

熱處理對鍍錫銅線路抗遷移性之影響

林景崎、魏大華、張顧耀、楊濠仲、李勝隆

Effect of Heat Treatment on the Migration of Sn-coated Copper Circuits

Jing-Chie Lin, Da-Hua Wei, Guh-Yaw Jang, Hao-Chung Yang,
and Sheng-Long Lee

摘要

本研究在探討熱處理對鍍錫銅線路的電解質遷移之影響。銅線路表面電鍍1、2及3 μm 錫後，分別在蒸餾水及0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中，施以5V 偏壓，進行遷移研究。結果顯示：銅線路表面經鍍1 μm 厚之錫，雖在蒸餾水及0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中不能抵抗遷移現象。但將鍍1 μm 錫之銅導線在250°C 持溫300 秒後，立即具良好抗遷移性，顯然鍍錫銅導線因熱處理而增強其抗遷移性。

為了解鍍錫銅線路之電解質遷移原因，在0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中進行電化學陽極極化分析。配合ESCA 表面分析，得知：經熱處理後之錫鍍層在銅線路表面因陽極鈍化而生成 SnO_2 保護膜，可以抑制底層銅的溶解及氧化。

關鍵詞：鍍錫銅線路、銅遷移、鈍化、陽極極化、熱處理。

Abstract

Effect of heat treatment on the migration of Sn-coated copper circuits has been studied. Sn-coated in thickness of 1, 2 and 3 μm copper circuits, before and after heat treatment have been immersed in distilled water and 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution at a bias of 5V to access their resistance to copper electrolytic migration. It was found that the resistance to migration is not sufficient for the Sn-coated copper circuits. In contrast, the migration is completely inhibited in the case heat-treated (at 250°C for 300s) Sn-coated copper circuits, even through the thickness of the Sn-coat is only at 1 μm .

Electrochemical methods such as potentiodynamic and potentiostatic polarization were conducted to delineate the mechanism of migration inhibition. ESCA analysis indicates that the reaction product SnO_2 produced on the surface of anodic is responsible for anodic passivation, thus inhibiting the migration in the heat-treated Sn-coated copper circuits.

Keys words: Sn-coated copper circuits, copper electrolytic migration, passivation, anodic polarization, and heat treatment.

* 國立中央大學機械工程研究所

Department of Mechanical Engineering, National Central University Chung-Li, Taiwan 320, R. O. C.

一、前言

錫為構成鍍料之常用元素，具有與銅產生化合物的特性^[1]。觀察Cu-Sn相圖^[2]，銅與錫在常溫即反應生成Cu₆Sn₅介金屬化合物，在溫度高於100℃以上，則會反應生成Cu₃Sn介金屬相^[3]，此介金屬相具有傳統Sn-Pb^{[4][5]}所不能達到的高熔點特性，因此可應用於電子工業的固液擴散接合^[6]，有低溫接合，耐用於高溫的優點在電子構裝上亦可取代錫鉛鍍料，免除鉛的毒性污染。

銅為目前印刷電路板中之金屬底層，但因銅有遷移的特性，本研究將對鍍錫銅線路進行熱處理，熱處理條件為模擬鍍料之迴鍍條件（250℃持溫300秒），實驗目的為觀察熱處理是否會影響銅遷移性。

二、實驗

2-1 銅線路試片製備

圖1為本研究用試片的製作流程，電路板圖樣型式有兩種：一為圖2(a)的一對平行導線，在兩導線間施以5V偏壓作遷移實驗，而型式二為圖2(b)的一個正方形銅線路，鍍接端外接導線，作為極化作用之探討。

2-2 銅線路鍍錫及熱處理

以恆電位/恆電流儀（EG&G PAR Model 263）在試片上進行定電流鍍錫，電鍍錫的配方及操作方法如表一所示。錫鍍層厚度由電鍍時間控制，分別在銅線路上電鍍約為1、2及3 μm厚錫層。為瞭解鍍錫銅線路在熱處理後的抗遷移性，將此鍍錫銅線路進行250℃持溫300秒熱處理，然後再進行銅遷移之實驗。

2-3 銅遷移實驗

以圖2(a)製成的試片將其水平固定在實驗槽中，如圖3(a)所示。分別在蒸餾水及0.01M

(NH₄)₂SO₄水溶液中（pH接近6），使其表面覆蓋著一定高度（2mm）的水溶液膜，兩平行銅線路間施加5V電壓，量測電流大小。並觀察遷移現象。

2-4 陽極極化掃描實驗

在進行動態陽極極化曲線實驗時，實驗裝置如圖3(b)所示，採用圖樣(2b)所製作的試片為陽極浸置在實驗槽中，陰極為白金鈦網，參考電極為SCE。設定儀器，使陽極自電位-0.25V_{SCE}向正方向掃描到1.4V_{SCE}，掃描速率為1mV/s，所得之動態極化圖可顯示電流密度對電位的關係。

2-5 遷移反應前後的分析

以SEM觀察鍍錫銅線路表面的形態，X-ray繞射儀分析銅線路鍍錫後的結晶結構(XRD, Shimadza XD-5, copper target Cu K_α(0.15405nm))。鍍錫銅線路在電化學實驗後，陽極表面膜以electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)做表面膜化學成份分析。

三、結果

3-1 銅線路鍍錫熱處理前後表面形態SEM觀察

圖4為銅線路表面電鍍1200s錫（圖4(a)試片代號3Sn）及鍍錫後經250℃持溫300秒熱處理（圖4(b)試片代號3Sn(h)）的BEI(1000X)形貌。圖4(a)顯示：在室溫的條件下，銅與錫即反應生成Cu₆Sn₅介金屬相；圖4(b)顯示出圖4(a)的試片經處理後，Cu₆Sn₅介金屬相減少，轉變為Cu₃Sn介金屬，也就是Cu₆Sn₅被消耗掉，完全反應生成Cu₃Sn介金屬。

K. N. Tu^[7]探討銅-錫薄膜反應時，他們在石英玻璃上依序鍍上銅、錫薄膜，然後在室溫及100~200℃的氮氣環境中做時效處理，結果顯示：在室溫的條件下，銅與錫只會反應生成Cu₆Sn₅介金屬相，

當熱處理溫度高於 100°C 以上，則會反應開始生成 Cu_3Sn 介金屬。他利用鎢標記 (W marker) 判定銅-錫反應中，銅是主要的擴散原子；而 Cu_3Sn 介金屬的生成會消耗 Cu_6Sn_5 相。

3-2 銅線路鍍錫熱處理前後 X-ray 繞射分析

圖 5 為銅線路鍍錫 1 μm 後於熱處理前後之 XRD 繞射圖譜比較。結果顯示：未經熱處理的試片 (1Sn) 已經有 Cu_6Sn_5 (202) 繞射峰出現；而熱處理後的試片 (1Sn(h))，其 Sn (101) 及 Sn (211) 繞射峰已經消失了，並且多出了 Cu_3Sn (0 16 0)、 Cu_3Sn (002) 及 Cu_3Sn (0 16 2) 繞射峰。

圖 6 為鍍錫 1、2 及 3 μm 試片經 250°C 持溫 5min 熱處理後的 XRD 繞射分析結果，圖中顯示：Sn (101) 及 Sn (211) 繞射峰全都消失了，而且多出了 Cu_3Sn (0 16 0)、 Cu_3Sn (002) 及 Cu_3Sn (0 16 2) 繞射峰。隨著電鍍錫時間的增加， Cu_6Sn_5 (101) 及 Cu_6Sn_5 (202) 之峰值強度愈來愈強。

3-3 遷移電流的量測

3-3-1 蒸餾水

圖 7 為表層鍍錫之銅線路在蒸餾水中之遷移曲線。圖 7 中之 1Sn、2Sn、3Sn 曲線若固定時間為 3000s 時，其電流大小隨鍍錫厚度之增加而減小。並且，隨著鍍錫厚度增加，電流上升所需時間向後延遲；即 $3\text{Sn} (320\text{s}) > 2\text{Sn} (250\text{s}) > 1\text{Sn} (150\text{s})$ 。圖 7 中 1Sn、2Sn、3Sn 曲線分別代表鍍錫層厚度為 1、2 及 3 μm 。

另一方面，若固定電流密度為 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 時，電流上升所需時間的比較為： $\text{Cu} (400\text{s}) > 3\text{Sn} > 2\text{Sn} > 1\text{Sn}$ 。原因在於：錫為活潑金屬（還原電位 $-0.378\text{V}_{\text{sce}}$ ）而銅為惰性金屬（還原電位 $+0.095\text{V}_{\text{sce}}$ ），錫的活性比銅大，在鍍錫之銅導線系統中，錫會比銅先進行氧化反應，反應生成之氧化物有可能在銅表面作為保護層。

圖 7 中 1Sn(h)、2Sn(h) 及 3Sn(h) 曲線分別代表在

電鍍不同錫厚度（分別為 1、2 及 3 μm ）之銅線路經 250°C 加溫 300s 後，進行遷移測試所得之結果。鍍層經熱處理後，遷移電流值很小，曲線皆維持近乎水平。

若比較具相同厚度鍍錫層之遷移電流，熱處理過試片之遷移電流遠比未熱處理之試片小，比較圖 7 在 3000s 時，電流密度大小比較如下： $1\text{Sn}(\text{h}) < 1\text{Sn}$ ； $2\text{Sn}(\text{h}) < 2\text{Sn}$ ；and $3\text{Sn}(\text{h}) < 3\text{Sn}$ 。

3-3-2 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液

圖 8 中顯示：銅線路（曲線 Cu）在 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中施加 5V 電壓下經 70 秒電流密度急驟上升；相較之下，表層鍍錫之銅線路（圖 8 中之 3Sn 及 3Sn(h) 曲線）試片則經歷一較長時間電流才會上升，並且鍍錫銅線路經熱處理後，電流上升所需時間更往後延遲，即 $3\text{Sn}(\text{h}) (1500\text{s}) > 3\text{Sn} (250\text{s}) > \text{Cu} (70\text{s})$ 。若維持固定時間，電流密度大小比較如下： $\text{Cu} > 3\text{Sn} > 3\text{Sn}(\text{h})$ 。

由上述兩種溶液環境（蒸餾水及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液）分析結果得知：顯然 250°C 加溫 300s 會使鍍錫銅線路之抗遷移性變佳。

3-4 陰極的析出

3-4-1 蒸餾水

圖 9 顯示銅線路上鍍有不同錫厚度之試片，在去離子水中施加 5V 偏壓歷經 3600 秒後，陰陽兩極表面的光學顯微鏡觀察結果，若比較陰極上所生成之枝狀物，其分佈密度由大而小依序為 $1\text{Sn} > 2\text{Sn} > 3\text{Sn}$ ；經熱處理的鍍錫銅線路其陰極並無析出物。

由圖 9 左半邊顯示：未經熱處理的三個試片，皆自陰極生長出樹枝狀結構向陽極成長，全部試片的樹狀晶都接觸到陽極。由圖 9 右半邊之結果顯示，經熱處理的三個試片：1Sn(h)、2Sn(h) 及 3Sn(h)，陰極上並無樹枝狀析出物產生。

3-4-2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液

圖 10 分別為銅線路（曲線 Cu）及鍍錫 3 μm 之

銅線路於熱處理前後(3Sn及3Sn(h)曲線)在0.01M (NH₄)₂SO₄水溶液中，陰陽兩極表面的光學顯微鏡觀察結果。

於0.01M (NH₄)₂SO₄水溶液的三個試片，均自陰極生長出樹枝狀結構向陽極成長，全部都接觸到陽極。其中pure Cu線路試片自陰極長出之樹狀物更是佈滿了兩極間；3Sn(h)試片之樹狀物程度比3Sn試片小。

對照圖8與圖10觀察之結果得知：在(NH₄)₂SO₄水溶液中，Cu、3Sn及3Sn(h)試片在陰極形成大面積之雲狀沈積物，大面積的雲狀沈積物全面性往陽極生長，並與陽極接觸；3Sn(h)試片也有樹狀物生成，但與陽極接觸之程度不如其餘兩個試片，因此電流往上爬升所需的時間也往後延遲。

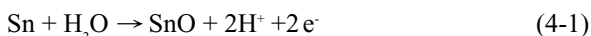
四、討論

由Harsanyi^[7]對銅遷移機構研究得知：銅離子從陽極溶出朝陰極移動，而在陰極上析出金屬態銅；顯然，陽極上銅溶解之難易會影響到銅遷移程度的大小。對於銅線路及鍍錫銅線路之陽極行為的瞭解，將有助於銅遷移現象的理論解釋。

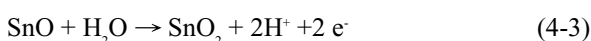
Sinclair^[8]等人指出：無論於室內及室外的環境，大氣中皆含有SO₄²⁻及NH₄⁺ particles，很容易化合成(NH₄)₂SO₄，這些物質是造成電子構裝腐蝕破壞的原因之一，所以本研究也以0.01M (NH₄)₂SO₄水溶液來進行實驗。

4-1 試片陽極動態極化曲線分析

為了確定鍍Sn表層在Cu印刷電路板極化行為中所扮演的角色，由錫之Pourbaix diagram可知：錫電極表面依下列的電化學反應生成氧化亞錫(SnO)及氧化錫(SnO₂)：



$$E_{\text{oSCE}} = -0.346 - 0.0591\text{pH} \quad (4-2)$$



$$E_{\text{oSCE}} = -0.350 - 0.0591\text{pH} \quad (4-4)$$

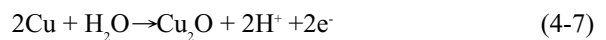
圖11中除最右邊的Cu曲線代表純銅表面的陽極極化曲線外，另外兩條曲線左及右分別為銅線路鍍上1 μm錫厚度於熱處理前(1Sn)及熱處理後(1Sn(h))試片，在0.01M (NH₄)₂SO₄水溶液的陽極極化曲線比較。圖11中得知：在一固定電位處(0.4V_{SCE})，高於0.4V_{SCE}電位後，經過熱處理的試片(1Sn(h))，曲線上電流隨著電位上升而維持不變。因此銅線路鍍錫在0.01M (NH₄)₂SO₄溶液中之抗遷移性因熱處理而變佳。

其中銅線路(Cu曲線)，自0.100V_{SCE}至0.140V_{SCE}電位區間，陽極電流隨電位增加而增加，此根據Palit^[9]的研究推測此為銅的溶解，反應方程式為：



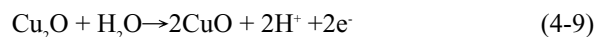
$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.089 + 0.0591 \log [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+] \quad (4-6)$$

電位在高於0.140V_{SCE}時，則銅會進行下列反應：



$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = 0.229 - 0.0591\text{pH} \quad (4-8)$$

由於銅表面生成Cu₂O而有鈍化現象。在電位高於0.345V_{SCE}，Cu₂O則又進一步氧化而成CuO，如下列方程式所示：



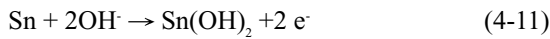
$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = 0.427 - 0.0591\text{pH} \quad (4-10)$$

比較圖11中對於鍍1 μm厚錫未經熱處理的試片(圖11中的1Sn曲線)與純銅(Cu曲線)得知：0.200到1.500 V_{SCE}範圍中，在相同電位下，1Sn對應之電流比Cu曲線小；1Sn曲線出現一電流峰，電流峰對應之電位在0.150 V_{SCE}。為瞭解此電流峰之意義，乃進行下列實驗：將鍍600秒錫試片(1Sn)在0.01M(NH₄)₂SO₄水溶液中，控制在定電位0.400V_{SCE}之陽極電位下電解1800秒，實驗後試片表面以ESCA分析之。

比較1Sn(h)及Cu曲線顯示：1Sn(h)的陽極電流比Cu的陽極電流小，另外，錫是比銅較為活性的金屬(由還原電位Sn：-0.378 V_{SCE} < Cu：+0.095 V_{SCE}})，在鍍錫之銅導線系統中，錫會比銅先進行氧化，反應生成物或許可能在銅表面作為保護層。}

Refaey^[10] 在探討錫的陽極極化行為時指出：錫電極在 0.01M 硼酸鈉 (Na₂B₄O₇) 水溶液 (pH 接近 8.35) 中進行動態陽極極化，陽極即進行下列行為反應：

(1) 錫氫氧化物 Sn(OH)₂ 的形成。



$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.333 - 0.0591\text{pH} \quad (4-12)$$

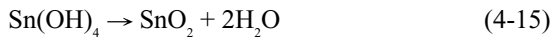
(2) 錫氫氧化物 Sn(OH)₄ 的形成。



$$E_{\text{SCE}}^{\circ} = -0.167 - 0.0591\text{pH} \quad (4-14)$$

錫生成單一分子層的 Sn(OH)₄，此結果與 M. Seruga^[11] 等人研究錫在中性溶液中會生成 Sn(OH)₄ 及 SnO₂ 鈍化薄膜相符合。

M. Seruga^[11] 利用 ESCA 分析錫在陽極極化後表面膜的化學組成與狀態，結果發現表面膜是由 SnO₂ 及 Sn(OH)₄ 所構成，其中 SnO₂ 是造成鈍化的主要原因；Refaey^[10] 在鹼性溶液中探討錫的陽極極化行為，指出錫電極表面形成 Sn(OH)₄，且會更進一步進行不可逆的化學反應：



Sn(OH)₄ 轉變成 SnO₂，他贊同 M. Seruga 的看法，也就是 SnO₂ 是造成鈍化的主要原因。本研究將鍍 600 秒錫之銅線路 (1Sn(h)) 試片控制在 0.400V_{SCE} 下維持 1800s 後，用 ESCA 分析試片表面 Sn 及 O 的元素組成為 SnO₂。藉此結果顯示：錫表面生成 SnO₂ 的氧化薄膜，造成錫的鈍化。

4-2 ESCA 表面氧化物成分分析

圖 12 為鍍錫 (1 μm) 之銅線路試片 (1Sn 曲線) 及相同試片經熱處理後 (1Sn(h) 曲線)，在 0.01M (NH₄)₂SO₄ 水溶液中定電位 0.4V_{SCE} 實驗 1800s 後，兩試片表面 Sn 元素之 ESCA 表面分析結果。

如圖 12 所示，鍍錫 (1 μm) 之銅線路試片 (曲線 1Sn) 及相同試片經熱處理後 (1Sn(h) 曲線) 表面皆有錫的氧化物。1Sn 曲線中出現的波峰為氧化亞錫 (SnO)；1Sn(h) 曲線出現的波峰為氧化錫 (SnO₂)。

對照 M. Seruga^[11] 利用 ESCA 分析錫在陽極極化後表面膜的化學組成，他提出：SnO₂ 是造成鈍化的主要原因。所以經熱處理 1Sn(h) 試片表面的 SnO₂ 較多，其抗遷移性較佳。

圖 13 為鍍錫 (1 μm) 之銅線路試片 (1Sn 曲線) 及相同試片經熱處理後 (1Sn(h) 曲線)，在 0.01 M (NH₄)₂SO₄ 水溶液中定電位 0.4V_{SCE} 實驗 1800s 後，兩試片表面 Cu 元素之 ESCA 表面分析結果。

如圖 13 所示，鍍錫 (1 μm) 之銅線路試片 (曲線 1Sn) 及相同試片經熱處理後 (1Sn(h) 曲線) 表面皆有銅的氧化物 (Cu₂O)。比較 1Sn 及 1Sn (h) 兩曲線下所包含的面積，可得到未熱處理的試片的面積較熱處理後的試片大，表示試片表面銅的氧化物含量以 1Sn 試片較多。

圖 14 為鍍錫 (1 μm) 之銅線路試片 (1Sn 曲線) 及相同試片經熱處理後 (1Sn(h) 曲線)，在 0.01 M (NH₄)₂SO₄ 水溶液中定電位 0.4V_{SCE} 實驗 1800s 後，兩試片表面 O 元素之 ESCA 表面分析結果。

如圖 14 所示，鍍錫 (1 μm) 之銅線路試片 (曲線 1Sn) 及相同試片經熱處理後 (1Sn(h) 曲線) 表面皆有錫的氧化物。1Sn 曲線中出現的波峰為 Sn(OH)₂；1Sn(h) 曲線出現的波峰為 Sn(OH)₄。對照 Refaey^[10] 在探討錫的陽極極化行為，指出錫電極表面形成 Sn(OH)₄ 或 Sn(OH)₂，且會更進一步進行不可逆的化學反應：



Sn(OH)₄ 及 Sn(OH)₂ 分別轉變成 SnO₂ 及 SnO。此結果與圖 12 一致。

相關的化學位移文獻^[12,13,14,15] 中記載 SnO 有 486.2eV [SnO(3d_{5/2})]；SnO₂ 有 486.7eV [SnO₂(3d_{5/2})]；Cu 有 932.5eV [Cu(2p_{3/2})] 及 952.3eV [Cu(2p_{1/2})]；Cu₂O 有 933.0eV [Cu(2p_{3/2}^s)3d¹⁰]；CuO 有 933.6eV [Cu(2p_{3/2}^s)3d¹⁰]。

綜合以上現象得以知：錫鍍層愈厚，銅離子受到錫的覆蓋程度愈大，鍍層表面之錫活性高而容易

氧化生成 SnO 及 SnO₂，阻止銅離子離開銅箔導線游離至 (NH₄)₂SO₄ 水溶液，銅離子的移動受到錫鈍化覆蓋的阻力，所以錫鍍層愈厚，銅導線不易接觸到電解質，較不易溶解，電流的流通量就愈小。

對照 ESCA 分析的結果可以驗證，鍍錫銅導線在與電解質作用後表層有 SnO 的覆蓋，導致抑制銅遷移的作用，且隨著鍍錫層厚度增加，遷移電流愈小。經熱處理之鍍錫銅線路在與電解質作用下，陽極表層生成 SnO₂ 鈍化膜，使底下覆蓋之銅導線得到良好的保護，因此遷移電流小。

五、結論

1. 鍍錫銅線路在室溫下形成 Cu₃Sn₅ 介金屬化合物，在 250 °C 持溫 300 秒熱處理後則生成 Cu₃Sn 介金屬相。
2. 由試片分別在蒸餾水及 0.01M (NH₄)₂SO₄ 中施以 5V 偏壓下量測電流大小顯示：熱處理使鍍錫銅線路之抗遷移性變佳。
3. 由陽極動態極化，配合 ESCA 分析結果得知：經熱處理後之鍍錫試片經陽極鈍化，其表面所生成之 SnO₂ 鈍化膜具優良的抗遷移能力。

六、致謝

感謝行政院國家科學委員會對本研究計畫（計畫編號：NSC 89-2216-E-008-020）經費上的提供及協助，在此特別感謝。

七、參考文獻

1. J. H. Lee and Y. S. Kim; Scripta mater., 42(2000) 827.
2. N. Saunders and A. P. Miodownik, Binary Alloy Phase Diagrams, (1990) 1482.

3. K. N. Tu.; Materials Chemistry and Physics, 46(1996) 217.
4. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak; Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ED, (1990) 48.
5. D.D.L. Chung, Butterworth-Heinemann; Materials for Electronic Packaging, 1995.
6. J. A. Sartell, in Proc. ASM's 2nd Electronic Packaging: Materials and Processes Conference, Bloomington, Minnesota, 1985.
7. Gabor Harsanyi; IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, 20(1999) 5.
8. R. E. Lobnig, R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi and J. D. Sinclair, AT & T BELL Laboratories. Murray Hill, NJ 07974.
9. Abhijit Palit, and Simo O. Pehkonen; Corrosion Science, 42(2000) 1801.
10. S. A. M. Refaey; Electrochimica Acta, 41(1996) 2545.
11. M. Seruga, M. Metikos-Hukovic, T. Valla, M. Milun, H. Hoffschultz, and K. Wandelt; Journal of Electroanalytical Chemistry, 407(1996) 83.
12. S. Colin, E. Beche, R. Berjoan, H. Jolibois, and A. Chambaudet; Corrosion Science, 41(1999) 1051.
13. Jun Li and David Lampner; Colloids and Surfaces, 154(1999) 227.
14. S. Takemura, H. Kato, and Y. Nakajima; Applied Surface Science, 144-145(1999) 360.
15. K. S. Subramanian, V. S. Sastri, M. Elboudjaini, J. W. Connor, and A. B. C. Davey; Wat. Res., 29(1995) 1827.

表一 電鍍錫鍍浴及操作條件。

Table 1. The composition of the Sn-electroplating bath and its operation condition.

salt	$K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	NaOH	CH_3COONa
concentration	$120kgm^{-3}$	$20kgm^{-3}$	$5kgm^{-3}$
operation conditions	pH : 13~14 Temperature : 50~60°C Current density : 0.1~0.3 A/dm ² Anode : platinum		

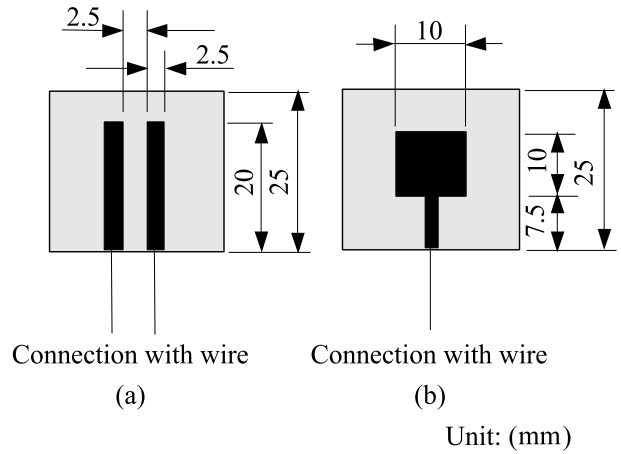


圖 2 銅線路圖樣。

Fig. 2. Patterns for Cu circuits.

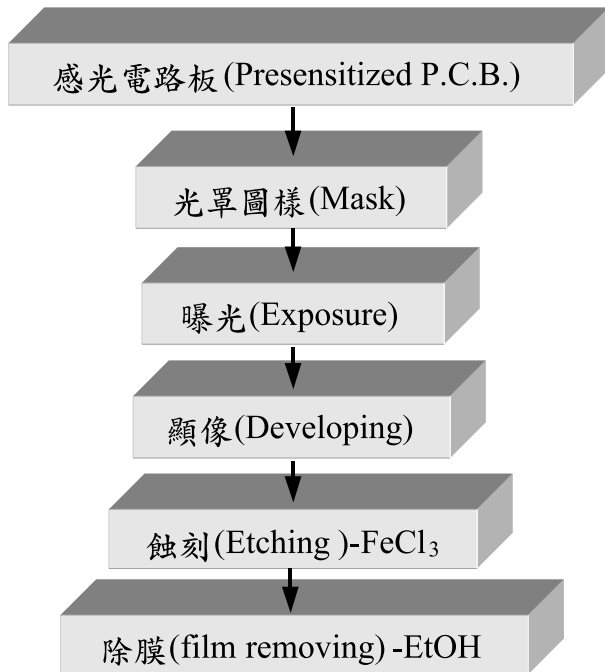


圖 1 銅線路製備。

Fig. 1. Preparation of patterned Cu circuits.

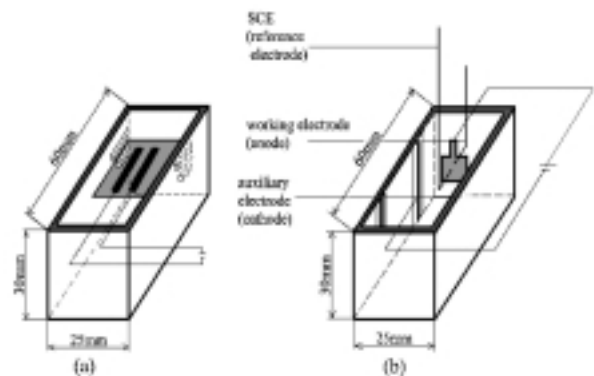
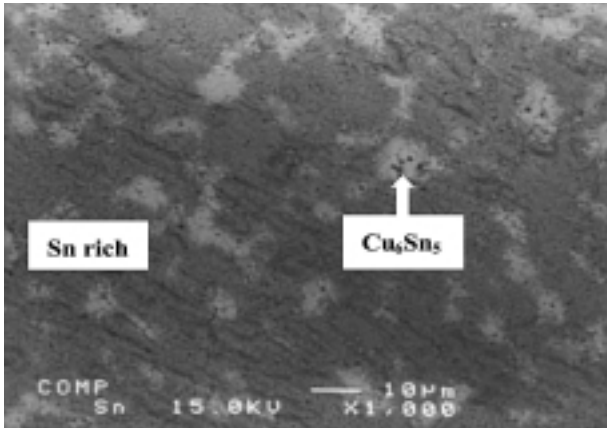
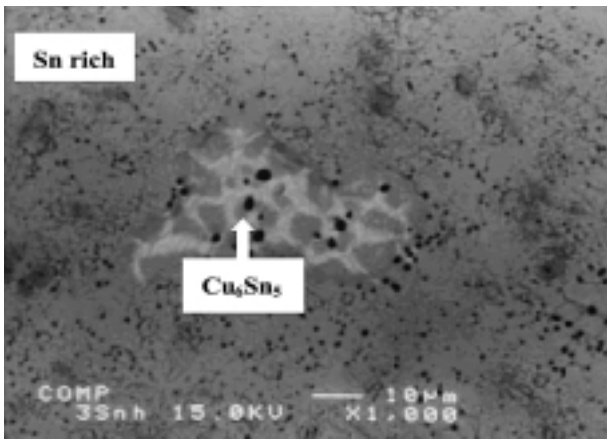


圖 3 電解槽 (a) 及 (b)

Fig. 3. Electrolytic cells: (a), (b)



(a) 3Sn



(b) 3Sn(h)

圖 4 鍍 3 μm 錫銅線路於加熱前後之 BEI 影像。

Fig. 4. BEI morphologies for (a) 3Sn (b) 3Sn(h).

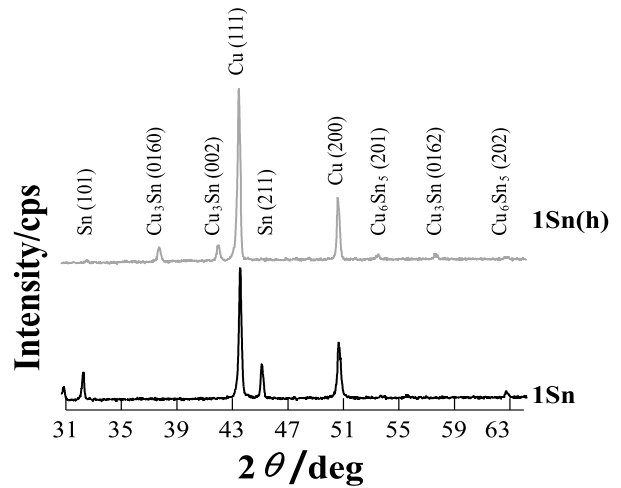


圖 5 鍍 1 μm 錫銅線路於加熱前後之 XRD 繞射分析，熱處理條件為 250°C 持溫 5 分鐘。

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for Sn-coated copper circuits. Curve 1Sn for Sn-coated copper circuits with the Sn coats in thickness of 1 μm on the copper circuit and h denoting the heat treatment of the circuits at 250°C for 5 min.

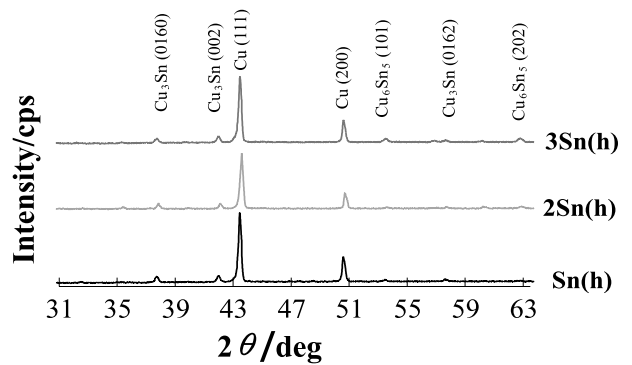


圖 6 鍍 1、2 及 3 μm 厚錫之銅線路於加熱後之 XRD 繞射分析，熱處理條件為 250°C 持溫 5 分鐘。

Fig. 6. X-ray diffraction patterns for Sn-coated copper circuits. All the Sn-coated circuits were heated at 250°C for 5 min prior to test. Curves 1Sn, 2Sn and 3Sn for the Sn-coated copper circuits with the Sn coats in thickness of 1, 2 and 3 μm.

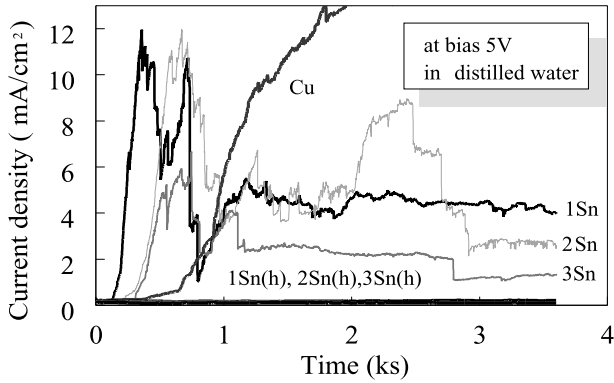


圖 7 純銅及鍍錫銅線路在去離子水中施加5V 電壓下電流密度對時間的關係圖。圖中Cu 表銅線路，1Sn、2Sn 及3Sn 分別表示鍍1、2 及 3 μm 厚錫之銅線路。h 代表相同厚度之鍍錫銅線路經250°C 持溫5 分鐘熱處理。

Fig. 7. Variation of current density as a function of time for copper and Sn-coated copper circuits. Curve Cu representing for pure Cu; curves 1Sn, 2Sn, and 3Sn indicating that Sn-coated copper circuits with the Sn coats in thickness of 1,2, and 3 μm on the copper circuit and h denoting the heat treatment of the circuits at 250°C for 5 min.

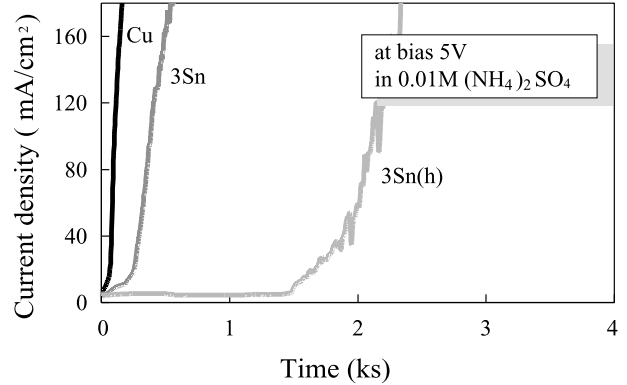


圖 8 純銅及鍍錫銅線路在0.01M 硫酸銨水溶液中施加5V 電壓下電流密度對時間的關係圖。圖中Cu 表銅線路，3Sn 表示鍍3 μm 厚錫之銅線路。h 代表相同厚度之鍍錫銅線路經250°C 持溫5 分鐘熱處理。

Fig. 8. Variation of current density as a function of time for copper and Sn-coated copper circuits in 01M (NH₄)₂SO₄ solution. Curve Cu representing for pure Cu; 3Sn for Sn-coated copper circuits with the Sn coats in thickness of 3 μm on the copper circuit and h denoting the heat treatment of the circuits at 250°C for 5 min.

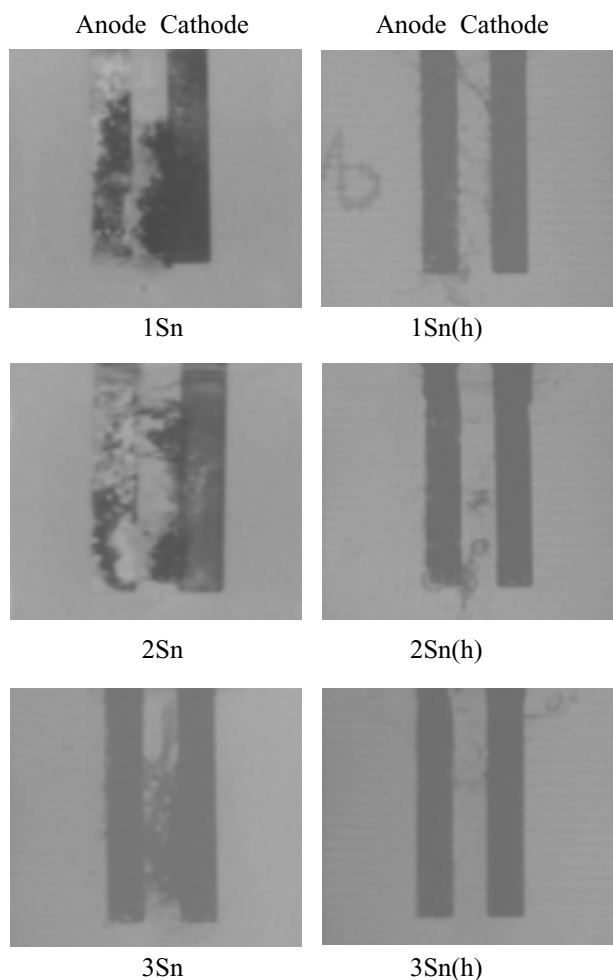


圖 9 光學顯微鏡下觀察 1Sn, 1Sn(h), 2Sn, 2Sn(h), 3Sn, 及 3Sn(h) 試片於遷移實驗後之陰極析出物 (在去離子水中施以 5V 偏壓 3600 秒)。

Fig. 9. Optical micrographs for the specimens 1Sn, 1Sn(h), 2Sn, 2Sn(h), 3Sn, and 3Sn(h) post migration test (at 5V bias in distilled water for 3600s).

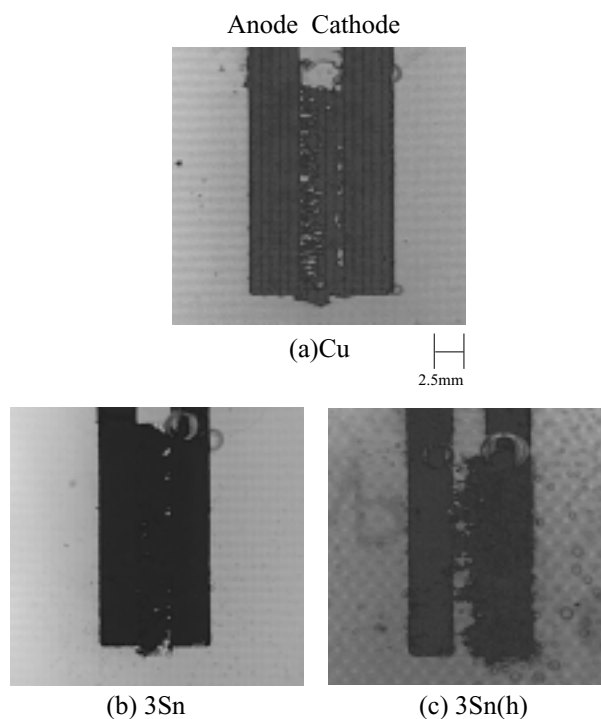


圖 10 光學顯微鏡下觀察 (a) 純銅 (b) 3Sn 及 (c) 3Sn(h) 試片於遷移實驗後之陰極析出物 (在 0.01M 硫酸銨水溶液中施以 5V 偏壓 3600 秒)。

Fig. 10. Optical micrographs for the specimens (a) Cu (b) 3Sn and (c) 3Sn(h) post migration test (at 5V bias in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ for 3600s).

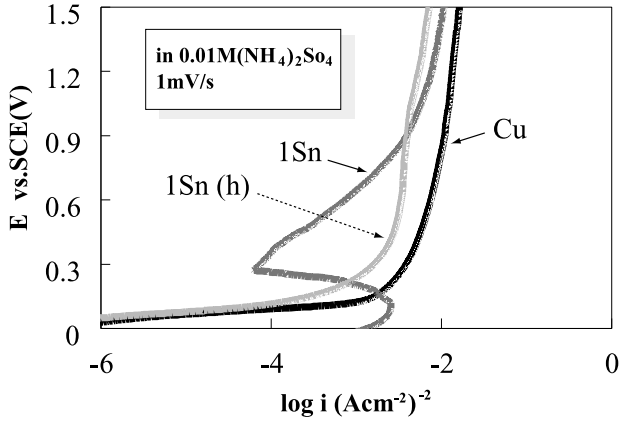


圖 11 純銅及鍍錫銅線路在0.01M 硫酸銨水溶液中
之陽極動態極化掃描。圖中Cu 表銅線路，
1Sn 表示鍍 1 μm 厚錫之銅線路。h 代表相同
厚度之鍍錫銅線路經 250 °C 持溫 5 分鐘熱處
理。

Fig. 11. Anodic potentiodynamic polarization for copper and Sn-coated copper circuits in 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution. Curves Cu for pure Cu; 1Sn for Sn-coated copper circuits with the Sn coats in thickness of 1 μm on the copper circuit and h denoting the heat treatment of the circuits at 250 °C for 5 min.

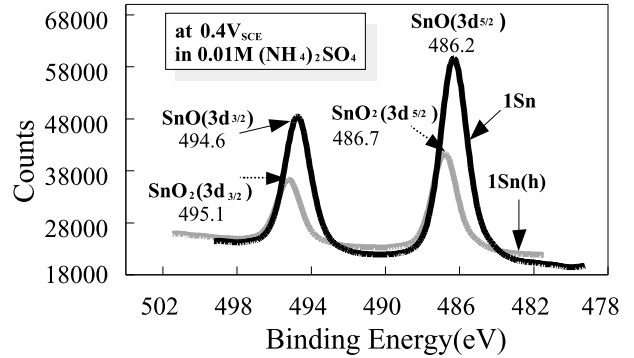


圖 12 1Sn 及 1Sn(h) 試片在相對於參考電極 0.4V 定
電位極化 1800 秒後對試片表面進行 Sn 元素
ESCA 分析。

Fig. 12. ESCA spectra of Sn(3d5/2) and (3d3/2) for 1Sn and 1Sn(h) specimens after potentiostatic polarization in 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution at 0.4V_{SCE} for 1800s.

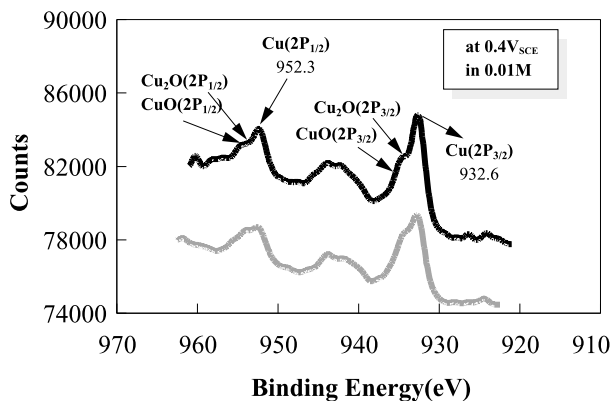


圖 13 1Sn 及 1Sn(h) 試片在相對於參考電極0.4V 定電位極化 1800 秒後對試片表面進行Cu 元素 ESCA 分析。

Fig. 13. ESCA spectra of Cu(2p_{3/2}) and (2p_{1/2}) for 1Sn and 1Sn(h) specimens after potentiostatic polarization in 0.01M (NH₄)₂SO₄ solution at 0.4V_{SCE} for 1800s.

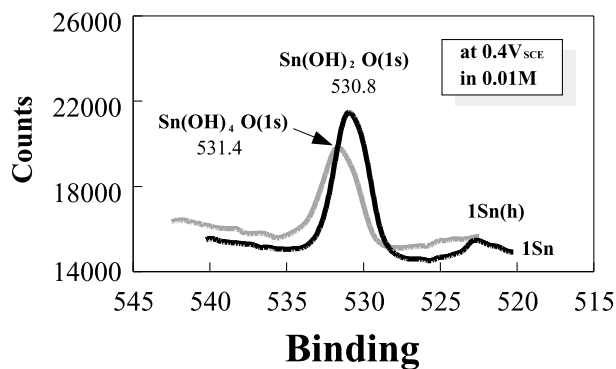


圖14 1Sn 及 1Sn(h) 試片在相對於參考電極0.4V 定電位極化 1800 秒後對試片表面進行O 元素 ESCA 分析。

Fig. 14. ESCA spectra of O(1s) for 1Sn and 1Sn(h) specimens after polarization in 0.01M (NH₄)₂SO₄ solution at 0.4V_{SCE} for 1800s.