

鍍鎳銀厚膜之抗遷移性研究

林景崎、林智賢、李勝隆

Resistance to Silver Electrolytic Migration for Ni-Deposited Ag Thick-Film

Jing-Chie Lin, Jyh-Shyan Lin and Sheng-Long Lee

摘要

銀厚膜表面在電鍍不同厚度的鎳後，浸泡於水溶液中，在電壓 5V 下進行遷移研究，結果顯示：銀厚膜在表層鍍鎳後，具有抑制銀遷移的效果，此項抗遷移性，隨著鎳鍍層厚度增加而增加，其大小順序依序為：1<2<3 μm 。若以試片中銀鎳組成(wt%)而言則為 Ag<Ag-10Ni<Ag-20Ni<Ag-30Ni。為了解銀遷移原因，在 0.01M NaOH 水溶液中進行陽極極化分析，結果顯示：鍍鎳銀厚膜表面因陽極鈍化而使銀溶解受到抑制，ESCA 及 AES 分析證實了表面 NiO 的生成。

關鍵詞：鍍鎳銀厚膜、銀溶解、鈍化層、陽極極化。

ABSTRACT

Ni-deposited silver thick-film conductors have been explored in distilled water at a bias of 5 V to assess their resistance to silver electrolytic migration. It was found that the resistance increases with the thickness of the nickel deposits. (i.e., Ag<Ag-10Ni(1 μm)<Ag-20Ni(2 μm)<Ag-30Ni(3 μm)). Anodic polarization of Ni-deposited thick films in 0.01M NaOH solution has been conducted to delineate the mechanism of migration resistance. It was found that the resistance of migration is due to inhibition of silver dissolution. This inhibition is ascribed to an anodical passivation of the nickel coat. The results of ESCA and AES analysis show that NiO plays an important role on anodic passivation.

Key words: Nickel-deposited Ag thick film, dissolution of silver, passivity of nickel, anodic polarization.

一、簡 介

Ag-Ni 系統可用為電子開關接點材料⁽¹⁾，銀鎳組成(wt%)從 Ag-10Ni 至 Ag-30Ni 最常使用。

就電化學觀點，鎳為活性—鈍化金屬，表面氧化後生成鈍化膜具有防蝕性能^(2,3)。本研究嘗試利

用鎳具鈍化之特性，研究在銀厚膜上經鍍鎳後是否具有因鎳鈍化而降低銀遷移性之影響，以便利用鍍鎳的方法來增加銀厚膜的抗銀遷移能力。

二、實 驗

銀厚膜導體的製備—本研究採用銀粉（其性質如

* 國立中央大學機械工程研究所
Department of Mechanical Engineering, National Central University, Chung-Li, Taiwan 32054

表 1 純銀粉性質。

Table 1. Properties of the pure Ag powder.

Apparent density ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	TAP Density ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Particle Size (μm)	Surface Area ($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)
1.74	3.44	1.3	760

表 1 所示) 製作銀厚膜。經由先前研究所採用之一連串程序, 將銀厚膜印刷成二種型式⁽⁴⁾, 進行實驗。

銀厚膜鍍銀—採用瓦茲(Watts)鍍銀法鍍銀⁽³⁾, 電鍍液中含 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $250 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\text{NiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $30 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 H_3BO_3 $35 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 以恆電位/電流儀(EG&G PAR Model 273)在試片上進行定電流鍍銀, 電流密度控制在 $0.2\sim 0.3 \text{ Adm}^{-2}$, 鍍銀層厚度由電鍍時間控制, 分別在銀厚膜上電鍍約為 1、2 及 $3 \mu\text{m}$, 使其鍍銀層與銀厚膜重量百分比依序為 10%、20% 及 30%, 然後進行銀遷移之實驗。

銀遷移實驗—在蒸餾水(電導係數為 $129 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)中, 兩平行厚膜導體施加 5V 電壓, 量測電流大小⁽⁴⁾。

陽極極化掃描實驗—厚膜在 0.01M NaOH 水溶液(電導係數為 $645 \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)中進行陽極極化掃描⁽⁴⁾。
厚膜在遷移反應前後的分析—分別以 X-ray 繞射儀分析電極(陽極和陰極)的反應生成物(XRD, Shimadzu XD-5, copper target $\text{Cu K}\alpha(0.15405\text{nm})$)。陽極表面膜以 Electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA, PHI 1600)做表面膜化學狀態分析, Auger electron spectroscopy(AES, Auger 670 PHI Xi)偵測試片中元素的縱深分佈。

三、結果與討論

遷移電流的量測—圖 1 顯示: 純銀厚膜(曲線 Ag)在去離子水中施加 5V 電壓下經 700 秒電流密度急驟上升; 表層鍍銀之銀厚膜(圖 1 中之 1、2、3 曲線)試片則能忍受較長時間電流才會上升, 且

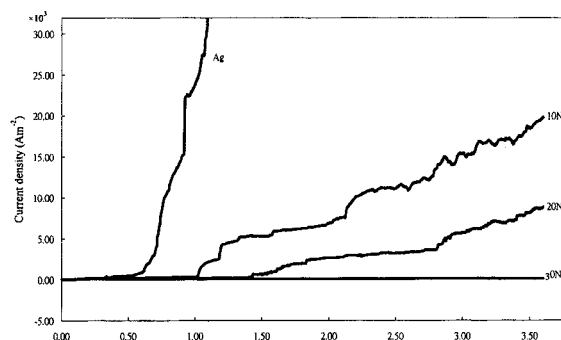


圖 1 厚膜在去離子水中施加 5V 電壓下電流密度對時間的關係圖, 圖中 Ag 表純銀厚膜, 10Ni、20Ni 及 30Ni 分別表示鍍 1、2 及 $3 \mu\text{m}$ 厚銀之鍍銀厚膜。

Fig. 1 Variation of current density as a function of time for various thick-films in distilled water at 5V. Curves Ag for pure Ag; 10Ni for Ag-10%Ni($1 \mu\text{m}$); 20Ni for Ag-20%Ni($2 \mu\text{m}$); 30Ni for Ag-30%Ni($3 \mu\text{m}$), respectively.

上升後之電流大小隨鍍銀厚度之增加而減小, 隨著鍍銀層厚度的增加, 電流密度上升的時間向後延遲。圖 1 中 10Ni、20Ni 及 30Ni 曲線分別代表鍍銀層厚度約為 1、2 及 $3 \mu\text{m}$ 而其對應之組成(wt%)分別為: 90Ag-10Ni、80Ag-20Ni 及 70Ag-30Ni 試片之量測結果。若維持固定時間, 電流密度大小比較如下: $\text{Ag} > \text{Ag-10Ni} > \text{Ag-20Ni} > \text{Ag-30Ni}$, 鍍含量達 30(wt%)時, 並未在實驗時間內量得遷移電流。

由銀遷移之定義得知: 銀離子從陽極溶出朝陰極移動而在陰極上析出元素狀態之銀⁽⁵⁻⁷⁾。顯然, 陽極上銀溶解之難易會影響到銀遷移程度的大小。對於銀厚膜及鍍銀厚膜之陽極行為的瞭解, 將有助於銀遷移現象的理論解釋。在本研究中為了避免蒸餾水高電阻所造成的 IR 電壓降影響, 陽極極化實驗採用 0.01M NaOH 溶液取代蒸餾水。在預備試驗中, 銀在蒸餾水系統中的遷移現象和在 0.01M NaOH 溶液中的現象十分近似。

銀厚膜的陽極動態極化曲線—圖 2 中標記為 Ag 的曲線為銀厚膜在 0.01M NaOH (pH = 12) 水溶液中的陽極極化曲線, 曲線有兩個波峰出現,

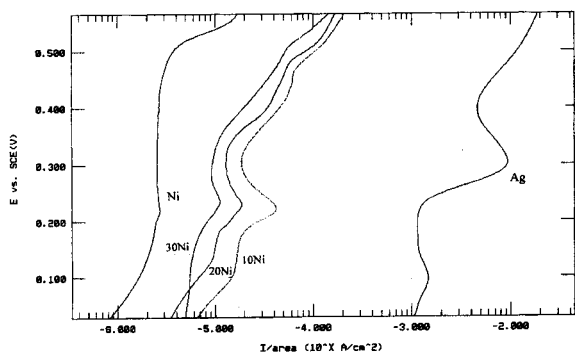


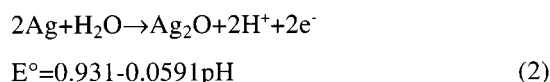
圖 2 厚膜在去離子水中施加 5V 電壓下電流密度對時間的關係圖，圖中 Ag 表純銀厚膜，10Ni、20Ni 及 30Ni 分別表示鍍 1、2 及 3 μ m 厚鍍之鍍銀厚膜。
Fig. 2 Anodic potentiodynamic polarization for the thick films in 0.01M NaOH solution. Curves Ni represent pure Ni; 10Ni for Ag-10%Ni(1 μ m); 20Ni for Ag-20%Ni(2 μ m); 30Ni for Ag-30%Ni(3 μ m); Ag for pure Ag, respectively.

第一個波峰在 0.1V_{SCE} 的位置，由文獻^(4,8-10)得知此一電位為 Ag 氧化成 Ag₂O，第二個波峰在 0.306V_{SCE}，此一電位是 Ag₂O 進一步氧化成 Ag₂O₂⁽¹¹⁾的電位，為了確定這兩個波峰的反應生成物，將純銀厚膜在 0.01M NaOH 水溶液中分別定電位在 0.1V_{SCE} 及 0.306V_{SCE} 維持 1800s 後，以 ESCA 分析表面成分，確定在 0.1V_{SCE} 的表面腐蝕生成物為 Ag₂O，而在 0.306V_{SCE} 生成物為 AgO（在 ESCA 的標準資料中，將 AgO 視為 Ag₂O₂）。

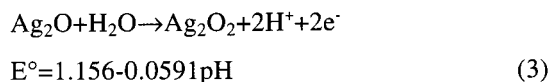
圖 2 中 Ag 的極化曲線，在 -0.18V_{SCE} 至 0.1V_{SCE} 這段電位區間，隨著電位的增加，陽極電流增加，此為銀的溶解，反應方程式為：



電位在高於 0.1 V_{SCE}，則銀厚膜進行下列反應：

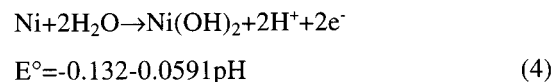


生成 Ag₂O 而出現鈍化現象，若電位高於 0.250V_{SCE} 則 Ag₂O 鈍化膜崩潰而溶解，導致在 0.300V_{SCE} 處有一電位峰值，但若電位高於 0.306V_{SCE}，則 Ag₂O 又進一步氧化生成 Ag₂O₂，如下列方程式所示：



在銀的極化曲線上有兩個電流高原，第一個高原區（從 0.1 至 0.145V_{SCE}）是 Ag₂O 的擬鈍化 (pseudo-passivation) 造成的，第二個（從 0.306 至 0.383V_{SCE}）歸因於 Ag₂O₂ 的不完全鈍化 (incomplete passivation)，Hamilton et al.⁽¹²⁾ 利用拉曼光譜儀 (Raman spectroscopy) 確認了銀的極化曲線中兩波峰所代表的化學反應。

鎳的極化曲線—為了確定 Ni 鍍層在 Ag 厚膜極化行為中所扮演的角色，將一純鎳片放入 0.01M NaOH 水溶液中作陽極極化曲線掃描，其結果如圖 2 中之 Ni 曲線所示。Davies⁽¹³⁾ 等人在探討鎳的陽極極化行為時指出：鎳電極在 0.1N NaOH 水溶液 (pH 接近 13) 中進行陽極極化，當電位在 -0.901V_{SCE} 即進行下列反應



生成單一分子層的 Ni(OH)₂ 或是 NiO 鈍化膜，此結果與 Wakked⁽¹⁴⁾ 及 Valchkova 等人的研究⁽¹⁵⁾ 相符合。

Dickinson et al 利用 ESCA 分析鎳在陽極極化後表面膜⁽¹⁶⁾ 的化學組成與狀態，結果發現表面膜是由 NiO 及 Ni(OH)₂ 所構成，其中 NiO 是造成鈍化的主要原因；Arvia 等人⁽¹⁷⁾ 在鹼性溶液中探討鎳的陽極極化行為，指出鎳電極表面形成 Ni(OH)₂，且

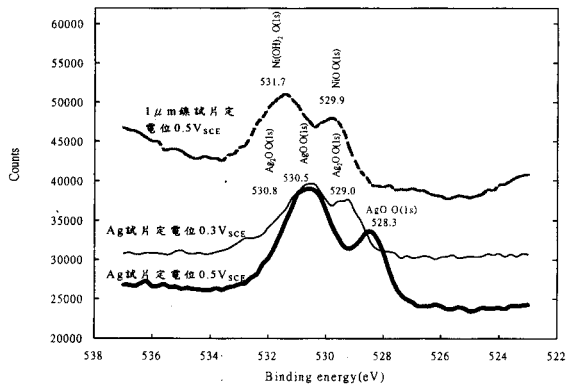


圖 3 鍍 $1\mu\text{m}$ 銀厚膜在 0.01M NaOH 水溶液中 $0.5V_{\text{SCE}}$ 定電位及純銀厚膜在 $0.3V_{\text{SCE}}$ 及 $0.5V_{\text{SCE}}$ 定電位 1800s 後 $\text{O}(1\text{s})$ 的 ESCA 成份分析圖。
 Fig. 3 X-ray photoelectron spectra of $\text{O}(1\text{s})$ levels for Ag-10%Ni thick film after polarization at $0.5V_{\text{SCE}}$; pure Ag thick films after polarization at $0.3V_{\text{SCE}}$ and $0.5V_{\text{SCE}}$ in the 0.01M NaOH solution for 1800s , respectively.

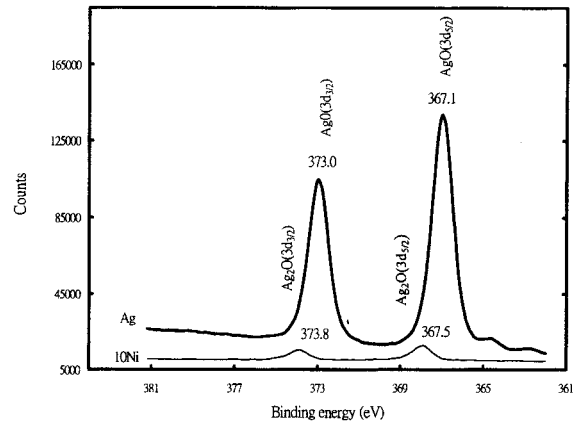


圖 4 純銀厚膜及鍍 $1\mu\text{m}$ 銀厚膜在 0.01M NaOH 水溶液中 $0.5V_{\text{SCE}}$ 定電位 1800s 後 $\text{Ag}(3d_{5/2})$ 的 ESCA 成份分析圖。
 Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of $\text{Ag}(3d_{5/2})$ levels for Ag-10%Ni thick film and pure Ag thick films after polarization at $0.5V_{\text{SCE}}$ in the 0.01M NaOH solution for 1800s .

會更進一步進行不可逆的化學反應轉變成 NiO ，但是在 H_2 氣的生成電位附近 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 不易轉變成 NiO ，他贊同 Dickinson 的看法，也就是 NiO 是造成鈍化的主要原因；而 Davies 等人⁽¹³⁾指出鍍在鹼性溶液中會形成單一分子層的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或是 NiO ， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 為鍍表層的鈍化層。本研究曾將純鍍片控制在 $0.300V_{\text{SCE}}$ 下維持 1800s 後用 ESCA 分析表面組成為 NiO 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，因此，鍍表面同時生成 NiO 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的薄膜，造成鍍的鈍化。

藉由方程式(4)算出在 0.01M NaOH 水溶液中 (pH 接近 12)， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或是 NiO 的平衡電位為 $-0.841V_{\text{SCE}}$ ，因此鍍在 0.01M NaOH 水溶液中，電位在小於 $0.500V_{\text{SCE}}$ 的區間是處於鈍化狀態，而當電位漸增高於 $0.500V_{\text{SCE}}$ ，接近氧氣產生的電位，電流突增，這一區為過鈍化區⁽¹⁷⁾。

鍍銀厚膜的極化曲線—圖 2 為銀厚膜鍍銀後在 0.01M NaOH 水溶液中的陽極極化掃描結果，圖中 10Ni ， 20Ni 及 30Ni 分別代表鍍 1、2 及 $3\mu\text{m}$ 厚度鍍之銀厚膜的陽極極化曲線，它們在 $0.220V_{\text{SCE}}$ 附近皆有一個波峰產生，且隨著鍍層厚度的增加，電流密度值減小，且電流高原愈趨平緩。為了確

認在電位為 $0.220V_{\text{SCE}}$ 發生的電化學反應，取一鍍 $1\mu\text{m}$ 厚度鍍之銀厚膜在 $0.500V_{\text{SCE}}$ 電壓下維持 1800s ，以 ESCA 分析得知表面為 Ag_2O ，此 Ag_2O 的生成電位比純銀厚膜的 Ag_2O 生成電位提升了 0.12V ，這是銀厚膜表面鍍銀，其所生成的緻密 NiO 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜，阻擋內層銀的氧化，因此銀的氧化電位向高電位延遲。

比較圖中 Ni 及 Ag 曲線顯示 Ni 的電流比 Ag 的擬鈍化電流小的多，因此 NiO 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜比 Ag_2O 較具保護性，且鍍銀厚膜表面較易生成 NiO 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，從鍍的 Pourbaix 圖⁽¹⁸⁾及銀的 Pourbaix 圖⁽¹⁹⁾可以看出 NiO 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的生成電位較低，因此鍍銀有抑制銀遷移的作用。

ESCA 表面成分分析—利用 ESCA 測定陽極表面反應生成物，圖 3 為鍍 $1\mu\text{m}$ 鍍之銀厚膜在 0.01M NaOH 水溶液中在 $0.500V_{\text{SCE}}$ 定電位下維持 1800s 的 $\text{O}(1\text{s})$ ESCA 能譜分析結果，圖中下方另兩條曲線為純銀厚膜於相同環境下，分別在 0.300 及 $0.500V_{\text{SCE}}$ 定電位維持 1800s 的 ESCA 能譜分析結果；圖 4 為鍍 $1\mu\text{m}$ 鍍之銀厚膜在 0.01M NaOH 水

溶液中，在 $0.500V_{SCE}$ 定電位維持 1800s Ag 的 ESCA 能譜分析結果，及純銀厚膜在相同實驗條件下 Ag 的 ESCA 能譜分析結果，相關的化學位移在文獻⁽²⁰⁻²²⁾中已有記載 (i.e., NiO 有 529.9eV [NiO(O1s)]; Ni(OH)₂ 有 531.7eV [Ni(OH)₂(O1s)]等; Ag₂O 有 529.0eV 及 530.8eV [Ag₂O(O1s)]、367.5eV 及 373.8eV [Ag₂O(3d_{5/2})]；AgO 有 528.3eV 及 530.5eV [AgO(O1s)]、367.1eV [AgO(3d_{3/2})]及 373.0eV [AgO(3d_{5/2})]。由圖 3 中之結果得知：鍍 1 μ m 厚度鍍之銀厚膜表面以 NiO 及 Ni(OH)₂ 為主，再由圖 4 之結果顯示 Ag₂O 的含量極低。反之，純銀厚膜在 $0.300V_{SCE}$ 下表面生成 Ag₂O 為主，而在 $0.500V_{SCE}$ ，則以 AgO 為主；顯然鍍銀後銀的氧化被抑制了。檢視圖 2 之極化曲線得知：鍍 1 μ m 厚度鍍之銀厚膜在電位到達 $0.260V_{SCE}$ ，有少許的銀原子突破 NiO 及 Ni(OH)₂ 薄膜，進行 Ag \rightarrow Ag₂O 的反應，但表層仍以 NiO 及 Ni(OH)₂ 為主；而未鍍銀之純銀厚膜試片，在電位達到 $0.100V_{SCE}$ 進行 Ag \rightarrow Ag₂O 的反應，當電位到達 $0.306V_{SCE}$ 則進一步進行 Ag₂O \rightarrow Ag₂O₂ 的反應。**Auger 縱深分佈**—以 AES 來確認鍍銀厚膜及純銀厚膜表面縱深分佈的差異。由圖 5 中得知：鍍 1 μ m 厚度鍍之銀厚膜在定電位 $0.5V_{SCE}$ 維持 1800s，表面雖有 Ag 原子的出現，但主要仍以 Ni 為主，判斷表面以 Ni 的氧化物居多；圖 6 為銀厚膜在定電位 $0.5V_{SCE}$ 維持 1800s 後的元素縱深分佈圖，圖中顯示表層以 Ag 為主，表面銀的含量明顯多於 Ag-Ni 試片，AES 分析的結果與上述 ESCA 的結果相同。

四、結 論

1. 銀厚膜鍍銀後有抑制銀遷移的作用，而且隨著鍍層厚度增加，此一作用更加明顯。鍍層厚度在 3 μ m 即無遷移的現象。
2. 由表面分析結果顯示陽極表面 NiO 及 Ni(OH)₂ 的

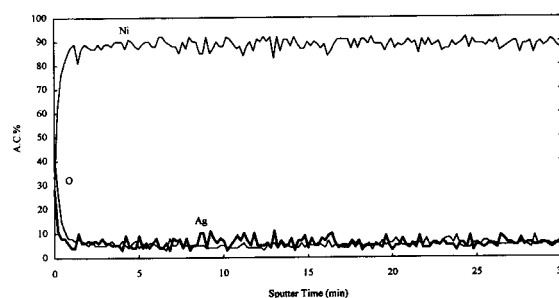


圖 5 鍍 1 μ m 鍍銀厚膜 (試片 10Ni) 在 0.01M NaOH 水溶液中 $0.5V_{SCE}$ 定電位腐蝕後的 Auger 縱深分佈圖。
Fig. 5 Auger depth line profile for sample Ag-10%Ni polarized at $0.5V_{SCE}$ in the 0.01M NaOH solution for 1800s.

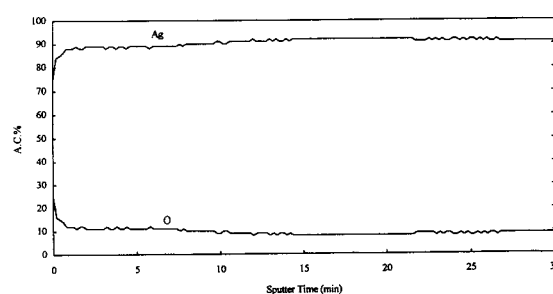


圖 6 純銀厚膜在 0.01M NaOH 水溶液中 $0.5V_{SCE}$ 定電位腐蝕後的 Auger 縱深分佈圖。
Fig. 6 Auger depth line profile for sample Ag polarized at $0.5V_{SCE}$ in the 0.01M NaOH solution for 1800s.

生成是抑制銀遷移的主因。

3. 由鍍銀厚膜在 0.01M NaOH 水溶液中之動態極化曲線顯示：厚膜表面鍍銀愈厚，生成 NiO 及 Ni(OH)₂ 鈍化膜愈具保護性，抑制銀遷移的作用愈有效。

參考文獻

1. W. Balme, P. Braumann, K. -H. Schroder, Proceedings of the thirty-Sixth IEEE Holm Conf. on Electric Contacts, No. 90CH2900-9. (1990).
2. S. A. Watson, "Application of Engineering Nickel Plating", Nickel Development Technical Series, No. 10051, Toronto (1989).
3. J. K. Dennis and T. E. Such, "Nickel and chromium

- plating" 3rd edition, Publishing by Woodhead Publishing Ltd., England.
4. J. C. Lin and J. Y. Chan, *Mater. Chem. Phys.*, 40, 110 (1995).
 5. S. J. Krumbein, *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol.*, CHMT-11, 5 (1988).
 6. T. Kawanobe and K. Otsuka, *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol.*, CHMT-781, 220 (1982).
 7. D. E. Riemer, *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol.*, CHMT-671, 287 (1981).
 8. N. Sato and Y. Shimizu, *Electrochim. Acta*, 18, 567 (1973).
 9. M. L. Teijelo, I. R. Viche, and N. Winograd, *Anal. Chem.*, 46, 197 (1974).
 10. J. C. Lin and J. Y. Chung, *J. Electro-chem. Soc.*, Vol. 144, No. 5, 1652-1659 (1997).
 11. Hickling, A. and D. Taylor. *Discussion Faraday Soc.*, 1, 277-285 (1947).
 12. J. C. Hamilton, J. C. Farmer, and R. J. Anderson, *This Journal*, 133, 739 (1986).
 13. D. E. Davies and W. Barker, *Corrosion* 20, 47t (1964).
 14. S. E. S. El Wakked and S. H. Emara. *J. Chem. Soc.*, 3504(1953); 3770 (1957).
 15. M. Valchkova. L. G. Antonova and A. I. Krasilschikov. *Zhur. Fiz. Khim.*, 23, 714 (1949).
 16. T. Dickinson, A. F. Poverly and P. M. A. Sherwood, *J. C. S. Faraday I* 73,327 (1977).
 17. R. S. Schrebler-Gutzman, J. R. Vil-che and A. J. Arvia, *Corros. Sci.* 18, 765 (1978).
 18. M. Poubaix, *ibid.*, p.331.
 19. M. Poubaix, *ibid.*, p.393.
 20. K. S. Kim and N. Winograd, *Surface Science*, 43, 625-643 (1974).
 21. J. S. Hammond, S. W. Garrenstroom and N. Winograd, *Analytical Chemistry*, Vol. 47, No.13, 2193-2199 (1975).
 22. L. H. Tjeng, M. B. J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, and G. A. Sawatzky, *Physical review B*, Vol. 41, No. 5, 3190 (1990).