

三. 文獻回顧

3.1 電解電鍍 Ni/Au 與無電鍍 Ni/Au

當元件進行構裝時，鐸點的可靠度深受基板表面處理(surface finish)的影響。Cu/Ni/Au 表面處理最常見於基板上，Au 層的厚度通常為 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ ，沈積(deposition)Au 的方法包括電鍍或浸浴(Immersion)，而 Ni 的厚度通常為 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。Ni 層的作用為阻障層，可做為阻絕鐸料與 Cu 鐸墊因擴散現象而相互反應生成 IMC，IMC 的高成長率將造成導通電路的 Cu 鐸墊急劇消耗而失去部份應有的功能。IMC 通常為脆性化合物，若無阻障層 Ni 的保護，過厚的 Cu-Sn IMC 往往會造成鐸點脆化而降低其強度。此外，又 Ni 與鐸料間的潤溼性不佳，因此往往會在 Ni 層表面再鍍上一層厚度小於 $1\mu\text{m}$ 的 Au 以提供鐸料有較佳的潤溼性並且也可做為保護 Ni 層免受外在環境的氧化與腐蝕。

對於常見的 BGA 構裝中，基板的表面處理主要是利用電解電鍍法(electrolytic plating)或無電鍍法(electroless plating)來電鍍 Ni/Au。對於打線接合式的 BGA 構裝而言，表面處理主要利用電解電鍍的方式來進行。電解電鍍法的優點在於可電鍍較厚的 Au，這對打線接合的過程是有其必要性的，因為打線接合式構裝的基板表面處理一般至少需有 $0.5\mu\text{m}$ 厚的 Au，如此方可確保打線與基板間擁有足夠的接合強度。然而近年來由於覆晶構裝的興盛，因此加速了無電鍍法的發展。無電鍍又稱為化學鍍(chemical plating)或自身催化電鍍(autocatalytic plating)，是指水溶液中的金屬離子在經控制的環境下予以化學還元，而不需電力鍍在基材(substrate)上。無電鍍法在某些方面的優點是電解電鍍法所不及的，包括鍍層非常均勻且沒有電流分佈不均的問題，並且還可省略某些電解電鍍的步驟，但缺點為價格較貴及鍍層厚度受

到限制。無電鍍的過程中毋須 bus line，因此可符合與日俱增的連線密度，加上是利用置換反應(replacement reaction)完成電鍍，因此可電鍍出較薄的 Au，這對當前由打線接合式 BGA 構裝逐漸演變成覆晶構裝來說是相當重要的[12]。

在電子構裝中，銲料與Cu/Ni/Au的界面在迴焊(reflow)後，因為Au原子的高溶解度將使其迅速地溶解至銲料內，並以AuSn₄ IMC的型態散佈於銲料內部，而銲料與Cu/Ni/Au的界面上則會形成一層甚薄的Ni₃Sn₄層[13]。Zhong等人[14]探討錫球焊接至電解電鍍Ni/Au形成銲點後的破壞機制。當表面處理Au層的厚度小於一臨界值時(0.48~0.7 μ m)，銲點界面Ni₃Sn₄層的上方將不會形成連續的(Au,Ni)Sn₄ IMC層，銲點僅因銲料內部微結構的粗糙化(microstructure coarsening)而造成剪力強度緩慢下降，當電解電鍍Ni/Au的Au層厚度大於0.82 μ m時，在Ni₃Sn₄層的上方則會形成連續的(Au,Ni)Sn₄ IMC層，銲點的破壞面也會因等溫時效作用而由原先的延性破壞轉換成脆性破壞，因而造成銲點強度大幅下降。Au層厚度與時效溫度的增加均會加速此種破壞模式的轉換，一旦此種轉換現象發生後，則界面脆性破壞將成為銲點破壞的主要機制。另外也得到在150°C等溫時效作用下，若利用不同的電鍍法鍍上厚度均為0.48 μ m的Au時，使用電解電鍍Ni/Au的銲點強度會大於使用無電鍍的銲點。銲點經等溫時效作用後，Sn-Pb銲料與Ni/Au表面處理銲墊間的破壞是因銲點界面性質變脆所導致(Au embrittlement)，非如預期般破壞於錫球。雖然無電鍍法表面處理的Au層厚度較電解電鍍法來得薄，然而銲點的脆性破壞卻皆可見於使用電解電鍍及無電鍍法的銲點。Zhong等人[15]指出電解電鍍Ni/Au(1.2 μ m)的銲點在經150°C/1000小時的等溫時效作用後其剪力強度約下降40%，然而無電鍍Ni/Au(0.6 μ m)銲點之剪力強度則幾

乎沒有變化。電解電鍍Ni/Au的鐸點經上述的環境條件後，除了會在界面處形成IMC層外，在IMC層上方尚有一層厚鉛層，此厚鉛層往往會因熱疲勞而產生裂縫且裂縫將沿著此層不斷延伸最終導致鐸點破壞，而無電鍍Ni/Au的鐸點則會在 Ni_3Sn_4 層下方形成富含磷之Ni層((p-rich layer, Ni_3P)，此層也是引起鐸點脆性破壞的原因。

Mei等人[16]也比較電解電鍍Ni/Au與無電鍍Ni/Au之異同。在經 150°C 的時效作用25小時後，此兩種電鍍法有甚大的差異。在剪力強度方面，兩者均較原先未受時效作用之強度略高，而其位移卻急劇下降。強度的上升可能是因為Sn-Pb鐸料微結構的改變和鐸點形成後的minimal thermal exposure。在鐸點的破壞模式方面，在 $150^\circ\text{C}/25$ 小時後，大部份的鐸點均呈現延性破壞，僅有小部份的鐸點呈現脆性破壞。由於未受時效作用的鐸點經剪力測試後均呈現延性破壞，所以此種現象也代表鐸點逐漸開始由延性破壞轉換成脆性破壞，當時效作用達50小時後，則大部份的鐸點皆轉換成脆性破壞。Amagai等人[17]由實驗證明不同的表面處理將影響鐸點的機械強度與IMC組成。比較三種不同的表面處理Cu、Ni與Au/Ni後可發現Au/Ni表面處理最適合用於無鉛鐸料之焊接。Au在迴焊的過程中會快速地溶解至鐸料內部形成 AuSn_4 ，而使得Ni與鐸料中的Sn形成IMC，其組成成份與僅用Ni之表面處理並無太大差異，但由於散佈的 AuSn_4 將會強化無鉛鐸料本身的強度，因此破壞將發生於界面處，不同於Ni之表面處理，其破壞將發生於鐸料本身。另外也由熱疲勞實驗得到無鉛鐸點若以Au/Ni為表面處理將有較長之疲勞壽命。

3.2 IMC 對鐸料之影響

3.2.1 Sn-Pb 鐸料

新興的覆晶構裝與 BGA 構裝技術被看好在未來的市場上佔有極大的比例，與接腳式構裝技術相較下，如 DIP(dual in line package)與 QFP(quad flat package)，腳與腳之間的間距已達到瓶頸，BGA 構裝技術的優點在於除了可提供更高的輸入/輸出腳數外(I/O)，其可靠度也高於接腳式構裝。當前電子構裝的趨勢已由原先的錫鉛鐸料逐漸轉為無鉛鐸料，而無鉛鐸料的含錫量遠高於常見的 63Sn-37Pb 鐸料，且無鉛鐸料的高熔點使其需有更高的迴焊溫度，如此將會加速鐸點界面反應的進行。IMC 為焊接兩相異金屬時必定於界面上生成的金屬間化合物，藉由形成適當厚度的 IMC 可強化兩相異金屬間的鍵結能力。然而過厚的 IMC 往往會使得界面的鍵結能力下降並呈現過度脆性的狀態，因而導致鐸點強度下降易於產生破壞，此即為 BGA 構裝中的主要破壞因素。

Lee 等人[13]指出 62Sn-36Pb-2Ag 鐸料在經過 150°C 的時效作用後將於界面上將產生兩層 IMC，分別為 Ni_3Sn_4 及 $(\text{Au},\text{Ni})\text{Sn}_4$ ，然而這樣的結果卻不見於無鉛鐸料中，即使經過 1000 小時時效作用後，Sn-Ag 與 Sn-Ag-Cu 鐸點界面中分別僅有 Ni_3Sn_4 與 Cu-Sn-Ni-Au 的 IMC。62Sn-36Pb-2Ag 鐸點界面會有 $(\text{Au},\text{Ni})\text{Sn}_4$ 產生主要是因為 Au 的再次停居(re-settlement)所造成，這將導致 62Sn-36Pb-2Ag 鐸點易在界面上產生脆性破壞，相反地，Sn-Ag 與 Sn-Ag-Cu 鐸點經時效作用後的破壞卻都發生於鐸料。藉由剪力推球實驗可知無鉛鐸點的強度對於等溫時效作用具有較佳的抵抗能力。Lee 等人[13]指的 $(\text{Au},\text{Ni})\text{Sn}_4$ 會再次停居於鐸點界面即 Zeng 等人[18]所說的 Au 再次沈積(re-deposition)，然而對於造成 $(\text{Au},\text{Ni})\text{Sn}_4$ 再次停居(或沈積)的機制目

前仍未非常了解。Au 的再次停居將使得 Sn-Pb 銲料的界面經過長時間時效作用後產生一層甚厚的 $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$ ，這將對銲點的機械性質產生很大的影響。Mei 等人[16]探討 Sn-Pb 錫球接著至無電鍍 Ni/Au 基板的破壞模式。由四點彎曲的測試觀察到 Sn-Pb 銲點的破壞發生於 Ni_3Sn_4 與 Ni-P 的界面，但經 150°C 的時效作用後，在銲料內部的 AuSn_4 將遷移至界面上，其破壞將於 AuSn_4 與 Ni_3Sn_4 的界面處產生。但若將時效作用後的銲點再經迴焊後，發現界面處並無 Au-Sn IMC，且銲點經剪力測試後均呈延性破壞，也間接證明 Au-Sn 的 IMC 為造成銲點變脆的主因。

Ho 等人 [19] 由實驗比較 $(63\text{Sn}-37\text{Pb})/(\text{Au}-\text{Ni}-\text{Cu})$ 及 $(62.7\text{Sn}-36.8\text{Pb}-0.5\text{Cu})/(\text{Au}-\text{Ni}-\text{Cu})$ 二種不同界面反應的結果。經迴焊後可在 $(63\text{Sn}-37\text{Pb})/(\text{Au}-\text{Ni}-\text{Cu})$ 界面形成 Ni_3Sn_4 層，且還可觀察到 $(\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_4$ 粒子散佈於銲料內，倘若在 63Sn-37Pb 銲料中加入少許的 Cu 後，迴焊後卻未見 $(\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_4$ 散佈於銲料內且界面上也無 Ni_3Sn_4 層，反而會在界面上形成針狀般 (needle-like) 的 $(\text{Cu}_{1-p-q}\text{Au}_p\text{Ni}_q)_6\text{Sn}_5$ 化合物，由 EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) 分析後可知其成份為 $\text{Cu}_{0.47}\text{Au}_{0.02}\text{Ni}_{0.05}\text{Sn}_{0.46}$ 。迴焊後的試片經 160°C 等溫時效作用 2000 小時後可在 $(63\text{Sn}-37\text{Pb})/(\text{Au}-\text{Ni}-\text{Cu})$ 的界面上觀察到 $(\text{Au}_{0.45}\text{Ni}_{0.55})\text{Sn}_4$ 和 Ni_3Sn_4 二層 IMC，其厚度分別為 $14\mu\text{m}$ 及 $13\mu\text{m}$ 。 $160^\circ\text{C}/2000$ 小時的等溫時效作用使得 Ni 層的厚度由原先迴焊前的 $6.5\mu\text{m}$ 消耗至 $1.7\mu\text{m}$ ，消耗速率為 $2.4\times 10^{-3}\mu\text{m/h}$ (含迴焊過程中的 Ni 消耗)。若表面處理未含 Au 層，則界面僅有一層 Ni_3Sn_4 ，且 Ni 層由迴焊前的 $6.8\mu\text{m}$ 消耗至 $4.4\mu\text{m}$ ，其消耗速率為 $1.2\times 10^{-3}\mu\text{m/h}$ 。因此可知 $(\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_4$ 不僅無法做為擴散阻障層甚至還會加速 Ni_3Sn_4 成長，但若在 Sn-Pb 銲料內部加入少許的 Cu 且經等溫時效作用後，

則可在界面上觀察到不同的結果。在 (62.7Sn-36.8Pb-0.5Cu) 與 (Au-Ni-Cu) 的界面僅有一層 $(\text{Cu}_{0.7}\text{Au}_{0.05}\text{Ni}_{0.25})_6\text{Sn}_5$ 化合物，主要組成結構經 X 光繞射儀(XRD ,x-ray diffraction)分析後可知為 Cu_6Sn_5 。在 62.7Sn-36.8Pb-0.5Cu 錫料內部則只有少量以 Cu_6Sn_5 為主 (Cu_6Sn_5 -based) 的粒子，其 Au 及 Ni 的含量更低於界面上的化合物，而表面處理 Ni 層會由迴焊前的 $7.7\mu\text{m}$ 消耗至 $7.1\mu\text{m}$ ，消耗速率為 $2.8 \times 10^{-4}\mu\text{m/h}$ 。因此可知若在錫料內加入 Cu 後，Ni 層的消耗速率將比未加 Cu 降低一個等級，加入 Cu 的優點除了可有效地減少 Ni 層的消耗外尚可避免 $(\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_4$ 生成於界面。因為 $(\text{Cu}_{1-p-q}\text{Au}_p\text{Ni}_q)_6\text{Sn}_5$ 的成長速率較慢以及此化合物內的 Ni 含量甚低，因此其對 Ni 層的消耗不若 $(\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_4$ 或 Ni_3Sn_4 ，此外又因錫點界面僅有一層 $(\text{Cu}_{1-p-q}\text{Au}_p\text{Ni}_q)_6\text{Sn}_5$ ，所以並不會有 $(\text{Au}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Sn}_4/\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 二層 IMC 相接的狀況發生，這將降低錫點發生界面脆性破壞的機率。在覆晶構裝中，Ni 層通常由蒸鍍(evaporation)或濺鍍(sputtering)完成，其厚度通常小於 $1\mu\text{m}$ ，因此 Ni 層的消耗問題對覆晶構裝而言格外重要。少量的 Cu 加入 Sn-Pb 錫料後即可徹底地改變錫料的界面反應，在工業應用上則未必僅限於需刻意加入 Cu 至 Sn-Pb 錫料內，事實上 Cu 原子的來源亦可由錫點的另一端得到，例如當 BGA 元件上的錫墊為 Au/Ni/Cu 表面處理，若 PCB 端的表面處理為 OSP(organic solderability preservative)/Cu，則 BGA 元件迴焊至 PCB 端後，表面處理 OSP 已不在界面上，如此 Cu 將與錫料相接觸而直接提供 Cu 原子至錫料內。

3.2.2 無鉛錫料

Sn-Ag 錫料常被視為取代 Sn-Pb 錫料的最佳選擇，表 3.1 為兩者性質之比較。適當地添加 Cu，Bi，Sb 等元素至 Sn-Ag 錫料有助於提

升某些性質，但在這些錒料中，仍以 Sn-Ag 錒料在製造上最為容易，因為添加太微量的元素至錒料內部，在濃度 (concentration) 的控制上並不容易，況且添加元素的濃度若有些許誤差都可能造成錒料表現出截然不同的特性，因此 Sn-Ag 錒料往往仍是最佳的選擇。Sn-Ag 錒料是無鉛錒料中相當普及的一種組成，因為在純 Sn 中加入 Ag 可提升錒料的機械性質，但 Ag 的含量不可過多否則將導致其熔點大幅升高，Sn-3.5Ag 的熔點已達到 221°C 的高溫，一旦 Ag 的含量達到 10% 時，其熔點更將劇增至 300°C，因此現今無鉛錒料中的 Ag 含量一般都在 4% 以下。

迴焊是錒點最主要的焊接方式(soldering)，要能獲得可靠的錒點需仰賴迴焊曲線的溫度及時間控制得宜。迴焊時間與迴焊溫度峰值 (peak reflow temperature) 是迴焊過程中最重要的兩項參數。Liu 等人 [20] 探討 Sn-3.5Ag 迴焊至 Au/Ni 表面處理的基板時，若在迴焊溫度峰值 250°C 迴焊 10 秒後，1 μm 的 Au 將完全與錒料反應形成 AuSn_4 ，若在迴焊溫度峰值 250°C 迴焊 30 秒，則所有的 AuSn_4 都將離開界面而使得錒料與 Ni 開始反應並於界面上生成 Ni_3Sn_4 。Sn-3.5Ag 錒料在迴焊溫度峰值 250°C 迴焊 90 秒後，再進行 160°C 的等溫時效作用後，發現 Ni_3Sn_4 隨著時效作用時間的增長而變得更厚，然而在界面上幾乎沒有 $(\text{Au}, \text{Ni})\text{Sn}_4$ 的形成，此現象與 63Sn-37Pb 並不相同。對 63Sn-37Pb 錒料來說，經等溫時效作用 500 小時內即會於界面上形成 $(\text{Au}_{0.45}, \text{Ni}_{0.55})\text{Sn}_4$ ，但 Sn-3.5Ag 在等溫時效作用即使達到 520 小時後仍未見此種現象，大部份的 $(\text{Au}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Sn}_4$ 都停留在錒點的內部。

除了 Sn-Ag 錒料外，Sn-Ag-Cu 錒料也是無鉛錒料中很常見的，見表 3.2。Sn-Ag-Cu 錒料之所以能深受市場青睞不外乎因為錒料內部加入 Cu 後，除了可降低 Cu 錒墊的溶解速率外，還可降低熔點

(Sn-Ag-Cu 的熔點約 216~217°C)、改善潤溼性，並增加潛變及熱疲勞阻抗。Sn-Ag-Cu 銲料的組成成份相當多，其中 Sn-4Ag-0.5Cu 是廣為使用的，見表 3.3。本文選取 Sn-4Ag-0.5Cu 做為實驗材料除了著眼於 Sn-4Ag-0.5Cu 的普及性外，另外很重要的一點即考量 Sn-Ag-Cu 銲料複雜的專利問題，見表 3.4。根據 IPC-J-STD-006 的規範可知當合金內的元素佔合金的 5% 以上時，在製造上可允許 $\pm 0.5\%$ 的公差 (tolerance)；然而當合金內的元素所佔的例不到合金的 5% 時，則允許有 $\pm 0.2\%$ 的誤差，例如 62Sn-36Pb-2Ag 可允許 61.5%~62.5%Sn，35.5%~36.5%Pb，1.8%~2.2%Ag。由於絕大多數的 Sn-Ag-Cu 銲料內所含的 Ag 小於 4%，Cu 小於 1%，其中又以 0.5 wt.% Cu 最為廣泛使用，因此在製造允許的公差範圍內則可能涉及兩種不同的組成成份，如表 3.5。即欲製作 Sn-4Ag-0.5Cu，但最終卻成為 Sn-3.8Ag-0.7Cu，雖然合金的成份符合公差的標準，但卻因此成為另一種完全不同的合金，這將觸及 Sn-Ag-Cu 敏感的專利問題。不過由表 1.4 及表 3.4 可知，一般均將 Sn-4Ag-0.5Cu 視為免受專利 (patent free) 保護的銲料，因此 Sn-4Ag-0.5Cu 在成本上較其他 Sn-Ag-Cu 銲料具優勢，所以本文即針對 Sn-4Ag-0.5Cu 的材料性質做深入的分析。

Ho 等人[23]說明 Sn-Ag-Cu 銲料中的 Cu 含量對 Sn-Ag-Cu/Ni 界面反應產生的影響。當加入 0.2% 的 Cu 至 Sn-3.9Ag 銲料內，在界面生成的化合物主要仍為 Ni_3Sn_4 ，但卻會有少部份的 Cu 溶解至 Ni_3Sn_4 內部而形成 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ ，其微結構相當近似於 Ni_3Sn_4 ，即為顆粒狀晶粒結構 (particle-like grain structure) 的連續層。當 Cu 含量增為 0.4% 時，在界面處將形成 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 連續層及非連續層的 $(\text{Cu-Ni})_6\text{Sn}_5$ 。此兩者在微結構觀察上有其差異性存在， $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 呈現圓形 (round) 和顆粒狀 (particle-like)，而 $(\text{Cu-Ni})_6\text{Sn}_5$ 則是截面為六角形 (hexagonal)

的柱狀(cylinder)且兩端為點狀尖端(pointed tip)。當 Cu 的含量再增至 0.5%時， $(\text{Cu-Ni})_6\text{Sn}_5$ 的數量將會增加且成為一連續層，在 $(\text{Cu-Ni})_6\text{Sn}_5$ 下方則為相當薄的 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ 連續層。當 Cu 的含量超過 0.7%甚至到 3%時，Sn-Ag-Cu/Ni 的界面反應將與低含量 Cu 的結果不同。一旦 Cu 含量超過 0.7%時，在界面上僅會形成 $(\text{Cu-Ni})_6\text{Sn}_5$ 的連續層但卻未觀察到 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ ，此外，在 Sn-3.9Ag 鉛料中加入愈多的 Cu 將使得 $(\text{Cu-Ni})_6\text{Sn}_5$ 內的 Cu 含量升高且使其晶粒變大，但在數量上則呈現減少的趨勢。工業應用上允許鉛料中每種成份含量可有適當的誤差，但若就 Sn-Ag-Cu 的成份而言，若 Cu 的含量由 0.2wt.%變化至 0.4wt.%或由 0.5wt.%變化至 0.6wt.%，類似這樣的變化都符合 $\pm 0.2\text{wt.}\%$ 的認定，但就界面的反應來說則大不相同，因此 Sn-Ag-Cu 鉛料中對於 Cu 的含量的標準(standards)必須再提高。

Shiau 等人[24]得到 Sn-4Ag-0.5Cu 迴焊後(as-reflowed)的初始剪力強度略大於 Sn-3.5Ag，在微結構方面，迴焊後的 Sn-3.5Ag 於界面處形成 Ni_3Sn_4 ，而 Sn-4Ag-0.5Cu 除了在界面上有 Ni_3Sn_4 外，離 Ni_3Sn_4 不遠處還有 $(\text{Cu-Au-Ni})\text{Sn}_5$ 形成，兩層間仍有部份鉛料存在。由此可見 Sn-3.5Ag 與 Sn-4Ag-0.5Cu 兩種鉛料在迴焊後之微結構差異對其剪力強度並無太大的影響，但經 180°C 的等溫時效作用後，Sn-4Ag-0.5Cu 的剪力強度則會小於 Sn-3.5Ag。Sn-3.5Ag 在 $180^\circ\text{C}/250$ 小時後於界面處形成 Ni_3Sn_4 連續層，僅有非常少的 $(\text{Au,Ni})\text{Sn}_4$ 會聚集於界面上。Sn-4Ag-0.5Cu 鉛點界面則有兩層 IMC 生成，靠近鉛料端為 $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$ ，基板端為 $(\text{Ni,Cu})_3\text{Sn}_4$ ，此外還有孔洞於 $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$ /鉛料的界面上生成。觀察 Sn-4Ag-0.5Cu 的破壞型態可發現破壞面將沿著 $(\text{Cu,Au,Ni})_6\text{Sn}_5$ /鉛料的界面處產生，界面上孔洞的存在即說明此界面較為脆弱而易導致破壞。這些孔洞的形成與迴焊後 Ni_3Sn_4 和

(Cu,Au,Ni)₆Sn₅ 間存在的鍍料有相當密切的關係，因為位於此兩層 IMC 間的鍍料，其鍍料成份中的 Sn 將逐漸被反應消耗而轉換成 (Cu,Au,Ni)₆Sn₅ 和 (Ni,Cu)₃Sn₄，因此造成孔洞的生成。Sn-3.5Ag 經 180 °C/500 小時後，界面上 7 μm 厚的 Ni 層因為與 Sn-3.5Ag 進行反應而完全消耗怠盡，因此 Ni 層下方的 Cu 層開始參與反應，所以在界面上將形成三層 IMC，由鍍料端向基板端分別為 (Ni,Cu)₃Sn₄、(Cu,Au,Ni)₆Sn₅ 和 Cu₃Sn。而 Sn-4Ag-0.5Cu 經 180 °C/500 小時後，其界面上的 IMC 層依然為 (Cu,Au,Ni)₆Sn₅ 和 (Ni,Cu)₃Sn₄，並且 Ni 層也未全部消耗完。由此可知當添加 0.5% 的 Cu 至 Sn-Ag 鍍料中對於降低 Ni 層的消耗率是相當有效的，造成 Ni 層低消耗率的原因包括兩點：第一，(Cu,Au,Ni)₆Sn₅ 的成長率較低且為一有效的擴散阻障層。第二，於 (Cu,Au,Ni)₆Sn₅ 中的 Ni 含量較低，因此 (Cu,Au,Ni)₆Sn₅ 僅會消耗少量的 Ni。Ni 層的消耗率若能降低，則在電鍍 Ni 時即允許鍍上較薄的 Ni 層，此點對於成本的降低有其助益。

3.3 IMC 對 UBM 之影響

構裝結構的提早破壞往往被認為與錒料/UBM 或錒料/基板間的 IMC 層相關。覆晶構裝的主要優點包括可改善電路訊號的傳遞及縮小構裝體尺寸，在元件逐漸朝向微小化(miniaturization)發展的過程，打線接合式構裝技術已無法滿足當前的需求，因此覆晶構裝的出現將可滿足高密度之構裝技術。此外，打線接合式構裝技術的基板表面處理一般至少需有 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚的 Au，以確保打線與基板間擁有足夠的接合強度，但對覆晶構裝而言，表面處理 Au 的厚度太厚時，將導致錒點變脆而提早發生破壞，因此在製作錒料凸塊時，適當的 UBM 是極為重要的步驟。

Duan 等人[25]分別以 Ni(P)/Au 與 Al/Ni(V)/Cu 為 UBM 來長成錒料凸塊，P 添入至 Ni 層的目的為在電鍍 Ni 時得以控制電鍍液的 pH 值；V 添入至 Ni(V)層的目的為使得 Ni 在濺鍍時呈順磁性(paramagnetic)且亦可降低 Ni_3Sn_4 化合物的成長率。以不同 UBM 製成的錒料凸塊接著至表面處理 Ni(P)/Au 的基板後，基板上的 Au 在迴焊時將與熔化的錒料相接觸而形成 AuSn_4 。 AuSn_4 的數量與基板上 Au 的厚度密切相關，表面處理 Au 的厚度愈厚，當然 AuSn_4 的數量也就愈多，因為 AuSn_4 本身相當脆弱(weak)，因此當 Au 的厚度達到一定程度後將造成錒點的強度下降。實驗結果發現以 Ni(P)/Au 為 UBM 的錒料凸塊在經過等溫時效作用後其剪力強度不若以 Al/Ni(V)/Cu 為 UBM 的錒料凸塊，這是因為以 Ni(P)/Au 為 UBM 的錒料凸塊在迴焊後即形成 AuSn_4 散佈於錒料內部，再經等溫時效作用後， AuSn_4 將遷移至界面處形成連續層。由於 AuSn_4 層相當脆弱，易導致 63Sn-37Pb 錒料凸塊於此層產生脆性破壞，當以 Al/Ni(V)/Cu 為 UBM 時，因為迴焊時 UBM 上的 Cu 溶解至 63Sn-37Pb 內部，所以會在界面處形成

Cu-Ni-Au-Sn IMC，此層 IMC 的形成將抑制 AuSn_4 於界面處生成連續層，所以也就降低銲點發生脆性破壞的機率。既然 Ni 和 Cu 有相似的原子半徑和電負度(electronegativity)，因此 Ni 可輕易地置換(replace)Cu。在 190°C 下的 Cu-Sn-Au 三相圖也顯示 Au 在 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 中的溶解度介於 0~30%，因此 Cu-Ni-Au-Sn 的生成相可能是由於 Ni 和 Au 溶在 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 的晶格內，可表示為 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5(\text{Ni,Au})$ 。對 Sn-3.5Ag-1Cu 而言，除了也可觀察到出現在 63Sn-37Pb 銲料內的 IMC 外(AuSn_4 和 Cu-Ni-Au-Sn)，另外還有板狀的(plate-like) Ag_3Sn 及 Cu-Sn-Au 生成。Cu-Sn-Au 的形成導因於 Sn-3.5Ag-1Cu 本身含有 Cu，因此 Au 將逐漸擴散至 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$ 析出物內或因為 Au 在 Sn-3.5Ag-1Cu 內的移動性(mobility)不如在 Sn-Pb 銲料內來得好，因此僅會出現在 Sn-Ag-Cu 銲料內部，而不像 Cu-Ni-Au-Sn 會形成於 Sn-Pb 銲點的界面。

Duan 等人 [25] 亦討論以 Al/Ni(V)/Cu 為 UBM 長成的 Sn-3.5Ag-1Cu 在接著至 Ni(P)/Au 表面處理的基板時，不同的 Au 厚度 ($0.1\ \mu\text{m}$ 、 $0.3\ \mu\text{m}$ 、 $0.8\ \mu\text{m}$) 將對銲料強度的影響。一般認為 Au 的厚度愈厚將會在銲料內形成較多的 AuSn_4 ，因此使得銲料變脆造成強度下降，實驗結果也顯示 $0.8\ \mu\text{m}$ 厚的 Au 其剪力強度最低，因此實驗結果與推論符合。但當 Au 的厚度最薄時($0.1\ \mu\text{m}$)其剪力強度卻比 $0.3\ \mu\text{m}$ 厚的 Au 要小，推究其原因為銲料接著至基板為 $0.3\ \mu\text{m}$ 的 Au 時，將有最多的 $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5(\text{Au})$ 散佈於銲料內， $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5(\text{Au})$ 扮演銲料析出強化(precipitate reinforcement)的角色，因此當銲料接著至 $0.3\ \mu\text{m}$ 厚的 Au 時有最大的剪力強度。

無鉛銲料的高熔點使其在迴焊時需比 63Sn-37Pb 有更高的迴焊溫度，再加上無鉛銲料的 Sn 含量通常遠高 63Sn-37Pb，因此銲點的

界面反應及 UBM 的消耗速率都將變得更加快速，這將會對無鉛錫點的可靠度產生一定的影響。Jeon 等人[26]探討 Sn-3.5Ag、Sn-4Ag-0.5Cu 和 Sn-0.7Cu 三種錫料凸塊與無電鍍 Ni-P UBM 間的界面反應。含 Cu 錫料經長時間(數分鐘)高溫迴焊後(高溫指高於迴焊溫度峰值)，於界面處生成的 IMC 完全不同於 Sn-3.5Ag，首先會形成 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ ，然後在其下方又生成另一層 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 。 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 中的 Cu 來自錫料內部(除此之外並無其他來源)，因此 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 的成長與錫料內的 Cu 有關，雖然 Cu 的含量只有 0.5%，但卻仍會對界面 IMC 有明顯影響。然而 Ag_3Sn 則僅出現在錫料內部，並不會出現在界面上，意即 Ag 並不會影響 Ni-P UBM 的消耗，但卻可能會影響錫料的機械性質和熔點。由高溫迴焊的實驗結果發現 Sn-3.5Ag 對 Ni-P UBM 造成的消耗高於含 Cu 錫料，含 Cu 錫料對 Ni-P UBM 消耗率較低的原因與界面上的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相關，因為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 內的 Ni 含量僅為 18~23%，也就是 Ni_3Sn_4 對 Ni 的消耗(43%)幾乎是其 1.9~2.4 倍，再加上 Sn-3.5Ag 界面會有 Ni_3Sn_4 的剝離(spalling)產生，因而造成錫料與 Ni 層直接接觸後進行反應而消耗更多的 Ni。在等溫時效作用 175°C/500 小時後，Sn-4Ag-0.5Cu 的界面可觀察到 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 和 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 兩層 IMC，而 Sn-0.7Cu 則僅有 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 。若經 200°C/500 小時後，UBM 將完全被 Sn-4Ag-0.5Cu 消耗掉，但若使用 Sn-0.7Cu 錫料卻仍有 UBM 的存在，這是因為 $(\text{Ni},\text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 所需的 Ni 更甚於 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ ，因此自然會造成更多的 Ni-P UBM 消耗，所以愈多的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 將有助於降低 UBM 消耗。Sn-0.7Cu 的 Cu 含量高於 Sn-4Ag-0.5Cu，所以可長成較厚的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ ，也就是說含 Cu 錫料中以 Cu 含量較高者對於降低 Ni-P UBM 的消耗較有效。

3.4 IMC 與尺寸效應

無鉛錫料的焊接(lead-free soldering)對於電子元件的構裝過程是相當重要的，無論何種構裝型態，元件最終都需要接著至電路載板上，但是由於電子元件在構裝上的需求，例如欲縮小構裝體的尺寸(CSP)亦或是使用覆晶構裝時，則必須搭配尺寸更小的錫球(或錫料凸塊)來達成。當錫球(錫料)體積變小後，對界面反應並不會有太大的影響，因為既然界面反應發生在錫點界面，所以只有位在界面附近的原子才得以相互反應，而離界面(相對)較遠的原子並不受影響，因此就理論上來說，錫料體積的大小對界面反應並無差別。Salam 等人[27]由實驗結果得到 63Sn-37Pb 與 Sn-4Ag-0.5Cu 的錫料體積增加時(錫點變大)，並不會對 IMC 的厚度成長有顯著的影響。

錫料體積的大小對於界面 IMC 厚度的影響可能不大，可是由於錫料體積大者將形成較大的錫點，錫料體積小者則形成較小的錫點，假設二者的界面反應完全相同且生成一樣厚的 IMC，此時 IMC 的厚度雖然相同，但對尺寸不同的錫點而言，其影響的程度則未必相同。Coyle 等人[28]指出 63Sn-37Pb 錫球直徑的大小(錫料體積)對於錫點剪力強度的影響並不明顯，反倒是錫點強度(延性破壞為前提)會與錫墊面積呈正比的關係，錫墊面積愈大則強度愈大。

3.5 鐸料的機械性質

電子元件中的鐸點可靠度常藉由 $-40^{\circ}\text{C}\sim 125^{\circ}\text{C}$ 的熱循環測試得到驗證。在熱循環測試中，由於晶片與基板間熱膨脹係數的不匹配使得鐸點在溫升與溫降的過程中產生變形，因此鐸點的壽命深受其機械性質的影響，所以決定鐸料的機械性質將有助於鐸點的結構分析及熱疲勞壽命之評估，目前已有許多相關文獻[29-34]得到初步成果。

3.5.1 拉力/剪力

Shohji 等人[29]由實驗得到鐸料的拉伸強度與拉伸時的應變率在對數座標下呈正比，即應變率愈大則有較大的拉伸強度，對數座標中的斜率為應變率敏感度(strain-rate sensitivity)。另外，無鉛鐸料的伸長量(elongation)在 $-40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 範圍內並不會受到溫度的影響，伸長量均為 40%左右；但 Sn-Pb 鐸料的延展性則隨溫度上升或應變率下降而變大，應變甚至可達到 100%。Shi 等人[30]由實驗結果得到溫度及應變率均會對 63Sn-37Pb 鐸料(塊材)的機械性質(楊氏模數、降伏應力和極限強度)造成影響，溫度愈高則楊氏模數愈小，應變率愈大則楊氏模數愈大，即 63Sn-37Pb 鐸料的楊氏模數為溫度及應變率之函數。

Chen 等人[31]將 Ni/Sn/Ni 的鐸點試片置於 200°C 的烤爐內烘烤後再進行拉伸測試，結果發現鐸點的破壞面會因時效時間的增加而由原先的鐸料破壞(Sn)轉換至界面上的 IMC(Ni_3Sn_4)破壞，其拉伸強度也因此下降。另外，Ni/Sn-0.7Cu/Ni 的接合試片也有破壞面轉移的現象發生，從原先的鐸料破壞經 120 小時等溫時效作用後，破壞將發生在 Cu_6Sn_5 層(位於鐸料與 Ni_3Sn_4 之間)，待時效作用達到 240 小時後，破壞面更會再度轉移至兩層 IMC 間的界面(Ni_3Sn_4 與 Cu_6Sn_5)，接合試片的拉伸強度也是呈現下降的趨勢。因此雖僅在純 Sn 內加入

0.7wt.%Cu，但卻將明顯改變銲點的機械性質，雖然其界面上會形成兩層 IMC 使得 IMC 的總厚度較厚，但 Ni/Sn-0.7Cu/Ni 銲點的拉伸強度卻仍會高於 Ni/Sn/Ni 銲點。

3.5.2 疲勞(fatigue)

由於電子元件與電路板間熱膨脹係數的不匹配，使得銲點在溫升與溫降的環境下承受熱疲勞負載(thermal fatigue loading)，而造成銲點產生熱應變導致最終的破壞。此種因熱疲勞而產生的應變被視為表面黏著式電子元件破壞的主因之一，了解銲料的低週次疲勞行為對於改善銲點長期的可靠度有相當大的助益。

熱疲勞實驗並不容易進行，主因為整個實驗的過程相當耗時且需要較特殊的儀器方可進行，熱循環烤爐的價錢並不便宜，實驗儀器的限制是熱疲勞實驗不易進行的原因之一。另外，由於銲料對溫度相當敏感，熱循環的過程將使得銲點的材料性質隨溫度而不斷變化，因此關於銲點熱疲勞方面的研究仍有許多值得努力的空間。

Coffin-Manson 模型是最廣為用於預測金屬材料低週次疲勞行為的關係式之一。以塑性應變幅度(plastic strain range)來表示與疲勞壽命(N_f)間的關係，如式(3.1)：

$$N_f^m \Delta \varepsilon_p = C \quad (3.1)$$

其中疲勞指數(fatigue exponent, m)和延性係數(material ductility coefficient, C)為常數。文獻[32,33]也指出銲料的低週次疲勞壽命可用 Coffin-Manson 關係式來預估。

由於熱疲勞實驗不易進行，因此 Shi 等人[33]藉由等溫機械疲勞測試(isothermal mechanical fatigue)取代熱循環疲勞測試，用以探討銲料在不同溫度/頻率下的低週次疲勞壽命。實驗結果顯示 63Sn-37Pb

在 25°C、1Hz 下相當符合 Coffin-Manson 的關係式，但疲勞壽命卻隨溫度與/頻率不同而變化。當溫度升高或頻率降低時，疲勞壽命將會逐漸下降，所以可知式(3.1)中的疲勞指數與延性係數為溫度及頻率的函數。因此先導入頻率修正係數(frequency modified coefficient ν^{k-1})來修正頻率對疲勞壽命的影響，藉由此係數的導入可將 Coffin-Manson 式重新表示成頻率修正後之 Coffin-Manson 關係式(frequency-modified Coffin-Manson relationship)，如式(3.2)，此式即可用來描述頻率對疲勞壽命的影響。

$$[N_f \nu^{(k-1)}]^m \Delta \varepsilon_p = C \quad (3.2)$$

其中 ν 為頻率， k 為頻率指數(frequency exponent)。又因為疲勞壽命也是溫度的函數，所以將式(3.2)的疲勞指數、延性係數與頻率指數利用多項式將其表示為溫度的函數，如此即可求得 63Sn-37Pb 在任意溫度/頻率下的疲勞壽命。此外，熱循環疲勞的過程往往會伴隨潛變的發生，特別是在熱循環過程中的駐留段(dwell region)，由於此段的溫度維持定值，所以鉅點的潛變行為將變得特別明顯，鉅點也因為承受潛變疲勞(creep-fatigue)而造成更短的疲勞壽命。熱疲勞導致的潛變破壞也會隨著測試環境的停駐時間(hold time)和頻率而有不同程度的影響。

3.5.3 應力鬆馳(stress relaxation)

應力與應變在彈性範圍內(低應力等級)呈線性關係，因此金屬材料的疲勞測試以負載控制或應變控制模式進行並無差別，但在高應力等級時，即低週次疲勞破壞，材料往往會有較大的塑性變形，因此疲勞壽命若用應力-疲勞壽命法(stress-life approach)表示，則無法顯示出材料塑性變形的影響，此時通常會改用應變-疲勞壽命法(strain-life

approach)來描述材料的低週次疲勞破壞。由文獻[32,33]可知銲點的破壞週次並不高(不超過 10000 週次)，因此以應變控制的疲勞試驗中若包括定位移的過程，則銲點將會有應力鬆馳的現象發生。

Mavoori 等人[34]利用狗骨頭試片(dog-bone shaped specimens)針對 Sn-3.5Ag 及 91Sn-9Zn 銲料進行拉伸(不同應變率下)、潛變和應力鬆馳試驗，並利用 Dorn 方程式和 Norton Power Law 對 Sn-3.5Ag 的實驗結果進行曲線嵌合。由於 Dorn 及 Norton Power Law 方程式的潛變率與應力間的關係僅和應力指數相關，因此兩組方程式所得到的應力指數會相同($n=11.3$)，而致動能 Q 則因 Dorn 的式中多了 $1/T$ 項，因此兩組方程式所得到的致動能有所差異，但是因為指數項中的 $1/T$ 項影響致動能的結果遠大於多出的 $1/T$ 項，因此兩者求得的致動能雖有差異但卻很小(Dorn=82.3KJ/mol, Norton=79.5 KJ/mol)。對於某些潛變實驗結果為了獲得合理的應力指數及致動能，則需適當地導入門檻應力 σ_t (threshold stress)或稱作摩擦應力(friction stress)，如式(3.3)：

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma - \sigma_t)^n e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.3)$$

至於應力鬆馳試驗(stress relaxation)的部份，25°C 下當 Sn-3.5Ag 及 91Sn-9Zn 的應變維持定值後，其應力均會在 120 秒內急遽地下降至非零的穩定值；而在 85°C 下 Sn-3.5Ag 及 91Sn-9Zn 則會先快速降到某一值後再逐漸地衰減至零。此外，由 25°C 下的應變控制疲勞試驗(strain-controlled fatigue test)結果可知，應變控制行程的持定時間(hold time)愈長則疲勞破壞週次愈低，但當持定時間超過 120 秒後，破壞週次不再繼續降低，這是因為由應力鬆馳試驗可知在 120 秒後，銲料所承受的應力會急遽下降。鬆馳時間(relaxation time)將隨溫度及持定應變(hold strain)的增加而減少。銲料應力鬆馳時的應力與時間的關係可利用對數衰減式(log decay law)得到，如式(3.4)：

$$\left(\frac{\sigma - \sigma_f}{\sigma_i - \sigma_f}\right) = A + B \ln t \quad (3.4)$$

其中 σ 為時間 t 所對應之應力， σ_i 為應力鬆馳實驗之初始應力， σ_f 為最後鬆馳應力(final relaxed value)， A 、 B 為常數。既然應力鬆馳是由高能量轉換至低能量態，因此可用 transformation kinetics type formulation 表示，一般可將其寫成廣義式(general form)，如式(3.5)：

$$\dot{\sigma} = A \sigma^n e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.5)$$

其中 $\dot{\sigma}$ 為應力鬆馳率、 A 為常數、 Q 為致動能。又 Mavoori 等人在 85°C 下得到 Sn-3.5Ag 應力鬆馳的實驗結果可分為兩個階段(劇降段及緩降段)，因此藉由導入門檻應力值 σ_t ，式(3.5)可寫成式(3.6)以得到更理想的曲線嵌合。

$$\dot{\sigma} = A(\sigma - \sigma_t)^n e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.6)$$

利用上式可得到 Sn-3.5Ag 的應力指數為 6，致動能為 33.5KJ/mole，門檻應力為 9.8MPa。另外可發現應力鬆馳實驗得到之應力指數及致動能均小於潛變實驗，主要是因為式(3.5)為簡化式，原始控制方程式(governing equation)中的某些變數也會受應力及溫度之影響，但因簡化後而造成誤差產生。

3.6 錒料的潛變特性

實際的電子產品在選擇無鉛錒料做為元件間的互連(interconnect)時，影響其應用的最重要因素即為熔點。Sn-3.5Ag 的熔點約為 221°C，比一般 63Sn-37Pb 的熔點 183°C 幾乎高出 40°C，Sn-3.5Ag 的高熔點將使得一般的電子產品在製造上變得較為困難(更高的迴焊溫度)且會增加所需的成本。但研究顯示在純 Sn 中加入 Ag 後，將可提升錒料的機械性質，包括更高的強度及抵抗潛變變形的能力[35]，因此 Sn-Ag 的高熔點也使其在高溫的應用上佔有很大的優勢，如汽車工業、航太工業以及對溫度敏感的電子產品等。有時在 Sn-Ag 錒料中加入適當與適量的添加物將可降低 Sn-Ag 錒料的熔點、增強其機械性質和改善潤溼性，例如 Joo 等人[36]由實驗證明在 Sn-3.5Ag 內添加 Cu 後將可增強其潛變阻抗。這些添加物通常包括 Cu、Ni、銻(Sb)、鉍(Bi)等，當然添加物的不同對於 Sn-Ag 錒料產生的影響也各不相同，甚致還可能導致錒點的特性變得更差。由於 Ag 的成本較高，倘若 Sn-Ag 錒料在適當加入添加物後仍能保持良好的性質，這對商用的電子產品來說將是節省成本的方法之一[37]。

一般電子產品在運作(operate)時，其處在的環境約介於-40°C~150°C之間，但由於錒料的熔點並不高，即使處於室溫(約 25°C)狀態下也仍超過其熔點的一半(絕對溫度)，因此若就黏彈性力學的觀點考量則必須考慮潛變效應。潛變是造成錒點變形和破壞最常見也最重要的機制，忽略潛變所產生的影響對於錒點可靠度的評估將有顯著的誤差，當然也就不足以表現出錒點在運作時的真正力學行為。

電子元件在往復運作的過程中，因為承受冷熱溫度的循環，而晶片與基板間熱膨脹係數的差異將使得錒點承受熱應力，此熱(剪)應力通常會以高溫潛變的型態作用於錒點上。此外，當錒點處於熱循環過

程的駐留段時亦會承受高溫潛變，因此可知銲點的可靠度取決其潛變特性，潛變阻抗(creep resistance)愈佳的銲點自然會有較長的壽命。Yang 等人[35]除了對 Sn-3.5Ag 塊材(bulk material)進行 25°C~180°C 的潛變實驗，實驗結果得到 Sn-3.5Ag 發生潛變所需克服之致動能為 12.17kcal/mole，此值遠小於由 Mohamed 求得在純 Sn 中發生自身擴散(self-diffusion)的致動能(22.35kcal/mole)。Yang 等人潛變實驗得到的應力指數和致動能，可將其用來驗證 Dorn 方程式的正確性，將 $\frac{kT}{DEb}$ 與 $\frac{\sigma}{E}$ 間的關係描繪於雙對數座標上，發現在不同溫度下的實驗結果均可得到線性的關係，所以證明 Dorn 方程式適用於 Yang 等人的實驗結果。Song 等人[38]也以 lap shear 的方式進行銲點的潛變測試，銲點迴焊後的厚度控制在 160 μ m，銲點所受的剪應力為負載除上銲料與基板的接觸面積，剪應變為銲點的相對位移除上厚度。潛變實驗結果若以 Dorn 方程式進行曲線嵌合，將可觀察到溫度決定之應力指數(temperature-dependence stress exponent)在高應力等級時會有異常(anamolous)的現象產生。此異常現象為銲料的應力指數都大於 7，且當溫度由 95°C 降至 60°C 時，應力指數更會急劇變大。歸究此種異常的主因為選用的銲料均為富錫銲料(Sn-rich)，銲料的潛變行為主要受到 Sn 本身特性所支配，因此銲料在高、低應力等級時均會呈現兩段式應力指數的趨勢，並且在高應力等級時會有異常大的應力指數產生。

Guo 等人[37]指出 Sn-4Ag-0.5Cu 在低應力等級時有較大的應力指數，但在高應力等級時卻有較小的應力指數，此種應力指數的轉換說明了 Sn-4Ag-0.5Cu 存在著門檻應力(threshold stress)。比較 Sn-3.5Ag 和 Sn-4Ag-0.5Cu 兩者的潛變行為發現在 25°C 或 85°C 時，兩者的穩態潛變率約略相同，但 Sn-4Ag-0.5Cu 所承受的外加應力等級由低至高

時會有應力指數轉換的現象發生。而鉛料的潛變行為在達到第三段潛變時，往往會在短時間內造成鉛料破壞，因此也可藉由判別鉛料在到達第三段潛變所產生的變形來比較其潛變阻抗的優劣。Sn-4Ag-0.5Cu 在室溫(25°C)下達到第三段潛變時可承受的應變較 Sn-3.5Ag 大；然而在 85°C 時，卻是 Sn-3.5Ag 可承受較大的應變，此即說明在 25°C 及 85°C 下，Sn-4Ag-0.5Cu 與 Sn-3.5Ag 分別可容忍較大的變形，也間接證明在 25°C 時 Sn-4Ag-0.5Cu 有較佳的潛變阻抗，但在 85°C 時卻是 Sn-3.5Ag 有較佳的潛變阻抗。Guo 等人還指出在 Sn-Ag 鉛料內若添加少許的 Cu 將可降低 Sn-Ag 鉛料的熔點和改善其潤溼性，而在 Sn-Ag 鉛料中添加 Cu 或 Ni 更可使其機械性質獲得改善，主要原因為在鉛料內部形成額外的 IMC。

散佈強化合金(dispersion-hardened alloy)的應力指數($n \geq 7$)通常高於固溶合金(3~7)、且會有較大的初期潛變(primary creep)以及需要較長的時間達到穩態。對 Sn-3.5Ag 而言，因為 Ag 於 Sn 中的溶解度相當有限(<0.04wt%)，所以大部份的 Ag 會以 Ag₃Sn 的 IMC 存在 Sn 基材中，因此可將其視為散佈強化合金。散佈細微(finely distributed)的 Ag₃Sn 往往可扮演阻礙差排滑移和爬升(dislocation glide and climb)的角色，而使得 Sn-3.5Ag 較能抵抗潛變產生的變形[35]。傳統的金屬差排運動模型有時無法解釋析出強化合金(precipitation strengthened alloy)在潛變實驗中所得到的極大應力指數(甚至達到 40)與不符實際的致動能，因此藉由導入潛變強度增量 σ_{th} (creep strength increment)[39]將有助於實驗數據的分析，實驗顯示潛變強度增量會與散佈粒子的體積比、尺寸及外形有關。此潛變強度增量的概念就類似 Guo 等人[37]提出的門檻應力。Wiese 等人[39]求得 Sn-Ag-Cu 塊材的致動能為 38.7KJ/mol，而覆晶鉛點求得的致動能為 83.1KJ/mol，此種差異可

能是因為使用的嵌合函數隱含了抗潛變強度增量。Wiese 等人引用 Cadek 提出的致動能修正式(corrected activation energy, Q')，即致動能在經溫度決定之楊氏模數和潛變強度增量修正後(dE/dT , $d\sigma_{th}/dT$ 均 <0)可得到修正後致動能 Q' 。由修正後致動能的公式可知若潛變強度增量愈大則應力指數愈大，又應力指數愈大所以得到愈大的(修正後)致動能。由於 Wiese 等人求得 Sn-Ag-Cu 鉛點的應力指數大於 Sn-Ag-Cu 塊材，所以鉛點自然有較大的致動能。



3.7 鐸料塊材(bulk material)與鐸點(solder joint)之差異

雖然已有諸多文獻提及鐸料的潛變性質，但大多為利用塊材試片得到的實驗數據。文獻[39-41]顯示塊材與鐸點的性質截然不同，因此利用鐸料塊材的實驗結果套用在鐸點上的做法受到質疑，兩者間的關係目前也無定論。縱然理論上塊材試片得到的實驗結果適用於不同尺寸的鐸點，因此若做為軟體模擬時的輸入值(input)相當方便，但實際上鐸點的性質卻深受尺寸效應的影響。由鐸料塊材與鐸點試片求得的材料性質有時甚至會差了幾個等級，因此若利用塊材結果做為輸入值來模擬鐸點的特性，則產生的誤差可想而知，所以唯有採用最接近真實狀況的試片，經實驗後方可得到精確的鐸點性質。

Wiese 等人[39]指出 Sn-Ag-Cu 覆晶鐸點試片求得的穩態潛變率遠小於由塊材試片得到的穩態潛變率，造成覆晶鐸點潛變阻抗大幅提升的原因也許是因為 Sn 基材中的 η -Cu₆Sn₅ 微細析出物將成為差排移動時的阻礙，因此其潛變阻抗明顯提升。Raeder 等人[41]得到在相同應力等級下，鐸點試片的穩態潛變率遠小於塊材試片。Pang 等人[42]分別利用鐸點試片及塊材試片探討 Sn-Ag-Cu 的機械性質，發現可利用 von Mises 關係式來轉換鐸點(剪力)及塊材(拉力)間的應力、降伏應力和極限強度(UTS)。Schubert 等人[40]在每個溫度下求得的穩態潛變率與 Darveaux[43]的結果都相差 0.5~1 個等級(order)左右，造成此項差異的主因為微結構的不同，且此種差異對 Sn-3.5Ag 的影響較 Sn-Pb 來得明顯，其他影響因素還包括負載條件不同(拉力/剪力)及試片型態不同(塊材/鐸點)也會造成結果有所差異。

鐸點和鐸料塊材即使組成成份完全相同，但二者的機械性質卻未必會一樣，主要原因可歸納如下：

(1) 鐸點的組成除了鐸料(錫球)外，尚包括基板、表面處理及助焊劑

等。鐳點的基板表面處理 Ni/Au，在迴焊的過程中會溶到鐳料內部而使得鐳料的成份產生改變，此外，鐳料與表面處理間更會因為界面反應而形成 IMC 層。界面 IMC 層會對鐳點的機械性質有很大的影響，但塊材試片僅為鐳料本身，因此並無界面處當然也就不會有界面 IMC 層的問題。

(2) 真實鐳點的晶粒尺寸將受到迴焊過程的影響，所以會和塊材的晶粒尺寸不同。鐳點形成時的冷卻速率大於塊材，通常有較多且緻密的析出相，Kim 等人[44]指出冷卻速率將會對鐳料的微結構及拉伸性質產生影響，因此鐳點與塊材的潛變特性也會有所差異。

(3) 幾何外形及邊界條件也可能會影響鐳點與塊材的潛變行為。真實鐳點的兩端有基板限制住而塊材則無，且鐳點的幾何外形為不均勻分佈(non-uniform)。

由不同的實驗結果可知鐳料塊材與鐳點的性質差異甚大，造成此種差異的原因如先前所述，因此如何將不同方式測得的鐳點或鐳料塊材實驗結果相互做比較，目前仍是有待解決的問題。