

Sn-xAg-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材 之界面反應與接合強度研究

研究生：林國書

指導教授：周長彬 教授

國立交通大學機械工程學系博士班

摘要

本研究主要為探討 Ag 含量對於 Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1, 3, 4wt%) 於熱性能、機械性能、顯微組織以及與 Au/Ni/Cu 基材在球格狀陣列構裝後的界面反應及銲點強度，此外，探討 Co 元素添加對於 Sn-1Ag-0.5Cu 合金之界面反應和銲點強度的影響。

顯微組織研究結果顯示，Sn-xAg-Cu 合金中之 Ag 元素含量的減少將降低 Ag_3Sn 介金屬化合物的占有比例。此外，由機械強度測試結果顯示， Ag_3Sn 介金屬化合物具有散佈強化的效果，因此，當減少合金中之 Ag 含量時，而合金之拉伸強度亦隨之降低。

Sn-xAg-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材於迴焊後之界面反應層均為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物。 Sn-1Ag-0.5Cu 合金銲點之界面反應層於 150 °C 高溫儲存試驗的時間延長至 1500 小時後仍為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物，無觀察到 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 的存在，然而， Sn-3Ag-0.5Cu 及 Sn-4Ag-0.5Cu 合金則分別於 500 小時及 100 小時後，在界面反應層中即可觀察到

(Ni,Cu)₃Sn₄ 的存在。由鉚點拉球強度試驗結果顯示，界面(Ni,Cu)₃Sn₄ 反應層的形成將導致鉚點之拉球強度快速下降，並使破斷型態由鉚錫破壞模式轉變為界面破壞模式。此外，比較 Sn-xAg-0.5Cu 合金之鉚點強度則可以發現，Sn-1Ag-0.5Cu 合金對於抵抗高溫長時間儲存後，鉚點強度衰減的能力優於 Sn-3Ag-0.5Cu 及 Sn-4Ag-0.5Cu 合金。

Co 元素添加對界面反應與接合強度之影響研究結果顯示，在 Sn-1Ag-0.5Cu 合金中添加微量 Co 元素後，其界面反應層中均含有 Co 元素存在，其界面反應層以能量散佈光譜儀(energy-dispersive x-ray spectrometer, EDX)分析後，顯示為(Cu,Ni,Co)₆Sn₅ 及(Ni,Cu,Co)₃Sn₄ 介金屬化合物，與 Sn-1Ag-0.5Cu 合金之分析結果明顯不同。此外，比較多次迴焊試驗後之界面反應層生長結果可以發現，在合金中添加微量 Co 元素(0.05wt%)將抑制鉚錫合金中之 Cu 元素向界面反應層中擴散。

Studies on the Interfacial Reactions and Bonding Strength between Sn-xAg-0.5Cu and Au/Ni/Cu Substrate

Student : Kuo-Shu Lin

Advisor : Chang-Pin Chou

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The microstructure, mechanical property, thermal properties and interfacial reaction of the Sn-xAg-0.5Cu (x=1, 3, and 4 wt%) lead-free solders were investigated. Additionally, in order to clarify the effect of the addition of Co to SAC105 solder, the reaction between solder and Au/Ni surface finish has been investigated, and the joint strength was also evaluated by a ball shear test.

The microstructure of Sn-xAg-0.5Cu reveal that the amount of the Ag₃Sn intermetallic compounds (IMCs) decreases as the Ag content is reduced. Additionally, the amount of Ag₃Sn IMCs in the solder matrix influences the mechanical property. This result causes the tensile strength decrease as the Ag content is reduced.

The interfacial IMCs layer in the as-reflowed specimens was only (Cu,Ni)₆Sn₅ for Sn-xAg-0.5Cu solders. The (Ni,Cu)₃Sn₄ IMCs layer formed when Sn-4Ag-0.5Cu and Sn-3Ag-0.5Cu solders were used as aging time increased. However, only (Cu,Ni)₆Sn₅ IMCs formed in Sn-1Ag-0.5Cu solders, when the aging time was extended beyond 1500 hr. Two factors are expected to influence bond strength and fracture modes. One of the factors

is that the interfacial $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ IMCs formed at the interface and the fact that fracture occurs along the interface. The other factor is Ag_3Sn IMCs coarsening in the solder matrix, and fracture reveals the ductility of the solder balls. The above analysis indicates that during aging, the formation of interfacial $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ IMCs layers strongly influences the pull strength and the fracture behavior of a solder joint. This fact demonstrates that interfacial layers are key to understanding the changes in bonding strength. Additionally, comparison of the bond strength with various Sn-Ag-Cu lead-free solders for various Ag contents, show that the Sn-1Ag-0.5Cu solder joint is not sensitive to extended aging time.

After soldering, the interfacial reaction layer in the SAC105-Co solder contained Co, and the chemical composition of IMCs were identified as $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ and $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ by energy-dispersive x-ray spectrometer (EDX), which significantly differed from that of SAC105 solder. After multiple reflows, the formation rate of the $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ IMC for the Co-added solder slow compared with that of $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ IMC for SAC105 solder. Experimental results clearly indicate that adding small amounts (0.05wt.%) of Co to SAC105 solder strongly affected the formation of the IMC at the interface. Furthermore, ball shear test results demonstrate that the SAC105 and SAC105-Co solder joints have good joint reliability.

誌謝

首先要感謝我的指導老師 周長彬教授在博士班修業期間的教導以及生活上的關心與協助，當我遇到困難時，總能給予適時的幫助與鼓勵，使得問題皆能順利解決。此外，感謝邱弘興教授、王星豪教授、鄭慶民教授、徐瑞坤教授、鄭璧瑩教授在論文口試期間提供的寶貴建議及指導，使得本論文更趨於完善。

感謝在銲接實驗室中，一起學習及成長的夥伴們，謝謝你們的幫助和陪伴。另外，對於在博士班期間曾經給予協助的朋友們，在此一併獻上最高的謝意。

最後，謹將本論文的貢獻和成果獻給我最敬愛的父母親、一路走來一直給予支持和體諒的妻子純如，以及我最愛的一雙寶貝依潔和祐安，因為有你們的支持、鼓勵和陪伴，使我在家庭、學業和工作間得以獲得最大的平衡，能無後顧之憂的完成學業。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
圖目錄.....	x
表目錄.....	xiv
第一章 前言.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究目的.....	4
第二章 文獻探討.....	5
2.1 球格狀陣列構裝簡介.....	5
2.2 球格狀陣列構裝之可靠度測試.....	6
2.2.1 可靠度測試介紹.....	6
2.2.2 可靠度測試項目.....	8
2.3 錒錫材料之無鉛化趨勢及發展.....	10
2.3.1 無鉛錒錫的種類.....	11
2.3.2 低 Ag 含量 Sn-Ag-Cu 合金相關研究及發展趨勢.....	16
2.4 錒錫合金的界面反應研究.....	19

2.4.1 Sn/Cu 界面反應研究.....	19
2.4.2 Sn/Ni 界面反應研究.....	21
2.5 微量合金元素添加對無鉛錒錫合金的影響研究.....	26
第三章 研究方法與步驟.....	30
3.1 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金性能之影響研究流程.....	30
3.1.1 錒錫合金製備.....	31
3.1.2 微差掃描熱量分析.....	32
3.1.3 拉伸試驗.....	33
3.1.4 SEM 顯微組織觀察與成份分析.....	33
3.2 球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度研究流程.....	38
3.2.1 BGA 球製備.....	38
3.2.2 BGA 球迴焊.....	39
3.2.3 高溫儲存測試.....	39
3.2.4 錒點界面反應研究.....	40
3.2.5 錒點接合強度實驗.....	40
3.3 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金之錒點性能影響研究流 程.....	45
3.3.1 BGA 球製備.....	45
3.3.2 多次迴焊(multiple reflows)試驗.....	46

3.3.3 銲點界面反應研究.....	47
3.3.4 銲點接合強度實驗.....	47
第四章 結果與討論.....	49
4.1 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金性能之影響研究結果與討論	49
4.1.1 DSC 熱分析	49
4.1.2 顯微組織分析.....	55
4.1.3 Ag 含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金機械性質影響研究	64
4.2 球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度研究結果與討論	72
4.2.1 銲點之顯微組織分析.....	72
4.2.3 銲點之接合強度分析.....	91
4.3 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金之銲點性能影響研究結 果與討論.....	104
4.3.1 銲點之顯微組織分析.....	104
4.3.2 銲點之推球強度分析.....	112
第五章 結論.....	115
5.1 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金性能之影響研究結論	115
5.2 球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度研究結論	116
5.3 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金之銲點性能影響研究結 論.....	117

參考文獻..... 118

個人簡介..... 129



圖目錄

圖 2.3.1 SAC105 及 SAC405 合金之摔落測試及破壞比率關係圖.....	18
圖 2.4.1 Cu-Sn 二元相圖	25
圖 2.4.2 Ni-Sn 二元相圖	25
圖 2.5.1 由熱力學模型計算出 Sn-Co 合金二元相圖	29
圖 2.5.2 由熱力學模型計算出 Sn-Cu-Co 系統之共晶組成	29
圖 3.1 整體研究架構.....	35
圖 3.2 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金性能之影響研究流程	36
圖 3.3 拉伸試棒尺寸及形狀.....	37
圖 3.4 電腦控制拉伸試驗機.....	37
圖 3.5 球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度研究流程	42
圖 3.6 BGA 基板尺寸示意	43
圖 3.7 BGA 基板剖面示意圖	43
圖 3.8 迴焊溫度曲線圖.....	44
圖 3.9 Co 元素添加對界面反應與接合強度影響研究流程.....	48
圖 4.1.1 Sn-xAg-0.5Cu 合金之 DSC 升溫曲線圖	53
圖 4.1.2 Sn-Ag-Cu 合金富 Sn 區域三元計算相圖(a)二次相線；(b) 液相線.....	54
圖 4.1.3 SAC405 之 SEM 顯微組織照片.....	60

圖 4.1.4 SAC305 之 SEM 顯微組織照片	61
圖 4.1.5 SAC105 之 SEM 顯微組織照片	62
圖 4.1.6 Ag 含量與合金中 Ag_3Sn 介金屬化合物比例之關係	63
圖 4.1.7 Sn-xAg-0.5Cu 合金之拉伸性能比較(a)降伏強度；(b)抗拉 強度；(c)伸長率	68
圖 4.1.8 Sn-xAg-0.5Cu 合金之拉伸機械性能比較	69
圖 4.1.9 SAC405 合金拉伸破斷面 SEM 照片(a)100X；(b)500X	70
圖 4.1.10 SAC305 合金拉伸破斷面 SEM 照片(a)100X；(b)500X	70
圖 4.1.11 SAC105 合金拉伸破斷面 SEM 照片(a)100X；(b)500X.....	70
圖 4.1.12 Sn-xAg-0.5Cu 合金拉伸破斷機構示意(a)原始狀態；(b)受 外力形成裂縫；(c)裂縫傳遞；(d)破斷	71
圖 4.2.1 Sn-xAg-0.5Cu 合金經迴焊後之鐸點界面 SEM 照片 (a)SAC405；(b)SAC305；(c)SAC105.....	84
圖 4.2.2 SAC405 合金鐸點經 HTS 試驗後之界面 SEM 照片(a)100 小時；(b)500 小時；(c)1000 小時；(d)1500 小時.....	85
圖 4.2.3 Sn-Ag-Cu 合金/Ni 基材界面反應層形成機構(a)液/固相反 應；(b)固/固相反應.....	86
圖 4.2.4 SAC305 合金鐸點經 HTS 試驗後之界面 SEM 照片(a)100 小時；(b)500 小時；(c)1000 小時；(d)1500 小時.....	87

圖 4.2.5 SAC105 合金銲點經 HTS 試驗後之界面 SEM 照片(a)100 小時；(b)500 小時；(c)1000 小時；(d)1500 小時.....	88
圖 4.2.6 Cu-Ni-Sn 三元 235°C 等溫相圖	89
圖 4.2.7 Sn-xAg-0.5Cu 合金經 HTS 試驗 1500 小時後之界面 SEM 照片(a)SAC405；(b)SAC305；(c)SAC105.....	90
圖 4.2.8 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點推球強度與 HTS 試驗時間之關係	99
圖 4.2.9 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點推球試驗後之破斷面照片(迴焊後) (a)SAC405；(b)SAC305；(c)SAC105.....	99
圖 4.2.10 推球破斷示意圖(a)推球前；(b)錫球破斷；(c)接合界面破 斷.....	100
圖 4.2.11 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點拉球強度與 HTS 試驗時間之關係	101
圖 4.2.12 拉球試驗之銲點破壞模式示意(a)銲錫破壞模式；(b)界面 破壞模式.....	101
圖 4.2.13 HTS 試驗時間與拉球破壞模式關係圖(a)SAC405； (b)SAC305；(c)SAC105.....	102
圖 4.2.14 SAC305 合金之拉伸破壞面 SEM 照片(a)HTS 試驗 100 小 時；(b)HTS 試驗 1000 小時；(c)圖 4.2.14(b)之高倍率照片	103
圖 4.3.1 SAC105 合金於不同迴焊次數之銲點界面顯微組織.....	110
圖 4.3.2 SAC105-Co 合金於不同迴焊次數之銲點界面顯微組織.....	110

圖 4.3.3 SAC105(-Co)合金於不同迴焊次數後之界面反應型態示意.. 111

圖 4.3.4 SAC105(-Co)合金於不同迴焊次數之鐸點推球強度..... 114

圖 4.3.5 SAC105(-Co)合金於不同迴焊次數之推球破斷面..... 114



表目錄

表 3-1 合金成份及 ICP-AES 分析結果表	34
表 4.1.1 Sn-xAg-0.5Cu 合金之相變化溫度表	52
表 4.1.2 SAC405 合金之顯微組織 EDS 分析表	60
表 4.1.3 SAC305 合金之顯微組織 EDS 分析表	61
表 4.1.4 SAC105 合金之顯微組織 EDS 分析表	62
表 4.2.1 Sn-xAg-0.5Cu 合金鐸點經 HTS 試驗後之界面反應層組織	83
表 4.3.1 SAC105(-Co)合金鐸點界面反應層之 EDS 分析表	109



第一章 前言

1.1 研究動機

在電子構裝中錫鉛材料主要用於元件與基板間的接合以及元件和基板的表面處理。在過去錫鉛材料以錫-鉛合金為主，尤其以錫鉛(Sn-Pb)共晶合金(Sn-37Pb)，因為具有適當的熔點(183°C)、低材料成本、優異銲接性、抗氧化性，以及良好的物性、電性和機械性質，因此廣泛應用於電子工業中[1-3]。

然而 Sn-Pb 共晶合金所含的鉛(Pb)元素為具有毒性的重金屬，近年來的相關研究發現鉛可藉由食物攝取進入人體內，在骨骼中停留三至五年，對人類的神經、腦部以及造血系統造成無法恢復的傷害。基於人類健康及環境的考量，鉛污染以及對人體造成危害的問題，引起各國的重視，因此，美國早在 1991 年即提出電子產品無鉛化的主張，而其他各國亦積極投入無鉛材料的研發，並制定相關法規，限制含鉛產品的製造和使用[7]，其中包含了已於 2006 年 7 月 1 日開始正式實施的歐盟的有害物質限用指令(Restriction of Hazardous Substances, RoHS)，在歐盟的有害物質限用指令中明文限制含有鉛、鎘、汞、六價鉻以及聚溴聯苯與聚溴二苯醚等兩種溴系耐燃劑之產品不可輸入歐盟所屬會員國。此外，其他國際大國如美國、日本及中國大陸亦將陸續正式實施無鉛及有害物質相關法令，因此就台灣的電子產業而言，無鉛製程

對上段的材料供應商、中段的元件組裝與後段的系統組裝均帶來莫大的衝擊。

為解決電子產品中的鉛對環境的污染以及對人體的危害，若干研究計畫紛紛展開以期尋求替代鉛的錒錫材料，研究的對象依合金的組成和系列可分為二元和多元無鉛錒錫合金，其中二元合金包含 Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Cu、Sn-In、Sn-Sb、Sn-Zn 等二元共晶無鉛錒錫系統。三元或多元系統錒錫材料則包括 Sn-Ag-Cu、Sn-Ag-Bi、Sn-Zn-Ag 等。然而，在近十餘年來研究和努力，目前仍未有可以直接取代 Sn-Pb 錒錫合金的無鉛錒錫材料。但是基於容易取得、疲勞壽命高以及接合強度佳等優點，Sn-Ag-Cu 系列無鉛合金廣受國際組織推薦，如日本 JEIDA(Japanese Electronic Industry Development Association)主要推薦的無鉛錒錫合金為 Sn-3Ag-0.5Cu 合金；歐盟 BRITE-EURAM 推薦 Sn-3.8Ag-0.7Cu 合金；英國 DTI(Department of Trade and Industry)推薦 Sn-Ag-Cu 合金應用於汽車、軍事、工業、電信以及一般消費品和民生用產品；美國 NEMI(National Electronics Manufacturing Initiative)則推薦 Sn-Ag-Cu 為迴焊錒錫材料[4]。

Sn-Ag-Cu 合金雖然在諸多無鉛錒錫合金中被視為替代 Sn-Pb 錒錫合金的主要首選材料，然而其尚有許多性能上的缺點，例如相對於 Sn-Pb 合金而言，Sn-Ag-Cu 合金的操作溫度較高、潤濕能力不佳，以

及在高應變率環境中之可靠度較差等；此外，Sn-Ag-Cu 合金組成中之 Ag 元素屬貴重金屬，其價格昂貴，且近年受到國際金屬價格波動，其價格節節上升，直接影響無鉛製程成本。因此，如果適當的降低 Sn-Ag-Cu 無鉛鉚錫合金中之 Ag 含量或選用不含 Ag 之無鉛鉚錫合金，將有利於材料成本的降低。對此，日本電子資訊技術產業協會更於 2007 年 2 月 27 日舉辦的「JEITA 無鉛化活動報告會 2007」上，針對取代 Sn-Ag-Cu 無鉛鉚錫材料進行研討，提出第二代無鉛鉚錫方案構想，建議以低 Ag 含量或不含 Ag 之無鉛鉚錫合金，以期降低無鉛製程的材料成本[5]。此外，Suh 等人[6]研究發現 Sn-1Ag-0.5Cu 合金在高應變率環境下展現優於 Sn-3Ag-0.5Cu 合金及 Sn-4Ag-0.5Cu 合金的破壞抵抗能力。

近年來，許多學者及專家針對無鉛鉚錫合金的特性進行相關的研究，研究的範疇包含了顯微組織、機械性能以及界面反應等。此外，對於廣泛應用於電子構裝產業的 Sn-Ag-Cu 系列合金，尤其是業界經常使用的 Sn-(3~4)Ag-(0.5~0.75)Cu 合金成份範圍[6]，亦已有相當大量的相關研究進行探討。然而，對於具有低材料成本優勢和良好高應變率環境破壞抵抗能力的 Sn-1Ag-0.5Cu 合金則鮮有學者和專家進行研究，尤其對於 Sn-1Ag-0.5Cu 合金在電子構裝後之界面反應、可靠度測試、接合強度以及性能改善的探討相當有限。

1.2 研究目的

本研究主要係針對具有低材料成本優勢和良好高應變率環境破壞抵抗能力的 Sn-1Ag-0.5Cu 合金進行一系列的研究，探討 Sn-1Ag-0.5Cu 合金的機械性質、熱性質、球格狀陣列構裝後的界面反應和接合強度，並與 Sn-3Ag-0.5Cu 及 Sn-4Ag-0.5Cu 合金進行比較和討論，此外，為了改善 Sn-1Ag-0.5Cu 合金的性能，嘗試在 Sn-1Ag-0.5Cu 合金中添加微量 Co 元素，以探討 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金性能的影響。

本研究可以分為三大部份，說明如下：

第一部份主要為探討 Ag 含量對於 Sn-Ag-Cu 合金性能的影響，研究中，分析 Sn-(1~4)Ag-0.5Cu 合金之熱性能、機械性能和顯微組織，建立 Sn-(1~4)Ag-0.5Cu 合金基本性能資料，以供後續相關研究的參考。

第二部份主要為探討 Sn-1Ag-0.5Cu 合金與業界經常使用的 Au/Ni/Cu 基材在球格狀陣列構裝後的界面反應，以及在高溫儲存測試後，銲點界面反應層和顯微組織對接合強度的影響，研究中並以 Sn-3Ag-0.5Cu 合金及 Sn-4Ag-0.5Cu 合金作為對照組，以供未來業界在材料選擇和應用上的參考。

第三部份則嘗試在 Sn-1Ag-0.5Cu 合金中添加微量 Co 元素，以期改善合金之接合強度和可靠度，並探討 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材接合後之界面反應影響。

第二章 文獻探討

2.1 球格狀陣列構裝簡介

電子構裝是指半導體積體電路製作完成後，與其他電子元件共同組裝於一個聯線結構之中，成為單一電子產品，以達成某特定設計功能的所有製程，如電阻、電感、電容互相連結以儲存或執行電路訊號。其主要功能有傳遞能量（Power Distribution）、訊號傳輸（Signal Distribution）、熱量散失（Heat Dissipation）與構裝保護及支持（Package Protection and Support）等四大功能[1-3]。

電子構裝的主流型態隨著IC製程的演進而改變，目前IC元件均朝向高功率、高密度、小型化、薄型化發展，以因應目前消費市場對消費性電子產品「輕、薄、短、小」的需求，電子構裝也隨著此趨勢在演變。以構裝方式而言，由最早期的引腳插入型(Pin Through Hole, PTH)進展至以表面黏著型(Surface Mounting Device, SMD)技術，再演生為目前針對高功率及高密度的元件的主流之球格狀陣列(Ball Grid Array, BGA)構裝方式，但為因應小型化及薄型化的趨勢，未來電子構裝朝向晶片尺寸構裝 (Chip Scale Package, CSP)及覆晶構裝(Flip Chip Package, FCP)方式發展，另外也有一些新技術也在發展中，如晶圓級構裝(Wafer Level Package, WLP)、堆疊晶片構裝(Stacked Package or Multi-Chip Package, MCP)、系統單晶片(System on Chip, SOC)及系統化

構裝(System in Package, SIP) [3]。

相較於傳統構裝技術，BGA構裝有以下四項優點[7]：

- (1) 構裝腳數較高：BGA因為是表面構裝，所以其整個面積都可以形成輸出端子，所以相較一般傳統構裝有較高的輸出端子密度。
- (2) 構裝體積較小：BGA構裝的體積比傳統高密度構裝如針柵陣列構裝(Pin Grid Array, PGA)來的小。
- (3) 構裝良率較高：BGA構裝因為本身錫點具有自動校正(Self-alignment)的功能，相較其他構裝有較高的製造良率。
- (4) 易延伸至多晶片模組：隨多晶片模組(Multi-Chip Module, MCM)的逐漸發展，BGA的技術越來越重要。

2.2 球格狀陣列構裝之可靠度測試

2.2.1 可靠度測試介紹

可靠度(Reliability)的基本定義為判定產品能否在預期時間內發揮預定的功能。其測試工作包含設計、製程、測試及統計分析等項目，藉由實驗數據的統合分析來協助了解產品失效的原因，並判斷產品品質是否合乎所求。所有的產品包含電子產品，在正式售予大眾公開使用前，都需經過可靠度測試的評估，以確認其生命週期，典型的生命週期分為三個時期：初期為夭折期(Infant Mortality)，即產品於使用初期便發生失效，其肇因於產品製造過程中的偶發性生產缺陷；中期為

產品的穩定使用期(Useful Life)，產品於此時期維持約略相同的損壞率，因此產品於此時期的使用時間可用來評估此產品的使用壽命；末期為損耗期(Wear Out Life)，產品在長時間的使用後，由於外界環境的影響與使用造成的劣化，使產品於此時期內的損壞率驟然提升[8]。

對球格狀陣列構裝體而言，造成發生失效的環境因素可分為三大類：

- (1) 高溫劣化：於球格狀陣列構裝體中，特別是錫球接點內，由於錫球結構為由不同的金屬材料互相接合而成，而在不同金屬的接合界面處，高溫易使接合界面的原子相互擴散，形成界面之介金屬化合物 (Intermetallic Compound, IMC)，一般而言，在球格狀陣列構裝體中藉由此相(Phase)的產生，於適當的厚度下，可加強錫球結構內各層金屬的接合強度，但若此相持續的增厚，則易產生脆性，進而造成錫球接點內界面的脆性破裂與整體機械強度下降。
- (2) 溫度變化：球格狀陣列構裝體係由多種材料組合而成，而這些材料彼此間的熱膨脹係數均不相同，因此環境溫度的高低起伏，導致構裝體內產生由熱膨脹係數差異造成的界面應力，而此結果將造成兩種失效機制：(1)為潛變(Creep)破壞，其發生原因為晶粒間的相互滑移，於材料的晶界(Grain Boundary)上產生微小孔洞，孔洞再匯集為裂縫，最後導致發生斷裂造成失效，此破壞機制易發生於低熔點金

屬，因此較易發生於構裝體的錫球接點處；(2)為疲勞(Fatigue)破壞，其發生原因為對構裝元件反覆的通入電流，使電路發熱而於內部產生熱應力，造成相連之異種材料間發生裂縫(Cracking)或脫層(Delamination)的現象。

(3)環境濕氣：構裝體的縫隙填膠會吸收環境中的濕氣，若構裝體在進行迴焊前並未進行烘烤，以去除填膠的濕氣的話，在迴焊過程中，高溫會使填膠內部的濕氣形成高壓的水蒸氣，當填膠無法承受此壓力時，膠體便會往外爆裂，造成與填膠粘結的部分產生脫層或裂縫，這種情形便稱為爆米花現象(Popcorn)。此外，當構裝元件內部含有濕氣時，亦有可能產生腐蝕與漏電流的現象而導致元件產生失效損壞。

2.2.2 可靠度測試項目

常見之半導體構裝及微電子構裝的長期可靠度測試項目，說明如下[8]：

(1)壓力釜測試：壓力釜測試(Pressure Cook Test, PCT)是用來測試構裝元件的抗濕抗腐蝕能力，其主要破壞機制是填膠封閉不完全所導致線路接點的腐蝕。

(2)恆溫恆濕測試：恆溫恆濕測試(Temperature and Humidity Test, THT)主要是測試構裝元件在潮濕環境下，抵抗腐蝕的能力，因為高溫高

濕的環境會加速填膠吸收濕氣的速度，並使濕氣由填膠的粘結面縫隙滲入構裝體內，腐蝕金屬線路，造成漏電流(Current Leakage)、電性偏移或斷路等現象。

(3) 溫度循環測試：溫度循環測試(Temperature Cycling Test, TCT)主要是針對構裝元件內不同材料的熱膨脹係數差異，加速因溫度差異造成的熱應力對元件產生的劣化影響。

(4) 高溫儲存測試：高溫儲存測試(High Temperature Storage Test, HTST)主要是測試構裝元件在長時間高溫作用下的劣化情形，其絕大部分的失效機制為介金屬化合物的厚度過厚及接點線路斷路等。

(5) 熱衝擊測試：熱衝擊測試(Thermal Shock Test, TST)的方式與溫度循環測試相類似，主要的差別在於其溫度升降速率較快且在高低溫區域停留時間較短，其著重的目標為溫度的快速轉換使元件產生熱應力的破壞影響。

(6) 高溫高壓高濕加速測試：高溫高壓高濕加速測試(High Temperature Accelerated Stress Test, HTAST)的原理為將測試水槽內的水蒸氣壓力提高至遠大於構裝體內水氣的壓力，其測試方法與壓力釜測試相似，但槽內蒸氣壓控制在飽和蒸氣壓的 85% 以下，使測試元件表面不會形成飽和蒸氣凝結，而造成內部線路的腐蝕，此外，在高溫狀態下，亦可對測試元件外加電壓，以加速老化測試。

(7) 多次迴焊測試：多次迴焊(Multiple Reflow)測試主要是針對球格狀陣列構裝體中的錫球下層金屬(Under Bump Metallurgy, UBM)與錫球在高溫迴焊狀態中的反應速率，其失效機制與高溫儲存測試相同，但較高溫的迴焊過程對 UBM 的反應速率影響遠比高溫儲存測試來的激烈。

(8) 高溫操作電流壽命測試：高溫操作電流壽命測試(High Temperature Operational Life Test, HTOLT)主要是針對構裝元件在高溫環境下做不同電流密度的壽命測試，其主要的失效機制為電子流方向造成的電子遷移(Electromigration)效果與高溫高電流造成的線路燒毀。

2.3 錒錫材料之無鉛化趨勢及發展

錒錫材料在電子構裝中，主要用於元件與基板間的接合，以及元件和基板的表面處理。過去錒錫材料以錒鉛合金為主，尤其以錒鉛共晶合金(Sn-37Pb)，因具有適當的熔點(183°C)、低材料成本、優異錒接性、抗氧化性，以及良好的物性、電性和機械性質，因此已廣泛應用於電子工業中。

然而，鉛為具有毒性的重金屬，可藉由食物攝取進入人體內，在骨骼中停留三至五年，對人類的神經、腦部以及造血系統造成無法恢復的傷害[9]。因此，美國在1991年即提出電子產品無鉛化的主張，而其他各國亦積極投入無鉛材料的研發，並制定相關法規，限制含鉛產

品的製造和使用，其中包含了已於2006年7月1日起正式實施的歐盟有害物質限用指令(Restriction of Hazardous Substances, RoHS) [1,4,10,11]。

2.3.1 無鉛錒錫的種類

近來，為解決電子產品中Pb對環境污染以及對人體的危害，若干研究計畫紛紛展開，以期尋求替代鉛的錒錫材料。研究的對象依合金的組成和系列，可分為二元和多元無鉛錒錫合金，其中二元合金包含Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Cu、Sn-In、Sn-Sb、Sn-Zn等二元共晶無鉛錒錫系統。三元或多元系統錒錫材料，則包括Sn-Ag-Cu、Sn-Ag-Cu-RE、Sn-Ag-Bi、Sn-Zn-Al、Sn-Zn-Ag等[4]，以下乃針對常見之數種無鉛錒錫合金進行說明。

(1)Sn-Ag 合金

Sn-3.5Ag 共晶合金的熔點為221°C，其遠高於Sn-Pb 共晶合金的183°C。快速冷卻即會形成細顆粒Ag₃Sn化合物分散於基體而強化其與銅界面的剪應力。反之，則形成粗大長條狀Ag₃Sn化合物，此粗大Ag₃Sn化合物將導致剪應力劣化[12]。其於機械疲勞破壞過程，裂痕會先在樹枝狀晶與共晶結構間的晶界形成，其次，裂痕則沿著共晶晶胞界與樹枝狀晶界或穿越共晶晶胞或樹枝狀晶等方式成長[13]。接合溫度與時間影響Sn-3.5Ag/Cu 界面的Cu₆Sn₅介金屬化合物生成厚度，厚度增加會降低其接合延性而發生脆性破壞[12]。不同冷卻速度除了影響其本身的潛

變性質外[14]，亦改變Sn-3.5Ag/Cu 界面的化合物生成厚度，而影響其界面的剪應力[15]。潛變行為與其顯微結構的變化關係相互對照顯示，晶界為延性破壞的路徑且導致高溫塑性變形，另一說明為Ag₃Sn 顆粒分散在錫基地，因析出強化效應而明顯提高其微硬度，進而強化其潛變性質較Sn-Pb 為佳) [16]。

Choi等人[17]探討Sn-3.5Ag合金在250°C與不同的基板材料(Cu、Ni/Cu和Ni 等)接合，其界面生成介金屬化合物的成份的變化情形。與Ni(2 μm)/Cu及Ni(4 μm)/Cu的界面反應，隨著接合時間的增加，初期生成化合物為NiSn₃/Ni₃Sn₄(2 μm)及Ni₃Sn₄(4 μm)，最後則生成為η-(Cu₆Sn₅)_{1-x}Ni_x 化合物，與Ni基材接合則於初期生成Ni₃Sn₄/Ni₃Sn化合物，最終則生成Ni₃Sn₄/Ni₃Sn₂/Ni₃Sn化合物。Sn-3.5Ag/Cu 在110°C與130°C長時間時效後，其反應界面只生成Cu₆Sn₅介金屬化合物，在140°C以上長時間時效後，其反應界面則生成Cu₆Sn₅(緊鄰鉚錫端)和Cu₃Sn(緊鄰Cu基材)介金屬化合物[18]；在150°C長時間時效後，其界面化合物的總厚度明顯地比Sn-Pb 共晶合金為薄，鉚錫基地則析出Ag₃Sn 化合物顆粒。此外，高溫長時間時效過程中，η-Cu₆Sn₅介金屬化合物層生成速度遠快於ε-Cu₃Sn介金屬化合物，同時在ε-Cu₃Sn介金屬化合物層亦可見到許多的孔洞(Kirkendall voids)，此亦是時效破壞的主因，而η-Cu₆Sn₅介金屬化合物則沒有孔洞生成[19]。

(2)Sn-Au 合金

Sn-Au合金之共晶組成為Au-20Sn，熔點為280°C，具有良好的熱傳導性與電傳導性，此外，其抗潛變性與抗腐蝕性也相當不錯，缺點為熔點相當高，且Au屬於貴金屬，因此其材料成本亦較其他無鉛錫材料為高，使得應用受到限制[20]。

(3)Sn-Bi 合金

Sn-57Bi 合金的熔點為138°C，遠低於Sn-Pb共晶的183°C，且具有極佳流動性。其缺點在於對銅的潤濕性較Sn-Ag 和Sn-Pb合金為差，但對Au的潤濕性質則有所改善[21]。Sn-Bi共晶合金對於應變率有很高敏感度，顯微結構明顯地影響其機械性質[22]。在100°C的熱潛變優於Sn-Pb共晶合金[23]，Bi析出在晶粒界面則提升其抗熱潛變性質[16]。Sn-Bi共晶相類似於Sn-Pb合金的共晶結構[24]。當Sn-57~58.5Bi/Cu試件於80°C長時間時效後，在錫與銅的界面生成 η -Cu₆Sn₅化合物，介於富 α -Bi相(緊鄰銅基材)和富 β -Sn相(緊鄰錫端)間，且基地的共晶結構則因時效而粗大化[25]。隨著時效時間增加，則富 α -Bi相增厚而富 β -Sn相反而變薄，裂痕最後在錫與化合物界面成長而破壞。

(4)Sn-Cu 合金

Sn-0.7Cu 共晶合金的熔點為227°C，遠高於Sn-Pb共晶合金的183°C。Sn-(0.7~2.5wt%)Cu/Cu 在270°C迴焊後，界面生成Cu₆Sn₅介金屬化

合物[26]。而高溫時效後，在其界面生成層狀 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}$ 介金屬化合物，和基地則析出 Cu_6Sn_5 介金屬化合物[27]。 Sn -(0.2~1.0wt%) Cu/Ni 的界面反應生成之化合物，隨著銅含量的增加由 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 變成為 $(\text{Ni,Cu})_6\text{Sn}_5$ [28]。

(5)Sn-In 合金

Sn-In 合金有良好的潤濕性質，其缺點為熔點太低、質軟、延性大、拉伸強度低[29]、剪力強度低且價格昂貴。 Sn-In 合金的富錫相是等軸晶具有超塑性，差排堆疊直接影響其潛變性質[16]。當 $\text{Sn-In}/\text{Cu}$ 的界面經快速凝固後，則生成 $\text{Cu}_2(\text{Sn,In})$ 和 $\text{Cu}_2\text{In}_3\text{Sn}$ (富 In 相，緊鄰鋅錫端)。 $\text{Sn-In}/\text{Au}$ 的界面生成 In-Au 化合物。不同基板材料影響 Sn-In 合金基地的共晶結構[30]。 $\text{Sn-In}/\text{Ni-P}$ 的界面生成 In_3Ni_2 相的化合物， Sn 元素固溶於其中形成 $(\text{In,Sn})_3\text{Ni}_2$ 化合物[31]。 $\text{Sn-90In}/\text{Ni}$ 界面在高溫時效後可生成 $\text{Ni}_{28}\text{In}_{72}$ 化合物，隨著 In 含量的減少，界面的 $\text{Ni}_{28}\text{In}_{72}$ 化合物消失進而由 Ni_3Sn_4 化合物取代之[32]，明顯地 Sn 元素在高溫時容易擴散與 Ni 元素形成化合物。

(6)Sn-Sb 合金

Sn-Sb 合金有好的抗潛變性和機械性質。缺點在於其熔點太高(238 $^{\circ}\text{C}$)和潤濕性質較 Sn-Pb 合金為差。 Sn 中添加5 wt% Sb 時，因 Sb 固溶於 Sn 基地而強化機械強度及抗潛變性，且剪應力亦優於純 Sn 。當 Sb 含量增

加至10 wt%，超過其在Sn的固溶度限度，則會降低其機械性質[33]。此說明立方體的 β -SnSb化合物在晶界上析出和Sb融入基地內，而減低其延性。在高溫潛變時差排和孔洞在晶界附近形成而影響其潛變性[34]。Sn-5Sb 合金在250°C 高溫以包晶反應形成立方體結構的 β -SnSb 化合物。在不同時效時間和溫度處理後，Sn-5Sb/Cu 的界面觀察到Cu₆Sn₅(緊鄰錐錫端)和Cu₃Sn 化合物[35]。

(7)Sn-Zn 合金：

Sn-9Zn共晶合金的熔點為198°C，接近於Sn-Pb共晶合金的183°C，有優越的機械性質。缺點為其潤濕性較差以及在高溫期間易氧化而產生大量的熔渣及高溫腐蝕的現象[24]。Sn-XZn合金(X=3, 6, 9wt%)對銅基材的潤濕性質比較純錫為差，其原因在於Sn-Zn 合金的嚴重氧化，含鋅量越少其界面的Cu-Zn化合物越薄，但不影響其潤濕性質。Cu-Zn化合物有三層反應層包括有 γ -Cu₅Zn₈相緊鄰著錐錫合金， β -CuZn相在中間和一層仍未知的最薄層緊接著Cu基板，這些反應層皆不含Sn的成份。經過290°C長時間時效而生成穩定的 γ -Cu₅Zn₈介金屬化合物[36-38]。

(8)Sn-Ag-Cu合金

Sn-(3.6~4.7)Ag-(0.9~1.7)Cu合金的熔點介於216.5~217.0°C，略低於Sn-3.5Ag合金及Sn-0.7Cu合金，因具有優良之強度、延展性以及疲勞與潛變之抵抗能力，是無鉛錐料中目前應用最廣泛的合金系列[39,40]，

亦是目前世界各國公認Sn-Pb共晶鉛錫最主要的替代品。Sn-Ag-Cu合金顯微組織呈現 β -Sn樹枝狀晶貫穿Sn-Ag共晶結構，在 β -Sn樹枝狀亦可看到Cu₆Sn₅化合物[41]。

2.3.2 低 Ag 含量 Sn-Ag-Cu 合金相關研究及發展趨勢

在無鉛鉛錫的選擇方面，儘管尚無明確的選擇標準，各國仍針對應用提出推薦準則。日本 JEIDA(Japanese Electronic Industry Development Association)根據應用提出推薦標準 [4]，其中主要推薦的無鉛鉛錫合金為 Sn-3Ag-0.5Cu 合金。歐盟 BRITE-EURAM 推薦 Sn-3.8Ag-0.7Cu 作為最佳無鉛鉛錫合金，此外，尚有 Sn-0.7Cu、Sn-3.5Ag 和 Sn-Ag-Bi。英國 DTI(Department of Trade and Industry)推薦汽車及軍事用產品為 Sn-Ag-Cu；工業及電信產品為 Sn-Ag-Cu、Sn-Ag；一般消費品和民生用產品為 Sn-Ag-Cu、Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Bi。美國 NEMI(National Electronics Manufacturing Initiative)則推薦 Sn-0.7Cu 為波錫用鉛錫材料，Sn-Ag-Cu 則為迴焊用鉛錫材料。然而，Sn-Ag-Cu 系列合金雖然具備眾多優良性能因此廣受各國際組織的推薦以及電子組裝和構裝產業界的運用，但是以材料成本觀點，Sn-Ag-Cu 合金組成中之 Ag 元素係屬貴重金屬，其價格昂貴，且近年受到國際金屬價格波動，其價格節節上升，直接影響 Sn-Ag-Cu 無鉛鉛錫合金之材料成本。因此，如果適當的降低 Sn-Ag-Cu 無鉛鉛錫合金中之 Ag 含量或選用不含 Ag 之

無鉛鉚錫合金，將有利於材料成本的降低。對此，日本電子資訊技術產業協會更於2007年2月27日舉辦的「JEITA無鉛化活動報告會2007」上，針對取代Sn-Ag-Cu無鉛鉚錫材料進行研討，提出第二代無鉛焊錫方案構想，以低Ag含量的Sn-1Ag-0.7Cu或完全不含Ag的Sn-0.7Cu-Ni為發展主題，以期降低無鉛製程的材料成本[5]。

此外，Suh 等人[6]及其他研究學者[42,43]的研究發現，低 Ag 含量的 Sn-1Ag-0.5Cu(SAC105)合金及其他低 Ag 含量的無鉛鉚錫合金具有優良的高應變率(high-strain rate)破壞抵抗能力，顯示適當的降低 Sn-Ag-Cu 合金中的 Ag 含量，可提高鉚錫合金及使用其接合後的電子組件在高應變率環境(如衝擊或摔落)下的破壞承受能力，如圖 2.3.1 所示，可大幅提高攜帶式電子產品，如筆記型電腦、行動電話、數位相機等的使用可靠度。然而，相關研究亦指出降低 Sn-Ag-Cu 合金中的 Ag 含量，將直接影響 Sn-Ag-Cu 合金的機械性質，如 SAC105 合金的彈性模數較 SAC405 下降約 11%，而在抗拉強度則下降約 15%。

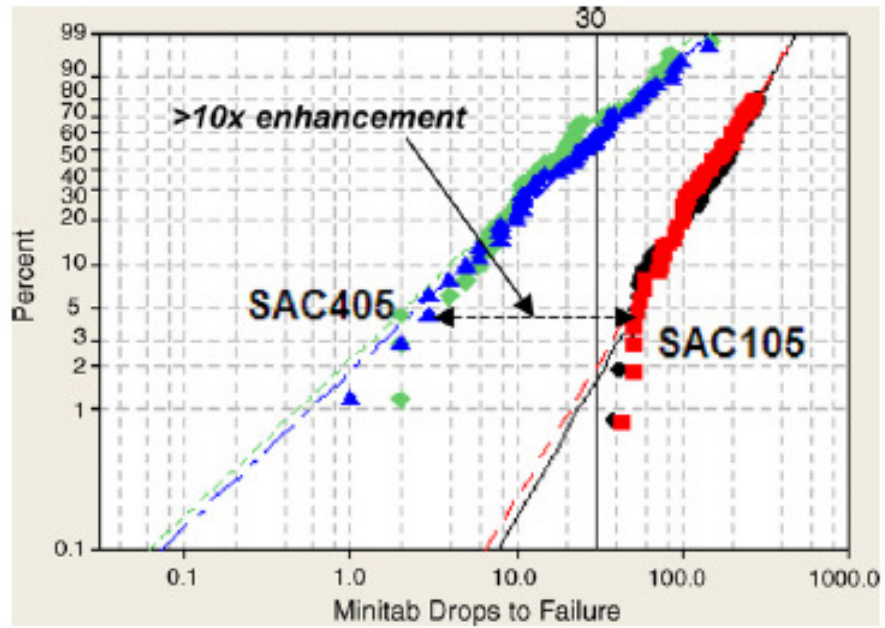


圖 2.3.1 SAC105 及 SAC405 合金之摔落測試及破壞比率關係圖[6]



2.4 鋅錫合金的界面反應研究

2.4.1 Sn/Cu 界面反應研究

由 Cu-Sn 二元相圖[44]中(如圖 2.4.1)可知 Cu 與 Sn 主要可形成 7 種介金屬化合物，但是在室溫環境下能依據熱力學平衡而穩定存在的只有 η -Cu₆Sn₅ 和 ε -Cu₃Sn 兩個相。Bartels 等人[45]研究液態 Sn 與固態 Cu 之液/固反應，研究指出 Cu-Sn 介金屬化合物的生成機制為 Cu 原子沿著晶粒間的通道(晶界)進行擴散， η -Cu₆Sn₅ 會較 ε -Cu₃Sn 早在界面處生成，且 η -Cu₆Sn₅ 成長速率相較於 ε -Cu₃Sn 亦較快，至於 ε -Cu₃Sn 則生成於 η -Cu₆Sn₅ 與 Cu 基材之間。

Hwang 等人[46]研究指出當含有 Cu 元素之鋅錫合金與 Cu 基材接合而反應成 η -Cu₆Sn₅ 相時， η -Cu₆Sn₅ 中之 Cu 原子的來源有二，其一是 Cu 基材之 Cu 原子因擴散而溶入，另一個來源則是鋅錫合金中的 Cu 原子所貢獻。此外，Hwang 等人以穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)對接合界面進行分析，由繞射圖形(Diffraction Pattern, DP)證明靠近鋅錫合金之界面介金屬化合物為 η -Cu₆Sn₅ 相，其晶體結構為 NiAs-TYPE，而靠近 Cu 基材的界面介金屬化合物則為 ε -Cu₃Sn 相，其晶體結構為 Ni₂In-TYPE。

Tu 等人[47]探討 Sn/Cu 間之界面反應的研究發現，於 Sn/Cu 界面處會產生 Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 介金屬化合物，其中，Cu₆Sn₅ 介金屬化合物

的生長與時間成線性關係，其生長機制為界面反應控制，而 Cu_3Sn 介金屬化合物的生長機制則為擴散控制。此外，Tu 等人亦說明 Cu_6Sn_5 的生長主要依靠 Cu 原子由 $\text{Cu}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 的界面釋放，並擴散至 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Sn}$ 的界面與 Sn 反應。

Kim 等人[48]於 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的生長型態研究中，發現界面 Cu_6Sn_5 介金屬化合物之型態呈現扇貝狀(scallop shape)，針對其生成扇貝狀之型態，Kim 等人提出三種原因進行說明：

- (1)液態鉛錫對於 Cu 存在有固溶點，因此，Cu 原子或介金屬化合物將有部份熔入鉛錫合金中，若大於鉛錫的固溶度時，Cu 原子或介金屬化合物將在界面處析出。
- (2)根據 Gibbs-Thomson effect，由於 Cu_6Sn_5 扇貝狀晶粒半徑的差異，會形成 Cu 的濃度梯度，此點將使大晶粒的部份持續成長，而較小晶粒的部份逐漸消失，因此由金相圖中可以觀察到 Cu_6Sn_5 晶粒逐漸成長而增大，但是扇貝狀的數量卻逐漸減少。
- (3) Cu_6Sn_5 的成長可能是在固化過程中，Cu 原子的析出所致。但由金相分析結果顯示 Cu_6Sn_5 的成長對時間的變化相當敏感，因此，液態鉛錫合金於固化過程中，Cu 原子的析出對於 Cu_6Sn_5 的成長貢獻有限。

Laurila 等人[49]於研究報告中指出 Sn、Sn-Pb 及 Sn-Ag-Cu 等 Sn 基鉛錫合金於超過 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 的反應溫度中，即能與 Cu 基材反應而生成

Cu_6Sn_5 和 Cu_3Sn 介金屬化合物。但當反應溫度低於 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 時，則界面僅能觀察到 Cu_6Sn_5 介金屬化合物。此外，於 Cu_3Sn 介金屬化合物層中可以觀察到存在有克肯多微孔 (Kirkendall Void)，然而在 Cu_6Sn_5 介金屬化合物層中則無此種孔洞形成[49-52]。相關研究並指出，克肯多微孔的形成係由於 Cu 的擴散係數(Diffusion Coefficient)高於 Sn 的擴散係數，因此基材中的 Cu 元素會快速地經由 Cu_3Sn 與 Cu_6Sn_5 介金屬化合物層中向鉚錫擴散，而鉚錫區域中的 Sn 元素卻無法等量由鉚錫中向介金屬化合物層擴散，當介金屬化合物層中的 Cu 擴散後所遺留下的位置，就逐漸累積成所謂克肯多微孔，一般形成於 $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Sn}$ 或 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 之界面。此外，克肯多微孔的形成會造成鉚點強度急速弱化的現象，而影響鉚點的可靠度及強度。[50,52]

2.4.2 Sn/Ni 界面反應研究

由錫-鎳二元相圖[44]，如圖2.4.2，可發現三個穩定的介金屬相存在，分別為 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 及 Ni_3Sn_4 。然而，只有在較高的反應溫度下，才會在錫/鎳的界面反應中觀察到此三相的生成。在一般較低溫的研究中，主要觀察到的生成相為 Ni_3Sn_4 [53-55]，且介金屬相厚度與時間成拋物線關係。

Kang 等人[53]進行錫/鎳在 $300\sim 520^\circ\text{C}$ 下的固相/液相反應研究，發現 417°C 下反應 8 秒即生成 Ni_3Sn_4 相，在 415°C 下反應 5 小時後，生成

Ni_3Sn_4 及 Ni_3Sn_2 ，且錫中有 Ni_3Sn_4 的針狀析出，生成相厚度與時間的關係大致遵循拋物線定律，並指出熔融錫中Ni的擴散是介金屬相生長的速率控制步驟。Vanbeek等人[56]研究580~800°C的Sn/Ni界面反應並進行標記擴散實驗，發現 Ni_3Sn_4 相生長不規則，甚至有一部份會破碎並漂移至錫中，此外，在 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 相中，Ni原子為主要擴散元素，但在 Ni_3Sn_4 中，Sn則為主要的擴散元素。Tomlinson等人[54]進行錫/鎳在180~220°C的實驗，只發現 Ni_3Sn_4 相的生成，其厚度與時間關係遵守拋物線定律。

Ho 等人[57]使用 Sn-Ni 擴散偶實驗證明 Sn 原子為 Ni_3Sn_4 中主要的擴散元素，由其研究中以 Ti 進行標記則可以明顯觀察到 Ni_3Sn_4 界面介金屬化合物主要是由 Sn 原子往 Ni 基板方向擴散而反應生成。此外，一般於固態 Sn 與固態 Ni 的界面反應無法觀察到 Ni_3Sn 與 Ni_3Sn_2 的生成，推測原因為形成 Ni_3Sn 與 Ni_3Sn_2 時，需要靠 Ni 基板與 Ni_3Sn_4 交互擴散反應，且 Ni 原子是主要擴散元素，但在一般製程溫度或使用溫度下其成核不易且擴散太慢，因此導致幾乎觀察不到 Ni_3Sn 與 Ni_3Sn_2 的存在。

Hwang 等人[46]以穿透式電子顯微鏡(TEM)對鍍錫合金與 Ni 基材之接合界面進行分析，由繞射圖形(DP)可以證明界面介金屬化合物為 Ni_3Sn_4 相，其晶體結構為 Ni_3Sn_4 -TYPE。此外，再以更高的倍率對界面

反應層進行分析時，則於靠近 Ni 基材處可以發現存在有厚度僅約 40nm 的反應層，經穿透式電子顯微鏡(TEM)及繞射圖形(DP)分析後可得為 Ni_3Sn_2 相。

整體而言，綜合上述各學者的研究結果可知 Sn 與 Ni 基板反應時，其界面反應層以 Ni_3Sn_4 介金屬化合物為主，然而，近年來在諸多學者持續進行相關研究後，則發現當 Sn 中含有 Cu 元素時，整體界面反應將變得非常複雜。Ho 等人[58]於 Sn-Ag 鉛錫合金中添加不同含量的 Cu 元素後，針對鉛錫合金與 Ni 基材之界面反應層進行研究，研究結果指出，當 Cu 含量小於 0.3wt% 時，僅有 $(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_3\text{Sn}_4$ 生成於界面反應層中；當 Cu 含量介於 0.4~0.5wt% 時，則在界面中同時生成 $(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_3\text{Sn}_4$ 與 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 生成於界面反應層中；當 Cu 含量大於 0.5wt% 時，則界面中只有生成 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 。Lin 等人[59]於 Sn-Cu-Ni 在 240°C 下的三元相圖研究中則指出當鉛錫合金之 Cu 含量為 0.4wt% 時，液態 Sn、 $(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_3\text{Sn}_4$ 與 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 在理論上因為相平衡而共存；當 Cu 含量小於 0.4wt% 時，則只有液態 Sn 和 $(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_3\text{Sn}_4$ 存在；當 Cu 含量大於 0.4wt% 時，則只有液態 Sn 與 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 存在，此理論上的預測與 Ho 等人之研究結果極為相近。

Shiau 等人[60]於 Sn-4Ag-xCu 合金中，Cu 含量對 Ni 基板的界面反應影響研究中，指出添加 Cu 元素可以有效減緩 Ni 基板的消耗速度，

其原因如下：

- (1) 界面 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物之成長速率較低。
- (2) 界面 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物因為其晶格扭曲，因此有如擴散阻礙層般的阻止 Ni 基板中之 Ni 原子擴散至錫合金中。
- (3) 界面 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物之 Ni 原子比例較 Ni_3Sn_4 中少，故形成 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物不需要這麼多的 Ni 原子，因此減緩 Ni 基板的消耗量。

此外，Shiau 等人[60]亦在 Sn-4Ag-0.5Cu 合金與 Ni 基板間之界面反應層中發現孔洞的存在。其推測此類孔洞是由於界面形成 $(\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y)_3\text{Sn}_4$ 與 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ ，因此消耗 Sn 原子而留下的克肯多微孔 (Kirkendall Void)，然而，在錫合金中如產生微裂縫則裂縫將沿著孔洞成長而加速破壞，因此，在界面中產生克肯多微孔將使錫點強度弱化。

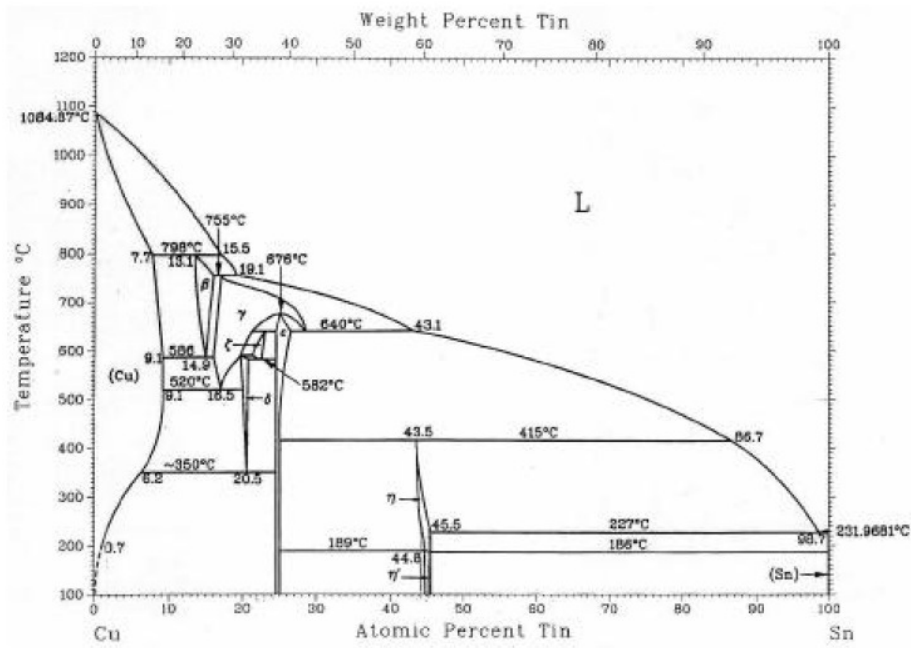


圖 2.4.1 Cu-Sn 二元相圖[44]

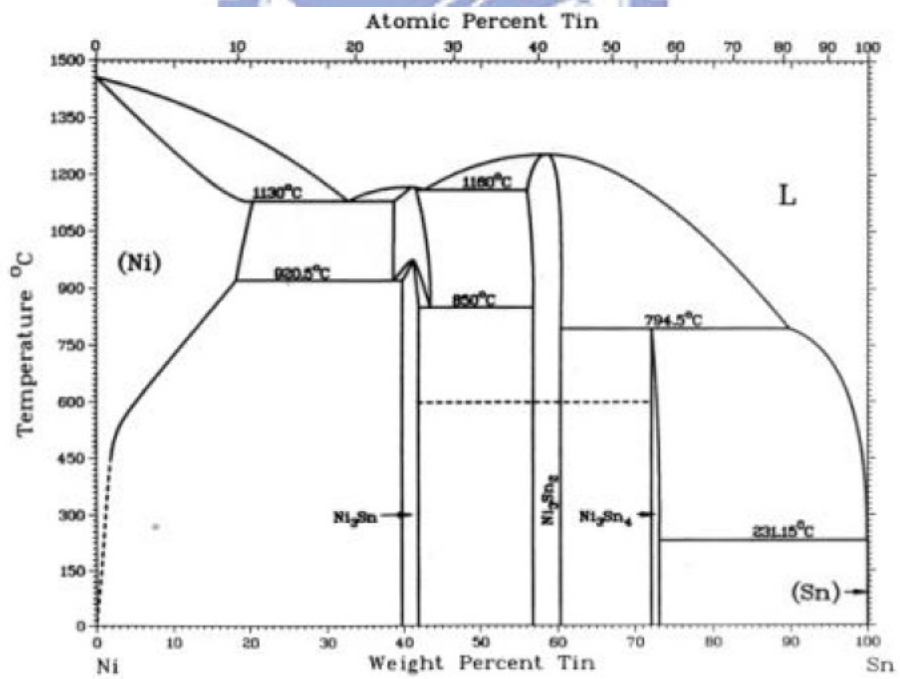


圖 2.4.2 Ni-Sn 二元相圖[44]

2.5 微量合金元素添加對無鉛鉛錫合金的影響研究

Chen 等人[61]研究發現在 Sn-3.5Ag 共晶鉛錫合金中添加微量的 0.1wt%Ni 元素時，將可有效的在迴焊過程中抑制 Cu_3Sn 的生成。此外，Tsai 等人[62]研究 Sn-3.5Ag 共晶鉛錫合金中添加微量的 0.1wt%Ni 在時效過程(固態/固態反應)中亦有相同的結果，其研究指出 Sn-3.5Ag-0.1Ni 合金的界面反應層中， Cu_3Sn 厚度明顯較沒有添加 Ni 元素之 Sn-3.5Ag 合金為薄。推測是因為鉛錫合金中添加 Ni 元素時，接合界面將出現大量的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物，因此 Ni 原子取代了 Cu_6Sn_5 及 Cu_3Sn 晶格中之 Cu 原子，而降低了 Cu 原子和 Sn 原子交互擴散的速度。此現象可有效的抑制 Cu_3Sn 的成長，進而減少對可靠度有不利影響之克肯多微孔出現。

Chuang 等人[63]對 Sn-3.5Ag-0.7Cu 與 Sn-3Ag-0.5Cu-0.07Ni-0.01Ge 合金與 Cu 基材接合後進行界面反應研究，研究指出 Sn-3.5Ag-0.7Cu 與 Cu 基材接合後其界面反應層為 Cu_6Sn_5 介金屬化合物。而添加 Ni 元素之 Sn-3Ag-0.5Cu-0.07Ni-0.01Ge 合金則會在界面上形成 $(\text{CuNi})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物。此外，由界面反應層之成長動力學研究指出 Sn-3.5Ag-0.7Cu 合金的界面反應層之成長為擴散控制，而 Sn-3Ag-0.5Cu-0.07Ni-0.01Ge 合金的界面反應層則無線性關係存在，推測是因為添加微量 Ni 元素而使得界面 Cu_6Sn_5 介金屬化合物的活化能大

幅提高，甚至能完全抑制 Cu_3Sn 的出現。

Chuang 等人[64]探討 Sn-3Ag-0.5Cu 和 $\text{Sn-3Ag-0.5Cu-0.06Ni-0.01Ge}$ 合金與 Ag/Cu 基材進行接合後之界面反應。研究中指出 Sn-3Ag-0.5Cu 合金於銲接後在 Ag/Cu 焊墊表面形成扇貝狀的 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物，而 $\text{Sn-3Ag-0.5Cu-0.06Ni-0.01Ge}$ 銲金則形成連續平面狀的 $\eta\text{-(Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物。於 150°C 時效處理後，於 Sn3Ag0.5Cu 合金中，在 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 與 Cu 基材間形成 $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ 介金屬間化合物，然而 Cu_3Sn 介金屬化合物則在 $\text{Sn-3Ag-0.5Cu-0.06Ni-0.01Ge}$ 合金中受到抑制。此外，添加 Ni 有助於減少基地中之粗大 Ag_3Sn 的存在，使得推球強度略為提高。

此外部份學者亦嘗試在 Sn-Cu 合金中添加 Co 元素，其中由 Sn-Co 二元合金相圖可知， Sn-Co 合金中可形成 CoSn_2 、 CoS 及 Co_3Sn_2 介金屬化合物，如圖 2.5.1 所示[65]。此外，若以熱力學模式計算 Sn-Co-Cu 三元合金，可得到其共晶組成為 $98.9\%\text{Sn}$ ， $0.4\%\text{Co}$ ， $0.7\%\text{Cu}$ ，如圖 2.5.2 所示[65]。此外，Sun[66]等人研究 Co 元素對 Sn-Ag-Cu 合金及 Sn-Cu 合金的影響，其可發現將少許的 Co 含量加入至 Sn-Ag-Cu 銲料中，會使原本 Sn-Ag-Cu 系統顯微組織結構細化的效果，而且使原本的 Sn-Ag-Cu 銲料拉伸強度增加百分之五十。若把 Sn-Cu-Co 銲料和無電鍍鎳的基材作銲接，則會發現在迴焊過後會生成 CoSn_2 以及 Cu_6Sn_5 的

介金屬化合物。

Kim 等人[67]研究 Fe、Ni、Co、Mn、Ti 等元素添加對 Sn-3 wt.%Ag-0.5 wt.%Cu 合金在顯微組織、過冷度、以及拉伸性質的影響。研究結果顯示所添加的微量合金元素均有助於細化 Ag₃Sn 及 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物，進而增加鉚錫的結構性能。此外，Ni、Co、Mn、Ti 元素的添加有助於抑制合金凝固時的過冷度。在拉伸性能方面，Ni 和 Mn 的添加能增進合金的延伸率且不會導致強度的下降。研究中亦指出 Co 元素的添加能改善與 Cu 基材接合後的界面反應層形態，相較於其他元素，添加 Co 元素後，鉚點之反應層相對比較薄且平坦(2~3um)，且由 Sn-Cu-Co 化合物所構成，此外，Kim 等人[67]指出於 Sn-3 wt.%Ag-0.5 wt.%Cu 合金中添加 Co 可抑制界面反應層在時效過程中的成長。

Nishikaw 等人[68]於 Sn-Ag 合金中添加 Co 元素，以探討與 Cu 基材間之界面反應層，研究結果指出接合後之界面反應層共有兩個區域，Nishikaw 等人[68]對界面反應層的外/內層分別進行分析，外層為靠近鉚錫合金處，而內層則靠近銅基材處，於界面反應層的外/內層中均含有 Co 元素，且 Cu+Co 及 Sn 的成份比例為 6:5，故添加 Co 元素後，鉚點的界面反應層為(Cu,Co)₆Sn₅，而(Cu,Co)₆Sn₅ 相的形成應為鉚錫合金中之 Co 原子替代 Cu 原子與 Sn 原子進行反應而形成化合物。

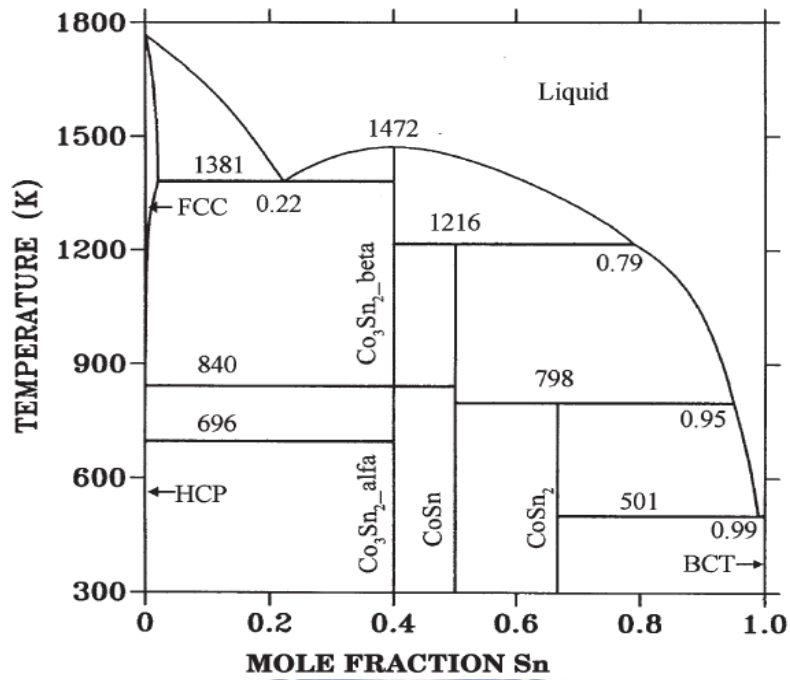


圖 2.5.1 由熱力學模型計算出 Sn-Co 合金二元相圖[65]

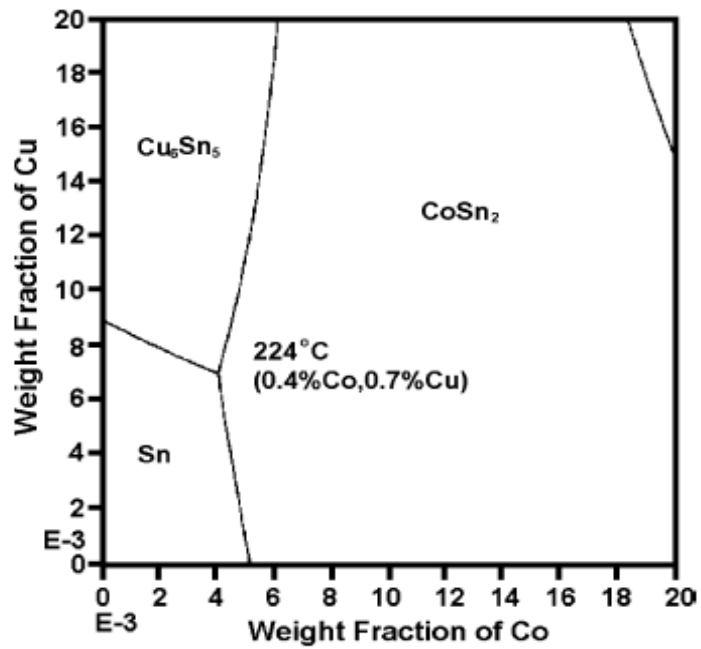


圖 2.5.2 由熱力學模型計算出 Sn-Cu-Co 系統之共晶組成[65]

第三章 研究方法與步驟

本研究主要係針對具有低材料成本優勢和良好高應變率環境破壞抵抗能力的 Sn-1Ag-0.5Cu 合金進行一系列的研究，研究內容可以區分為三大部份，第一部份主要為探討和分析 Ag 含量對於 Sn-Ag-Cu 系列合金性能的影響，探討 Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1, 3, 4wt%)之熱性能、拉伸機械性能及顯微組織；第二部份主要為探討 Sn-1Ag-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材在球格狀陣列構裝後的界面反應，以及在高溫儲存測試後，銲點界面反應層和顯微組織對接合強度的影響，並與 Sn-3Ag-0.5Cu 和 Sn-4Ag-0.5Cu 合金進行比較和探討，以了解 Ag 含量減少對 Sn-xAg-0.5Cu 合金界面反應和接合強度的影響；第三部份則在 Sn-1Ag-0.5Cu 合金中添加微量 Co 元素，以探討 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金在重複迴焊和界面反應和銲點強度的影響。圖 3.1 為本論文之整體研究架構，以下茲針對整體論文之研究流程進行詳述。

3.1 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金性能之影響研究流程

本研究主要為探討不同 Ag 含量的 Sn-Ag-Cu 合金之機械性質、顯微組織以及熱性能，以了解 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金在性能上的影響。研究中首先依合金成份需求進行合金熔煉，在熔煉過程中分別依照所需的重量百分比熔製 Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1.0, 3.0, 4.0wt%)。熔製完成後，以微差掃描熱量分析(Differential Scanning Calorimetry, DSC)對

Sn-xAg-0.5Cu 合金進行熱分析，以探討不同 Ag 含量對合金之熱性能的影響；並利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)與能量散佈光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)對合金進行顯微組織分析，以了解鉛錫合金顯微結構及組成；進行拉伸強度試驗及破斷分析，以探討 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金拉伸強度的影響。研究流程如圖 3.2 所示，研究步驟及方法如下：

3.1.1 鉛錫合金製備

本研究所探討之 Sn-xAg-0.5Cu 無鉛鉛錫合金係使用純錫(99.95wt%Sn)、純銀(99.95wt%Ag)、純銅(99.93wt%Cu)進行熔製而成。首先使用微量天平依合金之化學成份(如表 3.1 所示)量取所需之合金元素重量，熔煉時先將純錫置於石墨坩堝，並置入高溫電熱爐中，將爐溫度設為 550°C 使純錫熔融後，再將之前量取的純銅和純銀元素依合金成份比例加入熔融純錫中，並充分攪拌均勻，持溫約 60 分鐘後取出空冷，即為後續研究中所需要之 Sn-1Ag-0.5Cu(簡稱 SAC105)、Sn-3Ag-0.5Cu(簡稱 SAC305) 及 Sn-4Ag-0.5Cu(簡稱 SAC405)無鉛鉛錫合金。研究中為確認所探討之合金成份是否符合實驗設計，以感應耦合電漿發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)進行各組成份定量分析(分析結果如表 3.1 所示)。

3.1.2 微差掃描熱量分析

本研究利用微差掃描熱量分析(Different Scanning Calorimetry, DSC)分析 Ag 含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金熱性能的影響。本研究所使用之分析設備為 Perkin Elmer PYRIS 6 DSC 分析儀，設備之構造可以分成爐體、工作平台及記錄輸出裝置三大部分，爐體內有兩組加熱感溫系統，分別裝置樣品坩鍋(放置待測鋅錫合金)及參考坩鍋(不放置任何物品)。此兩組坩鍋分別受各自熱電偶及加熱器控制，維持在預定的升溫條件中。但隨著整體溫度的提高，待測鋅錫可能於某溫度下進行相轉變，並伴隨著融解熱、相轉移熱或反應熱的變動。為了固定兩組坩鍋在相同的升溫條件，其中一方必須提高(或降低)其加熱功率(w)。隨時間及溫度的變動，將兩組坩鍋加熱功率之差異(Δw)記錄輸出，即可獲得 DSC 曲線。若於某溫度下加熱功率之差值呈現突然增加的情況，代表待測鋅錫此時需吸收熱量以進行相轉變；反之，功率差值若突然降低，則待測鋅錫則是放出熱量。

在研究中，先以微量天平量取 Sn-xAg-0.5Cu 合金各 22.3mg，放置於鋁坩鍋中，以 5 °C/min 之升溫速率，記錄溫度範圍為由 100°C 至 300 °C，升溫至 300°C 後，於 300°C 溫度下持溫 1min，使溫度穩定後，再以 5 °C/min 之降溫速率冷卻至室溫。升溫及冷卻過程皆通以氮氣(20ml/min) 作為保護氣氛，並記錄加熱功率變化(Δw)，藉此獲得

Sn-xAg-0.5Cu 鉍錫合金之熔融特性曲線。

3.1.3 拉伸試驗

本實驗所使用之拉伸試棒為鑄造而成，拉伸試棒之尺寸及形狀如圖 3.3 所示，試棒製作時先將鉍錫合金置於 300°C 電爐中加熱成熔融狀態的金屬，之後直接澆鑄於預熱 150°C 之不銹鋼模具中，待鑄件空冷後取出，去除澆口及流道後即為實驗所須之拉伸試棒。每一組無鉛鉍錫合金分別製作 5 組拉伸試棒，以拉伸試驗機(弘達公司，HT-9102)進行拉伸測試並將資料比較分析求取平均值，圖 3.4 為拉伸試驗機照片。拉伸實驗所設定之拉伸速率為 1mm/min，記錄時間為 0.1 秒。拉伸實驗完成後，掃描式電子顯微鏡(SEM, JEOL JSM-6360)及能量散佈光譜儀(EDS)進行破斷面分析，以了解合金破壞模式與形貌，並與拉伸試驗結果及後續之合金顯微組織分析進行交互討論。

3.1.4 SEM 顯微組織觀察與成份分析

為探討不同 Ag 含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金顯微組織的影響，並考量實驗結果的一致性，本研究中將鑄造後之 Sn-xAg-0.5Cu 合金以水冷式鑽石切割機裁取之 22.3mg 後，置於 DSC 分析儀中以 5 °C/min 之升溫速率，由室溫加熱至 300°C，升溫至 300°C 後，於 300°C 溫度下持溫 1min，使溫度穩定後，再以 5 °C/min 之降溫速率冷卻至室溫。之後將不同 Ag 含量之樣品鑲埋在樹脂中。並將鑲埋過後之試片依序以#200、

#400、#800、#1200、#2000 之砂紙研磨後，再以鑽石膏拋光至 0.06 μm 。

顯微組織的分析為使用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行組織形態和樣貌的觀察，實驗中為了區別不同組成之顯微結構，因此使用背向電子(Back Scattered Electrons, BSE)對試片進行掃描。並且使用 SEM 附屬配置的能量分佈光譜儀(EDS)進行元素成份之定量分析。

表 3-1 合金成份及 ICP-AES 分析結果表

合金編號	狀態	合金成份(wt%)		
		Sn	Ag	Cu
SAC105	合金設計	Bal.	1.0	0.5
	ICP-AES 分析		1.0212	0.4892
SAC305	合金設計		3.0	0.5
	ICP-AES 分析		2.9875	0.4873
SAC405	合金設計		4.0	0.5
	ICP-AES 分析		3.8908	0.4926

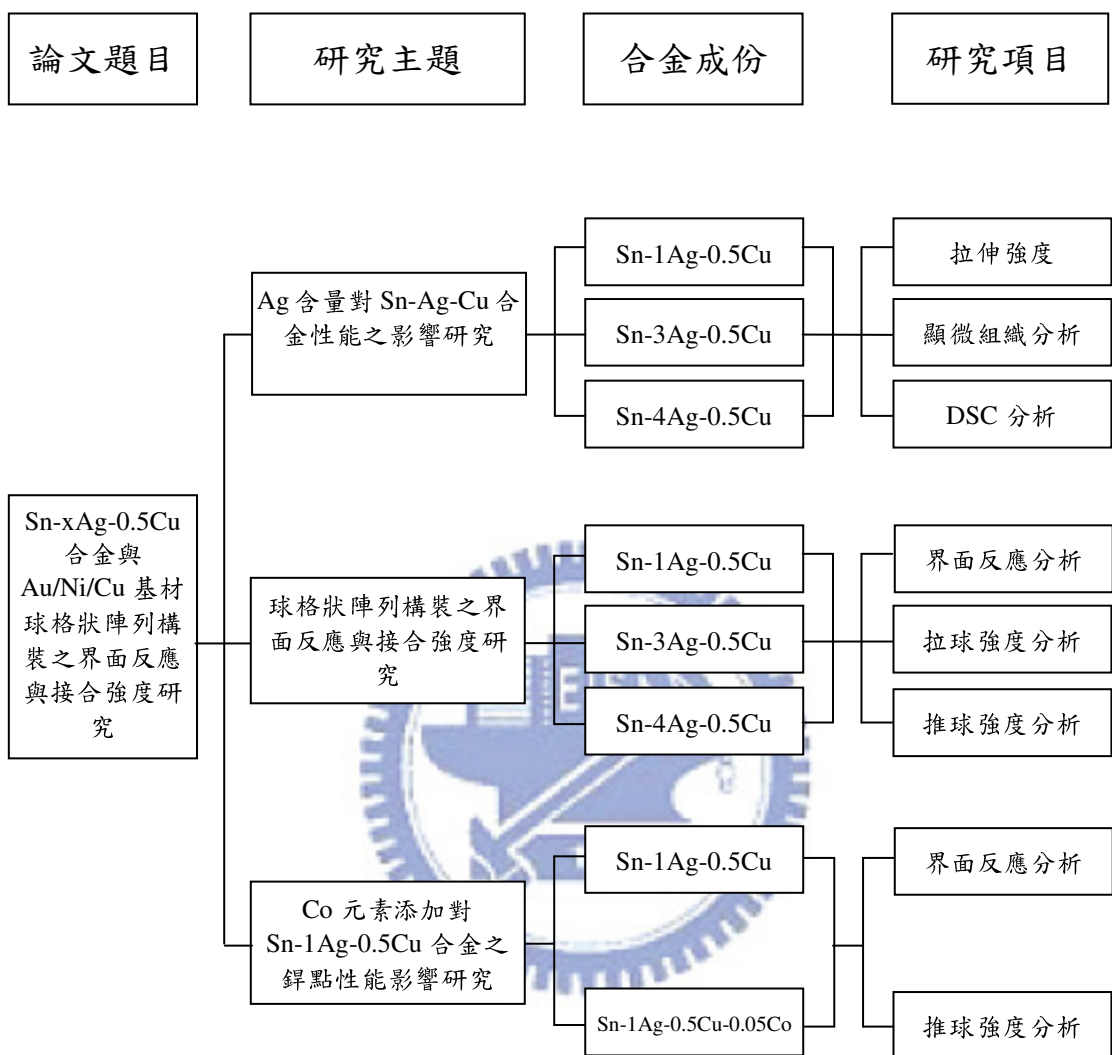


圖 3.1 整體研究架構

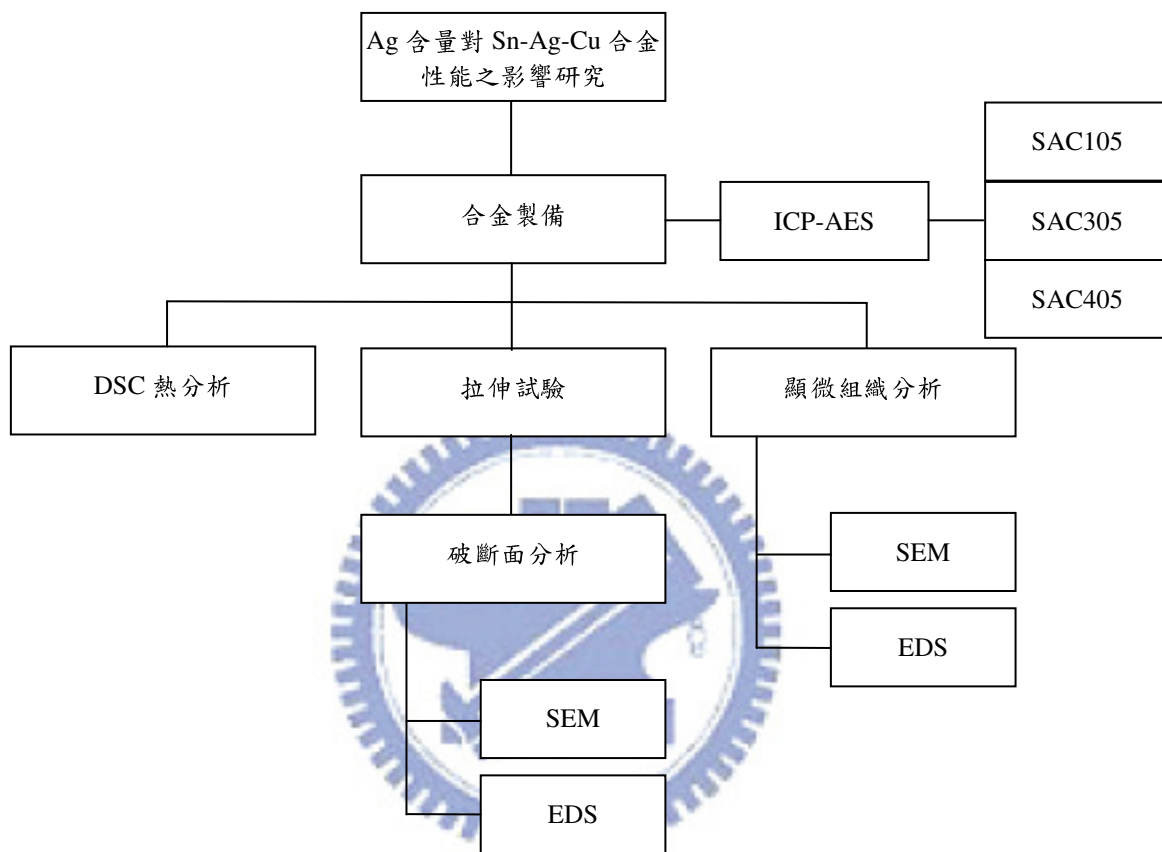


圖 3.2 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金性能之影響研究流程

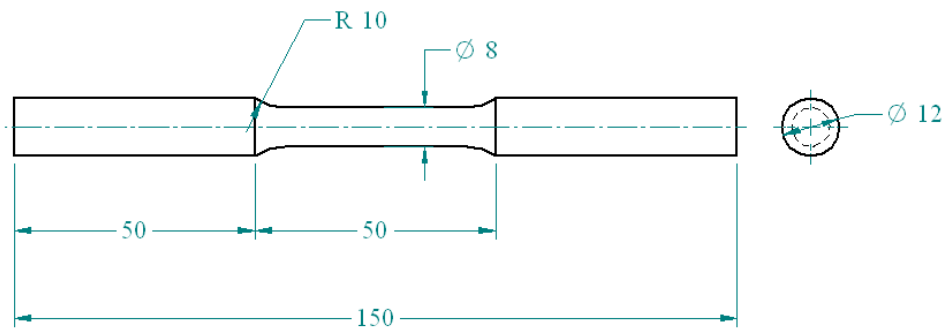


圖 3.3 拉伸試棒尺寸及形狀



圖 3.4 電腦控制拉伸試驗機

3.2 球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度研究流程

本研究主要為探討不同 Ag 含量的 Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1, 3, 4wt%) 經迴焊(reflow)後及在 150°C 高溫長時間儲存(High Temperature Storage, HTS)測試 0~1500 小時，與 Au/Ni/Cu 表面處理基材之界面反應、顯微組織以及錫點強度，以探討 Sn-1Ag-0.5Cu 合金錫點之性能，並與目前工業應用之 Sn-3Ag-0.5Cu 和 Sn-4Ag-0.5Cu 合金進行比較，以了解 Sn-xAg-0.5Cu 合金中降低 Ag 含量對錫點之界面反應和強度的影響。研究中首先依合金成份需求進行合金熔煉，並且製備 BGA 球。迴焊前先於 Au/Ni/Cu 表面處理之基材塗上助錫劑後，再將 BGA 球放置於基材上，並進行迴焊。迴焊後，取部分試片進行 HTS 試驗，HTS 試驗溫度為 150°C，試驗時間分別為 100、500、1000、1500 小時。將迴焊後及 HTS 試驗後之試片分別進行界面反應分析、拉球(Ball Pull)強度試驗及以推球(Ball Shear)強度試驗，以探討不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金球格狀陣列構裝試之界面反應和錫點強度。研究流程如圖 3.5 所示，研究步驟及方法說明如下：

3.2.1 BGA 球製備

本研究所探討之 Sn-xAg-0.5Cu 無鉛錫合金 BGA 球，係使用均勻液滴以油壓機將先前製備好的 Sn-xAg-0.5Cu 錫合金壓製成 0.25mm 厚之合金薄片後，以衝孔機衝製成 ϕ 0.5mm 之圓片。此外，將

錒錫合金圓片放入加熱至 300°C 之甘油中，使錒錫合金圓片融化並因為合金本身的內聚力而成球狀，待冷卻後即成為 BGA 球。研究中為控制實驗結果的穩定度及準確性，將製備好之 BGA 球以 0.458mm 及 0.442mm 之精密篩網進行篩選，篩選後之 BGA 球的球徑為 0.45mm±0.010mm。

3.2.2 BGA 球迴焊

本研究中，球格狀陣列構裝所使用的基板為 FR4 材質，在 FR4 基板上共有 7×7=49 個錒墊(pad)，錒墊的直徑為 0.4mm，錒墊與錒墊之間的間距為 0.4mm，圖 3.6 所示，錒墊的材質為 Cu，在 Cu 錒墊上依序製作無電鍍鎳(electroless Ni)層及浸鍍金(immersion Au)層，如圖 3.7 所示，其中 Au 層的厚度為 0.05 μm，Ni 層之厚度則為 2.54 μm。

迴焊前，先在錒墊表面塗上 RMA 級助錒劑，並將 BGA 球放置在錒墊上。迴焊時，使用 12 區之熱風式迴焊爐，迴焊之溫度曲線如圖 3.8 所示，迴焊過程中，先於 150°C 以上預熱 90sec 後，使助錒劑、BGA 球以及基板的受熱均勻，再加熱至 240°C 之迴焊溫度，為防止錒錫合金在高溫時氧化而影響錒接效果，因此在本研究中，迴焊全程均通入氮(N₂)氣形成保護氣氛。

3.2.3 高溫儲存測試

本研究中為探討溫度對錒錫合金與錒墊之界面反應及錒點強度的

影響。將部分迴焊後的樣品放入熱循環烘箱中，進行 150°C 之高溫儲存測試(High Temperature Storage Test, HTS)，儲存的時間分別為 100hrs、500hrs、1000hrs、1500hrs。到達儲存時間後，將樣品由烘箱中取出，在大氣環境下冷卻至室溫。

3.2.4 鐳點界面反應研究

為探討 Sn-xAg-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 鐳點在迴焊後以及 150°C 之高溫儲存測試後，鐳錫合金與 Au/Ni/Cu 鐳墊間之接合界面反應。本研究將迴焊後以及不同高溫儲存處理時間之樣品以水冷式鑽石切割機截取適當之大小垂直鑲埋在樹脂中。並將鑲埋過後之試片依序以#200、#400、#800、#1200、#2000 之砂紙研磨後，再以鑽石膏拋光至 1 μ m。顯微組織的分析為使用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行組織形態和樣貌的觀察，實驗中為了區別不同組成之顯微結構，因此使用背向電子(BSE)對試片進行掃描。並且使用 SEM 附屬配置的能量分佈光譜儀(EDS)進行元素成份之定量分析。

3.2.5 鐳點接合強度實驗

為探討 Sn-xAg-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 鐳點在迴焊後以及 150°C 之高溫儲存測試後，鐳點接合強度的變化。本研究中使用 XYZtec Condar 70-3 桌上型推拉力機進行鐳點之推球強度(Ball Shear)以及拉球強度(Ball Pull)測試，以獲得鐳點之剪切強度及拉伸強度。測試時，推球與

拉球之速率均固定為 0.1mm/sec，每組測試條件之強度平均值係由 30 組測試值平均而得。測試完成後以掃描式電子顯微鏡(SEM)與能量分佈光譜儀(EDS)進行破斷型態的觀察。



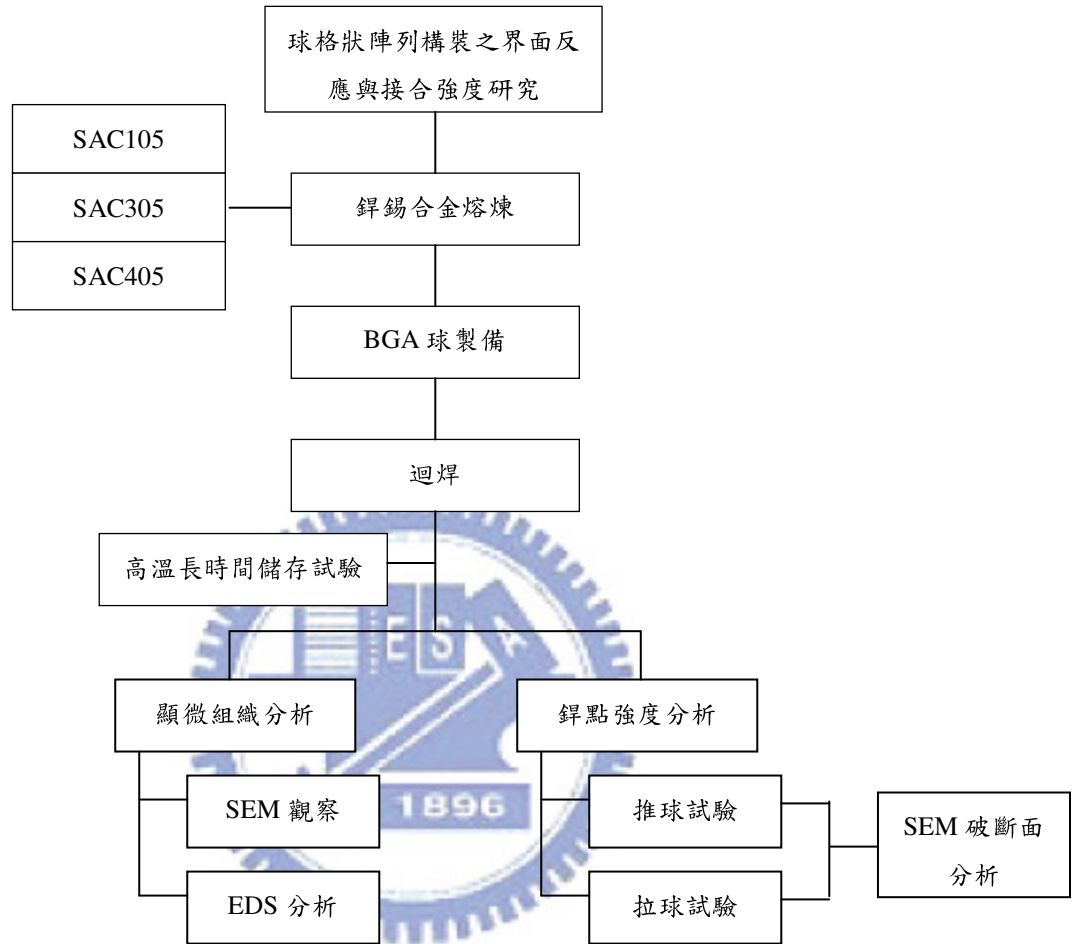
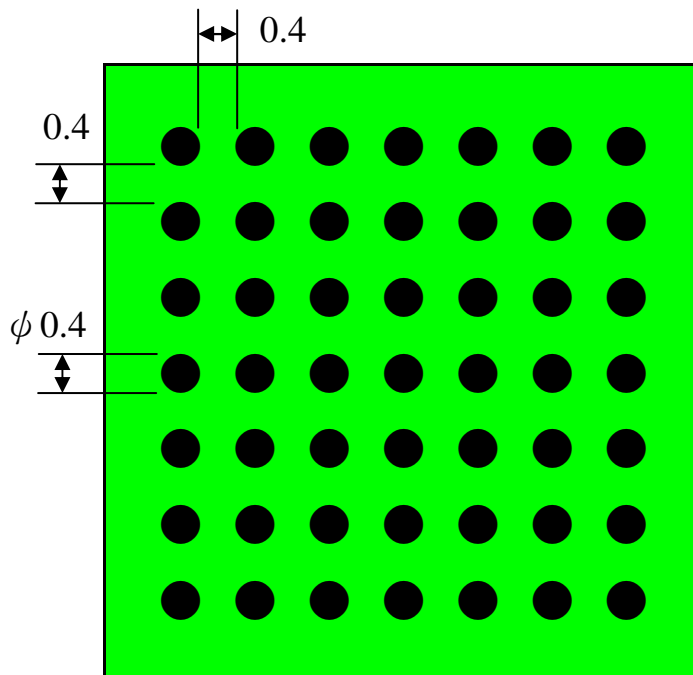


圖 3.5 球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度研究流程



單位：mm

圖 3.6 BGA 基板尺寸示意

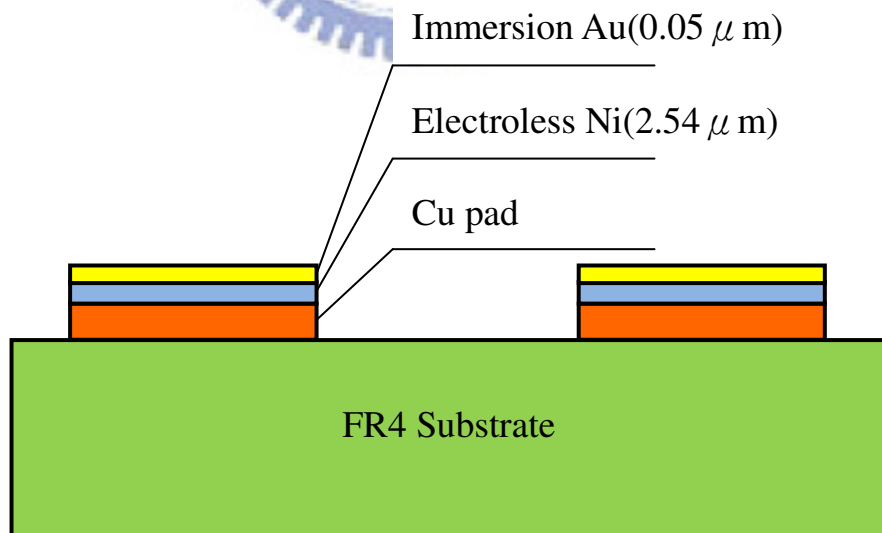


圖 3.7 BGA 基板剖面示意圖

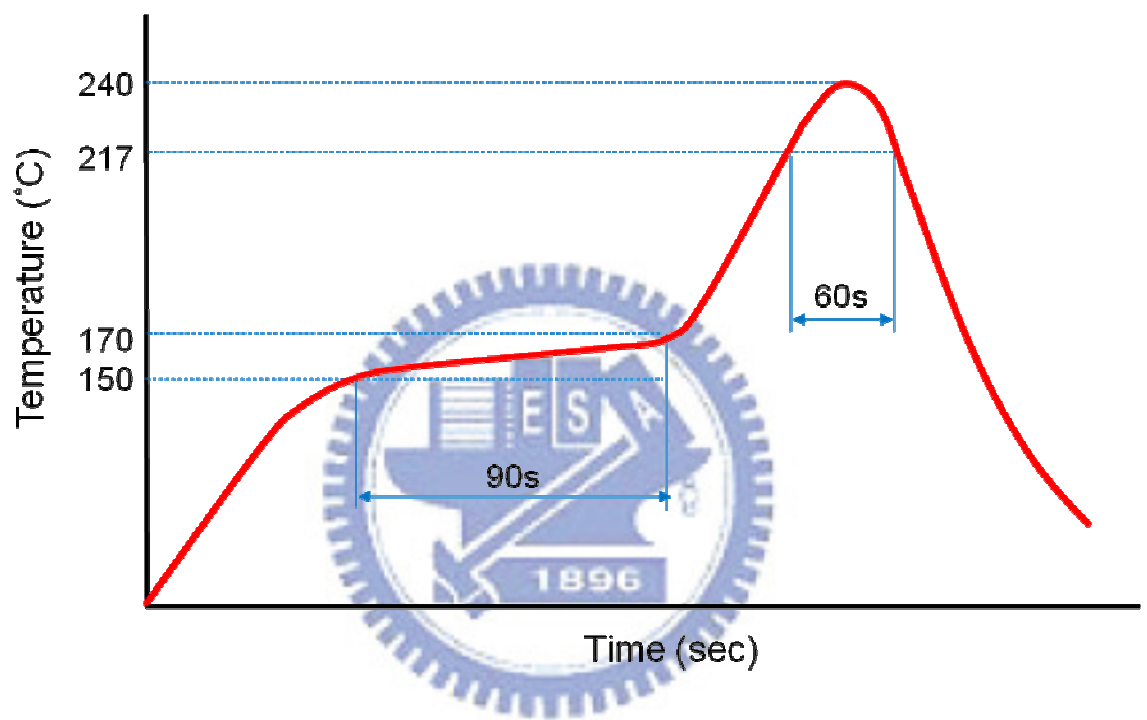


圖 3.8 迴焊溫度曲線圖

3.3 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金之銲點性能影響研究流程

Sn-1Ag-0.5Cu 合金相較於目前業界所泛用之 Sn-(3~4)Ag-(0.5~0.75)Cu 合金系列而言，其具有低材料成本、高衝擊抵抗能力等優點，於降低電子產品或有高應變率環境抵抗需求之攜帶式電子產品方面具有相當的發展優勢。然而，在本論文之先前研究發現 Sn-1Ag-0.5Cu 無鉛銲錫合金之機械強度較目前業界泛用的 Sn-(3~4)Ag-(0.5~0.75)Cu 合金系列為低，因此，本研究嘗試在 Sn-1Ag-0.5Cu 合金中添加微量(0.05wt%)的 Co 元素，探討 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材間在多次迴焊(Multiple Reflow)後，銲點之界面反應、顯微組織以及銲點強度。研究主中首先依合金成份需求進行合金熔煉，並且製備 BGA 球。迴焊前先於 Au/Ni/Cu 表面處理之基材塗上助銲劑後，再將 BGA 球放置於基材上，並依實驗設計進行 1 次、3 次及 5 次迴焊，以比較 1 次迴焊與多次迴焊的試片，在界面反應與接合強度的差異。迴焊後，將不同多次銲接狀態之試片分別進行界面反應分析與推球(ball shear)強度試驗，以探討不同 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金球格狀陣列構裝試之界面反應和銲點強度。研究流程如圖 3.9 所示，研究步驟及方法說明如下：

3.3.1 BGA 球製備

本研究所探討之 Sn-1Ag-0.5Cu-xCo(x=0, 0.05wt%)無鉛銲錫合金

BGA 球，係使用均勻液滴以油壓機將先前熔煉好的 Sn-1Ag-0.5Cu-xCo 錒錫合金壓製成 0.25mm 厚之合金薄片後，以衝孔機衝製成 $\phi 0.5\text{mm}$ 之圓片。此外，將錒錫合金圓片放入加熱至 300°C 之甘油中，使錒錫合金圓片熔化並因為合金本身的內聚力而成球狀，待冷卻後即成為 BGA 球。研究中為控制實驗結果的穩定度及準確性，將製備好之 BGA 球以 0.620mm 及 0.660mm 之精密篩網進行篩選，篩選後之 BGA 球的球徑為 $0.64\text{mm}\pm 0.020\text{mm}$ 。

3.3.2 多次迴焊(multiple reflows)試驗

本研究中，球格狀陣列構裝所使用的基板為 BT 材質，在 BT 基板上共有 $7\times 7=49$ 個錒墊(pad)，錒墊的直徑為 0.6mm，錒墊與錒墊之間的間距為 0.4mm，錒墊的材質為 Cu，在 Cu 錒墊上依序製作電鍍鎳(electrolytic Ni)層及浸鍍金(immersion Au)，其中，Au 層的厚度為 $0.06\mu\text{m}$ ，Ni 層之厚度則為 $6\mu\text{m}$ 。

迴焊前，先在錒墊表面塗上 RMA 級助錒劑，並將 BGA 球放置在錒墊上。迴焊時，使用 12 區之熱風式迴焊爐，迴焊過程中，先於 150°C 以上預熱 90sec 後，再加熱至 240°C 之迴焊溫度，迴焊時為防止錒錫合金在高溫時氧化，全程均通入氮(N_2)氣形成保護氣氛。本研究為探討多次迴焊對錒點的界面反應和接合強度，迴焊的次數為 1 次、3 次和 5 次。

3.3.3 鐳點界面反應研究

為探討 Sn-1Ag-0.5Cu-xCo 合金與 Au/Ni/Cu 鐳點在 1~5 次迴焊後，鐳錫合金與 Au/Ni/Cu 鐳墊間之接合界面反應。本研究將不同迴焊次數之樣品以水冷式鑽石切割機裁取適當之大小垂直鑲埋在樹脂中。並將鑲埋過後之試片依序以#200、#400、#800、#1200、#2000 之砂紙研磨後，再以鑽石膏拋光至 $1\mu\text{m}$ 。顯微組織的分析為使用掃描式電子顯微鏡(SEM)進行組織形態和樣貌的觀察，實驗中為了區別不同組成之顯微結構，因此使用背向電子(BSE)對試片進行掃描。並且使用 SEM 附屬配置的能量分佈光譜儀(EDS)進行元素成份之定量分析。

3.3.4 鐳點接合強度實驗

為探討 Co 元素添加對 Sn-xAg-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 鐳點在多次迴焊後，鐳點接合強度的變化。本研究中使用 XYZtec Condar 70-3 桌上型推拉力機進行鐳點之推球強度測試，以獲得鐳點之剪切強度。測試時，推球之速率則固定為 0.1mm/sec ，每組測試條件之強度平均值係由 30 組測試值平均而得。測試完成後以掃描式電子顯微鏡(SEM)與能量分佈光譜儀(EDS)進行破斷型態的觀察。

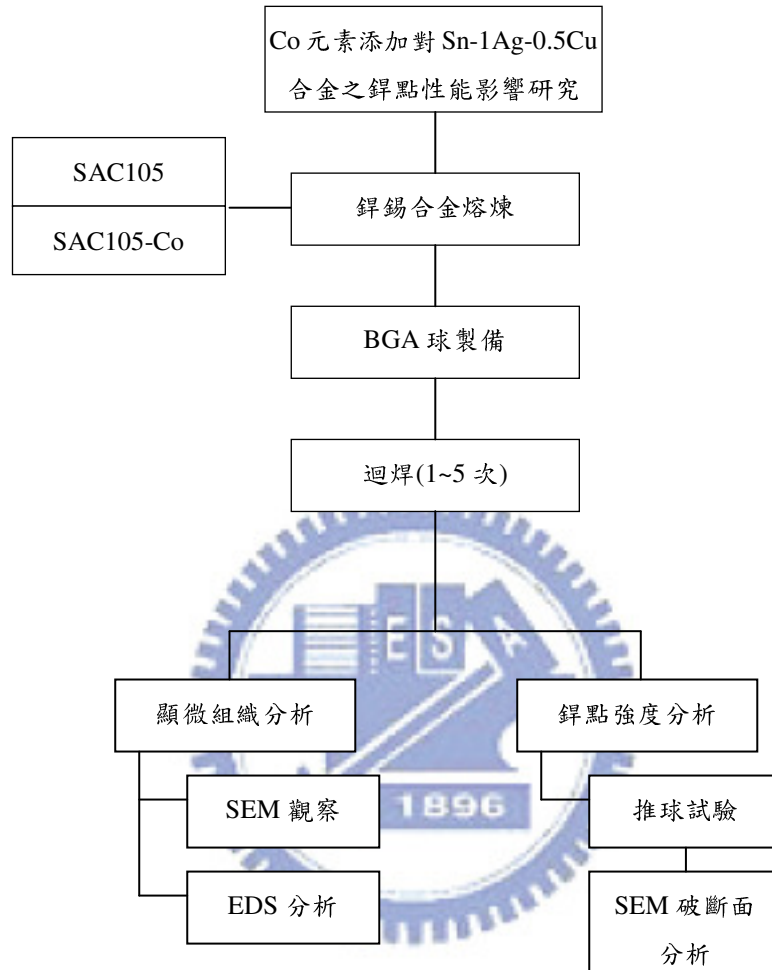


圖 3.9 Co 元素添加對界面反應與接合強度影響研究流程

第四章 結果與討論

本研究之研究內容可以區分為三大部份，第一部份主要為探討和分析 Ag 含量對於 Sn-Ag-Cu 系列合金性能的影響；第二部份主要為探討 Sn-1Ag-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材在球格狀陣列構裝後的界面反應；第三部份則在 Sn-1Ag-0.5Cu 合金中添加微量 Co 元素，以探討 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金在多次迴焊後對接合界面反應以及錫點強度的影響。研究結果如后：

4.1 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金性能之影響研究結果與討論

本主要為探討和分析不同 Ag 含量 (Ag=1, 3, 4wt%) 對於 Sn-xAg-0.5Cu 合金之熔融特性、拉伸機械性能及顯微組織的影響，以了解 Ag 元素在 Sn-xAg-0.5Cu 合金中對熱性能、機械性能以及顯微組織所扮演之角色。

4.1.1 DSC 熱分析

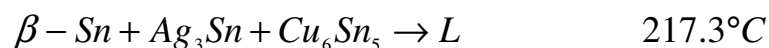
圖 4.1.1 為 Sn-xAg-0.5Cu(x=1, 3, 4wt%)合金之 DSC 分析曲線，測試之升溫速率為 5 °C/min。表 4.1.1 為本研究中由 DSC 曲線所得 Sn-xAg-0.5Cu 合金之相變化溫度表，由表中可以觀察到，在升溫過程中，三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1, 3, 4wt%)，均在 217 °C 附近發生第一次的相變化反應，此變化主要為合金熔化時所發生的吸熱反應；當隨著溫度上升至 221~222°C 時，SAC405 及 SAC105 合金

發生第二次的相變化反應；當溫度上升至 227°C 時，SAC105 合金則又發生第三次的相變化反應。

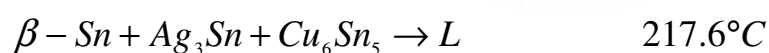
根據 Ohnuma 等人[69]研究顯示 Sn-Ag-Cu 三元合金之共晶(eutectic)反應為 $L \rightarrow \beta-Sn + Ag_3Sn + Cu_6Sn_5$ ，共晶溫度為 217.7°C。此點指出在本研究中，Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1, 3, 4)由室溫上升至 217°C 溫度附近時，因熔融所發生的第一個相變化為 $\beta-Sn + Ag_3Sn + Cu_6Sn_5$ 共晶反應。

此外，SAC405 合金於 DSC 曲線吸熱峰之主峰(peak)過後則可觀察到 221.3°C 處存在有一個微小的第二吸熱峰，顯示在此溫度下，合金發生第二次的相變化(phase transformation)，根據 Moon 等人[70]使用 DTA 進行實驗並利用 CALPHAD 法計算所得之 Sn-Ag-Cu 三元相圖中，亦可觀察到相似的現象。圖 4.1.2(a)為 CALPHAD 法計算所得 Sn-Ag-Cu 合金富 Sn 區域之二次相圖，其中，SAC405 合金在 218~220°C 間會產生 $L + \beta-Sn + Ag_3Sn$ 之二次相，此外，由 4.1.2(b)中亦可以觀察到 SAC405 合金之液相線介於 $\beta-Sn$ 及 Ag_3Sn 區域之間，因此，可以確認 SAC405 合金在 221.3°C 處所發生之相變化反應為 $\beta-Sn + Ag_3Sn$ 熔解為液態，此點主要為本研究中所探討的 SAC405 合金之成份與 Moon 等人[70]實驗所得之共晶組成 Sn-3.5Ag-0.9Cu 相比較，SAC405 合金之 Ag 含量較共晶組成為高，合金成份偏離三元共晶組成，因此在 221.3°C 發生過共晶反應。當溫度上升至 222.3°C 後，SAC405 則熔解完成，形成完全之

液相。整體而言，由 DSC 升溫曲線可以觀察到 SAC405 合金由熔解開始至完全熔解間，共可以分為二個反應階段：



由 SAC305 合金之 DSC 曲線則可以觀察到當合金中之 Ag 含量降低為 3wt% 時，其吸熱峰型式與 SAC405 合金相似，但在主要吸熱峰後，並無觀察到另外的吸/放熱峰出現，僅有單一吸熱峰，熔融完成溫度則為 222.2°C，顯示 SAC305 合金之成份組成較為接近 Sn-Ag-Cu 三元共晶組成，因此，DSC 曲線呈現單一吸熱峰。此分析結果與 Ohnuma 等人[69]研究指出 Sn-Ag-Cu 三元合金之共晶成份為 Sn-3.24Ag-0.57Cu，且共晶溫度為 217.7°C 之結果相符合。故 SAC305 合金其熔解過程之反應階段如下：



由 SAC105 合金之 DSC 曲線則發現，在 Sn-Ag-Cu 合金中，當固定 Cu 含量為 0.5wt%，而將 Ag 含量降低至 1wt% 時，DSC 升溫曲線將轉變成明顯之複合吸熱峰曲線，此點顯示 Ag 含量降低至 1wt% 時，將導致 Sn-xAg-0.5Cu 合金之組成完全偏離共晶區域。由 DSC 分析結果顯示 SAC105 合金在 217.7°C 時開始熔融反應，此點與 SAC405 和 SAC305 合金相似，為 $\beta - Sn + Ag_3Sn + Cu_6Sn_5$ 之三元共晶反應，此外，在 217.7

°C 主吸熱峰後，則可以觀察到在 222.4°C 及 226.9°C 各有一個吸熱峰，顯示除了 217.7°C 所發生之 Sn-Ag-Cu 三元共晶相溶解反應外，尚有二種相變化存在。其中，222.4°C 所發生之相變化，根據圖 4.1.2(a) 可觀察到為 $L + \beta - Sn + Cu_6Sn_5$ 的相變化反應；此外，在圖 4.1.2(b) 之液相圖中亦可以觀察 SAC105 合金在 226°C 溫度附近時， $\beta - Sn$ 會完全熔融成液相，此點顯示 226.9°C 時之相變化應為液相中殘留之 $\beta - Sn$ 完全轉變為液相之相變化。此點亦顯示 SAC105 合金之成份明顯偏離 Sn-Ag-Cu 合金三元共晶組成，因此，由 SAC105 合金之 DSC 升溫曲線可以觀察到共有三種反應階段：

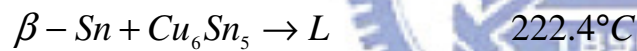
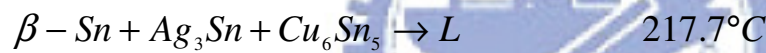


表 4.1.1 Sn-xAg-0.5Cu 合金之相變化溫度表

合金	1 st 相反應	2 nd 相反應	3 rd 相反應	完全液相
SAC405	217.3°C	221.3°C	N/A	222.3
SAC305	217.6°C	N/A	N/A	222.2
SAC105	217.7°C	222.4°C	226.9	228.1

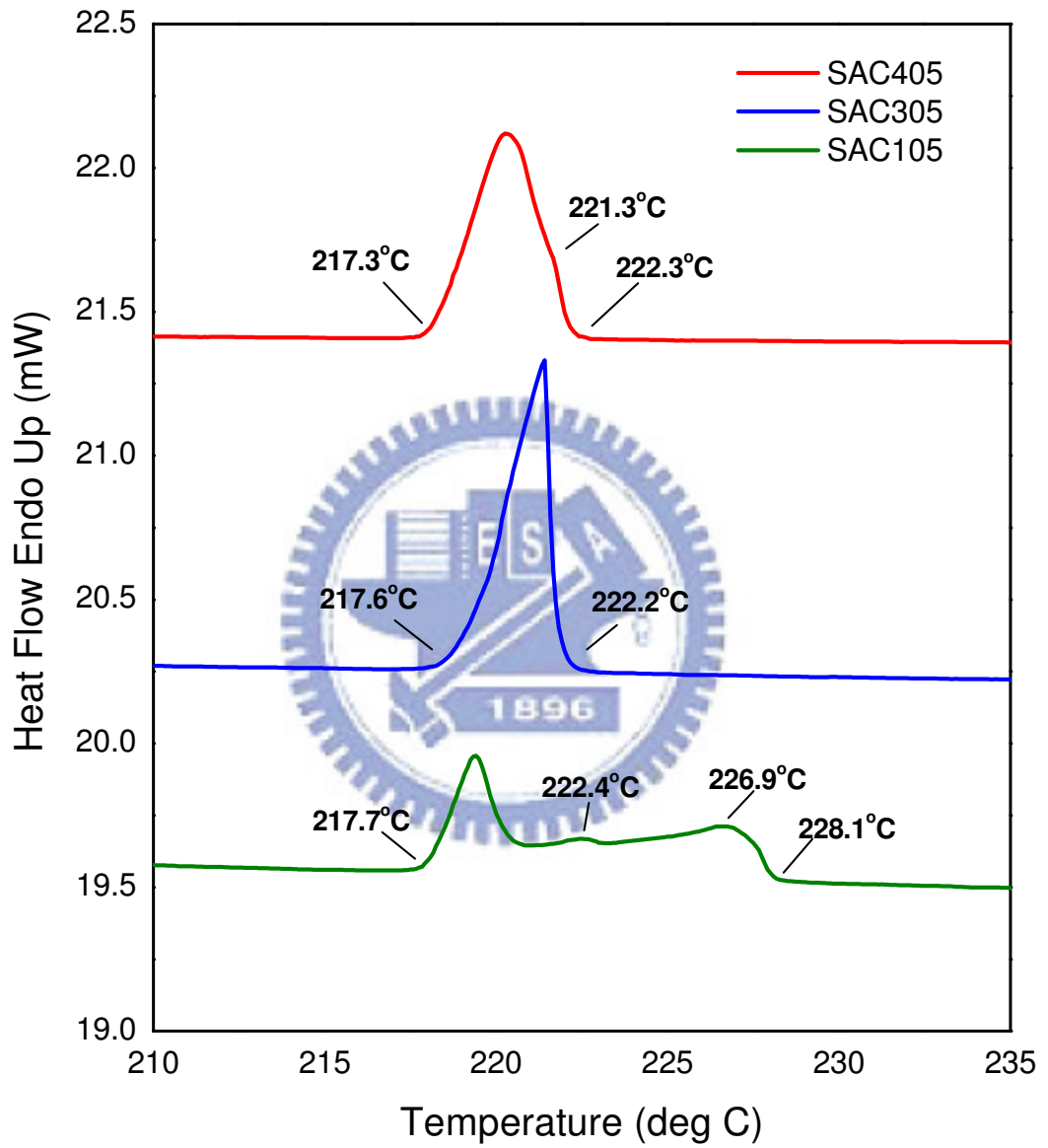
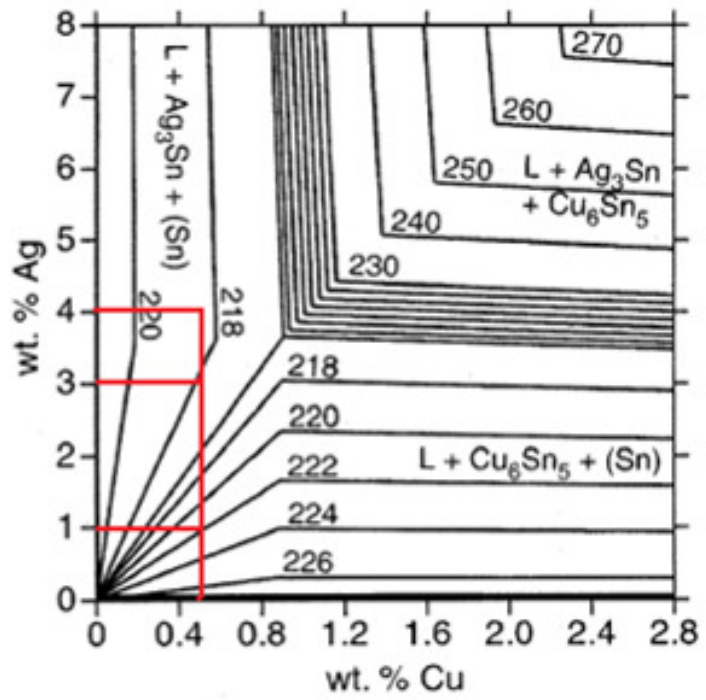
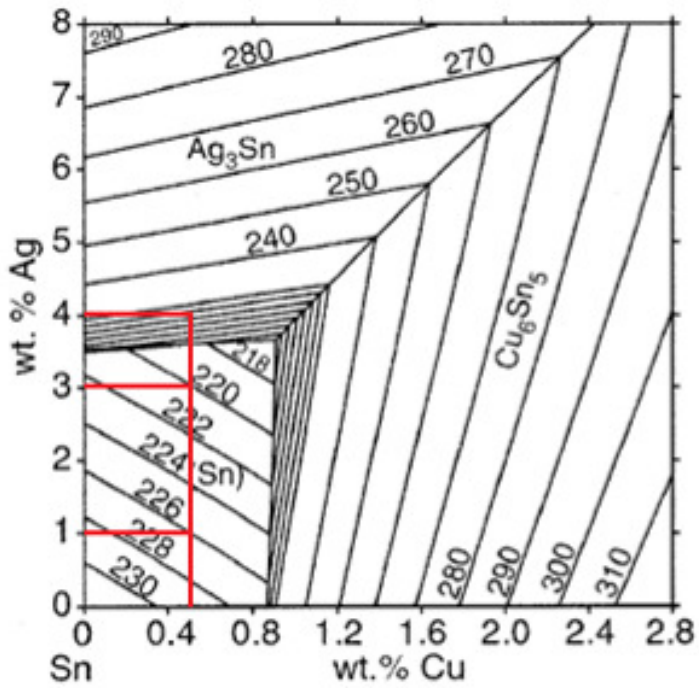


圖 4.1.1 Sn-xAg-0.5Cu 合金之 DSC 升溫曲線圖



(a)



(b)

圖 4.1.2 Sn-Ag-Cu 合金富 Sn 區域三元計算相圖(a)二次相線；(b)液相線

[70]

4.1.2 顯微組織分析

本研究中為探討 Ag 含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金顯微組織影響，將製備好之不同 Ag 含量樣品經鑲埋、研磨及鑽石膏拋光後，以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行接合界面顯微組織觀察，並以 X 光能量散佈儀(EDS)進行界面組織分析。分析中為便於分辨不同組成之界面組織，因此採用具有可分辨不同原子序組成之背向電子進行顯微組織成像。

(a) SAC405 合金顯微組織分析

圖 4.1.3 為 SAC405 之 SEM 顯微組織照片，由圖中可以觀察到 SAC405 合金由三種不同的顯微結構所構成，分別是呈現淺灰色的基地組織(標示 A)、呈現白色鏈狀排列之微小顆粒組織(標示 B)以及深灰色的島嶼狀組織(標示 C)。為探討 SAC405 合金中之三種組織之顯微結構，本研究中使用 EDS 進行各組織的元素分析，分析結果如表 4.1.2 所示，其中，標示 A 之基地組織經分析後顯示由 100%at Sn 元素所構成，此點顯示 SAC405 合金之基地組織為 β -Sn；此外，標示 B 的鏈狀排列微小顆粒經 EDS 分析後可得係由 Sn 及 Ag 所構成，且 Sn 及 Ag 之原子百分比的比例趨近於 1：3，此點符合其他學者[70]在研究 Sn-Ag-Cu 合金時，所觀察到的 Ag_3Sn 組織；標示 C 的島嶼狀組織經 EDS 分析後可得係由 Sn 及 Cu 元素所組成，且 Sn 及 Cu 之原子百分比的比例趨近於 5:6，此點符合其他學者[49-51]在研究 Sn-Ag-Cu 及 Sn-Cu

合金時，所觀察到的 Cu_6Sn_5 組織。整體而言，SAC405 合金之顯微組織經 SEM 觀察及 EDS 分析後，可得其組織係由 β -Sn 基地+ Ag_3Sn 微小顆粒狀組織+ Cu_6Sn_5 島嶼狀組織所構成，此點與 4.1.1 中探討 Sn-xAg-0.5Cu 合金之熱性能時，觀察到 SAC405 合金在 217°C 溫度附近時，所發生 $L \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 之 Sn-Ag-Cu 三元共晶反應之結果相符合。

(b) SAC305 合金顯微組織分析

圖 4.1.4 為 SAC305 之 SEM 顯微組織照片，由圖中可以觀察到 SAC305 合金的顯微組織與 SAC405 合金相似，亦由三種不同的顯微結構所構成，分別是呈現淺灰色的基地組織(標示 A)、呈現白色鏈狀排列之微小顆粒組織(標示 B)以及深灰色的島嶼狀組織(標示 C)。表 4.1.3 為 SAC305 合金的組織 EDS 分析表，其中，標示 A 之基地組織亦為 β -Sn 所組成；標示 B 的鏈狀排列微小顆粒經 EDS 分析後與 SAC405 合金相同為 Sn 及 Ag 元素所構成的 Ag_3Sn 組織；此外，標示 C 的島嶼狀組織經 EDS 分析後可得 Cu_6Sn_5 組織。整體而言，SAC305 合金之顯微組織與 SAC405 合金之組織相同，係由 β -Sn 基地+ Ag_3Sn 微小顆粒狀組織+ Cu_6Sn_5 島嶼狀組織所構成。然而，比較 SAC305 合金(圖 4.1.4)與 SAC405 合金(圖 4.1.3)之 SEM 顯微組織照片可以發現，SAC305 合金之 Ag_3Sn 顆粒狀組織較 SAC405 合金為少，此點主要為 Ag_3Sn 顆粒狀組織係由

Sn 及 Ag 元素所構成，而 SAC305 合金之 Ag 含量為 3wt%，較 SAC405 合金為少，因此，合金中的 Ag_3Sn 顆粒狀組織數量亦隨之減少。

(c) SAC105 合金顯微組織分析

圖 4.1.5 為 SAC105 之 SEM 顯微組織照片，由圖中可以觀察到 SAC105 合金的顯微組織與 SAC405 及 SAC305 合金相似，亦由三種不同的顯微結構所構成，此三種顯微組織經 EDS 分析後，其結果如表 4.1.4 所示。由 EDS 分析結果顯示 SAC105 合金之顯微組織亦由 β -Sn 基地 + Ag_3Sn 微小顆粒狀組織 + Cu_6Sn_5 島嶼狀組織所構成，與 SAC405 及 SAC305 合金相同，此點顯示在本研究中，Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1, 3,4wt%)之顯微組織均由 β -Sn+ Ag_3Sn + Cu_6Sn_5 所構成，此結果與 4.1.1 中所探討 Sn-xAg-0.5Cu 合金熱性能，觀察到本研究之三種不同 Ag 含量的合金在 217°C 溫度附近時，均會發生 $L \rightarrow \beta-Sn + Ag_3Sn + Cu_6Sn_5$ 之 Sn-Ag-Cu 三元共晶反應之結果相符合。此外，比較三種不同 Ag 含量的 Sn-xAg-0.5Cu 合金之 SEM 顯微組織照片可以發現，顯微組織中之 Ag_3Sn 顆粒狀組織數量隨 Ag 含量的減少而降低，且 SAC105 合金之 Ag_3Sn 顆粒狀組織數量明顯較 SAC305 及 SAC405 合金為少，此點說明合金中 Ag 元素的含量直接影響 Ag_3Sn 顆粒狀組織的數量。然而，比較三種不同 Ag 含量合金之 SEM 顯微組織照片亦可以發現在 SAC105 合金中存在有粗大的 Cu_6Sn_5 組織(標示 C')，明顯較 SAC305 及 SAC405

合金中之 Cu_6Sn_5 組織為粗大，此點由 DSC 升溫分析中所得到的相變化反應，可以推論 SAC105 合金在冷卻凝固過程的相變化反應為 $L \rightarrow$ 初晶 $\beta\text{-Sn} + L \rightarrow$ 初晶 $\beta\text{-Sn} +$ 共晶 $(\beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5) + L \rightarrow$ 初晶 $\beta\text{-Sn} +$ 共晶 $(\beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5) +$ 共晶 $(\beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ag}_3\text{Sn})$ ，其中由於 SAC105 合金偏離 Sn-Ag-Cu 三元共晶的成份範圍，因此，合金在凝固過程中存在有 $L \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 過共晶反應。此外，在本研究中，三種不同 Ag 含量的合金樣品製備時，採用相同冷卻速度，故可排除因為冷卻速度不同所造成的差異。因此，此粗大的 Cu_6Sn_5 組織應為 SAC105 合金由熔融液相在冷卻過程中，通過 $L \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + L$ 的過共晶相變化區，因而凝固形成初晶 Cu_6Sn_5 組織，而此一初晶 Cu_6Sn_5 組織在合金完全冷卻凝固的過程中，持續成長，因此形成粗大組織。

(d) Ag 含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金顯微組織的影響

由三種不同的 Sn-xAg-0.5Cu 合金的顯微組織研究中，可以發現 Ag 元素僅與 Sn 元素形成 Ag_3Sn 介金屬化合物，並無形成其他相或化合物。此外，比較三種不同 Ag 含量合金之顯微組織 SEM 照片，亦可以發現顯微組織中的 Ag_3Sn 介金屬化合物數量與合金中的 Ag 元素含量成正比關係。為探討 Ag 元素含量與 Ag_3Sn 介金屬化合物數量間的關係，本研究中使用 Photoshop 軟體，對 SEM 所拍攝的顯微組織照片進行二值化作用，以計算 Ag_3Sn 介金屬化合物在整體顯微組織的占有比例。

圖 4.1.6 為 Ag 含量與 Sn-xAg-0.5Cu 合金顯微組織中， Ag_3Sn 介金屬化合物占有比例關係圖，由圖中可以明確觀察到 Ag_3Sn 介金屬化合物的占有比例與合金中的 Ag 含量成線性正比關係，亦即在 Sn-(1~4wt%)Ag-0.5wt%Cu 合金中，當 Ag 含量增加時，其顯微組織中的 Ag_3Sn 介金屬化合物的占有比例亦隨之增加。此點顯示 Sn-Ag-Cu 合金中的 Ag 元素含量直接影響合金中 Ag_3Sn 介金屬化合物的占有比例。



表 4.1.2 SAC405 合金之顯微組織 EDS 分析表

量測點	元素含量 At(%)			顯微組織
	Sn	Ag	Cu	
A	100	-	-	β -Sn
B	21.75	78.25	-	Ag_3Sn
C	45.26	-	54.74	Cu_6Sn_5

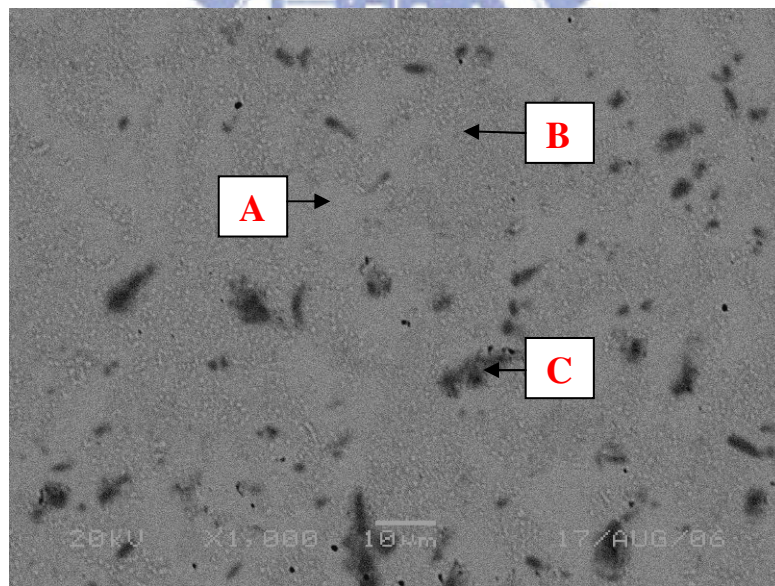


圖 4.1.3 SAC405 之 SEM 顯微組織照片

表 4.1.3 SAC305 合金之顯微組織 EDS 分析表

量測點	元素含量 At(%)			顯微組織
	Sn	Ag	Cu	
A	100	-	-	β -Sn
B	23.67	76.33	-	Ag_3Sn
C	47.64	-	52.36	Cu_6Sn_5

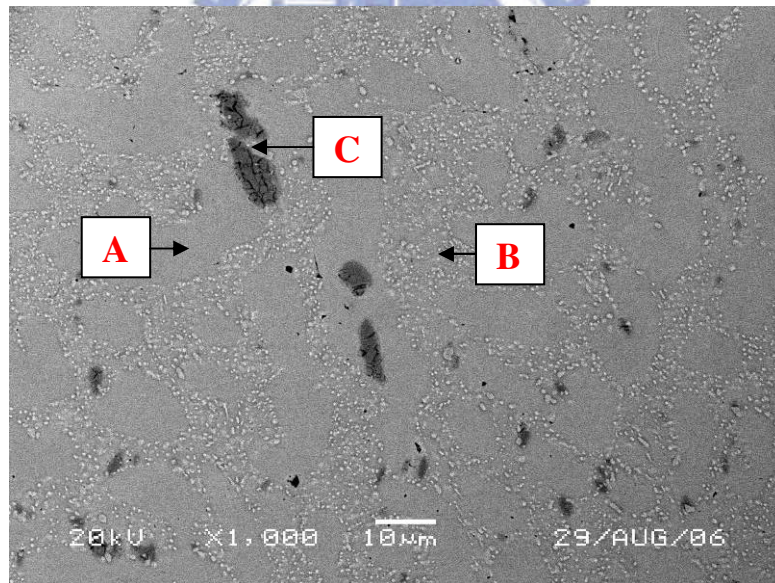


圖 4.1.4 SAC305 之 SEM 顯微組織照片

表 4.1.4 SAC105 合金之顯微組織 EDS 分析表

量測點	元素含量 At(%)			顯微組織
	Sn	Ag	Cu	
A	100	-	-	β -Sn
B	23.33	76.67	-	Ag_3Sn
C	46.42	-	53.58	Cu_6Sn_5

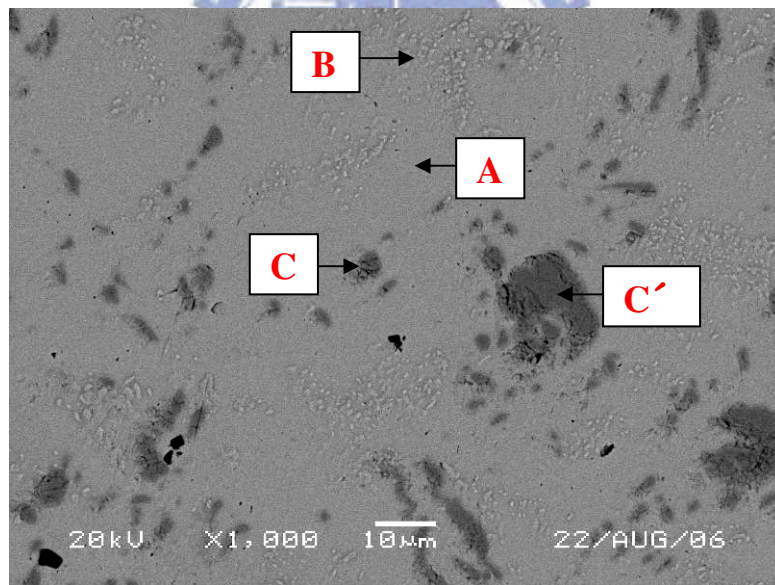


圖 4.1.5 SAC105 之 SEM 顯微組織照片

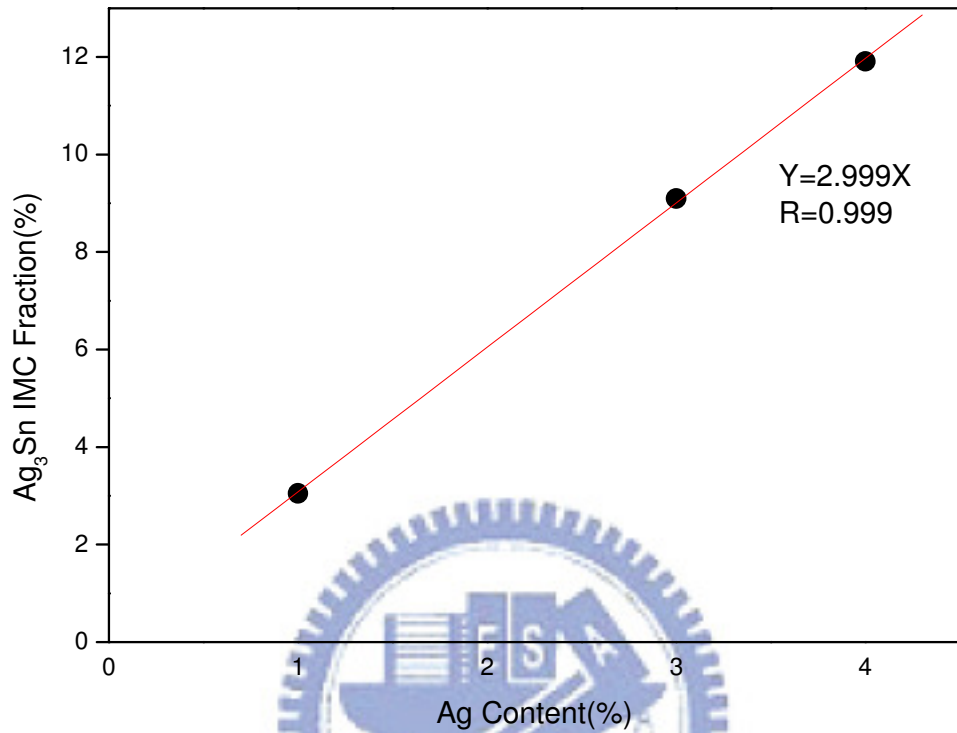


圖 4.1.6 Ag 含量與合金中 Ag₃Sn 介金屬化合物比例之關係

4.1.3 Ag 含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金機械性質影響研究

本研究中將三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金澆鑄於不銹鋼模具中，製備成拉伸試棒，並進行拉伸強度試驗，以討 Ag 含量對合金之機械性質的影響。圖 4.1.7 為 Sn-xAg-0.5Cu 合金在拉伸試驗過程中，所獲得之降伏強度、抗拉強度以及伸長率之比較圖。由圖 4.1.7(a)及圖 4.1.7(b)中可以觀察到合金之降伏強度及抗拉強度隨著 Ag 含量的減少而下降，此外，由圖 4.1.7(c)之伸長率比較圖中則可以發現 Sn-xAg-0.5Cu 合金之伸長率則有隨著 Ag 含量的減少而增加的趨勢。圖 4.1.8 為三種不同 Ag 含量合金之拉伸機械性質平均值之比較圖，可以明顯觀察到 SAC405 合金之抗拉強度為 44.4MPa，降伏強度為 34.5MPa，當合金之 Ag 含量減少為 3wt%時，合金之抗拉強度為 38.8MPa，降伏強度為 30.6MPa，當 Ag 含量減少至 1wt%時，合金的抗拉強度及降伏強度則明顯的大幅下降，分別為 29.2MPa 及 20.8MPa。此外，在合金之伸長率方面，含有 4wt%Ag 之 SAC405 合金為 52.9%，SAC305 合金為 60.9%，而 SAC105 合金則為 69.6%，此點顯示在 Sn-xAg-0.5Cu 合金中，Ag 含量直接影響合金之機械性質，Ag 含量的添加有助於提升合金之強度，但會造成伸長率的下降。

圖 4.1.8 中亦可以觀察到在 Sn-xAg-0.5Cu 合金中，Ag 含量與機械性質以及合金中 Ag_3Sn 介金屬化合物占有比例的關係，其中，Ag 含量與

Ag_3Sn 介金屬化合物占有比例成正比關係，且亦與抗拉強度和降伏強度成正比關係。此點顯示在 Sn-xAg-0.5Cu 合金中，添加 Ag 含量可提升合金強度的主要因為合金中的 Ag 與 Sn 元素結合形成微小顆粒狀的 Ag_3Sn 介金屬化合物，且此 Ag_3Sn 介金屬化合物散佈於合金基地中，形成散佈強化機構，因而提升合金的機械強度。

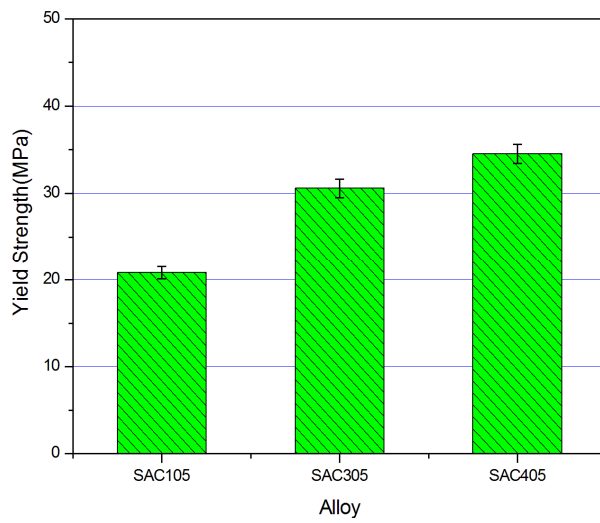
本研究中，為確認 Sn-xAg-0.5Cu 合金受拉伸力而破壞之模式以及破斷的機制，因此將拉伸試驗後之試片以掃描式電子顯微鏡進行破斷面分析，以了解合金破壞模式與形貌，並與拉伸試驗結果及合金之顯微組織進行交互討論。圖 4.1.9 為 SAC405 合金試片經拉伸試驗後，破斷面之 SEM 照片，由圖中可看出其破斷面型式呈現渦穴狀，為典型之延性破斷型態。圖 4.1.10 為 SAC305 合金之拉伸破斷面 SEM 照片，由圖中可看出其破斷型態亦為渦穴狀之延性破斷，其整體拉伸破壞型態與 SAC405 合金的破壞模式相似。圖 4.1.11 則為 SAC105 合金之拉伸破斷面 SEM 照片，由圖中可以觀察到當 Sn-xAg-0.5Cu 合金中的 Ag 含量添加至 1wt% 時，其破斷型態亦為渦穴狀之延性破斷型態，與 SAC305 合金及 SAC405 合金的破斷型態相近。然而綜合比較 SAC105 合金、SAC305 合金以及 SAC405 合金之破斷型態，則可以發現 SAC405 合金之渦穴狀組織尺寸明顯較 SAC305 合金及 SAC105 合金為大且緻密。

圖 4.1.12 為 Sn-xAg-0.5Cu 合金受拉伸力而破斷之破壞機構示意

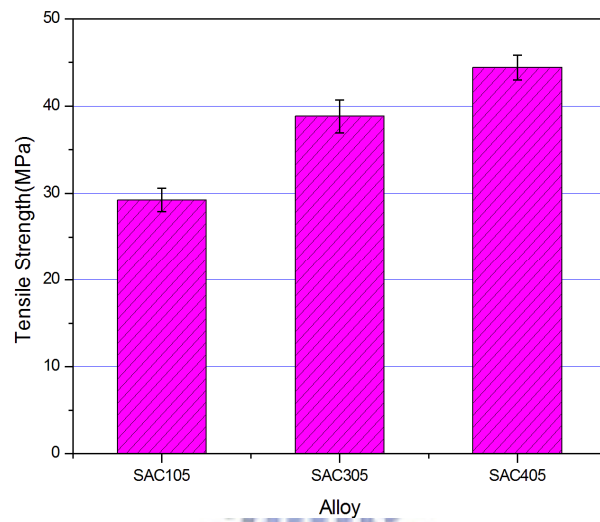
圖，圖 4.1.12(a)為受拉伸力前之原始狀態示意圖，其中圓形顆粒狀代表合金中之介金屬化合物，此介金屬化合物在 Sn-xAg-0.5Cu 合金中為 Ag₃Sn 相及 Cu₆Sn₅ 相，此類介金屬化合物一般呈現均勻散佈在合金基地中；圖 4.1.12(b)為合金受拉力後之狀態，此階段中由於 β-Sn 基地相與散佈之 Ag₃Sn 及 Cu₆Sn₅ 介金屬化合物，無論在材料結構或物理性質上，均有極大的差異。根據 Suh[6]等人在研究報告中所提到 β-Sn 相、Ag₃Sn 相及 Cu₆Sn₅ 相之微克氏硬度值(Vickers hardness, HV)顯示，β-Sn 相之硬度約為 5HV，Ag₃Sn 相為 115~142HV，而 Cu₆Sn₅ 相則約為 351HV，此點顯示 Sn-Ag-Cu 合金中所存在的三種相在機械性質上亦有極大的差異，尤其 β-Sn 相之硬度遠小於 Ag₃Sn 相及 Cu₆Sn₅ 相。因此，合金在受力時，會先沿著相與相之界面分離而產生裂縫；圖 4.1.12(c)顯示合金在持續承受拉力後，發生裂縫傳遞現象，而加大裂縫；圖 4.1.12(d)則為當合金中之裂縫持續傳遞而加大而無法承受拉力的作用時，即發生破斷現象。由圖中可以發現當合金發生破斷時，因為其破裂為沿著顆粒狀的介金屬化合物發生，因此，呈現凹陷狀，在上視圖中觀察則成為渦穴狀的孔洞。此外，當合金中顆粒狀的介金屬化合物數量較多時，受拉力而發生的初期裂縫較多，因此，裂縫傳遞距離較短，而形成的渦穴狀孔洞較為緻密。在本研究中，Sn-xAg-0.5Cu 合金之介金屬化合物數量與 Ag 含量成正比關係，當 Ag 含量增加時，合金

中之介金屬化合物的數量隨之增加，且占有密度亦隨之上升，在承受拉力而破斷後，所形成的渦穴狀孔洞隨著介金屬化合物的數量及占有密度的上升，而呈現較為緻密狀。因此，比較本研究所探討的三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金的拉伸破斷面後，可以發現在 SAC305 與 SAC405 合金中，由於合金顯微組織中存在的介金屬化合物數量較 SAC105 合金為多，因此，其拉伸破斷面的破斷渦穴狀孔洞的數量較 SAC105 合金為多且緻密。

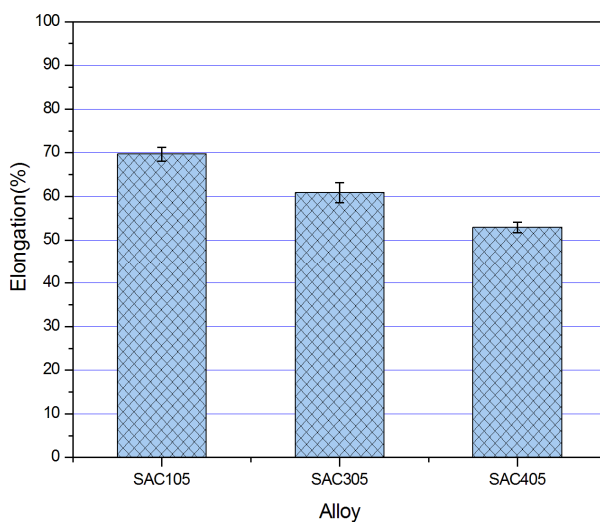




(a)



(b)



(c)

圖 4.1.7 Sn-xAg-0.5Cu 合金之拉伸性能比較(a)降伏強度；(b)抗拉強度；
(c)伸長率

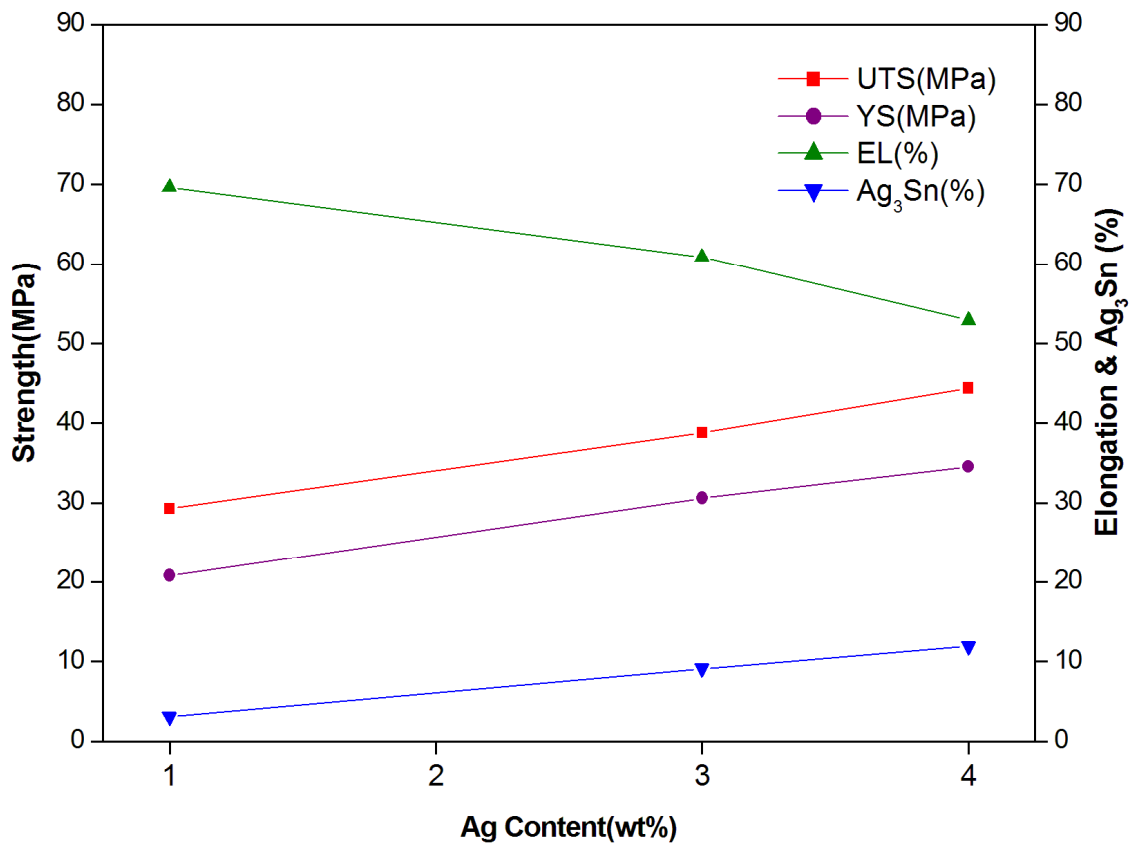
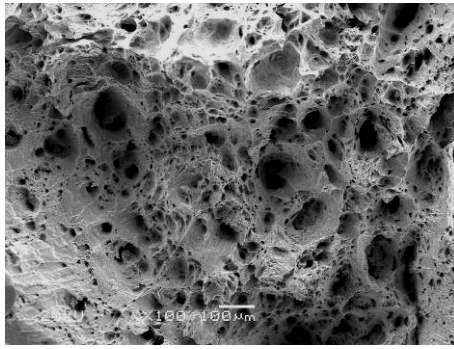
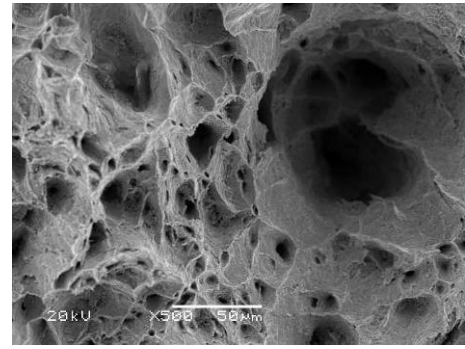


圖 4.1.8 Sn-xAg-0.5Cu 合金之拉伸機械性能比較

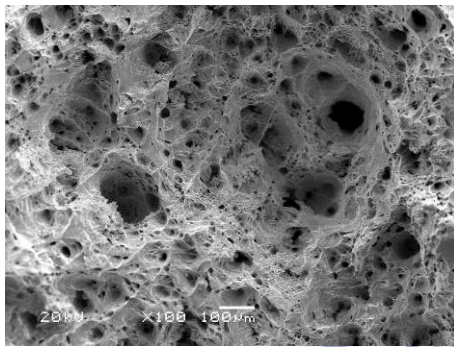


(a)

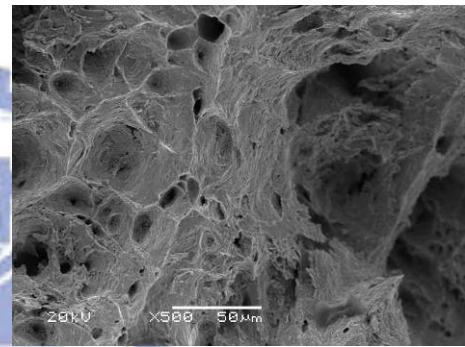


(b)

圖 4.1.9 SAC405 合金拉伸破斷面 SEM 照片(a)100X；(b)500X

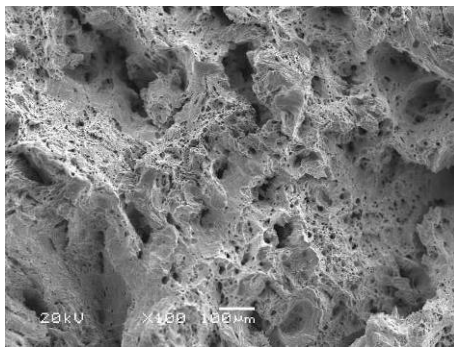


(a)

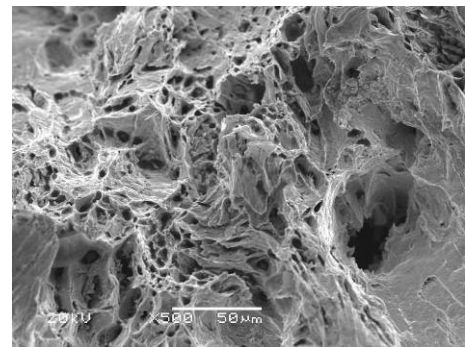


(b)

圖 4.1.10 SAC305 合金拉伸破斷面 SEM 照片(a)100X；(b)500X



(a)



(b)

圖 4.1.11 SAC105 合金拉伸破斷面 SEM 照片(a)100X；(b)500X

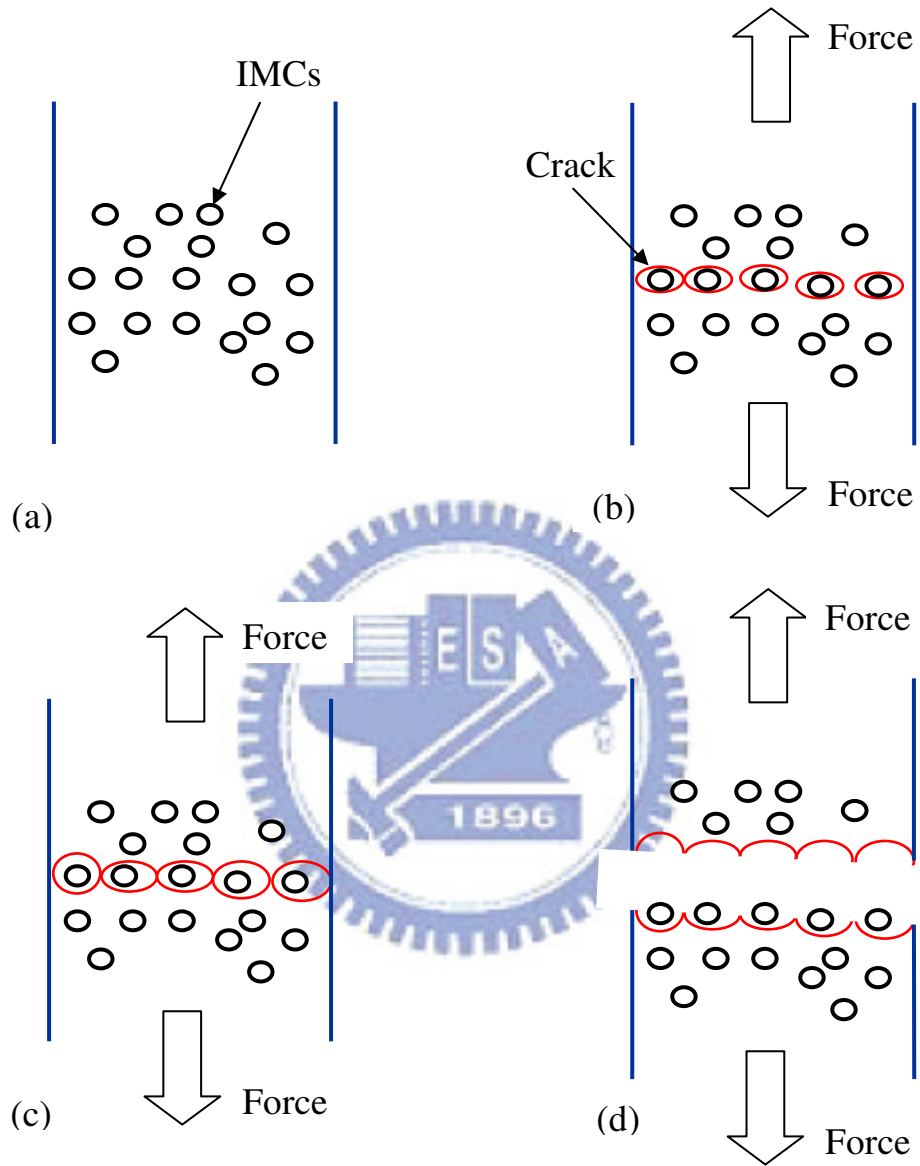


圖 4.1.12 Sn-xAg-0.5Cu 合金拉伸破斷機構示意(a)原始狀態；(b)受外力形成裂縫；(c)裂縫傳遞；(d)破斷

4.2 球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度研究結果與討論

本研究主要為探討不同 Ag 含量的 Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1, 3, 4wt%) 之 BGA 球與構裝經常使用之 Au/Ni/Cu 表面處理基材進行迴焊接合後之界面反應以及銲點機械性質。研究中將經迴焊後的樣品，取部分進行 150°C 的 HTS 試驗，測試時間為 100~1500 小時，以探討不同 Ag 含量的 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點在 150°C HTS 試驗後，銲點的界面反應、顯微組織以及強度的變化，以探討 SAC105 合金在迴焊後以及 HTS 試驗後之性能，並與目前工業應用之 SAC305 和 SAC405 合金進行比較，以了解在 Sn-xAg-0.5Cu 合金中降低 Ag 含量對銲點之界面反應和強度的影響。

4.2.1 銲點之顯微組織分析

本研究中為探討 Ag 含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點的顯微組織之影響，將經過迴焊後以及迴焊後再經不同時間的 HTS 試驗之不同 Ag 含量樣品經鑲埋、研磨及鑽石膏拋光後，以掃描式電子顯微鏡(SEM) 進行接合界面顯微組織觀察，並以 X 光能量散佈儀(EDS)進行界面組織分析。分析中為便於分辨不同組成之界面組織，因此採用具有可分辨不同原子序組成之背向電子進行顯微組織成像。

(a)迴焊後銲點之顯微組織分析

圖 4.2.1 為本研究中三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金經與

Au/Ni/Cu 表面處理基材迴焊接合後之顯微組織照片。圖 4.2.1(a)為 SAC405 合金在迴焊後之錫點顯微組織照片，其中，經 EDS 分析結果可知，在迴焊後，SAC405 合金之顯微組織包含 Ag_3Sn 及 Cu_6Sn_5 介金屬化合物，此點與 SAC405 合金在迴焊前的顯微組織相同。此外，分析 SAC405 合金與 Au/Ni/Cu 表面處理基材之界面可以發現，Au/Ni/Cu 表面處理層中的第一層 Au 層，在錫迴過程中，脫離第二層的 Ni 層而溶解進入熔融錫合金中，因此，在界面層的觀察中，已經無法觀察到 Au 層存在於合金與基材的表面處理層之間。此外，在錫合金與基材之表面處理層間可以觀察到一層呈現扇貝狀的界面反應層，此界面反應層經 EDS 成份分析後可以得到其為 Sn-Ni-Cu 化合物，且此 Sn-Ni-Cu 化合物的成份組成為 Sn:48.3at%，Cu:33.5at% 以及 Ni:18.2at%，其(Cu+Ni):Sn 的原子百分比為(33.5+18.2):48.3=51.7:48.3，趨近於 6:5，符合其他學者研究 Sn-Ag-Cu 或 Sn-Cu 合金與 Ni 基材接合時所觀察到的 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 相。在 Jeon 等人[40]的研究中指出，Cu(0.128nm)與 Ni(0.125nm)具有相近的原子尺寸，且同樣為面心立方格子(Face Centered Cubic, FCC)結構，因此，基材表面處理層中的 Ni 元素能以置換方式進入 Cu_6Sn_5 相中，而不會導致晶格扭曲或形成新的相。此 Ni 置換而固溶進入 Cu_6Sn_5 相的固容量可達 20at%Ni 以上。

圖 4.2.1(b)及(c)則分別為 SAC305 及 SAC105 合金迴焊接合後之錫

點顯微組織照片，由圖中可以觀察到 SAC305 及 SAC105 合金銲點之顯微組織與 SAC405 合金極為相似，在銲錫基地中仍以 Ag_3Sn 及 Cu_6Sn_5 介金屬化合物為主，而且銲錫合金與基材的表面處理層之間所形成的界面反應層同樣為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相。在圖 4.2.1(b)及(c)中亦可以觀察到少量的顆粒狀 AuSn_4 介金屬化合物存在於銲錫基地中，此 AuSn_4 介金屬化合物的形成主要為在迴焊過程中，基材的 Au/Ni/Cu 表面處理層中的 Au 薄膜快速脫離 Ni 層而溶解進入熔融銲錫合金中，而與銲錫合金中的 Sn 元素反應所形成。此外，比較本研究中所探討的三種不同 Ag 含量合金銲點之迴焊後顯微組織，可以明顯觀察到在 Sn-xAg-0.5Cu 合金的銲點中， Ag_3Sn 介金屬化合物的占有量亦隨合金中的 Ag 含量減少而下降，此點與本研究先前探討不同 Ag 含量之合金材料在迴焊前的顯微組織之研究結果相符合。

(b)HTS 試驗後銲點之顯微組織分析

圖 4.2.2 為 SAC405 合金銲點經 150°C 不同時間的 HTS 試驗後之界面 SEM 照片。其中，可以觀察到在 SAC405 合金銲點經 150°C 高溫長時間試驗 100 小時後，在銲點界面之 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相與 Ni 表面處理層之間出現一層新的反應層，此新形成的反應層經使用 EDS 進行組成分析後可得係由 Sn、Ni、Cu 元素所構成，且其 $(\text{Ni}+\text{Cu}) : \text{Sn}$ 的原子百分比例為 $(38.2+9.2) : 52.6$ ，趨近於 3 : 4，由此，此一存在於 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相

與 Ni 表面處理層間的反應層可標示為 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物。Suh 等人[6]在研究 Sn-Ag-Cu 之界面反應層的成長時，亦發現相同的界面反應，其研究報告指出在 Sn-Ag-Cu 合金與 Ni 基材接合時，在界面反應層中可以觀察到 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相與 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相的存在。Jeon 等人[40]的研究報告則更進一步的說明 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相與 Ni_3Sn_4 相具有相同的晶體結構， $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相的產生係為 Ni_3Sn_4 晶體結構中，4~7at%Cu 原子進入 Ni 晶格中，而 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相形成於 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相下方且與 Ni 基材相鄰的主要原因為在界面反應的過程中 Cu 元素逐漸消耗所致。此 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相亦可在其他學者於 Sn-4Ag-0.5Cu 與 Sn-3.5Ag-0.7Cu 合金與 Ni 基材接合的研究中觀察到[40, 71-73]。圖 4.2.3 為 Sn-Ag-Cu 合金與 Ni 基材間之界面反應層形成機構示意圖，圖 4.2.3(a)為在迴焊過程中界面反應層之形成機構，此過程中，鉛錫合金熔融成為液相，而 Ni 基材則為固相，因此為液/固相反應。在此過程中，鉛錫合金中的 Sn 與 Cu 元素快速的向接合界面擴散，在與 Ni 基材相鄰處形成界面反應層，此時由於界面反應層中，Cu 元素係經由液相擴散機構來達到原子移動的目的，而 Ni 元素則為由固相擴散進入液相，因此，Cu 原子的濃度高於 Ni 原子，形成的界面反應層以 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相為主。圖 4.2.3(b)則為 HTS 試驗過程中，界面反應層之成長機構，在本研究中，HTS 試驗之溫度為 150°C ，低於鉛錫合金之熔點，因此鉛錫合金與 Ni 基材均為固

相，界面反應為固/固相反應。在此過程中，所有元素的原子移動均為固相擴散，因此，Cu 元素的擴散路徑，需由鉚錫合金中開始，以固相擴散機制經由 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，方能到達 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相與 Ni 基材界面處，而 Ni 元素則由基材可以直接到達 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相與 Ni 基材界面處，因此在 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相與 Ni 基材界面處之 Ni 元素濃度會隨著逐漸 HTS 試驗之時間增加而提升，最終在 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相與 Ni 基材界面處形成 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相。此外，由圖 4.2.2(b)~圖 4.2.2(d)中則可以發現，當 HTS 試驗之時間增加至 500 小時以上後，在鉚錫合金與基材間之界面反應層則轉變為完全的 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相，此點主要為在 HTS 試驗的過程中，Ni 元素向界面反應層的擴散量逐漸增加，因此，界面反應層由 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相 + $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相轉變為 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相。此點與 Yoon 等人 [72]研究 ENIG/Sn-3.5Ag-0.7Cu/ENIG 鉚點在 150°C 固/固反應 500 小時後之界面反應層相同。

此外，由 SAC405 合金鉚點在 150°C HTS 試驗之界面反應層顯微組織分析結果亦可以發現，當界面反應層中出現 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相後，在 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相與 Ni 表面處理層之間則可以觀察到 Ni-Sn-P 化合物層與富 P(P-rich)層。此點主要為在本研究中，Ni 表面處理層係以無電鍍 Ni 技術所製成，因此，在 Ni 表面處理層中含有 8~10wt% 的 P 元素，而在界面反應過程中，Ni 表面處理層中的 Ni 元素向界面反應層中擴散，形

成 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相，而 P 元素則殘留在 Ni 表面處理層中，因此 Ni 表面處理層中之 P 元素濃度逐漸上升，而在 Ni 表面處理層之上層形成富 P 層。此外，Ni-Sn-P 化合物層則是由於 Sn 原子藉由擴散反應進入富 P 層，因此，形成於富 P 層與 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相之間[74]。許多學者及專家之研究結果顯示，當銲點中存在有富 P 層時，會導致銲點強度的降低，此點主要為 Ni_3P 化合物所構成的富 P 層具有較大的脆性[75,76]。此外，Huang 等人[74]之研究亦提出 Ni-Sn-P 化合物會危害銲點之可靠度。因此，本研究在後續的討論中，除持續討論 Ag 元素含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點強度的影響外，亦對 Ni-Sn-P 化合物層與富 P(P-rich)層形成對銲點強度的影響進行交互討論。

圖 4.2.4 為 SAC305 合金銲點經 150°C 不同時間的 HTS 試驗後之界面 SEM 照片。由圖 4.2.4(a)可以觀察到 SAC305 合金銲點在經過 HTS 試驗 100 小時後，在銲錫與 Ni 表面處理層間之界面反應層為 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物。當延長 HTS 試驗的時間至 500 小時間，則在銲錫與 Ni 表面處理層之間可以觀察到界面反應層由 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 及 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物所構成，如圖 4.2.4(b)所示。其中， $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物與 SAC405 合金銲點相同，存在於與 Ni 表面處理層相鄰處，而 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物則存在於銲錫與 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物之間。當 HTS 試驗之時間增加至 1000 小時後，銲錫與 Ni 表面處理層之

間的界面反應層亦由 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 及 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物所構成。其中亦可以觀察到 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物層之厚度隨著 HTS 試驗時間的增加而增厚，然而，整體界面反應層的厚度($(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5 + (\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$)則無隨著時間的增加而有明顯變化，如圖 4.2.4(c)所示。圖 4.2.4(d)則為合金鉚點經 HTS 試驗後 1500 小時之 SEM 照片，由界面反應層之成份分析結果可以觀察到 SAC305 合金的界面反應層，由原先的 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5 / (\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 雙相反應層，轉變為 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 單相反應層。此外，在 SAC305 合金鉚點之界面反應層研究中，亦可以觀察到當界面反應層中形成 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物後，Ni-Sn-P 化合物層與富 P 層即形成於在 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物與 Ni 表面處理層之間。

圖 4.2.5 為 SAC105 合金鉚點於 150°C 不同時間的 HTS 試驗後之界面 SEM 照片。由界面反應層之成份分析結果可以觀察到 SAC105 合金鉚點經 HTS 試驗 100 至 1500 小時後，其界面反應層均由單一的 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物所構成，此結果與 Yoon 等人[77]於 Sn-0.7Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材鉚接後之鉚點在 $70\sim 150^\circ\text{C}$ 間進行時效處理後之界面反應層研究結果相同。此外， $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物之厚度，隨著 HTS 試驗時間的增加，並無明顯的變化。在本研究中，由 SAC105 合金鉚點之界面反應層之成份分析結果顯示，於 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物與 Ni 表面處理層之間可以觀察到富 P 層化合物層的存在，但並無

觀察到 Ni-Sn-P 層的存在，此結果與 SAC405 及 SAC305 合金銲點之研究結果略為不同。然而，在 Huang 等人[74]的研究中，亦觀察到相似的現象，由其研究結果顯示 Ni-Sn-P 化合物會形成於 Ni_3Sn_4 介金屬化合物與 Ni 表面處理層之間，但不會形成於 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物與 Ni 表面處理層之間。

表 4.2.1 為綜合 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點經不同時間之 HTS 試驗後，於銲錫及 Ni 表面處理層之間的界面反應層組織表，其中，Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點於銲接後或是在 HTS 試驗後，其界面反應層的结构包含 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物和/或 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物，此 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 和 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物根據 Jeon 等人[40]以穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)進行分析之結果顯示其晶體結構分別以 Cu_6Sn_5 及 Ni_3Sn_4 為基礎。由表中可以觀察到，在本研究中所探討的三組 Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1,3,4wt%)銲點於迴焊後，其界面反應層均為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物。關於本研究所探討的 Sn-xAg-0.5Cu 合金與 Ni 表面處理層於銲接後之界面反應層的形成機制可由圖 4.2.6 為 Cu-Ni-Sn 三元 235°C 等溫相圖[49]進行說明，此等溫相圖之溫度為 235°C，與本研究所使用之迴焊溫度(240°C)極為接近。根據圖 4.2.6 的顯示，此等溫相圖中包含了一個單相區(熔融 Sn 相，標示為 Liquid)，一個三相區(Liquid + $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ + $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$)以及兩個雙

相區(Liquid) + (Ni,Cu)₃Sn₄ 及 Liquid + (Cu,Ni)₆Sn₅，由圖中可以發現單相區(Liquid 區)的範圍相對於其他區域而言相當的小，而且當 Cu 和/或 Ni 的含量有些微的變化，則導致完全不同的相變化。圖中亦指出，當具有較高的 Cu 濃度時，(Cu,Ni)₆Sn₅ 相為僅次於 Sn 相的第一個形成之介金屬化合物，主要因為 Ni 元素濃度較低，且溶解進入鉚錫時，對於 Cu 與 Sn 的比例無明顯影響。而在迴焊過程中，固相的 Ni 溶解進入液相的鉚錫合金中之速度必然較 Cu 與 Sn 原子藉由固相擴散機構進入 Ni 為快速[49]。因此，在迴焊過程中，鉚點之界面反應層主要形成於鉚錫合金中，且相鄰於 Ni 表面處理層，故鉚接後之界面反應層的合金成份組成中，Cu 和 Sn 元素之含量必定高於 Ni 元素，故界面反應層以(Cu,Ni)₆Sn₅ 介金屬化合物為主。

在 HTS 試驗後，SAC405 合金鉚點之界面反應層隨著 HTS 試驗時間的增加亦發生不同的變化。在 HTS 試驗 100 小時後，於原先之(Cu,Ni)₆Sn₅ 介金屬化合物層與 Ni 表面處理層之間則出現一層極薄的(Ni,Cu)₃Sn₄ 介金屬化合物層。當 HTS 試驗的時間延長至 500 小時後，整體界面反應層則轉變為完全的(Ni,Cu)₃Sn₄ 介金屬化合物層，此點應為在鉚點中，形成界面反應層之 Cu 元素主要來自於鉚錫合金中，然而，鉚錫合金中之 Cu 元素存在量並非無限量供應，當界面反應層持續成長的過程中，鉚錫合金中之 Cu 元素含量則逐漸減少，而因為界面反

應層相鄰於 Ni 表面處理層，故 Ni 元素得以持續供應。因此，SAC405 合金銲點在 HTS 試驗 100 至 1500 小時之過程中，界面反應層的結構隨著 Cu 及 Ni 元素濃度的變化而由完全 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 相轉變為 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ / $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 雙相再轉變為完全 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 相。

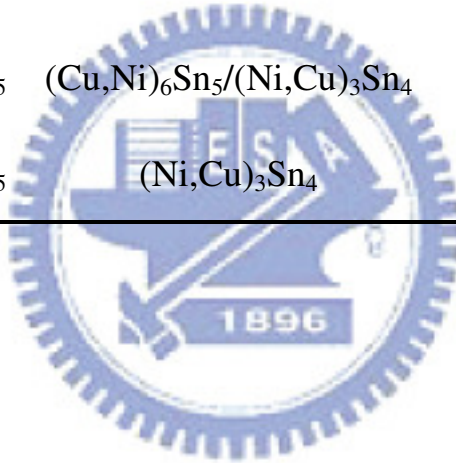
此外，SAC305 及 SAC105 合金銲點在 150°C 的 HTS 試驗之界面反應層結構變化則與 SAC405 合金銲點有明顯的差異。由表 4.2.1 中可以發現，SAC305 合金銲點之界面反應層中形成 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介面反應層所需要的反應時間較 SAC405 合金銲點為長。而 SAC105 合金銲點則在延長 HTS 試驗時間至 1500 小時後，在界面反應層中仍無觀察到 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物的存在。此點顯示界面反應層中之 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物的形成似乎會受到 Sn-xAg-0.5Cu 合金中的 Ag 含量減少而被抑制。此界面 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物層形成受到銲錫合金中 Ag 含量影響之現象在其他學者的研究中並沒有被觀察到。在本研究中，所探討 Sn-Ag-Cu 合金之 Cu 含量固定為 0.5%wt。而形成於銲點接合界面之 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物，主要為銲錫合金中之 Cu 元素向銲點接合界面擴散而形成。在 Jeon 等人[40]之研究指出，在固相/固相界面反應(HTS 試驗)的過程中，Sn 及 Cu 原子的擴散變的困難之主要原因為其擴散路徑穿過銲錫合金之晶界以及介金屬化合物相 (Ag_3Sn 及 Cu_6Sn_5)。由本研究於 Sn-xAg-0.5Cu 合金顯微組織的研究中可以觀察到

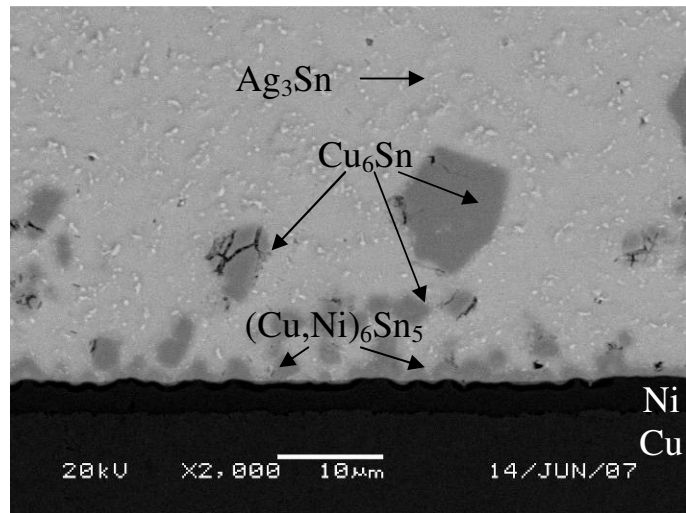
錒錫基地中的介金屬化合物(Ag_3Sn 及 Cu_6Sn_5)占有比例明顯隨著合金中的 Ag 含量減少而降低，因此，則可以推論當合金中之 Ag 含量減少時，錒錫合金中之 Cu 元素較為容易向錒點接合界面擴散，進而抑制界面反應層中的 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物形成。因此，在 SAC105 合金錒點中，即使延長 HTS 試驗時間至 1500 小時後，於界面反應層中僅觀察到 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物，而無 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物形成。

圖 4.2.7 為 Sn-xAg-0.5Cu 合金錒點經 150°C HTS 試驗 1500 小時後之錒點顯微組織 SEM 照片，圖 4.2.7 之倍率為 2000X，故可以同時清楚觀察到錒點接合界面反應層以及錒點中之顯微組織，以了解 Sn-xAg-0.5Cu 合金錒點經 150°C HTS 試驗 1500 小時後，顯微組織的狀況，與圖 4.2.1 之迴焊後顯微組織 SEM 照片進行相互比較，即可以探討 150°C HTS 試驗對 Sn-xAg-0.5Cu 合金錒點顯微組織的影響。由圖 4.2.7(a)中，可以觀察到 SAC405 合金錒點經 150°C 的 HTS 試驗 1500 小時，錒點中存在有粗大的板狀 Ag_3Sn 介金屬化合物，與 SAC405 合金在迴焊後(圖 4.2.1(a))，顯微組織中存在顆粒狀的 Ag_3Sn 介金屬化合物形態明顯不同。而由圖 4.2.7(b)及圖 4.2.7(c)中可以觀察到 SAC305 及 SAC105 合金錒點在經過 150°C HTS 試驗 1500 小時後，錒點顯微組織中的 Ag_3Sn 介金屬化合物亦有粗大的現象，但並無觀察到如圖 4.2.7(a)中 SAC405 合金於 HTS 試驗後所出現的板狀 Ag_3Sn 介金屬化合物。

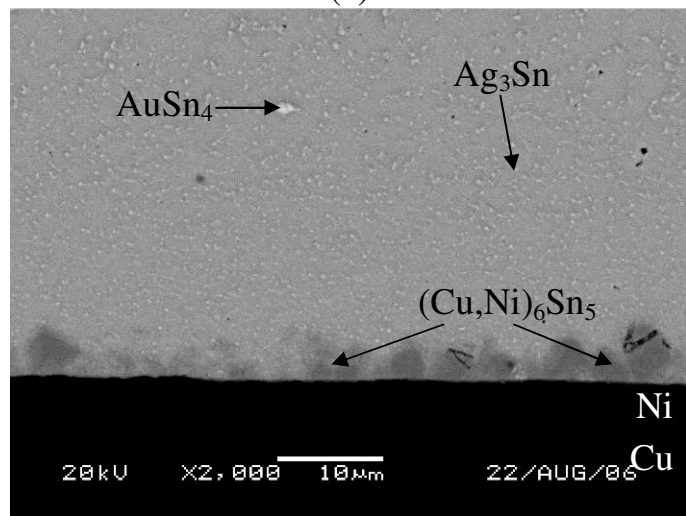
表 4.2.1 Sn-xAg-0.5Cu 合金錐點經 HTS 試驗後之界面反應層組織

HTS time at 150°C	SAC105	SAC305	SAC405
0hr	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
100hr	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5/(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$
500hr	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5/(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$
1000hr	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5/(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$
1500hr	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$

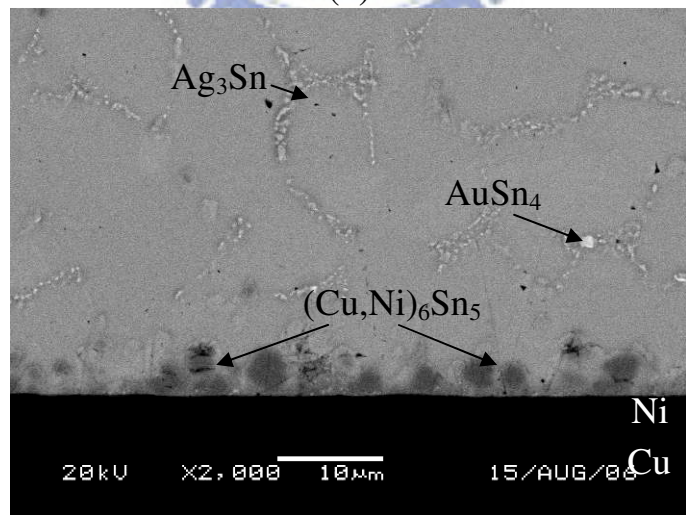




(a)



(b)



(c)

圖 4.2.1 Sn-xAg-0.5Cu 合金經迴焊後之錫點界面 SEM 照片(a)SAC405 ;
(b)SAC305 ; (c)SAC105

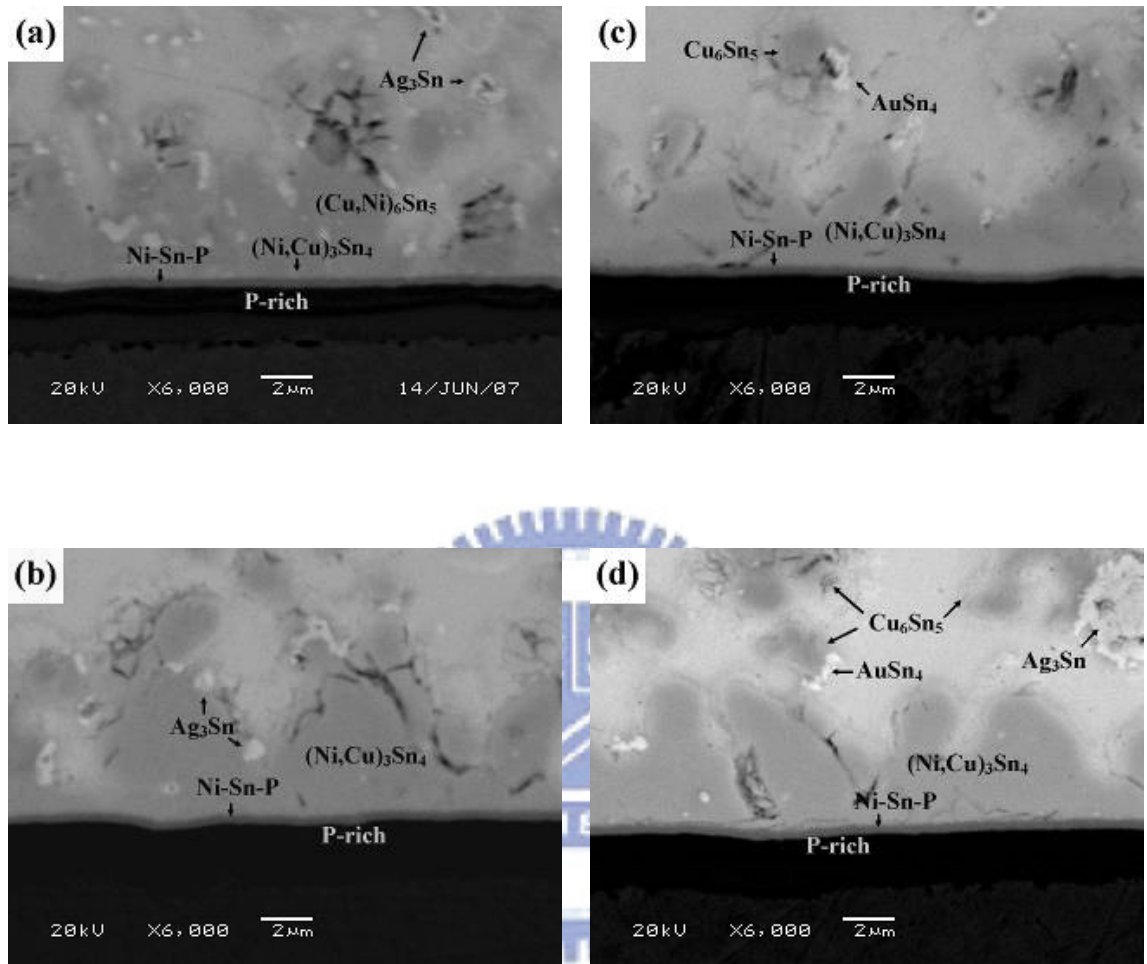
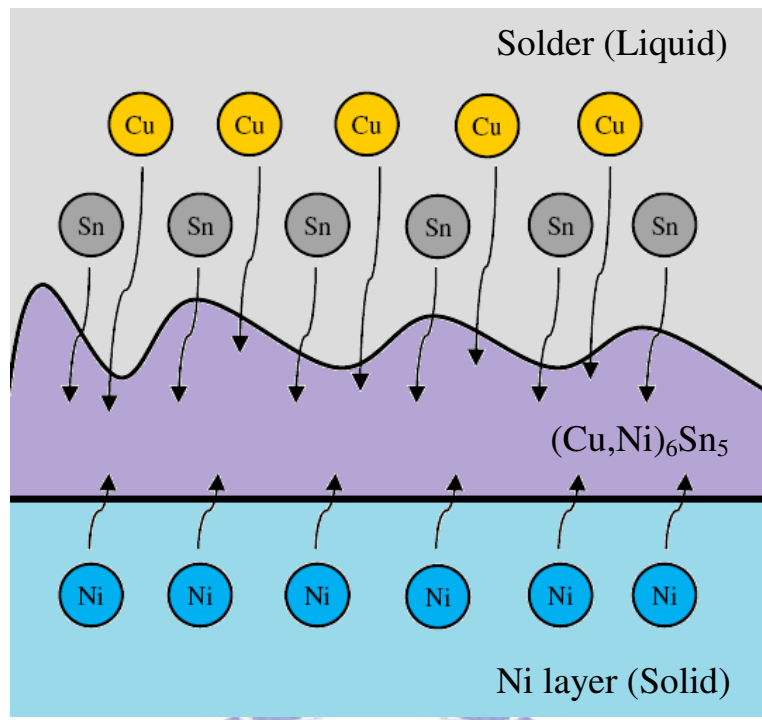
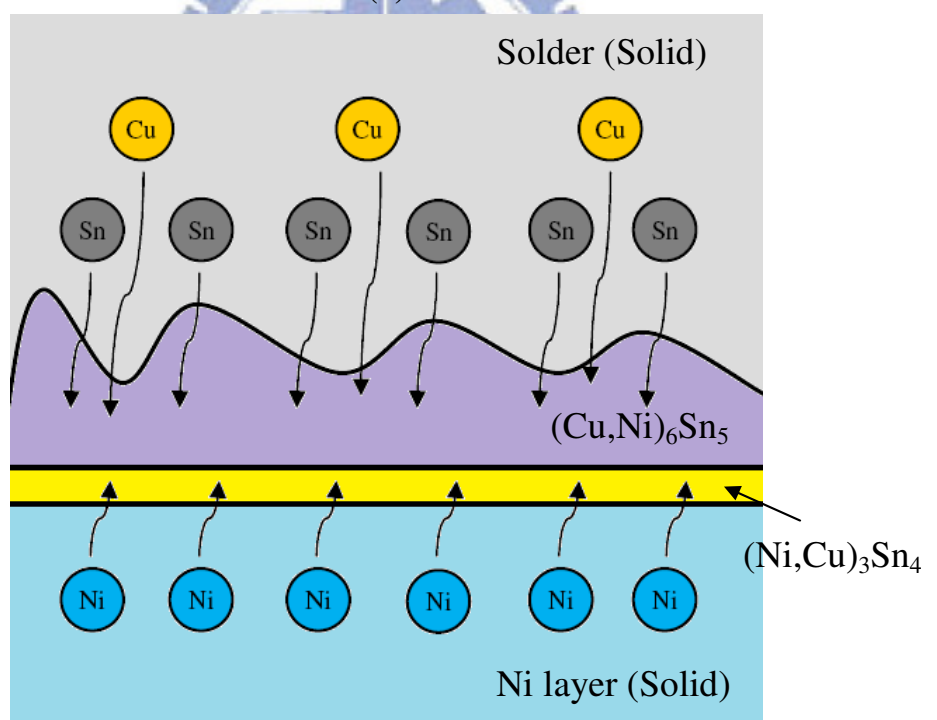


圖 4.2.2 SAC405 合金錫點經 HTS 試驗後之界面 SEM 照片(a)100 小時；
(b)500 小時；(c)1000 小時；(d)1500 小時



(a)



(b)

圖 4.2.3 Sn-Ag-Cu 合金/Ni 基材界面反應層形成機構(a)液/固相反應;(b)

固/固相反應

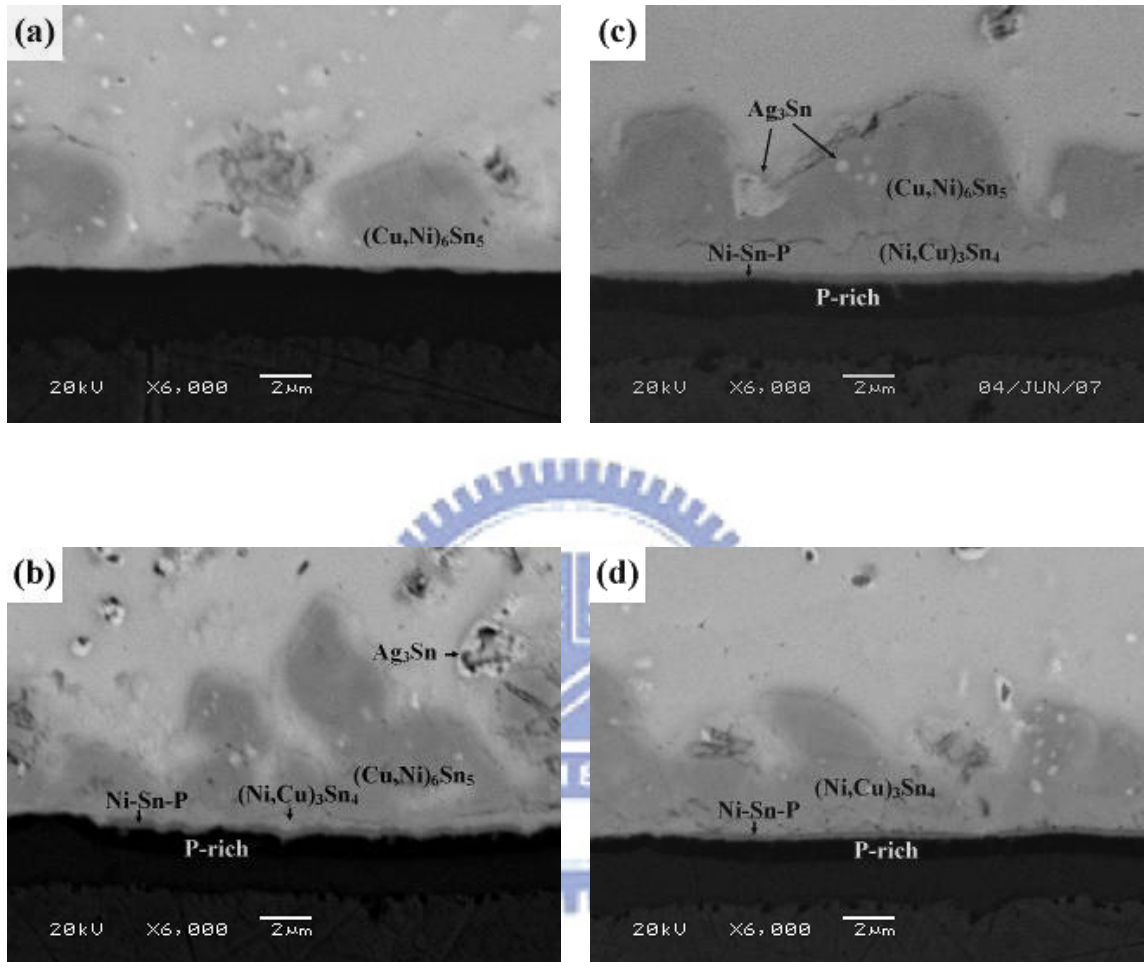


圖 4.2.4 SAC305 合金錫點經 HTS 試驗後之界面 SEM 照片(a)100 小時；
(b)500 小時；(c)1000 小時；(d)1500 小時

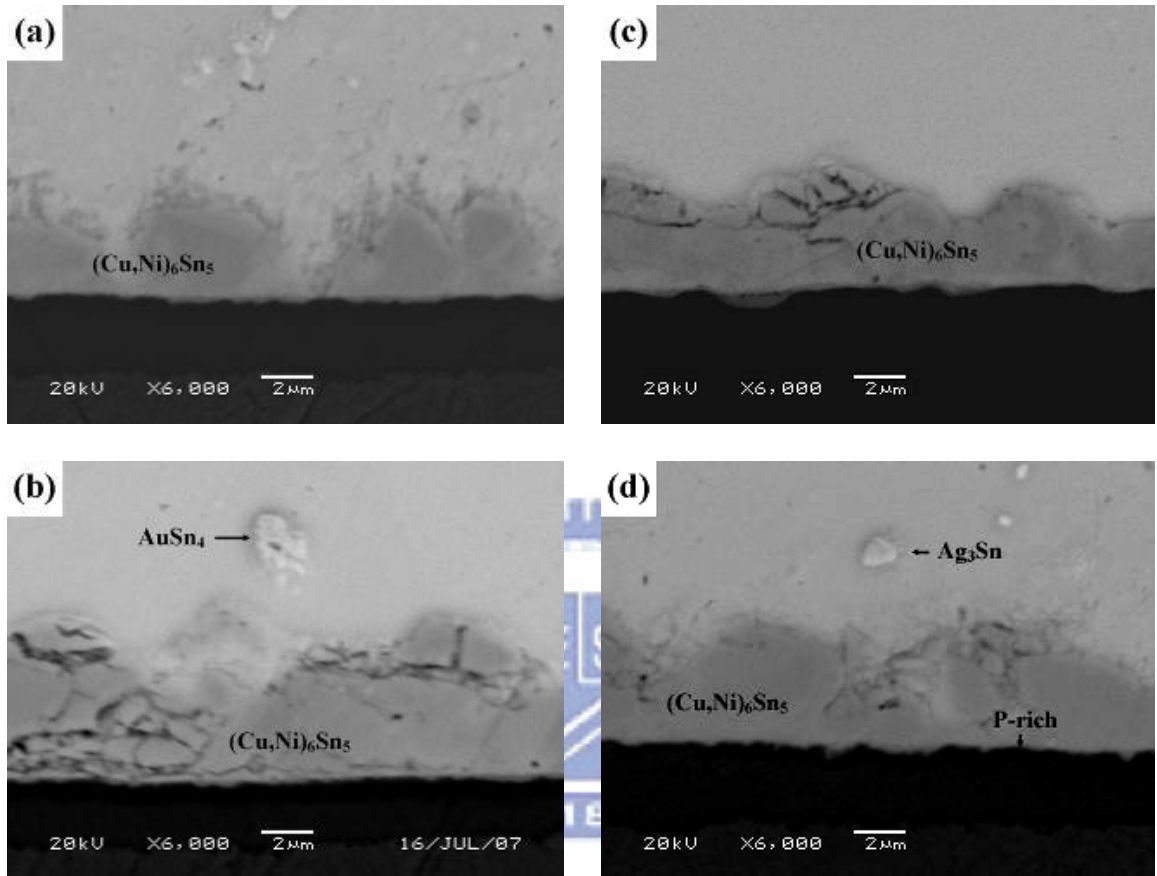


圖 4.2.5 SAC105 合金錫點經 HTS 試驗後之界面 SEM 照片(a)100 小時；

(b)500 小時；(c)1000 小時；(d)1500 小時

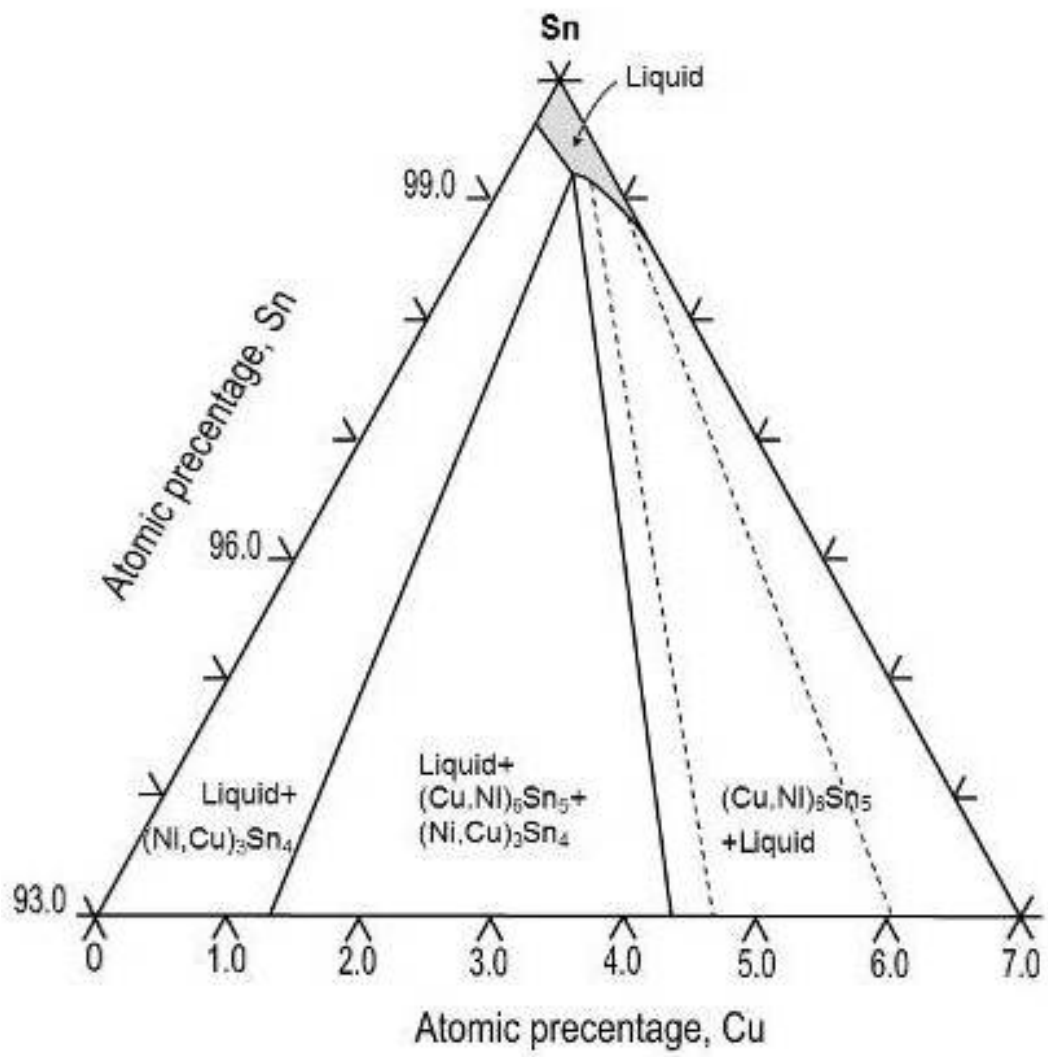
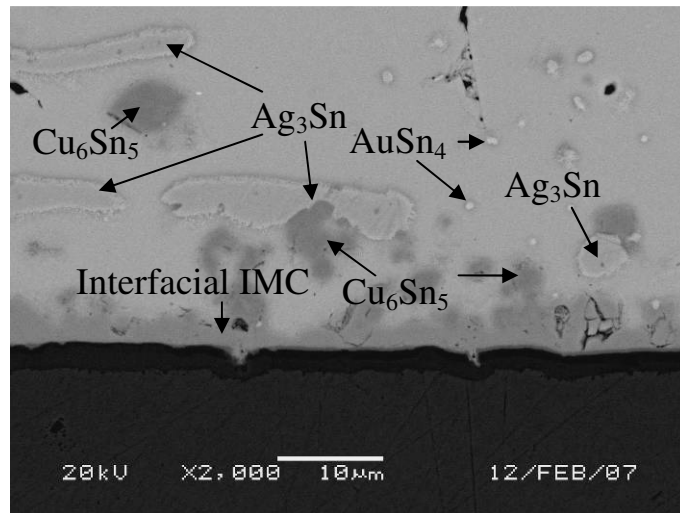
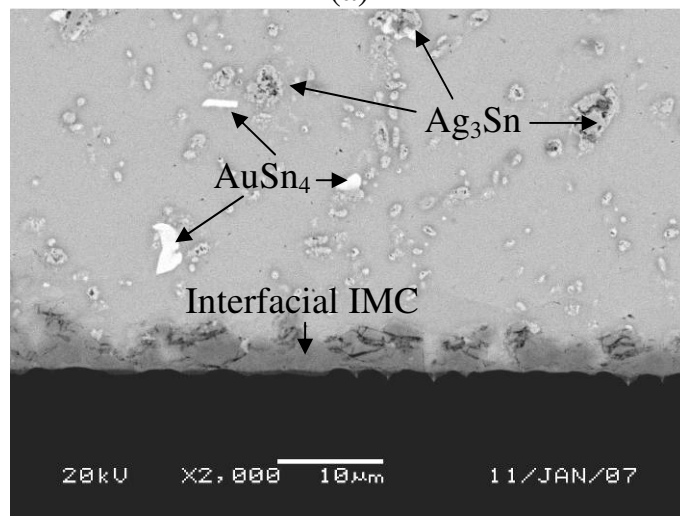


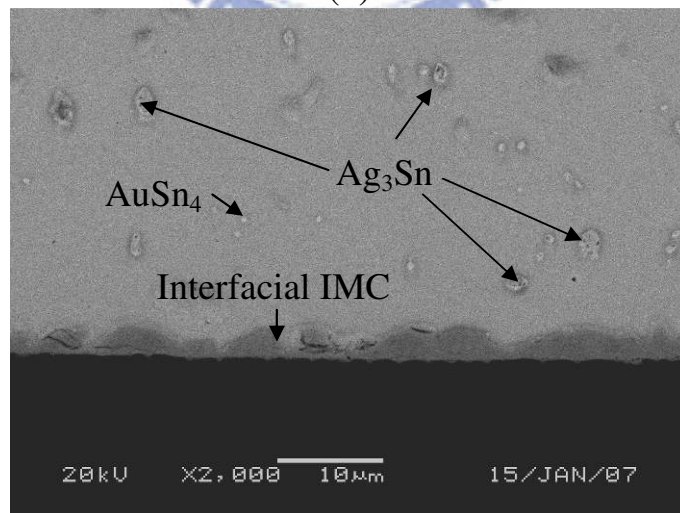
圖 4.2.6 Cu-Ni-Sn 三元 235°C 等溫相圖[49]



(a)



(b)



(c)

圖 4.2.7 Sn-xAg-0.5Cu 合金經 HTS 試驗 1500 小時後之界面 SEM 照片

(a)SAC405 ; (b)SAC305 ; (c)SAC105

4.2.3 銲點之接合強度分析

本研究為探討 Ag 含量對 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點接合強度之影響，取迴焊後以及經過 150°C HTS 試驗後之銲點，分別進行推球(Ball shear)以及拉球(Ball pull)測試，並與銲點之顯微組織與強度試驗後之破斷面進行一系列的討論。

(a)推球強度分析

圖 4.2.8 為 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點經 150°C HTS 試驗 0~1500 小時後，銲點推球強度與 HTS 試驗時間之關係圖，本研究中所使用之推球速率為 0.1mm/sec，推球時推刀的接觸高度為整體銲點高度(球高)之 1/4，測試數量為每種狀態之樣品取 30 個測試點進行平均。由圖中可以觀察到在樣品於迴焊狀態下(HTS 時間為 0 小時)時，SAC405 合金銲點之剪切力(Shear force)約為 8.7N，明顯較 SAC305 合金(7.7N)及 SAC105 合金(5.8N)銲點之剪切力為高，此結果與本研究於 4.1.3 中，探討不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金的材料機械性質之結果相似，顯示合金中之 Ag 含量會直接影響 Sn-xAg-0.5Cu 合金材料以及銲點的機械性質，且當 Ag 含量愈高，則材料或銲點之強度亦愈高。此外，在圖中亦可以觀察到當 HTS 試驗的時間增加至 100 小時後，三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點的剪切力均明顯下降。

圖 4.2.9 為三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點在迴焊後經

推球試驗後之鐸點破斷面 SEM 照片，將此破斷面經 EDS 分析後可得其成份仍為 Sn-Ag-Cu 合金所構成，故可以確認經推球後，破斷發生於錫球中，此為 Sn-Ag-Cu 合金典型的推球破壞模式[64]。圖 4.2.10 顯示 BGA 鐸點在推球過程中破斷之狀況，圖 4.2.10(a)顯示在推球前，先將推刀置於鐸點球高(ball high)之 1/4 高度處，推球後，如果接合界面之強度大於鐸錫強度，則破斷發生於錫球中，如圖 4.2.10(b)所示。如果接合界面之強度低於鐸錫的強度時，則破斷發生於接合界面，如界面介金屬化合物層中，如圖 4.2.10(c)所示。此外，此三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金鐸點於 150°C HTS 試驗 100~1500 小時後，再施以推球試驗，其破斷面無論 Ag 含量的不同或是 HTS 試驗時間的不同，均與迴焊後的鐸點相同，為發生於錫球中的破壞模式。

在本研究中，三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金鐸點在迴焊後以及於 150°C HTS 試驗 100~1500 小時後，其推球試驗的破斷面均為發生於錫球中的破壞模式。此點顯示鐸點的接合界面對於剪切力的承受能力高於鐸錫，亦表示 Sn-xAg-0.5Cu 合金對剪切力的承受能力將影響鐸點的推球強度。此點與圖 4.2.8 中所顯示的鐸點推球強度結果相符，即當鐸錫合金之強度較高時，鐸點之推球強度亦隨之增加，因此，在本研究中 SAC405 合金的強度為三種合金中最高，則其鐸點強度亦為最高。此外，三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金鐸點在 150°C

HTS 試驗 100~1500 小時後，其鐸點推球強度均有下降的趨勢，但在相同的 HTS 試驗之時間下，其強度值的高低排列仍為 SAC405>SAC305>SAC105。然而，由於 Sn-xAg-0.5Cu 合金鐸點在 150 °C HTS 試驗 100~1500 小時後，其破斷位置均發生在錫球中，因此，在 HTS 試驗後所發生鐸點之推球強度下降的現象，可以推論為鐸錫材料強度在 HTS 試驗後下降因而導致鐸點強度下降。Chuang 等人[64]的研究報告指出，Sn-Ag-Cu 合金在 HTS 試驗後，鐸點推球強度值下降的主要原因為鐸錫基地中之 Ag_3Sn 等介金屬化合物粗大，而導致鐸點強度值有下降的趨勢。此點與本研究中，Sn-xAg-0.5Cu 合金鐸點在 150 °C HTS 試驗 100~1500 小時後，於鐸錫中可以觀察到 Ag_3Sn 介金屬化合物有粗大現象的結果相符合(如圖 4.2.7 所示)。此外，由圖 4.2.8 之 Sn-xAg-0.5Cu 合金鐸點推球強度與 HTS 試驗時間之關係圖中可以發現，SAC405 合金鐸點於 HTS 試驗 1500 小時後，其球推強度值下降約 21.58%，SAC305 合金鐸點下降約 20.56%，而 SAC105 合金鐸點強度值則下降約 9.70%，顯示 Sn-xAg-0.5Cu 合金之 Ag 含量愈高，則其鐸點的推球強度值在 HTS 試驗後，下降的幅度則愈大。此點由圖 4.2.7 中可以發現在 Sn-xAg-0.5Cu 合金中，Ag 含量愈高時，鐸錫中存在之粗大 Ag_3Sn 介金屬化合物的量愈多且，介金屬化合物的尺寸亦愈大，尤其在 SAC405 合金鐸點中可以觀察到板狀 Ag_3Sn 介金屬化合物。Chiang

等人[78]在探討 Ag 含量對板狀 Ag_3Sn 介金屬化合物生成的影響研究中，亦發現了相同的現象，當銲點在增加 HTS 試驗之時間後，銲點中板狀 Ag_3Sn 介金屬化合物之數量隨著時間的增長而增加，且 Sn-4Ag-0.5Cu 合金中所存在的板狀 Ag_3Sn 介金屬化合物之數量明顯高於 Sn-2.6Ag-0.5Cu 合金。此點說明在 Sn-xAg-0.5Cu 合金中，Ag 含量的增加，可以提升合金銲點之推球強度，但在 HTS 試驗後，由於 Ag_3Sn 介金屬化合物的成長，將導致銲點強度隨著試驗時間的增長而快速下降，然而，當降低 Ag 含量至 1wt%時，雖然銲點強度較 SAC305 或 SAC405 合金為低，但由於銲點中 Ag_3Sn 介金屬化合物存在量較低，因此 Ag_3Sn 介金屬化合物隨著 HTS 試驗時間增長而粗大的現象較不明顯，因此，在 HTS 試驗後，其推球強度下降的幅度較 SAC305 及 SAC405 合金為低。

(b)拉球強度分析

圖 4.2.11 為 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點經 150°C HTS 試驗 0~1500 小時後，銲點拉球強度與 HTS 試驗時間之關係圖，由圖中可以觀察到 SAC405 合金銲點在迴焊後之拉球值約為 7.8N 高於 SAC305 合金(6.5N) 及 SAC105 合金(5.3N)銲點，此結果與推球試驗後的結果相同，顯示合金中之 Ag 含量會直接影響 Sn-xAg-0.5Cu 合金在迴焊後的銲點強度。此外，由圖中亦可以觀察到本研究中所探討的三種不同 Ag 含量之樣品

於 150°C 的 HTS 試驗後，所有的合金銲點之拉球強度均為下降，其中，SAC405 合金在 HTS 試驗 100 至 500 小時後，其強度值雖然較迴焊後為下降，但仍然高於 SAC305 及 SAC105 合金銲點。然而，於 HTS 試驗 1000 及 1500 小時後，SAC405 合金之銲點推球強度值與 SAC305 合金銲點相近，但仍高於 SAC105 合金銲點。

本研究中，為了解 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點在拉球強度後之破壞模式，將三種不同 Ag 含量的合金以及不處理狀況之銲點於拉球試驗後的樣品以 SEM 進行破斷面觀察。在破壞型態方面，根據其他學者的研究報告可知一般 Sn-Ag、Sn-Cu 或 Sn-Ag-Cu 等銲錫合金銲點於拉球試驗後，其破壞模式依型態及破斷位置可以區分為 2 種不同的模式[75]。第 1 種破壞模式為破斷穿過銲錫區域，稱為銲錫破壞模式(solder fracture mode)，如圖 4.2.12(a)所示；第 2 種破壞模式則為沿著銲錫合金與基材間之界面反應層而發生破斷，稱為界面破壞模式(interface fracture mode)，如圖 4.2.12(b)所示。

而在本研究中所探討的 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點不論是迴焊後或是再經 150°C 的 HTS 試驗後，其拉球試驗後的破斷模式均能符合上述的 2 種破壞模式。本研究中，每組測試條件之拉球強度試驗均包含有 30 個測試點，圖 4.2.13 則為以 SEM 對每組測試條件的樣品進行破斷面觀察後，統計 30 個測試點中，銲錫破壞模式與界面破壞模式之占有比例，

所繪製之 HTS 試驗時間與拉球破壞模式關係圖。由圖中可以觀察到三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點於迴焊後施以拉球強度試驗，其破斷模式均為銲錫破壞模式，然而於進行 150°C 的 HTS 試驗後，則三種合金以及於不同時間的 HTS 試驗後，其破壞模式的比例則有不同的結果。於 SAC405 合金銲點中，當 HTS 試驗時間為 100 小時後，在 30 個測試點中約有 10% 的測試點的破壞發生於銲錫合金與 Ni 表面處理層之間。當 HTS 試驗的時間延長至 500~1500 小時後，其破壞模式則轉變為 100% 的界面破壞模式。於 SAC305 合金銲點中，則於 HTS 試驗 500 小時後，30 個測試點中方能觀察到 20% 的界面破壞模式，但在延長 HTS 試驗的時間至 1000 小時以上時，破壞模式亦轉變為 100% 的界面破壞模式。然而，於 SAC105 合金銲點中，無論在迴焊後或是將銲點施以 HTS 試驗 100~1500 小時後，其拉球試驗之破壞模式均為 100% 的銲錫破壞模式。

圖 4.2.14(a) 為本研究中以 SEM 觀察到之銲錫破壞模式照片，其中可以發現殘留在銲點上之銲錫合金因為受到拉伸力而發生頸縮現象，而且在破斷面頂端可以清楚觀察到渦穴狀孔洞，此點指出拉球試驗後的銲錫破壞模式可以歸類為延性破壞模式。圖 4.2.14(b) 則為發生於銲錫合金與 Ni 表面處理層間之界面破壞模式，圖 4.2.14(c) 則為 4000X 之高倍率觀察照片，由圖中可以觀察到其破斷面的型態呈現平坦狀，符

合脆性破壞的特徵。以 EDS 對破斷面進行成份分析後則可以發現，破斷面係由 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物所構成，顯示於拉球試驗過程中沿著接合界面反應層之 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物層發生破壞。由此破斷面的觀察結果可知在本研究中 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點在拉球試驗後，如破斷面為界面破壞型態時，其破斷為沿著界面 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物層而發生破壞。

綜合比較表 4.2.1 之 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點經 HTS 試驗後之界面反應層組織以及圖 4.2.13 之破壞模式占有比例後，可以發現當銲點之界面反應層中形成 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物後，拉球試驗的破壞模式由銲錫破壞模式逐漸轉變為界面破壞模式。此外，比較圖 4.2.11 之 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點拉球強度以及圖 4.2.13 之破壞模式占有比例，則可以發現隨著 HTS 試驗時間增加後，Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點的拉球強度明顯下降，同時銲點之拉球破壞模式亦逐漸轉變為界面破壞模式。此點與 Chen 等人[79]研究指出當銲點中形成具有脆性的 Ni_3Sn_4 介金屬化合物將導致銲點強度下降的結果相符。然而，在 SAC305 合金經 HTS 試驗 100 小時後，以及 SAC105 合金經 HTS 試驗 100~1500 小時後，雖然其拉球破壞型態屬於銲錫破壞模式，但其拉球強度亦有下降的趨勢，其強度下降的主要原因則為銲錫基地中之 Ag_3Sn 介金屬化合物在 HTS 試驗的過程中粗大化，而導致強度下降。此外，由圖 4.2.13

及表 4.2.1 亦可以發現在球試驗後，界面破壞型態對鐳點強度下降的比例大於鐳錫破壞型態，此點顯示在鐳點中形成界面 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物將強烈影響鐳點的接合強度以及破壞的型態。

整體而言，比較三種不同 Ag 含量的 Sn-xAg-0.5Cu 合金鐳點於迴焊後以及 HTS 試驗 100~1500 小時後的拉球強度，可以發現 SAC105 合金於 HTS 試驗 1500 小時後之強度較迴焊後下降約 21%，然而 SAC305 合金則下降約 28%，而 SAC405 合金則下降約 40%，顯示 SAC105 合金在 HTS 試驗後之鐳點拉球強度下降的比例低於 SAC305 合金以及 SAC405 合金。由本研究可以發現 SAC105 合金的鐳點拉球強度雖然低於 SAC305 合金以及 SAC405 合金，但 SAC105 合金鐳點的拉球強度對於 HTS 試驗時間的變化較不敏感，因此隨著 HTS 試驗時間的增長，拉球強度值的變化小且較為穩定。

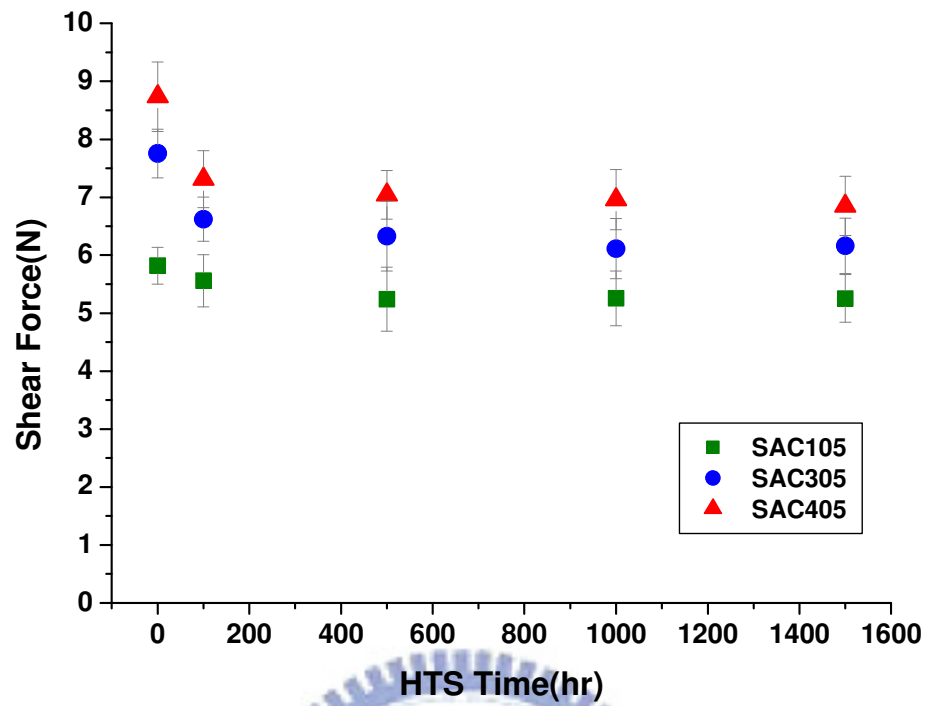


圖 4.2.8 Sn-xAg-0.5Cu 合金錐點推球強度與 HTS 試驗時間之關係

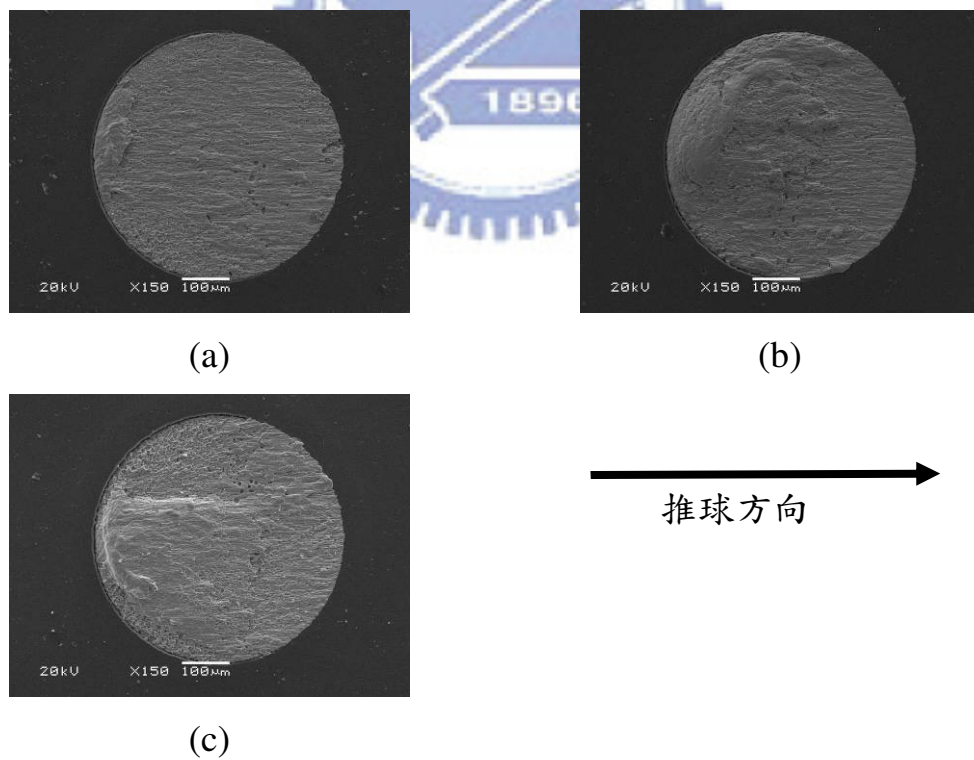


圖 4.2.9 Sn-xAg-0.5Cu 合金錐點推球試驗後之破斷面照片(迴焊後)

(a)SAC405 ; (b)SAC305 ; (c)SAC105

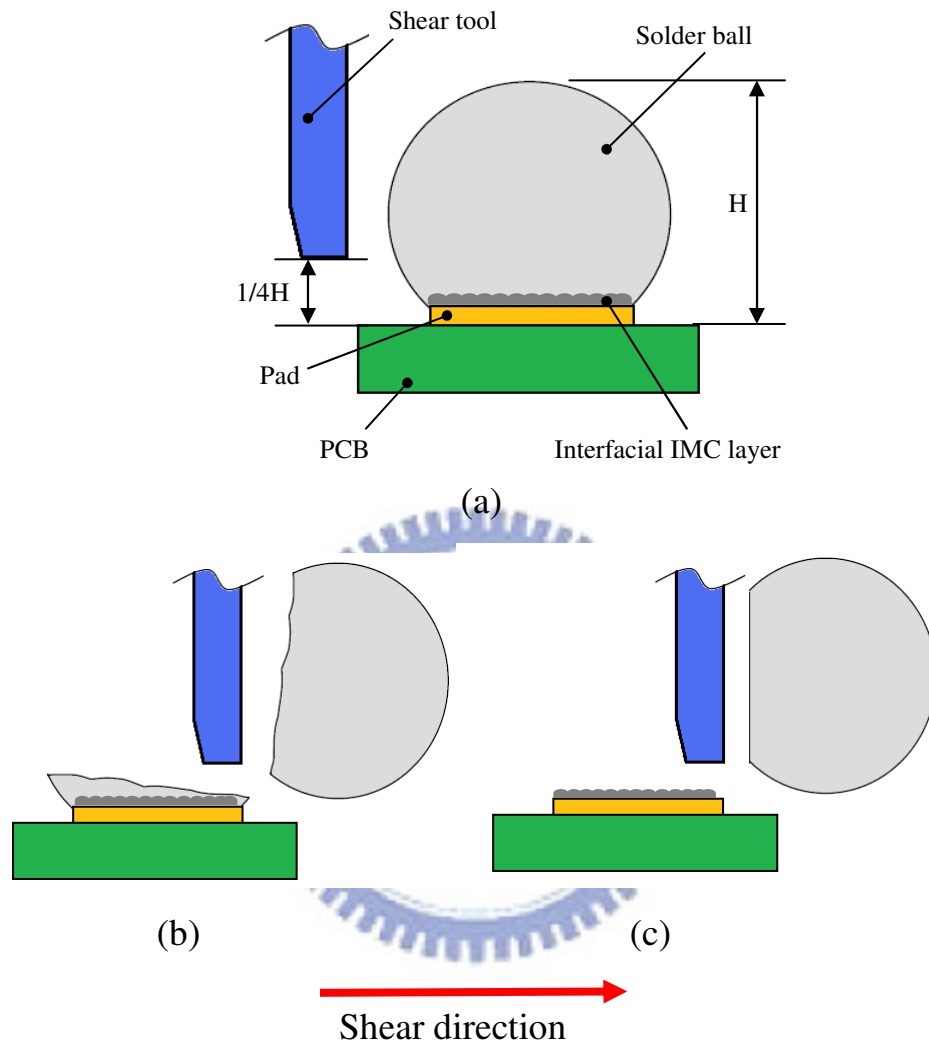


圖 4.2.10 推球破斷示意圖(a)推球前；(b)錫球破斷；(c)接合界面破斷

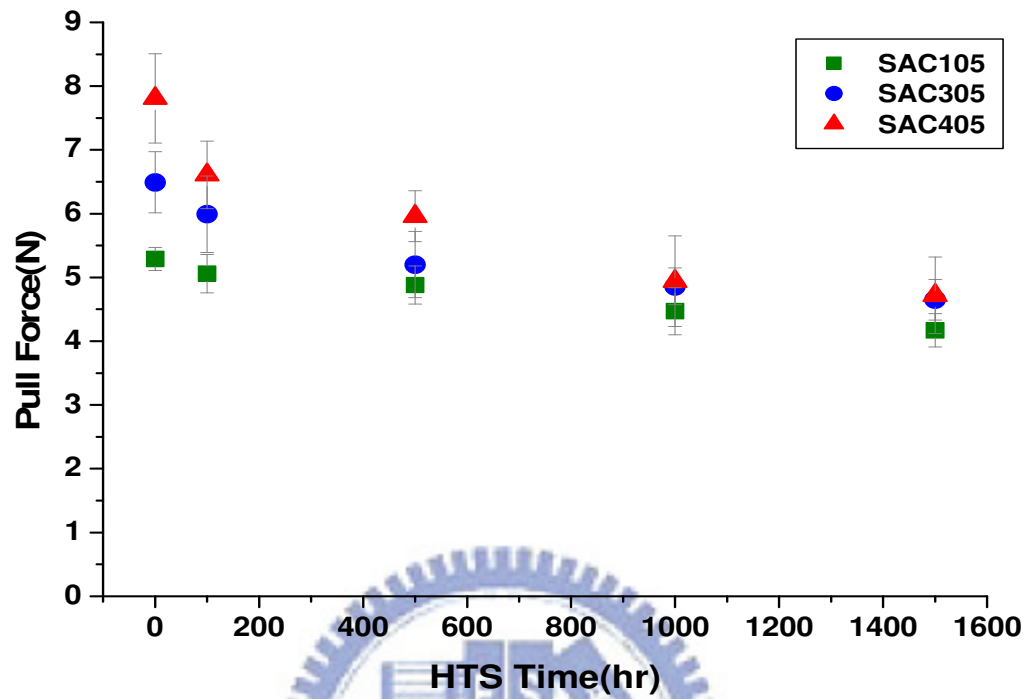


圖 4.2.11 Sn-xAg-0.5Cu 合金銲點拉球強度與 HTS 試驗時間之關係

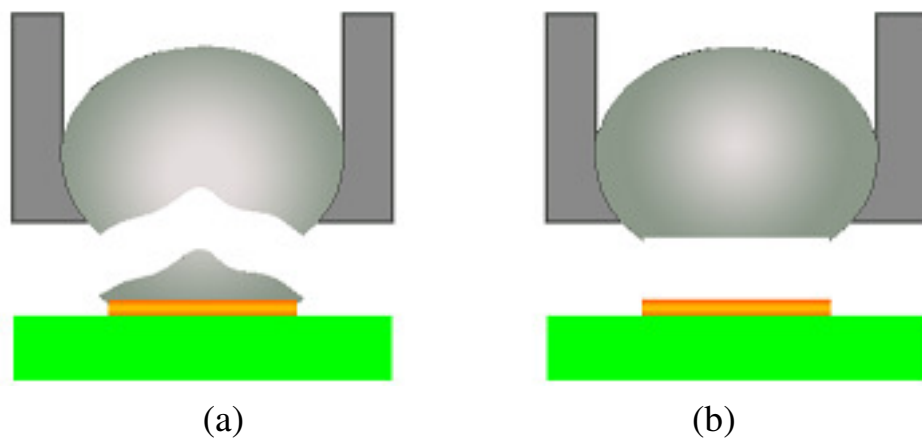
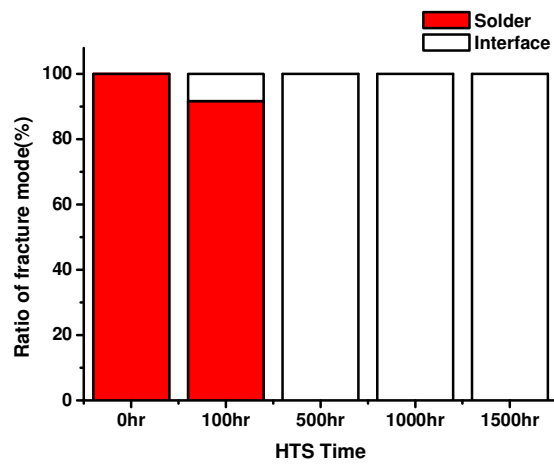
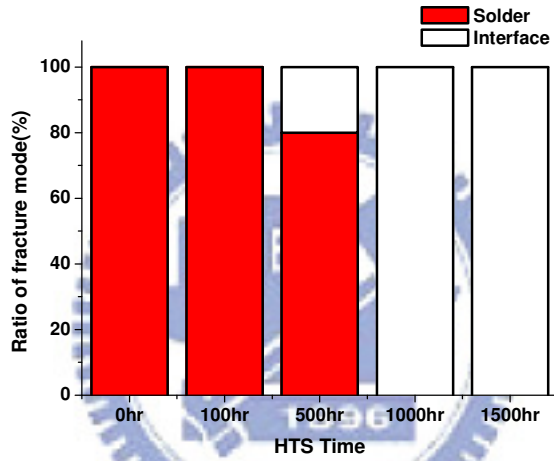


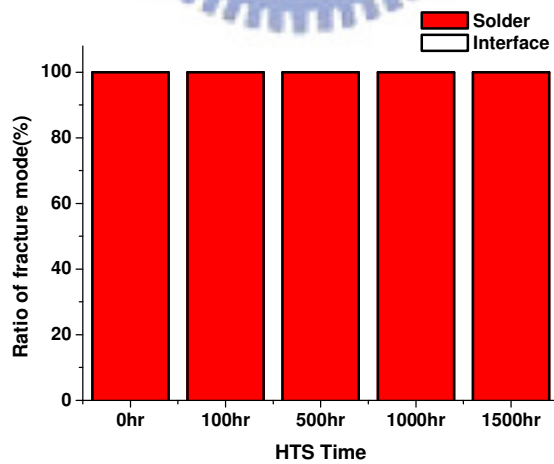
圖 4.2.12 拉球試驗之銲點破壞模式示意(a)銲錫破壞模式；(b)界面破壞模式



(a)

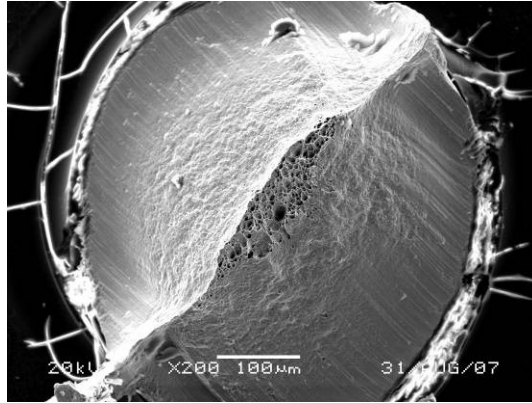


(b)

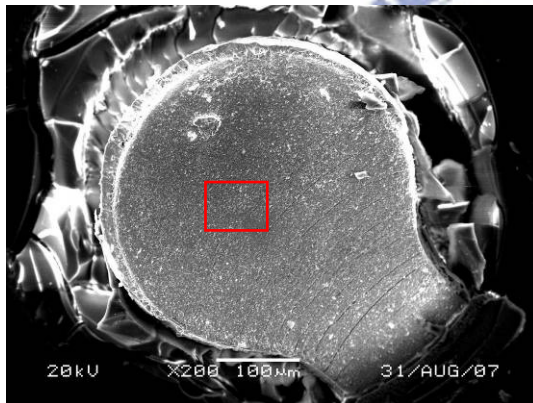


(c)

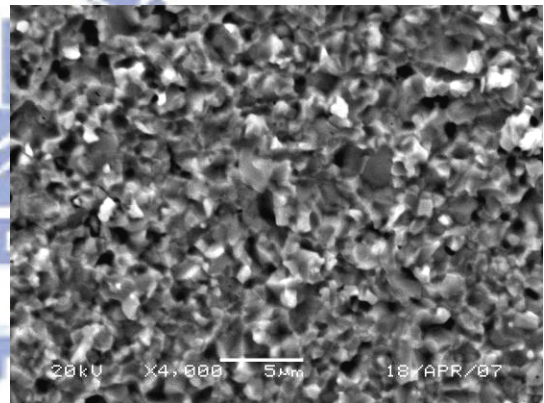
圖 4.2.13 HTS 試驗時間與拉球破壞模式關係圖 (a)SAC405 ;
(b)SAC305 ; (c)SAC105



(a)



(b)



(c)

圖 4.2.14 SAC305 合金之拉伸破壞面 SEM 照片(a)HTS 試驗 100 小時；

(b)HTS 試驗 1000 小時；(c)圖 4.2.14(b)之高倍率照片

4.3 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金之鐸點性能影響研究結果與討論

於本論文 4.2 之 Sn-xAg-Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度的研究中可以發現，SAC105 合金於 150°C 高溫儲存試驗 1500 小時後，其鐸點強度的下降比例低於 SAC305 及 SAC405 合金鐸點，顯示對於高溫長時間儲存的強度抵抗能力優於 SAC305 及 SAC405 合金。然而，由本研究先前之材料機械性質分析以及鐸點拉球與推球強度試驗結果均發現 SAC105 合金的強度則明顯較 SAC305 及 SAC405 合金為低。因此，本研究嘗試在 SAC105 合金中添加其他學者研究[66,67]對無鉛鐸錫合金具有強化作用的 Co 元素(0.05wt%)，探討 Co 元素添加對 SAC105 合金與 Au/Ni/Cu 基材間在多次迴焊(Multiple Reflow)後，鐸點之界面反應、顯微組織以及鐸點強度的影響。

4.3.1 鐸點之顯微組織分析

本研究中為探討微量 Co 元素添加對 SAC105 合金鐸點的顯微組織之影響，將經過不同次數迴焊(1~5 次)後之不同樣品經鑲埋、研磨及鑽石拋光後，以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行接合界面顯微組織觀察，並以 X 光能量散佈儀(EDS)進行界面組織分析。分析中為便於分辨不同組成之界面組織，因此採用具有可分辨不同原子序組成之背向電子進行顯微組織成像。

圖 4.3.1 為 SAC105 合金與 Ni 表面處理層於 240°C 迴焊 1~5 次後之

錒點界面顯微組織照片，由圖 4.3.1(a)中可以觀察到錒點中之錒錫基地主要由 Ag_3Sn 以及 Cu_6Sn_5 介金屬化合物所構成。此外，可以觀察到呈現扇貝狀的三元 Sn-Cu-Ni 介金屬化合物(標示為 IMC1)存在於在 SAC105 合金與 Ni 表面處理層之間。此界面反應層之 IMC1 相以 EDS 進行成份分析後，可以發現組成為 48.7 at.% Sn、32.6 at.% Cu 以及 18.7 at.% Ni，因此 $(\text{Cu} + \text{Ni}) : \text{Sn}$ 之原子百分比為 $(32.6 + 18.7) : 48.7$ ，趨近於 6:5，符合 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物相之成份比例。此外，於 IMC1 與 Ni 表面處理層之間則可以觀察到一層極薄之反應層(IMC2)存在。此極薄的 IMC2 界面反應層經 EDS 成份分析後顯示為 Ni-Cu-Sn 化合物，其 $(\text{Ni}+\text{Cu}) : \text{Sn}$ 的原子百分比為 $(37.5+10.2) : 52.3$ ，趨近於 3:4，因此，此一與 Ni 表面處理層相鄰的 IMC2 界面反應層可以標示為 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 。此點與 4.2 中之研究有所不同，主要原因為在 4.2 中所使用之基材的 Ni 表面處理層係採用無電鍍 Ni 製程，且其 Ni 厚度為 2.54 μm ，而在本研究中所用的 Ni 表面處理層係採用電鍍 Ni 製程，且其 Ni 厚度為 6 μm ，因此，界面反應層的組成略有不同，此外，Suh 等人 [6] 的研究亦報導相似的結果，其研究報告指出 SAC105 合金與 SAC405 合金於迴焊後，可以觀察到 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 以及 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物存在於錒錫合金與電鍍 Ni 基材間之界面反應層中，且 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物層之厚度極薄。圖 4.3.1(b)及(c)則分別為 SAC105 合金錒點經

多次迴焊 3 次以及 5 次之界面顯微組織照片。由圖中可以觀察到 SAC105 合金銲點隨著迴焊次數的增加，銲錫合金與 Ni 表面處理層間之界面反應層仍由 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ (IMC1) 以及 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ (IMC2) 介金屬化合物所構成。此外， $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 以及 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物之厚度隨著迴焊次數的增加而無明顯的變化，然而， $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物層的型態隨著迴焊次數的增加則由扇貝狀轉變為連續且平坦的型態。

圖 4.3.2 為 SAC105-Co 合金與 Ni 表面處理層於 240°C 迴焊 1~5 次後之銲點界面顯微組織照片，圖 4.3.2(a) 為 SAC105-Co 合金與 Ni 表面處理層於 1 次迴焊後之界面顯微組織照片，由圖中可以觀察界面反應層中存在有 2 種不同的界面反應物，其中 IMC4 呈現薄且連續的型態存在於與 Ni 表面處理層相鄰處，此外，IMC3 則呈現不連續狀，存在於 IMC4 與銲錫合金之間。在本研究中，以 EDS 分析不連續狀之 IMC3 相後可以發現，其成份係由 49.7 at.% Sn、32.3 at.% Cu、15.7 at.% Ni 以及 2.3 at.% Co 的構成，且 $\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Co}$ 與 Sn 之原子百分比趨近於 6:5，因此可稱為 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 相。此外，呈現連續狀的 IMC4 相之成份則由 52.4 at.% Sn、9.9 at.% Cu、35.3 at.% Ni 以及 2.4 at.% Co 所構成，且 $\text{Cu}+\text{Ni}+\text{Co}$ 與 Sn 之原子百分比趨近於 3:4，符合 $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ 相的比例。 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 相以及 $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ 相的形成主要為銲錫合金

中的 Co 元素取代 Cu 元素而與 Sn 元素形成化合物，此點與其他學者探討添加 Co 元素之錒錫合金的結果相符合[67, 80-83]。圖 4.3.2(b)及(c)中則顯示 SAC105-Co 合金錒點於多次迴焊(3 及 5 次)後之 SEM 顯微組織照片，其中，IMC3 之界面反應層在錒點經 3 次迴焊後，其型態和尺寸相較於 1 次迴焊後無明顯的變化。然而，在 5 次迴焊後 IMC3 反應層則由原先不連續的型態轉變為連續的反應層。此外，底層的 IMC4 界面反應層則隨著迴焊次數的增加，其厚度少量的增加。

表 4.3.1 為 SAC105 合金以及 SAC105-Co 合金於不同迴焊次數時，錒點的界面反應層之 EDS 成份分析表。由表中可以觀察到 SAC105 合金以及 SAC105-Co 合金之界面反應層的組成成份有明顯的差異。於 SAC105 合金錒點中，其界面反應層由 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 及 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物相所構成。而在 SAC105-Co 合金錒點中，其界面反應層均含有 Co 元素，由 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 及 $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物相所構成。然而，根據 Jeon 等人[40]的研究報告，則可以發現 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 和 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物相其實與 Cu_6Sn_5 介金屬化合物相具有相同的晶體結構； $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 和 $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物則源自於 Ni_3Sn_4 介金屬化合物相，而這些介金屬化合物於組成成份的差異則來自於 Ni 及 Co 元素進入 Cu_6Sn_5 和 Ni_3Sn_4 介金屬化合物的晶體結構中。

圖 4.3.3 為 SAC105 合金以及 SAC105-Co 合金的界面反應層型態

隨著迴焊次數增加之變化示意圖，於圖 4.3.3(a)中可以觀察到 SAC105 合金銲點於多次迴焊後，其界面反應層主要由連續且呈現扇貝狀的 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物層以及位於 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 和 Ni 表面處理層間之 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物層所構成。於圖 4.3.3(b)中則可以觀察到 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 以及 $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物存在於界面反應層中，其中，在 1 次及 3 次迴焊後， $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 相均呈現不連續狀態，而 $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ 相則呈現薄且連續狀態。然而在 5 次迴焊後，原先呈現不連續狀的 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物相則明顯的轉變為連續狀態的界面反應層。此一界面反應層的型態在增加迴焊次數後發生變化的現象可由擴散機構來進行說明。在迴焊的過程中，大多數的 Cu 原子與 Sn 原子結合而在銲錫中形成島狀 Cu_6Sn_5 介金屬化合物。而部份的 Cu 原子則於銲錫與 Ni 表面處理層之間形成 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 或 $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ 和 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 或 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 界面反應層。在本研究中，無論是 SAC05 合金或是 SAC105-Co 合金，其合金中之 Cu 含量均為固定為 0.5wt%，此外， $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 以及 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 界面反應物中均因為原本存在於銲錫合金中之 Cu 原子向接合界面擴散反應而得到 Cu 原子。然而，比較 SAC105 及 SAC105-Co 合金之界面反應層，則可以發現不含 Co 元素的 SAC105 合金在 1 次迴焊的過程中，即可以得到呈現連續狀態的 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 界面反應層，而含有 Co 元素的 SAC105-Co 合金則需要增

加迴焊次數至 5 次後，方能得到連續狀態的 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 界面反應層，此點顯示當界面反應層由 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物相所構成時，其反應層的形成速度較 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物相為慢，亦即當錒錫合金中含有 Co 元素時，將抑制錒錫合金中的 Cu 原子向接合界面擴散，因此，導致 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物的形成速率下降，故需要增加迴焊次數，延長界面反應時間來使錒錫合金中的 Cu 原子獲得足夠的能量向接合界面擴散形成連續狀態的 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 界面反應層。

表 4.3.1 SAC105(-Co)合金錒點界面反應層之 EDS 分析表

Solder	Composition(at%)				IMC phase	
	Sn	Cu	Ni	Co		
SAC105	47.4-48.8	31.1-32.8	18.6-21.6	-	IMC1	$(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$
	52.1-54.8	9.8-11.5	34.2-36.4	-	IMC2	$(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$
SAC105-Co	48.9-49.9	32.2-33.5	13.7-16.4	1.3-2.8	IMC3	$(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$
	52.7-54.3	9.3-10.6	33.6-35.3	1.5-2.7	IMC4	$(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$

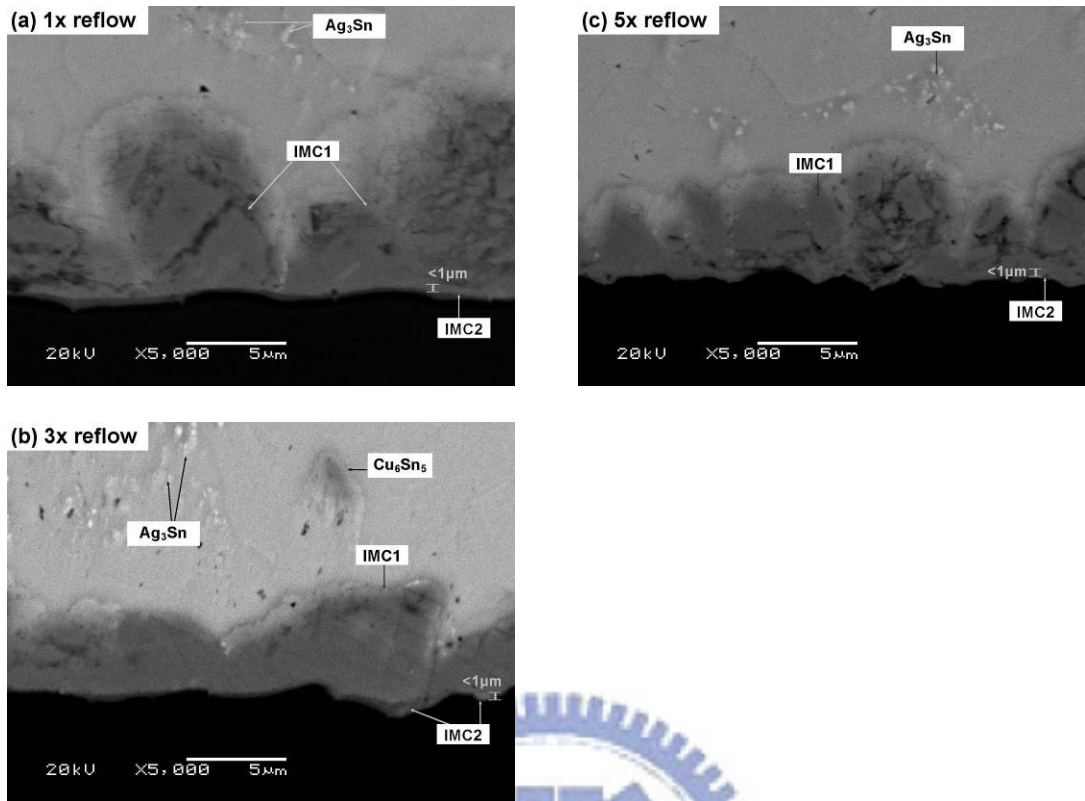


圖 4.3.1 SAC105 合金於不同迴焊次數之錫點界面顯微組織

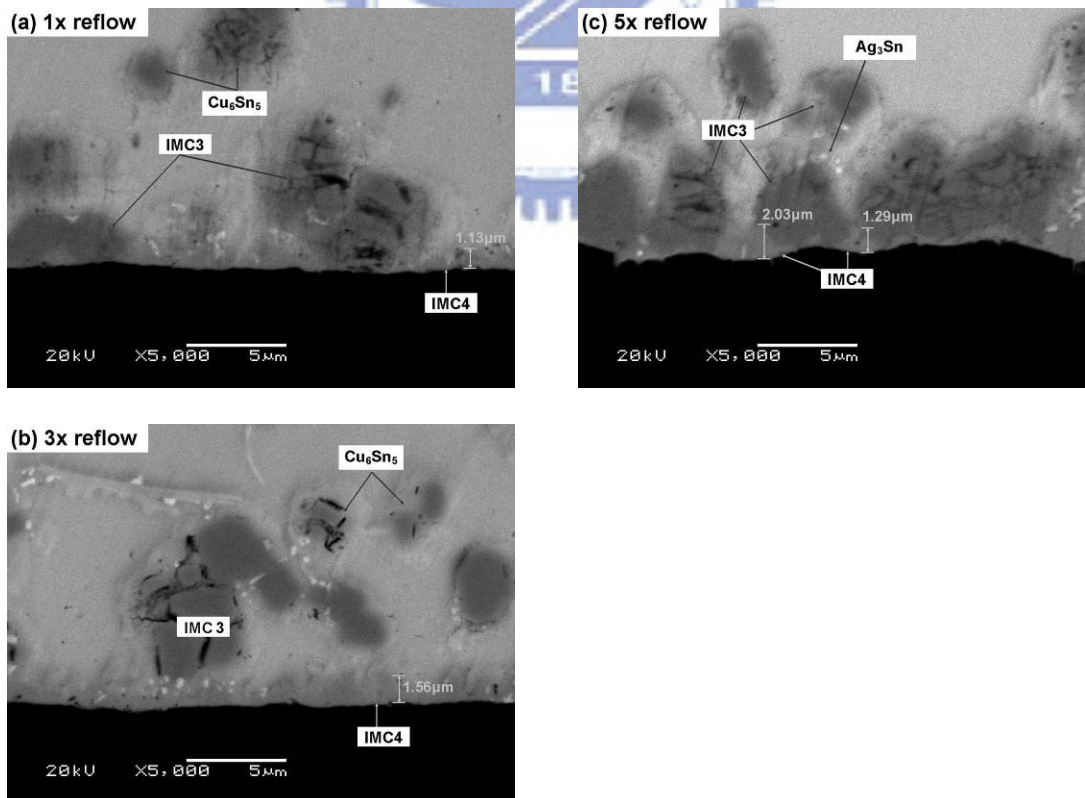


圖 4.3.2 SAC105-Co 合金於不同迴焊次數之錫點界面顯微組織

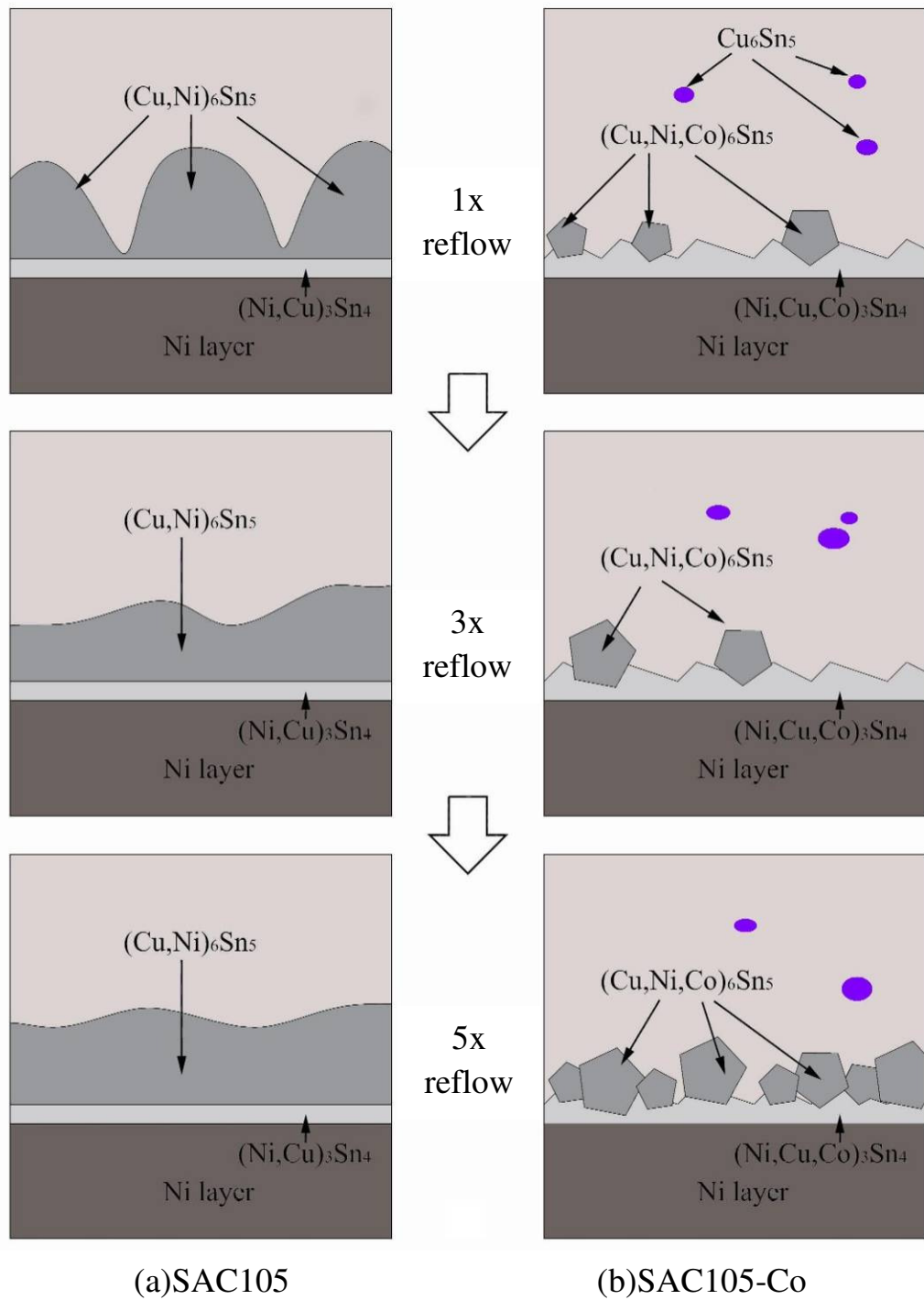


圖 4.3.3 SAC105(-Co)合金於不同迴焊次數後之界面反應型態示意

4.3.2 銲點之推球強度分析

本研究中利用推球試驗以探討 SAC105 及 SAC105-Co 合金之銲點接合強度以及迴焊次數對銲點強度的影響。圖 4.3.4 為 SAC105(-Co)合金銲點強度與迴焊次數之關係圖，由圖中可以觀察到在 1 次迴焊的狀況下，SAC105 及 SAC105-Co 合金銲點之平均推球力均為 8~9N，兩種合金的推球強度無明顯的差異。當增加迴焊次數至 3 次和 5 次後，本研究所探討的二種合金之銲點，無論是否添加 Co 元素，其推球力均和 1 次迴焊後相近，平均推球力仍為 8~9N，顯示迴焊次數對於 SAC105 及 SAC105-Co 合金銲點之推球強度並無明顯的影響，即使將 240°C 迴焊的次數增加至 5 次，其強度值並無觀察到明顯的變化。

本研究將經過推球試驗後的樣品，利用 SEM 進行破斷面分析，以探討 SAC105 合金中添加微量 Co 元素以及經過不同次數的迴焊後對推球破斷面的影響。圖 4.3.5 為 SAC105(-Co)合金銲點於不同次數迴焊後之推球破斷面的 SEM 照片。由圖中可以發現 SAC105 及 SAC105-Co 合金在不同次數迴焊後，於推球試驗過程中，破斷均為沿著銲錫區域中破斷，因此，在圖 4.3.5 的破斷面上視圖觀察中，可以觀察到受剪切力而破斷之銲點僅露出銲錫材料，而無觀察到界面反應層的结构暴露。此點顯示雖然微量 Co 元素的添加，導致 SAC105 合金於迴焊後在接合界面形成不同的界面反應層，但在受到剪力作用時，界面反應層

對於剪力的抵抗能力仍大於鉛錫材料，因此，其破壞型態以鉛錫破壞模式為主。此點亦說明 SAC105 合金及 SAC105-Co 合金的 BGA 鉛點對於迴焊次數的增加仍具有良好的可靠度。此外，在本研究中 Co 元素的添加僅為 0.05wt%，因此，對於鉛點強度無明顯的影響。



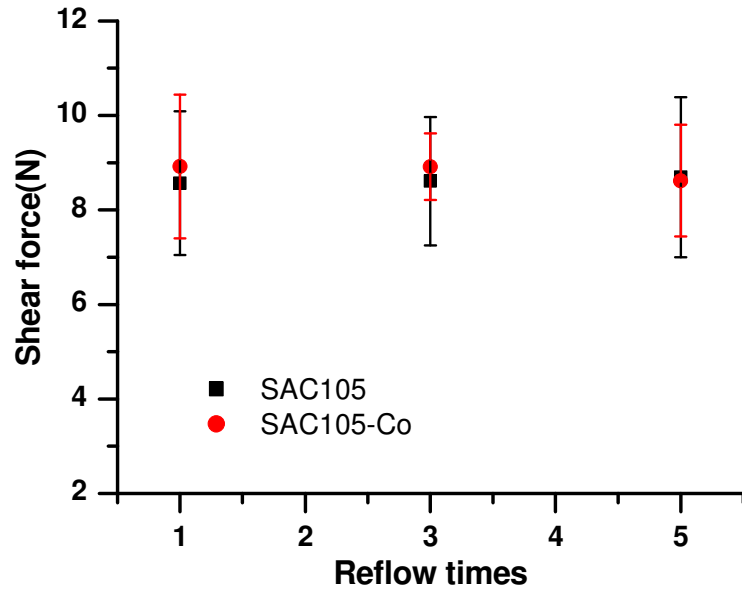


圖 4.3.4 SAC105(-Co)合金於不同迴焊次數之錫點推球強度

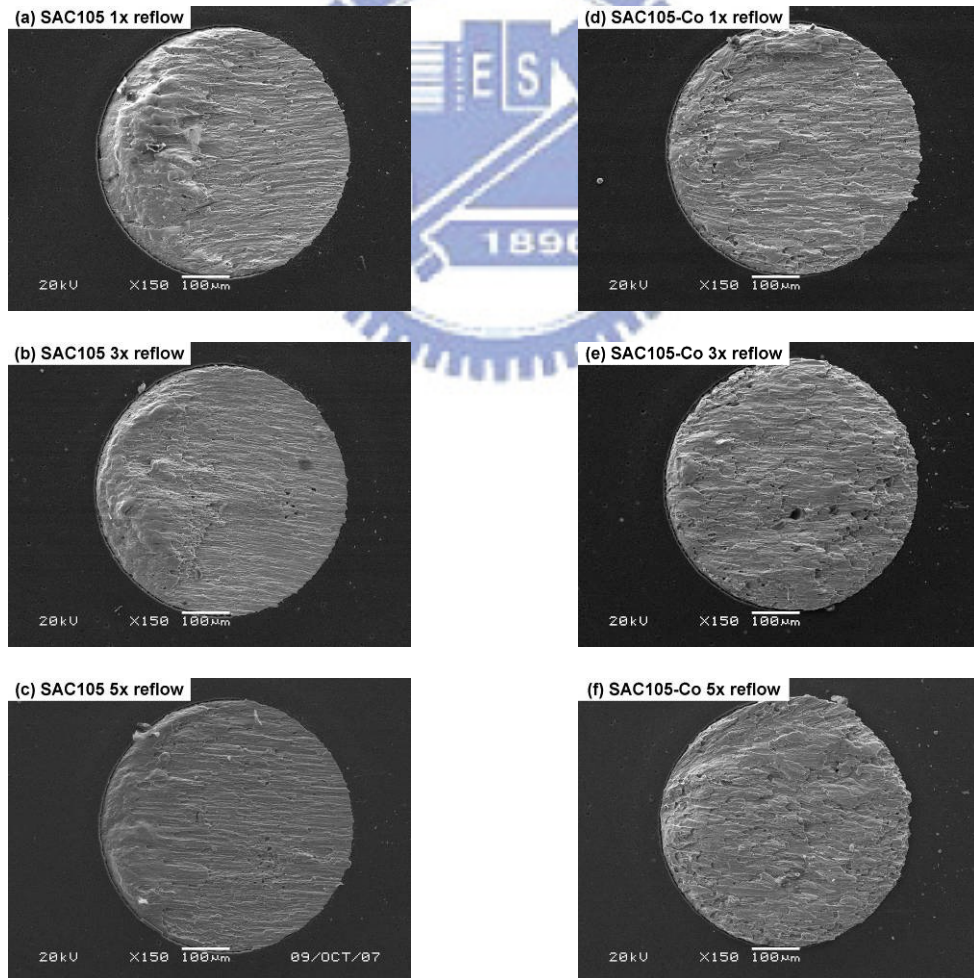


圖 4.3.5 SAC105(-Co)合金於不同迴焊次數之推球破斷面

第五章 結論

本研究之研究內容可以區分為三大部份，第一部份主要為探討和分析 Ag 含量對於 Sn-xAg-0.5Cu 合金(x=1, 3, 4wt%)性能的影響；第二部份主要為探討 Sn-1Ag-0.5Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材在球格狀陣列構裝後的界面反應；第三部份則探討 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金在多次迴焊後對銲點界面反應和銲點強度的影響。此三部份研究之結論如下：

5.1 Ag 含量對 Sn-Ag-Cu 合金性能之影響研究結論

- (1) 於 Sn-xAg-0.5Cu 合金中將 Ag 含量由 4wt% 降低至 1wt% 時將導到完全液化之溫度由 222°C 增加至 228°C。
- (2) 於 Sn-xAg-Cu 合金中，Ag 含量由 1~4wt% 變化，合金之顯微組織均為 β -Sn+Ag₃Sn+Cu₆Sn₅。
- (3) Sn-xAg-Cu 合金中的 Ag 元素含量與合金中 Ag₃Sn 介金屬化合物的占有比例成正比關係。合金中 Ag 含量的減少將降低 Ag₃Sn 介金屬化合物的占有比例。
- (4) Sn-xAg-Cu 合金中的 Ag₃Sn 介金屬化合物具有散佈強化的效果，因此，當減少合金中之 Ag 含量時，合金中之 Ag₃Sn 介金屬化合物的占有比例則下降，而合金之拉伸強度亦隨之降低。
- (5) 比較三種不同 Ag 含量之 Sn-xAg-0.5Cu 合金的拉伸破斷面後，可以

發現在 SAC305 與 SAC405 合金中，由於合金顯微組織中存在的介金屬化合物數量較 SAC105 合金為多，因此，其拉伸破斷面的破斷渦穴狀孔洞的數量較 SAC105 合金為多且緻密。

5.2 球格狀陣列構裝之界面反應與接合強度研究結論

- (1) Sn-xAg-Cu 合金與 Au/Ni/Cu 基材於迴焊後之界面反應層均為 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物。Sn-1Ag-0.5Cu 合金銲點之界面反應層於 150°C 高溫儲存試驗的時間延長至 1500 小時後仍為 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物，無觀察到 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 的存在，與 Sn-3Ag-0.5Cu 及 Sn-4Ag-0.5Cu 合金明顯不同。
- (2) Sn-xAg-Cu 合金中之 Ag 含量直接影響 Ag_3Sn 介金屬化合物的占有比例，進而影響銲點的推球和拉球強度值。銲點強度隨著 Ag 含量的減少而降低。
- (3) Sn-xAg-0.5Cu 合金於 150°C 高溫儲存試驗中所形成的界面 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 反應層將導致銲點拉球強度快速下降，並使破斷型態由銲錫破壞模式轉變為界面破壞模式。
- (4) Sn-1Ag-0.5Cu 合金於 150°C 高溫儲存試驗 1500 小時後，其銲點拉球強度下降 21%，下降比例低於 Sn-3Ag-0.5Cu (28%) 及 Sn-4Ag-0.5Cu (40%) 合金銲點，顯示對於高溫長時間儲存的強度抵抗能力優於 Sn-3Ag-0.5Cu 及 Sn-4Ag-0.5Cu 合金。

5.3 Co 元素添加對 Sn-1Ag-0.5Cu 合金之銲點性能影響研究結論

- (1) SAC105-Co 合金於迴焊後，其界面反應層由不連續狀的 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物相以及與 Ni 表面處理層相鄰呈現薄且連續狀的 $(\text{Ni,Cu,Co})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物層所構成。
- (2) SAC105-Co 合金於迴焊後，其界面反應層由連續且呈現扇貝狀的 $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物以及呈現薄且連續狀的 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 介金屬化合物層所構成。
- (3) 在 SAC105 合金中， $(\text{Cu,Ni})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物反應層於 1 次迴焊後，即呈現連續狀，在 SAC105-Co 合金中，其不連續狀的 $(\text{Cu,Ni,Co})_6\text{Sn}_5$ 介金屬化合物則需要 5 次迴焊後，方能轉變為連續狀態，顯示微量 Co 元素添加將抑制銲錫合金中之 Cu 元素向界面反應層中擴散。
- (4) 微量的 Co 元素添加不影響 SAC105 合金之銲點推球強度，此外，在 1~5 次的迴焊過程中，SAC105 和 SAC105-Co 合金銲點的推強度均無明顯的變化，且破斷型態均為銲錫破壞模式，顯示 SAC105 和 SAC105-Co 合金具有良好接合可靠度。

參考文獻

- [1] R.R. Tummala, Fundamentals of microsystems packaging, McGraw Hill, 2001.
- [2] R.R. Tummala, E. J. Rymaszewski and A. G. Klopfenstein, Microelectronics packaging handbook, Chapman, New York, 1997.
- [3] M. L. Mingos, Electronic materials handbook, ASM international, Materials Park, Ohio, 1989.
- [4] 郭福，無鉛釐焊技術與應用，科學出版社，中國，2005。
- [5] O. Takuya, “Pb-free solder moves to second generation”, *Nikkei Electronics ASIA*, June, pp.31-32, 2007.
- [6] D. Suh, D.W. Kim, P. Liu, H. Kim, J.A. Weninger, C.M. Kumar, A. Prasad, B.W. Grimsley, and H.B. Tejada, “Effects of Ag content on fracture resistance of Sn-Ag-Cu lead-free solders under high-strain rate conditions”, *Materials Science and Engineering A*, 460-461, pp. 595-603, 2007.
- [7] J. H. Lau, Ball grid array technology, McGraw-Hill, (1995).
- [8] J. H. Lau, Solder joint reliability-theory and application, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- [9] M. Abtew, and G. Selvaduray, “Lead-free solder in microelectronics”, *Materials Science and Engineering*, 27, pp. 95-141, 2000.
- [10] N. C. Lee, “Getting ready for lead-free solder,” *Soldering & Surface Mount Technology*, No. 26, pp.65-68, 1997.
- [11] European Union Waste in Electrical and Electronic Equipment(WEEE) Directive, 3rd Draft, May 2000.
- [12] W. Yang, L.E. Felton, and R.W. Messler, “The effect of soldering

- process variables on the microstructure and mechanical properties of eutectic Sn-Ag/Cu solder joints”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.24, pp.1465-1472, 1995.
- [13]C. Kanchanomai, Y. Miyashita, and Y. Mutoh, “Low-cycle fatigue behavior and mechanisms of a lead-free solder 96.5Sn/3.5Ag”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.31, pp.142-151, 2002.
- [14]K. Wu, N. Wade, J.Cui, and K. Miyahara, “Microstructural effect on the creep strength of a Sn-3.5%Ag solder alloy”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.32, pp.5-8, 2003.
- [15]J. Sigelko, S. Choi, K.N. Subramanian, J. P. Lucas, and T.R. Bieler, “Effect of cooling rate on microstructure and mechanical properties of eutectic Sn-Ag solder joints with and without intentionally incorporated Cu_6Sn_5 reinforcements”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.28, pp.1184-1188, 1999.
- [16]V.I. Igoshev, and J.I. Kleiman, “Creep phenomena in lead-free solders”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.29, pp.244-250, 2000.
- [17]W.K. Choi, and H.M. Lee, “Effect of Ni layer thickness and soldering time on intermetallic compound formation at the interface between molten Sn-3.5Ag and Ni/Cu substrate”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.28, pp.1251-1255, 1999.
- [18]D.R. Flanders, E.G. Jacobs, and R.F. Pinizzotto, “Activation energies of intermetallic growth of Sn-Ag eutectic solder on copper substrates”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.26, pp.883-887, 1997.
- [19]W. Yang, R.W. Messler, Jr., and L. E. Felton, “Microstructure evolution of eutectic Sn-Ag solder joints”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.23, pp.765-772, 1994.

- [20]S. Jin, "Developing lead-free solders: a challenge and opportunity", JOM, July, pp.13, 1993.
- [21]T.A. Powers, T.J. Singler, and J.A. Clum, "Role of tin content in the wetting of Cu and Au by tin-bismuth solders", Journal of Electronic Materials, Vol.23, pp.773-778, 1994.
- [22]W.J. Tomlinson, and I. Collier, "The mechanical properties and microstructures of copper and brass joints soldered with eutectic tin-bismuth solder", Journal of Materials Science, Vol. 22, pp.1835-1839, 1987.
- [23]C. Melton, "The effect of reflow process variables on the wettability of Lead-free solders", JOM, July, pp.33, 1993.
- [24]M. McCormack, and S. Jin, "Progress in the design of new lead-free solder alloys", JOM, July, pp.36, 1993.
- [25]L.E. Felton, C.H. Raeder, and D.B. Knorr, "The properties of Tin-Bismuth alloy solders", JOM, July, pp.28, 1993.
- [26]C.K. Shin, Y.J. Baik, and J.Y. Huh, "Effects of microstructural evolution and intermetallic layer growth on shear strength of ball-gridarray Sn-Cu solder joints", Journal of Electronic Materials, Vol.30, pp.1323, 2001.
- [27]T.Y. Lee, W.J. Choi, K.N. Tu, J.W. Jang, S.M. Kao, J.K. Lin, D.R. Frear, K. Zeng, and J.K. Kivilahti, "Morphology, kinetics, and thermodynamics of solid-state aging of eutectic SnPb and Pb-free solders (Sn-3.5Ag, Sn-3.8Ag-0.7Cu and Sn-0.7Cu) on Cu", Journal of Materials Research, Vol. 17, pp.291-301, 2002.
- [28]W.T. Chen, C.E. Ho, C.R. Kao, "Effect of Cu concentration on the interfacial reactions between Ni and Sn-Cu solders", Journal of

Materials Research, Vol. 17, pp. 263-266, 2002.

- [29] S.K. Kang, and A.K. Sarkhel, "Lead(Pb)-free solders for electronic packaging", *Journal of Electronic Materials*, Vol.23, pp.701-707, 1994.
- [30] J.W. Morris, Jr., J. L. Freer Goldstein, and Z. Mei, "Microstructure and mechanical properties of Sn-In and Sn-Bi solders", *JOM*, pp.25, 1993.
- [31] K.L. Lin, and C.J. Chen, "The interactions between In-Sn solders and an electroless Ni-P deposit upon heat treatment", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol.7, pp.397-401, 1996.
- [32] C.Y. Huang, and S.W. Chen, "Interfacial reactions in In-Sn/Ni couples and phase equilibria of the In-Sn-Ni system", *Journal of Electronic Materials*, Vol.31, pp.152-160, 2002.
- [33] W. Allen, and J. Perepezko, "Constitution of the Tin-Antimony system", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, pp.2215-2220, 1990.
- [34] R.K. Mahidhara, S.M.L. Sastry, I. Turlik, and K.L. Murty, "Deformation and fracture behavior of Sn-5%Sb solder", *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol.31, pp. 1145-1150, 1994.
- [35] P.T. Vianco, K.L. Erickson, and P.L. Hopkins, "Solid state intermetallic compound growth between Copper and high temperature, Tin-rich solders—part I: experimental analysis", *Journal of Electronic Materials*, Vol.23, pp.721-727, 1994.
- [36] H. Mavoori, J. Chin, S. Vaynman, B. Moran, L.M. Keer, and M.E. Fine, "Creep, stress relaxation, and plastic deformation in Sn-Ag and Sn-Zn eutectic solders", *Journal of Electronic Materials*, Vol.26, pp.783-790, 1997.
- [37] K. Sukanuma, K. Niihara, T. Shoutoku, and Y. Nakamura, "Wetting

- and interface microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu”, *Journal of Materials Research*, Vol.13, pp.2859-2865, 1998.
- [38]K. Suganuma, T. Murata, H. Noguchi, and Y. Toyoda, “Heat resistance of Sn-9Zn solder/Cu interface with or without coating”, *Journal of Materials Research*, Vol. 15, pp.884-891, 2000.
- [39]C.E. Ho, R.Y. Tsai, Y.L. Lin, and C.R. Kao, “Effect of Cu concentration on the reactions between Sn-Ag-Cu solders and Ni”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.31, pp.584-590, 2002.
- [40]D. Jeon, S. Nieland, A. Ostmann, H. Reichl, and K.W. Paik, “A study on interfacial reactions between electroless Ni-P under bump metallization and 95.5Sn-4.0Ag-0.5Cu alloy”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.32, pp.548-557, 2003.
- [41]C. M. Miller, I. E. Anderson, and J. F. Smith, “A viable Tin-Lead solder substitute: Sn-Ag-Cu”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.23, pp.595-601, 1994.
- [42]Y.S. Lai, P.F. Yang, and C.L. Yeh, “Experimental studies of board-level reliability of chip-scale packages subjected to JEDEC drop test condition”, *Microelectron Reliability*, Vol.46, pp.645-650, 2006.
- [43]S.T. Jenq, H.S. Sheu, C.L. Yeh, Y.S. Lai, and J.D. Wu, “High-G drop impact response and failure analysis of a chip packaged printed circuit board”, *International Journal of Impact Engineering*, Vol.34, pp.1655, 2007.
- [44]P. Nash and A. Nash, Binary alloy phase diagrams, ASM international, Materials Park, 1990.
- [45]F. Bartels, J.W. Morris, G. Dalke, and W. Gust, “Intermetallic phase formation in thin solid-liquid diffusion couples”, *Journal of Electronic*

Materials, Vol.23, pp.787-790, 1994.

- [46] C.W. Hwang, J.G. Lee, K. Suganuma, and H. Mori, "Interfacial microstructure between Sn-3Ag-xBi alloy and Cu substrate with or without electrolytic Ni plating" *Journal of Electronic Materials*, Vol.32, pp.52-62, 2003.
- [47] K.N. Tu and R.D. Thompson, "Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin films", *Acta Materialia*, Vol.30, pp.947-952, 1982.
- [48] H. K. Kim, H. K. Liou, and K. N. Tu, "Three-dimensional morphology of a very rough interface formed in the soldering reaction between eutectic SnPb and Cu", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.66, pp.2337-2339, 1995.
- [49] T. Laurila, V. Vuorinen, J.K. Kivilahti, "Interfacial reactions between lead-free solders and common base materials" *Materials Science and Engineering R*, Vol.49, pp.1-60, 2005.
- [50] S. Ahat, M. Sheng, and L. Luo, "Microstructure and shear strength evolution of SnAg/Cu surface mount solder joint during aging", *Journal of Electronic Materials*, Vol.30, pp.1317-1322, 2001.
- [51] P.T. Vianco, J.A. Rejent, and P.F. Hlava, "Solid-state intermetallic compound layer growth between copper and 95.5Sn-3.9Ag-0.6Cu solder", *Journal of Electronic Materials*, Vol.33, pp.991-1004, 2004.
- [52] K. Zeng, R. Stierman, T.-C. Chiu, D. Edwards, K. Ano, and K.N. Tu, "Kirkendall void formation in eutectic SnPb solder joints on bare Cu and its effect on joint reliability", *Journal of Applied Physics*, 97, 024508, 2005.
- [53] S. K. Kang and V. Ramachandran, "Growth kinetics of intermetallic phases at the liquid Sn and solid Ni interface", *Scripta Metallurgica*,

Vol. 14, pp. 421-424, 1980.

- [54]W. J. Tomlinson, and H. G. Rhodes, “Kinetics of intermetallic compound growth between nickel, electroless, Ni-P, electroless Ni-B and tin at 453 to 493 K”, Journal of Materials Science, Vol. 22, pp. 1769-1772, 1987.
- [55]Z. Marinkovic, and V. Simic, “Room temperature interactions in Ni/metal thin film couples”, Thin Solid Films, Vol. 98, pp. 95-100, 1982.
- [56]J.A. Vanbeek, S.A. Stolk, and F.J.J. Vanloo, “Multiphase diffusion in the system Fe-Sn and Si-Sn”, Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 73, pp.439-444, 1982.
- [57]C.E. Ho, S.C. Yang, and C.R. Kao, “Interfacial reaction issues for lead-free electronic solders”, Journal of Material Science: Materials in Electron, Vol.18, pp.155-174,2007.
- [58]C.E. Ho, R.Y. Tsai, Y.L. Lin, and C.R. Kao, “Effect of Cu concentration on the reactions between Sn-Ag-Cu Solders and Ni”, Journal of Electronic Materials, Vol.31, pp.584-590, 2002.
- [59]C.H. Lin, S.W. Chen, and C.H. Wang, “Phase equilibria and solidification properties of Sn-Cu-Ni Alloys”, Journal of Electronic Materials, Vol.31, pp.907-1105, 2002.
- [60]L.C. Shiau, C.E. Ho, and C.R. Kao, “Reactions between Sn-Ag-Cu lead-free solders and the Au/Ni surface Finish in advanced electronic packages”, Soldering & Surface Mount Technology, Vol.14, pp.25-29, 2002.
- [61]S.W. Chen, S.H. Wu, and S.W. Lee, “Interfacial reactions in the Sn-(Cu)/Ni, Sn-(Ni)/Cu, and Sn/(Cu,Ni) systems”, Journal of

Electronic Materials, Vol. 32, pp.1188-1194, 2003.

[62]J.Y. Tsai, Y.C. Hu, C.M. Tsai, and C.R. Kao, “A study on the reaction between Cu and Sn_{3.5}Ag solder doped with small amounts of Ni” Journal of Electronic Materials, Vol.32, pp.1203-1208, 2003.

[63]C.M. Chuang, and K.L. Lin, “Effect of Microelements addition on the interfacial reaction between Sn-Ag-Cu solders and the Cu substrate”, Journal of Electronic Materials, Vol.32, pp.1426-1430, 2003.

[64]T.H. Chuang, S.F. Yen, and H.M. Wu, “Intermetallic formation in Sn₃Ag_{0.5}Cu and Sn₃Ag_{0.5}Cu_{0.06}Ni_{0.01}Ge solder BGA packages with immersion Ag surface finish”, Journal of Electronic Materials, Vol.35, pp.310-318, 2006.

[65]L. Liu, C. Andersson, J. Liu, “Thermodynamic assessment of the Sn-Co lead-free solder system”, Journal of Electronic Materials, Vol.33, pp.935-939, 2004.

[66]P. Sun, C. Andersson, X. Wei, Z. Cheng, D. Shanguan, J. Liu, “Intermetallic compound formation in Sn-Co-Cu, Sn-Ag-Cu and eutectic Sn-Cu solder joints on electroless Ni(P) immersion Au surface finish after reflow soldering”, Materials Science and Engineering, pp. 134~140, 2006.

[67]K.S. Kim, S.H. Huh, and K. Sukanuma, “Effects of fourth alloying additive on microstructures and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloy and joints with Cu”, Microelectronics Reliability, Vol.43, pp.259-267, 2003.

[68]H. Nishikaw, A. Komatsu, and T. Takemoto, “Morphology and pull strength of Sn-Ag(-Co) solder joint with copper pad”, Journal of Electronic Materials, Vol.36, pp.1137-1143, 2007.

- [69]I. Ohnuma, M. Miyashita, K. Anzai, X.J. Liu, H. Ohtani, R. Kainuma, and K. Ishida, "Phase equilibria and the related properties of Sn-Ag-Cu based Pb-free solder alloys", *Journal of Electronic Materials*, Vol.29, pp.1137-1144, 2000.
- [70]K.W. Moon, W.J. Boettinger, U.R. Kattner, F.S. Biancaniello, and C.A. Handwerker, "Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys", *Journal of Electronic Materials*, Vol.29, pp.1122-1136, 2000.
- [71]P. Sun, C. Andersson, X. Wei, Z. Cheng, D. Shangguan, and J. Liu, "High temperature aging study of intermetallic compound formation of Sn-3.5Ag and Sn-4.0Ag-0.5Cu solders on electroless Ni(P) metallization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.425, pp.191-199, 2006.
- [72]J.W. Yoon, S.W. Kim, and S.B. Jung, "IMC morphology, interfacial reaction and joint reliability of Pb-free Sn-Ag-Cu solder on electrolytic Ni BGA substrate", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.392, pp.247-252, 2005.
- [73]L.Y. Hsiao, S.T. Kao, and J.G. Duh, "Characterizing metallurgical reaction of Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu composite solder by mechanical alloying with electroless Ni-P/Cu under-bump metallization after various reflow cycles", *Journal of Electronic Materials*, Vol.35, pp.81-88, 2006.
- [74]M.L. Huang, T. Loehner, D. Manassis, L. Boettcher, A. Ostmann, and H. Reichl, "Morphology and growth kinetics of intermetallic compounds in solid-state interfacial reaction of electroless Ni-P with Sn-based lead-free solders", *Journal of Electronic Materials*, Vol.35, pp.181-188, 2006.

- [75] C.N. Hwang, K. Suganuma, M. Kiso, and S. Hashimoto, "Influence of Cu addition to interface microstructure between Sn-Ag solder and Au/Ni-6P plating", *Journal of Electronic Materials*, Vol.33, pp.1200-1209, 2004.
- [76] M.O. Alam, Y.C. Chan, and K.C. Hung, "Reliability study of the electroless Ni-P layer against solder alloy", *Microelectron Reliability*, Vol.42, pp.1065-1073, 2002.
- [77] J.W. Yoon, S.W. Kim, J.M. Koo, D.G. Kim, S.B. Jung, "Reliability investigation and interfacial reaction of ball-grid-array packages using the lead-free Sn-Cu solder", *Journal of Electronic Materials*, Vol.33, pp.1190-1199, 2004.
- [78] H.W. Chiang, K. Chang, and J.Y. Chen, "The effect of Ag content on the formation of Ag_3Sn plates in Sn-Ag-Cu lead-free solder", *Journal of Electronic Materials*, Vol.35, pp.2074-2080, 2006.
- [79] Z. Chen, M. He, A. Kumar, and G.J. Qi, "Effect of interfacial reaction on the tensile strength of Sn-3.5Ag/Ni-P and Sn-37Pb/Ni-P solder joints", *Journal of Electronic Materials*, Vol.36, pp.17-25, 2007.
- [80] J.C. Foley, A. Gickler, F.H. Lèprevost, and D. Brown, "Analysis of ring and plug shear strengths for comparison of lead-free solders", *Journal of Electronic Materials*, Vol.29, pp.1258-1263, 2000.
- [81] J.M. Song, C.F. Huang, and H.Y. Chuang, "Microstructural characteristics and vibration fracture properties of Sn-Ag-Cu-TM (TM= Co, Ni, and Zn) alloys", *Journal of Electronic Materials*, Vol.35, pp.2154-2163, 2006.
- [82] F. Gao, T. Takemoto, H. Nishikawa, and A. Komatsu, "Microstructure and mechanical properties evolution of intermetallics between Cu and

Sn-3.5Ag solder doped by Ni-Co additives”, Journal of Electronic Materials, Vol.35, pp.905-911, 2006.

[83]H. Nishikawa, A. Komatsu, and T. Takemoto, “Morphology and pull strength of Sn-Ag(-Co) solder joint with copper pad”, Journal of Electronic Materials, Vol.36, pp.1137-1143, 2007.



個人簡介

姓名：林國書(Kuo-Shu Ln)

出生年月日：民國 65 年 7 月 9 日

學歷：

- 1.國立交通大學 機械工程系 博士班(2002.9~2009.1)
- 2.國立屏東科技大學 機械工程系 碩士班(1999.9~2001.6)
- 3.國立屏東科技大學 機械工程系 二技部(1997.9~1999.6)
- 4.國立高雄工商專科學校 機械工程科製造組 二專部(1994.9~1999.6)
- 5.省立新竹高級工業職業學校 機械科(1991.9~1994.6)

