

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยผลิตและส่งออกสินค้าอิเล็กทรอนิกส์เป็นจำนวนมาก โดยในแต่ละปีมีมูลค่าการส่งออกมากกว่า 1 ล้านล้านบาท [1] แต่เนื่องจากปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัยในสุขภาพของมนุษย์ ทำให้หลายประเทศได้ออกข้อบังคับออกมาเพื่อควบคุมการใช้สารมีพิษบางชนิดในสินค้าอิเล็กทรอนิกส์ เช่น สหภาพยุโรปได้ออกข้อบังคับ RoHS (The restriction of the use of certain hazardous substances) ประเทศจีนได้ออกข้อบังคับ Administration on the control of pollution caused by electronic products (ACPEP) และประเทศญี่ปุ่นได้ออกข้อบังคับ Japan green procurement survey standardization initiative (JGPSSI) สารมีพิษที่ถูกควบคุมการใช้งานในสินค้าอิเล็กทรอนิกส์ ได้แก่ ตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) Hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ) Polybrominated biphenyls และ Polybrominated diphenyl ether [2] ซึ่งการออกข้อบังคับเหล่านี้ทำให้ผู้ส่งออกสินค้าอิเล็กทรอนิกส์ไม่สามารถส่งสินค้าที่ใช้โลหะบัดกรีที่มีตะกั่วเป็นส่วนผสมเข้าไปจำหน่ายในประเทศเหล่านั้นได้ ส่งผลให้อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์จำเป็นต้องปรับตัวโดยนำโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่ว (Lead-free solders) มาใช้งานแทนโลหะบัดกรีแบบดั้งเดิมที่เป็นโลหะผสม (Alloy) ระหว่างดีบุกและตะกั่ว (Tin-lead solders)

สหภาพยุโรปได้ใช้ข้อบังคับ RoHS ตั้งแต่วันที่ 1 กรกฎาคม ค.ศ. 2006 โดยในช่วงเวลาที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วขึ้นมาหลายกลุ่มเพื่อทดแทนโลหะบัดกรีที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เช่น กลุ่ม Sn-Ag-Cu กลุ่ม Sn-Ag และกลุ่ม Sn-Cu เป็นต้น ซึ่งโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน คือ โลหะบัดกรีในกลุ่ม Sn-Ag-Cu (SAC) เพราะมีคุณสมบัติต่างๆเหมาะสมกับงานอิเล็กทรอนิกส์ที่บัดกรีด้วยวิธี Reflow soldering และ Wave soldering โดยเฉพาะอย่างยิ่งโลหะบัดกรี Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305) ซึ่งเป็นสิทธิบัตรของ Ames Laboratory ที่ Iowa State University ประเทศสหรัฐอเมริกา เนื่องจากเป็นโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วที่มีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี และมีความแข็งแรงของรอยบัดกรีสูง แต่ SAC305 มีคุณสมบัติด้อยกว่าโลหะบัดกรีแบบดั้งเดิม (Sn-Pb eutectic solder) ในเรื่องความสามารถในการต้านทานความล้า (Fatigue) และการคืบ (Creep) ซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญที่ส่งผลกระทบต่อความเชื่อถือได้ (Reliability) ของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ [3-6]

การเกิดความล้าและการคืบ เป็นการวิบัติทางโลหะวิทยาที่สำคัญสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ถึงแม้ว่าจะมีวิธีการปรับปรุงให้โลหะบัดกรีมีความสามารถในการต่อต้านการเกิดความล้าได้โดยการทำให้มีขนาดเกรนที่เล็กลง แต่วิธีการนี้ไม่ใช่วิธีการที่ดีสำหรับการต่อต้านการเกิดการคืบ เนื่องจากการทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงจะทำให้เกิดการคืบโดยกระบวนการเลื่อนของขอบเกรน (Grain boundary sliding) ได้ง่ายขึ้น [3, 7] และเป็นที่ทราบกันดีว่า วิธีที่นิยมใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติทางกลของโลหะบัดกรีเพื่อให้สามารถต่อต้านความล้าและการคืบได้ดีขึ้น คือ การทำให้โลหะบัดกรีนั้นกลายเป็นวัสดุเชิงประกอบ (Composite materials) โดยการเติมอนุภาค (Particles) ขนาดเล็กเข้าไปในเนื้อของโลหะบัดกรี เพื่อใช้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน (Dislocations) และการเลื่อนของขอบเกรน [4, 5, 8] และด้วยความก้าวหน้าทางด้านนาโนเทคโนโลยี ทำให้มีการนำอนุภาคนาโน (Nano-particles) ชนิดต่างๆ เช่น อนุภาคนาโนของโลหะบริสุทธิ์ อนุภาคนาโนของเซรามิก

หรือคาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes) มาใช้เป็นเฟสกระจาย (Dispersed phase) ในการทำให้โลหะบัดกรีเปลี่ยนเป็นโลหะบัดกรีเชิงประกอบนาโน (Nano-composite solders) [9-16] อย่างไรก็ตามปัญหาที่สำคัญอย่างหนึ่ง ณ.ขณะนี้ ในการใช้อนุภาคนาโนในการผลิตโลหะบัดกรีเชิงประกอบ คือ การเติมอนุภาคนาโนลงไปในเรื่องโลหะบัดกรีจะทำให้โลหะบัดกรีเชิงประกอบที่ได้ มีคุณสมบัติต่างๆในการบัดกรีที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เช่น จุดหลอมเหลว ความสามารถในการเปียก (Wettability) และโครงสร้างจุลภาคของรอยบัดกรี โดยพบว่าการเติมอนุภาคนาโนลงไป ส่งผลเสียต่อโลหะบัดกรีเชิงประกอบนาโนที่ได้ คือ ทำให้มีจุดหลอมเหลวที่เพิ่มขึ้น และมีความสามารถในการเปียกที่ลดลง แต่มีผลดี คือ ทำให้เกิดชั้นสารประกอบเชิงโลหะ (Intermetallic compounds) ในรอยบัดกรีน้อยลง [17-25] อย่างไรก็ตามพบว่า การศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงในระยะยาวของชั้นสารประกอบเชิงโลหะในรอยบัดกรียังมีน้อยมาก

ในโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาอิทธิพลของอนุภาคนาโนที่มีต่อคุณสมบัติในการบัดกรีของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วแบบคริม SAC305 โดยใช้อนุภาคนาโน Mn-doped  $\text{TiO}_2$  และอินเดียม (Indium: In) โดยจะทำการศึกษาอิทธิพลของอนุภาคนาโนเหล่านี้ที่มีต่อจุดหลอมเหลว ความสามารถในการเปียก โครงสร้างจุลภาคของรอยบัดกรีหลังจากการบัดกรี และโครงสร้างจุลภาคของรอยบัดกรีในระยะยาวที่ได้จากการบ่มด้วยความร้อน (Thermal aging) สำหรับอนุภาคนาโน Mn-doped  $\text{TiO}_2$  เป็นอนุภาคนาโนชนิดใหม่ที่อาจจะใช้เป็นเฟสกระจายในโลหะบัดกรีได้ดี เพราะอนุภาคนาโน  $\text{TiO}_2$  เป็นอนุภาคนาโนชนิดหนึ่งที่ยนิยมนำมาเติมลงไปในโลหะบัดกรี เนื่องจากมีความเสถียร ไม่ทำปฏิกิริยากับโลหะพื้นฐานต่างๆของโลหะบัดกรี เช่น Sn, Ag และ Cu รวมทั้งสามารถยึดเกาะกับเนื้อโลหะบัดกรีได้ดี [20, 22-25] และการเติมอนุภาคนาโน  $\text{TiO}_2$  ด้วย Mn คาดว่าจะช่วยเพิ่มความสามารถในการเปียกบนแผ่นรองทองแดง (Copper substrate) ได้ เนื่องจาก Mn ปริมาณน้อยๆสามารถละลายในทองแดงได้ดี [26, 27] ในขณะที่การเติม In จะเป็นธาตุที่ช่วยลดจุดหลอมเหลวของโลหะบัดกรี และเพิ่มความสามารถในการเปียกของโลหะบัดกรีกับแผ่นรองทองแดงได้ [28-31] โดยผลจากงานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้พัฒนาโลหะบัดกรีชนิดใหม่ และสร้างองค์ความรู้พื้นฐานทางด้านโลหะวิทยาของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่ว

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาอิทธิพลของอนุภาคนาโน Mn-doped  $\text{TiO}_2$  และ In ที่มีต่อจุดหลอมเหลว และความสามารถในการเปียกบนแผ่นรองทองแดงของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วแบบคริม SAC305
- 2) เพื่อศึกษาอิทธิพลของอนุภาคนาโน Mn-doped  $\text{TiO}_2$  และ In ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของรอยบัดกรีของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วแบบคริม SAC305 กับแผ่นรองทองแดง ก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อน
- 3) เพื่อพัฒนาโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วเชิงประกอบนาโนแบบคริมชนิดใหม่ จากโลหะบัดกรีพื้นฐาน SAC305

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาอิทธิพลของอนุภาคนาโนที่มีต่อคุณสมบัติในการบัดกรีของโลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วแบบคริม SAC305 สำหรับการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้อนุภาคนาโน Mn-doped  $\text{TiO}_2$  และอินเดียม (Indium: In) และจะทำการศึกษาอิทธิพลของอนุภาคนาโนเหล่านี้ที่มีต่อจุดหลอมเหลว ความสามารถในการเปียกบนแผ่นรองทองแดง โครงสร้างจุลภาคของรอยบัดกรีหลังจากการบัดกรี

และโครงสร้างจุลภาคของรอยบัดกรีในระยะยาวที่ได้จากการบ่มด้วยความร้อน (Thermal aging) ทั้งนี้อนุภาคนาโน Mn-doped  $\text{TiO}_2$  ที่จะเติมลงในโลหะบัดกรีมีความเข้มข้นไม่เกิน 1.00 wt% เนื่องจากการสำรวจผลงานวิจัยที่ปรากฏมาก่อนพบว่าการเติมอนุภาคนาโนในความเข้มข้นมากกว่า 1.00 wt% จะไม่ช่วยทำให้ความหนาของชั้นสารประกอบเชิงโลหะที่รอยบัดกรีมีค่าลดลง [19, 20, 22-25] ความเข้มข้นของ Mn ที่ใช้ได้ป้อนภาคนาโน  $\text{TiO}_2$  ที่ใช้ในการศึกษานี้มีความเข้มข้น 1 wt% เนื่องจาก Mn สามารถละลายเข้ากับแผ่นรองทองแดงได้ดีที่ปริมาณไม่เกิน 1 wt% เท่านั้น [26, 27] สำหรับอนุภาค In ที่เติมลงไปจะใช้ความเข้มข้น 0.5 wt% เนื่องจาก In เป็นธาตุที่มีราคาสูง ในการศึกษาความสามารถในการเปียกของโลหะบัดกรีบนแผ่นรองทองแดง จะใช้วิธีการวัดค่าตัวประกอบการกระจาย (Spread factor) อัตราส่วนของการกระจาย (Spread ratio) และมุมสัมผัส (Contact angle) โดยจะใช้แผ่นรองที่ทำจากทองแดงที่มีความบริสุทธิ์ 99.99% วิธีการบัดกรีที่ใช้ในโครงการวิจัยนี้จะใช้การบัดกรีแบบ Reflow soldering และการบ่มรอยบัดกรีจะทำการบ่มที่อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 1, 10, 100 และ 1,000 ชั่วโมง ตามข้อเสนอแนะของ NIST สหรัฐอเมริกา [32]

#### 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

สำหรับในโครงการวิจัยนี้ จะใช้โลหะบัดกรีไร้สารตะกั่วแบบครีမ် SAC305 ที่มีจุดหลอมเหลวประมาณ 217 °C เป็นโลหะบัดกรีพื้นฐาน แล้วนำมาเติมอนุภาคนาโน Mn-doped  $\text{TiO}_2$  และ In เพื่อทำการศึกษาอิทธิพลของอนุภาคนาโน Mn-doped  $\text{TiO}_2$  และ In ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของจุดหลอมเหลว ความสามารถในการเปียก และโครงสร้างจุลภาคของรอยบัดกรี โดยในโครงการวิจัยนี้จะทำการเติมอนุภาคนาโนใน 2 ลักษณะ คือ เติม Mn-doped  $\text{TiO}_2$  เพียงชนิดเดียว หรือเติม Mn-doped  $\text{TiO}_2$  พร้อมกับ In ทั้งนี้ Mn-doped  $\text{TiO}_2$  ที่จะเติมลงในโลหะบัดกรีมีความเข้มข้นเพียง 0.05, 0.10, 0.50 หรือ 1.00 wt% เพราะจากการสำรวจผลงานวิจัยที่ปรากฏมาก่อนพบว่าการเติมอนุภาคนาโนในความเข้มข้นมากกว่า 1.00 wt% จะไม่ช่วยทำให้ความหนาของชั้นสารประกอบเชิงโลหะที่รอยบัดกรีมีค่าลดลง [19, 20, 22-25] โลหะบัดกรีที่มีส่วนผสมต่างๆ จะถูกกวนผสมด้วยวิธีทางกลให้อนุภาคนาโนกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในโลหะบัดกรี แล้วนำไปหาจุดหลอมเหลว (ในรูปของอุณหภูมิโซลิดัส และอุณหภูมิลิกวิดัส) โดยใช้ Differential scanning calorimeter (DSC) สำหรับการวัดความสามารถในการเปียกบนแผ่นรองทองแดง จะทำการบัดกรีโลหะบัดกรีแบบครีမ်บนแผ่นรองทองแดงความบริสุทธิ์ 99.99% ในเตาอบรีโฟลว์แบบตั้งโต๊ะ (Desktop reflow oven) และทำการวัดความสามารถในการเปียกในรูปของค่าตัวประกอบการกระจาย (Spread factor) อัตราส่วนของการกระจาย (Spread ratio) และมุมสัมผัส (Contact angle) ส่วนการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะบัดกรีทำโดยใช้ Optical microscope (OM), Scanning electron microscope (SEM), Energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence (XRF) และ X-ray diffractometer (XRD) ช่วยในการตรวจสอบ สำหรับการศึกษาคอนกรีตจุลภาคของรอยบัดกรีหลังจากการใช้งานในระยะยาว จะใช้การบ่มด้วยความร้อนเร่งการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาค โดยจะทำการบ่มที่อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 1, 10, 100 และ 1,000 ชั่วโมง ตามข้อเสนอแนะของ NIST สหรัฐอเมริกา [32] แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของ

โลหะบัดกรีทำโดยใช้ OM, SEM, EDS, XRF และ XRD อีกครั้งหนึ่ง โดยในการศึกษาครั้งนี้จะทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้งสำหรับโลหะบัดกรีแต่ละส่วนผสม

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ผลการวิจัยที่ได้จะสามารถนำไปจดสิทธิบัตรได้ และผลการวิจัยที่ได้คาดว่าจะสามารถตีพิมพ์เผยแพร่ได้ทั้งในการประชุมวิชาการ และวารสารวิชาการ ทั้งในระดับชาติและนานาชาติ รวมทั้งผลการวิจัยที่ได้จะเป็นองค์ความรู้ที่สำคัญทางด้านการผลิตโลหะบัดกรีแบบไร้สารตะกั่วและโลหะวิทยาของโลหะบัดกรีแบบไร้สารตะกั่ว และอุตสาหกรรมการผลิตโลหะบัดกรีสามารถนำผลการวิจัยนี้ไปใช้ประโยชน์ได้