

## Sn-3Ag-XCu (X=0.0~0.9) 三元錫料在去離子水中的 電化學遷移行為

林景崎\*、蘇茂華、洪宜芳、李勝隆

### Electrochemical Migration of Sn-3Ag-XCu (X=0.0~0.9) Ternary Solder in Deionized Water

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

#### 摘 要

Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 迴錫於兩銅墊上，完全浸泡於去離子水中做為陰陽兩極，兩極間施以 2V~3V 直流偏壓，研究其電化學遷移現象。結果顯示：錫料中銅含量由 0.0 增高至 0.9wt% 時，此錫料系統的電化學遷移現象趨向嚴重。

能量散佈光譜 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 分析顯示：在遷移 100 秒後兩極間樹狀析出物的銅含量隨著此三元錫料系統中銅含量增多而增加；X 光光電子光譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS) 分析顯示兩錫錫間電化學遷移產物之結果之主要成份為 Sn、SnO<sub>2</sub>、Ag<sub>2</sub>O、CuO，所含的銀與銅比例隨著遷移時間增加而減少，錫則增加。Sn、Ag、Cu 在單一金屬及 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 三元錫料系統的電化學動態極化法 (potentiodynamic polarization) 解析有助於電化學遷移機理之理解。

關鍵字：去離子水；電化學遷移；錫銀銅錫；XPS 分析；動態極化分析。

#### ABSTRACT

Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) solders were reflowed on two copper pads, between which 2-3V DC voltage was employed to investigate the electrochemical migration in deionized water. The electrochemical migration of Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) became more active with increasing the Cu content from 0.0 to 0.9 wt%.

EDS analysis showed that the Cu concentration in the dendritic precipitate produced between two solder electrodes increases with increasing the Cu content in the ternary solder system. XPS spectra on the precipitate formed between two electrodes displayed that the main components of the precipitate are Sn, SnO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>O, CuO. Weight ratios of Ag and Cu to the total precipitate tended to decrease but that of Sn increase with the migration time. Potentiodynamic polarization curves of pure Sn, Ag, Cu metals and of the Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) were compared. The mechanism of electrochemical migration these of alloys for the solders Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) solders in deionized water was proposed.

Keywords: Deionized water; Electrochemical migration; Sn-Ag-Cu solder; XPS; Potentiodynamic polarization.

## 1. 前言

錫鉛合金是電子工業中最常用的錫料，鉛的毒性會危害環境，為防止鉛的毒害，研發無鉛錫料是電子工業技術刻不容緩的問題。錫銀無鉛錫料之機械性質優異，但其共晶點融點高至 221°C (比錫鉛共晶點 187°C 高出甚多) 不利於構裝製程使用，有研究其結果顯示，添加少量的銅不僅可以增加錫接強度，並可降低液化溫度至 216°C<sup>[1]</sup>，甚至美國國家電子工業聯盟 (National Electronics Manufacturing Initiative, NEMI) 推薦錫銀銅錫料的組成是 Sn-3.9Ag-0.6Cu，其中各元素的誤差容許量在 0.2 wt%<sup>[2]</sup>。

線路線寬不斷縮小，不僅在構裝技術上難度愈來愈高，並且也衍生一些問題。若在構裝製程中因為封裝不良，造成水氣滲入，或是製程中有水分殘留，使導體在水溶液中發生電化學遷移反應<sup>[3]</sup>，所生成的樹枝狀析出物會造成電子元件漏電、短路等現象<sup>[4]</sup>，這些現象是導致電子產品良率下降和電子產品使用壽命減短的原因。

錫銀銅三元無鉛錫料其迴錫特性<sup>[5]</sup>、錫接結構<sup>[6]</sup>、機械性質<sup>[7]</sup>等均有相當研究，但其電化學遷移特性則尚無任何報告發表，由於本三元錫料銅含量不高 ( $\leq 0.9$  wt%)，配製時組成須細心控制，假若組成控制有所偏差是否會造成其電化學遷移之大幅差異是值得關心的問題，本研究之目的在探討 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 中銅含量有所變化時在去離子水中之電化學現象是否會有差異。

## 2. 實驗

### 2.1 材料製備

實驗所用錫料配製如表 1 所示，所用之錫銀銅等金屬粉末純度為 99.9wt%，使用 pyrex 玻璃管(長 15 公分，直徑 2 公分) 將配製好的粉末以真空機 (ULVAC G-100D) 將氣壓抽至 10<sup>-3</sup> torr 後內封，置入 500°C 爐 (NEY 6-160A) 中熔煉 100 小時，取出玻璃管空冷至室溫，再將錫料由真空玻璃管中取出，以冷滾壓機 (PARAMAX TNB31-AN-50) 壓製成 200  $\mu$ m 薄片，裁刀加工切片 2 × 2 mm<sup>2</sup> 方形顆粒以供迴錫球迴錫使用，另外將薄片裁製 10 × 10 mm<sup>2</sup> 以供電化學分析使用。

### 2.2 基板製備

以玻璃纖維單面銅箔之正型感光電路板 (Kinsten, 06GS)，銅箔厚度約 35  $\mu$ m，經過紫外光曝光 100 秒後，以顯影劑顯影直到線路清楚，再以 50°C 之 FeCl<sub>3</sub> 溶液蝕刻銅箔，最後以酒精去除感光膜，得到如圖 1 所示之銅墊基板，兩銅墊距離與直徑皆為 1mm。

### 2.3 迴錫步驟

將錫料方形顆粒放置在銅墊上，添加松香型 (Rosin Mildly Activated, RMA) 助錫劑清潔銅墊表面

氧化物及幫助迴鍍，置入 250°C 爐中一分鐘，取出後在空氣中冷卻至室溫，試片兩端點鍍接導線以串接直流電源，用熱熔膠將裸銅部分遮蓋，避免影響實驗結果。

## 2.4 實驗裝置

圖 2(a) 為電化學遷移試驗裝置，以恆電位/電流儀 (EG&G model 263) 為直流電電源供應器，提供電化學遷移實驗所需的偏壓並且即時量測電流值。圖 2(b) 為動態電位極化電化學分析裝置，以飽和甘汞電極串接鹽橋作為參考電極。圖 2(c) 為量測兩極式偏壓作用下 (由電源供應器提供偏壓) 陽極鋅球相對於飽和甘汞電極之電位值 (由恆電位/電流儀 EG&G model 263 量測)。

## 2.5 遷移實驗

將試片完全浸泡於去離子水 (18MΩ-cm) 中，固定水溶液體積為  $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ，施以 3V、2.5V、2V 偏壓並且即時量測兩鋅球之間的電流值。

## 2.6 動態極化分析

以飽和甘汞電極 (SCE) 為參考電極，將  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  的鋅料試片接於工作電極，相對電極為白金鈦網，以 5mV/s 的掃描速率由開路電位 -0.1V 掃描至 3V (對 SCE 電位)，並且設定每秒電流電阻補償一次。

## 3. 結果

### 3.1 電化學遷移時間之量測

將試片完全浸置於去離子水中並在兩極施加 3V 偏壓，量測電流對時間之關係，結果如圖 3 所示：電流在起初階段極小 (在 0.04~0.08mA 間)，隨著 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 中銅含量不同量測之電流值

急劇上升的時間不同，若定義自起始至電流急升所需時間稱為電化學遷移時間 ( $T_m$ )，由圖 3 發現：當鋅球中銅含量由 0.0 增至 0.9wt% 時，電化學遷移時間  $T_m$  值由 96 秒減少至 27 秒，電化學遷移時間愈短 (即  $T_m$  愈小)，愈容易造成短路漏電。

圖 4 顯示，當兩銅墊迴鍍 Sn-3Ag-XCu 偏壓由 2V 增加至 2.5V 及 3V 時，兩鋅球電化學遷移時間值皆下降，並且隨著鋅球中銅含量的增加  $T_m$  也隨之下降，當導體兩極間的電場強度愈強其電化學遷移時間愈短<sup>3)</sup>。每次  $T_m$  量測均有變化，為了確定實驗可靠性，每個實驗均進行四次求取  $T_m$  平均值和標準差。

### 3.2 兩極間樹枝狀析出物之觀察與分析

#### 3.2.1 SEM觀察

圖 5(a)、(b) 分別為 SAC0 和 SAC9 鋅料在去離子水中施加 3V 偏壓 900 秒後兩鋅球間所生成之樹枝狀析出物的 SEM 形貌，比較圖 5(a)(b) 顯示樹枝狀析出物之密度隨著 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 中銅含量增加而密度愈高。

#### 3.2.2 EDS分析

Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 迴鍍於銅墊上，浸於去離子水中，在 3V 偏壓下 100 秒後在兩極間之樹枝狀析出物，以 EDS 分析，結果整理如表 2 所示：樹枝狀析出物中銅所佔的比例隨著鋅錫中銅含量增加而增加。

#### 3.2.3 XPS 分析

針對 Sn-3Ag-0.9Cu 鋅錫迴鍍於銅墊後，在去離子水中施加 3V 偏壓進行 50、100、150、200 秒電化學遷移後，兩極間樹枝狀析出物，其表面經 XPS 分析，結果分別由圖 6 (錫)、圖 7 (銀)、圖 8 (銅)，有錫、銀、銅三種元素化學狀態隨著遷移時間變化。由圖 6 得知析出物中含金屬錫和  $\text{SnO}_2$  隨遷移時間增長而增加，由圖 7 中得知：析出物為含  $\text{Ag}_2\text{O}$ ，圖 8 中得知：析出物含  $\text{CuO}$ 。由圖 7,8 顯示：遷移時間增長，析出物之  $\text{Ag}_2\text{O}$  及  $\text{CuO}$  含量逐

漸降低。

### 3.3 陽極動態極化曲線比較

圖 9 為經電流電位補償後所得 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 鋅料在去離子水中的動態極化曲線，比較 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 之  $E_{corr}$  (此電位為電流劇烈折回再伸出之電位) 得知，其  $E_{corr}$  隨 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 中 Cu 含量增加而向惰性方向移動，即  $SAC0 (0.24V_{SCE}) < SAC3 (0.55V_{SCE}) < SAC5 (0.61V_{SCE}) < SAC7 (0.63V_{SCE}) < SAC9 (0.73V_{SCE})$ 。另一方面，陽極電流隨著 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 中銅含量增加而顯示快速增大。

以圖 2(c) 的裝置量測 Sn-3Ag 鋅料迴鋅於銅墊後，當兩極偏壓控制在 2.0、2.5、3.0V 下，以飽和甘汞電極所量得之陽極電位對時間的關係，顯示於圖 10 中，對應於 3.0V、2.5V 和 2.0V 偏壓下之穩定陽極電位分別為  $2.3V_{SCE}$ 、 $1.8V_{SCE}$  和  $1.4V_{SCE}$ ，Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 一系列鋅料迴鋅後之陽極電位結果與 Sn-3Ag 相似。因此兩極式偏壓固定於 2.0、2.5 及 3.0V 下，其陽極電位應等於 1.4、1.8 及 2.3V(vs. SCE) 在含有銅的鋅料中，所量測之電位並無任何變化。因為本研究施加 3.0V、2.5V、2.0V 偏壓，在電化學分析上需以  $2.3V_{SCE}$ 、 $1.8V_{SCE}$ 、 $1.4V_{SCE}$  等反應電位下比較。

## 4. 討論

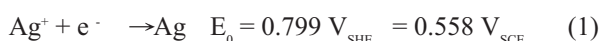
### 4.1 兩電極間樹枝狀生成物成分隨電化學遷移時間之變化

由圖 6、圖 7、圖 8 各元素表面分析之 XPS 訊號以面積積分作定量分析，以對時間做圖，當含量越多訊號面積積分越大，其結果如圖 11 所示：樹枝狀析出物中，銀與銅所占含量隨著遷移時間增加而減少，顯然，銀與銅在析出物成長初期貢獻較大，然而由於 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 鋅球中銀與銅所佔的比例總合小於 5%，因此在析出物中所佔比例

也相對偏低，隨著遷移時間增加，Sn-3Ag-XCu 鋅料中鋅球表面之銀與銅消耗用罄，因而使得析出物中錫所佔的比例逐漸增加。

### 4.2 Sn、Ag、Cu 純金屬在去離子水中的電化學遷移

圖 12 為純錫、純銅及純銀在去離子水中經電流電阻補償 (IR compensation) 後的動態極化曲線，在其開路電位值 (open circuit potential, OCP) 大小依序為：銀>銅>錫，金屬本身的活性大小會影響 OCP 電位，當活性愈大則 OCP 電位值愈小，另外根據標準電動勢<sup>[8]</sup>：



得知活性以錫最大，銅次之，銀最不活潑。

然而銀所生成之氧化物對於水有很高的溶解度 (表3)  $K_{sp}$  最大<sup>[9]</sup>，因此氧化物溶於水中而無法在表面形成保護層，銅所形成之氧化物對於水的溶解度次之，也無法形成良好的保護層<sup>[10]</sup>，錫金屬氧化後所形成之氧化物對於水的溶解度最低，且氧化層結構緻密，保護性較佳可以阻止內部金屬遭受腐蝕<sup>[10]</sup>，因此在  $0.7V_{SCE}$  電位以上，反應電流大小依序為銀>銅>錫，因此在去離子水系統中電化學遷移速率快慢依序為：銀>銅>錫，研究有類似之結果。

電化學遷移在陽極鋅球的反應通式如下：



其中M可為Sn、Ag或Cu金屬。

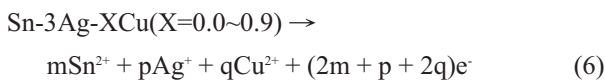
陽極金屬形成金屬離子後，藉由溶液介質遷移至而在陰極時，獲得電子而還原析出：



當析出物由陰極往陽極成長接觸至陽極後，析出物表面再度氧化，其中銀氧化形成  $\text{Ag}_2\text{O}$ ，銅氧化形成  $\text{CuO}$ ，部分錒氧化形成  $\text{SnO}_2$ 。

### 4.3 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 在去離子水中的電化學遷移機理

巫<sup>[11]</sup>曾研究共晶的 Sn-3.5Ag 與 Sn-0.7Cu 在去離子水中施加 5V 偏壓下的電化學遷移性比較，結果顯示：Sn-3.5Ag 的短路電流上升時間較 Sn-0.7Cu 短，顯然銀的遷移性較銅強，若考慮 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 三元錒料系統的陽極溶解中，其反應方程式如下：



其中  $m$ 、 $p$ 、 $q$  之值隨兩極偏壓（陽極電位）、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  及  $\text{Cu}^{2+}$  在水中的溶解度、電化學遷移時間而定。在低偏壓下錒先溶解，但在高偏壓下，錒、銀、銅同時溶解，此時金屬離子在去離子水中溶解度大小，決定其成份電化學遷移電流大小。

## 5. 結論

1. Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 三元錒料中銅存在雖然可以增加錒點強度，並且降低少許熔點，但會增加其在水中之電化學遷移性。
2. 在 2.0、2.5 及 3.0 偏壓下，分析 Sn-3Ag-XCu 錒錒顯示錒、銀、銅皆會參與遷移反應，遷移初期以銀、銅遷移為主導，銅含量愈高遷移短路時間 ( $T_m$ ) 愈短。
3. 利用動態極化分析，在錒球電化學遷移偏壓的等值電位下解析陽極極化曲線，有助於 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 三元錒料電化學遷移機理之了解，比較其反應電流，與樹狀物之成分可推測之遷移過程中錒、銀、銅的貢獻及差異。

## 參考文獻

1. M. Abtey and G. Selvaduray, *Materials Science and Engineering*, 27 (2000) 95.
2. National Electronics Manufacturing Initiative Lead-Free Readiness Task Force Report, NEMI, 1999.
3. J. J. Steppan, J. A. Roth, L. C. Hall, D. A. Jeannotte, and S. P. Carbone, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 175.
4. G. T. Kohman, *Bell Syst. Tech. J.*, 34 (1955) 1115.
5. M. Arra, D. Shangguan, E. Ristolainen, and T. Lepisto, *Soldering & Surface Mount Technology*, 14 (2002) 18.
6. A. Zribi, A. Clark, L. Zavalij, P. Borgesen, and E. J. Cotts, *Journal of Electronic Materials*, 30 (2001) 1157.
7. Y. Kariya, T. Hosoi, S. Terashima, M. Tanaka, and M. Otsuka, *Journal of Electronic Materials*, 33 (2004) 321.
8. M. Pourbaix, in: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (Pergamon Press, Oxford, 1966,) p.384, 393, 475.
9. J. A. Dean, in: *Lange's Handbook of chemistry*, McGraw-Hill Book Company (1974) 5-45.
10. G. Harsanyi, *IEEE Electron Device Letters*, 20 (1999) 5.
11. 巫芳青，「鍍金層對 Bi-43Sn 與 Sn-9Zn BGA 錒料迴錒後之接點強度影響及二元錒錒在不同溶液之電解質遷移行為」，國立中央大學機械工程研究所碩士論文，2003年。

收到日期：2004 年 7 月 31 日

接受日期：2005 年 2 月 18 日

表1. Sn-3Ag-XCu 錫料代號、化學式及配製比例(總重100g)。

Table 1 Notation, formula and component weight for the Sn-3Ag-XCu (X=0.0~0.9) solders.

Notation	Formula	Component weight (g)		
		Sn	Ag	Cu
SAC0	Sn-3Ag	97.0	3	0.0
SAC3	Sn-3Ag-0.3Cu	96.7	3	0.3
SAC5	Sn-3Ag-0.5Cu	96.5	3	0.5
SAC7	Sn-3Ag-0.7Cu	96.3	3	0.7
SAC9	Sn-3Ag-0.9Cu	96.1	3	0.9

表2. 電化學遷移析出物經EDS 點分析之結果。

Table 2 EDS analysis of the dendrites grown in between the electrodes after electrochemical migration.

Notation	Formula	Elemental composition (wt%)		
		Sn	Ag	Cu
SAC0	Sn-3Ag	94.02	5.98	0.00
SAC3	Sn-3Ag-0.3Cu	92.17	6.02	1.81
SAC5	Sn-3Ag-0.5Cu	91.09	5.95	2.96
SAC7	Sn-3Ag-0.7Cu	90.89	5.88	3.23
SAC9	Sn-3Ag-0.9Cu	90.49	5.84	3.67

表3. 金屬之氫氧化物在水中之溶解度。

Table 3 The solubility of metal hydroxide in the water.

Hydroxide	Ksp
Ag(OH)	$2.8 \times 10^{-8}$
Cu(OH)	$1.0 \times 10^{-14}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	$2.2 \times 10^{-20}$
Sn(OH) <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-28}$
Sn(OH) <sub>4</sub>	$1.0 \times 10^{-56}$

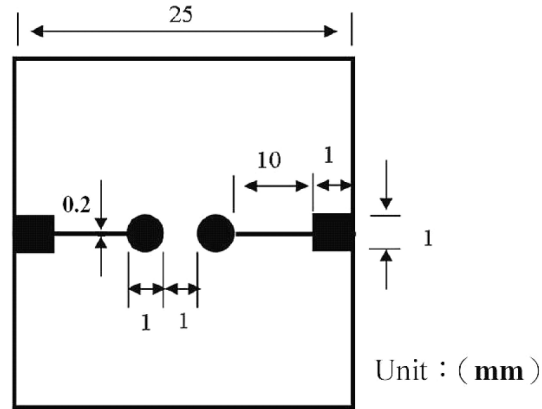


圖1 試片基板之銅墊圖樣。

Figure 1 Patterns for Cu circuits with Cu-pads.

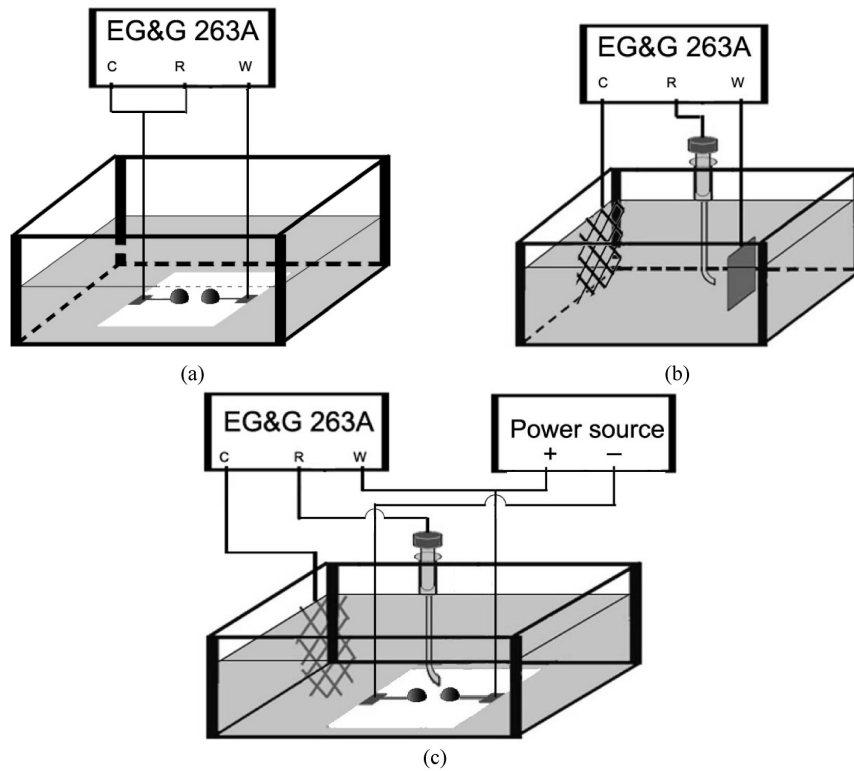


圖2 (a) 電化學遷移實驗裝置，(b) 動態極化實驗裝置，(c) 固定偏壓下陽極電位量測裝置。

Figure 2 The devices for measurement (a) electrochemical migration current, (b) potentiodynamic polarization (c) anodic potential at a steady bias.

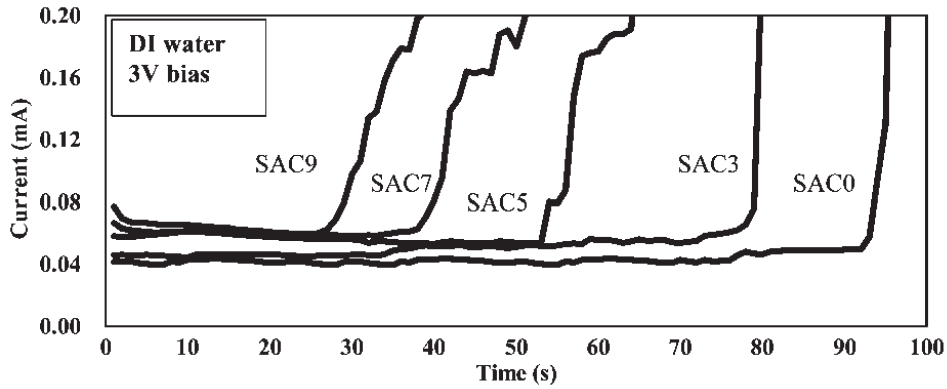


圖3 Sn-3Ag-XCu 錫料迴錫於銅墊上，浸泡於純水中施加 3V 偏壓下量測電流對時間的變化。

Figure 3 Variation of migration current with time for the Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) reflowed on the Cu pad in deionized water at bias of 3V.

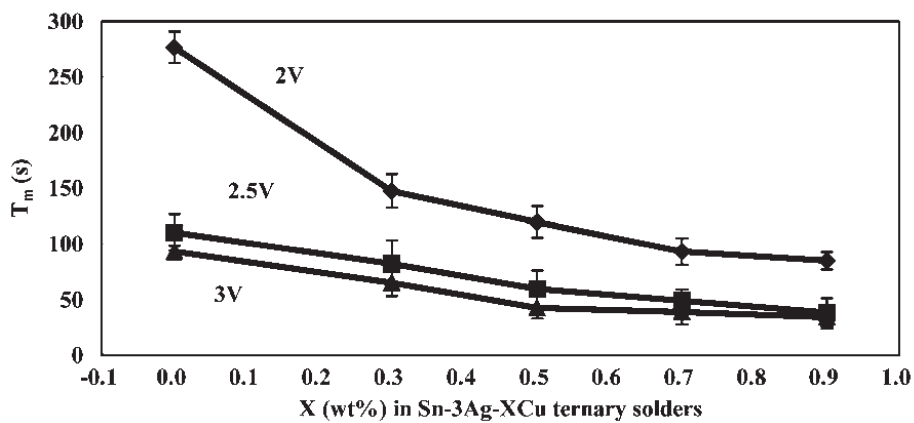


圖4 電化學遷移時間 ( $T_m$ ) 隨 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 三元錫錫中銅含量在不同偏壓下之變化，偏壓分別控制在 2.0、2.5及3.0V。

Figure 4 The variation of electrochemical migration time with the Cu content in Sn-3Ag-XCu (X=0.0~0.9) at different bias. The applied bias was 2.0, 2.5 and 3.0V individually.



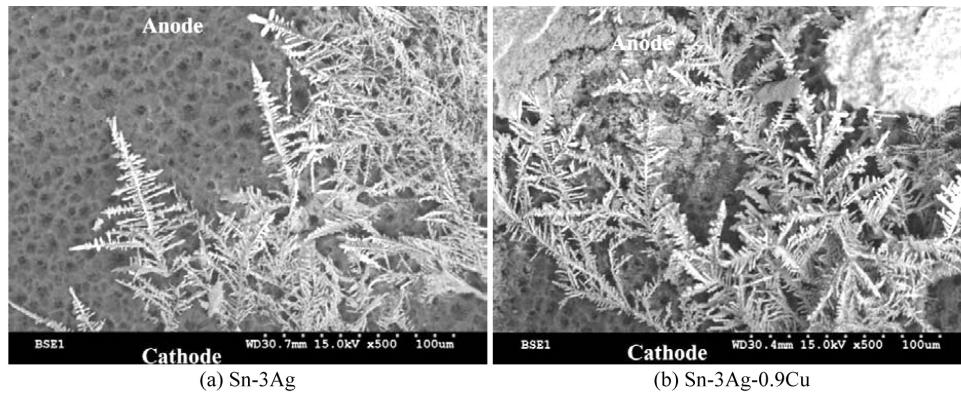


圖5 在去離子水中 3V 偏壓下電化學遷移 900 秒實驗後，兩錫球間樹枝狀析出物之 SEM 形貌，(a) Sn-3Ag，(b) Sn-3Ag-0.9Cu。

Figure 5 After electrochemical migration test 900s in DI water at bias of 3V, the SEM morphologies of precipitate in (a) Sn-3Ag, (b) Sn-3Ag-0.9Cu solders.

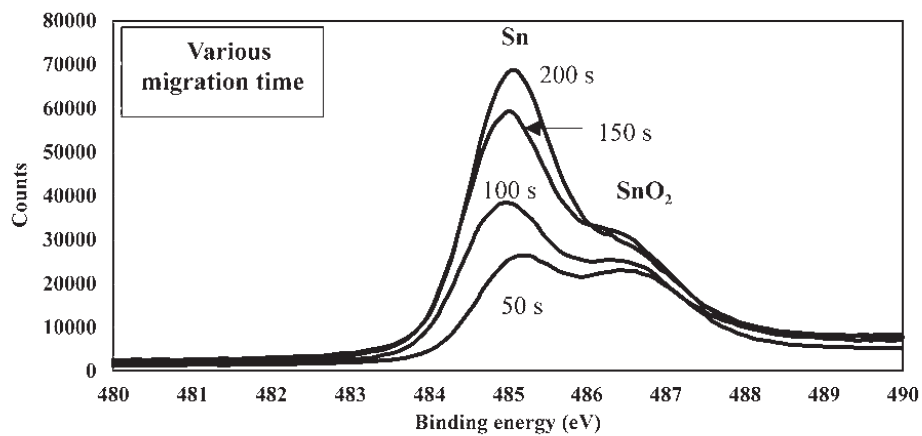


圖6 SAC9 錫球在去離子水中施加 3V 偏壓下經 50、100、150 及 200 秒電化學遷移後，析出物中所含錫(Sn 3d<sub>5</sub>)之XPS 分析結果。

Figure 6 The Sn(3d<sub>5</sub>) XPS spectra on the precipitate of SAC9 solder after electrochemical migration test in 50, 100, 150, 200 s in DI water at a bias of 3V.

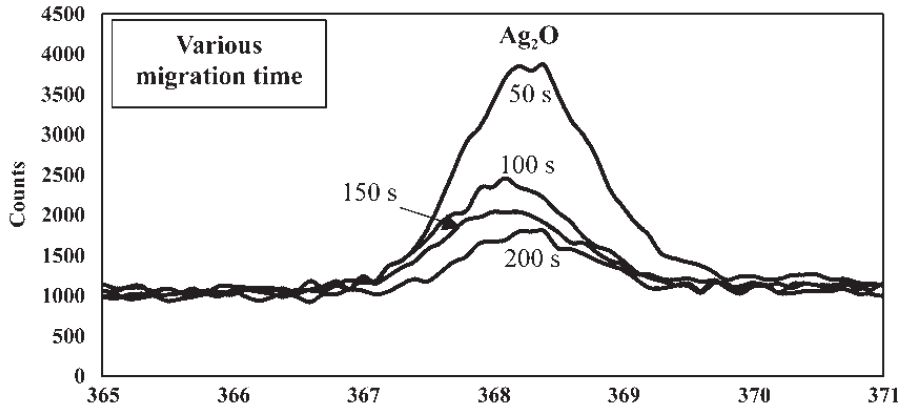


圖7 SAC9 鉛球在去離子水中施加 3V 偏壓下經 50、100、150 及 200 秒電化學遷移後，析出物中所含銀(Ag 3d<sub>5</sub>) 之 XPS 分析結果。

Figure 7 The Ag(3d<sub>5</sub>) XPS spectra on the precipitate of SAC9 solder after electrochemical migration test in 50, 100, 150, 200 s in DI water at a bias of 3V.

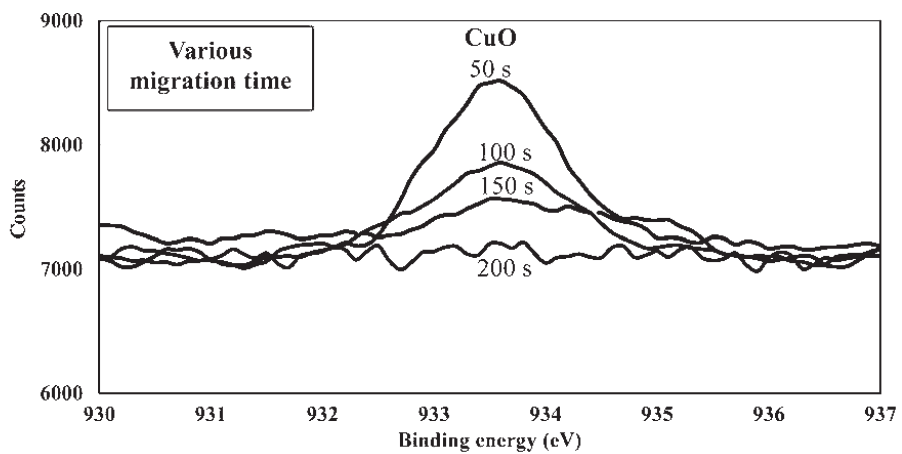


圖8 SAC9 鉛球在去離子水中施加 3V 偏壓下經 50、100、150 及 200 秒電化學遷移後，析出物中所含銅(Cu 2p<sub>3</sub>) 之 XPS 分析結果。

Figure 8 The Cu(2p<sub>3</sub>) XPS spectra on the precipitate of SAC9 solder after electrochemical migration test in 50, 100, 150, 200 s in DI water at a bias of 3V.

Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 三元鋈料在去離子水中的電化學遷移行為

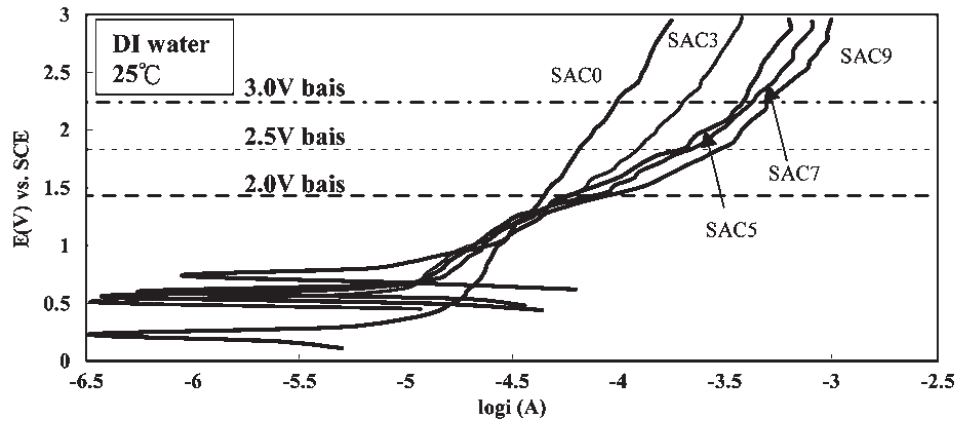


圖9 經 IR 補償後所得 Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) 三元鋈錫在純水中之動態極化曲線。

Figure 9 Anodic potentiodynamic polarization curves for Sn-3Ag-XCu(X=0.0~0.9) in de-ionized water after IR compensation.

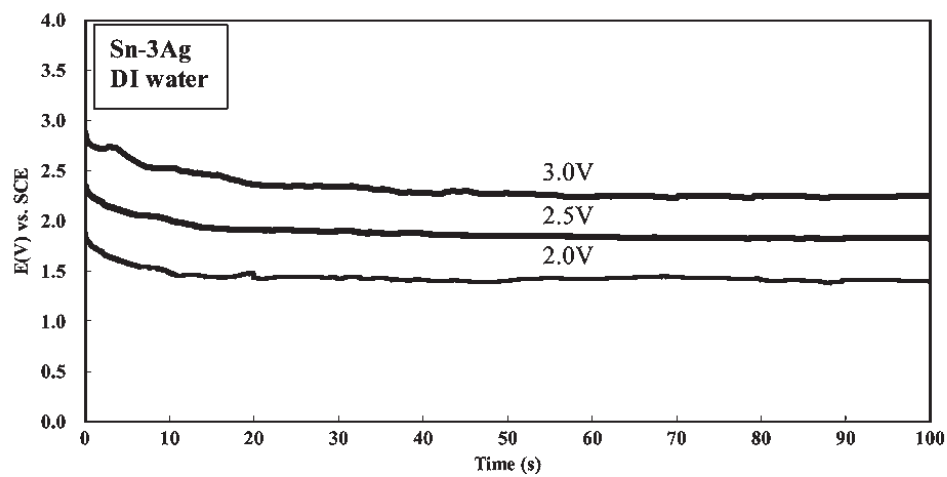


圖10 在 2.0、2.5 及 3.0V 之兩極偏壓下 Sn-3Ag 鋈料迴鋈於銅墊上以甘汞電極量測陽極，其陽極電位隨時間之變化圖。

Figure 10 The stabilized potential responsible for the Sn-3Ag after reflowed on Cu pad, against saturated calomel electrode under the bias at 2.0, 2.5, 3.0V.

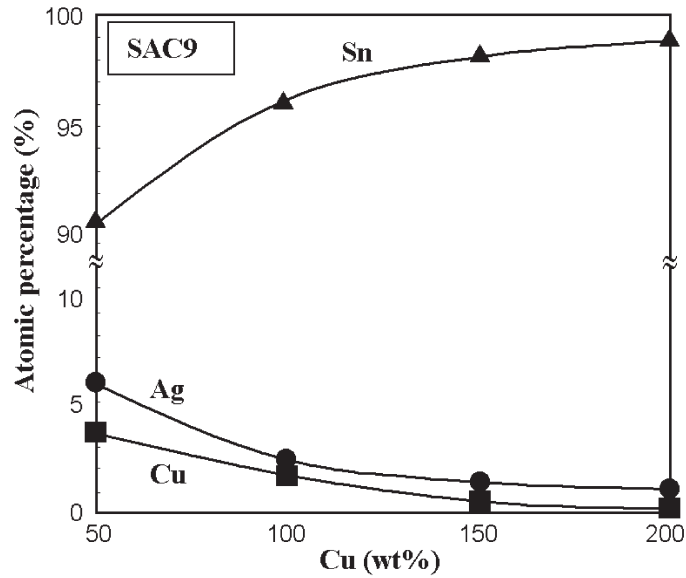


圖11 由 XPS 面積積分所求 SAC9 錫球在去離子水中施加 3V 偏壓下，兩極間析出物中所含各種金屬之百分比隨遷移時間之變化。

Figure 11 Variation of the atomic percentage with electrochemical migration time for the Sn, Ag and Cu elements in the dendrites grown in between the electrodes.

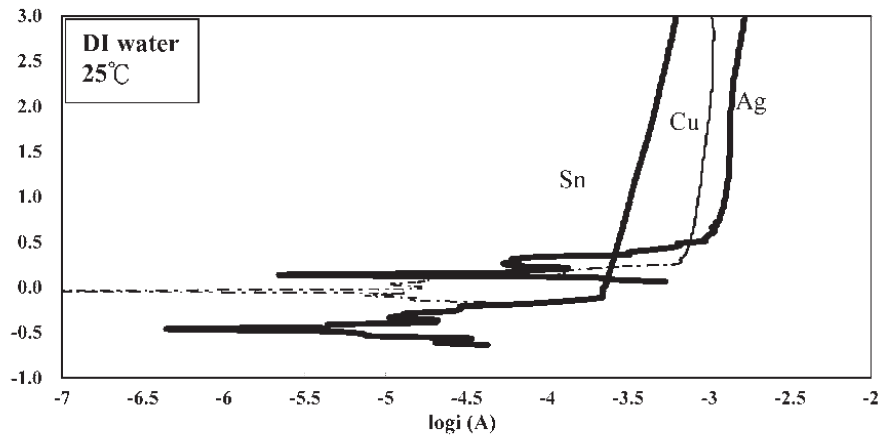


圖12 經過 IR 補償後所得錫(Sn)、銀(Ag)、銅(Cu)等三種純金屬在去離子水中之動態極化曲線。

Figure 12 Anodic potentiodynamic polarization curves for pure Sn, Ag and Cu in de-ionized water after IR compensation.