

## 銅與銅 / 鎳 / 金導體上錫銀遷移性之比較

林景崎\*、林修任、蘇茂華、李勝隆

### Comparison of Electrolytic Migration for Solders Coated on Cu and Cu / Ni / Au Conductors

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

#### 摘 要

分別在銅與銅/鎳/金兩種導體上電鍍上相同厚度之錫銀、錫鉛合金，施以熱處理（模擬迴錫過程），接著放入去離子水中進行 5V 偏壓之電解質遷移試驗，藉以比較兩種錫銀在銅與銅/鎳/金基材上之抗遷移行為。結果顯示，抗電解質遷移性最佳的是在銅 / 鎳 / 金導體上鍍有錫銀鉛料，其次是在銅導體上鍍錫銀鉛料，第三為在銅導體上鍍錫鉛鉛料，最差的為在銅/鎳/金導體上鍍錫鉛鉛料。

以 XPS 對兩電極表面生成物表面分析可促進對上述各系統抗遷移性差異之瞭解，當電解質遷移反應進行時，陽極表面因溶解氧化生成金屬氧化物或氫氧化物覆蓋其表面，這些陽極覆蓋物之成分、性質、反應活度乃主宰此系統遷移反應激烈與否之主要因素。

關鍵詞：電解質遷移；錫銀鉛料；錫鉛鉛料；銅導體；銅 / 鎳 / 金導體。

#### ABSTRACT

Specimens were prepared by electroplating Sn-5Ag and Sn-37Pb ( $5 \mu$  min thickness) on a couple of electrodes made of Cu (Cu) and Ni/Au deposited Cu (Cu / Ni / Au) conductors. They were heat-treated at 250°C for 300 s, cooled in the atmosphere, and immersed in the de-ionized water at a dc voltage bias of 5V to examine the electrolytic migration. The behavior of electrolytic migration for the alloys coated on different conductors was compared. The resistance to electrolytic migration for the systems decreases in the order Cu/Ni/Au coated with Sn-5Ag ( Sn-5Ag(a) ) > Cu coated with Sn-5Ag ( Sn-5Ag(c) ) > Cu / Ni / Au coated with Sn-37Pb ( Sn-37Pb (a) ) > Cu coated with Sn-37Pb ( Sn-37Pb(c) ).

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis on the anode after migration test was helpful in elucidation of electrolytic migration for various systems. Metal hydroxide and oxide were produced and coated on the anode surface of the electrode couple in each system. The

solubility product was quite different for the hydroxide and oxide. The hydroxide and oxide with lower solubility product exhibit resistance to electrolytic migration.

Keywords: Electrolytic migration; Sn-Ag solder; Sn-Pb solder; Cu-conductors; Cu / Ni / Au-conductors.

## 1. 前言

在電子構裝領域中，可靠度為相當重要之問題，關係到產品壽命長短，功能表現等；舉凡構裝體材料之特性、使用環境（如溫度、溼度）都會影響到構裝體的可靠度<sup>[1]</sup>；當封裝不佳而滲進水氣時，容易誘發金屬之氧化還原反應，此時陽極溶解成金屬離子進入水中，此離子受陰極之吸引遷移到陰極表面，進行還原反應，生成樹枝狀金屬堆積（見圖1），此現象稱為電解質遷移<sup>[2]</sup>；陰極上堆積成之樹枝狀結構隨時間增加而增長，終於接觸到陽極，造成兩極間的短路，損壞了此電子元件。

近代電子產品為順應輕薄短小與增強功率之需求，晶片構裝體積縮小與 I/O 腳數增多為電子構裝不可避免之趨勢，此時，電極之間距減小且偏壓增大，更易引起電解質遷移反應而使破壞電子元件<sup>[3]</sup>，因此電子元件之電解質遷移研究越顯重要。

BGA (Ball grid array) 為目前熱門之電子構裝技術，在 BGA 封裝技術中，與錫球直接接觸部份包含 BGA 本身的金屬層與印刷電路板上與 BGA 對應之金屬錫墊層，（如圖 2）所示。一般錫墊其材質以銅最為普通，亦有在銅的表面相繼鍍上鎳層阻止電遷移增加錫墊與錫球間之潤濕性<sup>[4]</sup>。

由鉛的毒性造成全球環境保護的衝擊，原先電子錫接常用的錫鉛錫料，將逐漸被無鉛錫料所取代，目前較具取代潛力的二元錫料有：Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Zn 等合金。本研究中將以銅，與銅/鎳/金兩種基材做為錫墊，利用電鍍方式控制固定厚度鍍著上傳統的 Sn-37Pb 及最具潛力的 Sn-5Ag 錫料探討其抗電解質遷移性的差異，此為 Sn-5Ag 錫料發展尚未被討論之議題。

## 2. 實驗

### 2.1 基材試片製備

#### 2.1.1 銅墊基材

正型感光電路板 (KINSTEN, 06GS) 為一玻璃纖維基板，上有一厚度為  $35 \mu\text{m}$  之銅層與正型感光光阻覆蓋，經過曝光、顯影、蝕刻等步驟後之電路板，以酒精將光阻去除，即可得銅導體線路。

#### 2.1.2 銅上鍍鎳/金之錫墊基材

以恆電位/恆電流儀 (EG&G Model 263) 在去光阻試片上進行定電流鍍鎳，鍍層厚度由電鍍時間所控制，續以定電流方式進行預鍍金與鍍金步驟，即可得可銅 / 鎳 / 金基材。在本研究中鎳層厚度固定為  $5 \mu\text{m}$ ，金層厚度則固定為  $0.5 \mu\text{m}$ 。

### 2.2 Sn-37Pb、Sn-5Ag 兩種錫料之鍍著

在上述所得銅墊或是銅上鍍鎳 / 金之錫墊基材分別鍍上固定成份，固定厚度之 Sn-5Ag 及 Sn-37Pb 兩種的錫料。為了確定錫料合金成份的穩定，此步驟特別改以定電位方式進行電鍍，Sn-5Ag 電鍍條件適當控制<sup>[5]</sup>，Sn-37Pb 錫料電鍍條件由合程實業公司所提供。為確認鍍層之成份與厚度，電鍍錫料層分別以 ICP (Inductively Coupled Plasma, JOBIN YVON EMISSION, JY24) 與 SEM (Scanning electron microscopy, HITACHI, S-800) 分析檢驗，錫錫經 ICP 分析後確認成份為 Sn-5Ag、Sn-37Pb，電鍍時間控制在使錫錫層厚為  $5 \mu\text{m}$  之條件（SEM 側面觀察估計厚度）。

### 2.3 熱處理

首先開啟可程式溫控爐 ( NEY 160A )，以每分鐘上升 30°C 的升溫速度加熱到達 250°C，試片完成上述銲料電鍍過程後，放入 250°C 爐中維持恆溫 5 分鐘，打開爐門，迅速取出試片在空氣中冷卻至室溫，熱處理過程添加助銲劑 ( SOLDERITE TF-22 ) 以模擬銲錫迴銲過程。經上述一連串步驟後，試片即可進行以下試驗。

## 2.4 電解質遷移試驗

依圖 3 樣式製成的試片水平固定在實驗槽中 ( 如圖 4 所示)。加入去離子水 ( resistivity =18.3M  $\Omega$ )，使試片表面覆蓋約 1mm 高度的水溶液膜，兩平行線路間施加 5V 偏壓 ( 使用恆電位儀)，量測兩極間電流數值，並以數位相機 ( Fuji, F401 ) 拍照紀錄遷移現象。

## 2.5 遷移反應前後之儀器分析

以 X-ray 繞射儀 ( SIEMENS, X-RAY DUFFRACTOMETER D-500 ) 分析試片之晶体結構所得圖譜利用以 JCPDS 資料庫進行比對以辨識其晶体結構; 各銲料系統在電解質遷移試驗後，陽極表面膜則利用 XPS ( X-ray photoelectron spectroscopy, Sigma Probe) 做表面膜化學成份分析。

## 3. 結果

### 3.1 藉由 SEM 觀察銲錫厚度

經由 SEM 觀察試片橫斷面，推估電鍍後不同銲錫的厚度。由圖 5(a) 與 5(b) ( 放大倍率 1000 倍) 分別得知，Sn-5Ag 電鍍 750 秒，Sn-37Pb 電鍍 300 秒皆可得到約為 5  $\mu$ m 厚之鍍層，經由 SEM 厚度推估觀察可得到鍍層厚度與電鍍時間之關係。

### 3.2 各系統反應前 X-ray 繞射分析

圖 6(a) 為 Sn-5Ag 銲料在銅與銅 / 鎳 / 金導體鍍上 Sn-5Ag 之 XRD 繞射圖譜比較。結果顯示: 以銅導體為基材之試片，繞射峰以 Sn、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 為主，並有

Cu (200) 與 Ag<sub>3</sub>Sn (211) 繞射峰的出現，而以銅 / 鎳 / 金導體為基材之試片繞射峰主要以 Sn、AuSn<sub>4</sub>、Au<sub>3</sub>Sn 為主，以及 Ag<sub>3</sub>Sn (211)。圖 6 (b) 為銅與銅 / 鎳 / 金導體上 Sn-37Pb 之 XRD 繞射圖譜比較。結果顯示，以銅導體為基材之試片繞射峰以 Pb、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 為主，並有 Cu (200) 繞射峰的出現，而以銅 / 鎳 / 金導體為基材之試片繞射峰主要以 Pb、AuSn<sub>4</sub> 為主。

由 X-ray 分析，Sn-5Ag 銲料中之 Ag 會與 Sn 生成 Ag<sub>3</sub>Sn；Sn-37Pb 銲料中之 Pb 並不與錫或銅等其他元素合成介金屬化合物，仍維持此活潑狀態鉛原子之存在。以銅/鎳/金為底材的系統中，由於金與鎳對於基底有良好的覆蓋能力，因此無法偵測到 Cu 的繞射峰，相對地，以銅為底材的系統，皆可偵測到 Cu (200) 的繞射峰。

## 3.3 遷移電流量測

### 3.3.1 以銅導體為基材

圖 7(a) 為銅墊鍍上 Sn-5Ag 與 Sn-37Pb 之銅導體在去離子水中 5V 偏壓下所取得之遷移電流對時間關係式，結果顯示，在一小時 ( 3600 秒) 實驗中，表層析鍍 Sn-37Pb 之銅銲墊其遷移電流值比銅銲墊上析鍍 Sn-5Ag 在更短時間內上升，顯示此 Sn-37Pb 銲料較 Sn-5Ag 容易在 Cu 銲墊上發生。

### 3.3.2 以銅鍍鎳 / 金為銲墊基材

圖 7(b) 為表層鍍上 Sn-5Ag 與 Sn-37Pb 之銅 / 鎳 / 金導體在去離子水中施加 5V 偏壓下所得到之遷移電流對時間曲線圖，結果顯示，在短時間內，析鍍有 Sn-37Pb 之銅上鍍鎳/金銲墊其遷移電流值急速上升，比較圖 7(a) 與 (b) 顯示 Sn-37Pb 銲料在 Cu / Ni / Au 銲墊上比在 Cu 銲墊上大得多; 但相較之下 Sn-5Ag 銲料在銅 / 鎳 / 金銲墊上幾乎量不到遷移電流，顯然顯示在銅 / 鎳 / 銲墊上的 Sn-37Pb 銲料比 Sn-5Ag 銲料更易因電解質遷移而損壞。

由圖 7 綜合比較，以電流值大小及其上升之快慢來評估各系統對抗電解質遷移之優劣，結果顯示，抗電解質遷移性最佳的是在銅/鎳/金導體上鍍有錫銀銲料，其次是在銅導體上鍍錫銀銲料，第三為

在銅導體上鍍錫鉛鋅料，最差的為在銅 / 鎳 / 金導體上鍍錫鉛鋅料。

### 3.4 陰極析出物觀測

圖 8 顯示各測試系統之試片，在去離子水中施加偏壓5V經歷一小時後，陰陽兩極間析出物分佈之數位相機觀察結果。有些樹枝狀物自陰極析出逐漸向陽極方向生長甚至有些接觸到陽極，比較兩極間所生成樹枝狀物，其分佈密度由大而小依序為：在銅/鎳/金鍍層上析出 Sn-37Pb > 在銅鍍層上析出 Sn-37Pb > 在銅鍍層上析出 Sn-5Ag > 在銅 / 鎳 / 金鍍層上析出 Sn-5Ag。值得注意的是，在銅 / 鎳 / 金鍍層上析出 Sn-5Ag 鋅料之系統在實驗時間內，兩極並未有析出物生成。另一方面遷移電流上升最快的是在 Cu / Ni / Au 鍍層上析出 Sn-37Pb，其析出物密集且細小。

### 3.5 XPS 表面氧化物成份分析

一般對於電解質遷移反應的瞭解顯示，陽極表面金屬原子固氧化溶解進入水溶液中，水溶液中的金屬離子遷移到陰極附近還原生成樹枝狀生成物，為了解析鍍不同鋅料及不同基材造成遷移行為差異，有必要以 XPS 來分析陽極。以下分別針對各系統陽極表面之 XPS 分析之結果。

#### 3.5.1 在銅鍍層上 Sn-5Ag 系統

圖 9 為銅鍍層上 Sn-5Ag 鋅料系統在經過電解質遷移試驗後，陽極表面錫與銀元素之分析圖，由圖顯示：陽極表面幾乎全為錫的氧化物與少量銀化合物（經由 XRD 分析結果，根據 binding energy 資料 (6) 推測 Alloy 為  $Ag_3Sn$ ），由錫氧化物 ( $SnO_2$  為主  $SnO$  為輔，對底材銅的覆蓋性極佳，卻仍發現銅之訊號 (圖 11)，但銅訊號不明顯，因此無法判別其氧化物之氧化價數。

#### 3.5.2 在銅 / 鎳 / 金鍍層上之 Sn-5Ag 系統

圖 10 經由 XPS 分析此系統之陽極表面覆蓋物依然為  $SnO_2$ 、 $SnO$ 、 $Ag$ 、 $Ag_3Sn$  等成份所組成，無法偵測到任何銅化合物的存在。

#### 3.5.3 在銅鍍層上之 Sn-37Pb 系統

根據圖 11 經由 XPS 分析此系統之陽極表面覆蓋物除了  $SnO_2$ 、 $SnO$  外，亦有  $PbO_2$ 、 $Pb_3O_4$  與高溶解度之  $Pb(OH)_2$ ，與微量銅元素。

#### 3.5.4 在銅 / 鎳 / 金鍍層上之 Sn-37Pb 系統

圖 12 經由 XPS 分析此系統之表面除了  $SnO_2$ 、 $SnO$  外，亦有  $PbO_2$ 、 $PbO$  與高溶解度之  $Pb(OH)_2$ ，而在這個系統當中亦無法偵測到任何銅化合物的存在。所有 XPS 化合物 BE 值見參考文獻<sup>[6]</sup>。

## 4. 討論

### 4.1 生成物溶解度與遷移性之關係

Gabor<sup>[7]</sup> 的研究中提到錫、銅、銀與鉛四種金屬之氫氧化物溶解度大小依序為： $Ag(OH) > Pb(OH)_2 > Cu(OH)_2 > Sn(OH)_2$ ，溶解度愈大，金屬氧化物愈容易溶於水中形成金屬離子而發生遷移現象，因此影響遷移能力大小依序為  $Ag > Pb > Cu > Sn$ 。在本研究中，由於 Sn-5Ag 鋅錫中的銀含量較少，且在迴鍍後鋅錫中會形成  $Ag_3Sn$  介金屬化合物，相對地，Sn-37Pb 鋅錫中的鉛含量較高，迴鍍後 Sn-37Pb 鋅錫中的鉛影響不大，因此 Sn-37Pb 系統的遷移性大於 Sn-5Ag 系統。

### 4.2 鋅錫與遷移性之關係

本實驗所選用的鋅錫為 Sn-5Ag 與 Sn-37Pb，由 X-ray 繞射分析與 XPS 結果顯示，Sn-5Ag 經熱處理後，銀與錫原子形成較安定的  $Ag_3Sn$ ，降低 Sn-5Ag 中的游離銀含量；相對的 Sn-37Pb 經熱處理後，鉛依然為活潑之鉛原子，且鉛易形成  $Pb(OH)_2$ ，因此 Sn-37Pb 鋅錫本身遷移大於 Sn-5Ag 鋅錫，所以不論是在銅基材上或是在銅/鎳/金基材上，Sn-37Pb 系統的陰極析出物密度皆遠大於 Sn-5Ag 系統。

### 4.3 基材與電解質遷移性質之關係

本研究選用銅與銅/鎳/金兩種基材，由 X-ray 繞射分析與 XPS 結果顯示，以銅/鎳/金為基材的系

統，表面並無銅元素或是銅化合物的出現，而在以銅為底材的系統中，表面有少量的銅元素或銅的化合物。顯然地，鎳/金層能有效地覆蓋銅基材，使得銅不會參與電解質遷移機制，由 Gabor<sup>[8]</sup> 的研究得知，銅有相當高的遷移特性，因此銅基材的遷移性大於銅 / 鎳 / 金基材，所以 Sn-5Ag 在 Cu 上之遷移性大於 Sn-5Ag 在 Cu / Ni / Au 上。

在 Sn-37Pb 系統中，其遷移性 Sn-37Pb 在 Cu / Ni / Au 上大於 Sn-37Pb 在 Cu 上，可能原因推測，Cu 對於鉍錫之潤濕性較差，因此鉍錫經過迴鉍後在表面形成球狀，使得表面積減少，降低金屬溶解於去離子水的機率，而 Au 對於鉍錫之潤濕性較佳，鉍錫在基材上均勻分布，接觸溶液的面積較多，因此 Sn-37Pb 在 Cu / Ni / Au 底材上的遷移性較高。

## 5. 結論

1. 陽極表面狀態為影響電解質遷移主要因素，陽極表面含有多少高溶解度之物質，為決定電解質遷移反應激烈與否之重要因素。
2. 經熱處理後，Sn-5Ag 鉍料中銀與錫原子轉換成較為安定之 Ag<sub>3</sub>Sn 這是錫銀焊料比錫鉛抗遷移性更佳的主因。
3. 銅會參與遷移機制，而銅 / 鎳 / 金基材的鎳 / 金層對於底材有良好的保護性，可以防止銅的溶出。
4. Sn-37Pb 鉍錫曝露於溶液中的表面積對於遷移性影響甚大，表面積愈大遷移性愈高。
5. 在本研究中，為了避免電解質遷移所造成的破壞，以銅 / 鎳 / 金導體為基材，Sn-5Ag 為鉍料為最佳之選擇。

## 參考文獻

1. S. T. Nurmi, Soldering & Surface Mount Technology, 14 (2002) pp. 35~39.
2. S. J. Krumbein, IEEE Transactions on Components,

Hybrids, and Manufacturing Technology, 11 (1988) pp. 5~14.

3. G. Harsanyi, "Review of the Reliability of Advanced Component Packaging Technologies", Proceedings - Electronic Components and Technology Conference (2000) pp. 1605~1609.
4. H. D. Blair, "Inter-metallic Compound growth on Ni, Ni/Au, and Pd/Ni Substrates with Sn/Pb, Sn/Ag, and Sn solder", Proceedings - Electronic Components and Technology Conference (1998) pp. 259~267.
5. S. Arai, Materials Transactions, JIM, 39 (1998) pp. 439~455.
6. F. M. Jonh, in: "Handbook of XPS", Physical Electronic INC. Minnesota USA (1995) pp. 87~127.
7. G. Harsanyi, "A New Method for Comparing Migration Abilities of Conductor Systems Based on Conventional Electro-analytical Techniques", Proceedings - Electronic Components and Technology Conference (2000) pp. 1666~1673.
8. G. Harsanyi, "Electrochemical processes resulting in migrated short failures in microcircuits", IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology Part A, 18 (1995) pp. 602~610.

收到日期：2003 年 7 月 10 日

接受日期：2003 年 11 月 14 日

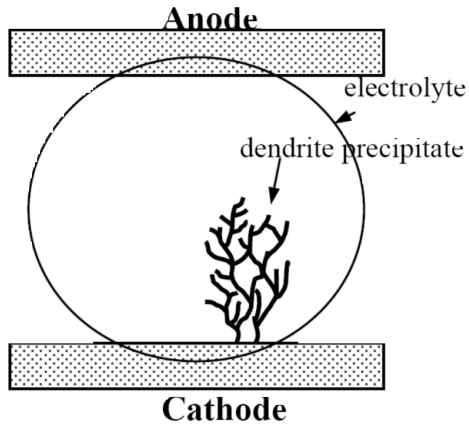


圖1. 電解質遷移示意圖  
Fig.1 Schematic representation of the electrolytic migration.

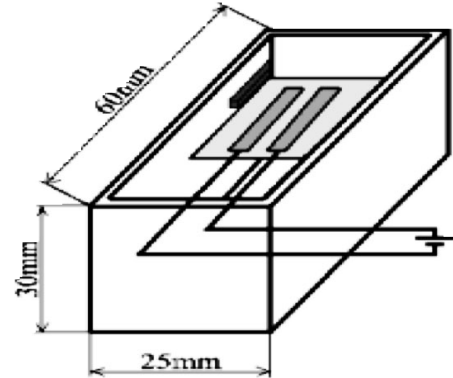


圖4. 遷移試驗裝置  
Fig.4 The apparatus for migration test.

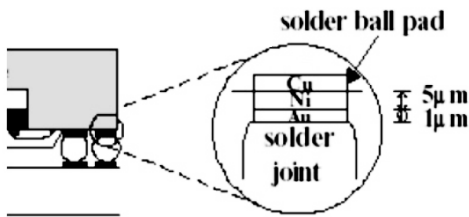


圖2. 銲球接點示意圖  
Fig.2 Sketch of a solder joint.

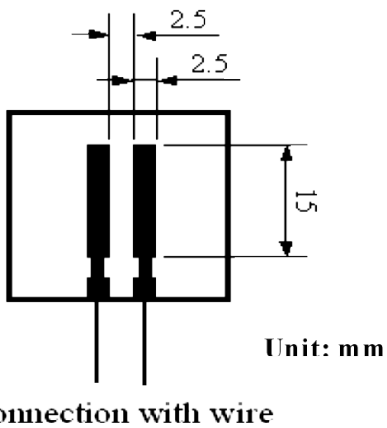


圖3. 遷移試驗用之線路圖案  
Fig.3 The pattern of the specimen for migration test.

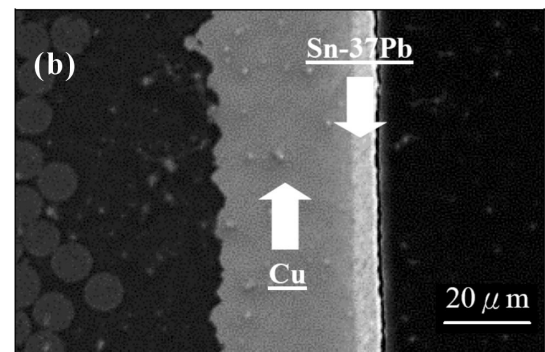
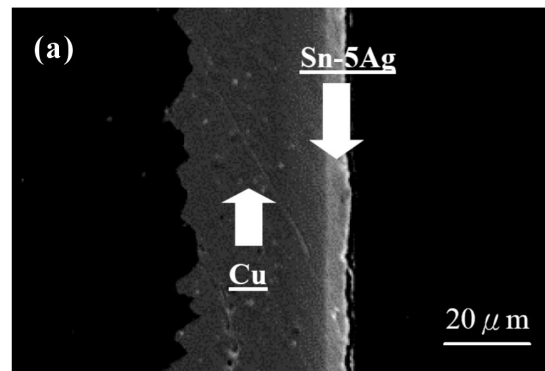


圖5. 在銅基材上之 SEM 剖面圖 (a) 錫銀銲錫 (b) 錫鉛銲錫  
Fig.5 The SEM morphologies for the cross section of (a) Sn-5Ag and (b) Sn-37Pb on Cu substrate

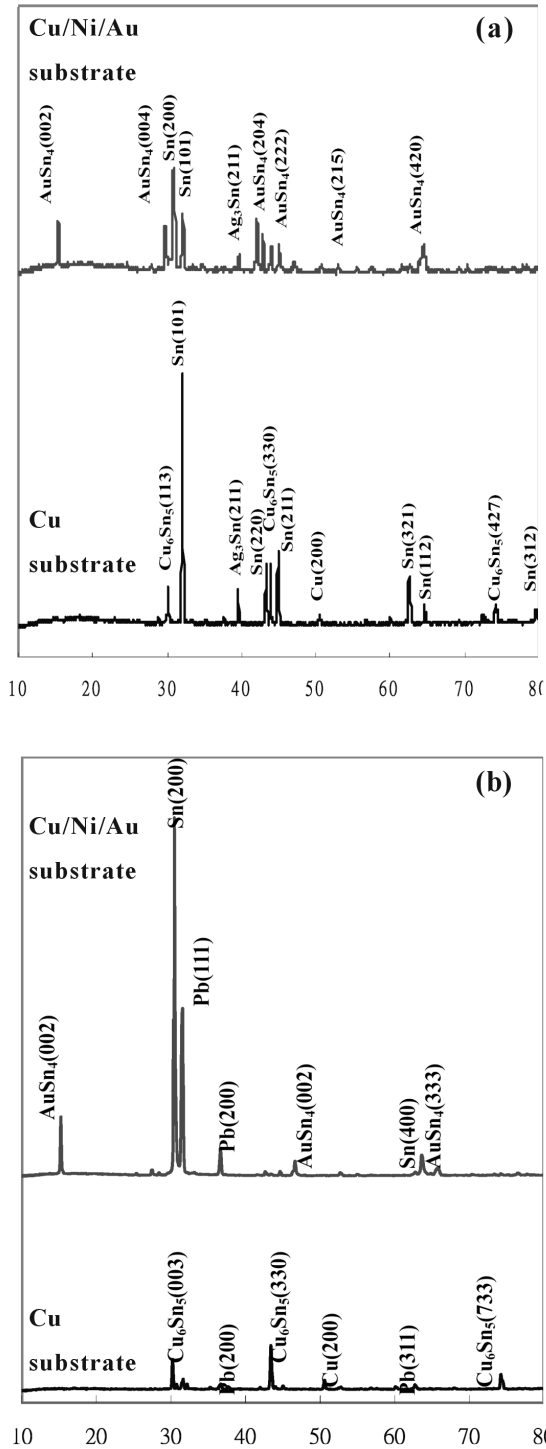


圖6. (a) Sn-5Ag (b) Sn-37Pb 鉈錫在 Cu 與 Cu / Ni / Au 基材上之 XRD 繞射分析  
 Fig.6 XRD patterns of (a) Sn-5Ag (b) Sn-37Pb on Cu and Cu / Ni / Au substrates.

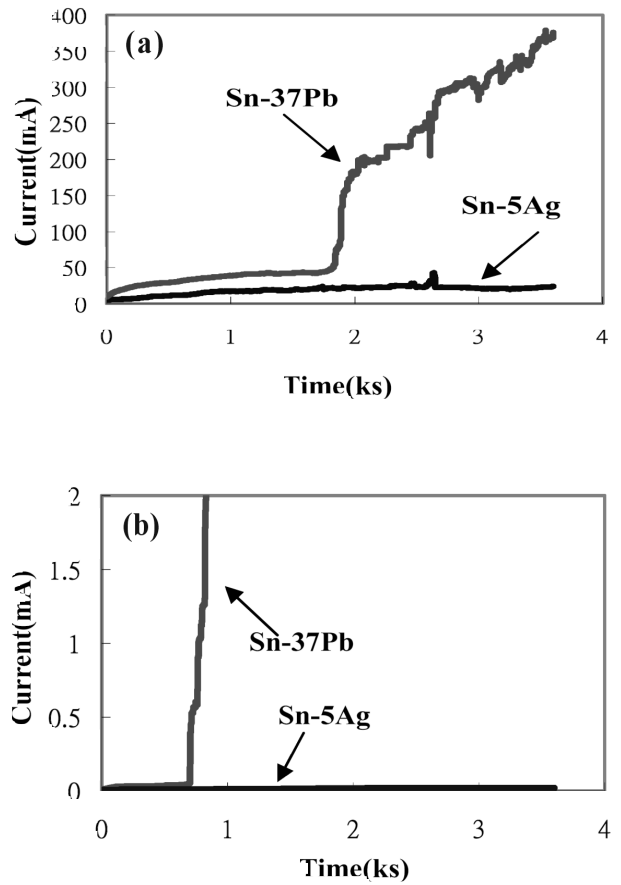
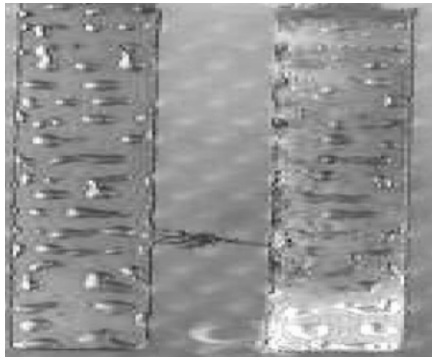
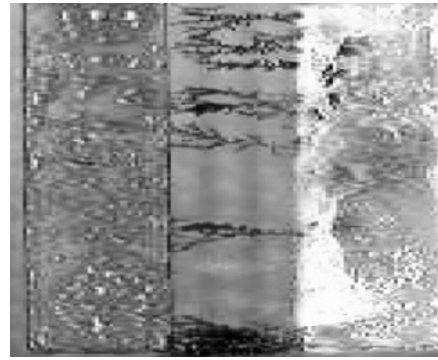


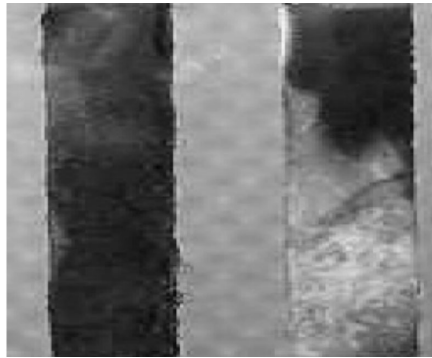
圖7. 在去離子水中施加 5V 電壓下短路電對時間關係圖：(a) 以銅為基材 (b) 以銅 / 鎳 / 金為基材  
 Fig.7 Migration current as a function of time at 5V bias in DI water for the solder on (a) Cu-substrate (b) Cu-substrate coated with Ni / Au.



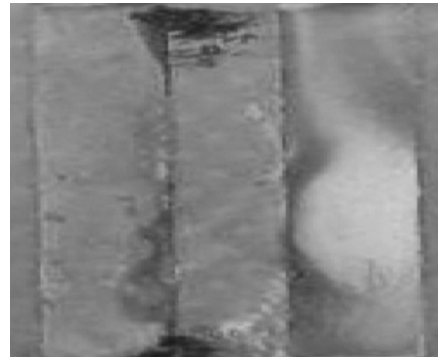
(I)



(III)



(II)

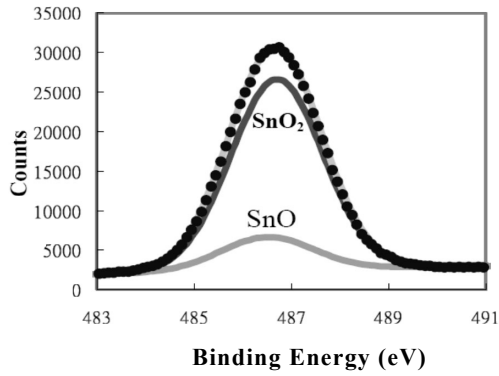


(IV)

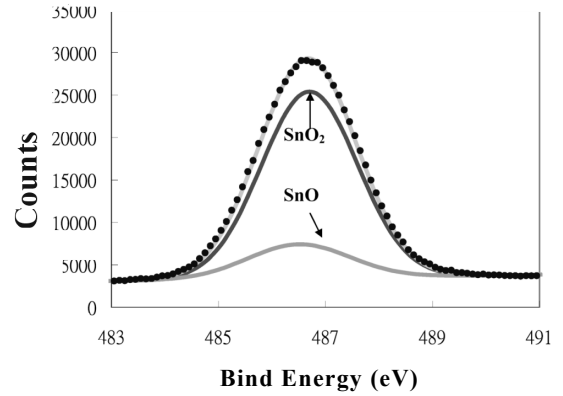
圖8. 試片經遷移試驗後之觀察 (I) Sn-5Ag 在 Cu 基材上, (II) Sn-5Ag 在 Cu / Ni / Au 基材上, (III) Sn-37Pb 在 Cu 基材上, (IV) Sn-37Pb 在 Cu / Ni / Au 基材上 (在去離子水中施以 5V 偏壓 3600 秒)。

Fig.8 The morphologies post the test of electrolytic migration for the specimens of (I)Sn-5Ag coating on Cu (II)Sn-5Ag coating on Cu/Ni/Au (III)Sn-37Pb coating on Cu (IV)Sn-37Pb coating on Cu / Ni / Au ( at 5V bias in DI water for 3600 s.)

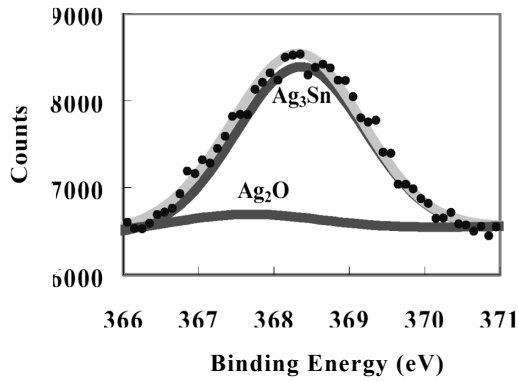




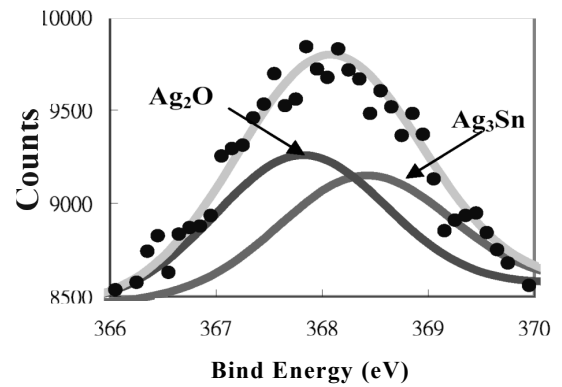
(a)



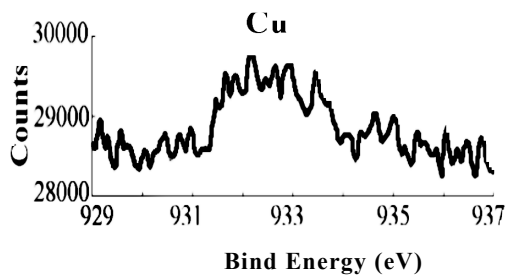
(a)



(b)



(b)



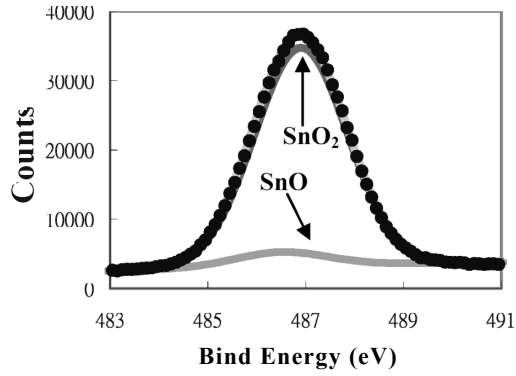
(c)

圖10. XPS 對於 Sn-5Ag 在Cu / Ni / Au基材上經過遷移試驗後表面錫元素分析 (a) Sn (b) Ag

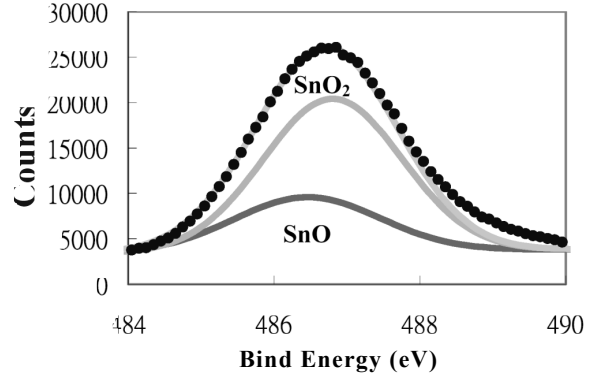
Fig.10 XPS data of (a) Sn (b) Ag for the anodic surface of the Cu/Ni/Au substrate coated with Sn-5Ag after migration test.

圖9. XPS 對於 Sn-5Ag 在 Cu 基材上經過遷移試驗後表面錫元素分析 (a) Sn (b) Ag (c) Cu

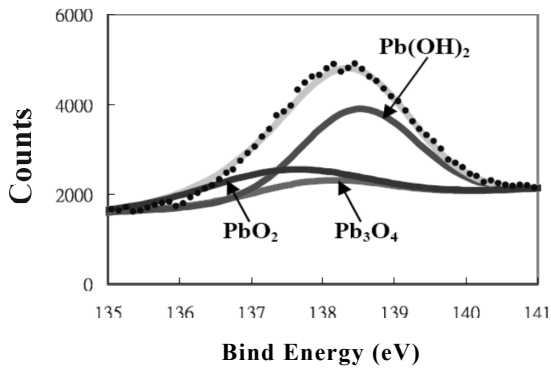
Fig.9 XPS data of (a)Sn (b)Ag (c)Cu for the anodic surface of the Cu-substrate coated with Sn-5Ag after migration test.



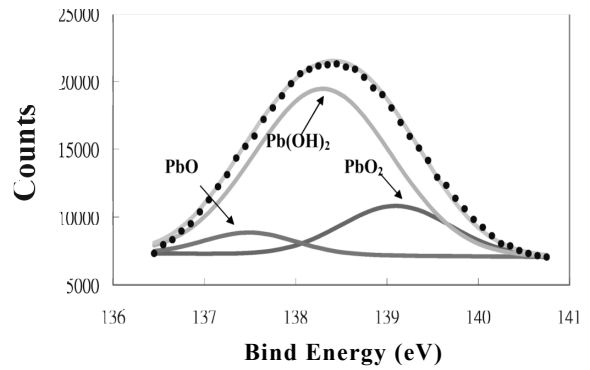
(a)



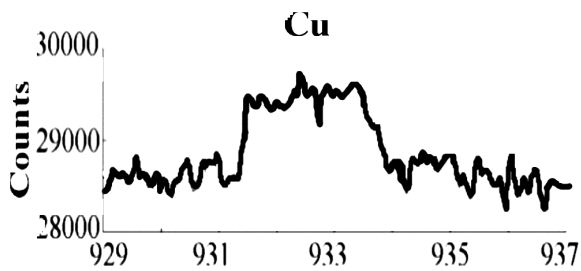
(a)



(b)



(b)



(c)

圖11. XPS 對於 Sn-37Pb 在 Cu 基材上經過遷移試驗後表面錫元素分析 (a) Sn (b) Ag (c) Cu

Fig.11 XPS data of (a)Sn (b)Ag (c)Cu for the anodic surface of the Cu-substrate coated with Sn-37Pb after migration test.

圖12. XPS對於 Sn-37Pb 在 Cu / Ni / Au 基材上經過遷移試驗後表面錫元素分析 (a) Sn (b) Ag

Fig.12 XPS data of (a) Sn (b) Ag for the anodic surface of the Cu/Ni/Au substrate coated with Sn-37Pb after migration test.