EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1987, 36, 2

https://doi.org/10.3176/chem.1987.2.08

УДК 620.197.3

Н. МАСПАНОВ, Ю. ФАТЕЕВ, С. ИВАНОВА, Г. СТЕПАНОВА, Л. ДАТОВА, С. ФАЙНГОЛЬД

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК В ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(Представил О. Киррет)

Одной из основных причин отказа электронных приборов в процессе эксплуатации, особенно приборов, герметизированных пластмассами, является коррозия алюминиевого покрытия кристалла и проволочных соединений. Вид отказа и время, по истечении которого обнаруживаются последствия коррозии в приборе, зависят от многих факторов: типа и конструкции прибора, точности и качества технологических режимов их изготовления, величины и полярности рабочего тока и, особенно, от условий окружающей среды.

Коррозионная стойкость алюминиевой металлизации определяется свойствами оксидной пленки, которая препятствует контакту окружающей среды непосредственно с поверхностью и защищает металл от коррозии. Однако при определенных условиях эта пленка разрушается и металл начинает активно взаимодействовать с компонентами окружающей среды. Процессу разрушения в значительной степени способствуют повышенная температура, разность потенциалов отдельных участков алюминиевой коммутации, влага и ионные загрязнения. Влага, проникая по микротрещинам вдоль металлических выводов, а также непосредственно сквозь толщу пластмассового корпуса, активизирует и ускоряет процесс коррозионного разрушения металлической коммутации. При этом в первую очередь, как показали исследования [1], коррозионному разрушению подвергаются контактные площадки, особенно в местах соединения золотого проводника и алюминиевой металлизации (рис. 1).

При наличии ионных загрязнений коррозия алюминия ускоряется в еще большей степени. Источниками ионных загрязнений могут быть материал корпуса, соляной туман атмосферы, промышленные отходы, флюсы, применяемые при пайке контактов, а также продукты, образующиеся при старении и разрушении пластмассы корпуса. Особенно активно процесс разрушения алюминия протекает при попадании на поверхность металла ионов хлора. При этом в значительной степени возрастает скорость анодного процесса коррозии алюминия, поскольку ионы хлора, взаимодействуя с ионами алюминия, образуют оксихлоридные соединения. Эти соединения не обладают такими защитными свойствами, как гидроксиды, так как они легко гидролизуются при избытке влаги и не препятствуют процессу взаимодействия металла с агрессивной средой. Процесс коррозии алюминиевой металлизации заметно ускоряется и в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Для защиты электронных приборов от коррозии применяют различные способы и методы. Это и конструктивные решения, и поиск новых технологических способов, увеличивающих коррозионную стойкость металлов и сплавов, и применение сверхчистых реактивов, и сборка приборов в очищенной и защитной средах, и нанесение беспористых

защитных покрытий, и применение специальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) — ингибиторов коррозии, которые вызывают торможение частных электродных реакций коррозионного процесса [2].

Защита тонких алюминиевых пленок является довольно сложной задачей. Трудность ее решения заключается в том, что большинство способов защиты металлов, используемых в промышленности, неприемлемы для предохранения от разрушения тонких пленок в электронике. Это обусловлено прежде всего тем, что толщина алюминиевой пленки измеряется микронами и поверхность этих пленок довольно пористая и реакционноспособная. На рис. 2 показана растровая электронная микрофотография пленки алюминия толщиной 10 мкм, полученная методом электроннолучевого испарения.

Наиболее эффективным способом защиты алюминиевых пленок является комбинированный, обязательно включающий применение ингибиторов коррозии металлов. Однако при этом как способ, так и вещества, используемые в качестве ингибиторов, не должны вызывать нежелательных изменений параметров электронных приборов, в частности токов утечки, пороговых напряжений, что исключает применение масел, смазок, различных химических соединений, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также галогенидов. Кроме того, не годятся способы, приводящие к образованию на поверхности алюминия фазовых пленок, так как эти пленки могут снизить прочность сварки на алюминиевых контактных площадках.

Таким образом, при разработке способов защиты от коррозии алюминиевой коммутации в качестве ингибиторов коррозии металла необходимо исследовать такие ПАВ, которые, во-первых, не изменяли бы параметров приборов, и, во-вторых, тормозили бы скорость анодного процесса коррозии алюминия.

Эффективность ингибирующего действия органических ПАВ изучали в водных растворах NaCl и ортофосфорной кислоты, а также в атмосфере паров HCl. В качестве объектов исследования служили алюминиевая фольга толщиной 30 мкм марки А 99 на полиамидной основе ФДИ-АП и кремниевые пластины с металлизацией алюминия толщиной 1,2 мкм.

Способность противостоять коррозии алюминиевой металлизации исследовали двумя способами: 1) обработкой поверхности спиртовыми или ацетоновыми растворами ПАВ; 2) добавкой ПАВ в испытываемый раствор.

Коррозионную стойкость алюминия оценивали на основании анодных потенциодинамических кривых, снятых со скоростью 1 мВ/с, и на основании визуального осмотра поверхности металла. Анодные кривые снимали после установления стационарного потенциала коррозии относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Каждую кривую снимали в новом растворе и на новом образце не менее 5—7 раз. В качестве возможных ингибиторов коррозии алюминия был исследован ряд органических соединений. Среди них наиболее эффективными оказались ПАВ типа ТЭЛС и ОСФАН.

Характер зависимости скорости анодного растворения алюминия в 1%-ном (вес.) водном растворе NaCl в отсутствии и присутствии органических ПАВ (рис. 3) от потенциала поляризации позволяет заключить, что наиболее эффективной добавкой является ПАВ ОСФАН-2. При его наличии в растворе NaCl стационарный потенциал коррозии алюминия смещается на 200 мВ в анодную сторону, при этом скорость коррозии алюминия без наложения внешней поляризации снижается на полтора порядка. При поляризации алюминия анодным током скорость растворения металла тормозится еще более значительно. Например, при отрицательном потенциале 0,4 В, т. е. при анодном смещении потенциала приблизительно на 200 мВ от стационарного потенциала коррозии в

Рис. 1. Коррозионное разрушение контактных площадок в местах соединения золотого проводника и алюминиевой металлизации.

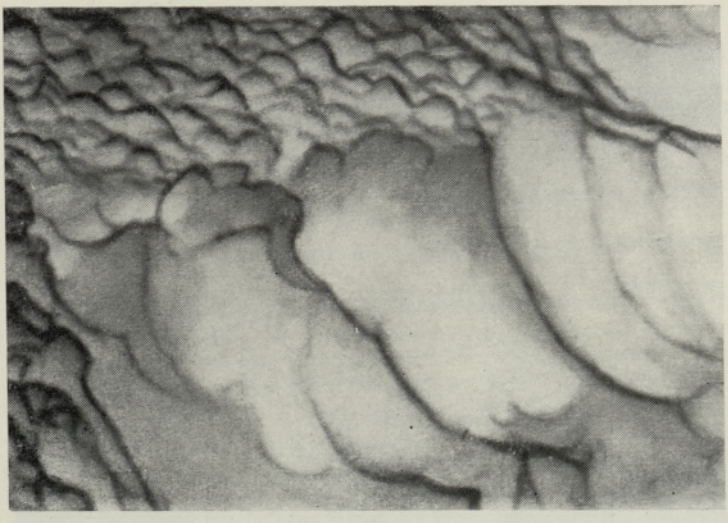

Рис. 2. Растровая электронная микрофотография пленки алюминия толщиной 10 мкм (увеличение 4000×, угол 82°).

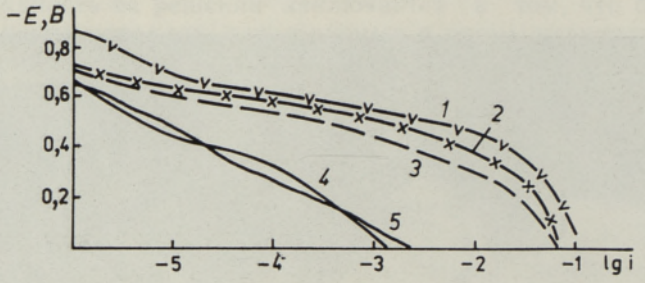

Рис. 3. Влияние ПАВ на скорость анодного растворения алюминия в 1%-ном растворе NaCl: без добавок (*1*), в присутствии ТЭЛС (*2*), ОСФАН-1 (*3*), ОСФАН-2 (*4*) в количестве 1,26 г/л и ТЭЛС в количестве 3 г/л (*5*).

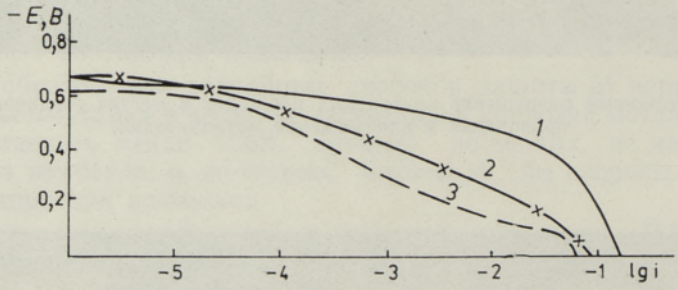

Рис. 4. Влияние ПАВ на скорость анодного растворения алюминия в хлорид-ацетатном растворе: без добавок (*1*), в присутствии ОСФАН-1 (*2*) и ОСФАН-2 (*3*) в количестве 1,26 г/л.

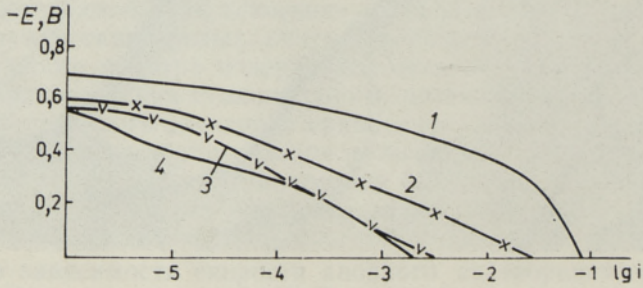

Рис. 5. Влияние ПАВ на скорость анодного растворения алюминия в 0,75% H_3PO_4+ +0,47% HCl: без добавок (*1*), в присутствии ОСФАН-1 (*2*), ТЭЛС (*3*) и ОСФАН-2 (*4*) в количестве 1,26 г/л.

Рис. 6. Поверхность ингибированных тестовых структур после испытания на атмосферную коррозию в парах HCl в течение 216 ч.

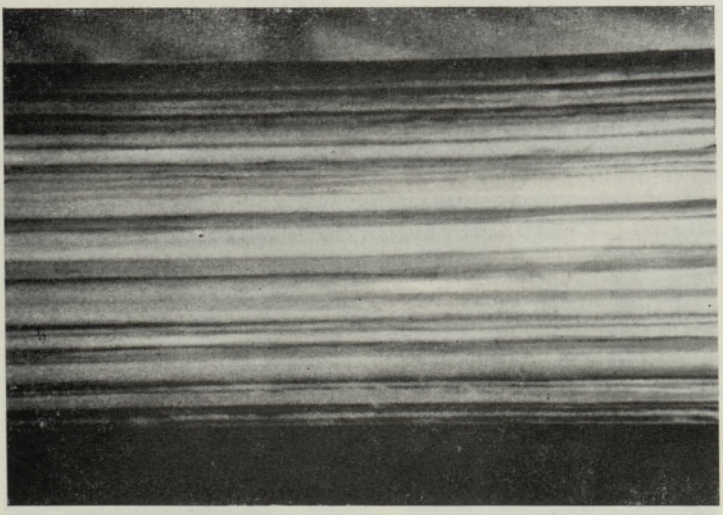

Рис. 7. Поверхность ингибированной проволоки после испытания на атмосферную коррозию в парах HCl в течение 216 ч.

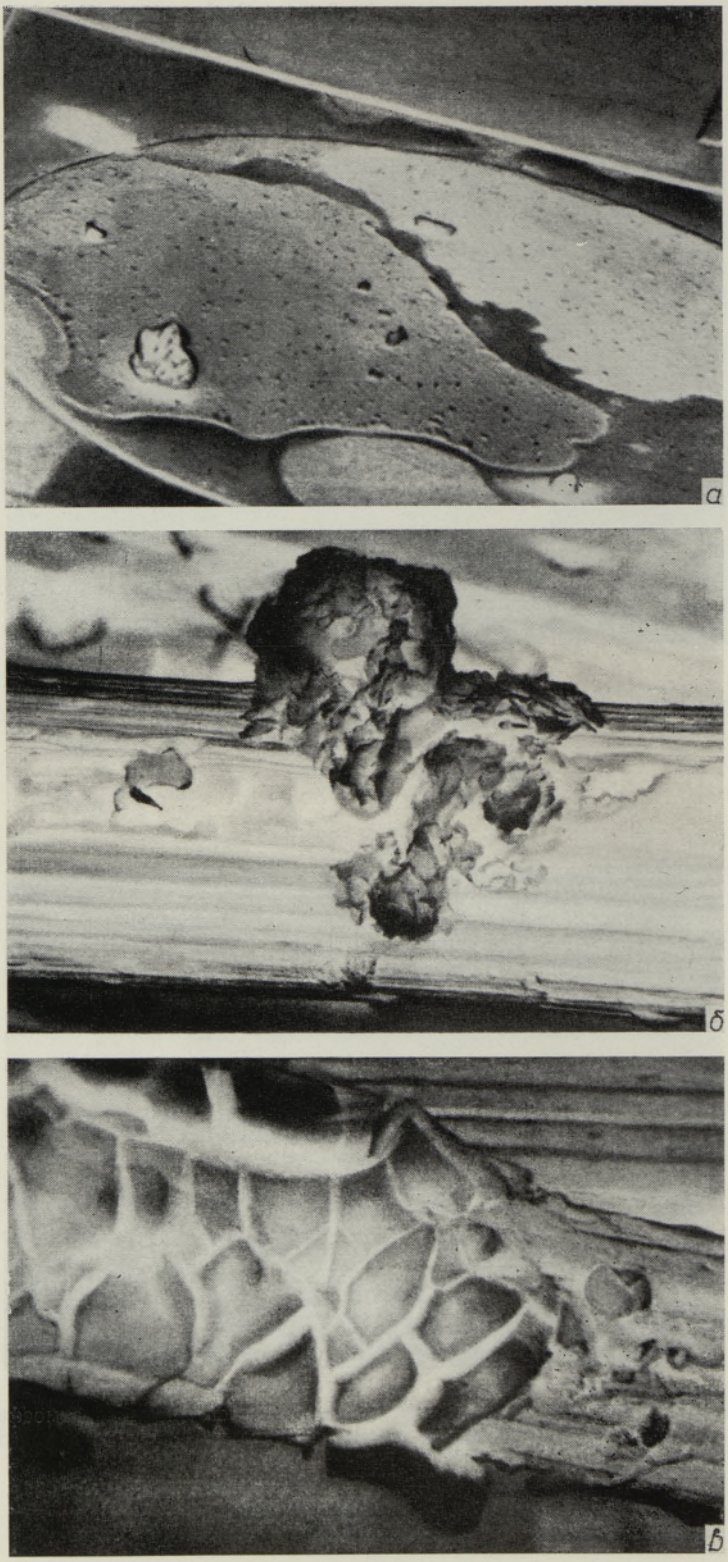

Рис. 8. Необработанные поверхности после испытания на атмосферную коррозию в парах HCl в течение 216 ч.

ингибированном растворе, скорость анодного процесса снижается на три порядка. Подобное влияние на скорость анодного растворения алюминия оказывает и ТЭЛС, но при этом концентрация ТЭЛС должна более чем вдвое превышать концентрацию ОСФАН-2. При увеличении концентрации NaCl эффективность исследованных ПАВ несколько снижается, но остается еще достаточно высокой. Например, в 3%-ном растворе NaCl при $E = -0{,}4$ В скорость анодного процесса тормозится в присутствии ПАВ на 1—1,5 порядка.

Высокая эффективность органических ПАВ типа ОСФАН сохраняется не только в хлоридных растворах, но и в более агрессивных хлоридацетатных. Например, в растворе, содержащем 1% NaCl и 0,3% (вес.) уксусной кислоты при $E = -0{,}4$ В в присутствии 1,26 г/л ОСФАН-2, скорость анодного растворения алюминия становится на два порядка ниже, чем в том же растворе без добавки ОСФАН-2. При увеличении анодной поляризации эффективность ингибирующего действия добавок уменьшается (рис. 4).

Для защиты электронных приборов от воздействия окружающей среды поверхность кристалла в некоторых случаях пассивируют фосфорносиликатным стеклом. Однако под действием атмосферной влаги ионы фосфора вымываются из стекла и образуются химические соединения, которые способствуют разрушению алюминиевой коммутации приборов в процессе их эксплуатации. Поэтому эффективность ингибирующего действия ПАВ определяли и в водном растворе, содержащем 0,75% H_3PO_4 и 0,47% HCl. Было установлено, что наиболее эффективной добавкой опять же является ПАВ ОСФАН-2 (рис. 5). Например, введение в раствор 1,26 г/л добавки вызывает торможение скорости анодного растворения алюминия при $E = -0{,}4$ В на три порядка.

Испытания алюминия на коррозию в атмосфере паров HCl проводили при постоянной температуре в эксикаторах, на дно которых наливали 17%-ный раствор HCl. Образцы с алюминием закрепляли в специальных гнездах на решетке из поливинилхлорида, расположенной в центре эксикатора. Для поддержания заданной температуры эксикаторы помещали в термошкаф, где температуру поддерживали с точностью $\pm 0{,}2$ °С. Образцы алюминиевой проволоки диаметром 40 мкм присоединяли ультразвуковой сваркой к подложке и обрабатывали в 0,09%-ных (вес.) спиртовых растворах ПАВ. В этих же растворах обрабатывали и тестовые образцы с алюминиевой металлизацией толщиной 1,2 мкм. В течение 24-часовых опытов на поверхности возникали многочисленные питтинги и язвы, которые, сливаясь, поражали в последующие часы испытания обширные области.

Испытания алюминиевой фольги на атмосферную коррозию показали, что эффективность ингибирующего действия ПАВ при 20 °С запаздывает в 5—10 раз, а оптимальная концентрация ПАВ, необходимая для подавления коррозионного разрушения фольги, увеличивается в несколько раз против требующихся в случае напыленного алюминия. Следовательно, эффективность добавок зависит не только от состава раствора, но и от способа получения тонких пленок металла. Однако эффект действия добавок, вне зависимости от природы пленки металла, сохраняется постоянным для каждого типа ПАВ. Поэтому ингибиторы коррозии алюминиевой коммутации целесообразно подыскивать на алюминиевой фольге, полученной прокаткой, а оптимальные защитные концентрации ПАВ определять на тестовых кристаллах.

Поверхность ингибированных тестовых структур и проволоки после испытания на атмосферную коррозию в парах HCl в течение 216 ч сохраняется чистой и равномерной, в то время как на необработанной поверхности имеются очаги поражения (ср. рис. 6 и 7 с рис. 8).

Проведенные испытания показали, что добавки типа ТЭЛС и ОСФАН могут быть рекомендованы в качестве ингибиторов коррозии алюминиевой коммутации электронных приборов в средах, содержащих хлорид-, фосфат- и ацетатионы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Saito, M., Anayama, H., Shikama, S.* Reliability and failure analysis of semiconductor integrated circuits. — Rev. Elec. Commun. Lab., 1973, **21**, N 5, 1047—1063.
2. *Персианцева В. П.* Ингибиторы атмосферной коррозии для защиты изделий из металлов при их транспортировке и хранении. — Электрон. пром-сть, 1979, **78**, № 6, 38—43.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3/XI 1986

Киевский политехнический институт

ПО «Кристалл» (Киев)

N. MASPANOV, J. FATEJEV, S. IVANOVA, G. STEPANOVA, L. DATOVA, S. FAINGOLD

PINDAKTIIVSETE AINETE KASUTAMINE ALUMIINIUMKILEDE KORROSIOONIKAITSEKS ELEKTROONIKATÖÖSTUSES

On uuritud pindaktiivsete ainete mõju räniplaatidele pihustatud õhukeste alumiiniumkilede korrosioonile. Anoodi potentsiodünaamiliste kõverate ja skaneeriva elektronmikroskoobi abil on hinnatud pindaktiivsete lisandite toime efektiivsust alumiiniumi lahustumisprotsessi pidurdamisel kloriide sisaldavas keskkonnas.

Uurimistulemused näitasid, et pindaktiivsete lisandite TELS ja OSFAN kasutamine pidurdab alumiiniumi lahustumise anoodiprotsessi ja tõrjub täielikult tagasi korrosiooni nimetatud lisandite füüsikalise adsorptsiooni tõttu metalli pinnal.

N. MASPANOV, Yu. FATEYEV, S. IVANOVA, G. STEPANOVA, L. DATOVA, S. FAINGOLD

THE APPLICATION OF DETERGENTS FOR PROTECTING ALUMINIUM FILMS AGAINST CORROSION IN THE ELECTRONIC INDUSTRY

The influence of detergents upon the corrosion of thin aluminium films sprayed on silicon plates has been investigated. The anodization potentiodynamic curves and the scanning electron microscope were used for estimating the effectiveness of surfactant additives in inhibiting aluminium oxidation in chloride medium.

The results of the investigation showed that surfactant additives TELS and OSFAN inhibit the anodization of aluminium and completely suppress corrosion due to their physical adsorption on the metal surface.