

# 低溫真空熱處理錫-鈹合金表面成長石墨烯結構

陳孝綸，朱佑陞，薛柏彥，張騰濞，彭坤增

明志科大材料工程系

## 摘要

錫-鈹合金表面鋪灑高純度的奈米碳管，於真空( $5 \times 10^{-3}$  Torr)管狀爐中，以低溫  $150^\circ\text{C}$  熱處理 2 小時使表面的碳原子擴散至基材，奈米碳管將固溶入基材內，於冷卻時析出類磊晶石墨烯之結構沉積於基材表面，拉曼分析中由三個波峰  $1330\text{ cm}^{-1}$ (D 峰)、 $1588\text{ cm}^{-1}$ (G 峰)、 $2672\text{ cm}^{-1}$ (2D 峰)得知為石墨烯結構，X-光繞光譜知其結構有分別有 Sn、Bi、C 特徵峰值出現，說明表面有石墨烯結構但基材內並不產生合金相，橫截面 SEM 觀察錫-鈹合金基材有偏析現象與晶粒細化現象，相較於常用的化學氣相沉積 (Chemical vapor deposition) 所製備之石墨烯，此方法可在低溫氛圍下製備，大幅度減少熱處理成本及等待時間。

關鍵詞：石墨烯、Sn-Bi、真空管狀爐、維克氏硬度

通訊作者：陳孝綸 e-mail: [u01187120@mail2.mcut.edu.tw](mailto:u01187120@mail2.mcut.edu.tw)

## 1. 前言

錫-鈹合金近期普遍應用於無鉛錫料使用的選項之一，常用的有 58Bi-42Sn[1]與 95Bi-5Sn[2]，但當鈹含量超過 3wt%則熔點高於共晶溫度。此共晶溫度比傳統 63wt%Sn-37wt%Pb 高出約  $10^\circ\text{C}$ 。使得此錫合金呈現易氧化與亦遭環境腐蝕的現象，加入鈹元素會增加其抗腐蝕性及降低熔點，使熔點降至與 Sn-Pb 合金相近，適合低價位產品的製程，但因為具有容易氧化的特性。此外鈹具有降低表面張力的性質，少量1. 的添加能使擴散性增強，在耐疲勞特性跟高溫錫材上都比傳統錫鉛合金優越[3,4]。

錫-鈹二元合金是市面上常見的低溫無鉛錫料之一，而銅和金常分別用於印刷電路板中的基層材料與電鍍材料，也是覆晶(flip chip)製程[5,6]中主要的凸塊下金屬化(under bump metallurgy)的金屬層材料。錫鈹合金應用在模具的修補或製造上技術層次上已無多大的難處，不可否認的是當模具在高溫高磨耗的環境下，表面低強度特性是錫鈹合金的缺點；然而，錫目前製備石墨烯的方法，是以高溫  $900^\circ\text{C}$  化學氣相沉積 (Chemical vapor deposition) 在銅或鎳表面沉積[7]，也有些是表面鋪灑碳源後進行高溫真空熱處理而得，同樣是高溫都促使晶粒成長雖然加入碳源成長為石墨烯可以抑制晶粒成長也能夠達到晶粒細化，但因為高

溫的關係耗資的成本還是很高，希望降低製程設備成本以低溫  $150^\circ\text{C}$  製備石墨烯。

實驗發現在錫鈹合金表面鋪灑奈米碳管，在真空的環境下持溫  $150^\circ\text{C}$ 、兩小時後，表面的碳確實可滲入基材造成表面硬化的效果，除此之外觀察到錫鈹合金在此溫度與時間下，基材會產生明顯有連續網絡狀共晶組織。

## 2. 實驗方法

備製錫-鈹合金使用錫(99.9%)、鈹(99.9%)以事先以 6:4 比例配置，在負壓的小型熔煉爐，熔煉出最低熔點( $139^\circ\text{C}$ )的錫-鈹合金，再將其表面均勻鋪灑高純度的奈米碳管移至真空高溫爐內。製程參數如下列呈述：真空背壓抽至( $5 \times 10^{-3}$  Torr)管狀爐中，升溫速率  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 、恆溫時間 2 小時、恆溫溫度  $150^\circ\text{C}$ ，經過高於熔點溫度加溫後，錫-鈹合金表面轉變為半熔融態，合金從高溫冷卻時，若高溫長時間停置時，將會造成晶粒大幅粗大，使奈米碳管均勻地擴散進基材內部形成石墨烯，熱處理後進行拉曼光譜[8]分析表面擴散層碳的種類、X-Ray (PAN analytical X' Pert-Pro MPD) 低角度繞射分析晶體結構、與相的鑑定，場發 SEM (JSM-6701F) 對其表面形貌進行掃描，與維小維克氏硬度分析；實驗流程如圖 1 所示。

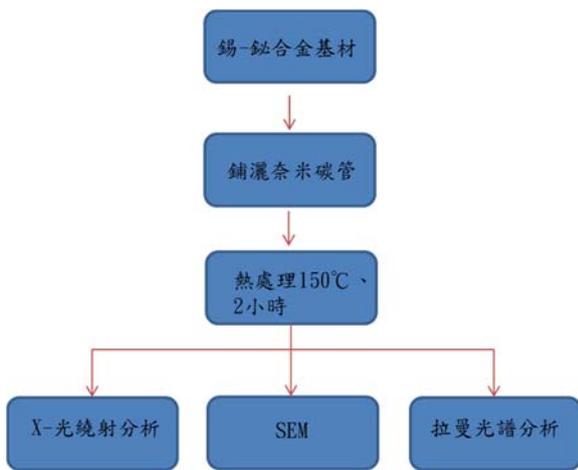


圖 1 實驗方法流程圖

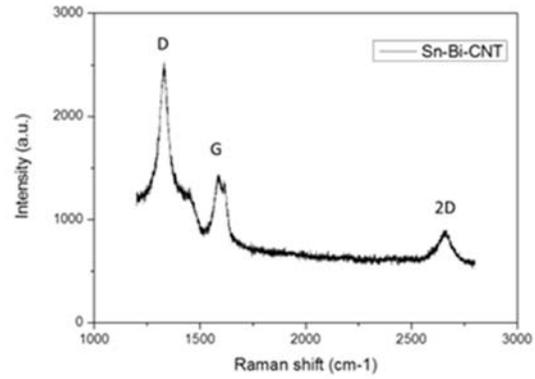


圖 2 錫鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後表面拉曼光譜圖

### 3. 結果與討論

#### 3.1 錫-鈹合金拉曼光譜分析

一般碳材料在拉曼光譜上有一些明顯的特性光譜：鑽石結構的  $sp^3$  混成軌域與其他四個碳原子所組成的 C-C 鍵[9]振動的拉曼光譜線位置在  $1332\text{ cm}^{-1}$ ；晶型石墨結構的  $sp^2$  混成軌域組成，其 C-C 及 C=C 鍵振動的拉曼光譜線位置各在  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D peak，又稱二階雙共振拉曼散射；D peak 相當於晶格缺陷，D peak 越低晶格缺陷越少) 及  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G peak，又稱為一階共振拉曼散射)，另外，石墨烯還有個特性譜線在  $2700\text{ cm}^{-1}$  (2D peak，也是屬於二階雙共振拉曼散射) 位置 [10,11]。圖 2 為 Sn-Bi 表面鋪陳奈米碳管熱處理後拉曼光譜圖，圖 1 的  $1330\text{ cm}^{-1}$  (D 峰)、 $1588\text{ cm}^{-1}$  (G 峰)、 $2672\text{ cm}^{-1}$  (2D 峰)，可以說明在錫-鈹合金的表面成長石墨烯，但是缺陷峰相對比 G、2D 峰強度大很多，可能是因為合金中錫與鈹分別與碳源結合的鍵結程度不同所造成的缺陷。

合金冶金過程中，合金制高溫在真空管狀爐中爐冷，Sn 的結晶相會從 Bi 相中慢慢析出在表面沉積，又因 Sn-Bi 和碳彼此不互溶之特性，因此碳原子固溶表面改質之 Sn-Bi 合金應用上在錐錫於半導體產業有很大之潛力。可藉由 XRD 圖譜相呼應 CNT 的碳並不與基材產生固溶相，是因為碳原子佔據錫鈹合金晶格之間隙位置因而形成過飽和間隙固溶體。JCPDS 圖譜分析結構仍為 C 之結晶相，確認 C 不與 Sn-Bi 產生反應。

#### 3.2 錫-鈹合金 XRD 圖譜分析

圖 3 為錫-鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後 X 光繞射圖譜，圖譜中 Bi、Sn 與 C 等結晶相，相圖輔助說明錫-鈹難有固溶之合金相產生，故 X 光繞射圖譜亦沒有錫-鈹合金的峰值出現，相對於奈米碳管也沒有固溶相產生。為當錫、鈹合金在合金溶煉與 CNT 表面固體滲碳反應時，錫與鈹彼此之間相互形單一固溶體，造成錫與鈹的各個晶面相互成長，而此時的碳也與基材相互不溶而碳與基材間形成間隙型固溶體存在，間接使表面硬度大幅提升。

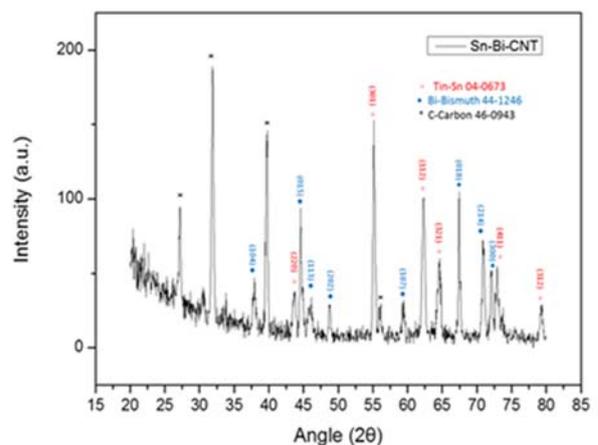


圖 3 錫-鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後 X 光繞射圖譜

#### 3.3 錫-鈹合金 OM 與 SEM 觀察

傳統錫-鈹合金應用於無鉛焊錫的焊接材料上，材料受熱所衍生熱疲勞與潛變關係其機械性質可靠度正相關，為增加其機械性質所以添加第三元的鋅或銀等

元素來增強其機械性質。但錫-鈹合金的低熔點特性不應添加第三元或第四元合金而使熔點變高。ASTM Handbook [12], 50wt.%Sn-50wt.%Bi 合金熔點為 139 °C，為讓所鋪陳的奈米碳管可藉由高溫由表面擴散到錫-鈹合金。由場發掃描式電子顯微鏡觀察奈米碳管分散不均勻擴散在表面且擴散最長深度 600um。且未受奈米碳管擴散影響區域，明顯因高溫而使經歷成長而變大。目前工業界無鉛焊料所選擇的熱門合金為 Zn-Sn-Cu-Bi 或 Sn-Ag-Cu-Bi 材料，添加鈹含量不同對於抗剪強度性質有其正相關的影響。高溫而產生不規則表面，由 EDS 分析知其成分因熱處理而產生共晶組織，圖 4(b)中有些周圍較亮的小點可能是因為表面合金氧化造成電荷累積放電，原因是氧化物導電性不佳的關係。

從材料表面發現有明顯有連續網絡狀共晶組織。此組織的形成相對於硬度與耐腐蝕的程度（碳是抗蝕性良好的素材）相對於原基材未鋪陳 CNT 都有提高的現象，至於提升表面硬度值也有相當的貢獻，唯因碳在表面層造成細晶粒硬化，相對於基材，則因溫度與常時間造成 Sn 與 Bi 偏析（Segregation）的現象。

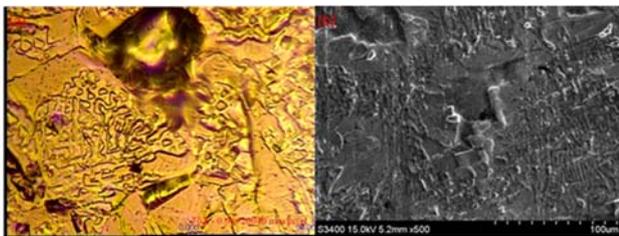


圖 4 錫鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後表面(a)OM；(b)SEM

經過熱處理的樹枝狀結構，使表面鋪陳的奈米碳管從表面擴散到錫-鈹合金內，利用接近熔點的溫度擴散進去，如圖 5(a)未滲入碳錫-鈹合金有偏析現象，因為熔爐設定溫度太高可能造成冷卻時候鈹的熔點 271°C 比錫的熔點 232°C 還高，所以冷卻時候即使比例為 Sn-50%、Bi-50%也會有此現象產生。圖 3(b)為表面因滲碳關係造成細化晶粒而使硬度值增加，碳結合抑制了鈹的晶粒成長，相較使鈹的在母材區的晶粒明顯細化很多。

### 3.4 錫-鈹合金硬度比較

前面的拉曼分析中可以知道因為碳對於錫與鈹的鍵結程度不同而產生了很大的缺陷，因此我們要證實碳到底是與哪一種金屬容易鍵結，又因為有偏析現象所以做硬度測試的時候，可以分成在電子顯微鏡下的白色部分（較亮）與黑色部分（較暗），分別做微小維克式硬度的比較，由表 1 中可以得知在退火前、退火後與鋪灑碳材退火後，黑色部分的硬度值沒有太大的差異，而白色部分就有明顯變高的趨勢，可以得知我們鋪灑的碳材是與白色部分做鍵結並成長為石墨烯使鋪灑碳材熱處理後的硬度上升許多，從此我們可以推測白色部分就是鈹因為一般常溫下鈹的硬度就比錫還要高，而且鈹的晶體結構為三方晶系跟錫的四方晶系比起來較容易與鋪灑之碳材為奈米碳管是蜂巢狀的六角結構鍵結，所以白色為鈹、黑色為錫而拉曼分析中大部分的缺陷是錫表面沒有成長成石墨烯而造成整塊基材表面為片狀的石墨烯。

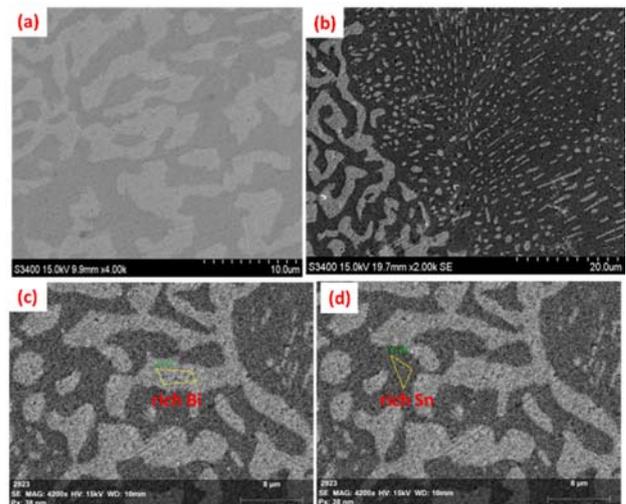


圖 5 錫鈹合金表面鋪陳奈米碳管熱處理後橫截面(a)未滲入碳 (b)含有滲碳 (C)富鈹區 EDS 分析(d)富錫區 EDS 分析

相較於富鈹區原子百分比 Bi:Sn:O:C = 48.8:14.5:13.0:23.7；而富錫區之原子百分比 Bi:Sn:O:C=13.5:45.7:18.4:22.4；對於錫鈹合金中，因高溫而產生不規則表面，由 EDS 分析知其成分因熱處理而產生偏析的現象，圖 5(b)中有些周圍較亮的小點可能是因為表面殘留的奈米碳管，由於導電性不佳的關係在 SEM 圖下會有此現象。

表 1 微克氏硬度值比較

|        | Sn-Bi Alloy |        | Sn-Bi Alloy annealed |        | Sn-Bi Alloy + C annealed |        |
|--------|-------------|--------|----------------------|--------|--------------------------|--------|
|        | 白色部分        | 黑色部分   | 白色部分                 | 黑色部分   | 白色部分                     | 黑色部分   |
| 硬度值 Hv | 598.31      | 539.86 | 638.66               | 531.34 | 678.32                   | 539.97 |

## 5. 結論

Sn-Bi 表面鋪陳 CNT 後經真空管狀爐加熱之後，表面易形成介金屬化合物，應為 Sn-Bi 合金在熱處理過程中 Sn 的活性優於 Bi 容易在表面析出 Sn，而 Sn 會與 C 結合，在結合過程因碳的純度使表面活化生成石墨烯，實驗過程中界面生成物層的厚度隨反應時間的增加而緩慢增厚，加溫熱處理的過程中，合金素材或元件的內應力會獲得有效的消除，基材會產生明顯有連續網絡狀共晶組織。但此熱處理過程會伴隨著晶粒成長，導致材料的機械強度因晶粒的尺寸增加而劣化；散佈不同碳材顆粒後，碳材顆粒可以有效抑制晶粒尺寸的成長，讓晶粒細化之結果得以實現。利用過渡金屬在高溫熔融時產生的催化機制[13]，當金屬因高溫由固態轉為液相時，同時因高溫擴散產生鍵結，發生有規則性的重組排列部分碳材會滲入此些晶粒的結構之間隙強化其強度。透過高溫真空管狀爐進行熱處理約兩個小時之後，進行冷卻而讓晶粒細化後的合金回復到室溫。冷卻完畢該些自高溫真空管狀爐熱處理之的合金之後，接著再將其表面上多餘殘留之碳材顆粒移除，即可獲得所欲取得之表面硬化材。

## 6. 參考文獻

- [1] 羅金龍，2001，58Bi-42Sn 無鉛錫料與球矩陣封裝中 Au/Ni/Cu 墊層界面反應之研究，碩士論文，國立中央大學化學工程研究所。
- [2] M. Abtey and G. Selvaduray, *Materials Science and Engineering*, Vol. 27, p.95 – 141, (2000).
- [3] N. C. Lee, “Getting Ready for Lead-Free Solders,” *Soldering & Surface Mount Technology*, No. 26, July, p.65-69, (1997).
- [4] R. R. Tummala, Eugene J. Rymaszewski and Alan G. Klopfenstein, “*Microelectronics Packaging Handbook*”, part III, by Chapman, (1997).
- [5] 陳來芸，2011年，覆晶封裝錫接點在介面反應，電遷移與熱遷移下之顯微結構變化，*Microstructure*

*Changes Associated with Interfacial Reactions, Electro migration and Thermo migration in Flip Chip Solder Joints*, 碩士論文，交通大學材料科學與工程系所。

- [6] 陳昭銘，黃孟棟，顏怡文，“錫鈹錳料與金基材界面反應之研究”，台北科技大學，2008，p.6-7。
- [7] 蔡宜庭，“以化學氣相沉積法製備石墨烯薄膜” 國立成功大學，2012，p17-28
- [8] 蔡淑慧，“拉曼光譜在奈米碳管檢測上之應用”，奈米通訊，第十二卷第二期。
- [9] 莊鎮宇，“石墨烯簡介與熱裂解化學氣相合成方法合成石墨烯的近期發展” 2010，*物理雙月刊* 33 卷 2 期，p155
- [10] Andrea C. Ferrari, John Robertson 編，譚鈞恒，李峰，成會明譯，*碳材料的拉曼光譜：從納米管到金剛石*，北京市：化學工業出版社，2007，第 1-36
- [11] Li Qiao-Qiao, Han Wen-Peng, Zhao Wei-Jie, Lu Yan, Zhang Xin, Tan Ping-Heng, Feng Zhi-Hong, Li Jia. *Raman spectra of mono and bi-layer graphenes with ion-induced defects and its dispersive frequency on the excitation energy. Acta Physica Sinica*, 2013, 62(13):137801
- [12] Hugh Baker Editor, *ASTM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagrams*
- [13] 傅強，包信和，“石墨烯的化學研究進展”，*科學通報*，2009，第 54 卷，第 18 期