

Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 迴錫於化金基板後在水中 之電化學遷移行爲

林景崎*、洪宜芳、蘇茂華、簡宏文

Electrochemical Migration of Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag Reflowed on Cu/Ni/Au Substrate in Pure Water

J.C. Lin*, Y. F. Hong, M. H. Su, H. W. Chien

摘 要

Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 迴錫於 Cu/Ni/Au 基板上，完全浸泡於去純水中做為陰陽兩極，兩極間施以 3 V ~ 5 V 直流偏壓，研究其電化學遷移現象。結果顯示：此錫料系統中銀含量由 0 增高至 4wt%時，其抗電化學遷移能力下降。兩錫球間之電化學遷移後之析出物經 X-光光電子光譜儀(X-ray photoelectron spectrometer, XPS)分析結果顯示：其主要成分為 ZnO、Zn、SnO、Sn，其中所含的鋅/錫比值會隨遷移時間增加而比而減少；由能量散佈光譜 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析顯示：在遷移 1800 秒、3600 秒後兩極間樹狀析出物的錫含量亦隨時間增加而增加。電化學動態極化法(potentiodynamic polarization) 在 Sn、Zn、Ag 等單一金屬、AgZn₃ 介金屬及 Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 三元錫料系統的探討有助於電化學遷移機理之解析。

關鍵字：錫鋅銀錫料；電化學遷移；動態極化分析；XPS 分析；EDS 分析。

ABSTRACT

The resistance of electrochemical migration of Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag solders, having been reflowed on Cu/Ni/Au, in water at 3 ~ 5 V DC was found to decrease with increasing their silver content from 0 to 4 wt%. Analysis of XPS and EDX on the dendritic precipitate formed between two electrodes displays that the main components of the precipitate are ZnO, Zn, SnO, Sn. The ratio of Zn/Sn in the precipitate increases with the elapse of migration time. EDS analysis shows that the concentration of tin in the dendrite increases with increasing migration time from 1800s to 3600s. Exploration in anodic potentiodynamic polarization curves for Sn, Zn, Ag, AgZn₃ and Sn-3Ag-XCu(X=0.0 ~ 0.9) benefits discussion of the electrochemical migration mechanism for the Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag soldering systems.

Keywords: Sn-Zn-Ag solder; Pure water; Electrochemical migration; Potentiodynamic polarization; XPS; EDS.

1. 前言

傳統的錫鉛合金錫料具有熔點低、機械性質強、銲接容易、價格便宜等優點^[1]；但由於鉛具有毒性，會對人體大腦及神經系統等造成危害。因此電子產業改用無鉛錫的呼聲日益高漲，電子產品中零組件組裝的錫料主成分鉛材逐漸的被汰換。歐盟首先決議電子產品採用無鉛方案，訂定 2006 以前減少鉛使用量至 50% 的目標。

隨著電子產品體積的輕、薄、短、小化，導線線寬不斷縮小，對電子構裝技術而言不僅在難度上愈來愈高，也衍生出一些問題。若在構裝不良的封裝產品，不慎造成水氣滲入，或是製程中有水分殘留，會使導體在一潮溼環境中發生電化學遷移^[2]，所生成的析出物成長會造成電子元件漏電或短路^[3]，這些現象會造成電子產品不良率提高且導致其使用壽命減短。

錫鋅銀三元無鉛錫料被列為可能代替錫鉛的熱門材料之一，在機械性質^[4]、微結構變化^[5]、銲接性質^[6, 7]等都有相當程度研究，但在電化學遷移性質尚無任何報告發表。本研究目的在針對 Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 錫料迴銲於化金基板上，探討其中銀含量改變對電化學遷移的影響，對於錫料中可能產生的介金屬化合物分析^[8]，以推測遷移機制，做為電子構裝可靠度要求的參考依據。

2. 實驗

2.1 材料製備

實驗錫料配製如表 1 所示，所用之錫鋅銀等金

表 1. Sn-3Ag-XCu 錫料代號、化學式及配製成分。

Table 1 Notation, formula and composition of the solders Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag.

代號	材料	成分(wt%)		
		Sn	Zn	Ag
SZA0	Sn-9Zn	91	9	0
SZA1	Sn-9Zn-1Ag	90	9	1
SZA2	Sn-9Zn-2Ag	89	9	2
SZA3	Sn-9Zn-3Ag	88	9	3
SZA4	Sn-9Zn-4Ag	87	9	4

屬粉末純度為 99.9 wt%，使用 pyrex 玻璃管(長 10 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^{-3} torr 後內封，錫料置入 500 °C 爐(NEY 6-160A)中熔煉 200 小時。介金屬化合物 AgZn₃ 則置入 1000 °C 爐中(NEY 6-160A)熔煉，取出玻璃管丟入水中急冷，再將錫料由真空玻璃管中取出，再以冷滾壓機(PARAMAX TNB31-AN-50)壓製成 200 μm 薄片，加工切成 2.5 × 2.5 mm² 方形顆粒以供銲球迴銲使用，在動態極化掃描時則裁製成 10 × 10 mm² 試片進行實驗分析。

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 μm，經過紫外光曝光 90 秒，以顯影劑顯影直到線路清楚，再以 50 °C 之 FeCl₃ 溶液蝕刻銅箔，最後以酒精去除感光膜，再委託 PCB 廠製作成標準化金基板^[9]。基板圖樣如圖 1 所示，兩銲球基板間距離與直徑皆為 1 mm。

2.3 迴銲步驟

將上述裁切完成之方形顆粒錫料試片放置在化金基板上，添加水洗式(Mildly Activated, MA)助銲劑以清潔表面氧化物及幫助迴銲，置入 250 °C 爐中一分鐘，取出後在空氣中冷卻至室溫。試片兩端點銲接導線以供串接直流電源，用熱熔膠將裸露部份遮蓋，避免影響實驗結果。

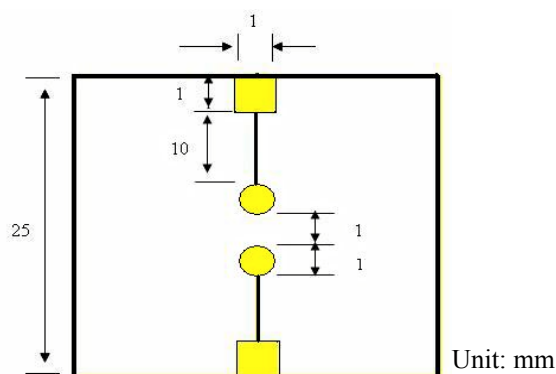


圖 1 化金基板試片之示意圖。

Figure 1 The patterns of Cu/Ni/Au circuits for electrochemical migration test.

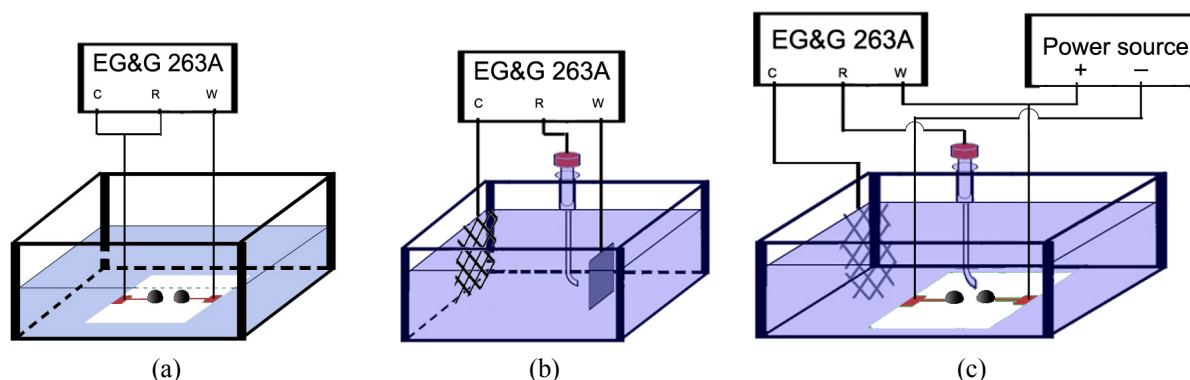


圖 2 (a) 電化學遷移實驗裝置 (b) 動態極化實驗裝置 (c) 固定偏壓下陽極電位量測裝置。
Figure 2 Apparatus used in measurement of (a) electrochemical migration current, (b) potentiodynamic polarization and (c) the bias versus SCE.

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)為直流電源供應器，提供電化學遷移實驗所需的偏壓，並即時量測電流。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)。

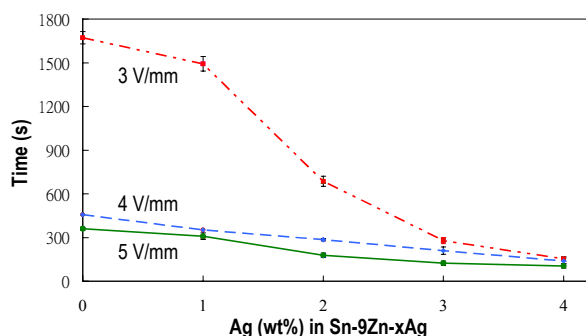


圖 3 電化學遷移時間(T_m)隨 Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 三元錫中銀含量在不同偏壓下之變化，偏壓分別在 3 V、4 V 及 5 V。

Figure 3 Variation of the migration time with the Ag content in Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag solders at biases 3, 4 and 5 V, respectively.

2.5 電化學遷移實驗

將清潔完成之迴錫球試片完全浸泡於一次蒸餾水(電導係數為 $15 \mu\text{S}/\text{cm}$)中，固定水溶液體積為 $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ，施以 3 V、4 V、5 V 偏壓並即時量測兩錫球之間的電流值並記錄之。

2.6 陽極動態極化曲線分析

以飽和甘汞電極(SCE)為參考電極，將 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 的錫料試片接於工作電極，相對電極為白金鈦網，以 $5 \text{ mV}/\text{s}$ 的掃描速率由開路電位 $-0.25 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 掃描至 $2.5 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ，並且設定電流電阻降(IR drop)補償值。

3. 結果

3.1 電化學遷移電流與時間之關係

將迴錫後之試片完全浸泡於蒸餾水中，並將兩極施以偏壓 3 V 後，量測電流對時間之關係，結果顯示如圖 3，初期電流極低，約為 0.04 mA ，但到達某一時間，電流急速上升。隨著 Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 錫料中銀含量不同，電流上升的時間不同，若定義：起始實驗至電流急速上升所需時間為電化學遷移時間(以 T_m 代表)；則由圖 4 可得知，當錫球銀含量由 0 增加至 4 wt%時，電化學遷移時間 T_m 值會由 1680 秒減少至 135 秒。即，電化學遷移時間愈短(T_m 愈小)，該錫料的抗遷移性降低，越容易造成導線間短路或漏電。

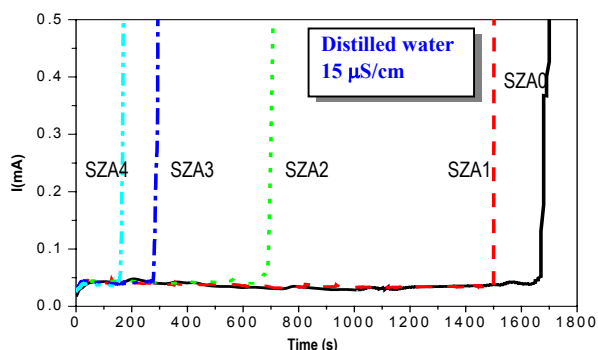


圖 4 Sn-9Zn-(0~4)Ag 迴鍍於化金基板上，在純水中施加 3 V 偏壓下，電流對時間的變化(SZA0~4 分別代表含 0~4%Ag 之試片)。

Figure 4 Variation of migration current with time for the Sn-9Zn-(0~4)Ag reflowed on the Cu/Ni/Au in pure water at bias of 3 V (SZA0~4 representing the specimens with 0~4%Ag)

圖 3 中亦顯示，當化金基板上迴鍍 Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 後，其兩極銲球施加偏壓由 3 V 增加至 4 V、5 V 時，兩銲球間的電化學遷移時間皆縮短，並且隨著銲球中銀含量的增加 T_m 也減小。亦即當導體兩極間的電場強度愈大，電化學遷移所造成短路的時間愈短^[2]。為求實驗可靠性，每一條件之 T_m 量測，至少均進行 3 次以上實驗，求出 T_m 平均值和標準差。

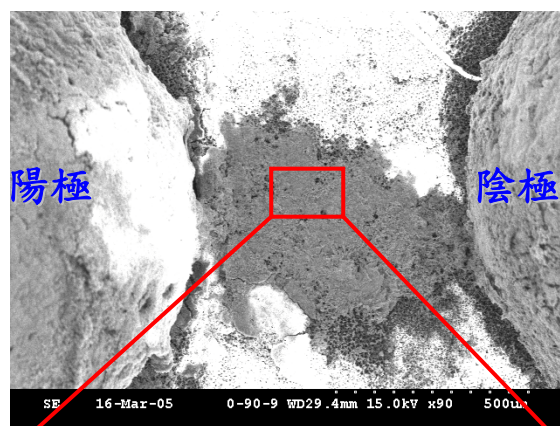
3.2 電化學遷移後析出物之觀察與分析

3.2.1 SEM 觀察

圖 5(a)、(b)分別為 Sn-9Zn-4Ag(代號 SZA4)銲球在純水中施加 3 V 偏壓，1800 秒後兩極銲球間所成之樹枝狀析出物的 SEM 形貌及其放大圖，圖中可明顯看見析出物成樹枝狀。

3.2.2 析出物之 EDS 分析

Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 迴鍍於化金基板上，浸泡在水中，經 3 V 偏壓遷移 1800、3600 秒後，兩極間樹枝狀析出物之 EDS 分析，結果如表 2 所示。顯示析出物含量中鋅/錫比隨遷移時間增加而減少，顯示隨遷移時間愈長，錫成分所佔比值增加。



(a) 兩極銲球與其間之析出物



(b) 析出物之放大圖

圖 5 在純水中 3 V 偏壓下電化學遷移 1800 秒後，兩極銲球與樹枝狀析出物之 SEM 形貌(a)放大圖 90 倍(b)放大圖 700 倍。

Figure 5 SEM micrograph (a) for the precipitate (90x) and (b) its magnification (700x) formed in between a pair of soldered electrodes for electrochemical migration in distilled water at 3 V for 1800 s.

表 2. 電化學遷移析出物經 EDS 分析之結果。
Table 2 Analysis by EDS on the dendrites grown in between the electrodes for the solder Sn-9Zn-4Ag exerted electrochemical migration for 1800 and 3600 s.

遷移時間	材料	析出物成分(wt%)		
		Sn	Zn	Ag
1800 秒	Sn-9Zn-4Ag	24.39	75.61	0
3600 秒	Sn-9Zn-4Ag	50.73	49.27	0

3.2.3 析出物與兩極間錫球之 XPS 分析

Sn-9Zn-(0~4)Ag 錫錫迴錫於化金基板後，在水中施加 3 V 偏壓進行電化學遷移 1800 秒，兩極間

生成之樹枝狀析出物，其表面經 XPS 分析(圖 6 及圖 7)顯示：在析出物表面只有鋅、錫與氧等三種成分，其表面經 Ar⁺ 濺擊 0、20、200、600 秒後，析出物成

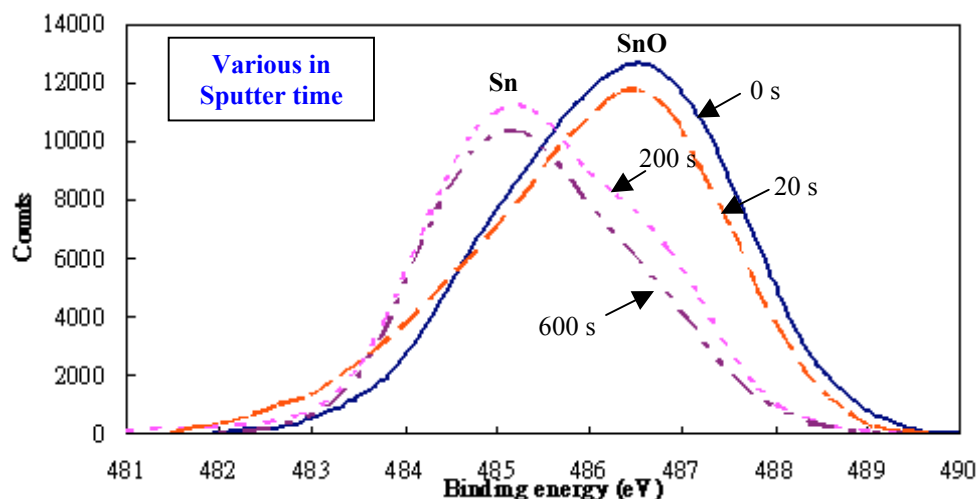


圖 6 Sn-9Zn-4Ag (SZA4) 錫球在純水中施加 3 V 偏壓下電化學遷移後經 XPS 濺擊 0、20、200 及 600 秒，析出物中所含錫(Sn 3d₅)之 XPS 分析結果。

Figure 6 XPS spectra of Sn(3d₅) for the precipitate of Sn-9Zn-4Ag (SZA4) solder formation in the electrochemical migration test in distilled water at a bias of 3 V for 0, 20, 200, 600 s.

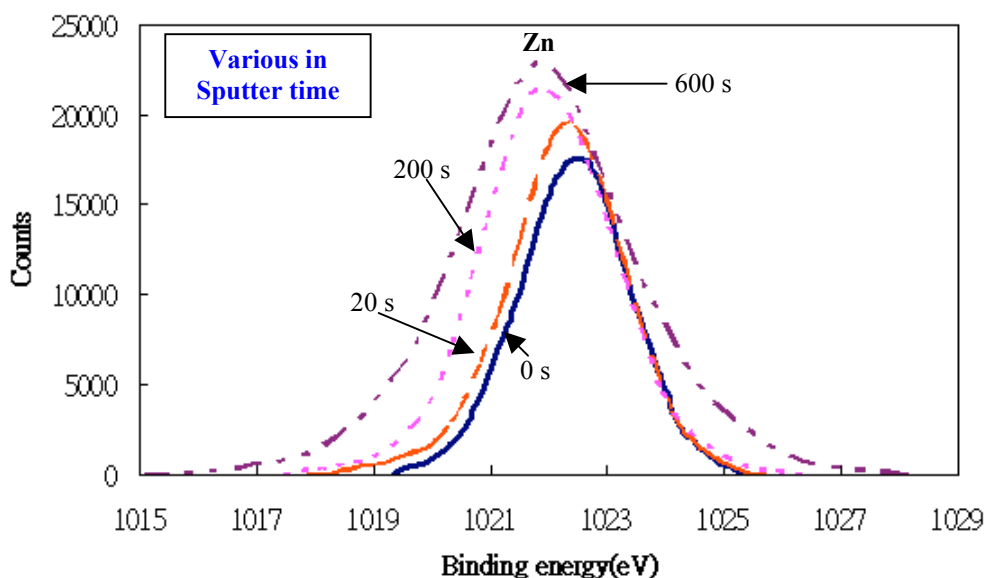


圖 7 Sn-9Zn-4Ag (SZA4) 錫球在純水中施加 3 V 偏壓下電化學遷移後經 XPS 濺擊 0、20、200 及 600 秒，析出物中所含鋅(Zn 2d₃)之 XPS 分析結果。

Figure 7 XPS spectra of Zn(2d₃) for the precipitate of Sn-9Zn-4Ag (SZA4) solder formation in the electrochemical migration test in distilled water at a bias of 3 V for 0, 20, 200, 600 s.

分會隨著時間而變化。由圖 6 所見，析出物中含金屬 Sn/SnO 亦隨時間增長而增加，顯示氧化物只在析出物之表層生成；由圖 7 亦得知，析出物中含金屬 Zn/ZnO 比例隨遷移時間增長而增加。

圖 8 為 3 V 偏壓進行遷移 1800 秒後陽極與陰極表面之 XPS 分析。結果顯示在陽極鉚球表面含有

錫、鋅、銀等三種成分。然而，陰極鉚球表面只偵測到鋅(為主)和錫(少量)，並未偵測到銀的存在。

3.3 陽極動態極化曲線掃描

圖 9 為 Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 鉚料在水中之陽極動態極化曲線掃描。比較 Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 之腐蝕電

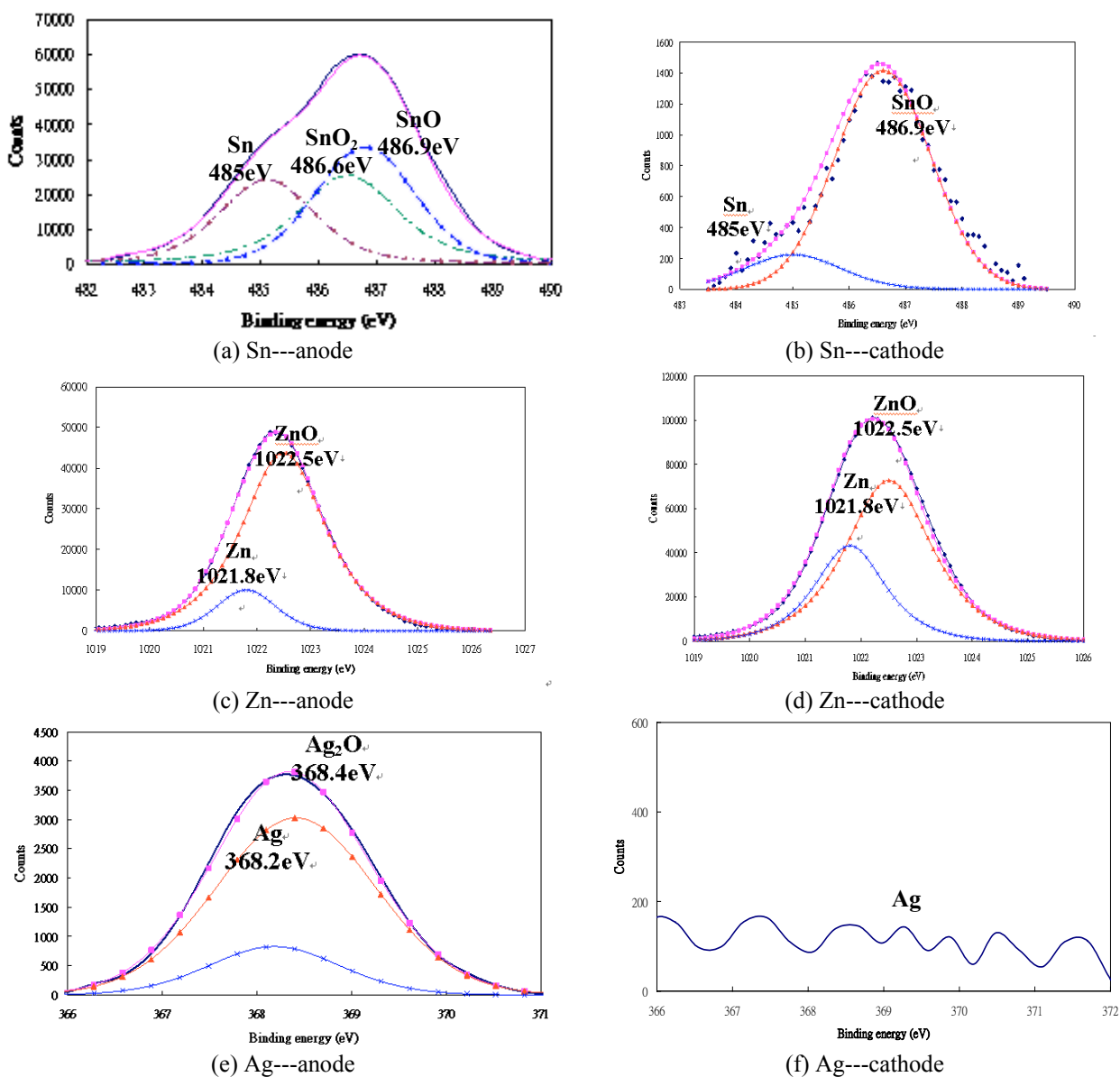


圖 8 Sn-9Zn-4Ag (SZA4) 鉚球在蒸餾水中施加 3 V 偏壓下，經 1800 秒電化學遷移後，陽極及陰極表面析出物中所含錫(3d_{3/2})、鋅(2d_{3/2})、銀(2d_{3/2})之 XPS 分析結果。

Figure 8 XPS spectra of Sn(3d_{3/2}), Zn(2d_{3/2}) and Ag(2d_{3/2}) on the surface of anode and cathode for the conductor pair soldered with Sn-9Zn-4Ag (SZA4) after electrochemical migration test in distilled water at 3 V for 1800 s.

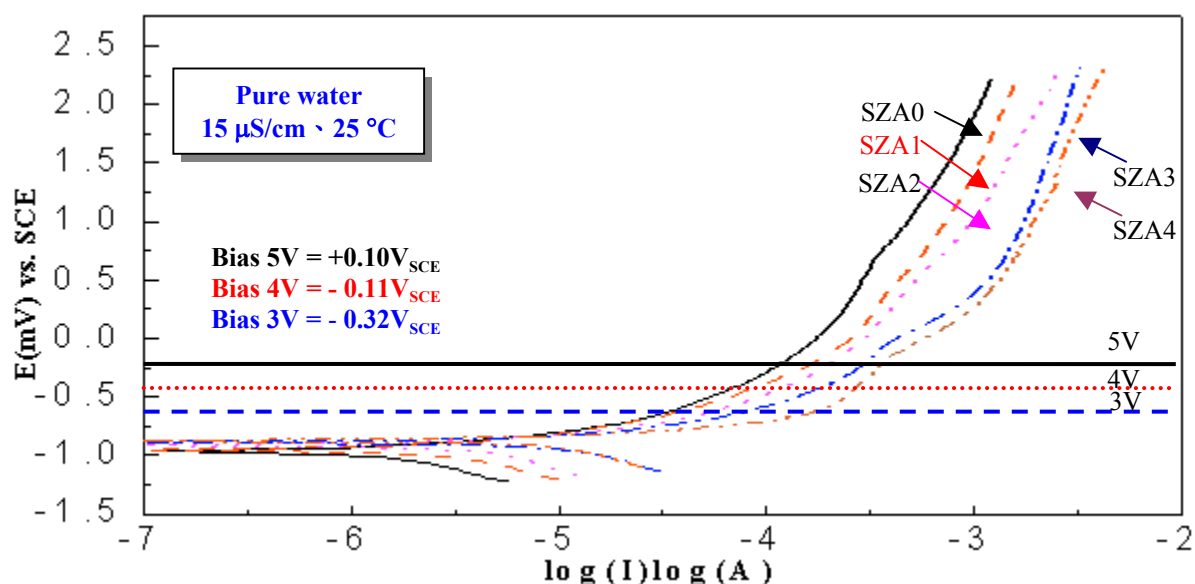


圖 9 Sn-9Zn-(0~4)Ag 三元鋅錫在純水中之動態極化曲線對應純水中兩極鋅球偏壓 3 V、4 V、5 V 對應絕對電位值量測。

Figure 9 Anodic potentiodynamic polarization curves for Sn-9Zn-(0~4)Ag in pure water, measured against saturated calomel reference electrode and the potentials indicated are those corresponding to biases 3 V, 4 V, 5 V, respectively.

位(E_{corr})得知，其 E_{corr} 隨鋅料中 Ag 含量增加而向惰性方向微幅移動，差異最大約為 100 mV。其電位值分別為 $E_{SZA0} < E_{SZA1} < E_{SZA2} < E_{SZA3} < E_{SZA4}$ 。另一方面，圖中顯示陽極電流值分別為 $I_{SZA0} < I_{SZA1} < I_{SZA2} < I_{SZA3} < I_{SZA4}$ 。以圖 2(c)之實驗裝置量測 Sn-9Zn-4Ag 鋅料迴鍍於化金基板後，當兩極偏壓控制在 3 V、4 V、5 V 下所對應於飽和甘汞電極(參考電及)之電位，將此對應電位標示於圖 9 中 (偏壓 3, 4, 5 V 分別對應於 $-0.32 V_{SCE}$ 、 $-0.11 V_{SCE}$ 、 $+0.10 V_{SCE}$)。

4. 討論

4.1 兩極鋅球間樹枝狀析出物之組成變化

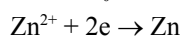
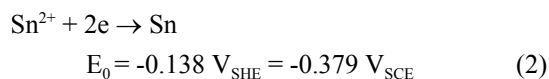
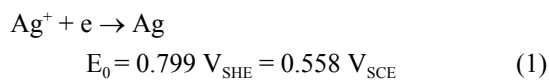
若將圖 6、圖 7 中各元素之 XPS 訊號面積積分，對應時間作圖，其結果如圖 10 所示。樹枝狀析出物中，鋅與錫含量所占比例，隨著遷移時間增加而變化，在遷移初期析出物的成長，鋅的貢獻較大，隨時間增加，錫的比例逐漸增加。表 2 所列之 EDS 半定量分析可證明一結果。

4.2 Sn-9Zn-(0~4)Ag 鋅球動態極化曲線分析

在兩極鋅球間固定偏壓(3~5 V)時，不同銀含量之鋅料所量測到之陽極動態極化曲線(如圖 9)，顯示在 $-1.0 V_{SCE}$ 以上任一固定電位下，腐蝕電流由小到大之排序為： $I_{Sn-9Zn} < I_{Sn-9Zn-1Ag} < I_{Sn-9Zn-2Ag} < I_{Sn-9Zn-3Ag} < I_{Sn-9Zn-4Ag}$ 。即，當鋅料中銀含量增加時其腐蝕電流也會隨之增高，此一現象和 Sn-9Zn-(0~4)Ag 鋅錫遷移難易之順序有相同趨勢。由此推論，電化學遷移速率快慢和陽極的反應電流有關。

4.3 Sn、Zn、Ag、AgZn₃ 在純水中的動態極化分析

圖 11 為 Sn、Zn、Ag 及 AgZn₃ 在水中之陽極動態極化曲線掃描，其開路電位值(open circuit potential, OCP)大小依序為： $Ag > AgZn_3 > Sn > Zn$ 。顯然金屬本身的活性會影響 OCP 電位值高低，當活性愈大則 OCP 電位值愈小。另外將下列反應^[10]之標準電動勢(SHE)對應於飽和甘汞電位(SCE)，結果如下：



$$E_0 = -0.763 \text{ V}_{\text{SHE}} = -1.004 \text{ V}_{\text{SCE}} \quad (3)$$

由電位顯示，鋅的活性最大，錫次之，銀最不活潑。根據圖中偏壓在 3、4、5 V 所對應之電位，均小於銀的 OCP；因此推測此鋁料系統進行下電化學遷移時，銀並未參與反應。

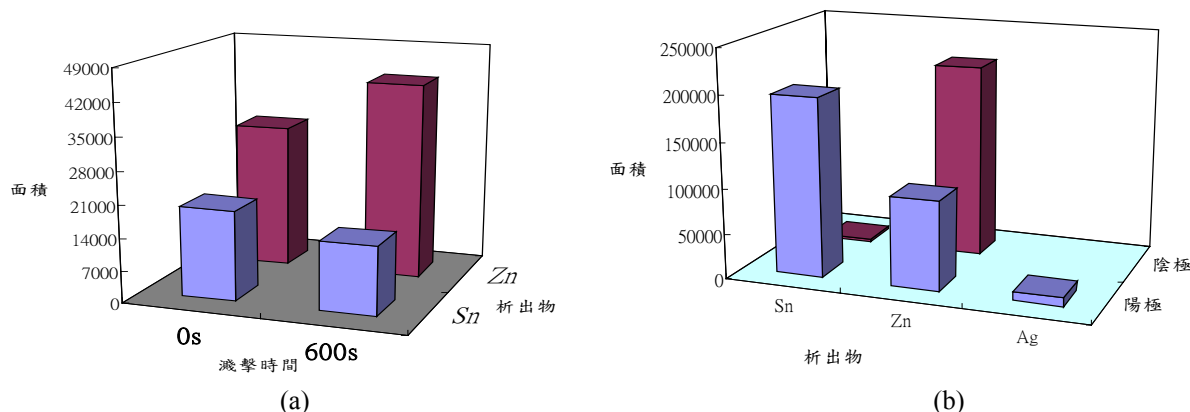


圖 10 電化學遷移後 (a) 析出物與 (b) 鋁球陰、陽極表面之 XPS 分析所得各元素面積積分之比較。

Figure 10 Comparison of the integration of the XPS peaks for different elements on the surface of (a) the precipitate formed between electrodes migrated for 0 and 600 s, and on the surface of (b) the anode and cathode migrated for 600 s.

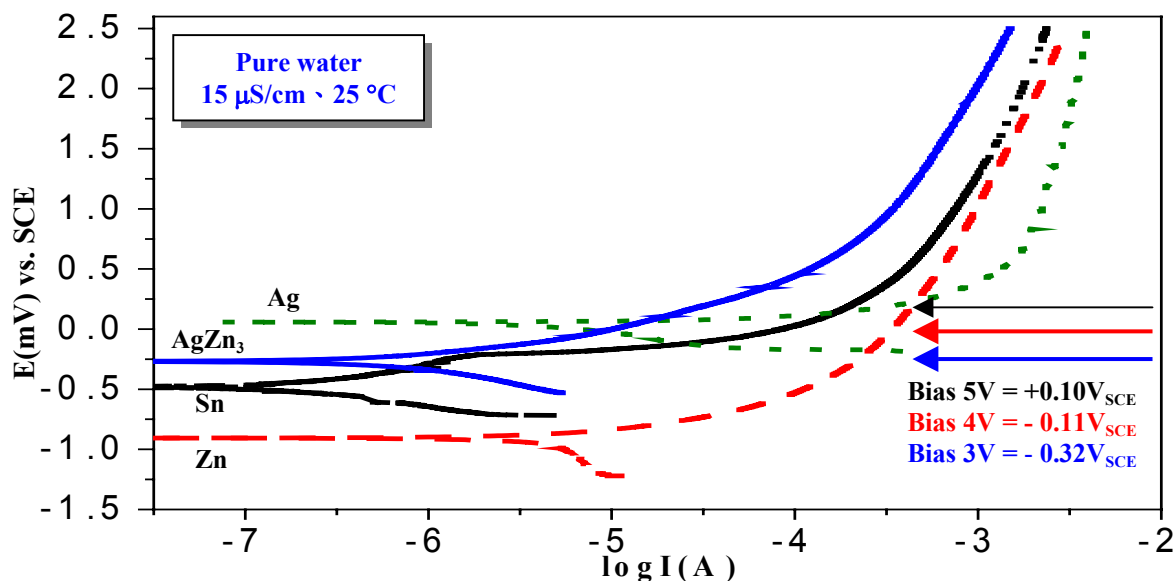


圖 11 經過 IR 補償後所得錫(Sn)、鋅(Zn)、銀(Ag)、介金屬化合物(AgZn₃)等四種試片在蒸餾水中之陽極動態極化曲線。

Figure 11 Anodic potentiodynamic polarization curves for Sn, Zn, Ag and AgZn₃ in distilled water after IR compensation.

比較金屬氫氧化物在水中的溶解度^[11]，氫氧化銀在水中有很高的溶解度(表 3)，其 K_{sp} 值最大，氫氧化物若溶於水中則不易形成表面保護層。氫氧化鋅對水的溶解度次之，亦不易形成很好保護膜。然而，氫氧化錫極易分解形成 SnO_2 ，此氧化層對水的溶解度非常低，且結構緻密，對所覆蓋之金屬提供良好的保護性，可有效防止腐蝕反應^[12]。

電化學遷移在陽極鍍球的反應通式如下：



但因鍍料中的銀因未達其氧化反應之電位，因此 M 只可為 Zn 、 Sn ...等兩種金屬。在高於鋅、錫等金屬的平衡電位下，它們會氧化形成金屬離子溶入水中。在水中受電場的牽引而遷移至陰極，金屬離子到達陰極接時則接受電子而還原析出：



較活潑的鋅、錫首先解離成離子。一部分的鋅、錫離子在陽極表面氧化生成 ZnO 、 SnO (或二次氧化生成 SnO_2)；另一部分的鋅、錫離子則遷移至陰極，在陰極表面沉積。此沉積物逐漸累積，長向陽極，形成兩極間析出物。起初，鋅因較錫活潑，且在水中溶解度比錫高，溶解到水中較多且較快。由於鋅的組成只佔 9%，很快用盡而剩餘錫；因此電化學開始之階段由鋅主導，後面階段則由錫主導。析出物因在水中氧化而表面生成氧化物。

4.4 Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 中銀含量對其電化學遷移的影響

Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 鍍料在偏壓 3 V ~ 5 V 時的電化學遷移，兩極間所產生的樹枝狀物只有鋅和錫兩

表 3. 金屬之氫氧化物在水中之溶解度^[11]。

Table 3 Solubility of metal hydroxides in the water^[11].

Hydroxide	K_{sp}
$\text{Ag}(\text{OH})$	2.8×10^{-8}
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	1.2×10^{-17}
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	1.4×10^{-28}
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	1.0×10^{-56}

種金屬成分。鍍錫中的銀，因工作電位尚未到銀之平衡電位，不會形成陽極溶解反應。由實驗結果得知，Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 鍍料在水中同一偏壓下的電化學遷移，隨銀含量增加，而得到較高的遷移電流，顯然鍍料的抗遷移性隨含銀量增加而下降。究其原因，推測係因銀含量，由於其較高的平衡電位與鋅、錫形成造成加凡尼耦合效應影響^[13]，加速鋅與錫的氧化溶解。其中鋅的標準還原電位最低，所受到的影響較大，所以鋅為電化學遷移初期的控制主因。

5. 結論

1. Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 鍍料中銀存在雖然可以增加機械性質及可鍍性，但會降低其在水中之抗電化學遷移性。
2. 在 3 V、4 V 及 5 V 偏壓下，Sn-9Zn-(0 ~ 4)Ag 鍍錫僅顯示錫與鋅直接會參與遷移反應。遷移初期以鋅的遷移為主導，隨時間增長逐漸由錫取其主導性；銀只因加凡尼耦合之作用，間接加速其電遷移性。
3. 由動態極化曲線顯示當銀含量增加，陽極腐蝕電流隨之升高，短路時間變小，因此可由動態極化分析預測電化遷移快慢。

致謝

本研究承蒙國科會補助經費(計畫編號 NSC-93-2218-E-008-009)謹此致謝。

參考文獻

1. 洪敏雄、游善溥，「電子構裝用無鉛鍍錫」，科儀新知，第二十卷二期，1998，第 57 ~ 66 頁。
2. J. J. Steppan, J. A. Roth, L. C. Hall, D. A. Jeannotte, and S. P. Carbone, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 175.
3. G. T. Kohman, Bell Syst. Tech. J., 34 (1955) 1115.
4. J. M. Song, T. S. Lui, and G. F. Lan, Scripta Material, Vol. 48, No.8 (2003) pp 1047 ~ 1051.
5. K. L. Lin and C. L. Shih, Journal of Materials Research, Vol. 32, No.12 (2003) pp 1496 ~ 1500.
6. J. M. Song and K. L. Lin, Journal of Materials Research, Vol. 19, No.9 (2004) pp 2719 ~ 2724.

7. J. M. Song and K. L. Lin, *Journal of Materials Research*, Vol. 18, No.9 (2003) pp 2060 ~ 2067.
8. S. P. Yu, M. C. Wang, and M. H. Hon, *Journal of Materials Research*, Vol.16, No.1 (2001) pp 76 ~ 82.
9. 莊萬發，無電解鍍金-化學鍍金技術，復漢出版社，1996，第 74 ~ 77 頁。
10. M. Pourbaix, in: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (Pergamon Press, Oxford, 1966) p. 384, 393, 475.
11. J. A. Dean, in: *Lange's Handbook of Chemistry* (McGraw-Hill Book Company, 1974) pp 5 ~ 45.
12. G. Harsanyi, *IEEE Electron Device Letters*, 20 (1999) 5.
13. H. W. Pickering, *Corrosion Science*, Vol. 23, No.10 (1983) pp 1107 ~ 1120.

收到日期：2005 年 8 月 25 日

修訂日期：2006 年 6 月 16 日

接受日期：2006 年 6 月 22 日