

添加La對共晶Sn-3.5Ag錫料微結構之影響與細化機制研究

Influence of lanthanum additions on the microstructure and refined mechanism of the Sn-3.5Ag solder

李驊登¹ 陳銀發² 施谷達² 林冠宇²

H.T. Lee Y.F. Chen K.T. Shih K.Y. Lin

摘要

本研究之目的探討在 Sn-3.5Ag 共晶錫料中添加微量稀土元素的鐳(La, 0-1.0 wt.%), 對其微結構、界面層成長形為與錫料微硬度之影響。同時利用環境式掃描電子顯微鏡(E-SEM)附加之試件加熱載台加熱至 250°C 進行錫料加熱即時觀察以研究其凝固行為。研究結果顯示 Sn-3.5Ag-xLa 錫料之微結構, 主要是由 β -Sn、 Ag_3Sn 與 LaSn_3 所構成, 且 LaSn_3 為該合金系統中的初始相可作為錫料凝固時的非均質成核位置, 隨著 La 添加量的增加, 基體中的 LaSn_3 化合物數量隨之增加, 錫料中之 β -Sn 與 Ag_3Sn 化合物亦隨之細化, 微硬度也因而隨之增高。在長時間高溫時效後, 含 La 之錫料可抑制 Ag_3Sn 的粗大化及界面 IMC 層的成長。錫料中 LaSn_3 化合物量數及大小並不隨熱儲存試驗時間增加而改變。

關鍵詞: 稀土元素, Ag_3Sn , 界面層, LaSn_3 , 時效

This study evaluates the effects of lanthanum (La) additions of different amounts on the microstructure and microhardness of Sn-3.5Ag solders. Sn-3.5Ag-xLa ternary solders were prepared by adding 0-1.0wt% La to Sn-3.5Ag alloy. The Sn-3.5Ag-xLa solders comprised β -Sn, Ag_3Sn , and LaSn_3 phases, and their microstructure was refined by La additions. The electron backscatter diffraction (EBSD) results confirmed that the face-centered cubic (fcc) structure of LaSn_3 compounds distributed randomly in the β -Sn matrix had no obvious preferred orientation and act as heterogeneous nucleation sites in refining the microstructure of the Sn matrix. As-cast, the

addition of La increased the microhardness of the Sn-Ag solder due to the refining effect of Ag_3Sn particles and increased formation of LaSn_3 compounds. As aging time was increased, the microhardness of the solders decreased and the Ag_3Sn compounds coarsened. However, the coarsening of Ag_3Sn compounds was retarded by the La, and the size and amount of LaSn_3 compounds did not change perceptibly with aging time. Therefore, La additions can improve the microhardness and thermal resistance of solder joints.

Keywords: rare earth element, Ag_3Sn , interface layer, LaSn_3 , aging

1. 前言

自 2006 年 7 月 1 日起, 歐盟之 WEEE 及 RoHS 指令已開始生效, 投入其市場的新電機電子設備中不得含鉛、汞、鎘、六價鉻、聚溴二苯醚或聚溴聯苯。無鉛錫料部份由於各封裝大廠在技術上尚無法完全克服, 因此歐盟決議暫時將錫料全面無鉛化措施延緩至 2010 年[1]。因此積極尋找、開發新一代無鉛錫料已經為一刻不容緩之重要工作。Sn-Ag 錫料(Sn-Ag solder)被認為是最具有潛力取代傳統鉛錫錫料的錫料系之一[2]。Sn-3.5Ag 具有優良的機械性質、抗熱性、對金的溶解有良好的容忍性。在 Flanders 等人的研究[3]中指出當 Sn-3.5Ag 與銅片進行時反應時會在界面處形成金屬間化合物 (Intermetallic Compound) Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 , 並有 Ag_3Sn 嵌在界面層內。隨著儲存時間、溫度的增加, 界面層厚度增加隨之增加。

1. 國立成功大學機械工程研究所教授

2. 國立成功大學機械工程研究所研究生

界面化合物 (Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5) 在成長過程中會呈現不規則地成長。而嵌在界面層內的 Ag_3Sn 也隨之粗大化。導致 Sn-Ag 錫料抗熱潛變性不足。因此，必須添加其他合金元素，以改善此缺點並得到更優良的機械性質。

近期已逐漸被重視之元素-稀土元素(RE, Rare Earth Element)，其陸續在磁性、高溫半導體、儲氫及相關電子陶瓷及玻璃材料扮演越來越重要的角色，研究發現添加少量之RE即可很有效的提升這些材料的性能。因此，近幾年亦已有人開始研究其對錫料性能的影響。Ma等人[4]於Sn-40Pb中添加La，發現La的添加可以抑制錫點在熱儲存下IMC層的成長。Wu等人[5, 6]在Sn-Cu錫料中添加微量的RE元素，可細化組織並使 Cu_6Sn_5 化合物變細且均勻分佈於基地中。文獻[7]於Sn-37Pb中添加微量RE，發現其拉伸強度及導電性均優於傳統錫鉛共晶錫料，且延性與Sn-37Pb錫料相當。文獻[8, 9]研究在Sn-Ag錫料系中添加微量RE，證實RE的添加可細化 Ag_3Sn 及 $\beta\text{-Sn}$ ，對錫料有較佳的散佈強化之效果。研究[10]中指出錫料中添加RE可提升錫料之潤濕性、拉伸強度及抗潛變性。Chuang[11]發現在Sn-3Ag-0.5Cu-0.5Ce錫料表面的 CeSn_3 會有快速錫鬚成長現象，而錫鬚成長驅動力主要是因為氧擴散進入 CeSn_3 析出物所造成的壓縮應力所致。Hao等人[12]於Sn-3.8Ag-0.7Cu中添加微量Y元素，可獲致較佳之潤濕性、機械性質及細化的微結構，其中又以添加0.15wt.% Y最佳；同時IMC層成長在時效後中具較佳抑制性。Sun等人[13]在低熔點無鉛錫料Sn-8Zn-3Bi中添加Nd及La元素，發現添加後可提升潤濕力及縮短潤濕時間，此外Nd可降低錫料表面之氧化量。

由文獻的研究報告顯示RE應用於無鉛錫料具有相當多優點，對錫料整體性質有顯著提升之效用。此外，從文獻收集中發現，關於添加微量RE對Sn-Ag錫料系影響之研究並不多，且對錫料微結構的細化機制仍尚未釐清。因此，本研究主要目的在錫銀共晶錫料中添加微量La，探討其微結構、界面層成長形為與錫料微硬度之影響，進行釐清微結構細化機制。

2. 實驗方法

Sn-3.5Ag-xLa錫料熔煉為本研究重點之一，由於所添加之稀土元素具有高活性、容易氧化，因

此在熔煉則需特別考慮此特性，而本實驗選擇添加之La元素熔點相較於Sn高出許多(Sn:231.9°C；La:920°C)，此外從Sn-La二元相圖可發現Sn和La這兩元素並不互溶或產生共晶反應，熔煉溫度之設定則需高過於La之熔點，才有辦法將La元素熔入錫料中，所以在高溫下錫料的氧化問題將是此研究的一項重大考驗。為了解決稀土元素易氧化及高熔點的特性，本實驗將調配好之錫料成份，置入真空封入石英管後，在高溫爐經適當時間進行熔煉後，再將其急速冷卻至室溫以形成Sn-Ag-xLa (0-1wt%)錫料。錫料微結構觀察主要是利用研磨、拋光後，再以5% HCl的酒精溶液腐蝕，最後以OM及SEM觀察。錫料凝固觀察主要利用環境式掃描電子顯微鏡(E-SEM)與其搭載之Heating Stage附件，進行錫料加熱即時觀察，從150°C加熱即時觀察至250°C。錫料之硬度利用Vickers微硬度機(Akashi MVK-H11)進行量測，使用荷重為10g。

3. 實驗結果與討論

3.1 La添加對Sn-3.5Ag錫料微結構之影響

圖1為Sn-3.5Ag共晶錫料隨La添加量增加而變化之微結構，可發現錫料在添加La後組織明顯較未添加來的細，顯見添加稀土元素有助於錫料組織的細化作用。錫料冷卻過程為一非平衡冷卻，故Sn-3.5Ag共晶錫料其組織為橢圓形之初析 $\beta\text{-Sn}$ 及網狀 Ag_3Sn 共晶區所組成，如圖1(a)所示，其 $\beta\text{-Sn}$ 尺寸大小約為30-60 μm ，Sn-3.5Ag-La錫料其組織仍維持與Sn-3.5Ag共晶錫料一樣，但其 $\beta\text{-Sn}$ 尺寸僅有Sn-3.5Ag錫料的一半大，約為15-30 μm ，由於 $\beta\text{-Sn}$ 尺寸的縮小細化，因此使得Sn-3.5Ag-xLa錫料組織更為均質化。而關於La添加促使組織細化，推測可能是錫料基地中散佈之Sn-La化合物提供 $\beta\text{-Sn}$ 大量的分均質成核位置，致使錫料組織細化。此外，在光學顯微鏡下可發現隨著La添加量的增加，錫料基地中黑色塊狀之Sn-La化合物有逐漸增加且增大趨勢。

圖2為Sn-3.5Ag-xLa於As-cast下之 Ag_3Sn 形貌與尺寸比較。可發現Sn-3.5Ag錫料之 Ag_3Sn 粗細度較添加1.0wt.%La的錫料粗大，而在 Ag_3Sn 之長度上，Sn-3.5Ag之 Ag_3Sn 化合物長度約為30 μm ，添加1.0 wt.%La約為20 μm ，顯示 Ag_3Sn 受到La元素之影響，而使細長條狀之 Ag_3Sn 有如髮

絲般細小（粗細度不到 $1\mu\text{m}$ ），而這將有利於強化錫料基地，可以有效地阻擋差排的移動，使Sn-Ag錫料系擁有更佳的延展性、機械強度與抗熱性。

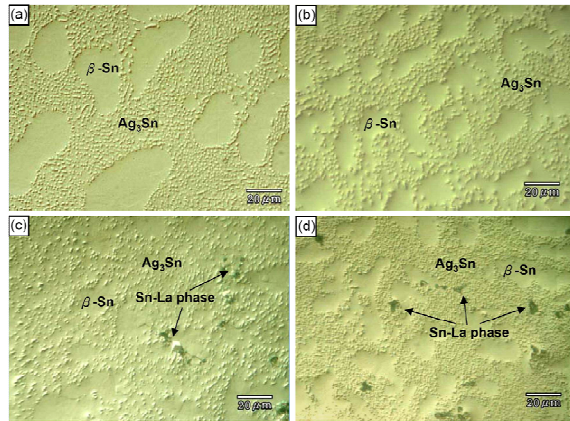


Fig. 1 OM micrographs showing as-cast microstructures of: (a) Sn-3.5Ag, (b) Sn-3.5Ag-0.1La, (c) Sn-3.5Ag-0.5La, and (d) Sn-3.5Ag-1.0La solders.

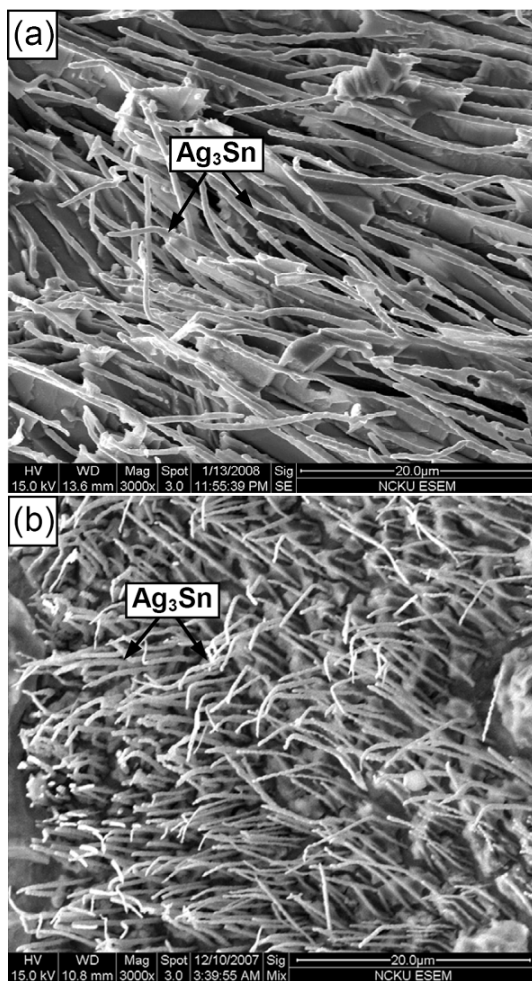


Fig. 2 Morphology of Ag_3Sn phases in: (a) as-cast Sn-3.5Ag solder, and (b) as-cast Sn-3.5Ag-1.0La solder.

為揭開Sn-La相化合物真面目，將Sn-3.5Ag-

1.0La/Cu塊材銲接試件進行深腐蝕以觀察其形貌並分析成份，圖3(a)為Sn-3.5Ag-1.0La/Cu (As-soldered)界面深腐蝕微結構SEM圖與EDS成份分析結果。可發現錫料基地中有數顆橢圓形化合物，大小約為 $5\mu\text{m}$ 左右，利用EDS點成份分析，成分分析結果如圖3(b)所示，Sn為75.47 at.%，La佔23.6 at.%，Sn與La比例為3:1，顯示此為 LaSn_3 化合物，此結果亦符合Sn-La二元相圖，Sn與La兩合金元素會有 LaSn_3 金屬間化合物的生成。

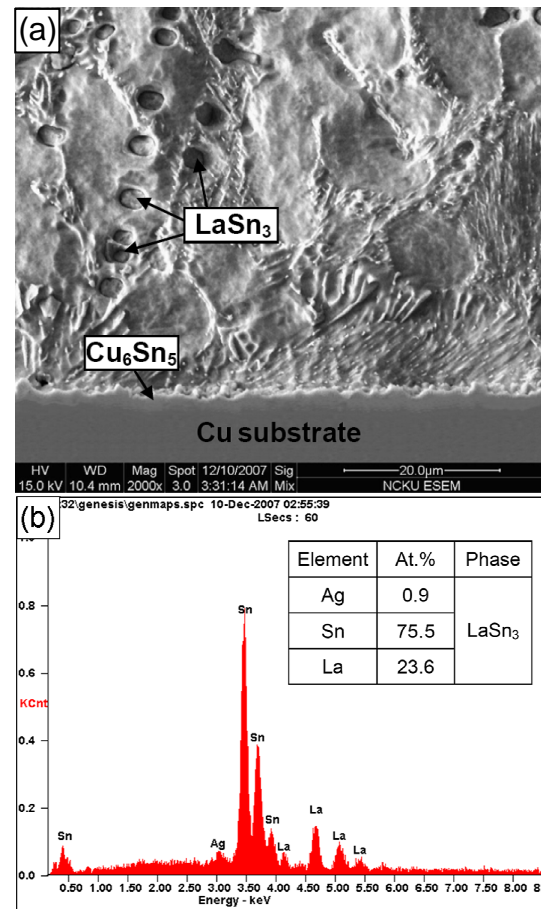


Fig. 3 Microstructure of as-soldered Sn-3.5Ag-1.0La solder joint and compositional analysis of the oval-like particles: (a) SEM image, and (b) EDS analysis results.

由於EDS成分分析為半定量分析，因此為了更進一步確認該化合物相，針對La-Sn相利用電子背散射繞射儀(EBSD)進行phase identify，圖4(a)為La-Sn相的菊池圖譜(Kikuchi Pattern)，圖4(b)為其indexed pattern，確認此化合物為 LaSn_3 ，結構屬於FCC且a (lattice parameter)為 4.766 \AA 。

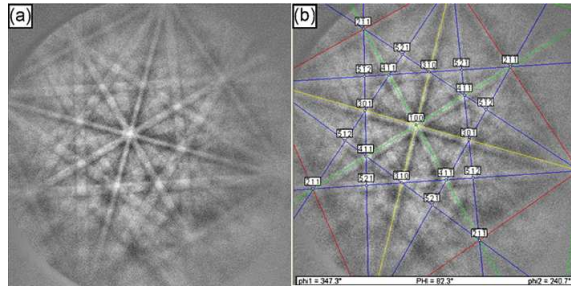


Fig.4 EBSD phase identification: (a) EBSD pattern, and (b) indexed EBSD pattern (CI=0.527).

添加La或稀土元素於錫料中，除了與基地Sn形成 LaSn_3 化合物之外，是否還有其他存在的管道與形式，文獻[14]中提出稀土元素會傾向被吸收或聚集於晶界中，因此利用EDS mapping來分析La的存在位置，圖5是利用離子拋光機所拋光後試件的表面的背反影像以及EDS成分mapping結果，可以明顯看出有兩個不同的晶向的晶粒，此外可以清楚觀察到 LaSn_3 化合物並沒有明顯成長於晶界上，雖然部分的 LaSn_3 位於晶界上，但仍無法證明文獻所提出的論點，而在元素的mapping結果中La元素僅出現在 LaSn_3 化合物上，這顯示錫料中所添加的稀土元素存在的主要管道是與Sn化合成 LaSn_3 。

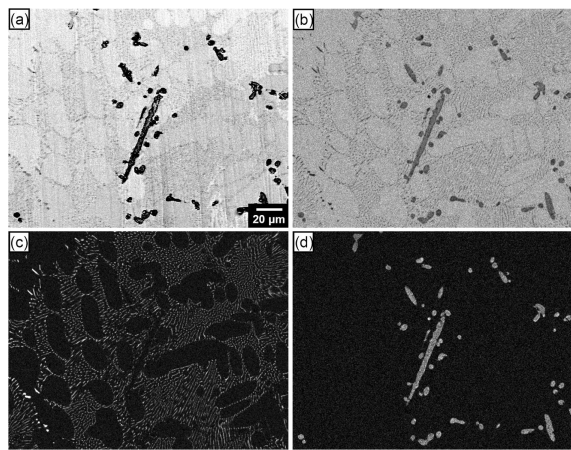


Fig.5 Element mapping results for Sn-3.5Ag-1.0La solder: (a) BSE image of analysis area, (b) Sn, (c) Ag, and (d) La.

由於在EDS成分mapping中可以看出大部分的La元素均分布在La-Sn相上，為了進一步分析La或La-Sn相的分佈位置，利用EBSD分析其錫料中的晶粒與晶界，並結合Ag的分部份結果如Fig.6(a)所示，黑色部分為La-Sn相的分佈，可以看出部分 LaSn_3 形成於晶界上或是在網狀共晶結構上，但一部分則隨機分佈於共晶或出析的 $\beta\text{-Sn}$ 中，此外從Fig.6(b)中 LaSn_3 的inverse pole figure

中可以看出 LaSn_3 則沒有一定的成長優選方向，此結果顯示 LaSn_3 是隨機成長於錫料基地中，由文獻[15]中報告指出 LaSn_3 約在 320°C 析出，由此可推測本結果則比較屬於是大量的 LaSn_3 在迴錫過程中先形成後提供錫料大量的非均質成核位置並有利於 $\beta\text{-Sn}$ 及 Ag_3Sn 的成核，故可促使細化組織。

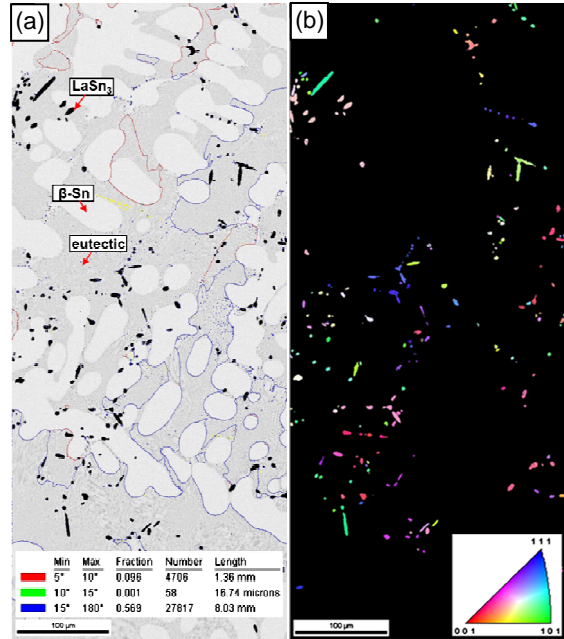


Fig.6 EBSD results for Sn-3.5Ag-1.0La bulk solder: (a)Ag maps and grain boundaries, and (b) LaSn_3 inverse pole figure maps for the sample normal direction.

由圖6的EBSD結果中可發現 LaSn_3 可提供錫料大量的非均質成核位置並有利於 $\beta\text{-Sn}$ 及 Ag_3Sn 的成核，為釐清 LaSn_3 化合物在Sn-3.5Ag-xLa合金系統中的所扮演之角色，進一步利用環境式電子掃描顯微鏡及附屬之試件加熱台進行錫料之加熱In-situ觀察，藉由從常溫固態加熱至熔融態之變化以觀察Sn-3.5Ag-xLa錫料凝固過程，圖7為Sn-3.5Ag-1.0La錫料從常溫加熱至液態的In-situ觀察結果，圖7(a)為在 180°C 左右的觀察結果，在此溫度下依然可清楚看到 Ag_3Sn 與 LaSn_3 化合物的形貌，當溫度提升約至 210°C 表面形貌並沒產生明顯改變，如圖7(b)所示，而在圖7(c)中則是加熱溫度約達 220°C 時的影像，錫料的表面已產生初熔現象導致 $\beta\text{-Sn}$ 基地與基地中的 Ag_3Sn 化合物表面形貌已無法清楚呈現在二次電子影像中，但相對的 LaSn_3 化合物的形貌依然清晰可見，也因為初熔現象使這些 LaSn_3 化合物從原本存在於基地中變為裸露於基地上，這也意

謂著 LaSn_3 化合物熔點叫 $\text{Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$ 共晶組織溫度高，而在圖7(d)中加熱溫度已超過 Sn-3.5Ag 共晶溫度約達 250°C 時的二次電子影像，此時地核已完全融熔成液態，雖部分 LaSn_3 化合物已沉入液態的錫水中但仍可發現 LaSn_3 化合物依然存在，這也顯示在該合金系統中 LaSn_3 化合物為初始相，故由此實驗結果可推測該合金系統的凝固過程為 $L \rightarrow L + \text{LaSn}_3 \rightarrow L + \text{LaSn}_3 + \text{primary } \beta\text{-Sn} \rightarrow \text{LaSn}_3 + \text{primary } \beta\text{-Sn} + (\text{Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn})$ 。這也表示這些 LaSn_3 化合物可提供作為 $\text{Ag}_3\text{Sn} + \beta\text{-Sn}$ 共晶組織的非均質成核位置，以細化組織。

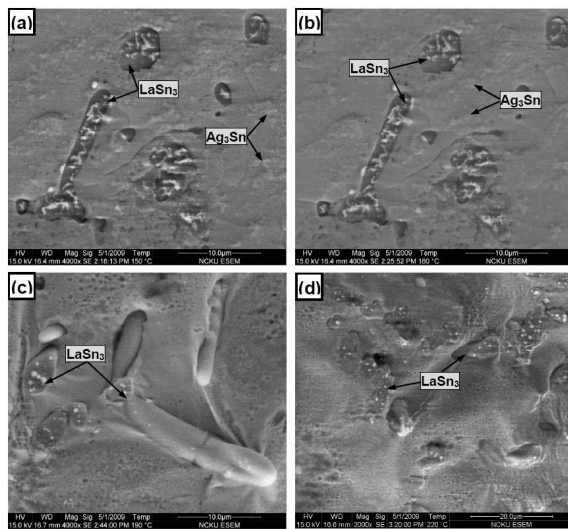


Fig. 7 The observation of LaSn_3 in Sn-3.5Ag-1.0La solder during $180\text{-}250^\circ\text{C}$ carried out by ESEM with heating stage, (a) 180°C , (b) 210°C , (c) 220°C , and (d) 250°C .

由圖7錫料凝固相的凝固順序結果中可知 LaSn_3 化合物為 Sn-Ag-La 合金中之初始相，為了解 Sn-3.5Ag-xLa 錫料中是否存在非均質成核效應，因此，利用高解度之熱電偶(Thermal Couple)量測並記錄錫料的凝固過程，藉由凝固時間分析，由兩者之冷卻曲線比較可以發現，過冷後成核、晶粒成長到完全凝固結束時間兩者有明顯的差異，表1為 Sn-3.5Ag 與 Sn-3.5Ag-1.0La 錫料凝固時間，圖8為 Sn-3.5Ag 與 Sn-3.5Ag-1.0La 錫料之冷卻曲線，添加 1.0La 錫料的結晶時間明顯較 Sn-3.5Ag 錫料短， 1.0La 錫料的結晶時間約為 6.7s 而 Sn-3.5Ag 錫料約為 7.8s ，因此對於錫料組織產生了不同的結果，添加 La 錫料的組織會較未添加錫料的組織細化，顯示 LaSn_3 錫料中所扮演的非均質成核之角色作用，縮短了錫料的結晶時間使錫料細化。

Table. 1 Solidification time (Gt l) of Sn-3.5Ag and Sn-3.5Ag-1.0La solder cooled in air.

Solder	Sn-3.5Ag	Sn-3.5Ag-1.0La
Nucleation - Solidification time (s)	7.8	6.7

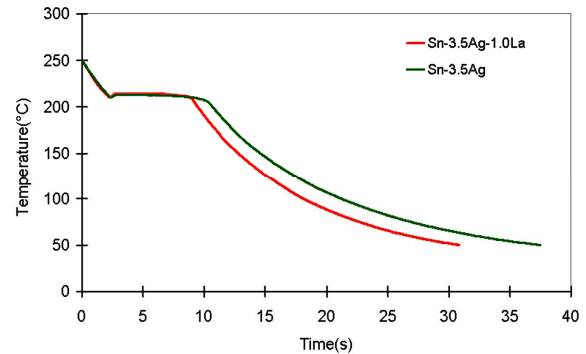


Fig. 8 Cooling curves of Sn-3.5Ag and Sn-3.5Ag-1.0La solders.

綜合以上結果， Sn-Ag-La 三元合金錫料主要是由 $\beta\text{-Sn}$ 、 Ag_3Sn 與 LaSn_3 所構成，且 LaSn_3 為該合金系統中的初始相並無特定的成長位置及成長的優選方向，故可作為錫料凝固時的非均質成核位置，此外，從圖6的EBSD結果可發現，這些 LaSn_3 初始相更可以限制晶粒的成長，抑制 $\beta\text{-Sn}$ 與 Ag_3Sn 的成長，因此，整體的錫料微結構細化機制應為 LaSn_3 初始相的非均質凝固效應縮短凝固時間加上大量的 LaSn_3 初始相先形成後而產生晶粒成長抑制效應，因而添加 La 於錫料中對微結構產生明顯之細化現象。

3.2 La 添加對 Sn-3.5Ag/Cu 錫點界面層之影響

圖9為 Sn-3.5Ag 與 Sn-3.5Ag-xLa 錫點在剛銲接(as-soldered)下的界面層形貌與厚度結果，可以明顯看出添加 La 錫料對於界面層反應明顯有抑制效應， Sn-3.5Ag 的界面層除了較 Sn-3.5Ag-0.5La 厚且表面形貌更加粗糙，則意味著在液固擴散下 Sn-3.5Ag 與 Cu substrate反應速度較 Sn-3.5Ag-xLa 錫料快速，或含 La 錫料在銲接後其凝固較快縮短了 Cu-Sn 的固擴散時間，固添加 La 錫料的界面層厚度較小之外， Cu_6Sn_5 晶粒之粗糙度也較小，其中以添加至 1.0La 錫料最為明顯如圖9(d)所示，相對的未添加之 Sn-3.5Ag 錫點之界面層 Cu_6Sn_5 晶粒則相當粗糙，顯示界面擴散反應快速。

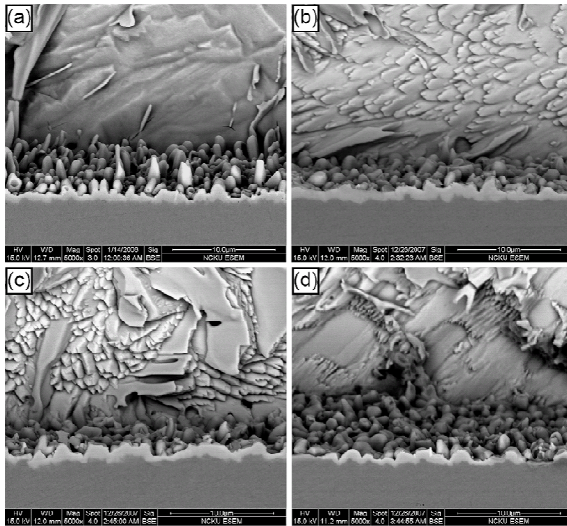


Fig.9 IMC layer in as-soldered Sn-3.5Ag-xLa solder joints: (a) Sn-3.5Ag, (b) Sn-3.5Ag-0.1La, (c) Sn-3.5Ag-0.5La, and (d) Sn-3.5Ag-1.0La.

進一步利用高溫時效加速界面成長並觀察其成長厚度與形貌之變化，圖10為分別在長時間625h時效下，Sn-3.5Ag與Sn-3.5Ag-1.0La銲點的界面層厚度與形貌，由圖可以明顯發現天加La銲點其界面層較未添加La的銲料來的薄，Sn-3.5Ag銲點界面層(Cu₆Sn₅+Cu₃Sn)厚度約為8.7μm，而Sn-3.5Ag-1.0La銲點則約為6.3μm，因此顯示La的添加可以抑制界面層成長速度。

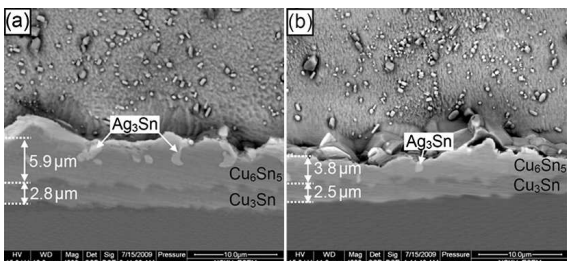


Fig.10 IMC layer in Sn-3.5Ag-xLa solder joints aged at 150°C for 625h: (a) Sn-3.5Ag, and (b) Sn-3.5Ag-1.0La.

將所有銲點於不同時效時間銲點界面層厚度測量結果整理於圖11中，從此結果可以發現隨著La添加量的增加IMC厚度成長抑制效應也越明顯，因此銲點在高溫長時間的儲存下，La亦可以減緩銲料與Cu基板間的固對固的相互擴散，而這可能是隨著La添加量的增加LaSn₃化合物也隨之增加，大量的LaSn₃減緩了Sn的擴散速率，因此，在本研究下添加1.0 wt%La其對界面層成長抑制效果最明顯。此外，La僅減緩了Sn的擴散速率，但對於Cu的擴散則無明顯之影響，因此Sn-3.5Ag與Sn-3.5Ag-1.0La兩者之Cu₃Sn界面層厚度大致相同。

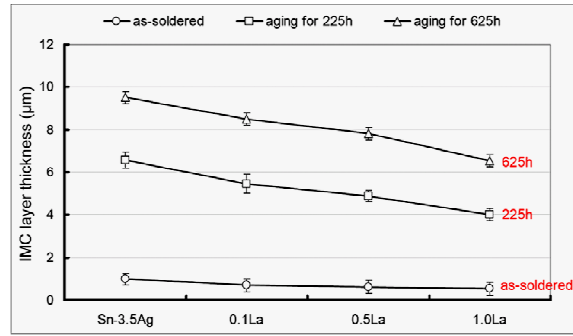


Fig.11 Mean thickness of IMC layer in Sn-3.5Ag-xLa solder joints as function of aging time.

3.3 La添加對Sn-3.5Ag銲料微硬度之影響

Sn-3.5Ag共晶銲料主要是藉由致密的Ag₃Sn析出而強化銲料基地，有效地阻擋差排的移動，使Sn-Ag銲料有更佳機械強度。添加La至Sn-3.5Ag銲料中，由於La無法固溶至銲料基地，因此並無產生固溶強化之效應，故影響Sn-Ag-La銲料微硬度的因素，主要是銲料組織細化程度，以及LaSn₃化合物數量多寡。

圖12為在不同熱儲存時間下不同La含量銲料的微硬度。在as-cast下微硬度隨著La添加量增加而提升，添加至1.0wt.%La硬度最高，此主要因為La添加促使共晶區Ag₃Sn細化及LaSn₃化合物數量增加之影響。由圖10銲料組織與壓痕大小結果圖即可看出，Sn-3.5Ag銲料共晶區中的Ag₃Sn較粗大且致密度較為鬆散，如圖13(a)，而在添加入0.5La的銲料中其共晶區中的Ag₃Sn較粗大且較致密，如圖13(b)；因此明顯可以比較出兩者對壓痕抵抗之能力，故添加La有提升銲料強度之效果。而文獻在時效後所有銲料的微硬度均有下滑之現象，而這主要是由於共晶區中的Ag₃Sn粗大化，而使原本致密的共晶區變為粗大且較稀疏共晶區，因而降低銲料之微硬度。其中添加La銲料者，強度下降幅度較小，主要因為添加La可減緩抑制Ag₃Sn粗大化，故有較佳之抗熱性。

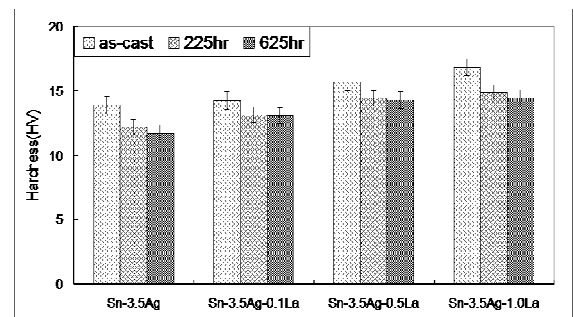


Fig. 12 Variation of solder microhardness with La content and aging time at 150°C.

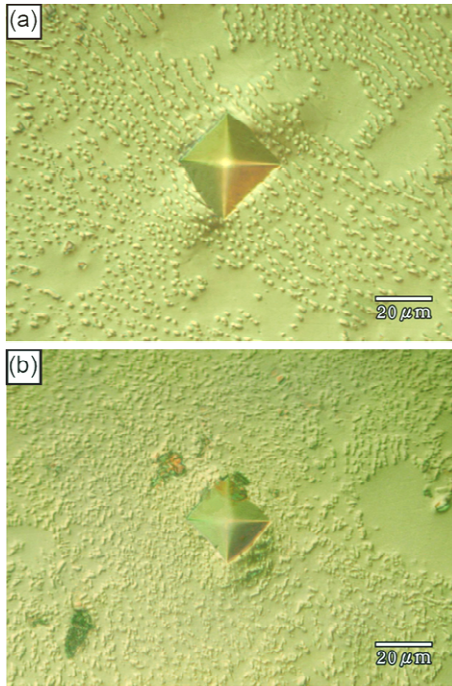


Fig.13 The indentation of solder surface after Vickers hardness test under as-cast condition: (a)Sn-3.5Ag, HV:14.1, and (b)Sn-3.5Ag-0.5La, HV:16.4.

4. 結論

- (1) Sn-3.5Ag-xLa 錫料之微結構，主要是由 β -Sn、 Ag_3Sn 與 LaSn_3 所構成，且隨著 La 添加量的增加，基地中的 LaSn_3 化合物數量隨之增加，錫料中之 β -Sn 與 Ag_3Sn 化合物亦隨之細化。
- (2) 錫料中添加的 La 均與 Sn 化合反應形成 FCC 的 LaSn_3 化合物存在錫料中，且無特定的成長位置及成長的優選方向。
- (3) Sn-3.5Ag-xLa 錫料微結構細化機制應為錫料中 LaSn_3 初始相的非均質凝固效應縮短凝固時間加上大量的 LaSn_3 初始相先形成後而產生晶粒成長抑制之雙重效應。
- (4) 添加 La 錫料的界面層較未添加 La 錫料的粗糙度小且厚度也略小之。在長時間 150°C 高溫熱儲存後，添加微量的 La 減緩界面 IMC 層的成長。La 僅減緩了 Sn 的擴散速率，但對於 Cu 的擴散則無明顯之影響。
- (5) La 添加使組織細化及 LaSn_3 化合物數量增加因而提升錫料微硬度。在熱儲存 225 小時後所有錫料的微硬度均有下滑之現象，而這主要是由於共晶區中的 Ag_3Sn 粗大化，而使原本致密的共晶區變為粗大且較稀疏之共晶區，因而降低錫料之微硬度，

而其中添加 La 錫料可減緩錫料硬度衰減之程度。因此，La 添加可提升錫料微硬度並有較佳的抗熱性。

[參考資料]

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, Official Journal of the European Union, 2003.
2. ESPEC Technology Report, No. 13, 2002, pp. 1-8.
3. D.R. Flanders, E.G. Jacobs, and R.F. Pinizzotto, "Activation energies of intermetallic growth of Sn-Ag eutectic solder on copper substrates", Journal of Electronic Materials, Vol 26, No 7, 1997, pp. 883-887.
4. X. Ma, Y. Qian, and F. Yoshida, "Effect of La on the Cu-Sn intermetallic compound (IMC) growth and solder joint reliability", Journal of Alloys and Compounds, Vol.334, 2002, pp.224-227.
5. C.M. Wu, D.Q. Yu, C.M. Law, and L.Wang, "Microstructure and Mechanical Properties of New Lead-Free Sn-Cu-RE Solder Alloys", Journal of Electronic Materials, Vol.31, No. 9, 2002, pp. 928-932.
6. C. M. Wu, "A Promising Lead-free Material for Flip-Chip Bumping:Sn-Cu-Re", Smoienice Castle, pp.14-16.
7. Zhang Keke, Cheng Guanghui, Yu Yangchun, Yan Yanfu, Man Hua, " Effect of Rare Earths on Microstructure and Properties of Sn2.0Ag0.7CuRE Solder Alloy", IEEE. 2005 6th International Conference on Electronic Packaging Technology.
8. C.M.T. Law and C.M.L. Wu, " Microstructure Evolution and Shear Strength of Sn-3.5Ag-RE Lead-free BGA Solder Balls", High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis", 2004. HDP '04. Proceeding of the Sixth IEEE CPMT Conference.
9. Zhiding Xia, Zhigang Chen, Yaowu Shi, Nan Mu, and Na Sun, " Effect of Rare Earth Element Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of Tin-Silver-Bismuth Solder", Journal of Electronic Materials, Vol. 31, No. 6, 2002, pp. 564-567.
10. C.M.L. Wu, D.Q. Yu, C.M.T. Law, and L. Wang, "I Properties of lead-free solder alloys with rare earth element additions", Material Science and Engineering, R44, 2004, pp.1-44.
11. T. H. Chuang, " Temperature Effects on the Whiskers in Rare-Earth Doped Sn-3Ag-0.5Cu-0.5Ce Solder Joints", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 38, 2007, pp. 1048-1055.
12. H. Hao, J. Tian, Y.W. Shi, Y.P. Lei and Z. D.

- Xia, "Properties of Sn_{3.8}Ag_{0.7}Cu Solder Alloy with Trace Rare Earth Element Y Additions", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 36, No. 7, 2007, pp.766-774.
13. Y. S. Sun, F. Xue and J. Zhou, " Lead-free Solders Based on the Sn-8Zn-3Bi Ternary Alloy with Additions of In, Nd or La", 2005, 6th International Conference on Electronic Packaging Technology.
 14. Z.G. Chen, Y.W. Shi, Z.D. Xia, and Y.F. Yan, "Study on the Microstructure of a Novel Lead-Free Solder Alloy SnAgCu-RE and Its Soldered Joints", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 31, No. 10, 2002, pp. 1122-1128.
 15. M.A. Dudek, R.S. Sidhu, N. Chawla, and M. Renavikar, "Microstructure and Mechanical Behavior of Novel Rare-Earth-Containing Pb-Free Solders, " *Journal of Electronic Materials*, Vol. 35, No. 12, 2006, pp.2088-2097.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the financial support provided to this study by the National Science Council of Taiwan under Contract No. NSC 97-2221-E-006-021-MY3.