

电子材料与电子元器件腐蚀

蒋益明

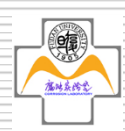
材料二楼301
ymjiang@fudan.edu.cn
65643648



主要内容



- 电子材料与器件的可靠性
- 电子材料与器件的失效分析
- 电子材料与器件的腐蚀形态
- 应用举例



电子材料与电子元器件



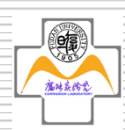
- IT产品：3C---计算机(Computer)
通信(Communication)
家用电器(Consumer electronics)
 - 基板及元器件和连接部分“堆垛”而成
 - 最基本单元:材料+元器件
- 电子材料:发挥其物理化学特性用于IT工业的材料
 - 性能：声 光 电 力 热 磁
 - 分类：半导体材料、介电材料、压电及铁电材料、磁性材料、某些金属材料、高分子材料
- 电子元器件:电子材料经特殊工艺,在IT产品中起各种作用的电子部件
 - 集成电路器件 显示器件 传感器件 电池



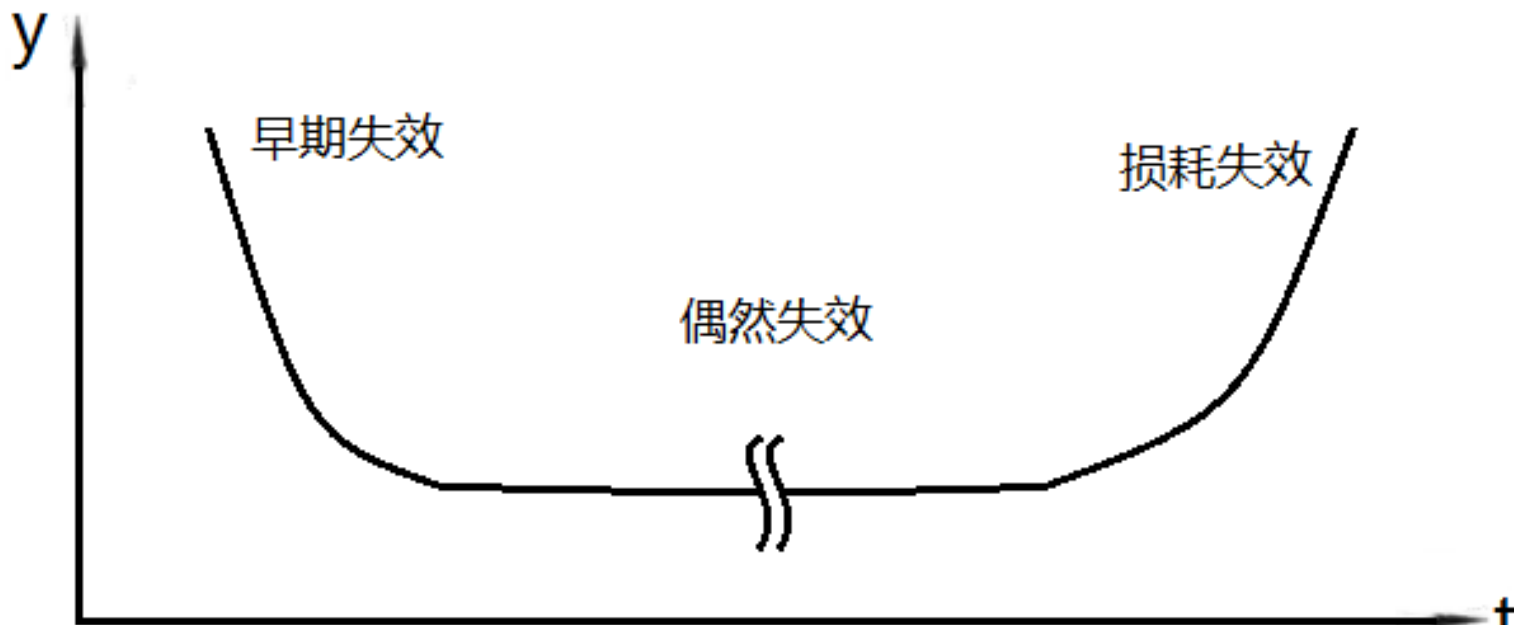
电子元器件的可靠性



- 可靠性:产品在**规定的条件**下和**规定的时间**内,完成**规定功能**的能力
- **规定条件**: **环境条件** (温度、湿度、气压、盐雾、辐射、振动、冲击、碰撞、跌落等)、**负荷条件** (电、热、力等应力) 和**工作方式** (连续或间断)
- **规定时间**: 可靠性是时间的函数

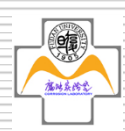


电子元器件的失效规律



- 早期失效：失效率高，实效率随时间增加而下降，由特定的普遍性原因造成
- 偶然失效：失效率低，良好使用阶段，失效是由不太严重的偶然因素引起
- 损耗失效：失效率明显上升，大部分器件相继失效，失效是由带全局性的原因引起（老化、磨损、耗损、疲劳等）造成

器件的设计、制造应使其**尽快进入偶然失效期**，**推迟损耗失效期的到来**



电子元器件的失效分析



器件失效后，通过对其结构、使用和技术文件的系统研究，鉴别**失效模式**、确定**失效原因**、**机理**和**失效演变**的过程



失效分析研究的内容



什么

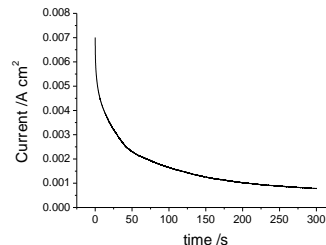
What Failed?



器件失效（氧化层击穿，管脚蚀断等）

怎么

How did it Failed?



特定条件下，性能变化的特定规律

为什么

Why did it Failed?



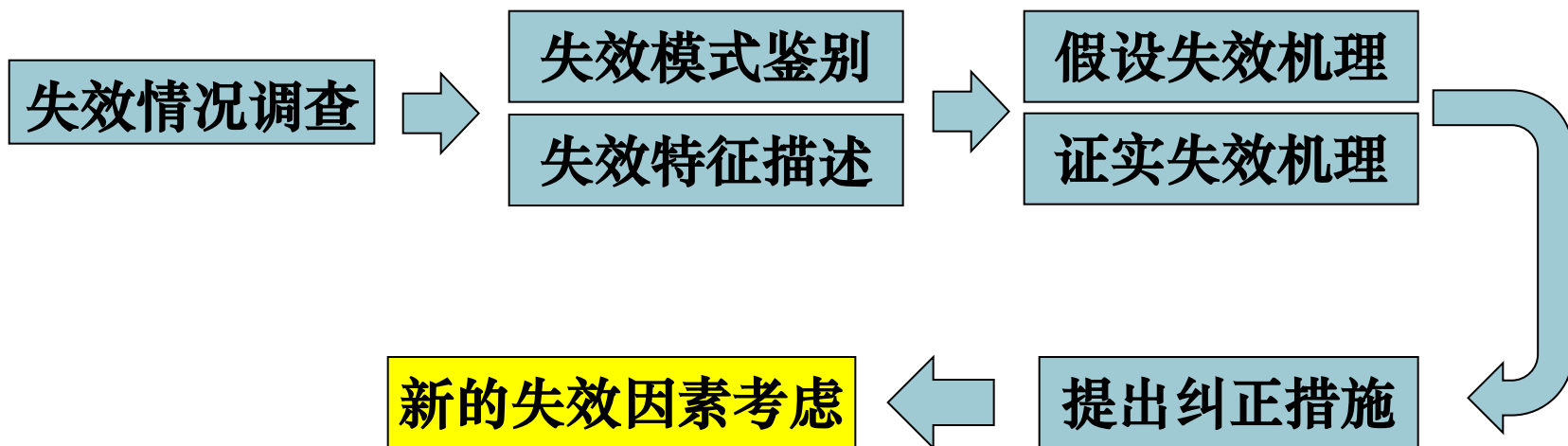
判定退化机制及其对器件性能的影响



器件失效分析的研究内容



- 失效分析的基本内容



- 失效模式（形式）

开路
短路

无功能
功能退化

重测合格
结构不好

最常见的有：烧毁、管壳漏气、管腿蚀断、芯片粘合不良、表面腐蚀、漏电、击穿等



主要失效机理



- 器件失效的**实质原因**：引起器件失效的物理或化学过程

设计问题引起的缺陷

- 版图
- 工艺方案
- 电路和结构

体内退化机理

- 二次击穿
- 重金属污染
- 材料缺陷

氧化层缺陷

- 针孔
- 厚度不均
- 介质击穿
- 扩散

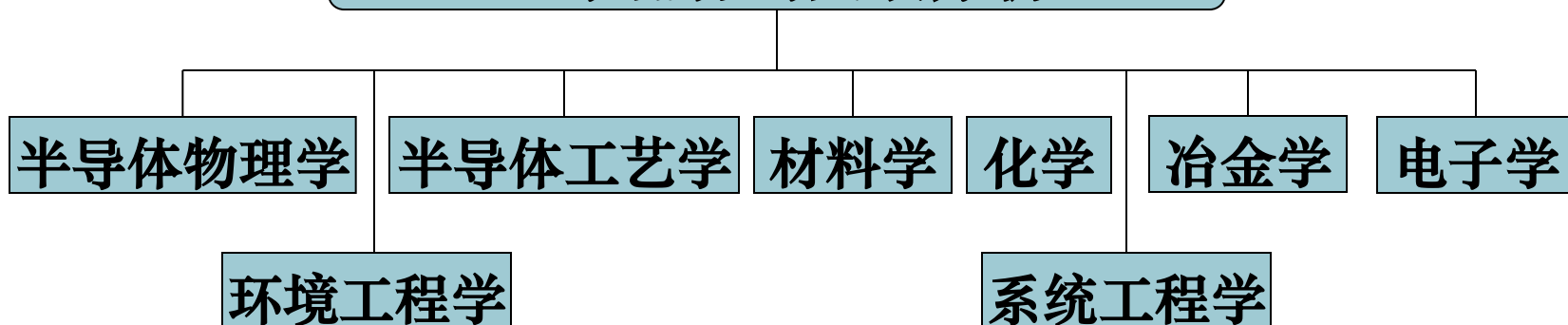
金属化系统退化

- 电迁移
- 铝腐蚀
- 过电应力
- 蚀断

封装退化机理

- 管腿腐蚀
- 管腿损伤
- 漏气
- 封装开裂
- 外来物

电子器件的失效分析

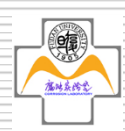




失效发生期与失效机理的关系



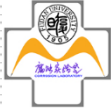
- 早期失效
 - 设计失误、工艺缺陷、材料缺陷、筛选不充分
 - 随机失效
 - 静电损伤、过电损伤
 - 有明显的突发性
 - 损耗失效
 - 元器件老化
- 材料或器件失效
- 疲劳断裂
 - 磨损
 - 腐蚀
 - 扩散
 - 熔断



电子材料与器件的腐蚀



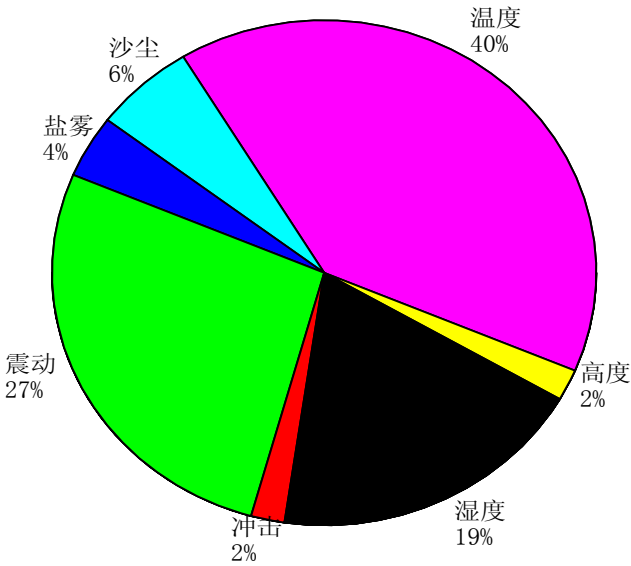
- 电子器件的腐蚀主要是大气腐蚀
- 腐蚀形式
 - 均匀腐蚀
 - 点腐蚀
 - 电偶腐蚀
 - 晶间腐蚀
 - 应力作用下的腐蚀
 - 缝隙腐蚀
 - 微生物腐蚀



电子器件与环境



分类	失效原因	失效模式	环境条件	材料
水气 吸附吸收	扩散 水解 微细爆裂	膨胀、绝缘性差、潮解 化学变化 湿气渗透、绝缘性差	湿度 湿度+温度 湿度+冲击	封装、覆盖或者构造元件 聚碳酸酯、对苯二甲酸丁二酯
腐蚀	电池腐蚀 电解腐蚀 裂隙腐蚀 应力腐蚀 氢脆	颜色变化 阻抗增加 开路 破坏	湿度+金属 湿度+电场 湿度 氨、氨化物 酸浴	电阻 封装集成电路的树脂、合金
迁移	离子迁移	短路 绝缘性变差	湿度+直流电场	金属离子





环境应力因素特点及其腐蚀效应

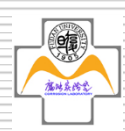


- 温度

- 温度每**提高10℃**化学反应速率就**增加1倍**
- 当环境温度上升10℃时，产品的寿命就减少一半

- 低温

- 在低温环境中低应力脆断现象引起设备失效如铜、钼、锌、钛、镁
- 低温下水汽凝结，污染物的溶解
- 低温收缩



环境应力因素特点及其腐蚀效应



- 温度循环
 - 材料热胀、冷缩的程度不同，形成强大内应力，引起应力腐蚀
 - 焊点的疲劳、蠕变
- 湿度
 - 吸附在金属材料表面的水汽会加速腐蚀速率
 - 吸附在材料表面的水汽会促进霉菌的生长
 - 湿气加速金属离子的电迁移



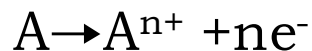
环境应力因素特点及其腐蚀效应



- 盐雾

- 引起器件中金属引线、焊料的电化学腐蚀
- 起腐蚀作用的盐主要是氯化物盐，硝酸盐，磷酸盐等，其腐蚀模型为原电池模型

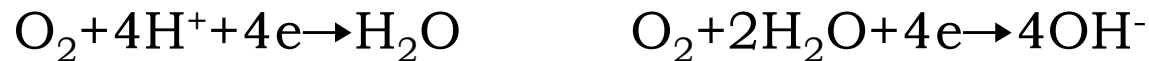
- 低电位的金属为阳极，其反应为：



- 高电位的阴极处发生析氢反应或氧去极化反应：



铁、镍、银、铜等氧去极化反应



- 锡可能发生点蚀或引起接触金属的氧去极化反应



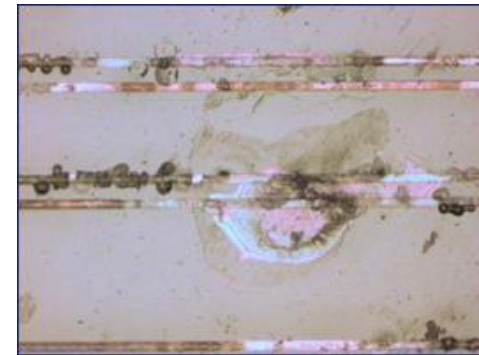
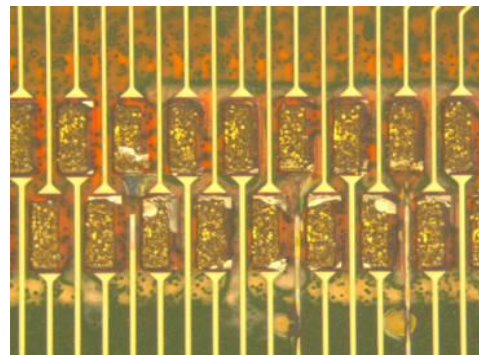
应用举例1-OLED电极引线腐蚀

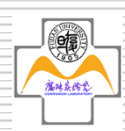


- 电极引线
 - 连接电压驱动与发光器件间的电极
 - 腐蚀导致断路，器件失效
- 结构：
 - ITO 150nm
 - Cr 300nm
 - 光刻条纹22 μm
- Cr层的作用：
 - 提高引线电导率
 - 致密的表面氧化层

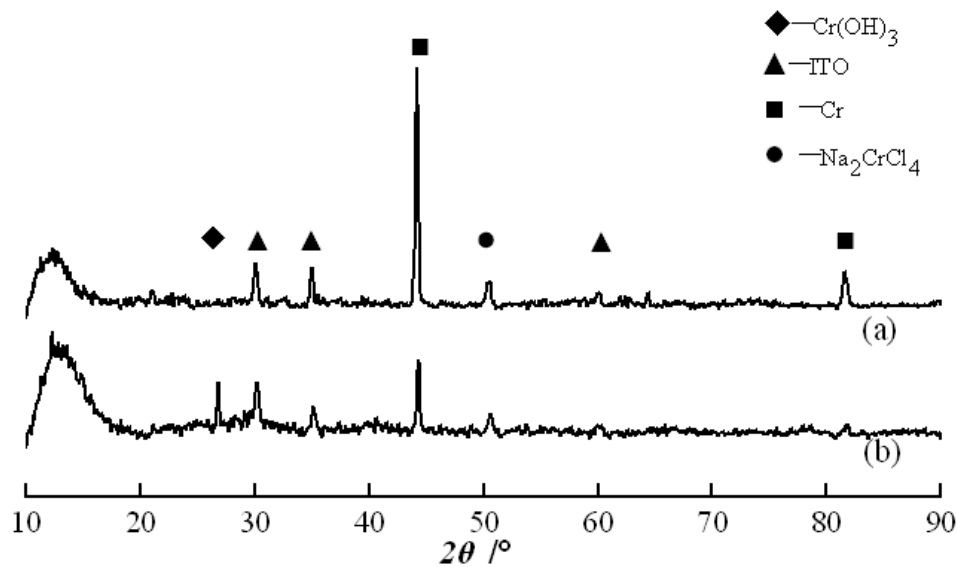


OLED电极引线腐蚀



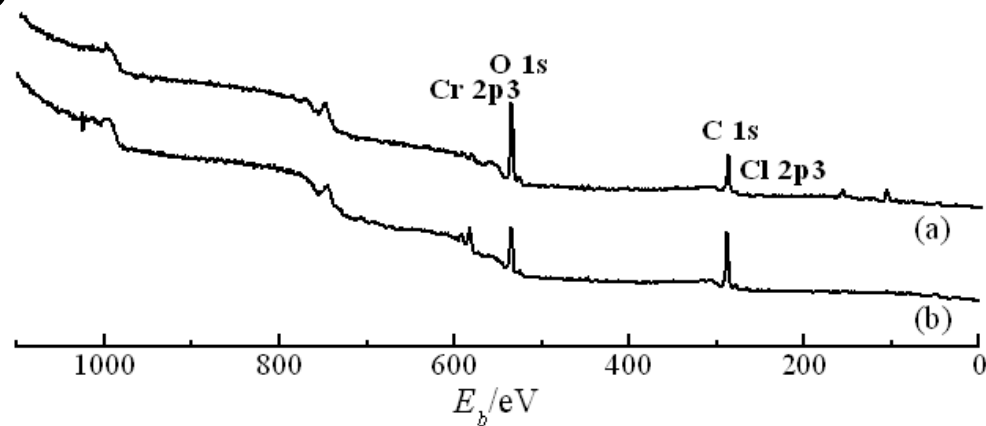


OLED电极引线腐蚀产物



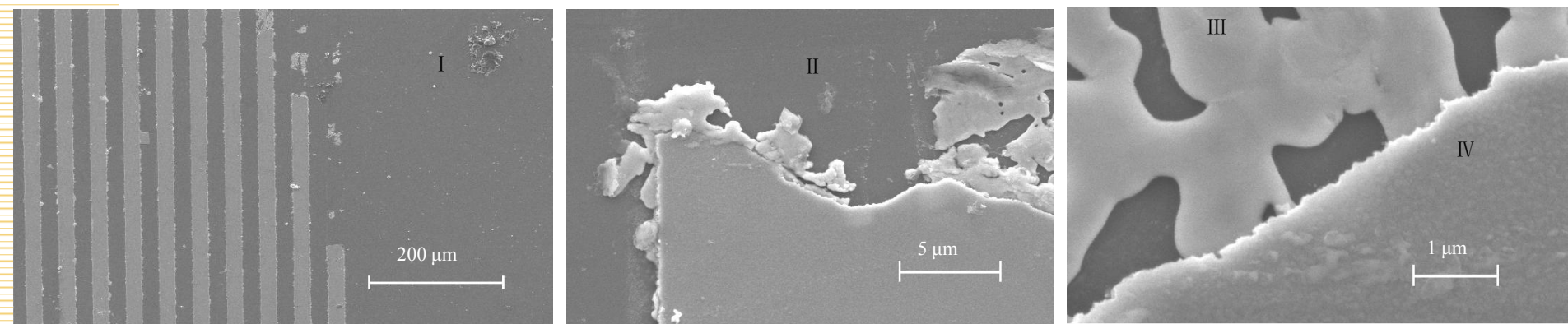
引线XPS谱(a:未腐蚀, b:腐蚀)

引线XRD谱(a:未腐蚀, b:腐蚀)





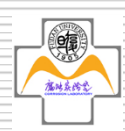
OLED电极引线腐蚀产物



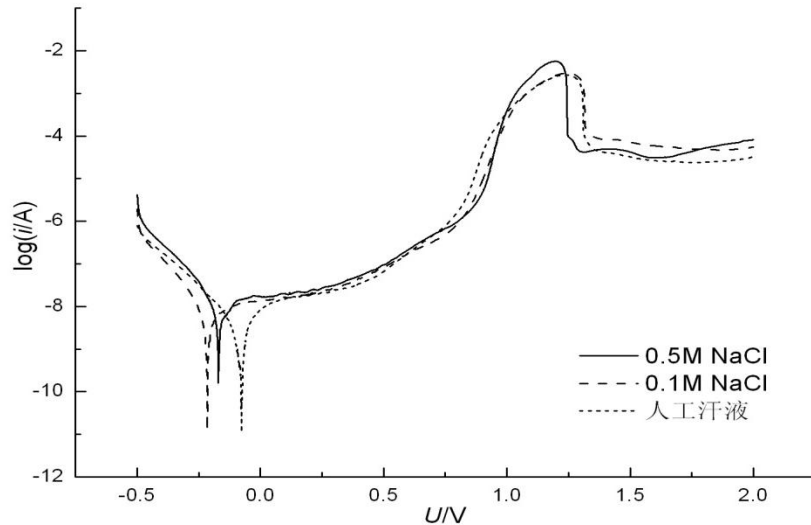
腐蚀引线样品(b)局部SEM形貌

Spot	$C_N^{at}/\%$	$C_O^{at}/\%$	$C_{Na}^{at}/\%$	$C_{Mg}^{at}/\%$	$C_{Al}^{at}/\%$	$C_{Si}^{at}/\%$	$C_{Ca}^{at}/\%$	$C_{In}^{at}/\%$	$C_{Cr}^{at}/\%$
I	—	53.78	7.08	2.96	1.88	31.48	2.82	—	—
II	—	52.03	8.00	3.09	1.93	32.02	2.92	—	—
III	22.72	21.51	3.17	1.02	—	15.44	—	36.14	—
IV	18.66	30.89	0.43	0.56	—	1.09	—	3.99	44.38

腐蚀引线样品(b)不同区域的EDX结果

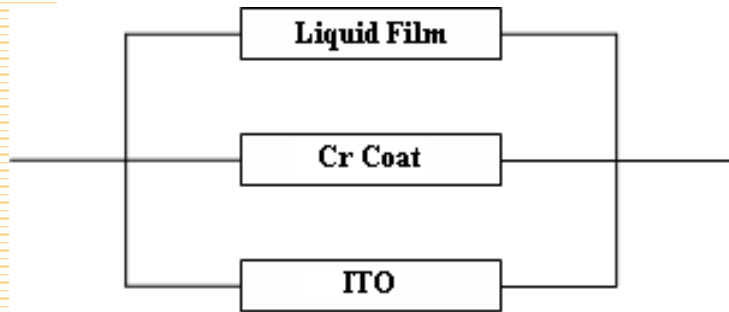


OLED电极引线腐蚀过程



引线样品在不同溶液中的极化曲线

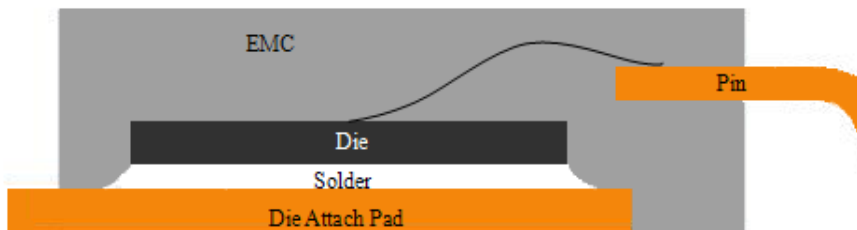
- 氯离子会导致Cr的钝化破裂
- 电极反应：
 - 阳极： $\text{Cr}-3\text{e} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$
 - 阴极： $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$
- Cr层腐蚀，蚀断处压差变大，当阳极电位较高时，Cr发生钝化溶解，以正六价态形式溶入溶液
- 随着电位增大，腐蚀速率提高，Cr层加速溶解，进一步增大Cr层的电阻，增大蚀断处两端的电压差。→正反馈



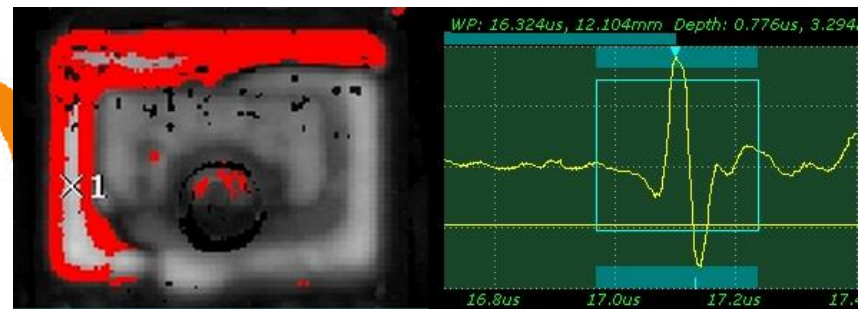
电极引线简化模型



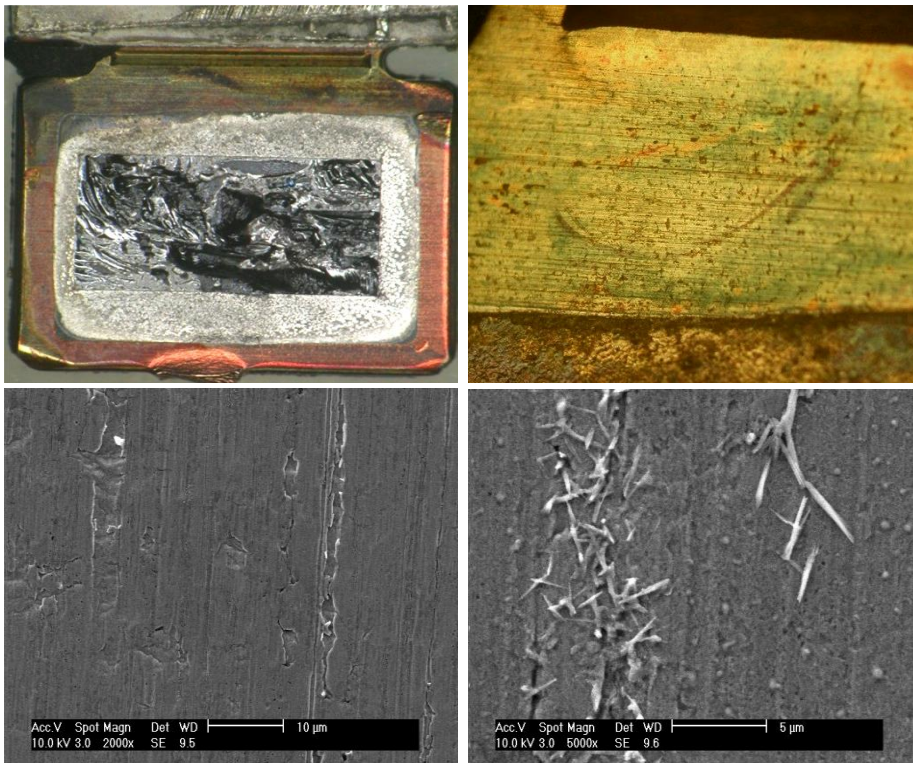
应用举例2-封装器件腐蚀

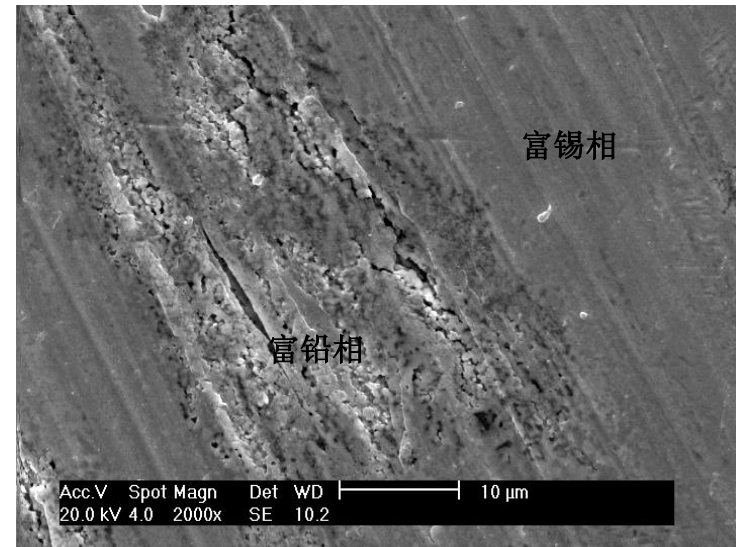
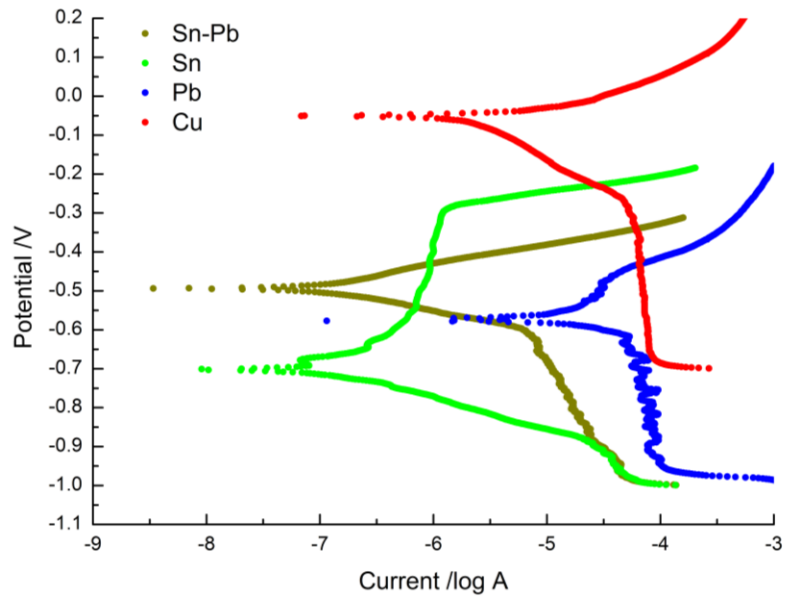
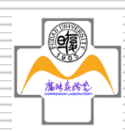


功率器件封装结构示意图

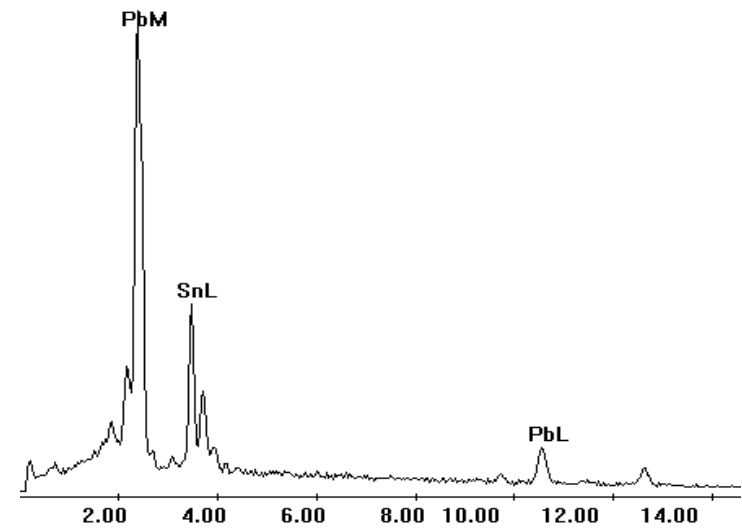


分层器件的扫描超声显微镜照片





Element	Wt%	At%
Sn	28.61	41.16
Pb	71.39	58.84





腐蚀过程分析

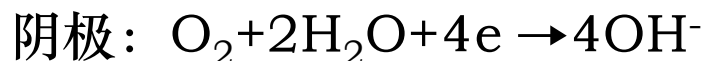
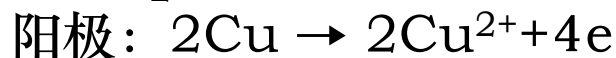


- **初始裂纹**的产生

- 湿热老化试验过程中，水汽从粘接面边缘侵入，在热应力及水汽压力共同作用下，EMC-铜基板粘接面发生断裂形成裂纹，水汽进一步侵入封装体内部形成连续的水膜。

- 第二阶段：铜在水汽氛围中的**缝隙腐蚀**

- Cu-H₂O体系发生如下的电极反应：



- 第三阶段：Cu-SnPb共晶钎料的**电偶腐蚀**

- 锡铅共晶钎料中的富铅相不断被溶解， Pb^{2+} 在水溶液中进行迁移，与Cu表面的 OH^- 结合并在此沉积。水中溶解的微量 CO_2 会使腐蚀过程加速，并与 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 结合形成碱式碳酸铅



电子器件防腐蚀措施



- 应用过程（尤其是安装、存储过程）
 - 器件保护
 - 不受过大的水汽、腐蚀性气体、化学试剂以及机械应力侵害
- 制造过程
 - 采取适当的工艺手段提高引线的腐蚀抗力
 - 电镀质量
 - 耐蚀涂层
 - 耐蚀材料
 - 清除污染
 - 严格检验