)：構裝可將 IC 密封，隔絕外界污染及外力的破壞，其中第一層次構裝的一項主要目的，就是保護易碎的晶片，提供足夠的機械強度，供後續製程使用。^[1-2]

但由於近年來電子產品對大容量化、小型化及高速化之需求，電子構裝除前述的四項基本功能之需求外，對於新功能的需求更是不斷增加，主要新功能的需求可歸納如下列六項：^[2]

1. 多腳化：為了滿足半導體元件對高集積、高功能需求。
2. 半導體元件大型化：為了達到高性能、大容量。
3. 構裝外型微型、薄型化：為了提高在基板上的構裝密度。
4. 藉由改善銲錫接合性與接合應力 (Stress) 的吸收，使表面構裝製程更加簡易化。
5. 因應電子電路高速處理之構裝，可提高電訊的傳送速度。
6. 因應半導體元件的高集積、大規模化之高散熱化。

電子構裝可依照與積體電路的遠近，分成四種不同的構裝層次，如圖 1-1^[3-5]所示：

第一層次的構裝（First Level Packaging）又稱為晶元層次的構裝（Chip Level Packaging），是指對裸露的積體電路晶片（IC Chip）進行構裝，形成電子元件的製程，其包涵了晶片黏著（Die Attach）、連線（Interconnect）與密封（Sealing）等製程；而晶片連線藉由：打線接合（Wire Bonding）、捲帶式自動接合（Tape Automatic Bonding）及覆晶接合（Flip Chip Bonding）等技術，將其 I/O 經由構裝體的線路延伸出來，第一層次的構裝技術^[6-7]示意如圖 1-2^[3]所示。

第二層次的構裝（Second Level Packaging），是指將構裝好的 IC 黏著到印刷電路板上，其黏著方式有通孔插裝（Pin Through Hole，簡稱 PTH）及表面黏著技術（Surface Mount Technology，簡稱 SMT），目前 SMT 已成為此領域之主流。而第一層級與第二層級的分野亦隨著構裝技術的不斷進步而日趨模糊，例如，所謂的 Direct Chip Attach（簡稱 DCA）就是將裸晶片直接黏著在印刷電路板上，然後再以封膠保護晶片，如此就省去了第一層級的構裝。

第三層次的構裝（Third Level Packaging），將黏著有各種元件的板子再一片片組裝到主機板上（Mother Board），組裝成為一個次系統。

第四層次的構裝（Fourth Level Packaging，如圖 1-7），則是結合上述的次系統，成為一個完整的電子產品。這些高層次構裝的目標是，要求更高的功能、更小的體積與重量、與更低的價格。當構裝密度增加時，系統的複雜性更加提高。系統的電性模擬與散熱分析更形重要。所以必須在產

品生產之前，有正確的分析及評估，使構裝設計最佳化，以提高可靠性。

[1-3]

1-2 積體電路晶片的連接方式簡介

積體電路晶片依照設計和外界的電路連接，才能成為具有一定功能的電子元件。晶片連接的方式主要有：打線接合式、捲帶式、及覆晶接合技術等三種。

(1) 打線接合

打線接合首先將晶片固定在合適的基板或導線架（Lead Frame）上，再以細金屬線，將晶片上的電路與基板或導線架上的電路相連接，如圖 1-3^[2]所示。連接的方法，通常利用熱壓、超音波、或兩者合用。在此技術中所用金屬線的直徑，通常在 25 到 75 μm 之間。金屬線的材料以鋁及金為主，銅線也正被評估取代金線的可能性。晶片在基板與導線架上的固定，主要是利用高分子黏著劑、軟錫鉛料及共晶的合金等。晶片固定材料的選擇，主要依據構裝的氣密性要求、散熱能力及熱膨脹係數等條件來決定。因為打線接合技術的簡易性及應用在新製程上的便捷性，再加上長久以來所有配合的技術及機具都已開發健全，近來在自動化及錫線速度上更有長足的進步，所以在目前打線接合仍是市場上主要的技術。但由於封裝的 I/O 數日益上昇，使得覆晶技術興起，打線接合技術受到挑戰，其所佔有市場的比例也在減小之中。^[2, 5-6]

(2) 捲帶式自動接合技術（TAB）

TAB 技術係由美國通用電子（General Electric，GE）公司於 1968 年利用小型模組（Minimold）開發出來的，是指在銅片表面形成不導電膜，或在不導電膜上形成銅電路，用以連接半導體元件，用在第一層次與第二層

次的構裝上。捲帶式自動接合的製程，就是將晶片與在分子捲帶上的金屬電路連接。高分子捲帶的材質以聚亞醯胺（Polyamide）為主，也有用 Polyester 與 Teflon 的。金屬層則以銅箔使用最多。TAB 技術，較諸傳統的打線接合，最大的優點在於可縮小積體電路晶片上金屬墊間距，進而提高電路接頭的密度。具有厚度薄、接腳間距小且能提供高輸出/入接腳數等優點，十分適用於需要重量輕、體積小之 IC 產品上；其缺點則主要為凸塊製作不易且成本較高。^[2, 5-6]

（3）覆晶接合技術（Flip Chip）

覆晶接合技術起源於控制崩潰晶片接合，又名為 C4^[8]（Controlled Collapse Chip Connection），是由 IBM 在 1961 年首先開發而成。所謂的 C4 技術，是首先在晶片的金屬墊上生成錫料的凸塊（錫球），而在基板上則生成與晶片上錫料凸塊相對應可供錫料潤溼附著的接點。然後翻轉晶片，對準基板上的接點，以迴錫（Reflow）的方法，同時生成所有接合。Controller Collapse 意指熔融凸塊的表面張力可以支撐晶片的重量及控制凸塊的（塌陷）高度，如圖 1-4^[2]塌陷的錫球示意圖及圖 1-5^[9]覆晶示意圖。

此技術在印刷電路上所佔的空間非常小，因此被稱為最沒有額外添加的構裝。覆晶接合技術是最能符合電子產品高集積化與輕薄短小化的趨勢，原因是具備下述數項優點^[10-13]：

1. 在晶片電極位置的設計是採用面陣列（Area Array）原理，較傳統四邊排列（Peripheral）方式可容納更多輸出與較大線距^[8]
2. 構裝後的面積只比裸晶大 8%，節省許多構裝後的面積^[14]
3. 訊號傳輸速度快、訊號輸出距離短，且具有低電感，並對高頻時的頻率響應性佳

4. 覆晶接合是直接於基板上進行晶片和基板的接合，不必模封（molding），並且晶粒背面裸露以提供良好的散熱性^[15]
5. 使用低熔點的共晶合金重複修補
6. 在迴錫時因錫錫具有表面張力而有自我對位（Self Alignment）的特色，如圖 1-6^[3]所示
7. 製程步驟精簡且成本較低

鉛錫合金是用的最多的錫料。與其他種類的技術比較，覆晶技術最顯著的優點是因為晶片的整面都可當作輸出輸入的接點，因此其構裝的密度可大幅被增加。而且因為沒有導線，距離短，除了構裝密度可提高外，散熱性與電氣性質都會改善。覆晶接合因具有最短的連接長度、最佳的電氣特性、最高輸出/輸入接點密度、且能縮小 IC 尺寸增加單位晶圓之產能，已被看好為未來最具發展潛力之高輸出/輸入 IC 構裝方式^[16]。而基板材料則由最先使用的陶瓷基板，逐漸擴充到矽基板和印刷線路板。目前大量使用覆晶接合技術者，除了 IBM 以外，已有 AT&T、HP、Motorola、NEC、Hitachi 等公司。較通用的製程為錫球直徑 125 微米，間距 250 微米，其輸出/輸入接點數可達 1000 以上。^[1-2]

1-3 覆晶技術簡介

對於覆晶技術而言，整個製程大致可分為：覆晶凸塊植球與覆晶組裝這兩大部分，現在分述如下：

（1）覆晶凸塊植球：

錫鉛凸塊可分成兩個部分，第一部分是先在晶片金屬墊上生成 UBM（Under Bump Metallization）層。UBM 層必須具備的特性為：與錫錫的反應速度慢、與液態錫錫有良好的潤濕性、與導電薄膜具有良好的結合性、

必須具有固態擴散阻障層、應力低、抗腐蝕性強等特性^[17]。業界通用的UBM製程一般分為三層，製作過程是先在晶片錒墊上鍍一層鈍化層，然後在蝕刻法在鍍化層開一個導孔，之後鍍上不同金屬層，各扮演其特定功能，錒錫凸塊的基本結構如圖1-7^[11]所示：

1. 黏著層（Adhesion Layer）：主要功能在於與IC上的金屬墊（Pad）間形成較強的黏著性，使用的金屬膜為和錒墊金屬高黏著性的材料，常採用的材料有鈦（Ti）、鉻（Cr）、鈦化鎢（TiW）等金屬
2. 擴散阻障層（Barrier Layer）：主要功能用來阻擋IC金屬墊的鋁或銅導電層與錒錫合金間的相互擴散，因為錒錫合金中的錒與一般所用的銅（Cu）或鋁（Al）金屬易形成脆性的介金屬化合物（Intermetallic Compound，介金屬層），而導致IC之破壞，降低機械強度。目前較常用的擴散阻障層的材料包括鎳（Ni）、銅（Cu）、鉬（Mo）、鉑（Pt）、鎢（W）等金屬，或是鈦鎢（TiW）合金等合金層、氮化鈦和碳化鈦等化合物。
3. 潤濕層或抗氧化層（Wetting / Protective Layer）：其位於最外層，目的在於保護下層（擴散阻障層）金屬免於被氧化，同時提供對錒錫之潤濕效果，在特定環境中保持對錒錫的潤濕效果，一般金（Au）和鈀（Pd）是最常用的潤濕層材料。

目前所使用之UBM層有Cr/Cu/Au、Al/Ni（V）/Cu、Cu/Ni（P）/Au、和本文實驗所採用的TiW/Cu/Ni等多種結構。^[18-21]

製程的第二部分錒錫凸塊的形成方式，可分成蒸鍍法（Evaporation）、電鍍（Plating）、網板印刷（Printing）、植球（Ball Placement）以及打線球（Stud Bond Bumping）等方法等，再經迴錒即可得球狀的錒錫凸塊，各有其優點和用途。

覆晶接合技術以錫鉛凸塊為主，但因為鉛對環境的汙染，目前正積極開發無鉛錫鉛凸塊製程，如錫銀（SnAg）、錫銀銅（SnAgCu）、和錫銀銅銻（SnAgCuSb）等。由於錫鉛和無鉛錫料和金屬層會產生之介金屬化合物，因此對電子構裝所使用材料和錫產生之之金屬化合物整理如表1-1^[1]所示。

（2）覆晶組裝：

現行覆晶封裝製程主要流程大致上可分為晶片切割、覆晶黏著、迴錫、基板烘烤、電漿清洗、底膠填充（Underfill）、底膠烘烤、雷射印碼、助錫劑清洗等幾個步驟；其中，底膠填充是覆晶封裝的特殊製程。覆晶接合元件經過一連串的升降溫度變化後，因為材質彼此的熱膨脹係數不同，在接合處容易發生剪應力，導致錫鉛凸塊或晶片的破壞，造成可靠度降低。為了改善此缺點，常以填充底膠於晶片與基板之間，來緩和不同材質連接處之熱應力所產生的疲勞破壞，同時還可以保護構裝免於外力的衝擊及水氣的入侵。^[22-24]目前覆晶構裝填充底膠方式有兩種，分別是非流動式填充與毛細流動式填充。非流動填充是採用壓合的方式，主要是將底膠放置於基板上，晶片再與基板連接；毛細填充是指利用毛細力來驅動底膠流動前進。^[25]

圖1-8^[2, 25]為常見的利用毛細填充的方式來進行覆晶接合，首先在晶片的錫鉛凸塊上沾附助焊劑（Flux），然後將晶片的錫鉛凸塊對位置放於基板的焊墊上，經過迴錫（Reflow）後而完成晶片和基板的連接。在晶片的單邊或兩邊施以底膠填充，經由毛細管作用（Capillarity）將晶片和基板間微小的間隙完全填滿膠材（如圖1-9^[2]），最後再將其加以烘烤使膠材固化，其目的主要在於將晶片和基板作緊密接合，大幅增進錫鉛凸塊接點抵抗熱疲勞（Thermal Fatigue）的能力（如圖1-10^[2]）。

錫鉛凸塊依照組成成份的不同可區分為三種：共晶錫鉛凸塊（Eutectic Solder Bump）、高鉛錫鉛凸塊（High Lead Solder Bump）及無鉛錫鉛凸塊（Lead

Free Solder Bump)。

a. 共晶錫鉛凸塊 (如 63Sn/37Pb, 重量百分比), 因本身熔點較低 (183°C), 故只需使用助焊劑 (Flux) 而不必用錫膏 (Solder Paste) 即可完成接合, 由於熔點低, 因此可以使用廉價的有機基板 (如 FR-4)。錫鉛錫已使用相當長的時間, 其獨特優點為: 第一, 鉛提供良好的延展性與光澤的表面; 第二, 鉛可使錫鉛錫有較低的表面能和介面能, 由於錫鉛錫具有共晶反應, 因此熔點較純錫和純鉛要低。

[1]

b. 高鉛錫凸塊 (如 95Pb/5Sn, 重量百分比) 因熔點高 (310°C), 在晶片和基板接合時有兩種方式, 一種方式直接將其加熱熔化, 故基板必須能耐高溫 (如陶瓷基板), 另一種方式先印錫膏到基板焊墊上, 接合是靠錫膏熔化, 凸塊本身並不熔化, 因錫膏熔點低, 故用有機基板即可。錫鉛錫凸塊在迴錫時, 不論是錫鉛錫凸塊或錫膏熔融, 皆為利用自行對準效應, 其表面張力可修正先前晶片放置的偏移, 將歪斜的晶片拉正至基板焊墊上。高鉛錫 95Pb/5Sn 的液相點和固相點溫差只有大約 10°C, 可被當作高溫錫鉛錫使用。由於 C4 技術所使用之錫料為高鉛錫料, 使得迴錫溫度必須高於 350°C, 而無法使用輕且低價的有機材料基板, 為了克服此缺點, 具低熔點的共晶錫鉛錫和具高熔點的高鉛錫可被運用成複合錫鉛錫。^[1]

c. 無鉛錫鉛如 (96.5Sn/3.5Ag, 重量百分比), 近年環保意識抬頭, 鑑於鉛對環境的污染和人類的傷害, 全球無鉛化成為一股積極開發無鉛錫料的趨勢。大部分的無鉛錫料均為錫基的錫鉛錫。其中比較特別的類別為 Sn 和貴重金屬 Au、Ag 與 Cu 的共晶成分。此外, 也有使用 Bi、In、Zn、Sb 和 Ge 等合金元素, 無鉛錫鉛中, 除了 SnBi 和 SnIn 外, 普遍的現象是熔點均較共晶錫鉛錫高, 因此迴錫溫度會比共晶

錫鉛銲錫約高 30°C，共晶錫鉛銲錫和無鉛銲錫的熔點與成分變化如表 1-2 所示^[1]。雖然 96.5Sn/3.5Ag 的潤濕性較傳統 Sn/Pb 銲料稍差，但其具有優良的抗熱性與機械性質，如延展性，一般可應用在工作溫度需要高溫及高可靠度的環境下。

1-4 可靠度測試

電子構裝製程中，從傳統的針腳插裝接合，或者是表面黏著型接合，甚至到先進的球格陣列、覆晶與晶方尺寸構裝技術，都需要利用銲錫 (Solder) 作為晶元內外線路與線路之間的連接橋樑，透過銲錫的導接功能達到電源供應以及訊號傳遞的作用，所以銲錫的材料性質將會影響整個電路與訊號傳遞的品質。因此，銲接點的性質與可靠度將直接反應在構裝產品的良率上。

可靠度的基本定義為：產品是否能在預期時間內適時發揮其設計功能。可靠度測試是指：在高度壓縮時間內，模擬實際使用的環境下做測試，建立量化使用壽命的評估模式，從加速因子及其測試結果，可估算出產品壽命的週期，同時由產品測試結果中的破壞模式、破壞位置及破壞機制分析後，進行改善材料或製程等參數，最後才能得到高可靠度的產品。一系列的可靠度分析項目行之已久，由於當電子元件運作時，接點便將承受不同程度的應力與應變，其來源最主要是接點材料與連結之晶片或電路板間熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal Expansion) 的差異。在電子構裝的失效機制通常以是否有促使加速歸類，可分為加速發生失效以及自然損耗失效。另外，可靠度加速測試中的破壞性環境因子，大致可分為五種類型：機械、溫度、電性、化學性及輻射，各個環境因子可分別以單獨或是互相加成性的破壞模式去測試產品，而使破裂模式展現於構裝結構特定材料及部位上。^[1]

本文實驗中使用的可靠度測試方法（如表1-3^[1, 3]）包括壓力鍋試驗（Pressure Cooker Test）、高溫儲存試驗（High Temperature Storage Test）、溫度循環試驗（Temperature Cycling Test）及恆溫恆溼試驗（Temperature / Humidity Test），分別簡述如下^[1, 22-26]：

a. 壓力鍋試驗（Pressure Cooker Test）

壓力鍋試驗常用於測試半導體封裝之抗濕氣能力，待測品被放置嚴苛的溫濕度以及壓力環境下測試，如果半導體封裝的不好，濕氣會沿者膠體或膠體與導線架之介面滲入封裝體之中，常見的故裝原因：爆米花效應、動金屬化區域腐蝕造成之斷路、封裝體引腳間因污染造成之短路..等相關問題。爆米花效應（Popcorn Effect）原指以塑膠外體所封裝的IC，因其晶片安裝所用的模封膠材會吸水，一旦未加防範而逕行封牢塑體後，在下游組裝焊接遭遇高溫時，其水分將因汽化壓力而造成封體的爆裂，同時還會發出有如爆米花般的聲響，故而得名，當吸收水汽含量高於0.17%時，[爆米花]現象就會發生。近來十分盛行P-BGA的封裝元件，不但其中銀膠會吸水，且連載板之基材也會吸水，管理不良時也常出現爆米花現象。

b. 高溫儲存試驗（High Temperature Storage Test）

高溫儲存試驗常用於判斷電子元件在長期高溫作用下構裝元件劣化狀態，通常測試方式為在未加電壓狀態下進行150°C/1000 小時的烘烤。常見的失效機制為介金屬化合物異常成長，導線短路斷路及鈍化層破裂等問題，鍍錫在熔點以上反應稱為潤濕反應，在熔點以下反應稱為固態時效，主要差別在於反應物生成的反應時間和生成物型態上的差異。在潤濕反應中反應1分鐘，相當於固態時效幾百個小時。^[1]

c. 溫度循環試驗 (Temperature Cycling Test)

溫度循環試驗主要利用構裝結構不同材料熱膨脹係數差異，加強其因溫度快速變化所產生的熱應力對元件造成之劣化影響。測試溫度升降多以在單一槽內以冷熱空氣循環加熱或冷卻方式達成，整體熱傳效率較低。由於停留時間較長（10~15分鐘），構裝結構材料則會發生潛變（Creep）及應力鬆弛（Stress Relaxation）現象，顯現出失效模式可能與熱衝擊測試稍有差異，但仍究集中於封膠脫層、晶片脆裂、金線脫離及底膠脫層等類似問題。

d. 恆溫恆溼試驗 (Temperature / Humidity Test)

恆溫恆濕試驗用於評估半導體封裝在穩定狀態濕氣環境下之可靠度。高溫高濕（85°C/85RH）環境加速濕氣自膠體或膠體/導線架間介面滲入構裝體內。當元件處於濕氣的環境下，可能造成機械性質改變、電性及熱性質的劣化、金屬的氧化或腐蝕、加速化學反應等。

1-5 研究動機

常見的無鉛錫銀焊料97.5Sn/3.5Ag共晶組織提供相當穩定的微結構，但應用在電路板銲接時，UBM中的銅可能會溶入錫銀銲錫內部中，較高的迴銲溫度與錫濃度，往往會提高銅溶入錫中的速度，當到達特定的相對原子濃度時，在銲料中便會產生脆性的Cu₆Sn₅介金屬化合物^[27]，為了阻止或減緩Cu擴散入銲錫形成Cu₆Sn₅，一般在銅銲墊表面會依功能需求鍍上厚度不等的鎳，作為擴散及阻絕之用；因此，在本實驗中鎳層被固定為3μm，用以排除鎳層影響可靠度的變異。

本論文研究共晶Sn (97.5%) -Ag (2.5%) 錒錫凸塊和三種厚度Cu/Ni金屬層，其Cu/Ni金屬層的實驗厚度條件分別為：

- (1) 5 μ m-Cu/ 3 μ m-Ni (目前標準製程)
- (2) 2 μ m-Cu/ 3 μ m-Ni (簡化製程及降低成本測試條件)
- (3) 0 μ m-Cu/ 3 μ m-Ni (簡化製程及降低成本測試條件)

藉由本論文的實驗規劃，可觀察不同UBM金屬銅層厚度與固定鎳層厚度及無鉛錒錫(錒銀)層的冶金反應；並分析比較三種不同UBM電鍍銅層的實驗條件，經過高溫儲存和多次迴錒後進行剪力測試，觀察破裂面和橫斷面(Cross-section)，並試圖找出破裂機制和剪力強度之關係，進而對可靠度作評估。然後根據本論文的研究結果，來衍生討論是否可藉由UBM電鍍銅厚度的減少，來達到簡化製程及降低成本的目的，但需注意本論文提供的實驗項目仍有部分可靠度及電遷移性質未做分析。

1-6 文獻回顧

無鉛Sn-Ag錒錫介面反應

常見的Sn/Ag錒料為96.5Sn/3.5Ag的共晶合金，其共晶錒錫熔點約為221°C，其具有優良的潤溼性以及高接點強度^[28-31]，較之錒鉛合金有更好的抗熱疲勞性^[32]，在電子構裝產業中為眾多廠家與國際組織所推薦使用^[33]。傳統的錒鉛合金中因為錒對鉛之高固溶度，會導致微結構產生不穩定之晶粒粗化現象，而一般認為這些粗化的區域即為裂縫產生的起始位置，進而出現疲勞裂縫的成長，以致機械強度下降。而96.5Sn/3.5Ag具有優秀的機械性質，在很多文獻中都有探討其強化機構不止固溶強化而已，而事實證明介金屬化合物析出在錒錒球^[34]內部，具有Orowan的散佈強化(Dispersion Strengthening)。^[35]錒鉛錒錒和無鉛錒料在高溫儲存測試時，剪力強度會下降^[36-43]，在排除界面脆性破裂時，其造成原因為錒錒內之晶粒粗化或介

金屬化合物產生粗化現象，其驅動力為析出顆粒之表面積下降，可由於 Lifshitz-Slezov-Wagner (LSW) 理論說明，證明在粗化過程，由於析出顆粒之距離增加，造成剪力下降。^[44-47]

另外也有文獻研究顯示，^[48]對於無鉛SnAg鉛料而言，隨著錫錫凸塊中錫的消耗而造成銀濃度的上升，當銀濃度高於3.5wt%以上就有可能會出現片狀結構之Ag₃Sn，此結構會造成應力集中，對機械性質有不良之影響，如圖1-11所示；為避免造成上述問題，讓製程控制範圍在銀濃度低於3.5wt%以下，所以本實驗採用的Sn/Ag鉛料為現行量產製程規格的97.5Sn/2.5Ag共晶合金。

錫錫介面反應中，金屬元素形成介金屬必須先行擴散才能越過介面形成介金屬，當原子越過介面的時間很長，反應受限於介面反應的生長，稱為介面控制反應 (Interface Controlled Reaction)。反之，若原子擴散的時間遠大於原子越過介面的時間，反應則受限於原子擴散機構，稱為擴散控制反應 (Diffusion Controlled Reaction)。^[31]一般而言，介面反應介金屬生成厚度 (X) 和反應時間的關係如下：

$$X = Kt^n = A (Dt)^n \quad \dots\dots\dots\text{式 (1-1)}$$

K為成長係數，A為常數，D為擴散係數，t則為反應時間

式 (1-1) 中的n值說明如下：

(1) n=1，線性生長動力學 (Linear Growth Kinetics)：線性生長關係代表反應的決定速率是由介面控制，表示原子相互擴散的速率較快，整個反應主要受制於原子反應生成介金屬所需的時間，所以介面生成物反應所需的時間大多由介面所控制^[49-50]

(2) n=0.5，拋物線生長動力學 (Parabolic Growth Kinetics)：拋物線生長表示原子擴散到介面的速率較慢，當原子擴散至介面之濃度達到飽和值後，在介面處可形成介金屬化合物，此為擴散控制反應，通常介金屬層厚

度的增加，隨著原子擴散路徑的變長，其介金屬生長速率變慢，而生長的厚度平方與時間成正比^[51]

(3) $n \neq 0.5$ 或 1 混合控制機構 (Mixed Controlled Mechanism) 當介面反應層不只一層或是反應控制機構非單一機構，在過程中有發生轉變，實驗的 n 值會偏離 0.5。^[52] 此外，介面反應中反應的溫度亦會影響反應的機構或是活化能的改變而影響 n 值

由 Ghosh 等人進行 Sn-3.5Ag，Sn-57Bi 與 Sn-38Pb 三種共晶鉍錫合金與鎳的介面反應研究^[53]，結果發現 Ni_3Sn_4 為多面狀之晶粒，介金屬成長為符合拋物線定律的擴散控制機構。由式 (1-1)，在擴散反應中 $n=0.5$ ，我們可藉由 X 與 \sqrt{t} 做圖求得其斜率 K 值，並以此估算本文實驗中鎳層的消耗速率。



表 1-1、反應常見的介金屬化合物^[1]

反應常見的介金屬化合物	
Impurity elements	IMCs
Al	---
Sb	SbSn
Cu	Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₃ Sn
Au	AuSn ₄ , AuSn ₂ , AuSn
Fe	FeSn, FeSn ₂
Ni	Ni ₃ Sn ₂ , Ni ₃ Sn ₄ , Ni ₃ Sn, NiSn ₃
Ag	Ag ₃ Sn
Zn	---

表 1-2、共晶錫鉛銲錫和無鉛銲錫的熔點與成分變化：錫 97.5wt%-銀 3.5wt%
合金銲錫的熔點約 221°C^[1]



合金銲錫的熔點與成分			
Systems	Liquidus temp. (°C)	Solidus temp. (°C)	Composition (wt%)
Pure tin	232	232	100%Sn
Sn-Ag	221	221	3.5% Ag
	221	221	5.0% Ag
Sn-Sb	240	234	5% Sb
Sn-Pb-Ag	189	177	36%Pb ; 2%Ag
Sn-Ag-Cu	225	225	4% Ag ; 0.5% Cu
Sn-Pb	183	183	37%Pb
	227	227	0.7%Cu
	227	227	1% Cu
Sn-Cu	227	227	3% Cu
	217	217	10%Au
Sn-Au	217	217	10%Au
Sn-Zn	198.5	198.5	9%Zn
Sn-Bi	138	138	58%Bi
	134	134	5% Bi
Sn-In	120	120	51%In
Bi-Cd	144	144	40% Cd

表 1-3、本文實驗中所測試的可靠度項目及其測試方法

可靠度 測試項目	壓力鍋試驗 Pressure Cooker Test	高溫儲存試驗 High Temperature Storage Test	溫度循環試驗 Temperature Cycling Test	恆溫恆溼試驗 Temperature / Humidity Test
測試目的	加速膠體和導線架 的破壞影響	加速元素擴散反應對 元件失效機制影響	加速熱應力對元件 失效機制影響	加速濕氣對元件 失效機制影響
測試條件	121°C, 100%RH, 2atm	150°C	+150°C/- 65°C 15mins/ Chamber	85°C, 85%RH
測試點	500, 1000 Hours	500, 1000 Hours	500, 1000 Cycles	500,100 0 Hours
測試時間	1000 Hours	1000 Cycles	1000 Cycles	1000 Hours
評估標準	FITS, %Fail per 1K Hours MTBF; MTTF	FITS, %Fail per 1K Hours MTBF MTTF	FITS, %Fail per 1K Cycles MTBF, MTTF	FITS, %Fail per 1K Hours MTBF, MTTF



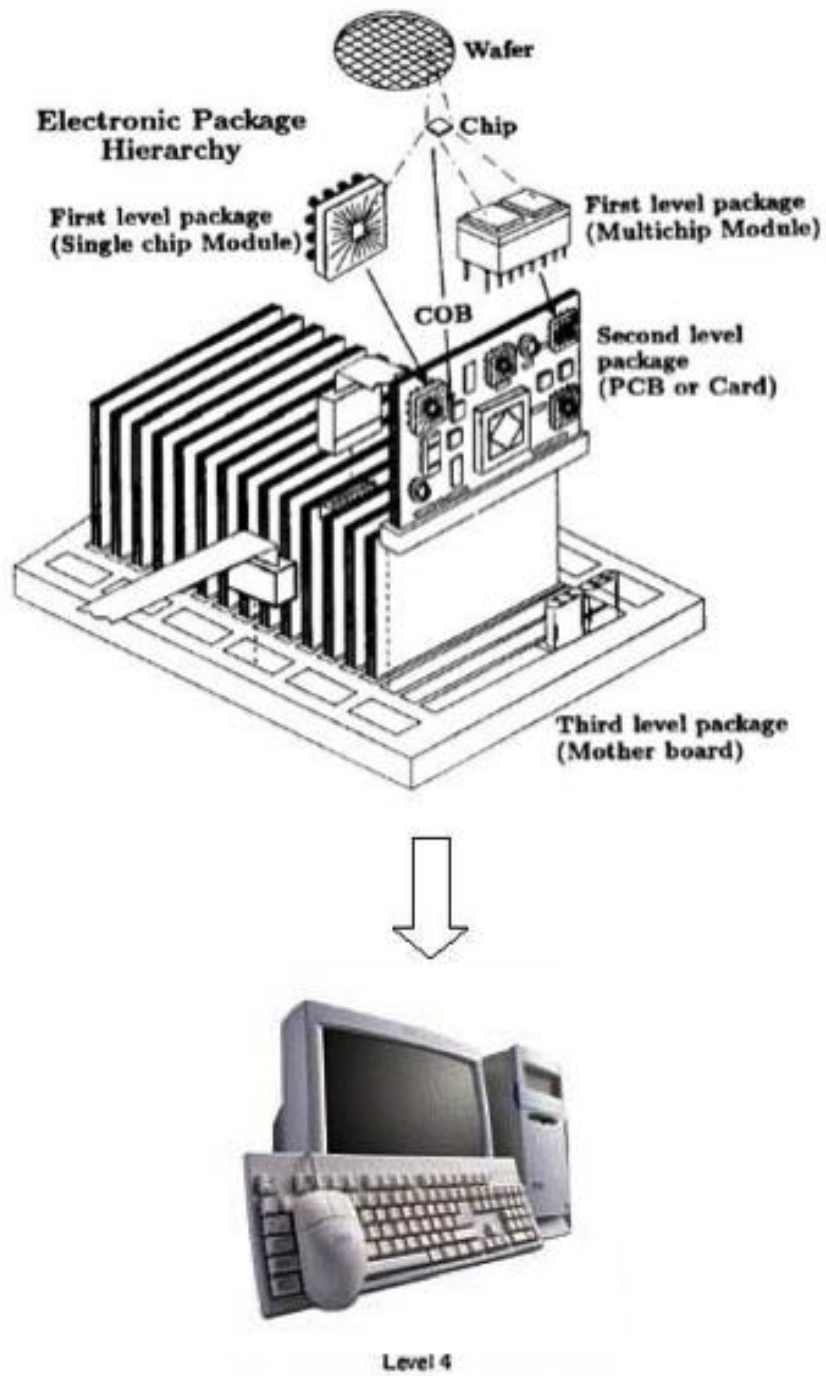


圖 1-1、構裝的層次^[3]

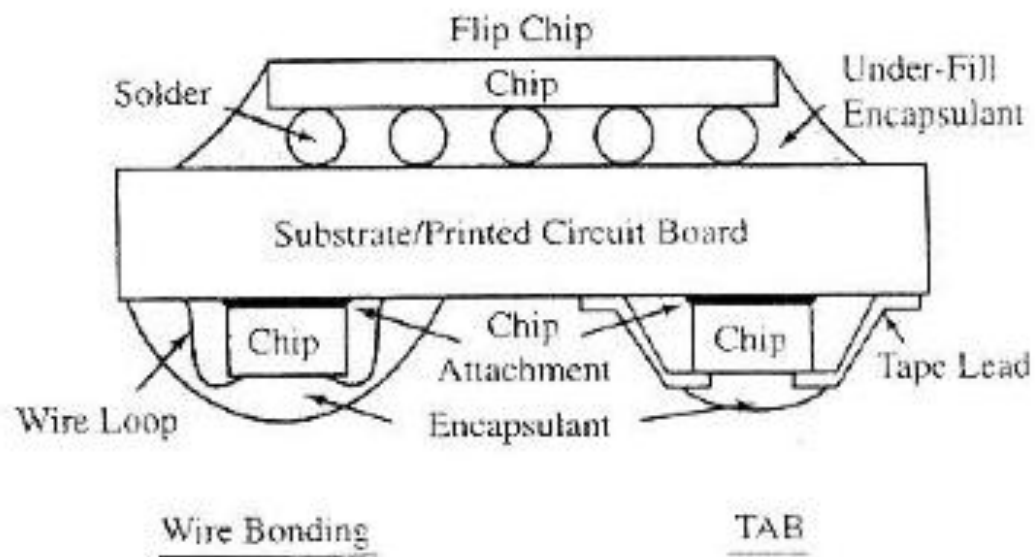


圖 1-2、第一層次構裝接合技術^[3]

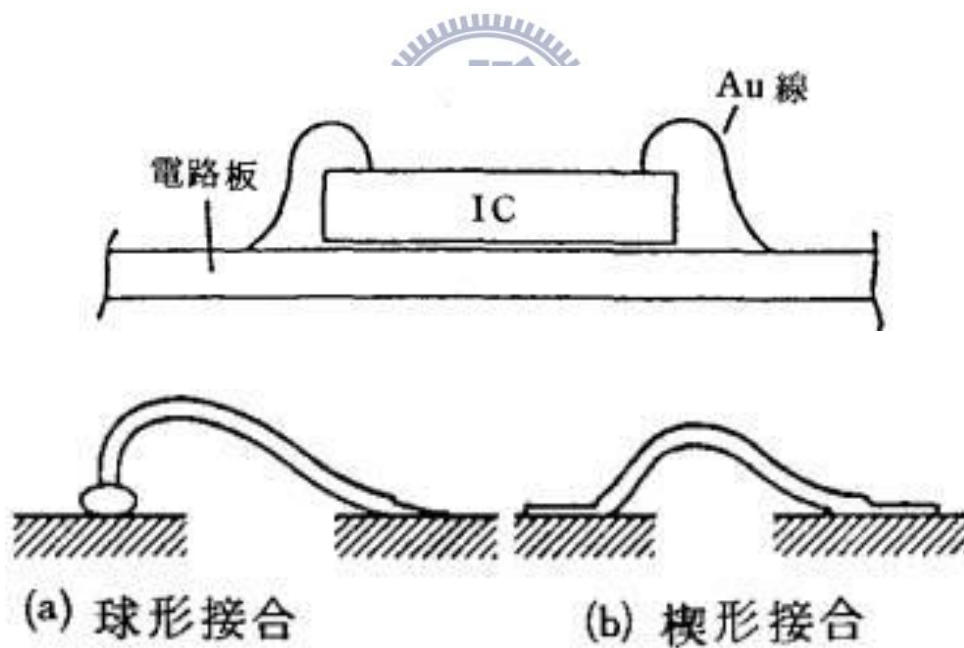


圖 1-3、打線接合與其不同兩種接合型式^[2]

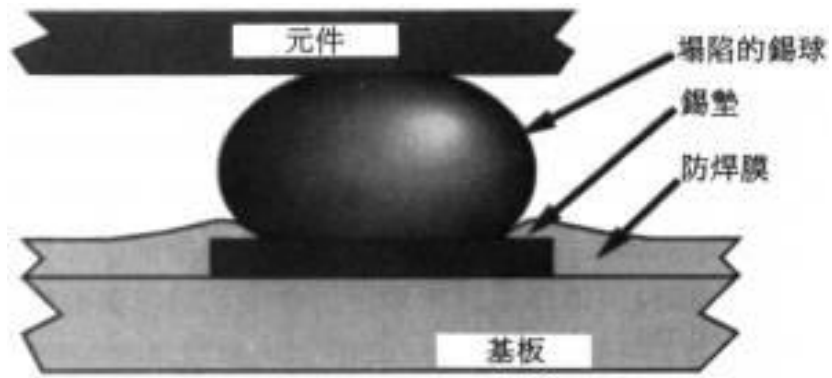


圖 1-4、塌陷的錫球示意圖^[2]

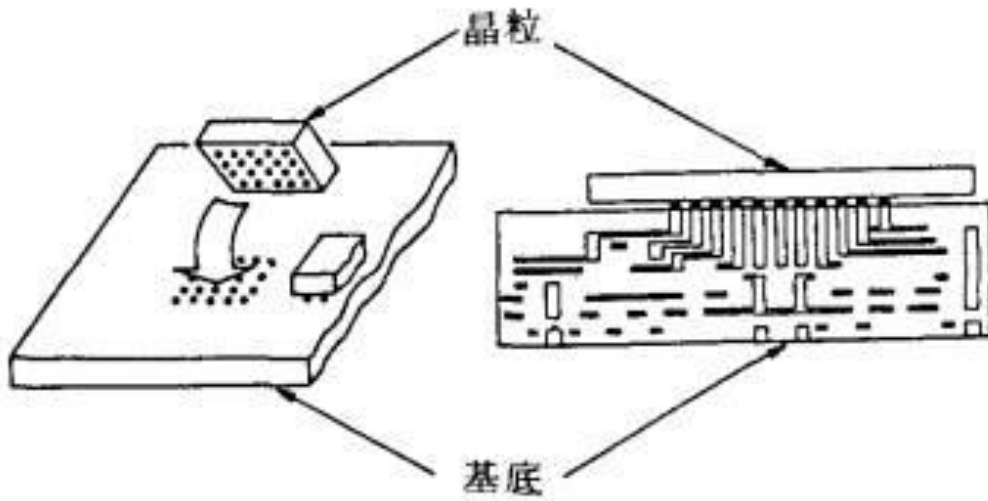


圖 1-5、覆晶示意圖^[9]

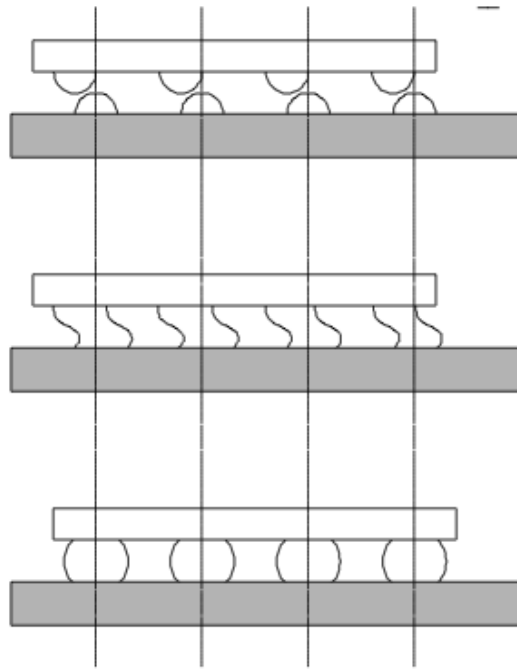


圖 1-6、自行對準效應^[3]

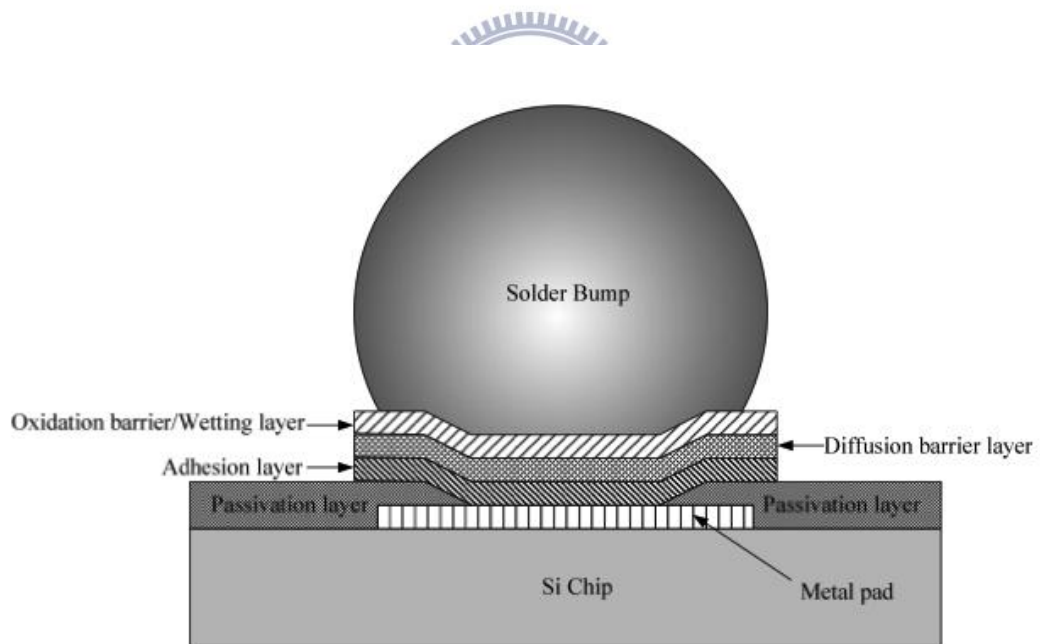


圖 1-7、錐錫凸塊的基本結構^[11]

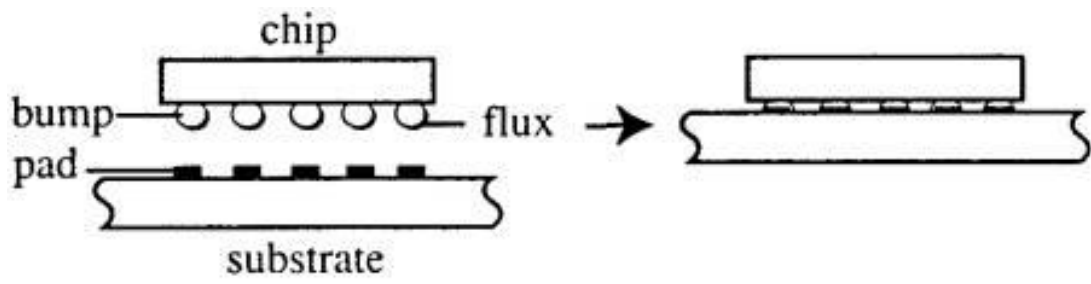


圖 1-8、覆晶接合方法^[2, 16]

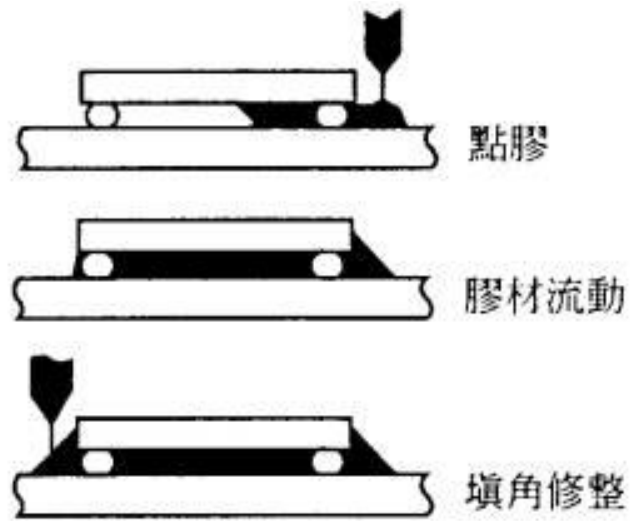


圖 1-9、底膠填充過程^[2]

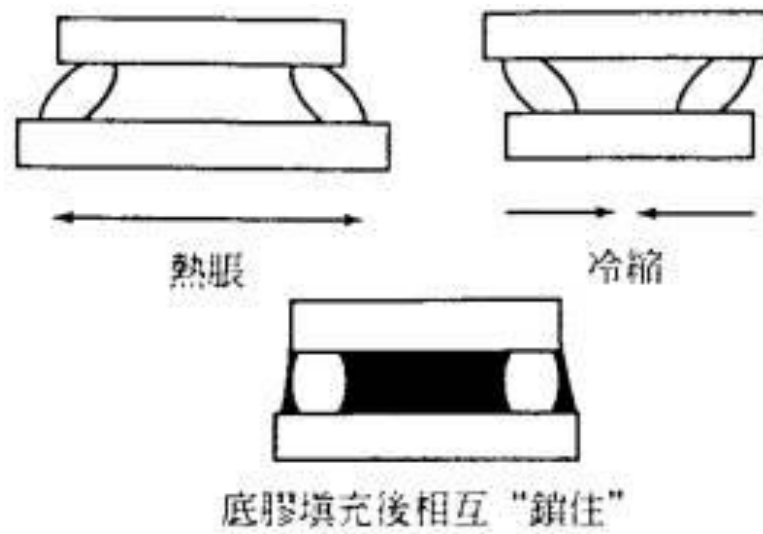


圖1-10、底膠填充可抵抗熱疲勞^[2]

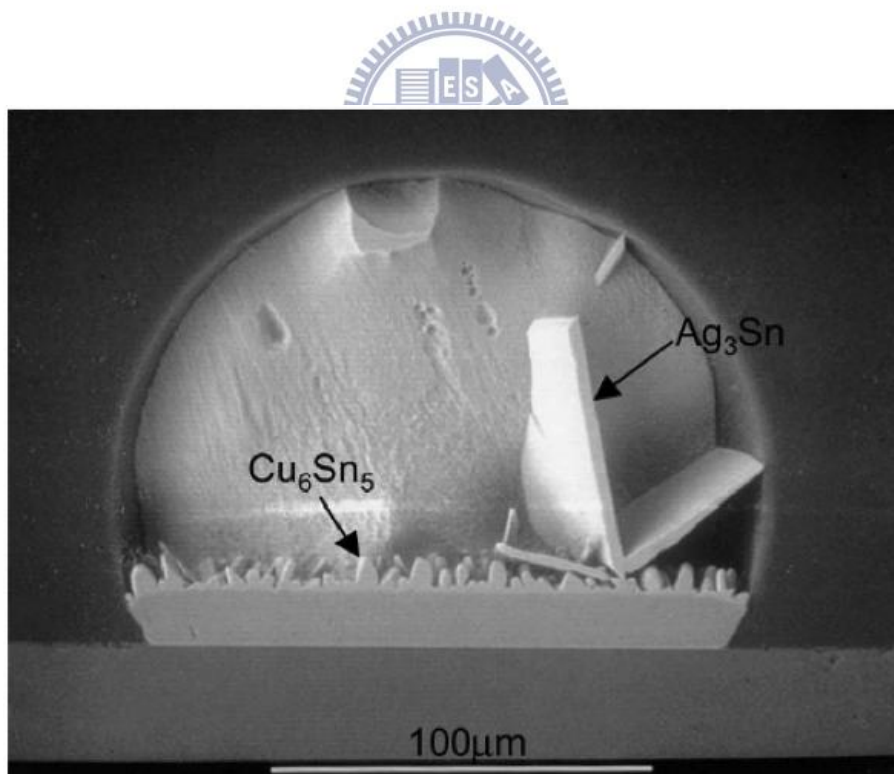


圖 1-11、SnAg 銲球因銀濃度超過 3.5wt%，介面形成片狀結構之 Ag_3Sn ^[20, 48]

第二章 實驗步驟

2-1 實驗方法概述

本文實驗是利用 97.5wt%Sn-2.5wt%Ag 錒料，熔點約為 220°C，分別以三種不同 UBM 電鍍銅層厚度與固定的鎳層厚度為實驗條件，分別是：5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、2 μ m-Cu/3 μ m-Ni 及 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni。

將三種實驗條件同時做在溫度為 150°C 下，放置不同固態時效 (Solid State Aging) 時間，分別為：時效前、200 小時、500 小時、1000 小時；與經過不同迴錒 (Reflow) 次數，每次迴錒溫度大於 220°C 的時間為 66 秒，最高溫約為 267.7°C，迴錒製程的冷卻速率約為每秒 2.2°C；分別完成：1 次、5 次、10 次、50 次後的剪力測試及其破裂面及橫斷面的微結構觀察；另外，亦將三種尚未做覆晶接合的實驗樣品做部分可靠度測試，項目有：壓力鍋試驗、高溫儲存試驗、溫度循環試驗、恆溫恆濕試驗等 (本文實驗中所作的可靠度項目及其測試方法如表 1-3 所示)；但本論文僅針對高溫儲存測試及多次迴錒測的 UBM 層之冶金反應作研究，其餘的幾項可靠度測試均只呈現剪力強度及破裂面的結果比較；另外，對於研究結果來評估 UBM 需要多少銅鎳厚度可通過可靠度測試。

2-2 錒錫介面反應之試片結構

本實驗為利用電鍍方式形成無鉛錒銀 (97.5wt%Sn-2.5wt%Ag) 錒錫。圖 2-1 為本文實驗試片的製程流程示意圖。在矽晶片經過初始清洗並且乾燥後，先在矽晶片上濺鍍一層厚度約 0.1 μ m 的鈦層，作為黏結層 (Adhesion Layer)，用途為增加矽晶片與後面陸續鍍上的 UBM 層間之接著性；然後在鈦層表面濺鍍一層厚度約 0.3 μ m 的銅層，作為電鍍晶種層 (Electroplating Seed Layer)，用途為可使電鍍銅層容易生長在鈦層的表面；而後在濺鍍銅層的表面再以電鍍方式形成不同厚度之銅與固定的鎳金屬層，實驗厚度的

條件分別有 $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、 $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、和 $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ ；最後再以電鍍方式形成無鉛錫銀銲錫凸塊。

在本實驗的無鉛錫銀銲錫結構中，鎳層為擴散阻障層，鎳層的厚度條件是會影響實驗可靠度的重要因素，其主要功能是用來阻擋銲墊金屬銅 (Cu) 或鋁 (Al) 與銲錫合金之間的相互擴散，形成脆性的介金屬化合物，而造成機械強度的降低；由於本文的研究目的是為了與業界現行常用的量產製程條件，即 UBM 電鍍銅層厚度 $5\mu\text{m}$ 做固態時效及多次迴銲測試的比較，所以將實驗條件訂為改變電鍍銅層厚度為 $2\mu\text{m}$ 、 $0\mu\text{m}$ ；在本實驗中為避免因為鎳層影響的可靠度問題，所以本實驗將電鍍鎳層厚度固定為 $3\mu\text{m}$ ，即業界一般通用量產製程條件，如此可將鎳層的影響可靠度之變異性排除，讓實驗結果可以單純化達到評估電鍍銅層厚度的目的。其試片結構如圖 2-2 所示，銲錫球在經過一次迴銲後的平均高度為 $40\mu\text{m}$ ，而錫球的直徑約為 $65\mu\text{m}$ 。

三種實驗條件的樣品在 150°C 下的高溫儲存測試，其高溫儲存時間分別為 0 小時、200 小時、500 小時、和 1000 小時，和經過迴銲次數分別為 1 次、5 次、10 次和 50 次測試後，做剪力測試，每種樣品分別推 11 顆銲錫凸塊，並將極值去除後，觀察並比較三種試片的剪力強度是否能通過可靠度測試。對高溫儲存測試的可靠度標準為經過 1000 小時固態時效，剪力值需大於 44MPa 的標準值，且破裂面需在銲料內部；對多次迴銲的可靠度測試標準為通過 10 次迴銲，剪力值大於 44MPa 的標準值，且破裂面在銲料內部。剪力測試推距為 $15\mu\text{m}$ ，速率每秒 $100\mu\text{m}$ ，圖 2-3 為剪力測試示意圖。

將經過多次迴銲及固態時效後的試片分成兩部分處理，第一部份是將試片從側面研磨拋光至銲錫球的中心位置，再利用 $98\%\text{CH}_3\text{OH}$ 與 $2\%\text{HCl}$ 的混和溶液，對實驗樣品的研磨面進行微蝕刻，可使 IMC 形貌變得較為明顯以利於掃描式電子顯微鏡的觀察與分析；其實驗流程如圖 2-4 所示。

2-3 分析工具

實驗中的銲錫結構觀測儀器有光學顯微鏡 (Optical Microscope, OM)、熱場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)。

OM 主要是用在試片研磨過程中，可迅速隨時觀察測片的研磨狀態。試片研磨完後，利用濺鍍方式在試片表面鍍上一層鉑 (Pt)，可以保護試片表面不受氧化且增加表面的導電度，之後再利用 SEM 的二次電子影像 (Second Electron Image, SEI) 以及背向散射電子影像 (Backscatter Electron Image, BEI) 來觀察試片微結構的表面形貌及各組成相之觀測用。另外，本文實驗中的成份分析儀器，主要是利用 SEM 附加的能量散射光譜儀 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 來做為試片成份的分析。本實驗中所有使用的各種分析儀器廠牌如表 2-1 所示。



表 2-1、本實驗所使用儀器一覽表

項目	量測項目	使用儀器	儀器型錄
1	Shear Strength	Shear Tester	Dage Series 4000 推刀尺寸為10 mil
2	Shear Fracture Surface	光學顯微鏡(OM)	Nikon Eclipse L200
3	Shear Fracture Surface、 IMC thickness	場發射掃瞄式電子顯微鏡 (FE-SEM)	JEOL JSM-6500F Hitachi - 4800



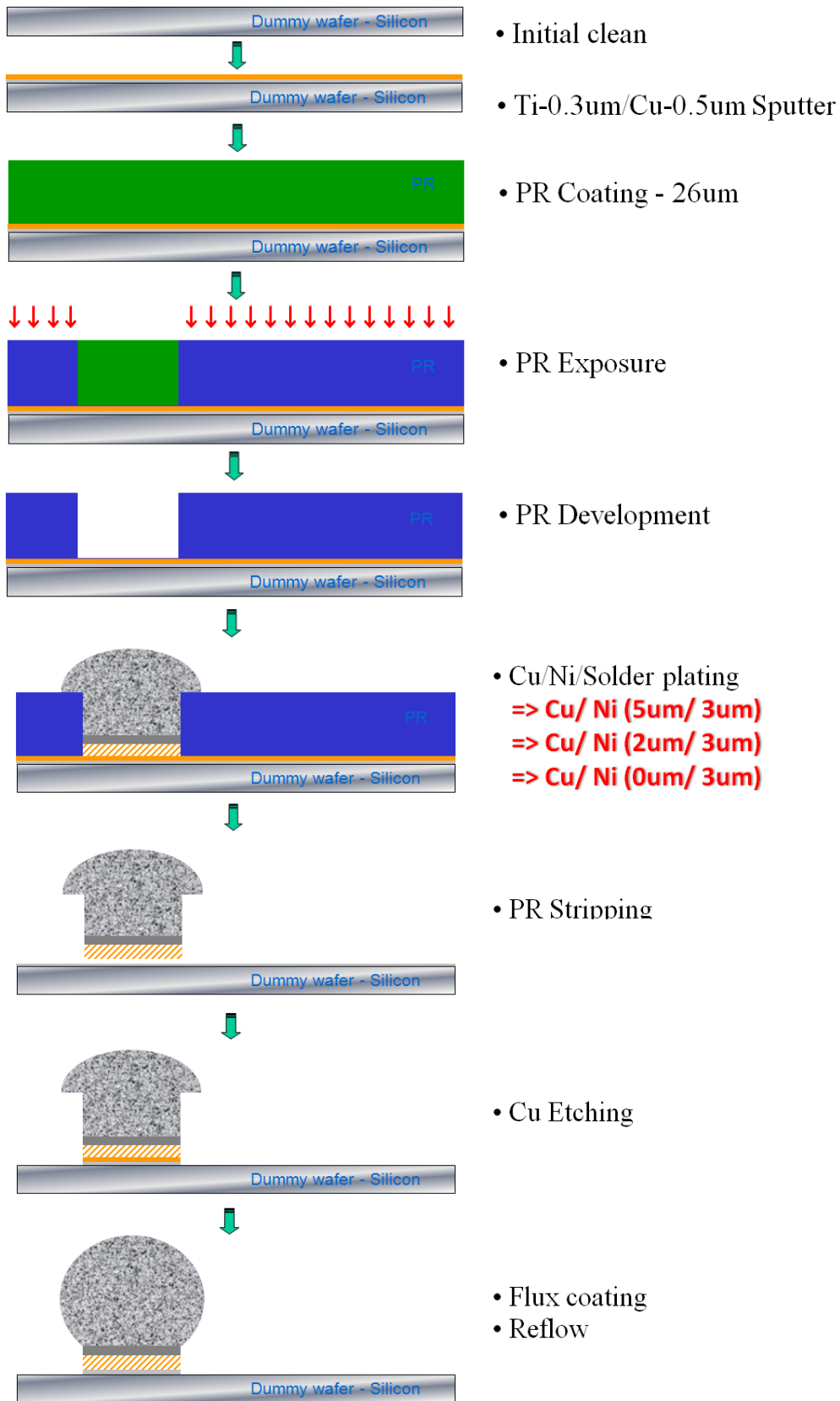
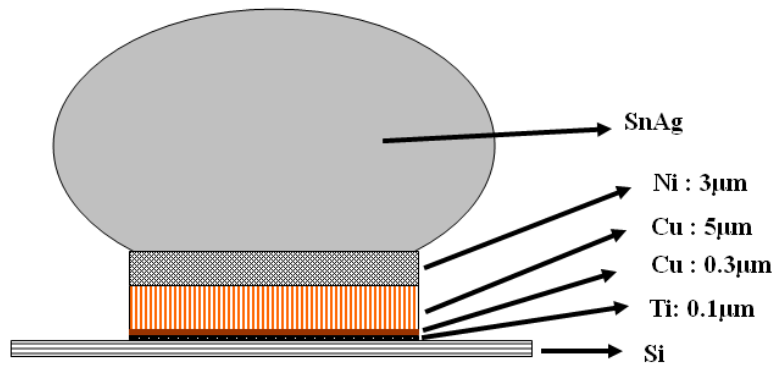
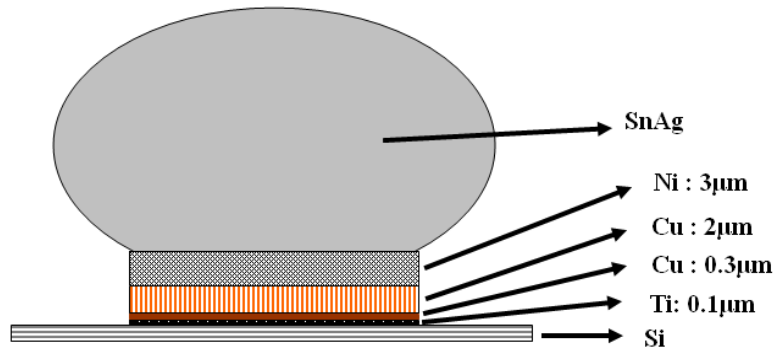


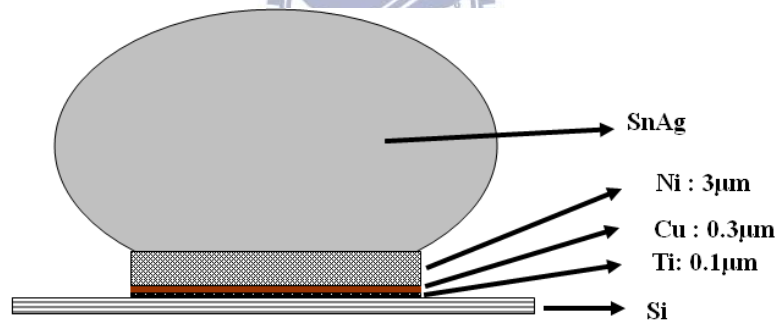
圖 2-1、試片結構製程流程示意圖



(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni



(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni



(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni

圖 2-2、實驗試片結構 (a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 3 μ m-Cu/2 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/1 μ m-Ni

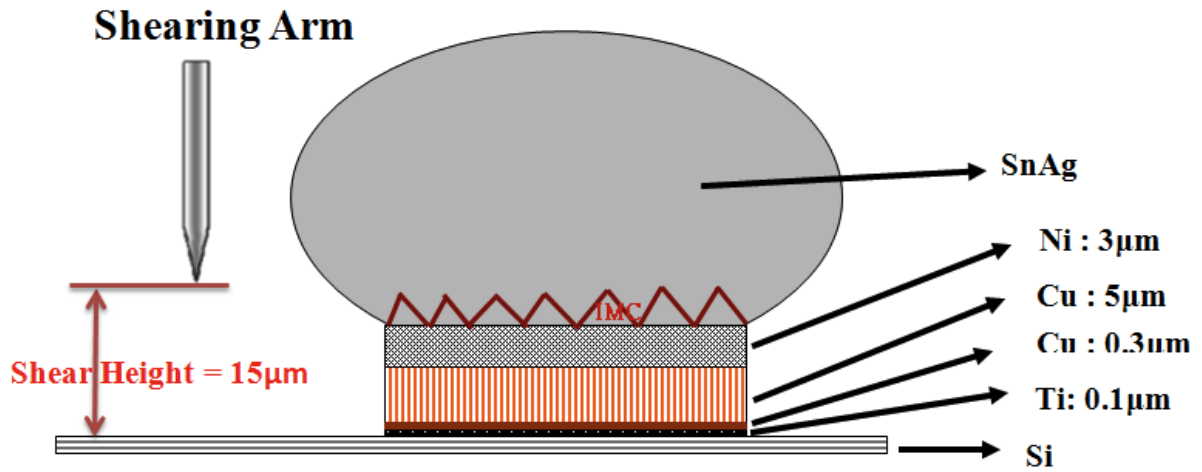


圖 2-3、剪力測試示意圖

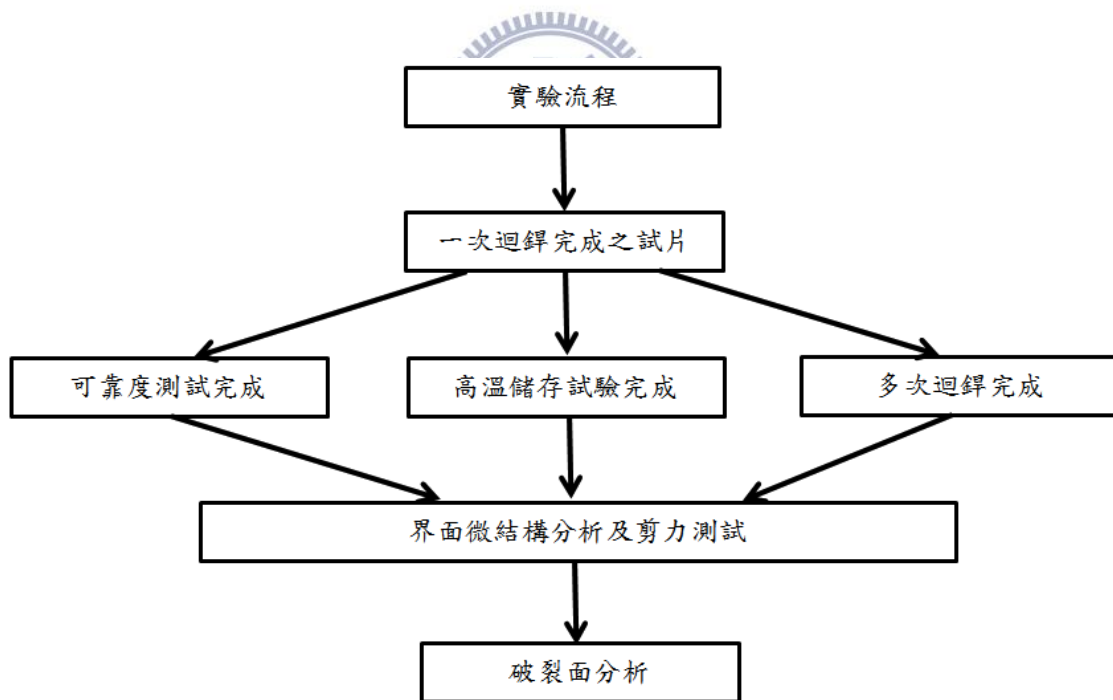


圖 2-4、實驗流程示意圖

第三章 結果與討論

3-1 三種試片經過高溫儲存後的剪力值及破裂面分析

以SEM觀察三種實驗條件之樣品在完成迴鍍一次後做固態時效測試前之微結構剖面圖，如圖3-1 (a)、(b)、(c)所示，圖中可發現這三種試片僅有電鍍銅層厚度不相同，分別為 $5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $0\mu\text{m}$ ，而其他的微結構並無差異，由於本文的研究目的是為了與現行業界常用的量產製程條件，即UBM電鍍銅層厚度 $5\mu\text{m}$ 做固態時效及多次迴鍍測試的比較，所以將實驗條件訂為改變電鍍銅層厚度為 $2\mu\text{m}$ 、 $0\mu\text{m}$ ；而電鍍鎳層之功用為阻障層，在本實驗中為避免造成可靠度問題，所以將電鍍鎳層厚度固定為業界常用的製程條件： $3\mu\text{m}$ 。

圖3-1至圖3-3 (a)、(b)、(c)的圖左分別為三種試片在高溫儲存的測試溫度 150°C 下，分別經過固態時效前、200、1000小時的固態時效時間後，以SEM觀察到的微結構剖面圖，圖3-1至圖3-3的圖右則為三種試片之錫銀鍍錫內部和介金屬化合物之放大圖。可發現三種試片在固態時效前，其生成的介金屬化合物，其結晶形態均呈現針狀，介面之介金屬化合物經由EDS測出之化學劑量比決定其成分為 Ni_3Sn_4 。

圖3-4為三種試片測試其剪力強度與不同時效時間的關係圖。可發現三種試片的剪力強度會隨著不同時效時間而有顯著的變化；經不同固態時效時間後的錫銀鍍錫球做剪力測試後的剪力值，可發現三種樣品在時效時間為200小時皆有明顯變化，對Cu- $5\mu\text{m}$ /Ni- $3\mu\text{m}$ 試片而言，時效時間從0小時到200小時，其剪力強度從61.48減少為53.69MPa，下降12.7%，進一步時效從200小時到500小時，其剪力強度從53.69增加為55.11MPa，增加2.6%，再更進一步時效從500小時到1000小時，其剪力強度從55.11增加為56.45MPa，增加2.4%；對Cu- $2\mu\text{m}$ /Ni- $3\mu\text{m}$ 試片而言，時效時間從0小時到200小時，其剪力強度從63.75減少為48.85MPa，下降23.4%，進一步時效從200

小時到500小時，其剪力強度從48.85增加為49.89MPa，增加2.1%，再更進一步時效從500小時到1000小時，其剪力強度從49.89增加為51.14MPa，增加2.5%；對Cu-0 μ m/Ni-3 μ m試片而言，時效時間從0小時到200小時，其剪力強度從54.42減少為46.87MPa，下降13.9%，進一步時效從200小時到500小時，其剪力強度從46.87增加為48.23MPa，增加2.9%，再更進一步時效從500小時到1000小時，其剪力強度從48.23增加為48.75MPa，增加1.1%；且上述三種試片的固態時效測試之所有剪力測試值均高於標準值之44MPa。

對Cu-5 μ m/Ni-3 μ m、Cu-2 μ m/Ni-3 μ m、Cu-0 μ m/Ni-3 μ m三種試片而言，經高溫儲存測試後，利用SEM和EDS觀察其破裂面，當固態時效時間經過200及1000小時後，所做的剪力測試而得到的破裂面，可發現所有的破裂機構全發生在錫銀鉛錫內部之延性破裂，並沒有出現任何異常的脆性破裂機構。由上述結果及圖3-3：經過固態時效1000小時後的微結構剖面圖可得知，Cu-5 μ m/Ni-3 μ m試片之鎳層約為2.29 μ m、Cu-2 μ m/Ni-3 μ m試片之鎳層約為2.56 μ m、Cu-0 μ m/Ni-3 μ m試片之鎳層約為2.71 μ m，意即經過固態時效1000小時後，三種樣品的鎳層均未完全消耗完畢，所以三種條件的試片破裂面均呈現在錫銀鉛錫內部之延性破裂。

3-2 三種試片經過高溫儲存後剪力強度變化的原因分析

3-2.1 三種試片經固態時效 200 小時後剪力強度下降之原因分析

根據本文3-1論述中可發現，三種試片的剪力強度在時效時間為200小時皆有明顯下降且為最低剪力值的趨勢，根據文獻資料顯示，^[41-43]在固態時效時間為200小時，造成剪力下降是因為鉛料內部的介金屬化合物Ag₃Sn粗化所造成，較細之Ag₃Sn散佈在鉛料內部可以得到較佳之散佈強化；另外，鉛錫在固態時效之溫度，可使得晶界的移動而造成晶粒成長，也會導致剪

力強度的下降，^[44-45]晶粒成長的驅動力為晶介面積的減少，而晶介面積減少之過程就是高能量區消失的過程。由Hall-Petch方程式敘述在晶粒晶界等強溫度（Equicohesive Temperature, ECT）下，降伏應力（ σ_y ）和晶粒大小（ d ）之關係。

$$\sigma_y = \sigma_0 + \kappa d^{-1/2} \dots\dots\dots \text{式 (3-1)}$$

σ_y 為降伏應力（Yield Strength）， σ_0 為Peierls應力（晶格阻力）， κ 為Hall-Petch斜率， d 為平均晶粒大小，降伏應力是指材料要發生塑性變形所需之應力，又名降伏點（Yield Point），Peierls應力（晶格阻力）為差排在移動過程必須克服晶格阻力的應力對材料而言為一常數，Hall-Petch斜率為材料晶界對差排移動阻礙之能力。由3-1式可得知晶粒愈大，其降伏應力愈小，所以推力測試得到的剪力強度也較低。^[46]

根據黃章斌學長的碩士論文^[1]研究，如圖3-5（a）到（b），錫銀鉍錫在熱時效以前，會有較細的 Ag_3Sn 析出物分佈在鉍料內部，經固態時效200小時後的 Ag_3Sn 有明顯粗化現象，當固態時效增加到500小時和1000小時，如圖3-5（c）到（d），其 Ag_3Sn 成長呈現飽和；另一方面，如圖3-5（a）到（b），錫銀鉍錫在熱時效以前，平均晶粒大小約為 $3.3\mu\text{m}$ ，經高溫儲存200小時，其平均晶粒大小成長為 $15.2\mu\text{m}$ ，當固態時效增加到500小時和1000小時，如圖3-5（c）到（d），其晶粒大小幾乎維持不變，表示在時效200小時後，其晶界成長已完成。所以對破裂面在鉍錫內部之三種試片而言，經固態時效至200小時， Ag_3Sn 明顯粗化以及鉍錫晶粒成長為剪力強度下降的原因。

3-2.2 三種試片經固態時效 500、1000 小時後剪力強度上升之原因分析

由圖3-4剪力強度與不同固態時效時間的關係圖，可發現三種試片的剪力強度在固態時效時間由200小時都是先下降，然後到500小時甚至到1000

小時的剪力強度卻式呈現略微增加的趨勢，目前筆者並未在其他文獻中找到與此現象有相關的解釋；另外觀察圖3-2到圖3-3為經過固態時效200到1000小時的試片剖面圖，可發現三種試片在經過1000小時的固態時效後，UBM鎳層還是非常完整的存在，所以推論銅要穿過鎳層固溶入錒錫內部的強化機製造成強力強度上升的機率很低；目前本文只能合理假設是極少量的鎳固溶到錒錫的內部，形成固溶強化效應，或是鎳擴散進入錒錫內部形成 Ni_3Sn_4 析出硬化，而使得剪力強度在500及1000小時微上升的趨勢，事實上這部分的原因還需要再做更深入的分析。因為，雖然本實驗藉由EDS分析三種試片在錒錫內部的成分，但因EDS僅是半定量的儀器，只有當偵測濃度大於5at%時，我們才能確定有此元素存在；而本實驗藉由EDS分析得到的鎳及銅元素偵測濃度最高都不到1.5at%，所以本文並未能藉由儀器EDS的分析確定有鎳或銅元素的存在，因此，若想進一步確定錒錫內部中的成分組成，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0.1wt%。

3-2.3 三種試片經固態時效後，剪力強度呈現差異的原因分析

由圖3-4三種試片經固態時效測試後其剪力強度的變化，及本章節3-1文中敘述可得知，三種試片整體的剪力強度趨勢為：Cu-5 μm /Ni-3 μm 大於Cu-2 μm /Ni-3 μm 大於Cu-0 μm /Ni-3 μm 。因為本實驗規劃三種試片的剪力測試之推距(Shear Height)均固定為15 μm ，參考圖2-2三種試片結構的示意圖，可發現當銅厚度為5 μm 時，推力測試的探針所推到的錒錫體積為三種試片中最多的；當銅厚度減少為0 μm 時，推力測試探針所推到的錒錫體積會是三種試片中最少的，所以剪力強度的整體趨勢明顯是Cu-0 μm /Ni-3 μm 條件的最小。

3-3 三種試片經過高溫儲存後的介金屬化合物的成長觀察與鎳層消耗速率估算

三種試片 $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、 $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、 $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ ，經過一次迴鍍後以SEM觀察到的微結構剖面圖，如圖3-1所示，在鍍錫和鎳層間的介面的介金屬化合物經EDS分析為 Ni_3Sn_4 ，其結晶形態均呈現較明顯的針狀，當經過固態時效200小時，如圖3-2所示， Ni_3Sn_4 的結晶形態會變得較為圓滑並且有增厚趨勢，當經過固態時效1000小時後，如圖3-3所示， Ni_3Sn_4 的結晶形態會變得更加圓滑並且明顯增厚。圖3-6 (a) 為三種試片經不同固態時效後與形成的介金屬化合物厚度之關係圖。可發現三種試片的IMC厚度會隨著時效時間的增加而有變厚的趨勢；對 $\text{Cu-}5\mu\text{m}/\text{Ni-}3\mu\text{m}$ 試片而言，時效時間從0小時到200小時再到1000小時，其IMC厚度從 $1.0\mu\text{m}$ 增加為 $1.6\mu\text{m}$ 再增加為 $3.0\mu\text{m}$ ；對 $\text{Cu-}2\mu\text{m}/\text{Ni-}3\mu\text{m}$ 試片而言，時效時間從0小時到200小時再到1000小時，其IMC厚度從 $1.5\mu\text{m}$ 增加為 $1.7\mu\text{m}$ 再增加為 $3.0\mu\text{m}$ ；對 $\text{Cu-}0\mu\text{m}/\text{Ni-}3\mu\text{m}$ 試片而言，時效時間從0小時到200小時再到1000小時，其IMC厚度從 $1.0\mu\text{m}$ 增加為 $1.5\mu\text{m}$ 再增加為 $2.7\mu\text{m}$ ；此狀況與鍍錫和銅反應形成 Cu_6Sn_5 經時效後由貝殼狀 (Scallop-type) 轉成層狀 (Layer-type) 之情形相同，^[1, 34]其結晶形態轉變原因是由於在高溫儲存屬於熱力學反應，其驅動力為Gibbs自由能的下降，而結晶形態由針狀轉成層狀為其Gibbs自由能下降之方向或由Lifshitz-Slezov-Wagner (LSW) 理論之粗化現象加以解釋；介面之 Ni_3Sn_4 厚度隨熱時效時間增加而增厚，如圖3-6 (b) 所示， Ni_3Sn_4 厚度隨時效時間增加呈現拋物線成長，另外如圖3-6(c) 所示， Ni_3Sn_4 厚度 (X) 對固態時效時間的根號 ($t^{1/2}$) 作圖，呈現一直線關係符合擴散控制 (Diffusion-Controlled) 的機構。

$$X = (kt)^{1/2} \dots\dots\dots \text{式 (3-2)}$$

X為介面 Ni_3Sn_4 厚度、k為是反應常數、t為固態時效時間

如圖3-6(c)為厚度(X)對固態時效時間的根號($t^{1/2}$)作圖成一直線，其直線斜率為反應常數根號($k^{1/2}$)。對Cu-5 μm /Ni-3 μm 試片而言，其直線斜率為反應常數根號($k^{1/2}$)，即為Ni₃Sn₄在150°C之成長速率常數約為0.061 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ，另外圖3-7為取不同固態時效時間的根號下鎳層的消耗厚度關係圖，可估算鎳層的消耗速度，如圖所示，要消耗1 μm 的鎳層，需要2240.0小時；以同樣的方式估算Cu-2 μm /Ni-3 μm 試片，Ni₃Sn₄在150°C之成長速率常數約為0.049 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ，由圖3-7估算鎳層的消耗速度，要消耗1 μm 的鎳層，需要1325.3小時；以同樣的方式估算Cu-0 μm /Ni-3 μm 試片，Ni₃Sn₄在150°C之成長速率常數約為0.054 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ，由圖3-7估算鎳層的消耗速度，要消耗1 μm 的鎳層，需要2584.9小時。

3-4 三種試片經過多次迴鍍後的剪力值及破裂面分析

圖3-1、圖3-8至圖3-10(a)、(b)、(c)的圖左分別為三種試片經過1、5、10、50次迴鍍後，以SEM觀察到的微結構剖面圖，圖3-1、圖3-8至圖3-10的圖右則為三種試片之錫銀鍍錫內部和介金屬化合物之放大圖。可發現三種試片在經過1、5、10、50次迴鍍後，其生成的介金屬化合物，其結晶形態均呈現針狀，介面之介金屬化合物經由EDS測出之化學劑量比決定其成分為Ni₃Sn₄。

圖3-11為三種試片測試其剪力強度與不同迴鍍次數的關係圖，三種試片的剪力強度會隨著不同迴鍍次數而有顯著的變化。對Cu-5 μm /Ni-3 μm 試片而言，迴鍍次數從1次到5次，其剪力強度從50.12增加為56.96MPa，增加13.65%，進一步迴鍍次數從5次到10次，其剪力強度從56.96增加為59.51MPa，增加4.47%，再更進一步迴鍍次數從10次到50次，其剪力強度從59.51降為45.64MPa，下降23.30%；對Cu-2 μm /Ni-3 μm 試片而言，迴鍍次數從1次到5次，其剪力強度從53.63增加為55.29MPa，增加3.10%，進一

步迴鉸次數從5次到10次，其剪力強度從55.29增加為57.06MPa，增加3.2%，再更進一步迴鉸次數從10次到50次，其剪力強度從57.06降為44.34MPa，下降22.29%；對Cu-0 μ m/Ni-3 μ m試片而言，迴鉸次數從1次到5次，其剪力強度從46.76增加為59.80MPa，增加21.81%，進一步迴鉸次數從5次到10次，其剪力強度從59.80變為59.43MPa，幾乎沒變，再更進一步迴鉸次數從10次到50次，其剪力強度從59.43降為40.51MPa，下降31.84%；且上述三種試片在重覆迴鉸10次內測試的剪力測試值均高於標準值之44MPa。

對Cu-5 μ m/Ni-3 μ m、Cu-2 μ m/Ni-3 μ m、Cu-0 μ m/Ni-3 μ m三種試片而言，經多次迴鉸測試後，利用SEM和EDS觀察其破裂面，如圖3-12到圖3-13為經過1、5、10、50次迴鉸後，得到的剪力測試破裂面，可發現所有的破裂機構全發生在錫銀鉍錫內部之延性破裂，並沒有出現任何異常的脆性破裂機構。



3-5 三種試片經過多次迴鉸後剪力強度變化的原因分析

由圖3-11及本章節3-4所述，可發現三種試片在經過1、5、10次迴鉸後的剪力強度都是呈現上升趨勢，目前筆者亦並未在其他文獻中找到相關的解釋，而本實驗藉由EDS分析得到的鎳及銅元素偵測濃度最高都不到1.5at%，所以並未能藉由儀器EDS的分析確定有鎳或銅元素的存在；且觀察圖3-8到圖3-10分別為經過5、10、50次迴鉸後的試片剖面圖，可發現三種試片即便在經過50次迴鉸後，UBM鎳層還是非常完整的存在，所以銅穿過鎳阻障層固溶入鉍錫內部造成強力強度上升的機率很低；另外再觀察圖3-14到圖3-17為三種試片分別經過1、5、10、50次迴鉸後的BEI影像剖面圖及試片俯視圖，可發現Ag₃Sn的顆粒並未隨著迴鉸次數增多而有變大或變小的趨勢，藉由文獻分析^[48]可發現鉍錫內部析出的Ag₃Sn之顆粒大小與迴鉸製程的冷卻速率（Cooling Rate）有關；而本實驗的所有迴鉸製程的冷卻速

率都是固定的約為每秒 2.2°C ，所以推論並不是因為 Ag_3Sn 顆粒變小而造成強化使剪力強度增加。

綜合上述結果，目前本文也只能合理假設是極少量的鎳固溶到錐錫的內部，形成固溶強化效應，或是鎳擴散進入錐錫內部形成 Ni_3Sn_4 析出硬化，而使得剪力強度在經過1、5、10次迴錐後都有上升的趨勢，事實上這部分的原因可能需要EPMA JSA-8800M中的WDS來進行較精確的定量分析。

另外，三種試片的剪力強度由10次到50次迴錐後的剪力強度都是呈現下降趨勢，可由觀察圖3-14到圖3-17中三種試片分別經過1、5、10、50次迴錐後的試片俯視圖發現，因為當介金屬化合物 Ni_3Sn_4 形成會造成體積收縮，所以當經過迴錐50次後，錐錫球的表面明顯凹陷且錐錫球高度變低，因為每次推力測試的高度均為固定高度，當錐錫球高度變低時，進行推力測試的探針所推到的錐錫球體積變少，測得的剪力強度當然也會變低，所以三種試片的剪力強度由10次到50次迴錐後的剪力強度都是呈現下降趨勢。



3-6 三種試片經過多次迴錐後的介金屬化合物的成長觀察與鎳層消耗速率估算

三種試片 $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、 $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、和 $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ ，經過一次迴錐後以SEM觀察到的微結構剖面圖，如圖3-1所示，在錐錫和鎳層間的介面的介金屬化合物經EDS分析為 Ni_3Sn_4 ，其結晶形態均呈現較明顯的針狀，另外由圖3-8到3-10為三種試片經過5、10、50次迴錐後，可看出其生成的介金屬化合物，其結晶形態均呈現較為明顯的針狀，其迴錐過程屬動力學反應，介面之介金屬化合物經由EDS測出之化學劑量比決定其成分為 Ni_3Sn_4 。

圖3-18 (a) 為三種試片經多次迴鍍後與形成的介金屬化合物厚度之關係圖。亦可發現三種試片的IMC厚度會隨著時效時間的增加而有變厚的趨勢；對Cu-5 μm /Ni-3 μm 試片而言，從1、5、10、50次迴鍍後，其IMC厚度從0.9 μm 到1.8 μm 增加到2.4 μm 再到5.1 μm ；對Cu-2 μm /Ni-3 μm 試片而言，從1、5、10、50次迴鍍後，其IMC厚度從1.5 μm 到1.7 μm 增加到2.3 μm 再到4.1 μm ；對Cu-0 μm /Ni-3 μm 試片而言，從1、5、10、50次迴鍍後，其IMC厚度從1.0 μm 到1.5 μm 增加到2.5 μm 再到3.3 μm ；介面之Ni₃Sn₄厚度隨迴鍍時間增加而增厚，如圖3-18 (b) 所示，Ni₃Sn₄厚度隨迴鍍時間增加呈現拋物線成長，另外如圖3-18 (c) 所示，Ni₃Sn₄厚度對迴鍍時間的根號作圖，呈現一直線關係符合擴散控制的機構，而其直線斜率為反應常數根號。對Cu-5 μm /Ni-3 μm 試片而言，其直線斜率為反應常數根號，即為Ni₃Sn₄的成長速率常數約為0.6519 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ ，另外圖3-19為取不同迴鍍時間的根號下與鍍層的消耗厚度關係圖，可估算鍍層的消耗速度，要消耗1 μm 的鍍層，需46.15分鐘的迴鍍時間；以同樣的方式估算Cu-2 μm /Ni-3 μm 試片，Ni₃Sn₄的成長速率常數約為0.4317 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ ，另外由圖3-19估算鍍層的消耗速度，要消耗1 μm 的鍍層，需34.56分鐘的迴鍍時間；以同樣的方式估算Cu-0 μm /Ni-3 μm 試片，Ni₃Sn₄的成長速率常數約為0.228 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ ，另外由圖3-19估算鍍層的消耗速度，要消耗1 μm 的鍍層，需81.51分鐘的迴鍍時間。

3-7 三種試片的可靠度測試結果比較

圖3-20中的 (a)、(b)、(c) 分別是三種試片5 μm -Cu/3 μm -Ni、2 μm -Cu/3 μm -Ni、和0 μm -Cu/3 μm -Ni，使用SEM及EDS觀察溫度範圍由-65 $^{\circ}\text{C}$ 到150 $^{\circ}\text{C}$ ，分別經過200、500、1000次的溫度循環次數後所做的剪力測試之破裂面。由圖中可發現三種試片，在經過不同溫度循環次數（500、1000次）後之剪力測試破裂面均為發生在鍍料內部的延性破裂，並沒有出現任

何異常的脆性破裂機構；另外，其不同溫度循環次數下所測得的剪力強度也均大於標準的44MPa。由上述溫度循環測試的剪力值及其破裂面的分析可，得知本實驗三種不同電鍍銅厚度條件的試片均在現行業界的溫度循環測試的規範內。

本文實驗中除了前面章節討論過的高溫儲存試驗及多次迴鉚測試之結果外，另外還做了其他的可靠度測試，包括了壓力鍋試驗、溫度循環試驗及恆溫恆溼試驗。其中壓力鍋測試的環境條件為：溫度為121°C，相對濕度為100%，壓力為2atm下，測試500、1000小時；另外，恆溫恆濕測試的環境條件為：溫度為85°C，相對濕度為85%下，測試500、1000小時。三種試片在上述的壓力鍋試驗及恆溫恆溼試驗條件下，經過不同的測試時間500及1000小時後，所測得的剪力強度也均大於標準規格的44MPa。而其剪力測試破裂面亦均為發生在鉚料內部的延性破裂，並沒有出現任何異常的脆性破裂機構。由上述描述的結果可發現，本實驗三種不同電鍍銅厚度條件的試片均在現行業界的可靠度測試規範內。

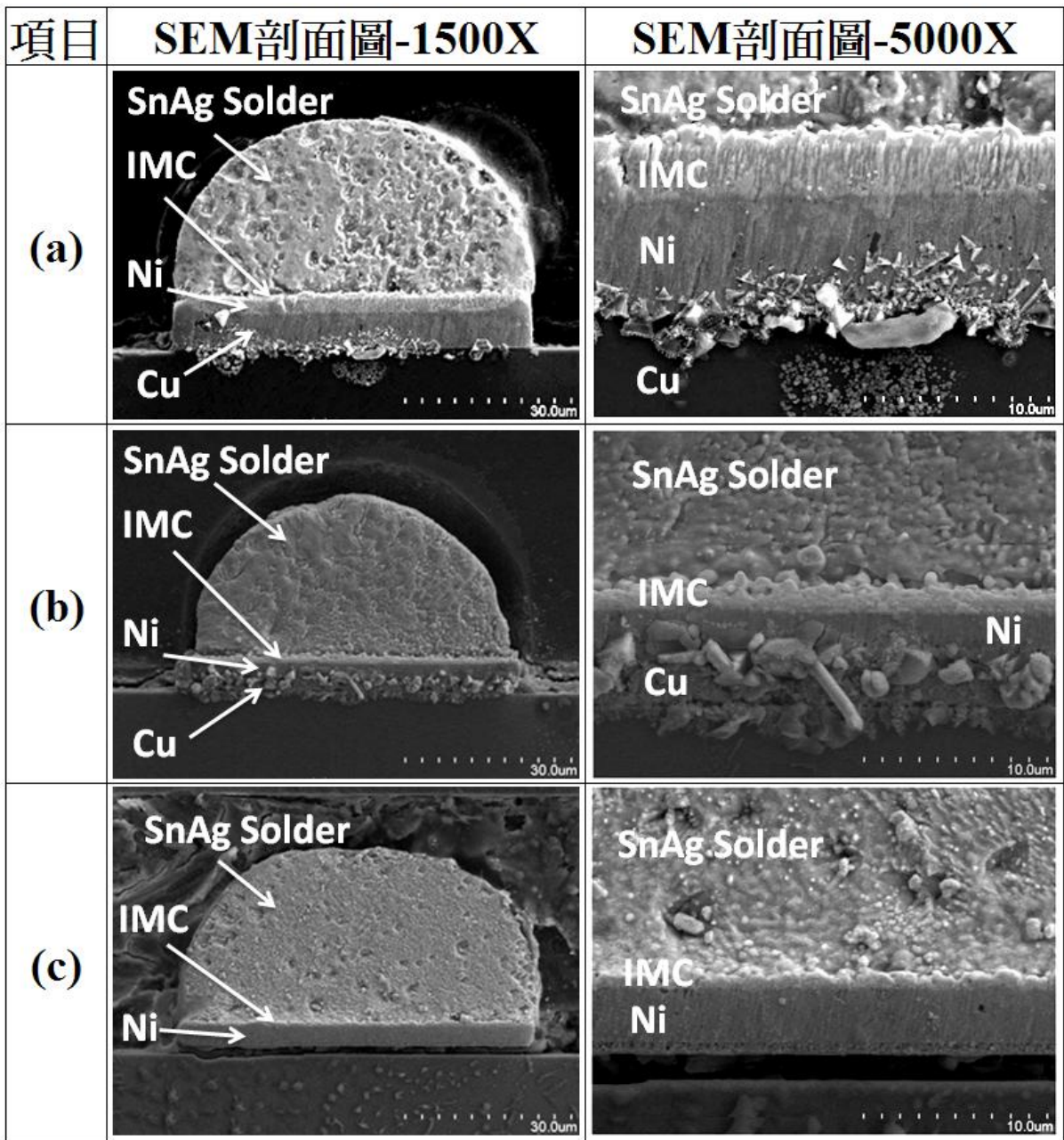


圖 3-1、以 SEM 觀察三種試片在完成 1 次迴錫後（固態時效前）之剖面圖：

(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$

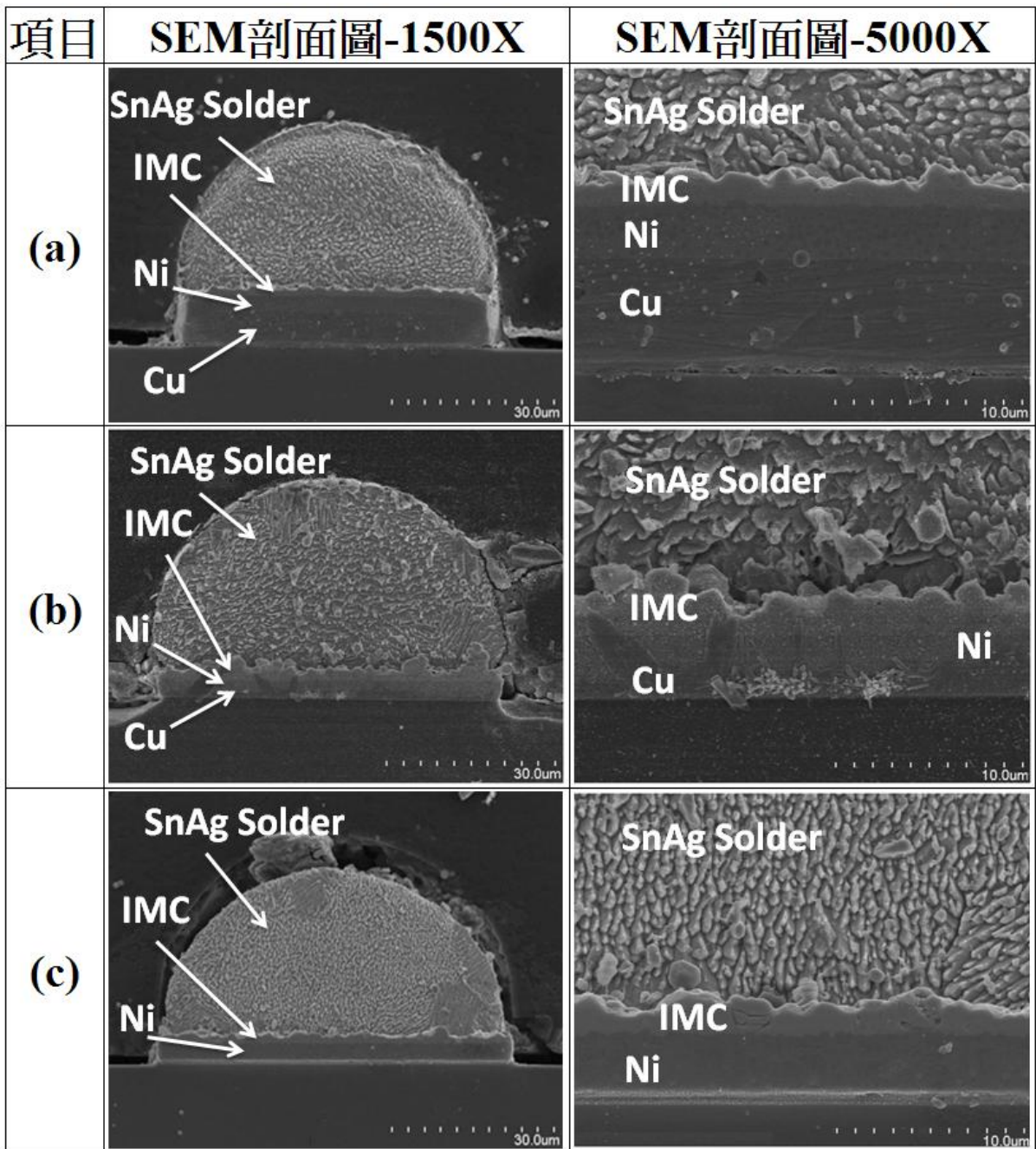


圖 3-2、以 SEM 觀察三種試片在經固態時效 200 小時後之剖面圖：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni

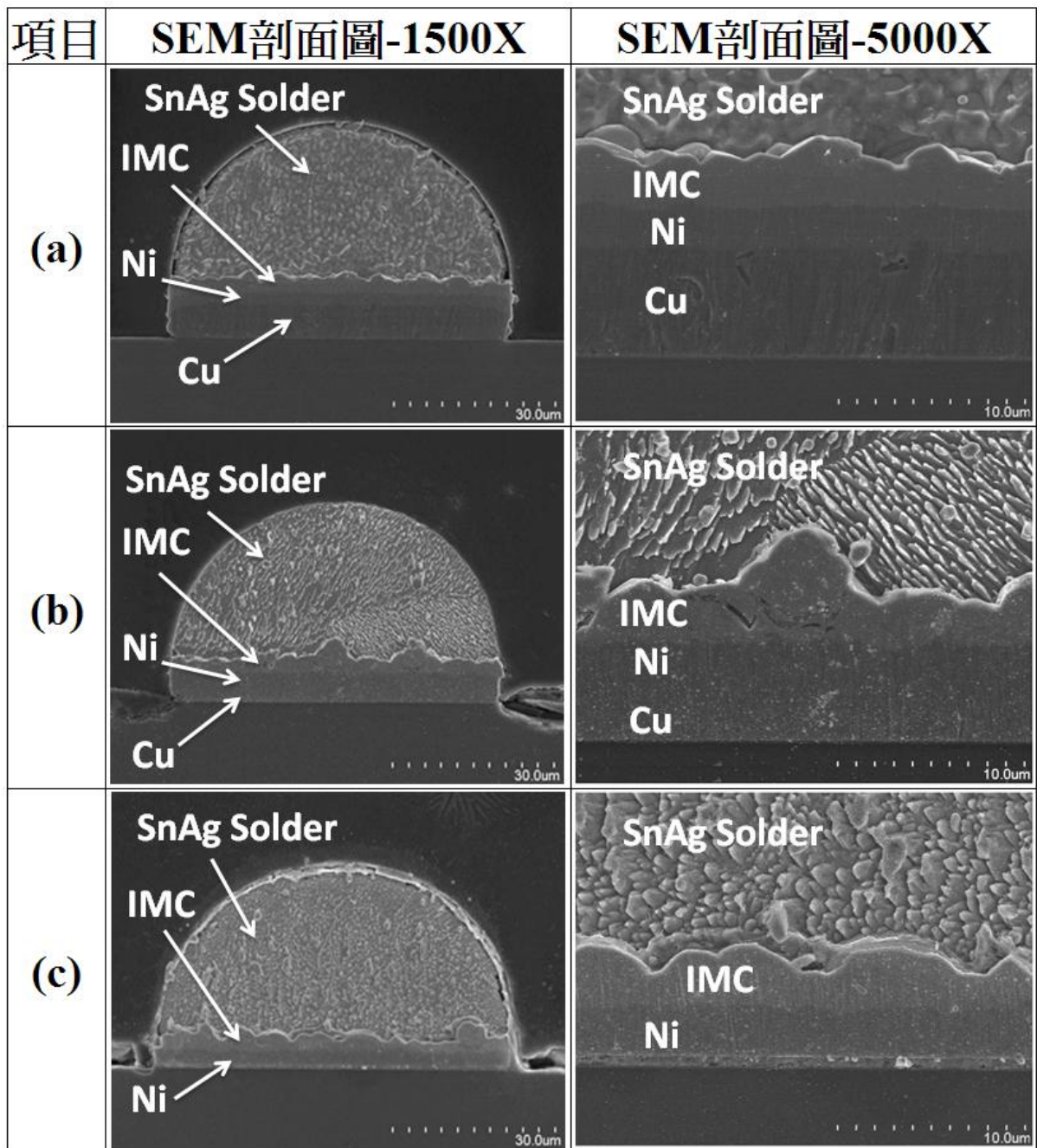
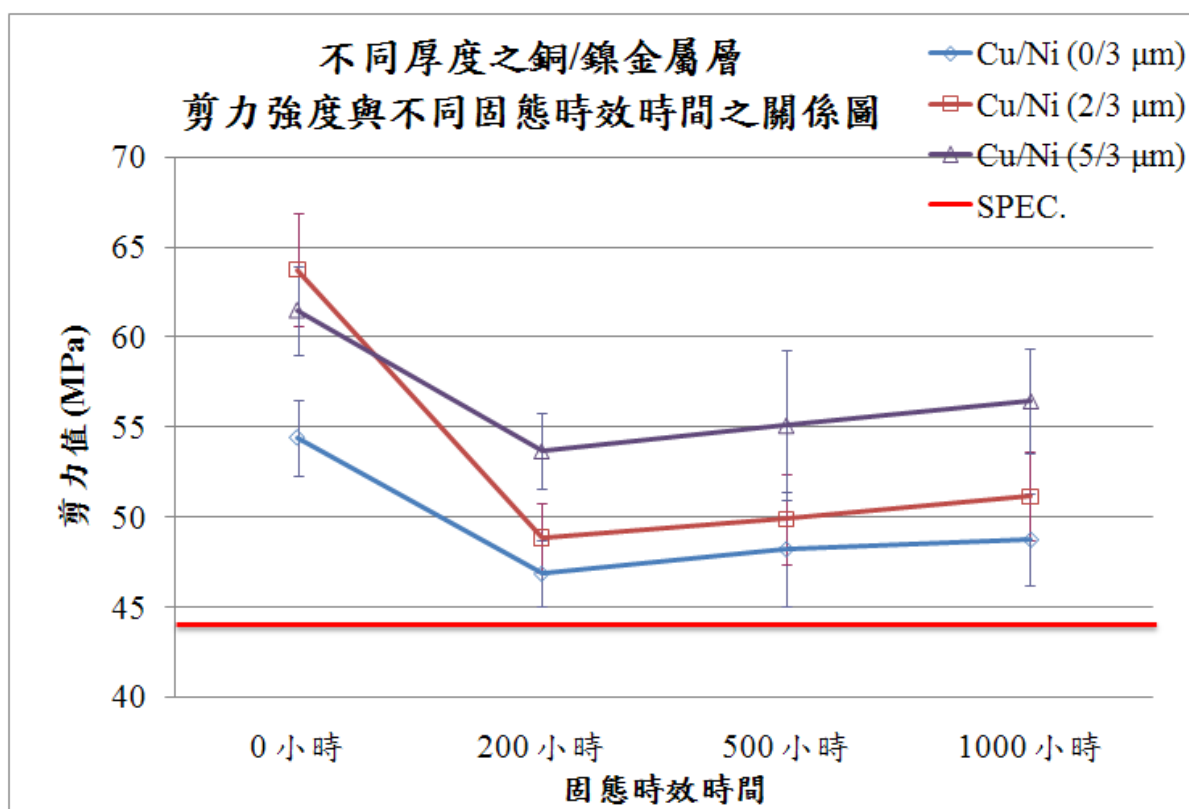


圖 3-3、以 SEM 觀察三種試片在經固態時效 1000 小時後之剖面圖：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$



固態時效時間	實驗條件	平均剪力值 (MPa)	標準差(SD)
0小時	Cu/Ni (0/3 μm)	54.42	2.09
	Cu/Ni (2/3 μm)	63.75	3.10
	Cu/Ni (5/3 μm)	61.48	2.48
200小時	Cu/Ni (0/3 μm)	46.87	1.82
	Cu/Ni (2/3 μm)	48.85	1.90
	Cu/Ni (5/3 μm)	53.69	2.10
500小時	Cu/Ni (0/3 μm)	48.23	3.21
	Cu/Ni (2/3 μm)	49.89	2.51
	Cu/Ni (5/3 μm)	55.11	4.15
1000小時	Cu/Ni (0/3 μm)	48.75	2.52
	Cu/Ni (2/3 μm)	51.14	2.46
	Cu/Ni (5/3 μm)	56.45	2.93

圖 3-4、三種試片經固態時效後，剪力強度與不同固態時效時間的關係圖

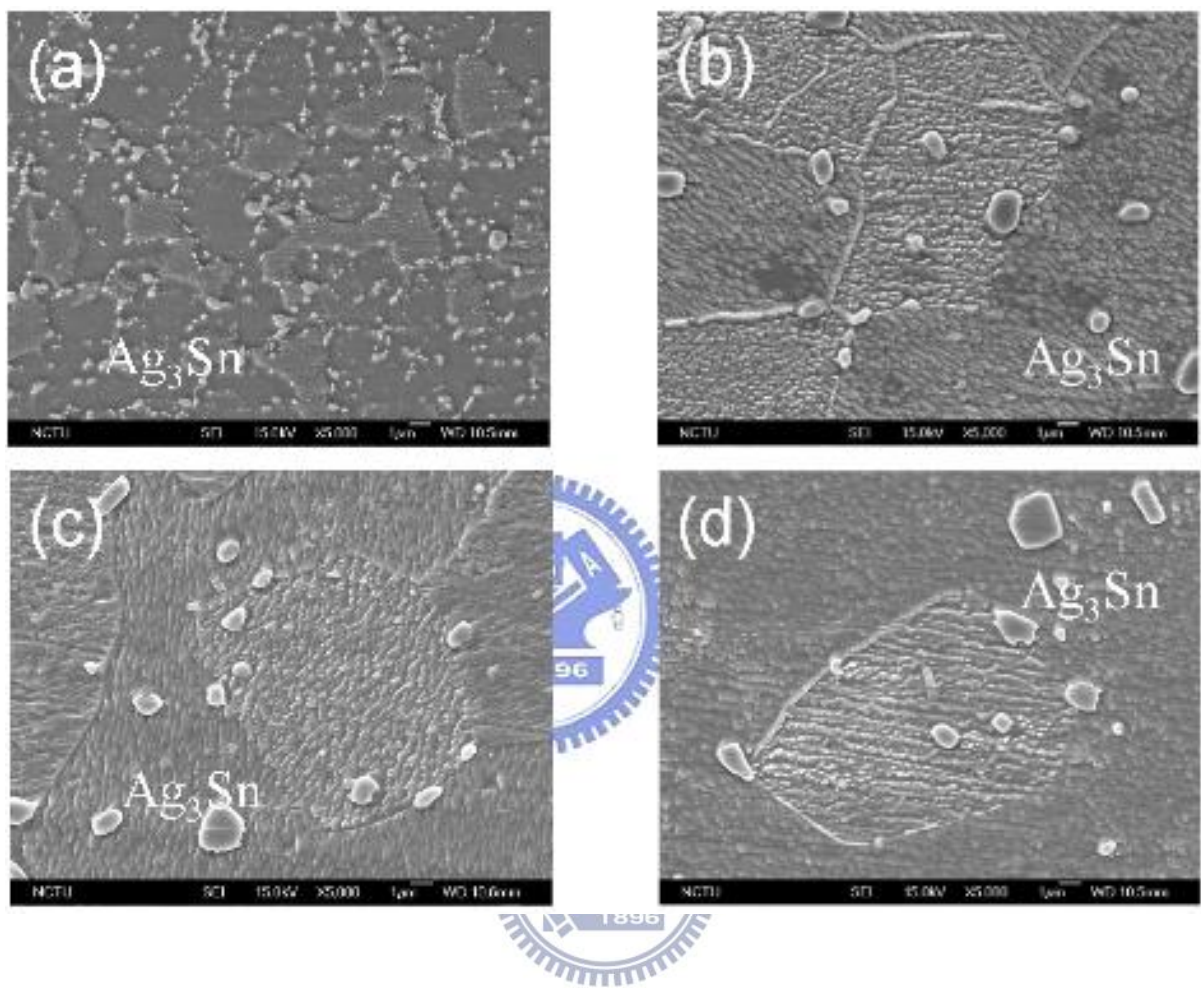


圖 3-5、以 SEM 觀察錐料內部經高溫儲存後之晶粒大小：(a) 固態時效 0 小時、(b) 固態時效 200 小時、(c) 固態時效 500 小時、(d) 固態時效 1000 小時^[1]

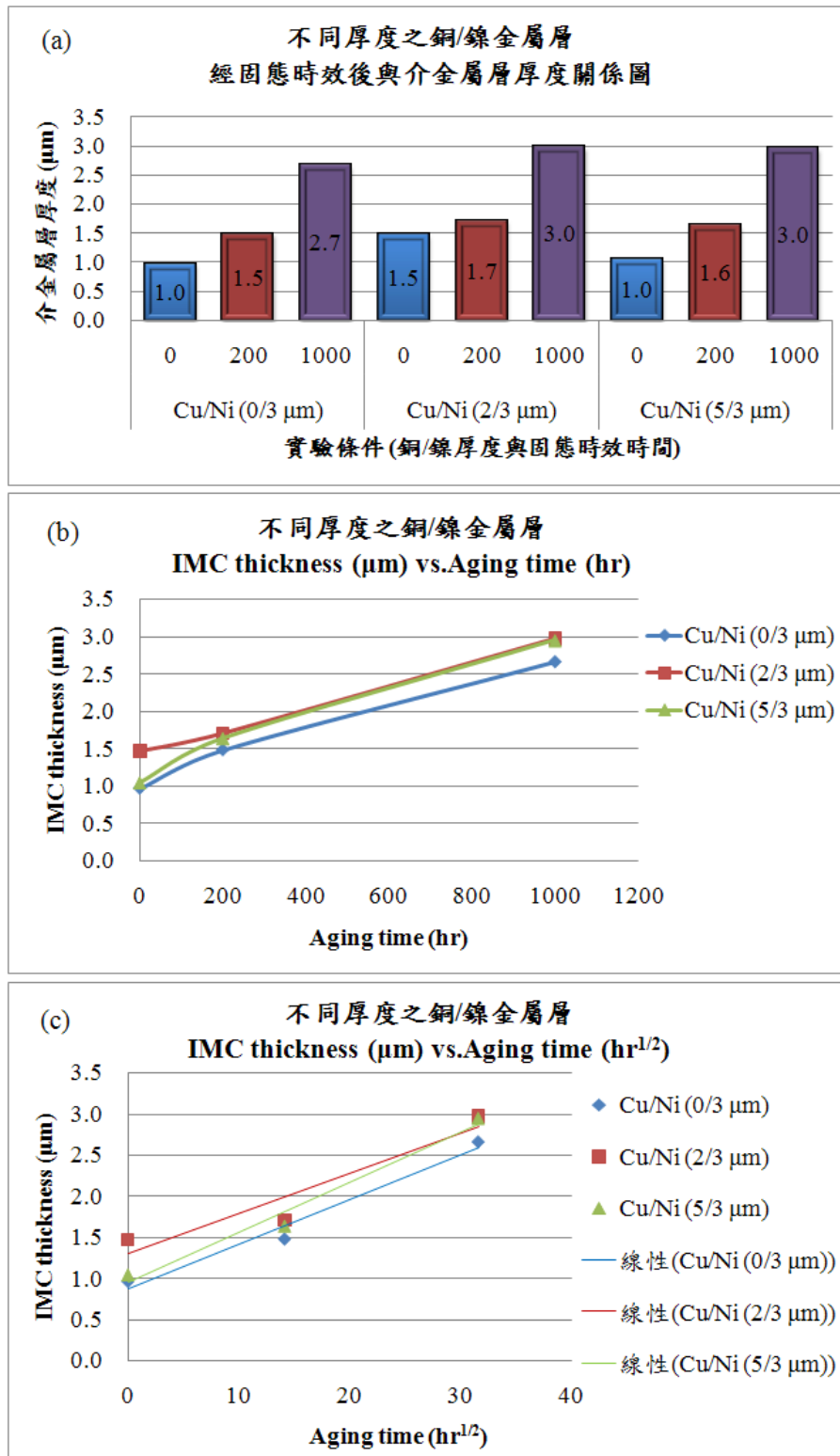


圖 3-6、(a) 三種試片經固態時效後與 IMC 厚度關係圖、(b) 三種試片的 IMC 厚度與不同固態時效時間 (hr) 關係圖、(c) 三種試片的 IMC 厚度與不同固態時效時間根號 (hr^{1/2}) 關係圖

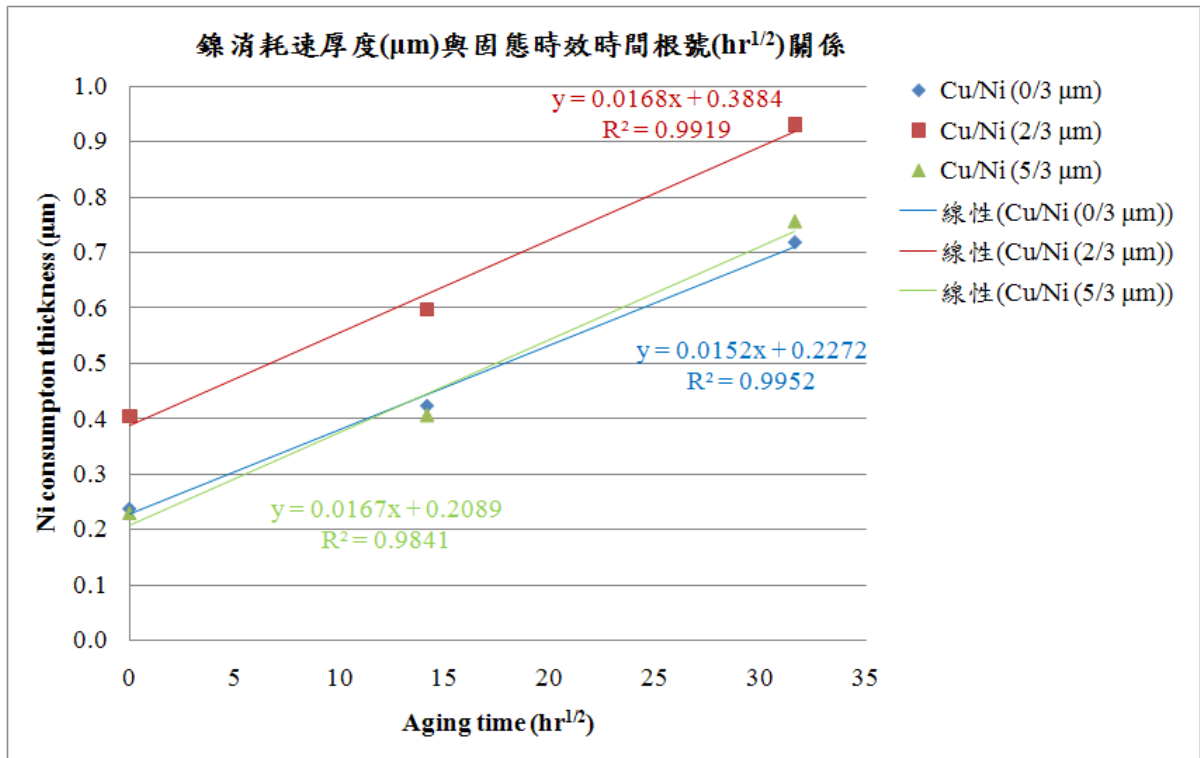


圖 3-7、三種試片經固態時效後鎳的消耗厚度與不同固態時效時間根號 (min^{1/2}) 關係圖

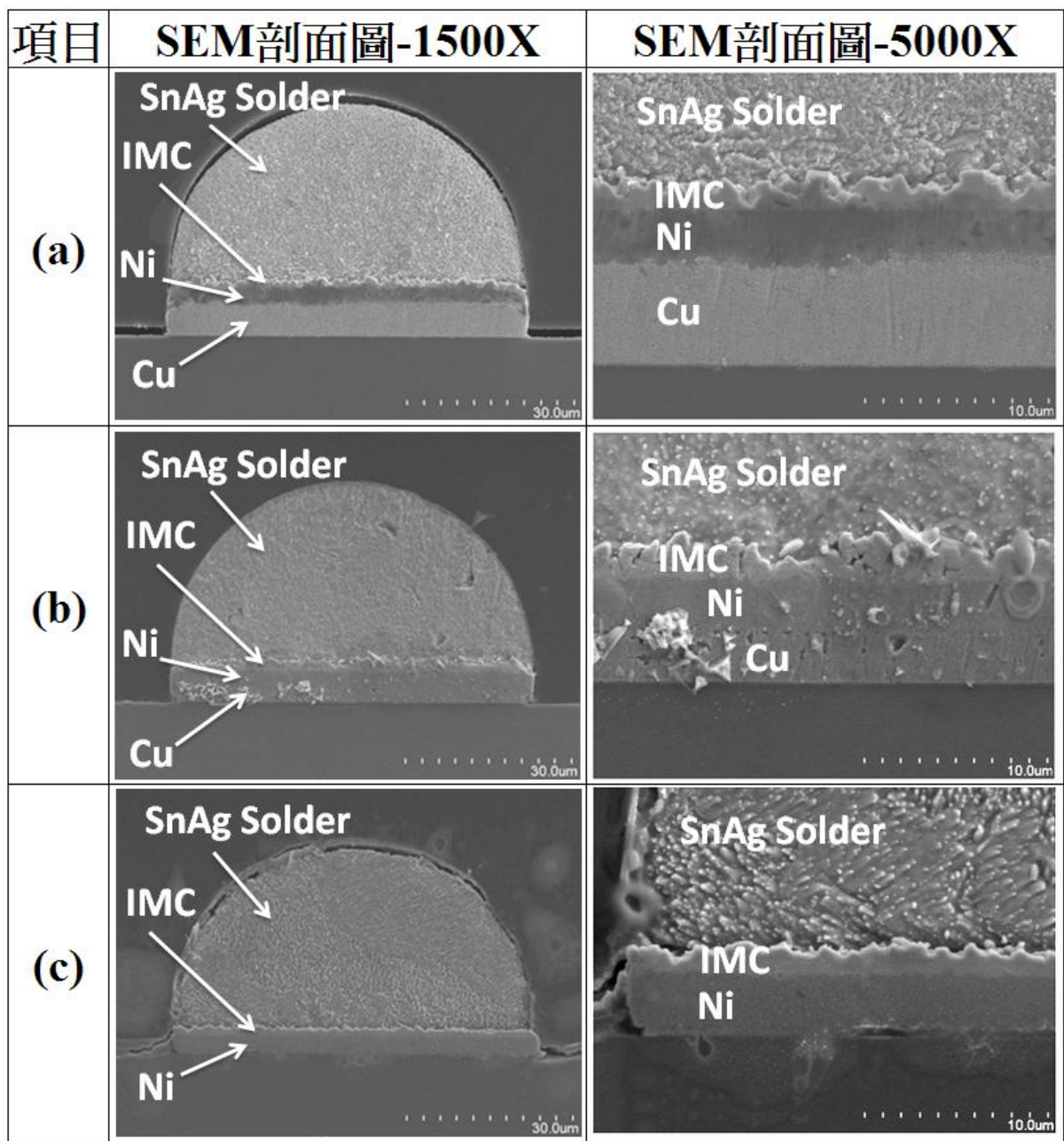


圖 3-8、以 SEM 觀察三種試片在完成 5 次迴錫後之剖面圖：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$

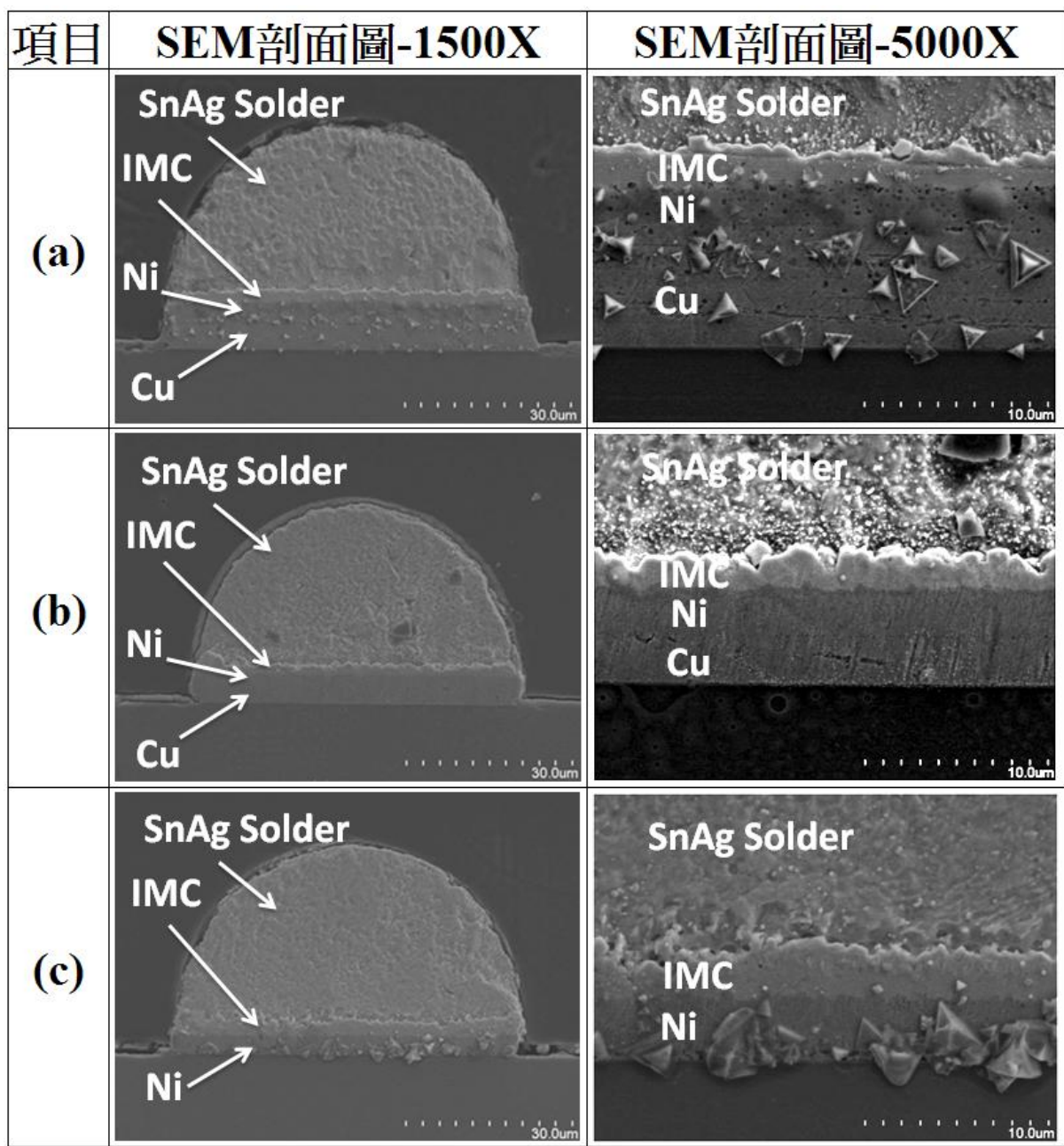


圖 3-9、以 SEM 觀察三種試片在完成 10 次迴銲後之剖面圖：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$

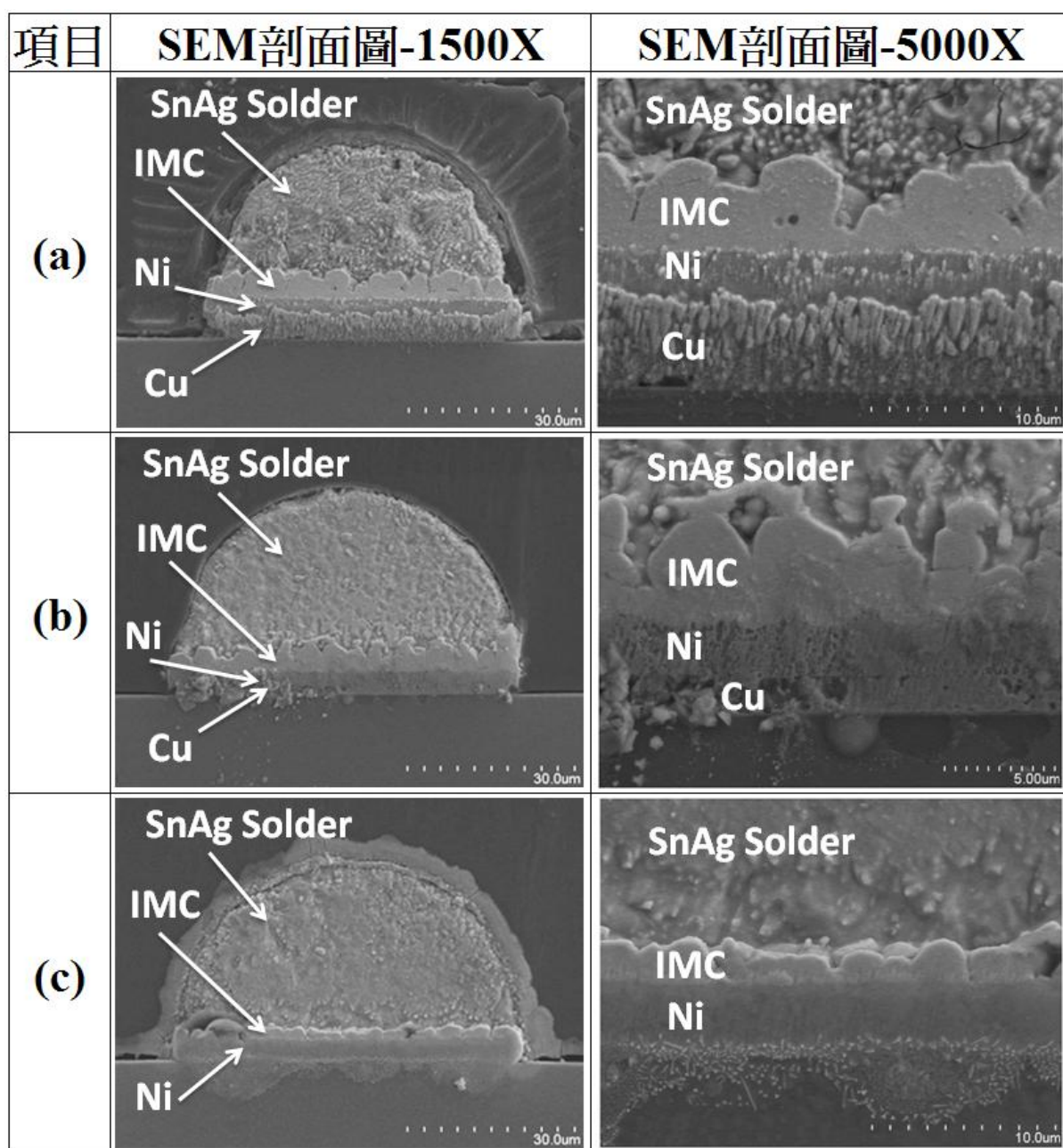


圖 3-10、以 SEM 觀察三種試片在完成 50 次迴錫後之剖面圖：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$

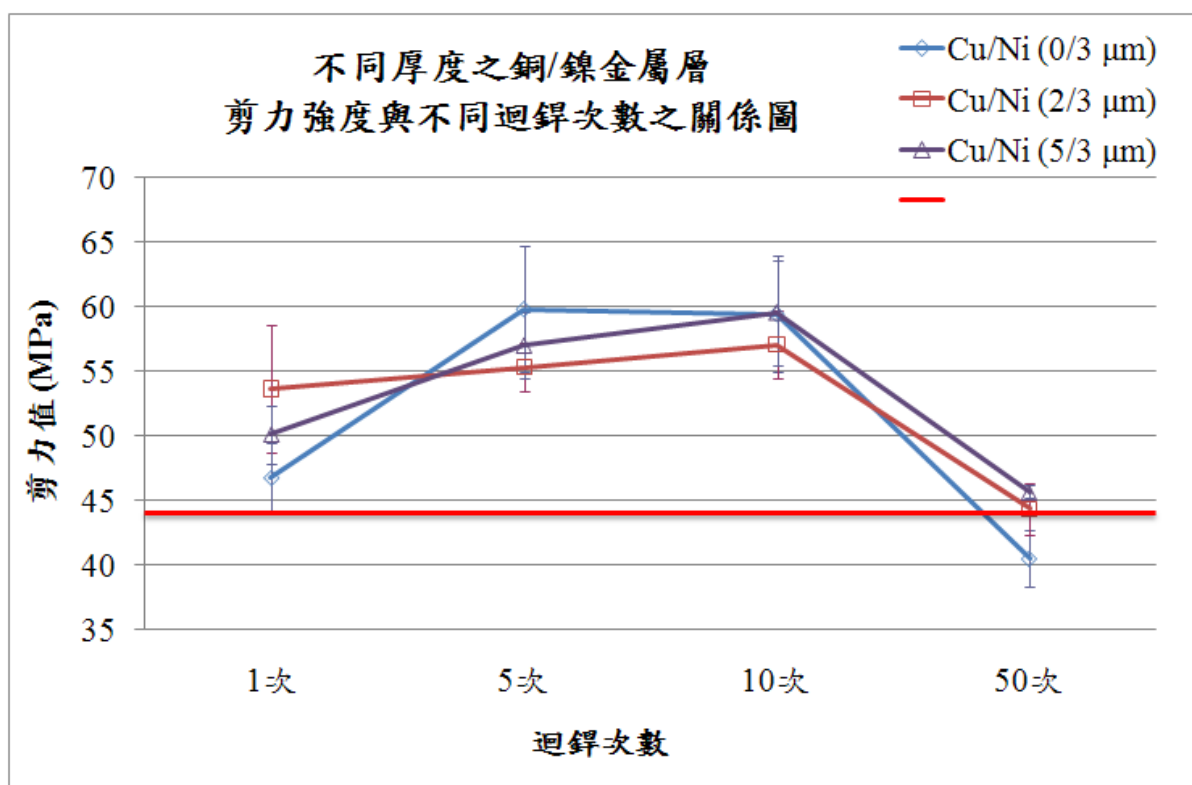


圖 3-11、三種試片經多次迴鍍後，剪力強度與不同迴鍍次數的關係圖

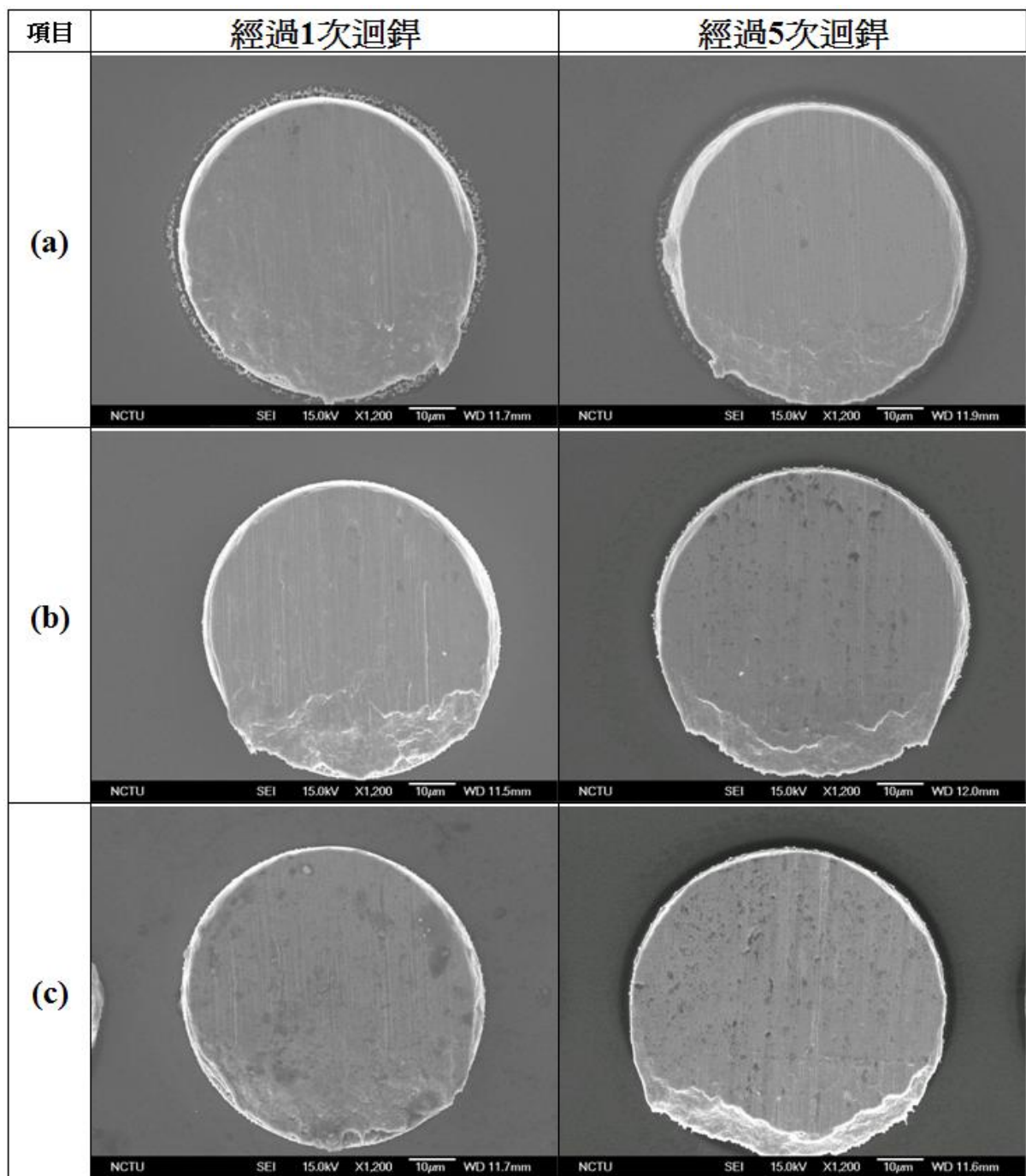


圖 3-12、以 SEM 觀察三種試片經過迴鍍 1 次及 5 次後之剪力測試破裂面：
 (a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni

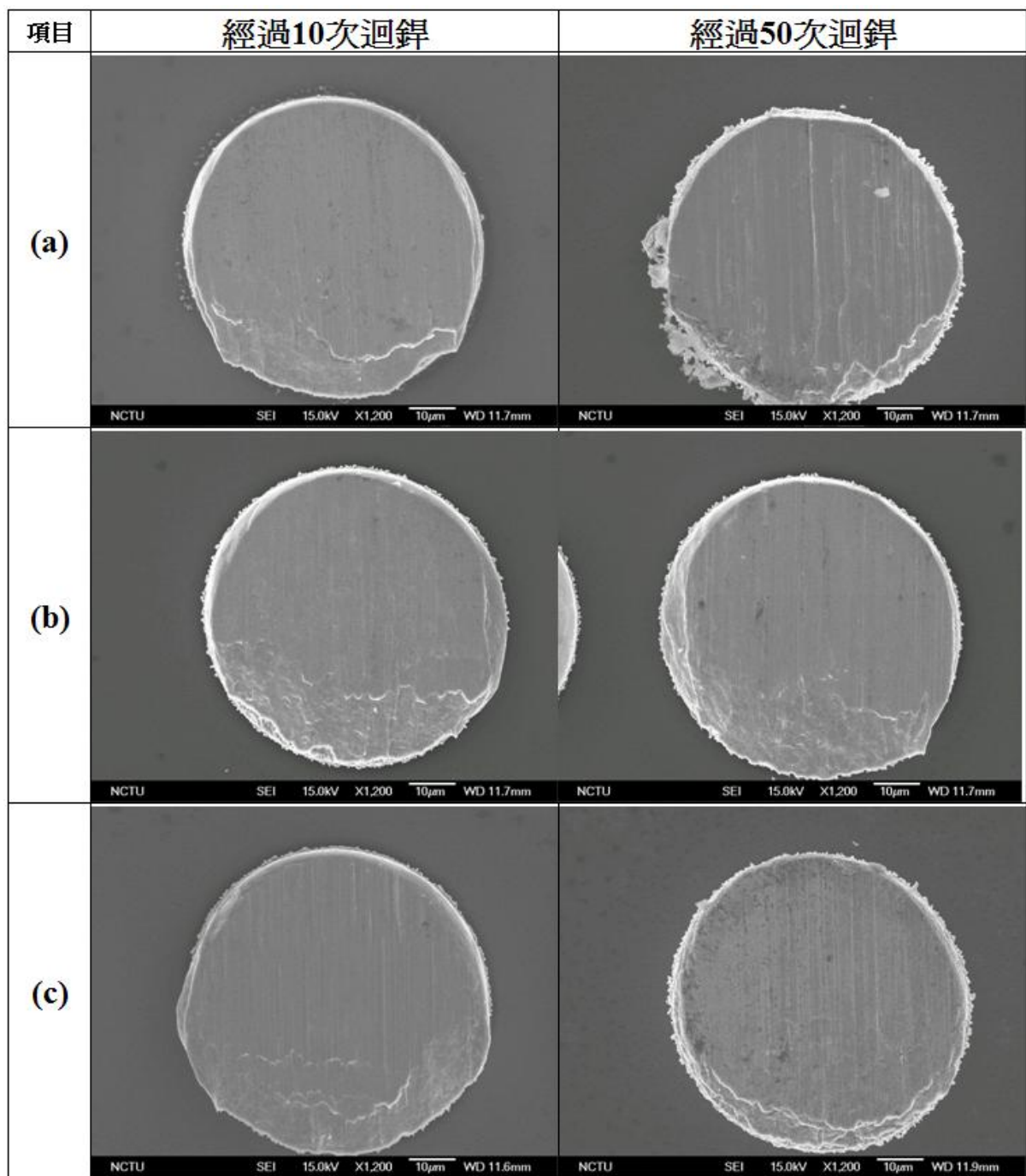


圖 3-13、以 SEM 觀察三種試片經過迴鉀 10 次及 50 次後之剪力測試破裂面：(a) $5\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(b) $2\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$ 、(c) $0\mu\text{m-Cu}/3\mu\text{m-Ni}$

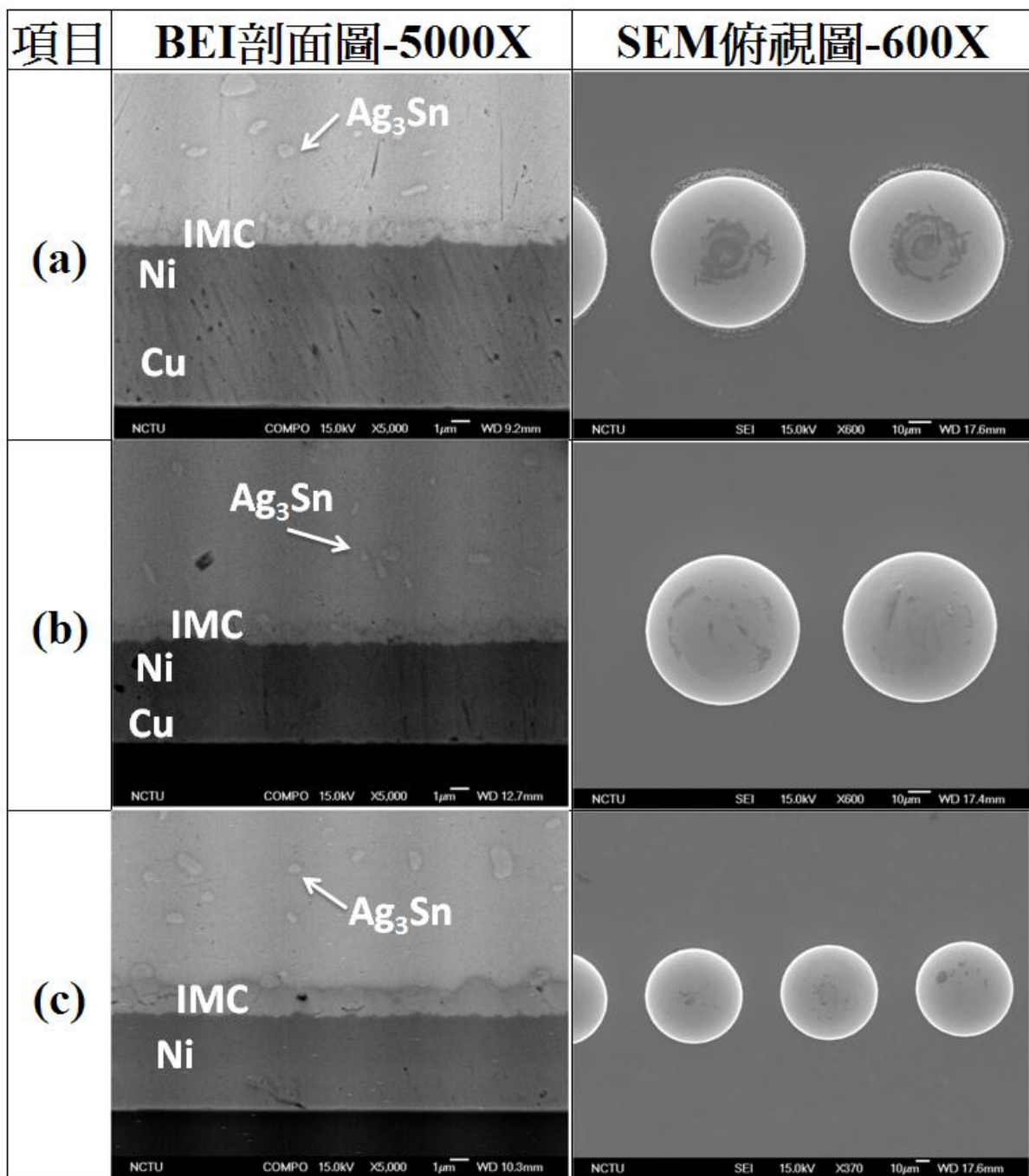


圖 3-14、以 SEM 觀察三種試片經過 1 次迴鍍後的 BEI 影像剖面圖及試片俯視圖：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni

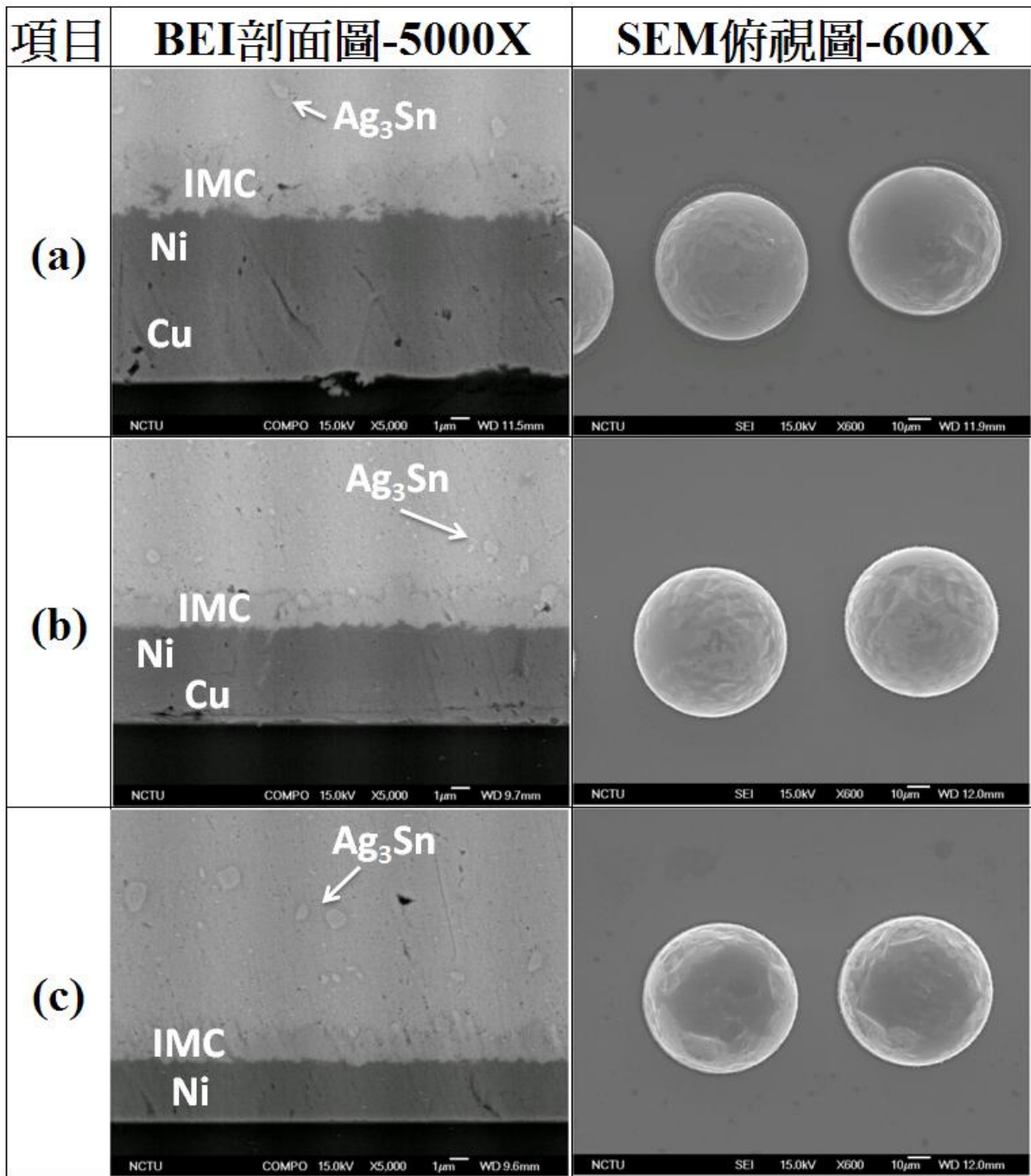


圖 3-15、以 SEM 觀察三種試片經過 5 次迴鍍後的 BEI 影像剖面圖及試片俯視圖：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni

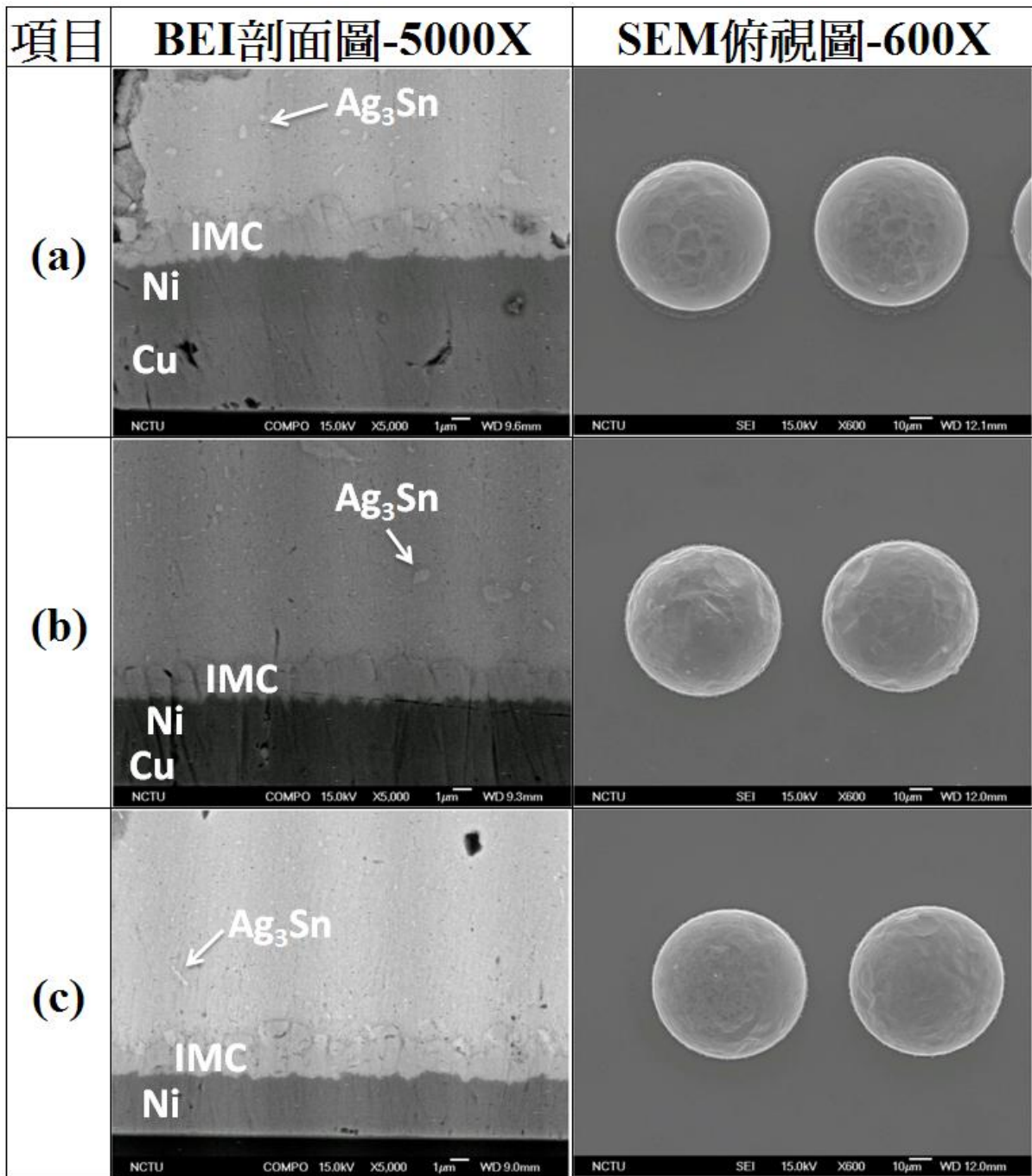


圖 3-16、以 SEM 觀察三種試片經過 10 次迴鍍後的 BEI 影像剖面圖及試片俯視圖：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni

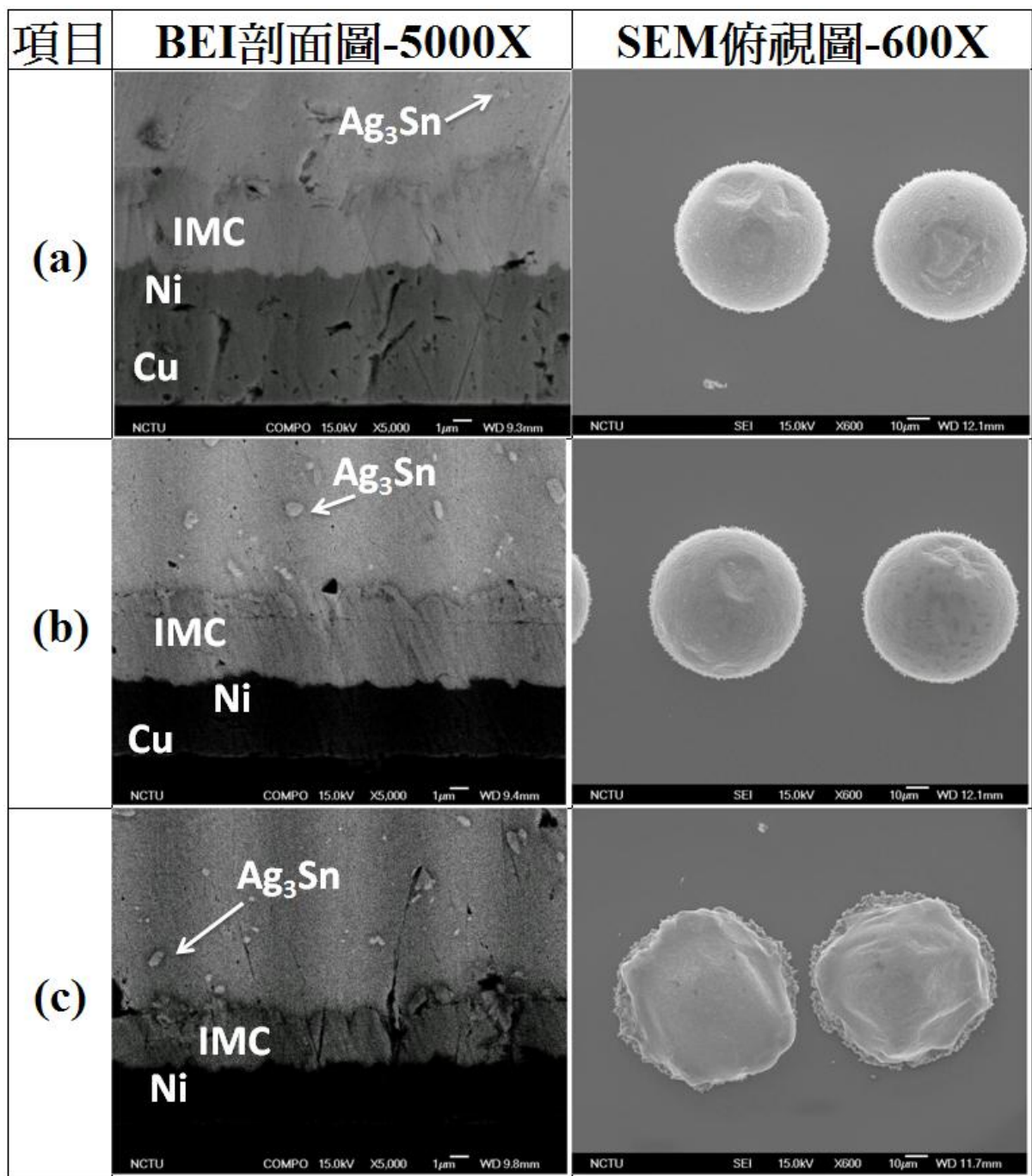


圖 3-17、以 SEM 觀察三種試片經過 50 次迴銲後的 BEI 影像剖面圖及試片俯視圖：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni

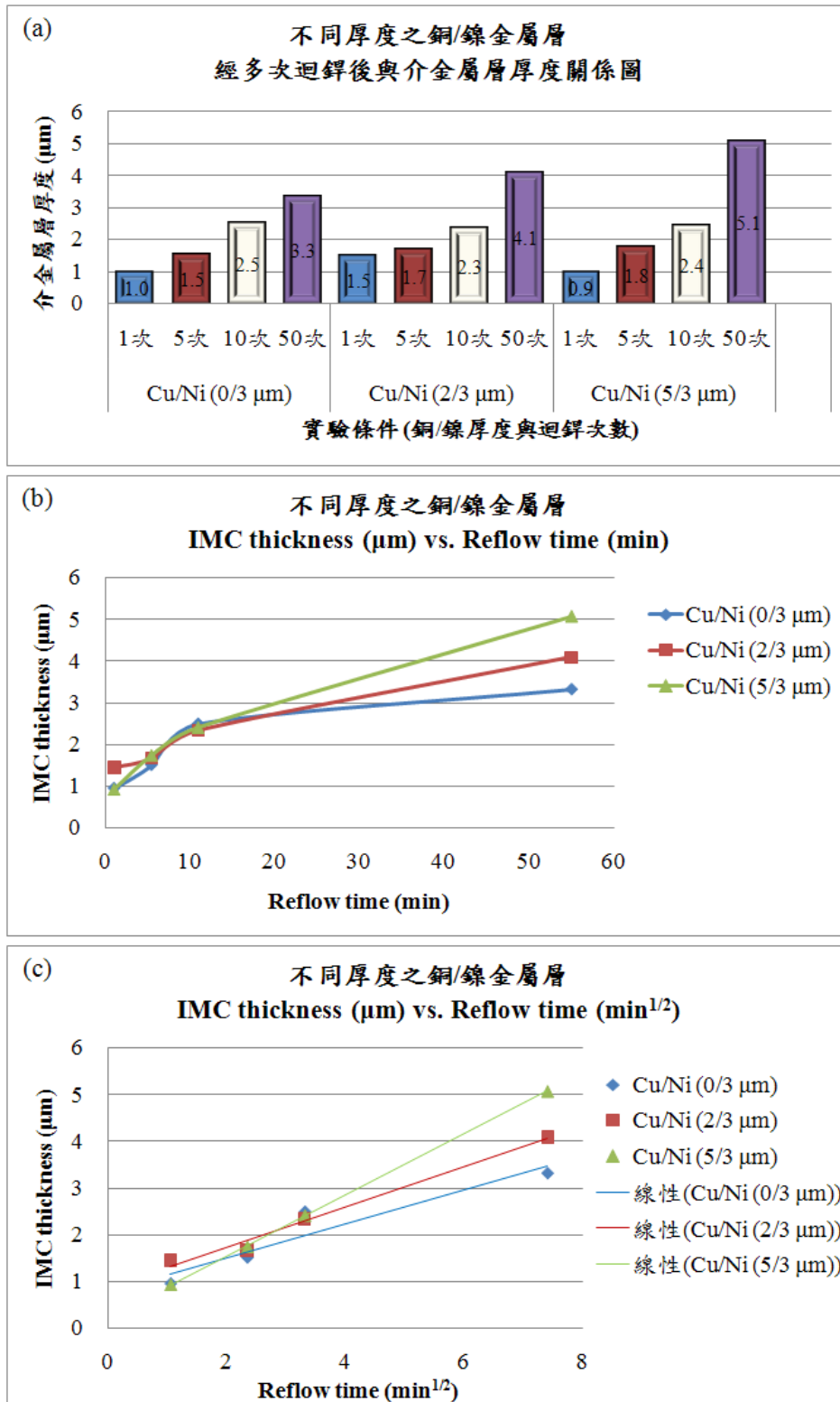


圖 3-18、(a) 三種試片經多次迴錫後與 IMC 厚度關係圖、(b) 三種試片的 IMC 厚度與不同迴錫時間 (min) 關係圖、(c) 三種試片的 IMC 厚度與不同迴錫時間根號 ($\text{min}^{1/2}$) 關係圖

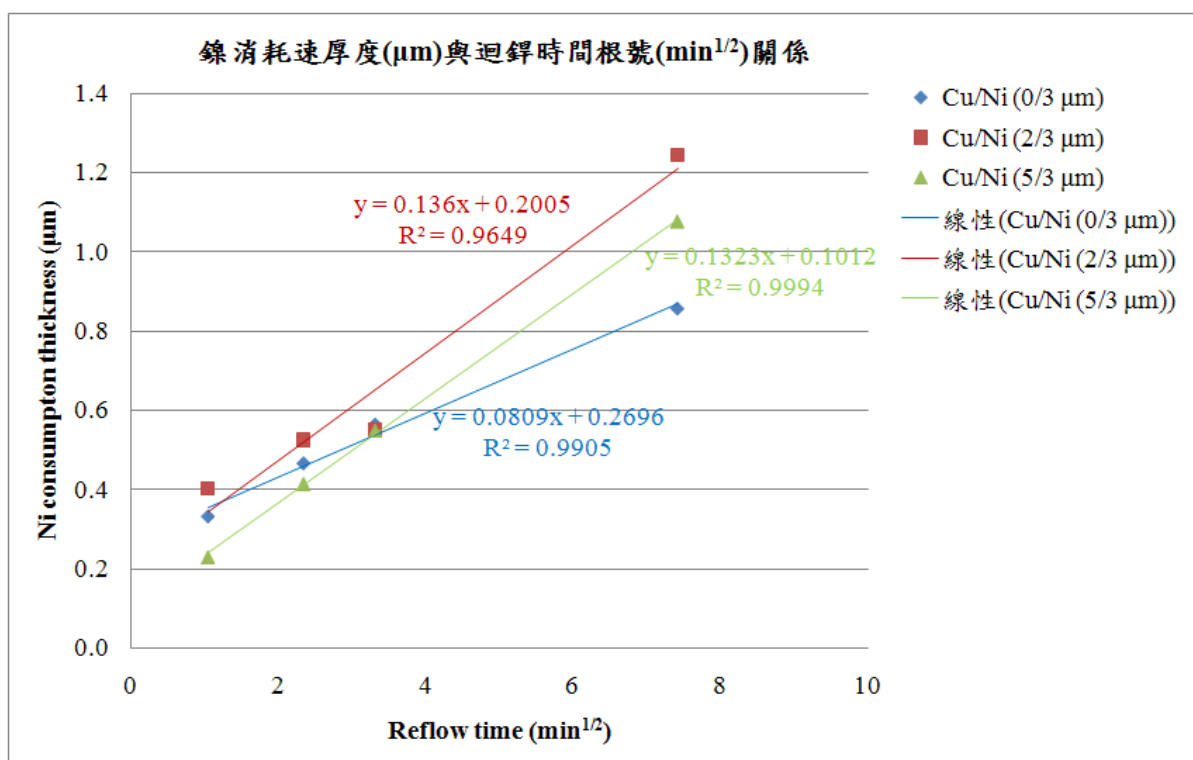


圖 3-19、三種試片經多次迴鍍後鎳的消耗厚度與不同迴鍍時間根號 (min^{1/2}) 關係圖

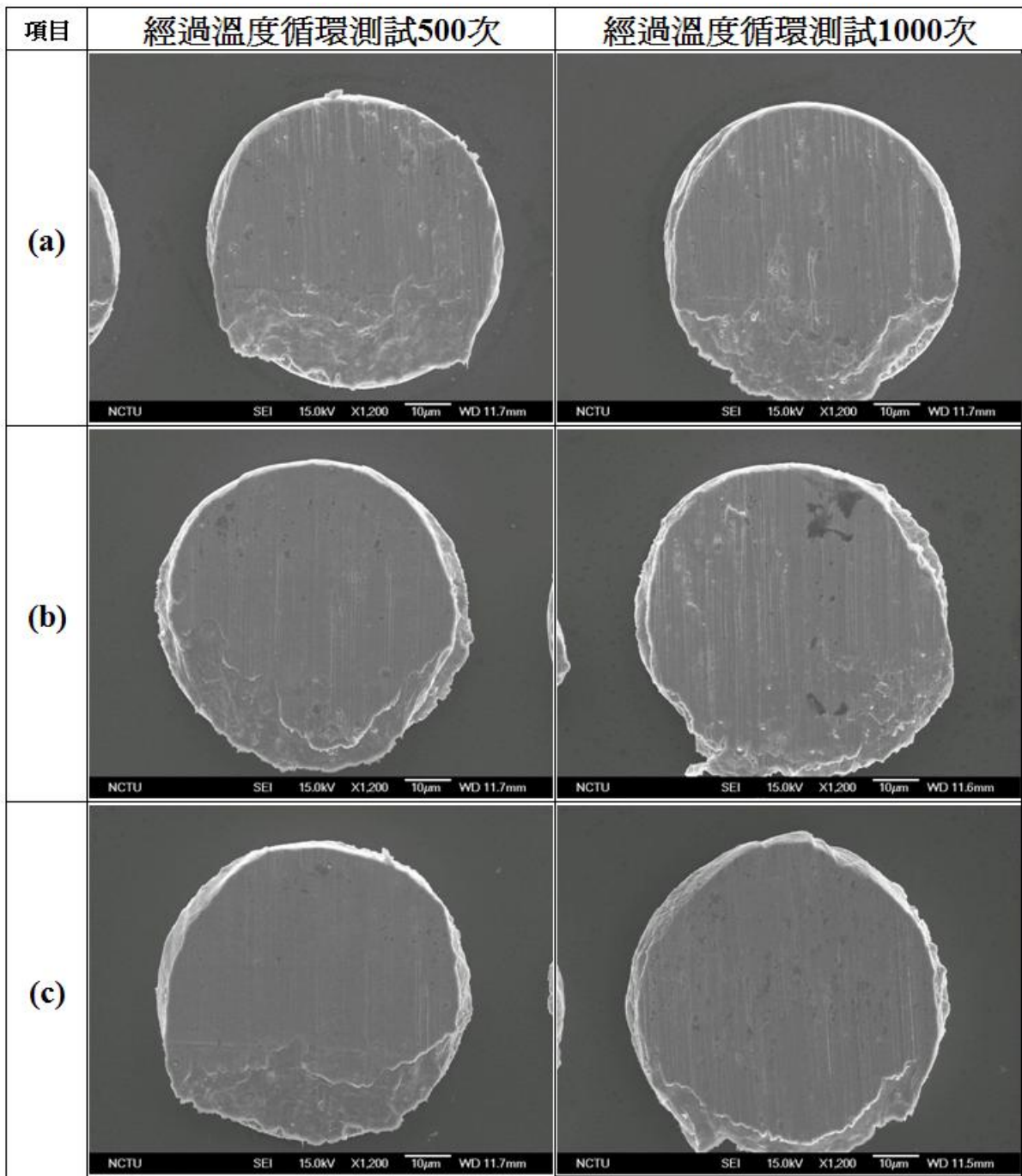


圖 3-20、以 SEM 觀察三種試片經過溫度循環測試 500 次及 1000 次後之剪力測試破裂面：(a) 5 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(b) 2 μ m-Cu/3 μ m-Ni、(c) 0 μ m-Cu/3 μ m-Ni

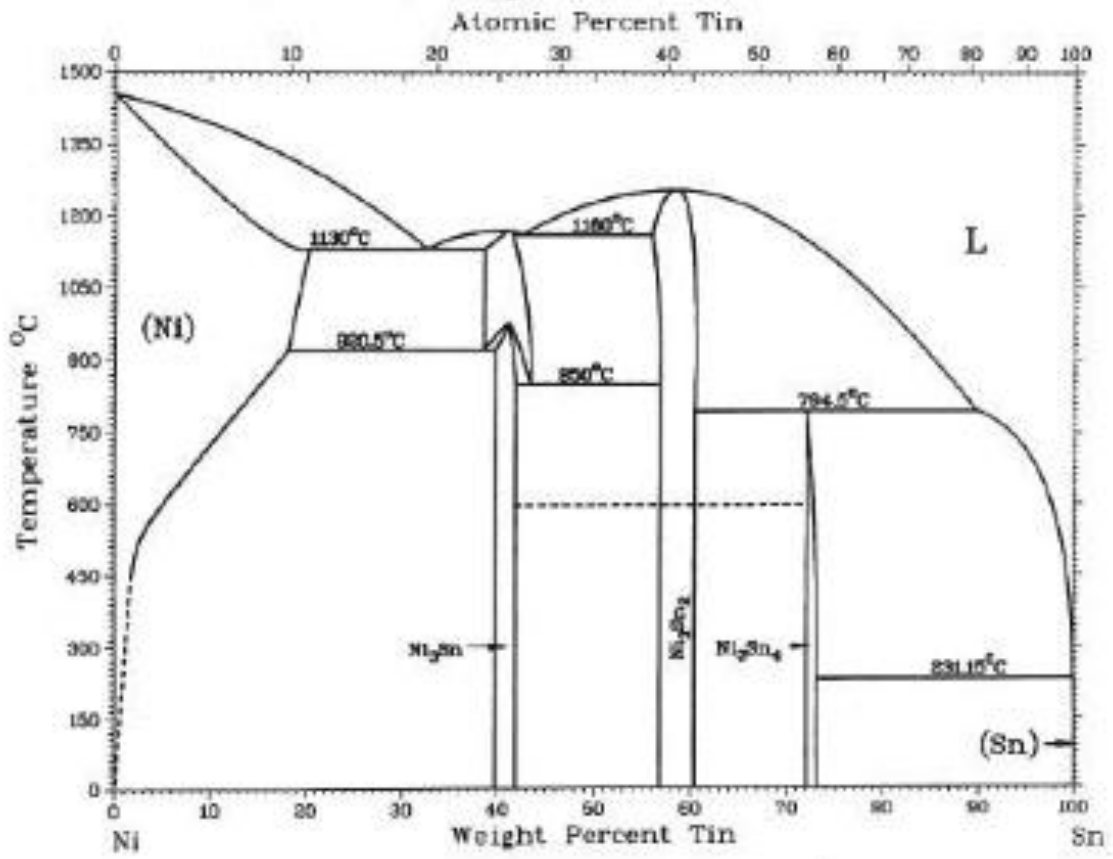


圖 3-21、Ni-Sn 二元相圖,有 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 及 Ni_3Sn_4 三介金屬可能生成^[54]

第四章 結論

4.1 無鉛錫銀（97.5wt%Sn-2.5wt%Ag）鐳錫在高溫儲存之介面反應：

在一次迴鐳後介面之 Ni_3Sn_4 結晶型態呈現針狀，經高溫儲存1000小時後介面之 Ni_3Sn_4 結晶型態轉變成層狀，且 Ni_3Sn_4 厚度隨時效時間增加而增厚。三種試片在不同時效時間的剪力測試之破裂面均在鐳錫內部的延性破裂，且剪力強度在時效時間為200小時皆有明顯下降且之趨勢， Ag_3Sn 明顯粗化以及鐳錫晶粒成長為剪力強度下降的原因；當固態時效時間更進一步由500小時到1000小時的剪力強度卻式呈現略微增加的趨勢；目前本文僅能推論是因為極少量的鎳固溶到鐳錫的內部，形成固溶強化，或是鎳擴散進入鐳錫內部形成 Ni_3Sn_4 析出硬化，而導致剪力強度在500及1000小時有微上升的趨勢，關於這部分的原因還需要再做更深入的分析。對Cu-5 μm /Ni-3 μm 試片而言， Ni_3Sn_4 在150 $^\circ\text{C}$ 之成長速率常數約為0.0610 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ，另外估算鎳層的消耗速率常數約為0.0167 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ；以同樣的方式估算Cu-2 μm /Ni-3 μm 試片， Ni_3Sn_4 在150 $^\circ\text{C}$ 之成長速率常數約為150 $^\circ\text{C}$ 為0.0490 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ，另外估算鎳層的消耗速率常數約為0.0168 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ；以同樣的方式估算Cu-0 μm /Ni-3 μm 試片， Ni_3Sn_4 在150 $^\circ\text{C}$ 之成長速率常數約為150 $^\circ\text{C}$ 為0.0540 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ ，另外估算鎳層的消耗速率常數約為0.0152 $\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}$ 。

4.2 無鉛錫銀（97.5wt%Sn-2.5wt%Ag）鐳錫在多次迴鐳之介面反應：

在經多次迴鐳後介面之 Ni_3Sn_4 結晶型態維持針狀，介面之 Ni_3Sn_4 厚度隨

時迴銲次數增加而增厚。三種試片在不同迴銲次數之破裂面均在銲錫內部的延性破裂，且三種試片在經過1、5、10次迴銲後的剪力強度都是呈現上升趨勢，本文推論可能亦是因為極少量的鎳固溶到銲錫的內部，形成固溶強化效應，或是鎳擴散進入銲錫內部形成 Ni_3Sn_4 析出硬化，而導致剪力強度在經過1、5、10次迴銲後都有上升的趨勢，事實上這部分的原因還需要再做更深入的分析。另外，三種試片的剪力強度由10次到50次迴銲後的剪力強度都是呈現下降趨勢，原因是當經過迴銲50次後，銲錫球的表面明顯凹陷且銲錫球高度變低，因為每次推力測試的高度均為固定高度，進行推力測試的探針所推到的銲錫球體積變少，測得的剪力強度也會變低，所以三種試片的剪力強度由10次到50次迴銲後的剪力強度都是呈現下降趨勢。對Cu-5 μm /Ni-3 μm 試片而言， Ni_3Sn_4 的成長速率常數約為0.6519 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ ，另外估算鎳層的消耗速率常數約為0.1323 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ ；以同樣的方式估算Cu-2 μm /Ni-3 μm 試片， Ni_3Sn_4 的成長速率常數約為0.4317 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ ，另外估算鎳層的消耗速率常數約為0.1360 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ ；以同樣的方式估算Cu-0 μm /Ni-3 μm 試片， Ni_3Sn_4 的成長速率常數約為0.2280 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ ，另外估算鎳層的消耗速率常數約為0.0809 $\mu\text{m}/\text{min}^{1/2}$ 。

根據本文的研究結果可發現：在高溫儲存及多次迴銲測試下，三種試片，皆可以達到業界規範的標準內。但需注意本論文提供的實驗項目仍有部分可靠度及電遷移性質未做分析。

參考文獻

- [1] 黃章斌，「SnAg 鍍錫和不同厚度的電鍍 Ni/Cu UBM 之介面反應研究」，
國立交通大學材料科學與工程系所，碩士論文，1993
- [2] Electronic packaging program，<http://elearning.stut.edu.tw/teach/electron/>
- [3] 蘇宗麟，「Sn-3.5Ag/Ag 厚膜鍍錫球格陣列構裝介面反應研究」，國立
台灣大學材料科學與工程學研究所博士論文，2002
- [4] M.L. Mingos，“Packaging”，Electronic Materials Handbook，1，ASM Int.，
Mat. Park，Ohio，1989
- [5] D.P. Seraphim，R.C. Lasky and C-Y. Li，“Principle of Electronic Package”，
McGraw-Hill，New York，1993
- [6] 潘金平，「基板型半導體構裝市場及技術趨勢」，工業材料，151，pp.78-85.
1999
- [7] 孔令臣，「覆晶凸塊技術」，工業材料，139，pp.155，1998
- [8] 陳力俊，「微電子材料與製程」，中國材料科學學會，pp.405-409，2000
- [9] P. V. Zant，“Microchip Fabrication”，4th edition，The McGraw-Hill
Companies，Inc.，2000
- [10] 林瑋辰，「以電鍍製作鍍錫隆點之電性與材料反應行為研究」，國立
成功大學材料科學及工程學系，碩士論文，2003
- [11] J.H.Lau，Flip Chip Technologies，McGraw-Hill，New York，Chapter 3，
1996

- [12] 許坤賜，「電鍍參數對鉛錫龍點均勻性影響及可靠度性質分析」，國立成功大學，碩士論文，1999
- [13] 楊省樞，「覆晶新組裝技術」，工業材料 163 期，pp.162-167，2000
- [14] 呂宗興，「電子構裝技術的發展歷程」，工業材料 115 期，pp.49-53，1996
- [15] 楊省樞，李榮賢，「透析覆晶構裝」，工業材料 139 期，pp.147-154，1998
- [16] A.H. Charles，"Electronic Packaging and Interconnection Handbook"，2nd Edition，McGraw-Hill，New York，1997
- [17] 林光隆，「電子構裝覆晶接合鉛錫龍點材料及製程」，Chinese Journal of Materials Science，31，No.3，pp.153-159，1999
- [18] A. A. Liu，H. K. Kim，K. N. Tu，and P. A. "Totta: Spalling of Cu₆Sn₅ spheroids in the soldering reaction of eutectic SnPb on Cr/Cu/Au thin films" J. Appl. Phys. 80，pp.2774-2779，1996
- [19] C. Y. Liu，K. N. Tu，T. T. Sheng，C. H. Tung，D. R. Frear，P. Elenius，"Electron microscopy study of interfacial reaction between eutectic SnPb and Cu/Ni(V)/Al thin film metallization"，J. Appl. Phys. 87，pp.750-754，2000
- [20] J.W. Jang，D. R. Frear，T. Y. Lee，K. N. Tu，"Morphology of interfacial reaction reaction between lead-free solders and electroless Ni-P under bump metallization"，J. Appl. Phys. 88，pp.6359-6363，2000

- [21] C. S. Huang , J. G. Duh , Y. M. Chen , “Metallurgical Reaction of the Sn-3.5Ag Solder and Sn-37Pb Solder with Ni/Cu Under-Bump Metallization in a Flip-Chip Package” , Journal of Electronic Materials , Vol.32 , No.12 , 2003
- [22] 盧威華、王宗鼎、游善溥，「無鉛錒錫覆晶組裝技術之可靠性測試與驗證」，Annual Conference of Chinese Society for Material Science，2004
- [23] 盧威華、王宗鼎、樓百堯、蕭景文，「高密度覆晶組裝技術之可靠性測試與驗證」，Annual Conference of Chinese Society for Material Science，2003
- [24] Wong , C.P. , S.H. Shi and G. , “Jefferson High Performance Low-cost Underfills for Flip-Chip Applications” , IEEE 47th ECTC Proceedings , San Diego , CA. , 1997
- [25] 宋峻全，「無鉛覆晶構裝-材料特性分析與覆晶可靠度驗證」，國立屏東科技大學材料工程研究所，碩士論文，2006
- [26] 邱建嘉，「覆晶構裝疲勞壽命與無鉛錒料可靠度評估」，私立中原大學機械工程學系，碩士論文，2004
- [27] D.R. Flanders , E.G. Jacobs , R.F. Pinizzotto , “Activation Energies of Intermetallic Growth of Sn-Ag Eutectic Solder on Copper Substrates” , Journal of Electronic Materials , vol.26, No.7 , pp.883-887 , 1997
- [28] W. Yang and R. W. Messler , “Microstructure Evolution of Eutectic Sn-Ag

- Solder Joints” , Journal of Electronic Materials , 23 , pp.765-772 , 1994
- [29] Harada and R. Satoh , “Mechanical Characteristics of 96.5Sn/3.5Ag Solder in Microbonding” , IEEE Trans. on Comp. , Pac. and Manu. Tech. , 13 , 4 , pp.736-742 , 1990
- [30] P. Biocca , “Global Update on Lead-Free Solders” , SMT , June , pp. 64-67 , 1999
- [31] T. Laine-Ylijoki , H. Steen , A. Forsten , “Development and Validation of a Lead-Free Alloy for Solder Paste Applications” , IEEE Trans. on Comp. , Pac. and Manu. Tech. , Part C , 20 , pp.194-198 , 1997
- [32] V.I. Igoshev , J.I. Kleiman , D. Shangguan , S. Wong , U. Michon , “Fracture of Sn-3.5Ag Solder Alloy Under Creep” , Journal of Electronic Materials , vol.29 , No.12 , pp.1356-1361 , 2000
- [33] 賴玄金 , 「邁向 21 世紀之綠色電子產品國際會議紀要」 , 電子與材料 第 8 期 , pp. 111-115 , 2000
- [34] K. N. Tu , T. Y. Lee , J.W. Jang , D. R. Frear , K. Zeng , J. K. Kivilahti: “Wetting reaction versus solid state aging of eutectic SnPb on Cu” , J. Appl. Phys. , 89 , pp.4843-4849 , 2001
- [35] Robert E. Reed-Hill , Reza Abbaschian , “Physical Metallurgy Principles” , 3rd ed. , Florida Univ. Press , PWS publishing company , Boston , pp.118-120 , pp.532 , 1994

- [36] J. W. Yoon , S. W. Kim , S. B. Jung , “Interfacial reaction and mechanical properties of eutectic Sn-0.7Cu/Ni BGA solder joints during isothermal long-term aging. Journal of Alloy and Compounds” , 391 , pp.82-89 , 2005
- [37] T. H. Leng, G. Kirkpatrick, A. Tay, L. Li: Cr/Cu/Ni Underbump Metallization Study. Electronic Components and Technology Conference.
- [38] V. Kripesh , P. S. Teo , C. T. Chong , G. Vishwanadam , “Development of a lead free chip scale package for wireless applications” , Electronic Components and Technology Conference , pp.939-944 , 2001
- [39] W. S. Chai , M. Gupta , A. A. O. Tay , J. F. J. Caers , “Effect of gold layer thickness on the characteristics of flip-chip interconnects” , Electronics Packaging Technology Conference , 2002
- [40] R. J. Coyle , P. P. Solan , A. J. Serafino , S. A. Gahr , “The influence of room temperature aging on ball shear strength and microstructure of area array solder balls” , Electronic Components and Technology Conference , 2000
- [41] A. Sharif , M. N. Islam , C. Y. Chan , “Interfacial reactions of BGA Sn-3.5%Ag-0.5%Cu and Sn-3.5%Ag solder during high-temperature aging with Ni/Au metallization” , Materials Science and Engineering B , 113 , pp.184-189 , 2004
- [42] H. T. Lee , M. H. Chen , H. M. Jao , C. J. Hsu , “Effect of adding Sb on microstructure and adhesive strength of Sn-Ag solder joint” , J. Electronic Materials , 33 (9) , pp.1048-1054 , 2004

- [43] Chih-Tang Peng , Chia-Tai Kuo , Kuo-Ning Chiang , “Experimental Characterization and Mechanical Behavior Analysis on Intermetallic compounds of 96.5Sn-3.5Ag and 63Sn-37Pb Solder Bump with Ti-Cu-Ni UBM on Copper Chip” , Electronic Components and Technology Conference , Vol. 1 , pp.90-97 , 2004
- [44] A. M Gusak , K. N. Tu , “Theory of normal grain growth in normalized size space” , Acta Materialia , 51 , pp.3895-3904 , 2003
- [45] Robert E. Reed-Hill , Reza Abbaschian , “Physical Metallurgy Principles” , 3rd ed. , Florida Univ. Press , PWS publishing company, Boston , P185, pp.251 , 1994
- [46] Robert E. Reed-Hill , Reza Abbaschian , “Physical Metallurgy Principles” , 3rd ed. , Florida Univ. Press , PWS publishing company , Boston , pp.193 , 1994
- [47] A. M Gusak , K. N. Tu , “Kinetic theory of flux-driven ripening” , Physical Review B vol. 66 , Issue 11 , 115403 , 2002
- [48] 楊若薇 , 「三維積體電路封裝中錫 2.5 銀微凸塊的冶金反應之研究」 , 國立交通大學材料科學與工程系所 , 碩士論文 , 2010
- [49] C.M. Liu , C.E. Ho , W.T. Chen , C.R. Kao , “Reflow Soldering and Isothermal Solid-State Aging of Sn-Ag Eutectic Solder on Au/Ni Surface Finish” , Journal Electronic Materials , Vol.30 , No. 9 , pp.1152-1156 , 2001

- [50] J.Y. Park , C.W. Yang , J.S. Ha , C.U. Kim , E.J. Kwon , S.B. Jung , C.S. Kang , “Investigation of Interfacial Reaction Between Sn-Ag Eutectic Solder and Au/Ni/Cu/Ti Thin Film Metallization” , Journal Electronic Materials , Vol. 30 , No.9 , pp.1165-1170 , 2001
- [51] W.K. Choi , H.M. Lee , Journal of Electronic Materials , Vol.28 , pp.1251 , 1999
- [52] C.P. Chen and Y.A. Chang , “Diffusion in Ordered Alloys” , Ed. B. Fultz, R.W. Cahn, and D. Gupta, TMS, Warrendale , PA , pp.169 , 1993
- [53] G. Ghosh , “A Comparative Study of the Kinetics of Interfacial Reaction Between Eutectic Solders and Cu/Ni/Pd Metallization” , J. Electron. Mater. 29 (10) , pp.1182 , 2000
- [54] P. Nash, Bulletin of Alloy Phase Diagram, 6, pp.345, 1985.

