

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學研究所

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

Bi-25In-18Sn 热界面材料之  
微結構與界面反應研究

Microstructure and Interfacial Reactions of  
Bi-25In-18Sn Thermal Interface Materials

陳正庭

Cheng-Ting Chen

指導教授：莊東漢 博士

Advisor: Tung-Han Chuang, PH.D.

中華民國 97 年 6 月

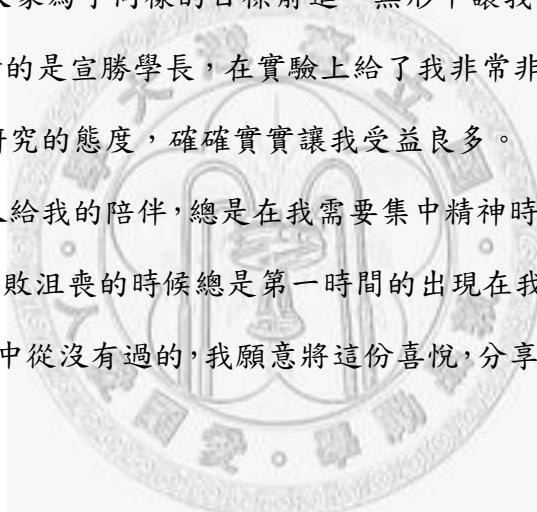
June, 2008

## 致謝

碩士生涯短短的兩年以來，最要感謝的就是指導教授莊東漢博士的諄諄教誨。老師堅持要我們在課業及實驗上都要雙雙兼顧，也因此在即將畢業的同時我們不僅學到了書本上的知識，同時也練就出了一身自己動手做研究的好功夫。在這裡對莊老師獻上最誠摯的感謝及敬意。

感謝實驗室曾經教導我實驗技巧以及給我寶貴經驗的學長姐們：朝棋學長、惠敏學姊、醒非學長、修任學長、志堅學長、矜良學長、士硯學長、育志學長。也謝謝為了畢業論文而一起奮鬥的戰友同學們：鈺芃、韋志、啟銘、奕愷、德倫、鈞良等……，跟著大家為了同樣的目標前進，無形中讓我有了莫大的信心與依靠。另外要特別感謝的是宣勝學長，在實驗上給了我非常非常大的幫助，同時也教導我許多關於做研究的態度，確確實實讓我受益良多。

感謝筱婷與家人給我的陪伴，總是在我需要集中精神時讓我有安靜的空間可以好好思考，在我挫敗沮喪的時候總是第一時間的出現在我身邊。完成論文後的喜悅感，是這一生當中從沒有過的，我願意將這份喜悅，分享給我身邊所有的人！



## 摘要

本研究針對熱界面材料 Bi-25In-18Sn 與各種不同金屬基板間之界面反應機構、介金屬化合物型態、介金屬成長動力學以及基材溶解速率反應學等實驗進行研究，金屬基板方面選用銅、鎳、銀、金基板；另外也藉由 SEM、DSC 觀察熱界面材料 Bi-25In-18Sn 之微結構金相組織以及其熔點區間。

在 Bi-25In-18Sn 與銅基板之界面反應中，其所生成之界面介金屬為  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$ ，且在高溫觀察到有轉變為  $\text{Cu}_3(\text{In},\text{Sn})$  之傾向，屬於擴散控制反應，活化能為 53.782 kJ/mol。與鎳基板之界面反應中，其界面生成物為  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$ ，反應同樣為擴散控制，活化能為 70.01 kJ/mol。與銀基板之界面反應中在界面處可以觀察到  $\text{Ag}_2\text{In}$  之生成，且在高溫時其內部 Ag 含量逐漸上升，有逐漸轉變為  $\text{Ag}_3\text{In}$  之趨勢，其介金屬生長規則亦符合拋物線定律，活化能為 44.90 kJ/mol。而在與金基板之界面反應中發現 100°C 時可觀察到  $\text{AuIn}_2$ 、 $\text{AuIn}$  兩相，而在 125 °C 以上則可觀察到由上而下依序為  $\text{AuIn}_2$ 、 $\text{AuIn}$ 、 $\text{Au}_7\text{In}_3$  之三相介金屬層，此三層介金屬之活化能分別為 53.94、103.26、103.61 kJ/mol。最後在基材溶解速率反應當中發現銅基材之消耗速率約為鎳基材的五倍左右，而略小於銀基材之消耗速率。

## Abstract

This research is focus on the following parts of thermal interface materials : the mechanism between matrix and different metallic substrates 、IMC morphology 、IMC growth kinetics and substrates dissolving reaction. Take copper 、nickel 、silver 、gold plate as the metal substrates. Also observe the microstructures of thermal interface materials Bi-25In-18Sn and measure the melting temperature section by SEM and DSC.

The intermetallic compound formed at the interface of Bi-25In-18Sn/Cu is  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  ,and it tends to transform into  $\text{Cu}_3(\text{In},\text{Sn})$  at higher temperature. The growth of the IMC,  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$ , is diffusion-controlled, and the activation energy for the growth of  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  is calculated to be 53.782 KJ/mol. The intermetallic compound formed at the interface of Bi-25In-18Sn/Ni is  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$ . The growth of the IMC,  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$ , is diffusion-controlled, and the activation energy for the growth of  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  is calculated to be 70.01 KJ/mol. The intermetallic compound formed at the interface of Bi-25In-18Sn/Ag is  $\text{Ag}_2\text{In}$  ,and it tends to transform into  $\text{Ag}_3\text{In}$  at higher temperature. The growth of the IMC,  $\text{Ag}_2\text{In}$ , is diffusion-controlled, and the activation energy for the growth of  $\text{Ag}_2\text{In}$  is calculated to be 44.90 KJ/mol. The intermetallic compound formed at the interface of Bi-25In-18Sn/Au are  $\text{AuIn}_2$  and  $\text{AuIn}$  at 100°C, while the intermetallic compound are to be  $\text{AuIn}_2$  、 $\text{AuIn}$  and  $\text{Au}_7\text{In}_3$  above 125°C. The activation energy for the growth of  $\text{AuIn}_2$  、 $\text{AuIn}$  and  $\text{Au}_7\text{In}_3$  is calculated to be 53.94 KJ/mol 、103.26 KJ/mol and 103.61 KJ/mol, respectively. Finally, Cu substrate is about five times the consuming rate of the Ni substrate, and is a little smaller than Ag substrate.

# 目錄

壹、前言.....	1
貳、文獻回顧.....	4
2.1. 热界面材料.....	4
2.1.1. 热界面材料简介.....	4
2.1.2. 热界面材料种类.....	6
2.1.3. 热界面相关文献回顾.....	9
2.2. Bi-In-Sn 合金.....	13
2.3. 界面反应回顾.....	18
2.3.1. 铜基板文献回顾.....	18
2.3.2. 镍基板文献回顾.....	20
2.3.3. 银基板文献回顾.....	22
2.3.4. 金基板文献回顾.....	26
2.4. 介金属成长动力学.....	28
參、實驗步驟.....	30
3.1. 材料製備與基本分析.....	30
3.2. 界面介金属成长分析.....	30
3.3. 基材溶解速率反應.....	31
肆、結果與討論.....	35
4.1. Bi-25In-18Sn 合金基本性質.....	35

4.1.1.	微結構組織.....	35
4.1.2.	DSC 热差分析.....	36
4.2.	Bi-25In-18Sn 與銅基板.....	37
4.2.1.	Bi-25In-18Sn/Cu 之界面反應觀察.....	37
4.2.2.	Bi-25In-18Sn/Cu 之界面介金屬成長動力學.....	45
4.2.3.	Bi-25In-18Sn/Cu 之銅基板溶解速率.....	47
4.3.	Bi-25In-18Sn 與鎳基板.....	50
4.3.1.	Bi-25In-18Sn/Ni 之界面反應觀察 .....	50
4.3.2.	Bi-25In-18Sn/Ni 之界面介金屬成長動力學 .....	58
4.3.3.	Bi-25In-18Sn/Ni 之鎳基板溶解速率 .....	60
4.4.	Bi-25In-18Sn 與銀基板.....	63
4.4.1.	Bi-25In-18Sn/Ag 之界面反應觀察.....	63
4.4.2.	Bi-25In-18Sn/Ag 之界面介金屬成長動力學.....	70
4.4.3.	Bi-25In-18Sn/Ag 之銀基板溶解速率.....	72
4.5.	Bi-25In-18Sn 與金基板.....	75
4.5.1.	Bi-25In-18Sn/Au 之界面反應觀察.....	81
4.5.2.	Bi-25In-18Sn/Au 之界面介金屬成長動力學.....	83
伍、結論.....		92
陸、參考文獻.....		93

## 圖 目 錄

圖 1-1、1970 年至 2000 年單位面積內電晶體數目成長時間軸 [2] .....	1
圖 1-2、ITRS 預測未來 10 年電腦發熱量及晶片工作頻率 [4] .....	2
圖 2-1、接觸界面的表面型態 [7] .....	4
圖 2-2、(a) 热傳導透過點接觸與空氣 (b) 热傳導透過 TIM [9] .....	5
圖 2-3、(a) indium solder 热阻抗與 BLT 關係圖 (b) indium solder voids 與 BLT 關係圖 [19] .....	10
圖 2-4、(a) Voids 與热阻的關係圖 (b) Voids 與热導率的關係圖 [20] .....	10
圖 2-5、三種不同 TIM 热阻上升百分率皆與 Voids 百分率呈現正比關係 [20] .	11
圖 2-6、(a) epoxy composite 添加不同體積百分率的 Al 和 Bi-based alloy powder 的热導率與溫度之間的關係 (b) 添加 alloy power 之百分比與相對热導 率之關係 [21] .....	12
圖 2-7、兩種不同含量 (46 vol%、54 vol%) 的 Ag-based TIM 與热導率的關係圖， 深色區表示以 20% In-based alloy powder 取代 Ag [21] .....	13
圖 2-8、Rutter 等人所提出之 Bi-In-Sn 三元合金相圖 [22,23] .....	14
圖 2-9、Yoon 等人所提出之 Bi-In-Sn 三元合金相圖 [24] .....	14
圖 2-10、V.T. Witusiewicz 等人所提出之 Bi-In-Sn 修正相圖 [25] .....	15
圖 2-11、BiIn-Sn 以樹枝狀結構成長，Bi-In 沿著樹枝狀 boundary 處偏析 (a) 有 溫度梯度時 (b) 無溫度梯度時 [26] .....	16
圖 2-12、樹枝狀間距與成長速率之關係圖 [27] .....	17
圖 2-13、微硬度分別對成長速率、樹枝狀間距作圖 [27] .....	17
圖 2-14、(a) 沉積 $3 \mu\text{m}$ 銅層之銀厚膜 couple 反應完畢之示意圖 (b) 沉積 $8 \mu\text{m}$ 銅層之銀厚膜 couple 反應完畢之示意圖 [39] .....	23
圖 2-15、銀銅多層複合材料之設計示意圖 [43] .....	25
圖 2-16、兩種 type 的金銅接面示意圖 [48] .....	27

圖 3-1、材料製備與基本分析之流程圖 .....	32
圖 3-2、界面介金屬成長分析之流程圖 .....	33
圖 3-3、基材溶解速率反應之流程圖 .....	34
圖 4-1、Bi-25In-18Sn 三元合金之微結構圖 .....	35
圖 4-2、DSC 热差分析測得 Bi-25In-18Sn 之熔點區間 .....	36
圖 4-3、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面 生成物型態：(a)100°C (b)125°C (c)150°C (d)175°C (e)200°C .....	39
圖 4-4、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	40
圖 4-5、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	41
圖 4-6、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 150°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	42
圖 4-7、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 175°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	43
圖 4-8、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 200°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	44
圖 4-9、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應所生成之介金屬 Cu <sub>6</sub> (In, Sn) <sub>5</sub> 厚度 (Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	46
圖 4-10、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應所生成之介金屬 Cu <sub>6</sub> (In, Sn) <sub>5</sub> 厚度 (Thickness) 與反應時間平方根 (Time <sup>1/2</sup> ) 之關係圖 .....	46
圖 4-11、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應所生成之介金屬 Cu <sub>6</sub> (In, Sn) <sub>5</sub> 之 Arrhenius Plot .....	47
圖 4-12、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應之銅基材消耗厚度 (Consuming thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	48

圖 4-13、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應之銅基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間平方根（Time <sup>1/2</sup> ）之關係圖 .....	49
圖 4-14、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應之銅基材消耗厚度之 Arrhenius Plot....	49
圖 4-15、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面生成物型態：(a)100°C (b)125°C (c)150°C (d)175°C (e)200°C .....	52
圖 4-16、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	53
圖 4-17、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	54
圖 4-18、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 150°C，不同時間下之界面生成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	55
圖 4-19、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 175°C，不同時間下之界面生成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	56
圖 4-20、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 200°C，不同時間下之界面生成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	57
圖 4-21、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應所生成之介金屬 Ni <sub>3</sub> (In, Sn) <sub>4</sub> 厚度 (Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	59
圖 4-22、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應所生成之介金屬 Ni <sub>3</sub> (In, Sn) <sub>4</sub> 厚度 (Thickness) 與反應時間平方根 (Time <sup>1/2</sup> ) 之關係圖 .....	59
圖 4-23、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應所生成之介金屬 Ni <sub>3</sub> (In, Sn) <sub>4</sub> 之 Arrhenius Plot .....	60
圖 4-24、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應之鎳基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間（Time）之關係圖 .....	61
圖 4-25、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應之鎳基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間平方根（Time <sup>1/2</sup> ）之關係圖 .....	62

圖 4-26、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應之鎳基材消耗厚度之 Arrhenius Plot....	62
圖 4-27、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面 生成物型態：(a)100°C (b)125°C (c)150°C (d)175°C (e)200°C .....	65
圖 4-28、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	66
圖 4-29、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	67
圖 4-30、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 150°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	68
圖 4-31、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 200°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	69
圖 4-32、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應所生成之介金屬 Ag <sub>2</sub> In 厚度(Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	71
圖 4-33、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應所生成之介金屬 Ag <sub>2</sub> In 厚度(Thickness) 與反應時間平方根 (Time <sup>1/2</sup> ) 之關係圖 .....	71
圖 4-34、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應所生成之介金屬 Ag <sub>2</sub> In 之 Arrhenius Plot .....	72
圖 4-35、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應之銀基材消耗厚度 (Consuming thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	73
圖 4-36、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應之銀基材消耗厚度 (Consuming thickness) 與反應時間平方根 (Time <sup>1/2</sup> ) 之關係圖 .....	74
圖 4-37、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應之銀基材消耗厚度之 Arrhenius Plot....	74
圖 4-38、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面 生成物型態：(a)100°C (b)125°C (c)150°C (d)175°C (e)200°C .....	77
圖 4-39、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生	

成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	78
圖 4-40、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	79
圖 4-41、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 150°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	80
圖 4-42、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 175°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	81
圖 4-43、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 200°C，不同時間下之界面生 成物型態：(a)30 min (b)60 min (c)120 min .....	82
圖 4-44、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn <sub>2</sub> 厚度(Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	84
圖 4-45、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn <sub>2</sub> 厚度(Thickness) 與反應時間平方根 (Time <sup>1/2</sup> ) 之關係圖 .....	84
圖 4-46、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn <sub>2</sub> 之 Arrhenius Plot .....	85
圖 4-47、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn 厚度(Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	86
圖 4-48、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn 厚度(Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	86
圖 4-49、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn 之 Arrhenius Plot .....	87
圖 4-50、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 Au <sub>7</sub> In <sub>3</sub> 厚度(Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 .....	88
圖 4-51、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 Au <sub>7</sub> In <sub>3</sub> 厚度(Thickness) 與反應時間平方根 (Time <sup>1/2</sup> ) 之關係圖 .....	88

圖 4-52、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Au}_7\text{In}_3$  之 Arrhenius Plot .....

89

圖 4-53、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之總介金屬層  $\text{AuIn}_2 + \text{AuIn} + \text{Au}_7\text{In}_3$  厚度 (Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖 ..... 90

圖 4-54、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之總介金屬層  $\text{AuIn}_2 + \text{AuIn} + \text{Au}_7\text{In}_3$  厚度 (Thickness) 與反應時間平方根 ( $\text{Time}^{1/2}$ ) 之關係圖 ..... 91

圖 4-55、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之總介金屬層  $\text{AuIn}_2 + \text{AuIn} + \text{Au}_7\text{In}_3$  之 Arrhenius Plot..... 91

表目錄

表 2-1、簡介熱界面材料成分、優缺點 [15] ..... 8

表 2-2、一些常見的 LMTA [18] ..... 9

表 2-3、不同 stage 的熱處理下所形成的 phase [41] ..... 24

## 壹、前言

在電子科技發展日新月異的 21 世紀，幾乎所有的電子 3C 產品都朝著輕、薄、短、小以及高性能、高傳輸、高效率的方向前進，但是隨著構裝密度越來越高，相對的單位面積所產生的熱量也越來越可觀（諸如 CPU、VGA、Chipset 等主動元件），甚至已經到了不可忽視的地步。早在 1965 年，摩爾（Gordon Moore）即提出了跨越大半世紀全球半導體業發展的重要進程指標：摩爾定律 [1]。雖然定律內容已經上修成每 18 個月電晶體（transistors）數目會翻倍成長，但是如此的增長速度還是會造成相當程度的 thermal-budget。如圖 1-1 所示 [2] 為近 30 年（1970~2000）單位面積內電晶體數目成長的時間軸，時至今日，一般普遍的高階中央處理器內的電晶體數目來到了 3 億顆左右 [3]，已經遠遠超越 Pentium 4 處理器了。

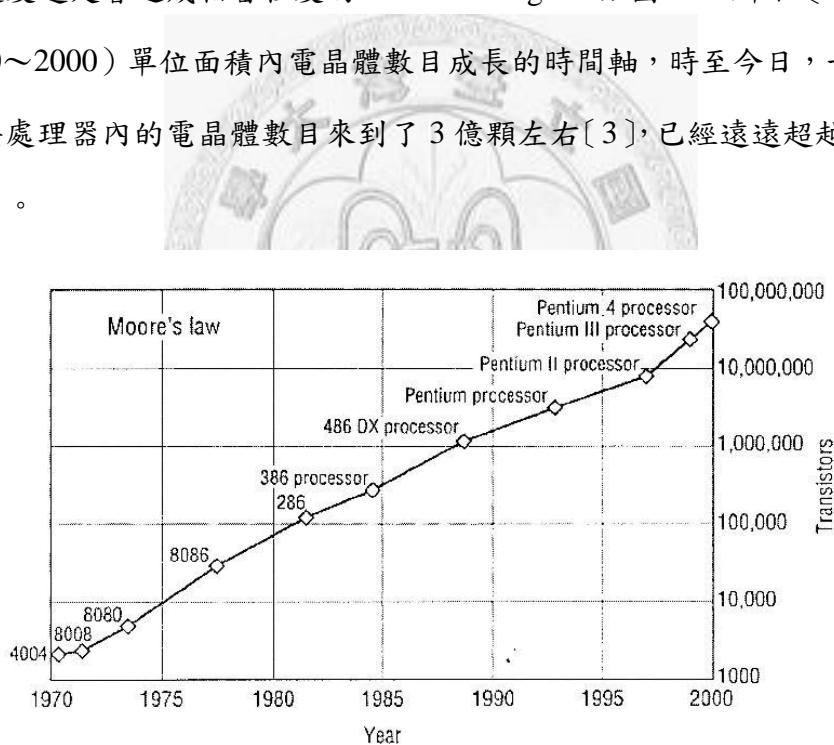


圖 1-1、1970 年至 2000 年單位面積內電晶體數目成長時間軸 [2]

而愈來愈多的電晶體數目，加上 IC 時脈（clock speed）大幅增加所帶來的結果就是會產生非常大量的熱功率。過去 Pentium 處理器的發熱量僅有 20W，Pentium 4 則超過了 80W；同時 CPU 在運作時的溫度更可高達 150°C 以上。根據美國 ITRS（International Technology Roadmap for Semiconductors）對未來半導體產業發展歷程（Roadmap）的推測 [4]，如圖 1-2，在未來數年內，低階電腦發

熱量將由目前的 100W 左右增加至將近 120W；高階電腦的發熱量將可能從原先的 150~160W 一口氣上升至超越 180W，工作頻率也將從 2GHz 增加至 4GHz 以上。

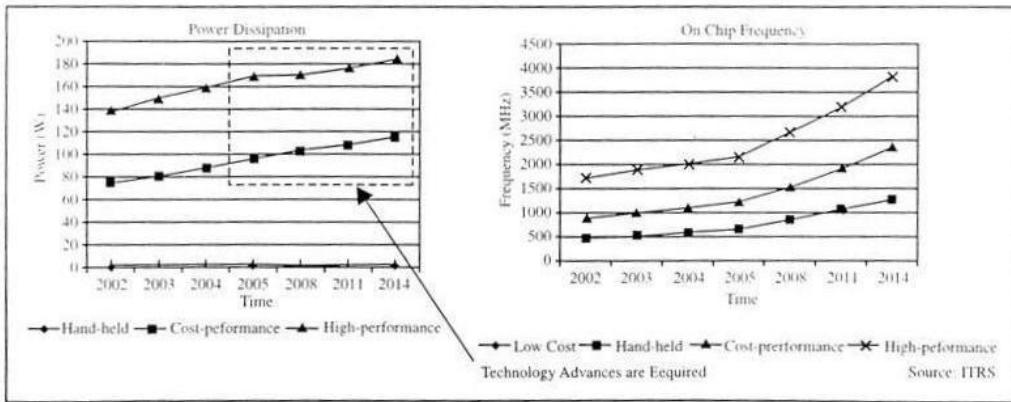


圖 1-2、ITRS 預測未來 10 年電腦發熱量及晶片工作頻率 [4]

傳統元件的發熱功率小，最簡便的解決方式不外乎添加散熱片（Heat Sink）或是加裝風扇（Fan）以提高散熱效果。然而在功能及熱功率密度大幅提升的現今，熱管理技術的要求也益趨嚴苛。在元件發熱向外界環境傳遞的路徑當中，除了 IC 本身需具備低熱阻，以及利用高效能之散熱組件之外，各元件間連接密度的高低及接合材料熱傳性質的好壞，都將成為往後散熱技術能否突破的關鍵因素 [5]。

熱界面材料（Thermal Interface Materials，TIM）為一種普遍使用於 IC 構裝及電子元件散熱的材料，主要功能為填補兩種材料間的空隙，以及接觸時造成之表面凹凸不平的孔洞，提高元件之間的散熱性同時有效的降低熱阻抗。早期使用的材料中大多含有具毒性的鉛（Pb）、鎘（Cd）等元素，隨著世界各國環保意識的抬頭以及各環保團體再三的叮嚀呼籲下，歐盟於 2003 年通過了危害性物質限制指令（Restriction of Hazardous Substances Directive，RoHS），特別限制鉛（Pb）、鎘（Cd）等有毒物質的使用，也讓許多無鉛鋅錫研發公司如 IBM、AT&T、Indium 等投入研究新型無鉛軟焊（Solders）合金 [6]，同時更促成了 Sn-In-Bi、Sn-Bi-Zn、Sn-In-Zn、Bi-In-Zn 等系列合金的研究。

本實驗選用之合金組成為 Bi : In : Sn = 57 : 25 : 18 (at%)。採用元素 Bi 及 In 的理由為取其低熔點的特性，此外 In 在本質上擁有良好的延展性可以有效提升合金的加工性質。實驗內容大致分為兩大部分：第一部分為合金性質的觀察與測定，包括微結構橫截面 SEM 觀察以及 DSC 熱差分析熔點區間的量測；第二部分則是針對母合金對各種不同基板所產生的界面反應做研究，計算介金屬成長動力學及測量比較各基板間的基材溶解速率。



## 貳、文獻回顧

### 2.1 热界面材料

#### 2.1.1 热界面材料简介

近年來半導體封裝尺寸為了因應更高階的效能輸出而急速縮小，使得主動式元件雖具有較好的性能但也面臨了最大的問題：散熱。一般來說，元件的溫度愈高，產品的預期壽命將會呈指數下降。為了提升產品整體的可靠度及使用壽命，常用一些散熱模組來協助移除元件上多餘的熱量。

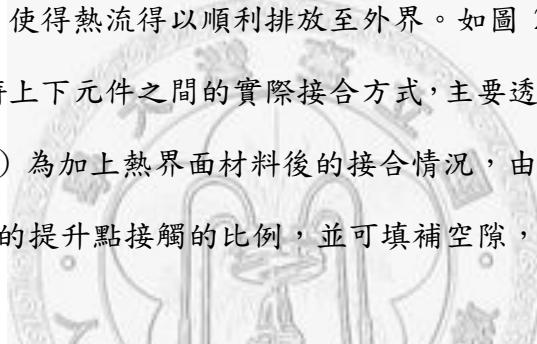
標準的機械式界面通常都是粗糙的或是呈現波浪狀 (wavy)，如圖 2-1 為各種接觸界面的表面型態 [7]。材料中間絕緣的 air gap 可以想像是由許多空隙集結而成，就算對於功率不大的裝置而言，如此的空隙還是會造成相當大的熱傳阻礙 (thermal barrier)。M. M. Yovanovich 等人 [7] 算出如果單單把空氣置換成散熱膏(grease)的話可以降低大約五倍左右的熱阻抗，而確切之倍數與接觸表面和壓力有關。



圖 2-1、接觸界面的表面型態 [7]

J. P. Gwinn 等人 [8] 也指出當材料實際接合時，點接觸的接合區域約為整

個接合面積的 1~2%。熱傳路徑主要可以分為兩種：(1) 固體與固體點接觸 (2) 以空氣或流體作為夾層媒介之熱傳遞。當然第(2)種傳遞路徑佔了絕大部分，但由於空氣有相對高的熱阻抗，所以熱傳遞的效果可以說是相當之差。最直覺的解決方法不外乎就是直接增加接觸面積，讓路徑(1)相對於路徑(2)的比例為之上升，而具體的實踐方法則是加大接觸壓力或是設法降低接觸面的粗糙度。然而不論是那種方法都無法漂亮的解決當下的問題：提高壓力容易使得元件引發機械損壞，使可靠度下降；降低表面粗糙度雖然可行但需耗費太高的成本，所以一般來說也不常用。所以為了兼顧成本上的考量、使用上的方便以及維持元件的可靠度等條件，工程師們提出了使用熱界面材料的想法[9]，用以填補材料之間的空隙，提升整體的熱傳性，使得熱流得以順利排放至外界。如圖 2-2 所示，圖 (a) 為未加入熱界面材料時上下元件之間的實際接合方式，主要透過點接觸以及空氣傳導傳播熱量；圖 (b) 為加上熱界面材料後的接合情況，由圖中可以清楚看出加入 TIM 後可以有效的提升點接觸的比例，並可填補空隙，使熱流經由空氣傳播的比例大為下降。



(a)

(b)

圖 2-2、(a) 热傳導透過點接觸與空氣 (b) 热傳導透過 TIM [9]

### 2.1.2 热界面材料種類

一般來說選擇好的熱界面材料的條件 [10] 不外乎是：(1) 有好的 thermal performance，具有高熱導率以及低熱阻抗值的材料為首選 (2) 在組裝及 rework 上皆易於使用，可壓縮性要高以便固定在接合表面上時能承受住外來壓應力，並

且適當的填補界面間的空隙以利熱流傳播（3）潤濕性良好（4）可靠度高等……其它依據各種不同需求而衍生發展出的熱界面材料不勝枚舉，在這裡依照熱界面材料的發展流程簡略說明之〔11〕：

### （1）Thermal Grease（散熱膏）

散熱膏是最早期的一種散熱材料之一，其成分是由 silicone 或是 hydrocarbon oils 添加入不同的 filler 而成。傳統 grease 的熱阻值約為  $1\text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ ，而近年所使用的 grease 熱阻值則可以降低至約  $0.2\text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$  左右。

但是在使用上散熱膏仍存在許多問題，由於材料本身具有高黏滯性（viscosity）以致於無法在接合表面完全的填補 gap，必須外加機械力或是約  $300\text{KPa}$  的外加壓力才能使其達到理想的 thermal performance。

此外，由於 thermal grease 會使用到高分子材料，所以相對的會出現一些因高分子材料而引起的問題〔12〕：Pump-out，散熱膏本身因為承受不住散熱片與晶片間的相對位移而損失的現象稱之；而散熱膏如果長時間的處在高溫環境下時，將會產生化學反應而使高分子材料與 filler 分離使接合面潤濕性大大降低，此種現象稱為 dry-out。由於這些因為以高分子為基底所造成的問題，嚴重的話甚至會引發機械損壞，所以 thermal grease 在產品的使用可靠度上仍須加強。

### （2）Elastomeric Thermal Pads（彈性熱襯墊）

Elastomeric pads 是以 polymerized silicone rubbers 為 base 做成，早期是以作為 grease 的替代品而出現於市場中。熱阻值在  $1\sim 3\text{ K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$  之間，並不適用於太高階的散熱系統中。Elastomeric pads 具有易於成型的優點，在 assembly 上也更加簡便，但是相對來說需要外加高壓（約  $700\text{KPa}$ ）才能使之正常發揮功能，是其在實際運用上需要克服的問題之一。

Vishal Singhal 等人〔13〕研究發現在接觸壓力較低時，同一方向規則排列且大小相同的 filler 可以得到最小的接觸熱阻；然而在高接觸壓力下，相鄰 filler 大小不同之分佈反而才能得到較小的接觸熱阻。此外，提高材料的厚度可有效的增

加最適體積比，但是也同時會增加界面間的熱阻值。

### (3) Thermal Tapes

Thermal tapes 是在 support matrix (如：polyimide film, fiberglass mat, Al foil 等) 上塗佈覆蓋 PSAs (Pressure Sensitive Adhesives) 而成。其最大好處就是不需外加機械力鉗緊，如此也可省下許多硬體設備上的需求。一般來說會使用 thermal tapes 是因為它的 adhesive property 而不是因為它的 thermal performance，此外 thermal tapes 的順應性 (compliance) 也不是說很好，對於目前 overmolded BGA package 的要求來說略嫌不足。

### (4) Phase Change Materials (相變態材料，PCMs)

PCMs 結合了 grease 優良的 thermal performance 和 elastomeric pads 易於加工的特性。PCMs 在 mp (約 50°C ~ 80°C) 以上或以下時都能表現出良好的熱導效果；但是缺點是在 mp 以上的溫度時附著性會隨之下降，所以在使用上還是必須外加機械力或是壓力 (約 300KPa 左右)。

Bob Rauch [14] 在他的研究中指出 PCMs 能利用潤濕性來排除界面上因凹凸不平而殘留之空氣、孔隙，但並非所有的 PCMs 都能有效的降低界面熱阻抗，需根據不同的使用溫度而選擇適合的 PCM 來使用。

雖然 PCMs 有著與 grease 不相上下的優良熱阻抗值 (約 0.3~0.7 K•cm<sup>2</sup>/W)，且可有效解決 pump-out、dry-out 的問題，但是基於 reworkability 上的考量，在高階散熱系統中，一般還是會選擇使用 thermal grease。

### (5) Gels and Thermally Conductive Adhesives

Gels 為在 silicones 中添加 Al 或陶瓷 filler 製成，與 PCMs 一樣沒有 pump-out、dry-out 等高分子所造成的問題。而 Thermally Conductive Adhesives 以 epoxy or 或是 silicone 為其 base，擁有不錯的 mechanical bond 可以幫助減輕系統的 size 和重量。下頁表 2-1 即簡介了一些熱界面材料成分及其優缺點 [15]。

表 2-1、簡介熱界面材料成分、優缺點 [15]

TIM Type	General Characteristics	Advantages	Disadvantages
<b>Greases</b>	Typically silicone based matrix loaded with particles (typically AlN or ZnO) to enhance thermal conductivity	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High bulk thermal conductivity</li> <li>• Thin BLT with minimal attach pressure</li> <li>• Low viscosity enables matrix material to easily fill surface crevices</li> <li>• TIM curing not required</li> <li>• TIM delamination is not a concern</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Susceptible to grease pump-out and phase separation</li> <li>• Considered messy in a manufacturing environment due to a tendency to migrate</li> </ul>
<b>Phase Change Materials</b>	Polyolefin, epoxy, low molecular weight polyesters, acrylics typically with BN or $\text{Al}_2\text{O}_3$ fillers	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Higher viscosity leads to increased stability and hence less susceptible to pumpout</li> <li>• Application and handling is easier compared to greases</li> <li>• No cure required</li> <li>• Delamination is not a concern</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lower thermal conductivity than greases</li> <li>• Surface resistance can be greater than greases. Can be reduced by thermal pre-treatment</li> <li>• Requires attach pressure to increase thermal effectiveness hence can lead to increased mechanical stresses</li> </ul>
<b>Gels</b>	$\text{Al}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Ag}$ particles in silicone, olefin matrices that require curing	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conforms to surface irregularity before cure</li> <li>• No pump out or migration concerns</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cure process needed</li> <li>• Lower thermal conductivity than grease</li> <li>• Lower adhesion than adhesives; delamination can be a concern</li> </ul>
<b>Adhesives</b>	Typically Ag particles in a cured epoxy matrix	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conform to surface irregularity before cure</li> <li>• No pump out</li> <li>• No migration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cure process needed</li> <li>• Delamination post reliability testing is a concern</li> <li>• Since cured epoxies have high post cure modulus, CTE mismatch induced stress is a concern</li> </ul>

然而高分子材料在使用上還是遭遇到不少問題，諸如高溫下有可能產生變化而改變散熱機制、使得熱界面材料的熱阻抗值上升等。

#### (6) 低熔點合金 (Low melting temperature alloy, LMTA)

為了解決高分子材料造成的一系列缺點，Cook 和 Token [ 16,17 ] 提出以低熔點合金作為熱界面材料的想法，以金屬取代高分子，有導熱佳、可減少材料熱膨脹係數（Coefficient of thermal expansion , CTE）以及可以使用鋅錫（solder）等優點。Gwinn 和 Webb [ 18 ] 在研究中指出低熔點合金（熔點 40~200°C ）通常由元素 Sn 、 Bi 、 In 、 Pb 以及微量 Cd 所組成，常見之低熔點合金如表 2-2 。有鑑於上一章前言所提到的 RoHS 限制指令，故本實驗採用 Sn 、 In 、 Bi 三元合金作為研究對象。

表 2-2 、一些常見的 LMTA [ 18 ]

Line	Alloy	Liquidus (°C)	Solidus (°C)	Composition (%)
1	117	47.2E	47.2	44.7 Bi, 19.1In, 6.3 Sn, 22.6Pb, 5.3 Cd
2	136	58E	58	49 Bi, 21 In, 12 Sn, 18 Pb
3	19	60E	60	32.5 Bi, 51 In, 16.5 Sn
4	21	69	58	49 Bi, 18 In, 5 Sn, 18 Pb
5	162	72E	72	33.7 Bi, 66.3 In
6	174	79E	79	57 Bi, 26 In, 17 Sn
7	27	81E	81	54.02 Bi, 29.68 In, 16.3 Sn

### 2.1.3 熱界面相關文獻回顧

Carl Deppisch 等人 [ 19 ] 研究熱界面材料 Indium solder 的 BLT ( Bond Line Thickness ) 與 EOL ( End-of-Line ) thermal targets 及可靠度的關係。研究中指出 BLT 與熱界面材料熱阻抗值的大小有密切關係，以理論計算得到 indium solder 之熱阻值隨著厚度每增厚  $30 \mu\text{m}$  而上升  $0.0029^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$  ；而根據此實驗所得熱阻值與 BLT 之關係圖如圖 2-3 ( a )，經由圖中斜率計算而得材料每增厚  $30 \mu\text{m}$  热阻值將會上升  $0.003^\circ\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ ，結果顯示實驗所得與理論高度吻合。

但他們同時也指出材料的 thermal cycling performance 隨著 BLT 上升而提升，圖 2-3 ( b ) 說明了 TIM 厚度越厚，其內部 voids 的比率會跟著下降。所以要獲得最好的產品可靠度，則 BLT 量值存在一最適合的範圍之內。

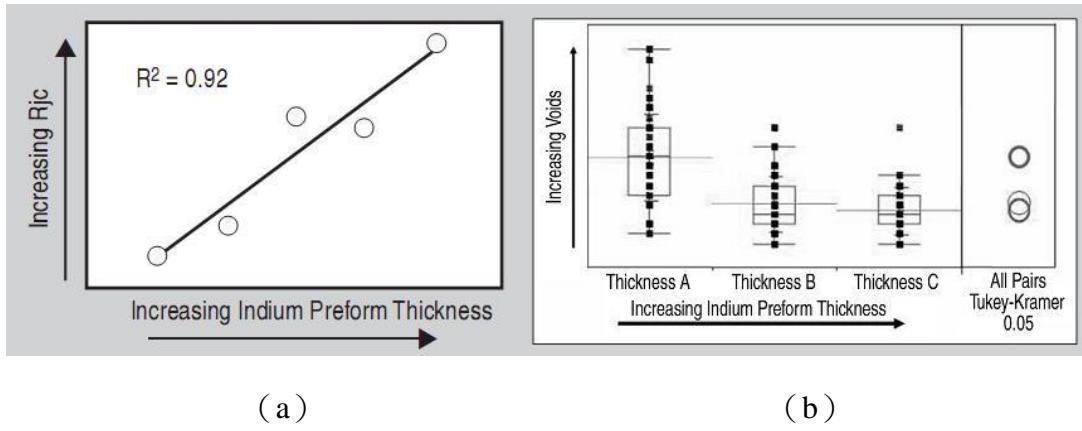


圖 2-3、(a) indium solder 热阻抗與 BLT 關係圖 (b) indium solder voids 與 BLT 關係圖 [19]

Arun Gowda 等人 [20] 同樣也針對 voids 對 TIM 热性的影響做研究，在此研究中他們除了以一般實驗方法分析之外，還利用了 Thermal/dielectric analogy for porosity in the dethermalization theory 來幫助計算 voids 帶來的熱效應。實驗選用三種不同的 TIM，分別為 unfilled silicone、alumina filled silicone 以及 alumina filled epoxy。而根據實驗結果，voids 的數量比例確實會嚴重影響到 TIM 的熱性，圖 2-4 說明了 voids 與熱阻值及熱導率的關係，圖中可見隨著 voids 百分比的上升，熱阻值明顯上升，而熱導率也相對下降。

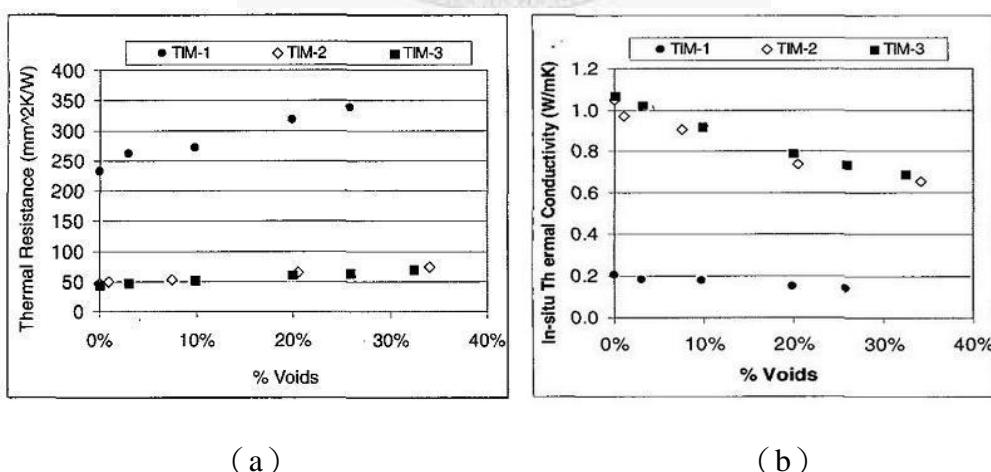


圖 2-4、(a) Voids 與熱阻的關係圖 (b) Voids 與熱導率的關係圖 [20]

文獻中最後也指出 voids 除了會讓 TIM 層的散熱能力下降之外，thermal

interface adhesive layer 的結構強度、產品可靠度也都會受到 voids 的影響；同時也發現三種不同 TIM 熱阻值上升的百分比與 voids 百分比的比值幾乎一樣，如圖 2-5，更加驗證了 voids 在散熱系統中所扮演的重要角色。

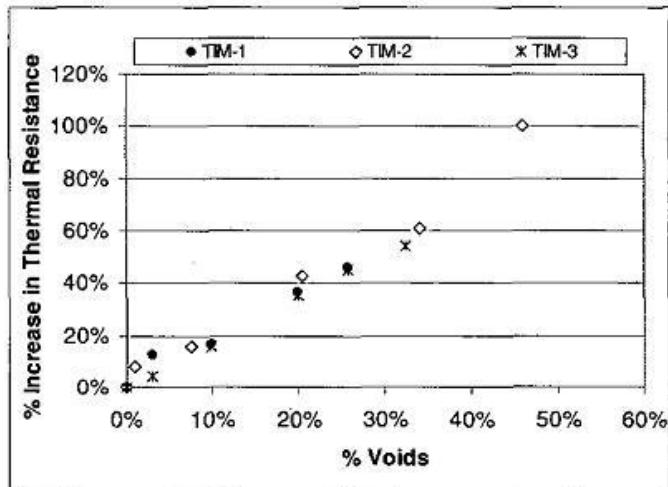


圖 2-5、三種不同 TIM 热阻上升百分率皆與 Voids 百分率呈現正比關係 [20]

Yimin Zhang 等人 [21] 提出一種 Advanced TIM – fusible particle，可以有效的加強複合材料的熱傳導性。此種 fusible particles 可以是圓球形或是薄板形，此外在使用上不需要再用到助熔劑 (fluxing agent)。實驗以丙二酚 A 二環氧甘油醚 (bisphenol A diglycidyl ether, BADGE) 為 matrix，搭配上六種不同的 conductive particles 作研究，熱擴散係數與熱導率量值的量測則是根據 Netzsch photo flash instrument。

研究中發現 In-based alloy powder ( $mp=118^{\circ}\text{C}$ ) 加熱至  $110^{\circ}\text{C}$  固化 (cured) 形成一 solid composite disk，此時測量熱導率為  $1.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，繼續加熱至  $170^{\circ}\text{C}$  後持溫 1 小時再冷卻回室溫，發現熱導率維持不變。但是如果在  $170^{\circ}\text{C}$  時施以外加 50 psi 的壓力 30 秒，發現熱導率會從  $1.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  上升至  $1.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。而在 Bi-based alloy powder ( $mp=60^{\circ}\text{C}$ ) 中也發現類似情形，但 Sn-based alloy powder 却沒發現類似的情形。推測其原因是由於 Sn-based alloy powder 的 mp 是介於  $135^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ ，所以當系統加熱至  $170^{\circ}\text{C}$  時，resin 可能在 alloy 熔化變得易流動之前就已經 crosslinked 了，所以 powder 的 mp 應該要低於加熱處理的溫度才行。

一般來說熱導率和壓力關係不大，但和溫度卻有著密切關係。純金屬熱導率大多隨溫度升高而降低，並且 alloy 的熱導通常會比純金屬來的低，因為其內部雜質會對熱傳導造成一定程度上的影響。但是此研究中得到的實驗結果如圖 2-6 (a) 可以看出不論有無添加 alloy powder，熱導率皆隨著溫度上升而些微上升，推測原因為液態金屬可以比固態金屬形成更有效的 conductive network。而圖 2-6 (a) 及 (b) 也同時說明了添加約 10% 左右的 alloy powder 可以獲得較好的熱導率。

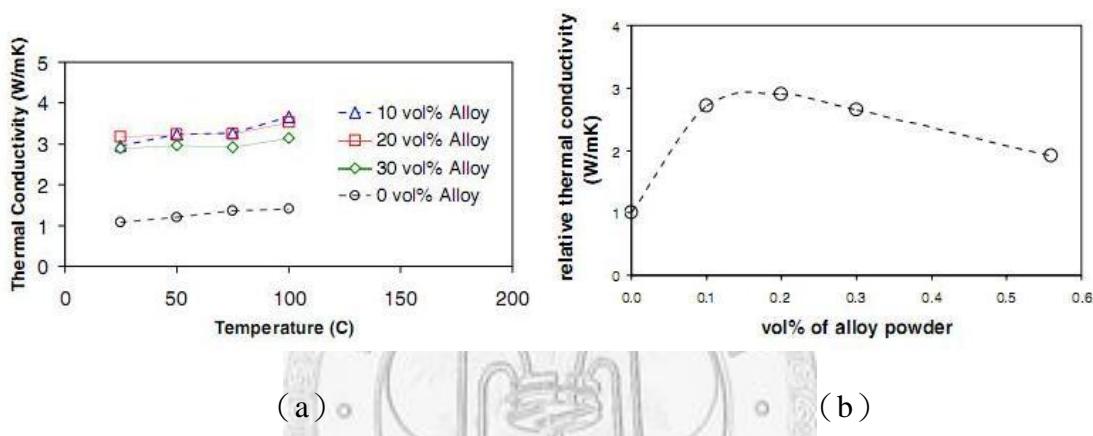


圖 2-6、(a) epoxy composite 添加不同體積百分率的 Al 和 Bi-based alloy powder 的熱導率與溫度之間的關係 (b) 添加 alloy power 之百分比與相對熱導率之關係

[ 21 ]

此研究最後指出在其它以 Ag 薄板為 conductive particles 的系統中，以 20% 的 In-base alloy powder 取代 Ag 可以使熱導率達到最大值；加入 50% 的 alloy 反而會使之下降。其原因是因為 alloy 先天上的熱導率即比純金屬差，故過量的添加 alloy 反而對熱導率的提升沒有幫助，圖 2-7 即說明了兩種不同 filler 含量的 Ag-based TIM，在以 20% In-based alloy 取代之後皆達到熱導率上升的效果。

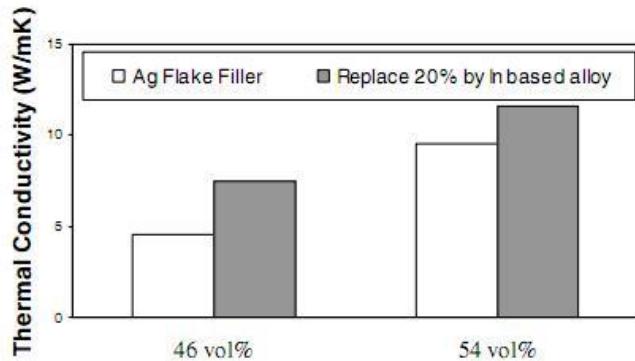


圖 2-7、兩種不同含量 (46 vol%、54 vol%) 的 Ag-based TIM 與熱導率的關係圖，深色區表示以 20% In-based alloy powder 取代 Ag [21]

## 2.2 Bi-In-Sn 合金

三元合金 Bi-In-Sn 之相圖由於牽涉到許多固液相間的反應，在早期的研究當中只能借助於熱分析或是微結構鑑定等方式來建構相圖，而由於不同研究者彼此間的差異以致於提出的相圖完整性仍然不盡完美。Rutter 等人 [22,23] 所提出的三元合金相圖如圖 2-8，其中大寫英文字母 E 表示共晶反應 (eutectic reaction)、大寫英文字母 P 則表示包晶反應 (peritectic reaction)，研究中發現有五個共晶反應（圖 2-8 中  $E_1 \sim E_5$ ）以及一個包晶反應（圖 2-8 中的  $P_1$ ），而共晶反應中 77.5 °C 的組成為 57.2Bi-24.8In-18Sn，主要的 phase 以  $\gamma$ -Sn、Bi、BiIn 三相為主。Yoon 等人 [24] 也於 1999 年提出他們自行建構的 Bi-In-Sn 三元合金相圖，如圖 2-9。研究中證實了兩個介穩系統 Sn-BiIn 和 Sn-BiIn<sub>2</sub> 並非是擬二元 (pseudobinary) 合金系統，除此之外也指出在相圖中只發現唯一一個共晶反應： $L \rightarrow \beta\text{-Sn} + \text{BiIn} + \text{Bi}_3\text{In}_5$ （圖 2-9 中的大寫英文字母 E 即代表共晶反應），而剩下的八個 invariant reaction 則是包晶反應或是包析反應 (peritectoid reaction)。

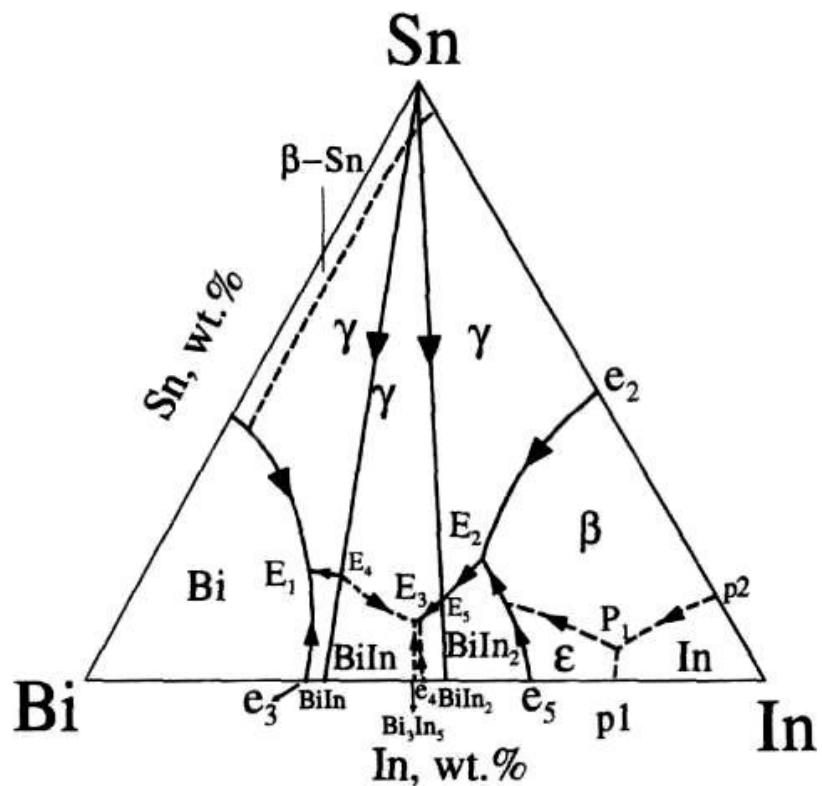


圖 2-8、Rutter 等人所提出之 Bi-In-Sn 三元合金相圖 [22,23]

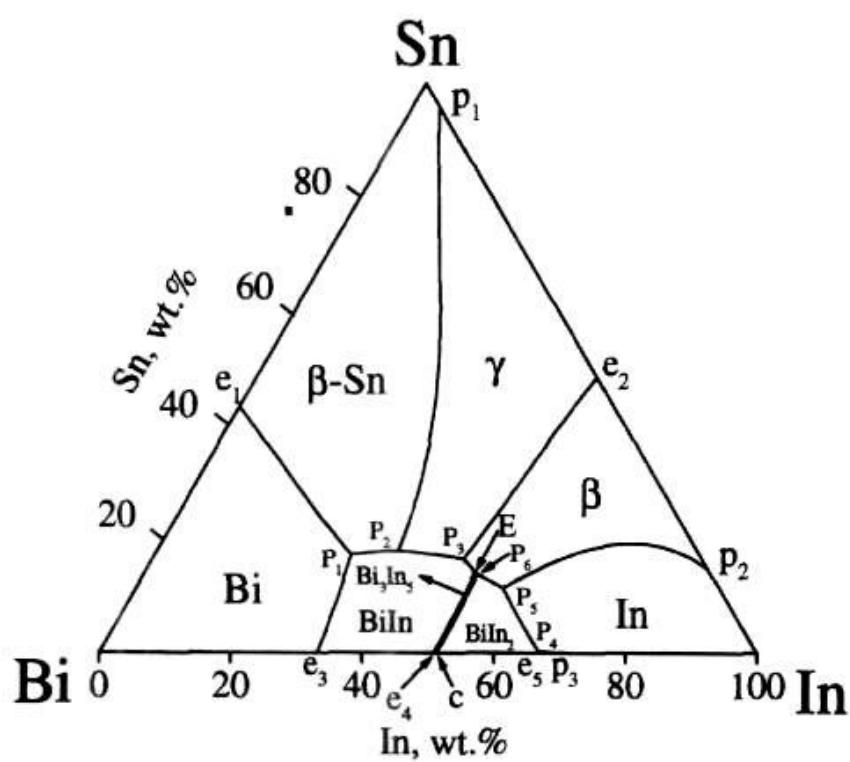


圖 2-9、Yoon 等人所提出之 Bi-In-Sn 三元合金相圖 [24]

V.T. Witusiewicz 等人 [25] 綜合過去所有已提出的 invariant reaction，測量其 DSC 曲線並對 Bi-In-Sn 三元合金相圖做修正，研究中指出 L + Sn 之相區會向 L + BiIn 相區延伸，而  $L + Sn \leftrightarrow BiIn + \gamma$  之反應會取代原有的  $L + Sn \leftrightarrow Bi + \gamma$  之反應，此結果與 Yoon 等人所得到的結果 [24] 相符合。而所提出的修正之相圖如圖 2-10，圖中  $E_1$  和  $E_2$  共晶點為此研究中所提出的結果， $E_1$  溫度為  $76.4^{\circ}C$ ，成分組成為  $53.8Bi-27In-19.2Sn$ ；而  $E_2$  溫度為  $59.2^{\circ}C$ ，成分組成則為  $51.2In-32Bi-16.8Sn$ 。

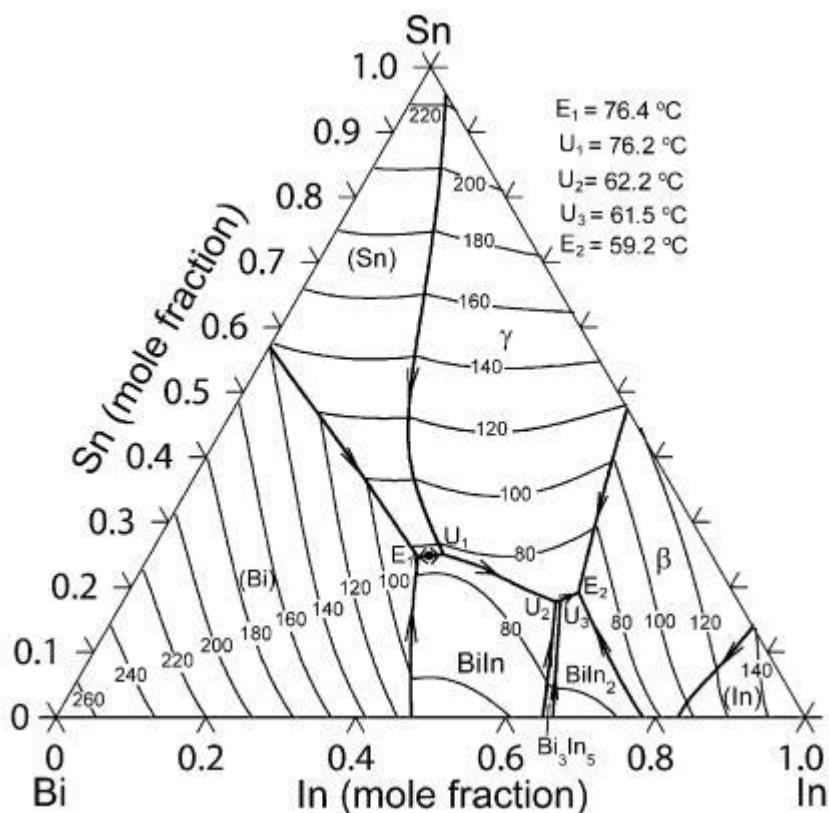


圖 2-10、V.T. Witusiewicz 等人所提出之 Bi-In-Sn 修正相圖 [25]

S. SENGUPTA 等人 [26] 在觀察三元合金  $57.2Bi-24.8In-18Sn$  ( $mp=77.5^{\circ}C$ ) 時發現合金微結構中可以明顯看到兩個兩相 (two-phase) 共晶結構：BiIn-Sn 以及 Bi-Sn，而不是 BiIn、Sn、Bi 三相呈層狀分布 (lamellar form)，此研究結果也證實了 Ruggiero and Rutter 在之前所提出的實驗結果 [23]。然而研究中更發現 BiIn-Sn 二元共晶組織會傾向成長成樹枝狀的型式 (dendritic form)，如此將造成

Bi-Sn 共晶在沿著 BiIn-Sn 樹枝狀結構 boundary 處偏析。在 temperature gradient region 內如圖 2-11 (a)，可以清楚看出形成樹枝狀結構的 BiIn-Sn，以及沿著樹枝狀 boundary 偏析的 Bi-Sn (圖中白色箭頭所指處)；而在 temperature plateau region 情況下的那組實驗也發現相似的結果，如圖 2-11 (b)。

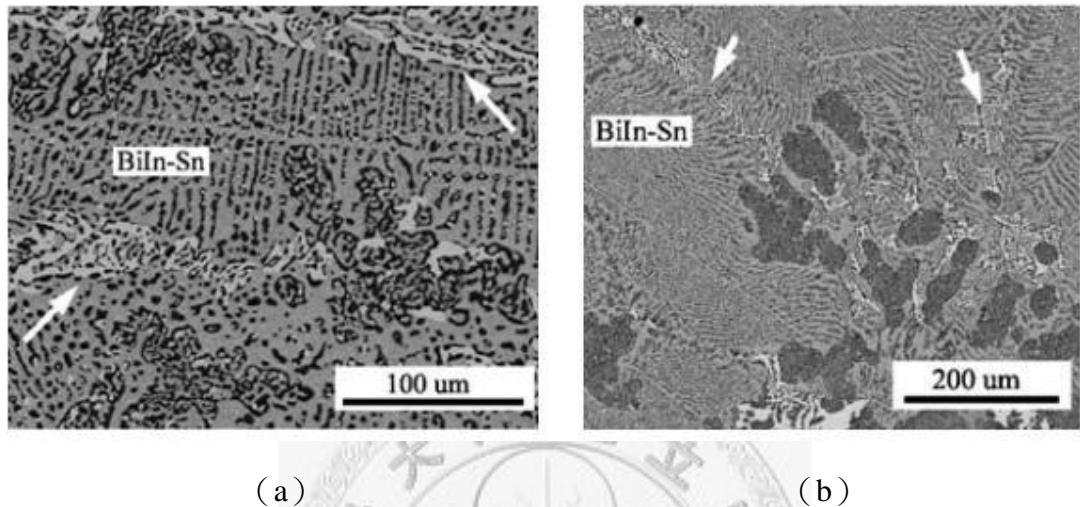


圖 2-11、BiIn-Sn 以樹枝狀結構成長，Bi-In 沿著樹枝狀 boundary 處偏析 (a) 有溫度梯度時 (b) 無溫度梯度時 [26]

H.Kaya 等人 [27] 研究 Bi-In-Sn 三元合金之成長速率 (growth rate) 與微結構 (microstructure) 及微硬度 (microindentation hardness) 之關係。所使用的合金組成為 60.7In-21.5Bi-17.8Sn、 $mp = 60^\circ\text{C}$ ，而為了得到一個兩相的 lamellar structure，成長速率範圍控制於  $3.2 \sim 157.1 \mu\text{m/s}$  之間，並使之處於一個 constant 的溫度梯度內 ( $0.91 \text{ K/mm}$ )。研究中發現 lamellar spacing (樹枝狀結構樹枝間之間距) 會隨著成長速率增大而減小，原因是由於成長速率太高會使得原子來不及擴散，所以樹枝狀間距也相對變小。圖 2-12 為此研究中所得樹枝狀間距與成長速率之關係圖，從圖中可以明顯看出成長速率愈大樹枝狀間距會有愈小的趨勢。

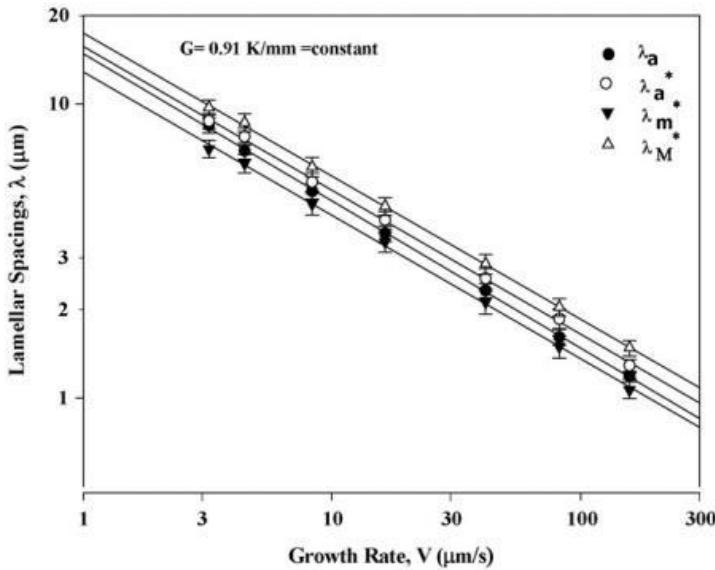


圖 2-12、樹枝狀間距與成長速率之關係圖 [27]

除此之外，研究中也一併探討成長速率、樹枝狀間距與微硬度之間的相互關係，並同樣以線性迴歸法（linear regression analysis）做分析，得到的結果如圖 2-13，成長速率愈大、微硬度也愈大、樹枝狀間距則相對變小。如此結果可以藉由 Hall-Petch type relationships ( $H_v = k_1 V^m$ 、 $H_v = k_2 \lambda^{-n}$ ) 來說明，式中  $H_v$ 、 $V$ 、 $\lambda$  分別表微硬度、成長速率、樹枝狀間距之數值， $k_1$ 、 $k_2$  則為常數。研究中更進一步推得指數  $m$  與  $n$  之值，其分別為 0.11 及 0.22（橫截面）、0.23（縱截面），此實驗結果也高度符合前人所得之結論。

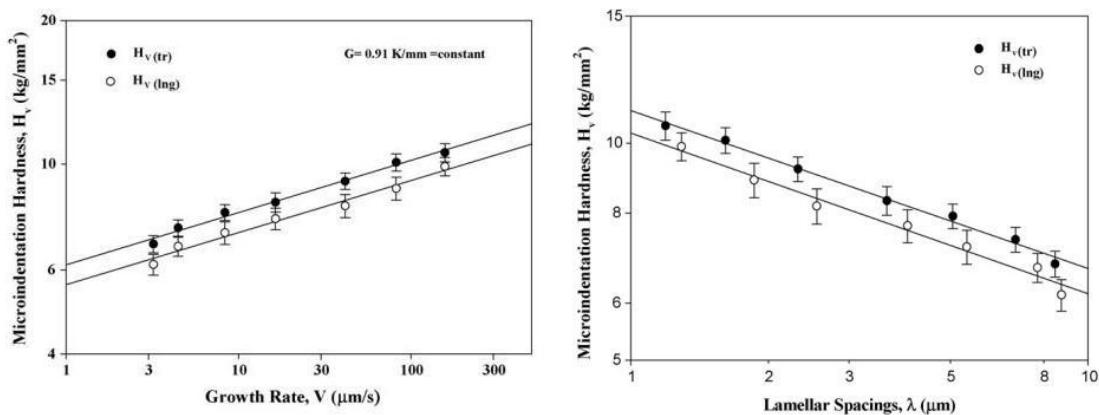


圖 2-13、微硬度分別對成長速率、樹枝狀間距作圖 [27]

## 2.3 界面反應回顧

KOZO SHIMIZU 等人 [28] 針對 In-based alloy 接點可靠度下去研究。實驗過程中利用疲勞壽命 (fatigue life)、有限元素分析法 (finite element method, FEM)、solder 和 matrix 間的溶解及反應等方面來分析 In-based alloy 的可靠性。研究中發現在 liquid nitrogen 以及常溫的 thermal shock test 中，In 和 In-based alloy 比 Pb-Sn solder 有更長的 fatigue life，其原因是 In 本質上即具有高度延性，再加上 elongation 的範圍也相當廣，故兩者疲勞壽命會有明顯好壞之分。而如此之實驗結果也與有限元素分析法模擬所得結果相符。接著實驗發現白金 (Platinum, Pt) 在 In solder 中的溶解度極低，因此作為一個 barrier layer 來說是相當理想的。研究最後指出 InSn solder 跟 Au 反應會形成一介金屬化合物  $\text{AuIn}_2$ ，然而 Au 的加入會造成合金整體的熔點上升，加入 Ag 可以有效降低合金熔點，因為 Ag 的加入可以促使 In-Sn-Ag 三元相或是 In-Sn-Ag-Au 四元相的形成，進而降低合金熔點。

### 2.3.1 銅基板文獻回顧

C.R.Kao [29] 利用 Cu-Sn、Ni-Bi 以及 Cu-In 之界面反應研究 solid-liquid 之間 microstructure 之形成過程。首先 Cu-Sn 間界面反應之實驗方法大致上分為兩組系統進行，分別為 (1) 固態純銅 + 液態純錫以及 (2) 固態純銅 + 含飽和銅之液態錫。實驗條件溫度選在  $240^\circ\text{C}$ 、 $250^\circ\text{C}$  和  $275^\circ\text{C}$  三點；時間則控制在 3.75 min ~27 hr 之間。研究結果發現兩組不同條件下所生成之界面生成物的型態有明顯的不同，第一組液態純錫系統中發現一層非常薄且形狀不規則的  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ，以及相對來說較厚且凸塊延伸進入 Sn 區的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 。而第二組含飽和銅液態錫系統中同樣發現此兩種介金屬化合物，不過就型態上來說皆屬層狀分布，而如此的結果也與固態 Sn-Cu 界面反應所得之結果相當類似。此外也同時觀察到其成長動力學曲線是呈現拋物線狀，亦即為擴散控制成長動力學，更進一步計算其活化能為 29

KJ/mol。除了擴散反應之外，Cu 原子溶解進入液態純錫 bath 裡的速率也是相當的快速，研究中並指出在液態純錫 bath 的界面反應中，會形成明顯的非平面狀（non-planar）之結構，其原因推測就是 Cu 原子溶解速率之效應所引起。

在 Cu-In 系統也觀察到相類似的結果：在 200°C 時，Cu 原子與液態飽和錫反應會形成層狀之  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ；而 Cu 原子若是與液態純錫反應則會形成  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{In}$ 、 $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ，其中  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  的 microstructure 為不規則狀，而  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  及  $\text{Cu}_2\text{In}$  則為非常薄之層狀結構，厚度只有幾微米而已。

Nese Orbey 等人 [30] 以 hot-stage X-ray diffraction (XRD) 分析 Cu-In alloy 的 Transformations。溫度區間控制在 30°C ~ 425°C 之間，而 Cu、In 比例調配為 9 : 10 (mol%)，並使整個系統處於氫氣氛圍中以防止氧化物的產生。研究發現在實驗過程中有兩個重要的 transition 出現：第一個是在大約 150°C 左右時界面處會形成  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  之介金屬化合物，並且在一小時的 data collection cycle 內保持其穩定的型態；第二個則是在大約 310°C 時，界面介金屬會傾向轉變成  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ ，此轉變之結果也與前人所提出之 Cu/In 二元相圖相當符合。

C.L. YU 等人 [31] 研究液態錫及銅基板界面反應所形成之介金屬化合物，實驗中溫度範圍設定為 175°C ~ 400°C。實驗結果發現在溫度小於 300°C 時，可以觀察到有一上下兩層的介金屬化合物，沿著 Cu/In 界面的反方向成長，其中一層 IMC 為扇貝狀之  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ，另一層則為連續帶狀之  $\text{CuIn}$ ；當溫度超過 300°C 時，界面介金屬化合物將傾向只形成扇貝狀之  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ 。量測厚度並計算其成長動力學，發現 Cu/In 界面間之 IMC 均符合拋物線定理，故可推斷其為擴散控制反應。最後也分別計算出 300°C 以上之  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  以及 300°C 以下之  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  以及  $\text{CuIn}$  之活化能分別為 59.5、16.9 和 23.5 kJ/mol。

P.T. Vianco 等人 [32] 利用高導電性無氧銅去除銅表面之氧化物及油汙，接著在銅表面塗抹水性助鋅劑，之後熱浸於溫度達 200°C 之液態錫中約五秒，確定銅表面已熱浸鍍上一定厚度之錫層後，接著置入空氣爐中，溫度取 70°C ~ 135

°C，進行 1~300 天之熱時效。反應完成後以 EPMA 鑑定其所生成之界面介金屬，研究結果發現在較低溫 70°C 時主要之界面生成物為 Cu<sub>36</sub>In<sub>64</sub>，溫度升至 100°C 時主要之生成物除了 Cu<sub>36</sub>In<sub>64</sub> 之外尚還發現有 Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> 之存在，而最後溫度上升到最高之 135°C 時，發現 Cu<sub>36</sub>In<sub>64</sub> 已不復存在，界面中僅觀察到 Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> 而已。

T.H. CHUANG 等人 [33] 研究 In-49Sn/Cu 界面反應中界面生成物之 phase identification 及其動力學之探討。實驗中以 99.95% 之銅基板上放置裁成適當大小之 In-49Sn 合金，接著放入真空中度達 10<sup>-3</sup> 之紅外線加熱爐中，加熱溫度範圍從 150 °C ~ 400°C，不同時間後分別取出試片。並使用 RMA (rosin mildly activated) 作為助鋸劑以避免反應過程中之氧化作用。研究結果發現在其界面處可以觀察到平面層狀以及細長扇貝狀兩種不同型態之界面生成物，以 EPMA 分別鑑定其成分，結果顯示平面層狀應為  $\varepsilon$ -Cu<sub>3</sub>(In,Sn)，而細長扇貝狀介金屬應為  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>(In,Sn)<sub>5</sub>。而此研究中也指出 Cu<sub>3</sub>(In,Sn) 在超過 300°C 時，其成長速率會大於 Cu<sub>6</sub>(In,Sn)<sub>5</sub>。最後分析其成長動力學發現其為擴散控制之反應，而  $\eta$  及  $\varepsilon$  相分別測得其活化能為 28.9 kJ/mol 及 186.1 kJ/mol。

### 2.3.2 鎳基板文獻回顧

HARRY N. KELLER [34] 以 SEM 觀察加入 Ni barrier 之後的 Cu/Sn 橫截面以及 fracture surface，證實了 1  $\mu$ m 厚的 Ni 層即可有效阻止 Cu/Sn 間之交互擴散作用。而其作用機制是 Cu-Sn 介金屬化合物會因為 Ni 的加入而被 Ni-Sn 介金屬化合物取代掉。HARRY N. KELLER 更進一步的以 Arrhenius analysis 去整合 aging data 發現加入了 terminal Ni barrier 後會使得時效活化能 (aging activation energy) 從 0.8 eV 上升至 1.9 eV，這也說明了 Ni-Sn 介金屬化合物取代 Cu-Sn 介金屬化合物之後將會使得界面生成物成長的更加緩慢。然而雖然實驗結果顯示 Ni barrier 的確能有效的延長 solder connection 的使用壽命，但是研究結果也特別指出，只有在 100°C ~ 150°C 時 Ni barrier 的保護作用才會比較明顯。最後以

Arrhenius graph 預測若在 125°C 的環境下，加入 Ni barrier 將會使 connection life 從 300 hr 大大提升至超過 100,000 hr (約 10 年)。

KWANG-LUNG LIN 等人 [35] 探討 In-Sn solders 與無電鍍 Ni-P deposit 經由熱處理後的 interaction。實驗中所選用之材料為 20In-80Sn、51In-49Sn、80In-20Sn 三種成分比例不同的 In-Sn alloy。在 60°C 之持溫條件下反應由 XRD 測定結果發現不管銻含量多少皆會形成  $In_3Ni_2$  之化合物，而形成原因為 Ni 原子向 In-Sn solder 內部擴散之結果。介金屬化合物厚度在熱處理 60°C 並且持溫 100 小時後達到最大值，此後繼續施加熱處理發現介金屬厚度不再增加，故推測介金屬的成長將會阻礙更進一步的 Ni-P 與 In-Sn 間之 interaction，而使得 Ni-P deposit 層的消耗量達到緩和。此外同時也發現 Sn 原子會傾向溶解於  $In_3Ni_2$  compound 裡。

Y.H. TSENG 等人 [36] 研究在 225°C ~ 500°C 之間液態銻與固態鎳基板反應形成介金屬化合物之型態及成長動力學。實驗結果發現 IMC 厚度會隨反應溫度增加而變大，以及與時間二分之一次方呈現線性比例關係，顯示此反應應為擴散控制反應。接著利用 XRD 測定介金屬化合物之成分，發現當溫度小於 300°C 時 IMC 為  $Ni_{10}In_{27}$ ；超過 300°C 時 IMC 則轉變為  $Ni_2In_3$ 。並經由計算結果得  $Ni_{10}In_{27}$  之活化能為 94.74 kJ/mol，而  $Ni_2In_3$  之活化能為 33.51 kJ/mol。此外，研究中並以 TA thin film 做為 Ni/In 界面間交互擴散之障層，根據 SEM 金相照片顯示，IMC 會同時朝著液態銻以及固態鎳基板兩個方向進行生長。

J.W. Jang 等人 [37] 利用 STEM-EDS 以及 EPMA 分析無電鍍 Ni-P 錄錫球發現 Ni-P 之成分在經過迴錠之後，會先轉變而成  $Ni_3P$ ，而後此  $Ni_3P$  會再與 Solder 反應生成  $Ni_3Sn_4$ ，而更進一步研究其動力學也發現其成長機制符合拋物線定理，即為擴散控制之反應。

M.S. LEE 等人 [38] 針對 Solder 中 Bi 原子對 Ni 基板之界面反應下去做研究。實驗以 99.995% 之純鎳熱浸於溫度 300°C、360°C、420°C、480°C 之熔融純

Bi 池中，取出時間為 10 min~360 min。在反應過程當中，只發現唯一一種介金屬化合物  $\text{NiBi}_3$  的出現，而在相圖中顯示在此溫度範圍內處於熱力學平衡之  $\text{NiBi}$  並沒有在此實驗中發現。當反應溫度達  $300^\circ\text{C}$  時，界面處會產生一個厚的 reaction zone，其中  $\text{NiBi}_3$  以針狀之型式散佈於 Bi matrix 中。而當溫度上升至  $360^\circ\text{C}$  及  $420^\circ\text{C}$  時，觀察到 reaction zone 變得非常的薄，而此時的 interaction 為 Ni 原子溶解進入液態 Bi 中。最後溫度達  $480^\circ\text{C}$ ，reaction zone 也達到最薄的程度，此時 Ni 原子將以非常快的速度溶進液態 Bi 內產生反應。最後總結 reaction zone 之形成歸因於兩大因素：Ni 原子在液態 Bi 中溶解度之 limit 以及 Ni 在液態 Bi 中之擴散係數。

### 2.3.3 銀基板文獻回顧

Jing-Chie Lin 等人 [39] 研究兩片鍍銻之銀厚膜間的固液交互擴散反應 (Solid-Liquid Interdiffusion, SLID)。實驗所用之銀厚膜是以網版印刷法 (screen-printing) 塗貼於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate 上，在銀厚膜上以 thermal deposition 沉積  $3\sim12\ \mu\text{m}$  厚之銻，接著把兩片鍍銻之銀厚膜以面對面的方式擺置，並外加  $-0.04\ \text{MPa}$  的壓應力，加熱到  $180^\circ\text{C}\sim250^\circ\text{C}$  並持溫  $600\sim3600$  秒。實驗結果如圖 2-14，左圖為  $3\ \mu\text{m}$  銻層銀厚膜 couple 經由  $225^\circ\text{C}$  持溫 1200 秒後所得之結構示意圖，中間層為  $\gamma$  相 ( $\text{Ag}_2\text{In}$ )，上下緊鄰著 Ag film 層；而右圖為  $8\ \mu\text{m}$  銻層銀厚膜 couple 經由  $200^\circ\text{C}$  持溫 3600 秒後所得之結果， $\gamma$  層以三明治包覆的方式將  $\text{AgIn}_2$  層夾在中間。經由量測發現沉積  $3\ \mu\text{m}$  銻層之厚膜 couple 比沉積  $8\ \mu\text{m}$  銻層之厚膜 couple 有更好的 bonding strength，並推測其原因是在  $8\ \mu\text{m}$  銻層的 case 中有過量的銻擴散進來，導致強度明顯下降。

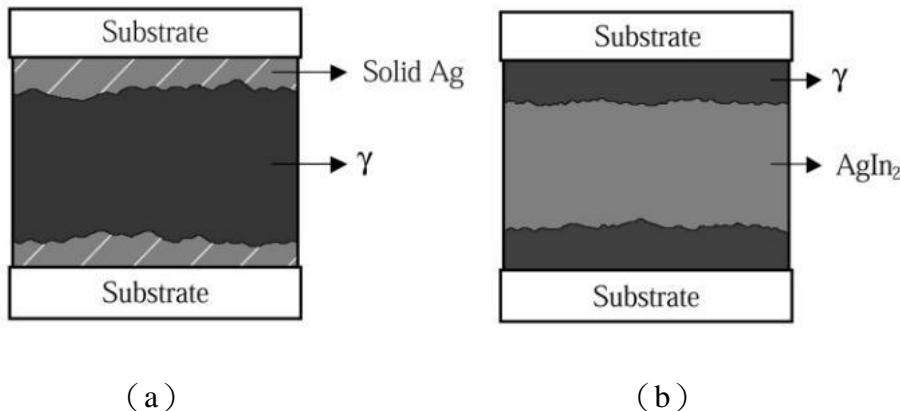


圖 2-14、(a) 沉積  $3\mu\text{m}$  銅層之銀厚膜 couple 反應完畢之示意圖 (b) 沉積  $8\mu\text{m}$  銅層之銀厚膜 couple 反應完畢之示意圖 [39]

Campbell 等人 [40] 針對不同銅含量所形成之銀銅二元相做探討。研究中指出在銅含量  $19.5\text{ wt\%} \sim 26.3\text{ wt\%}$  時可以觀察到  $\alpha'$ -phase (alpha\_prime) 的存在，而  $\alpha'$ -phase 即是  $\alpha$ -phase 的 ordered form，其內部的銅原子會佔據立方體的 corner position  $(0,0,0)$ ；而另外三個銀原子則座落於面心位置  $(0,1/2,1/2)$ 、 $(1/2,0,1/2)$  以及  $(1/2,1/2,0)$ 。另外當銅含量介於  $25\text{ wt\%} \sim 100\text{ wt\%}$  時則可能形成的化合物有以下幾種：

(1)  $\beta$ -phase：為高溫相，晶體結構為 BCC，相變態溫度在  $660^\circ\text{C} \sim 695^\circ\text{C}$  之間。

(2)  $\gamma$ -phase：為常溫相，銅含量約  $29\text{ wt\%} \sim 29.7\text{ wt\%}$ ，為六方結構 (Hexagonal) 之  $\text{Ag}_3\text{In}$ 。

(3)  $\varepsilon$ -phase：cubic 結構，為  $\text{In}_4\text{Ag}_9$  ( $\text{Ag}_2\text{In}$ )，In 含量介在  $32.8\text{ wt\%} \sim 36.82\text{ wt\%}$  之間。

(4)  $\varphi$ -phase：晶體結構為 BCT，伴隨  $\varepsilon$ -phase 一起出現，含銅量為  $36.8\text{ wt\%} \sim 67\text{ wt\%}$ 。而在此 phase 中含銅量超過  $67\text{ wt\%}$  時則形成  $\text{AgIn}_2$  化合物。

Ts. Dobrovolska 等人 [41] 研究電沉積 (electrodeposited) 銀銅合金之 phase composition。研究發現電流密度上升，銅含量及異質性 (heterogeneity) 都會同

時隨之上升，而富銅相的量也會跟著增加。在 thermal treatment 之前即可在 coating 內發現 Ag、 $\text{Ag}_3\text{In}$  以及  $\text{In}_4\text{Ag}_9$  之 spatio-temporal structure。而加熱後將會出現新的相  $\text{Ag}_4\text{In}$ ，當溫度超過  $500^\circ\text{C}$  會發現 In 原子被氧化成為  $\text{In}_2\text{O}_3$ 。此外在超過  $500^\circ\text{C}$  的高溫還是可以發現 spatio-temporal structure 的存在，此時結構內可能包含了 Ag-rich  $\alpha$  相以及根據相圖推測而得含少量銅之  $\text{Ag}_4\text{In}$  相或是  $\text{Ag}_3\text{In}$  相。表 2-3 為此研究之熱處理在不同 stage 下所形成的相。

表 2-3、不同 stage 的熱處理下所形成的 phase [41]

Stages of heat treatment	Established phases
35 °C (before heating)	Ag, cubic $\text{Ag}_3\text{In}$ , hexagonal $\text{In}_4\text{Ag}_9$ , cubic
150 °C (after 5 h)	Ag, cubic $\text{Ag}_4\text{In}$ , cubic, formation $\text{Ag}_3\text{In}$ , hexagonal ( $\text{In}_4\text{Ag}_9$ , cubic, disappearance)
250 °C ( after 5 h)	Ag, cubic $\text{Ag}_4\text{In}$ , cubic ( $\text{Ag}_3\text{In}$ , hexagonal, disappearance)
500 °C ( after 5 h)	Ag, cubic ( $\text{Ag}_4\text{In}$ , cubic, disappearance) $\text{In}_2\text{O}_3$ , cubic, formation
35 °C (after heating)	Ag, cubic $\text{In}_2\text{O}_3$ , cubic

Y.M. LIU 等人 [42] 研究液態銅與銀基板間之界面反應，實驗溫度取在  $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  之區間。研究結果發現銀銅在反應過程中會形成扇貝狀之介金屬化合物，並以 EPMA 及 XRD 測定其成分推論應為  $\text{Ag}_2\text{In}$ 。而隨著反應溫度增加，其扇貝狀組織  $\text{Ag}_2\text{In}$  之體積將會隨之增大，不過其總體數量則會隨溫度增加而有下降的趨勢。同時也藉由量測 IMC 厚度觀察其成長動力學，結果顯示  $\text{Ag}_2\text{In}$  之成長符合拋物線定理，說明了此系統為擴散控制反應。接著藉由 Arrhenius plot 將活化能計算出來，其值為  $41.55 \text{ kJ/mol}$ ，同時也說明了 IMC 成長機制為銀原子擴散至液態銅內部所造成。研究最後也發現  $\text{Ag}_2\text{In}$  之 wetting behavior 在溫度  $300^\circ\text{C}$  之上下會有所不同。在低於  $300^\circ\text{C}$  時，contact angle 會隨時間增加而劇烈下降，

之後在  $25^\circ \sim 40^\circ$  時會維持為一常數。而在溫度高於  $300^\circ\text{C}$  時，contact angle 一開始會快速降至約  $25^\circ$ ，而後維持常數一段時間，最後角度會整個降低至零。造成此差異之結果推論為  $\text{Ag}_2\text{In}$  在  $300^\circ\text{C}$  以上時會以  $\gamma$ -phase 存在；在  $300^\circ\text{C}$  以下時則是以  $\zeta$ -phase 存在。而在  $\gamma$ -phase 中的 lattice mismatch 會比  $\zeta$ -phase 中來的大，也因此具有較大的表面能以及較差的 wetting behavior。

Yi-Chia Chen 等人 [43] 研究以 In-Ag multilayer composites 作為一種 fluxless bonding 之技術。實驗中設計之 Ag-In 多層複合材料 bonding 如圖 2-15、接著將此多層複合材料置入一充滿氫氣之 tube furnace 中並升溫至  $180^\circ\text{C}$ ，持溫 2 min，最後取出冷卻至室溫。首先以超音波顯微鏡 SAM( Scanning Acoustic Microscope ) 觀測結果發現其結構中之總 void 面積僅佔總 joint 面積幾個百分點而已，因此可以確認此多層式複合材料的確有加強接點之效用。接著以 SEM 觀察 joint 界面，可以發現其介金屬之厚度相當均勻，皆維持在  $4\mu\text{m}$  左右，界面生成物利用 EDS 分析之結果為  $\text{AgIn}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{In}$  ( $\gamma$ -phase) 以及  $\text{AuIn}_2$  三相。其中  $\text{AgIn}_2$  為一穩定相，本身不容易被氧化，且最重要的， $\text{AgIn}_2$  可以形成一道 barrier 阻止氧原子進入造成氧化。而  $\text{AgIn}_2$  層能如此強化 joint 之原因也可歸因於介金屬本身之強度及硬度，在先天上就比純金屬要來的好。

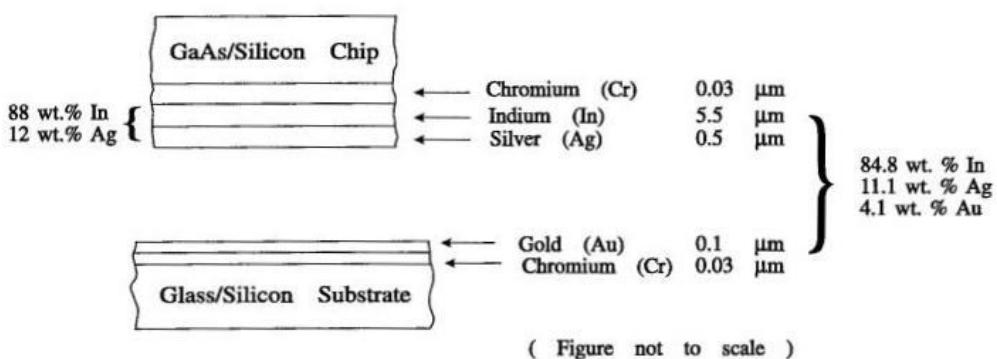


圖 2-15、銀銦多層複合材料之設計示意圖 [43]

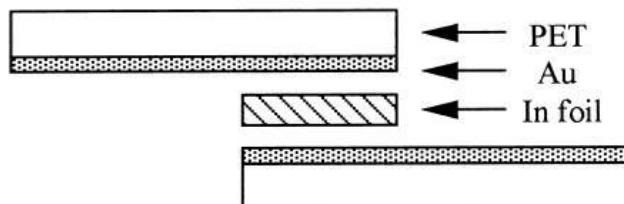
### 2.3.4 金基板文獻回顧

過去文獻[44]曾指出，當銻錫內部有 0.3 wt% 以上的金含量時，將會在 cooling 過程當中以  $\text{AuSn}_4$  相析出。而文獻中也提到析出相會因為成分不同而有不同的型態出現 [45]，當金含量小於 5 wt% 時， $\text{AuSn}_4$  相是以細小且散佈的 minor phase 析出；而當銻錫內部金含量超過 5 wt% 時，將會觀察到呈現針狀且具有非等向性大量的  $\text{AuSn}_4$  相析出。而此連續且易脆之  $\text{AuSn}_4$  層，會嚴重影響界面強度及可靠度，甚至造成電子產品的損壞，此現象即為令業界嚴重頭痛的問題：金脆現象 (gold embrittlement)。

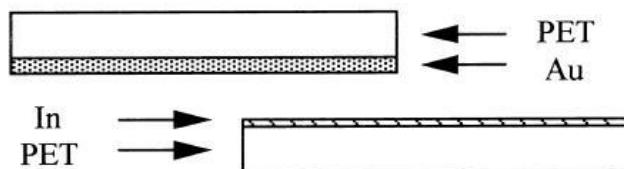
Simic 及 Marinkovic 等人 [46] 研究常溫下 Au/In thin film 之擴散反應，發現隨著 Au、In 之含量變化，所生成之結果也不一樣，共計有四種不同之界面生成物在實驗當中可以觀察到。若銻含量在 45 wt% 以下時，所生成之界面介金屬為  $\text{AuIn}_2$ ，並且在放置九個月後此生成相依舊維持穩定；若銻含量超過 45 wt%，則根據 Au、In 含量比會有以下三種可能之介金屬化合物產生： $\text{AuIn}$ 、 $\text{Au}_7\text{In}_3$ 、 $\text{Au}_4\text{In}$ 。而 Bjontegaard 等人 [47] 將銻 thin film 沉積在固態金上面，在溫度-170 °C~50°C 之區間進行觀測，研究發現其界面生成物為  $\text{AuIn}_2$ ，並更進一步算出其成長動力學之活化能為 22.08 kJ/mol。

F.S. Shieh 等人 [48] 研究兩種不同型式的金銻 microjoint，分別為使用 In foil 的 Au/In/Au 三明治結構以及以 thermal evaporation 之方法將 Au 及 In thin film 沉積在 PET substrate 上之 Au/In microjoint，兩種 type 比較如圖 2-16。實驗中利用 single lap tensile test 發現 Au/In microjoint 的剪應力強度比使用 In foil 的 Au/In/Au microjoint 要來的大。緊接著使用 GAXRD (glancing angle X-ray diffraction) 以及 TEM (transmission electron microscopy) 觀察兩種 sample 界面反應所生成之相。結果發現在 Au/In 系統中，Au 的厚度比 In 的厚度要來的大，而  $\text{Au}_7\text{In}_3$  和 Au 則是其中主要的兩相，其它較次要的相有  $\text{AuIn}_2$ 、 $\text{Au}_{10}\text{In}_3$  和  $\text{Au}_9\text{In}_4$ 。而另一方面，在 Au/In/Au 系統中卻只觀察到  $\text{AuIn}_2$  及 In 兩相而已，並且經由量測而得

之 In 厚度遠大於 Au 厚度。綜合以上實驗結果得出結論為藉由降低銻層的厚度，可以避免 unalloyed In 存在於材料末端，如此便可有效的提升 Au-In microjoint 之剪應力強度。同時也觀察到 Au/In 界面間破壞的模式也與 In 為 foil 或是 thin film 有關，在 Au/In foil/Au 系統中，是在 In foil 內部產生破壞，而在 Au/In 系統中 fracture 則是沿著 joint-substrate 界面間產生。



Type I: Au/In/Au



Type II: Au/In

圖 2-16、兩種 type 的金銻接面示意圖 [48]

Y.M. LIU 等人[49]研究液態銻與 Au-deposited 基板間的界面反應。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷基板上濺鍍上一層  $6 \mu\text{m}$  之金層做為實驗用之基板，實驗溫度條件控制在  $225^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$  之間，研究結果發現僅會形成一種介金屬化合物  $\text{AuIn}_2$ ，但卻是以兩種不同的 morphology 同時存在，其中一種為連續波浪狀，而另一種則是漂浮島嶼狀。接著研究其介金屬成長動力學發現遵守拋物線定理 (parabolic law)，證實了其成長機制為擴散控制。測量其厚度並利用 Arrhenius plot 計算推得  $\text{AuIn}_2$  之反應活化能為  $39.42 \text{ kJ/mol}$ 。另一方面也探討 Au/In 界面間的潤濕性，結果指出其 contact angle 在從  $225^\circ\text{C}$  升溫至  $375^\circ\text{C}$  的過程當中，一開始約為  $30^\circ$ ，之後角度將維持一段時間，並在最後會 collapse，使得 contact angle 降低至一極低的數值，而如此現象合理的解釋為 precursor halo 的形成所致。

## 2.4 介金屬成長動力學

當兩種成分不同的金屬相互接合時，由於此時整個系統的自由能總合會比系統平衡時的總自由能來的大，所以在界面處會發生原子擴散或是介金屬的生成而促使系統總自由能下降。若相圖中顯示此兩金屬無介金屬存在的話，則僅會發生原子擴散之反應以降低系統自由能；反之若是相圖中顯示此兩金屬有介金屬存在，則除了上述原子擴散的反應外，也同時會在界面處生成介金屬化合物來幫助系統降低總自由能。通常在固/固反應的狀態下，界面介金屬會以平滑而規矩的層狀生長；而在固/液反應狀態下時，由於介金屬的成長牽涉到自己本身的孕核與成長，以及兩種材料間的相互動態平衡反應，因此界面介金屬大多呈現晶粒狀或是扇貝狀（scallop-shaped）等不規則的型狀。

欲了解一反應的成長機構，可以藉由量測界面生成物厚度 ( $\Delta X$ ) 與反應時間 ( $\Delta t$ ) 來決定。一般而言，這兩者存在有一關係式為：

$$\Delta X = k_o t^n \quad (2-1)$$

式中  $k_o$  為比例常數，其中  $n$  的數值決定的物理意義如下：

(1) 當  $n=1$  時為線性生長動力學 (linear growth kinetics)

線性生長表示反應速率決定步驟為界面控制反應 (interface controlled)，即在界面反應中原子必須先向界面擴散，然後才能越過界面，而當原子越過界面所需的時間很長時，反應自然是受限於界面反應的生長。

假設  $n=1$  代入 2-1 式得到：

$$K_p = \frac{\Delta X}{t} \quad (2-2)$$

氣體常數為  $R$ ，絕對溫度為  $T$ ，擴散反應活化能為  $Q$ ，擴散係數為  $D$ ，設界面反應生成物厚度 ( $\Delta X$ ) 與  $D$  的關係式如下：

$$\Delta X = A_1 D t \quad (2-3)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-4)$$

把 (2-2)、(2-3)、(2-4) 三式聯立可得：

$$\ln K_p = \ln A_1 + \ln D_o - \frac{Q}{RT} \quad (2-5)$$

接著對不同溫度下的  $\ln K_p$  及  $1/T$  作圖，即可由此 Arrhenius plot 之斜率-Q/R，得到反應的活化能 Q。

## (2) 當 $n=0.5$ 時為拋物線生長動力學 (parabolic growth kinetics)

拋物線生長表示原子擴散到界面的速率較慢，一旦原子抵達界面處即可立即反應形成介金屬化合物，所以速率反應決定步驟為擴散控制反應 (diffusion controlled)。以一般的界面反應來說，隨著介金屬厚度增加，原子擴散路徑也相對增長，故介金屬層的生長厚度平方 ( $\Delta X^2$ ) 會與時間成正比。

假設  $n=0.5$  代入 2-1 式得到：

$$K_p = \frac{\Delta X^2}{t} \quad (2-6)$$

氣體常數為 R，絕對溫度為 T，擴散反應活化能為 Q，擴散係數為 D，設界面反應生成物厚度 ( $\Delta X$ ) 與 D 的關係式如下：

$$\Delta X = A_2 \sqrt{Dt} \quad (2-7)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-8)$$

(2-6)、(2-7)、(2-8) 三式聯立可得：

$$\ln K_p = \ln A_2^2 + \ln D_o - \frac{Q}{RT} \quad (2-9)$$

最後同樣的對不同溫度下的  $\ln K_p$  及  $1/T$  作圖，即可由此 Arrhenius plot 的斜率-Q/R 推得反應活化能。

## 參、實驗步驟

### 3.1 材料製備與基本分析

本實驗所取用的熱界面材料為 Bi-25In-18Sn 三元合金。首先先準備好 In (99.999%)、Bi (99.99%)、Sn (99.9%) 三種元素之塊材，接著以 Bi-In-Sn 三元合金相圖為依據，利用微量天平調配出重量百分比為 Bi : In : Sn = 57 : 25 : 18 之母材。將重量百分比已配好的母材置入石英玻璃管中，進行真空封管，之後送至高週波爐內進行熔煉。最後將石英管淬火至室溫並取出母材，由於 Bi 含量偏高，合金較脆，故以熱輥軋的方式將母材製備成厚度為 0.2mm 之薄片。

銅基板使用高熱傳導係數、純度為 99.9% 之薄板；鎳基板及銀基板純度則分別為 99.5%、99.99%；銅、鎳、銀基板的厚度皆為 1mm。

金基板則是使用美國 Tekstarter 公司之產品，係於拋光之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷基板上以濺鍍方式鍍上  $4 \mu\text{m}$  之銅層以及  $6 \mu\text{m}$  之金層，從上而下依序是金層、銅層、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷層。尺寸為 25mm (長)  $\times$  25mm (寬)  $\times$  0.025mm (厚)，實驗前先以慢速鑽石切割機裁成適當大小後，再經由數次丙酮溶液及超音波震盪清洗，即可直接使用。

取約 7 至 9 毫克之母材合金，置入熱差分析儀 (DSC) 中進行熔點區間的測定；此外再另取一部份之母材冷鑲埋 (Cold Mount)，經由研磨拋光後透過掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察此合金之微結構並半定量分析其結構組成。實驗流程圖如圖 3-1。

### 3.2 界面介金屬成長分析

將母材合金 Bi-25In-18Sn 薄片剪裁為 5mm  $\times$  5mm  $\times$  0.2mm 之小片材，使用前先以 2000 號砂紙均勻磨去其表面氧化層，接著置入酒精中以超音波震盪的方式清洗約五分鐘。金屬基板方面 (銅、鎳、銀、金) 則是直接置入酒精中，同樣

以超音波震盪方式清洗五分鐘後直接使用。

接著在金屬基板上方塗上薄薄一層的低熔點合金專用之低溫助焊劑 S100，再將合金置於基板上以熱源穩定的加熱平台（hot plate）加熱，同時上方蓋上玻璃罩以確保加熱溫度的均勻性。

實驗的反應溫度分別取 100°C、125°C、150°C、175°C、200°C；反應時間取 30min、60min、120min、180min。反應完成之試片先以鑽石切割機切取橫截面，再經由研磨、拋光、清潔等程序，最後以 SEM 觀察合金內部以及界面生成物的組織結構及型態。以 EDS 對合金內部及界面介金屬作半定量的分析，並測量出介金屬的平均厚度以計算界面介金屬的成長動力學。界面介金屬成長分析實驗流程圖如圖 3-2。



### 3.3 基材溶解速率反應

將母材合金 Bi-25In-18Sn 薄片剪裁為 5mm x 5mm x 0.2mm 之小片材，使用前先以 2000 號砂紙均勻磨去其表面氧化層，接著置入酒精中以超音波震盪的方式清洗約五分鐘。金屬基板方面（銅、鎳、銀）則是直接置入酒精中，同樣以超音波震盪方式清洗五分鐘後直接使用。

同樣的在各金屬基板上塗上薄薄一層的低溫助焊劑 S100，將母材合金放置於金屬基板上，以加熱平台加熱後放入恆溫空氣爐內進行長時間之恆溫加熱。

實驗的反應溫度取 100°C、125°C、150°C、175°C、200°C；反應時間則取五個點，分別為 1 天、2 天、3 天、4 天、5 天。反應完成之試片先以鑽石切割機切取橫截面，再經由研磨、拋光、清潔等程序，最後以 SEM 固定放大倍率拍照並計算出基板溶解厚度，進而求得反應時間與基材消耗厚度之數學關係式及其物理意義。基材溶解速率反應之實驗流程圖如圖 3-3。

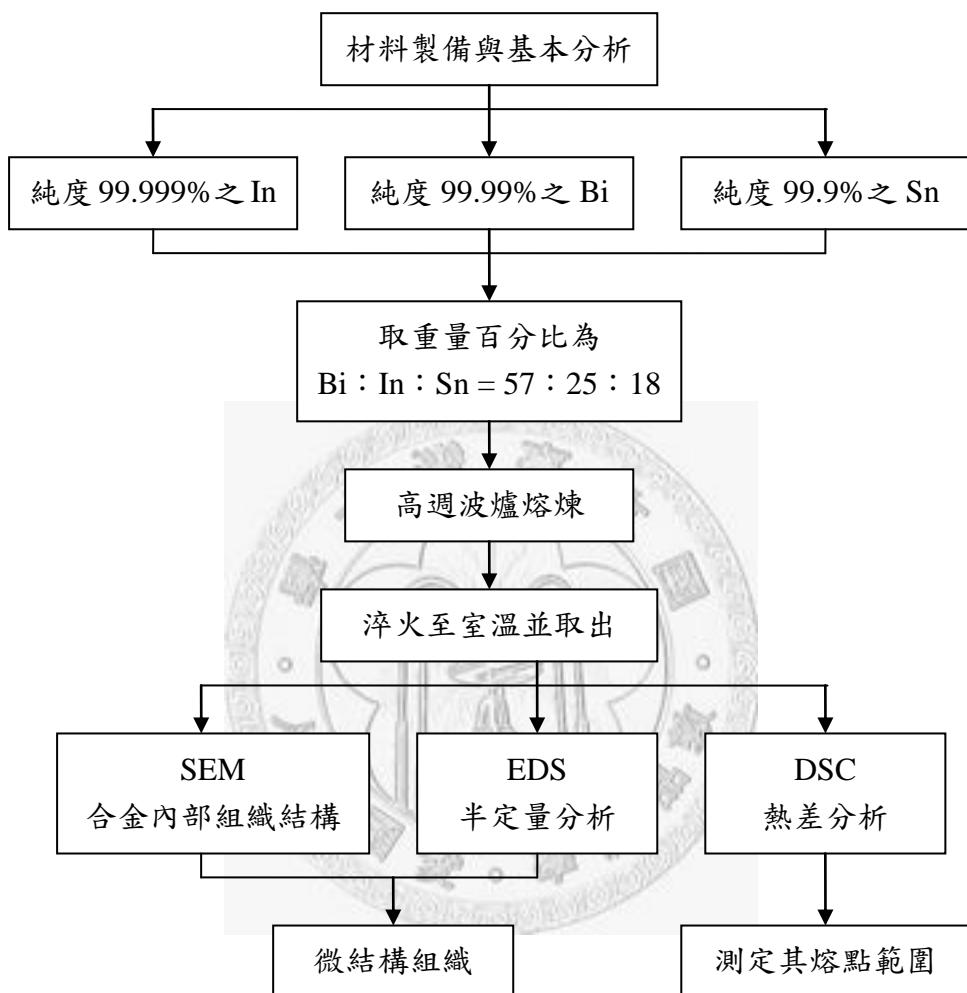


圖 3-1、材料製備與基本分析之流程圖

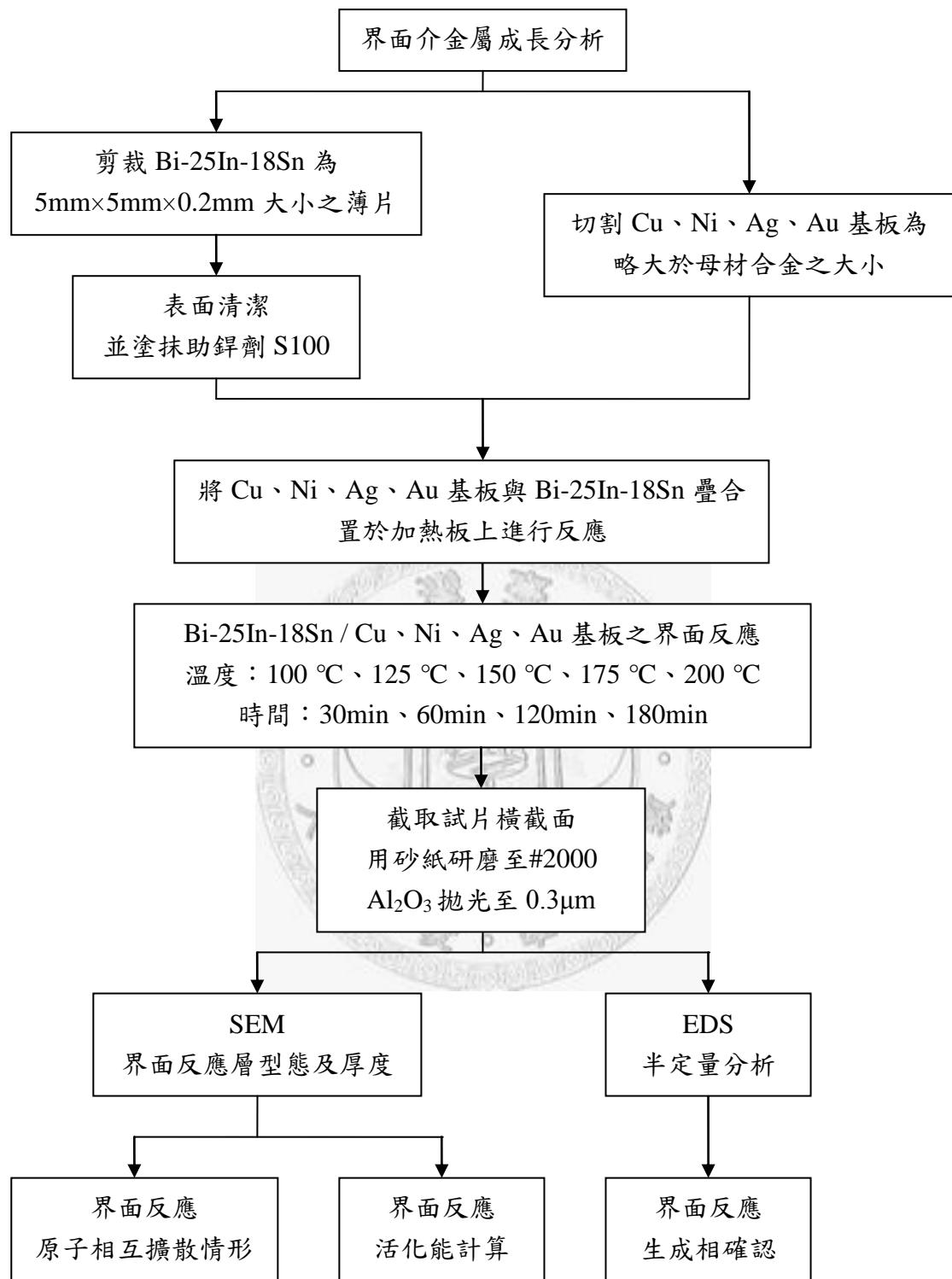


圖 3-2、界面介金屬成長分析之流程圖

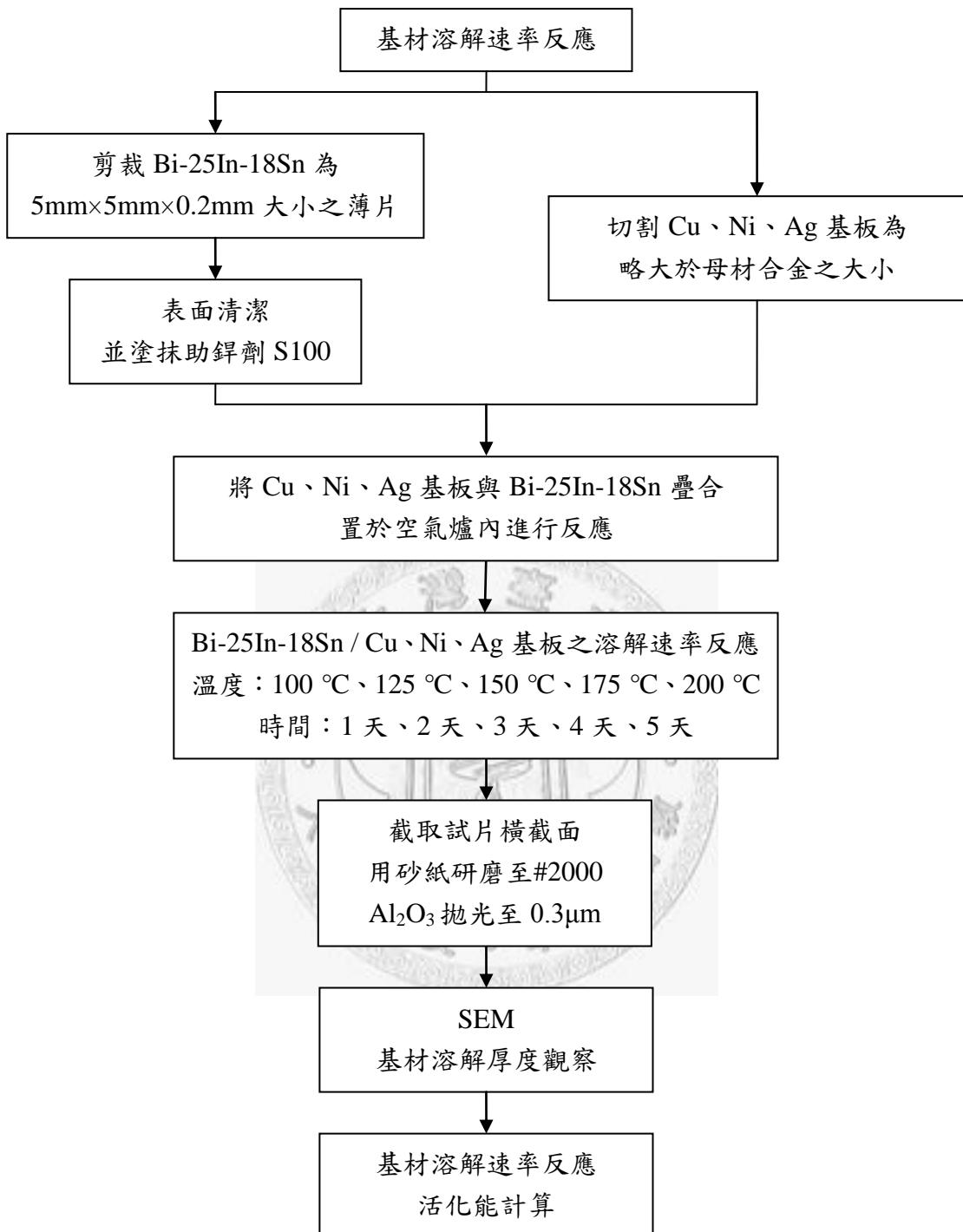


圖 3-3、基材溶解速率反應之流程圖

## 肆、結果與討論

### 4.1 Bi-25In-18Sn 合金基本性質

#### 4.1.1 微結構組織

以掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）觀察熱界面材料 Bi-25In-18Sn，所得結果如圖 4-1。由圖片中可看出合金主要分為三大部分，分別為淺灰色基地、深灰色島嶼狀以及白色顆粒狀。接著以 EDS（Energy Dispersive Spectrometer）進行半定量之成分分析發現淺灰色基地之成分比為 Bi : In = 51.44 : 48.56 (at%)、深灰色島嶼成分比為 Bi : In : Sn = 5.63 : 8.61 : 85.76 (at%)、白色顆粒則為純 Bi。

對照 V.T. Witusiewicz 等人所提出的 Bi-In-Sn 三元合金修正相圖〔25〕，可以推測淺灰色基地應為 Bi、In 比例接近 1:1 的 BiIn 相，而深灰色島嶼狀則是以 Sn 為主要成分的  $\gamma$ -Sn 相。由以上資料可推得，Bi-25In-18Sn 三元合金主要是以 BiIn、Bi、 $\gamma$ -Sn 三相所構成。

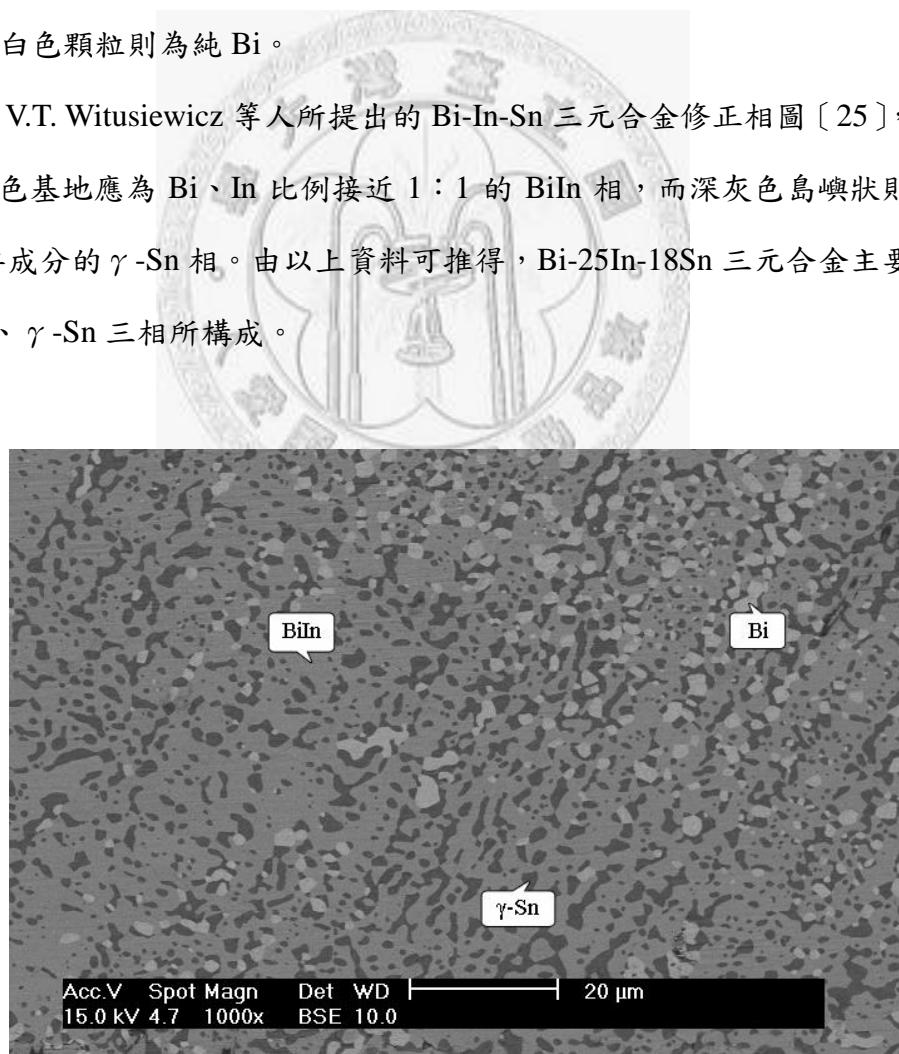


圖 4-1、Bi-25In-18Sn 三元合金之微結構圖

#### 4.1.2 DSC 热差分析

以热差分析仪 (differential scanning calorimetry, DSC) 分析热界面材料合金 Bi-25In-18Sn，其结果如图 4-2。由图中可以看出有一明显吸热峰，出现在 80.20 °C 附近，吸热峰区间大约有 8°C 左右的温差，另外在图中可发现在 56.88°C 处有一微小吸热峰。根据文献 [25] 指出，Bi-In-Sn 三元合金在 76.4°C、组成为 53.8Bi-27In-19.2Sn 时有一共晶反应存在，其三种元素组成与本实验选用之 Bi-In-Sn 合金组成相当接近，故推測微小吸热峰的出现是由合金组成稍为偏离理论共晶点而产生。

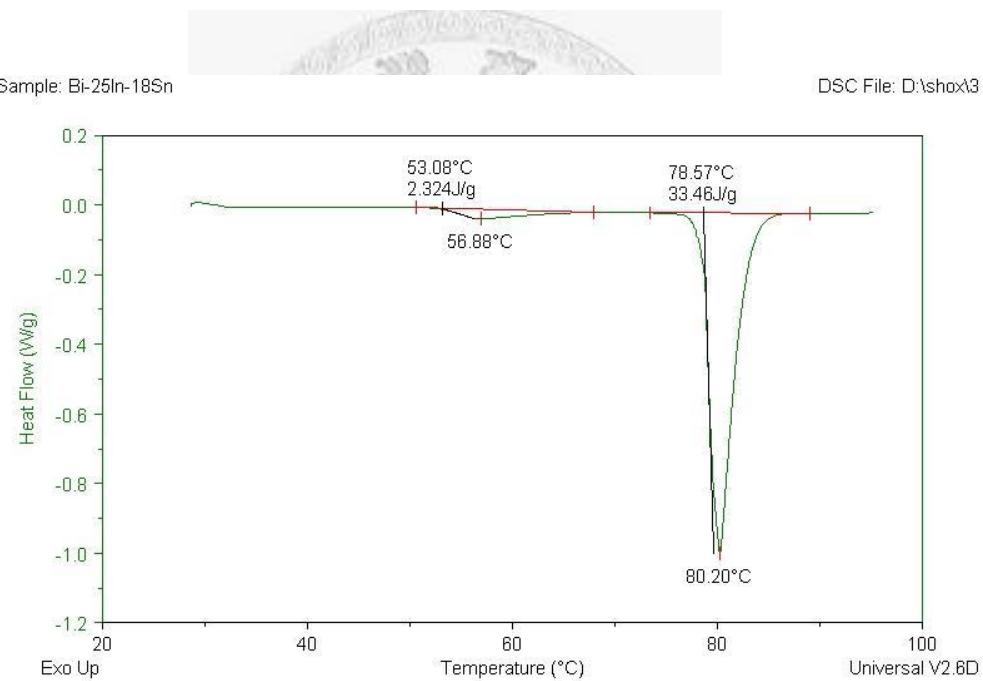


圖 4-2、DSC 热差分析测得 Bi-25In-18Sn 之熔點區間

## 4.2 Bi-25In-18Sn 與銅基板

### 4.2.1 Bi-25In-18Sn/Cu 之界面反應觀察

熱界面材料 Bi-25In-18Sn 與銅基板之界面反應，時間取 30min、60min、120min、180min；溫度則分別取 100°C、125°C、150°C、175°C、200°C，所得實驗結果以 SEM 拍攝之金相照片如圖 4-3～圖 4-8。

圖 4-3 為 Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面生成物型態。在 100°C 及 125°C 時，如圖 4-3 (a) 及 (b)，可以明顯看出界面介金屬大致上可以分為兩種型態：即上方靠近母材合金之細長針狀物以及下方靠近銅基板之連續帶狀物。之後溫度加溫至 150°C 如圖 4-3 (c)，發現靠近合金端之細長針狀物數量有下降之趨勢，同時也觀察到有扇貝狀 (scallop) 之介金屬化合物產生；而近銅基板端之介金屬型態仍為連續帶狀。最後於 175°C 及 200°C 時，如圖 4-3 (d) 及 (e)，發現上方近合金端之細長針狀物幾乎已不存在，取而代之的是大量的扇貝狀介金屬；至於下方近銅基板端仍然觀察的到連續帶狀介金屬之存在。整體來看，可以發現連續帶狀介金屬不論高溫低溫都會存在於界面處；至於近合金端之介金屬則會因為溫度的不同而有型態上的轉變：低溫為細長針狀，高溫則為粗大扇貝狀。

形成連續帶狀介金屬之原因推測為反應剛開始時，上方之液態 Bi-In-Sn 合金熔融原子與下方固態之銅基板直接接觸，在界面處瞬間成核反應，最後合併為一連續帶狀之介金屬化合物。而針狀及扇貝狀介金屬之形成則是由於反應過程中銅基板上之銅原子不斷經由擴散而跑進合金內部與銻、錫反應之結果。

以 EDS 半定量分析之結果發現在 100°C 時，介金屬之成分為 Cu : In : Sn = 55.06 : 13.38 : 31.56 (at%)，細長針狀物部分與連續帶狀部分比例相差不大。根據 Hume-Rothery rule，符合置換型原子必須具備以下四種條件：(1) 兩種元素之原子半徑差異需在 15% 以下 (2) 必須具有相同之晶體結構 (3) 必須具有相近之價數 (4) 陰電性差必須接近。In、Sn 之原子半徑分別為 155 pm 及 145 pm，差

異百分比為 6.45%；兩種元素之晶體結構皆為四方晶格（Tetragonal）；In 之電子組態為  $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$ ，價電數為 3，而 Sn 之電子組態為  $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$ ，價電數則為 4；In 之陰電性為 1.78 (Pauling scale)，Sn 則為 1.96。綜觀來看，In、Sn 確實符合置換型原子之規則。接著以 Cu-Sn 二元合金相圖來看，此介金屬應該屬於當中的  $Cu_6Sn_5$  相，而其中的 Sn 原子部分被 In 原子取代而成  $Cu_6(In,Sn)_5$ 。而在  $125^\circ C \sim 175^\circ C$  所測得之成分比例大致上與  $100^\circ C$  之結果相差不遠。然而當溫度上升至  $200^\circ C$ 、時間維持 120 min 以上時，如圖 4-3 (e) 以及圖 4-8 (c)，經由 EDS 測定結果上方近合金端之扇貝狀介金屬成分為  $Cu : In : Sn = 55.79 : 17.30 : 26.91$  (at%)；下方近銅基板之連續帶狀介金屬則為  $Cu : In : Sn = 70.20 : 16.82 : 12.98$  (at%)。由此可見溫度的上升，將會使得界面處之  $Cu_6(In,Sn)_5$  內的 Cu 比例略為上升至接近於  $Cu_3(In,Sn)$  之成分比例。

接著觀察同樣溫度不同時間下的介金屬成長情形，如圖 4-4 (a) 至 (c) 為  $100^\circ C$  下，介金屬於 30 min、60 min、120 min 之成長結果。由圖中可以發現當反應時間愈長，上下層介金屬皆有變厚之傾向，上層靠近合金端之細長針狀介金屬朝向合金內部生長，且較無規則可循；下層近銅基板端之連續帶狀介金屬則是朝向下方銅基板內部規則地生長。 $125^\circ C$  之介金屬成長規則也大致如此（圖 4-5）。而在  $150^\circ C$ 、60 min 時，如圖 4-6 (b) 中可以發現靠近合金端處開始生成扇貝狀介金屬。最後觀察  $175^\circ C$  及  $200^\circ C$  之介金屬生長情形，如圖 4-7 及 4-8，上方近合金端之介金屬已全為扇貝狀，不變的是，其生長仍然是無規則性的朝向合金內部延伸。

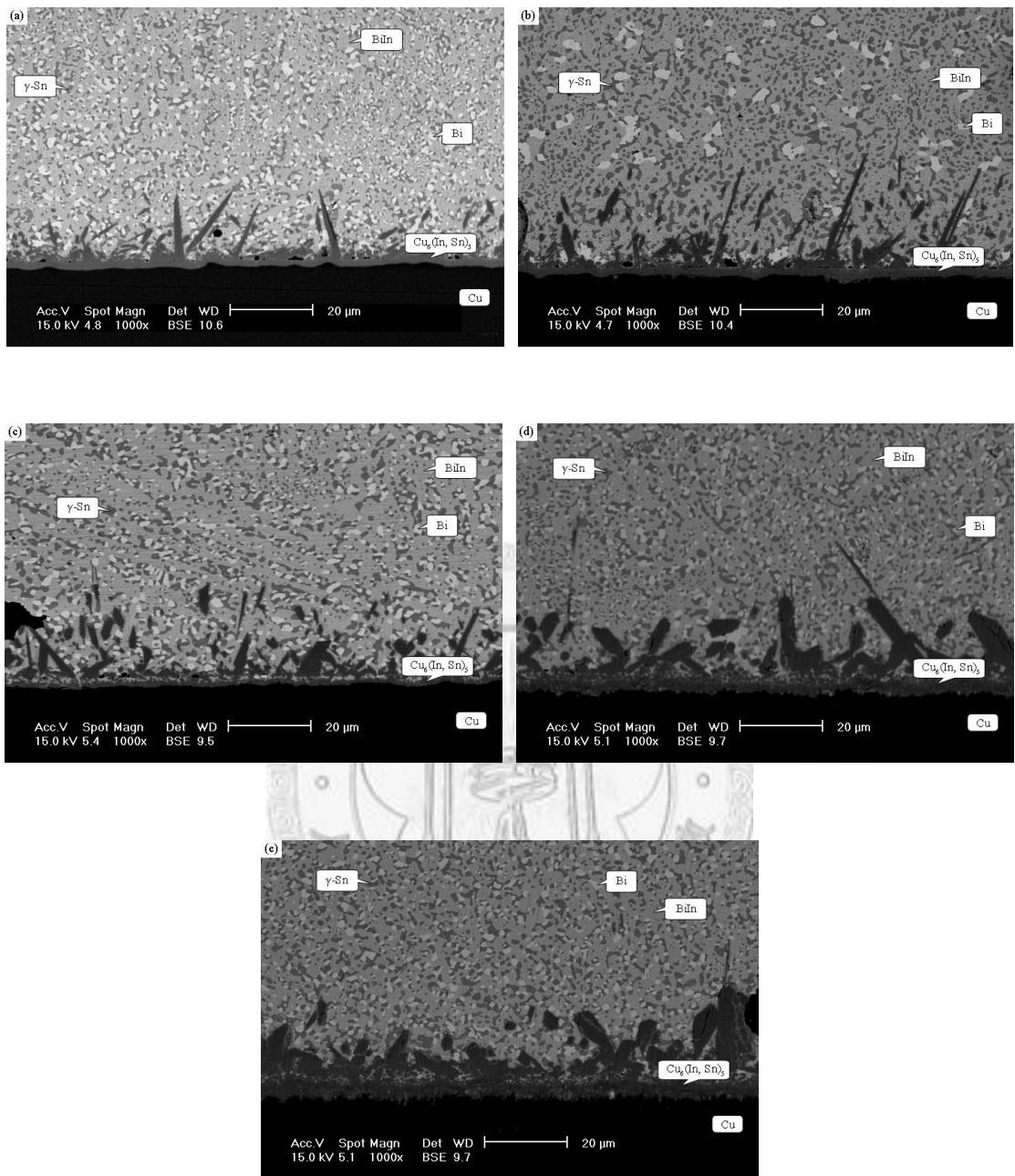


圖 4-3、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面生成物型態：(a) 100°C (b) 125°C (c) 150°C (d) 175°C (e) 200°C

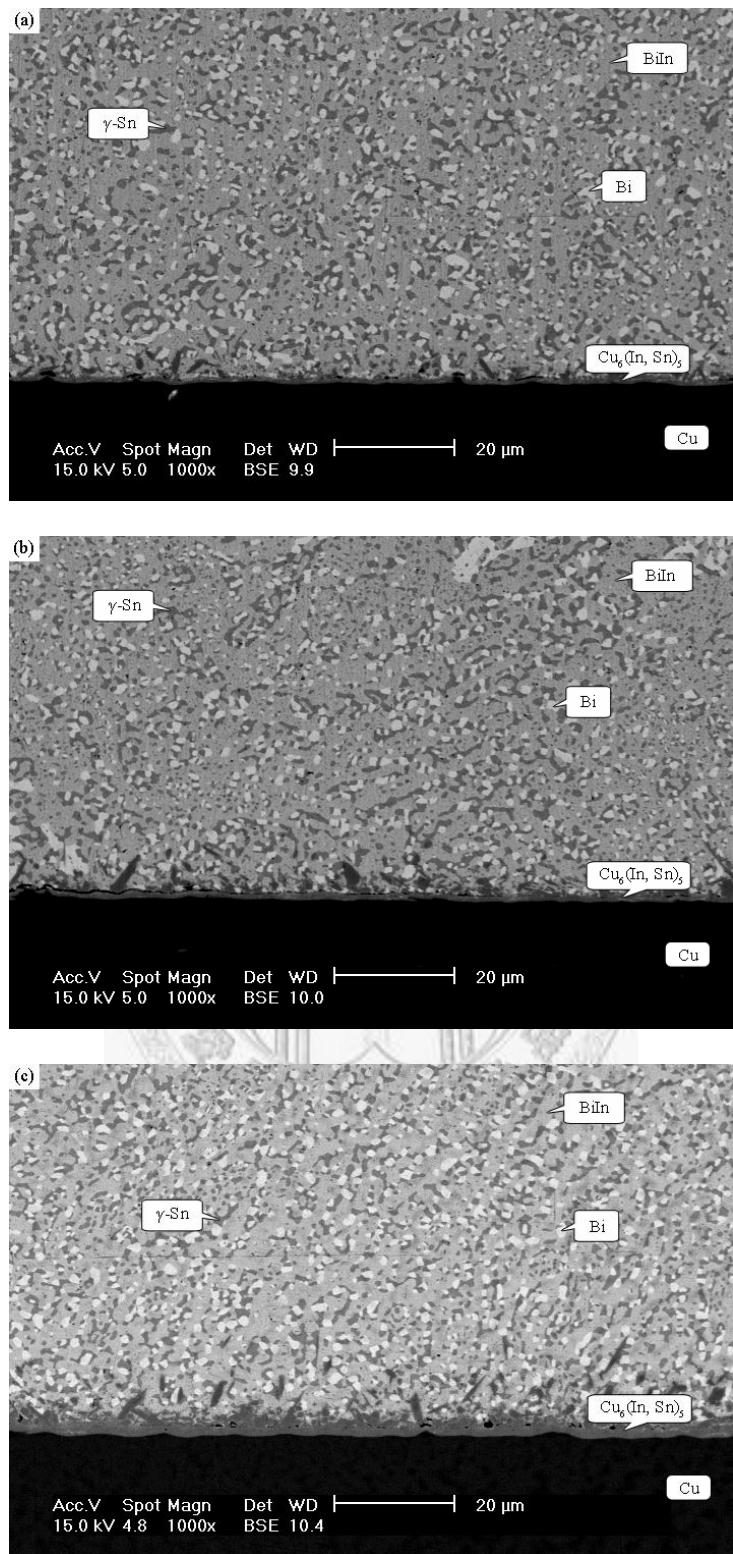


圖 4-4、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

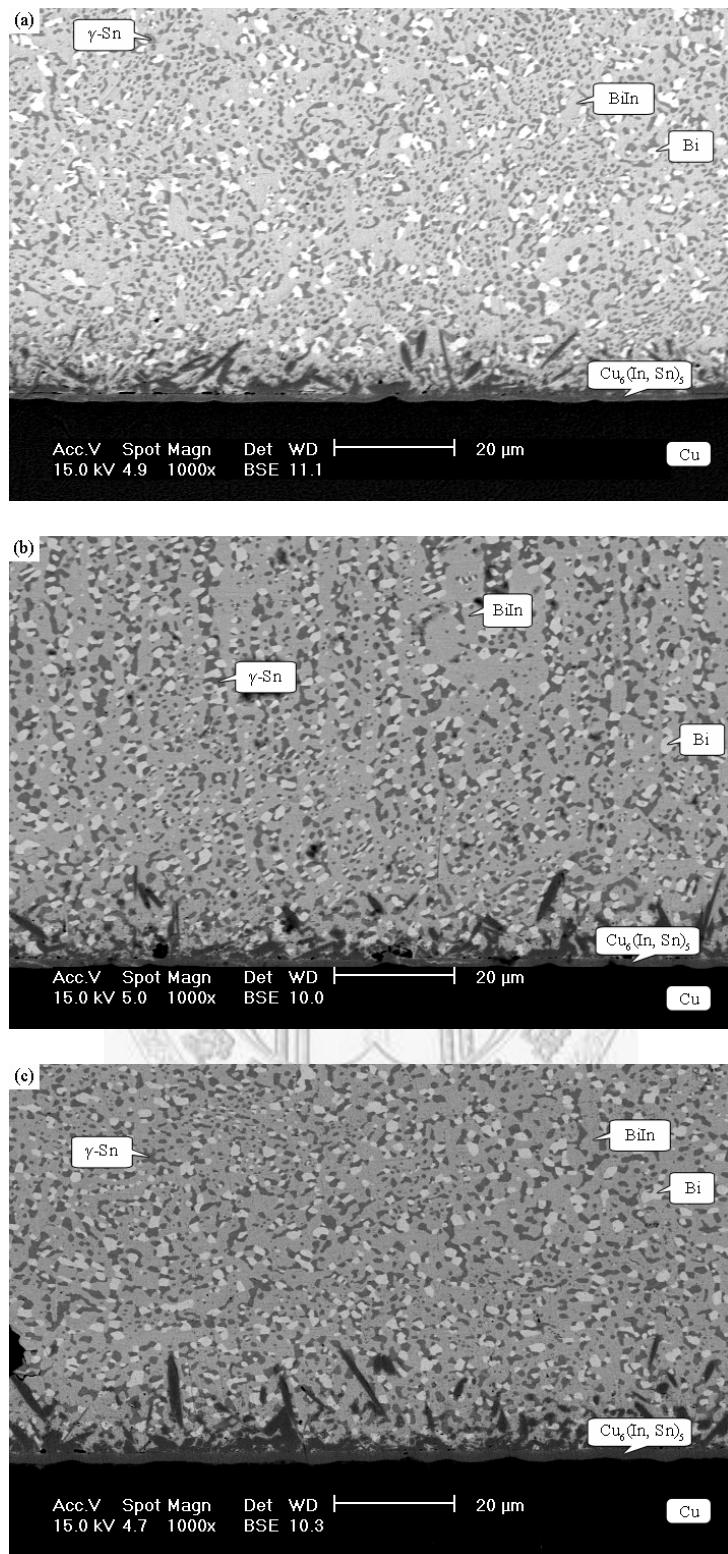


圖 4-5、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

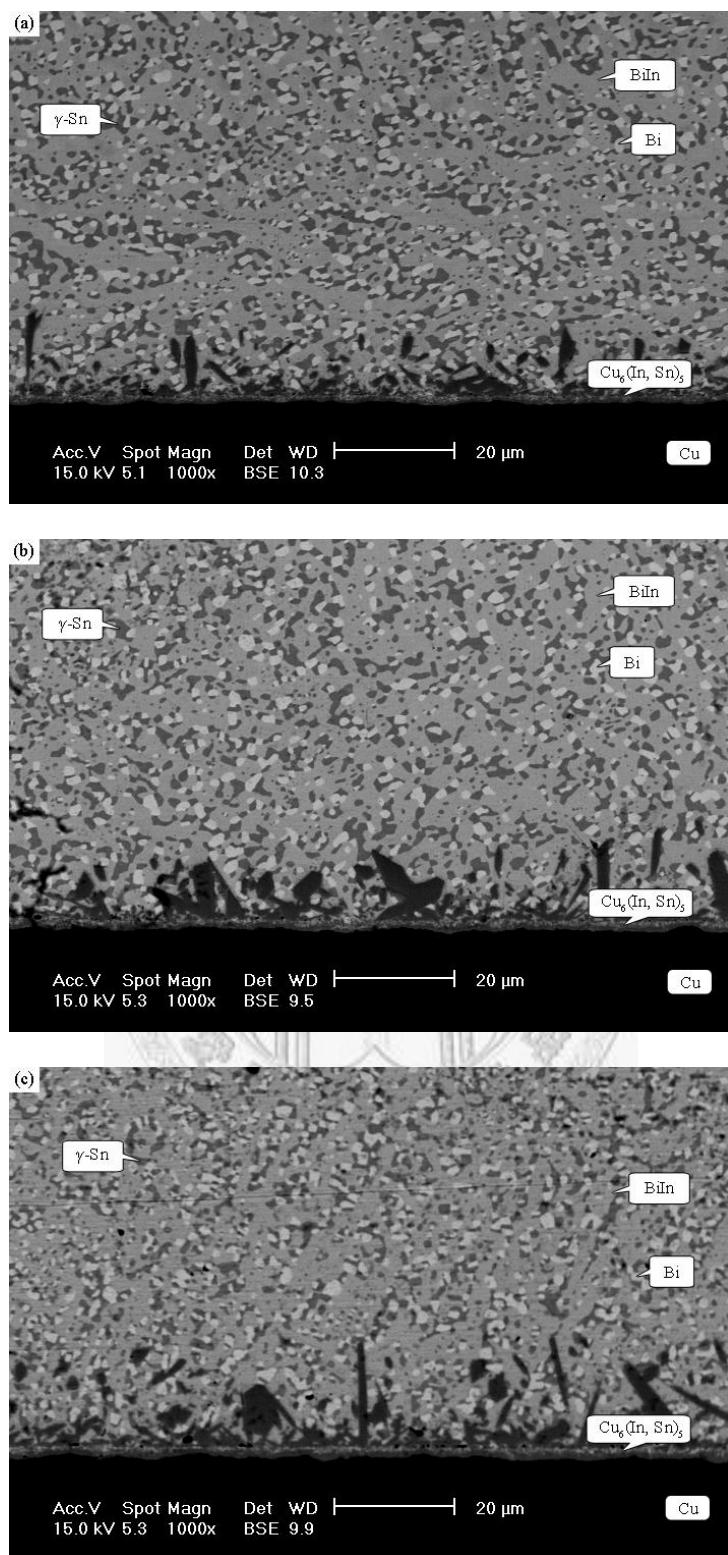


圖 4-6、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 150°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

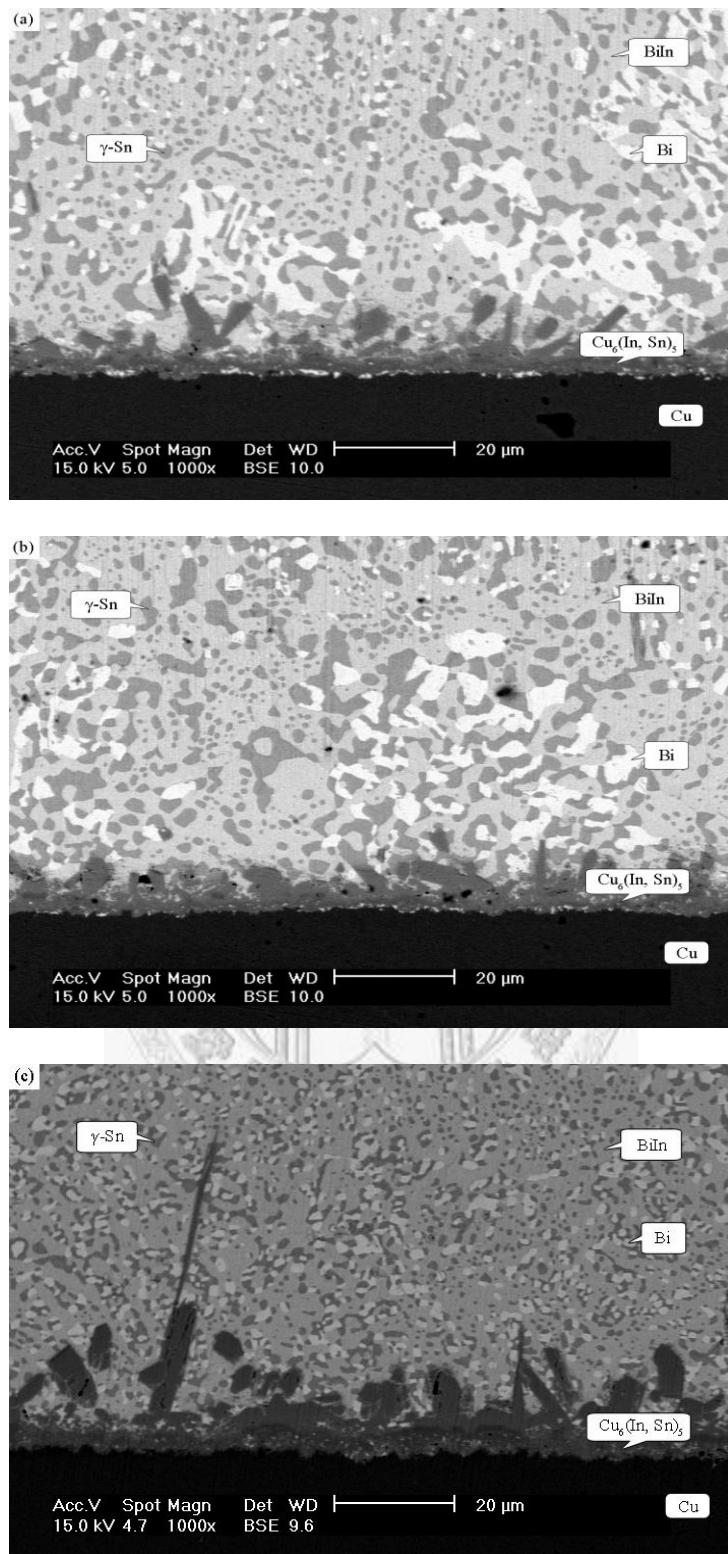


圖 4-7、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 175°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

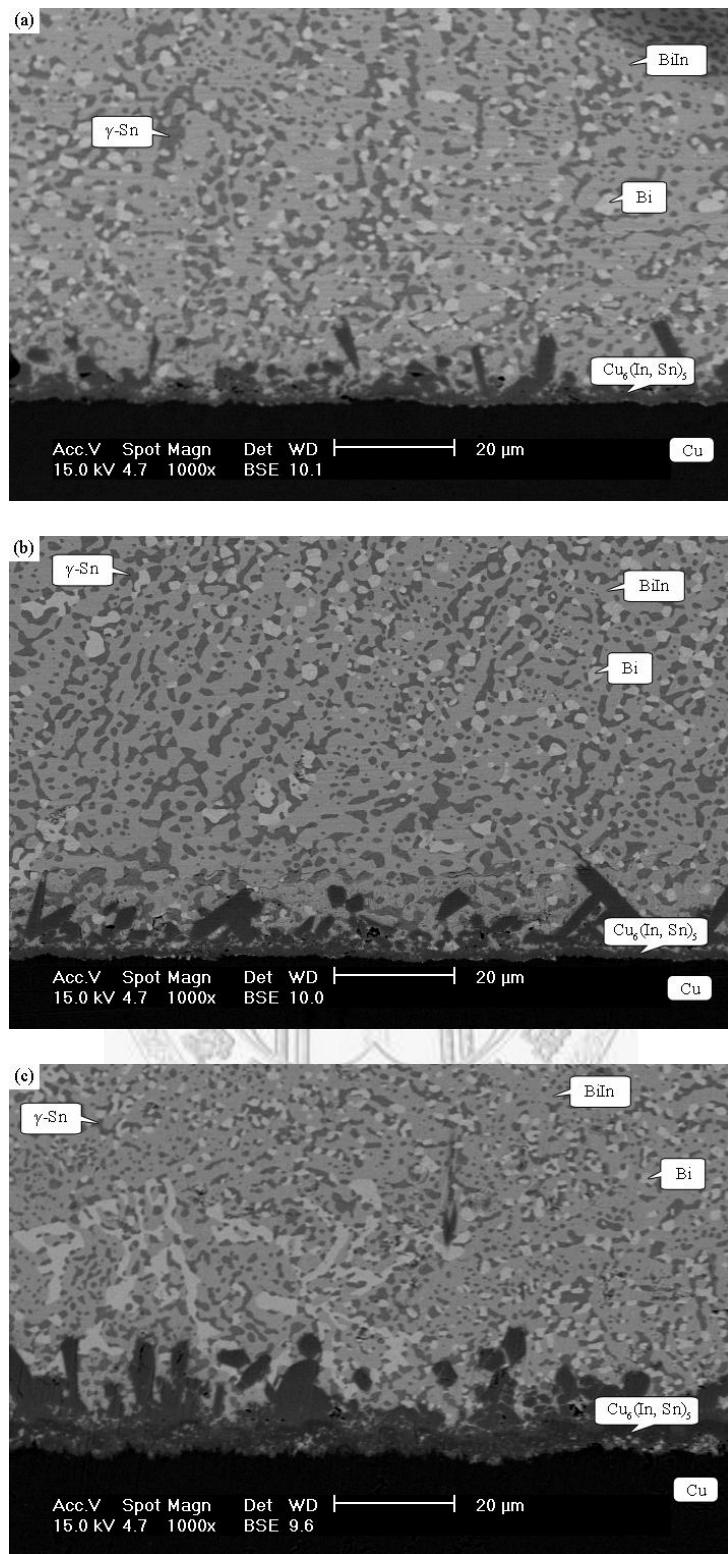


圖 4-8、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應，於溫度 200°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

#### 4.2.2 Bi-25In-18Sn/Cu 之界面介金屬成長動力學

Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應所生成之介金屬化合物  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$ ，由上一節圖 4-3～圖 4-8 可以看出型態上大致分為低溫時上層之細長針狀、高溫時上層之扇貝狀以及任何溫度下都存在於近銅基板端之連續帶狀。由於測量時此三層介金屬不易區分，故將此三層結合算做一層之介金屬進行量測。而介金屬化合物之成長屬於三度空間成長方式，故測量時先取其橫截面固定放大倍率（1000X）之金相照片，接著輔以電腦測量軟體，在照片中由左至右等距畫上 50 條線，測量其通過介金屬最高點之 Y 座標，並藉由換算記錄之，以此 50 點介金屬厚度做為整體介金屬厚度之平均值。

圖 4-9 為 Bi-25In-18Sn 與銅基板在不同反應溫度  $100^\circ\text{C}$ 、 $125^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  厚度與反應時間（30 min、60 min、120 min、180 min）之關係圖。由圖中可以發現當溫度愈高、時間愈長時，介金屬之厚度也隨之愈厚。此外不論溫度高低，界面介金屬皆在剛開始時有最大之成長速率，而隨著時間拉長成長速率有趨於平緩之現象，此現象也可由圖中各溫度曲線皆有呈現拋物線之傾向觀察到。

圖 4-10 為 Bi-25In-18Sn 與銅基板在不同溫度下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以看出介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  之厚度與反應時間平方根呈現線性之關係，即在界面成長動力學之數學式  $\Delta X = k_o t^n$  中之 n 值為 0.5，說明了此界面反應為擴散控制（diffusion controlled）之反應。而根據此圖之斜率搭配數學式  $K_p = \frac{\Delta X^2}{t}$  可以計算出  $K_p$  值。

圖 4-11 為 Bi-25In-18Sn 與銅基板在不同時間、不同溫度下介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  成長之 Arrhenius Plot。經由計算所得  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  之活化能為 53.782 kJ/mol。

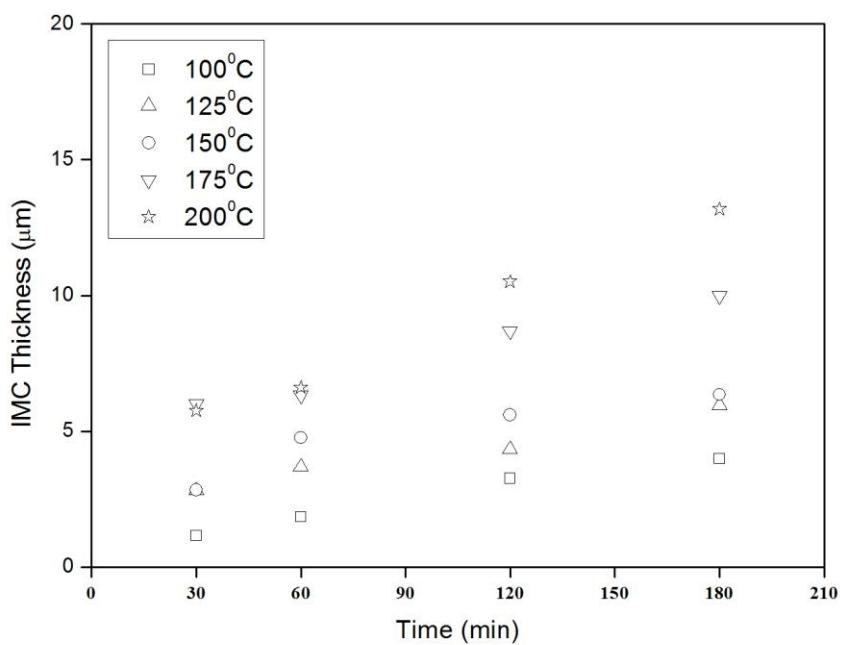


圖 4-9、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In}, \text{Sn})_5$  厚度  
(Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖

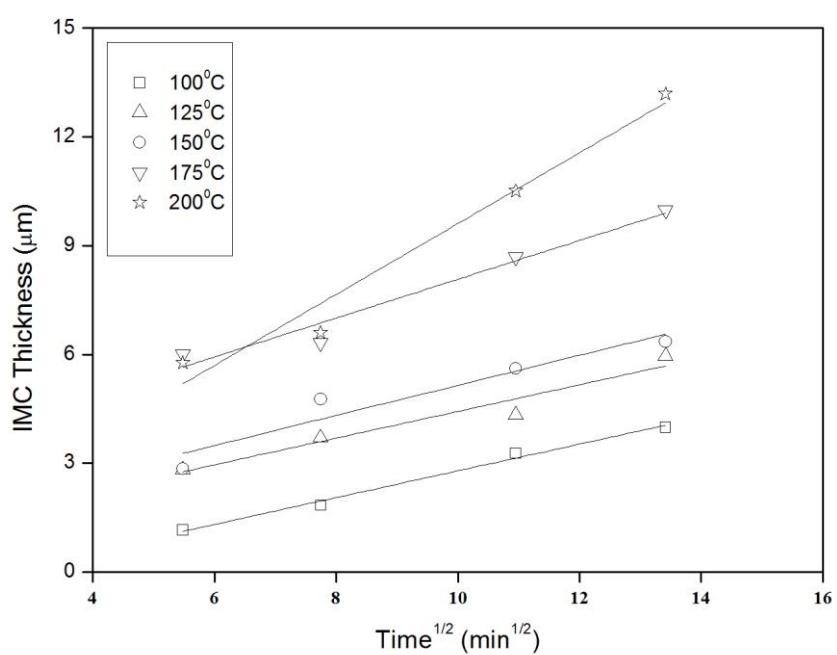


圖 4-10、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In}, \text{Sn})_5$  厚度  
(Thickness) 與反應時間平方根 (Time<sup>1/2</sup>) 之關係圖

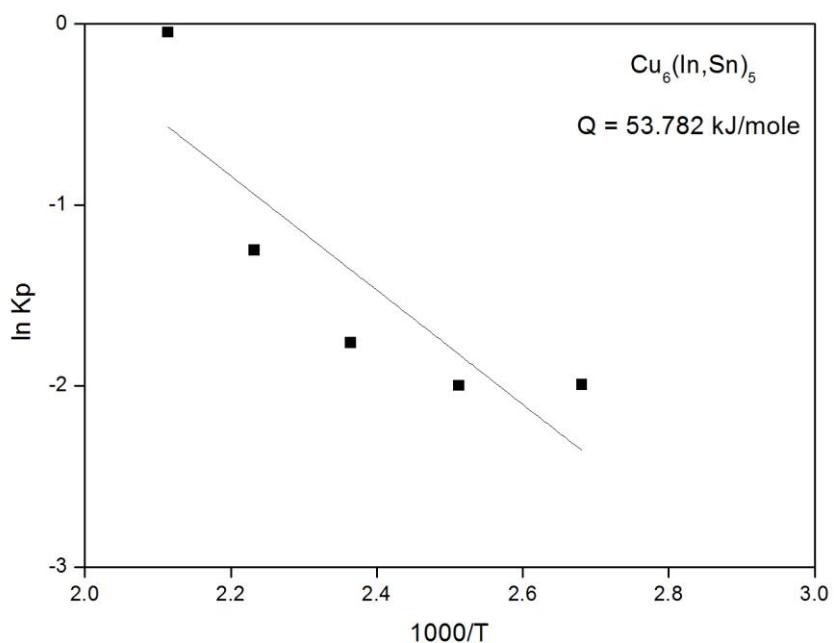


圖 4-11、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In}, \text{Sn})_5$  之 Arrhenius



#### 4.2.3 Bi-25In-18Sn/Cu 之銅基板溶解速率

從 Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應所生成之介金屬化合物  $\text{Cu}_6(\text{In}, \text{Sn})_5$  來看，當中的 In、Sn 原子應該是來自於母材合金內部，而 Cu 原子則是來自於銅基板。所以介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In}, \text{Sn})_5$  形成的過程當中，必然也會伴隨著銅基板內之 Cu 原子的流失，造成基材一定程度上消耗。

圖 4-12 為 Bi-25In-18Sn 與銅基板在不同反應溫度  $100^\circ\text{C}$ 、 $125^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  下，其界面反應中銅基板之消耗厚度與反應時間（1 天、2 天、3 天、4 天、5 天）之關係圖。由圖中可以看出銅基板的消耗速率在一開始的時候達到最大值，並隨著時間的增長，其消耗速率會達到一個穩定值。此外也可以看出  $200^\circ\text{C}$  之消耗速率明顯大於其他之溫度組別，推測其原因可能是溫度愈高，其界面介金屬  $\text{Cu}_6(\text{In}, \text{Sn})_5$  之生成量及成長速率也愈大，銅基板的消耗量理所當然的也相對提高。

圖 4-13 為 Bi-25In-18Sn 與銅基板在不同溫度下，其界面反應中銅基板之消耗厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以看出其銅基板消耗厚度大致上與反應時間呈現線性之關係，表示隨著反應時間拉長，其銅基材之溶解速率終將達到一穩定值。接著由此圖斜率計算出  $K_p$  之後可以藉由  $\ln K_p$  對  $1000/T$  作圖得到 Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應之銅基材消耗厚度之 Arrhenius Plot，如圖 4-14。並計算其活化能為 57.37 kJ/mol。

與前一節介金屬化合物  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  之成長動力學相比較，發現不論是  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  之成長趨勢，或是銅基板消耗量之趨勢，皆隨著時間變長，而有漸漸趨於平緩的走向。在動力學上有如此相像的特質，是由於  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  的形成過程中，有大約 54.55% 的 Cu 原子來自於銅基板，所以  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  的生長速率與銅基板的消耗速率彼此會相互制衡，因此擁有差不多的動力學之性質。

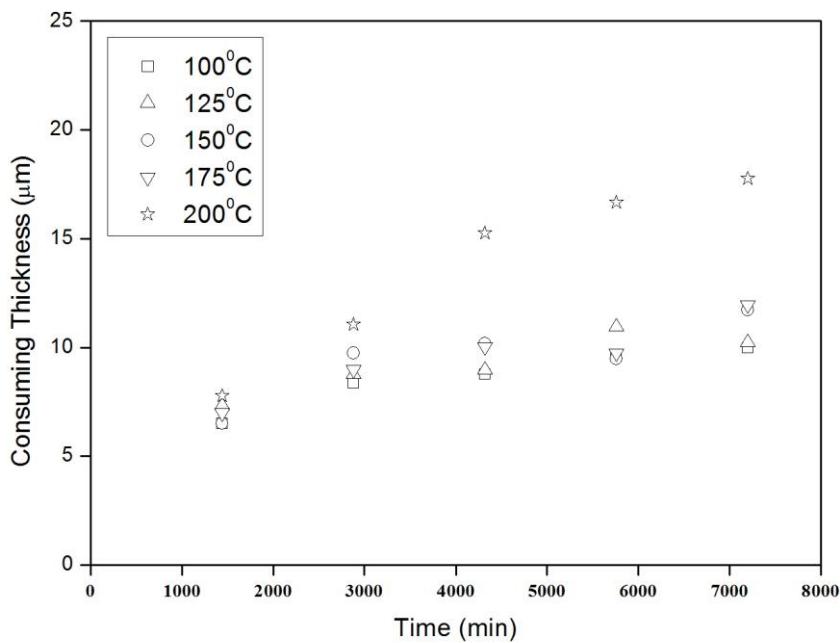


圖 4-12、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應之銅基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間（Time）之關係圖

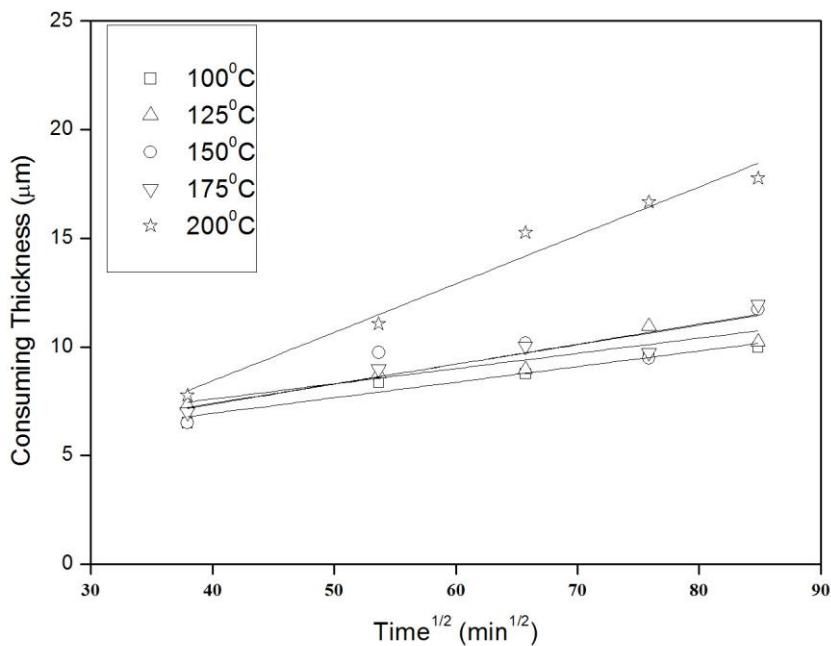


圖 4-13、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應之銅基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間平方根（Time<sup>1/2</sup>）之關係圖

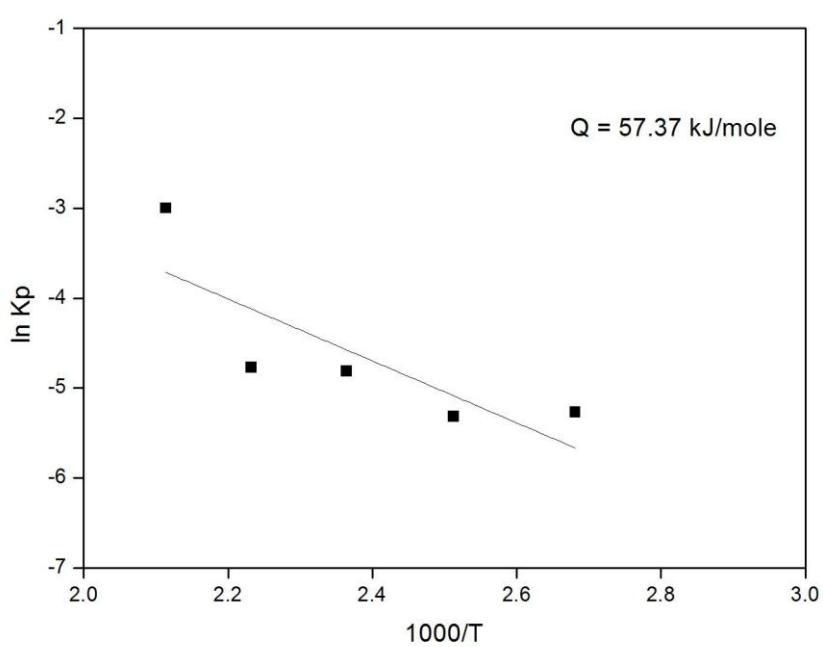


圖 4-14、Bi-25In-18Sn 與銅基板界面反應之銅基材消耗厚度之 Arrhenius Plot

## 4.3 Bi-25In-18Sn 與鎳基板

### 4.3.1 Bi-25In-18Sn/Ni 之界面反應觀察

熱界面材料 Bi-25In-18Sn 與鎳基板之界面反應，時間取 30min、60min、120min、180min；溫度則分別取 100°C、125°C、150°C、175°C、200°C，所得實驗結果以 SEM 拍攝之金相照片如圖 4-15～圖 4-20。

圖 4-15 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面生成物型態。反應溫度 100°C 時，由圖 4-15 (a) 可以觀察到界面間之介金屬非常的薄，實際量測厚度結果僅有  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右。當溫度上升至 125°C 以上之後，如圖 4-15 (b) 至 (d) 可以看到界面處有明顯的塊狀介金屬形成，並同時朝合金內部以及下方鎳基板方向生長，另外也觀察到溫度愈高，則塊狀介金屬也成長的愈大。一開始極薄之界面介金屬形成原因為上方母材合金內部之 In、Sn 原子於反應一開始時隨即與鎳基板中之 Ni 原子交互作用，經由成核成長之後形成。而此層介金屬化合物會阻擋 In、Sn 原子與 Ni 之間的交互擴散作用，降低介金屬形成的速率，此結果也可由圖 4-16 (a) 至 (c) 加上圖 4-15 (a) 看出，在 100°C 時，介金屬層厚度皆在  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右甚至不到  $1\text{ }\mu\text{m}$ ，其變化也相當不顯著。接著由於溫度上升，該層介金屬上之 Ni 原子由於熱活化之關係，開始傾向分解於合金內部並繼續與 In、Sn 原子反應，最後形成大型塊狀之介金屬。

界面處之介金屬化合物成分以 EDS 半定量測定之結果為  $\text{Ni}:\text{In}:\text{Sn}=36.38:12.95:50.67(\text{at}\%)$ ，接著根據 Hume-Rothery rule 以及 In-Sn-Ni 三元合金相圖[50]可以推測出來，此介金屬應屬當中的  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  相，而 Sn 原子部分將被 In 原子取代，最後形成  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$ 。經過四種不同時間以及五種不同溫度的反應下，所測得之 Ni、In、Sn 成分比例相差都不大，說明了除了  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  之外並沒有其他的介金屬化合物存在。

圖 4-17 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生成物型態。由圖 4-17 (a) 與 (b) 可以看出在 60 min 之前，界面仍然是不

到  $1\mu\text{m}$  的極薄介金屬層；但在 120 min 時，如圖 4-17 (c)，發現到有些地方開始有塊狀介金屬的生成。150°C 時的介金屬生長情形也大致如此，如圖 4-18，惟獨此溫度下在反應時間達 60 min (圖 c) 時即有少數塊狀介金屬之生成。

圖 4-19 及圖 4-20 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 175°C 及 200 °C 時，不同時間下之界面生成物型態。由圖中可以發現隨溫度時間的增加，塊狀介金屬有明顯增大、增厚的現象。但是即使是在條件最為嚴苛的 200°C、180 min 之條件下，如圖 4-15 (e)，經由量測結果發現厚度僅僅只有  $3.86\mu\text{m}$ ，可見得介金屬的成長，在使用鎳基板的情形之下是極為緩慢的，也因此鎳常被作為擴散障層之用。



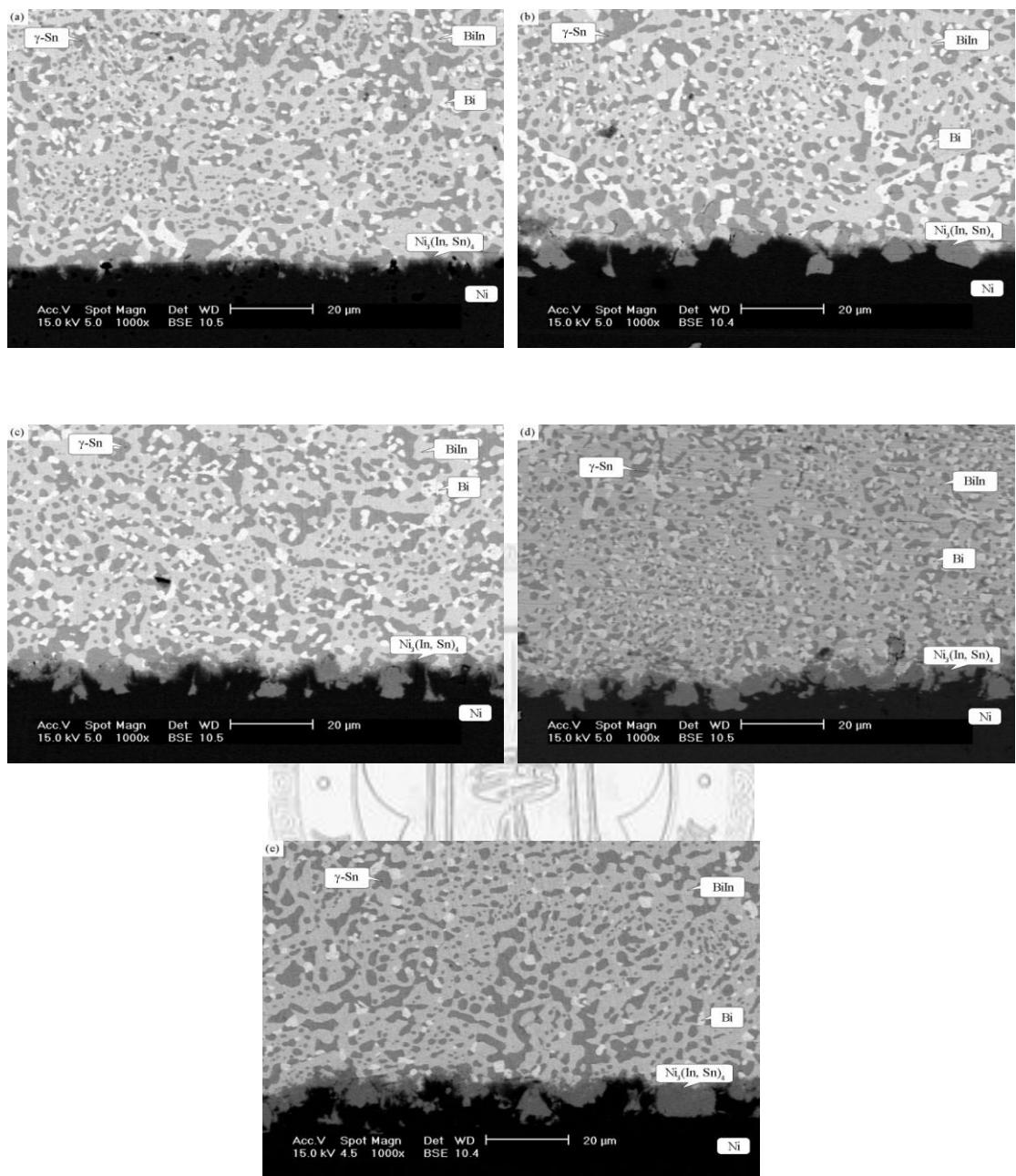


圖 4-15、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面  
生成物型態：(a) 100°C (b) 125°C (c) 150°C (d) 175°C (e) 200°C

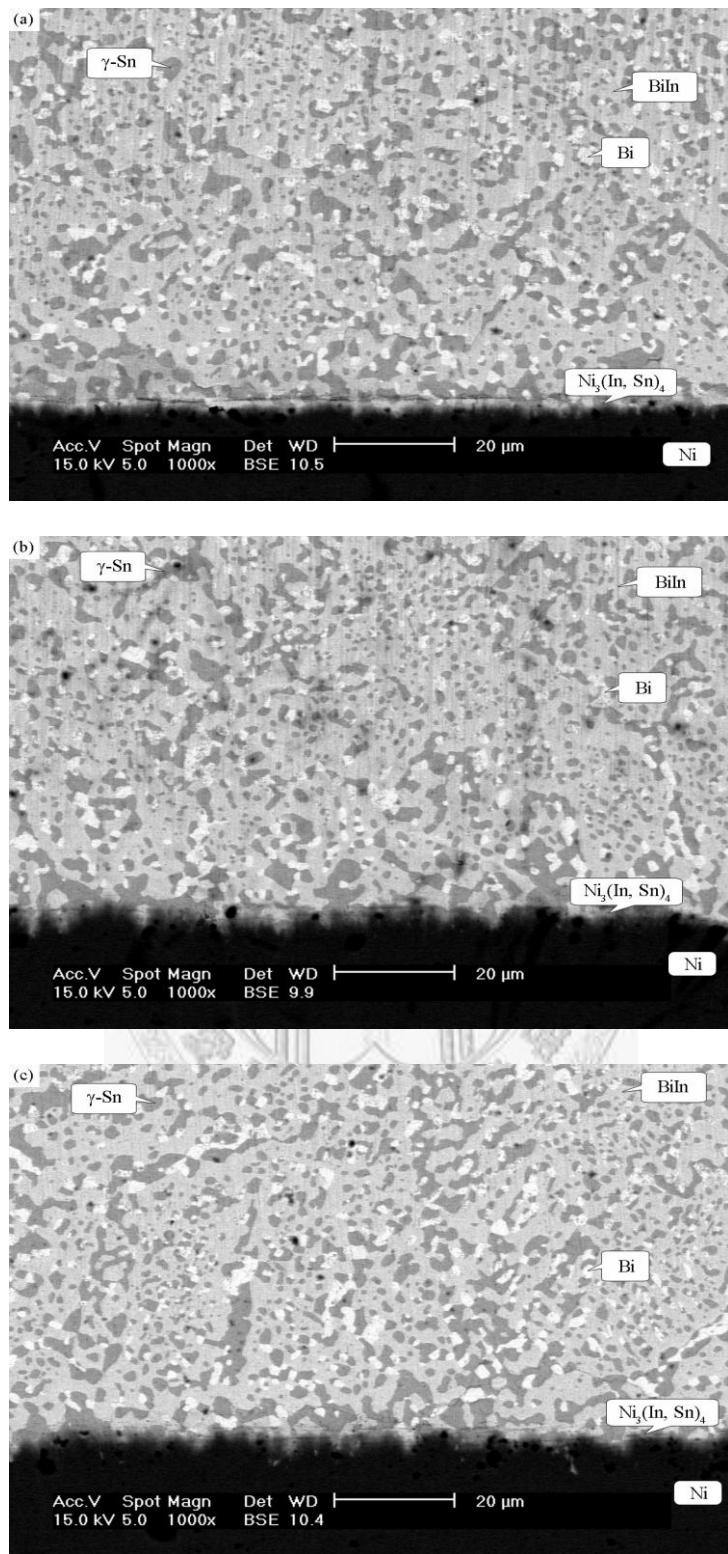


圖 4-16、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

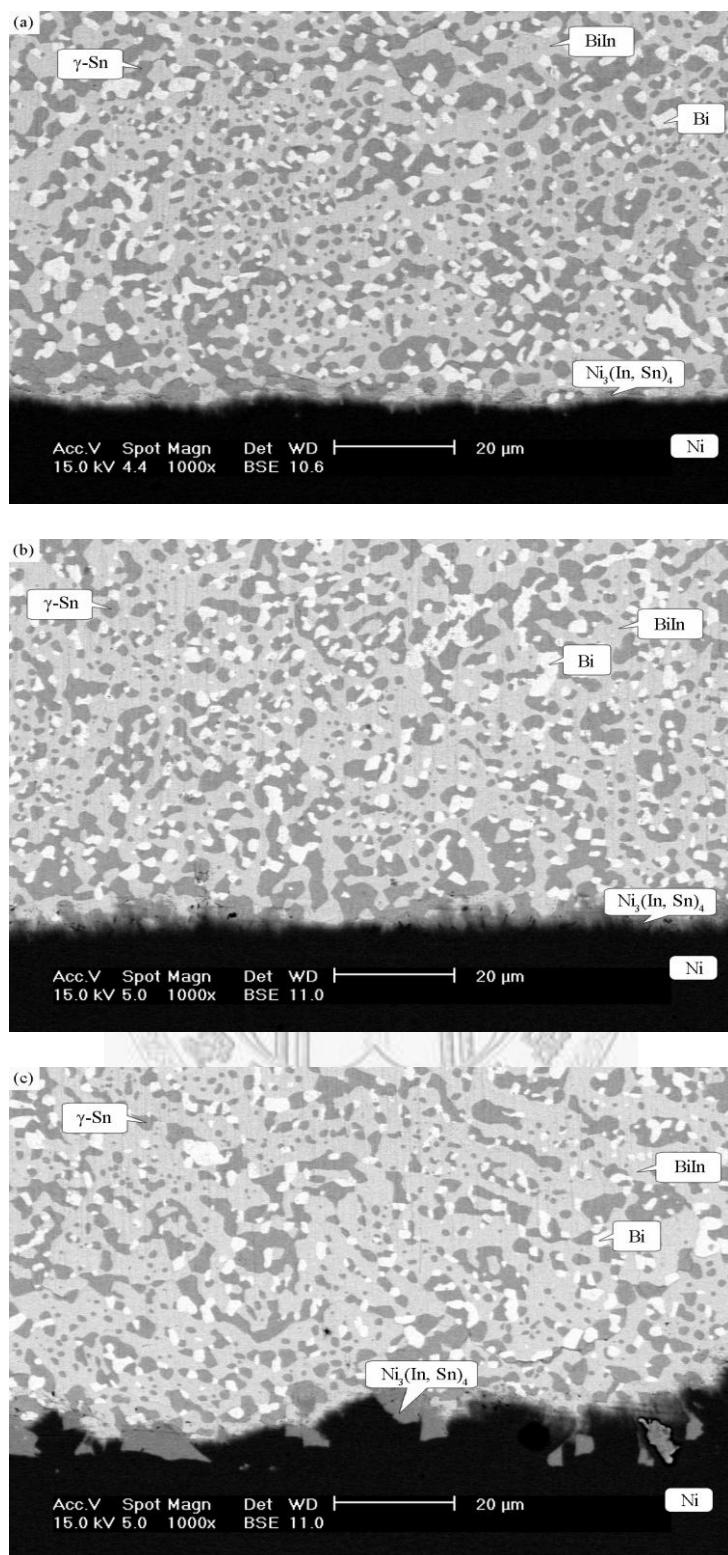


圖 4-17、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

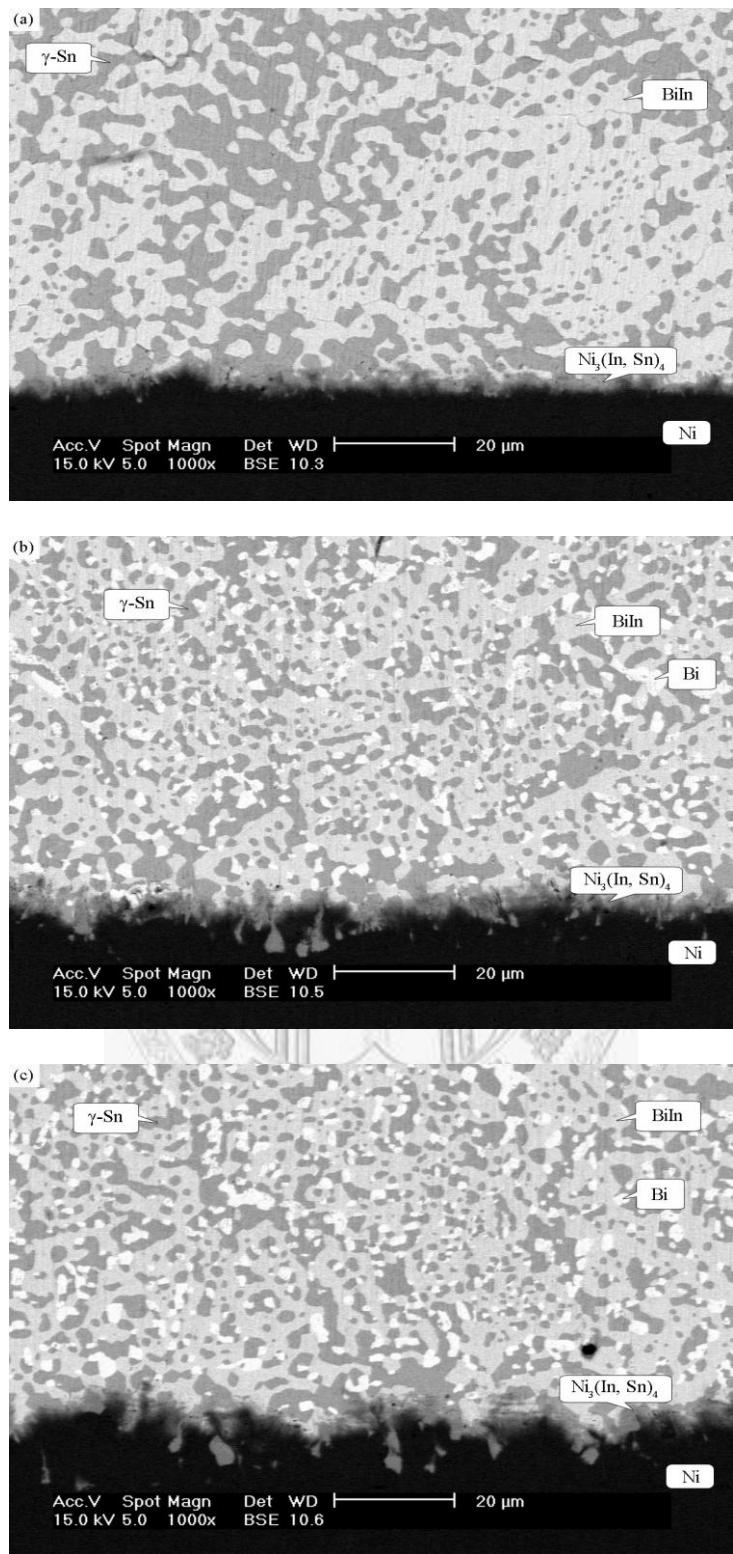


圖 4-18、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 150°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

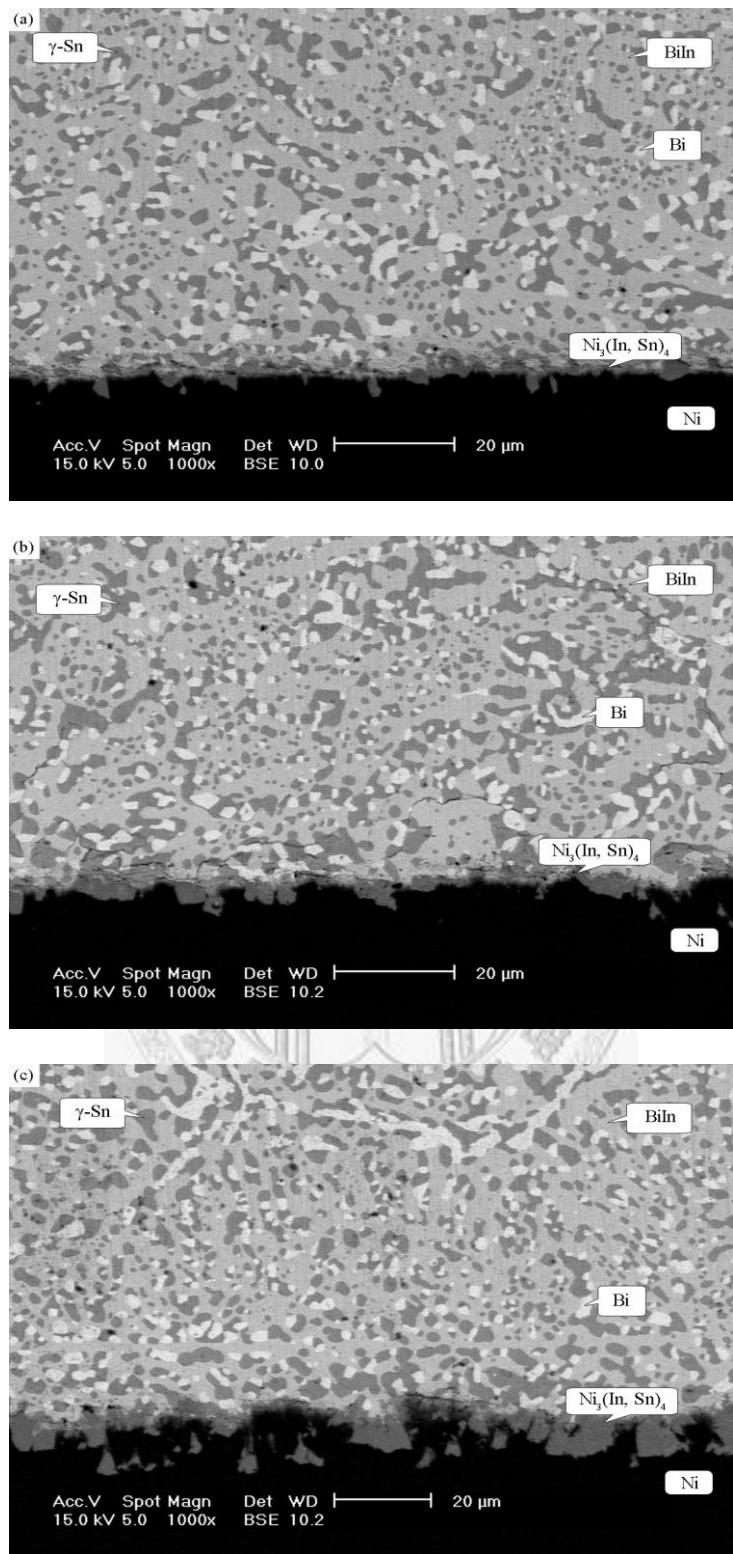


圖 4-19、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 175°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

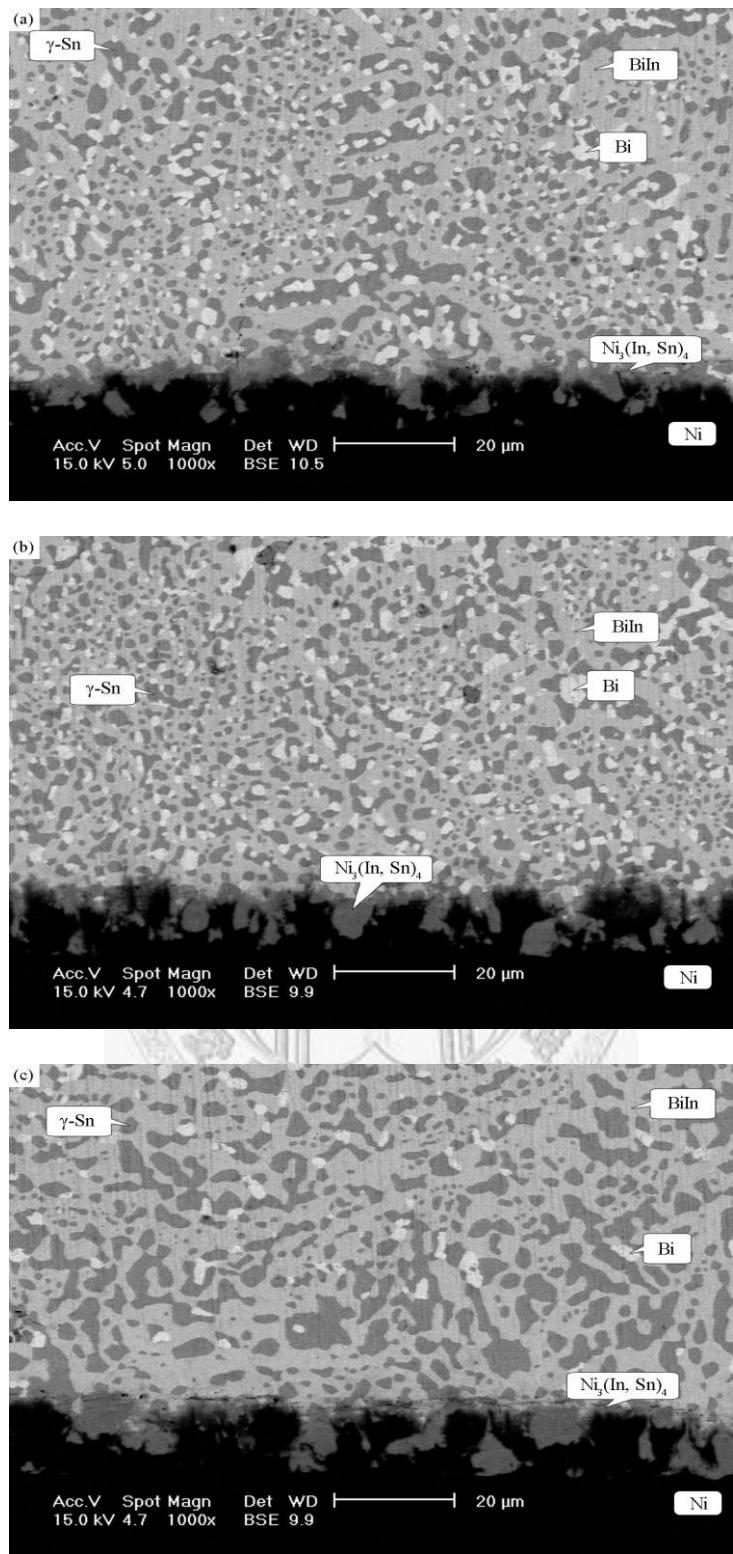


圖 4-20、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應，於溫度 200°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

### 4.3.2 Bi-25In-18Sn/Ni 之界面介金屬成長動力學

Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應所生成之介金屬化合物  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$ ，其生長模式亦屬於三度空間之成長方式，故測量時先取其橫截面固定放大倍率 (1000X) 之金相照片，接著輔以電腦測量軟體，在照片中由左至右等距畫上 50 條線，測量其通過介金屬最高點之 Y 座標，並藉由換算記錄之，以此 50 點介金屬厚度做為整體介金屬厚度之平均值。

圖 4-21 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板在不同反應溫度  $100^\circ\text{C}$ 、 $125^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  厚度與反應時間 (30 min、60 min、120 min、180 min) 之關係圖。由關係圖中也可明顯發現介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  之厚度會隨時間及溫度有相輔相長之關係存在。而接著觀察其生長趨勢除發現五個溫度各組皆在一開始有最大之成長速率，隨著時間拉長成長速率也跟著趨於平緩，整體看來介金屬之厚度與時間之關係大致上為一拋物線之關係。

圖 4-22 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板在不同溫度下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以看出其介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  之厚度與反應時間平方根呈現線性之關係，即在動力學計算之數學式中  $\Delta X = k_o t^n$  之 n 值為 0.5，說明了此界面反應為擴散控制 (diffusion controlled) 之反應。而根據此圖之斜率搭配數學式  $K_p = \frac{\Delta X^2}{t}$  可以計算出  $K_p$  值。

圖 4-11 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板在不同時間、不同溫度下介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  成長之 Arrhenius Plot。經由計算所得  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  之活化能為  $70.01 \text{ kJ/mol}$ 。與  $\text{Cu}_6(\text{In},\text{Sn})_5$  之活化能  $53.782 \text{ kJ/mol}$  相比較，顯然  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  具有較高之活化能，如此也說明了  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  之生長，需要較高的溫度以利驅動。

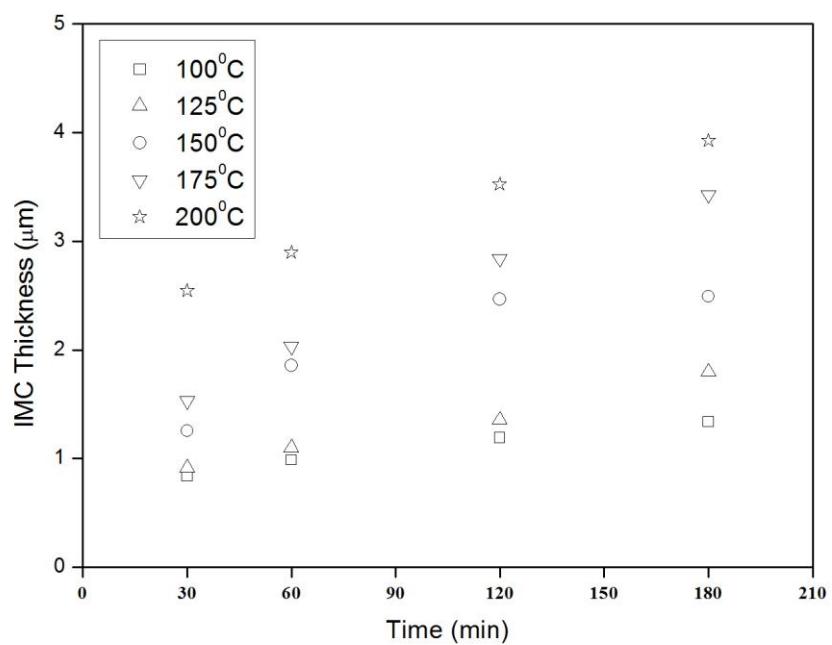


圖 4-21、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In}, \text{Sn})_4$  厚度  
(Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖

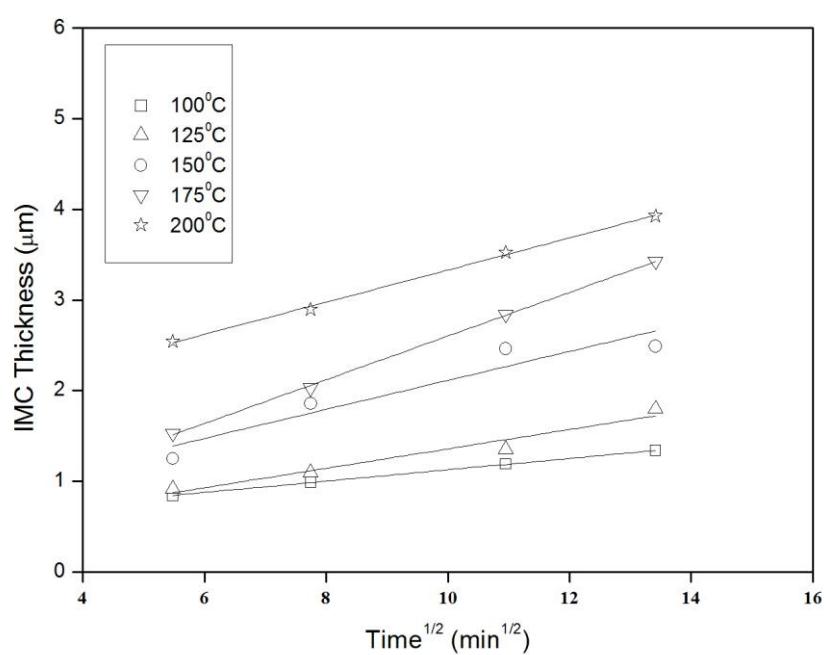


圖 4-22、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In}, \text{Sn})_4$  厚度  
(Thickness) 與反應時間平方根 (Time<sup>1/2</sup>) 之關係圖

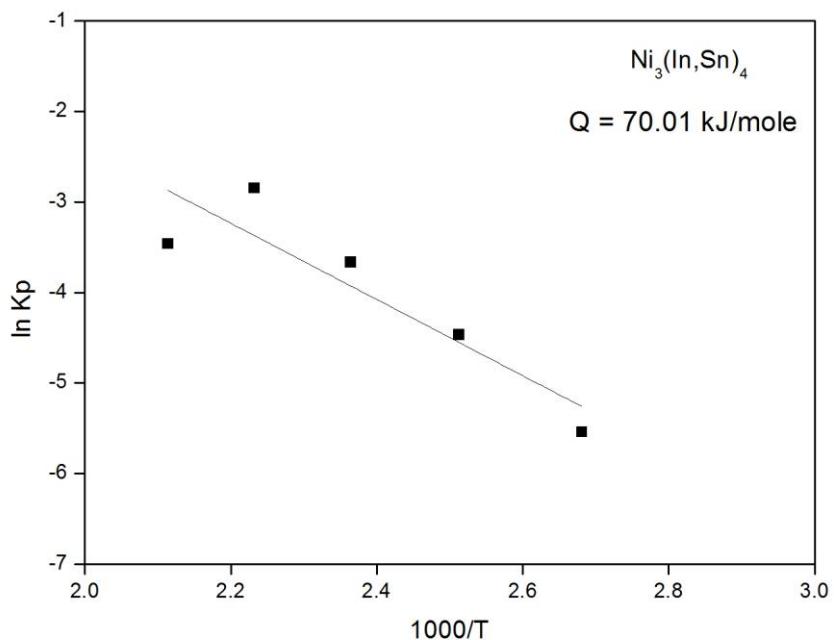


圖 4-23、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In}, \text{Sn})_4$  之 Arrhenius



#### 4.3.3 Bi-25In-18Sn/Ni 之鎳基板溶解速率

由之前之實驗結果可知，Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應所生成之介金屬化合物為  $\text{Ni}_3(\text{In}, \text{Sn})_4$ ，其中 In、Sn 原子來源應為母材合金，而 Ni 原子則由鎳基板所提供之。Bi 則在此實驗過程中不參與反應。故介金屬  $\text{Ni}_3(\text{In}, \text{Sn})_4$  之形成過程中，必然會消耗合金中之 In、Sn 原子，同樣的也會消耗鎳基板中的 Ni 原子。

圖 4-24 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板在不同反應溫度  $100^\circ\text{C}、125^\circ\text{C}、150^\circ\text{C}、175^\circ\text{C}、200^\circ\text{C}$  下，其界面反應中鎳基板之消耗厚度與反應時間（1 天、2 天、3 天、4 天、5 天）之關係圖。由圖中可以看出時間愈長，其鎳基板消耗厚度也愈大。而鎳基板在一開始時有最大之消耗速率，隨著時間拉到 5 天，發現其消耗速率明顯下降，並且在五組溫度下皆有類似之現象，說明了鎳基板之消耗速率在某個時間後將達到一穩定值。

圖 4-25 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板在不同溫度下，其界面反應中鎳基板之消

耗厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以看出各組溫度之鎳基板消耗速率均與反應時間之平方根呈現線性之關係，說明了鎳基板消耗速率在一開始最快，而經過時間之拉長會逐漸平緩，在最後會有一終端極值之出現。

圖 4-26 為 Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應之鎳基材消耗厚度之 Arrhenius Plot。經由計算可得鎳基材消耗厚度之活化能為 47.56 kJ/mol。整體來說，Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應中所生成之  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  之成長趨勢，以及此界面反應中鎳基板消耗量之趨勢，同樣都是在一開始時有最大之速率，而隨著時間增長，有逐漸平緩的現象產生。而與銅基板之消耗厚度相比較，發現銅基板之平均消耗厚度約為鎳基板的五倍左右，也再次證明使用鎳基板確實可以有效的抑制介金屬化合物的生長。

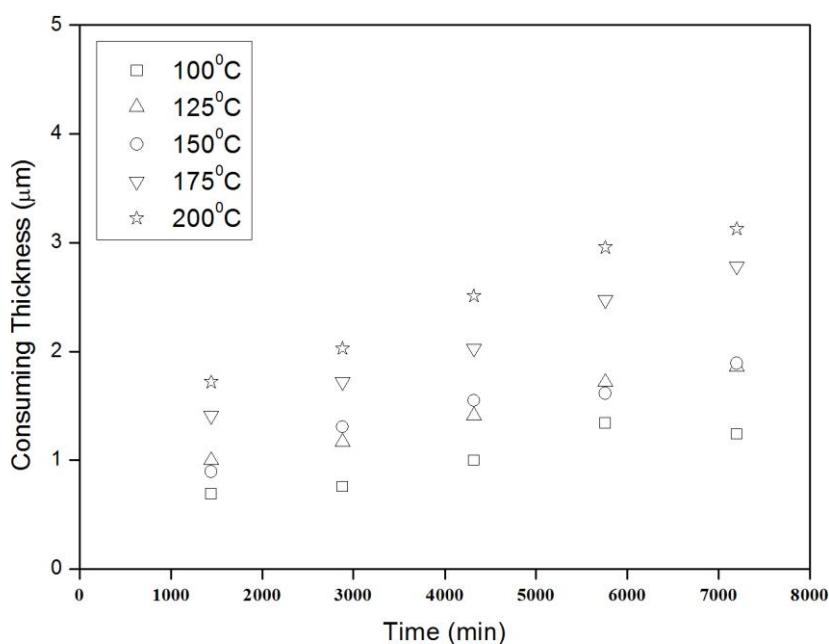


圖 4-24、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應之鎳基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間（Time）之關係圖

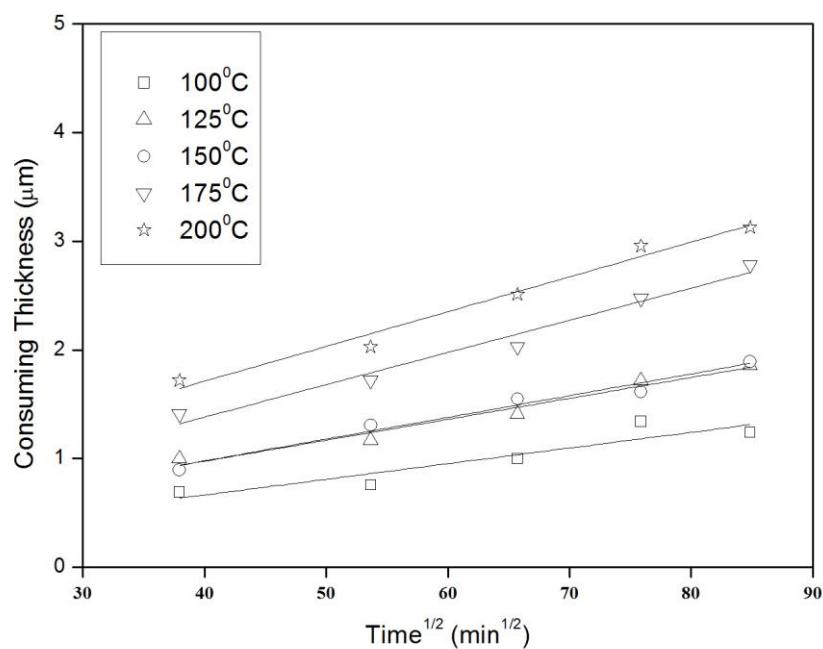


圖 4-25、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應之鎳基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間平方根（Time<sup>1/2</sup>）之關係圖

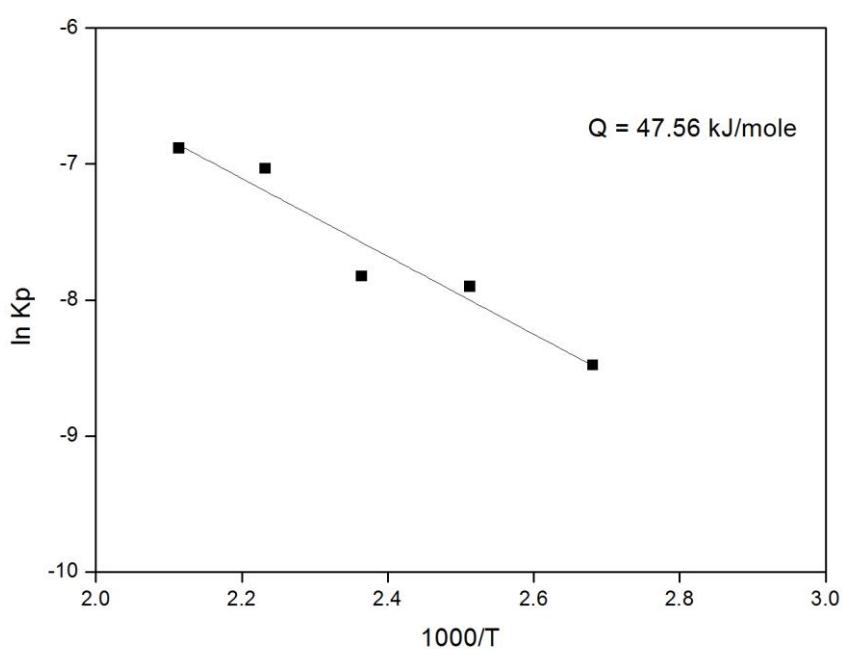


圖 4-26、Bi-25In-18Sn 與鎳基板界面反應之鎳基材消耗厚度之 Arrhenius Plot

## 4.4 Bi-25In-18Sn 與銀基板

### 4.4.1 Bi-25In-18Sn/Ag 之界面反應觀察

圖 4-27～圖 4-31 為熱界面材料 Bi-25In-18Sn 與銀基板在不同時間及不同溫度下之界面反應生成物型態。

圖 4-27 為 Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面生成物型態。在溫度 100°C 及 125°C 時，如圖 4-27 (a)、(b)，所觀察到之界面介金屬大致上呈現單層連續之波浪狀。當溫度升至 150°C 如圖 4-27 (c)，可以發現介金屬型態有了小小的轉變，由原本平滑的波浪狀曲線，開始出現一些稜角，雖然角度不大但仍然可以清楚看見。接著繼續升溫至 175°C 如圖 4-27 (d)，介金屬多邊型化的情形更加的反應在接近合金端之處，並開始有扇貝狀組織之界面介金屬的出現。最後 200°C 時，如圖 4-27 (e)，界面處之波浪狀介金屬已完全觀察不到，取而代之的則是粗大的扇貝狀組織之介金屬。

以 EDS 對五個溫度下之界面介金屬做成分分析：100°C 為 Ag : In = 65.72 : 34.28 (at%)、125°C 為 Ag : In = 66.78 : 33.22 (at%)、150°C 為 Ag : In = 68.57 : 31.43 (at%)、175°C 為 Ag : In = 69.97 : 30.03 (at%)、200°C 為 Ag : In = 70.83 : 29.17 (at%)。發現當反應溫度上升，其介金屬內部之銀含量比例會相對提高。

根據銀銅二元相圖 [51] 推測，此介金屬化合物應屬於其中的  $\gamma$ -phase，也就是  $\text{Ag}_2\text{In}$  相。而溫度接近 200°C 時，介金屬內之銀含量比例上升至約 70% 左右，顯示  $\text{Ag}_2\text{In}$  在高溫時可能有轉變為  $\text{Ag}_3\text{In}$  的傾向，如此也可說明了介金屬型態由連續波浪狀轉變為扇貝狀之原因。此外也發現 Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應生成之介金屬化合物中並無 Bi 及 Sn 的存在。

圖 4-28 為 Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生成物型態。由圖 4-28 (a) 至 (c) 中可以看出從時間 30 min 至 120 min，介金屬化合物皆呈現連續之波浪狀，且在時間最短的 30 min 即有顯著的生長厚度，之後隨時間的拉長，界面介金屬厚度也隨之提高。相同的型態及成長趨勢也在溫

度  $125^{\circ}\text{C}$  及  $150^{\circ}\text{C}$  下發現，如圖 4-29 及圖 4-30。

圖 4-31 為 Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度  $200^{\circ}\text{C}$ ，不同時間下之界面生成物型態。在時間 30 min 及 60 min，如圖 4-31 (a) 及 (b)，可以發現波浪狀之連續層介金屬有分解的現象，並伴隨有扇貝狀介金屬的產生，而其中 60 min 中的扇貝狀物質比例也比 30 min 要來的高一些。接著在圖 4-31 (c) 可以看到在時間 120 min 時，界面介金屬型態已幾乎全為扇貝狀，並且成長之厚度也達到  $10 \mu\text{m}$  左右。



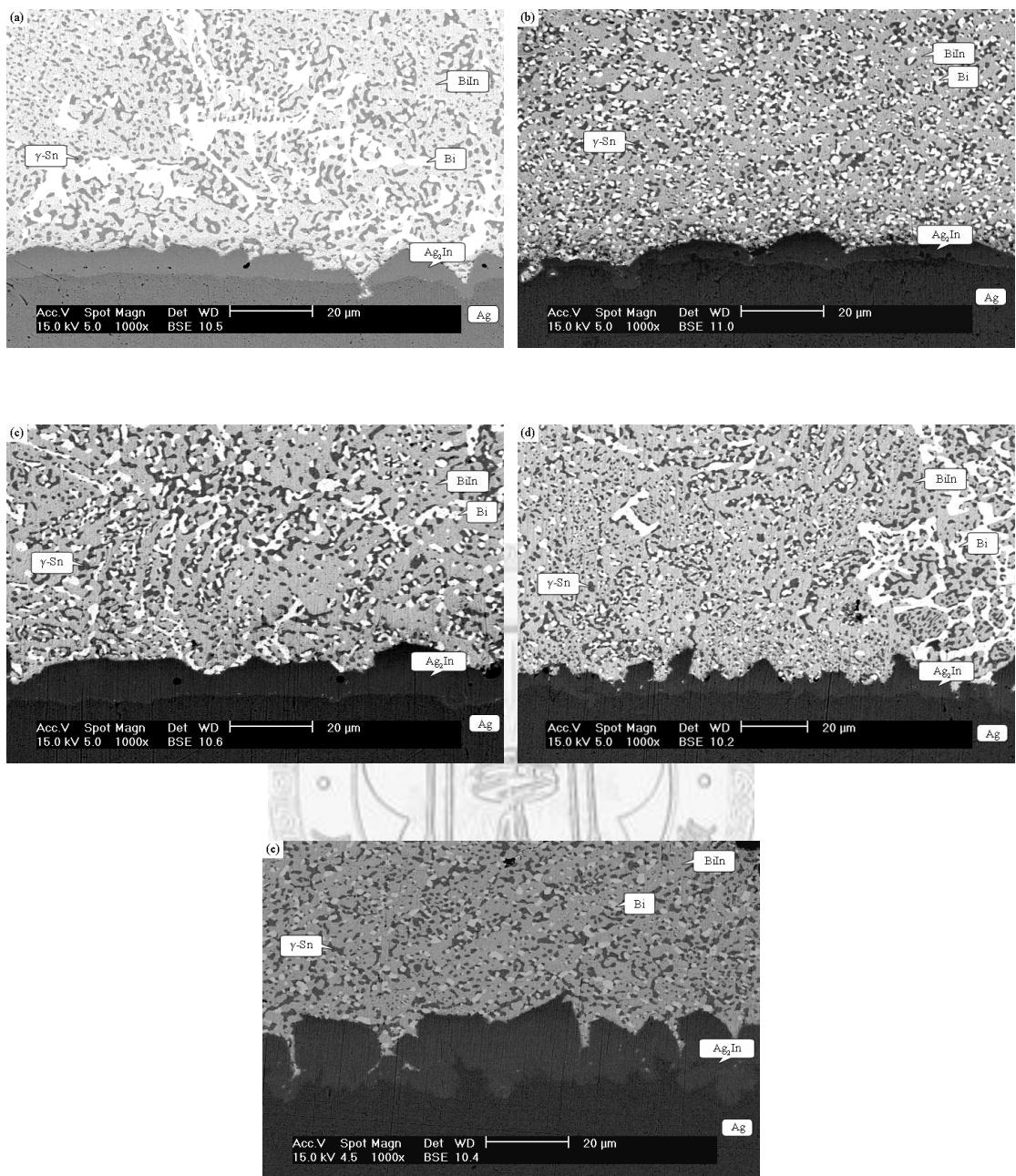


圖 4-27、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面  
生成物型態：(a) 100°C (b) 125°C (c) 150°C (d) 175°C (e) 200°C

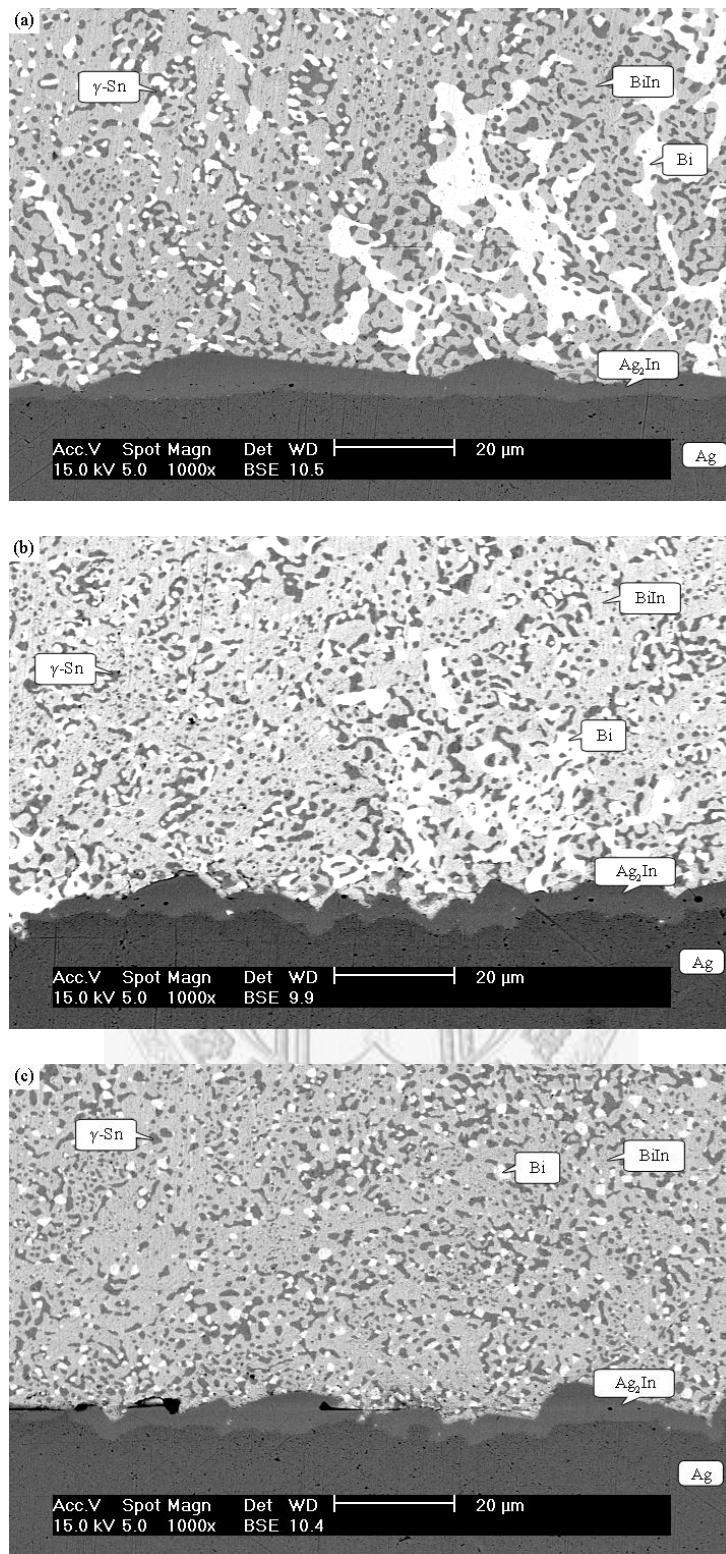


圖 4-28、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

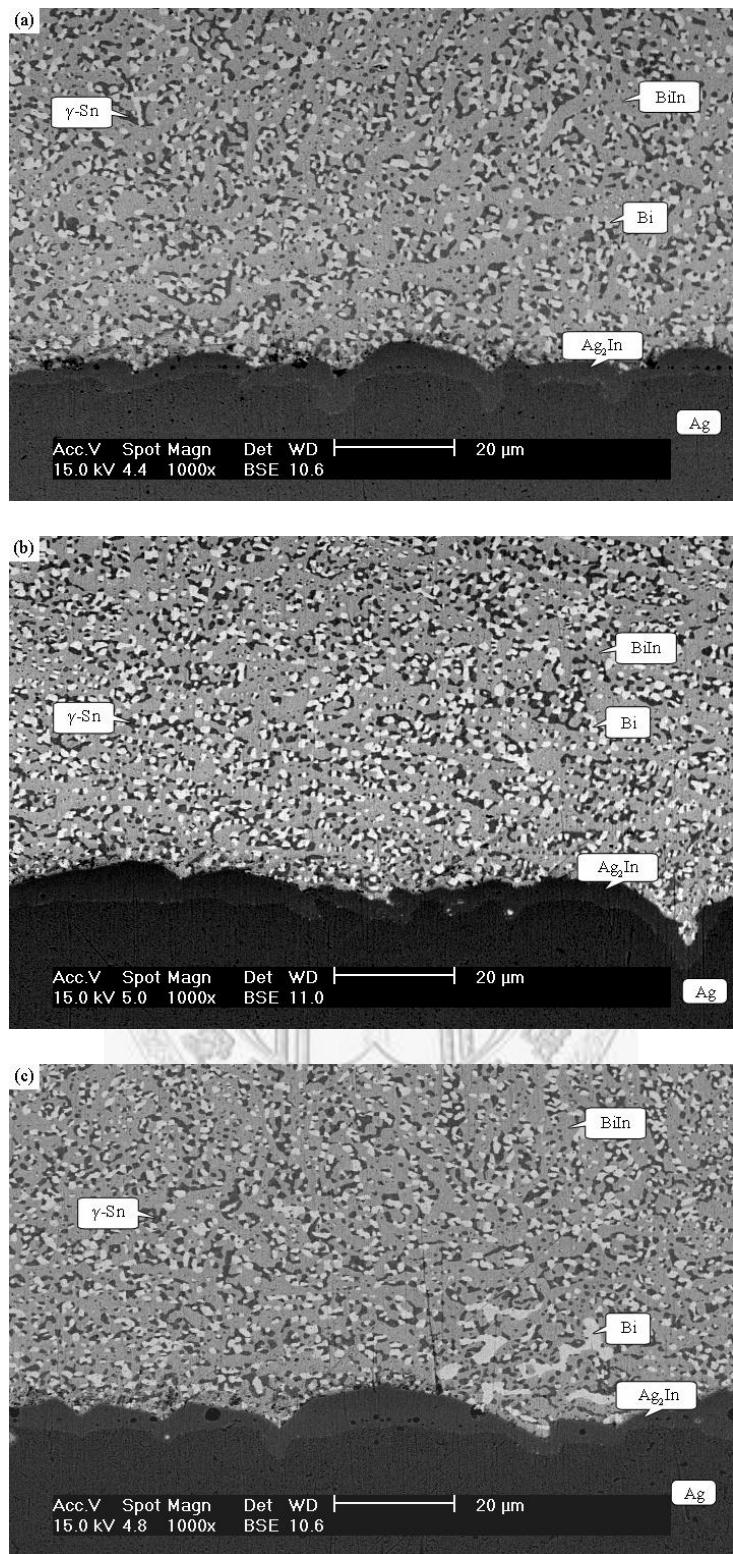


圖 4-29、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

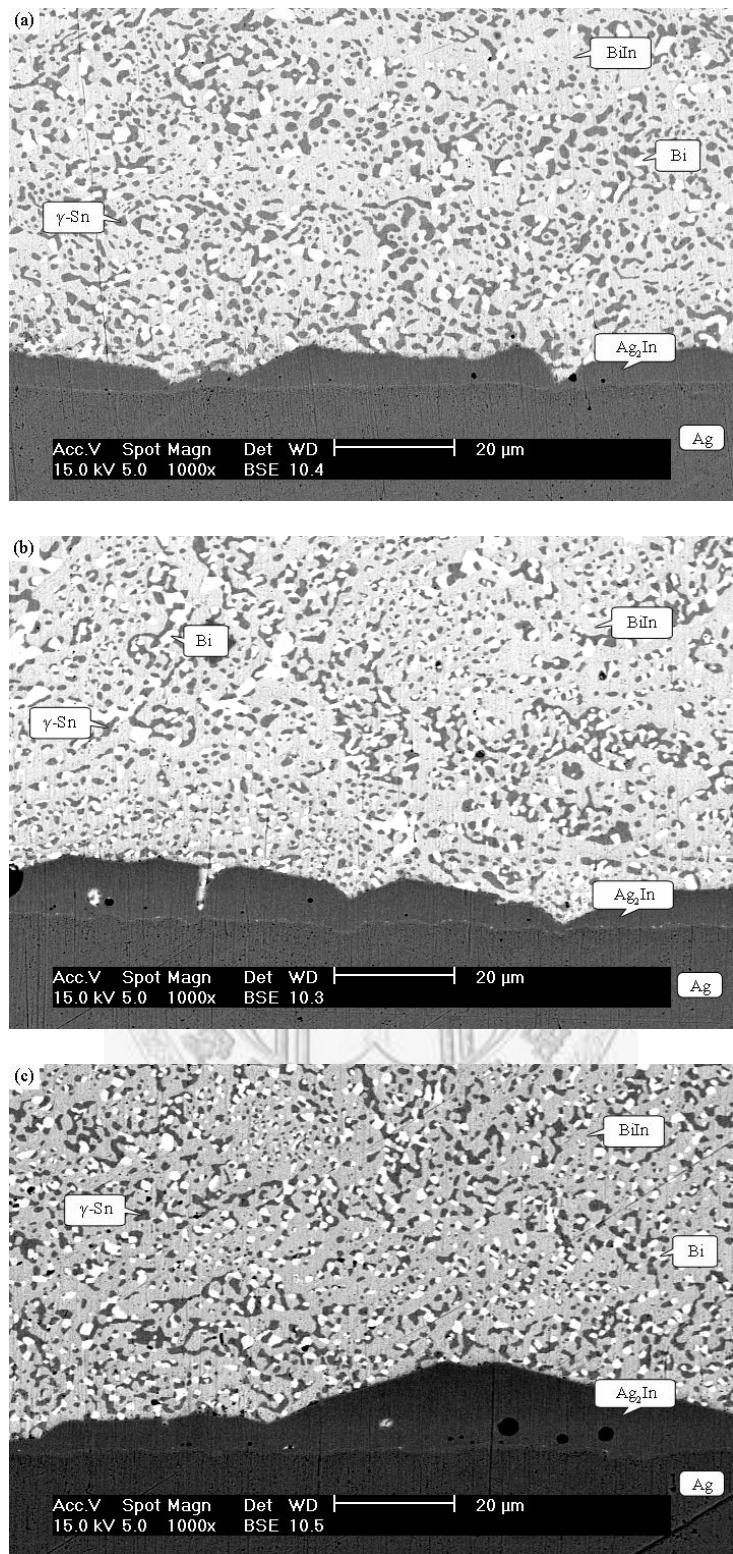


圖 4-30、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 150°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

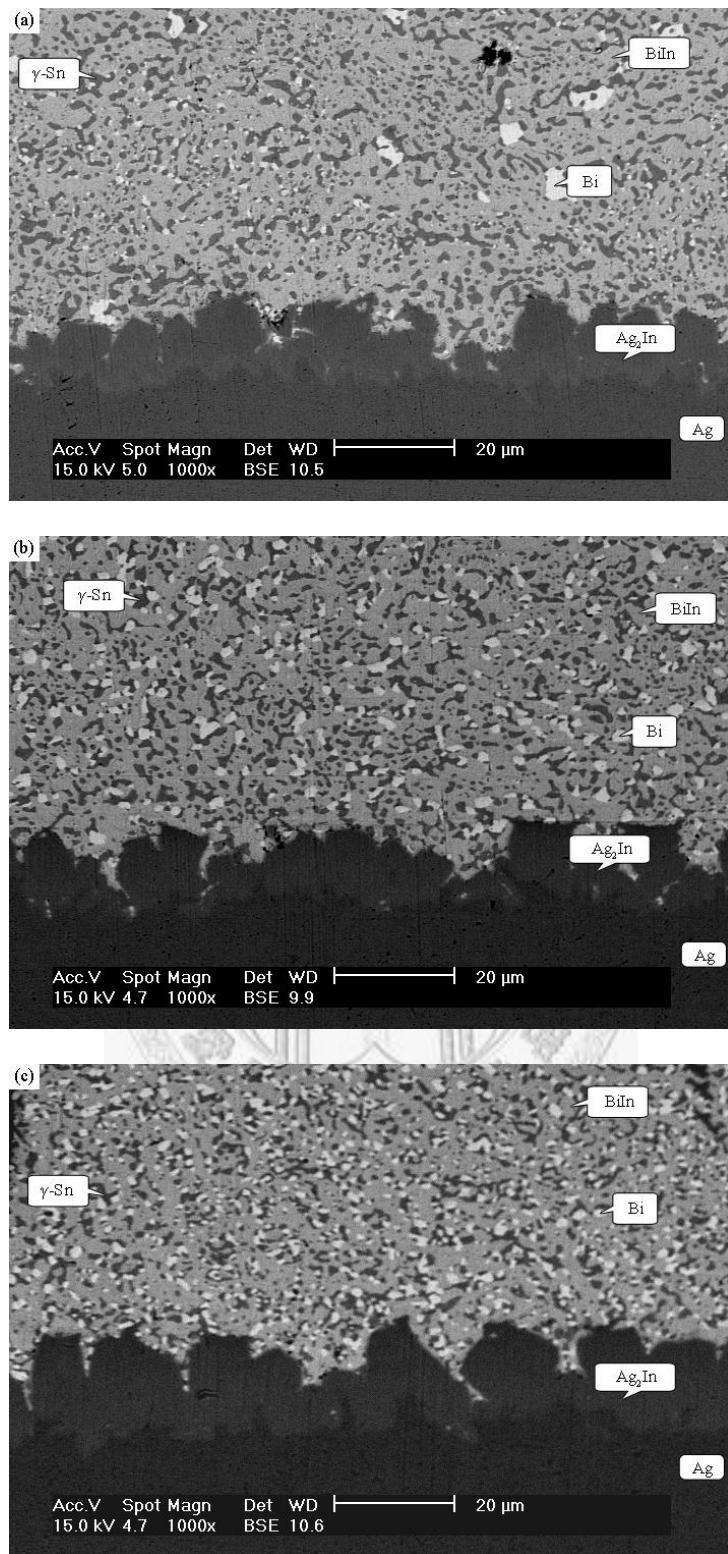


圖 4-31、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，於溫度 200°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

#### 4.4.2 Bi-25In-18Sn/Ag 之界面介金屬成長動力學

Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應所生成之介金屬化合物  $\text{Ag}_2\text{In}$ ，由上一節圖 4-27～圖 4-31 可以看出隨著溫度由  $100^\circ\text{C}$  上升至  $200^\circ\text{C}$  的過程當中，介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  之型態由原本連續波浪狀逐漸轉變成粗大扇貝狀之組織，在測量的基準上將此兩種不同型態之介金屬算做一層以利計算。介金屬化合物  $\text{Ag}_2\text{In}$  之生長方式亦為三度空間之成長方式，故測量時先取其橫截面固定放大倍率 (1000X) 之金相照片，接著輔以電腦測量軟體，在照片中由左至右等距畫上 50 條線，測量其通過介金屬最高點之 Y 座標，並藉由換算記錄之，以此 50 點介金屬厚度做為整體介金屬厚度之平均值。

圖 4-32 為 Bi-25In-18Sn 與銀基板在不同反應溫度  $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  厚度與反應時間 (30 min、60 min、120 min、180 min) 之關係圖。觀察其介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  之成長趨勢發現除了在最高溫度  $200^\circ\text{C}$  時有較為接近線性之現象之外，整體來說，各組曲線皆為拋物線之生長模式，也就是在一開始時之生長速度最為快速，隨著時間達到最長之 180 min，各組之成長速率皆有下降之趨勢， $200^\circ\text{C}$  之組也不例外。

圖 4-33 為 Bi-25In-18Sn 與銀基板在不同溫度下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以看出介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  之厚度與反應時間平方根呈現線性之關係，即在界面成長動力學之數學式  $\Delta X = k_o t^n$  中之 n 值為 0.5，說明了此界面反應為擴散控制 (diffusion controlled) 之反應。

而根據此圖之斜率搭配數學式  $K_p = \frac{\Delta X^2}{t}$  可以計算出  $K_p$  值。

圖 4-34 為 Bi-25In-18Sn 與銀基板在不同時間、不同溫度下介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  成長之 Arrhenius Plot。經由計算所得  $\text{Ag}_2\text{In}$  之活化能為  $44.90 \text{ kJ/mol}$ 。與  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  之活化能  $70.01 \text{ kJ/mol}$  相比較，說明了在低溫的情況下，介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  的成長會比  $\text{Ni}_3(\text{In},\text{Sn})_4$  的生長要來的有利許多。

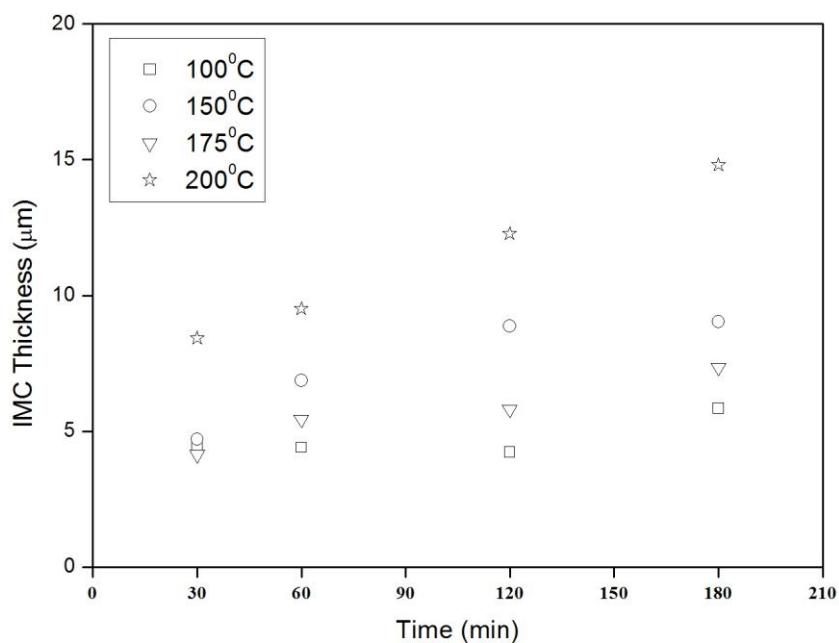


圖 4-32、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  厚度 (Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖

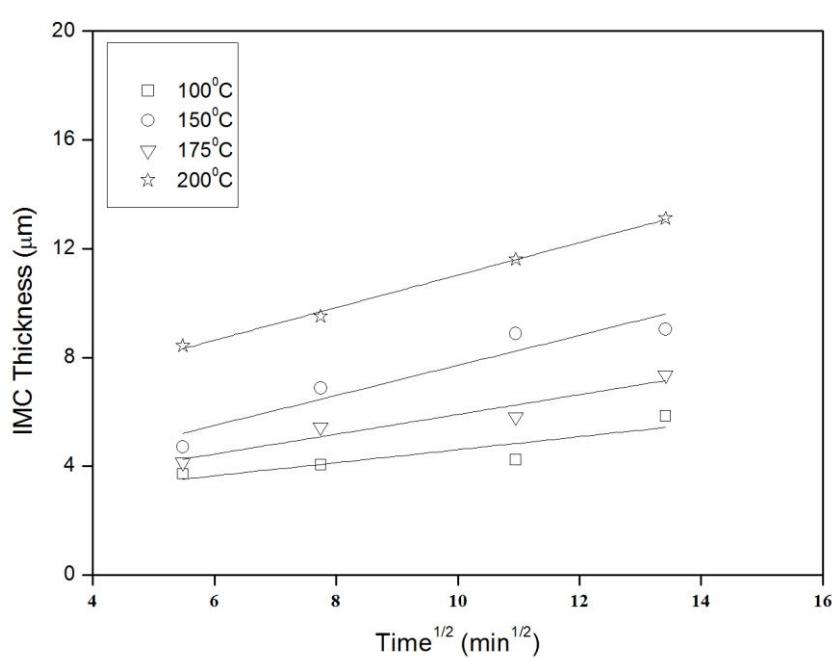


圖 4-33、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  厚度 (Thickness) 與反應時間平方根 (Time<sup>1/2</sup>) 之關係圖

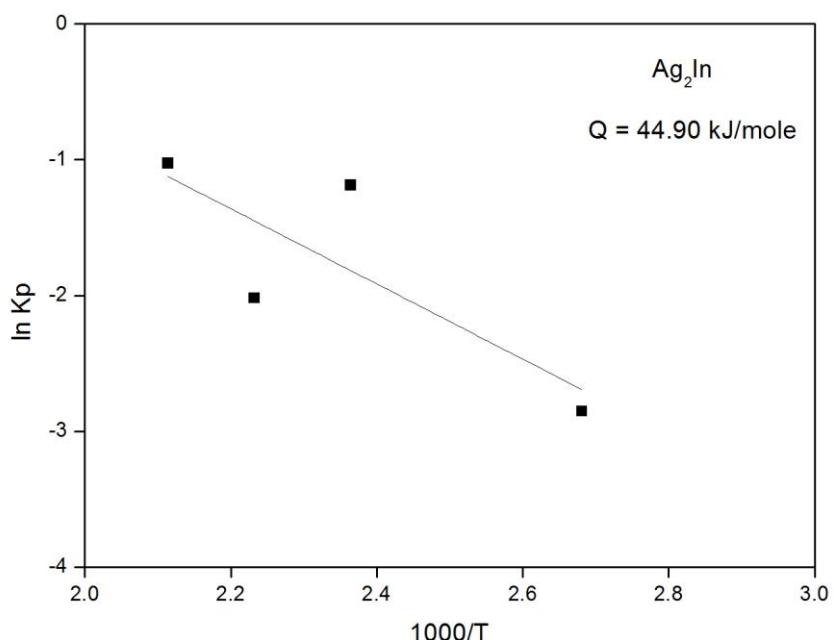


圖 4-34、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Ag}_2\text{In}$  之 Arrhenius Plot

#### 4.4.3 Bi-25In-18Sn/Ag 之銀基板溶解速率

Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應，將會伴隨產生界面生成物  $\text{Ag}_2\text{In}$ ，其中 In 原子來源為母材合金內部，而 Ag 原子則是來自於銀基板，且在此反應中，元素 Bi 及 Sn 皆不參與反應。是故  $\text{Ag}_2\text{In}$  之生成，必然也會造成銀基板內部一定量之 Ag 原子之消耗。

圖 4-35 為 Bi-25In-18Sn 與銀基板在不同反應溫度  $100^\circ\text{C}$ 、 $125^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  下，其界面反應中銀基板之消耗厚度與反應時間（1 天、2 天、3 天、4 天、5 天）之關係圖。由圖中可以看見溫度愈高、時間愈長，其銀基板之消耗也愈大。此外也發現銀基板在一開始有極高之消耗速率，其中  $200^\circ\text{C}$  在熱時效 1 天時之消耗厚度為  $13 \mu\text{m}$  左右，接著隨著時間拉長，其消耗速率皆有明顯下降的趨勢。

圖 4-36 為 Bi-25In-18Sn 與銀基板在不同溫度下，其界面反應中銀基板之消耗厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以發現各組溫度下銀基板之消耗厚度與反應時間平方根大致上有著線性的關係存在，也說明了反應時間愈長，其

基材消耗之速率將會愈趨平緩，最後將維持一定值。接著利用動力學分析 Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應中銀基板之消耗厚度與時間關係，可以得到如圖 4-37 之 Arrhenius Plot，並藉由計算可以得到活化能為 46.31 kJ/mol。

綜合來看，Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應之界面生成物  $\text{Ag}_2\text{In}$  厚度隨反應時間增加而有呈現拋物線之現象，說明成長將趨於緩和；而此界面反應中銀基板之消耗量也同樣會隨時間愈長，其消耗速率愈趨平緩。與銅基板及鎳基板相互比較，發現使用銀基板所量測而得之介金屬厚度以及基材消耗厚度皆為三者最大，銅基板次之，而使用鎳基板所量測之結果則皆為三者最小。推測其原因可能是  $\text{Ag}_2\text{In}$  內 Ag 佔了 66%，比銅基板及鎳基板界面反應中 Cu、Ni 原子所佔的比率要來的高，所以從銀基板流失的 Ag 原子也相對較多。

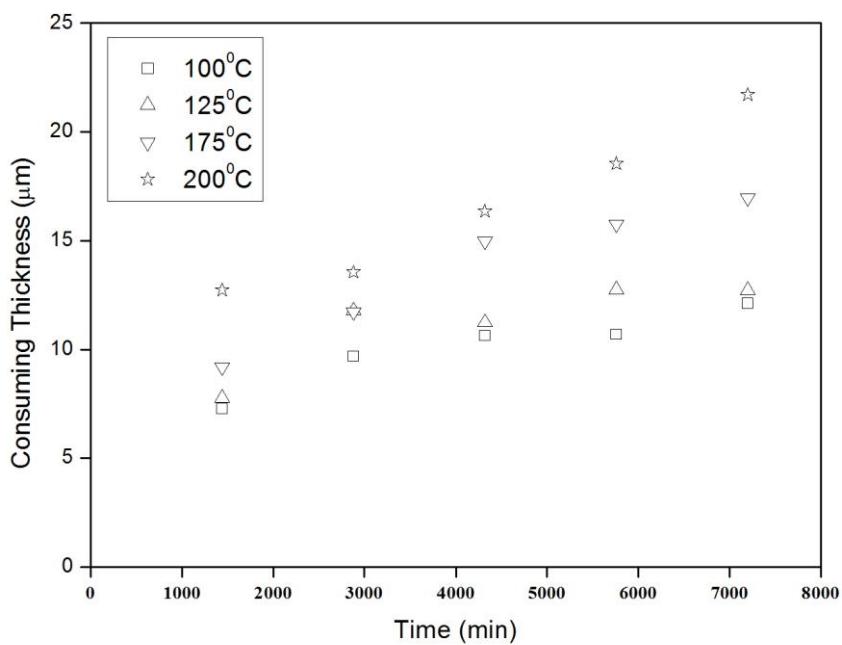


圖 4-35、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應之銀基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間（Time）之關係圖

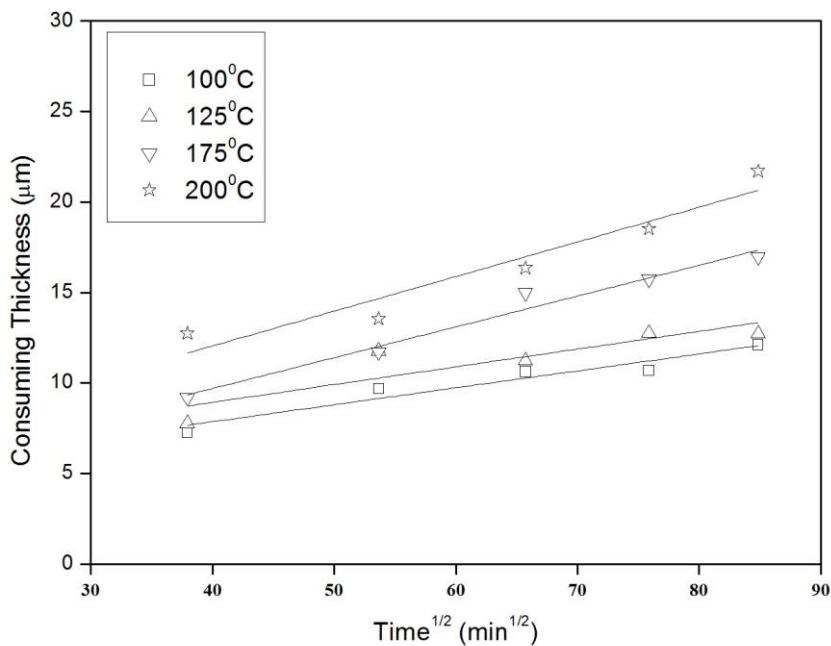


圖 4-36、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應之銀基材消耗厚度（Consuming thickness）與反應時間平方根（Time<sup>1/2</sup>）之關係圖

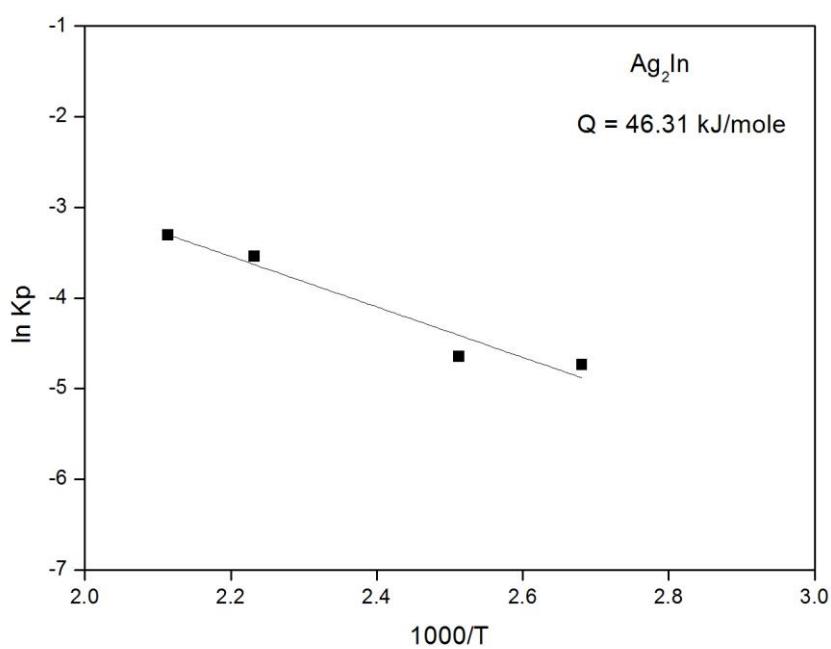


圖 4-37、Bi-25In-18Sn 與銀基板界面反應之銀基材消耗厚度之 Arrhenius Plot

## 4.5 Bi-25In-18Sn 與金基板

### 4.5.1 Bi-25In-18Sn/Au 之界面反應觀察

熱界面材料 Bi-25In-18Sn 與陶瓷鍍金基板之界面反應，時間取 30min、60min、120min、180min；溫度則分別取 100°C、125°C、150°C、175°C、200°C，所得實驗結果以 SEM 拍攝之金相照片如圖 4-38～圖 4-43。

圖 4-38 為 Bi-25In-18Sn 與陶瓷鍍金基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面生成物型態。反應溫度 100°C 時，如圖 4-38 (a)，觀察到有界面生成物在界面處，且大致上分為上層深色之粗大顆粒狀，以及下層之連續微細淺灰色帶狀物。之後反應溫度升至 125°C 以上時，可以發現除了原先既有的兩層介金屬之外，在靠近鍍金層端有另外一層顏色更淺，型態也是長條連續帶狀的介金屬生成，如圖 4-38 (b) 至 (e)。隨著溫度增加，三層介金屬之厚度也相對上升。另外可以發現到最靠近合金端之介金屬有些會以漂流島嶼狀之型態在母材合金內部形成。

接著以 EDS 分析上中下三層介金屬之成分，上層靠近合金端粗大顆粒狀之介金屬半定量結果為 Au : In = 34.92 : 65.08 (at%)；被夾在中間之連續帶狀介金屬成分為 Au : In = 48.24 : 51.76 (at%)；最下層靠近鍍金層之連續帶狀介金屬成分則為 Au : In = 71.17 : 28.83 (at%)。根據金銅二元相圖研判，上中下層介金屬化合物依序應為：AuIn<sub>2</sub>、AuIn、Au<sub>7</sub>In<sub>3</sub>。同時由三層介金屬化合物中之金銅含量比可以看出，最靠近合金端之介金屬 In 含量為 Au 之兩倍；中間層之介金屬 Au、In 含量幾乎相等；而靠近鍍金層之介金屬 Au 含量則遠高於 In 之含量。推測造成此種成分比例上的差別應該是由 Au、In 本身之濃度梯度所致。

圖 4-39 為 Bi-25In-18Sn 與陶瓷鍍金基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生成物型態。由圖 4-39 (a) 至 (c) 可以看出只有上下兩層介金屬化合物 AuIn<sub>2</sub> 及 AuIn 存在，而在反應時間由 30 min 增加至 120 min 時，AuIn<sub>2</sub> 及 AuIn 之厚度皆明顯有增加的趨勢。

圖 4-40 為 Bi-25In-18Sn 與陶瓷鍍金基板界面反應，於溫度  $125^{\circ}\text{C}$ ，不同時間下之界面生成物型態。由圖中可看出已有第三層之介金屬化合物  $\text{Au}_7\text{In}_3$  的形成。接著由圖 4-40 (a) 至 (c) 可以觀察到  $\text{AuIn}_2$  層之厚度隨時間增加而上升之趨勢最為明顯，並且發現到在 120 min 時有多數漂浮島嶼狀之  $\text{AuIn}_2$  在合金內部生成，反觀  $\text{AuIn}$  及  $\text{Au}_7\text{In}_3$  則維持緩慢穩定之成長方式。之後繼續升溫至  $200^{\circ}\text{C}$ ，期間之介金屬型態變化皆差異不大，且均可觀察到  $\text{AuIn}_2$ 、 $\text{AuIn}$ 、 $\text{Au}_7\text{In}_3$  三層介金屬化合物，如圖 4-40～圖 4-43。

最後值得注意的是，在所有界面生成物及合金內部皆沒有發現  $\text{AuSn}_4$  的存在，在過去文獻 [44,45] 中曾經提及  $\text{AuSn}_4$  的形成將會導致令人頭痛的金脆現象。而藉由 In 的加入，可以有效的抑制 Au 與 Sn 之間的交互作用，徹底消除  $\text{AuSn}_4$  所帶來的負面效應。



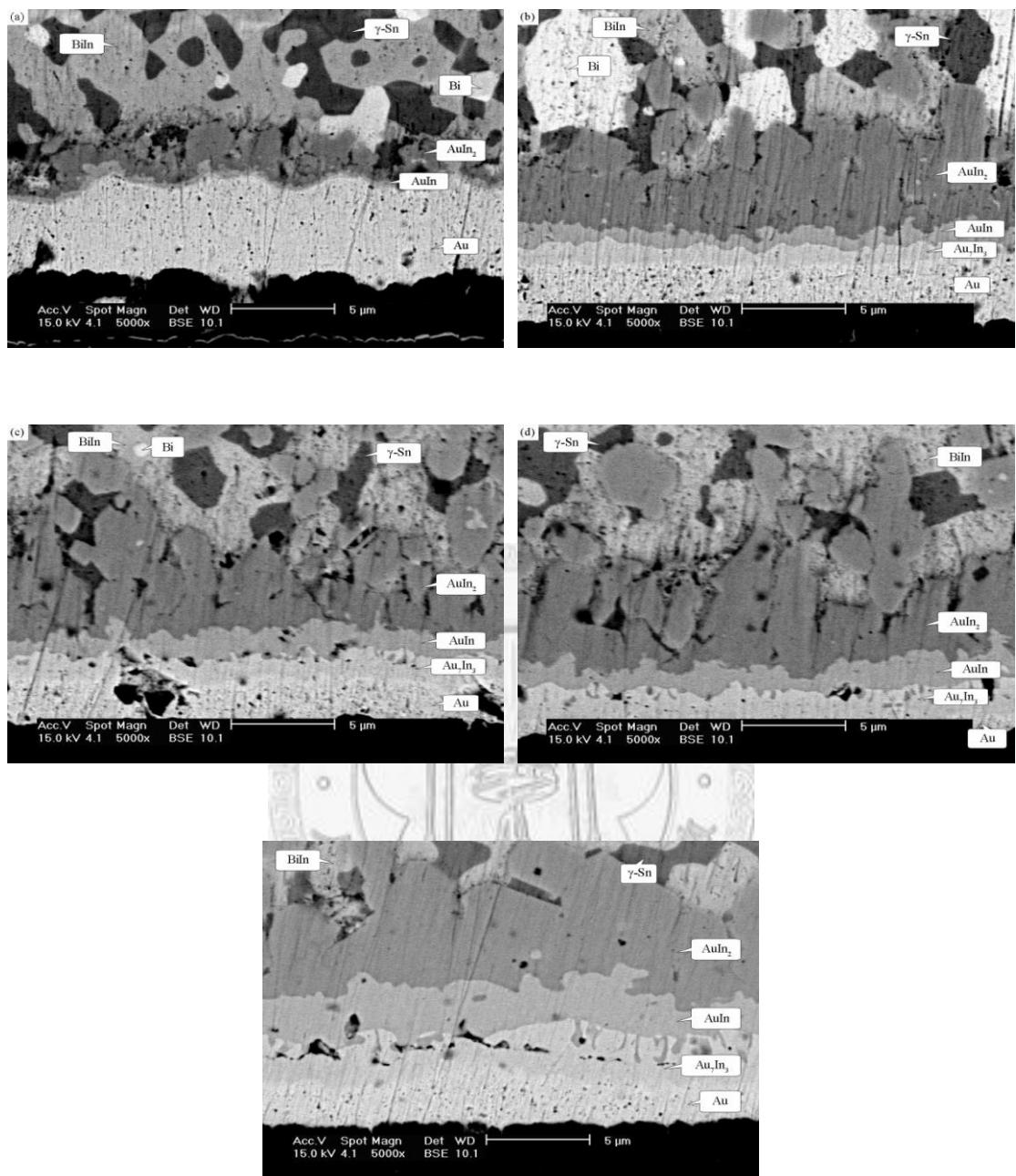


圖 4-38、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於時間 180 min，不同溫度下之界面  
生成物型態：(a) 100°C (b) 125°C (c) 150°C (d) 175°C (e) 200°C

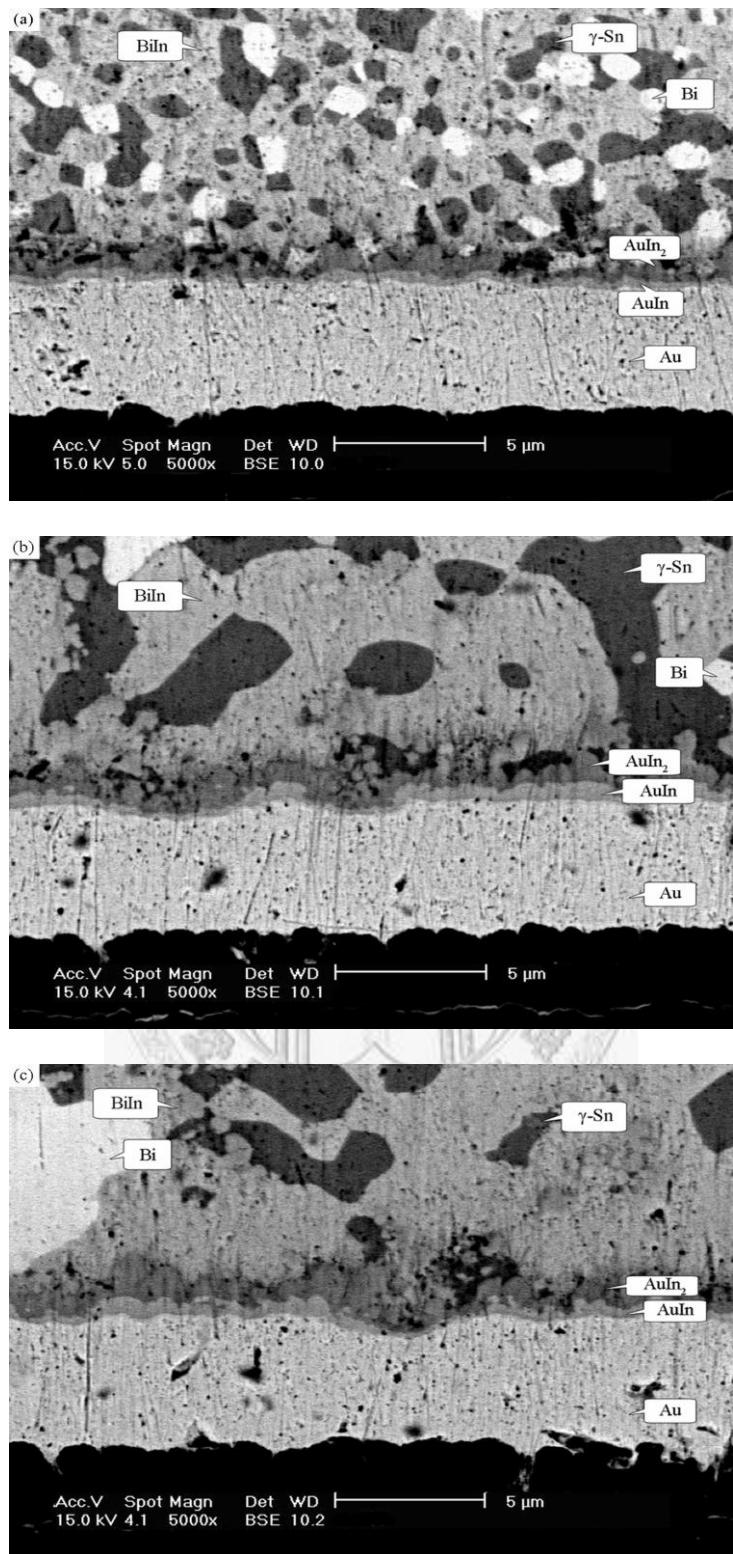


圖 4-39、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 100°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

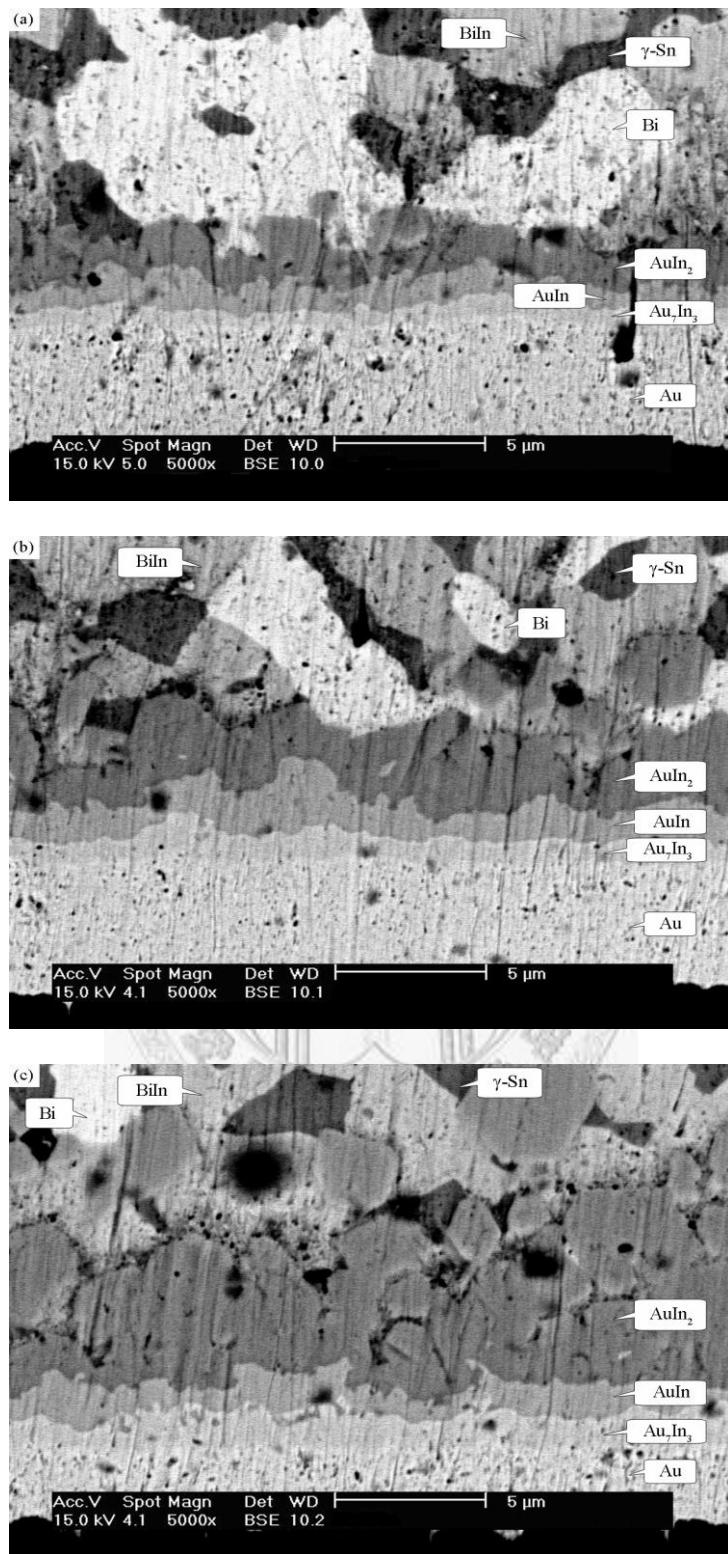


圖 4-40、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 125°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

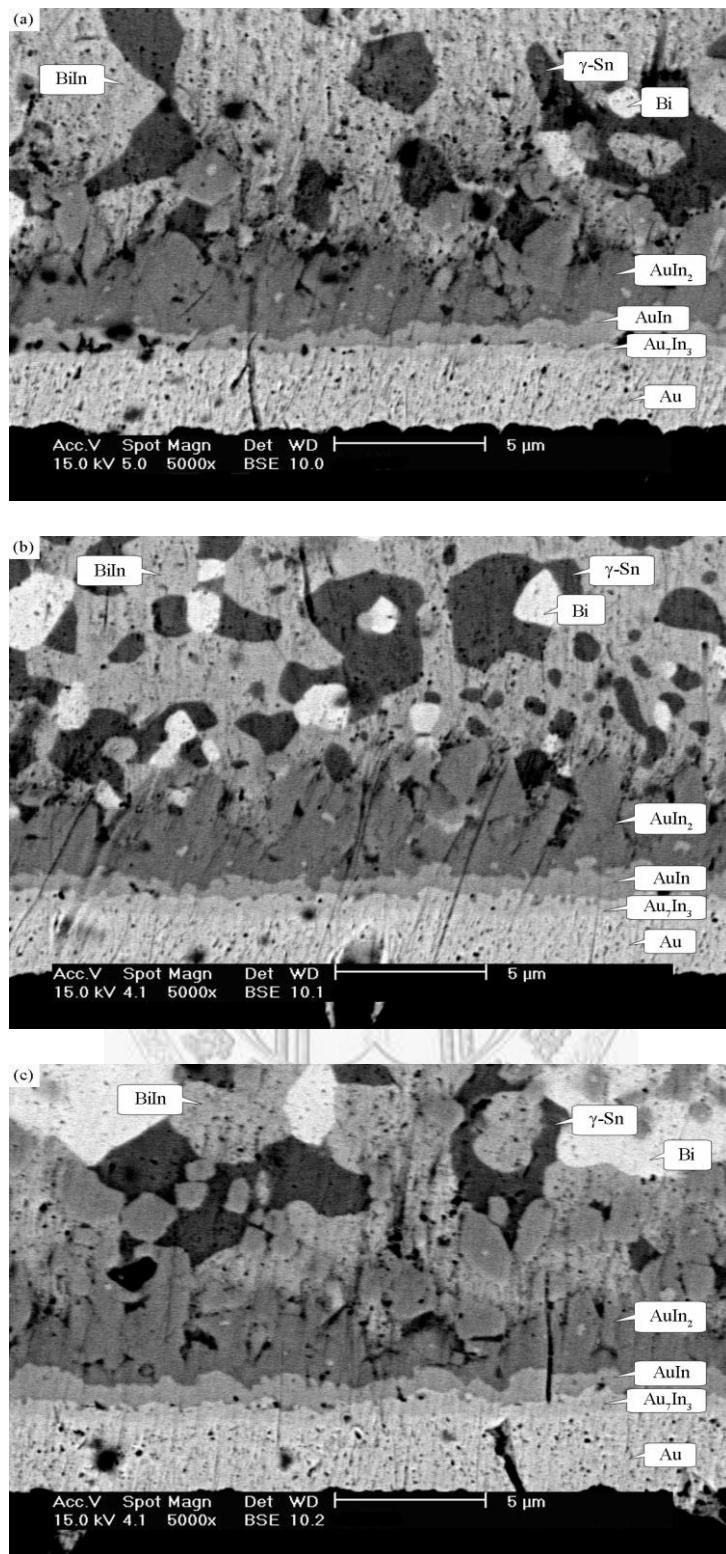


圖 4-41、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 150°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

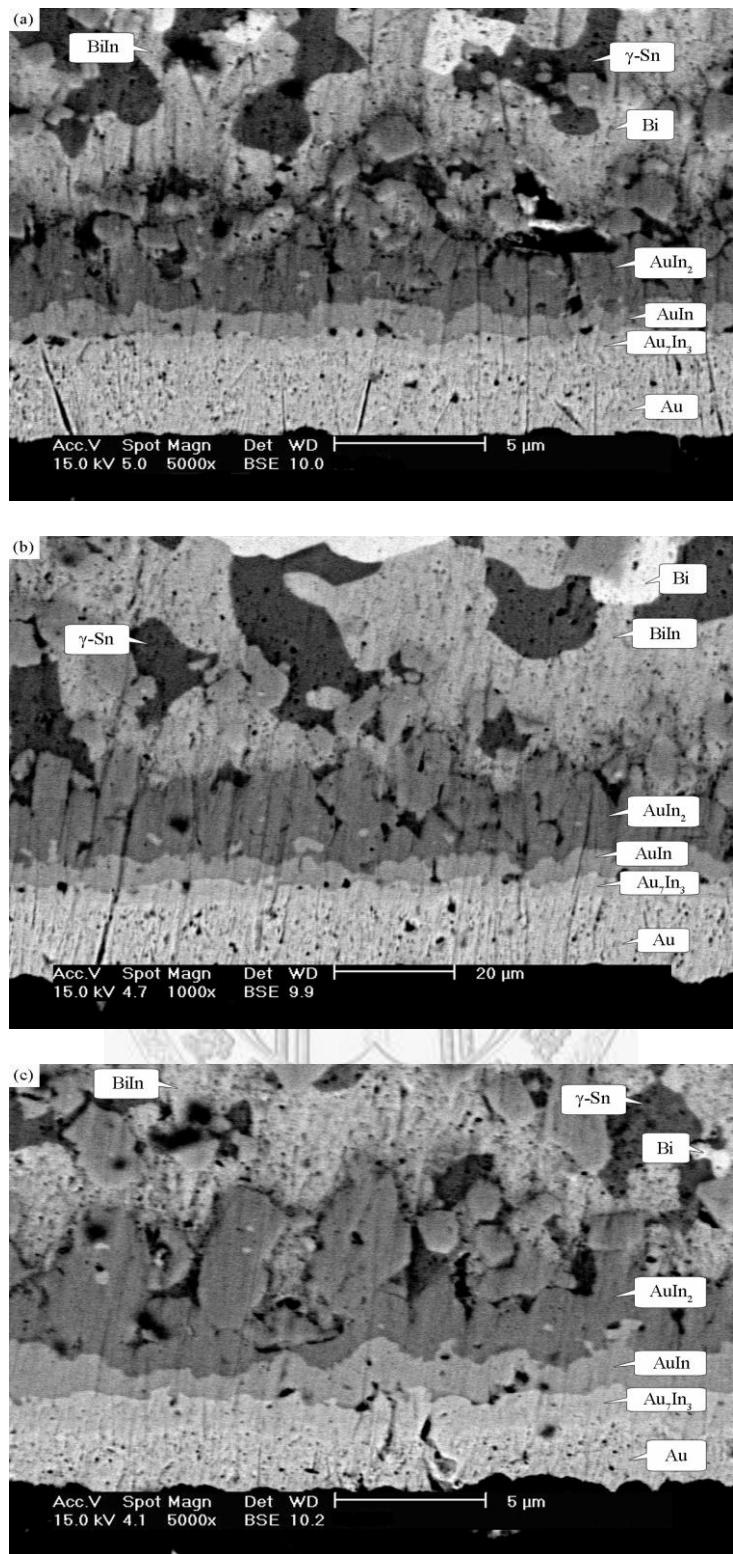


圖 4-42、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 175°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

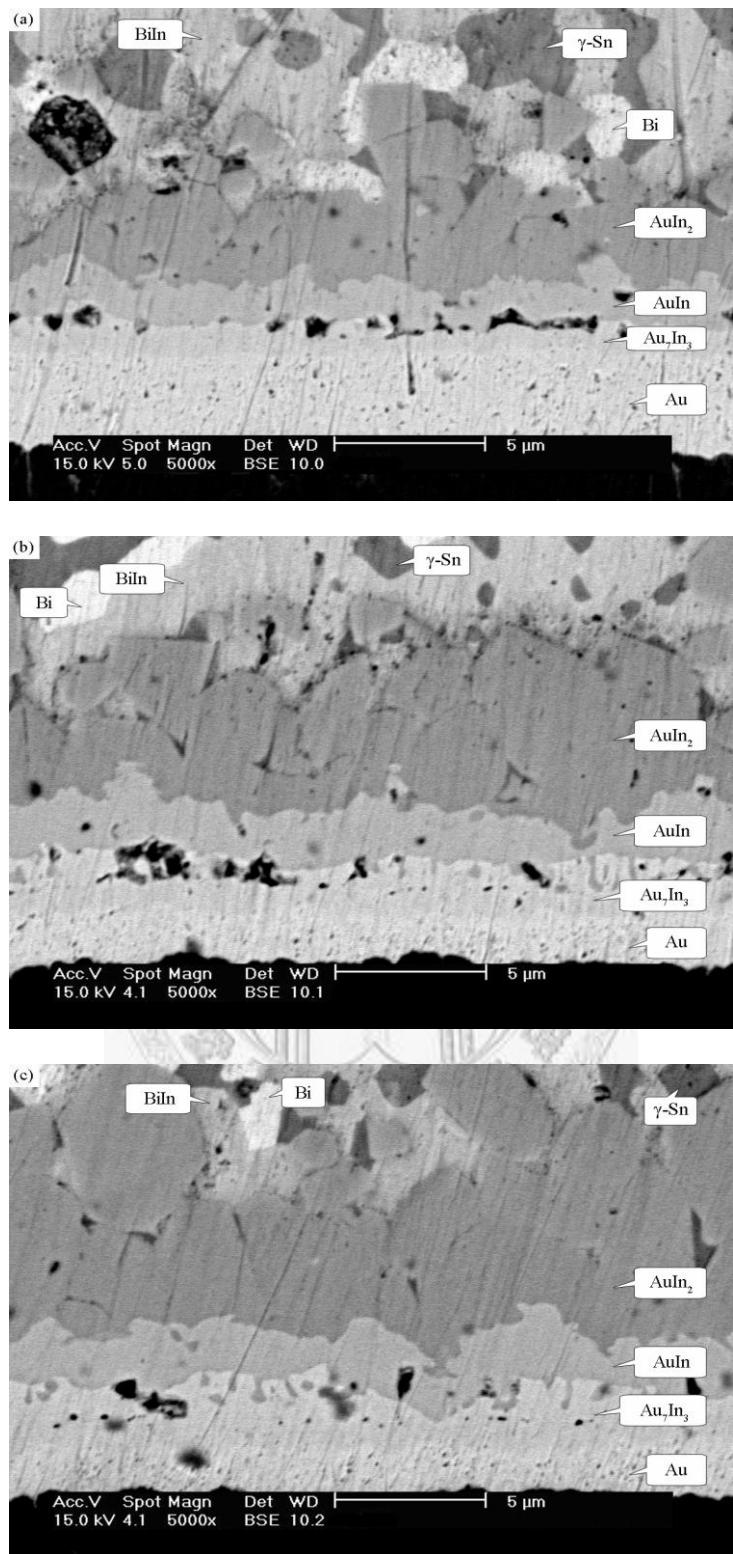


圖 4-43、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應，於溫度 200°C，不同時間下之界面生成物型態：(a) 30 min (b) 60 min (c) 120 min

#### 4.5.2 Bi-25In-18Sn/Au 之界面介金屬成長動力學

Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬化合物，經由上節圖 4-38～圖 4-43 可以發現在低溫 100°C 時，僅可觀察到兩層之介金屬，分別是  $\text{AuIn}_2$  及  $\text{AuIn}$ ，其型態分別為粗大顆粒狀以及細長之連續帶狀；而在 125°C、150°C、175°C、200°C 時可以發現介金屬分為三層，由上往下分別是粗大顆粒狀之  $\text{AuIn}_2$ 、連續帶狀之  $\text{AuIn}$  以及最靠近鍍金層，同樣也是連續帶狀之  $\text{Au}_7\text{In}_3$ 。在量測厚度時，先針對三層各別下去量測，最後在對總介金屬 ( $\text{AuIn}_2 + \text{AuIn} + \text{Au}_7\text{In}_3$ ) 之厚度做記錄。所使用的量測方法如同之前量測銅、鎳、銀基板之方法，測量時先取其橫截面固定放大倍率 (5000X) 之金相照片，接著輔以電腦測量軟體，在照片中由左至右等距畫上 50 條線，測量其通過介金屬最高點之 Y 座標，並藉由換算記錄之，以此 50 點介金屬厚度做為整體介金屬厚度之平均值。

圖 4-44 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同反應溫度 100°C、150°C、175°C、200°C 下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{AuIn}_2$  厚度與反應時間 (30 min、60 min、120 min、180 min) 之關係圖。由圖中可以看出介金屬  $\text{AuIn}_2$  與反應時間大致上呈現拋物線之關係，說明了反應開始時介金屬  $\text{AuIn}_2$  之成長速率最大，之後有趨於穩定之趨勢。圖 4-45 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同溫度下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{AuIn}_2$  厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以看出介金屬  $\text{AuIn}_2$  與反應時間之平方根有著線性的關係，根據動力學理論可以得知此介金屬之生長機制應為擴散控制。最後以  $\ln K_p$  對  $1000/T$  作圖可以得到如圖 4-46 之 Arrhenius Plot，經由計算得到介金屬  $\text{AuIn}_2$  之活化能為 53.94 kJ/mol。

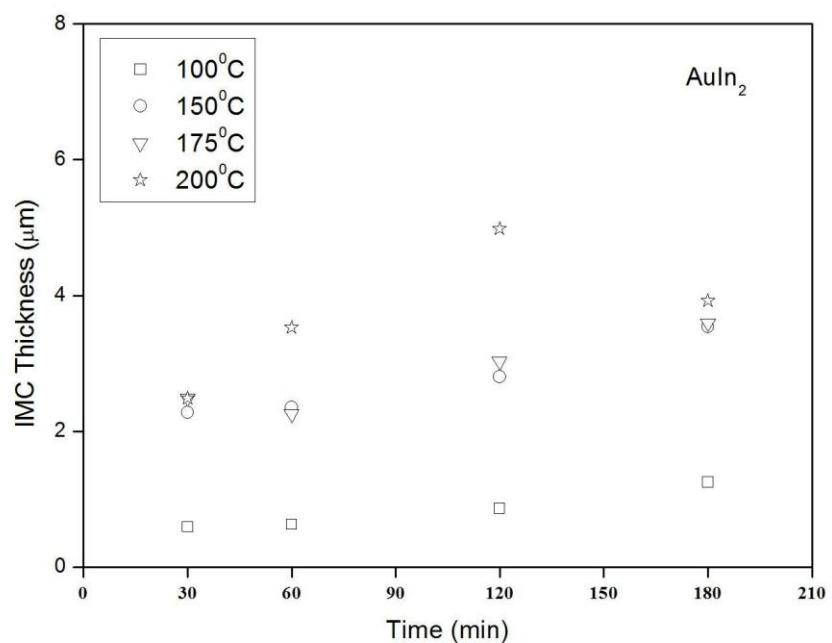


圖 4-44、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬  $\text{AuIn}_2$  厚度 (Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖

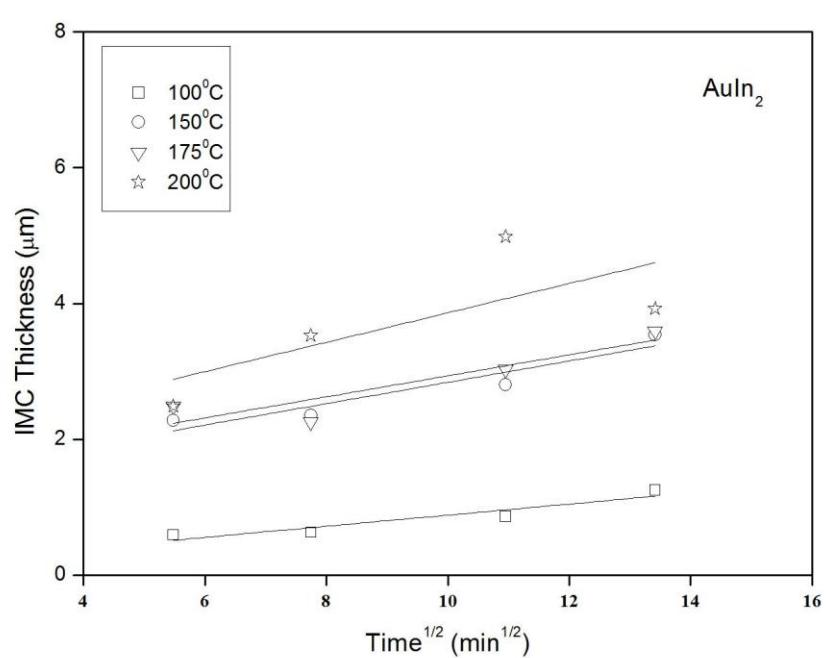


圖 4-45、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬  $\text{AuIn}_2$  厚度 (Thickness) 與反應時間平方根 (Time $^{1/2}$ ) 之關係圖

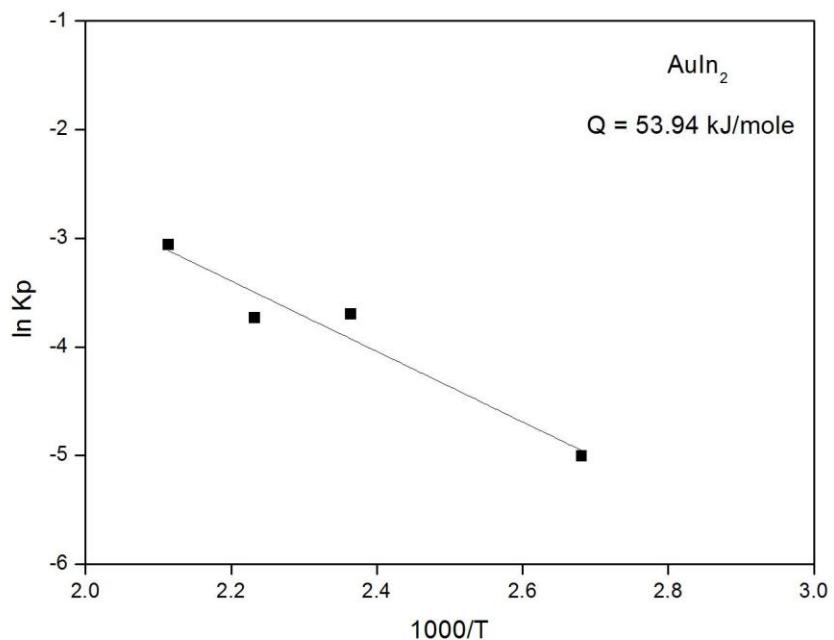


圖 4-46、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬  $AuIn_2$  之 Arrhenius Plot

圖 4-47 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同反應溫度  $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  下，其界面反應所生成之介金屬  $AuIn$  厚度與反應時間（ $30\text{ min}$ 、 $60\text{ min}$ 、 $120\text{ min}$ 、 $180\text{ min}$ ）之關係圖。由圖中可以看出介金屬  $AuIn$  之生長速率以  $200^\circ\text{C}$  最快，且各組溫度之介金屬  $AuIn$  厚度皆隨時間、溫度上升而有增厚的現象。整體來說，反應開始時介金屬  $AuIn$  之成長速率為最大，之後則有趨於平緩之走勢。

圖 4-48 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同溫度下，其界面反應所生成之介金屬  $AuIn$  厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以看出介金屬  $AuIn$  與反應時間之平方根呈現線性，根據介金屬成長動力學理論可以得知此介金屬之生長機制為擴散控制。最後以  $\ln K_p$  對  $1000/T$  作圖可以得到如圖 4-49 之 Arrhenius Plot，經由計算可得  $AuIn$  之活化能為  $103.26\text{ kJ/mol}$ 。

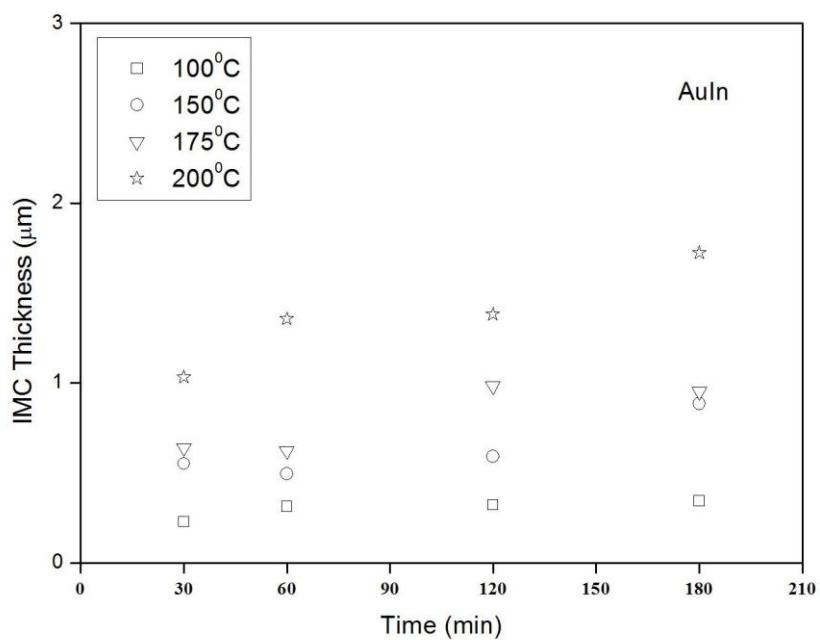


圖 4-47、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn 厚度 (Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖

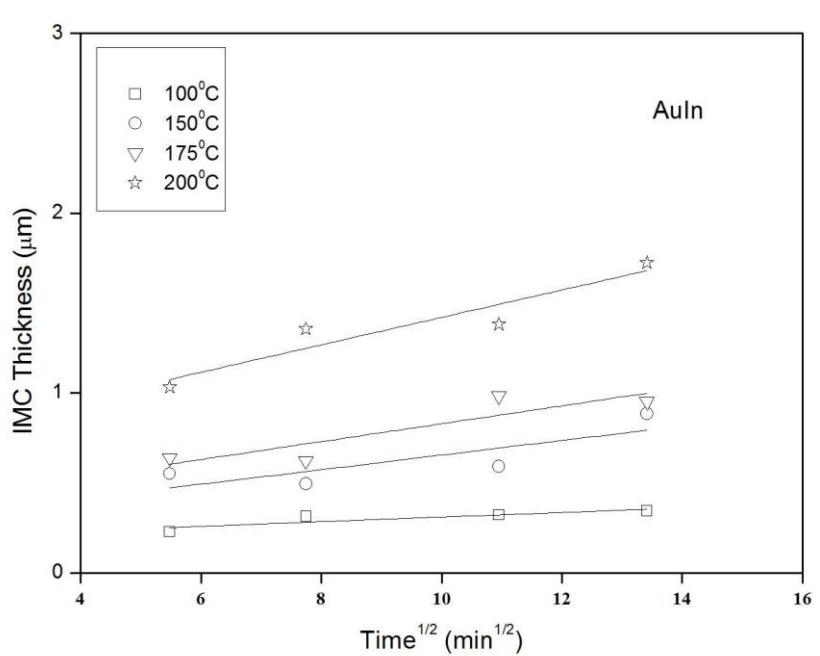


圖 4-48、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn 厚度 (Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖

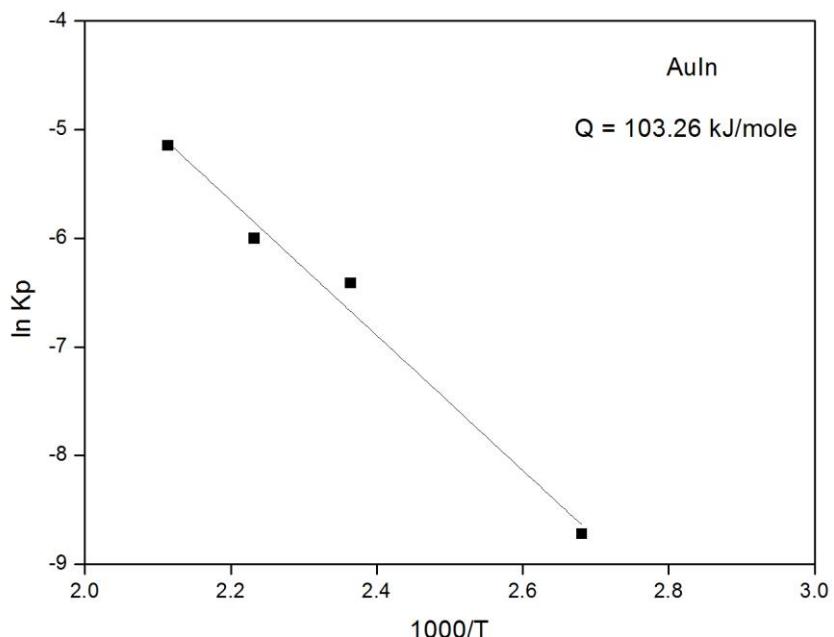


圖 4-49、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬 AuIn 之 Arrhenius Plot

圖 4-50 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同反應溫度  $125^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $175^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{Au}_7\text{In}_3$  厚度與反應時間（ $30\text{ min}$ 、 $60\text{ min}$ 、 $120\text{ min}$ 、 $180\text{ min}$ ）之關係圖。由圖中可以發現各組溫度下之介金屬  $\text{Au}_7\text{In}_3$  成長速率皆隨著時間增加有趨於緩和之現象，其中以  $200^\circ\text{C}$  最為明顯。圖 4-51 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同溫度下，其界面反應所生成之介金屬  $\text{Au}_7\text{In}_3$  厚度與反應時間平方根作圖之結果。由圖中可以看出介金屬  $\text{Au}_7\text{In}_3$  與反應時間之平方根呈現線性，根據介金屬成長動力學理論可以得知此介金屬之生長機制為擴散控制。最後以  $\ln K_p$  對  $1000/T$  作圖可以得到如圖 4-52 之 Arrhenius Plot，經由計算可得  $\text{Au}_7\text{In}_3$  之活化能為  $103.61\text{ kJ/mol}$ 。

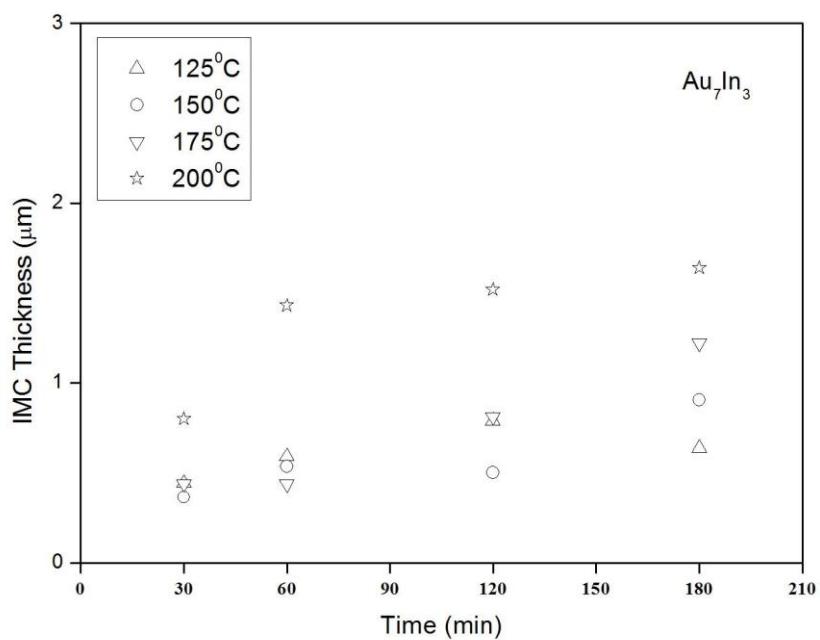


圖 4-50、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Au}_7\text{In}_3$  厚度(Thickness)與反應時間 (Time) 之關係圖

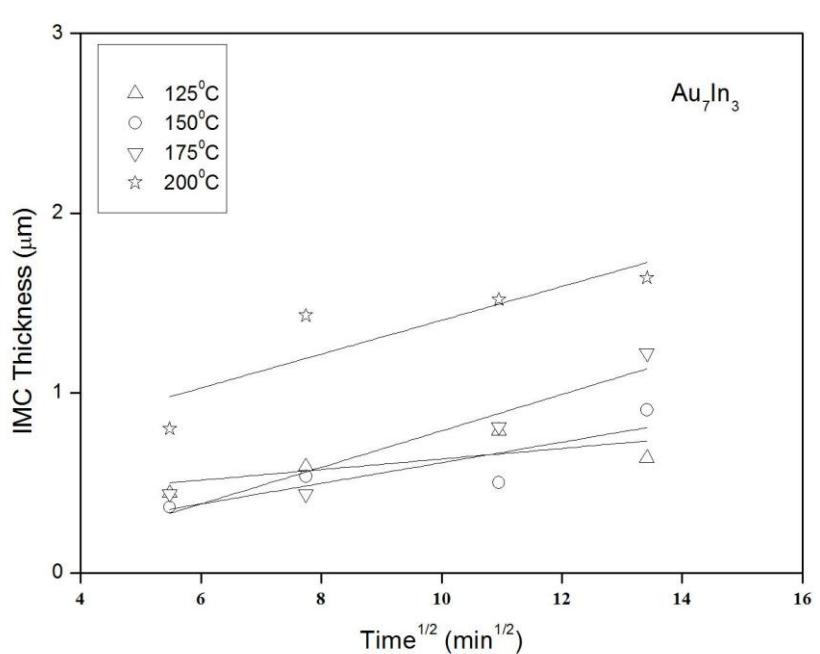


圖 4-51、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬  $\text{Au}_7\text{In}_3$  厚度(Thickness)與反應時間平方根 (Time<sup>1/2</sup>) 之關係圖

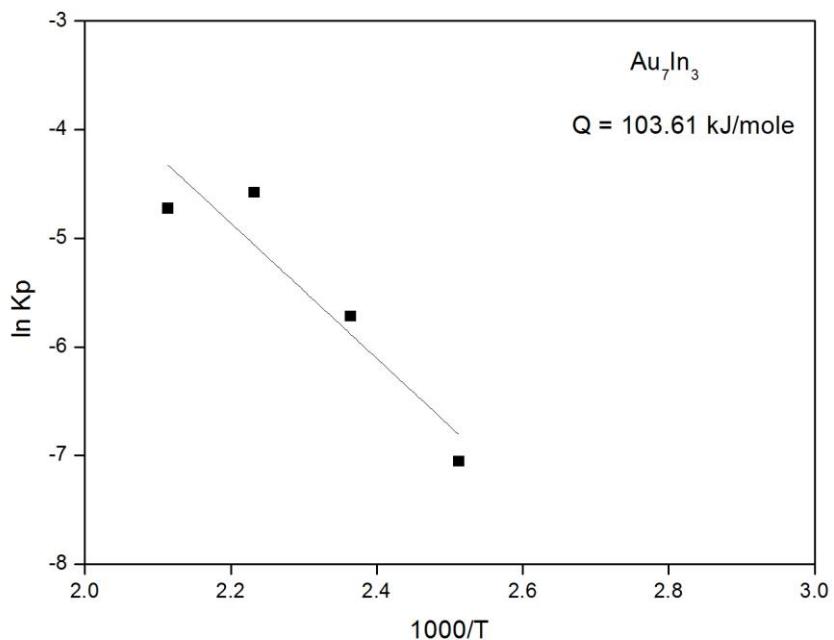


圖 4-52、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之介金屬  $Au_7In_3$  之 Arrhenius Plot

比較此三層介金屬化合物之活化能可以發現， $AuIn_2$  之活化能數值要比  $AuIn$  以及  $Au_7In_3$  之活化能來的小，也說明了在低溫下  $AuIn_2$  之成長較為有利。

圖 4-53 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同反應溫度  $100^\circ C$ 、 $150^\circ C$ 、 $175^\circ C$ 、 $200^\circ C$  下，其界面反應所生成之總介金屬層  $AuIn_2 + AuIn + Au_7In_3$  厚度與反應時間(30 min、60 min、120 min、180 min) 之關係圖。在此圖中一樣可以觀察到總介金屬層的成長速率隨時間之增加，而有減緩的趨勢。圖 4-54 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同溫度下，其界面反應所生成之總介金屬層  $AuIn_2 + AuIn + Au_7In_3$  厚度與反應時間平方根作圖所得之結果。由圖出可以看出其總介金屬層  $AuIn_2 + AuIn + Au_7In_3$  之厚度與反應時間平方根有線性之關係，說明了此反應為擴散控制。圖 4-55 為 Bi-25In-18Sn 與金基板在不同時間、不同溫度下總介金屬層  $AuIn_2 + AuIn + Au_7In_3$  成長之 Arrhenius Plot。經由計算結果可以得到  $AuIn_2 + AuIn + Au_7In_3$  之活化能為  $83.30\text{ kJ/mol}$ 。

由以上數據及數學關係圖可以發現，Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成

之介金屬，不論是以各層分別討論，或是三層加在一起討論，都有著一開始成長速率最快，而後其速率開始趨於平緩的趨勢，也在在的說明其 Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應是為擴散控制之機制。

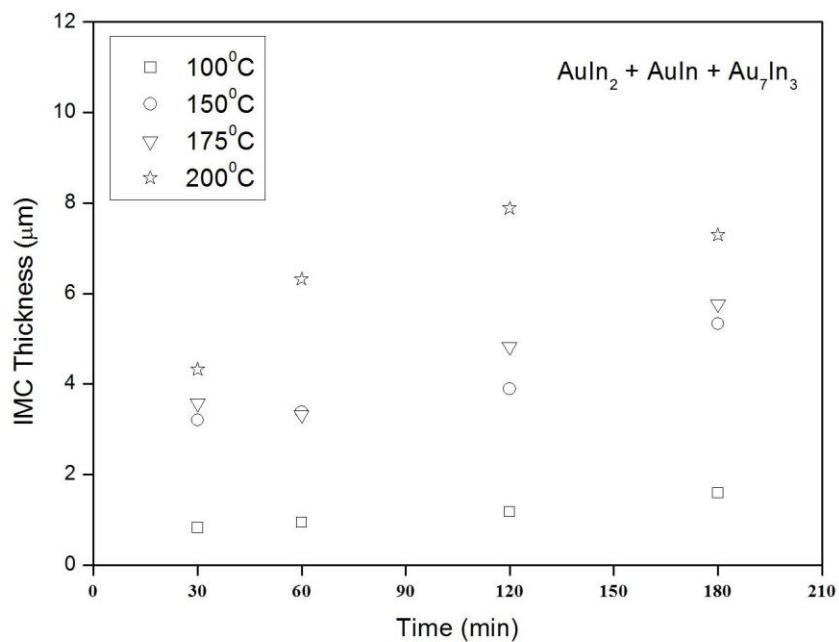


圖 4-53、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之總介金屬層  $\text{AuIn}_2 + \text{AuIn} + \text{Au}_7\text{In}_3$  厚度 (Thickness) 與反應時間 (Time) 之關係圖

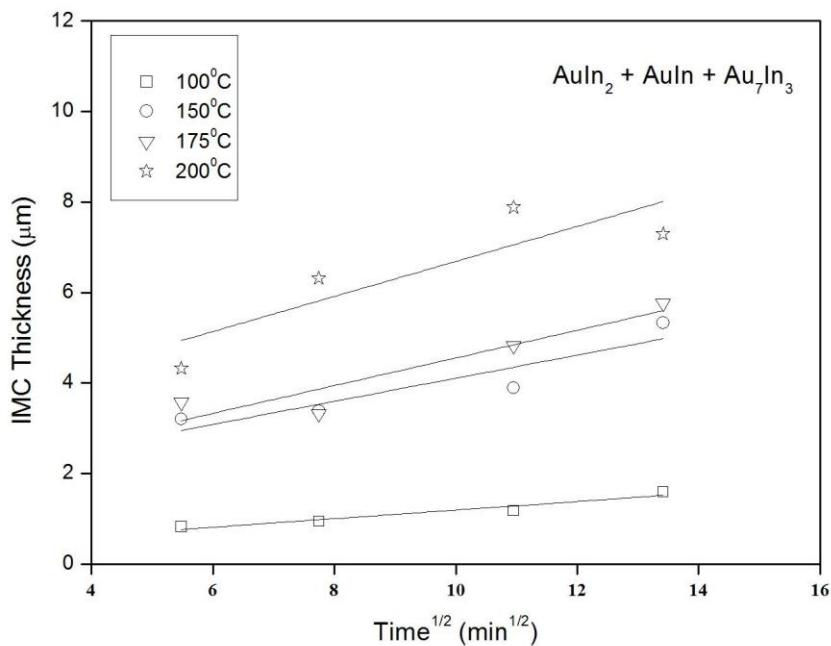


圖 4-54、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之總介金屬層  $\text{AuIn}_2 + \text{AuIn} + \text{Au}_7\text{In}_3$  厚度 (Thickness) 與反應時間平方根 (Time<sup>1/2</sup>) 之關係圖

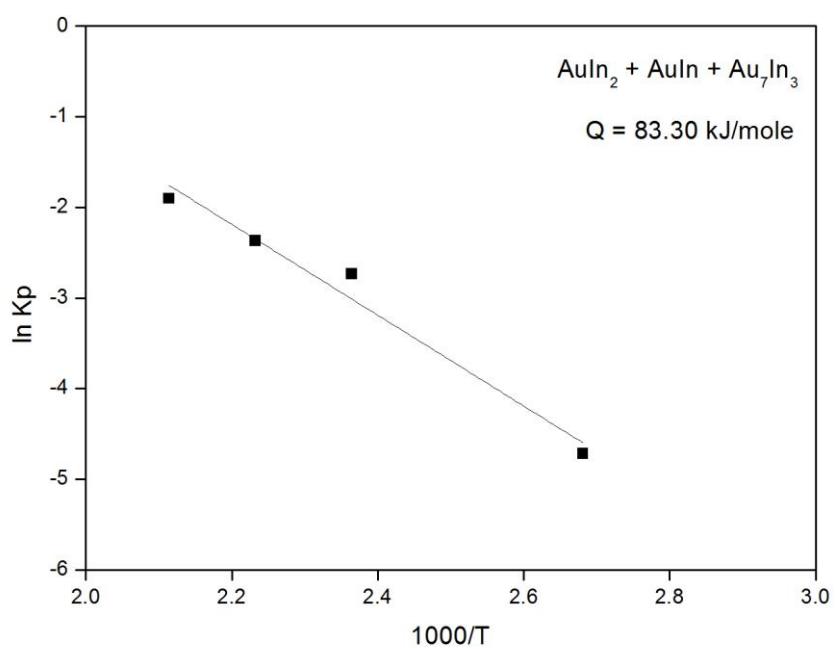


圖 4-55、Bi-25In-18Sn 與金基板界面反應所生成之總介金屬層  $\text{AuIn}_2 + \text{AuIn} + \text{Au}_7\text{In}_3$  之 Arrhenius Plot

## 伍、結論

1. 本實驗所選用之熱界面材料 Bi-25In-18Sn 其微結構組織主要由 BiIn、Bi、 $\gamma$ -Sn 三相所組成，以 DSC 熱差分析測得其熔點約在 78°C 左右。
2. Bi-25In-18Sn 與銅基板之界面反應，所得到之界面生成物為  $Cu_6(In,Sn)_5$ ，合金內元素 Bi 不參與反應，且在高溫 200°C 時介金屬  $Cu_6(In,Sn)_5$  有慢慢轉變為  $Cu_3(In,Sn)$  之傾向。其介金屬成長屬於擴散控制反應，活化能為 53.782 kJ/mol。銅基板消耗厚度與時間關係大致上呈現拋物線之關係，表示隨時間增長其消耗速率會達到一穩定之值。
3. Bi-25In-18Sn 與鎳基板之界面反應，所得到之界面生成物為  $Ni_3(In,Sn)_4$ ，合金內元素 Bi 不參與反應。其介金屬成長符合拋物線定理，屬於擴散控制，活化能為 70.01 kJ/mol。鎳基板之消耗厚度與銅基板及銀基板相比之下，大約小了五倍左右，如此可以說明鎳基板做為一擴散障層，可有效的抑制介金屬之生長。此外，鎳基板之消耗速率也同樣隨時間拉長而趨於緩和。
4. Bi-25In-18Sn 與銀基板之界面反應，所得到之界面生成物為  $Ag_2In$ ，合金內元素 Sn、Bi 不參與反應，且在高溫 200°C 時發現介金屬  $Ag_2In$  有轉變為  $Ag_3In$  之趨勢。其生成物亦符合拋物線定理，同樣屬於擴散控制之反應，活化能為 44.90 kJ/mol。銀基板之消耗厚度隨時間增長而有趨於穩定的現象。而銀基板之消耗厚度大於銅基板及鎳基板，原因推測為銀基板界面反應中其 Ag 原子所佔比例較大之關係。
5. Bi-25In-18Sn 與陶瓷鍍金基板之界面反應，其界面生成物在低溫反應 100°C 時只觀察到塊狀  $AuIn_2$  以及連續帶狀之  $AuIn$ ；而在 125°C、150°C、175°C、200°C 時除了  $AuIn_2$  及  $AuIn$  之外尚可發現一連續帶狀之  $Au_7In_3$ ，而合金內元素 Sn、Bi 不參與反應。在合金內部及界面處皆沒發現  $AuSn_4$  之存在，也證實銻基鋯錫的確能有效的抑制金脆現象。而其介金屬  $AuIn_2$ 、 $AuIn$ 、 $Au_7In_3$  之成長皆屬擴散控制，活化能分別為 53.94、103.26、103.61 kJ/mol。

## 陸、參考文獻

1. Gordon Moore, "Cramming More Components Onto Integrated Circuits", Electronics, 38 , pp.114-114, 1965.
2. R. Mahajan, K. Brown and Atluri V., "The Evolution of Microprocessor Packaging ", Intel Journal of Technology, 3<sup>rd</sup> Quarter, 2000.
3. Anand Lal Shimpi, "Intel's Core 2 Extreme & Core 2 Duo: The Empire Strikes Back", July 14th,2006,  
<http://www.anandtech.com/cpuchipsets/showdoc.aspx?i=2795>
4. "2<sup>nd</sup> Annual Business & Technology Summit for Thermal Management of Electronics", Marlborough, MA, Aug.28-29, 2002.
5. R.Viswanath,V.Wakharkar,A.Watwe, andV.Lebonheur, "Thermal Performance Challenges from Silicon to Systems", Intel Technology Journal, Q3,pp.1-16, 2000.
6. Lee, N.C. "Getting ready for lead-free solders", Soldering & Surface Mount Technology, Vol. 9 No.2, pp.65-9., 1997.
7. Yovanovich, M. M., Culham, J. R., and Teertstra, P., "Calculating Interface Resistance," Electronics Cooling, Vol. 3, No. 2, May, pp. 24 – 29, 1997.
8. J. P. Gwinn and R. L. Webb, "Performance and testing of thermal interface materials", Microelectronics Journal, 34 , pp. 215-222, 1993.
9. Daniel Blazej, Ph.D.Emerson & Cuming," Thermal Interface Materials" ,  
[http://electronics-cooling.com/articles/2003/2003\\_november\\_a1.php](http://electronics-cooling.com/articles/2003/2003_november_a1.php)
10. H. B. Ma and G. P. Peterson, "The Influence of the Thermal Conductivity on the Heat Transfer Performance in a Heat Sink", Transactions of the ASME 124, 9, pp.164-169,2002.

11. Dr. Miksa deSorgo, Chomerics Division, Parker Hannifin Corporation., "Thermal Interface Materials", Vol.2, No.3, September 1996.
12. R.Viswanath,V.Wakharkar,A.Watwe, and V.Lebonheur, "Thermal Performance Challenges from Silicon to Systems", Intel Technology Journal, Q3,pp.1-16, 2000.
13. Vishal Singhal, Thomas Siegmund, and Suresh V. Garimella," Optimization of Thermal Interface Materials for Electronics Cooling Applications", IEEE Trans.Compon.Packag.Technol.Vol.27,no.2,pp.244-252,Jun.2004.
14. Rauch B.," Understanding The Performance Characteristics of Phase-Change Thermal Interface Materials " Inter Society Conference on Thermal Phenomena,2000.
15. Ravi Prasher, "Thermal Interface Materials : Historical Perspective, Status, and Future Directions" , Proceedings of the IEEE, 94, pp.1571, 2006.
16. Cook, R.S. and Token, K.H.1983. " Simple Thermal Joint, " U.S. Patent 4,384,610, May 24, 1983 (Issued to McDonnel Douglas Corp)
17. Cook R.S., Token, K. H. and Calkins, R.L. "A Novel Concept for Reducing Thermal Resistance", J. Spacecraft, Vol.21, 1, pp.122-124. 1984.
18. J.P. Gwinn, R.L. Webb, "Low melting point thermal interface material", Proc. ITherm., pp. 671–676, 2002.
19. Carl Deppisch, Thomas Fitzgerald, Arun Raman, Fay Hua, Charles Zhang, Pilin Liu and Mikel Miller, "The material optimization and reliability characterization of an indium-solder thermal interface material for CPU packaging ", JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Volume 58, Number 6 / (2006)
20. Gowda, A. Esler, D. Tonapi, S. Nagarkar, K. Srihari, K. "Voids in thermal interface material layers and their effect on thermal performance",

Electronics Packaging Technology Conference, 2004. EPTC 2004. Proceedings of 6th, 8-10 Dec. 2004.

21. Yimin Zhang, Allison Xiao, and Jeff McVey , "Advanced Thermal Interface Materials", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 968 © 2007 Materials Research Society
22. H. K abassis, J.W. Rutter, and W.C. Winegard: Mater. Sci. Technol., vol. 2. p. 985. 1986,
23. M.A. Ruggiero and J.W. Rutter : Mater. Sci. Technol., vol. 11. p. 136. 1995,
24. Seung Wook Yoon, Byung-Sup Rho, Hyuck Mo Lee, Choong-Un Kim, and Byeong-Joo Lee, "Investigation of the phase equilibria in the Sn-Bi-In alloy system", Metallurgical and Materials Transactions, 30A, pp. 1503, 1999.
25. V.T. Witusiewicz , U. Hecht, B. Böttger, S. Rex, "Thermodynamic re-optimisation of the Bi–In–Sn system based on new experimental data", Journal of Alloys and Compounds, 428, pp. 115, 2007.
26. S. SENGUPTA, H. SODA, A. MCLEAN, "Evolution of microstructure in bismuth–indium–tin eutectic alloy", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 40 2607 – 2610, 2005.
27. E. Çadırlı, H. Kaya , N. Maraşlı , U. Böyük , K. Keşlioğlu, S. Akbulut and Y. Ocak, "The effect of growth rate on microstructure and microindentation hardness in the In-Bi-Sn ternary alloy at low melting point", Journal of Alloys And Compounds, in press (2008)
28. KOZO SHIMIZU, TERU NAKANISHI, KAZUAKI KARASAWA,KAORU HASHIMOTO, and KOICHI NIWA, "Solder Joint Reliability of Indium-Alloy Interconnection", Journal of Electronic Materials, Vol. 24, No. 1, 1995.
29. CR. Kao , "Microstructures developed in solid-liquid reactions: using Cu-Sn reaction, Ni-Bi reaction, and Cu-In reaction as

- examples ", Materials Science and Engineering A238 196-201 (1997)
30. Nese Orbey, Glover A. Jones, Robert W. Birkmire, and T.W. Fraser Russell, "Copper-Indium Alloy Transformations", Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Volume 21, Number 6 / (2000)
31. C.L. YU, S.S.WANG, and T.H. CHUANG, "Intermetallic Compounds Formed at the Interface between Liquid Indium and Copper Substrates", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 31, No. 5, 2002.
32. P.T. Vianco, A.C. Kilgo and R. Grant, "Solid State intermetallic compound layer growth between copper and hot dipped indium coatings", Journal of Materials Science, 30, pp.4871-1878, 1995.
33. T.H. CHUANG, C.L. YU, S.Y. CHANG, and S.S.WANG, "Phase Identification and Growth Kinetics of the Intermetallic Compounds Formed during In-49Sn/Cu Soldering Reactions", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 31, No. 6, 2002.
34. HARRY N. KELLER , "Solder Connections with a Ni Barrier ", IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, HYBRIDS, AND MANUFACTURING TECHNOLOGY, VOL. CHMT-9, NO. 4, DECEMBER 1986.
35. KWANG-LUNG LIN, CHUN-JEN CHEN , "The interactions between In-Sn solders and an electroless Ni-P deposit upon heat treatment ", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE MATERIALS IN ELECTRONICS 7 ,397 401, 1996.
36. Y.H. TSENG, M.S. YEH, and T.H. CHUANG, "Interfacial Reactions between Liquid Indium and Nickel Substrate", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 28, No. 2, 1999.
37. J.W. Jang, P.G. Kim, and K.N.Tu "Crystallization of Electroless Ni-P Under Bump Metallization Induced by Solder Reaction " International Symposium on

- Advanced Package Materials pp.252-255, 1999.
38. M.S. LEE, C.M. LIU, and C.R. KAO, "Interfacial Reactions between Ni Substrate and the Component Bi in Solders", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 28, No. 1, 1999.
39. Jing-Chie Lin, Long-Wei Huang, Guh-Yaw Jang, Sheng-Long Lee, "Solid–liquid interdiffusion bonding between In-coated silver thick films", Thin Solid Films, Volume 410, pp. 212-221(10) , Number 1, 1 May 2002 .
40. Campbell AN, Wagemann R, Ferguson RB Canad J Chem 48:1703, 1970.
41. Ts. Dobrovolska & G. Beck & I. Krastev & A. Zielonka, "Phase composition of electrodeposited silver-indium alloys", Journal of Solid State Electrochemistry ,1432-8488 (Print) 1433-0768 (Online), 11 January 2008
42. Y.M. LIU, Y.L. CHEN, and T.H. CHUANG, "Interfacial Reactions between Liquid Indium and Silver Substrates", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 29, No. 8, 2000.
43. Yi-Chia Chen, William W. So, and Chin C. Lee, Senior Member, IEEE, "A Fluxless Bonding Technology Using Indium–Silver Multilayer Composites", IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, PACKAGING, AND MANUFACTURING TECHNOLOGY—PART A, VOL. 20, NO. 1, MARCH 1997.
44. Prince, "The Au-Pb-Sn Ternary System", Journal of the Less-Common Metals,12,, pp. 107-116, 1967.
45. W.B. Harding and H.B. Pressly, "Soldering to Gold Plating", Am. Electroplat.Soc., 50th Annu. Proc., pp. 90-106, 1963.
46. V. Simic, and Z. Marinkovic, "Thin Film Interdiffusion of Au and In at Room Temperature", Thin Solid Films, 41, pp.57-61, 1977.

47. J. Bjointegaard, L. Buene, T. Finstad, O. Lonsjo, and T. Olsen, "Low Temperature Interdiffusion in Au/In Thin Film Couple", *Thin Solid Films*, 101, pp.253-262, 1983.
48. F.S. Shieh , Z.C. Chang, J.G. Sheen, C.F. Chen, "Microstructure and shear strength of a Au-In microjoint", *Intermetallics*, Volume 8, pp. 623-627(5), Number 5, May 2000.
49. Y.M. LIU and T.H. CHUANG, "Interfacial Reactions between Liquid Indium and Au-Deposited Substrates", *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 29, No. 4, 2000.
50. Ching-Yu Huang and Shinn-Wen Chen, "Interfacial Reactions in In-Sn/Ni Couples and Phase Equilibria of the In-Sn-Ni System", *Journal of electronic materials*, 31, pp.152, 2000.
51. T.B. Massalski, " Binary Alloys Phase Diagram(2nd ed) " , by Materials Park, OH : ASM intl.,1991.

