

國立交通大學

材料科學與工程學研究所

碩士論文

錫 2.3 銀微凸塊與銅金屬的冶金反應研究

Study of Metallurgical Reactions between Copper
and Sn_{2.3}Ag Microbumps

研究生：宋韋奇

指導教授：陳智博士

中華民國 100 年 6 月

錫 2.3 銀微凸塊與銅金屬的冶金反應研究

研究生：宋韋奇

指導教授：陳智教授

國立交通大學材料科學與工程學系研究所碩士班

摘要

由於封裝技術的進步，以微小接點來橋接晶片已是先進封裝的趨勢，而鉛錫接點的微縮所帶來微小尺度的問題，是很重要的議題。

本研究分析不同厚度的 Sn2.3Ag 鉛錫與銅金屬墊層反應的影響。在 260°C 定溫下，迴鉛 2 μ m、5 μ m、9 μ m 與 19 μ m 四種不同厚度的鉛錫，經過 1 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、20 分鐘與 30 分鐘的迴鉛時間，並用掃描式電子顯微鏡觀察量測 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物的大小。結果發現不同體積的鉛錫，對 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物生長沒有影響。

因為錫與銅金屬墊層反應生成介金屬化合物，使剩餘鉛錫內之銀濃度上升，增加片狀 Ag₃Sn 生成的可能。2 μ m 厚度的鉛錫，在迴鉛 2 分鐘看到大片 Ag₃Sn 析出，而在 5 μ m 厚度的鉛錫，在迴鉛 11 分鐘後，有 68% 的機率看到大片 Ag₃Sn 析出。經由理論預測剩餘鉛錫內之銀濃度上升到 3.5wt.% 的迴鉛時間，2 μ m 厚的鉛錫是 1.5 分鐘，5 μ m 厚的鉛錫是 10.2 分鐘，也十分符合觀察的結果。

而在 150°C 高溫儲存測試中，5 μ m、9 μ m 與 19 μ m 三種不同厚度的鉛錫，經過 100 小時、200 小時、500 小時與 1000 小時的高溫儲存時間後，最後量測發現不同鉛錫體積，對 Cu₆Sn₅ 與 Cu₃Sn 介金屬化合物的成長，並無影響。

Study of Metallurgical Reactions between Copper and Sn2.3Ag Microbumps

Graduate student: Wei-Chi Sung

Advisor: Chih Chen

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Due to the progress of packaging technology, microbumps has been adapted as the interconnect of advanced packaging. When the interconnect is shrinkage into microbump level, reliability become an important issue.

In this study, we study the metallurgical reaction between Cu under bump metallization (UBM) and solder with 5 μm , 9 μm , and 19 μm thickness at 260 $^{\circ}\text{C}$. The reflow time is 1 min, 5 min, 10min, 20min, and 30 min. Plan-view scanning electron microscope was employed to measure the diameter of the interfacial Cu_6Sn_5 intermetallic compounds (IMCs) after the selective removal of the un-reacted solder. It is found that the solder volume does not have a significant effect on the growth rate of the Cu_6Sn_5 IMCs.

Because the Sn in solder is gradually depleted during the solder reactions, the concentration of Ag in solder increase obviously in the microbumps. Therefore, large precipitation of Ag_3Sn may take place. We can observe large Ag_3Sn precipitation in 2 μm and 5 μm solder after 2 and 11 minutes reflow, respectively. The probability of observing a large Ag_3Sn IMC is shown that there is 68% chance of finding a large Ag_3Sn IMC in 11-min-reflowed sample for 5 μm solder. Theoretical calculation indicates that it takes 1.5 min reflow for 2 μm solder for Ag concentration to increase to 3.5wt.%; while it is 10.2 min for 5 μm solder, which agrees quite well with the

experiment observation.

For aging test at 150°C , we also measure the thickness of the IMCs and their growth rate. We found that the solder volume does not have a significant effect on the growth rate of Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn IMCs.



致謝

完成此篇論文，首先最要感謝的就是我的指導老師陳智教授，每次當研究遇到困難的時候，找老師討論，總會有新的解決辦法，而且整體研究的方向，老師總能夠有獨到的眼光，看到我看不到的事情，所以我才能很順利的完成這次的研究。

實驗室的大家也都很幫忙我，翔耀學長跟阿丸學長常常待在實驗室跟我討論實驗的事情，當我遇到瓶頸的時候，也都會給我很好的建議去突破它。以撒學長總是有許多新奇的實驗想法，增加我們做實驗的樂趣。Q毛、菜頭、寬寬哥跟筱芸學姐也都很幫忙我，當有新的推論想法的時候，都是請他們幫我檢視有無邏輯上的錯誤。還有佳凌學姐，每次我在電子顯微鏡或是 EDX 使用上有問題時，都是靠你幫忙解決的。謝謝朝俊帶來的音樂，總是那麼的振奮人心，還有勇伯的幫忙。再來就是可愛的學弟們，謝謝偉豪總是不厭其煩的幫我切試片、小莫跟小手在我忙不過來的時候，幫我分勞解憂、史丹利、玉龍、秉儒，謝謝你們。

還有要謝謝進興學長提供的試片，沒有這些試片，就沒有這篇論文，更不會有這樣的研究。

最後，我要感謝我的家人，有他們的支持與鼓勵，我才能順利的完成這篇論文，尤其我妹妹，當我算數據算到眼花的時候，很多時候都是請你幫忙補資料，沒有你的幫忙，就沒有這篇論文的數據，謝謝你。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
致謝.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 三維整合封裝技術.....	3
2.2 鐳錫的體積效應.....	5
2.3 錫鉛鐳錫與以錫為基底的無鉛鐳錫.....	7
2.4 錫銀鐳錫.....	9
第三章 實驗方法.....	11
3.1 試片結構.....	11
3.2 測試條件.....	13
3.3 試片製備.....	14
3.4 分析工具.....	15
第四章 結果與討論.....	16
4.1 試片結構確認.....	16
4.2 不同鐳錫體積在迴鐳測試下的影響.....	18



4.2.1 迴鍍測試下介金屬化合物的觀察	18
4.2.2 Cu_6Sn_5 介金屬化合物在不同鍍錫厚度的生長	18
4.3 錫銀鍍錫在迴鍍測試下片狀 Ag_3Sn 的生成	28
4.3.1 不同體積的錫銀鍍錫在迴鍍測試下 Ag_3Sn 的觀察	28
4.3.2 迴鍍測試下剩餘鍍錫內的銀濃度	29
4.4 不同鍍錫體積在高溫儲存測試下的影響	38
第五章 結論	46
參考文獻	48



圖目錄

圖 2.1.1：系統單晶片(SoC)、系統級封裝(SiP)、直通矽穿孔(TSV)三種技術的示意圖	4
圖 2.2.1：接點幾何結構的演變圖.....	6
圖 2.4.1：經過深度蝕刻後的片狀 Ag_3Sn 形貌	10
圖 2.4.2：片狀 Ag_3Sn 生成在高應力處導致接點產生裂縫.....	10
圖 4.1.1：迴鍍測試前的 SEI 側視影像 (a)2 μm 厚鍍錫 (b) 5 μm 厚鍍錫 (c) 9 μm 厚鍍錫 (d) 19 μm 厚鍍錫.....	17
圖 4.1.2：迴鍍測試前的 SEI 俯視影像 (a)2 μm 厚鍍錫 (b) 5 μm 厚鍍錫 (c) 9 μm 厚鍍錫 (d) 19 μm 厚鍍錫.....	17
圖 4.2.1：錫銅二元相圖	20
圖 4.2.2：錫銀鍍錫迴鍍 1 分鐘的 BEI 側視影像 (a) 5 μm 厚鍍錫 (b) 9 μm 厚鍍錫 (c) 19 μm 厚鍍錫	20
圖 4.2.3：錫銀鍍錫迴鍍 5 分鐘的 BEI 側視影像 (a) 5 μm 厚鍍錫 (b) 9 μm 厚鍍錫 (c) 19 μm 厚鍍錫	21
圖 4.2.4：錫銀鍍錫迴鍍 10 分鐘的 BEI 側視影像 (a) 5 μm 厚鍍錫 (b) 9 μm 厚鍍錫 (c) 19 μm 厚鍍錫.....	21
圖 4.2.5：錫銀鍍錫迴鍍 20 分鐘的 BEI 側視影像 (a) 5 μm 厚鍍錫 (b) 9 μm 厚鍍錫 (c) 19 μm 厚鍍錫.....	22
圖 4.2.6：錫銀鍍錫迴鍍 30 分鐘的 BEI 側視影像 (a) 5 μm 厚鍍錫 (b) 9 μm 厚鍍錫 (c) 19 μm 厚鍍錫.....	22
圖 4.2.7：錫銀鍍錫迴鍍 1 分鐘的 SEI 俯視影像 (a) 2 μm 厚鍍錫 (b) 5 μm 厚鍍錫 (c) 9 μm 厚鍍錫 (d) 19 μm 厚鍍錫	23

圖 4.2.8:錫銀鋅錫迴鍍 5 分鐘的 SEI 俯視影像 (a) 2 μ m 厚鋅錫 (b) 5 μ m 厚鋅錫 (c) 9 μ m 厚鋅錫 (d) 19 μ m 厚鋅錫	23
圖 4.2.9:錫銀鋅錫迴鍍 10 分鐘的 SEI 俯視影像 (a) 2 μ m 厚鋅錫 (b) 5 μ m 厚鋅錫 (c) 9 μ m 厚鋅錫 (d) 19 μ m 厚鋅錫	24
圖 4.2.10:錫銀鋅錫迴鍍 20 分鐘的 SEI 俯視影像 (a) 2 μ m 厚鋅錫 (b) 5 μ m 厚鋅錫 (c) 9 μ m 厚鋅錫 (d) 19 μ m 厚鋅錫	24
圖 4.2.11:錫銀鋅錫迴鍍 30 分鐘的 SEI 俯視影像 (a) 5 μ m 厚鋅錫 (b) 9 μ m 厚鋅錫 (c) 19 μ m 厚鋅錫 (2 μ m 厚鋅錫在迴鍍 20 分鐘後扇貝狀的 Cu ₆ Sn ₅ 晶粒不明顯, 故不觀察).....	25
圖 4.2.12: Cu ₆ Sn ₅ 平均晶粒半徑與迴鍍時間取常用對數作圖 (a) 2 μ m 厚鋅錫 (b) 5 μ m 厚鋅錫 (c) 9 μ m 厚鋅錫 (d) 19 μ m 厚鋅錫.....	26
圖 4.2.13: 不同鋅錫厚度之 Cu ₆ Sn ₅ 平均晶粒半徑對迴鍍時間的 $\frac{1}{3}$ 次方作圖	26
圖 4.3.1: 錫銀二元相圖	32
圖 4.3.2: 2 μ m 錫銀鋅錫在 1 分鐘迴鍍測試後的 SEI 俯視圖	32
圖 4.3.3: 2 μ m 錫銀鋅錫在 1 分鐘迴鍍測試後的側視 BEI 影像 (a) X1000 (b) X5000	33
圖 4.3.4: 5 μ m 錫銀鋅錫在 5 分鐘迴鍍測試後的俯視 SEM 影像.....	34
圖 4.3.5: 5 μ m 錫銀鋅錫在 10 分鐘迴鍍測試後的俯視 SEM 影像.....	34
圖 4.3.6: 5 μ m 錫銀鋅錫在 10 分鐘迴鍍測試後的側視 SEM 影像.....	35
圖 4.3.7: 5 μ m 錫銀鋅錫在不同迴鍍時間所觀察的片狀 Ag ₃ Sn 機率	35
圖 4.3.8: 2 μ m 厚鋅錫經迴鍍反應後剩餘鋅錫內銀濃度對迴鍍時間的關係.....	36
圖 4.3.9: 5 μ m 厚鋅錫經迴鍍反應後剩餘鋅錫內銀濃度對迴鍍時間的關係.....	36

圖 4.4.1: 錫銀鉛錫經高溫儲存 100 小時的 BEI 側視影像 (a) 5 μ m 厚鉛錫 (b) 9 μ m 厚鉛錫 (c) 19 μ m 厚鉛錫	40
圖 4.4.2: 錫銀鉛錫經高溫儲存 200 小時的 BEI 側視影像 (a) 5 μ m 厚鉛錫 (b) 9 μ m 厚鉛錫 (c) 19 μ m 厚鉛錫	40
圖 4.4.3: 錫銀鉛錫經高溫儲存 500 小時的 BEI 側視影像 (a) 5 μ m 厚鉛錫 (b) 9 μ m 厚鉛錫 (c) 19 μ m 厚鉛錫	41
圖 4.4.4 : 錫銀鉛錫經高溫儲存 1000 小時的 BEI 側視影像 (a) 5 μ m 厚鉛錫 (b) 9 μ m 厚鉛錫 (c) 19 μ m 厚鉛錫	41
圖 4.4.5 : Cu_6Sn_5 平均厚度與根號時間的關係圖 (a) 5 μ m 厚鉛錫 (b) 9 μ m 厚鉛錫 (c) 19 μ m 厚鉛錫	42
圖 4.4.6 : Cu_3Sn 平均厚度與根號時間的關係圖 (a) 5 μ m 厚鉛錫 (b) 9 μ m 厚鉛錫 (c) 19 μ m 厚鉛錫	43
圖 4.4.7 : 不同鉛錫厚度之 Cu_3Sn 平均厚度與根號時間的關係圖	43
圖 4.4.8 : Cu_6Sn_5 平均厚度與根號時間的關係圖(將異常點刪除) (a) 5 μ m 厚鉛錫 (b) 9 μ m 厚鉛錫 (c) 19 μ m 厚鉛錫	44
圖 4.4.9 : 不同鉛錫厚度之 Cu_6Sn_5 平均厚度與根號時間的關係圖(將異常點刪除)	44

表目錄

表 3.1.1：本研究各試片的結構及尺度	12
表 4.2.1：迴鍍時間與 Cu_6Sn_5 晶粒平均半徑的量測值 (a) $2\mu\text{m}$ 厚鍍錫 (b) $5\mu\text{m}$ 厚鍍錫 (c) $9\mu\text{m}$ 厚鍍錫 (d) $19\mu\text{m}$ 厚鍍錫	27
表 4.3.1： $5\mu\text{m}$ 厚鍍錫在不同迴鍍時間下觀察到片狀 Ag_3Sn 的機率	37
表 4.3.2：(8)及(11)式的相關參數值(*由於沒有 $\text{Sn}_{2.3}\text{Ag}$ 鍍錫的密度值，是故以 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 的密度值代替).....	37
表 4.4.1： $5\mu\text{m}$ 厚鍍錫介金屬化合物的平均厚度與固態反應時間的量測值 (a) Cu_6Sn_5 (b) Cu_3Sn	45
表 4.4.2： $9\mu\text{m}$ 厚鍍錫介金屬化合物的平均厚度與固態反應時間的量測值 (a) Cu_6Sn_5 (b) Cu_3Sn	45
表 4.4.3： $19\mu\text{m}$ 厚鍍錫介金屬化合物的平均厚度與固態反應時間的量測值 (a) Cu_6Sn_5 (b) Cu_3Sn	45



第一章 緒論

近年來由於摩爾定律(Moore's Law)面臨物理極限而受到挑戰，製程微縮已無法達到提升積體電路(Integrated Circuit, IC)的效能，在要求電子產品體積越趨輕薄短小的推動力之下，先進封裝正在發展一套三維積體電路堆疊整合技術(3D Integrated Circuit Stacking Technology)，試圖以打破平面的方式，解決晶片製程的極限問題。隨著封裝接點變小，鉅錫微凸塊(Microbump)在晶片之間扮演連結的角色，故探討鉅錫微凸塊的可靠度以及研究其內部反應變化是非常迫切的。

當先進封裝由覆晶(Flip-chip)製程開始演變為三維整合製程，封裝連結的凸塊也縮小到微凸塊的尺度，原先在覆晶鉅錫尺度下，鉅錫凸塊的體積遠大於鉅錫凸塊金屬墊層(Under Bump Metallization, UBM)，而在微凸塊的尺度下，鉅錫凸塊金屬墊層的體積已與鉅錫微凸塊差不多，甚至還遠遠大過微凸塊的體積。在這樣的結構下，以往所發生在覆晶封裝的鉅錫接點的行為是否還適用於現在的微凸塊接點，值得進一步來探討，也尚待一個完整的系統性研究。

傳統上，由於鉛在鉅錫內部有良好的物理、機械、化學和熱等等特性，電子封裝連接的材料一直以來都是使用鉛與錫混合的合金。近十年來，環保意識漸漸抬頭，人們明瞭鉛對人體的危害，2006年7月1日歐洲代表大會(European Congress)，遂禁止以鉛為基底的鉅錫消費性產品進入歐洲市場。在這強力的法律壓力下，以錫為基底的無鉛鉅錫開始被大家重視。而在以錫為基底的合金材料中，最常被使用的合金為：錫銅(Sn-Cu)合金、錫銀銅(Sn-Ag-Cu)合金以及錫銀(Sn-Ag)合金。錫銀銅因為是三元合金，在三者之中，是最穩定的合金，但是由於三元合金不易電鍍，在工業界電鍍量產的前提之下，不容易被採用。錫銀合金在機械性質方面有較良好的表現[1, 2]，是故工業界一般較常採用此一材料做為無鉛鉅錫的材料，而本研究也以錫銀鉅錫為研究主題。

然而，錫銀鉅錫雖然有著良好的機械性質，但是卻會析出片狀的 Ag_3Sn 介金屬化合物(Intermetallic Compound, IMC)，此一片狀結構極易產生應力集中，

而讓接點產生損壞。所以探討片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物在錫銀鉛錫生成的機制以及相關的影響參數，以提升鉛錫微凸塊的可靠度，是一項很重要的議題。

為避免片狀 Ag_3Sn 析出，一般使用低於共晶點銀濃度的錫銀鉛錫做為接點，而本研究採用錫 2.3 銀鉛錫。針對不同微凸塊的體積大小，做一系列的迴錫 (Reflow) 測試，並測量比較不同體積的微凸塊與介金屬化合物成長速率的關係。此外，特別針對錫銀鉛錫會析出片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物這部分，做了分析跟比較，包括冷卻速率以及鉛錫內部剩餘銀濃度的分析。最後，將鉛錫微凸塊進行高溫儲存測試 (High Temperature Storage, HTS)，分析鉛錫微凸塊與金屬墊層的冶金反應。比較在微凸塊尺度下，是否與覆晶封裝尺度下的冶金反應行為有所差異。



第二章 文獻回顧

2.1 三維整合封裝技術(3D IC Packaging Technology)

三維封裝技術在很早之前就被提出來，因為相較於傳統的二維封裝技術，三維封裝有著許多有著許多突破性的優勢，Ladani [3]針對三維封裝整理出了以下的好處：1.在相同體積下有更高密度的接點數。2.可以整合異質元件於單一封裝上。3.利用垂直連結取代二維冗長的連結以提升效能。4.系統整合帶來並行處理的效果。5.低功率消耗。6.降低成本。而現今在半導體製造端，利用三維整合概念所採取的技術為系統單晶片(System on Chip, SOC)，所謂的系統單晶片，概念上是將電子系統高度整合在一個晶片上，是故一個晶片就等於一個系統，這樣的做法，展現了將許多異質電路整合成一個晶片，並可以達到效能提升的作用。另外，在半導體封裝端，是採取系統級封裝(System in Package, SIP)的方式，利用引腳連結各層元件，來整合不同類型的元件以及電路晶片於一個封裝體中，此種封裝技術，可以建構比以前更完整複雜的電子系統，提升整體的效能。不過 Jang 等人[4]認為引腳連結的技術無法達到高效能，而且元件體積縮減有一定的極限以及在高頻下會變壞等不好的特性，因此有新的三維整合封裝連結技術被提出來，利用晶片間的垂直連結整合方式，這種直通矽穿孔(Trough-Silicon Via, TSV)的技術可以提供極好的電性表現，以更低的成本有效提高系統的整合度與效能。Xu 等人[5]提到，比較直通矽穿孔的連結與現在成熟的連結技術，例如：打線接合(Wire Bonding)、覆晶封裝(Filp Chip)等，矽穿孔可以有更小的接點及更小的熱應力，也就是說可以減少延遲效應及損失，達到快速應答的效果。Patti [6] 認為三維整合封裝技術是積體電路未來可以延續摩爾定律的希望，因為此技術在縮小連結點及導線的同時，不用縮減電晶體的大小。半導體製造聯盟負責三維積體電路的專案經理 S. Vitkavage 提到，當電阻電容持續縮小使得二維連結的成本變高，三維連結能取代二維連結並且提升成本效益。系統單晶片、系統級封裝、直通矽穿孔的示意圖如圖 2.1.1 所示。

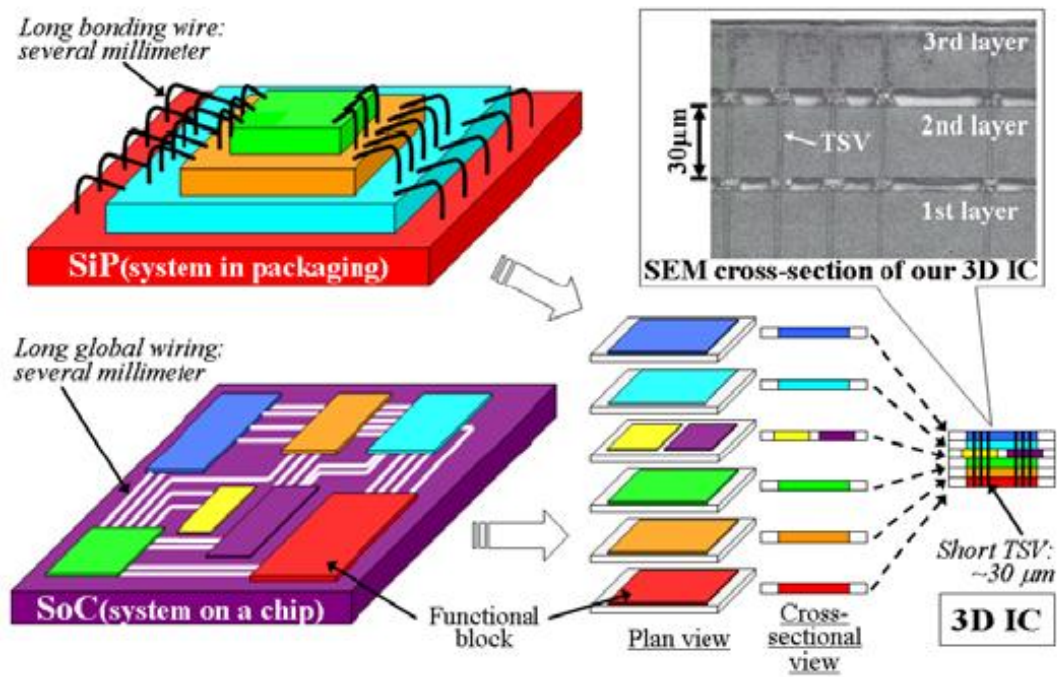


圖 2.1.1 系統單晶片(SoC)、系統級封裝(SiP)、直通矽穿孔(TSV)三種技術的示意圖[7]。

2.2 鉛錫的體積效應

由於直通矽穿孔技術已經是三維封裝發展的趨勢，此技術可以大幅減短連結的距離並提供極小的連結點。連結點的減縮從錫球陣列封裝 (Ball Grid Array, BGA) 錫球直徑 $250\mu\text{m}$ 間距 $500\mu\text{m}$ ，到微凸塊鉛錫錫球直徑 $30\mu\text{m}$ 間距 $60\mu\text{m}$ ，接點的流變示意圖如圖 2.2.1 所示。因為鉛錫的體積變小了，在接點處的微結構及反應就變得十分重要，Choi 等人[8]在直徑 $889\mu\text{m}$ 的銅球上，分別鍍上 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 厚的錫並在 250°C 下做反應，經過 10 分鐘的反應，發現錫 $10\mu\text{m}$ 厚所生成介金屬化合物 (Inter Metallic Compounds, IMCs) 的厚度是錫 $40\mu\text{m}$ 厚的 3 倍，因為體積較小的錫可以在較短的時間達到銅濃度的飽和，導致介金屬化合物有較快的生長速度。Huebner 等人[9]也提到體積小鉛錫內部的銅含量易到達飽和，因此會加速介金屬化合物的形成，而針對鉛錫的體積縮減，認為會產生兩點重要的現象：1. 在鉛錫與基板間介金屬化合物的成長變得很重要。2. 相對於鉛錫的體積，介金屬化合物的體積變得更為顯著。而 Islam 等人[10]使用 $\text{Sn}3.5\text{Ag}0.5\text{Cu}$ 鉛錫針對不同鉛錫體積與銅墊層做了研究，發現鉛錫內介金屬化合物的平均厚度，在鉛錫體積較小的比在鉛錫體積較大的來得厚，所以認為鉛錫與銅電層的接觸面積對鉛錫體積的比越大，其介金屬化合物的形成速率越快。然而，Salam 等人[11]在研究不同體積的 Sn-Ag-Cu 鉛錫與銅在 120°C 下的熱時效 (Thermo Aging) 反應，發現到增加鉛錫的體積，對於介金屬化合物生長的速率並無顯著的影響。

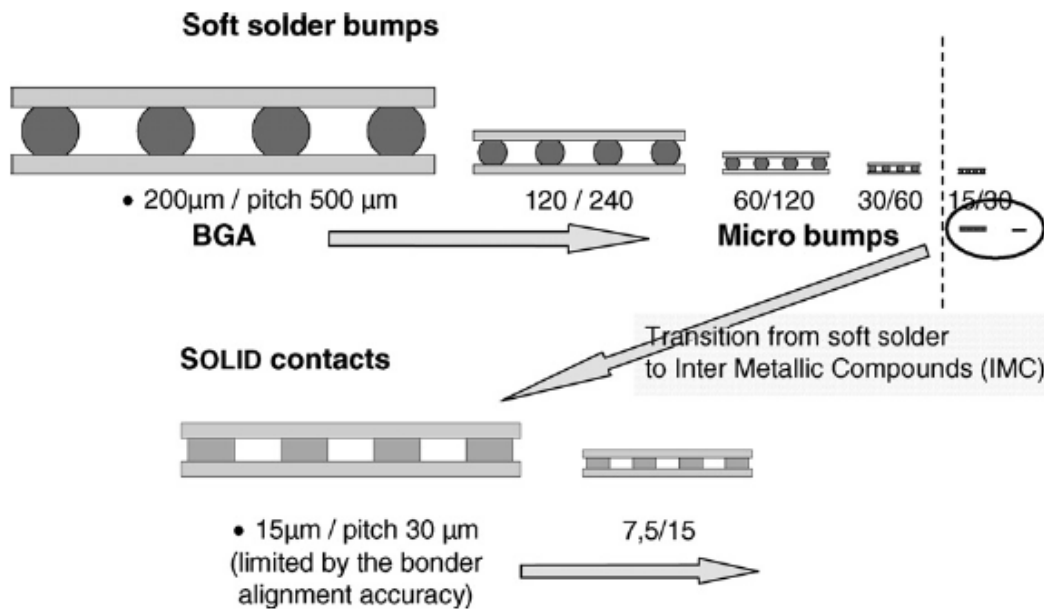


圖 2.2.1 接點幾何結構的演變圖[9]。



2.3 錫鉛銲錫與以錫為基底的無鉛銲錫

錫鉛銲錫很早就被採用當作接點的材料，因為在銲錫內部添加鉛有許多的好處，Tu[12]在 *Solder Joint Technology* 一書中提到，在一般共晶錫鉛與銅墊層的反應中，銲錫內部的鉛，並不會參與錫與銅的反應，此外，添加鉛到銲錫內部可以降低熔點、使合金變得較軟、增加銲錫的延展性，而且共晶錫鉛不會有錫晶鬚(Tin Whisker)的生長問題。再加上，鉛是一個容易取得，在成本上也相對比較便宜的元素，因此，鉛被添加在銲錫內部很受歡迎。不過，近年來，由於環保意識的抬頭，人們也開始了解到鉛對人體的危害之後，以錫為基底的無鉛銲錫開始被重視，尤其在許多國家立法禁止含鉛的產品之後，無鉛銲錫儼然成為接點發展的重點。針對錫鉛銲錫對環境以及相關的立法規定，Tu 與 Zeng[13]在文章中有提到美國在 2001 年就有四個與反鉛相關的待審法案，歐盟針對廢電子電機設備(The Waste from Electrical and Electronic Equipment, WEEE)發布了在 2008 年一月後，禁止所有電子產品含鉛的指令，而日本雖然沒有相關的法令禁止，但是各大公司早在 2001 年以前，就對他們的消費產品做出無鉛的承諾，由於市場調查發現消費者相較於含鉛產品，比較喜歡無鉛的產品，這也成為無鉛研究的驅動力。此外，在非環境方面，錫鉛銲錫內部有微量的 ^{210}Pb 同位素，他會衰變為 ^{206}Pb ，而在衰變的過程中，他會轉變為 Bi 與 α 粒子，當 α 粒子穿進電子元件時，會使得元件累積電荷，改變儲存的資料而產生錯誤，即所謂的軟錯誤(Soft Error)。Abteu 與 Selvaduray[2]整理並簡述純錫以及一些常見以錫為基底的二元系統：

1. 純錫(Sn)：藉由助銲劑，錫可以與許多基板有良好的潤濕性，讓他成為電子應用中，銲錫合金的主要成分，錫的熔點是 231°C ，而錫在固態下有兩種不同的晶體結構，一個為 β 錫，為體心正方晶體(Body-centered Tetragonal, BCT)，在室溫下是穩定相，另一個為 α 錫，為鑽石立方晶體(Diamond Cubic)，在 13°C 以下為熱力學穩定相，所以在低溫下，錫會因為相轉換而產生錫瘟(Tin Pest)，由金屬變成灰色的粉末。由於 β 錫是一個非等向性的結構，錫的熱膨

脹也是非等向性，當受到熱應力時，會導致晶界產生裂縫，這個現象在多晶的錫中也很明顯。此外，純錫很容易有錫晶鬚的生長，錫晶鬚雖然不會對錫的銲接及覆蓋產生影響，但卻會造成電路的短路。

2. 錫鋅(Sn-Zn)系統：共晶錫鋅的成分為 Sn-9w.t%Zn，其熔點為 198°C，相對於其他無鉛銲錫，為最接近共晶錫鉛的熔點，不過在共晶錫鉛銲錫中，鉛不與銅反應，但是在共晶錫鋅銲錫裡，錫與鋅都會與銅反應，產生介金屬化合物。
3. 錫銅(Sn-Cu)系統：共晶錫銅的成分為 Sn-0.7w.t%Cu，其熔點為 227°C，雖然還有銅的成分，不過此合金的錫含量非常高，因此很容易生成錫晶鬚或是發生 α 錫的相轉換。
4. 錫鈹(Sn-Bi)系統：共晶錫鈹的成分為 42Sn-58Bi，其熔點為 139°C，有研究發現在徐冷的時候在共晶錫鈹接點會有裂縫，由於徐冷會產生較大的晶粒，在銲錫內部的錫會沿著這些大晶粒的晶界析出，而發生裂縫，此現象在急冷的時候沒被發現到。
5. 錫銀(Sn-Ag)系統：共晶錫銀的成分為 Sn-3.5Ag，其熔點為 221°C，其微結構為錫與薄片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物的生成。McCormack 等人[14]的研究指出，加入 1wt.%的鋅可以讓錫與銀兩相更細更均勻的分布，因為鋅可以抑制大塊樹枝球狀(Dendritic Globules)錫的形成，讓 Ag_3Sn 均勻的散布在銲錫中。
6. 錫銦(Sn-In)系統：由於熔點較低，錫銦銲錫被用來做為表面接著技術(Surface Mount Technology, SMT)的應用，共晶錫銦的成分為 Sn-49.1In，其熔點為 117°C，而在表面接著技術的應用上，最常用的成分為 Sn-48In。

2.4 錫銀鐳錫

在反鉛的潮流下，有許多無鉛鐳錫合金被提出來，而主要的幾種以錫為基底的二元合金，已在第三節簡述。其中，錫銀鐳錫在諸多無鉛鐳錫中，擁有最高的強度，這是由於錫與銀會形成微小的 Ag_3Sn 介金屬化合物粒子，分散在鐳錫內部，達到分散強化的效果。Tomlinson 與 Fullylove[1]對許多以錫為基底的無鉛鐳錫做強度的比較，結果顯示錫銀合金相較於其他無鉛鐳錫合金，有較高的強度。Abteew 與 Selvaduray[2]整理了許多無鉛鐳錫與共晶錫鉛的特性比較，在潤濕角以及表面能方面，錫銀合金雖然沒有共晶錫鉛好，但是在無鉛鐳錫中，算是十分良好的材料，而在疲勞測試方面，結果發現含有錫的鐳錫有良好的疲勞性質，除了比共晶錫鉛好，也遠比錫銅合金好。在抗腐蝕方面，錫銀鐳錫也有良好的特性。然而，Tu[12]在 Solder Joint Technology 一書中提到，由於錫是體心正方的晶體結構，所以它的機械及電性是非等向性，此外，原子在錫的 c 軸有較快的擴散速度，因此這會導致介金屬化合物非均質的生成，特別是 Ag_3Sn 。如果從側向觀察共晶錫銀的鐳錫接點，會發現 Ag_3Sn 是呈現長針狀，但是如果將鐳錫用蝕刻液去除後，會發現 Ag_3Sn 是一個片狀的結構，如圖 2.4.1 所示。Zeng 與 Tu[15]提到，如果片狀 Ag_3Sn 在像是鐳錫與 UBM 的高應力角落區形成，會形成裂縫並沿著 Ag_3Sn 與鐳錫的介面傳播，如圖 2.4.2 所示。Yang[16]認為銀在鐳錫中的濃度超過 3.5wt.% 開始會出現片狀 Ag_3Sn 的析出，因此利用 $\text{Ag}_{2.5}\text{Sn}$ 鐳錫與鎳銅鐳錫凸塊金屬墊層作一系列的研究，並針對鐳錫內部銀的濃度與片狀 Ag_3Sn 出現的機率做了一個整理。由此可見，錫銀合金擁有許多良好的特性，但是片狀 Ag_3Sn 的析出，的確是一個很重要的議題。

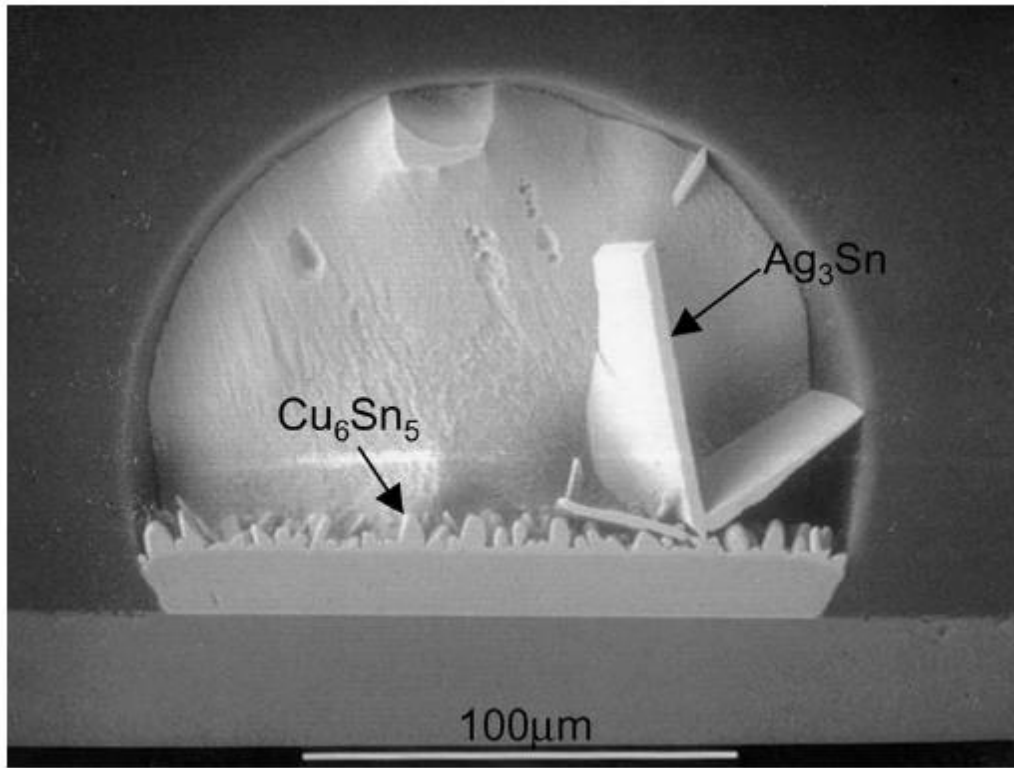


圖 2.4.1 經過深度蝕刻後的片狀 Ag_3Sn 形貌[15]。

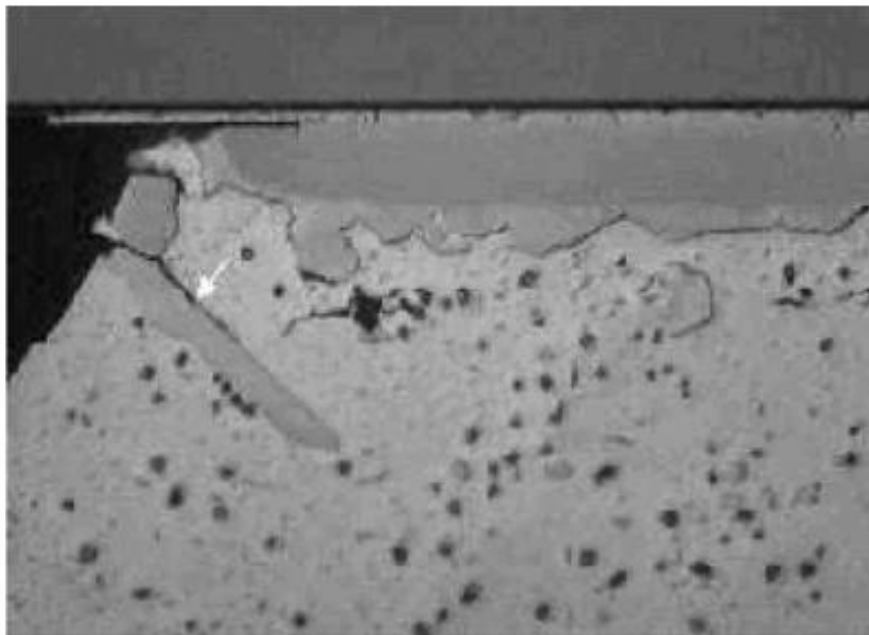


圖 2.4.2 片狀 Ag_3Sn 生成在高應力處導致接點產生裂縫[15]。

第三章 實驗方法

3.1 試片結構

本研究所使用的試片，其錒錫凸塊金屬墊層為電鍍銅金屬，為了避免銅金屬在反應時擴散到矽晶片裡面，因此在銅金屬與矽晶圓之間，濺鍍了一層薄薄的鈦金屬(厚度約 1000 \AA)，做為擴散的阻擋層(Diffusion Barrier)，而這層鈦金屬，亦可做為與銅金屬的黏結層(Adhesion Layer)，此外，為使電鍍銅金屬與鈦金屬有良好的接著，在電鍍之前，先在鈦金屬上，濺鍍了一層薄薄的銅(厚度約 2000 \AA)作為電鍍晶種層(Electroplating Seed Layer)，以利之後的銅電鍍。電鍍銅的厚度有兩種，分別為： $5\mu\text{m}$ 與 $20\mu\text{m}$ 。而錒銀錒錫亦是以電鍍的方式鍍在凸塊金屬墊層上，錒銀合金的成分為 Sn-2.3wt.%Ag，錒錒的高度有四種，分別為： $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 與 $19\mu\text{m}$ 。所有試片結構整理於表 3.1.1 中。本實驗錒錒的間距(Pitch)為 $200\mu\text{m}$ ，錒錒凸塊金屬墊層的直徑為 $100\mu\text{m}$ 。



表 3.1.1 本研究各試片的結構及尺度。

錫銀鋅錫厚度(μm)	2	5	9	19
銅墊層厚度(μm)	5	20	20	20

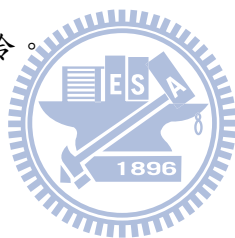


3.2 測試條件

本研究對試片進行兩種不同的測試，分別為迴鍍測試以及高溫儲存測試。

在迴鍍測試中，以加熱板(Hot Plate)做為熱源，做定溫的液態反應，反應的溫度為 260°C，為確保反應的溫度一致，在將試片反應前，待加熱板溫度穩定之後，會先用熱電偶溫度量測儀(Thermocouple)，確認加熱板上的溫度為欲反應的溫度，而迴鍍的時間為試片放置在定溫加熱板的時間。待反應時間到之後，試片會用兩種不同的冷卻方式處理：一種為放在室溫下空冷(冷卻速率約為 5°C/s)、一種為放在加熱板徐冷(冷卻速率約為 0.15°C/s)。

在高溫儲存測試中，使用烘箱作定溫的固態反應，而測試的溫度為 150°C，待烘箱內部的溫度穩定之後，一樣使用熱電偶溫度量測儀確保烘箱內部溫度，然後再將試片放入烘箱內，而反應的時間即為試片在烘箱內部的時間，等反應結束後，再將試片放置在室溫下空冷。



3.3 試片製備

經過反應的試片，會分別從側視及俯視觀測，以利觀察及量測介金屬化合物的厚度、形貌、成長。

在觀測試片側視的部分，首先將試片泡入專用於金相切片的冷鑲埋液中，以利之後的研磨，待冷鑲埋液硬化後，分別用不同號數的砂紙研磨到欲觀察的鉛錫位置，再用氧化鋁粉(Aluminum Oxide Suspension)進行表面的拋光處理，為使介金屬化合物的表面更加容易觀察，拋光處理最後，會加入 pH:9.8 的矽酸膠 (Colloidal Silica)微腐蝕液，將鉛錫稍加蝕刻，露出介金屬化合物的表面。

在觀測試片的俯視部分，直接將試片浸泡到硝酸(HNO_3):醋酸(CH_3COOH):甘油($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$)=1:1:1 的溶液中，待蝕刻完成後，將試片放入清水並在超音波震盪機(Ultrasonic Cleaner)清洗試片表面。由於上述蝕刻液的蝕刻具有選擇性，對鉛錫蝕刻的速率大於介金屬化合物的速率，因此，可以將未反應的鉛錫除去，以利介金屬化合物形貌的觀測。



3.4 分析工具

在觀察介金屬化合物的部分，本研究使用光學金相顯微鏡先觀察其表面的形貌，但是由於光學顯微鏡的景深不是很大，往往無法將整顆鉛錫內部的形貌顯現出來，是故，經由光學顯微鏡觀察完的試片，會再放入電子顯微鏡做觀察。本實驗所使用的電子顯微鏡為熱場發式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)，廠牌為日本電子光學株式會社(Japan Electron Optics Laboratory, JEOL)，型號為：JEOL_JSM-6500F，場發射電子槍。由於二次電子(Secondary Electron)產生的數量，會受到試片表面起伏的影響，因此，藉由二次電子影像，可以很清楚的呈現整顆鉛錫的表面形貌。此外，因為在鉛錫反應的過程中，不只產生一種介金屬化合物，為了能夠比較清楚的分辨介金屬化合物的分布，背相散射電子影像(Backscatter Electron Image ,BEI)被採取做為觀測的影像，因為背相散射電子產生的數量，會因不同元素的差異而有影響。

在觀察完鉛錫表面的形貌之後，本研究利用 X 光能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)做特定區域的成分分析。而 X 光能量散佈分析儀可以提供半定性半定量，線掃描以及面掃描的分析。

第四章 結果與討論

4.1 試片結構確認

在將試片進行反應之前，針對這四種不同結構的試片，從側面磨開觀察其形貌，以確認製作出來的結構與預期是一致。由於試片電鍍完成之後，有先做了一次的迴鍍，因此，鍍錫呈現半球狀，在銅金屬電層與鍍錫之間，有一層介金屬化合物。圖 4.1.1 為四種不同試片反應前的側視圖，而圖 4.1.2 為四種不同試片反應前的俯視圖。



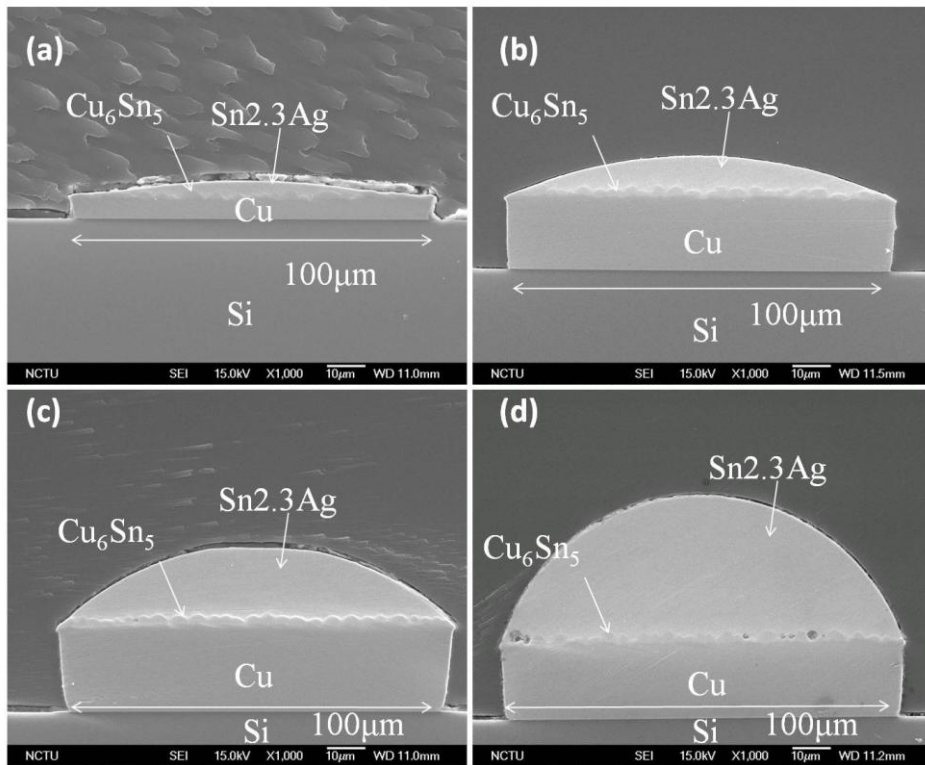


圖 4.1.1 迴錫測試前的 SEM 側視影像 (a) 2 μm (b) 5 μm (c) 9 μm (d) 19 μm 厚鉛錫。

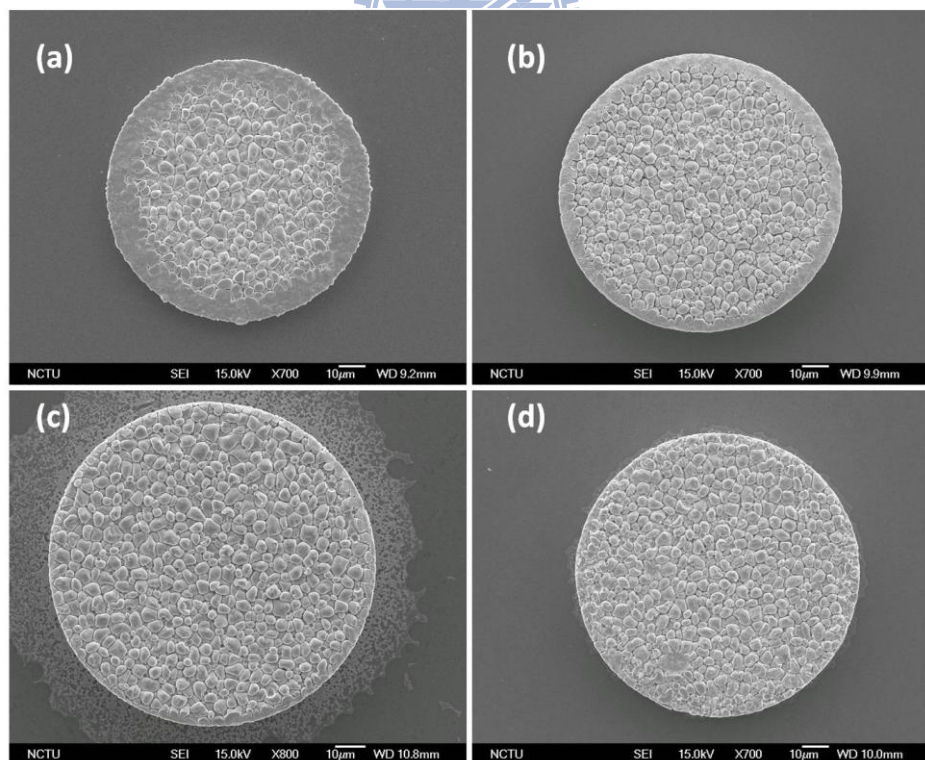


圖 4.1.2 迴錫測試前的 SEM 俯視影像 (a) 2 μm (b) 5 μm (c) 9 μm (d) 19 μm 厚鉛錫。

4.2 不同鍍錫體積在迴鍍測試下的影響

4.2.1 迴鍍測試下介金屬化合物的觀察

在錫銀鍍錫與銅墊層的迴鍍測試下，由圖 4.2.1 的錫銅相圖可知，會生成 Cu_6Sn_5 (η 相)以及 Cu_3Sn (ϵ 相)兩種介金屬化合物。5、9 與 $19\mu\text{m}$ 三種不同厚度的錫銀鍍錫分別進行 1、5、10、20 與 30 分鐘的迴鍍實驗，並放置在室溫中空冷。圖 4.2.2 到 4.2.6 為從側面磨開觀察不同厚度鍍錫，在不同迴鍍時間下的 BEI，從圖中可以看到有兩層介金屬化合物在鍍錫與銅金屬的介面上，用 EDX 鑑定之後，可以知道上面為 Cu_6Sn_5 ，而下面為 Cu_3Sn ，經由觀察可以發現，在液態的迴鍍反應下， Cu_6Sn_5 介金屬化合物是呈現扇貝狀(Scallop)的形貌，而 Cu_3Sn 介金屬化合物則是呈現層狀(Layer)的形貌。

Cu_6Sn_5 介金屬化合物在鍍錫液態反應時之所以呈現扇貝狀形貌，是由於 Cu_6Sn_5 介金屬化合物與液態鍍錫之間的界面能最低，所以 Cu_6Sn_5 會傾向與液態鍍錫有最大的表面積，是故會呈現扇貝狀[17]。而且在液態反應下 Cu_6Sn_5 不會與鄰近的晶粒聯起來，以降低界面能，是故，在液態反應下， Cu_6Sn_5 的只能藉由熟化(Ripening)，也就是晶粒大吃小的方式來長大。

由於從側面磨開去觀察鍍錫的數量有限，如果要觀察介金屬化合物的生長，大量的觀察比較能夠代表整個成長的趨勢，而且經由俯面的觀察，可以看到整個鍍錫與銅金屬反應後的全貌。圖 4.2.7 到 4.2.11 為經由蝕刻液蝕刻後的俯面觀察，可以看到扇貝狀的 Cu_6Sn_5 經過長時間迴鍍後，晶粒越長越大。

4.2.2 Cu_6Sn_5 介金屬化合物在不同鍍錫厚度的生長

由於在液態反應下， Cu_6Sn_5 是扇貝狀的形貌，而且隨著迴鍍時間越長，晶粒長的越大並且數量越少，由此可知， Cu_6Sn_5 的成長主要是 Ripening 反應主導。而在 Ripening 主導下， Cu_6Sn_5 的平均半徑成長與時間的 $\frac{1}{3}$ 次方成正比[18]。假設反應的總表面積固定，扇貝狀 Cu_6Sn_5 的總體積隨著成長變大，而 Cu_6Sn_5 的晶粒

為半球形，根據 Flux-driven Ripening Theory[19]可以解釋及預測 Cu_6Sn_5 的生長。並且由上述理論，可以得到以下的等式：

$$\langle r \rangle = 0.913(kt)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

$\langle r \rangle$ 是 Cu_6Sn_5 晶粒的平均半徑，k 為成長速率常數，t 為迴鋅的時間

根據 4.1 及 4.2.1 裡俯面觀察的圖，利用軟體 Image J 來量測 Cu_6Sn_5 每一顆晶粒的面積，並如同 Flux-driven Ripening Theory 假設 Cu_6Sn_5 的晶粒為半球形，可以算出每一顆晶粒的半徑，最後會得到在特定迴鋅時間下 Cu_6Sn_5 晶粒的平均半徑，茲將 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 與 $19\mu\text{m}$ 不同厚度的鋅錫，其迴鋅時間與 Cu_6Sn_5 晶粒平均半徑的關係列於表 4.2.1，根據以上的數據，可以畫出 Cu_6Sn_5 晶粒平均半徑與迴鋅時間的關係圖。圖 4.2.12 為 Cu_6Sn_5 晶粒平均半徑與迴鋅時間各取常用對數後作圖，圖中的直線為對所有資料點作線性迴歸之後的趨勢線，所得到的趨勢線公式列於資料旁，公式中的常數項可以利用(1)式來回推 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的成長速率常數，此外，由線性迴歸公式中的斜率，可以得知時間的次方項。由圖 4.2.12 看出時間的次方項介在 0.5 到 0.33 之間，換句話說， Cu_6Sn_5 介金屬化合物的成長機制是擴散控制與熟化兩種方式，在相互影響的。

經由計算，鋅錫 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 與 $19\mu\text{m}$ 所得到 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的成長速率常數依序為： $15 \mu\text{m}^3/\text{min}$ 、 $14.5 \mu\text{m}^3/\text{min}$ 、 $14.2 \mu\text{m}^3/\text{min}$ 與 $12 \mu\text{m}^3/\text{min}$ 。由以上的數據，可以發現到當鋅錫逐漸變小，其 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的成長速率會稍微變快。有研究指出，體積較小的鋅錫其介金屬化合物生長的速率較體積大的鋅錫來得快，因為體積較小的鋅錫內部的銅濃度比較快達到飽和，這些銅原子會析出在已經形成的介金屬化合物上，因此形成較厚的介金屬化合物層[8-10]。不過將 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 與 $19\mu\text{m}$ 四種厚度的鋅錫其 Cu_6Sn_5 晶粒平均半徑對時間的 $\frac{1}{3}$ 次方做圖，可以得到圖 4.2.13，由圖中可以看出，所有的資料點都包含在誤差值內，因此，可以得到，不同厚度的鋅錫，對 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的成長並沒有影響。也許觀察更厚的鋅錫來作對照，可以看出體積效應。

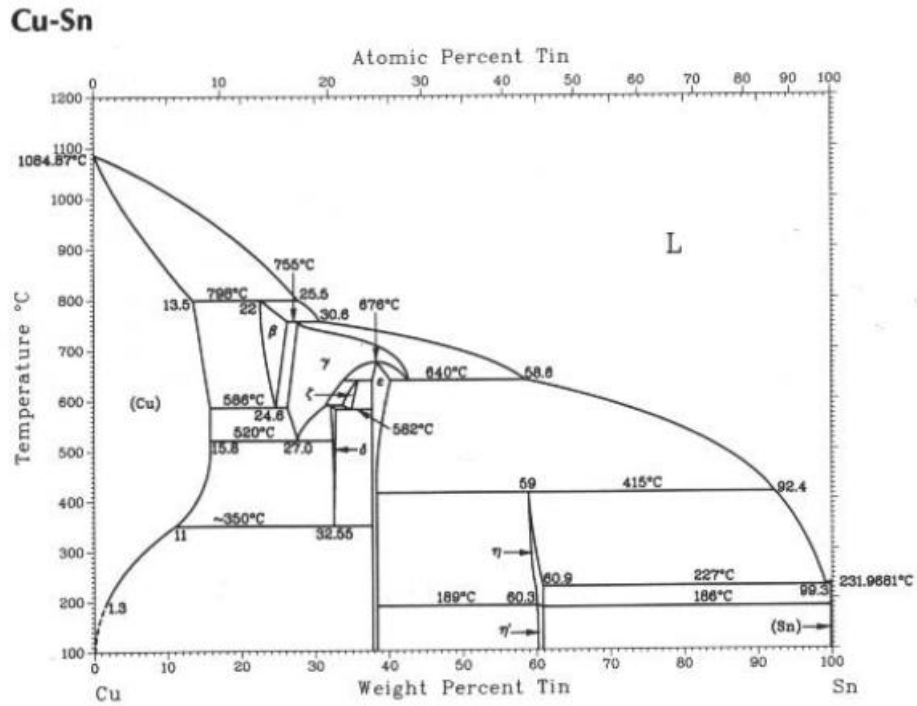


圖 4.2.1 錫銅二元相圖[20]。

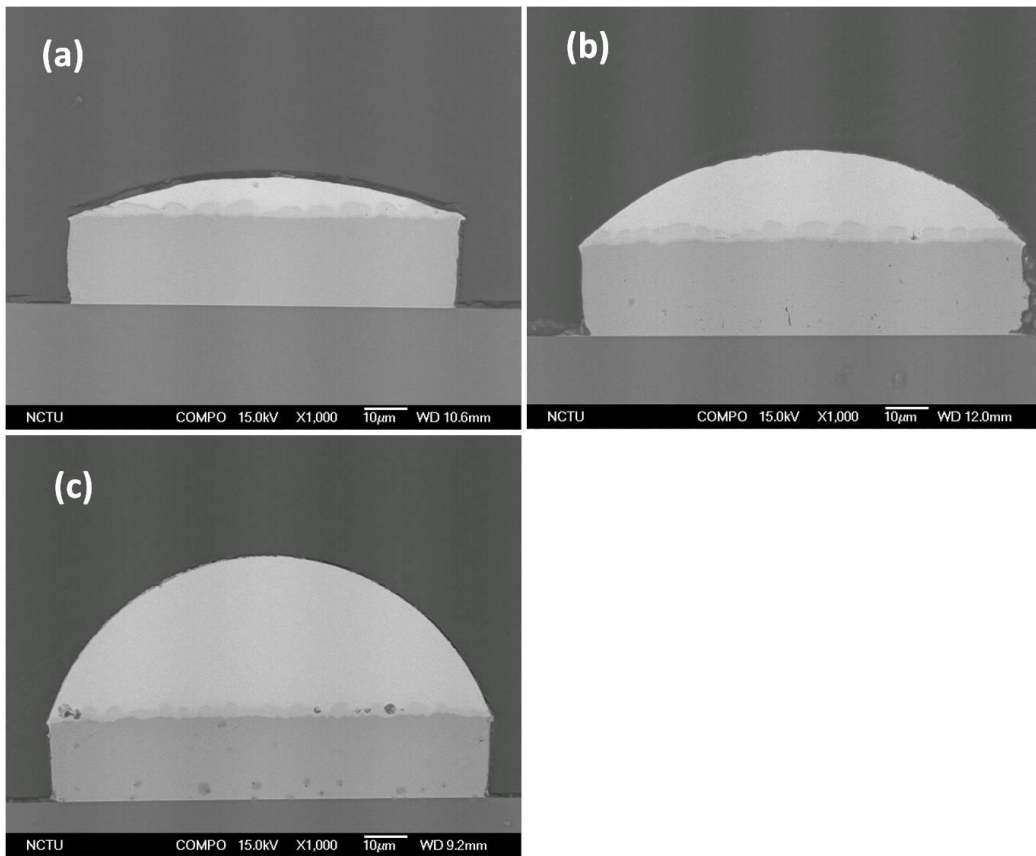


圖 4.2.2 錫銀鉛錫迴鉛 1 分鐘的 SEM 側視影像 (a) 5 μ m (b) 9 μ m (c) 19 μ m 厚鉛錫。

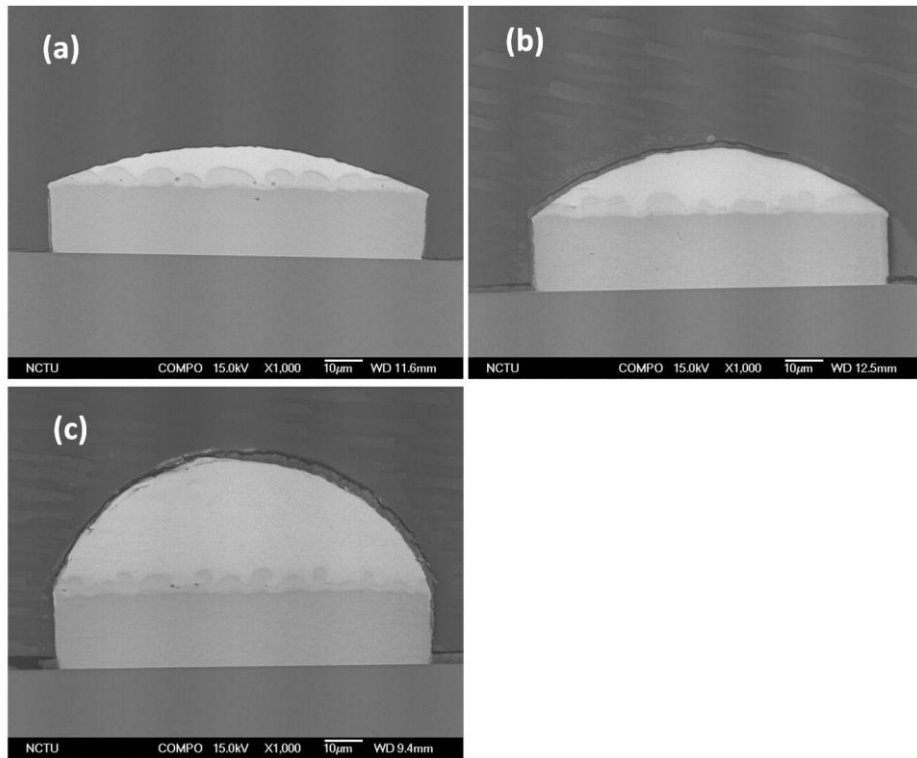


圖 4.2.3 錫銀鉛錫迴鉛 5 分鐘的 SEM 側視影像 (a) 5μm (b) 9μm (c) 19μm 厚鉛錫。

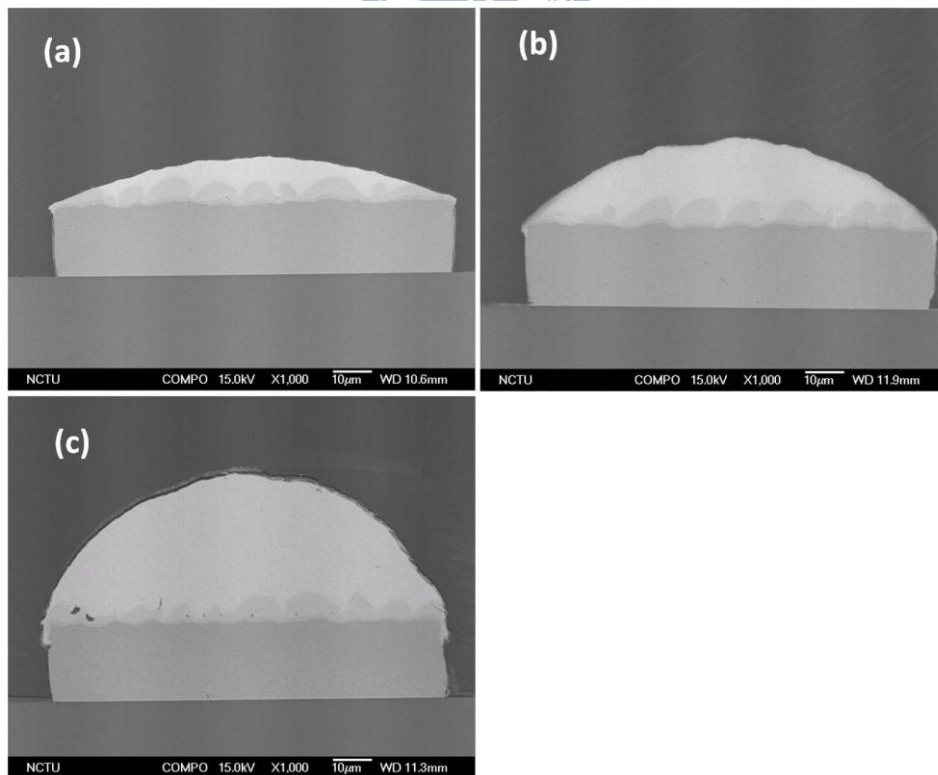


圖 4.2.4 錫銀鉛錫迴鉛 10 分鐘的 SEM 側視影像 (a) 5μm (b) 9μm (c) 19μm 厚鉛錫。

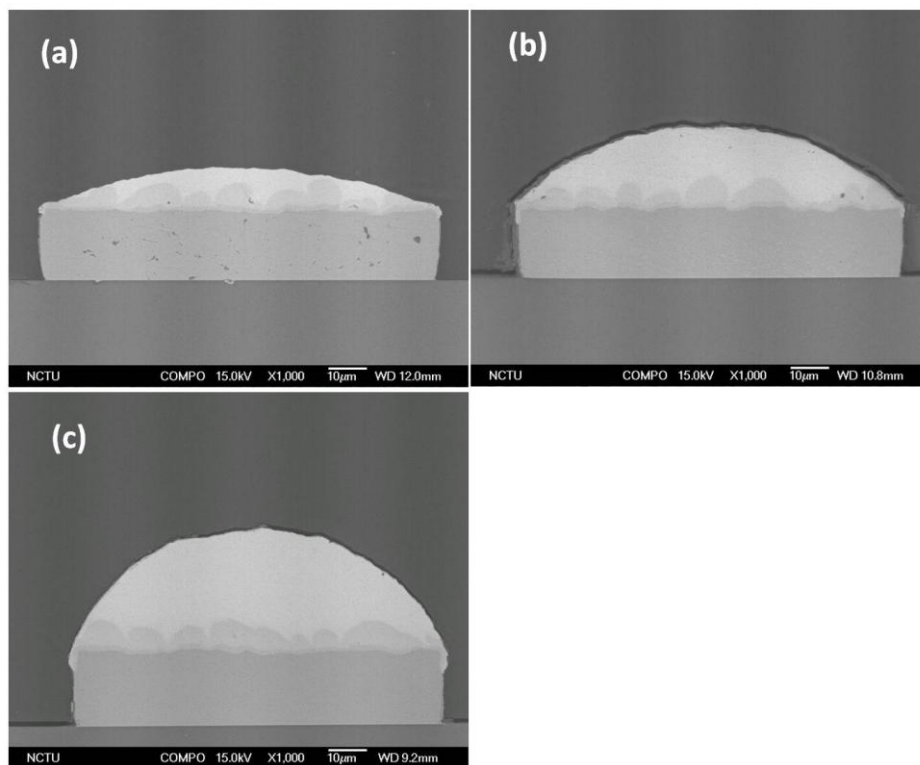


圖 4.2.5 錫銀鉍錫迴鉍 20 分鐘的 SEM 側視影像 (a) 5 μ m (b) 9 μ m (c) 19 μ m 厚鉍錫。

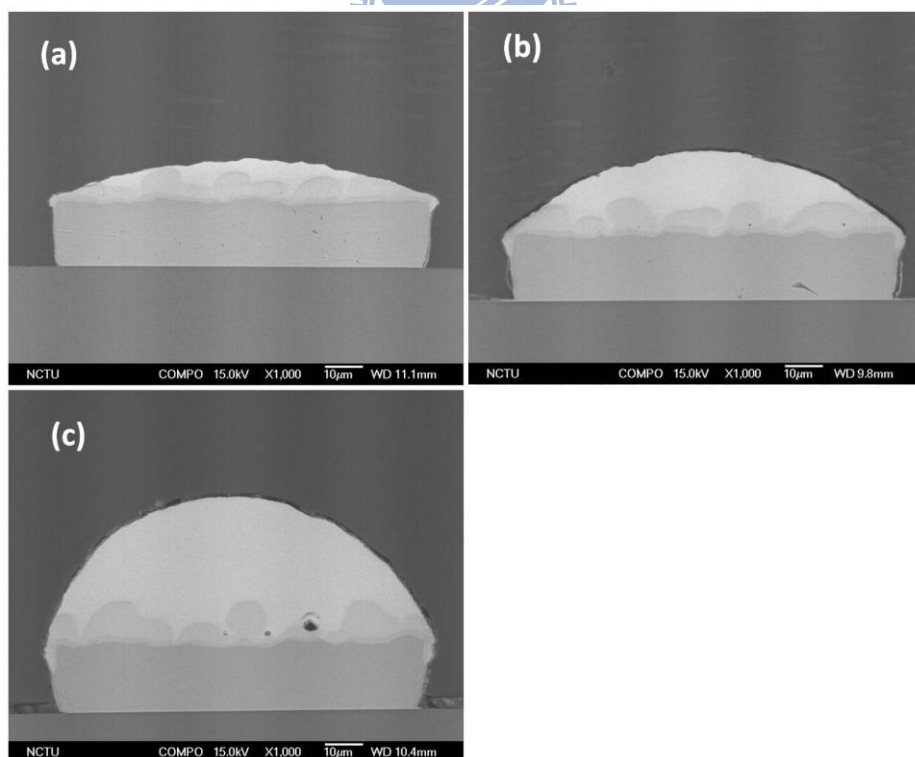


圖 4.2.6 錫銀鉍錫迴鉍 30 分鐘的 SEM 側視影像 (a) 5 μ m (b) 9 μ m (c) 19 μ m 厚鉍錫。

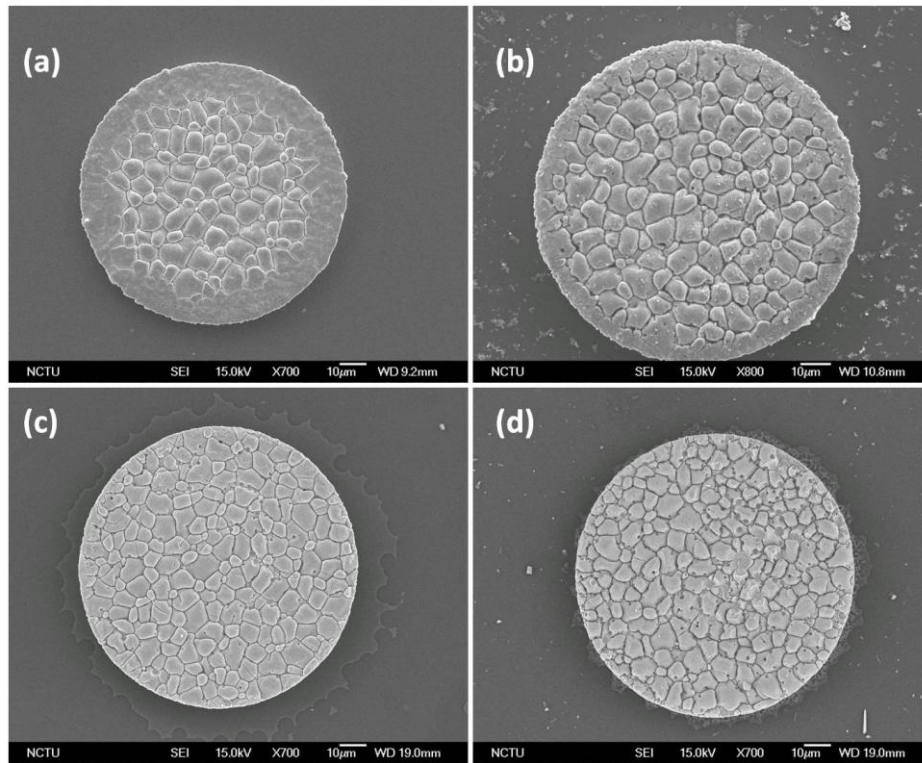


圖 4.2.7 錫銀鉛錫迴鉛 1 分鐘的 SEM 俯視影像 (a) 2 μ m (b) 5 μ m (c) 9 μ m (d) 19 μ m 厚鉛錫。

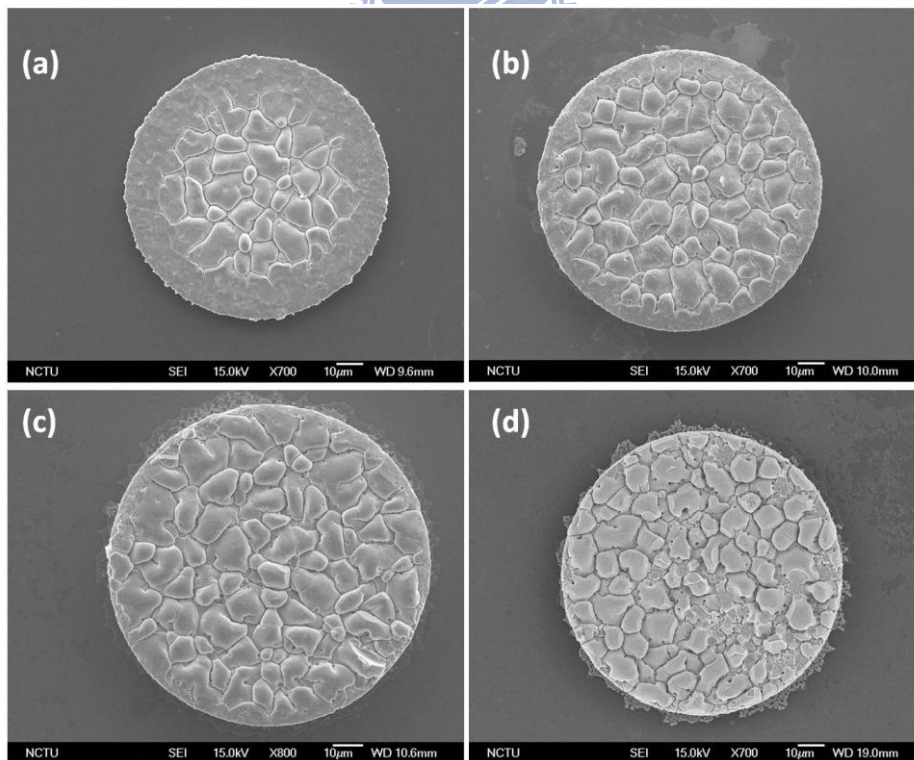


圖 4.2.8 錫銀鉛錫迴鉛 5 分鐘的 SEM 俯視影像 (a) 2 μ m (b) 5 μ m (c) 9 μ m (d) 19 μ m 厚鉛錫。

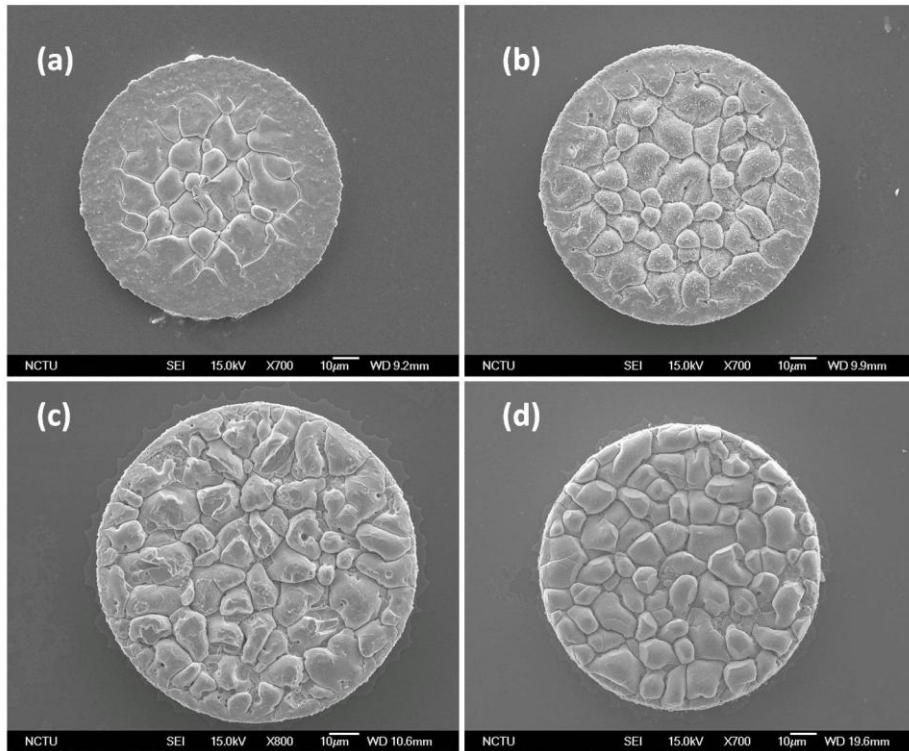


圖 4.2.9 錫銀鉍錫迴鉍 10 分鐘的 SEM 俯視影像 (a) 2 μ m (b) 5 μ m (c) 9 μ m (d) 19 μ m 厚鉍錫。

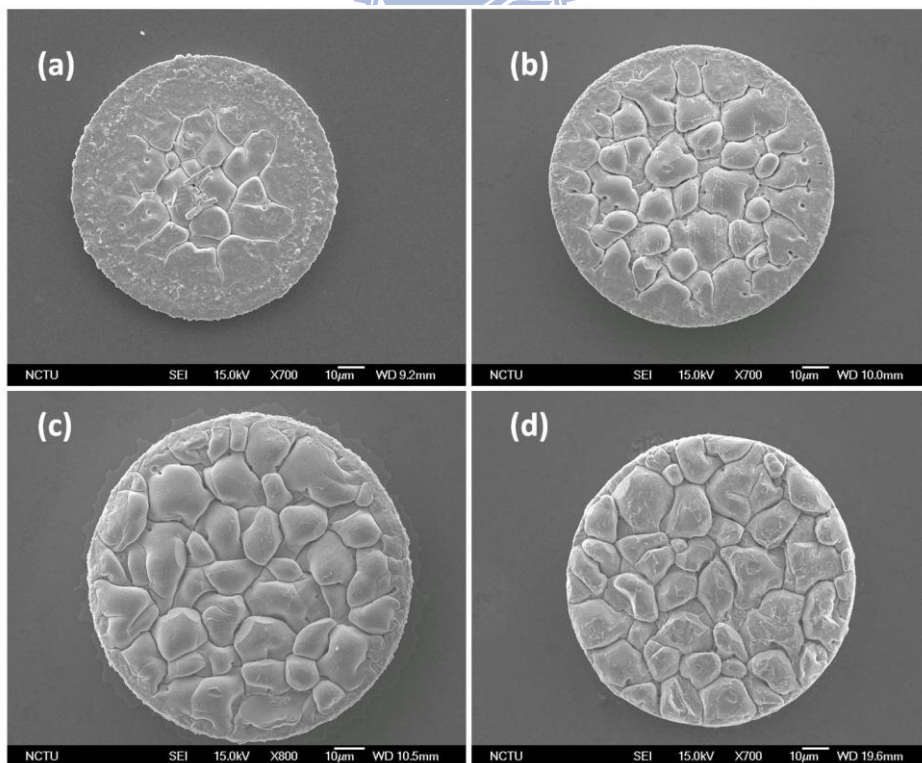


圖 4.2.10 錫銀鉍錫迴鉍 20 分鐘的 SEM 俯視影像 (a) 2 μ m (b) 5 μ m (c) 9 μ m (d) 19 μ m 厚鉍錫。

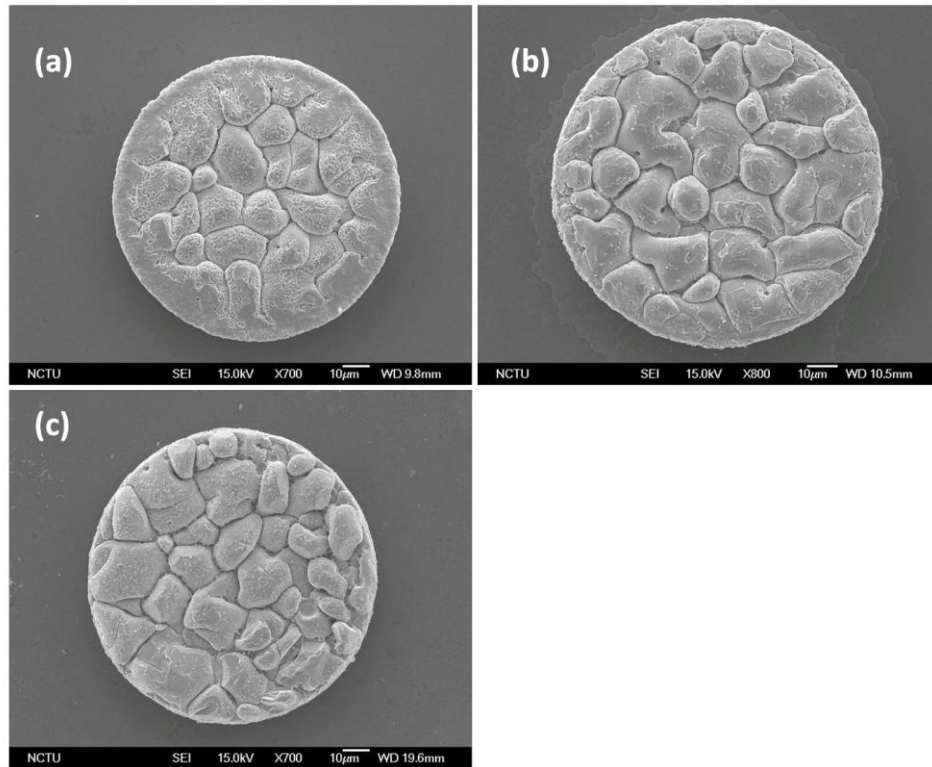


圖 4.2.11 錫銀鉛錫迴鉛 30 分鐘的 SEM 俯視影像 (a) 5 μm (b) 9 μm (c) 19 μm 厚鉛錫 (2 μm 厚鉛錫在迴鉛 20 分鐘後扇貝狀的 Cu_6Sn_5 晶粒不明顯，故不觀察)。

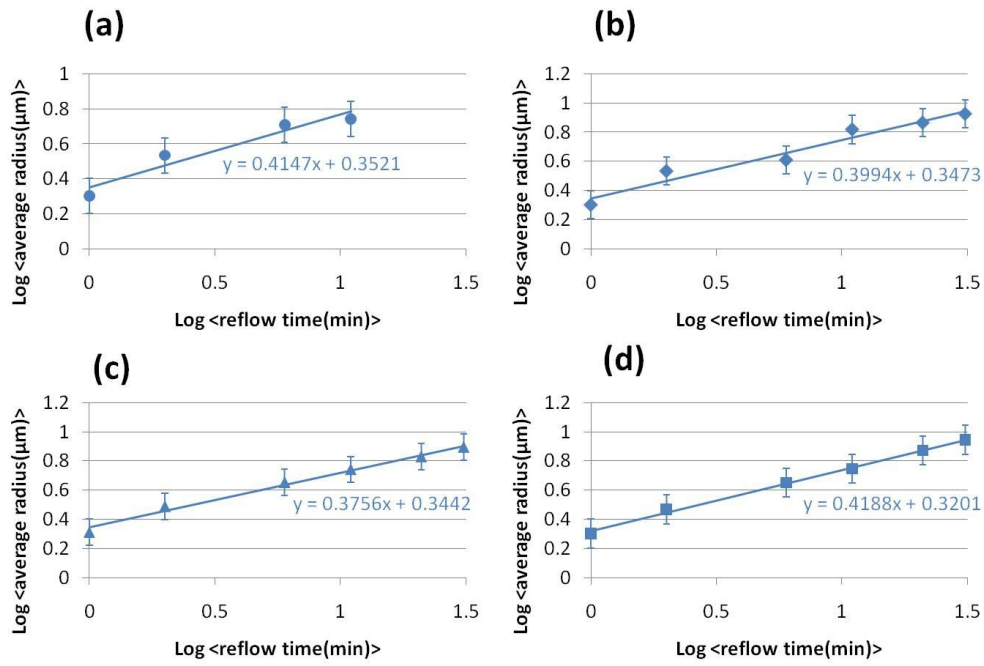


圖 4.2.12 Cu_6Sn_5 平均晶粒半徑與迴錫時間取常用對數作圖 (a) $2\mu\text{m}$ (b) $5\mu\text{m}$ (c) $9\mu\text{m}$ (d) $19\mu\text{m}$ 厚鉛錫。

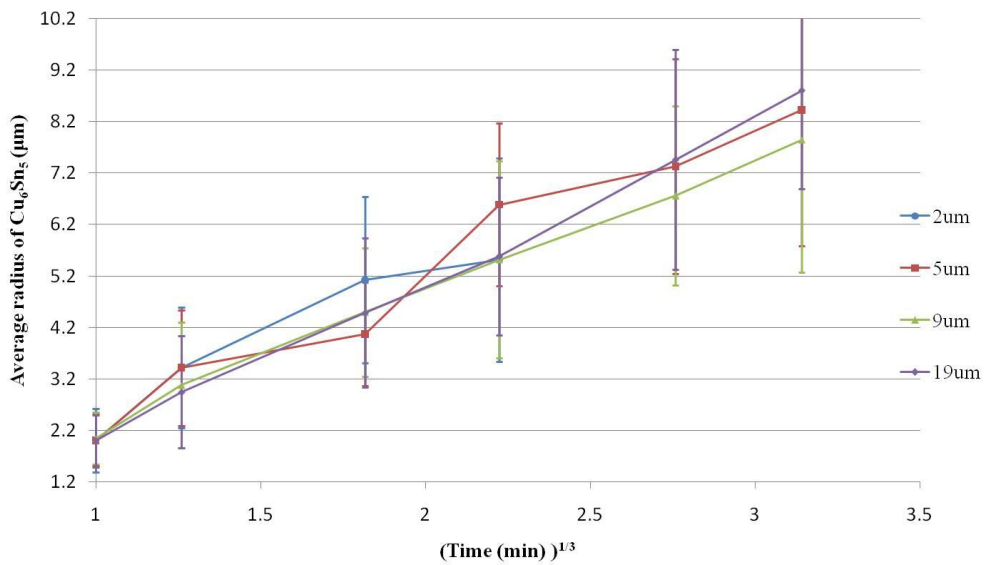


圖 4.2.13 不同鉛錫厚度之 Cu_6Sn_5 平均晶粒半徑對迴錫時間的 $\frac{1}{3}$ 次方作圖。

表 4.2.1 迴錫時間與 Cu_6Sn_5 晶粒平均半徑的量測值 (a) $2\mu\text{m}$ (b) $5\mu\text{m}$ (c) $9\mu\text{m}$ (d) $19\mu\text{m}$ 厚鉛錫 (* $2\mu\text{m}$ 厚鉛錫在 20 分鐘後，晶粒已非扇貝狀，是故不量測 20 分鐘以後的大小)。

(a)

迴錫時間(min)	0	1	5	10	20	30
平均半徑(μm)	2.0	3.4	5.1	5.5	NA*	NA*

(b)

迴錫時間(min)	0	1	5	10	20	30
平均半徑(μm)	2.0	3.4	4.1	6.6	7.3	8.4

(c)

迴錫時間(min)	0	1	5	10	20	30
平均半徑(μm)	2.0	3.1	4.5	5.5	6.6	7.8

(d)

迴錫時間(min)	0	1	5	10	20	30
平均半徑(μm)	2.0	2.9	4.5	5.6	7.5	8.8

4.3 錫銀鉛錫在迴錫測試下片狀 Ag_3Sn 的生成

4.3.1 不同體積的錫銀鉛錫在迴錫測試下 Ag_3Sn 的觀察

錫與銅金屬墊層會形成 Cu_6Sn_5 以及 Cu_3Sn 介金屬化合物，在上一節中已經做了詳細的探討。而錫與銀原子會形成 Ag_3Sn 介金屬化合物，由圖 4.3.1 的錫銀相圖可知，在錫銀共晶點(Eutectic) Sn -3.5wt.% Ag 時，其固化時的平衡路徑為：從液態變為 Ag_3Sn 介金屬化合物與 β 錫。如果當銀的濃度超過 3.5wt.% 時，因為會變成過共晶(Hypereutectic)的型態，其固化時的平衡路徑變為：在液態下先有 Primary Ag_3Sn 晶體的析出，再變為 Ag_3Sn 介金屬化合物與 β 錫。反之，如果銀的濃度低於 3.5wt.% 時，液態鉛錫是亞共晶(Hypoeutectic)型態，其固化時的平衡路徑變為：在液態下先有 Primary β 錫晶體的析出，再變為 Ag_3Sn 介金屬化合物與 β 錫[21]。由於大片 Ag_3Sn 介金屬化合物會引發許多接點的機械性質劣化，為了避免有大片 Ag_3Sn 的析出，現在的錫銀鉛錫銀濃度都控制在 3.5wt.% 或 3.2 wt.% 以下[22]。

因為鉛錫在迴錫過程中，錫會與銅金屬墊層反應生成介金屬化合物，是故，迴錫時間越長，錫銅介金屬化合物長得越厚，錫銀鉛錫內剩餘的錫含量會逐漸降低，相對的，錫銀鉛錫內的銀濃度就會慢慢提高，當鉛錫內的銀濃度達到共晶點甚至超共晶點的時候，就有機會生成大片 Ag_3Sn 介金屬化合物，這樣的情形，尤其在小體積的鉛錫特別明顯。因此，將 $2\mu\text{m}$ 與 $5\mu\text{m}$ 兩種厚度的鉛錫，迴錫 1、5、10 與 20 分鐘進行觀察，由於 Ag_3Sn 介金屬化合物的粗化除了與鉛錫內部化學組成有關以外，也與迴錫之後的冷卻速率有關[23, 24]，所以兩種不同厚度的鉛錫，在迴錫之後，均以冷卻速率約為 $0.15^\circ\text{C}/\text{s}$ 的方式徐冷，以利研究大片 Ag_3Sn 介金屬化合物的析出。

圖 4.3.2 為 $2\mu\text{m}$ 錫銀鉛錫在 1 分鐘迴錫測試後的俯視圖，可以看到有很大的片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物析出，圖 4.3.3 為 $2\mu\text{m}$ 錫銀鉛錫在 1 分鐘迴錫測試後的側視影像，一樣可以看到細長的 Ag_3Sn 介金屬化合物析出。而在同樣的迴錫時

間下，5 μm 錫銀鉛錫並沒有看到片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物的析出。圖 4.3.4 為 5 μm 錫銀鉛錫在 5 分鐘迴鉅測試後的俯視圖，有發現到片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物的析出，但是在同樣迴鉅時間的側視影像，並無發現片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物的析出。圖 4.3.5 為 5 μm 錫銀鉛錫在 10 分鐘迴鉅測試後的俯視圖，發現有大塊片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物的析出，而圖 4.3.6 為 5 μm 錫銀鉛錫在 10 分鐘迴鉅測試後的側視圖，一樣可以看到很大片的 Ag_3Sn 介金屬化合物析出。

針對 5 μm 錫銀鉛錫片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物的析出，定義片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物為：任一方向的 Ag_3Sn ，其長度超過 2 μm 。並利用光學顯微鏡，觀察不同迴鉅時間片狀 Ag_3Sn 的析出機率，隨機對 25 個鉛錫觀察的結果，列於表 4.3.1，並根據表 4.3.1，畫出圖 4.3.7。由結果可以看出，在迴鉅時間超過 10 分鐘之後，發現片狀 Ag_3Sn 的析出機率為 68%，換句話說，在迴鉅超過 10 分鐘之後，每兩顆鉛錫就會發現一顆有片狀 Ag_3Sn 的析出。

4.3.2 迴鉅測試下剩餘鉛錫內的銀濃度

經由實驗觀察發現，體積較大的鉛錫，在會在較久的迴鉅時間，發現片狀 Ag_3Sn 介金屬化合物的析出，其實很符合物理直覺，由於鉛錫體積較大，錫與銅金屬墊層反應生成介金屬化合物後，所消耗錫原子而使銀濃度相對提升的比例，比體積較小的鉛錫來得小，因此比較不會容易很快達到超共晶的成分，此外，體積大的鉛錫，其與銅金屬墊層生成介金屬化合物的速度，比體積小的鉛錫來得慢，也相對降低對錫原子的消耗。

利用質量守恆，可列出剩餘鉛錫內的銀濃度與迴鉅時間的關係，如下式：

$$C = \frac{V_S \rho_S I}{V_S \rho_S - V_i \rho_i f_i} \quad (2)$$

C 為迴鉅反應後銀在剩餘鉛錫內的濃度(wt.%)， V_S 為 $\text{Sn}_{2.3}\text{Ag}$ 鉛錫原本的體積(μm^3)， ρ_S 為 $\text{Sn}_{2.3}\text{Ag}$ 鉛錫的密度(g/cm^2)， I 為錫銀鉛錫的初始銀濃度(wt.%)， V_i 為反應生成介金屬化合物的總體積(μm^3)， ρ_i 為反應生成介金屬化合物的密度

(g/cm²)， f_i 為反應生成介金屬化合物所含錫的百分比。

因為在迴鍍測試下，錫與銅金屬墊層反應所生的介金屬化合物以 Cu₆Sn₅ 為主，假設反應生成的介金屬化合物只有 Cu₆Sn₅，並且 Cu₆Sn₅ 的形貌為半球形，可以根據 Flux-driven Ripening Theory 所導出的(1)式來表示不同迴鍍時間下的平均晶粒半徑，因此，介金屬化合物的總體積 V_i 可以表示為：

$$V_i = N \frac{2}{3} \pi \langle r \rangle^3 \quad (3)$$

其中 N 表示在特定迴鍍時間下的介金屬化合物晶粒數。由於從 4.1.2、4.2.7、4.2.8、4.2.9、4.2.10 與 4.2.11 等俯視圖可以看出，最外圈 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物已經長成層狀，並非當初假設的半球形，因此必須要扣除掉最外圈的介金屬化合物，因此(9)式的 N 值可以寫為：

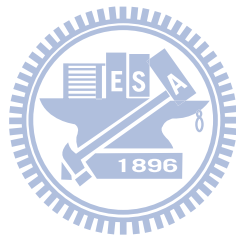
$$N = \frac{R^2}{\langle r \rangle^2} \quad (4)$$

R 為半球形 Cu₆Sn₅ 分布的有效半徑。將(10)式帶入(9)式，最後可以得到介金屬化合物體積、成長速率常數與迴鍍時間的關係：

$$V_i = \frac{2}{3} \pi \langle r \rangle R^2 = \frac{2}{3} \pi (0.913) (kt)^{\frac{1}{3}} R^2 \quad (5)$$

現在將各參數代入(2)及(5)式，可以粗略估計迴鍍時間與剩餘鍍錫內銀濃度的關係，不同鍍錫厚度所對應的相關參數，整理於表 4.3.2，圖 4.3.8 為鍍錫 2 μ m 厚經迴鍍反應後剩餘鍍錫內銀濃度對迴鍍時間的關係，由圖可知，當迴鍍時間超過 1.5 分鐘，剩餘鍍錫內的銀濃度就會超過 3.5wt.%。因為本實驗的試片本身已經有做過一次迴鍍(約迴鍍時間 1 分鐘)的處理，所以在迴鍍測試 1 分鐘後(即總共經過約 2 分鐘的迴鍍)觀察到片狀 Ag₃Sn 的析出實屬合理。圖 4.3.9 為鍍錫 5 μ m 厚經迴鍍反應後剩餘鍍錫內銀濃度對迴鍍時間的關係，可以發現，迴鍍時間要超過 10 分鐘，剩餘鍍錫內的銀濃度就才會超過 3.5wt.%，透過機率觀察，5 μ m 厚的鍍錫在迴鍍 10 分鐘(總迴鍍時間 11 分鐘)後發現片狀 Ag₃Sn 的機率超過 50%，由此可知，在迴鍍 10 分鐘之後就有很高的機率發現片狀 Ag₃Sn 析出，這個現象

很符合由理論推估的時間，因此，當剩餘鉍錫內的銀濃度就超過 3.5wt.%時，有很高的機率會有片狀 Ag_3Sn 的析出。所以，可以藉由(2)(5)兩式，估計可能形成片狀 Ag_3Sn 的迴鍍時間，方便預期迴鍍後 Ag_3Sn 的形貌。



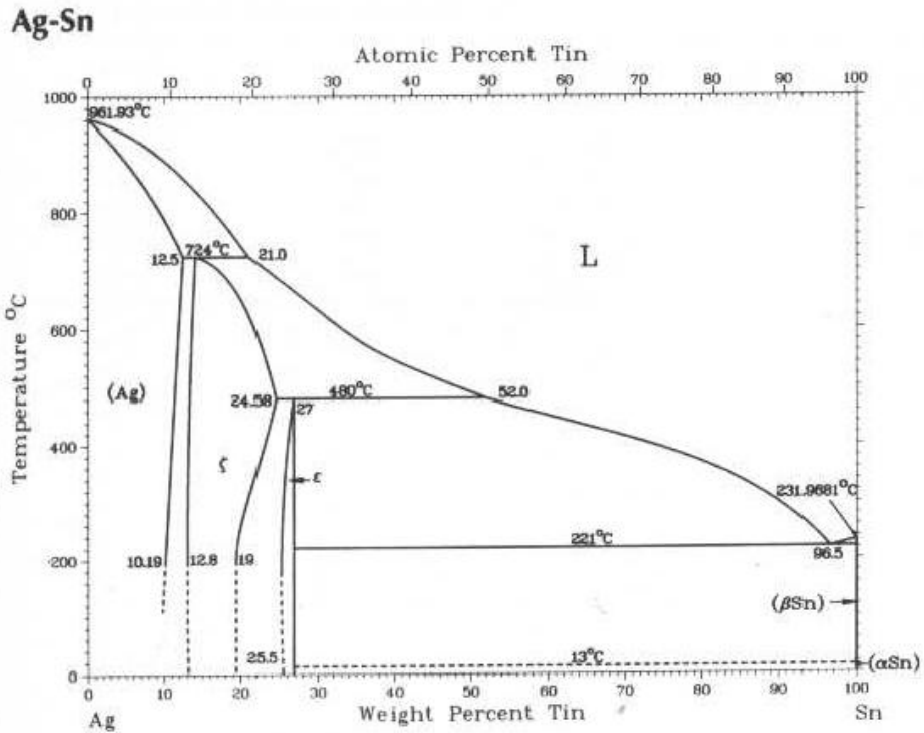


圖 4.3.1 錫銀二元相圖[20]。

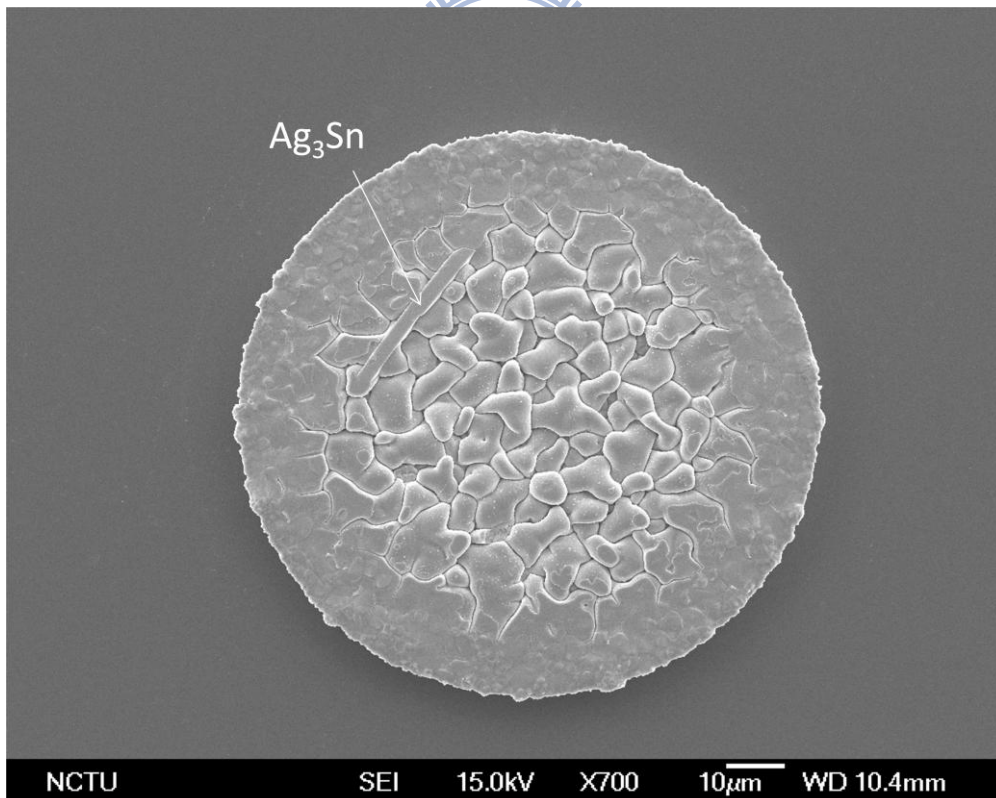


圖 4.3.2 2 μ m 錫銀鉛錫在 1 分鐘迴錫測試後的 SEM 俯視圖。

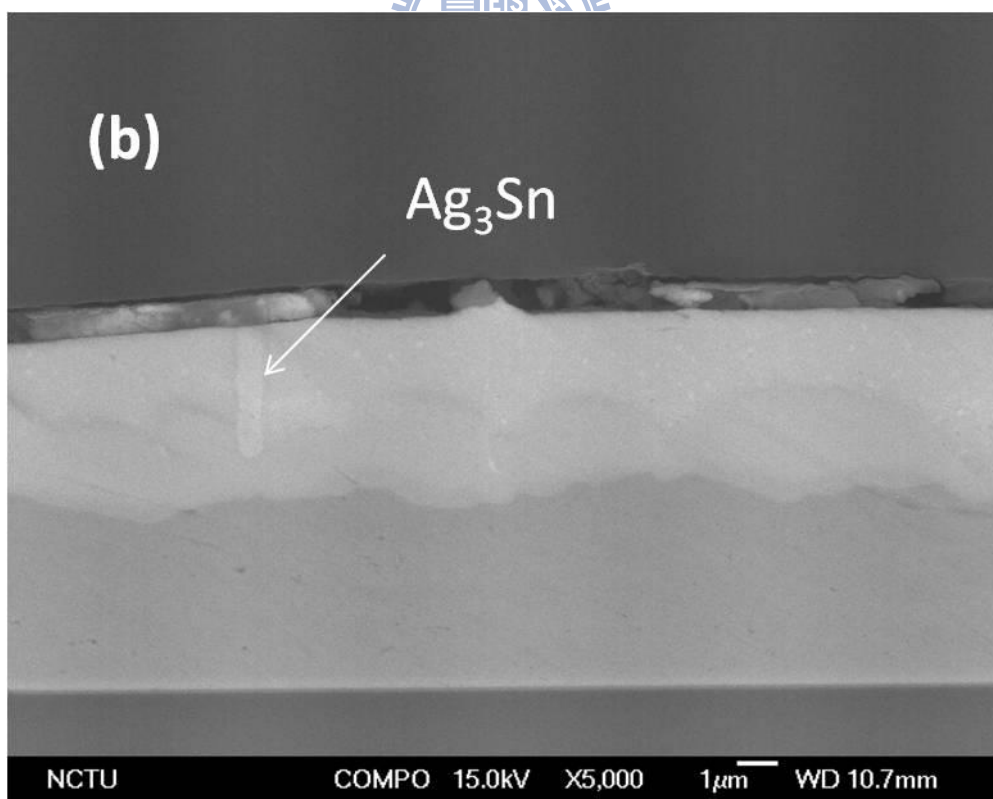
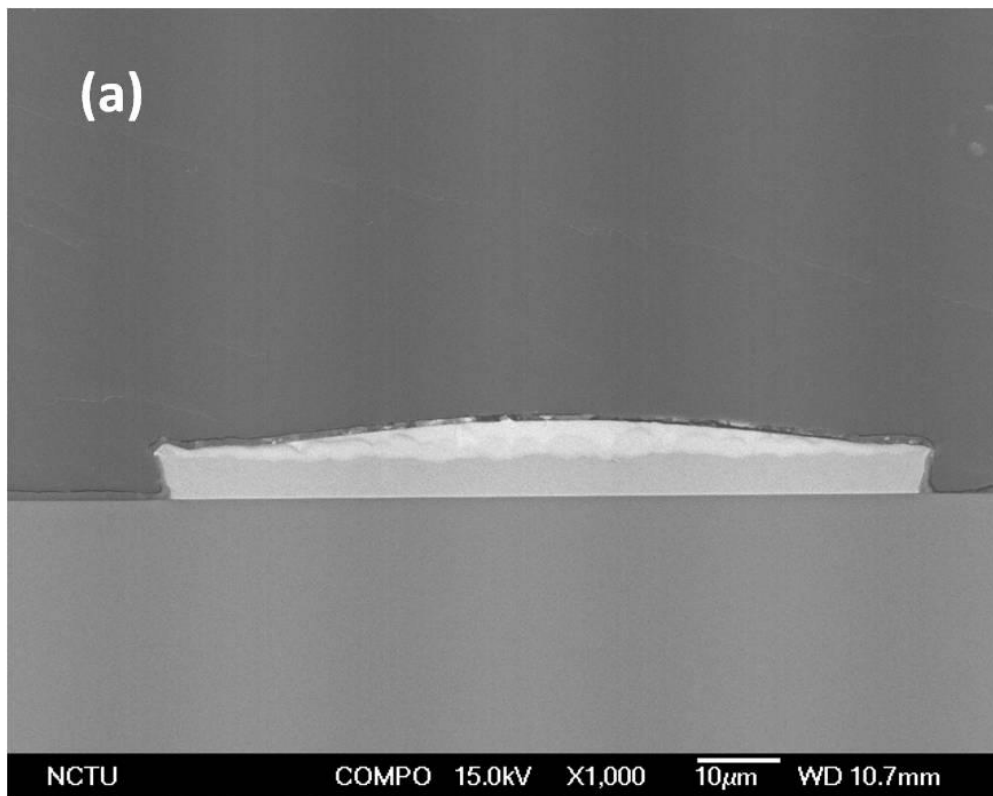


圖 4.3.3 2μm 錫銀鉛錫在 1 分鐘迴錫測試後的側視 SEM 影像 (a) X1000 (b) X5000。

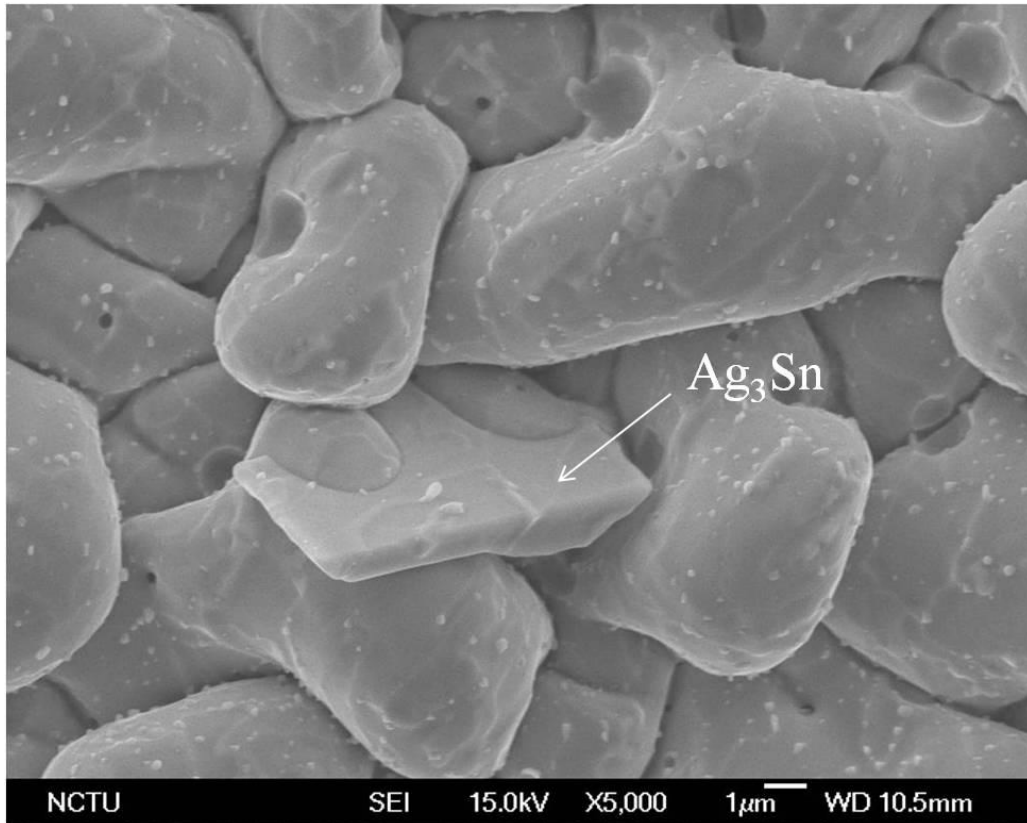


圖 4.3.4 5μm 錫銀鋅錫在 5 分鐘迴錫測試後的俯視 SEM 影像。

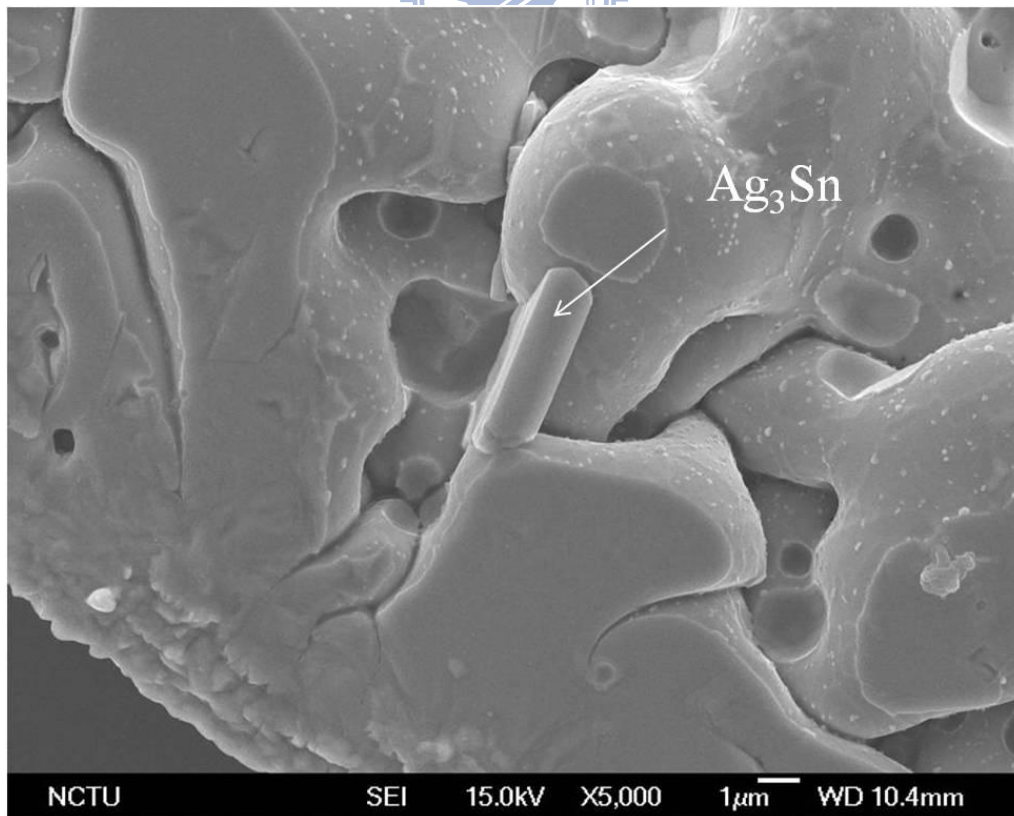


圖 4.3.5 5μm 錫銀鋅錫在 10 分鐘迴錫測試後的俯視 SEM 影像。

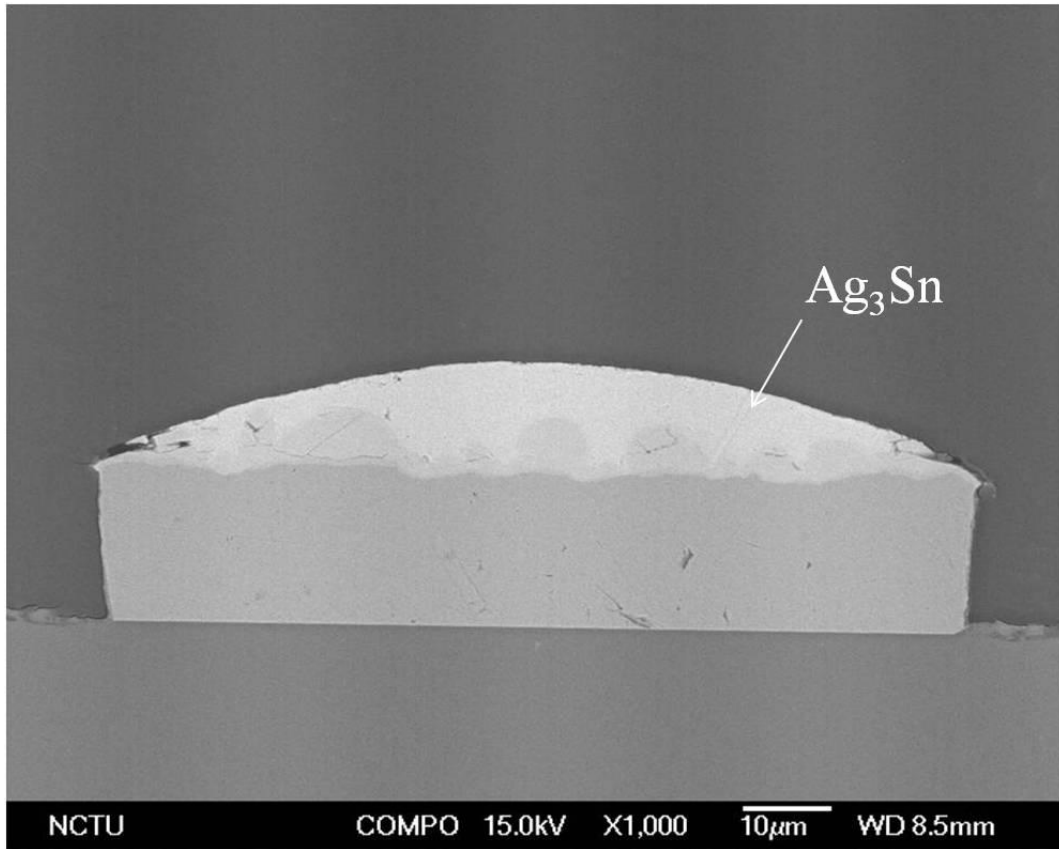


圖 4.3.6 5 μ m 錫銀鉛錫在 10 分鐘迴錫測試後的側視 SEM 影像。

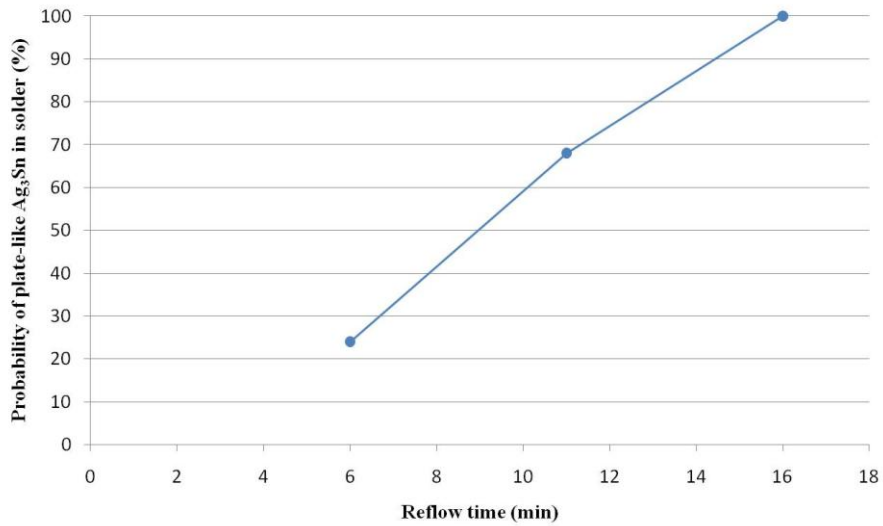


圖 4.3.7 5 μ m 錫銀鉛錫在不同迴錫時間所觀察的片狀 Ag_3Sn 機率。

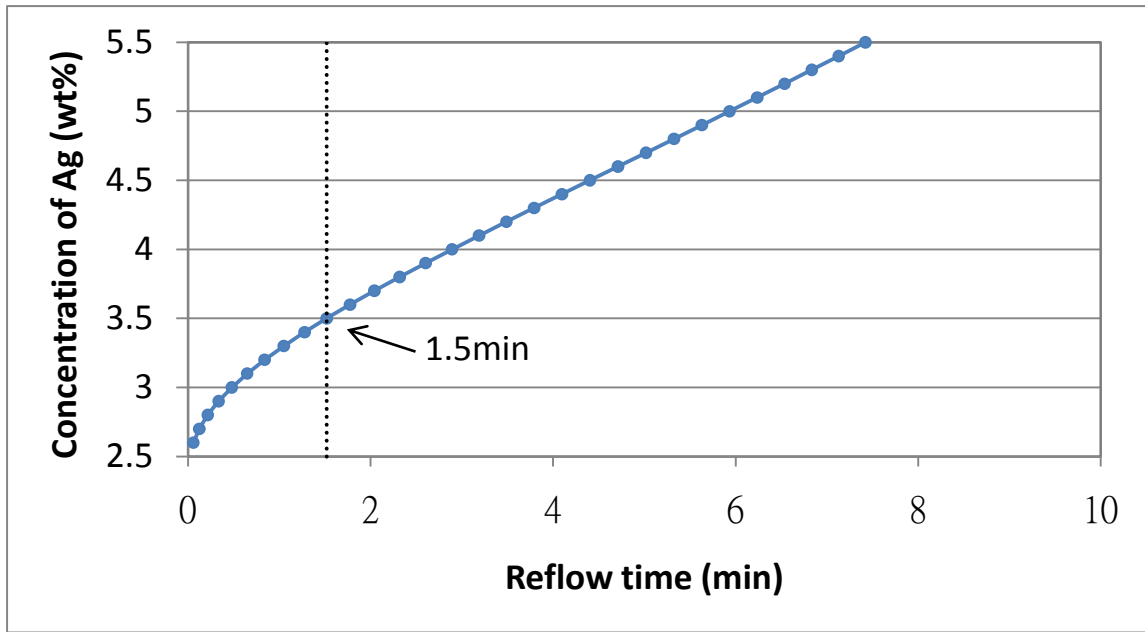


圖 4.3.8 2 μ m 厚鉛錫經迴鉛反應後剩餘鉛錫內銀濃度對迴鉛時間的關係。

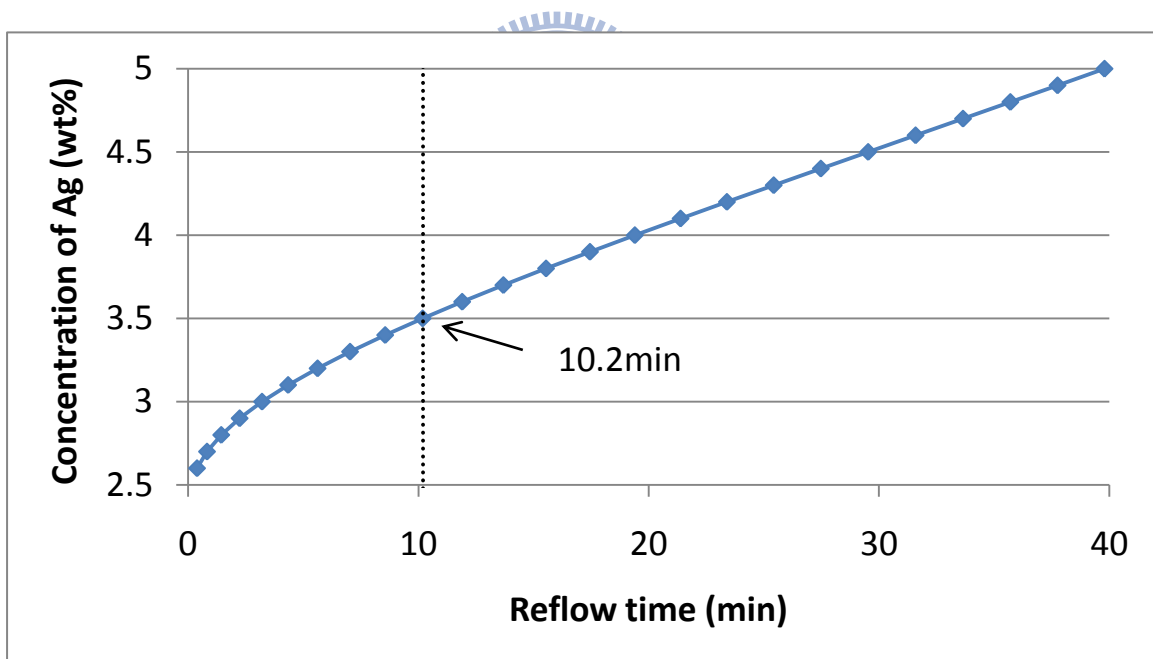


圖 4.3.9 5 μ m 厚鉛錫經迴鉛反應後剩餘鉛錫內銀濃度對迴鉛時間的關係。

表 4.3.1 5 μm 厚鉛錫在不同迴鉛時間下觀察到片狀 Ag_3Sn 的機率。

迴鉛時間	5	10	15
大體積 Ag_3Sn 發現機率	24% (6/25)	68% (17/25)	100% (25/25)

表 4.3.2 (2)及(5)式的相關參數值(*由於沒有 $\text{Sn}_{2.3}\text{Ag}$ 鉛錫的密度值，是故以 $\text{Sn}_{2.5}\text{Ag}$ 的密度值[16]代替)。

鉛錫厚度 (μm)	ρ_i (g/cm^2)	f_i	ρ_s (g/cm^2)	R (μm)	K ($\mu\text{m}^3/\text{min}$)
2	8.3[25]	0.609	7.34*	38	15
5	8.3[25]	0.609	7.34*	44	14.5

4.4 不同鉛錫體積在高溫儲存測試下的影響

在錫銀鉛錫與銅金屬墊層的固態反應下，一樣有 Cu_6Sn_5 及 Cu_3Sn 兩種介金屬化合物的析出。為了解不同鉛錫厚度在固態反應下的差異， $5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 與 $19\mu\text{m}$ 三種不同厚度的鉛錫，進行 100 小時、200 小時、500 小時與 1000 小時的 HTS 測試。圖 4.4.1 到 4.4.4 為側面磨開後不同厚度鉛錫在不同 HTS 測試下的 BEI 影像。由圖中可以很清楚的觀察到兩層介金屬化合物，不過 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的形貌呈現比較平的層狀，而非液態反應下的扇貝狀。對於 Cu_6Sn_5 介金屬化合物在固態下長時間的介面反應，一般視為擴散控制成長(Diffusion Controlled)，也就是介金屬化合物層在固態下的成長是屬於擴散控制成長，因此， Cu_6Sn_5 的形貌自然與在液態反應時，Ripening 的供應控制(Supply Controlled)不同，而擴散控制成長下介金屬化合物的厚度，可以簡單的用下式表示：

$$h_f = h_0 + (kt)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

h_f 為 t 時間後介金屬化合物的厚度， h_0 為起始的厚度， k 為層狀成長下的成長速率常數。所以，可以將 h_f 對 $t^{\frac{1}{2}}$ 作圖並把數據作線性迴歸，其迴歸線的斜率即是成長速率常數 $k^{\frac{1}{2}}$ 。[8, 26]

利用軟體 Image J 來量測 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn 介金屬化合物層的面積並除以介金屬化合物層的寬度，可以得到介金屬化合物層在不同時間下的平均厚度，表 4.4.1、4.4.2 與 4.4.3 整理了不同鉛錫厚度其介金屬化合物的平均厚度與固態反應時間的量測數據。根據這些量測的數據，可以畫出與 $t^{\frac{1}{2}}$ 的關係。由圖 4.4.5 中可以看出， Cu_6Sn_5 介金屬化合物的體積會有減縮的現象，從 Cu_6Sn_5 與 Cu_3Sn 厚度的比例可以知道， Cu_3Sn 相是由銅原子與 Cu_6Sn_5 相反應所生成的，也就是說 Cu_3Sn 相是藉由消耗 Cu_6Sn_5 相而成長的[27]。此外， $5\mu\text{m}$ 厚的鉛錫，在高溫儲存 1000 小時後，發現 Cu_6Sn_5 介金屬化合物有減縮的現象，對照 $5\mu\text{m}$ 厚鉛錫在 1000 小時的 BEI 側視圖(4.4.4 (a))，可以發現，因為鉛錫體積太小，在長時間的反應後， Cu_6Sn_5

介金屬化合物有很大部分都長到鐳錫頂部，無法再繼續往上成長，是故，成長才會趨緩下來。

而 Cu_3Sn 的成長就很線性，圖 4.4.6 為 Cu_3Sn 平均厚度對根號時間的曲線，由線性迴歸公式中的斜率，可以得到 $5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 與 $19\mu\text{m}$ 厚的鐳錫其 Cu_3Sn 的成長速率常數分別為： $8.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、 $11.7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 與 $12.6 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 。根據上面的數據， $19\mu\text{m}$ 厚的鐳錫其 Cu_3Sn 的成長略快於其他兩者，此外，隨著鐳錫體積越大，其 Cu_3Sn 介金屬化合物的成長速率也越快。不過，如果將三個不同鐳錫厚度的曲線合併起來看，圖 4.4.7 可以看到，除了 1000 小時以外，其他資料點都十分接近，上面討論的成長速率的差異仍在誤差值內，因此，不同鐳錫厚度對 Cu_3Sn 介金屬化合物的成長沒有影響。

再來針對 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的成長，如果將 $5\mu\text{m}$ 厚鐳錫在 1000 小時的資料除去，並根據表 4.4.1 到 4.4.3 畫出平均介金屬化合物的厚度對 $t^{\frac{1}{2}}$ 的圖 4.4.8。根據資料點，做出線性迴歸公式，並從斜率可以得知 $5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 與 $19\mu\text{m}$ 厚的鐳錫其 Cu_6Sn_5 的成長速率常數分別為： $9.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、 $5.7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 與 $4.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 。由數據可知， $5\mu\text{m}$ 厚的鐳錫，其 Cu_6Sn_5 生長的速率略快於後兩者，而隨著鐳錫體積的縮小， Cu_6Sn_5 介金屬化合物的生長速率會越快。同樣的，如果將三個不同厚度鐳錫的曲線合併來看，圖 4.4.9 可以看出，曲線有交叉的現象，表示各曲線都包含在誤差範圍內，所以得出，不同鐳錫厚度對 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的成長速率也沒有影響。

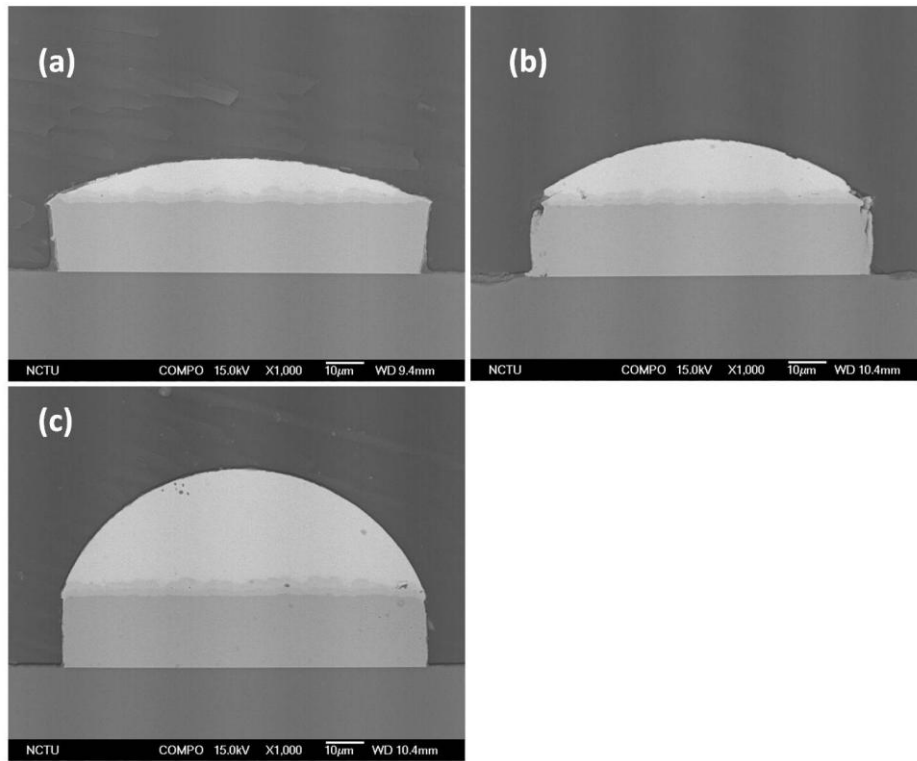


圖 4.4.1 錫銀鉛錫經高溫儲存 100 小時的 SEM 側視影像 (a) 5 μ m (b) 9 μ m (c) 19 μ m 厚鉛錫。

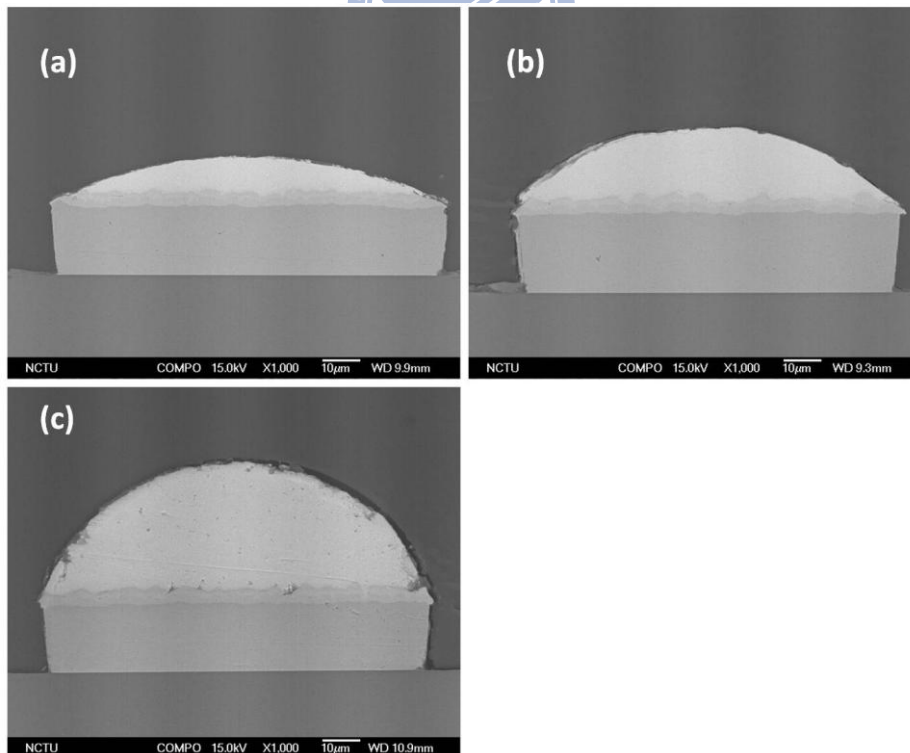


圖 4.4.2 錫銀鉛錫經高溫儲存 200 小時的 SEM 側視影像 (a) 5 μ m (b) 9 μ m (c) 19 μ m 厚鉛錫。

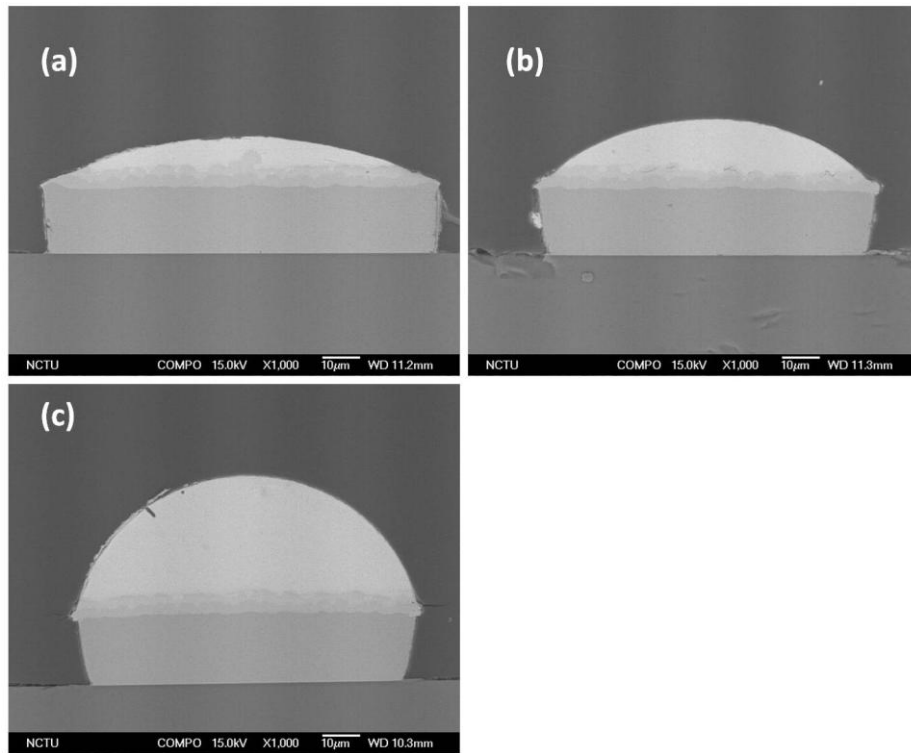


圖 4.4.3 錫銀鉍錫經高溫儲存 500 小時的 SEM 側視影像 (a) 5 μ m (b) 9 μ m (c) 19 μ m 厚鉍錫。

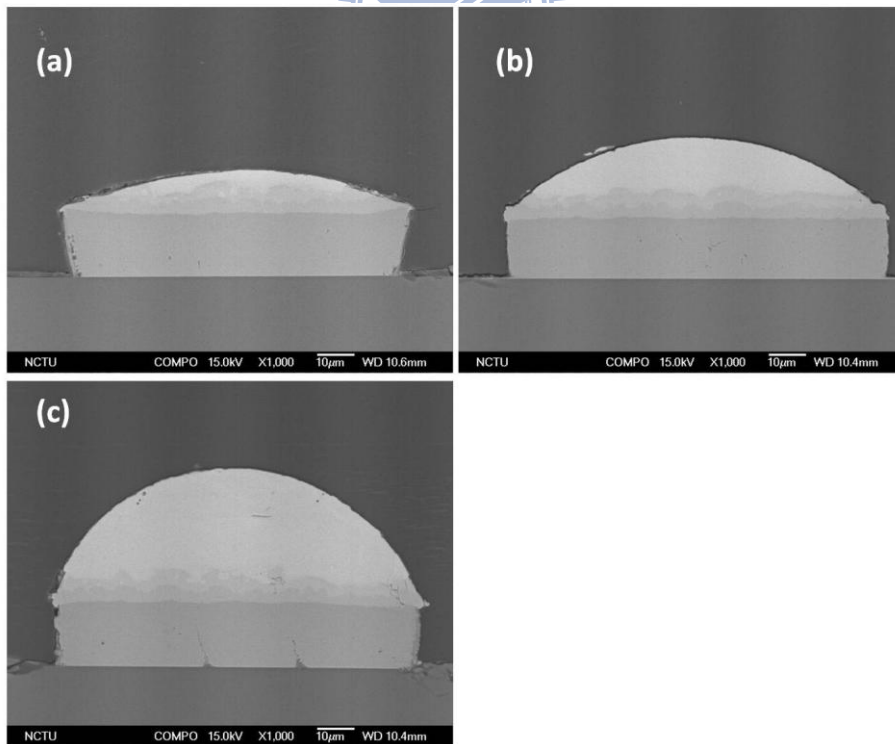


圖 4.4.4 錫銀鉍錫經高溫儲存 1000 小時的 SEM 側視影像 (a) 5 μ m (b) 9 μ m (c) 19 μ m 厚鉍錫。

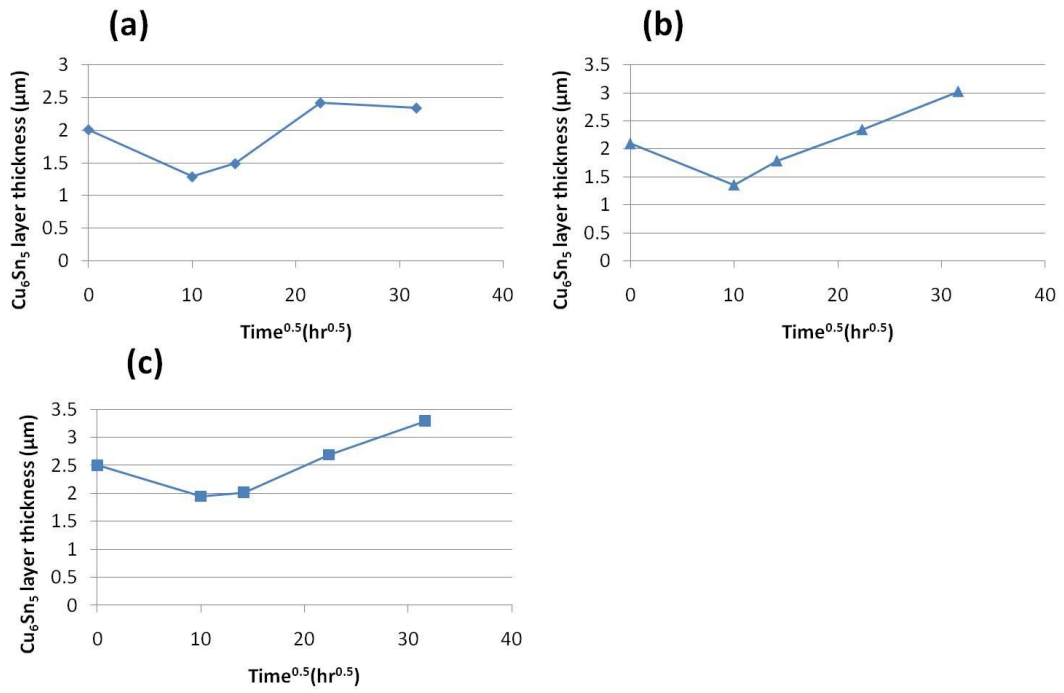


圖 4.4.5 Cu_6Sn_5 平均厚度與根號時間的關係圖 (a) 5 μm (b) 9 μm (c) 19 μm 厚鉛錫。

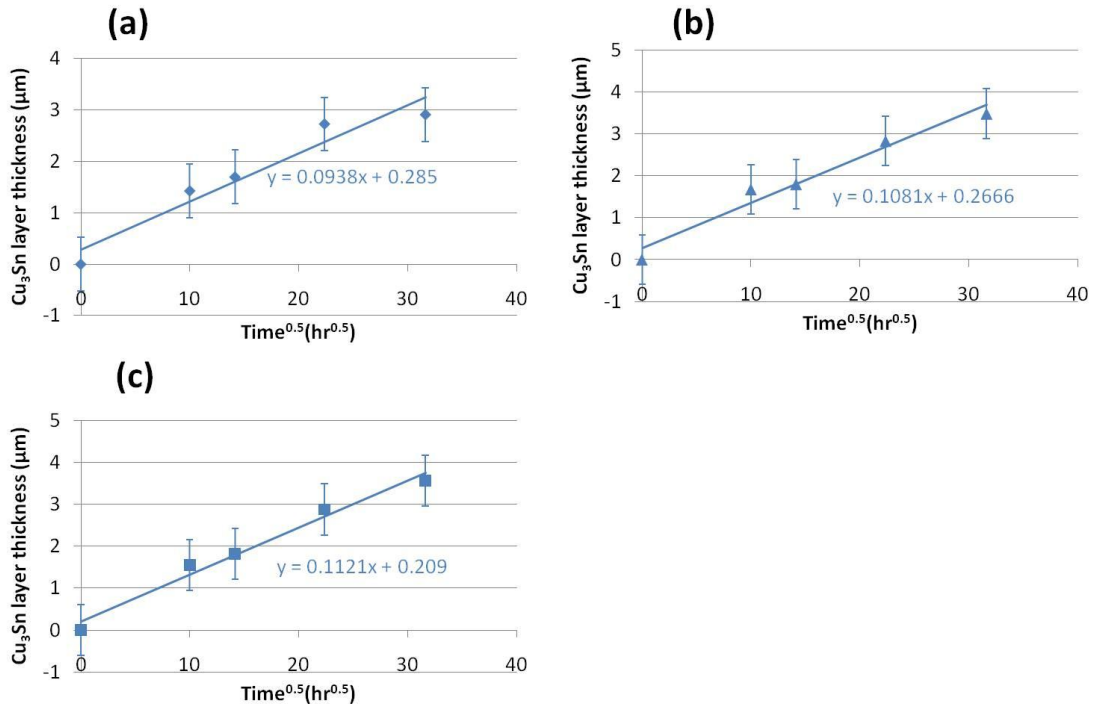


圖 4.4.6 Cu_3Sn 平均厚度與根號時間的關係圖 (a) $5\mu\text{m}$ (b) $9\mu\text{m}$ (c) $19\mu\text{m}$ 厚鍍錫。

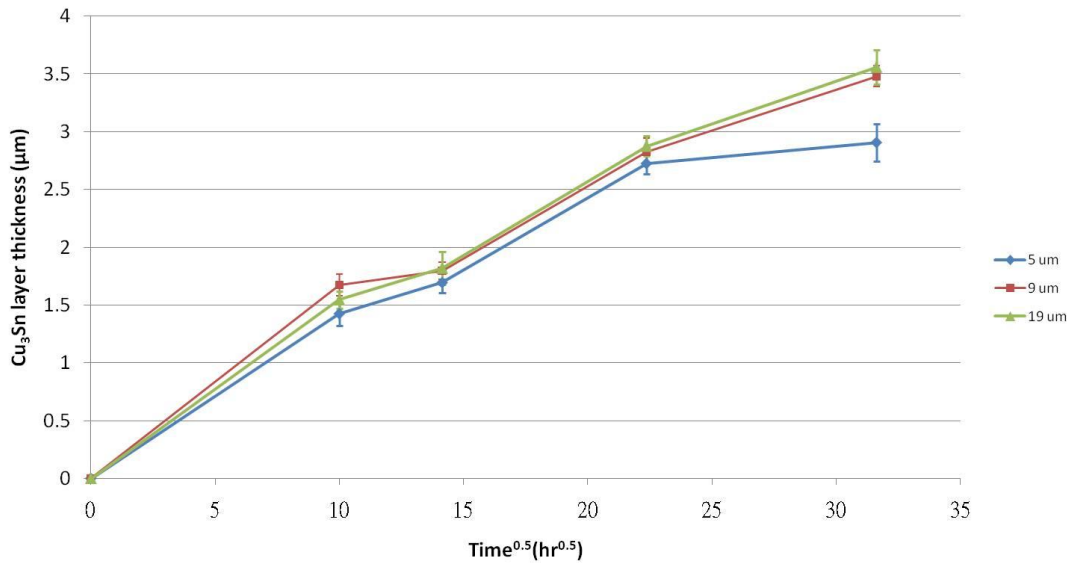


圖 4.4.7 不同鍍錫厚度之 Cu_3Sn 平均厚度與根號時間的關係圖。

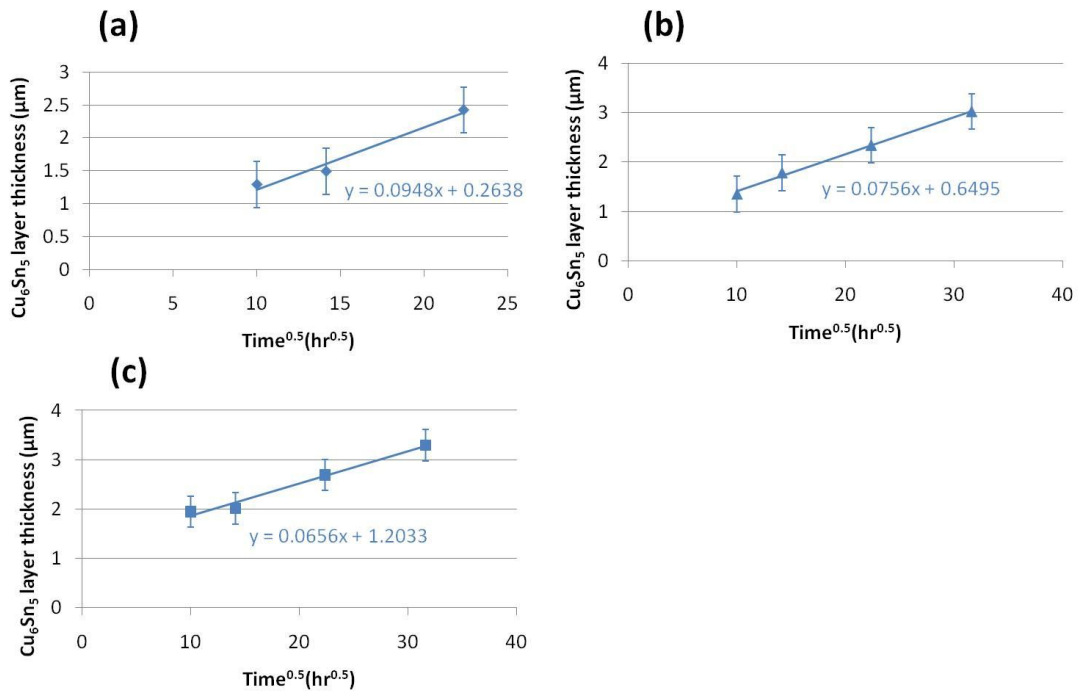


圖 4.4.8 Cu_6Sn_5 平均厚度與根號時間的關係圖(將異常點刪除) (a) $5\mu\text{m}$ (b) $9\mu\text{m}$ (c) $19\mu\text{m}$ 厚鉛錫。

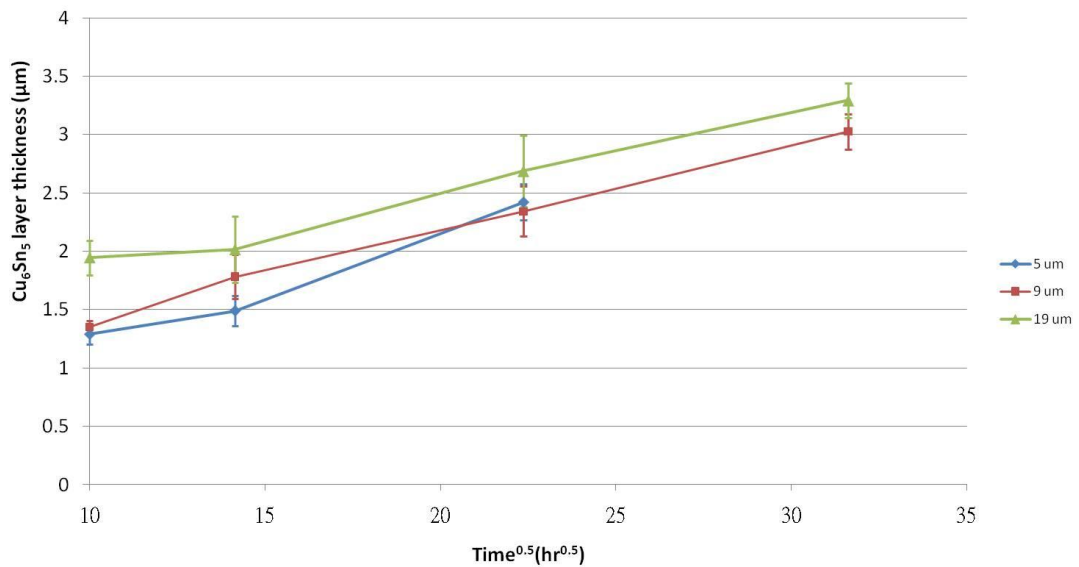


圖 4.4.9 不同鉛錫厚度之 Cu_6Sn_5 平均厚度與根號時間的關係圖(將異常點刪除)。

表 4.4.1 5 μm 厚鉛錫介金屬化合物的平均厚度與固態反應時間的量測值 (a) Cu_6Sn_5 (b) Cu_3Sn 。

(a)

高溫儲存時間(hr)	100	200	500	1000
平均高度(μm)	1.3	1.5	2.4	2.3

(b)

高溫儲存時間(hr)	100	200	500	1000
平均高度(μm)	1.4	1.7	2.7	2.9

表 4.4.2 9 μm 厚鉛錫介金屬化合物的平均厚度與固態反應時間的量測值 (a) Cu_6Sn_5 (b) Cu_3Sn 。

(a)

高溫儲存時間(hr)	100	200	500	1000
平均高度(μm)	1.4	1.8	2.3	3.0

(b)

高溫儲存時間(hr)	100	200	500	1000
平均高度(μm)	1.7	1.8	2.8	3.5

表 4.4.3 19 μm 厚鉛錫介金屬化合物的平均厚度與固態反應時間的量測值 (a) Cu_6Sn_5 (b) Cu_3Sn 。

(a)

高溫儲存時間(hr)	100	200	500	1000
平均高度(μm)	1.9	2.0	2.7	3.3

(b)

高溫儲存時間(hr)	100	200	500	1000
平均高度(μm)	1.5	1.8	2.9	3.6

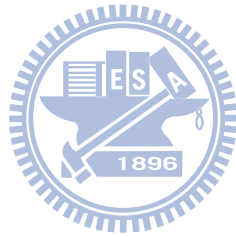
第五章 結論

2 μm 、5 μm 、9 μm 與 19 μm 厚的 Sn2.3Ag 鉛錫在 260°C 下進行 1 分鐘、5 分鐘、10 分鐘、20 分鐘與 30 分鐘的定溫迴鉛測試，並從 SEI 俯視影像觀察量測扇貝狀 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物的平均半徑，經由晶粒平均半徑對迴鉛時間取常用對數作圖，可以得到不同厚度鉛錫 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物的成長速率常數，依序為：15 $\mu\text{m}^3/\text{min}$ 、14.5 $\mu\text{m}^3/\text{min}$ 、14.2 $\mu\text{m}^3/\text{min}$ 與 12 $\mu\text{m}^3/\text{min}$ 。可以看出，體積較小的鉛錫，其成長速率常數略比體積較大的鉛錫大，也就是說，體積較小的鉛錫其 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物生長的速率比體積較大的鉛錫略快一點。這可能與體積小的鉛錫銅原子容易達到飽和濃度，而使得 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物容易析出所致。但是，若是將四種不同鉛錫厚度的曲線合併來看，發現鉛錫厚度對 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物生長並無影響。

由於迴鉛測試下的錫銀鉛錫會與銅金屬墊層反應，而消耗錫原子，使得剩餘鉛錫內的銀原子的濃度提高，當剩餘鉛錫內的銀濃度超過 3.5wt.% 時，就極易生成片狀 Ag₃Sn。2 μm 及 5 μm 厚的鉛錫在迴鉛測試後徐冷，並從 SEI 俯視及 BEI 側視影像觀察，發現到 2 μm 厚的鉛錫在迴鉛 2 分鐘後就有片狀 Ag₃Sn 的析出，而 5 μm 厚的鉛錫在迴鉛 11 分鐘才就有很大機率的片狀 Ag₃Sn 析出。利用質量守恆公式推估剩餘鉛錫內銀原子濃度上升的趨勢，可以知道 2 μm 厚的鉛錫在迴鉛 1.5 分鐘後，剩餘鉛錫內部的銀濃度會超過 3.5wt.%，而 5 μm 厚的鉛錫在迴鉛 10.2 分鐘後，剩餘鉛錫內部的銀濃度才會超過 3.5wt.%，這樣的估算很符合實際觀察到的結果。

在 150°C 的 HTS 測試中，5 μm 、9 μm 與 19 μm 厚的 Sn2.3Ag 鉛錫分別放置 100 小時、200 小時、500 小時與 1000 小時後，從側面磨開觀察 Cu₆Sn₅ 及 Cu₃Sn 兩種介金屬化合物的厚度，可以發現 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物在固態反應的初期，由於會有部分轉為 Cu₃Sn 而使得體積略微下降，而 5 μm 厚的鉛錫在放置 1000 小時後，Cu₆Sn₅ 的體積有微縮的現象。由厚度對根號時間的曲線，可以算出 5 μm 、

9 μm 與 19 μm 厚的鍍錫，其 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的成長速率常數分別為：
 $9.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、 $5.7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 與 $4.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 。可以從數字得知，
小體積的鍍錫，其 Cu_6Sn_5 生長的速度較快。而 5 μm 、9 μm 、19 μm 厚的鍍錫，其
 Cu_3Sn 介金屬化合物的成長速率常數為： $8.8 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ 、 $11.7 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$
與 $12.6 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{hr}$ ，可以發現 Cu_3Sn 的成長，隨著鍍錫體積越大而越快。然
而，將曲線合併之後得到的結果，發現在 HTS 測試下，鍍錫厚度對 Cu_6Sn_5 與
 Cu_3Sn 介金屬化合物的成長並無影響。



參考文獻

1. Tomlinson, W. and A. Fullylove, *Strength of tin-based soldered joints*. Journal of materials science, 1992. **27**(21): p. 5777-5782.
2. Abtew, M. and G. Selvaduray, *Lead-free solders in microelectronics*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000. **27**(5-6): p. 95-141.
3. Ladani, L.J., *Numerical analysis of thermo-mechanical reliability of through silicon vias (TSVs) and solder interconnects in 3-dimensional integrated circuits*. Microelectronic engineering, 2010. **87**(2): p. 208-215.
4. Jang, D.M., et al. *Development and evaluation of 3-D SiP with vertically interconnected through silicon vias (TSV)*. 2007: IEEE.
5. Xu, L., et al., *Through-wafer electroplated copper interconnect with ultrafine grains and high density of nanotwins*. Applied physics letters, 2007. **90**: p. 033111.
6. Patti, R.S., *Three-dimensional integrated circuits and the future of system-on-chip designs*. Proceedings of the IEEE, 2006. **94**(6): p. 1214-1224.
7. Fukushima, T., et al. *Self-assembly technology for reconfigured wafer-to-wafer 3D integration*. in *Electronic Components and Technology Conference*. 2010: IEEE.
8. Choi, W., S. Kang, and D.Y. Shih, *A study of the effects of solder volume on the interfacial reactions in solder joints using the differential scanning calorimetry technique*. Journal of electronic materials, 2002. **31**(11): p. 1283-1291.
9. Huebner, H., et al., *Microcontacts with sub-30 [μ] m pitch for 3D chip-on-chip integration*. Microelectronic engineering, 2006. **83**(11-12): p. 2155-2162.
10. Islam, M., A. Sharif, and Y. Chan, *Effect of volume in interfacial reaction between eutectic Sn-3.5% Ag-0.5% Cu solder and Cu metallization in microelectronic packaging*. Journal of electronic materials, 2005. **34**(2): p. 143-149.
11. Salam, B., N. Ekere, and D. Rajkumar. *Study of the interface microstructure of Sn-Ag-Cu lead-free solders and the effect of solder volume on intermetallic layer formation*. 2001: IEEE.
12. Tu, K.N., *Solder joint technology*. 2007: Springer.
13. Tu, K. and K. Zeng, *Tin-lead (SnPb) solder reaction in flip chip technology*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2001. **34**(1): p. 1-58.
14. McCormack, M., et al., *New Pb free solder alloy with superior mechanical properties*. Applied physics letters, 1993. **63**(1): p. 15-17.
15. Zeng, K. and K. Tu, *Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in*

- electronic packaging technology*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002. **38**(2): p. 55-105.
16. Yang, R.W., *Study of metallurgical reaction in Sn₂.3Ag microbumps for 3D IC packaging 2010*(2010).
 17. Tu, K., F. Ku, and T. Lee, *Morphological stability of solder reaction products in flip chip technology*. Journal of electronic materials, 2001. **30**(9): p. 1129-1132.
 18. Kim, H. and K. Tu, *Kinetic analysis of the soldering reaction between eutectic SnPb alloy and Cu accompanied by ripening*. Physical Review B, 1996. **53**(23): p. 16027.
 19. Suh, J., et al., *Size distribution and morphology of Cu₆Sn₅ scallops in wetting reaction between molten solder and copper*. Acta Materialia, 2008. **56**(5): p. 1075-1083.
 20. Baker, H., *ASM handbook: Alloy phase diagrams*. Vol. 3. 1992: ASM International.
 21. Shen, J., et al., *Formation of bulk Ag₃Sn intermetallic compounds in Sn-Ag lead-free solders in solidification*. Journal of electronic materials, 2005. **34**(12): p. 1591-1597.
 22. Kim, K., S. Huh, and K. Sukanuma, *Effects of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints*. Journal of alloys and compounds, 2003. **352**(1-2): p. 226-236.
 23. Kim, K., S. Huh, and K. Sukanuma, *Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloys*. Materials science and engineering A, 2002. **333**(1-2): p. 106-114.
 24. Ochoa, F., J. Williams, and N. Chawla, *The effects of cooling rate on microstructure and mechanical behavior of Sn-3.5 Ag solder*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2003. **55**(6): p. 56-60.
 25. Sakamoto, I., *Whisker test methods of JEITA whisker growth mechanism for test methods*. Electronics Packaging Manufacturing, IEEE Transactions on, 2005. **28**(1): p. 10-16.
 26. Yoon, J.W., et al., *Reaction diffusions of Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn intermetallic compound in the couple of Sn-3.5 Ag eutectic solder and copper substrate*. Metals and Materials International, 2003. **9**(2): p. 193-199.
 27. Deng, X., et al., *Influence of initial morphology and thickness of Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn intermetallics on growth and evolution during thermal aging of Sn-Ag solder/Cu joints*. Journal of electronic materials, 2003. **32**(12): p. 1403-1413.