

無鉛錫料與 Au/Pd/Ni/Cu 基材界面反應之研究

顏怡文¹ 方揚凱² 劉為開¹ 李嘉平² 許景翔³

¹國立台灣科技大學材料科技研究所 ²國立台灣科技大學化學工程系 ³優勝奈米科技有限公司
NSC 93-2218-E-011 -02

本研究主要針對 Sn、Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC)、Sn-0.7Cu (SC)、Sn-58Bi (SB)、Sn-9Zn (SZ) 無鉛錫料與 Au/Pd/Ni/Cu 基材在 270°C 溫度下，以反應偶形式進行 1、2 及 4 小時之液/固反應，探討其界面反應行為。實驗結果顯示，Sn/Au/Pd/Ni/Cu、SAC/Au/Pd/Ni/Cu、SC/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶中，界面上主要以生成 (Cu,Ni)₆Sn₅ 與 Cu₃Sn 兩種介金屬相；隨著反應時間增加，(Cu,Ni)₆Sn₅ 相有逐漸往錫料中剝離之現象。SB/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶中，Ni 鍍層未完全消耗，界面上則生成 Ni₃Sn₄ 相。SZ/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶中，反應初期界面上可發現 Pd₂Zn₉ 相與 NiZn 相生成，隨著反應時間延長，除了 Pd₂Zn₉ 相外，還會有 NiZn 相與 Ni₅Zn₂₁ 相共存於界面上。

關鍵字：無鉛錫料、反應偶、界面反應、介金屬相

1、前言

隨著全球對於環保意識的高漲，於 2006 年 7 月 1 日歐盟已正式實施電子電機廢棄物(WEEE)與有害物質限制法令(RoSH)等無鉛相關條例，將會危害環境生態與人體健康的電子產品予以禁用和限制[1]。傳統 Sn-37Pb 錫料雖具有良好的錫接性、導電性、潤濕性、機械性等性質，而被廣泛的應用在電子元件與電路板間的錫接接合[2-3]，但由於 Pb 為毒性金屬，為全面取代含鉛的電子構裝製程錫料，達到無鉛製程的目標，目前工業界已研發數種無鉛的錫料合金，其中以純 Sn、Sn-3.0Ag-0.5Cu、Sn-0.7Cu、Sn-58Bi、Sn-9Zn 等為最具潛力的無鉛錫合金[4-9]。

一般在覆晶與 BGA 製程上，Sn-3.0Ag-0.5Cu 適合用於迴錫製程[6]，而 Sn-0.7Cu 則適合於波錫製程[5, 8]。兩者皆好的機械性質，但因 Sn-0.7Cu 錫料不含 Ag 元素，所以成本上優於 Sn-3.0Ag-0.5Cu 錫料。Sn-58Bi 錫料之共晶溫度為 139°C，適合用於通訊產品及消費性電子產品的構裝中，而且不論在接點可靠度或成本上等各方面都與傳統 Sn-37Pb 錫料相近[9]。Sn-9Zn 錫料共晶溫度為 198°C 與 Sn-37Pb 錫料的熔點 183°C 相當接近，除了製程上的改變差異較小，其機械性質也優於 Sn-37Pb 錫料[7]。

除了錫料使用無鉛錫料，印刷電路板與金屬表面處理(surface finish)也需改用無鉛錫料[10-12]。為了提升錫接的可靠度，利用銅導線上電鍍 Au/Ni、Pd/Ni、Au/Pd/Ni 為最普遍的表面處理方式[13]。Au 鍍層具有抗氧化及增加錫料與墊層間的潤濕性；Pd 鍍層除了可提升潤濕性，亦可作為 Ni 遷移的阻擋層；Ni 鍍層則作為擴散阻障層，用來防止 Cu 與錫料快速反應，如此可使許多錫料與 Ni 基材反應而緩慢介金屬相的產生。

近年來無鉛錫料與 Cu 或 Ni 界面反應的相關研究頗多。Sn、Sn-3.0Ag-0.5Cu、Sn-0.7Cu、Sn-58Bi 與 Cu 基材的界面反應中，界面生成物主要以 Cu₆Sn₅ 與 Cu₃Sn 兩相共存[4-6]。Sn-9Zn/Cu 界面反應則以 Cu₆Sn₅ 相與 Cu₅Zn₈ 相為主要的界面生成物[7]。然而 Sn/Ni 與 Sn-58Bi/Ni 反應中，界面上皆有 Ni₃Sn₄ 相生成。Sn-3.0Ag-0.5Cu/Ni 與 Sn-0.7Cu/Ni 反應中，則以 Sn-Cu-Ni 所形成 (Cu,Ni)₆Sn₅ 的三元化合物存在於界面上[10-12]。Sn-9Zn/Ni 界面反應中，Ni₅Zn₂₁ 相則為主要的界面生成物[7]。

目前有文獻中並無無鉛錫料與多層結構基材 -Au/Pd/Ni/Cu 之界面反應的資料。故本研究選用 Sn、Sn-3.0Ag-0.5Cu、Sn-0.7Cu、Sn-58Bi、Sn-9Zn 五種當前廣泛使用的無鉛錫料，與 Au/Pd/Ni/Cu 基材於反應溫度 270°C，分別進行不同反應時間的液/固界面反應，探討其界面反應

行為。

2、實驗方法

2.1 合金製備與反應偶製作

先將 Au (75 nm)/Pd (0.21 μm)/Ni (1.78 μm)/Cu 表面處理層基材切割成尺寸大小約 1.0 cm × 0.5 cm，為確保基材表面乾淨，使用超音波震盪機，以酒精與去離子水來去除表面的油漬與氧化物。再將 Sn、Sn-3.0Ag-0.5Cu、Sn-0.7Cu、Sn-58Bi、Sn-9Zn 五種錫料，以電子天平秤取重量為基材的三倍重。在基材兩側塗上 RMA 助錫劑，並與錫料同時置於真空度低於 10⁻⁵ bar 之下進行封管，接著放入加熱錫爐內反應，設定反應溫度為 270°C，進行反應時間為 1、2 及 4 小時之液/固界面反應。

2.2 金相處理與分析方法

反應完成後，取出反應偶試樣快速冷卻。將其置於鑲埋機中，利用高溫、高壓將導電性電木粉熔融壓模，使鑲嵌於內的試樣以利於研磨、拋光等金相處理程序。使反應界面的表面平整光滑後，將反應偶試樣浸入不同比例的混合酸液，如 Table 1 所示，進行酸蝕刻 5 分鐘以去除錫料合金，再以去離子水與丙酮清洗。試樣先以光學顯微鏡(optical microscope, OM)與場發射掃描式電子顯微鏡(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)觀察反應偶界面生成相的形態，再以能量分散光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)與電子微針探測儀(electron probe x-ray micro-analyzer, EPMA)分析界面生成相的組成。

Table 1 各錫料對應蝕刻酸液組成比例

| Solder | Sn / Sn-0.7Cu / Sn-9Zn | Sn-3.0Ag-0.5Cu | Sn-58Bi |
|---------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|
| Etchant | CH ₃ OH : HCl : HNO ₃ 93 : 2 : 5 | CH ₃ OH : HCl 9 : 1 | HNO ₃ : H ₂ O 1 : 1 |

3、結果與討論

3.1 Sn/Au/Pd/Ni/Cu 之界面反應

Fig. 1(a)為 Sn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C，反應時間 1 小時的背向散射影像(BEI)。反應一開始，鍍層 Au、Pd 皆溶進錫料裡，留下 Ni 鍍層與 Sn 錫料反應，於界面上可以觀察到兩層不同顏色的相，靠近錫料顏色為淺灰色，厚度較厚且不平整，經由 EPMA 定量分析，其組成為 Sn-37.16 at.% Cu-16.31 at.% Ni-0.37 at.% Pd，比對 Sn-Cu 與 Sn-Ni 二元相圖[14-15]，可得知其為 (Cu,Ni)₆Sn₅ 相。然而靠近基材顏色為深灰色，厚度較薄且不連續，經由 EPMA 定

量分析，可得知此為 Cu_3Sn 相。Fig. 1(b) 為 Sn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C ，反應時間 2 小時的 BEI 影像。隨著時間增長， $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相與 Cu_3Sn 相兩者厚度皆有增厚，有趣的是， $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相有逐漸往錒料中剝離的現象。Fig. 1(c) 為 Sn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C ，反應時間 4 小時的 BEI 影像。圖中往錒料中剝離的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，經由 EPMA 定量分析，其組成為 $(\text{Cu}_{0.59}\text{Ni}_{0.41})_6\text{Sn}_5$ ；而靠近 Cu_3Sn 相的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，其組成則為 $(\text{Cu}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})_6\text{Sn}_5$ 。因此整個反應機制應為：首先鍍層 Ni 會朝液態 Sn 的方向擴散，準備與 Sn 反應，在 Ni 與 Sn 即將反應的過程中，由於 Cu 在 Sn 中的擴散速率會大於 Ni 在 Sn 中的擴散速率[16]，因此 Cu 快速的取代了 Ni 與 Sn 的反應，在靠近 Cu 端的區域由於 Cu 濃度較高，因此會生成 Cu_3Sn 相，靠近 Sn 端的 Cu 濃度逐漸低因此會傾向生成 Cu_6Sn_5 相，此時在界面上原本要與 Sn 反應的 Ni，由於反應被 Cu 所取代，由於 Cu 對 Ni 的最大固溶在 270°C 時約為 20%，因而導致界面上的 Ni 會固溶進入 Cu 中，致使 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相的生成。

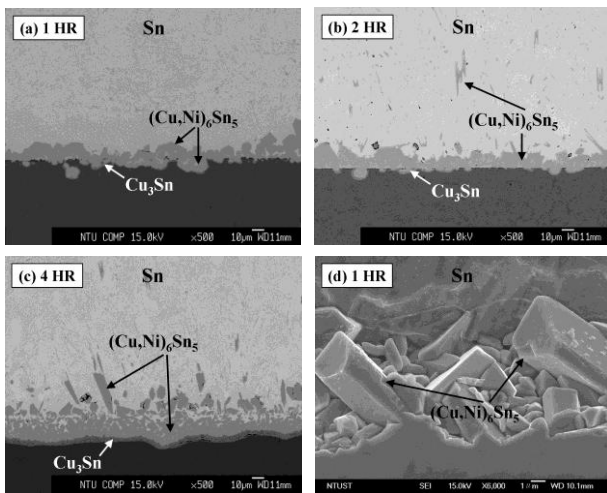


Fig. 1 Sn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，在反應溫度 270°C 下，於不同反應時間(a) 1 小時(b) 2 小時(c) 4 小時之 BEI 影像，(d) 為酸蝕刻 5 分鐘之界面 SEI 影像。

Fig. 1(d) 為 Sn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C ，反應時間 1 小時，酸蝕刻 5 分鐘後的二次電子影像(SEI)。不同於純 Cu 與純 Sn 界面所產生的 Cu_6Sn_5 相為著名的扇貝狀之晶粒，溶入 Ni 的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相成長形態則為多邊形角柱體(polyhedron-type)之晶粒，且大晶粒與小晶粒之間堆疊得非常緻密。此相外觀與 Ni_3Sn_4 相相似，應為 Ni_3Sn_4 相晶格中因鎳原子被大量溶解之銅原子所取代，所以在組成上轉變為 Cu_6Sn_5 相，但結構上仍類似 Ni_3Sn_4 相之過渡狀態。

3.2 Sn-3.0Ag-0.5Cu/Au/Pd/Ni/Cu 之界面反應

Fig. 2(a) 為 Sn-3.0Ag-0.5Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C ，反應時間 1 小時的 BEI 影像。反應一開始，鍍層 Au、Pd 皆溶進錒料裡，留下 Ni 鍍層與 SAC 錒料反應，於界面上可以觀察到兩層不同顏色的相，靠近錒料顏色為淺灰色，厚度較厚且不平整，此為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相。而靠近基材顏色為深灰色，厚度薄且不連續，則為 Cu_3Sn 相。Fig. 2(b) 為 Sn-3.0Ag-0.5Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C ，反應時間 2 小時的 BEI 影像。 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相與 Cu_3Sn 相兩者厚度皆有隨著反應時間增加而增厚，而且 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相亦有逐漸往錒料中剝離的現象。Fig. 2(c) 為 SAC/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C ，反應時間 4 小時的 BEI 影像。圖中塊狀 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相往錒料中剝離，經由 EPMA 定量分析，其組成為 $(\text{Cu}_{0.80}\text{Ni}_{0.20})_6\text{Sn}_5$ ；而靠近基材與 Cu_3Sn 相的連續狀 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，其組成則為 $(\text{Cu}_{0.86}\text{Ni}_{0.14})_6\text{Sn}_5$ ，此結果相似於

Sn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，其反應機制亦相同。

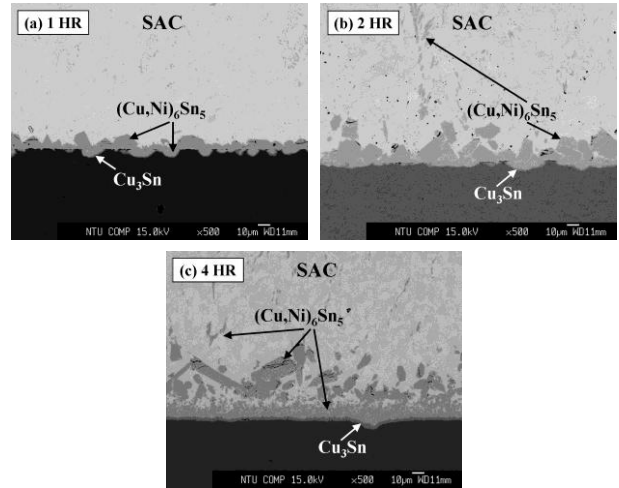


Fig. 2 SAC/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，在反應溫度 270°C 下，於不同反應時間(a) 1 小時(b) 2 小時(c) 4 小時之 BEI 影像。

Fig. 3(a) 為 Sn-3.0Ag-0.5Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C 下，未酸蝕刻的 OM 影像。Fig. 3(b) 則為酸蝕刻 5 分鐘後的 SEI 影像。此區域為 IMC 剝離界面的現象。Fig. 3(c) 為 Fig. 3(b) 之局部放大圖，位於靠近錒料之 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，經由 EDX 定量分析，其組成為 $(\text{Cu}_{0.77}\text{Ni}_{0.23})_6\text{Sn}_5$ ；成長形態為多邊形角柱體之晶粒，晶粒間不規則排列且堆疊較為鬆散，然而其表面有黏附著小顆球形之晶粒，此為 Ag_3Sn 相。Fig. 3(d) 為 Fig. 3(b) 之局部放大圖，位於下方靠近 Cu 基材之 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，組成則為 $(\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{0.04})_6\text{Sn}_5$ ；因為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相只溶入少量的 Ni，其成長形態較為圓滑，類似於 Cu_6Sn_5 相為扇貝狀之晶粒。比較兩者 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相所溶入的 Ni 含量不同，則會導致其界面生成物形態亦不同。

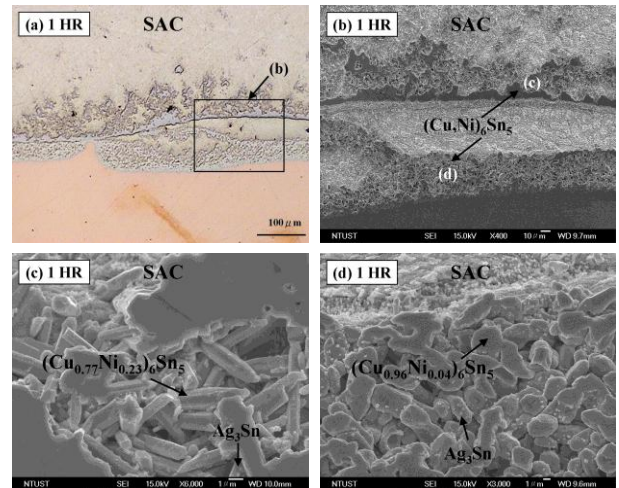


Fig. 3(a) SAC/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，在反應溫度 270°C 下，反應時間 1 小時，未酸蝕刻之 OM 影像。(b) 為酸蝕刻 5 分鐘之界面 SEI 影像。(c)、(d) 為(b)之局部放大圖。

3.3 Sn-0.7Cu/Au/Pd/Ni/Cu 之界面反應

Fig. 4(a) 為 Sn-0.7Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C ，反應時間 1 小時的 BEI 影像。反應一開始，鍍層 Au、Pd 亦會溶進錒料裡，留下 Ni 鍍層與 Sn-0.7Cu 錒料反應，於界面上可以觀察到兩層不同顏色的相，靠近基材顏色為深灰色，厚度薄且不連續，則為 Cu_3Sn 相。而靠近錒料顏色為淺灰色，厚度較厚且不平整，此為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相。Fig. 4(b) 為 Sn-0.7Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C ，反應時間 2 小時的 BEI 影像。與 Sn/Au/Pd/Ni/Cu、SAC/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶比較之下， $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相在錒料中剝離的現象較為嚴

重。此鋅料中剝離現象的產生，應為鋅料中含微量 Cu 所導致，其反應機制為鋅料中的 Cu 也會朝界面擴散並在靠近界面附近，取代了原本 Ni 將與 Sn 的反應，而生成 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，因而產生類似剝離的現象。然而隨著反應時間增加， Cu_3Sn 相與 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相兩者厚度皆有明顯增厚的現象。Fig. 4(c) 為 Sn-0.7Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C，反應時間 4 小時的 BEI 影像。圖中往鋅料中剝離的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相區域，經由 EPMA 定量分析，其組成為 $(\text{Cu}_{0.82}\text{Ni}_{0.18})_6\text{Sn}_5$ ；靠近 Cu_3Sn 相的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，組成則為 $(\text{Cu}_{0.85}\text{Ni}_{0.15})_6\text{Sn}_5$ ，此結果相似於 Sn/Au/Pd/Ni/Cu、SAC/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，其反應機制亦相同。

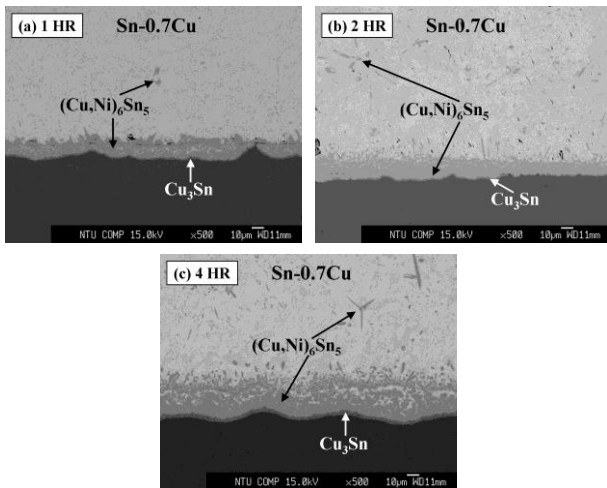


Fig. 4 Sn-0.7Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，在反應溫度 270°C 下，於不同反應時間(a) 1 小時(b) 2 小時(c) 4 小時之 BEI 影像。

Fig. 5(a) 為 Sn-0.7Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C 下，反應時間 1 小時，未酸蝕刻的 OM 影像。Fig. 5(b) 則為酸蝕刻 5 分鐘後的 SEI 影像。此區域為 IMC 剝離界面的現象。Fig. 5(c) 為 Fig. 5(b) 之局部放大圖，其位於界面上方且靠近鋅料之 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，經由 EDX 定量分析，其組成為 $(\text{Cu}_{0.72}\text{Ni}_{0.28})_6\text{Sn}_5$ ；成長形態為多邊形角柱體且尾部呈尖端狀之晶粒，與 SAC/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶所產生的 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相比較，其差異於晶粒間不規則的堆疊卻較為緻密。Fig. 5(d) 為 Fig. 5(b) 之局部放大圖，位於靠近基材之 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相，其組成則為 $(\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05})_6\text{Sn}_5$ ；因為 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相只有少量的 Ni 溶入，其成長形態較為圓滑，類似於 Cu_6Sn_5 相為扇貝狀之晶粒。此結果與 SAC/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶相似，相較兩者 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 相所溶入的 Ni 含量不同，則會導致其界面生成物形態亦不同。

3.4 Sn-58Bi/Au/Pd/Ni/Cu 之界面反應

Fig. 6(a) 為 Sn-58Bi/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C，反應時間 1 小時的 BEI 影像。圖中 Sn-58Bi 鋅料裡，顏色較深為 Sn-rich，顏色較淺為 Bi-rich。反應一開始，鍍層 Au、Pd 皆溶進鋅料裡，留下 Ni 鍍層與 Sn-58Bi 鋅料反應，於界面上觀察到兩層不同顏色的相，靠近鋅料顏色較淺，厚度薄且不平整，經由 EPMA 定量分析，其組成為 Sn-38.27 at.% Ni-1.93 at.% Cu-2.24 at.% Pd，參照比對 Sn-Ni 二元相圖 [15]，可得知其為 Ni_3Sn_4 相。而靠近基材顏色較深且平整，此為未完全消耗之 Ni 鍍層。當鋅料內部 Bi 的濃度高時，會抑制鍍層 Ni 往鋅料內部擴散的速率，因此界面上的反應形態為：Sn 緩慢擴散進入 Ni 鍍層，並且緩慢消耗 Ni，反應生成 Ni_3Sn_4 相，且由於反應較為緩慢，因此鍍層 Ni 底層結構保有完整的擴散阻障，致使 Cu 被阻障無法參與界面反應因而界面主要生成為 Ni_3Sn_4 相。如 Fig. 6(b)、6(c)，反應時間各為 2、4 小時的 BEI 影像，隨著反應時間增加， Ni_3Sn_4 相

厚度有明顯增加，相對於 Ni 鍍層則隨時間增加而減少。

Fig. 6(d) 為 Sn-58Bi/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度為 270°C，反應時間 1 小時，酸蝕刻 5 分鐘後的 SEI 影像。可觀察到圖中 Ni_3Sn_4 相的成長形態主要為緊密堆疊排列的細針狀 (needle-like) 之晶粒。

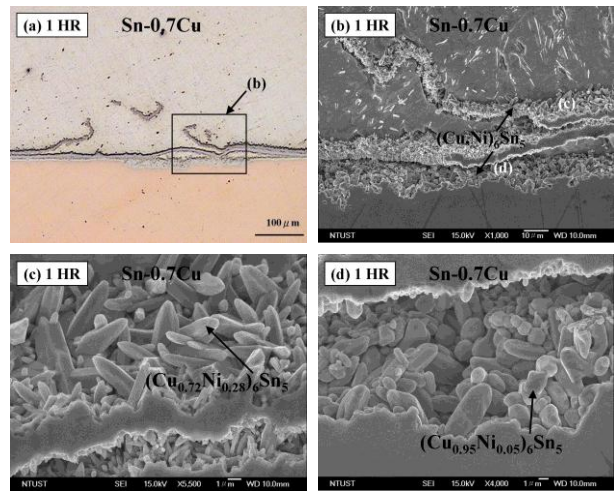


Fig. 5(a) Sn-0.7Cu/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，在反應溫度 270°C，反應時間 1 小時，未酸蝕刻之 OM 影像。(b) 為酸蝕刻 5 分鐘之界面 SEI 影像。(c)、(d) 為 (b) 之局部放大圖。

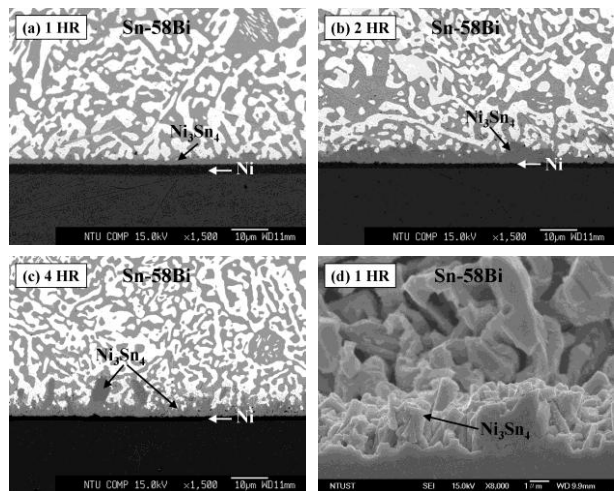


Fig. 6 Sn-58Bi/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，在反應溫度 270°C 下，於不同反應時間(a) 1 小時(b) 2 小時(c) 4 小時之 BEI 影像，(d) 為酸蝕刻 5 分鐘之界面 SEI 影像。

3.5 Sn-9Zn/Au/Pd/Ni/Cu 之界面反應

Fig. 7(a) 為 Sn-9Zn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度為 270°C，反應時間 1 小時的 BEI 影像。圖中界面上可觀察到三層不同顏色的相，靠近鋅料顏色為淺灰色，厚度較薄且平整，經由 EPMA 定量分析，其組成為 Zn-14.49 at.% Pd-2.68 at.% Cu-1.09 at.% Ni，比對 Pd-Zn 二元相圖 [17] 與 Pd-Zn-Sn 三元相圖 [18-19]，可得知其為 Pd_2Zn_9 相。此原因為 Zn 活性較高，容易與基材上的鍍層反應，反應一開始，鍍層 Au 很薄而溶進鋅料裡，留下 Pd 鍍層與 Zn 快速反應生成 Pd_2Zn_9 相。而靠近基材顏色為深灰色，此為未完全消耗之 Ni 鍍層。介於 Pd_2Zn_9 相與 Ni 鍍層之間，顏色較為深黑色且平整，經由 EPMA 定量分析，其組成為 Zn-46.09 at.% Ni-0.48 at.% Cu，比對 Ni-Zn-Sn 三元相圖 [20]，可得知其為 NiZn 相。Fig. 7(b) 為 Sn-9Zn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C，反應時間 2 小時的 BEI 影像。圖中 Pd_2Zn_9 相厚度沒有明顯增厚，表示 Pd 鍍層已完全與 Zn 反應，並沒有多餘的 Pd 提供使得 Pd_2Zn_9 相厚度增加。隨著反應時間增加而鍍層 Ni 的消耗也

增加，鍍層 Ni 足夠的提供，使得 NiZn 相厚度有增厚的現象。Fig. 7(c) 為 Sn-9Zn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度 270°C，反應時間 4 小時的 BEI 影像。不同於反應時間 1、2 小時的 NiZn 相，此層介金屬相出現兩種不同的顏色且混合的排列，顏色為淺白色，經由 EPMA 定量分析，其組成為 Zn-17.09 at.% Ni-2.07 at.% Cu，得知其為 Ni_5Zn_{21} 相。顏色為深黑色，則依然是 NiZn 相。其反應機制為：液態鋅料中的 Zn 原子擴散速率較 Ni 來的快，反應初期 Zn 原子會先通過 Pd 鍍層與之反應生成 Pd_2Zn_9 相，再往下擴散，由於 Pd_2Zn_9 相生成的同時會消耗 Zn 元素，使擴散進入與 Ni 鍍層反應的 Zn 擴散通量較低，因而會生成 NiZn 相，隨著反應時間增加，Pd 鍍層也被反應消耗完畢，此時 Zn 原子繼續擴散，且 Zn 擴散通量增加，因而 NiZn 相會隨反應時間得增加而逐漸轉為形成 Ni_5Zn_{21} 相。

Fig. 5(d) 為 Sn-9Zn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，於反應溫度為 270°C，反應時間 1 小時，酸蝕刻 5 分鐘後的 SEI 影像。圖中可觀察到 Pd_2Zn_9 相的成長形態為大層面塊狀之晶粒，而 NiZn 相的成長形態則為平面狀之晶粒。

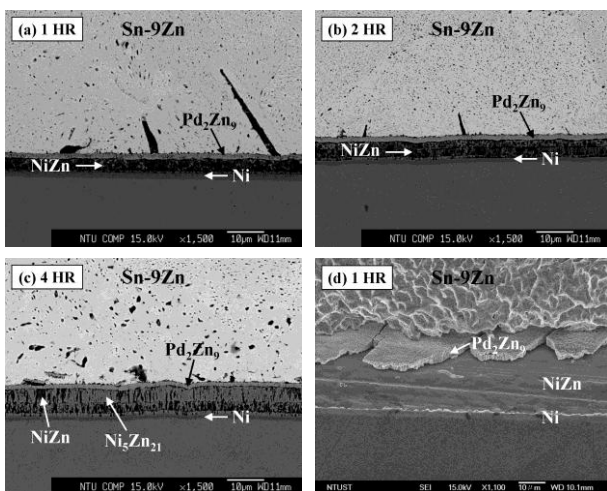


Fig. 7 Sn-9Zn/Au/Pd/Ni/Cu 反應偶，在反應溫度 270°C 下，於不同反應時間(a) 1 小時(b) 2 小時(c) 4 小時之 BEI 影像，(d) 為酸蝕刻 5 分鐘之 SEI 影像。

4、結論

Sn、Sn-3.0Ag-0.5Cu、Sn-0.7Cu 與 Au/Pd/Ni/Cu 液/固界面反應中，Ni 鍍層皆完全消耗，界面上主要以 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 與 Cu_3Sn 兩種介金屬相存在，然而隨著反應時間增加，兩種 IMC 厚度皆增厚，且 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 相有逐漸往鋅料中剝離之現象。溶入 Ni 含量較多的 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 相成長形態主要為多邊形角柱體之晶粒，然而溶入 Ni 含量較少的 $(Cu,Ni)_6Sn_5$ 相成長形態則較為圓滑，類似於 Cu_6Sn_5 相為扇貝狀的晶粒。Sn-58Bi/Au/Pd/Ni/Cu 界面反應中，鍍層 Ni 未完全消耗，界面生成物為細針狀晶粒的 Ni_3Sn_4 相。Sn-9Zn/Au/Pd/Ni/Cu 界面反應中，鍍層 Ni 亦未完全消耗，反應初期可發現大層面塊狀晶粒的 Pd_2Zn_9 相與平面狀晶粒的 NiZn 相生成，隨著反應時間延長至 4 小時，除了 Pd_2Zn_9 相外，還會有 NiZn 相與 Ni_5Zn_{21} 相共存於界面上。

誌謝

本研究感謝優勝奈米科技有限公司在電鍍添加劑與電鍍技術上的協助、台灣大學材料所操作人員高崇源先生協助操作 EPMA；以及感謝台灣科技大學材料中心廖勝權先生，協助操作 FE-SEM。(NSC 93-2218-E-011-027)

參考文獻

1. C. H. Wang, S. W. Chen, Acta Materialia, vol. 54, pp. 247-253 (2006)
2. S. W. Chen and Y. W. Yen, Journal of Electronic Materials, v 28, pp. 1203-1208 (1999)
3. J. W. Yoon, S. B. Jung, Journal of Alloys and Compounds, vol. 396, pp. 122-127 (2005)
4. J. W. Yoon, S. B. Jung, Journal of Alloys and Compounds, vol. 359, pp. 202-208 (2003)
5. J. W. Yoon, S. W. Kim, S. B. Jung, Journal of Alloys and Compounds, vol. 385, pp. 192-198 (2004)
6. J. W. Yoon, S. W. Kim, S. B. Jung, Journal of Alloys and Compounds, vol. 392, pp. 247-252 (2005)
7. C. Y. Lee, J. W. Yoon, Y. J. Kim, S. B. Jung, Microelectronic Engineering, vol. 82, pp. 561-568 (2005)
8. J. W. Yoon, S. W. Kim, S. B. Jung, Journal of Alloys and Compounds, vol. 415, pp. 56-61 (2006)
9. W. H. Tao, C. Chen, C. E. Ho, W. T. Chen, C. R. Kao, Chemical Materials, vol. 13, pp. 1051-1056 (2001)
10. W. T. Chen, C. E. Ho, C. R. Kao, Journal of Materials Research, vol. 17, pp. 263-266 (2002)
11. C. E. Ho, R. Y. Tsai, Y. L. Liu, C. R. Kao, Journal of Electronic Materials, vol. 31, pp. 584-590 (2002)
12. C. E. Ho, Y. W. Lin, S. C. Yang, C. R. Kao, Journal of Electronic Materials, vol. 35, pp. 1017-1024 (2006)
13. S. K. Kang, D. Y. Shih, K. Fogel, P. Lauro, M. J. Yim, G. Advocate, M. Griffin, C. Goldsmith, D. W. Henderson, T. Gosselin, D. King, J. Konrad, A. Sarkhel, K. J. Puttlitz, IEEE, vol. 25, pp. 155-160 (2002)
14. N. Saunders and P. Miodownik, ASM Handbook vol.3 Alloy Phase Diagrams, edited by H. Baker, ASM International, Materials Park, Ohio (1992)
15. P. Nash and A. Nash, ASM Handbook vol.3 Alloy Phase Diagrams, edited by H. Baker, ASM International, Materials Park, Ohio (1992)
16. B. F. Dyson, T. R. Anthony and D. Turnbull, Journal of Applied Physics, vol. 38, pp. 3408-3416 (1967)
17. H. Okamoto, ASM Handbook vol.3 Alloy Phase Diagrams, edited by H. Baker, ASM International, Materials Park, Ohio (1990)
18. Jiri Vizdal, Ales Kroupa, Jiri Popovic, Adela Zemanova, Advanced Engineering Materials, vol. 8, pp. 164-176 (2006)
19. C. Y. Chou, S. W. Chen, Acta Materialia, vol.54, pp. 2393-2400 (2006)
20. M. Mita, M. Kajihara, N. Kurokawa, K. Sakamoto, Materials Science and Engineering A, vol. 403, pp. 269-275 (2005)