

Sn-xAg-0.7Cu 無鉛錫料高溫疲勞特性研究

The Low Cycle Fatigue Characteristics of Sn-xAg-0.7Cu

Lead-Free Solder Joint at High Temperature

李昭慶¹ 李驊登^{1*} 黃國禎¹ 汪晨暉¹

Z.C. Lee H.T. Lee^{*} K.C. Huang C.H. Wang

¹國立成功大學機械系

*通訊 : htleee@mail.ncku.edu.tw

摘要

本研究目的在於探討 Sn-Ag-Cu 無鉛錫料中 Ag 含量(0~3 wt.%)對微結構及不同溫度條件下(25、80、120°C)疲勞性質，評估錫料低週疲勞之可靠度表現。研究結果顯示 Sn-xAg-0.7Cu 之微結構，主要是由 Ag₃Sn、Cu₆Sn₅ 與 β-Sn 所組成之網狀共晶組織，隨著 Ag 含量增加，Ag₃Sn 析出越密集，微硬度也因而隨之增高。在 Sn-Cu 二元錫料加入 Ag 元素亦可有效降低固相點，添加量增至 0.5 wt.% 可使 Sn-0.7Cu 之固相點 228.8 °C 下降為 218.5 °C。高溫低週疲勞測試中，錫料隨 Ag 之添加而塑性位移量減小，疲勞壽命增加。測試溫度 80、120°C 時，受到潛變之影響，所有錫料破壞模式由介面破壞、混合破壞轉變為錫料內部破壞，錫點抗疲勞性質下降，疲勞壽命降低。綜合錫料固液區間、微結構、疲勞壽命評估，Sn-xAg-0.7Cu 以添加 1.5wt.%Ag 時擁有最佳之性質。

關鍵詞：無鉛錫料、Ag 含量、低週疲勞測試、Sn-Ag-Cu

Abstract

This research is aimed to investigate the effect of Ag content (0~3 Wt.%) on the pasty range and microstructure of Sn-Ag-Cu lead-free solder. The Low-cycle fatigue properties of the solder joints at different temperature conditions (25, 80, 120°C) were evaluated. Experimental results show that when Sn-0.7Cu alloy is added Ag, the solidus point will decrease. The microstructure of Sn-xAg-0.7Cu alloys consists of plate-like Ag₃Sn intermetallic compounds, together with the copper present as rod-like Cu₆Sn₅ within a β-Sn matrix for all alloys. The increase in silver content may enhance the hardness of the solder alloy as a result of an increase in volume fraction of Ag₃Sn intermetallics. Shear strength of the solder joints is increased with higher Ag additions. In the different temperature conditions, Fatigue life of the solder joint approximately increases with greater Ag additions. The reason is the plastic displacement of the solder joint decreases with higher Ag additions, and the lesser plastic displacement the better fatigue life. In this research, the fracture mode of all the alloys are solder fracture mode at 80°C and 120°C. Because the alloys have influences on creep behavior which decrease the fatigue properties of solder joints. With compare of pasty range, microstructure and fatigue life of Sn-xAg-0.7Cu solder. The solder contains 1.5 Wt.% Silver has better behaviors.

Keywords : Lead-free solder、Ag content、Low-cycle fatigue test、Sn-Ag-Cu

1. 前言

以往 Sn-Pb 合金，因為其價格低廉、抗腐蝕性強、共晶溫度低(183°C)等優點，被廣泛應用在電子元件與印刷電路板的組裝製程中，但由於 Pb 具有毒性，對人體健康有極大的威脅；1999 年 50 多家電子製造商、供應商、政府代表與學術機構等成立「NEMI Lead Free-Readiness Task Force」，致力於研究無鉛電子產品的材料與製程。日本 1998 年頒佈實施廢物回收法，規定電子產品要減少鉛的使用量並加強產品的回收；消費電子產品廠商已於 2001 年全面使用無鉛錫料；並在 2005 年以後全面禁用鉛的使用⁽¹⁾。

Sn-Ag-Cu (SAC)系列為目前替代 Sn-Pb 錫料接受度最高的合金之一，其中以 Sn-3.0Ag-0.5Cu

應用最廣泛，其優良的抗拉強度、耐衝擊性和抗疲勞性，可以應用於溫度較高以及嚴苛機械性質的環境。廣義而言，Ag 含量低於 2 wt.% 稱為低 Ag 錒料，一般 SAC 錒料 Ag 含量必須維持在 3~4 wt.%，強化方式主要是利用金屬間化合物 Ag_3Sn 所產生之散佈強化(Dispersion hardening)。Ag 含量的降低，伴隨著不利的影響⁽²⁾⁽³⁾，然而低 Ag 錒料具有優良的抗時效性質以及在落地實驗中擁有優異的表現。文獻⁽⁴⁾指出，Sn-1.0Ag-0.5Cu (SAC105)在掉落試驗(drop test)中，相較於 Sn-4.0Ag-0.5Cu (SAC405)和 Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305)有較高的柔順性(Compliance)與較好的分散塑性能力(Plastic energy dissipation ability)，使得 SAC105 產生破壞的機率較低，且產生破壞之裂紋皆形成在錒錒球內，而非錒錒球與基板的界面，整體而言，低 Ag 錒料在掉落實驗表現優異，適合應用於輕薄的電子產品。文獻⁽⁵⁾中亦指出 IMC 的成核點數量與 Ag 含量的多寡有關。Ag 含量越低，IMC 的成核點越少，造成時效中 IMC 成長緩慢，合金抗時效性質強。

本文主要利用不同的測試溫度(25、80、120°C)量測 Sn-xAg-0.7Cu (x=0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0) 錒料之錒點疲勞性質，藉此探討不同溫度下，Ag 含量對於錒點疲勞性質的影響，並以研究結果提供低 Ag 無鉛錒料領域的開發做為參考。為方便描述，本研究選用之合金之代號與成份對照如表一所示。

Table 1 : Chemical composition of solders(wt.%)

錒料	代號	調配成份(wt.%)		
		Sn	Ag	Cu
Sn-3.0Ag-0.7Cu	SAC307	96.3	3.0	0.7
Sn-2.0Ag-0.7Cu	SAC207	97.3	2.0	0.7
Sn-1.5Ag-0.7Cu	SAC157	97.8	1.5	0.7
Sn-1.0Ag-0.7Cu	SAC107	98.3	1.0	0.7
Sn-0.5Ag-0.7Cu	SAC057	98.8	0.5	0.7
Sn-0.7Cu	SC07	99.3	-	0.7

2. 實驗方法

本研究 Sn-xAg-Cu 合金為自行熔煉，為了解合金在熔煉後的成份比例，利用 EDX(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)針對錒料塊剖面來進行半定量之分析。所使用之機台為高解析場發射掃描式電子顯微鏡(Ultrahigh Resolution Scanning Electron Microscope, Zeiss)，其分析結果用 ICP(Inductively Coupled Plasma)進行準確性檢測。錒料微結構主要利用深腐蝕做進行結構觀察，探討 Ag 含量的改變對於散佈強化組織、界面化合物、析出物的成份等之影響。微硬度根據 ASTM E384-11 規範，定義每個測量點距離，使用儀器 Akashi MVK-H11，荷重 10g，以 Vickers 微硬度之方式量測。低週疲勞試驗使用不同的環境溫度(25、80、120°C)，探討錒料之疲勞性質，使用日本 Shimadzu AG-I 微負荷材料試驗機。儀器所配備的最大荷重(load cell)為 5 kN，荷重精度± 0.5 %以內。溫度控制方面，利用加熱箱對整體模具和試件進行升溫，待整體試件均溫後再行實驗。

3. 實驗結果與討論

3.1 Ag 添加對 Sn-0.7Cu 錒料固液區間之影響

一般無鉛錒料的熔點並不是單一的溫度，而是一個溫度範圍，稱為固液區間(Pasty range)。而錒錒的研究與開發的適用性，決定於其之固液區間。因為錒接之溫度必須高於固相點約 30°C 為最佳，若固液區間太大，會影響錒接溫度之訂定以及錒後品質。而在製作錒點試件過程中，若預熱溫度接近固液區間時，可能在預熱中就產生相變態或局部融熔的情形，對後續錒接造成不良影響，因此分析其 DSC 的結果，為錒接溫度之重要依據。

由圖一可知，當 Ag 添加至 SC07 合金，DSC 曲線產生兩個坡峰(Peak)，且隨著 Ag 含量的增加，兩個坡峰產生合併，固液區間因此減小。比對 Sn-Ag-Cu 三元相圖二(a)可知，Sn-Ag-Cu 合金在第一個峰值的反應為： $Ag_3Sn \rightarrow L$ ，第二個峰值為： $\beta-Sn+Cu_6Sn_5 \rightarrow L$ 。因此沒有 Ag_3Sn 的 SC07 合金只有一個坡峰，而添加 Ag 後，會有 Ag_3Sn 參與反應，而產生兩個坡峰。當 Ag 添加量越多時， Ag_3Sn 的析出物變多，需吸收更多的能量才能變成液相，造成第一個坡峰之峰值提升。

最後當 Ag 含量提升至 3wt.%時(SAC307)，合金的含量接近三元共晶點， Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 $\beta-Sn$ 三者變相的反應會幾乎同時發生，造成波峰只有一個。

一般定義合金之固相點(Solidus point)為 DSC 曲線在升溫時，產生波峰(既斜率開始改變)的溫度，如圖一的 A 點；液相點(Liquidus point)為波峰末端的(斜率為零)溫度，如圖一的 B 點。本研究合金固、液相點之關係如圖二，並由圖可知，SC07 之固液區間為 4°C，為所有合金裡最小的固液區間。當 SC07 加入 Ag 元素後，區間會突然增大，SAC057 固液區間是 13°C，為區間最大之合金，而後合金隨著 Ag 添加，固液區間降低。平均添加 Ag 含量 0.5wt.%，固液區間會因此減少 2°C。

固液區間之不同亦可由合金在三元相圖上之位置來解釋，由圖二可知，本研究之 Ag 含量越少時，合金在三元相圖中離共晶點的位置就越遠，固液區間就會越大。而 SC07 固液區間最小的原因，為 Cu 含量在 0.7 wt.%時接近 Sn-Cu 二元相圖的共晶點，如圖二(b)，因此固液區間縮小。當固液區間縮小，可以增加合金之可銲性，並減少在銲接過程中因為部份融熔產生的空孔等缺陷。本研究經由 DSC 曲線觀察，SC07 和 SAC307 合金固液區間最小，其他合金隨著 Ag 含量之減少，固液區間增大，而 SAC057 合金固液區間為最大，銲接性最差。

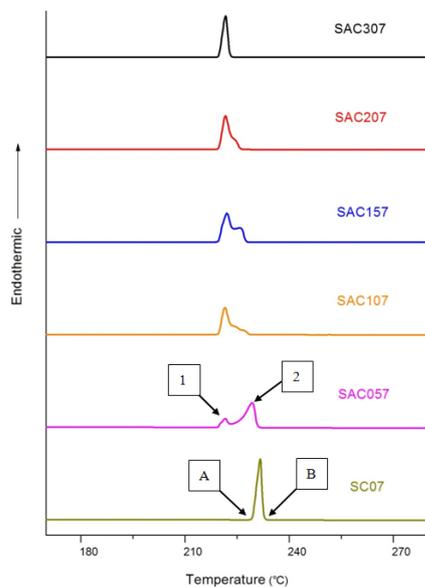


Fig.1 : Relationship between Endothermic and Temperature(°C) of SAC solders with DSC

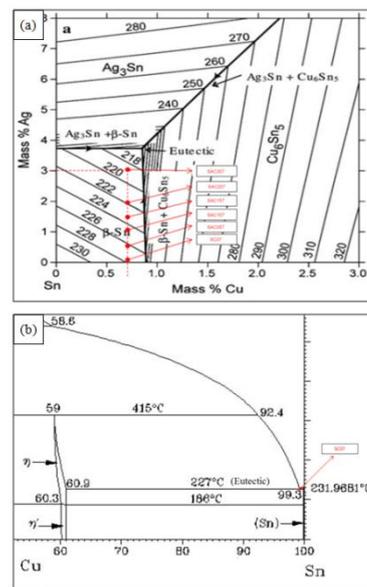


Fig. 2 : (a) Ternary phase diagram of Sn-Ag-Cu (b) Binary diagram of Sn-Cu

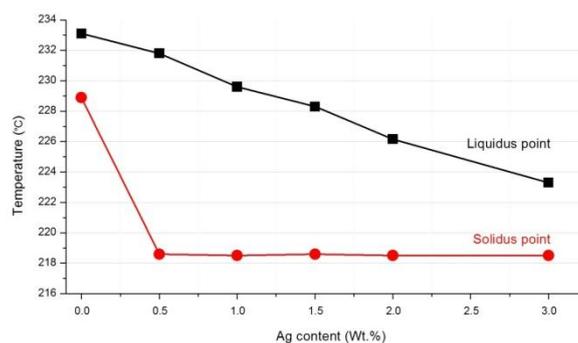


Fig. 3 : Relationship between Solidus-Liquidus temperature range and Ag content of SAC solders

3.2 Ag 添加對 Sn-0.7Cu 銲料微結構之影響

Sn-Ag-Cu 合金在凝固過程中，會先初晶 $\beta-Sn$ 枝晶(Dendrites)，並隨著溫度降低在枝晶間晶出 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 金屬間化合物(Intermetallic particles)。因此 Sn-Ag-Cu 合金結構是以 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 環繞 $\beta-Sn$ 所形成的網狀共晶組織⁽⁶⁾。合金主要目的為利用金屬間化合物在 $\beta-Sn$ 枝晶間密集細小的析出，對基地形成散佈強化之效果⁽⁷⁾。而 Sn-Ag-Cu 系列較 Sn-Ag 合金可靠性佳的原因，除了添加微量 Cu 使得熔點降低增加可銲性，另一方面 Cu 元素形成之金屬間化合物 Cu_6Sn_5 均勻散佈在的強化相 Ag_3Sn 中，亦增強其散佈強化的效果。

本研究將錫料澆鑄為 20*15*5 mm 之錫料塊，剖開觀察心部形貌如圖四，並由圖可知 SAC307 合金具有散佈面積最大且最緻密的金屬間化合物析出，在 200 倍光學顯微鏡下，可以觀察到析出物幾乎為板狀 Ag_3Sn 以及細小的 Cu_6Sn_5 所組成，其中 Cu_6Sn_5 散佈在 Ag_3Sn 中需以深腐蝕才能分辨形貌。

SAC207 合金較 SAC307 之 Ag 含量少了 1 wt.%，但其析出物散佈情況已明顯稀疏。整體而言，隨著 Ag 含量的降低，網狀組織會逐漸瓦解，析出物的密集度也逐漸降低，SAC057 為析出物最稀疏之合金。造成上述之原因，可由文獻⁽⁵⁾說明之，當 Ag 含量降低時，合金在凝固過程的成核點減少，造成過冷度提升， $\beta-Sn$ 枝晶因此而粗大，另一方面 Ag 含量之減少亦使得析出物 (Ag_3Sn) 的原料減少，而減少析出。SC07 合金的析出相密集的原因與 SAC307 相似，因為 SC07 之成份接近 Sn-Cu 二元共晶點⁽⁸⁾，造成 Cu_6Sn_5 均勻且密集的散佈於基底。綜合上述，Ag 含量降低會使 Sn-Ag-Cu 合金之強化相稀疏，但當合金為 SC07 時，因為接近共晶點，強化相變為密集散佈。

為了瞭解析出物的 3D 形貌，將試件深腐蝕後，利用電子顯微鏡進行表面觀察，並以 EDX 分析化合物成份。本研究的合金分為 Sn-Ag-Cu 三元合金以及 Sn-Cu 二元合金兩種形式，並由相圖可知 Sn-Ag-Cu 三元合金系列以 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 和 $\beta-Sn$ 三種相為主，SAC157 形貌如圖五所示，其中 Ag_3Sn 為板狀、 Cu_6Sn_5 為柱狀，並在合金內部扮演散佈強化的角色；SC07 錫料為 Sn-Cu 二元合金，且成份接近二元共晶點，其析出強化相為 Cu_6Sn_5 。比較圖五與圖六可知，SC07 合金之 Cu_6Sn_5 之散佈情況較 Sn-Ag-Cu 系列密集，且形貌也有所差異，前者為細小條狀後者為柱狀結構。SAC307 合金因為其成份接近三元共晶點，形貌以密集的板狀 Ag_3Sn 為主，且 Cu_6Sn_5 以細小針狀之形貌夾雜在板狀 Ag_3Sn 之間；SAC207 合金因其 Ag 含量的降低，偏離三元共晶點，板狀 Ag_3Sn 之分佈開始稀疏，SAC057 為金屬間化合物最稀疏之合金。

綜合上述，無論 Ag 含量之多寡， Ag_3Sn 之形貌皆為板狀，且 Cu_6Sn_5 與 Ag_3Sn 會密集分佈在錫料基底中，造成合金之強化。當 Ag 含量越低時， Ag_3Sn 的分佈越稀疏；當 Ag 含量降至零時， Cu_6Sn_5 為從柱狀變為細小條狀，並且密集分佈在錫料中。

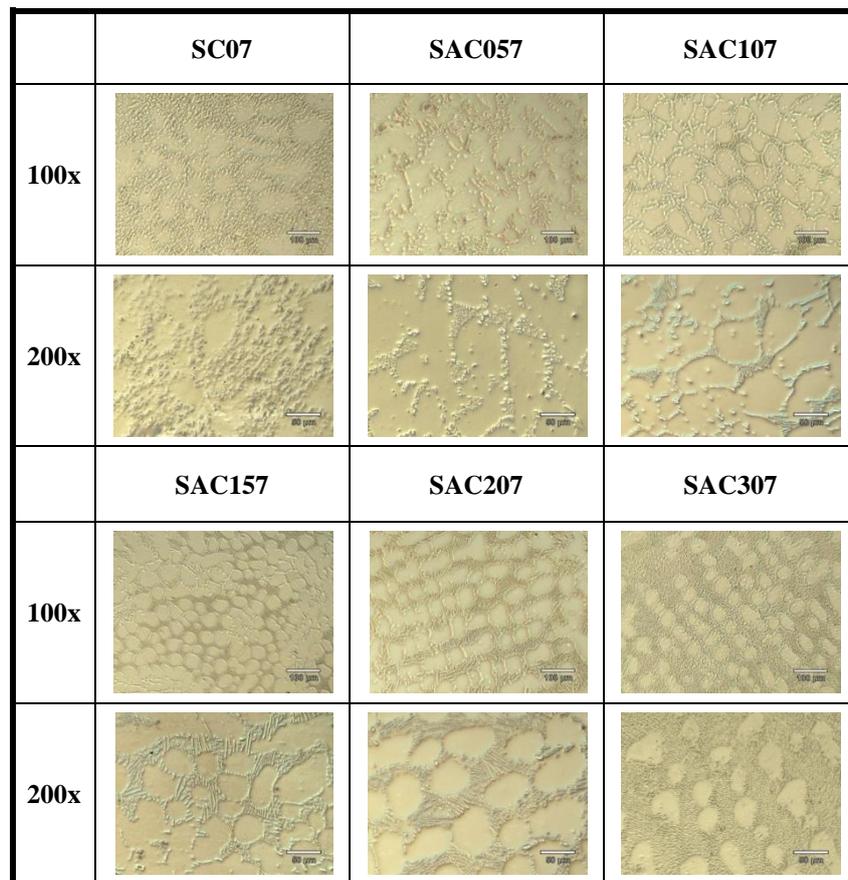


Fig. 4 : OM micrographs showing as-cast microstructures of SAC solders

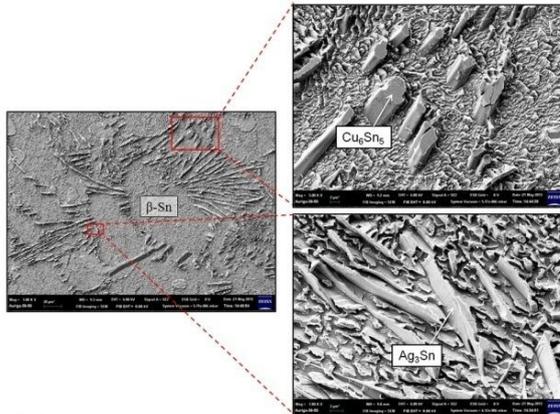


Fig. 5 : SEM image of SAC157 solder

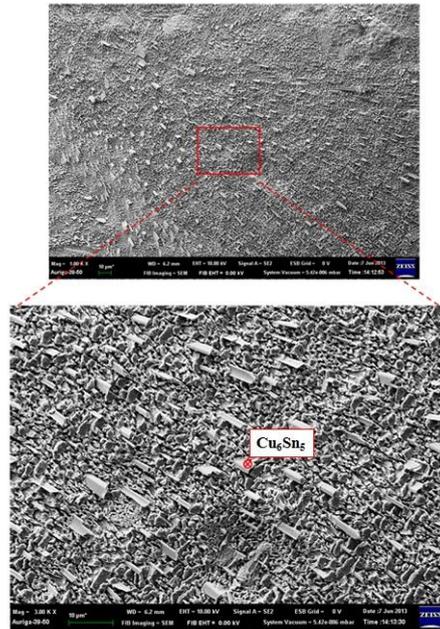


Fig. 6 : SEM image of SC07 solder

3.3 界面 IMC 層之形貌觀察

當熔融的錫料與 Cu 基板接合時，錫料會使得基板上 Cu 原子溶入液態的錫料中，之後再以液態型式擴散至錫料與 Cu 基板之接合面並與 Sn 反應生成形貌較不固定的扇貝狀(Scallop-like)或波浪狀(Wavy-like)的 Cu_6Sn_5 金屬間化合物，界面 IMC 層首先形成在 Sn/Cu 的界面上，而後由 Sn 向 Cu 方向擴散，而後續的界面 IMC 層生長則是由 Sn 原子擴散經過原先的 Cu_6Sn_5 ，與 Cu 原子反應生成新的 Cu_6Sn_5 ，當 IMC 層越來越厚，阻斷 (Pinch off) Sn 的擴散通道(Grooves)，造成 Cu_6Sn_5 和銅基板間之 Cu 濃度提升、Sn 濃度下降，因此產生第二種相 $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ ，此即為第二層 IMC 界面層。由電子顯微鏡觀察， $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ 在 IMC 層中呈現較深的顏色，且具有 Kirkendall void 等缺陷，為 IMC 層最脆弱的地方。為了瞭解不同 Ag 含量對 IMC 層的影響，本研究對錫點剖面，進行 IMC 層之厚度與形貌的觀察，以模擬實際銲後的情況。

圖七為 SAC307 之 IMC 層成份分析，由分析結果可知，IMC 層成份為 Cu_6Sn_5 ，而其他合金 IMC 層形貌之比較如圖八。當 Ag 含量越低，IMC 厚度就越薄，且每種合金皆具扇貝狀形貌。本研究之錫點皆未經過高溫熱儲存(Solid-state aging)，IMC 層厚度比較薄，Sn 容易擴散進入 IMC 層與 Cu 基板間形成 Cu_6Sn_5 ，因此沒有第二層 $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$ 的存在，其結果也與文獻相符。

本研究量測 IMC 層的方式，首先利用 SEM 將 IMC 層放大 2000 倍，並拍下 5 張相片，再用 Image-J 軟體對 IMC 層進行量測，量測方式為 IMC 層截面積/量測長度，如圖九(a)。最後將各錫料所得到的 5 個數據做平均以得到 IMC 層厚度。

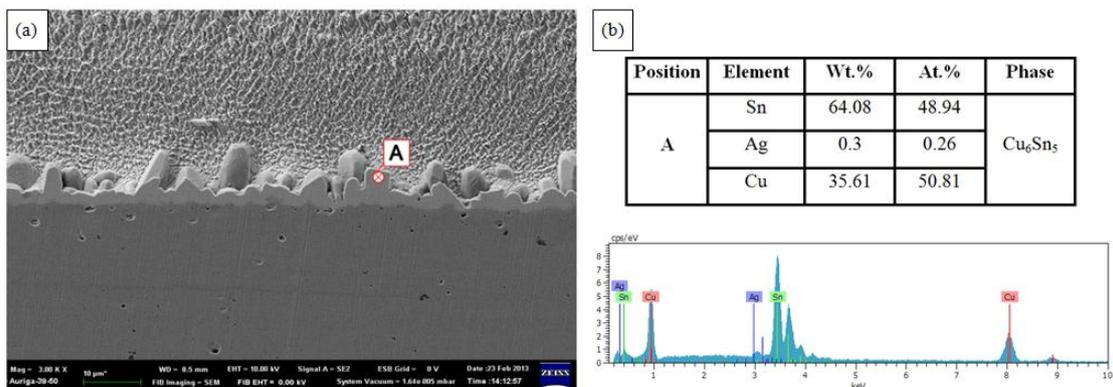


Fig. 7 : Microstructure of SAC307 solder joint and compositional analysis of A point
(a) SEM image, and (b) EDX analysis results.

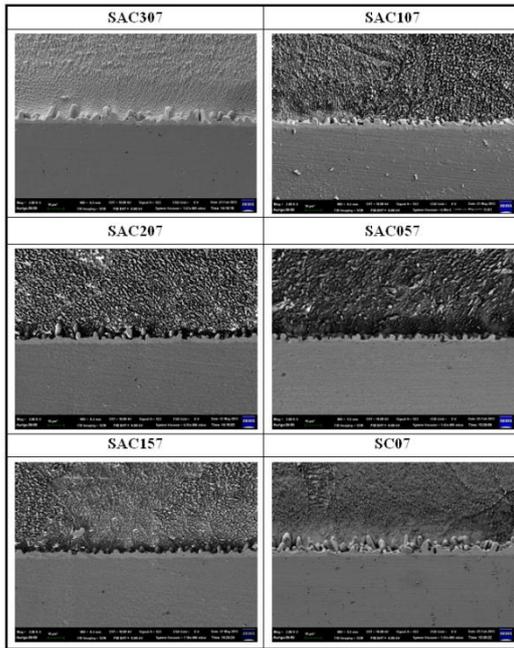


Fig. 8 : IMC layer in as-soldered Sn-xAg-0.7Cu solder joints

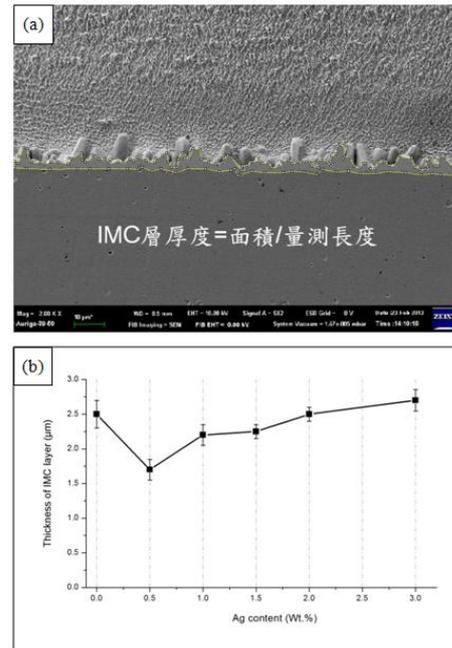


Fig. 9 : Mean thickness of IMC layer in SAC solder joints (a) Image-J, and (b) as function of Ag content

圖九(b)為不同錒料之 IMC 厚度量測結果，由圖可知，隨著 Ag 含量的減少，IMC 的厚度會隨之下降。這是由於錒料內 Ag 原子濃度降低， Cu_6Sn_5 的成核點減少、過冷度提升，造成錒接中 IMC 成長速率變慢，而抑制其成長。SC07 的厚度提升則與合金之界面擴散係數(Interdiffusion coefficient, cm^2/s)有關，根據文獻 Sn-Ag-Cu 三元合金在固化過程中， Ag_3Sn 的形成會降低 Cu_6Sn_5 的成長速率，進而降低 IMC 層厚度，而 SC07 合金沒有 Ag_3Sn 的形成，IMC 厚度因此有所提昇。

綜合前述，IMC 層厚度會隨著 Ag 含量的減少而呈變薄，當 Ag 含量為零時，合金中沒有 Ag_3Sn 的生成，IMC 厚度變厚。在機械性質方面，較厚的 IMC 層可能會帶來負面的影響。因此，針對機械性質與 IMC 厚度之關係將在後續之機械性質測試中做討論。

3.4 溫度改變與添加 Ag 對 Sn-0.7Cu 錒料低週疲勞性質之影響

隨著電子元件裡熱膨脹係數不同，錒點不但會承受反覆的應力作用，同時亦受到環境溫度影響。舉凡電子元件在不同的使用狀況，會有不一樣的工作溫度，一般電腦內部工作溫度為 30~80°C，汽車內部電子零件工作溫度最高為 120°C，航空機械則為 -55~95°C。綜合台灣環境與一般生活中電子零件的使用溫度，本實驗規畫疲勞實驗溫度為 25、80、120°C，對不同錒料合金之單點搭接試件進行疲勞性質探討。

圖十為 SC07 合金經不同環境溫度在頻率為 0.08Hz、錒點間距 0.5mm，固定位移量 $\pm 0.025\text{mm}$ 條件下，第十週期所呈現之 hysteresis loop 曲線圖，由圖中可以觀察隨著溫度的增加，錒點之最大荷重值逐漸下降且塑性應變也逐漸增加。當溫度升至 80°C，負載範圍變化不大，顯示 80°C 對其軟化效果有限，而溫度升至 120°C 時，材料的負載範圍才明顯降低。由 Sn-Cu 二元相圖可知，SC07 在 120°C 時不會有相變態產生，因此造成上述原因可能在疲勞實驗中溫度 120°C 較 80°C，有更足夠的能量使差排回復，並使合金軟化。

疲勞壽命隨著溫度升高而下降是由於在室溫時，材料的強度主要是依靠晶界間的能量來維持。但高溫時，晶粒間容易滑移，靠晶界維持強度的合金會因為潛變的影響，產生可靠度下降的問題。在本研究規畫之測試溫度，皆為合金 0.6 熔點以上之溫度，雖然錒料軟化增加破壞韌性，但卻受到潛變的影響，且溫度越高疲勞壽命越低，研究結果與 Pang 等人⁽⁹⁾指出溫度升高會減少錒點的疲勞壽命結果相符。

SAC057 為添加約 0.5 Wt.% Ag 至 SC07 錒料中之合金，其錒點在第十週期下之 hysteresis loop 曲線圖(圖十一)中可以觀察到，經高溫後錒料有軟化現象，但是其負載改變量於溫度 25°C 和 80°C 時並無太大的改變，顯示 80°C 對 SAC057 之軟化有限，而當溫度達到 120°C 時，對錒料的負載範圍才有降低的趨勢，其上述結果與 SC07 相同。

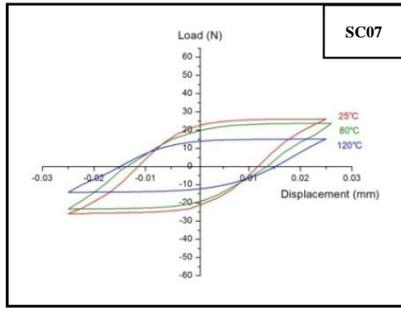


Fig. 10 : Hysteresis loop of SC07 at different temperatures

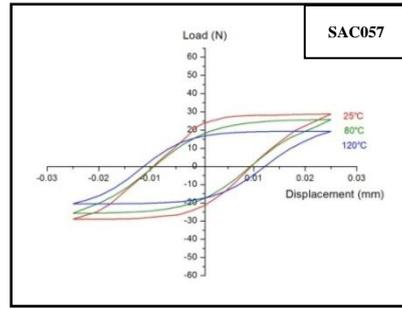


Fig. 11 : Hysteresis loop of SAC057 at different temperatures

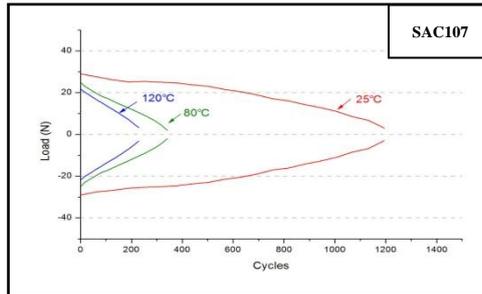


Fig. 12 : The relationship between Load and Cycles of SAC107 solder at different temperatures

圖十二為 SAC107 之荷重與週期關係圖，當添加 1wt.% Ag 至 SC07 錫料後，不同於 SC07 與 SAC057，在溫度 25°C、週期 200~600 時，SAC107 荷重與週期圖之斜率變平緩，隨著週期數的增加荷重不會明顯下降，疲勞產生的裂紋會在錫料內穩定傳播，使得錫點疲勞壽命增加。

比較 SC07、SAC057、SAC107 三種合金 hysteresis loop 與荷重週期關係圖可知，添加 Ag 可以有效提升 SC07 在 120°C 的負載範圍，從 SC07 的負載範圍 ± 14 N 提升至 ± 20 N，但在溫度 80°C 時效果並不明顯。推測其原因為 Ag_3Sn 在 $\beta\text{-Sn}$ 枝晶間析出，阻擋高溫產生的晶界滑移現象，當 Ag 含量提高， Ag_3Sn 析出量就會越多，並強化高溫時之抗剪切能力。而溫度 80°C 對上述錫料而言，不會造成嚴重軟化效果，錫料本身強度夠高， Ag_3Sn 強化的效果不明顯。

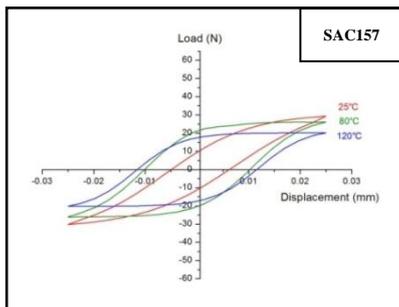


Fig. 13 : Hysteresis loop of SAC157 at different temperatures

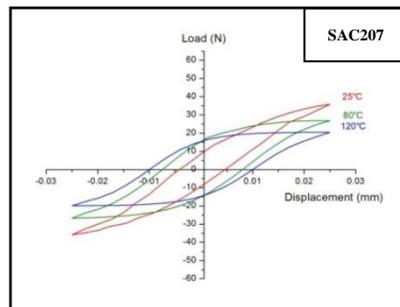


Fig. 14 : Hysteresis loop of SAC207 at different temperatures

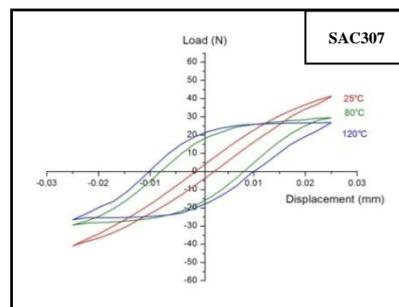


Fig. 15 : Hysteresis loop of SAC307 at different temperatures

比較圖十三與圖十四，SAC157 和 SAC207 在溫度 25°C 時，疲勞壽命相較 SAC107 顯得更長。SAC207 在溫度 80°C 時，hysteresis loop 的負載範圍明顯降低，代表溫度對 SAC207 之影響較大，材料在升溫後抗剪切性質容易降低。原因為 SAC207 之合金成份接近共晶點， β -Sn 枝晶會比較細小， Ag_3Sn 的密度也會提升。當溫度升高後，枝晶間晶界受影響容易滑移，造成抗剪切性質下降。

SAC307 為所有合金中，負載範圍最大、塑性變形量最小的合金。以 hysteresis loop 而言，SAC307 在溫度 25、80 和 120°C 時，負載範圍分別為 ± 42 、 ± 30 和 ± 26 N，代表溫度升高對 SAC307 合金強度造成嚴重影響，合金在 80°C 已被充分軟化，因此在 120°C 時合金軟化效果降低。

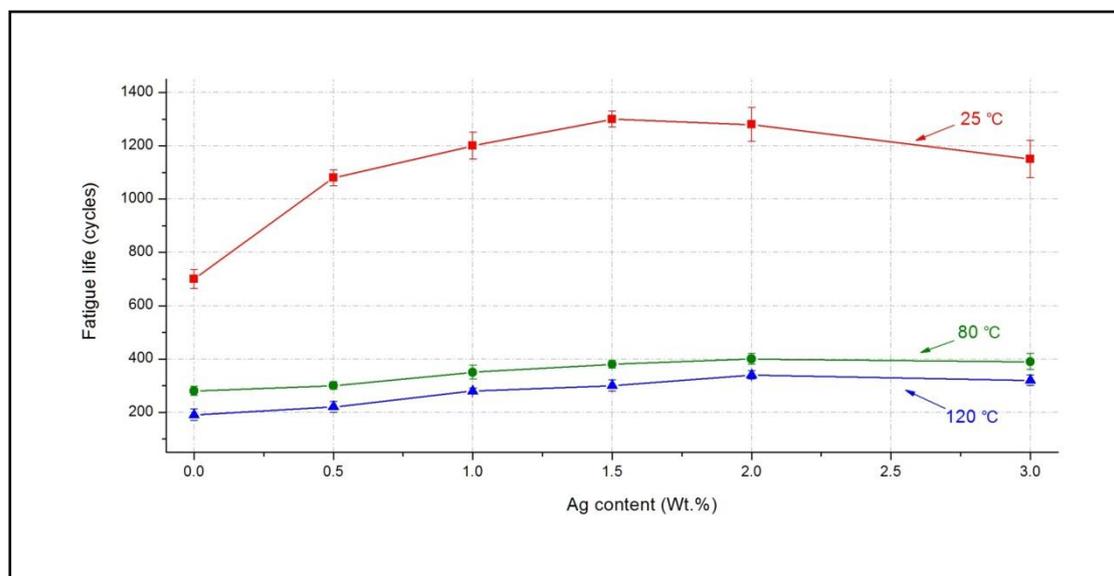


Fig. 16 : Relationship between fatigue life and Ag content(wt%) of SAC solders at different temperatures

綜合上述觀察，本實驗將不同溫度對錫點疲勞壽命之影響繪製成圖十六。在溫度 25°C 時，隨著 Ag 含量的增加， Ag_3Sn 密集析出，且細化 β -Sn 枝晶，造成錫點疲勞壽命有提升的趨勢。SAC307 在溫度 25°C、週期數 200~600 具有所有合金最小的荷重下降率，於此期間有最佳的抗疲勞性質，但在週期數 600 之後，荷重急遽下滑，產生 IMC 與錫料之復合斷裂，使其疲勞壽命降低；在溫度 80、120°C 時，Ag 含量的添加同樣造成疲勞壽命的提升，在此溫度下錫點疲勞性質主要以抗潛變能力與 Ag_3Sn 析出物的密度決定。SAC307 和 SAC207 之高溫疲勞壽命差異不大，原因為 SAC307 接近合金之三相共晶點⁽¹⁰⁾， β -Sn 枝晶細小，合金內部晶界較多，高溫時容易產生晶界滑移，降低其壽命，但 SAC307 之 Ag_3Sn 析出物為所有合金裡密度最高，在潛變與析出物影響之間，為 SAC307 壽命趨勢的原因。

3.5 斷口分析

探討錫料疲勞斷口之目的，為利用斷口的位置與形貌解釋前述疲勞性質，以期研究結果可以在無鉛錫料領域之開發有所貢獻。錫點之斷裂形貌可分為三種失效方式，分別為 IMC 層介面破壞模式、混合破壞模式和錫料內部破壞模式。

本研究針對每種錫料在不同溫度下之疲勞性質，進行五次疲勞測試，以利分析疲勞壽命與觀察斷口，在 25°C 疲勞斷口形貌如圖十七。圖十八為溫度 25°C 下 SAC307 疲勞斷面之形貌，由圖可知其錫點破壞方式為 IMC 層和錫料內部混合的模式，在圖中錫料與銅基板間有大量裸露的 IMC 顆粒，並由成份可知其為 Cu_6Sn_5 之 IMC 層。SAC307 之錫點在反覆的疲勞作用下，會由錫料內部和 IMC 層產生裂紋並造成錫點失效。圖十九為疲勞壽命最高之錫料 SAC157 的疲勞斷口，由斷口可知疲勞斷面經過反覆的應力作用，造成斷面間相互摩擦，在大部分的區域呈現類似脆斷的形貌，而在邊緣部分可發現塑性變形較大的現象，並有 Cu_6Sn_5 的裸露，推測其原因為疲勞裂紋生長至一定程度，錫料最終塑性破壞之區域。由疲勞斷面可知，SAC157 在疲勞過程中，並不會受到 IMC 層的影響，因此其抗疲勞性質比 SAC307 佳。

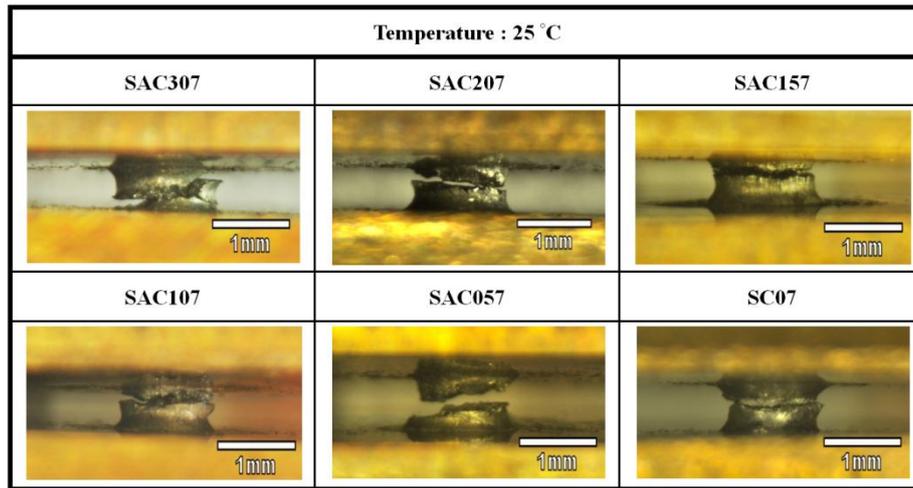


Fig. 17 : Different fracture modes of SAC solders at 25 °C

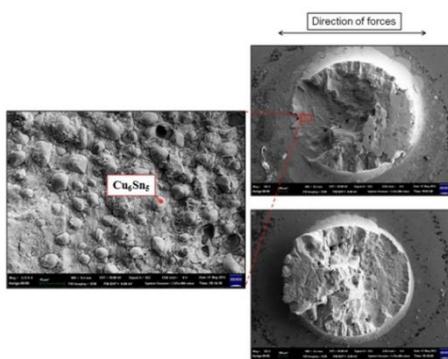


Fig. 18 : Fracture surfaces of SAC307 by SEM

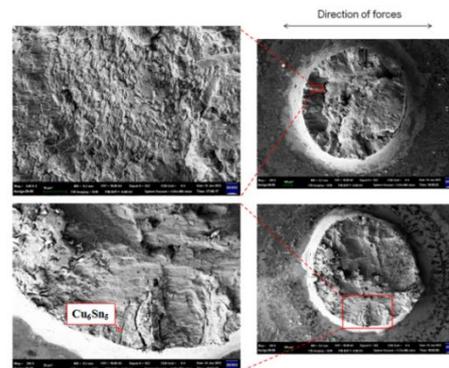


Fig. 19 : Fracture surfaces of SAC157 by SEM

圖二十為 80 °C 時不同錒點之疲勞破壞後形貌，由圖可知錒料以內部破壞為主，因此在 80 °C 時，疲勞性質的影響主要以錒料本身性質為主。當 Ag 含量越高，析出物越密集，阻擋疲勞潛變的能力就越強，疲勞壽命因此提升。另一方面，由圖二十一可知，隨著溫度上升，各種錒料之斷面也趨於平整，並因為材料軟化，在疲勞過程中出現梯形的形貌，β-Sn 枝晶在高溫疲勞試驗後，於材料錒點表面形成延晶裂紋等缺陷，亦是疲勞壽命降低之原因。當溫度升至 120 °C，疲勞斷口與 80 °C 相似，破斷表面更平整且裂紋平直、塑性變形區有裸露柱狀 Cu_6Sn_5 析出物，顯示錒料內部性質為主要影響疲勞壽命之因素。圖二十二和圖二十三分別為溫度 120 °C 下疲勞斷口側面以及正面之形貌。

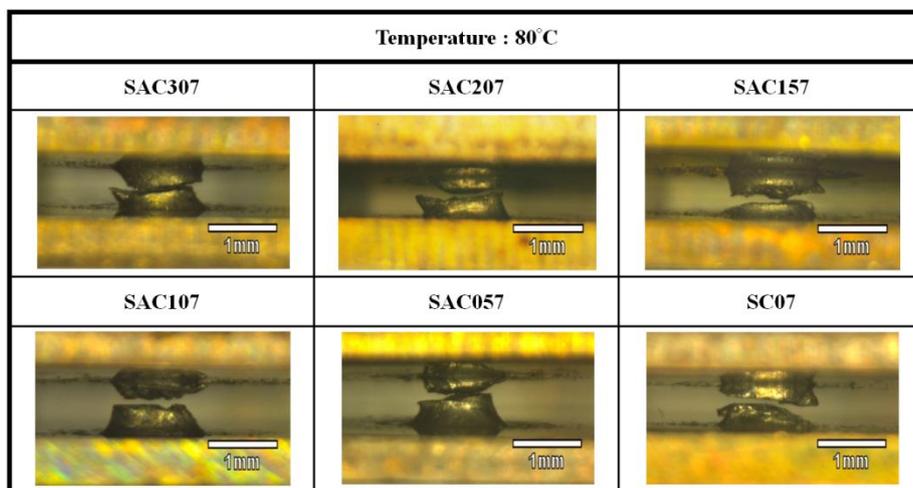


Fig. 20 : Different fracture modes of SAC solders at 80 °C

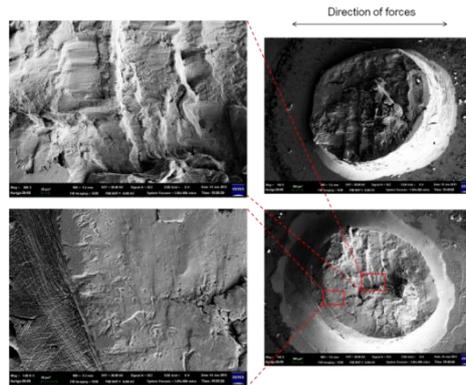


Fig. 21 : Fracture surfaces of SAC157 at 80 °C by SEM

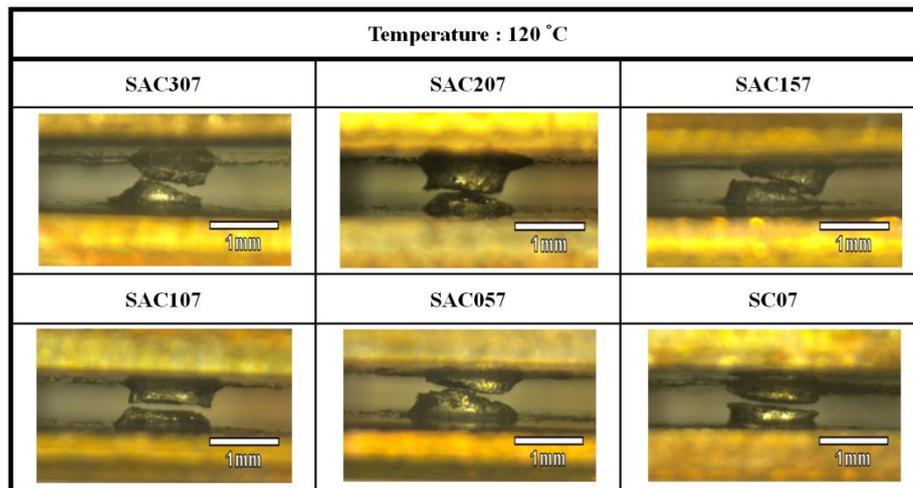


Fig. 22 : Different fracture modes of SAC solders at 120 °C

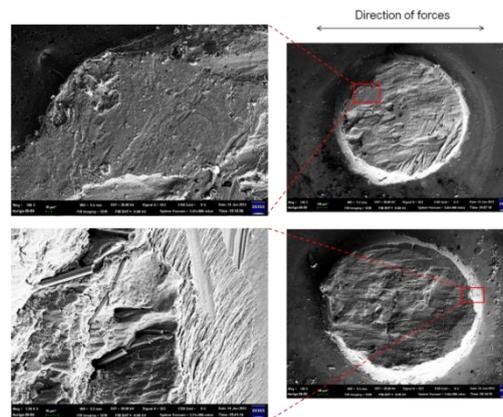


Fig. 23 : Fracture surfaces of SAC107 at 120 °C by SEM

4. 結論

- (1) Ag 元素添加入 SC07 錫料合金，可以降低其固相點，卻使得固液區間增大。但隨著 Ag 含量繼續增加，固液區間隨之減小，而固相點卻不會再變化。SC07 的固相點為 228.8 °C、固液區間為 4 °C，加入 Ag 含量 0.5 wt.% 時，固相點變為 218.5 °C、固液區間增加為 13 °C，而後平均添加 0.5 Wt.% 的 Ag 含量，合金固液區間減少 2 °C，當固相點下降至 218.5 °C 時不會再改變。Ag 含量越低，固液區間越大，兩者呈線性關係。
- (2) Sn-Ag-Cu 三元相錫料的結構為 Ag₃Sn 和 Cu₆Sn₅ 環繞 β-Sn 枝晶形成網狀共晶組織，並隨著 Ag 含量的降低，網狀組織密度也逐漸稀疏，錫料硬度也隨之降低。Sn-Cu 二元相合金 SC07 之結構為密集的 Cu₆Sn₅ 環繞 β-Sn 的網狀組織，而其硬度為本研究合金最低。由上述可知錫料主要由 Ag₃Sn 進行強化，Cu₆Sn₅ 對錫料強度影響有限。

- (3) Sn-Ag-Cu 三相合金之 Ag 含量越低，錫料在凝固過程中，界面層的成核點減少，IMC 層厚度會因此變薄。SAC057 在銲接後之銲點 IMC 層平均厚度為 1.7 μm ，為 IMC 層最薄之合金；SAC307 之 IMC 層平均厚度為 2.7 μm ，為 IMC 層最厚之合金。SC07 為 Sn-Cu 二元合金，在冷卻過程中只有 $\beta\text{-Sn}$ 、 Cu_6Sn_5 二種相析出，有別於 Sn-Ag-Cu 三元相有 Ag_3Sn 影響 Cu_6Sn_5 之形成，造成 SC07 合金 IMC 層厚度有較高的趨勢，其平均 IMC 層厚度為 2.5 μm 。在本研究中，銲接時 IMC 層成長速率最慢為 SAC057 合金，其有最薄的 IMC 層；IMC 層成長速率最快的為 SAC307，IMC 層厚度最厚。
- (4) 低週疲勞測試中，所有溫度條件下(25、80、120 $^{\circ}\text{C}$)銲點疲勞壽命大致上隨著 Ag 含量提高而增加，原因在於大部分銲點之斷裂皆在銲料內部，尤其高溫時主要受到潛變的破壞，Ag 含量增加可以提升枝晶間的 Ag_3Sn 密度，進而提升銲料之疲勞壽命。
- (5) 綜合本實驗結果之銲料微結構與疲勞壽命分析，Ag 添加量於 1.5 wt.%時會有最佳的可靠度表現。

5. 參考文獻

1. R. R. Tummala , " Fundamentals of microsystems packaging " , McGraw-Hill International Edition , Ch.7 , pp.266-294 , 2001.
2. F. Cheng, F. Gao, J. Zhang, W. Jin, X. Xiao, "Tensile properties and wettability of SAC0307 and SAC105 low Ag lead-free solder alloys", Journal of Materials Science, Vol. 46, pp. 3424-3429, 2011.
3. S. Terashima, Y. Kariya, T. Hosoi, T. Kimura, M. Tanaka, " Effect of Silver Content on Thermal Fatigue Life of Sn-xAg-0.5Cu Flip-Chip Interconnects", Journal of Electronic Materials, Vol. 32, No.12, pp. 1527-1532, 2003.
4. Daewoong Suh, Dong W. Kim, Pilin Liu, Hyunchul Kim, Chetan M. Kumar, Aparna Prasad, Brian W. Grimsley, Hazel 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, Vol. 460, NO.6, pp. 595-603, 2007.
5. J.H. Lee, A. Yu, J.H. Kim, M.S. Kim, N. Kang, "Reaction Properties and Interfacial Intermetallics for Sn-xAg-0.5Cu Solders as a Function of Ag Content", Metals and Materials International, Vol. 14, No.5, pp. 649-654, 2008.
6. K. Kim, S. Huh, K. Sukanuma, "Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloys", Materials Science and Engineering A, Vol.333 (1-2), pp. 106-114, 2002.
7. N.Mookam, K.Kanlayasiri,"Effect of soldering condition on formation of intermetallic phases developed between Sn-0.3Ag-0.7Cu low-silver lead-free solder and Cu substrate", Journal of Alloys and Compounds , Vol. 509, pp. 6276-6279, 2011.
8. W. Zhai, W.L. Wang, D.L. Geng, B. Wei, "A DSC analysis of thermodynamic properties and solidification characteristics for binary Cu - Sn alloys", Acta Materialia, Vol.60, pp. 6518-6527, 2012.
9. John H. L. Pang, Kwang Hong Tan, Xunqing Shi, Z. P. Wang, "Thermal Cycling Aging Effects on Microstructural and Mechanical Properties of a Single PBGA Solder Joint Specimen", IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol.24, No.1, pp. 10-15, 2001.
10. D. Swenson, "The effects of suppressed beta tin nucleation on the microstructural evolution of lead-free solder joints", Journal of Alloys and Compounds , Vol. 509, pp. 6276-6279, 2011.