

四. 理論基礎

4.1 擴散理論及金屬間化合物(IMC)

固態擴散是指原子在材料中的運動現象，此一現象可消除成份不均勻性而得到均勻的成份分佈，或更嚴謹地說，可消除原子化學位能(chemical potential)的不均勻而得到均勻分佈。雖然如此，即使在成份均勻或化學位能均勻的情況下，原子仍然具有運動的現象，只不過其淨流動為零[45]。

Fick 第一定律及第二定律可用來解析所有的擴散現象。Fick 第一定律說明原子流 J 與濃度梯度間成正比關係，但方向相反，如式(4.1)

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (4.1)$$

J 為單位時間內通過單位面積的原子數目， D 為擴散係數(diffusion coefficient)， c 為原子面的溶質濃度， $\frac{dc}{dx}$ 為濃度梯度。式(4.2)的擴散係數為：

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.2)$$

其中 D_0 稱為頻率因子，與原子由原先所在平面跳入另一平面的頻率有關。 Q 為致動能(或活化能, activation energy)，其物理意義為當原子欲由原先穩定平衡的位置(stable equilibrium position)移動到其他位置所需克服的能障(energy barrier)，如圖 4.1。式(4.2)顯示擴散係數為溫度的指數函數，即呈現 Arrhenius Law 的型態，Arrhenius Law 為由速率控制的定律(rate-controlling law)，因此常被使用在許多與速率相關的變化過程，如潛變(擴散)、氧化(oxidation)和腐蝕(corrosion)等過程。

Fick 第一定律可用來描述穩定狀態(steady state)也就是濃度不隨時間改變的擴散現象，並進而預測原子流。但對於不穩定狀態

(nonsteady state)的擴散現象則不足以描述，此時須配合第二定律的使用。Fick 第二定律說明任兩平行平面之原子流不相等時，在兩平面間將有原子累積的現象發生而使局部濃度提高，換言之即原子累積速率與濃度變化速率應相等，如式(4.3)

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad (4.3)$$

為了解析擴散現象常將第一定律及第二定律合併而得到式(4.4)之微分方程式：

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right) \quad (4.4)$$

若 D 不隨濃度而改變，則 D 與位置無關，上式更可簡化為：

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (4.5)$$

而上式的通解為：

$$c(x,t) = A + B \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4.6)$$

其中 erf 為 Gaussian error function，可利用查表得到其對應的數值。因此對於一般的擴散問題，若 D 與濃度無關，則可利用邊界條件求出 A 和 B 常數，亦即得到濃度與位置及時間的函數關係。此外，式(4.6)也間接說明表面濃度與起始濃度平均值之位置等於 \sqrt{Dt} [45]。

IMC 層的厚度成長會受許多因素的影響，如溫度、時間、鋅料的體積及鋅料本身的特性等。一般說來因界面反應造成的 IMC 厚度成長若與時間的平方根成正比，則顯示該界面反應為理想擴散控制機制 (ideal diffusion-controlled mechanism)，若與時間的 0.33 次方成正比則為晶界擴散控制機制所主導 (grain boundary diffusion-controlled



mechanism)[26]。但 IMC 的成長速率依其受溫度的影響則最常以式(4.7)來表示[13,27,46,47,59]。

$$d = d_0 + \sqrt{Dt} \quad (4.7)$$

其中 d 為 IMC 層在經等溫時效作用後的厚度(μm)、 d_0 為 IMC 層的初始厚度(μm)、 D 為擴散係數(diffusion coefficient [$\mu\text{m}^2\text{hr}^{-1}$])、 t 為等溫時效作用的時間。式(4.7)即說明經等溫時效作用後，IMC 增加的厚度與時間的平方根呈正比。Jung 等人[48]也說明在等溫時效作用下，Sn-3.5Ag 與 Au/Ni-P/Cu pad 進行反應時， Ni_3Sn_4 的厚度成長與時間呈指數的關係，而實驗結果顯示當反應的機制為擴散機制所主導時，此指數值通常為 0.5，亦即 Ni_3Sn_4 的厚度成長與等溫時效時間的平方根呈現線性關係。式(4.7)中的擴散係數若以更嚴謹的角度來看應該只能算是 IMC 成長時的成長常數(growth constant)[13,47]，若 IMC 的厚度成長與時效時間的平方根成正比時，則整個界面反應才可說是理想擴散機制所主導(ideal diffusion-controlled)。但由於主導擴散發生的機制並不在本文的探討範圍內，因此本文直接採用式(4.7)的擴散模型進行曲線嵌合，所以仍稱 D 為擴散係數。擴散係數又可用 Arrhenius law 來描述，如式(4.8)：

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.8)$$

其中 D_0 為擴散常數(diffusion constant [$\mu\text{m}^2\text{hr}^{-1}$])、 Q 為致動能(activation energy [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$])、 R 為萬用氣體常數(universal gas constant, $8.314\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)、 T 為絕對溫度(K)。

4.2 潛變

一般的潛變測試是一種常溫、常負載(constant load)的拉伸試驗，測試時量得的應變為時間的函數。如果潛變測試是為了決定潛變機構的話，通常必須在測試時同步改變或降低測試時的負載，以補償試片變形時截面積的縮小，而使試片維持在固定的應力下。大多數的潛變測試並非在固定應力而是在常負載下進行的。此種測試的主要目的在於得到工程設計時的數據，且常負載的測試容易進行，使用的配備也較簡單，但常應力的裝置可能需要更多儀器。常負載測試在工程應用上經常被採用納的原因有二。第一，大部份的工程數據涉及極緩慢的潛變數據，以致在一個普通的潛變測試中，僅發生輕微截面積的縮小，其受到的應力約為定值。第二，常負載測試與一般工程上利用工程應力(瞬時負載除以原始截面積)得到之拉伸測試數據一致[49]。

材料在常負載下發生潛變時，其主要的過程如圖 4.2，包括初始(暫態)潛變、穩態潛變和第三段潛變(加速潛變)共三階段。時間為零時的應變為常負載加於試片上的瞬時應變。在實際產品的應用上，雖然潛變的過程可包括三階段，但通常仍以穩態潛變佔整個潛變過程中最主要的部份(時間也最長)，因此描述穩態潛變行為最能表現出材料的潛變特性。穩態潛變一般都以穩態潛變率來表示，穩態潛變率為應力及溫度之函數。

既然潛變的發生與熱致動的過程(thermal activated process)密切相關，因此可知穩態潛變率深受溫度的影響，一般均以 Arrhenius law 表示，如式(4.9)。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.9)$$

其中 Q 為發生潛變變形所需克服的致動能，通常可分為自身擴散(self-diffusion)、晶界擴散(grain boundary diffusion)、差排管道擴散

(dislocation pipe diffusion)，而 $\dot{\epsilon}_0$ 為預因子(pre-factor)，代表穩態潛變率受到外加應力的影響，一般來說會與應力呈現 power-law 的關係，所以可將式(4.9)改寫為式(4.10)：

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.10)$$

其中 A 為常數、n 為應力指數(stress exponent)、R 為萬用氣體常數(universal gas constant, 8.314J/mol·K)。式(4.10)即為常見的 Arrhenius Power law(也稱作 Norton power law)，可說明穩態潛變率受到溫度及應力的影響，是最廣泛用於描述材料穩態潛變行為的方程式 [34,35,39,40]。

穩態潛變率是材料在高溫潛變行為中的重要特性，除了 Arrhenius Power law 外，Dorn 方程式也是常被用來分析穩態潛變率的主要方程式，如式(4.11)：[34,40,43]

$$\dot{\epsilon} = \frac{A_1 D G b}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad (4.11)$$

其中 $\dot{\epsilon}$ 為穩態潛變率、D 為擴散係數(= $D_0 e^{-Q/RT}$)、 D_0 為頻率因子(frequency factor)、R 為萬用氣體常數、T 為絕對溫度、Q 是致動能、k 為波茲曼常數(Boltzmann's constant, 1.38×10^{-23} J/K)、b 為布格向量(Burgers vector)、d 是晶粒尺寸(grain size)、 σ 是外加應力、G 為剪力模數 (shear modulus)、P 是晶粒尺寸指數(grain size exponent)、n 是應力指數、 A_1 為常數。

應力對於穩態潛變率造成的影響對大多數的金屬及合金在低、中等應力狀態下(low/medium stresses)可用式(4.12)說明：

$$\dot{\epsilon} = A_2 \left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \quad (4.12)$$

式(4.12)稱作 power law creep，其中 n 為應力指數通常介於 3~10 之

間。但當外加應力為高應力等級時，式(4.12)將會失效(breakdown)。因為在高應力狀態下，穩態潛變率會隨著外加應力而迅速增加，所以 power law 並不適用於高應力等級。因此在高應力時的潛變行為又可稱為 power law breakdown creep，其穩態潛變率為應力的指數函數，一般可用式(4.13)的經驗公式來描述：

$$\dot{\varepsilon} = A_3 e^{B\sigma} \quad (4.13)$$

為了找出一個適當的公式足以同時適用材料在高、低應力下的潛變特性，即結合 power law creep 和 power law breakdown creep 兩種潛變行為，因此式(4.14)的雙曲線正弦應力函數(hyperbolic sine stress function)被廣為使用[40,43]。

$$\dot{\varepsilon} = A_4 \frac{G}{T} \left[\sinh\left(\alpha \frac{\sigma}{G}\right) \right]^n e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4.14)$$

其中 α 為 power law 失效時的應力等級常數， A_4 為常數。雙曲線正弦應力函數亦稱廣義 Garofalo 方程式 (generalized Garofalo equation)[50]。而在軟體 ANSYS 中，式(4.14)稱做 implicit creep model 可進一步改寫為式(4.15)：[39,51]

$$\dot{\varepsilon} = C_1 [\sinh(C_2 \sigma)]^{C_3} e^{-\frac{C_4}{T}} \quad (4.15)$$

$\dot{\varepsilon}$ 為等效穩態潛變率、 σ 是等效應力，而 C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 分別為四個不同的參數。

上述各方程式中提及的材料剪力模數(G)及楊氏模數(E)實際上並非為固定值，兩者均會受到溫度的影響而有所改變。一般來說材料的楊氏模數會隨著溫度的升高而變小，除此之外，拉伸測試的應變率亦會對楊氏模數產生的影響，通常應變率愈大則會有較大的楊氏模數。Shi 等人[30]由實驗結果得到溫度及應變率會對 63Sn-37Pb 鉛料(塊材)的機械性質(楊氏模數、降伏應力和極限強度)造成一定的影響。

銲點機械性質的測試方法相當多，對於不同的測試方法如拉力或剪力得到之實驗數據雖有所不同，但為了能將各文獻得到的實驗結果相互比較，式(4.16)是廣為使用的 Von Mises 等效式。正向應力與剪應力、正向應變與剪應變間的關係如式(4.16)所示[39,40,43]。

$$\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} \quad , \quad \gamma = \sqrt{3}\varepsilon \quad (4.16)$$

錫球迴焊至銲墊後將會形成銲點，銲點的外觀類似球形，就其橫截面而言截面積並不相同，在正中央處的面積最大，朝基板兩端逐漸縮小，因此可知銲點的剪應力分佈並不均勻。一般在計算銲點的剪應力時通常取錫球與銲墊相接的潤溼面積做為受力面積，而銲點的剪應變常以近似值做計算，如式(4.17)：

$$\tau = \frac{P}{A} \quad , \quad \gamma = \tan^{-1}\left(\frac{\delta}{h}\right) \approx \frac{\delta}{h} \quad (4.17)$$

雖然式(4.17)的剪應變近似公式僅適用於材料變形的角度不大時，但卻是計算銲點剪應變最常用的方法[38,39,42,43]。

對於等向性(isotropic)材料而言，楊氏模數(E)、剪力模數(G)及 Poisson's ratio 並非各為獨立參數，存在於三者間的關係式如式(4.18)：

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (4.18)$$

對於拉力測試得到的材料楊氏模數(或剪力測試得到剪力模數)在應用時往往經由此式換算得到剪力模數(楊氏模數)。

4.3 擴散與潛變

在拉伸試驗時，假設試片所受的負載不超過材料的彈性限，則試片的變形會和外力成正比，且當外力去除後，試片仍可恢復原狀，但此種現象只在較低溫時才會成立。若在高溫狀態下對材料施加外力，即便材料所受的應力低於降伏強度，但材料仍會逐漸變長(終至破壞)，並且在外力去除後變形無法回復，此種在高溫狀態下的塑性變形稱為潛變。包括金屬及非金屬材料(陶瓷及高分子材料)都可表現出潛變特性，但高分子材料的潛變機制則有些不同，主要是由高分子鏈(polymer chains)的滑移所引起，至於金屬及陶瓷材料的潛變變形則和擴散機制密不可分。

擴散機制主要包括晶格擴散(lattice diffusion 或 bulk diffusion)、晶界擴散(grain boundary diffusion)及差排核擴散(dislocation cores diffusion)。晶格擴散發生的機制又包括二種，空缺擴散(vacancy diffusion)及間隙擴散(interstitial diffusion)，如圖 4.3 及 4.4。空缺擴散也稱自身擴散(self diffusion)，由圖 4.3 可知因原子跳入相鄰的空缺而使得原子與空缺以相反方向移動一個原子的距離，如此繼續下去將造成原子的流動，原子流動的方向則恰與空缺流動的方向相反。又空缺擴散的致動能通常高於間隙擴散，因此空缺擴散較不易發生[45]。

擴散往往會沿著某些特定的路徑發生，因為這些路徑上的結構較為鬆散(open)，所以有利擴散的進行。高擴散度(high diffusivity)的路徑包括晶界及差排核，如圖 4.5。由於晶界為面缺陷的一種因此結構自然較為鬆散，由圖 4.5(a)可看出晶界間的通道可使原子容易發生擴散。圖 4.5(b)的差排核亦是具有高擴散度的路徑，因為差排核往往可成為擴散發生的管道(pipe)，擴散將會沿著此管道進行，所以差排核擴散有時也稱管道擴散(pipe diffusion)。在(相對)低溫狀態下，晶格擴

散並不易發生，此時沿著差排核的擴散將變得格外重要。

潛變的變形機制主要可分為擴散潛變(diffusion creep)及差排潛變(dislocation creep)，如圖 4.6。雖然擴散潛變與差排潛變的機制並不相同，但卻均與擴散行為息息相關。擴散潛變通常發生在低應力等級且會由空缺擴散(vacancy diffusion)主導，如圖 4.7。當材料受到外加應力時，空缺濃度會從材料受拉應力區的晶界流動至壓應力區(Poisson effect)，亦即原子在反方向移動，此即空缺擴散。由此可知擴散為應力致動的過程(stress-activated process)，應力等級愈高將使得擴散行為更為活躍，因而造成更大的潛變變形(材料外形改變)，此種潛變機制稱為 Nabarro-Herring Creep。由於晶界即為一種面缺陷，原子的排列較為鬆散，往往是空缺產生的主要來源，因此當晶粒尺寸變小時，晶界的面積自然會增加，即造成較多的空缺，空缺擴散的濃度提高後將使得 N-H Creep 的潛變率上升，因此可知 N-H Creep 的潛變率深受晶粒尺寸的影響，晶粒尺寸細小的金屬在高溫狀態下反而容易造成潛變發生。此與低溫狀態下(或室溫)的金屬機械性質恰好相反，晶粒尺寸細小的金屬在低溫時(或室溫)比晶粒粗大的具有較大的強度，因為晶粒細小的金屬擁有較多的晶界面，可阻礙差排產生塑性變形。金屬在低溫狀態(或室溫)的強度與晶粒尺寸間的關係可用 Hall-Petch 方程式描述，即降伏應力與晶粒直徑的平方根成反比。

常伴隨 N-H Creep 發生的潛變機制為 Coble Creep，Coble Creep 與 N-H Creep 的機制相當類似，只是 Coble Creep 的空缺擴散是沿著晶界(多晶材料)流動，而 N-H Creep 是在晶格內(lattice)流動。另外，因為擴散潛變發生時的應變率與應力間的關係為線性，因此擴散潛變又稱為線黏滯性潛變(linear-viscous creep)。因為原子產生流動，所以晶界間必須適當地滑動以配合材料的變形，因此擴散潛變也與晶界的

滑移現象(grain boundaries slide)息息相關。

相對於低應力等級的擴散潛變，差排潛變通常發生在高應力等級。差排潛變的主要機制包括差排的滑移和爬升。一般而言，差排雖可在滑移面上(slip plane)產生滑動，但滑移的現象卻無法讓差排向上爬升，可是當差排附近的原子因擴散產生流動而遠離差排時，卻可造成差排發生爬升現象而離開滑移面繼續移動，如圖 4.8 及 4.9。因此可知差排潛變的發生也與擴散行為(外加應力造成)相關，而差排潛變的潛變率與外加應力間的關係呈現 power law，如式(4.11)。差排潛變的應力指數通常介於 3~10 之間，當溫度高於 $0.3T_m$ 後，差排爬升的現象將會開始發生；溫度在 $0.3T_m \sim 0.5T_m$ 之間時，擴散引起的爬升現象藉由管道擴散來完成；當溫度高於 $0.5T_m$ 時，差排潛變則為晶格擴散所主導，以上的溫度範圍僅是概略的區隔，實際的溫度範圍將因材料的不同而改變。

圖 4.10 為微細晶粒(fine-grained)的金屬與合金在高溫狀態下(high homologous temperature)表現出的穩態潛變變形機制。對 Sn-Pb 而言，區域一和區域二會受到晶粒尺寸的影響，區域三和區域四則與晶粒尺寸的大小無關[40]。Grivas 等人[53]研究發現 Sn-Pb 鉛料的變形行為包含區域二和區域三。區域二的變形由晶界滑移所主導(超塑性)，區域三(matrix creep)的變形則由差排的爬升和滑移所造成。

Shi 等人[54]得到 63Sn-37Pb 鉛料的變形機制圖如圖 4.11。圖中的理想剪力強度(ideal shear strength)定義為當超過某個應力等級後，完美的晶體結構(perfect crystal)將不再呈現彈性，取而代之的是材料的性質將發生劇烈變化而呈現不穩定狀態。而塑性(Plasticity)發生的範圍則小於理想剪力強度，此範圍內發生的各種運動(motion)所受的阻礙均相當有限(obstacle-limited)。經分析後得到 63Sn-37Pb 鉛料在低溫

時，差排滑移將主導差排潛變的發生，但在高溫時則由差排爬升所主導。

