

ТЕХПОДДЕРЖКА

ЭЛЕКТРО- ХИМИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ. БОРЬБА С НЕВИДИМЫМ ВРАГОМ



Текст: Роман Порядин



Электрохимическая миграция (ЭХМ) – один из важных процессов, влияющих на надежность и долговечность электронных блоков, и она то и дело попадает в список возможных причин эксплуатационных отказов. Все чаще возникают вопросы о причинах дефектов и сбоев, вызванных загрязнениями различной природы в совокупности с высокой влажностью. И электрохимическая миграция здесь является одной из ключевых причин. Например, автомобильная, специальная и телекоммуникационная отрасли обязаны гарантировать работоспособность электронных узлов в любой климатической зоне в условиях сильных колебаний температур и экстремальной влажности. Поэтому необходимо понимать, какие процессы протекают в изделиях в жестких климатических условиях при наличии различных загрязнений на поверхности.

В статье мы рассмотрим причины, механизмы возникновения и методы предотвращения электрохимической миграции, а также ее отличия от других типов отказов в электронных изделиях.



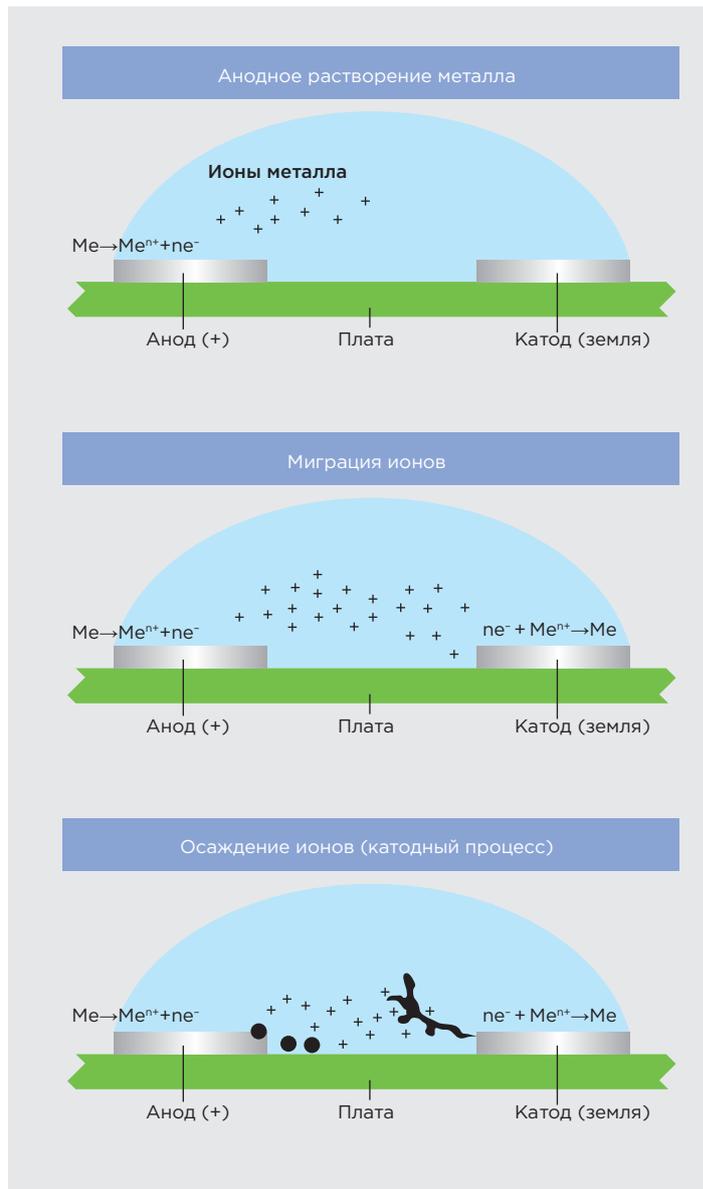
1 Повреждения, вызванные электрохимической миграцией (слева) и пробоем диэлектрика (справа)

Электрохимическая миграция (электрохимическая коррозия) – это тип коррозии, который протекает под действием приложенного электрического напряжения при обязательном присутствии электролита и металлов с высокими или низкими окислительно-восстановительными потенциалами (электродные потенциалы).

Электрохимическая миграция является наиболее распространенным типом коррозии. По электрохимическому механизму корродируют металлы в контакте с растворами электролитов (морская вода, остатки флюсов, солей, щелочей). Для радиоэлектроники примером может являться ситуация, когда на печатном узле остатки флюса оказываются между двумя проводниками в условиях конденсации влаги, возникает ток утечки, который приводит к возникновению электрохимической миграции и росту дендритов. Этот процесс уменьшает надежность и срок службы электронных изделий и часто является причиной отказов, связанных с работой в агрессивных условиях окружающей среды. Типовые признаки электрохимической миграции – временные и постоянные короткие замыкания. Даже временные короткие замыкания могут приводить к отказу электронных устройств, вызывая сбои в их работе. Постоянные короткие замыкания могут вызывать локальный перегрев печатного узла, приводящий к выгоранию компонентов или участка печатной платы.

Чтобы определить наличие электрохимической миграции, необходимо исследовать поврежденные платы в лабораторных условиях под сканирующим электронным микроскопом, а это часто не представляется возможным. Поэтому подобные отказы причисляют к функциональным сбоям, пробоям диэлектрика или воздействию токов утечки (рис 1).

Чаще всего очень сложно или невозможно установить, что причиной отказа стала именно электрохимическая миграция. В течение непродолжительного времени конденсации влаги (обычно несколько минут) образуются непроводящие дендриты малого размера, которые быстро выгорают, но приводят к выходу изделия из строя.



2 Схематическое представление механизма возникновения электрохимической миграции

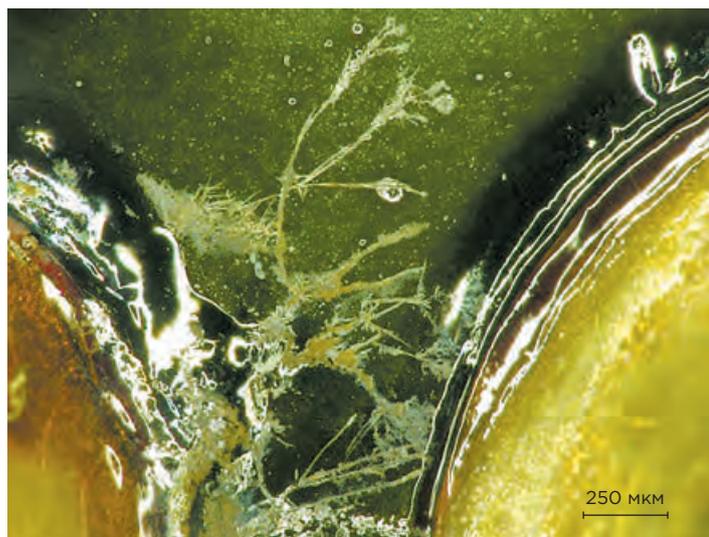
Каким образом возникает электрохимическая миграция? Как оценить риски и, самое важное, как их избежать? Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо детально исследовать лежащие в ее основе процессы.

Механизм возникновения электрохимической миграции

Электрохимическая миграция может протекать в любом участке печатного узла при наличии высокого электрического напряжения и загрязнений, оставшихся после процесса пайки, некачественной отмывки или при неправильном манипулировании с печатным узлом.

Стандартный алгоритм выглядит следующим образом (рис 2):

- анодное растворение металла ($Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$);
- миграция ионов металлов;

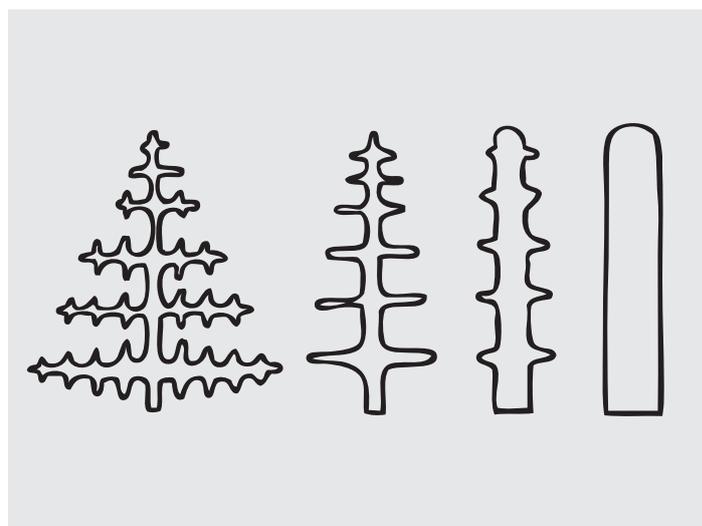


3

Образование металлических структур

- катодное осаждение ионов металлов ($ne^{-} + Me^{n+} \rightarrow Me$).

Под воздействием электрического напряжения проводник-анод растворяется, отдавая в электролит положительно заряженные ионы металла. Эти ионы направляются к проводнику-катоде и восстанавливаются на нем до металлического состояния, образуя проводящие перемычки в виде дендритоподобной рыхлой металлической структуры (рис 3). Если



4

Виды структур роста: пучки волокон и полосы

концентрация ионов в электролите велика, образуются более гладкие структуры в виде пучков волокон или полос (рис 4). В результате этих процессов за несколько минут могут создаваться нитевидные кристаллы толщиной в несколько микрон и длиной до десятков миллиметров.

Скорость электрохимической миграции зависит от температуры, высокой влажности и загрязнений на печатном узле, а также от соотношения электро-

Т 1

Стандартные электродные потенциалы металлов

ЭЛЕКТРОД	E°, В	ЭЛЕКТРОД	E°, В	ЭЛЕКТРОД	E°, В
Li ⁺ /Li	-3,05	Mn ²⁺ /Mn	-1,18	2H ⁺ /H ₂	0
Rb ⁺ /Rb	-2,93	V ²⁺ /V	-1,18	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
K ⁺ /K	-2,92	Cr ²⁺ /Cr	-0,91	Bi ⁵⁺ /Bi	+0,22
Cs ⁺ /Cs	-2,92	Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Cu ³⁺ /Cu	+0,34
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	0,79
Na ⁺ /Na	-2,71	Cd ³⁺ /Cd	-0,40	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Co ³⁺ /Co	-0,28	Hg ³⁺ /Hg	+0,85
Al ³⁺ /Al	-1,70	Ni ³⁺ /Ni	-0,25	Pt ³⁺ /Pt	+1,19
Ti ²⁺ /Ti	-1,60	Sn ²⁺ /Sn	-0,14	Au ⁵⁺ /Au	+1,50
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Pb ²⁺ /Pb	-0,13	Au ⁺ /Au	+1,70
		Fe ³⁺ /Fe	-0,04		

дных потенциалов металлов и сплавов паяных соединений и материалов компонентов. Причем электродный потенциал анода должен быть меньше электродного потенциала катода, только при этом условии возможна миграция. (Т 1)

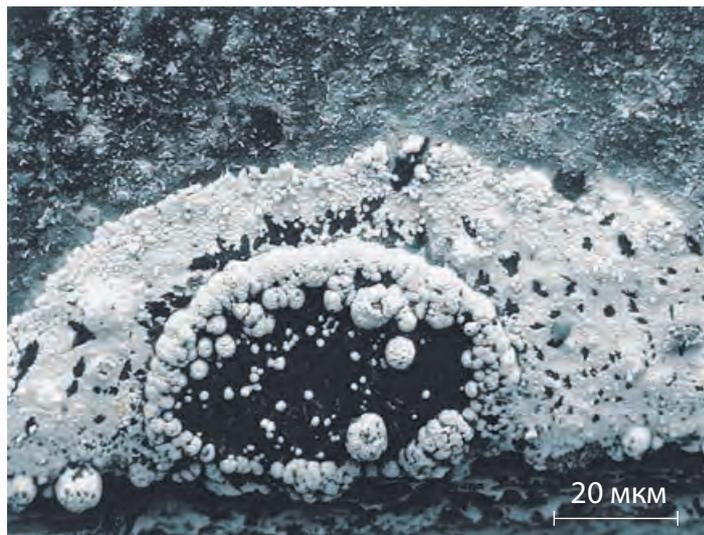
Вещества, повышающие скорость коррозии, называют стимуляторами; вещества, которые снижают скорость коррозии – ингибиторами. Например, кислород является одновременно и стимулятором, и ингибитором. Он способствует улучшению защитно-окисной пленки, то есть действует как ингибитор, уменьшает вероятность коррозии, сокращает число очагов, в которых может возникнуть коррозионный процесс. Вместе с тем кислород повышает скорость коррозии в начавших корродировать точках, действует стимулирующе, поскольку является сильным катодным деполяризатором¹.

Предпосылки возникновения электрохимической миграции

Причины возникновения электрохимической миграции могут быть различными. Обычно процесс протекает под влиянием нескольких причин, одна из которых является доминирующей. Электрохимическую миграцию могут вызывать:

1. Наличие неоднородностей на поверхности паяного соединения или металлизации выводов и различных физических условий (включение примесей других металлов; наличие неодинаковых внутренних напряжений в различных точках металла или сплава).
 - Металлы и сплавы неоднородны. При соприкосновении их с электролитами (кислотами, щелочами, солями) одни участки поверхности металла играют роль анода (отдают электроны), а другие (различного рода включения) – катода (принимают электроны). На поверхности металла возникает множество микрогальванических пар, при этом чем больше неоднородность металла, тем больше скорость роста металлических дендритов.
2. Присутствие загрязнений и влаги на поверхности печатного узла (остатки флюса и отмывочной жидкости, коррозионные газы, различие в концентрации кислорода и других окислителей).
 - Влага может образоваться на печатном узле двумя способами: во-первых, из-за адсорбции и, во-вторых, при конденсации.

Адсорбированное количество влаги зависит главным образом от поверхностной энергии, полярности и пористости материалов (паяльных масок и их состава). Для возникновения коррозии достаточно адсорбированной пленки толщиной всего несколько молекулярных слоев.



5

Коррозия, вызванная коррозионными газами

Наряду с адсорбцией к электрохимической миграции может приводить конденсация, вызванная перепадами температуры. В отличие от адсорбированной влаги конденсат концентрируется в теплоинертных областях (слоях металлизации) или в местах загрязнений². Типовые загрязнения после процесса пайки печатных узлов, такие как органические кислоты или галогениды, локально снижают точку росы. Существенное влияние на возникновение электрохимической миграции оказывают коррозионные газы, H_2S и CO_2 , которые также растворяются в пленке влаги (рис 5)³. Помимо влажности и используемых материалов на возникновение электрохимической миграции влияют загрязнения после технологических процессов сборки печатных узлов (гигроскопические остатки флюса, щелочи, пыль и кристаллы солей на поверхности).

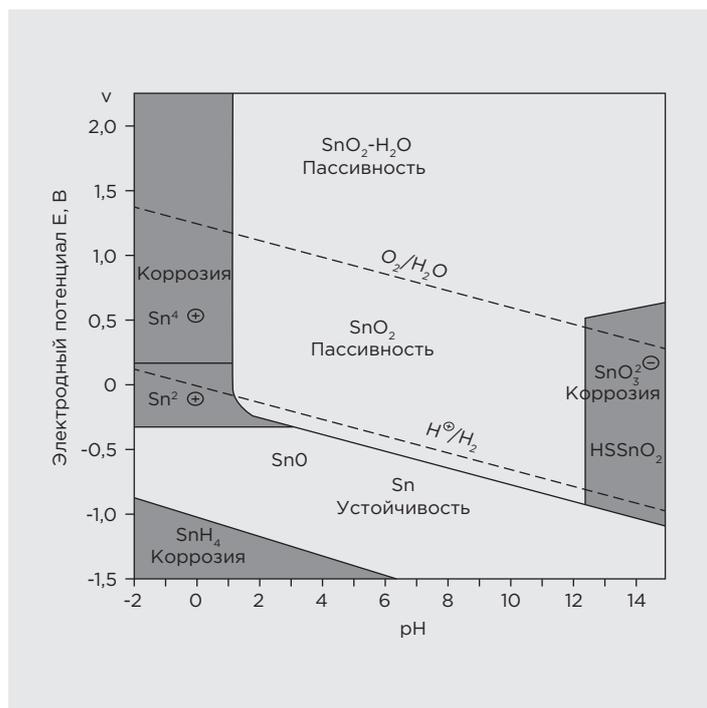
3. Величина электрического напряжения и разности потенциалов металлов.

Для оценки степени подверженности сплава электрохимической миграции можно использовать диаграммы электродных рН-потенциалов (диаграммы Пурбе) (рис 6). Эта диаграмма наглядно отображает термодинамически устойчивые формы ионов или молекул в растворах при различных значениях рН и потенциала E. Она строится в координатах E (ордината) – рН (абсцисса) для конкретных сплавов или металлов при заданной температуре 25 °С в водных растворах. С помощью диаграммы Пурбе можно определить, будет ли в заданных условиях металл подвергаться коррозии. Металл должен иметь активную

¹ Schweigart H., Electrochemical migration - how field failures occur how to avoid them / part1. Zestron. 2016

² Leygraf C., Graedel T. Atmospheric Corrosion. Wiley and Sons Press; New York, NY, USA: 2000

³ Song B., Azarian M.H., Pecht M.G. Effect of temperature and relative humidity on the impedance degradation of dust-contaminated electronics. J. Electrochem. Soc. 2013



6
 Диаграмма Пурбе для олова

зону в щелочных или кислотных электролитах – это необходимое условие для разрушения металлов и их соединений (серые зоны на рис 5). Для конструкторов и технологов радиоэлектронной аппаратуры диаграмма Пурбе является мощнейшим средством выявления коррозии в разных условиях. Сопоставляя диаграммы Пурбе для двух элементов, можно выявить окислительно-восстановительные реакции между их соединениями и, следовательно, возникновение электрохимической миграции при дальнейшей эксплуатации в агрессивных условиях окружающей среды.

Решения для предотвращения возникновения электрохимической миграции

Для предотвращения возникновения электрохимической миграции есть три основных подхода:

- правильное проектирование печатной платы и выбор материалов;
- качественная отмывка печатного узла и нанесение влагозащитных покрытий;
- герметизация в корпус.

Рассмотрим их подробнее.

Проектирование печатной платы и выбор материалов

Используемые материалы в процессе изготовления и сборки печатной платы оказывают значительное влияние на возникновение электрохимической миграции. Влияние материалов и конструкции печатной платы может оказаться решающим, однако не многие конструкторы учитывают это на этапе проекти-

рования. В идеале приведенную ниже информацию следует учитывать на этапе разработки либо уже при создании конечного прототипа изделия.

Для обеспечения оптимальной устойчивости к электрохимической миграции следует правильно выбирать паяльную маску. Гидрофобные жидкие фотоэкспонируемые паяльные маски минимизируют адсорбцию влаги в отличие от других паяльных масок с различными наполнителями.

При выборе финишного покрытия печатных плат необходимо выбирать то покрытие, которое формирует нерастворимые комплексы при эксплуатации в жестких климатических условиях и, в идеале, не формирует гидроксиды в щелочном диапазоне. Примером такого финишного покрытия являются покрытия ENIG (иммерсионное золочение) или ENIPG (финишное покрытие никель-палладий-золото). В условиях конденсации влаги при наличии никеля электрохимическая миграция и дальнейшая коррозия не возникают. Но в любом случае необходимо учитывать поведение металлов и их активную зону в щелочном электролите, а также потенциалы металлов электрохимического ряда (рис 7)⁴.

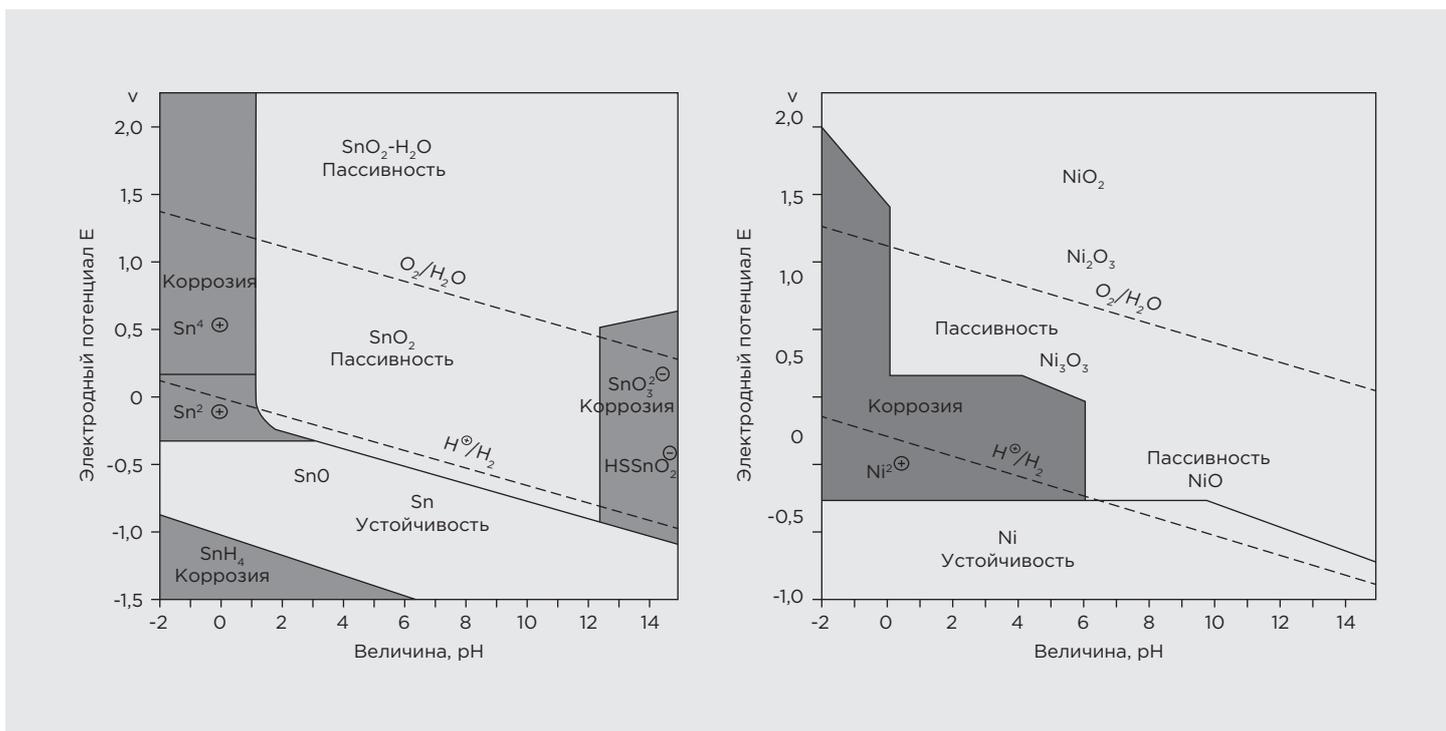
При выборе материалов для пайки рекомендуется избегать гидроксидов серебра как потенциально опасных, так как они легко растворяются в адсорбированной пленке жидкости всего в несколько молекулярных слоев при относительной влажности 60 % или более. Следует отдавать предпочтение припоям с малым количеством серебра (не более 3 %).

Также возникновение электрохимической миграции можно предотвратить путем грамотного выбора топологии печатной платы (создание электрической изоляции и физическое разделение проводников (анод) и земли (катод)). Но как показывает практика, устойчивость к электрохимической миграции не является главной задачей при проектировании печатных плат, уступая приоритетам к требованиям размеров и электромагнитной совместимости.

Качественная отмывка печатного узла и нанесение влагозащитных покрытий

Для гарантированного предотвращения электрохимической миграции необходимо выбирать соответствующий процесс отмывки печатного узла. После отмывки на поверхности узла не должно оставаться каких-либо загрязнений после технологических процессов сборки. Для реализации качественной отмывки и длительного срока службы конечного изделия важно обращать внимание на такие основные составляющие, как:

⁴ Hannigan K., Reid M., Collins M.N., Dalton E., Xu C., Wright B., Demirkan K., Opila R.L., Reents W.D., Jr., Franey J.P., et al. Corrosion of RoHS-Compliant surface finishes in corrosive mixed flowing gas environments. J. Electron. Mater. 2012



7 Диаграмма Пурбе для олова и никеля

- отмывочная жидкость;
- оборудование для отмывки;
- контроль технологического процесса отмывки.

Также помимо использования современных установок для отмывки и отмывочных жидкостей все большую популярность набирает плазменная обработка поверхностей перед нанесением влагозащитных покрытий. Плазма увеличивает поверхностную энергию печатного узла после отмывки и улучшает адгезию влагозащитных материалов. Но в любом случае отмывка является обязательной.

Как же определить, действительно ли поверхность печатного узла после отмывки чистая? Существуют различные методы анализа качества отмывки, которые дополняют друг друга (Т 2). При контроле качества отмывки рекомендуется использовать их все, чтобы быть уверенными, что поверхность перед нанесением влагозащитного покрытия является чистой, и при дальнейшей эксплуатации изделия удастся избежать возникновения электрохимической миграции.

Еще один способ предотвращения возникновения электрохимической миграции – нанесение влагозащитного покрытия. Качество влагозащитного покрытия зависит от типа используемых компонентов для монтажа, дизайна печатной платы и чистоты всего изделия.

Также важную роль играет расстояние между отдельными компонентами, поскольку оно должно соответствовать используемому процессу нанесения

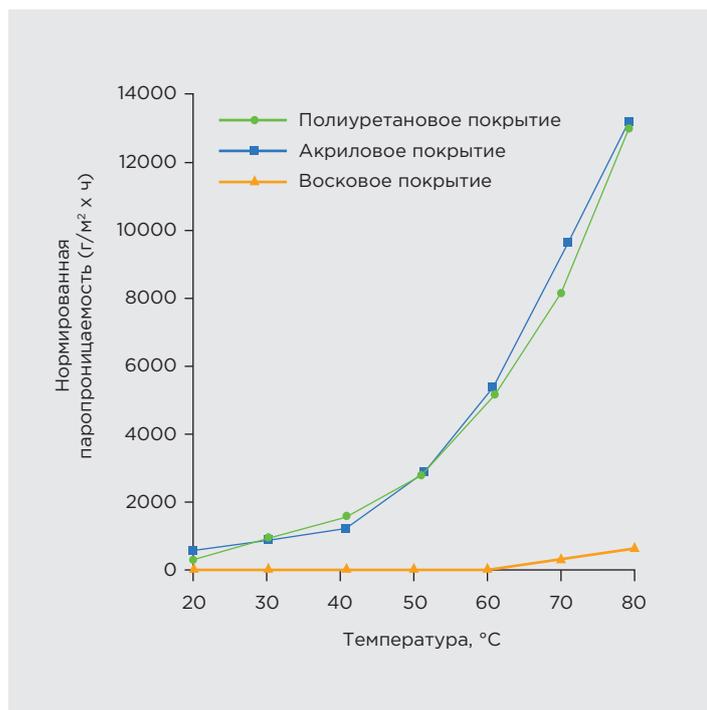
и типу влагозащитного покрытия. Помимо этого, необходимо обеспечить возможность нанесения покрытия на все компоненты.

Для организации технологического процесса нанесения влагозащитного покрытия необходимо понимать принцип сшивки полимера и его дальнейшие свойства. Существует мнение, что влагозащитные покрытия препятствуют проникновению влаги на печатный узел. Для восковых покрытий это дей-

Т 2

Анализ чистоты печатного узла перед нанесением влагозащитного покрытия

ТЕСТ	КОНТРОЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ	
Концентрация ионных примесей	<0,4 мкг/см ²	✓
Поверхностное натяжение	> 40 мН/м	✓
Тест ZESTRON® Flux	Не обнаруживается	✓
Тест ZESTRON® Resin	Не обнаруживается	✓



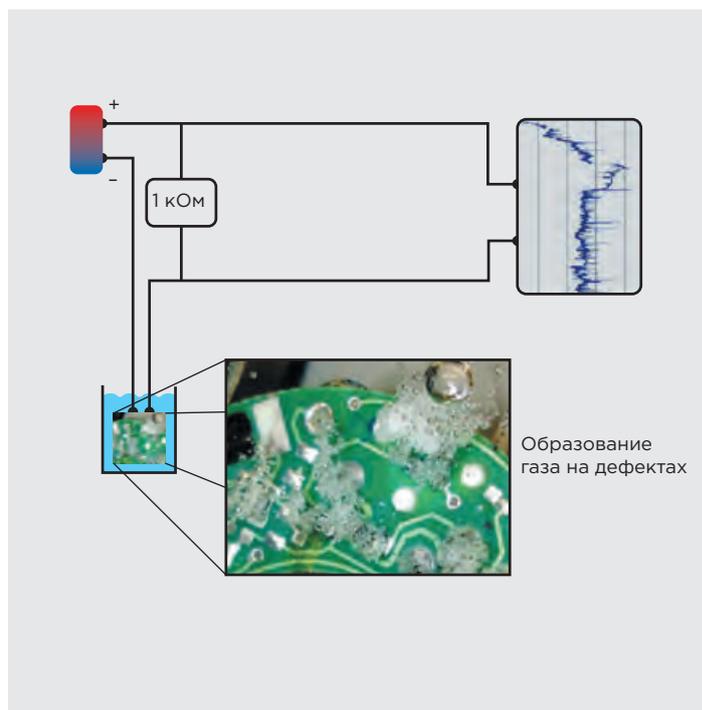
8

Паропроницаемость влагозащитных покрытий

ствительно так, но данные типы покрытий не нашли применения. Самые распространенные влагозащитные покрытия, используемые во всем мире, – акриловые, полиуретановые и силиконовые, они являются паропроницаемыми (рис 8). Именно поэтому необходимо, чтобы перед нанесением покрытия печатный узел был абсолютно чистым. При соблюдении этого условия влагозащитное покрытие выполнит свою функцию защиты даже при условии проникновения в него водяного пара. Вода сможет проникнуть через покрытие, но не сможет сконденсироваться на поверхности печатного узла, влага останется внутри покрытия, не причиняя вреда.

Если влагозащитное покрытие наносится на поверхность без предварительной отмывки изделия, то активаторы и канифоль, оставшиеся на поверхности платы после пайки, станут центрами конденсации и накопления влаги, способствуя формированию электролитов. После проникновения влаги через влагозащитное покрытие это приведет к развитию электрохимической миграции. Поэтому необходимо, чтобы печатный узел был полностью чистым перед процессом нанесения защитных покрытий.

Один из методов анализа качества нанесения влагозащитного покрытия – CORE-тест⁵. Он гарантирует обнаружение дефектов влагозащитного покрытия, проблем с адгезией вследствие некачествен-



9

Схема проведения CORE-теста

ной отмывки, токов утечки, вызванных коррозией и электрохимической миграцией. Тест выполняется в течение 15–30 минут для одного узла. Печатный узел с нанесенным покрытием полностью погружается в деионизованную воду, подключается к источнику питания и работает в режиме ожидания. В ходе испытаний измеряется регистрируемый рабочий ток (рис 9). Также с помощью данного теста можно определить минимальную необходимую для защиты толщину покрытия. Для этого печатный узел подвергают испытаниям, постепенно уменьшая толщину покрытия, пока не возникнет отказ.

Герметизация в корпус

В некоторых случаях конструкция устройства, используемые компоненты, проектные ограничения не позволяют использовать влагозащитные покрытия. И альтернативой будет герметизация устройства в хорошо вентилируемом корпусе. Корпус будет выполнять функцию, аналогичную влагозащитным покрытиям – защита устройства от конденсации влаги. Для надлежащей вентиляции важна конструкция корпуса. Однако даже при установке изделия в корпус чистота печатного узла играет решающую роль для защиты изделия от возникновения электрохимической миграции.

Оценка мер защиты от электрохимической миграции

Поскольку каждый из трех подходов для предотвращения электрохимической миграции влечет

⁵ Stratmann M. The investigation of the corrosion properties of metals, covered with adsorbed electrolyte layers – A new experimental technique. Corros. Sci. 1987

ТЗ

Критерии приемки по стандарту IPC9202, глава 9

РАЗДЕЛ	КРИТЕРИЙ ПРИЕМКИ
9.1	Тест SIR: $> 10^8$ Ом при 40°/90% отн. вл. (24-168ч) ЭХМ: дендриты $< 20\%$ пространства между проводниками
9.2	Ионный анализ: результаты ионной хроматографии должны быть документированы Предельное значение: устанавливается производителем / пользователем

за собой определенные затраты, следует тщательно проанализировать все защитные меры, чтобы определить, какой подход будет наиболее эффективным для конкретного применения. Опыт показывает, что наиболее важным критерием является стоимость реализации одной из вышеприведенных мер предотвращения электрохимической миграции. Чтобы выбрать определенный метод, необходимо испытать изделия после сборки, для чего готовят специальные образцы печатных плат по стандарту IPC-B-52⁶. Оценка защитных мер проводится на основе критериев приемки, приведенных в главе 9 стандарта IPC9202 (ТЗ)

В разделе 9.1 стандарта IPC9202 рассматривается поверхностное сопротивление изоляции. Если в устройстве обеспечено минимально необходимое сопротивление изоляции 10^8 Ом, то изменение топологии и остаточный ток утечки соответствуют минимальным требованиям. В разделе 9.2 стандарта рассматриваются остатки ионных загрязнений. Для анализа веществ на поверхности печатного узла используется ионная хроматография. Необходимо проанализировать полученные вещества на их способность порождать коррозию и приводить к появлению электрохимической миграции. В качестве критериев оценки можно использовать предельные значения стандарта IPC9202⁷.

Эти методы оценки используются для определения пригодности и выбора мер для предотвращения возникновения электрохимической миграции. Если

испытываемые прототипы удовлетворяют критериям стандарта IPC9202, этот подход можно применить уже к реальному изделию. После сборки конечного устройства необходимо также провести ее приемку заказчиком, выполнив приемо-сдаточные испытания и тест FMEA (анализ характера и эффекта отказов) в дополнение к тестам, определенным в стандарте IPC9202.

После проведения всех вышеперечисленных испытаний и их положительного результата можно быть уверенными, что такой коварный невидимый враг как электрохимическая миграция не потревожит ваши изделия и они прослужат длительное время.

Заключение

В данной статье были рассмотрены механизм и причины возникновения и протекания электрохимической миграции, а также решения для предотвращения ее возникновения.

Для предотвращения возникновения электрохимической миграции были рассмотрены три основных подхода:

- Правильное проектирование печатной платы и выбор материалов.
- Качественная отмывка печатного узла и нанесение влагозащитных покрытий.
- Герметизация в корпус.

Помимо этого, мы рассмотрели методы оценки мер защиты от электрохимической миграции в соответствии с международными стандартами качества.

Не зря электрохимическую миграцию называют невидимым врагом, и часто очень сложно или невозможно установить, что причиной отказа стала именно она. Поэтому важно правильно организовывать и контролировать технологический процесс сборки, отмывки и влагозащиты изделия для предотвращения дальнейших отказов. ▢

Накопленный опыт ООО «Остек-Интегра» и тесное сотрудничество с техническими специалистами компании Zestron предлагают отечественным производителям радиоэлектронной аппаратуры широкие возможности по исследованию и анализу печатных узлов, отмывочных жидкостей и совершенствованию технологических процессов сборки электроники.

⁶ Stratmann M., Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique. Corros. Sci. 1990

⁷ IPC-9202 Material and Process Characterization/ Qualification Test Protocol for Assessing Electrochemical Performance