

裸銅與被覆鎳/金之銅線經錫-5銀析鍍後之電解質遷移

林景崎*、林修任、蘇茂華、李勝隆

Electrolytic Migration of Sn-5Ag Coating on Cu and Cu/Ni/Au Substrates

J. C. Lin*, H. J. Lin, M. H. Su, S. L. Lee

摘 要

本文主要探討錫-5銀鍍層在裸銅與被覆鎳/金之銅線兩種基材之電解質遷移。分別在裸銅與被覆鎳/金之銅線的一對電極上析鍍錫-5銀鍍層，兩極浸泡在去離子水中施以5V直流偏壓，研究其電解質遷移機理，並研究熱處理(250°C 持溫5分鐘)對於遷移性的影響。

由陽極動態極化掃描分析，配合XPS在電極表面之分析，推測電解質遷移行為之機理。鍍有錫-5銀之裸銅的遷移行為包含銀、錫、銅。經過熱處理後，錫-5銀中的銀與錫形成 Ag_3Sn 之介金屬化合物，降低鍍層中的游離銀濃度，因此抗遷移有明顯改善。

鍍有錫-5銀之被覆鎳/金之銅線因為銅被鎳、金有效的覆蓋，遷移機制沒有銅的參與，只有銀、錫發生遷移。經熱處理後，錫-5銀同樣形成 Ag_3Sn 介金屬化合物，降低游離銀濃度，因此鍍有錫-5銀之被覆鎳/金之銅線經熱處理後有最佳的抗電解質遷移能力。

關鍵字：電解質遷移；陽極極化。

ABSTRACT

Electrolytic migration for a couple of conductors, made from bare copper and Ni/Au-deposited copper electroplated with a coat of Sn-5Ag (5 μ m in thickness) was investigated. The electrolytic migration was conducted in deionized water at a dc bias of 5V. the effect of heat treatment (at 250°C for 5 minutes) of the specimens on the electrolytic migration was also explored.

On the basis of electrochemical data resulted from potentiodynamic polarization and surface analysis through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), we proposed a mechanism for electrolytic migration. Different behaviors in electrolytic migration for various specimens are realized stemmed from this mechanism. In the system of bare copper coated with Sn-5Ag (denoting as C), silver, copper and tin are responsible for migration. Heat treatment of this system

(denoting as C-h) led to consumption of elemental silver and formation of inter-metallic compound Ag_3Sn that is less susceptible for migration. In the system of Ni/Au-deposited copper that is further coated with Sn-5Ag (denoting as G), only silver and tin are subject to migration since copper is covered and shielded by its Ni/Au-deposits. Heat treatment of this system (denoting as G-h) also transfers the elemental silver to Ag_3Sn , hence retards the migration. The resistance to electrolytic migration increases in the order: $C < G < C-h < G-h$.

Keywords: Electrolytic migration; Anodic polarization.

1. 前言

多年來電子構裝所用之錒錫以錒鉛合金錒料為主，但由於鉛的毒性會危害人類的健康，並污染環境，因此無鉛錒錫的發展為當前重要之研究課題。電子工業所需錒錫合金必須具備下列條件：合金之液相線溫度需介於 $100\sim 250^\circ\text{C}$ 之間，並且液態錒錫須對基板有良好的潤濕性。最近無鉛錒錫的研究顯示^[1-3]：目前最熱門錒錫材料以錒為基材，加入其他一或二種非鉛元素，以形成二元或三元無鉛合金錒錫為主。

張^[4]曾研究鍍金及鍍鎳/金之銅基板其抗電化學遷移性，結果顯示比裸銅基板為佳。本研究在銅與鍍有鎳/金之銅基板上以電鍍方式覆蓋一薄層錒-5銀合金，探討錒-5銀合金鍍層對於不同基板之電化學遷移性之差異，並以 250°C 持溫 300 秒之熱處理來模擬迴錒過程，分析錒-5銀錒錫在不同基材上之表面成分變化，研究其抗遷移性之差異。

2. 實驗

2.1 銅與銅/鎳/金線路製備

2.1.1 銅線路

試片以正感光性單面銅箔玻璃纖維（型號 06GS）之感光電路板（PCB, Printed Circuit Board）為基材，銅箔厚度約為 $35\ \mu\text{m}$ 。感光電路板以光罩定義圖案，經紫外光曝光 450 秒後，顯影劑顯示線路，再以氯化鐵（ FeCl_3 ）去除非線路部分銅箔，最後以酒

精去除光阻，以氮氣乾燥。

2.1.2 銅/鎳/金線路

以 2.1.1 方法製備基底銅線路，先後以定電流方式鍍上厚度為 $5\ \mu\text{m}$ 之鎳鍍層與厚度為 $0.5\ \mu\text{m}$ 之金鍍層。電路板定義圖案形式有兩種：圖 1(a) 作電解質遷移實驗使用；圖 1 (b) 作為陽極極化之探討。鎳之電鍍液組成如表 1 所示；電鍍金層分為兩步驟，首先以表 2 之電鍍液預鍍一薄層金，再以表 3 之電鍍液電鍍厚度為 $0.5\ \mu\text{m}$ 之金層。鎳與金鍍層厚度以 SEM (Hitachi S-570) 作剖面觀察驗證。

2.2 電鍍錒-5銀合金層

在定電流條件下，以合金電鍍方式分別在銅與銅/鎳/金線路上電鍍厚度為 $5\ \mu\text{m}$ 之錒-5銀合金層。電鍍液組成如表 4 所示。錒-5銀合金鍍層經溶解後以 ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析成分，鍍層的厚度以 SEM (Hitachi S-570) 作剖面觀察驗證。

2.3 熱處理條件

將準備好之試片放進 250°C 爐中 (NEY 160A)，持溫 5 分鐘，隨後置於室溫下自然冷卻。

2.4 電解質遷移實驗

為了比較錒-5銀鍍層對於銅與銅鎳金不同基材之電解質遷移現象，在一定的錒-5銀錒錫厚度 ($5\ \mu\text{m}$) 下，以恆電位/恆電流儀 (EG&G model 263A) 作為遷移實驗的電源供應器，將導線頂端銲接導線並與電源供應器上之正、負極相接，將試片水平固

定在實驗槽中如圖 2(a)，使其表面覆蓋一定高度(2mm)的去離子水薄膜，然後施以 5V 之相對電壓於兩平行線路之間，並連續量測其電流值大小，經過 3600 秒後以光學顯微鏡 (Olympus/Topcon BX60M) 觀察遷移現象，以 XPS(Thermo VG-Scientific, Sigma Probe) 分析陽極表面組成。本實驗所用之不同基材代號及其說明如表 5 所示。

2.5 動態陽極極化掃描

電極之陽極行為決定它們的電解遷移的趨勢。由於去離子水的電阻過大(18 MΩ)，電位降(IR drop)的影響，不利於陽極極化實驗之進行。若以 0.01M NaOH 取代去離子水進行遷移實驗，將可增加電導、且不會受干擾離子(如 Cl⁻)影響。

動態陽極極化研究之實驗裝置如圖 2(b)所示，以圖 1(b) 試片為工作電極，白金鈦網為陰極，標準甘汞電極(SCE)為參考電極。設定儀器，使陽極自電位 -1.2V(SCE) 向正方向掃描到 0.8VSCE，掃描速率為 1mV/s，所得之動態極化圖以電流密度之對數對電位的關係。

3. 結果

3.1 微結構

銅線上銀、金及錫 -5 銀鍍層厚度分析可由圖 3 SEM 剖面觀察得，銀、金、錫-5銀鍍層厚度分別為 5.0、0.5、5.0 μm。由 ICP 分析結果可知錫 -5 銀鍍層合金的組成為 95at% 錫和 5at% 銀。若電鍍電流控制在 80-90Am⁻²，此合金組成不會有所變化。

3.2 電解質遷移現象

圖 4 顯示兩平行導線在去離子水中施加 5V 直流偏壓，歷經 1 小時後，在光學顯微鏡下微觀察的結果。圖 4-(a) 為鍍錫 -5 銀之裸銅 (C)；4-(b) 為鍍錫 -5 銀之裸銅經熱處理 (C-h)；4-(c) 為鍍錫 -5 銀之銅 / 銀 / 金 (G)。4-(d) 為鍍錫 -5 銀之銅 / 銀 / 金經熱處理 (G-h)。其析出物之樹枝狀分佈密度大小

依序：C > G > C-h > G-h，顯然經熱處理後，抗遷移性有明顯改善，銅/銀/金導線在鍍錫-5銀且經熱處理 (G-h) 的系統抗遷移性最佳，電解質遷移並未發生。

3.3 遷移電流量測

3.3.1 未熱處理

圖 5 為未經熱處理試片之遷移實驗所量得的電流與時間曲線圖，裸銅 (C) 的抗遷移較差，在去離子水中施加 5V 偏壓，約 800 秒，開始自陰極生出樹枝狀結構物，經 1000 秒後，此生成物接觸到陽極，導致電流急遽上升，隨後電流在 50-250 μA 範圍呈波浪狀起伏；被覆銀/金之銅線(G)則抗遷移性較好，其遷移電流始終維持在 50 μA 以內。

3.3.2 經熱處理

圖 6 顯示經熱處理後兩種試片之抗遷移性皆有改善：裸銅線 (C-h) 遷移電流在 25-50 μA 間震盪，被覆銀/金之銅線 (G-h) 其遷移電流則維持在 25 μA 以下。比較圖 4、5 得知：裸銅線在熱處理後 (C-h) 比熱處理前 (C) 有較低之遷移電流，且其遷移電流延遲至 2600 秒後才出現。被覆之銅線亦有相同趨勢，但遷移電流更小。

4. 討論

4.1 陽極動態極化曲線分析

4.1.1 未熱處理

由圖 7 得知：在任何相同電位下，裸銅鍍錫 -5 銀系統 (C) 的腐蝕及陽極電流值較被覆銀/金系統者大。顯然，在相同電位下，C 系統較易溶解出金屬離子，此離子在電場中遷移至陰極還原生成樹枝狀物；反之，G 系統在電場中較為安定，在較長時間下遷移現象方出現。

4.1.2 經熱處理

圖 8 顯示：在任何相同電位下，被覆銀/金之銅線於鍍錫 -5 銀、再經熱處理 (G-h) 後，其腐蝕及陽

極電流值均較相同熱處理之裸銅系統 (C-h) 者為小。顯然 G-h 系統較安定而不易因陽極溶解而有遷移現象。比較圖 7、8，熱處理後試片之陽極電流均小於對應之熱處理前之試片。

4.2 XPS 表面分析

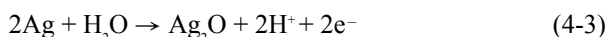
電極經遷移反應後，表面有生成物覆蓋，利用 XPS 表面分析，可推斷相關之陰陽極反應，進而了解遷移現象之反應基理。XPS 分析陰極表面，所有陰極表面均被含銅、銀為主及少量錫之混合金屬所覆蓋，而陽極之 XPS 分析則有相當差異，分別說明如下。

4.2.1 C、G 系統陽極之 XPS 表面分析

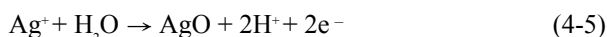
未經熱處理之試片 C、G 在遷移試驗後，其陽極進行 XPS 表面分析。分析結果顯示陽極覆蓋物均相同，茲以圖 9、10 為例說明。圖 9 顯示：陽極表面被 SnO 氧化物覆蓋；圖 10 顯示：陽極表面由 Ag₂O 及 Ag 混合物覆蓋。根據文獻^[5]的研究，錫 -5 銀中銀原子和水反應生成 Ag(OH)、錫原子反應生成 Sn(OH)₂、底材銅原子反應生成 Cu(OH)₂。比較表 6^[6] 中數據，Ag(OH) 在水中的溶解度比 Cu(OH)₂ 與 Sn(OH)₂ 大，因此溶液中銀離子濃度最高，最易產生遷移，其次為銅，錫較不容易。根據 Pourbiax^[7] 的研究，銀的相關反應方程式為：



$$E_{\text{SHE}}^{\circ} = 0.799 + 0.0591 \log(\text{Ag}^+) \quad (4-2)$$



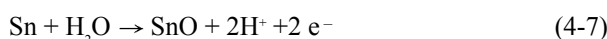
$$E_{\text{SHE}}^{\circ} = 1.173 - 0.0591 \text{pH} \quad (4-4)$$



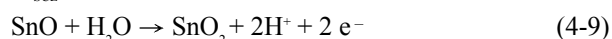
$$E_{\text{SHE}}^{\circ} = 1.772 - 0.1182 \text{pH} - 0.0591 \log(\text{Ag}^+) \quad (4-6)$$

由表 6 之 Ksp 值推算得 $\log(\text{Ag}^+) = -3.78$ ，代入 (4-2) 得 $E_{\text{SHE}}^{\circ} = 0.575\text{V}$ ($E_{\text{SHE}}^{\circ} = 0.334\text{V}$)，將 pH=12 代入式 (4-4) 得 $E_{\text{SHE}}^{\circ} = 0.464\text{V}$ ($E_{\text{SHE}}^{\circ} = 0.223\text{V}$) 與 (4-6) 得 $E_{\text{SHE}}^{\circ} = 0.577\text{V}$ ($E_{\text{SCE}}^{\circ} = 0.336\text{V}$)，由於彼此重疊，使得此二電流峰較不明顯。

由錫之相關電化學反應^[7] 得知，最主要的氧化反應為方程式 (4-7) ~ (4-10)：



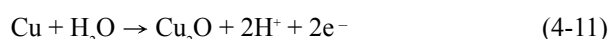
$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.104 - 0.0591\text{pH} \quad (4-8)$$



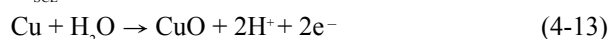
$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.108 - 0.0591\text{pH} \quad (4-10)$$

將 pH=12 分別代入式 (4-8)、(4-10) 得 $E_{\text{SHE}}^{\circ} = -0.814\text{V}$ ($E_{\text{SHE}}^{\circ} = -1.055\text{V}$) 與 $E_{\text{SHE}}^{\circ} = -0.818\text{V}$ ($E_{\text{SHE}}^{\circ} = -1.059\text{V}$)，由於互相合併而成較大電流峰。

銅的相關反應方程式^[7] 為：



$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = 0.471 - 0.0591 \text{pH} \quad (4-12)$$



$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = 0.570 - 0.0591 \text{pH} \quad (4-14)$$

將 pH=12 分別代入式 (4-12)、式 (4-14) 得 $E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.238\text{V}$ ($E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.4792\text{V}$) 與 $E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.139\text{V}$ ($E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.380\text{V}$)，由於互相合併而成較大電流峰。

4.2.2 經熱處理之 XPS 陽極表面分析

經過熱處理後之試片 C-h、G-h 在遷移試驗後，其陽極進行 XPS 表面分析，由圖 11 得知：陽極表面上的錫 -5 銀之錫氧化成四價的 SnO₂ 為主，參雜少量之二價氧化物 SnO。

另由圖 12 顯示：遷移後 C-h、G-h 試片的陽極表面主要由介金屬化合物 Ag₃Sn 及少量的氧化銀共同覆蓋。

熱處理使鍍層中的 Ag 與 Sn 形成較安定的 Ag₃Sn 介金屬化合物^[8]，另一方面由 Sn-Ag 合金相圖^[9] 及魏^[10] 的研究得知：錫 -5 銀鍍層在熱處理時 β- 錫和 ε (或 ζ) 合金 (Ag₃Sn) 達成平衡，導致鍍層中沒有多餘的游離銀可以進行溶解及氧化反應，導致方程式 (4-1) 到 (4-6) 的反應受到壓制。

4.2.3 比較 C、G 試片銅元素之 XPS 分析

圖 13 顯示：經遷移試驗後，在 C 試片之陽極表面上，可偵測到銅元素如圖 13(a)，錫 -5 銀並未完全有效覆蓋裸銅線；經過熱處理後之 XPS 陽極表面分析如圖 13(b) 所示，表面所含之銅元素大幅減少。

根據魏^[10] 的研究，錫經過熱處理後，錫易形成緻密的 SnO₂ 氧化物，具有保護性，能減少底材銅元素裸露，在 C-h 試片之陽極表面 XPS 分析，所偵

測銅的強度已大幅減少。錫-5銀在鍍鍍/金之銅線路系統中，底材的銅線路完全被鍍、金屬覆蓋，因而偵測不到銅元素。

5. 結論

1. 錫-5銀合金經熱處理生成 Ag_3Sn 介金屬化合物，降低游離之銀濃度，為主要抑制電解質遷移的主因。
2. 被覆鍍/金之銅線可以有效覆蓋銅導線，阻止銅參與電解質遷移。
3. 經熱處理後，錫-5銀合金表面形成具保護性的 SnO_2 ，有助於覆蓋銅導線，並減少遷移發生。

致謝

感謝行政院國家科學委員會對本研究計畫（計畫編號：NSC91-2216-E-008-011）經費上的提供及協助，在此特別感謝。

參考文獻

1. F. Zhang, Journal of Electronic Materials, 31 (2002) pp. 1256~1263.
2. S. K. Kang, Journal of Electronic Materials, 31 (2002) pp. 1292~1303.
3. S. T. Nurmi, Soldering & Surface Mount Technology, 14 (2002) pp. 35~39.
4. 張顯耀，「銅導線上鍍金或鍍/金對遷移性之影響及鍍金層對Sn-0.7Cu與In48-Sn錒料迴錒之接點強度影響」，國立中央大學機械工程研究所碩士論文（2002）。
5. G. Harsanyi, "A New Method for Comparing Migration Abilities of Conductor Systems Based on Conventional Electroanalytical Techniques", IEEE, Electronic Components and Technology Conference (2000) pp. 1666~1673.

6. J. A. Dean, in: "Lange's Handbook of Chemistry", McGraw-Hill, eleventh edition (1974) pp. 5-7~5-12.
7. M. Pourbaix, in: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford (1966) pp.384~392, pp.476~480.
8. S. K. Kang, Journal of Electronic Materials, 31 (2002) pp.1292~1303.
9. T. B. Massalski et al. (eds.), in: "Binary alloy phase diagram", Vol. 1-3, 2nd edn; ASM International, Materials Park, OH (1990).
10. 魏大華，「銅導線上鍍鍍或錫對遷移性之影響及鍍金之鍍/銅錒墊與Sn-3.5Ag BGA錒料迴錒之金脆研究」，國立中央大學機械工程研究所碩士論文（2001）。

收到日期：2003年7月10日

接受日期：2003年11月14日

表1. 鎳之電鍍液組成

Table 1. Compositions of Ni plating bath

Bath A	
Nickel sulfate, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250 kg/m^3
Nickel chloride, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 kg/m^3
Boric acid, H_3BO_3	35 kg/m^3
Sodium dodecyl sulfate, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	0.1 g kg/m^3

表2. 預鍍金之電鍍液組成

Table 2. Composition of Au pre-plating bath

Bath B	
Potassium gold cyanide, $\text{KAu}(\text{CN})_2$	1 kg/m^3
Potassium phosphate, KH_2PO_4	20 kg/m^3
Potassium cyanide, KCN	30 kg/m^3

表3. 金之電鍍液組成

Table 3. Composition of Au plating bath

Bath C	
Potassium gold cyanide, $\text{KAu}(\text{CN})_2$	8 kg/m^3
Potassium phosphate, KH_2PO_4	20 kg/m^3
Potassium cyanide, KCN	30 kg/m^3
Commercial brighteners	8 kg/m^3

表4. 錫-5銀合金之電鍍液

Table 4. Composition of Sn-5Ag plating bath

Bath D	
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	178.3 kg/m^3
KI	332 kg/m^3
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43.8 kg/m^3
AgI	1.2 kg/m^3

表5. 不同基材系統之代號及說明

Table 5. Codes of samples and illustrations

codes	illustration
C	Coating of Sn-5Ag ($5\mu\text{m}$) on the bare Cu conductor.
C-h	Coating of Sn-5Ag ($5\mu\text{m}$) on the bare Cu conductor post 250°C -heat treatment for 5 min.
G	Coating of Sn-5Ag ($5\mu\text{m}$) on the Cu/Ni($5\mu\text{m}$)/Au($0.5\mu\text{m}$) conductor.
G-h	Coating of Sn-5Ag ($5\mu\text{m}$) on the Cu/Ni($5\mu\text{m}$)/Au($0.5\mu\text{m}$) conductor post 250°C -heat treatment for 5 min.

表6. 氫氧化物溶解度表⁶⁾

Table 6. Solubility of hydroxide

Hydroxide	Ksp
AgOH	2.8×10^{-8}
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2.2×10^{-20}
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	1.4×10^{-28}

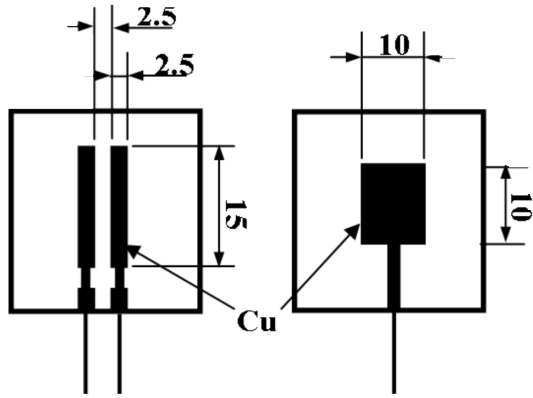


圖1. 試片圖樣 (單位: mm)

(a) 遷移實驗 (b) 陽極極化實驗

Fig.1 The patterns of sample for (a) electrolytic migration test and (b) potentiodynamic test.

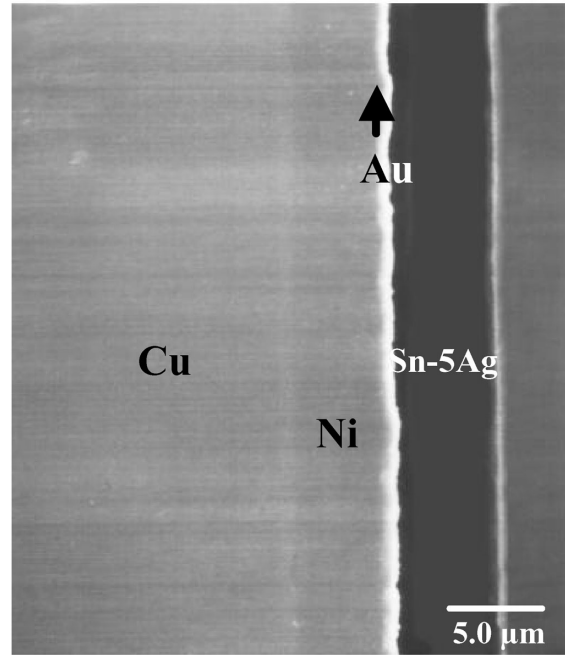


圖3. 鍍有錫 -5 銀之被覆銀 / 金之銅線剖面 SEM 觀察

Fig.3 The cross section microstructure of Sn-5Ag coating on Ni/Au coated Cu by SEM.

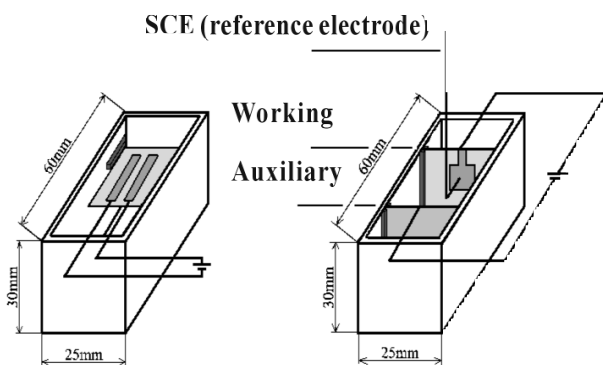
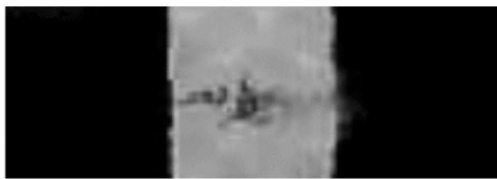


圖2. 實驗裝置 (a) 遷移實驗 (b) 動態陽極極化實驗

Fig.2 Experimental device for (a) electrolytic migration test and (b) potentiodynamic test.



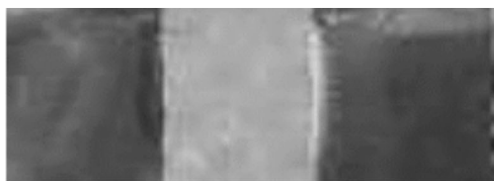
(a) C



(b) C-h



(c) G



(d) G-h

2.5mm

圖4. 在去離子水中 5V 偏壓下 1 小時之遷移形貌觀察，鍍錫 -5 銀之 (a) 裸銅 (b) 裸銅 250°C熱處理 (c) 銅 / 鎳 / 金 (d) 銅 / 鎳 / 金 250°C 熱處理

Fig.4 The morphologies of electrolytic migration tested specimens : (a) C (b) C-h (c) G and (d) G-h.

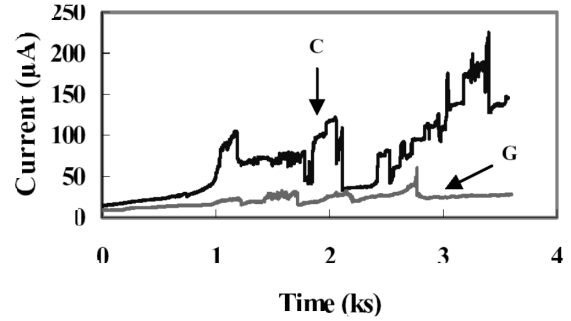


圖5. 試片 C 與 G 的遷移電流曲線

Fig.5 Migration current curves of sample C and sample G.

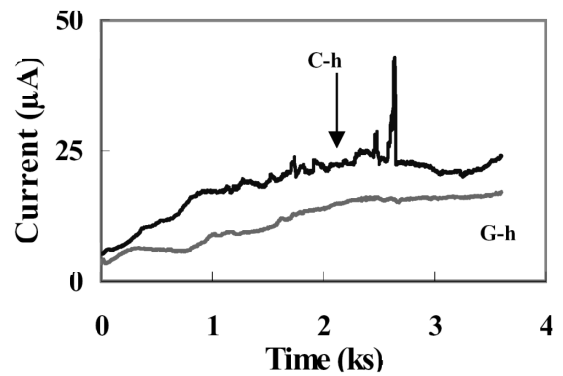


圖6. 試片 C-h 與 G-h 之遷移電流曲線

Fig.6 Migration current curves of sample C-h and sample G-h.

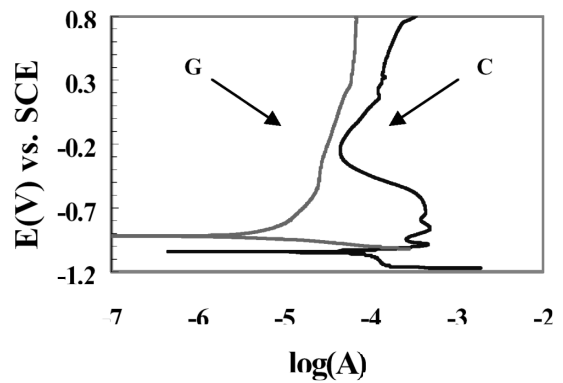


圖7. 試片 C 與 G 之動態陽極極化曲線

Fig.7 Potentiodynamic curves of sample C and sample G.

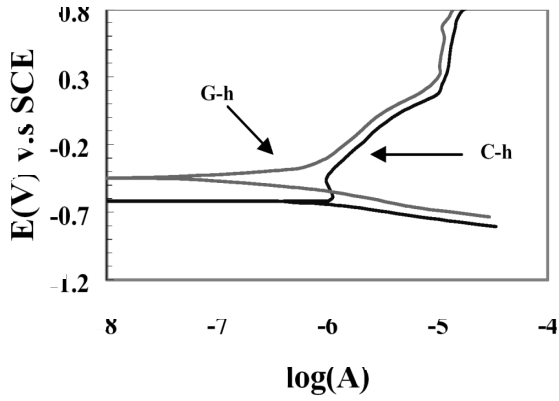


圖8. 試片 C-h 與 G-h 之動態陽極極化曲線
Fig.8 Potentiodynamic curves of sample C-h and sample G-h.

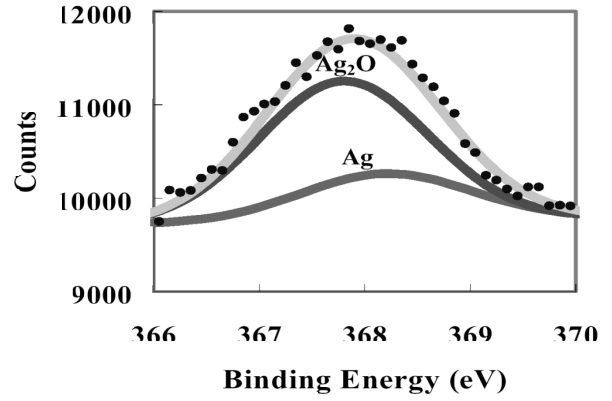


圖10. C 試片經遷移試驗後陽極面銀元素之 XPS 表面分析
Fig.10 Ag XPS data of sample C at anode after electrolytic migration test.

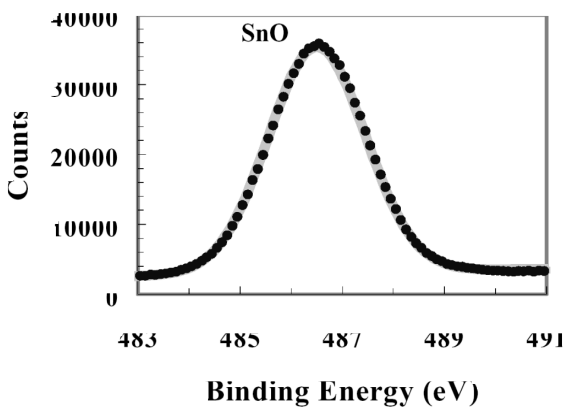


圖9. C 試片經遷移試驗後陽極面錫元素之 XPS 表面分析
Fig.9 Sn XPS data of sample C at anode after electrolytic migration test.

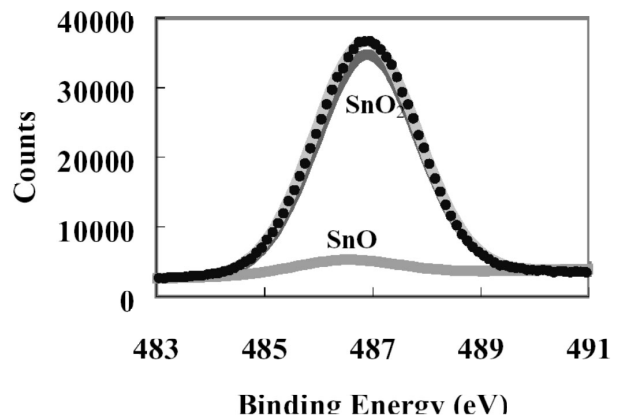


圖11. 經遷移試驗後 C-h 試片陽極面之錫元素 XPS 表面分析
Fig.11 Sn XPS data of sample C-h at anode after electrolytic migration test.

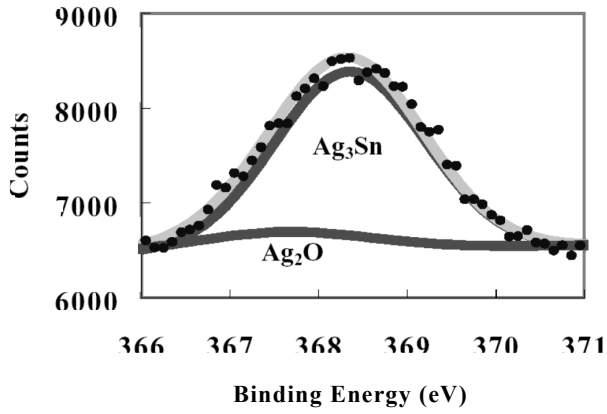


圖12. G-h 試片經遷移試驗後陽極面銀元素之 XPS 表面分析

Fig.12 Ag XPS data of sample G-h at anode after electrolytic migration test.

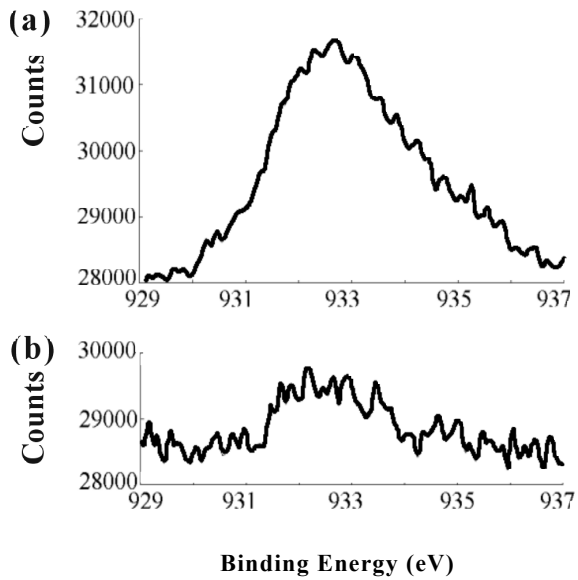


圖13. (a) C (b) C-h 經遷移試驗後陽極面銅元素之 XPS 表面分析

Fig.13 Cu XPS data of (a) sample C and (b) sample C-h at anode after electrolytic migration test.