

电化学迁移研究进展

易盼¹,董超芳¹,肖葵¹,魏丹²

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心,腐蚀与防护教育部重点实验室,北京 100083

2. 中国科学技术协会学会服务中心,北京 100081

摘要 随着电子电路和元器件的集成化、小型化,电子元器件中间距急剧减小,导致其对电化学迁移更加敏感。本文从研究方法、失效机制方面,综述当前电子元器件中电化学迁移行为的研究进展,探讨改善电子元器件电化学迁移敏感性的方法,提出更为行之有效的电化学迁移防护方法。

关键词 电子元器件;电化学迁移;电化学迁移防护方法

电子材料横跨电子信息与新材料两大国家鼓励发展的行业,是战略新兴产业之一,是世界各国为发展电子工业而优先开发的关键材料之一,处于从基础化工材料到终端电子产品生产的产业链中间环节。近年来,全球电子产业逐渐向中国转移,中国电子产业正在加速崛起,例如2015年中国电子产业销售额已占全球市场份额的40%,并且集成电路半导体产业长期维持20%高速增长。在这种背景下,电子设备越来越多地应用于工业自动化控制系统、军事指挥系统、社会保障服务系统和家庭生活等方面,其运行状况直接关系到工业自动化和军事指挥系统的可靠性、社会和生活服务系统的稳定性。

值得注意的是,随着电子技术的不断革新以及对电子设备多功能化和便携化的需求,电子元器件正向高度集成化、微型化、更多引脚数目、更加轻薄等方向发展^[1-3]。这使得电子元器件中的导线间、焊点之间、线路板连接器之间、芯片引脚之间的间距急剧减小,在这种情况下即使工作电压只有几伏特,其电场强度仍可

达100~1000 V/cm。由于90%以上的电子设备在大气环境中使用^[4-5],因此不可避免地受到工作环境中的温度、湿度、灰尘颗粒及大气污染物的影响,很容易发生电化学腐蚀和电化学迁移失效。例如,即使 10^{-6} 级浓度的微量腐蚀性气体(SO_2 、 H_2S 或 NO_x),也会对电子设备产生严重腐蚀,导致电子设备故障^[6-7]。

电化学迁移被认为是电子元器件在电场与环境作用下发生的一种重要的失效形式^[8]。电化学迁移的发生通常会显著降低电子元器件绝缘层的绝缘性能,甚至成为导体,引发严重的短路现象,此外这也将导致元器件发热,严重时甚至发生元器件的烧毁甚至火灾事故。环境中的高湿、高温和电极间的电场强度是引发电化学迁移失效的重要诱因。图1是某品牌手机在使用一段时间后某电阻焊点处发生电化学迁移导致失效的照片,可以看出枝晶已经桥接了电阻两极,发生了短路失效。因此,研究电子元器件或电子设备中焊点、导线间或通孔间的电化学迁移行为具有重要的现实意义,对建立多因素作用下电子材料腐蚀失效规律和改

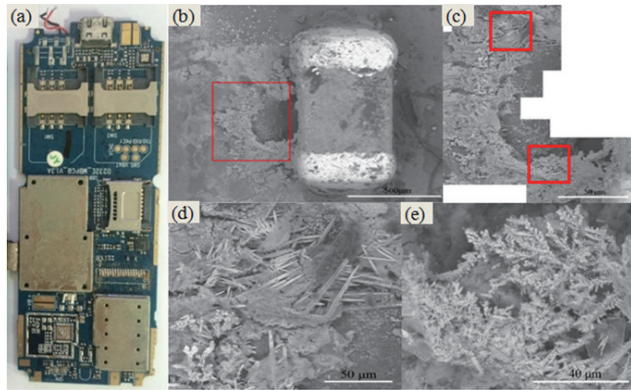
收稿日期:2017-01-16;修回日期:2018-03-01

基金项目:国家重点研发计划项目(2017YFB0702300);国家自然科学基金项目(51671027)

作者简介:易盼,博士研究生,研究方向为电子元器件的腐蚀与防护,电子信箱:bkyipan@126.com;董超芳(通信作者),教授,研究方向为金属材料腐蚀与防护,电子信箱:cfdong@ustb.edu.cn

引用格式:易盼,董超芳,肖葵,等. 电化学迁移研究进展[J]. 科技导报, 2018, 36(7): 64-73; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2018.07.010

善电子元器件可靠性有重要的理论价值和实际意义,并可为电子设备系统中电子电路和电子元器件的选材、设计、制造、防护和维修等提供理论指导。



(a) 实物图;(b) 失效电阻;(c) 对b图中红色框区域放大图;
(d)、(e) 分别对应c图中2个红色框区的放大图

图1 某品牌手机电化学迁移失效图示

Fig. 1 Electrochemical migration failure pictures of cellphone

1 电化学迁移的概念及分类

由于电子元器件不断向高度集成化和微型化发展,使得电路板上引脚和焊点之间的间距急剧减小。在一定的服役条件下(如一定温湿度和偏电压环境下),引脚或焊点是不稳定的,这将使得阳极发生金属离子化(阳极溶解)或形成导电的丝状物,进而引发电子元器件发生电化学迁移失效,这种现象称为电化学迁移过程^[9]。具体而言,电化学迁移包含导电阳极丝、针状或树枝状枝晶2种现象,发生电化学迁移现象的本质原因是偏电压和电解质的协同作用。

导电阳极丝主要发生在电路板的有机层压板内部。电极在腐蚀环境下发生离子化,然后在电场作用下,由阳极向阴极驱动生长,如图2^[10]所示,这种失效模

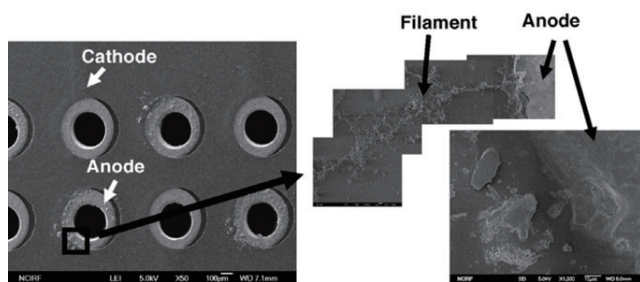
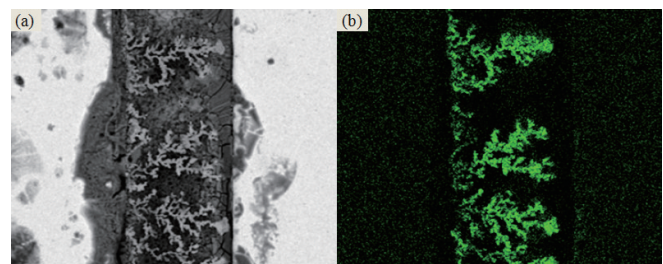


图2 通孔附近的导电阳极丝的微观形貌

Fig. 2 Micro-morphology of the conductive anodic filament

式主要发生在通孔与通孔之间、线与线之间、通孔与线之间、层与层之间,而第一种情况最为普遍^[10-11]。

另一种形式是枝晶生长,其主要发生在电路板表面。具有相反偏置电压的电极,在电解质作用下阳极发生金属溶解,而溶解产生的金属阳离子在电场作用下向阴极迁移并在阴极发生还原沉积,最终导致以树枝状或针状形式向阳极生长(图3)^[12-14]。随着枝晶的生长,造成电子元器件中不同焊点或电极间距急剧减小,严重恶化其绝缘性能;当枝晶接触到阳极时,整个回路发生短路,微电子元器件就会出现故障,甚至直接损毁。



(a) SEM 微观形貌;(b) 面扫描图片

图3 枝晶的微观形貌

Fig. 3 Micro-morphology of dendrite

枝晶生长和导电阳极丝形成的主要区别为^[15-16]:

- (1) 枝晶通常是在电路表面生长,而导电阳极丝是在环氧板/玻璃纤维的界面生长;
- (2) 枝晶是从阴极向阳极方向生长,导电阳极丝是从阳极向阴极方向生长;
- (3) 枝晶的主要成分为金属,而导电阳极丝室温成分通常为导电性金属盐。

2 电化学迁移的机制

电化学迁移失效模型主要包括经典模型^[17-20]、污染物引起的迁移模型^[21-23]、阳极枝晶生长模型^[2,24]、隔离组分还原导致的电化学迁移模型^[25]、虚拟迁移模型^[26]。其主要特征如表1所示。

3 电化学迁移国内外研究进展

3.1 电化学迁移研究的国外进展

1955年,Kohman等^[17]在电话交换机内的镀银端子上发现了银的电化学迁移现象,并认为该现象是由直流电压和较高的环境湿度引起的。随后 Chaikin等^[27]在实验室测试了Ag在高湿度和高电场强度环境中的迁移

表1 不同电化学迁移机制特征
Table 1 Electrochemical migration mechanism

电化学迁移机制模型	反应特征
经典模型	经典电化学迁移失效模型是在研究 Ag 的迁移过程中提出的,随后一些学者发现其他一些金属(如 Pb、Sn 等)的电化学迁移过程也符合经典模型。主要包括以下步骤:(1) 金属阳极发生电化学或化学溶解反应;(2) 在电场作用下,金属离子通过电解质从阳极向阴极迁移;(3) 金属离子在阴极发生电化学沉积,形成树枝状枝晶
污染物引起的迁移模型	Au 在污染物(卤素盐)环境中会发生这种电化学迁移失效。主要包括以下步骤:(1) 卤素污染物导致阳极发生溶解形成带负电的络合物,随后经过多步骤的化学反应形成带正电的络合物;(2) 在电场作用下,带正电的络合物向阴极迁移;(3) 在阴极发生电化学沉积,形成枝晶
阳极枝晶生长模型	Ni 和 Cu 会发生阳极枝晶生长失效。主要包括以下步骤:(1) 通过阳极溶解反应形成阳离子,然后发生化学反应产生二次阴离子络合物;(2) 阴离子络合物向阳极迁移;(3) 在阳极发生还原沉积,形成枝晶
隔离组分还原导致的电化学迁移模型	一些陶瓷或者玻璃陶瓷基电子器件的封装和互连体系中,大量复合物材料被使用,例如金属氧化物用作无机填料等。其中一些氧化物很容易发生溶解或还原反应进而发生离子迁移。主要包括以下步骤:(1) 氧化物通过化学溶解或还原形成金属离子;(2) 金属离子向阴极迁移;(3) 金属离子在阴极发生还原沉积,形成枝晶
虚拟迁移模型	金属条间的绝缘介质间含有金属氧化物组分,其还原反应位点可发生移动,进而导致枝晶状的金属通路。该过程中,事实上并没有发生金属的离子化和金属离子的迁移过程,因而枝晶的虚拟迁移机制所需的激活能更小

行为,开始了电化学迁移的理论研究。1976年,美国 Bell 实验室率先报道了导电阳极丝的形成现象^[28]。然而在随后的很长一段时间,有关电化学迁移的报道并不多。这可能是由于当时的电子系统集成度较低,使用环境也并不苛刻,电化学迁移失效的现象相对较少出现。

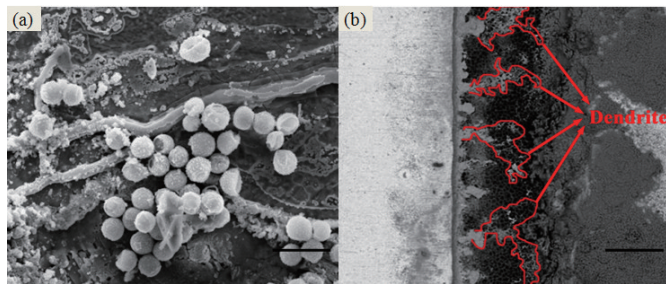
近年来,随着以陶瓷为基板的印制电路板和覆铜板逐渐小型化和密集化,电化学迁移逐渐演变成一个重大的潜在危险,有关电化学迁移失效方面的研究才开始逐渐深入。Lee 等^[8]研究了 Sn-Pb 合金焊料在去离子水环境中的电化学迁移腐蚀失效机制,结果发现枝晶主要由元素 Pb 组成,这表明 Pb 比 Sn 更容易发生电化学迁移。随后 Jung 等^[29]从耐腐蚀性能方面对 Sn-Pb 的电化学迁移敏感性进行了阐述。极化曲线测试结果显示,富 Pb 相优先在 0.001% NaCl 溶液中发生溶解,而富 Sn 相在 0.001% Na₂SO₄ 溶液中优先发生离子化。水滴试验结果表明,在 NaCl 水滴试验中,枝晶的主要成分为 Pb;而在 Na₂SO₄ 水滴试验中,枝晶的主要成分为 Sn。上述结果表明电化学迁移敏感性与其耐腐蚀性能密切相关。Yoo 等^[30]通过水滴试验研究了污染离子对 SnPb 合金电化学迁移敏感性的影响,结果发现腐蚀性离子对 SnPb 焊料的电化学迁移敏感性具有显著影响,能够缩短电化学迁移失效时间,但是对枝晶成分没有明显

的影响。此外发现水滴溶液的 pH 值能够显著改变枝晶的成分。Medgyes 等^[31]研究了凝露性能对电化学迁移行为的影响,结果表明凝露越容易发生,电化学迁移失效时间越短。而电路板的凝露性能往往受到基底板的粗糙度和热扩散系数影响。随后 Medgyes 等^[13]进一步通过露点测试研究了 NaCl 对凝露现象的影响,发现 NaCl 可以作为凝露核心加速凝露过程。小液滴优先在金属表面和 NaCl 颗粒处形核长大,然后不同液滴之间逐渐连接形成“水桥”,最终导致形成枝晶,引发短路失效。

3.2 电化学迁移研究的国内进展

近年来,国内科研人员也对电化学迁移现象开展了大量研究。本课题组在不同表面处理的线路板电化学迁移方面做了大量工作^[2,12,32-34],发现相对湿度对电子元器件的电化学迁移过程具有重要的影响。与覆铜板相比,经过无电镀镍金处理的印制电路板具有更高的电化学迁移敏感性,并且随着湿度的增加,短路现象越明显。这主要是因为镀金层极薄,表面存在大量的微孔,电解质在试样表面吸附形成液膜后,Au 与中间层 Ni 和底层 Cu 之间构成腐蚀电偶,实际上进一步加速了基底的腐蚀过程,进而促进电化学迁移过程。外场暴露实验发现,在污染海洋大气环境下,覆铜板发生了反常电化学迁移现象,即铜枝晶从阳极向阴极生长。本研

究组的研究也发现微生物往往对电化学迁移过程产生显著的影响,首先微生物(霉菌)的吸湿产酸能够加速电路板表面形成易于腐蚀的微环境,加速金属的离子化,从而为电化学迁移过程提供更多的离子源;另一面由于吸湿的菌丝体本身是导电的,因此当靠近阳极的菌丝体与阴极附近的枝晶相互接触时也能导致短路现象发生(图4)。



(a) 霉菌在浸银电路板表面的形貌;(b) 浸银电路板的枝晶形貌^[35]

图4 浸银电路板在霉菌作用下发生电化学迁移现象

Fig. 4 Electrochemical migration phenomenon of immersion silver printed circuit board under mold condition

郭兴鹏课题组采用薄液膜装置(图5^[35-36])对纯锡的电化学迁移进行了系列研究^[35-37],发现氯离子浓度对Sn的电化学迁移过程具有重要影响。通常析出物在枝晶形成之前产生。在较低浓度Cl⁻时,枝晶与析出物共存。当Cl⁻浓度达到17 mmol/L时,与低浓度相比,此时阳极和阴极反应显著增强,因此产生更多的锡离子和氢氧根离子。由于OH⁻迁移速率更快,因而在阳极与阴极之间产生大量析出物。这些析出物就像墙一样阻碍了离子的迁移,导致Sn⁴⁺和Sn²⁺无法迁移到阴极。此外,阴极附近的OH⁻浓度没有足够高,无法使Sn(OH)₄溶解形成[Sn(OH)₆]²⁻,因而几乎没有枝晶产生。随着Cl⁻浓度增加到500 mmol/L,与17 mmol/L相比,阴极区将产生更高浓度的OH⁻,在这种情况下Sn(OH)₄将发生溶解形成[Sn(OH)₆]²⁻,因而在高浓度Cl⁻环境下又将产生枝晶。郭兴鹏课题组的研究结果与先前Minzari等^[38]报道的Cl⁻对Sn电化学迁移的影响是一致的。

此外,郭兴鹏课题组阐述了偏压对Sn电化学迁移过程的影响。对低溶度Cl⁻环境,短路失效时间随着偏压的升高而降低。这主要是因为偏电压越高,阳极溶解越快,离子迁移越容易。然而当氯离子溶度达到500 mmol/L时,随着偏压的升高,短路失效时间先降低然后略微增加。这主要归因于两个方面:(1) 在高氯离子浓度和高偏压下,枝晶形核速率更快。并且Sn枝晶

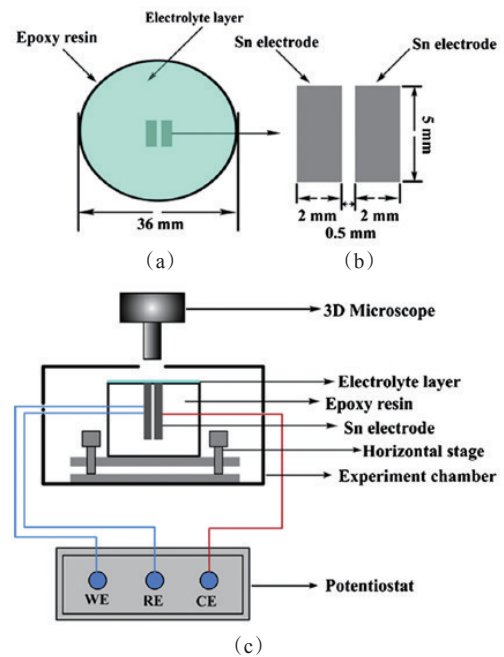


图5 薄液膜环境下电化学迁移试验装置

Fig. 5 Schematic diagram of the thin electrolyte film

在整个阴极边缘甚至整个阴极表面形核。因此单个枝晶的生长速率可能会降低,即导致短路失效时间延长。(2) 由于在高浓度氯离子和高偏压环境下,在阴极将产生大量的氢气泡,这些气泡形成的强烈扰动作用破坏了枝晶的生长。

霍雨佳等^[39]研究了灰尘颗粒等污染物对电化学迁移机制的影响,认为当导线间存在尘土颗粒时,枝晶总是沿着电势变化梯度最大的方向生长,因而在尘土周围产生了两种特征形貌的晶枝。由于电场分布的变化,使得枝晶会有不同程度的弯曲,从而延长了电化学迁移的路径。对比尘土存在情况下的迁移失效时间,可得出在不考虑尘土其他作用的条件下,尘土作为电介质对均匀电场的改变使得枝晶生长路径变长,从而也使得电化学迁移失效时间变长。但值得注意的是,尘土颗粒往往不仅影响电场强度的变化,其对临界相对湿度的影响也是非常大的。

此外,免清洗助焊剂越来越多地应用于微电子以及移动终端等设备,然而由于其亲水性及腐蚀性等特点大大增加了电子系统的腐蚀失效概率。根据已有文献报道,就电子元器件中的保形涂层而言,在不存在污染物时,其较少发生表面绝缘电阻降低和电化学迁移现象。而助焊剂中的二羧酸具有较好的渗透能力,可以渗透进入保形涂层^[40-41],进而引发电子元器件发生电

化学迁移失效。随后,徐冬霞等^[42]研究了助焊剂对无铅焊点的电化学迁移行为的影响,分析了电化学迁移发生的原因,认为电化学迁移与清洗工艺、助焊剂成分、固体含量和酸度等因素有关。

值得注意的是,当前虽然对电化学迁移机制开展了大量的工作,但是大部分集中在纯铜、SnPb合金焊料、纯锡和镍金处理的印制电路板方面,而对在移动终端及通讯设备中普遍使用的Sn-Ag-Cu焊料的电化学迁移敏感性尚没有系统研究。此外,如今由于化石燃料燃烧污染,汽车尾气排放等导致了大气中二氧化硫含量升高,这无疑将影响电子元器件的使用寿命。Zou等^[43]报道了微量H₂S对SnPb焊点电化学迁移失效机制的影响,发现富Sn相优先发生腐蚀并在通孔处形成Sn晶须,生长速率为1.2 Å/s。因此在这种背景下,研究电子元器件中焊点的防护方法也是十分有必要的。

4 电化学迁移研究方法

目前,从理论研究角度看,电子材料的电化学迁移行为的研究方法主要有湿热偏置试验(thermal humidity test, THB)、水滴试验(water drop test, WD)、薄液膜试验、电化学试验4种。然而每一种方法都有自身特点及相应的应用范围,例如水滴试验和薄液膜试验只能在室温环境中使用,而湿热偏置试验和电化学试验既可以在低温环境中使用,也可以在高温环境中使用。

4.1 湿热偏置试验

湿热偏置试验通常是在控温控湿箱内进行的,根据试验需要可以调节温度和湿度范围。有些国家制定了相应的湿热偏置试验标准,但不尽相同,如IPC-TM-650、G-78-CORE、J-STD-004和IEC61189-5等。该试验装置通常包括湿热箱、观测系统、电源和电阻或电流的测试系统。在这种方法中,通常通过连续测试两相对电极间电信号的变化来判断枝晶生长情况,该电信号主要包括绝缘电阻、泄漏电流或电压的变化。此外一些装置将光学观测系统耦合到湿热箱中,可以实时原位地观测枝晶生长形貌,这对于理解电化学迁移机制是十分重要的。Medgyes等^[44]报道了在湿热偏置试验中采用原位观测显微镜检查Ag枝晶的生长情况(图6)。在湿热偏置试验过程中,电解质将逐渐在试样表面吸附形成液膜或水滴,这更加接近电子材料在服役环境中真实的电化学迁移过程。同时湿热偏置试验也

可以调整温度和湿度,甚至添加污染物,进行加速模拟试验,进而对电子元器件进行寿命评估或预测。然而这种方法也存在一定的局限性,例如在试验过程中,无法准确地知道试样表面吸附液膜的厚度;薄液膜形成的位置和时间是随机的,但往往受到试样表面粗糙度和表面覆盖的污染物的严重影响;试验表面液膜中的污染物浓度也很难确定。在湿热偏置试验中,为了解决试样表面污染物浓度的问题,通常采用微型移液管添加已知浓度的电解质溶液。

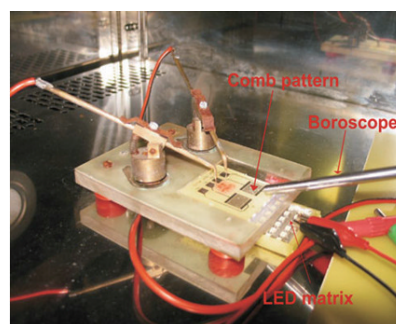
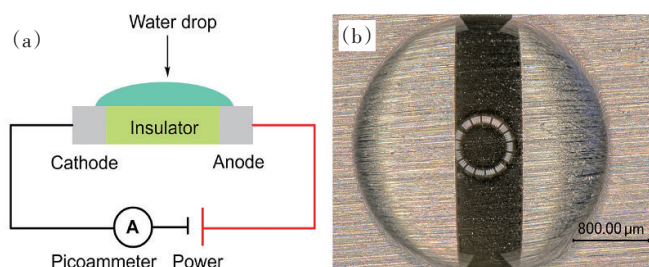


图6 电化学迁移过程原位观测装置

Fig. 6 In-situ observation device for electrochemical migration

4.2 水滴试验

水滴实验通常是在2个施加相反电位的电极之间滴加一定量的去离子水或其他电解质溶液(如Na₂SO₄溶液、NaCl溶液或KBr溶液)(图7^[45])。目前关于水滴试验,各国并没有指定相关的试验标准。在已经出版的文献中所滴加的电解质体积并不统一,从几微升到几毫升都有。



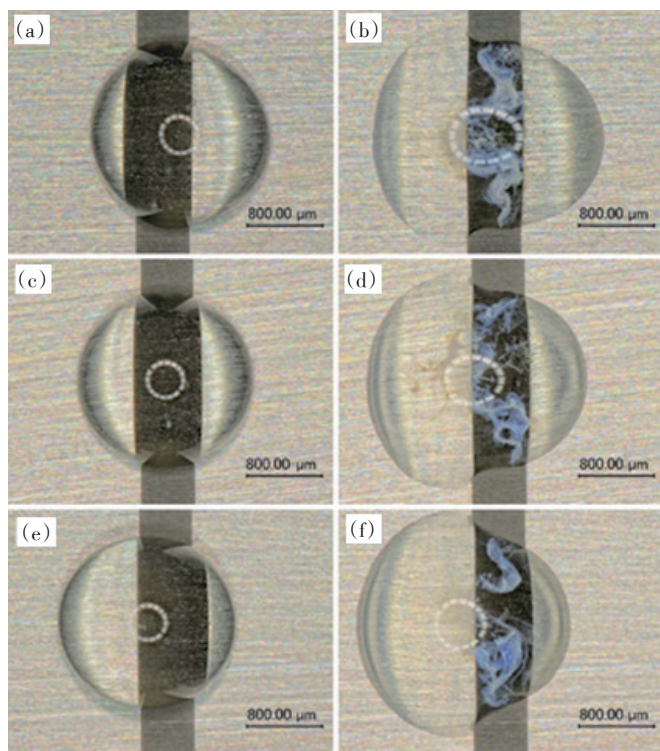
(a) 水滴试验示意; (b) 水滴起始时的宏观形貌

图7 水滴试验

Fig. 7 Water drop experiment

Dominkovics等^[46]根据两电极间距不同滴加不同体积的电解质溶液;间距为0.5和1.0 mm的电极滴加10 μL电解质溶液;间距为1.5和2.0 mm的电极滴加15 μL电解质溶液;间距为2.5和3.0 mm的电极滴加20 μL电解质溶液。而Lee等^[47]也选择在间距为0.3 mm的电极

间滴加 20 μL 电解质溶液。相比之下, Yu 等^[48]添加的电解质体积更大, 在间距为 0.5 mm 的电极间滴加 3 mL 电解质溶液。由于所滴加电解质溶液的体积不同, 导致两电极间隙间形成的液膜厚度也不同, 这将对电化学迁移过程产生显著影响。因此在液滴试验过程中应该选择合适体积的电解质溶液。由于电子元器件在使用过程中, 因温度和湿度差的影响, 不可避免地会发生结露现象, 因而液滴试验可以很好地模拟电子元器件在凝露情况下的电化学迁移失效过程。然而这种方法也存在一些不足: (1) 不能模拟在凝露过程之前的电解质吸附过程, 因此往往水滴试验获得电化学迁移失效时间与湿热偏置试验获得的失效时间有所差别; (2) 无法精确地控制电极和电解质之间的接触面积。如图 8^[45]所示, 在不同试验过程中, 虽然所滴加的电解质体积相同, 但是电解质与电极的接触面积相差较大; (3) 在用显微镜进行形貌观察过程中, 由于水滴的反光作用导致照片总是出现一白色圆环, 影响了观察效果。



(a)、(c)、(e) 试验前形貌; (b)、(d)、(f) 短路后形貌

图 8 电化学迁移试验光学形貌

Fig. 8 Optical morphology of water drop experiment

4.3 薄液膜试验

薄液膜试验与水滴试验类似, 预先在试样表面形

成一定厚度的薄液膜, 试验装置如图 9^[37]所示。薄液膜试验与水滴试验的最大区别在于电解质的形状不同^[45]。对于水滴试验, 电解质通常为椭球形状; 而对于薄液膜试验, 通常是在试样表面平铺一层均匀厚度的液膜。与湿热偏置试验和水滴试验相比, 薄液膜试验优势在于能够在整个实验过程中精确地控制试样与电解质之间的接触面积, 这可以提高定量分析电化学迁移过程的精度。然而这种方法的缺点也十分明显: 像水滴试验一样, 无法模拟可见薄液膜形成之前电解质的吸附过程; 很难形成极薄液膜, 而电子元器件实际服役过程, 表面吸附液膜通常是不可见的。

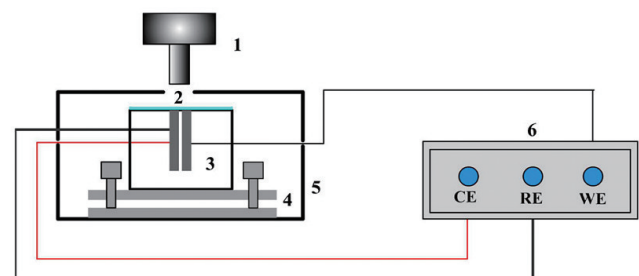


图 9 薄液膜试验装置

Fig. 9 Experiment setup of thin electrolyte film

4.4 电化学试验

电化学方法主要包括循环伏安法和极化曲线方法, 这种方法的试验结果具有较好的重现性, 可以通过金属在特定溶液中耐腐蚀性能评价其电化学迁移敏感性。Harsányi 等^[49]认为循环伏安法既可以给出金属阳极溶解的信息, 也能描述阴极还原沉积过程。他们采用循环伏安法比较了几种常见金属的电化学迁移敏感性: $\text{Ag} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Sn}$ 。但是值得注意的是这种方法通常是在溶液中进行, 与真实的电子元器件的使用环境具有较大的差异。

水滴试验、薄液膜试验和电化学试验都是在溶液环境进行的, 相比之下湿热偏置试验可以更好地反应电子元器件在服役环境中的电化学迁移过程。然而值得注意的是这种方法在研究污染物对电化学迁移的影响时, 大多采用污染物模拟溶液进行试验, 无法直接控制通入微量污染气体的量进行研究, 这可能会对电化学迁移失效时间和失效机制产生显著影响。因此开发微量腐蚀性气体原位测试装置, 实现电子元器件在微量污染气体环境中的原位枝晶生长观察十分必要。

5 电化学迁移的防护方法

5.1 合金成分及镀层的影响

电化学迁移过程包括液膜吸附形成、阳极溶解、离子迁移、阴极还原沉积4个过程。因此抑制其中任何一个过程均可以显著改善电化学迁移敏感性。Medgyes等^[51]研究了玻璃纤维环氧树脂(FR4)和聚酰亚胺(PI)基板对电化学迁移敏感性的影响,发现基底为FR4的线路板发生电化学迁移失效的时间远低于PI基板,这主要是因为上述两种材料表面发生凝露现象的程度不同。随后他们继续研究了可生物降解的基板和传统的基板材料对电化学迁移敏感性的影响,结果表明可生物降解的基板具有更好的润湿性能,更容易形成吸附液膜,因而电化学迁移失效敏感性较高^[50]。以上结果表明,提高基板的疏水性能可以在一定程度上改善电子元器件的电化学迁移敏感性。

Jung等^[51]通过在金属Cu表面沉积一层纳米厚度的Sn,然后进行退火处理,以致表面形成一层Cu/Sn金属间化合物。极化曲线测试表明金属间化合物具有优异的耐腐蚀性能。水滴试验结果也显示经过纳米Sn处理的Cu试样的电化学迁移失效时间远大于未处理试样电化学迁移失效时间。并且随着纳米Sn层厚度增加,电化学迁移失效时间进一步延长。Kim等^[52]通过向银中添加Pd纳米颗粒改善其电化学迁移敏感性,通过水滴试验表明,添加15wt%Pd后电化学迁移失效时间延长了3倍。一些表面精修处理也常常用来改善电子元器件的电化学迁移性能。Noh等^[53-54]通过水滴试验研究了不同表面工艺处理的印制电路板的电化学迁移特性,结果表明无电镀镍金处理的印制电路板具有最好的耐电化学迁移性能。这与文献[12]报道的结果相反,可能是由于镀金层厚度不同所致。

5.2 缓蚀剂

缓蚀剂通常可以用来显著降低材料的腐蚀速率,尤其是在封闭结构材料方面,应用十分广泛。Liao等^[55]研究了柠檬酸根离子对Sn的电化学迁移过程的缓释作用,发现这种缓释作用主要是通过柠檬酸根离子与Sn离子结合形成络合物进而抑制阳极溶解过程和金属离子的传递过程。当柠檬酸根离子浓度从10 mmol/L增加到500 mmol/L时,Sn的钝化区间增加,因此Sn的阳极溶解速率降低,因而导致电化学迁移现象减弱。此外偏电压对柠檬酸根离子的缓释作用具有重要影响,

在较高偏压下,即使存在较高浓度的柠檬酸根离子,Sn仍然会发生电化学迁移现象。当在含氯薄液膜环境中添加中等浓度的柠檬酸根离子时,在10 h的实验中仅观察到少量的枝晶和析出物;然而在较高浓度柠檬酸根离子情况下,仅在3 h枝晶就桥接了两电极,并且有少量析出物覆盖在阳极表面。分析认为其失效机制为:在较高的偏压下,当添加的柠檬酸根离子浓度较低时,由于阴极析氢产生的氢气泡的扰动作用促进了OH⁻在较短时间内迁移至阳极一侧,因此在阳极附近产生大量的析出物。在此期间由于一部分Sn²⁺和Sn⁴⁺转变成了[Sn(OH)₆]²⁻,并向阴极迁移,在阴极发生还原沉积形成枝晶。当柠檬酸根离子浓度达到10 mmol/L,可以观察到细小的枝晶和少量的析出物。Sn²⁺优先与柠檬酸根离子结合形成更为稳定的络合物,从而显著减少析出物的量。与此同时向阴极迁移的[Sn(OH)₆]²⁻也将减少,因此在阴极还原产生的Sn也减少。当柠檬酸根离子浓度增加到500 mmol/L时,显示出粗壮的枝晶和较少的析出物现象。这是因为大部分Sn²⁺倾向于形成络合物,而一些络合物通过扩散向阴极迁移,还原沉积形成枝晶。

Liao等^[56]研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对Sn电化学迁移过程的缓释作用,发现CTA⁺是导致电化学迁移能力降低的主要原因。CTA⁺能够通过选择性吸附进而强化枝晶中Sn金属沿着{101}面生长形成颗粒状枝晶而非树枝状枝晶。CTAB对电化学迁移过程的缓释作用与其浓度有关。高浓度的CTAB将降低树枝状枝晶形成倾向,而导致更容易形成颗粒状枝晶。电偏压对电化学迁移过程也有重要影响,当存在CTAB时,高偏压下形成的树枝状枝晶更加粗大无规则,此外枝晶的形核和生长速率也更加迅速。

值得注意的是,90%以上的电子装置通常是在大气环境中使用,因而液相缓蚀剂很难发挥抑制腐蚀的作用;即使是气相缓蚀剂,由于其挥发过程可能影响电子元器件的电气性能,引发安全隐患,因此缓蚀剂真正在工业中应用还有很长的路要走。

6 展望

21世纪是信息技术高速发展的时代,随着电子电路和元器件的集成化、小型化,使得电子元器件中的导线间、焊点之间、线路板连接器之间以及芯片引脚之间的间距急剧减小,极微量的吸附液膜或产物都会对电

子电路和元器件的性能产生严重的影响。与结构材料相比,一方面,少量的污染物就可能导致电子材料的严重腐蚀,而肉眼难以观察的微量腐蚀产物就可能造成电子电路和元器件失效。另一方面,电子材料通常在电场作用下工作,在污染环境的影响下,容易发生电化学迁移现象,导致电子元器件的绝缘性能大幅度降低,引发电子电路发生严重的短路失效,这也将导致元器件发热,严重时甚至发生元器件的烧毁甚至火灾事故。因此,从腐蚀角度看,电子材料通常比结构材料的腐蚀更为严重和复杂,电化学迁移是电子系统互连材料最主要的失效形式。

在这种情况下,研究电子元器件电化学迁移机制,开发新的防护方法是十分重要的。当前已经报道的电化学迁移防护方法很少,即使少量的报道也仅集中在改变合金成分或缓蚀剂方面。但是值得注意的是这些方法在电子元器件中使用很难实现。本课题组当前提出采用原子层沉积的方法改善电子元器件的电化学迁移敏感性,这种方法具有薄膜厚度精确可控(低至单层原子级厚度)、台阶覆盖性好、生长温度低等优点,在电子元器件方面具有十分优异的应用前景。

参考文献(References)

- [1] 易盼, 丁康康, 宋维锋, 等. 盐雾对喷锡和化金印制电路板腐蚀行为的影响[J]. 工程科学学报, 2015, 37(12): 1601-1609.
Yi Pan, Ding Kangkang, Song Weifeng, et al. Effect of salt spray on corrosion behavior of tin and gold printed circuit board [J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(12): 1601-1609.
- [2] Yi P, Dong C, Xiao K, et al. Surface failure analysis of a field-exposed copper-clad plate in a marine environment with industrial pollution[J]. Applied Surface Science, 2017, 399: 608-616.
- [3] Yi P, Xiao K, Ding K, et al. Surface failure mechanism of PCB-ENIG in typical outdoor atmospheric environments[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 91: 179-188.
- [4] 李青. 电子材料的腐蚀[J]. 电子元件与材料, 1996(6): 29-32.
Li Qing. Corrosion of electronic materials[J]. Electronic Components and Materials, 1996(6): 29-32.
- [5] Huang H, Dong Z, Chen Z, et al. The effects of Cl⁻ ion concentration and relative humidity on atmospheric corrosion behaviour of PCB-Cu under adsorbed thin electrolyte layer[J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1230-1236.
- [6] Gil H, Calder N J, Buitrago C, et al. Indoor atmospheric corrosion of electronic materials in tropical-mountain environments [J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 327-337.
- [7] 程玉峰, 杜元龙. 电子设备的大气腐蚀[J]. 材料保护, 1995(12): 16-19.
Cheng Yufeng, Du Yuanlong. Atmospheric corrosion of electronic equipment[J]. Materials Protection, 1995(12): 16-19.
- [8] Lee S B, Jung J Y, Yoo Y R, et al. Dominant migration element in electrochemical migration of eutectic SnPb solder alloy [C]//Proceedings of the Electronic Components and Technology Conference. Piscataway, NJ: IEEE, 2006. doi: 10.1109/ECTC.2006.1645714.
- [9] Lu G Q, Yan C, Mei Y, et al. Dependence of electrochemical migration of sintered nanosilver on chloride[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 151: 18-21.
- [10] Lee S B, Yoo Y R, Jung J Y, et al. Electrochemical migration characteristics of eutectic SnPb solder alloy in printed circuit board[J]. Thin Solid Films, 2006, 504(1): 294-297.
- [11] Rudra B, Jennings D. Failure-mechanism models for conductive-filament formation[J]. IEEE Transactions on Reliability, 1994, 43(3): 354-360.
- [12] Yi P, Xiao K, Ding K, et al. Electrochemical migration behavior of copper-clad laminate and electroless nickel/immersion gold printed circuit boards under thin electrolyte layers[J]. Materials, 2017, 10(2): 137.
- [13] Medgyes B, G L L, Sziv S D. The effect of NaCl on water condensation and electrochemical migration[C]//Proceedings of the Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME). Piscataway, NJ: IEEE, 2014: 259-262.
- [14] Yoon J W, Noh B I, Jung S B. Electrical properties and electrochemical migration characteristics of directly printed Ag patterns with various sintering conditions[J]. Microelectronics Reliability, 2014, 54(2): 410-416.
- [15] Lawson W. The effects of design and environmental factors on the reliability of electronic products[D]. Greater Manchester: University of Salford, 2007.
- [16] 杨盼. 银覆盖层电化学迁移特性研究[D]. 北京: 北京邮电大学, 2013.
Yang Pan. The electrochemical migration study of silver plate on immersion silver PCB[D]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications, 2013.
- [17] Kohman G, Hermance H, Downes G. Silver migration in electrical insulation [J]. Bell Labs Technical Journal, 1955, 34(6): 1115-1147.
- [18] Benson R, Romenesko B, Weiner J, et al. Metal electromigration induced by solder flux residue in hybrid microcircuits[J]. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1988, 11(4): 363-370.
- [19] Kim K S, Jung S B, Kim D U. Fabrication of Cu-MWNT nanocomposite and its electrochemical migration behaviors[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016,

- 27(9): 9676–9682.
- [20] He X, Azarian M H, Pecht M G. Evaluation of electrochemical migration on printed circuit boards with lead-free and tin-lead solder[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(9): 1921–1936.
- [21] Grunthaner F J, Griswold T W, Clendening P J. Migratory gold resistive shorts: Chemical aspects of a failure mechanism [C]//*Proceedings of the Reliability Physics Symposium*. Piscataway, NJ: 1975: 99–106.
- [22] Sbar N. Bias-humidity performance of encapsulated and unencapsulated Ti-Pd-Au thin-film conductors in an environment contaminated with Cl₂[J]. *IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging*, 1976, 12(3): 176–181.
- [23] Gaur J, Schmid G. Electrochemical behavior of gold in acidic chloride solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1970, 24(2/3): 279–286.
- [24] Harsanyi G. Electrochemical processes resulting in migrated short failures in microcircuits [J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, 1995, 18(3): 602–610.
- [25] Harsanyi G. Dendritic growth from dielectric constituents: A newly discovered failure mechanism in thick-film circuits[J]. *International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, 1993, 16(3): 207–216.
- [26] Harsányi G. New type short circuits at fritless thick film conductors—formed from reduced oxides[C]//*Proceedings of the International Symposium on Microelectronics*, 1992: 140–140.
- [27] Chaikin S, Janney J, Church F, et al. Silver migration and printed wiring[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1959, 51(3): 299–304.
- [28] Boddy P, Delaney R, Lahti J, et al. Accelerated life testing of flexible printed circuits[C]//*Proceedings of the Reliability Physics Symposium*, Piscataway, NJ: IEEE, 1976: 108–117.
- [29] Jung J Y, Lee S B, Lee H Y, et al. Electrochemical migration characteristics of eutectic Sn-Pb solder alloy in NaCl and Na₂SO₄ solutions[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(5): 691–699.
- [30] Yoo Y, Kim Y. Elucidation of the relationship between the electrochemical migration susceptibility of SnPb solders for PCBs and the composition of the resulting dendrites[J]. *Metals and Materials International*, 2010, 16(4): 613–619.
- [31] Medgyes B, Ill S B, Hars Nyi G. Effect of water condensation on electrochemical migration in case of FR4 and polyimide substrates[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24(7): 2315–2321.
- [32] Xiao K, Yi P, Dong C, et al. Role of mold in electrochemical migration of copper-clad laminate and electroless nickel/immersion gold printed circuit boards[J]. *Materials Letters*, 2018, 210: 283–286.
- [33] Yi P, Xiao K, Dong C, et al. Effects of mould on electrochemical migration behaviour of immersion silver finished printed circuit board[J]. *Bioelectrochemistry*, 2018, 119: 203–210.
- [34] Ding K K, Li X G, Kui X, et al. Electrochemical migration behavior and mechanism of PCB-ImAg and PCB-HASL under adsorbed thin liquid films[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(7): 2446–2457.
- [35] Zhong X, Zhang G, Qiu Y, et al. Electrochemical migration of tin in thin electrolyte layer containing chloride ions[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74: 71–82.
- [36] Zhong X, Zhang G, Qiu Y, et al. In situ study the dependence of electrochemical migration of tin on chloride[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 27: 63–68.
- [37] Zhong X, Guo X, Qiu Y, et al. In situ study the electrochemical migration of tin under unipolar square wave electric field [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(11): D495–D500.
- [38] Minzari D, Jellesen M S, Mller P, et al. On the electrochemical migration mechanism of tin in electronics[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10): 3366–3379.
- [39] 霍雨佳. 镀层工艺和尘土介电特性对电化学迁移的影响[D]. 北京: 北京邮电大学, 2015.
Huo Yujia. Investigation of the effects of plating process and dielectric properties of dust on electrochemical migration[D]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications, 2015.
- [40] Hunt C, Mensah A, Buxton A, et al. Determining conformal coating protection[J]. *Soldering & Surface Mount Technology*, 2006, 18(4): 38–47.
- [41] Rathinavelu U, Jellesen M S, Moller P, et al. Effect of no-clean flux residues on the performance of acrylic conformal coating in aggressive environments[J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 2012, 2(4): 719–728.
- [42] 徐冬霞, 王东斌, 王彩芹, 等. 微电子封装中助焊剂残留物对无铅焊点电化学迁移的影响研究[J]. *稀有金属*, 2012, 36(5): 740–744.
Xu Dongxia, Wang Dongbin, Wang Caiqin, et al. Effect of flux residue on electrochemical migration of lead-free solder in microelectronic packaging[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2012, 36(5): 740–744.
- [43] Zou S, Li X, Dong C, et al. Electrochemical migration, whisker formation, and corrosion behavior of printed circuit board under wet H₂S environment[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 363–371.
- [44] Medgyes B, Ill S B, Ber Nyi R, et al. In situ optical inspection of electrochemical migration during THB tests[J]. *Journal*

- of Materials Science: Materials in Electronics, 2011, 22(6): 694–700.
- [45] Z hong X, Yu S, Chen L, et al. Test methods for electrochemical migration: A review[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(2): 2279–2289.
- [46] Dominkovics C, Harsanyi G. Fractal description of dendrite growth during electrochemical migration[J]. Microelectronics Reliability, 2008, 48(10): 1628–1634.
- [47] Lee S B, Lee H Y, Jung M S, et al. Effect of the composition of Sn–Pb alloys on the microstructure of filaments and the electrochemical migration characteristics[J]. Metals and Materials International, 2011, 17(4): 617–621.
- [48] Yu D, Jillek W, Schmitt E. Electrochemical migration of lead free solder joints[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2006, 17(3): 229–241.
- [49] Harsányi G, Inzelt G. Comparing migratory resistive short formation abilities of conductor systems applied in advanced interconnection systems[J]. Microelectronics Reliability, 2001, 41(2): 229–237.
- [50] Medgyes B, Hajdu I, Berenyi R, et al. Electrochemical migration of silver on conventional and biodegradable substrates in microelectronics[C]//Proceedings of the Electronics Technology (ISSE), 2014.
- [51] Jung M S, Lee S B, Lee H Y, et al. Improvement of electrochemical migration resistance by Cu/Sn intermetallic compound barrier on Cu in printed circuit board[J]. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2014, 14(1): 382–389.
- [52] Kim K S, Jung K H, Park B G, et al. Characterization of Ag–Pd nanocomposite paste for electrochemical migration resistance[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(11): 7620–7624.
- [53] Noh B I, Yoon J W, Hong W S, et al. Evaluation of electrochemical migration on flexible printed circuit boards with different surface finishes[J]. Journal of Electronic Materials, 2009, 38(6): 902–907.
- [54] Noh B I, Lee J B, Jung S B. Effect of surface finish material on printed circuit board for electrochemical migration[J]. Microelectronics Reliability, 2008, 48(4): 652–656.
- [55] Liao B, Chen Z, Qiu Y, et al. Effect of citrate ions on the electrochemical migration of tin in thin electrolyte layer containing chloride ions[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 393–401.
- [56] Liao B, Chen Z, Qiu Q, et al. Inhibitory effect of cetyltrimethylammonium bromide on the electrochemical migration of tin in thin electrolyte layers containing chloride ions[J]. Corrosion Science, 2017, 118: 190–201.

Current status and prospects of electrochemical migration research

YI Pan¹, DONG Chaofang¹, XIAO Kui¹, WEI Dan²

1. Key Laboratory for Corrosion and Protection of the Ministry of Education; Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
2. Service Center for Societies, China Association for Science and Technology, Beijing 100081, China

Abstract Currently, electronic components are becoming more integrated and more miniaturized, which substantially increases the sensitivity of electrochemical migration (ECM). In this paper, the current status and prospects of electrochemical migration research are reviewed in terms of research methods, failure mechanism and protection methods. In addition, a newly method that improves the sensitivity of ECM is also provided.

Keywords electronic components; electrochemical migration; protection method ●



(责任编辑 陈广仁)