

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เงินรายได้คณะ ปี พ.ศ. 2551

โครงการวิจัย

การพัฒนาโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่ว Sn-Ag-Cu-X

Development of lead-free solder Sn-Ag-Cu-X

ผศ.ดร. กรรณชัย กัลยาศิริ

โครงการภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัย

การพัฒนาโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่ว Sn-Ag-Cu-X

Development of lead-free solder Sn-Ag-Cu-X

ผศ.ดร. กรรณชัย กัลยาศิริ

โครงการภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เลขหมู่.....

เอกสารนี้เป็น.....1.16950.....การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่เว้นแต่ฉบับนี้.....2.1.1.2554.....ที่ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

b. 12.330.992
i.....

โครงการวิจัยโดยใช้เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์

ประจำปี 2551

การพัฒนาโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่ว Sn-Ag-Cu-X

Development of lead-free solder Sn-Ag-Cu-X

หัวหน้าโครงการ	ผศ.ดร. กรรณชัย กัลยาศิริ
ตำแหน่ง	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ระดับ 8
หน่วยงาน	โครงการภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ที่มาและความสำคัญ

เนื่องจากสหภาพยุโรปได้มีการรณรงค์เกี่ยวกับการลดปัญหาสภาพแวดล้อมจากตะกั่ว ซึ่งแนวทางหนึ่งที่น่ามาบังคับใช้คือ การลดปริมาณการใช้โลหะบัดกรีแบบเดิมที่เป็นชนิดที่มีตะกั่วผสม (Sn-Pb solder alloys) ในสินค้าอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้สารประกอบโลหะชนิดอื่นที่ไม่มีตะกั่วทดแทน เช่น Sn-Cu, Sn-Zn, Sn-Ag, Sn-Ag-Bi และ Sn-Ag-Cu ซึ่งโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วที่นิยมใช้กันค่อนข้างมาก คือ โลหะบัดกรีในกลุ่ม Sn-Ag-Cu เนื่องจากมีคุณสมบัติทางกลและความสามารถในการบัดกรีที่ดี แต่อย่างไรก็ตามโลหะบัดกรีชนิดนี้ก็ยังมีคุณสมบัติด้อยกว่าโลหะบัดกรีแบบเดิม (Sn-Pb solder alloys) ในเรื่องจุดหลอมเหลวที่สูง โดยที่ Sn-Ag-Cu มีจุดหลอมเหลวประมาณ 217 องศาเซลเซียส ในขณะที่โลหะบัดกรีแบบเดิมมีจุดหลอมเหลวเพียง 183 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญที่จะส่งผลกระทบต่อกระบวนการผลิตชิ้นงานอิเล็กทรอนิกส์เนื่องจากจะต้องใช้อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมโลหะบัดกรีที่สูงขึ้น และอาจจะส่งผลให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เสียหายได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาแนวทางในการปรับปรุงคุณสมบัติของโลหะบัดกรี Sn-Ag-Cu โดยมุ่งประเด็นหลักไปที่การลดจุดหลอมเหลวลงมาด้วยการเติมธาตุชนิดที่ 4 ลงไปผสมเพื่อลดจุดหลอมเหลว โดยธาตุที่มีความเป็นไปได้ที่จะทำการเติมลงไป ได้แก่ บิสมัท (Bi) แกลเลียม (Ga) และ อินเดียม (In) เนื่องจากธาตุทั้งสามชนิดมีคุณสมบัติเด่นด้านจุดหลอมเหลวที่ค่อนข้างต่ำและไม่เป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์ ในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติที่สำคัญของโลหะบัดกรี โดยจะทดสอบจุดหลอมเหลว และคุณสมบัติอื่นๆ เช่น คุณสมบัติทางกล และโครงสร้างจุลภาคของโลหะบัดกรี ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้สามารถนำไปเป็นแนวทางในการพัฒนาเป็นโลหะบัดกรีชนิดใหม่ได้ และหากผลการวิจัยมีแนวโน้มในทางที่ดีทั้งในแง่ของคุณภาพและราคาของโลหะบัดกรี จากผลการวิจัยที่ได้อาจจะสามารถพัฒนาโลหะบัดกรีชนิดใหม่ต่อไปในเชิงพาณิชย์ร่วมกับภาคอุตสาหกรรมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อพัฒนา โลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าโลหะบัดกรีพื้นฐาน Sn-Ag-Cu
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของธาตุชนิดที่สี่ (X) ที่มีต่อโลหะบัดกรีพื้นฐาน Sn-Ag-Cu

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. โลหะบัดกรีชนิดใหม่
2. องค์ความรู้เกี่ยวกับอิทธิพลของธาตุชนิดที่สี่ (X) ที่มีต่อโลหะบัดกรีพื้นฐาน Sn-Ag-Cu

หลักการและทฤษฎี

การลดจุดหลอมเหลวของโลหะบัดกรีสามารถทำได้โดยการเติมธาตุบางชนิดลงไป โดยที่ธาตุที่สามารถใช้เติมลงไปเพื่อลดจุดหลอมเหลวของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วจะต้องไม่เป็นธาตุต้องห้ามตามข้อบังคับ RoHS และเป็นธาตุที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เพื่อที่จะทำให้เกิดสารประกอบกับธาตุอื่นๆกลายเป็นสารประกอบยูเทคติก (Eutectic alloy) ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ อย่างไรก็ตามการเติมธาตุที่มีจุดหลอมเหลวล่างลงไปจะมีข้อจำกัด คือ จะต้องไม่ทำให้โลหะบัดกรีชนิดใหม่ที่ได้มีราคาสูงเกินไป

โดยทั่วไปแล้วการใช้เฟสไดอะแกรม (Phase diagrams) สามารถบอกจุดหลอมเหลวของโลหะบัดกรีได้สะดวกถ้าโลหะบัดกรีนั้นมีจำนวนธาตุที่เป็นองค์ประกอบไม่เกิน 3 ธาตุ แต่ถ้าโลหะบัดกรีนั้นมีองค์ประกอบมากกว่า 3 ธาตุ เช่น โลหะบัดกรี Sn-Ag-Cu-X ในโครงการวิจัยนี้ ข้อมูลต่างๆที่เกี่ยวกับจุดหลอมเหลว และส่วนผสมจะหาได้ยาก ดังนั้นข้อมูลที่ได้จากการทดลองจึงมีความสำคัญมากในการที่จะพัฒนาโลหะบัดกรีชนิดใหม่ที่มีจำนวนธาตุที่เป็นองค์ประกอบมากกว่า 3 ธาตุ

ผลการดำเนินงาน

สำหรับในงานวิจัยนี้จะทำการพัฒนาโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วชนิดใหม่ Sn-Ag-Cu-X จากโลหะบัดกรีพื้นฐาน Sn-0.3Ag-0.7Cu เนื่องจากเป็นโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วในกลุ่ม Sn-Ag-Cu ที่มีราคาถูกเนื่องจากมีเงิน (Ag) ผสมอยู่ในปริมาณต่ำ ธาตุที่สามารถใช้เติมลงไปเพื่อลดจุดหลอมเหลวของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วจะต้องไม่เป็นธาตุต้องห้ามตามข้อบังคับ RoHS และเป็นโลหะที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น บิสมัท (Bi) แกลเลียม (Ga) และ อินเดียม (In) [1-3] อย่างไรก็ตามได้มีการค้นพบว่า การเติมบิสมัทลงไปทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับการนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) ของโลหะบัดกรีซึ่งจะขัดกับข้อบังคับ WEEE (The Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) ของสหภาพยุโรปที่มีวัตถุประสงค์ในการป้องกันการเพิ่มปริมาณของซากผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นเอกสารที่ส่งมอบไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กทรอนิกส์ [3, 4] ส่วนแกลเลียมเป็นธาตุที่มีราคาสูงมากโดยมีราคาประมาณ 850 US\$/kg ดังนั้นเมื่อนำมาใช้ก็จะทำให้ต้นทุนในการผลิตโลหะบัดกรีสูงขึ้นมากตามไปด้วย สำหรับอินเดียมเป็นธาตุที่มีราคาสูงเช่นกันแต่ยังต่ำกว่าแกลเลียม คือ มีราคาประมาณ 700 US\$/kg และอินเดียมไม่ก่อให้เกิดปัญหาการนำโลหะบัดกรีกลับมาใช้ใหม่จึงเป็นธาตุที่มีแนวโน้มที่ดีที่จะนำมาใช้เพื่อลดจุดหลอมเหลวของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่ว [3-5] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้อินเดียมเป็นธาตุลดจุดหลอมเหลวของโลหะบัดกรี โดยได้ทำการวิจัยที่ปริมาณของอินเดียมต่างๆเพื่อไม่ให้โลหะบัดกรีที่ได้มีราคาสูงเกินไป และถ้าพิจารณาในแง่ของราคาพบว่าการเติมอินเดียมลงไปทำได้สูงสุดประมาณ 3% โดยน้ำหนักเท่านั้น ราคาของโลหะบัดกรีชนิดใหม่นี้จึงจะอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ คือ ไม่สูงกว่าราคาของ Sn-3.0Ag-0.5Cu ซึ่งเป็นโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน

ซึ่งจากผลการศึกษาที่ได้ พบว่าอินเดียมมีอิทธิพลเป็นอย่างมากต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติต่างๆและโครงสร้างจุลภาคของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่ว Sn-0.3Ag-0.7Cu การเติมอินเดียมลงไปโลหะบัดกรี Sn-0.3Ag-0.7Cu สามารถปรับปรุงคุณสมบัติต่างๆของโลหะบัดกรีพื้นฐานไปในทิศทางที่ดีขึ้น รายละเอียดของผลการวิจัยที่ได้แสดงไว้ในบทความทางวิชาการเรื่อง “Effects of In Addition on Solidus and Liquidus Temperatures, Microhardness, and Wettability of Sn-0.3Ag-0.7Cu Solder Alloy” ซึ่งได้รับการตีพิมพ์ในงานประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ 33rd International Electronics Manufacturing Technology Conference 2008 เมื่อวันที่ 5-6 พฤศจิกายน 2551 ที่ประเทศมาเลเซีย และบทความนี้ได้แสดงไว้ในภาคผนวกของรายงานฉบับนี้

บรรณานุกรม

- [1] Abtew, M., Selvaduray, G. Lead-free solders in microelectronics. *Materials Science and Engineering R*. 2000; 27: 95-141.
- [2] Kim, K.S., Sukanuma, K. Development of new Sn-Ag-Cu lead-free solders containing fourth elements. *Third International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*. 2003; 414-415.
- [3] Fukuda, Y., Casey, P., Pecht, M. Evaluation of selected Japanese lead-free consumer electronics. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*. 2003; 26: 305-312.
- [4] Kitajima, M., Shono, T. Development of Sn-Zn-Al lead-free solder alloys. *Fujitsu Scientific & Technical Journal*. 2005; 41: 225-235.
- [5] Amagai, M., Toyoda, Y., Ohnishi, T., Akita, S. High drop test reliability: Lead-free solders. *Electronic Components and Technology Conference*. 2004; 1304-1309.

ภาคผนวก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3rd

INTERNATIONAL ELECTRONICS MANUFACTURING TECHNOLOGY CONFERENCE



DECEMBER 2008
KUALA LUMPUR
MALAYSIA



Final Program & Abstracts

TECHNICAL CO-SPONSORS



IEEE



PLATINUM SPONSOR



GOLD SPONSOR



SILVER SPONSOR



CORPORATE SPONSORS:



ON Semiconductor



Carsem



FLETRONICS



Effects of In Addition on Solidus and Liquidus Temperatures, Microhardness, and Wettability of Sn-0.3Ag-0.7Cu Solder Alloy

Kannachai Kanlayasiri

Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
kkkannac@kmitl.ac.th

Abstract

This research was aimed to study effects of indium (In) addition on solidus and liquidus temperatures, wetting time, wetting force, and microhardness of Sn-0.3Ag-0.7Cu lead-free solder alloy. It was found that In had a strong influence on these properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu. Solidus and liquidus temperatures of the solder alloys was lowered as the In content was increased. However, In addition increased the melting range between solidus and liquidus temperatures. Wetting time of the solder alloy was reduced by the addition of In while the wetting force was increased with the increase of In content. Microhardness of Sn-0.3Ag-0.7Cu was increased by adding In into the solder alloy. With the addition of In, the Sn-rich phase was smaller in size, and the intermetallic compounds were more uniformly distributed.

1. Introduction

The RoHS directive forces electronics industry to use Pb-free solder alloys in an effort to reduce the toxic substance. There are many Pb-free solder alloys that are of interest such as, Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Zn, and Sn-Ag-Cu solder alloys. The Sn-Ag-Cu family of alloys is a very attractive candidate because of its advantages in mechanical properties and its good soldering ability. Thus, the Sn-Ag-Cu solder alloys have been proposed by many consortiums as a replacement for the traditional Sn-Pb eutectic solder alloy. However, some properties of Sn-Ag-Cu solder alloys are inferior to those of the Sn-Pb solder alloy, especially the high melting temperature of Sn-Ag-Cu solder alloys. Adding an alloying element to the solder alloys is a mean to lower the melting temperature. However, the alloying element might have other effects on properties of the alloys, such as mechanical properties and microstructure [1-8].

The alloying element used to lower melting temperature of solder alloys must be conformed to RoHS directive, and possesses a low melting point, such as bismuth (Bi), gallium (Ga), and indium (In) [7, 9]. Previous investigations reported that Bi, Ga, and In can be employed to lower solidus and liquidus temperatures of solder alloys. Moreover, adding of these elements affected mechanical properties and microstructure of solder alloys [1-6, 9, 10].

Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy is an emerging low-Ag Pb-free solder alloy in the Sn-Ag-Cu family. This research was aimed to study effects of indium (In) addition on solidus and liquidus temperatures, microhardness, and wettability of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy. Alteration of the microstructure due to In addition was also discussed.

2. Experimental Methods

In this experiment, seven solder alloys with different In contents were studied. The alloys were tested on solidus and liquidus temperatures, microhardness, and wettability. All solder alloys and their composition are shown in Table I. The solder alloys were melted in a graphite crucible, and then casted into a cylindrical ingot in a copper mold. The composition of each solder alloy was confirmed by an optical emission spectroscopy Spark-OES model Spectrolab M-8.

Table I. Solder alloys and their composition

Solder	Composition (wt%)			
	Sn	Ag	Cu	In
Sn-0.3Ag-0.7Cu	99.0	0.3	0.7	0.0
Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5In	98.5	0.3	0.7	0.5
Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.0In	98.0	0.3	0.7	1.0
Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In	97.5	0.3	0.7	1.5
Sn-0.3Ag-0.7Cu-2.0In	97.0	0.3	0.7	2.0
Sn-0.3Ag-0.7Cu-2.5In	96.5	0.3	0.7	2.5
Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In	96.0	0.3	0.7	3.0

The solder alloys were cut into a small piece to examine their solidus and liquidus temperatures using a differential scanning calorimeter (DSC). The test was performed under Ar atmosphere on Shimadzu DSC-50. The heating rate used in this study was 5 PP°C/s.

The solder alloys were melted to examine the wetting time and wetting force using a wetting balance tester, Rhesca solder checker model SAT-5100. All test specimens were made from OFHC copper plate. The specimen was 1.0 cm wide, 4.0 cm long, and 0.4 mm thick. The specimen was coated by Almit RC-15 SH

RMA flux before the immersion. The testing temperature was about 250 °C. The immersion speed was 5 mm/s, and the immersion depth was 5 mm. The immersion time for each specimen was 20 s. Fig. 1 illustrates the theoretical pattern of a wettability curve obtained from a wetting balance test.

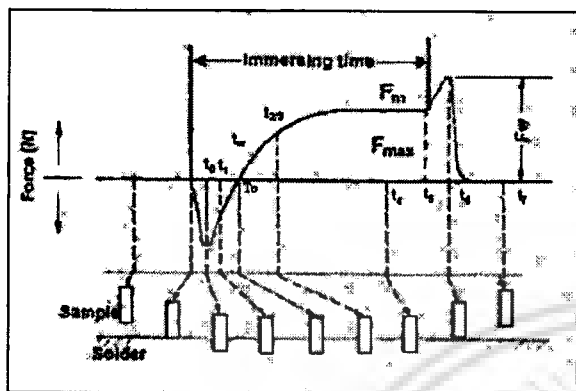


Fig. 1. Theoretical pattern of a wettability curve

Microhardness of the solder alloys was tested using a Vickers microhardness tester with 0.3 kgf indentation force, and 10 s holding time. The machine used in this study was Mitutoyo H-M113. The test was performed 10 times for each specimen to acquire its average microhardness value.

Finally, the solder alloys were examined on their microstructure using an electron probe micro-analyzer (EPMA) to obtain the microstructure and distribution of elements in the alloys. The EPMA used in this experiment was Shimadzu model EPMA 1610. Acceleration voltage for the EPMA was 15 kV with beam size of 1 μm. All samples were examined at 500X magnification. A scanning electron microscope (SEM) was employed to examine microstructure of the solder alloys. The SEM was Hitachi S-4700 coupled with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) used to determine chemical composition of phases presented in the solder alloys. The EDX was IXRF Systems. Before the microstructural examinations, the solder alloys were etched using 5%Vol. FeCl₃ solution to reveal their microstructure.

3. Results and Discussion

3.1 Solidus and Liquidus Temperatures

Solidus and liquidus temperatures of each solder alloy from DSC are shown in Table II. Solidus and liquidus temperatures of the original Sn-0.3Ag-0.7Cu were 219.4 and 241.7 °C, respectively. According to the results, it was clear that addition of In lowers the solidus and liquidus temperatures of Sn-0.3Ag-0.7Cu. The higher In content, the lower the solidus and liquidus temperatures. With the addition of 3.0 wt% In,

the solidus and liquidus temperatures of Sn-0.3Ag-0.7Cu were reduced by 21.7 and 11.5 °C, respectively. This indicated that In effectively lowers the solidus and liquidus temperatures of Sn-0.3Ag-0.7Cu. However, melting range of the solder alloys was wider as In content was increased. The difference between solidus and liquidus temperatures was 22.3 °C for the original Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy, and it increased to 32.5 °C after adding 3.0 wt% of In.

Table II. Solidus and liquidus temperatures

Solder	Solidus Temperature (°C)	Liquidus Temperature (°C)
Sn-0.3Ag-0.7Cu	219.4	241.7
Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5In	216.2	240.8
Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.0In	212.2	240.6
Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In	209.4	238.4
Sn-0.3Ag-0.7Cu-2.0In	208.5	237.4
Sn-0.3Ag-0.7Cu-2.5In	202.7	232.6
Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In	197.7	230.2

3.2 Wetting Time and Wetting Force

Wetting time (T_0) and wetting force (F_{max}) of each solder alloy are shown in Table III. Wetting time and wetting force of the original Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy were 2.05 s and 5.33 mN, respectively. Based on the results, the addition of In shortens the wetting time and increases the wetting force between the copper specimen and the molten solder alloys. The higher In content, the shorter the wetting time, and the higher wetting force. This indicated a positive effect of In addition on wettability of Sn-0.3Ag-0.7Cu.

The effect of In addition on the enhancement of wettability of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy can be explained by equation (1).

$$\cos \theta = \frac{F_W + \rho V g}{\gamma_{LV} P} \quad (1)$$

where θ is the contact angle, F_W is the wetting force, ρ is the density of the molten solder, V is the immersed volume, g is the gravity acceleration constant, γ_{LV} is the surface tension of the molten solder in contact with the flux, and P is the perimeter of the specimen [11]. From equation (1), a small value of wetting angle means a better wettability. It is clear that the smaller value of θ induced by the larger value of wetting force F_W or smaller value of surface tension γ_{LV} . This correlation was consistent with the results from this study. In this experiment, the addition of In increased the wetting force, and it has been well known that In can decrease

surface tension [12]. Therefore, the addition of In improved the wettability of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy by decreasing the contact angle.

Table III. Wetting time (To) and wetting force (Fmax)

Solder	To (s)	Fmax (mN)
Sn-0.3Ag-0.7Cu	2.05	5.33
Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5In	1.44	6.07
Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.0In	1.43	6.35
Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In	1.29	5.91
Sn-0.3Ag-0.7Cu-2.0In	1.18	6.61
Sn-0.3Ag-0.7Cu-2.5In	1.19	6.13
Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In	1.12	6.89

3.3 Microhardness

Microhardness of each solder alloy is shown in Table IV. Microhardness of the original Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy was 10.23 HV, and the microhardness of the solder alloy was increased with the increase of In content. With the maximum In content in this study, 3.0 wt%, the microhardness of the solder alloy was increased by 81% from the original value. This indicated the effectiveness of In in improving microhardness of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy.

Table IV. Microhardness of solder alloys

Solder	Microhardness (HV)
Sn-0.3Ag-0.7Cu	10.23
Sn-0.3Ag-0.7Cu-0.5In	10.83
Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.0In	11.58
Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In	14.28
Sn-0.3Ag-0.7Cu-2.0In	15.40
Sn-0.3Ag-0.7Cu-2.5In	18.18
Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In	18.53

The increase of microhardness of the solder alloys can be explained by microstructure of the alloys. From the microstructure examination, it was found that Sn-rich phase is the basic microstructure of the original Sn-0.3Ag-0.7Cu, and intermetallic compounds between Sn, Ag, and Cu are around the Sn-rich phase as shown in Fig. 2-6. Fig. 2 shows microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy, and Fig. 3 illustrates SEM image of the solder alloy. Fig. 4-6 show the distributions of Sn, Ag, and Cu, respectively.

When In was added to the solder alloy, the Sn-rich phase was smaller in size, and the intermetallic compounds were more uniformly distributed. Fig. 7 shows microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In, and Fig. 8-11 illustrates elemental distribution of Sn, Ag, Cu, and In, respectively. The higher In content, the smaller the Sn-rich phase, and the more uniform distribution of intermetallic compounds. Fig. 12 shows microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In. Fig. 13-16 presents elemental distributions in this solder alloy. Based on this evidence, it was expected that In produces smaller Sn-rich phase and the more uniform distribution of intermetallic compounds particles. This led to the improvement of the microhardness of Sn-0.3Ag-0.7Cu.

The more uniform microstructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu was obtained when In was added into the solder alloy. This is due to adsorption phenomenon during solidification process. It has been well known that adsorption phenomenon plays a crucial role during solidification process of an alloy, and greatly affects the microstructure of the alloy [13]. During the solidification process, adsorption of surface active elements, such as In, at various planes is different. The plane with maximum surface tension grows faster than other planes while its adsorption amount of surface active material is maximized. The adsorption amount of surface active material at plane K can be expressed as:

$$\Gamma^K = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma^K}{dC} \quad (2)$$

where Γ^K is the adsorption of surface active material at plane K, C is the concentration of surface active material, R is the Planck constant, T is the absolute temperature, and γ^K is the surface tension of plane K. When plane K adsorbs a layer of active material, the surface tension can be written as:

$$\gamma_C^K = \gamma_0^K - RT \int_0^C \frac{\Gamma^K}{C} dC \quad (3)$$

where γ_C^K is the surface tension of plane K with adsorption of active material, γ_0^K is the surface tension of initial plane K without adsorption. Thus, the surface free energy of the whole crystalloid can be stated as:

$$\sum_K \gamma_C^K A_K = \sum_K \left(\gamma_0^K - RT \int_0^C \frac{\Gamma^K}{C} dC \right) A_K \quad (4)$$

where A_K is the area of plane K. In order to minimize the surface free energy (the summation of the product between γ_C^K and A_K), the second term on the right-hand side of equation (4) must be maximized. As stated by equation (4), the plane with the highest Γ^K value plays

the most important role in minimizing the free energy of the entire interface. The character of metamorphosis is the adsorption of active elements on certain planes. The adsorption will not only decrease the difference of surface energy of the crystalloid, but also prevent its further growing on the planes growing faster. This conforms to the results of this paper in which the addition of In produced smaller Sn-rich phase and the more uniform distribution of intermetallic compounds particles. The more uniform microstructure improves the mechanical properties, such as microhardness of Sn-0.3Ag-0.7Cu solder alloy.

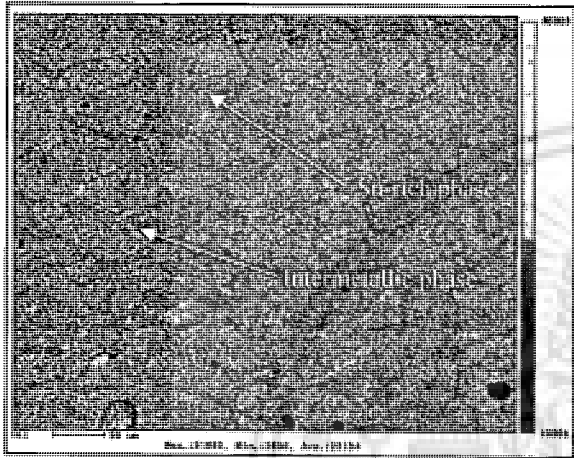


Fig. 2. Mirostructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu

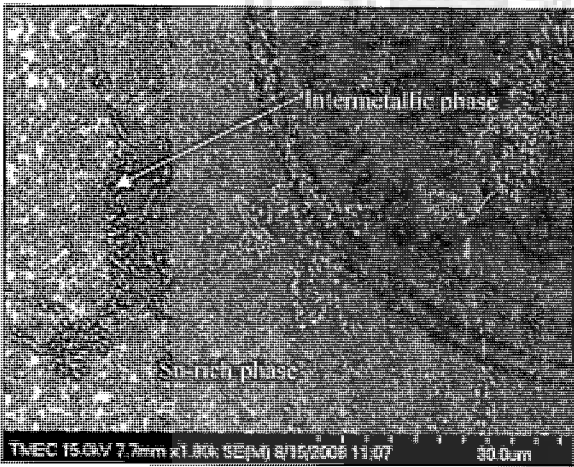


Fig. 3. SEM image of Sn-0.3Ag-0.7Cu

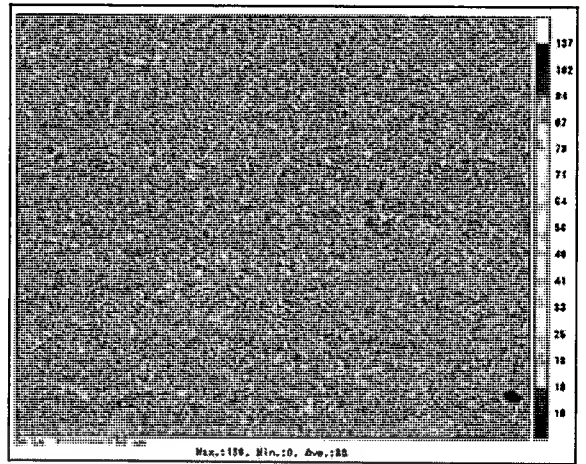


Fig. 4. Sn distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu

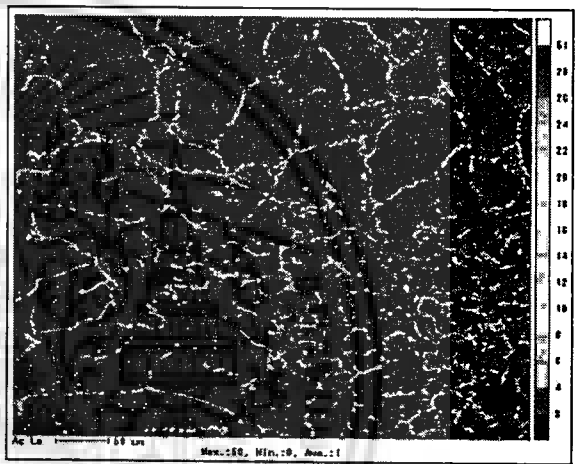


Fig. 5. Ag distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu

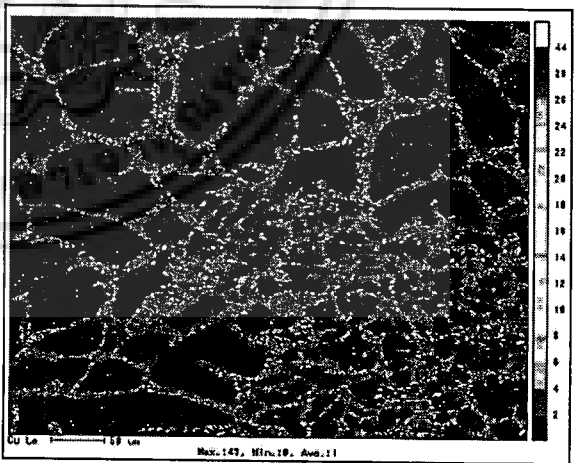


Fig. 6. Cu distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu

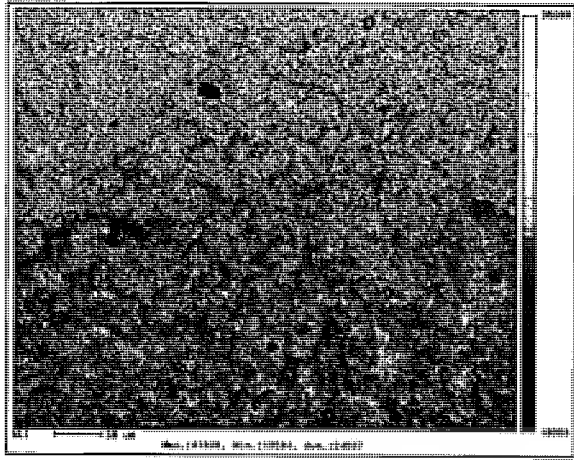


Fig. 7. Mirostructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In

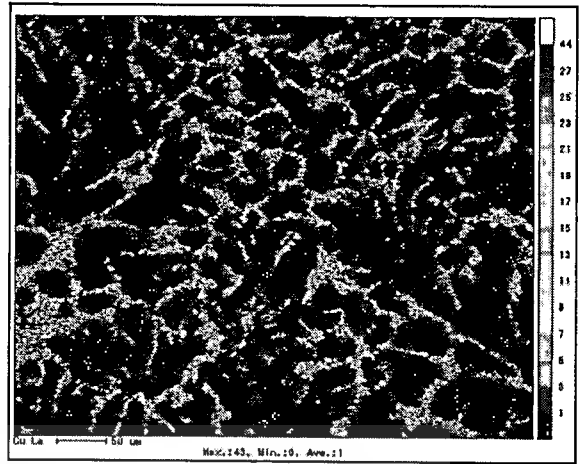


Fig. 10. Cu distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In

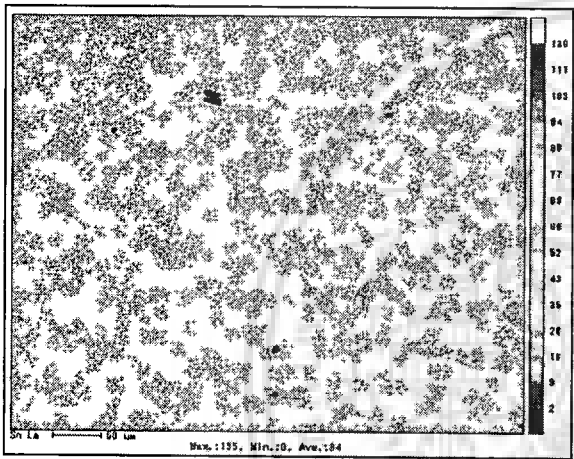


Fig. 8. Sn distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In

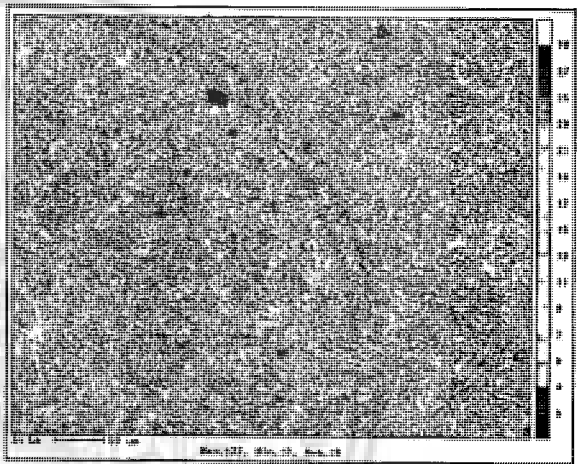


Fig. 11. In distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In

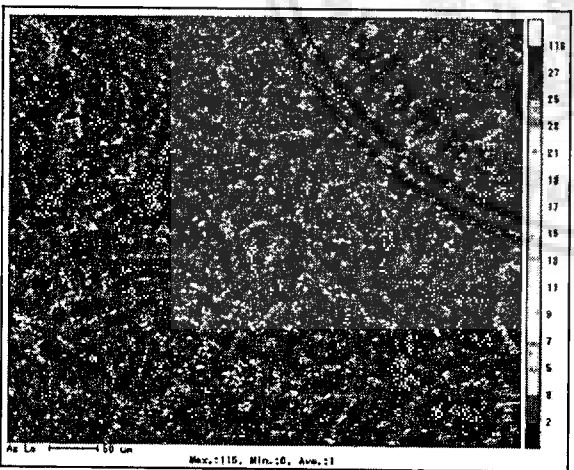


Fig. 9. Ag distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu-1.5In

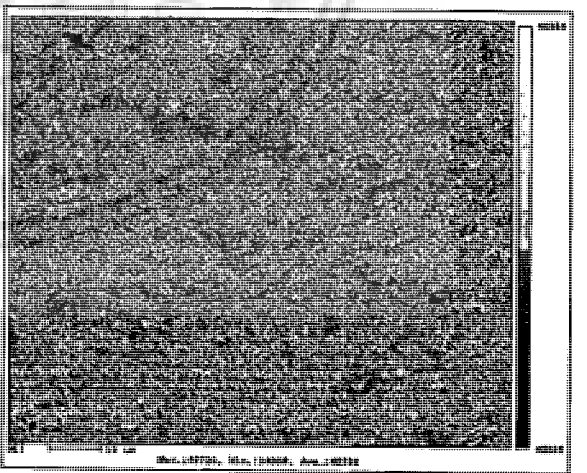


Fig. 12. Mirostructure of Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In

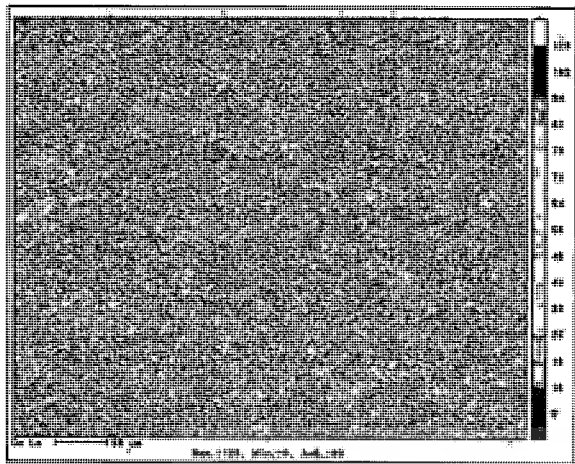


Fig. 13. Sn distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In

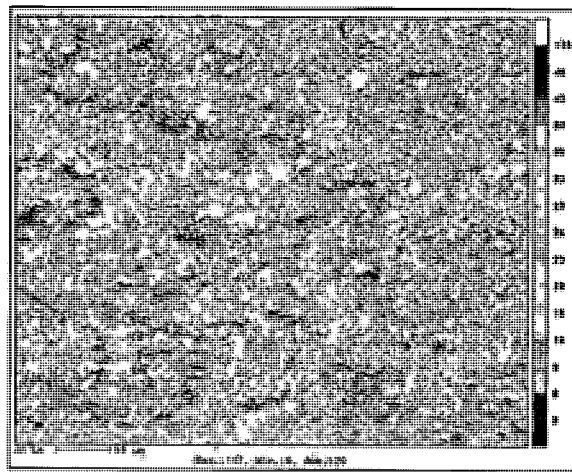


Fig. 16. In distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In

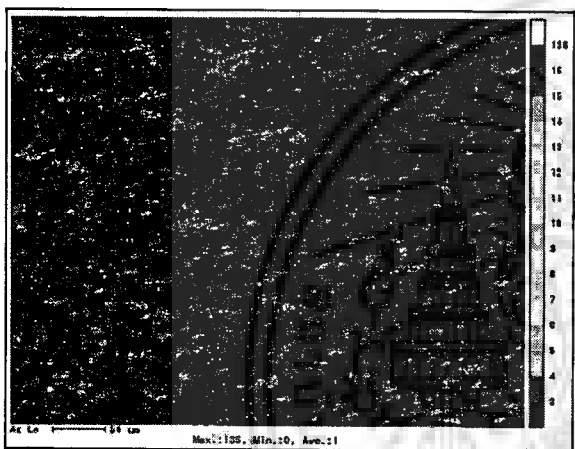


Fig. 14. Ag distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In

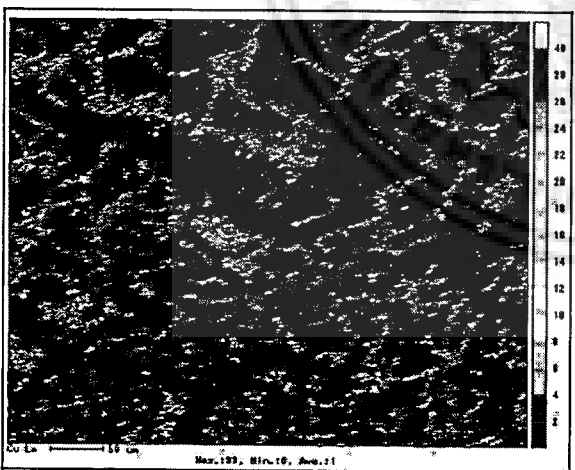


Fig. 15. Cu distribution in Sn-0.3Ag-0.7Cu-3.0In

4. Conclusions

The influence of indium (In) addition on solidus and liquidus temperatures, wetting time, wetting force, and microhardness of Sn-0.3Ag-0.7Cu was reported in this paper. Results showed that In has a strong effect on these properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu. Solidus and liquidus temperatures of the solder alloys were lowered as the In content was increased. Wetting time of the solder alloy was reduced with the addition of In while the wetting force was increased with the increase of In content. Microhardness of Sn-0.3Ag-0.7Cu was increased by adding In into the solder alloy. With the increase of In, the Sn-rich phase was smaller in size, and the intermetallic compounds were more uniformly distributed.

Acknowledgments

The author would like to thank Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for the financial support for this research. The author also thanks Prof. Tadashi Ariga of Materials Science Department, Tokai University for his support on DSC, wetting balance test, and microstructure examinations.

References

1. Song, J. M., Wu, Z. M., "Variable eutectic temperature caused by inhomogeneous solute distribution in Sn-Zn system," *Scripta Materialia*, Vol. 54 (2006), pp. 1479-1483.
2. Chen, K. I., Lin, K. L., "Effects of gallium on wettability, microstructures and mechanical properties of the Sn-Zn-Ag-Al-Ga solder alloys," *International Symposium on Electronic Materials and Packaging*, 2002, pp. 49-54.
3. Chen, K. I., Cheng, S. C., Wu, S., Lin, K. L., "Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure

and properties of the Sn-9Zn eutectic alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 416 (2006), pp. 98-105.

Zhao, J., Qi, L., Wang, X., Wang, L., “Influence of Bi on microstructures evolution and mechanical properties in Sn-Ag-Cu lead-free solder,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 375 (2004), pp. 196-201.

Rizvi, M. J., Chan, Y. C., Bailey, C., Lu, H., Islam, M. N., “Effect of adding 1 wt% Bi into the Sn-2.8Ag-0.5Cu solder alloy on the intermetallic formations with Cu-substrate during soldering and isothermal aging,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 407 (2006), pp. 208-214.

Amagai, M., Toyoda, Y., Ohnishi, T., Akita, S., “High drop test reliability: Lead-free solders,” *Electronic Components and Technology Conference*, 2004, pp. 1304-1309.

Kim, K. S., Sukanuma, K., “Development of new Sn-Ag-Cu lead-free solders containing fourth elements,” *Third International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*, 2003, pp. 414-415.

Zhu, F., Zhang, H., Guan, R., Liu, S., “Effects of temperature and strain rate on mechanical property of

Sn96.5Ag3Cu0.5,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 438 (2007), pp. 100-105.

9. Fukuda, Y., Casey, P., Pecht, M., “Evaluation of selected Japanese lead-free consumer electronics,” *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, Vol. 26 (2003), pp. 305-312.

10. Kitajima, M., Shono, T., “Development of Sn-Zn-Al lead-free solder alloys,” *Fujitsu Scientific & Technical Journal*, Vol. 41 (2005), pp. 225-235.

11. Wu, C. M. L., Law, C. M. T., Yu, D. Q., Wang, L., “The wettability and microstructure of Sn-Zn-RE alloys,” *Journal of Electronic Materials*, Vol. 32 (2003), pp. 63-69.

12. Alchagirov, B. B., Chochaeva, A. M., Bekulov, V. B., Khokonov, K. B., “The surface tension of melts of aluminum-indium binary system,” *High Temperature*, Vol. 41 (2003), pp. 472-476.

13. Yu, D. Q., Zhao, J., Wang, L., “Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements,” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 376 (2004), pp. 170-175.