

Исследования коррозионной устойчивости алюминиевой металлизации ИМС

Александров О.В., Ковтун Е.С., Романов Н.М., Семёнов А.Е.

Исследовалась коррозионная стойкость алюминиевой металлизации на пластинах ИМС в камере влаги после операций вжигания металлизации и надрезки. Показано, что при наличии загрязнений металлизация подвержена коррозии. При химическом удалении загрязнений защитная плёнка оксида алюминия, образовавшаяся при вжигании металлизации, обеспечивает защиту от коррозии.

В настоящее время промышленность выпускает радиоэлектронную аппаратуру, основными элементами которой являются интегральные микросхемы (ИМС). В связи с особенностями эксплуатации к части аппаратуры предъявляются повышенные требования по надёжности и стабильности работы. Для решения задачи увеличения сроков эксплуатации, а также сроков хранения готовой продукции проводились исследования факторов, приводящих к деградации эксплуатационных параметров и отказу функционирования ИМС [1, 2, 3].

Одним из таких факторов является коррозия металлизации, которая может возникнуть как на контактных площадках, так и на токоведущих шинах ИМС [1]. Коррозия контактных площадок может приводить к нарушению электропроводности между кристаллом и микропроводкой [4]. Даже частичная коррозия пассивируемой плёночной металлизации, возникающая в местах дефектов диэлектрической плёнки (сквозные поры, трещины), может приводить к обрывам электрических цепей ИМС, являться очагом электромиграции и приводить к потере работоспособности ИМС.

Имеется ряд работ, посвящённых методам оценки коррозионной устойчивости и критериям надёжной работы ИМС [3, 5]. В [2, 6] смоделировано воздействие влаги и рассмотрены механизмы, приводящие к коррозии алюминиевой металлизации. Показано, что для предотвращения деградационных отказов ИМС вследствие коррозии влажность атмосферы внутри корпуса не должна превышать критического значения, то есть необходимо производить герметизацию ИМС во влагонепроницаемые корпуса. Такой способ герметизации кристалла обеспечивает низкую скорость проникновения паров воды в подкорпусное пространство и, как следствие, снижает возможность протекания коррозионных процессов. Методы контроля остаточных газов в подкорпусном пространстве изделия, а также скорости натекания газов после опрессовки, позволяющие оценить качество герметизации ИМС, описаны в соответствующих ОСТах и ГОСТах [7].

При длительном хранении или эксплуатации возможно увеличение влажности атмосферы внутри подкорпусного пространства вследствие нарушения целостности корпусов ИМС и натекания паров влаги внутрь корпуса, поэтому дополнительным методом защиты ИМС от коррозии может являться повышение коррозионной стойкости непосредственно металлизации ИМС.

В настоящее время металлизация большинства ИМС выполняется из алюминия. Его использование обусловлено удовлетворительными физико-химическими характеристиками: достаточно высокой электропроводностью, хорошей адгезией к Si и SiO₂, пластичностью, а также наличием собственного естественного оксида Al₂O₃ или гидроокисла Al₂O₃·nH₂O толщиной 50-100 Å [2], защищающих металл от воздействия с окружающей средой, в том числе от коррозии. Установлена корреляция коррозионной

стойкости алюминиевой металлизации с методом напыления, температурой отжига, а также с легированием различными примесями. Установлено, в частности, что алюминиевая металлизация, легированная 1 % кремния, является более коррозионноустойчивой, а использование подслоя Al с 1 % Ni повышает коррозионную устойчивость приборов [8, 9].

Целью настоящей работы было исследование коррозионной стойкости алюминиевой металлизации на пластинах ИМС после операций вжигания металлизации и надрезки.

Для создания агрессивной среды использовалась камера влаги с заданными температурой и относительной влажностью. Испытания на воздействие повышенной влажности воздуха проводились в специальной камере влаги по методу 207-2 ОСТ 11 073.013-2008 [7]. Испытания проводились без покрытия лаком и без электрической нагрузки при температуре 55 °С в течение семи суток при относительной влажности 93 %. Отбраковка пластин (установление факта коррозии) осуществлялась методом визуальной оценки с использованием оптического микроскопа с увеличением $\times 100$. Контроль наличия коррозии проводился по характерным признакам коррозионного поражения, описанным в ГОСТ 27597-88 [10]: потускнению (потере блеска), появлению цвета побежалости, изменению цвета покрытия, разрыхлению, набуханию, растрескиванию, вздутию, отслаиванию. Испытания проводились на образцах с разной топологией и режимом вжигания металлизации (пластины ИС серий 533 и 590). Области коррозии подвергались анализу с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JIOL JSM-6390 с приставкой энерго-дисперсионного микроанализа INCA-EDS. РЭМ позволяет получать изображение анализируемых участков во вторичных электронах, а приставка – определять элементный состав анализируемых участков.

Было исследовано влияние операции надрезки пластин (технологическая операция, служащая для разделения пластин ИМС на отдельные кристаллы). После испытаний в камере влаги на образцах до и после надрезки без дополнительной химической обработки наблюдались следы коррозии, а именно наличие точечной, локальной и сплошной коррозии алюминиевой металлизации (рис. 1-4). Элементный состав прокорродировавших участков показан в табл. 1, 2.

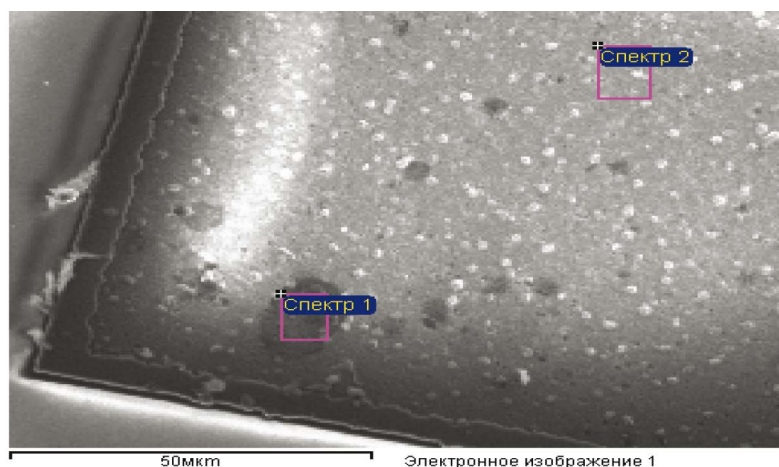


Рис. 1

Изображение прокорродировавшей контактной площадки на пластине с надрезкой, полученное с помощью РЭМ

Таблица 1

Результаты элементного анализа участков на рис. 1

Спектр	C	O	F	Na	Al	Si	Cl
Спектр 1	19.81	7.83	1.52	0.25	69.95	0.28	0.35
Спектр 2	1.66	1.30	-	-	96.58	0.46	-

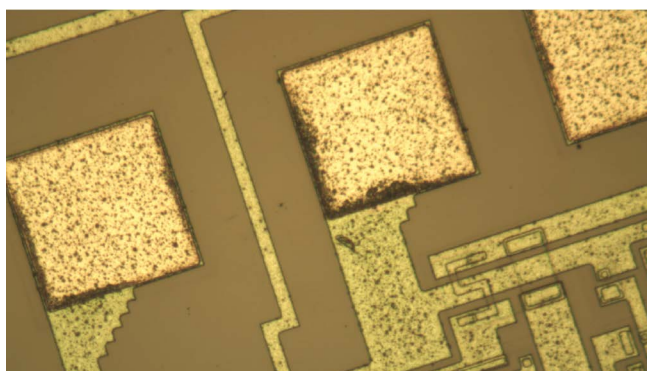


Рис. 2

Изображение прокорродировавшей контактной площадки на пластине без надрезки, полученное с помощью оптического микроскопа

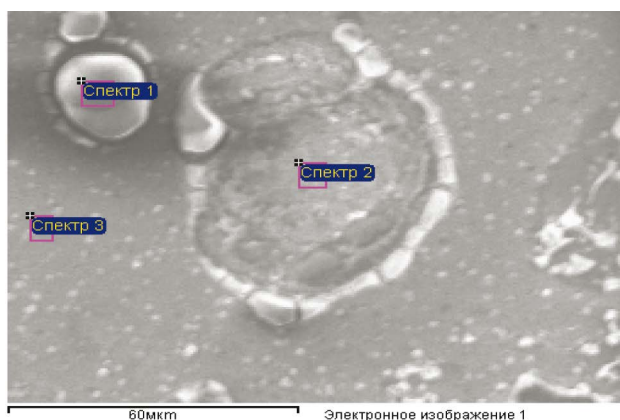


Рис. 3

Изображение прокорродировавшей контактной площадки на пластине без надрезки, полученное с помощью РЭМ

Таблица 2

Результаты элементного анализа участков на рис. 3

Спектр	C	O	F	Al	Si	Cl
Спектр 1	4.24	55.14	-	29.17	-	11.45
Спектр 2	4.03	23.99	-	60.04	10.24	1.71
Спектр 3	5.64	4.94	0.83	88.59	-	-

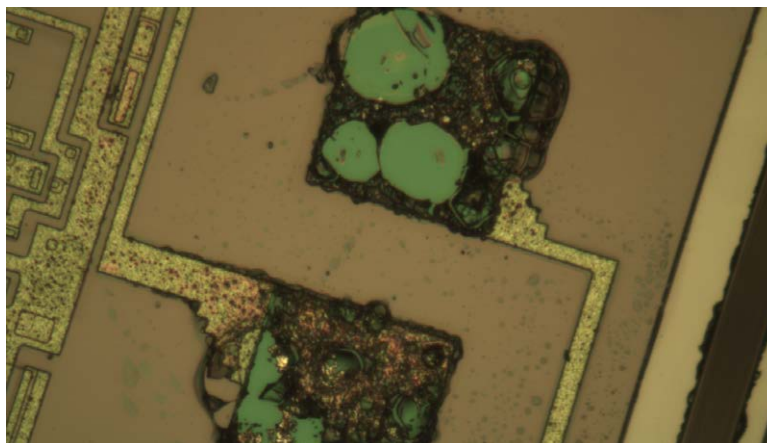


Рис. 4

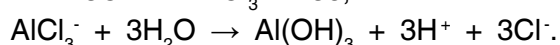
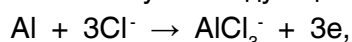
Изображение прокорродировавшей контактной площадки на пластине с надрезкой, полученное с помощью оптического микроскопа

Спектральный анализ показал наличие в коррозионных областях (табл. 1, 2) химически активных элементов: F, Na, P, Cl, K, Ca, Fe. Пластины после технологической операции надрезки имеют повышенное содержание углерода, а также более сильные признаки коррозии контактных площадок. Это свидетельствует о том, что в процессе технологической операции надрезки вносятся дополнительные органические загрязнения.

Определялась толщина защитной плёнки Al_2O_3 , образующейся на операции вжигания в окислительной среде при температурах 450-500 °С в течение 10-30 мин. Толщина плёнки описывается параболической зависимостью от времени [11, 12]. Константа параболического окисления зависит от температуры, среды, состояния поверхности, а также от наличия примесей в Al. Определение толщины плёнки Al_2O_3 проводилось методом взвешивания на микровесах

$$d(Al_2O_3) = \frac{\rho(Si)d(Si)}{\rho(Al_2O_3)(1-\alpha)} \cdot \frac{\Delta P}{P_0},$$

где ΔP – изменение начального веса P_0 кремниевой пластины толщиной $d(Si)$ с тонкой алюминиевой плёнкой ($d(Al) \ll d(Si)$); $\rho(Si)$ и $\rho(Al_2O_3)$ – удельный вес Si и Al_2O_3 ; $\alpha = M(Al)/M(Al_2O_3)$, $M(Al)$ и $M(Al_2O_3)$ – атомный и молекулярный вес Al и Al_2O_3 . Толщина выросшей плёнки Al_2O_3 около 400 Å. Эта плёнка является защитной от коррозии металлизации. Однако в присутствии загрязнений происходит нарушение сплошности защитной плёнки Al_2O_3 . Особенно опасно попадание хлора, поскольку ионы хлора участвуют в реакции и освобождаются, являясь катализатором, что соответствует следующим типовым химическим реакциям [3]:



Было промоделировано (рис. 5) предположение, что наличие большинства наблюдаемых посторонних элементов в полученных спектрах связано с загрязнениями, вносимыми человеком.

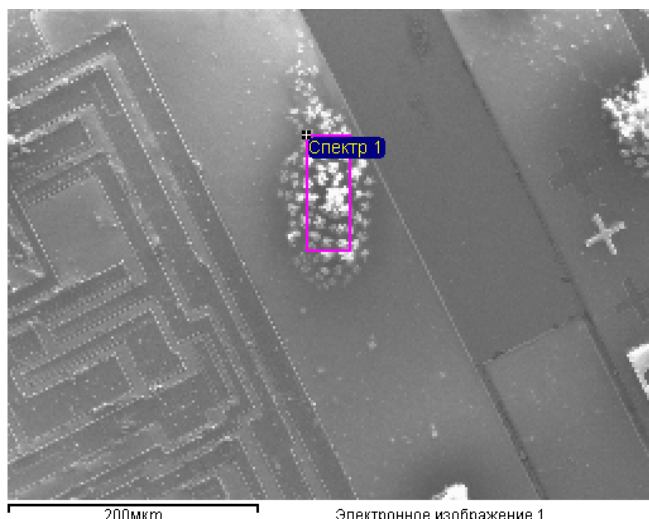


Рис. 5

Изображение пластины ИМС после непосредственного контакта с человеком, полученное с помощью РЭМ

Таблица 3

Результаты элементного анализа участков на рис. 5

Спектр	C	N	O	Na	Si	Cl	K
Спектр 1	17.33	3.54	39.71	5.66	22.24	8.11	3.42

Как видно из анализа, состав загрязнений, внесённых человеком, сходен с составом загрязнений, обнаруженных в корродированных областях (рис. 1-4, табл. 1, 2).

Исследовалось влияние химической обработки в перекисно-аммиачном растворе с добавлением триаммонийной соли оксиэтилендифосфоновой кислоты $C_2H_{17}N_3O_7P_2$ (ТАС). Пластины ИМС с надрезкой и без надрезки после химической обработки в растворе ТАС показали устойчивость к коррозии (рис. 6).

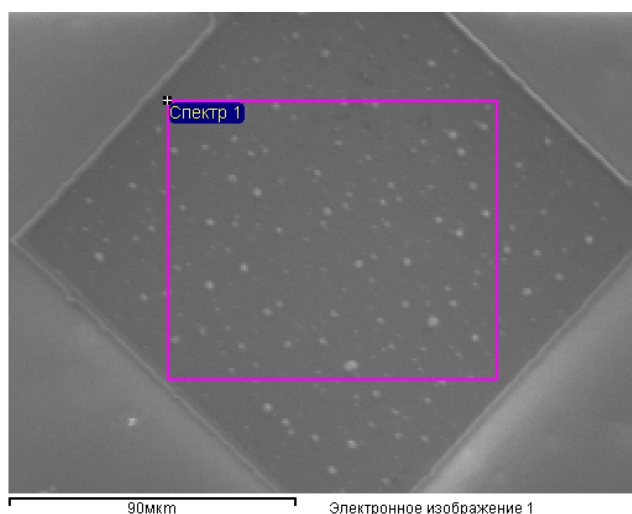


Рис. 6

Изображение контактной площадки без следов коррозии, полученное с помощью РЭМ на пластине с надрезкой

Результаты элементного анализа участков на рис. 6

Спектр	C	O	Al
Спектр 1	1.41	0.88	97.71

Выводы

1. Наличие загрязнений является причиной появления коррозионных участков на металлизации, то есть процесс коррозии является химически активируемым процессом; состав загрязнений показывает, что наиболее вероятным источником загрязнений является человек.

2. Обработка кристаллов ИМС в растворе ТАС до процесса герметизации корпусов микросхем позволяет улучшить коррозионную стойкость алюминиевой металлизации, что является дополнительной защитой герметизированной ИМС.

Литература

1. Горнев Е.С., Денисова Л.А., Мартынов В.И., Миллер Ю.Г. Исследование коррозионной стойкости внутрисхемной разводки интегральных схем // Электронная техника. Серия 8. Управление качеством. Стандартизация. Метрология. Испытания. – 1981. – Вып 4(90). – С. 28-30.
2. Волков С.И., Григорашвили Ю.Е., Полякова Е.В. Моделирование коррозионных отказов интегральных схем // Электронная техника. Сер. 8. Управление качеством. Стандартизация. Метрология. Испытания. – 1981. – Вып. 4 (90). – С. 24-27.
3. Зенин В.В., Каданцев И.А., Спиридонов Б.А., Чистяков С.Ю. Методы испытаний коррозионной устойчивости полупроводниковых изделий // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 5. – № 6. – С. 4-6.
4. Зенин В.В., Каданцев И.А., Спиридонов Б.А.. Физико-химические процессы в микросоединениях полупроводниковых изделий // ВГТУ. Воронеж. – 2003 – 168 с.
5. Русанова А.Л., Глудкин О.П., Абрамов С.В. Методология ускоренной оценки влагостойкости маломощных интегральных схем с учётом требований, предъявляемых к их сохраняемости и ресурсу // Электронная техника. Серия 8. Управление качеством. Стандартизация. Метрология. Испытания. – 1982. – Вып. 7(99). – С. 56-59.
6. Зенин В.В., Спиридонов Б.А. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевой металлизации // Наука – производству. – 2006. – № 5(91). – С. 96-98.
7. ГОСТ РВ 20.57.416-98 «Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические военного назначения. Методы испытаний»; ГОСТ 20.57.406-81 «Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний»; ОСТ 11 073.013-2008 «Микросхемы интегральные. Методы испытаний».
8. Спиридонов Б.А., Фоменко Ю.Л., Зенин В.В. Исследование коррозионной стойкости алюминиевой металлизации полупроводниковых кристаллов // Твердотельная электроника и микроэлектроника: Межвузовский сборник научных трудов. – Воронеж: изд-во ВГТУ. – 2003. – С. 41-46.
9. Зенин В.В., Каданцев И.А., Спиридонов Б.А. Исследование коррозионной устойчивости двухслойной алюминиевой металлизации контактных площадок кристаллов силовых полупроводниковых приборов // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та. – 2011. – № 1. – С. 164-166.
10. ГОСТ 27597-88 «Изделия электронной техники. Метод оценки коррозионной стойкости».
11. J.M. Eldridge. Corrosion problems of metal conductor lines in integrated circuits // Inst. Phys. Conf. Ser. – 1981. – N 57. – P. 211-224.
12. D.W. Aulmore, S.J. Gregg, and W.B. Jepson. The oxidation of Aluminium in Dry Oxygen in the temperature range 400-650 °C // Journal of the Inst. of Met. – 1959-1960. – Vol. 82. – P. 205-208.