

國立中央大學

機械工程研究所

碩士論文

助焊劑對迴焊後 Sn-3Ag-0.5Cu
電化學遷移之影響

Effects of fluxes on the electrochemical migration of
reflowed Sn-3Ag-0.5Cu solders in water

研究生：詹舒卉

指導教授：林景崎 博士

中華民國九十七年一月

摘 要

本論文在探討數種商用助鐸劑對錫-3 銀-0.5 銅無鉛鐸錫在基板迴鐸後電化學遷移行為之影響。電化學遷移研究在電導率 $186.2\mu\text{S}/\text{cm}$ 之水中進行，迴鐸時使用不同助鐸劑，迴鐸後兩鐸球(直徑約 1.2mm)相距 0.80mm，在兩鐸球間施加 3 或 5V 偏壓，結果顯示：隨著助鐸劑的固形物含量的不同，當助鐸劑的固形物含量增加，會延長電化學遷移短路之時間。

助鐸劑成份中松香之 $\text{C}=\text{O}$ 鍵結，其氧原子在迴鐸後，已改變了其原本之 $\text{C}=\text{O}$ 鍵結，而助鐸劑與鐸錫作用後，其表面之 $\text{C}-\text{H}$ 鍵結，可以抑制電化學遷移之產生。

助鐸劑之鹵素含量影響了電化學遷移的發生，而助鐸劑中鹵素活性劑溴化物的添加，將促進電化學遷移之發生。

關鍵字：助鐸劑、鹵素、電化學遷移、錫銀銅鐸料、無鉛鐸料、陽極動態極化。

Abstract

This paper relates to the effects of fluxes on the electrochemical migration of reflowed Sn-3Ag-0.5Cu solders in water. Electrochemical migration behaviors of reflowed Sn-3Ag-0.5Cu solders, so called Pb-free solders, by applying different fluxes have been studied. The electrochemical migration increasing resistance of the Sn-3Ag-0.5Cu solders at a bias of 3 or 5V with increasing Solid Content.

Rosin is one of the contents of flux, and the C=O bonding of rosin is reduced after reflowing. When applying the fluxes to the solders, the C-H bonding in the surface of solders could increase the resistance of electrochemical migration.

Halogen Content of the flux would change the characteristic of electrochemical migration. Halogen Content would encourage the electrochemical migrations.

Keywords: flux, halide, halogen, electrochemical migration, SnAgCu solder, lead-free solders, Pb-free solders, anodic potentiodynamic polarization, cyclic voltammetry.

目 錄

摘要(中文)	I
摘要(英文)	II
誌謝	III
目錄	IV
表目錄	IX
圖目錄	X
第一章 前言	1
1-1 研究背景	1
1-1-1 鉛的影響	1
1-1-2 RoHS 指令	1
1-1-3 電子產品與無鉛錫料	2
1-2 研究動機與目的	2
第二章 文獻回顧與理論	4
2-1 助錫劑	4
2-1-1 助錫劑的功用	4
2-1-2 助錫劑的種類	4
2-1-3 助錫劑的組成	5

2-1-4 助鐸劑的選擇	6
2-2 金屬電化學遷移現象	7
2-2-1 錫的電化學遷移	8
2-2-2 銀的電化學遷移	9
2-2-3 銅的電化學遷移	10
2-2-4 基材銅/鎳/金的遷移	13
2-3 金屬電化學遷移的充分必要條件	14
2-4 合金的電化學溶解	16
2-4-1 合金的陽極遷移溶解	16
2-4-2 合金離子在水中溶解比較	16
2-4-3 合金離子自溶液中遷移至陰極析出之比較	17
第三章 實驗步驟	18
3-1 本研究之實驗流程圖	18
3-2 化金基板製備	18
3-3 無鉛鐸料與助鐸劑準備	20
3-3-1 無鉛鐸料	20
3-3-2 不同之商用助鐸劑	20
3-3-3 迴鐸方式與參數條件	21
3-4 鐸錫與化金基板之迴鐸程序	21

3-5 電化學實驗與裝置	22
3-5-1 水溶液之電化學遷移研究	22
3-5-2 陽極動態極化分析	23
3-5-3 電化學槽之裝置測	23
3-6 試片分析	24
3-6-1 恆電位/恆電流儀	24
3-6-2 掃描電子顯微鏡	24
3-6-3 能量散佈光譜儀	25
3-6-4 傅立葉轉換紅外光譜儀	25
第四章 實驗結果	27
4-1 使用不同商用助銲劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 銲錫迴銲後之 材料性質	27
4-1-1 使用不同助銲劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 銲錫迴銲後 的表面形貌	27
4-1-2 Sn-3Ag-0.5Cu 銲球迴銲於基板之橫剖面觀察與 局部 EDS 分析	28
4-1-3 Sn-3Ag-0.5Cu 銲球迴銲後表面取樣之 FTIR 分 析	31
4-2 Sn-3Ag-0.5Cu 在水溶液中之電化學遷移行為	31

4-2-1 電化學遷移行為之遷移短路時間	31
4-2-2 Sn-3Ag-0.5Cu 在不同偏壓下之遷移電流與遷移 短路時間關係	32
4-2-3 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫在純水中之動態極化分析	33
4-3 鍍球遷移後兩極間析出物的表面形貌與局部 EDS 分析	33
4-3-1 鍍球遷移後兩極間析出物的表面形貌	33
4-3-2 兩極間析出物的 EDS 分析	33
4-4 使用不同鹵素含量助鍍劑的 Sn-3Ag-0.5Cu 在水溶液中之 電化學遷移性質	36
4-4-1 使用不同鹵素含量助鍍劑之電化學遷移結果	36
4-4-2 使用不同鹵素含量助鍍劑之動態極化曲線	37
4-4-3 使用不同鹵素含量助鍍劑之鍍球迴鍍後表面取 樣之 FTIR 分析	37
第五章 討論	38
5-1 助鍍劑之使用與 Sn-3Ag-0.5Cu 之電化學遷移	38
5-1-1 電化學遷移與測試方法	38
5-1-2 使用不同助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍球在不同 偏壓下的遷移行為	39
5-1-3 使用不同助鍍劑鍍錫的電化學遷移比較	40

5-1-4 使用不同助鋅劑之鋅球動態極化曲線分析	41
5-2 電化學遷移探討	41
5-2-1 Sn-Ag-Cu 在水中的電化學遷移模式	41
5-2-2 助鋅劑對電化學遷移之抑制	44
5-3 電化學遷移析出物之分析	45
5-4 助鋅劑中不同鹵素含量之影響	45
5-4-1 助鋅劑中不同鹵素含量對電化學遷移之影響	45
5-4-2 助鋅劑中不同鹵素含量之動態極化曲線分析	46
5-4-3 助鋅劑中不同鹵素含量之 FTIR 光譜分析	46
第六章 結論	47
參考文獻	49

表 目 錄

表 2-1. 助鐸劑材料的比較	54
表 2-2. 常用於無鉛鐸錫之金屬的標準還原電動勢 S .	55
表 3-1. 昇貿公司 PF606-B Sn-3Ag-0.5Cu 無鉛鐸錫棒合金 組成	56
表 3-2. 本研究之商品助鐸劑產品規格	57
表 3-3. 調整不同的鹵素含量之助鐸劑參數	58

圖 目 錄

圖 2-1 金屬的陰極析出物示意圖	59
圖 2-2a 錫-水系統在 25°C 的電位-pH 值平衡圖	60
圖 2-2b 錫在 25°C 下之腐蝕、免役、鈍化區理論範圍	60
圖 2-3a 銀-水系統在 25°C 的電位-pH 值平衡圖	61
圖 2-3b 銀在 25°C 下之腐蝕、免役、鈍化區理論範圍	61
圖 2-4a 銅-水系統在 25°C 的電位-pH 值平衡圖	62
圖 2-4b 銅在 25°C 下之腐蝕、免役、鈍化區理論範圍	62
圖 2-5 水溶液中銅的遷移示意圖	63
圖 3-1 Sn-3Ag-0.5Cu 試片製作流程圖	64
圖 3-2 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫實驗與分析流程圖	65
圖 3-3 製作銅導線基板之光罩示意圖	66
圖 3-4 PCB 基板化金處理流程圖	67
圖 3-5 電化學實驗裝置：(a)電化學遷移之實驗裝置圖 (b) 陽極動態極化分析裝置圖。	68
圖 3-6 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫迴鍍溫度示意圖	69
圖 4-1 使用 S1、S2、S3、S4 及 S5 五種助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍球的表面型貌圖	70

圖 4-2 使用 S1、S2、S3、S4 及 S5 五種助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu	
鐸球的表面型貌圖	71
圖 4-3 使用 S3 及 S4 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸球的表面型貌	
圖	72
圖 4-4 使用(S1) SM-816 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸球的剖面	
型貌圖	73
圖 4-5 使用(S2) RF-800 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸球的剖面	
型貌圖	74
圖 4-6 使用(S3)SM-65 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸球的剖面型	
貌圖	75
圖 4-7 使用(S4)SM-84 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸球的剖面型	
貌圖	76
圖 4-8 使用(S5)SMF-2 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸球的剖面型	
貌圖	77
圖 4-9 使用(S1)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形態	
及 EDS 分析位置圖	78
圖 4-10 使用(S1)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS	
能譜圖	79
圖 4-11 使用(S1)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形	80

態及 EDS 分析位置圖

圖 4-12 使用(S1)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS

能譜圖 81

圖 4-13 使用(S2)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形

態及 EDS 分析位置圖 82

圖 4-14 使用(S2)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS

能譜圖 83

圖 4-15 使用(S2)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形

態及 EDS 分析位置圖 84

圖 4-16 使用(S2)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS

能譜圖 85

圖 4-17 使用(S3)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形

態及 EDS 分析位置圖 86

圖 4-18 使用(S3)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之

EDS 能譜圖 87

圖 4-19 使用(S3)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形

態及 EDS 分析位置圖 88

圖 4-20 使用(S3)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS

能譜圖 89

圖 4-21 使用(S4)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形 態及 EDS 分析位置圖	90
圖 4-22 使用(S4)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS 能譜圖	91
圖 4-23 使用(S4)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形 態及 EDS 分析位置圖	92
圖 4-24 使用(S4)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS 能譜圖	93
圖 4-25 使用(S5)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形 態及 EDS 分析位置圖	94
圖 4-26 使用(S5)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS 能譜圖	95
圖 4-27 使用(S5)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之形 態及 EDS 分析位置圖	96
圖 4-28 使用(S5)助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫銅墊界面之 EDS 能譜圖	97
圖 4-29 使用(S1) SM-816 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫表層 物質之紅外線光譜	98
圖 4-30 使用(S2) RF-800 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫表層	99

物質之紅外線光譜

- 圖 4-31 使用(S3)SM-65 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫表層物質之紅外線光譜. 100
- 圖 4-32 使用(S4)SM-84 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫表層物質之紅外線光譜 101
- 圖 4-33 使用(S5) SMF-2 助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫表層物質之紅外線光譜 102
- 圖 4-34 使用(S1)SM-816 助鐸劑之松香以相同條件迴鐸後取樣之紅外線光譜 103
- 圖 4-35 使用(S5)SMF-2 助鐸劑之松香以相同條件迴鐸後取樣之紅外線光譜 104
- 圖 4-36 使用 S1、S2、S3、S4 及 S5 五種助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫在 3V 偏壓水溶液中的遷移時間對電流關係圖 105
- 圖 4-37 使用 S1、S2、S3、S4 及 S5 五種助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫在 5V 偏壓水溶液中的遷移時間對電流關係圖 106
- 圖 4-38 使用 S1、S2、S3、S4 及 S5 五種助鐸劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鐸錫在水溶液中之陽極動態極化曲線 107

圖 4-39 在水溶液中 900 秒、3V 偏壓遷移試驗後之陰陽兩極 間之析出物觀察	108
圖 4-40 使用(S1)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後 之析出物形態及 EDS 分析位置圖.	109
圖 4-41 使用(S1)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後 析出物之 EDS 能譜圖	110
圖 4-42 使用(S1)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後 之析出物形態及 EDS 分析位置圖	111
圖 4-43 使用(S1)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後 析出物之 EDS 能譜圖	112
圖 4-44 使用(S2)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後 之析出物形態及 EDS 分析位置圖	113
圖 4-45 使用(S2)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後 析出物之 EDS 能譜圖	114
圖 4-46 使用(S2)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後 之析出物形態及 EDS 分析位置圖	115
圖 4-47 使用(S2)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後 析出物之 EDS 能譜圖	116
圖 4-48 使用(S3)助鍍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鍍錫遷移 900 秒後	117

之析出物形態及 EDS 分析位置圖

圖 4-49 使用(S3)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

析出物之 EDS 能譜圖 118

圖 4-50 使用(S3)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

之析出物形態及 EDS 分析位置圖 119

圖 4-51 使用(S3)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

析出物之 EDS 能譜圖 120

圖 4-52 使用(S4)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

之析出物形態及 EDS 分析位置圖 121

圖 4-53 使用(S4)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

析出物之 EDS 能譜圖 122

圖 4-54 使用(S4)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

之析出物形態及 EDS 分析位置圖 123

圖 4-55 使用(S4)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

析出物之 EDS 能譜圖 124

圖 4-56 使用(S5)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

之析出物形態及 EDS 分析位置圖 125

圖 4-57 使用(S5)助鉍劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鉍錫遷移 900 秒後

析出物之 EDS 能譜圖 126

圖 4-58 使用(S5)助鋅劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫遷移 900 秒後之 析出物形態及 EDS 分析位置圖	127
圖 4-59 使用(S5)助鋅劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫遷移 900 秒後 析出物之 EDS 能譜圖	128
圖 4-60 使用 H1、H2、H3 及 H4 四種助鋅劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫在 3V 偏壓水溶液中的遷移時間對電流關係 圖	129
圖 4-61 使用 H1、H2、H3 及 H4 四種助鋅劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫在水溶液中之陽極動態極化曲線	130
圖 4-62 使用 H1 助鋅劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫表層物質之紅外 線光譜	131
圖 4-63 使用 H2 助鋅劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫表層物質之紅外 線光譜	132
圖 4-64 使用 H3 助鋅劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫表層物質之紅外 線光譜	133
圖 4-65 使用 H4 助鋅劑之 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫表層物質之紅外 線光譜	134
圖 5-1 Sn-Ag-Cu 合金相圖	135
圖 5-2 不同偏壓及助鋅劑的 Sn-3Ag-0.5Cu 鋅錫對應遷移時間	136