



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Elektronikai Technológia Tanszék

AZ ELEKTROKÉMIAI MIGRÁCIÓ MIKROELEKTRONIKAI ALKALMAZÁSOKBAN

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

Medgyes Bálint Károly

okl. villamosmérnök

Tanszékvezető és Témavezető:

Prof. Harsányi Gábor

egyetemi tanár

BUDAPEST

2014

Nyilatkozat önálló munkáról, hivatkozások átvételéről

Alulírott Medgyes Bálint Károly kijelentem, hogy a „*Az elektrokémiai migráció mikroelektronikai alkalmazásokban*” c. doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2014. március 17.

.....
Medgyes Bálint

Nyilatkozat nyilvánosságra hozatalról

Alulírott Medgyes Bálint Károly hozzájárulok a doktori értekezésem interneten történő nyilvánosságra hozatalához az alábbi formában*:

- korlátozás nélkül

- elérhetőség csak magyarországi címről
- elérhetőség a fokozat odaítélését követően 2 év múlva, korlátozás nélkül
- elérhetőség a fokozat odaítélését követően 2 év múlva, csak magyarországi címről

Budapest, 2014. március. 17.

.....
Medgyes Bálint

*a megfelelő választást kérjük aláhúzni

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	6
2. AZ ELEKTROKÉMIAI MIGRÁCIÓS MODELL RENDSZER.....	9
2.1 KLASSZIKUS MODELL	9
2.2 ANÓDOS DENDRITESEDÉSSEL JÁRÓ MIGRÁCIÓS MODELL	12
2.3 REDUKÁLÓDOTT FÉMOXID KOMPONENSEK MIGRÁCIÓJA	14
2.4. MIGRÁCIÓ, SZENNYEZŐ IONOK JELENLÉTÉBEN	14
2.4.1. <i>Alapanyag alapú szennyeződések</i>	<i>15</i>
2.4.2. <i>Környezeti szennyező anyagok.....</i>	<i>16</i>
2.4.3. <i>Az ionos (főleg klorid) szennyezők lehetséges hatásai az elektrokémiai migrációra.....</i>	<i>17</i>
2.4.4. <i>Ionos szennyeződés által indukált migráció modellje.....</i>	<i>19</i>
2.4.5. <i>Ionos szennyeződés által módosított migráció modellje.....</i>	<i>21</i>
2.5. AZ ELEKTROKÉMIAI MIGRÁCIÓS MODELL RENDSZER ÖSSZEFOGLALÁSA	24
3. AZ ELEKTROKÉMIA MIGRÁCIÓT BEFOLYÁSOLÓ EGYÉB FŐ TÉNYEZŐK	25
3.1. A PÁRATARTALOM HATÁSA A MIGRÁCIÓRA	25
3.2. ÜZEMI FESZÜLTÉG, TÉRERŐSSÉG HATÁSA A MIGRÁCIÓRA.....	26
3.3. GYORSÍTÁSI MODELLEK	27
4. VÉDELEM MIGRÁCIÓ ELLEN	29
5. A KUTATÁSOK MOTIVÁCIÓI ÉS CÉLKITŰZÉSEI.....	32
6. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	34
6.1. VÍZCSEPP TESZT	35
6.2. TERHELÉSES MEGBÍZHATÓSÁGI TESZT KLÍMA KAMRÁBAN.....	35
6.3. ELEKTROKÉMIAI ANALÍZIS; VOLTAMMETRIA.....	37
6.4. FELÜLET- ÉS SZERKEZETANALITIKAI MÓDSZEREK	39

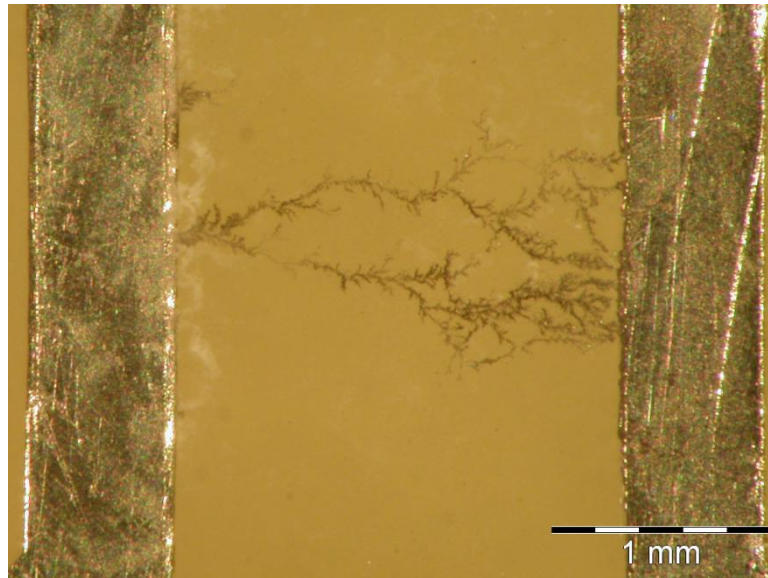
7. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	41
7.1. IN-SITU MÉRÉSI ÉS MEGFIGYELÉSI MÓDSZER AZ ELEKTROKÉMIAI MIGRÁCIÓ ÉS AZT MEGELŐZŐ PÁRALECSAPÓDÁSI FOLYAMATOK TANULMÁNYOZÁSÁHOZ KLÍMA KAMRÁBAN	41
7.1.1. <i>A Szabványos terheléses megbízhatósági tesztek alkalmazhatósági korlátai.....</i>	41
7.1.2. <i>Mérőlemezek, a mérőrendszer felépítése, vizsgálati paraméterek</i>	41
7.1.3. <i>A párakicsapódás által előidézett mikroáramkörü zárlatképződés vizsgálata</i>	44
7.2. A PÁRAKICSAPÓDÁS HATÁSA A MIGRÁCIÓS HIBAMECHANIZMUSRA ELTÉRŐ MIKROÁRAMKÖRI HORDOZÓK ESETÉN	52
7.2.1. <i>Vizsgálat motivációja, célja.....</i>	52
7.2.2. <i>Mérési terv, felhasznált anyagok</i>	53
7.2.3. <i>A párakicsapódás hatása eltérő mikroáramköri hordozók esetén: eredmények, diszkusszió</i>	54
7.3. AZ EZÜST, RÉZ, ÓN ÉS AZ ÓLOM ELEKTROKÉMIAI MIGRÁCIÓS ÖSSZEHASONLÍTÁSA NAGY TISZTASÁGÚ VÍZBEN.....	65
7.3.1. <i>Az Ag, Cu, Pb és Sn migrációs összehasonlításához alkalmazott mérőlemezek és a mérési elrendezés.....</i>	67
7.3.2. <i>Az Ag, Cu, Pb és Sn migrációs rangsor ellenőrző mérései, diszkusszió.....</i>	67
7.4. ALACSONY EZÜST TARTALMÚ, MIKRO-ÖTVÖZÖTT FORRASZOK MIGRÁCIÓS VIZSGÁLATA.....	77
7.4.1. <i>Mérési összeállítás az alacsony ezüst tartalmú forraszok vizsgálatához</i>	78
7.4.2. <i>Alacsony ezüst tartalmú forraszok migrációs viselkedése</i>	80
8. ÖSSZEFOGLALÁS	93
8.1. TÉZISEK.....	93
8.1.1. <i>Tézis I</i>	93
8.1.2. <i>Tézis II.....</i>	94
8.1.3. <i>Tézis III.....</i>	95
8.1.4. <i>Tézis IV</i>	96
8.2. EREDMÉNYEK HASZNOSULÁSA, JÖVŐBELI TERVEK	97
9. SAJÁT PUBLIKÁCIÓK	98
9.1. TÉZISPONTOKHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK	98
9.2. EGYÉB PUBLIKÁCIÓK.....	99
10. HIVATKOZOTT IRODALOM	100
11. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	106

1. Bevezetés

A RoHS Európai Uniósi direktíva (Restriction of Hazardous Substances) [1] nyomán megjelentek az ólommentes forrasztás irányába mutató gyártási trendek, melyek számos különböző anyagú kontaktus felületet és a hagyományos ólmos forrasztástól eltérő ötvözeteket és technológiai beállításokat alkalmaznak. Ebből az újszerűségből eredően, különböző megbízhatósági problémákkal találkozhatunk. Ilyen kurrens megbízhatósági problémának minősül az elektrokémiai migráció, ami az áramkörök felületi szigetelési ellenállás csökkenését okozhatja. A jelenség veszélyes meghibásodásokhoz, akár zárlathoz is vezethet. Tekintettel például egy járműelektronikai áramkörre, az elektrokémiai migrációs meghibásodások akár katasztrofális kimenetelűek is lehetnek.

Az elektrokémiai migráció klasszikus modelljét már az 1950-es években megalkották az ezüst migrációjával kapcsolatban [2], ami rendszeresen okozott meghibásodási problémákat az elektronikus alkatrészekben és áramkörökben. A modell szerint a jelenség az áramkör működése közben, nedvesség és elektromos feszültség együttes hatására lép fel, lényege fémionok keletkezése anódos oldódás révén, ezek vándorlása az elektrolitban, és az ezt követő vezető szálak, nevezetesen dendritek kiválása a katódon. A dendritek átnövése rövidzárok kialakulásához (1. ábra.) és az áramkör meghibásodásához vezet. A jelenség elsősorban akkor veszélyes, amikor az élet- és vagyonbiztonsági kívánalmaknak megfelelően nagy megbízhatóságúnak vélt rendszerekben idéz elő meghibásodást. További óriási probléma, hogy a meghibásodás hirtelen következik be, általában a környezeti feltételek megváltozása esetén (pl.: páratartalom növekedés, nedvesség, ill. szennyeződések bekerülése következtében), ezért annak valószínűségét előre megjósolni nehéz feladat. Hosszú ideig az ezüst egyedüli tulajdonságának tartották az elektrokémiai migrációs viselkedést, s ennek megfelelő magyarázatok születtek. A későbbi gyakorlati tapasztalatok bebizonyították, hogy egy általánosabb modelltől, ill. jelenségkörrel van szó, hiszen számos más fémkomponens is mutat zárlatokhoz vezető migrációt, mint például a réz, az ólom, az ón. Kiderült az is, hogy ionos szennyeződés jelenlétében ez a zárlatképződési mechanizmus jelentősen változhat [3]. Ezen felül az újabb és újabb ólommentes elektronikai anyagrendszerek (pl.: védőfémezések vagy forrasztók) megjelenése folyamatosan

igényelte/igényli a jelenségkör mélyebb vizsgálatát. Az áramkörök integráltságának fokozódása, kivezetéseinek sűrűsödése illetve az egyre kisebb méretű alkatrészek folyamatos megjelenése teszi különösen indokolttá az elektrokémiai migráció kutatását. Az utóbbi években született jó néhány, a területet érintő publikáció is a téma aktualitását támasztja alá [4-7].



1. ábra. Zárlatot okozó dendrit.

A szakirodalomban gyakran találkozhatunk a jelenség más megfogalmazásával („ion migration”), szinonimájával is. Ugyanakkor számos félrevezető kifejezést is megtalálhatók, ami könnyen félreértéshez vezethet. Ezért szükséges a fogalmak rövid tisztázása.

A latin „migrare” (vándorlás) szóból származik az angol és a magyar szaknyelv „migration” illetve „migráció” elnevezése, amit általában olyan különböző jelenségekre alkalmaznak, amelyeknek eltérő mechanizmusuk van, de mutatnak bizonyos közös jegyeket. A „migráció” kifejezést megtalálhatjuk az élő természettudományokban is, amit általában a különböző populációk egy határozott irányú „népvándorlásaként” alkalmaznak [8]. Ennek analógiájára, az élettelen természettudományokban nagyszámú mikrorészecske együttesének vándorlásakor alkalmazzák a migráció kifejezését. Az említett példák tudományos megközelítésének közös jellemzője, hogy a folyamatokat vizsgáló kutatások célja elsősorban az, hogy az adott vándorlást előidéző mechanizmusok törvényszerűségeit megértsük, majd ebből következően annak megelőzésére vagy legalább az előfordulás csökkentésére tudjunk megoldást találni.

A jelen értekezés tárgyát képező elektrokémiai migráció lényege a finomrajzolatú mikroelektronikai összeköttetés-hálózatokban (bizonyos környezeti feltételek esetén) zárlatok kialakulásával megbízhatósági, vagy kihozatali problémákhoz vezető olyan anyagtranszport illetve reakció együttes, amelynek mechanizmusa lényegében az elektrokémia törvényszerűségeinek alapján értelmezhető. Az „elektrokémiai” jelző tehát most arra utal, hogy a mikrorészecskék viselkedésének sajátosságai elsősorban az elektrokémia törvényszerűségein alapulva értelmezhetők. Itt kell megjegyezni és megkülönböztetni azon hasonló elnevezéssel használt anyagvándorlási jelenségeket, amelyekben nem az elektrokémiai folyamatok dominálnak. Ezért **nem tartozik az értekezés tárgykörébe:**

- az ún. elektromigráció jelensége, amikor vezetőrétegekben, relatív magas hőmérséklet és áramerősség hatására az elektronok szóródnak, amelyek által a kiűtött rácсионoknak az áramiránnyal ellentétes mozgásuk indul meg, ami vakanciák kialakuláshoz, szakadás jellegű meghibásodáshoz vezet. Ez tehát alapvetően egy szilárd test fizikai mechanizmus [9-15].
- valamint a vezető/szigetelő/vezető rétegszerkezetekben nagy villamos erőtér hatására szilárd fázisban „szárazon” végbemenő fémion elszakadás és diffúziós jellegű vándorlás jelenségköre. A jelenség tipikusan az anód oldali szigetelési ellenállását csökkenti le [16-19].

Fontos megemlíteni azt is, hogy az elektrokémiában a „migráció” kifejezést szűkebb értelemben használják, csak az ionok villamos erőtér által okozott mozgását értik ez alatt, megkülönböztetésül a diffúziótól [20]. Disszertációmban a kifejezést az elektronikus eszközök és technológiák terminológiájának megfelelően az egész folyamatra használom, amely tulajdonképpen az ionvándorláson kívül, az ionok keletkezését és dendrites kiválását is magába foglalja. A fentiek alapján érdemes a dendrit fogalmát is jobban körüljárni. A görög „dendron” (fa) szóból származik az elnevezés és a kristálytanban az „ágszerű” kristályképződményekre alkalmazták [8]. Az ilyen jellegű kristályvázak viszonylag gyors kristályosodási folyamatkor keletkeznek, amikor a kristályok főleg a sarkok és élek mentén növekednek, mivel ilyenkor az anyagilleszkedés számára hozzáférhetőbbek, mint a felületek. Az elektrokémiai migráció

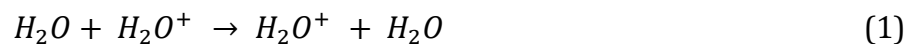
során ilyen dendrit jellegű szerkezetben történik a fémkiválás. Ebben az esetben, a csúcshatás következményeként, még hangsúlyosabbá válik a sarkok, élek mentén történő kristálynövekedés, amit a villamos erőtér tesz még karakterisztikusabbá.

A következő fejezetekben először az elektrokémiai migrációs modell rendszer ismertetésére térek rá, ahol a modellek tudományos történetét mutatom be. Bővebben ismertetem azokat a modelleket, melyek saját kutatási tevékenységeim szempontjából lényegesek, illetve összefüggésbe hozhatók az új, tézis szintű eredményeimmel. A szakirodalmi áttekintés a migrációt befolyásoló főbb tényezők, illetve a migráció elleni védelem ismertetésével zárul. Ezek után rátérek kutatásom motivációira és célkitűzéseire, illetve ismertetem a kutatás során alkalmazott mérési módszereket. Az új tudományos eredmények fejezetet négy alcsoportra bontottam, amelyek egy-egy tézis tárgyalását foglalják magukba. Végül a tézisek összefoglalásával és az eredmények hasznosulásának ismertetésével zárul a disszertáció.

2. Az elektrokémiai migrációs modell rendszer

2.1 Klasszikus modell

A klasszikus modellt Kohman és társai állították fel 1955-ben [2] az ezüst migrációja kapcsán, tisztázva a jelenség fizikai hátterét. A modell szerint a hibamechanizmus az áramkör működése közben, nedvesség és elektromos egyenfeszültség együttes hatására lép fel akkor, ha vezető-szigetelő-vezető struktúrán összefüggő nedvességfilm alakul ki. A klasszikus modellben a nedvességet reprezentáló elektrolit általában nagy tisztaságú desztillált víz, vagyis a modell nem feltételezi szennyező ionok jelenlétét. Számos esetben bizonyítást nyert desztillált vízzel végzett kísérletek során, hogy néhány Volt feszültség és a nagytisztaságú víz saját proton „hopping”-on alapuló [20]



vezetése is elegendő ahhoz, hogy az elektrolízis meginduljon a vezetőrétegek között. Az elektrolitban lévő H^+ ionok a katód felé, míg az OH^- ionok az anód irányába mozognak az elektromos térerősség hatására, ahol aztán a klasszikus vízbontásra jellemző folyamatok játszódnak le; hidrogén gáz és oxigénfejlődés figyelhető meg, a környezeti

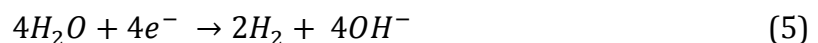
körülményektől függően, különböző reakció mechanizmusok által [21-23]. Ezzel párhuzamosan fémionok mennek az oldatba anód oldalon. Ez az ionos oldódás olyan fémek vagy ötvözetek esetén következik be, ahol nem alakul ki passzíváló hatású oxid réteg vagy nincs immunitásuk. A fémionok egy része reakcióba léphet az oldatban lévő anionokkal. Mivel a klasszikus modellben a vezető közegben csak víz komponenseket feltételezünk, vagyis szennyező ionoktól mentes az elektrolit, a fémionok egy része most csak a vízbontás révén keletkezett OH⁻ ionokkal léphet reakcióba, oxidokat, hidroxidokat képezve. A fémionok másik része „szabadon” haladhat a katód oldalra, ahol redukció során fémesen kiválik, és ezzel elindul a dendritképződés. A dendritek orientációját, végső szerkezetét alapvetően a térerősség révén jelentkező csúcshatás, kristálynövekedési preferenciák, az elektrolit összetétele (vezetőképessége) és a dendrit leválás sebessége együttesen határozzák meg. Ezen hatások modellezése megtalálható az irodalomban is [24-29]. A szennyező ionoktól mentes klasszikus migráció modellje a következő pontokban foglalható össze (2. ábra):

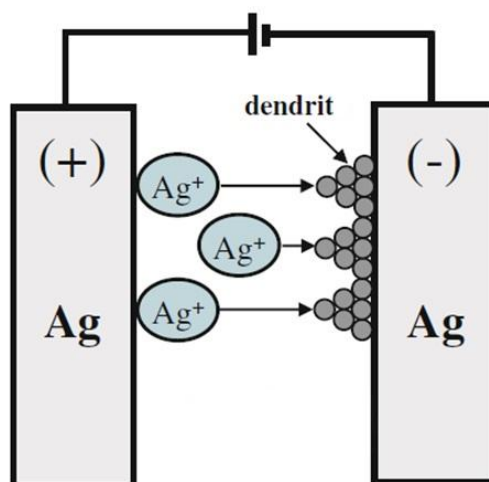
1. Fémionok oldódása az anód oldalon
2. Fémionok vándorlása a katód irányába
3. Fémionok dendrit struktúrájú kiválása a katódon, zárlatok kialakulása

Az anód oldali reakciók:



A katód oldali reakciók:

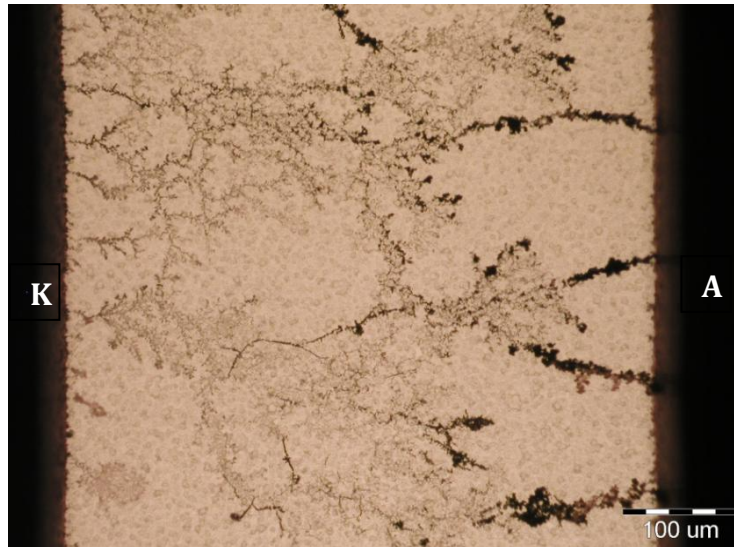




2. ábra. Klasszikus elektrokémiai migráció sematikus szemléltetése ezüst esetén [30].

A zárlatokért felelős dendritok kialakulhatnak mind a felületen, mind a tömbi anyagban [21]. Felületi migráció esetén a hordozó vagy a külső szigetelő rétegen kialakított vezető-szigetelő-vezető struktúrán lép fel képződés, míg a többi esetben a belső szigetelőt határoló vezető pályák között alakulnak ki dendritok. Jelen disszertációban a felületi migráció egyes kérdéseivel foglalkozom (bővebben: 7. fejezet) és elsősorban olyan anyagrendszerekre koncentrálok, ahol a klasszikus elektrokémiai migrációs modell érvényesül. Ilyen fémmezések az ezüsten kívül például a réz, az ón és az ólom. **Az ezüst migrációval kapcsolatos új eredményeim kifejtése a 7.1 és 7.2-es fejezetekben található.**

DerMarderosan megbízhatósági vizsgálatai során, elsőként mutatta ki a réz migrációs viselkedését kétoldalas nyomtatott huzalozású lemezekben (NyHL) [31]. Vizsgálatai szerint a réz migrációs viselkedése az ezüsthöz hasonló; az anódról beoldódó réz ionok mellett, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ csapadék is képződhet, majd a katódon dendritok jelennek meg és áthidalnak az anód irányába (lásd 3. ábra). Az utóbbi időben a réz vezetőréteggel készült vastagréteg hibrid IC-k, és a felületi szereléstechnológiára alkalmas igen finom rajzolatú nyomtatott huzalozású lemezek, valamint a laminált multi chip modulok (MCM-L) elterjedése megnövelte a réz migrációval kapcsolatos hibajelenségek regisztrált számát, illetve a réz migráció vizsgálatának jelentőségét [32-49]. **Jelen disszertációban is foglalkozom a réz egyes migrációs kérdéseivel, melyhez kapcsolódó új eredményeim kifejtése a 7.2 és 7.3-as fejezetekben található.**



3. ábra. Réz dendritok, FR4-es hordozón (K: katód, A: anód).

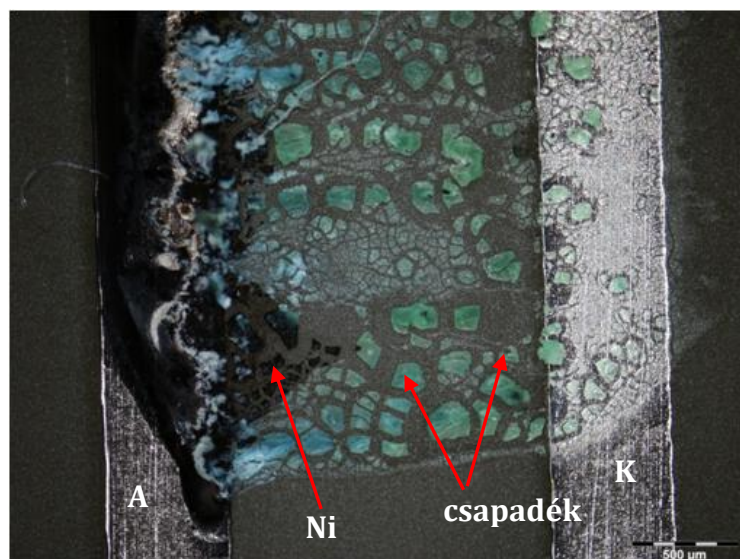
Az ón és az ólom elektrokémiai migrációs zárlatok kialakulását ugyancsak DerMarderosan publikálta először [50]. Cikkének tanulsága alapján az ón és az ólom egyaránt részt vesz a migrációban és emellett csapadék is képződik, ami feltehetően oxidok, hidroxidok keletkezésének köszönhető. Később ezen megállapításokat mások is igazolták [5, 7, 22, 24, 32, 33, 51-65]. **Itt kell megjegyezni, hogy bár a réz, az ón és az ólom migrációs viselkedése a klasszikus modellt követi, a réz és az ólom migrációs összehasonlításakor ellentmondást véltem felfedezni a szakirodalomban [64, 65]. Ezzel az ellentmondással foglalkozom részletesen a 7.3-as fejezetben.** A teljesség kedvéért megemlítendő, hogy a klasszikus modellt követő fémek csoportját további két alcsoportra osztották [65]: gátolatlan anódos oldódás által bekövetkező migrációra és az anódfolyamatok által meghatározott (passzíválódással gátolt) migráció csoportjára. **Szeretném ezért külön kiemelni, hogy az elektródfolyamatok jelentős szerepet játszanak a migrációban, ezért a későbbiek során többször is szóba kerül még a téma (2.4.5, 4. és 7.3-as fejezetek).**

2.2 Anódos dendritesedéssel járó migrációs modell

Bizonyos fémek esetében a klasszikus modellnek ellentmondó migrációs jelenségeket tapasztaltak. Ilyen például a nikkel anódos dendritesedése, amiről többen is beszámoltak [10, 36, 66-68], de egy publikáció sem adott részletes és kimerítő magyarázatot a jelenségre, sőt voltak, akik ellentmondásosan a klasszikus modellel

próbáltak érvelni [10, 43], figyelmen kívül hagyva az anódos dendritesedést. A szakirodalom sokáig szűkszavúan és ellentmondásosan kezelte a nikkelt migrációs mechanizmusát, anódos dendritképződés lehetőségét. Végül több helyen is publikáltak kielégítő elméleti értelmezést erre a klasszikus modelltől igen eltérő viselkedésre a nikkelt vonatkozásában [69, 70]: Ennek a jelenségnek elméleti magyarázata, hogy az anódról beoldódott fémionok a katód felé történő mozgásuk közben a megváltozott pH viszonyok közepette (a katód környékén a hidrogénfejlődés miatt ellúgosodott közegben) komplex (peroxo- ill. hidroperoxo-) anionokat képezhetnek. Ezek mozgásiránya megváltozik, s az anód felé vándorolnak, ahol elektrokémiai reakciók közben semlegesítődve rövidzárak kialakulását okozó, dendrites jellegű (félvezető fémoxid, avagy fém) szerkezetek kiválását eredményezhetik. Csak a nikkelt esetében bizonyított ugyan egyértelműen, hogy az elektrokémiai migráció anódos dendritesedéssel jár, de az előfordulás elvben más fémeknél (pl. réz) is lehetséges.

Meg kell említeni azonban, hogy újabb publikációk [6, 49] ismét a klasszikus modellel magyarázzák a nikkelt migrációs viselkedését, ami személyes vizsgálataim alapján is igen ellentmondásos megközelítés, ugyanis ellenőrző vizsgálataim során, kivétel nélkül az anód oldalán jelentek meg a Ni dendritek (lásd 4. ábra). Minden esetre a Ni migrációs viselkedéséről elmondható, hogy még mindig ellentmondásosan interpretált a pontos mechanizmus.



4. ábra. Nikkelt anódos dendritesedése és csapadék (K: katód, A: anód).

2.3 Redukálódott fénoxid komponensek migrációja

Harsányi a migrációval kapcsolatos nemzetközileg elismert munkássága során tisztázott sok ellentmondást [71-73]. Ilyen jelenségkör tisztázása volt a redukálódott szigetelőkomponensek zárlatképződési mechanizmusainak leírása, ahol azt tapasztalta, hogy a szigetelőrétegben a fémesen vezető csatornák kialakulása kétféle alapvető mechanizmus szerint mehetnek végbe [70]: a szigetelőkomponensek redukciója, ionos migrációja és dendrites leválása által, illetve a redukció lokális lezajlása és „továbbterjedése” révén anélkül, hogy valóságos fémion-vándorlás és dendritkiválás végbemenne. Ez utóbbi hipotetikus esetet „virtuális” migrációnak nevezte el. Azonban az én munkám ezekre nem koncentrálok, ezért a későbbiekben sem foglalkozom ezzel a jelenségkörrel.

2.4. Migráció, szennyező ionok jelenlétében

Az integrált áramkörök felületére számos forrásból érkehetnek különféle szennyező anyagok, melyek a működést kedvezőtlenül befolyásolhatják, illetve az áramkör meghibásodásához vezethetnek. A szennyezők számos oknál fogva kerülhetnek az összeköttetés-hálózatokra (teljesség igénye nélkül):

- a mikro áramkörökben alkalmazott anyagok által;
- a mikro áramkörökben alkalmazott anyagok (pl.: epoxi) degradációi által;
- technológiai segédanyagok (pl.: folyasztószer) nem megfelelő eltávolítása által;
- a technológiai folyamatok nem megfelelő tisztasága, illetve gondatlanság (pl.: ujjlenyomat) miatt;
- szállításkor pl. a csomagoló anyagok bomlástermékei által;
- a tápellátást biztosító galvánelemek, akkumulátorok elektrolit szivárgása által;
- a fizikai védelem (bevonatok, tokozás) tökéletlensége vagy degradációból adódó meghibásodások következtében;
- működés közben a környezetből: nedvesség, kémiai komponensek, levegő szennyeződése, stb.

A tokozások vagy védőbevonatok (lásd 5. ábra) egyik alapvető funkciója, hogy távol tartsák a nedvességet és a szennyezőket, melyek előidézői lehetnek többek között az elektrokémiai korrózióknak és/vagy migrációknak. A migrációs meghibásodásoknál maradványok, az egyik leggyakoribb hibaforrásként, a vízben oldódó ionokat kell megemlíteni, hiszen ezek jelentősen befolyásolják, mind az elektródfolyamatokat, mind az elektrolitban lejátszódó folyamatokat. A vízben oldódó szennyező ionok közül a halogénionok lehetnek a legreakcióképesebbek, ezek közül is kiemelendő a Cl⁻ ion, mint a legnagyobb gyakorisággal előforduló szennyező, nem vitatva a többi szennyeződésként számottevő hatását a migrációra.



5. ábra. Védőbevonat felvitele szerelt áramkörre (conformal coating).

Mivel nagyon sok lehetséges szennyező anyag van, így célszerű két csoportra felosztani őket eredetük szerint. Az egyik csoport az alapanyag alapú szennyeződések, melyek a kontaktusokból, vezető és szigetelő anyagokból származnak. A másik csoport a külső forrásból származó szennyeződések, melyek a kontaktusokat és vezetőket körülvevő környezetből erednek.

2.4.1. Alapanyag alapú szennyeződések

Az egyik leggyakoribb és ártalmas ilyen típusú szennyeződés a galvanizálásból és maratásból visszamaradt kémiai anyagok, például ammóniumionok. Ezen szennyeződések jelenléte minimalizálható egy megfelelő (ioncserélt vizes) öblítéssel. Az oxidok, mint a vas-oxid, ami a kémiai maratás maradványa lehet, úgy találták, hogy segíti az ezüst oldódását és gyorsítja az ezüst kolloidok kialakulását a szigetelő felületén. Más esetekben a galvánfürdő nedvesítő részecskéi csökkenthetik a felület egyes helyein a

vízvezető képességet. Ugyanakkor az ionos szennyeződések növelik a lecsapódott nedvesség vezetőképességét [74].

A tapasztalatok azt mutatták, hogy a szabad cianid tartalom két különböző galván ezüst fürdőben nagy hatással van az elkészült csatlakozók elektrokémiai migrációs hajlamára. A legmagasabb elektrokémiai migrációs készség akkor mutatkozott, amikor cianid mentes ezüst vegyületet alkalmaztak, ekkor nincs szükség öblítésre és nincsenek cianid maradványok az elkészült kontaktusokon. Ennek a látszólagos ellentmondásnak a magyarázata, hogy nedvesség jelenléte esetén minden szabad cianid vegyület a többi ezüst vegyülettel egy nagyon stabil komplexet alkot, ez a negatív töltésű $\text{Ag}(\text{CN})$. Ezzel gyakorlatilag megakadályozza a dendritok növekedését, mivel gátolja az ionok migrációját a katód felé, mindaddig, amíg a szabad cianid koncentrációja egy nagyon alacsony szintre nem süllyed [74].

A hordozó anyaga ugyancsak forrása lehet különböző szennyező anyagoknak. Ilyenek lehetnek az égést gátló anyagok, mint például a bromid vegyületek, vagy a felületből kimosódó adalékok.

2.4.2. Környezeti szennyező anyagok

Ezek lehetnek por a levegőből, flux maradványok, gáznemű szennyezőanyagok, ujjlenyomat maradványok a nem megfelelő kezeléssel adódóan, fém darabok és az ezekből származó korróziós szennyeződések, de lehetnek üvegszál vagy műanyag maradványok, valamint egyéb anyagok csatlakozókból, esetleg az összeszerelésből [74].

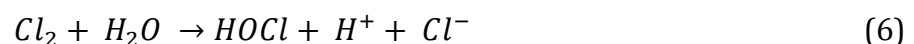
Szennyeződések keletkezhetnek a tokozáson belül, a tokozás belső felületén. Ezeket a folyamatokat gyorsítja a hőmérsékletváltozás. Gyakran előfordulnak a tokozáson belül savas-lúgos gőzök, mint a HCl, ecetsavas pára vagy az ammónia.

A különböző típusú porok és szinte minden gyakori korrózióból származó anyag hidrophil hatású; ezért több víz csapódik le környezetükben. Egy szélsőséges példával élve, DerMarderosian [75] úgy találta, hogy egy a szigetelőre elhelyezett sókristály vízcsepp kialakulását eredményezte viszonylag alacsony relatív páratartalom mellett. Elméleti megfontolások és kísérleti eredmények is igazolták, hogy a szennyező sókhoz tartozó kritikus páratartalom értéke (ez alatt migráció nem megy végbe) azonos a telített sóoldatok felett megjelenő páratartalom értékkel [22, 50, 75]. Ez KCl esetében 82%, NaCl-nél 75%, 69% CuCl_2 -nél és mindössze 11% LiCl esetén [76]. Amennyiben a

relatív légnedvesség meghaladja a kritikus értékeket, úgy nagy valószínűséggel megindul a nedvesség kondenzáció, majd a zárlatot okozó dendritképződés. A só formájában megjelenő szennyeződések tehát fokozhatják a migráció bekövetkezésének valószínűségét. Ezeken kívül savas szennyező anyagok is előfordulnak, mint a HCl, kén és nitrogén oxidok, melyek mind nagyon jól oldhatóak és felgyorsítják az elektrokémiai migrációt. Egy gyakori szennyező gáz az ammónia, mely fontos az ezüst migrációs folyamatában, ugyanis hajlamos stabil pozitív töltésű komplexek kialakítására az ezüst ionokkal, ezáltal segíti a kezdeti oxidációs-oldódási lépést az anódon és támogatja az ionok migrációját a katód felé [74].

2.4.3. Az ionos (főleg klorid) szennyezők lehetséges hatásai az elektrokémiai migrációra

Mint azt az előző fejezetekben is említettem, a kloridionos szennyeződés gyakran található a különböző eszközök felületén [77]. Ez származhat részben embertől (izzadtság, ujjlenyomat), részben a környezetből; levegőben lévő porból (Cl⁻), sőt magában a levegőben is előfordulhat Cl₂ gáz. Továbbá a technológiai folyamatok során is bekerülhet szennyező, például a gyártás során felhasznált anyagok is hordozhatnak kloridionos szennyezőket. Beszámoltak már a tokozó anyag [78, 79] vagy csomagoló anyagok [40] klór tartalmáról: degradációjuk során klór vagy fluor szabadult fel. Továbbá az alkatrészek beültetése során alkalmazott vezetőragasztók hőkezeléskor klór leadására alkalmasak [80, 81]. A forrasztásnál alkalmazott folyasztszerek pedig típustól függően 0,05-0,1 % HCl-ot tartalmaznak [37, 82]. A tengerek, óceánok közelében a légnedvesség és a víz NaCl-ot tartalmaz, ami igen komoly problémákat okozhat, pl. a só szóródás következtében [83]. A kloridion legtöbbször valamilyen alkáli fémmel alkot sót (NaCl, LiCl, KCl), esetleg HCl alakjában jelenik meg az eszközök felületén. A levegőben levő Cl₂ gáz a felületén kicsapódott nedvességben oldódik a következő mechanizmus szerint [77]:



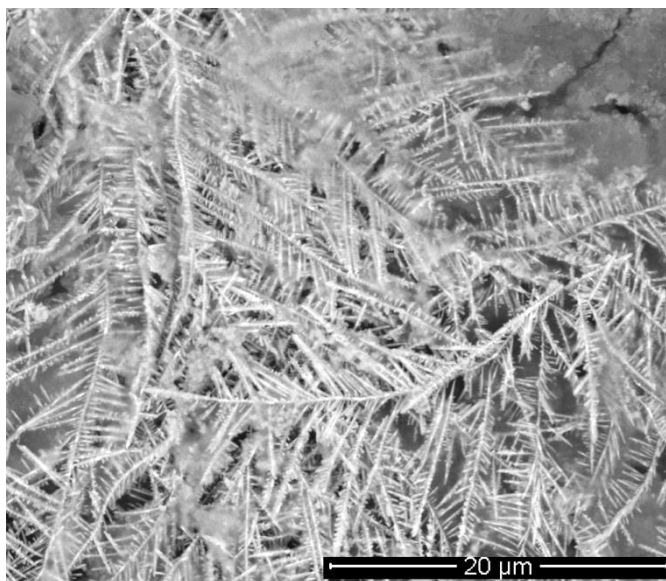
Az ionok migrációra gyakorolt hatása azonban meglehetősen összetett; az egyes hatások egymással ellentétes módon is képesek a migrációs mechanizmust befolyásolni. A következőképpen foglalhatjuk össze a migrációra gyakorolt alapvető hatásokat:

- nedvszívó hatásuk révén a só jellegű szennyeződések növelik az összefüggő nedvességréteg kialakulásának valószínűségét (kondenzációs magvak),
- az ionok megnövelik az elektrolit vezetőképességét, ezzel felgyorsítva az ionvándorlási folyamatokat,
- a kloridion (és a halogének) javíthatja az anódos oldódás feltételeit,
- az anódról beoldódott kationok a szennyező anionokkal csapadékok képezhetnek, ami megakadályozza a katódhoz jutásukat, azaz a dendritképződést is.

Mint azt már a 2.1-es fejezetben említettem az elektródfolyamatok jelentős szerepet játszanak a migrációs folyamatokat illetően, ezért most az anódos oldódásra fókuszálok. Két csoportra oszthatjuk a migrációs viselkedést, anódos oldódás tekintetében [3]:

1. A szennyező ionok által indukált migrációt mutatják azok a nemesfém (Au, Pd, Pt) alapú vezetőrészek, amelyek szennyezés mentes esetben nem mutatnak migrációt, de a szennyező (általában halogén, most klorid) ionokkal alkotott komplex-ionjaik oldódnak az anódon.
2. A szennyező ionok által befolyásolt migráció esetét meg kell különböztetni az előző esettől: azok a fémek sorolhatók ide, melyek a klasszikus migrációs modellt követik, azaz szennyezők jelenléte nélkül is mutatnak migrációt (Ag, Pb, Cu, Sn). Itt a szennyező ion (klorid) jelentősen módosítja a migrációt, de nem előidézze annak.

Itt kell megjegyezni, hogy az ionos szennyezők által indukált és módosított migráció modelljei nem csak bizonyos tiszta fémekre értelmezhetők, hanem például az elektronikai technológiában alkalmazott egyes forrasz ötvözetek migrációs viselkedése is illeszkedik ezen modellekbe (pl.: SnPb vagy SnAgCu forraszok, lásd 6. ábra). **Ennek okán, a 7.4-es fejezetben néhány új, ólommentes forrasz elektrokémiai migrációs és korróziós viselkedését vizsgálom, NaCl-ot tartalmazó vizes környezetben. Ezért az alábbi 2.4.4. és 2.4.5 fejezetekkel bővebben foglalkozom a kétféle jelenségkörrel.**



6. ábra. Sn63Pb37 forraszból kialakult dendritek 1 mM-os NaCl elektrolit esetén.

2.4.4. Ionos szennyeződés által indukált migráció modellje

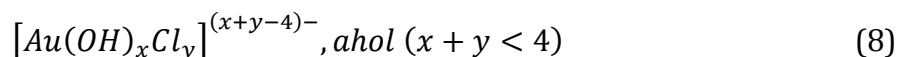
Az arany migrációját először integrált mikro áramkörök fémbevonatainál észlelték, de a hibamechanizmusról számos más publikáció is beszámolt vastagréteg áramkörök és kerámia tokozások vonatkozásában is [22, 33, 50, 77, 79, 83-86]. A vizsgálatokból kiderült, hogy a felületi kloridionos szennyeződés meghatározó szerepet játszik az arany migráció esetén, mivel a kloridion-mentes esetekben nem tapasztaltak migrációt. Következésképpen az arany migrációja nem sorolható a klasszikus modellbe, hiszen ebben az esetben a szennyeződés nem egyfajta migrációt módosító tényező, hanem előidéző ok. Az első publikációk az anódon alapvetően Cl_2 gázfejlődést, és/vagy tetrakloro-aurát komplex ionképződést feltételeztek [77, 83]:



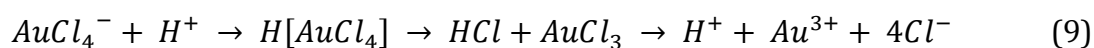
A (7) egyenlet alapján keletkező anion viszont ellentmondáshoz vezet, hiszen a rendszerre kapcsolt térerősség hatására a komplex anion vándorlása nehezen képzelhető el a katód irányába. Az előző elképzelést egyesek diffúziókontrollált mozgással igyekeztek alátámasztani [83], míg mások a térerősség kontrollált folyamat dominanciáját bizonygatták [26]. Az arany migráció kapcsán megjelenő legtöbb publikáció alátámasztja, hogy alapvetően térerősség kontrollált folyamatról van szó, egyébként nem alakulnának ki finomszálas dendritek, melyek növekedése követte az

elektromos erőtér erővonalait. Vagyis a (7) egyenletben szereplő komplex ion nem ad elfogadható magyarázatot az arany migrációs viselkedésére.

Egy lehetséges magyarázatot a [3]-ban találunk a fenti ellentmondásos helyzetre, ami alapján a (7)-as egyenletben szereplő komplex anion instabilitása miatt vizes oldatokban olyan hidroxo-kloro-aurát komplex ionok keletkezhetnek az elsavanyodott anódnál, melyek kationként viselkednek:



A (8)-ben szereplő komplex ion már a katód fele vándorol, ahol redukálódik és kiválik az arany, de nem feltételezhető a tiszta arany kiválása. Viszont feltételezhető, hogy az $AuCl_4^-$ komplex ion tetrakloro - aurátsavat alkot, amely a savas anód közegben a következő folyamat szerint disszociálhat [3, 87]:

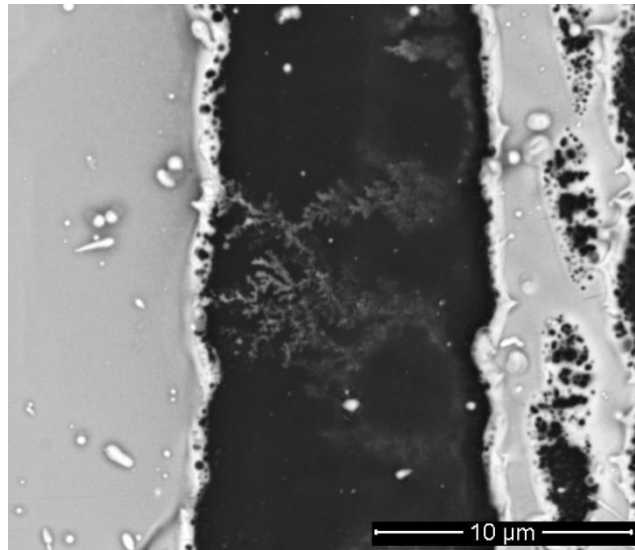


A keletkező arany ionok már fémes formában válnak ki a katódnál, egyfajta magyarázatot adva az arany dendritek képződésére. Összefoglalva a következő lépések alapján írható le az indukált migráció modellje [3, 70]:

1. Fém oldódása az anódon; klórral képzett (tetrakloro-) anion komplexek képződése.
2. Az anód környékén elsavanyodott közegben pozitív (hidroxo-kloro) komplexek, vagy fémionok keletkezése.
3. Az így képződött kationok vándorlása a katód felé.
4. A kationok redukciója, fémes kiválása a katódon, ami dendritek, rövidzárok kialakulását eredményezi.

Az utóbbi 5-6 éven belül publikált szakirodalomban, már található olyan eredmények is, melyek az arany szennyező ionoktól mentes migrációjáról számolnak be; Noh és munkatársai szerint az arany a klasszikus modellt is követheti [6,49]. Annyi tehát bizonyos, hogy az arany hajlamos a migrációra (lásd 7. ábra), de a fentiek alapján az aranyra vonatkozó migrációs viselkedés egyértelmű leírása, ellentmondások tisztázása még várat magára. Ellenben maga az ionos szennyeződés által indukált migráció

modellje más anyagokra is vonatkoztatható. Például Ikeo és munkatársai a kloridion szennyezés által előidézett migrációs zárlatokról számoltak be palládium bevonatú kerámia kondenzátorok esetén [88].



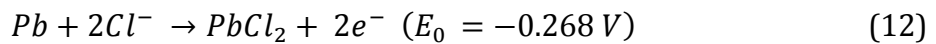
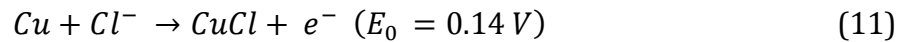
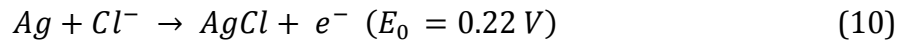
7. ábra. Üveg hordozón kialakított arany rétegből formálódott dendrit.

2.4.5. Ionos szennyeződés által módosított migráció modellje

Ebbe a kategóriába tartoznak azok a fémek, amelyekre igaz a klasszikus modell is, vagyis itt az ionos szennyeződés nem kiváltó oka a migrációnak, hanem módosítja annak lefolyását. Olyan fémek tartoznak ide, mint az Ag, Cu, Pb vagy az Sn. Először az ezüst bevonat kloridion által módosított migrációját figyelték meg, ahol azt tapasztalták, hogy nem alakulnak ki zárlatokat okozó dendritok [89], ellenben fehér, valószínűsíthetően AgCl csapadék képződik. Az AgCl rosszabbul oldódik, mint a szennyezőktől mentes vízben képződő AgOH, ezért számottevően kisebb ezüst ion koncentráció jöhet létre az elektrolitban, korlátozva vagy teljesen megszüntetve a dendritképződést. Később bebizonyosodott, hogy korai volt a fentiekből azt a következtetést levonni, miszerint a Cl⁻ szennyeződés csökkenti a migrációs zárlatok kialakulásának valószínűségét [33,90]. Hasonlóan a réz esetén is kimutatták a kloridion migrációra gyakorolt hatását; ahol a réz migráció fokozódásáról számoltak be [33, 39, 67, 77, 91].

Kémiai illetve elektrokémiai ismereteken alapuló megközelítést alkalmazva, a következőket állíthatjuk a klasszikus modellt követő, de kloridion által módosított migrációról [92]:

- **Anódfolyamatoknál** egyrészt klorid képződés indul meg az anódfémen; fém kloridok képződnek, melynek standard elektródpotenciálja (E_0) negatív irányba tolódik a tiszta fémhez képest. Az ezüst, réz es ólom esetén például [93]:



A kisebb elektródpotenciál és jobb vezetőképesség az áramsűrűség növekedéséhez vezet, ami fokozza az anódos oldódás sebességét. Másrészt a rendszerre kapcsolt általában néhány volt feszültség, lehetővé teszi a tiszta fém ionok oldódását is, hiszen kezdetben a keletkező klorid nem fedi a teljes anód felületét.

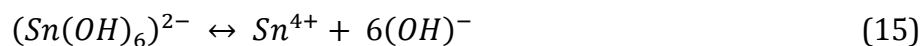
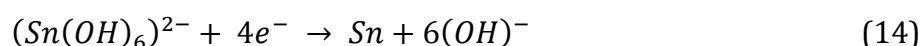
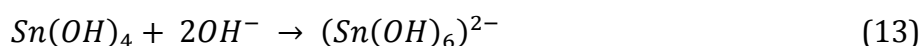
- Az **elektrolit** esetén a fém-klorid és fém-hidroxid eltérő oldhatósága, eltérő fémion koncentrációt eredményez. Vagyis a kloridion koncentráció növelésével csökkeni fog a fémion koncentráció, ami csökkenti a migrációs zárlatok kialakulásának sebességét, valószínűségét. Ezt erősíti annak a lehetősége is, hogy például olyan hidroxo-kloro komplex vegyületek keletkezhetnek, amelyek rossz oldhatóságuk miatt tovább csökkenthetik a dendrit képződés esélyét.

A szennyező kloridok által módosított migráció modelljét a következőkben foglalhatjuk össze [92]:

1. Az anódfém korróziója kloridok (vagy komplexek) képződésével.
2. Fémionok keletkezése a kloridok disszociációja által. A fém ionok koncentrációját a klorid oldhatósági szorzata határozza meg; növekvő klorid koncentráció, csökkenő fémion koncentrációval jár.
3. Az így képződött kationok vándorlása a katód felé.
4. A fémionok redukciója a katódon, ami dendrites kiválást, zárlatok kialakulását eredményezi. A kiválás sebességét befolyásolja a kloridion koncentráció.

A fentiek és további széleskörű kísérlet sorozat alapján, a következő végkövetkeztetésre jutunk [3]: alacsony kloridion szennyező koncentráció mellett gyorsabb a migrációs mechanizmus, mint tiszta felület esetén. Ugyanakkor a nagy koncentrációk megakadályozzák a dendritképződést.

Később, Zhong és munkatársai Sn mintákon végzett migrációs vizsgálatokat különböző klorid koncentrációkra (0.1 mM, 1 mM, 10 mM, 500 mM) valamint telített elektrolitra és végül meglepő eredményként azt találták, hogy nagyobb klorid koncentráció esetén (500 mM és felette) is kialakul a zárlatot okozó Sn dendrit [94]. A jelenség elméleti hátterét először Minzari és munkatársai adták meg, miszerint az igen ellúgosodott katód közegben megnövekvő Sn(OH)_4 csapadékkal a következő reakciók játszódhatnak le, közvetlenül a katód közelében [95]:



A (13)-(16) reakciók főleg erősen lúgos környezetben játszódhatnak le, ami Zhong eredményei alapján igazolódhat, ugyanis pH mérései szerint, a kloridion koncentráció növelésével, egyre nagyobb és nagyobb pH értékek adódtak a katódon. A kloridion által módosított migráció modellje a fenti irodalmak alapján a következő hipotetikus lépésekre összegezhető:

1. Az anódfém korróziója kloridok (vagy komplexek) képződésével.
2. Fémionok keletkezése a kloridok (vagy komplexek) disszociációja által.
3. Az így képződött kationok vándorlása a katód felé vagy kationok képződése a katódnál.
4. A fémionok vagy komplexek redukciója a katódon, ami dendrites kiválást, zárlatok kialakulását eredményezi. A kiválás sebességét befolyásolja a kloridion koncentráció.

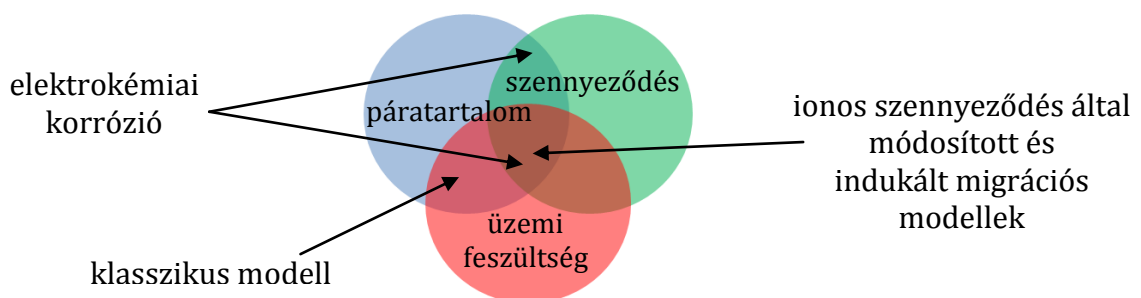
2.5. Az elektrokémiai migrációs modell rendszer összefoglalása

A modell rendszer bemutatása során először a klasszikus migráció modelljét ismertettem, melynek lényege fémionok elektrolitba lépése anódos oldódás révén, majd az így keletkezett fémionok vándorlása a katódhoz, végül azok redukciója illetve fémes kiválása következik, ami zárlatot okozó dendritek kialakulásához vezet. Mindez szennyezőktől mentes vizes környezetben történik. Bemutattam, hogy az mikroelektronikában széles körben alkalmazott fémek egy csoportja is a klasszikus modellt követi: ezüst, réz, ólom és ón. **Valamint említettem, hogy a szakirodalomban talált ellentmondásos eredményekkel kívánok foglalkozni a réz és az ólom migrációja kapcsán (lásd 7.3. fejezet).** Ezek után bemutattam az anódos dendritesedéssel járó modellt, a redukálódott fénoxid komponensek migrációjának modelljét, majd a „virtuális” migráció modelljét. Ezeket tömören, viszonylag szűkszavúan foglaltam össze, csak a leglényegesebbekre koncentrálni, mert jelen disszertációban megfogalmazott tézisekhez nem kapcsolódnak közvetlenül. Majd rátértem az ionos (főleg kloridionos) szennyezők által indukált és módosított migrációs modellek bemutatására, ahol előzményként, bővebben is beszámoltam a szennyezők leggyakoribb forrásairól illetve a migrációra gyakorolt fontosabb hatásokról. Ott említettem, hogy mivel az elektronikai iparban alkalmazott forrasztások is mutatnak migrációs hajlandóságot ionos szennyező környezetben, ezért **a 7.4-es fejezetben részletesebben foglalkozom, néhány új, ólommentes forrasztás elektrokémiai migrációs és korróziós viselkedésével.** Az elektrokémiai migráció modell rendszerének tanulmányozása után már látható, hogy a szóban forgó hibajelenség igen összetett lehet; különböző fémekre (sőt ötvözetekre is), eltérő környezeti feltételek esetén más és más modellt kell figyelembe vennünk azok korlátaival együtt. Az elméleti modellek bemutatásának egyik fontos célja volt, hogy rávilágítson az egyes anyagrendszerekben lejátszódó főbb migrációs folyamatokra, érzékeltesse az egyes reakció mechanizmusok bonyolultságát. Ilyen fő folyamatok például az anyagtranszport, töltéstranszport illetve a különböző átalakulás mechanizmusok lehetnek, melyek lényegében az elektrokémia törvényszerűségei alapján értelmezhetők. **Az elméleti modellek bemutatásának másik fontos célja az, hogy rámutathassak a korlátokból adódó hiányosságok egy részére. A modell**

rendszer hiányosságait tekintve megemlíthető, hogy a modellek kivétel nélkül, kizárólag magára az elektrokémiai migrációs mechanizmusokra koncentrálnak, és nem foglalkoznak a migrációs mechanizmust előidéző, azt megelőző folyamatokkal. Ilyen előzmény lehet például a nedvesség kondenzáció, aminek tanulmányozásával kapcsolatban, a 7.1-es és 7.2-es fejezetekben részletesebben foglalkozom.

3. Az elektrokémia migrációt befolyásoló egyéb fő tényezők

Láthattuk, hogy a szennyező anyagok összetett hatással lehetnek a migrációra. A következő fejezetekben további lényeges, a migrációra jelentős hatást kifejtő tényezőket ismertetek: páratartalom illetve az üzemi feszültség hatását a migrációra illetve az előbbiekből származtatott gyorsítási modelleket. E három tényező és a lényegesebb modellek összefüggését a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra. A korrózió illetve egyes migrációs modellek és azokat befolyásoló fő tényezők.

3.1. A páratartalom hatása a migrációra

Az elektrokémiai migrációt a szakirodalom „nedves migráció”-ként is emlegeti [96]. A kifejezés arra utal, hogy az ellentétes polaritású elektródok között kialakult egy összefüggő nedvesség réteg, amely elektrolit tulajdonképpen az ionos vezetés közegét valósítja meg. A migrációs meghibásodások során az elektrolit gyakran valamilyen vizes oldatként jelenik meg; például nedvesség kondenzáció által. Van, hogy az elektrolit réteg nincs mindig láthatóan jelen a folyamat során; ilyenkor vékony néhány mikron vastagságban adszorbeálódik víz a felületen. A gyakorlatban ez gyakran felszáradhat, majd újra megjelenhet a páratartalom növekedésével, de jelenlétének ideje alatt a

migrációs meghibásodási idő egyik meghatározó tényezője. Ezért nem mindegy, hogy milyen anyagú mikroáramkörü hordozót választunk tervezéskor; például figyelembe vesszük-e a higroszkóposágot befolyásoló tulajdonságait.

Korábban papírváz erősítésű fenol gyanta (FR2) alapú és más porózusabb hordozókat (pl. papír-epoxi: FR3) is alkalmaztak az elektronikai iparban a nyomtatott huzalozások hordozójaként, ezért a nedvesség könnyebben beszivárgott a pórusokba, így például az ezüst dendritek olykor magának a hordozónak a belső rétegei között is kialakultak. Manapság már kevésbé porózus szerkezetű hordozókat alkalmaznak; mint például az üvegszál erősítésű epoxigyanta (FR4) vagy a poliidimid (PI). Ennek okán az összefüggő nedvesség réteg kialakulása inkább a felületre korlátozódik, ami egyébként nem kevésbé lehet veszélyes migrációs szempontból.

Végülis elmondható, hogy a nedvesség megjelenési formája, módja erős összefüggésben áll a hordozó egyes fizika-kémia tulajdonságával, amire láthatunk majd konkrét példát az 1-es és 2-es tézisben is.

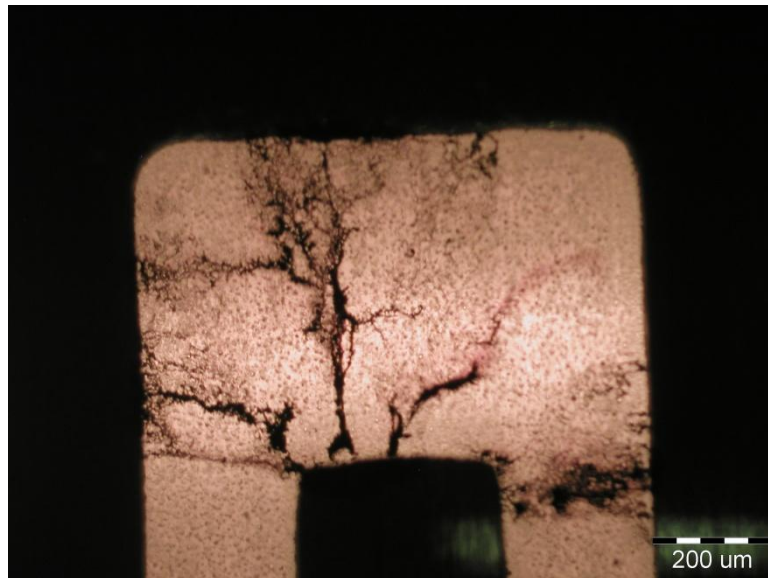
3.2. Üzemi feszültség, térerősség hatása a migrációra

Az elektrokémiai migráció elsősorban egy egyenáramú jelenség, jóllehet a migráció iránya megfordítható az elektródok polaritásának felcserélésével. Mindemellett az 50 Hz-es váltakozó feszültség esetén sokkal kevesebb elektrokémiai migráció által okozott meghibásodás tapasztalható, míg nagyobb frekvenciákon nem tapasztaltak migrációs zárlatot [97]. Továbbá több helyen is megmutatták [98, 99], hogy nagyobb egyenfeszültség alkalmazása esetén az elektrokémiai migráció sebessége megnő, ugyanakkor fordított viszony áll fent a hídtávolság és migráció sebessége között. Mivel a távolság csökkenésével a migráció valószínűsége fordított arányban változik, a feszültséggel pedig egyenesen arányban nő, ezért van, aki a térerősséggel hozza összefüggésbe [100]:

$$E = \frac{U}{d} \quad (17)$$

ahol E az elektromos térerősség, U az elektródok közötti feszültség, és d a hídtávolság

A (17) képlet csak közelítő értéket szolgáltat. A valós feszültség gradiens kiszámítása igen komplex feladat a nedvesség megjelenési formája, módja és az azt követő elektrokémia migráció természetete miatt. Ugyanis az elektrolitból kialakult vezető közeg elágazhat az áramköri hordozón, valamint idővel az ionvezető közeggel borított felület alakja, térfogata és helye is változhat. Számos probléma adódik a migrációs folyamat nem stacionárius jellegéből is. Ilyen például, hogy az elektrolit koncentrációja, vezetőképessége, pH-ja nem állandó, de még az elektródokkal érintkező felület mérete is változik az idő függvényében. A kialakuló dendritek, pedig nehezen követhető módon csökkentik az elektródok közti távolságot és ezzel az elektromos térerősség erővonalainak követése is még bonyolultabbá válik [101], ezért sem található jelenleg adekvát matematikai modell a dendritképződési mechanizmusra vonatkozóan. A 9. ábra szemlélteti a migráció térerősség kontrollált természetét.



9. ábra. A „csúcshatás” által módosított elektromos térerősség erővonalai mentén kialakult dendrit-szerkezet.

3.3. Gyorsítási modellek

Kutatómunkám eredményének értelmezéséhez nélkülözhetetlen az ún. gyorsítási modellek bizonyos mértékű figyelembe vétele. Többféle gyorsítási modellt is megalkottak már annak érdekében, hogy “megjósolják” a valóságos üzemi körülmények mellett várható közepes meghibásodási időt ($MTTF_{várható}$) az attól jelentősen eltérő, kísérleti körülmények között meghatározott érték ($MTTF_{teszt}$) ismeretében. A

páratartalom által befolyásolt korróziós-migrációs folyamatok sebességét, és így a várható közepes meghibásodásig eltelt időt leíró összefüggés mindenképpen tartalmaz egy Arrhenius-szerű hőmérsékletfüggést kifejező tényezőt [102]:

$$MTTF = A * \left(\frac{L^q}{U^p}\right) * f \left[g(RH) e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \right] \quad (18)$$

ahol A , p és q empirikus állandók, U a villamos feszültség, L az elektródák közti távolság, f és g empirikus függvények, (a gyakorlatban általában f azonosság, g pedig exponenciális vagy egyszerű hatványfüggvény), RH a relatív páratartalom, E_a az aktivációs energia, k a Boltzmann-állandó, T meg az abszolút hőmérséklet. Jóllehet az empirikus formulával és a benne szereplő állandókkal, sőt a g függvénnyel kapcsolatban sem egységes az irodalom (a korábbi ún. Eyring modell szerint g -t is exponenciálisnak feltételezték [103]), végül az ún. Peck modell bizonyult leginkább használhatónak [104, 105]:

$$MTTF = C * \left(\frac{L^q}{U^p}\right) * (RH)^{-x} * e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (19)$$

ahol x szinten egy empirikus állandó.

Továbbá létezik még szennyező ionok jelenlétére vonatkozó megbízhatósági empirikus modell is. A modell szerinti gyorsítási tényező ($AF = MTTF_{\text{várható}}/MTTF_{\text{teszt}}$) a következő szerint becsülhető [91]:

$$AF = K * [c] * \left(\frac{U^q}{L^p}\right) * (RH)^x * e^{\left(-\left(\frac{E_a}{kT}\right)\right)} \quad (20)$$

ahol $[c]$ a szennyező ionok koncentrációja, K pedig empirikus állandó. A (20)-as összefüggés lineáris kapcsolatot feltételez a szennyező ion koncentráció és a gyorsítási tényező között, ami nyilvánvalóan nem igaz pl. a klasszikus modellbe illeszkedő fémek esetén, hiszen ionmentes esetben nem jönne létre migrációs meghibásodás.

A fenti gyorsítási modellek tulajdonképpen elsősorban tokozott áramkörökre, részegységekre és készülékekre bizonyultak alkalmazhatónak. Mint azt már a bevezetőben is említettem az elektrokémiai migrációs meghibásodások általában a hirtelen környezeti változások hatásaként lépnek fel, amikor például a relatív

páratartalom értéke egy kritikus érték fölé emelkedik és megindul a nedvesség kondenzáció. Mivel a fenti modellek nem veszik figyelembe a párakicsapódásnál a kritikus RH értéket és a nedvesség kondenzáció folyamatát, alkalmazásuk abszolút élettartambecslésekre a migrációs meghibásodásokkal kapcsolatban erősen megkérdőjelezhető. A klímaállósági vizsgálatoknál ezért csupán arra várhatunk választ, hogy a hirtelen környezeti hatás fellépése esetén milyen mértékű a különböző elektronikus anyagrendszerek migrációs meghibásodással szembeni ellenállóképessége egymáshoz viszonyítva. A folyamatok egymásra épülését figyelembe véve felmerül az a probléma is, hogy a klímakamrás öregbítések során az első folyamat a folytonos nedvességréteg létrejötte, és a migráció csak azt követően indul meg. Vagyis ha a két folyamat időtartama összemérhető egymással, akkor az sem igaz, hogy az így kapott MTTF értékek a teljes migrációs folyamat sebességét jellemezik – csupán a kicsapódás és migráció folyamatát együttesen. Ha például a fémkomponensek migrációs ellenállóképességének összehasonlítása a cél, és az első folyamatot (ami sok más körülmény függvénye) ebbe “belemérjük”, akkor az jelentősen torzíthatja az eredményt. **Ezért célul tűztem ki ennek a problémának tisztázását (lásd 5. fejezet).**

4. Védelem migráció ellen

A hibajelenség elsősorban akkor veszélyes, amikor az élet és vagyónbiztonsági kívánalmaknak megfelelő, nagy megbízhatóságúnak vélt rendszerekben idéz elő katasztrofális meghibásodást. További óriási probléma, hogy a meghibásodás hirtelen következik be, általában a környezeti feltételek megváltozása esetén (pl.: hőmérsékletcsökkenés, páratartalom növekedés, nedvesség, ill. szennyeződések bekerülése, stb.) ezért annak valószínűségét megjósolni nehéz feladat. A gyakorlatban inkább különböző védelmi illetve megelőzési módszereket alkalmaznak.

A védekezés egyik módja a nedvesség távoltartása az áramkörtől. A nedvesség elleni védelmet a hermetikus tokok (lásd 10. ábra) biztosítják a legjobban, de ezeknél a tökéletesnek vélt tokoknál is megindulhat a migrációs zárlatképződés [106], melyek okai a következők lehetnek (a teljesség igénye nélkül):

- Hibrid alkatrészek beültetésekor alkalmazott epoxi ragasztók kötőanyagai vízgőz és klór leadására hajlamosak pl. öregbítéses (100-200 °C-on) vizsgálat során.
- A fém-üveg kötések hő igénybevétel hatására elengedhetnek, a hermetikusság megszűnhet.
- Ügyelni kell arra is, hogy a tokozás előtt az alkatrészeket kiszárítsuk (150-200 °C, 1-10 óra), különben az adszorbeált nedvességet is bejuttatjuk a tokozásba.
- Gyakran tokozás előtt szélesebb hőmérséklet tartományon is tesztelik az áramköröket működésük szerint, ilyenkor előfordulhat, hogy alacsonyabb hőmérsékleten nedvesség kondenzáció indul meg, ami végül is migrációs zárlathoz vezethet.



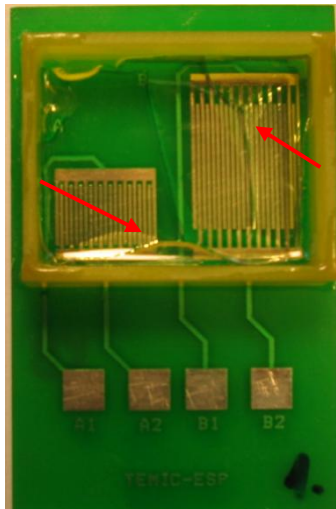
10. ábra. Fém-üveg kötéssel lezárt hermetikus tokozás [107].

A fentiek ellenére a hermetikus tokok jóval kedvezőbbek nedvességállóság szempontból, mint például a műanyag tokozások, de ez viszont árukban is megmutatkozik. A műanyag tokok nedvességállósága nem megfelelő egy mikroáramkör esetében, ezért azon különböző védőbevonatok alkalmazása szükséges [108]. Régebben az áramkörök védelmét műanyagba ágyazással vagy kiöntéssel valósították meg. Ilyen bevonatok készítésére különböző természetes gyantákat és azok származékait használták fel. Ezek azonban hamar öregedtek, alacsony és magas hőmérsékletű igénybevétel nem bírták ki. Mára ezeket az anyagokat a műanyag alakkövető bevonatok teljesen kiszorították. Az alakkövető bevonat (conformal coating) elnevezést, a már megépített áramkör felületére felhordott, az áramköri elemek geometriáját követő

vékony réteg (tipikusan 30 – 150 μm) bevonat indokolja. Az ilyen polimer alapú alakkövető bevonat a következő környezeti, mechanikai, elektronikai és kémiai hatásokkal szemben teszi ellenállóbbá az áramkört [109]:

- légnedvesség, páratartalom,
- por és egyéb szennyező anyagok,
- ionizáló sugárzás
- mechanikai feszültség
- mechanikai sokk és vibráció (pl.: gépjármű elektronika)
- extrém hőmérséklet-változás
- korrózió
- oldószerek
- villamos átütés (elektromos ív)
- gombásodás-penészedés

Ez a technológia jelentősen megnöveli az áramkörök megbízhatóságát és azok élettartamát, ami a későbbi alkalmazás során jelentősen hozzájárul a vevői megelégedettséghez. Hátránya, hogy az áramkör gyártása során a műveleti fázisok száma nő és bevonat típustól függően akár igen jelentős többlet költséggel is járhat [109]. Továbbá a felhordás előtt nagy gondot kell fordítani a szerves és szervetlen szennyezők eltávolítására, valamint ügyelni kell arra is, hogy a tisztítás során használt anyagok se okozzanak szennyeződést. Természetesen az alakkövető bevonatok alkalmazása sem örökérvényű védelem, hiszen idővel, különböző igénybevételek hatására repedezhet (lásd 11. ábra), roncsolódhat, de számon kell tartani a felviteli technológiából adódó hibákat is.



11. ábra. Hősokk hatására felrepedezett műanyag védőbevonat [109].

További lehetőség a mikroáramkörök megbízhatóságának növelésére a hermetikus tokozáson és az alakkövető bevonaton túl, hogy a felhasznált vezetők (forraszötívózet, felületi bevonat) anyagösszetételét úgy választjuk meg, hogy azok a lehető legkevésbé legyenek hajlamosak a migrációra. Vastagréteg alapanyagoknál pl. léteznek olyan AgPd, AgPt ötvözetek, melyeknél jelentősen csökken a migráció valószínűsége, sőt az AgPdPt ternér ötvözet bizonyos kedvező arányánál, a migrációval szemben tanúsított teljes ellenállásáról számoltak be [64, 65]. Ezt alapvetően a Pd és a Pt ötvözők ezüstre gyakorolt felgyorsított anódos oxidációval magyarázták; ami kedvező ötvöző arány esetén oly mértékig gyorsul, hogy a kialakuló passzíváló réteg megakadályozza a további anódos oldódást (passzíválódással gátolt anódos oldódás modellje) [64, 65].

5. A kutatások motivációi és célkitűzései

Mint arra már többször is utaltam, jelenleg az elektrokémiai migráció jelensége sok esetben nem teljesen tisztázott folyamatokat, reakciókat takar. A hiba jelenségét leírni kívánó különböző modellek és elméleti megfontolások nem minden esetben adnak kielégítő választ a teljes folyamat megértéséhez különféle szituációkban. A megértést az is nehezíti, hogy más-más elektrokémia folyamat játszódhat le eltérő anyagrendszerekben, a környezeti szennyeződésektől függően eltérő elektrolit oldatokban, eltérő geometriákon és eltérő vizsgálati paraméterek mellett. Mivel a migrációs folyamat igen kis térfogatokban zajlik, valamint nem stacionárius a folyamat és nem is homogén összetételű az elektrolit, ezért nem állnak rendelkezésünkre

megfelelő leíró egyenletek, így a felállított modelleket is inkább a tapasztalati, kísérleti megfigyelésekre alapozzák [70, 96, 110, 111].

Ahogy az a 2. fejezetben ismertettem, az eddigi megfigyelések elsősorban magára az elektrokémiai migrációs folyamatokra irányultak és viszonylag kevés figyelmet fordítottak az elektrokémiai folyamatot indító előzményekre, pl. a nedvesség kondenzációra. Ezek a klímavizsgálatok ugyan szimulálják a páralecsapódási szakaszt is, de valójában minimális információ található arról, hogy fizikailag hogyan zajlik a nedvesség lecsapódási folyamata, mielőtt megkezdődne maga az elektrokémiai migráció, vagyis a dendritképződési szakasz.

További nyitott kérdés még, hogy a kondenzáció folyamata, ill. a kondenzációs idő mennyire összemérhető az őt követő elektrokémiai migráció által előidézett zárlat képződési mechanizmus idejével (dendritképződési szakasz), vagyis lehetséges, hogy a páralecsapódás bizonyos esetekben nem elhanyagolható tényező a meghibásodásig eltelt idő egészét tekintve. Amennyiben bizonyítható, hogy a kondenzációs idő – bizonyos esetekben - nem elhanyagolható a teljes hibamechanizmusra nézve, akkor egy bővített migrációs modell felállítása válik szükségessé.

Ezen felül a szakirodalomban számos tisztázatlan kérdés, valamint ellentmondásos állítás található. Az ellentmondásos állításokat tekintve a tiszta réz és az ólom tartalmú védőfémezés illetve ólmos forrasz migrációs viselkedésével foglalkoztam. Az ólomtartalmú anyagrendszerek vizsgálata még mai napig is indokolható, hiszen egyrészt bizonyos területeken, így a járműelektronikában még mai is alkalmazhatják őket (EU direktíva kivétel), másrészt megfelelő referenciaként használható az ólommentes anyagrendszerek összehasonlításánál.

A tisztázatlan területeket tekintve az újonnan megjelenő ólommentes forraszok elektrokémia migrációs viselkedésének feltárását is végzem, ahol ismeretes, hogy pl. a hagyományos ólmos forraszokhoz képest igen eltérő viselkedést mutatnak. [4, 54, 56, 62, 112].

A fentiek alapján a következő célkitűzéseket foglalom pontokba:

1. A dolgozat célkitűzése egy olyan mérési és megfigyelési módszer kidolgozása, amely valós időben és párhuzamosan szolgáltat mind optikai, mind villamos jel által hordozott információt az elektrokémiai migrációról és az azt megelőző páralecsapódási folyamatról.
2. Annak megfigyelése, hogy az adott struktúrán az összefüggő nedvességréteg kialakulásához szükséges kondenzációs idő és az elektrokémia migrációval eltelt idő milyen arányban oszlik meg a meghibásodási idő egészét tekintve.
3. Célul tűztem ki, hogy a szakirodalomban található ellentmondásos helyzetet tisztázzam a réz és az ólom elektrokémiai migrációja kapcsán.
4. Az újonnan megjelenő elektronikai iparban alkalmazott forrasztóanyagok (alacsony ezüst tartalmú mikro-ötvözőkkel adalékolt forrasztó paszták) migrációs tulajdonságának jellemzése illetve összehasonlítása a régebbi SnAgCu és a hagyományosnak tekinthető ólmos paszták migrációs viselkedésével.

6. Vizsgálati módszerek

A megfigyeléseket alapvetően kétféle környezetben végzik. A vizsgálatok egyik részét labor körülmények között, általában szobahőmérsékleten és közepes páratartalom alatt (kb. $50\% \pm 5\%$ RH), míg a másik részét extrém klimatikus körülmények szimulációjával hajtrák végre. Ez utóbbi vizsgálatokhoz ún. klímaállósági vizsgálatokra alkalmas klímakamrákat alkalmaznak, ahol magas hő- és páratartalom (esetleg túlnyomás) mellett követik a teszt struktúrák valamilyen villamos paraméterének valós idejű vagy diszkrét mérésekkel megvalósított változását.

6.1. Vízcsepp teszt

A klímaállósági vizsgálatokat megelőzően, először szobahőmérsékleten alkalmaztak migrációs vizsgálati módszereket, mint pl. a vízcsepp tesztet (Water Drop: WD) [21]. A WD teszt lényege, hogy egy jól definiált (űrtartalom, koncentráció) folyadék (elektrolit) cseppet helyeznek a vizsgálandó vezetőrétegekre illetve közé és néhány volt feszültséget (DC) kapcsolnak a rendszerre. Közben vizuálisan figyelik a fémszálak (dendritek) kialakulását és a kialakulás sebességét, illetve például a szivárgási áram vagy a feszültség időfüggését. Ez tulajdonképpen egy durva beavatkozási módszer, viszont kvalitatív [24, 33] és kvantitatív megfigyelésre egyaránt alkalmazható [4, 48, 55, 62]. A módszer előnye, hogy könnyen és gyorsan megállapítható egy kérdéses anyag elektrokémiai migrációs hajlamossága, valamint lehetőséget nyújt, más anyagokkal való összehasonlításra. Hátrányai közé tartozik például a reprodukálhatóság kérdése: az áramviszonyok erősen függenek a csepp térfogatától és alakjától. Tapasztalatok szerint a csepp szélénél nagyobb valószínűséggel alakul ki dendrit, ezért meghatározott űrtartalmú cseppet érdemes alkalmazni, valamilyen precíziós adagolóval (mikro pipetta). **Az ezüst, ón, réz, ólomtartalmú anyagrendszerek és ólommentes forraszok migrációs összehasonlításához elsősorban vízcsepp tesztet alkalmaztam (7.3 és 7.4. fejezet).**

6.2. Terheléses megbízhatósági teszt klíma kamrában

A migrációs klímaállósági vizsgálatok esetén a mintákat klímakamrában (lásd 12. ábra) a szobahőmérsékletnél magasabb hőmérséklet és/vagy magas relatív páratartalom együttes igénybevételének vetik alá. Ez egy általánosan elterjedt eljárás az elektronikában olyan öregítési folyamatok vizsgálatánál, melyeket a fenti tényezők együttesen vagy külön-külön befolyásolhatnak. Például migrációs jelenségek tanulmányozása esetén sokkal jobban modellezi a valóságos körülményeket, mint a vízcseppteszt. Kvalitatív megfigyelésre azonban kevésbé alkalmas. Kvantitatív összehasonlítás úgy lehetséges, hogy a különböző mintákat azonos körülmények (relatív páratartalom, hőmérséklet, villamos terhelés) között tartva villamos paraméterek változását (például szigetelési ellenállás, vagy a szivárgási áram időfüggését) figyeljük. [45, 47, 113-116].

Sok a bizonytalanság a vizsgálati paraméterek helyes megválasztása körül is. Amíg régebben az IEC (68-2-3) szabvány $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C} / 90\text{-}95\% \text{ RH}$ ajánlását tekintették mérvadónak [117] a terheléses nedvesmeleg-állósági teszteknel (Thermal Humidity Bias - THB), addig mára inkább a JEDEC (Test Method A101-B) szabvány által ajánlott $85^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C} / 85 \pm 2\% \text{ RH}$ értékeket részesítik előnyben [118]. Látható, hogy a vonatkozó JEDEC szabvány magasabb hőmérsékleti és alacsonyabb relatív páratartalom gyorsítási tényezőt alkalmaz összehasonlítva az IEC szabvánnyal. A 85°C -ra felmelegített, szennyező ionoktól mentes felületeken, $85\% \text{ RH}$ mellett a párakicsapódás megindulásának esélye csekély, ezért a migrációs vizsgálatok szempontjából a JEDEC szabvány nem célravezető. Ellenben a $40^{\circ}\text{C} / 95\% \text{ RH}$ teszt a gyakorlatban is előforduló környezeti paramétereket veszi figyelembe, ráadásul ilyen feltételek mellett a párakicsapódás is könnyen megvalósulhat (felülettől függetlenül), amit már egy minimális mértékű hőmérsékleti fluktuáció is beindíthat. A migrációs vizsgálatok szempontjából tehát érdekesebb az IEC szabvány által javasolt paramétereket választani. Meg kell említeni azt is, hogy léteznek az atmoszférikus nyomásnál magasabb nyomáson végrehajtott szabványos tesztek (Highly Accelerated Stress Test - HAST), mely paraméterei pl.: 110°C vagy 130°C és $85\% \text{ RH}$ lehetnek (JEDEC Test Method A110-B). Az autokláv („pressure cooker”) tesztet telített gőzben hajtják végre (JEDEC Test Method A102-C: 121°C , $100\% \text{ RH}$ és 2 atm) és elsősorban a nedvesség áramköri tokok belsejébe vagy védőrétegeken keresztül történő behatolásának vizsgálatára alkalmas. Szabad felületi mintákon a HAST és autokláv módszerek esetén a migrációs folyamat gyorsan végbemegy, ezért nincs igazán mód az összehasonlításra. Összességében elmondható, hogy a fenti szabványos vizsgálatok során egyik sem éri el a telített állapotot és ezért nem is szimulálják a párakicsapódás jelenségét. Kutatómunkám során nem találok olyan szabvánnyal, vagy olyan tudományos publikációval, amelynél a paraméterválasztás a nedvesség kondenzáció előidézésére irányulna migrációs vizsgálatok tekintetében. Ezért adódott számomra az egyik célom; először **kísérletezzek ki egy olyan paraméter beállítást klíma kamrában, amivel a valóságos körülményeket szimulálva nedvességekicsapódást idézek elő ciklikus (megismételhető) módon, majd ehhez dolgozzak ki egy olyan mérési és megfigyelési módszert, ami valós időben és párhuzamosan szolgáltat mind optikai, mind villamos jel által hordozott információt az elektrokémiai**

migrációról és az azt megelőző páralecsapódási folyamatról, elősegítve ezzel a kvalitatív alkalmazhatóságot és a migrációs folyamat előzményének jobb megértését (7.1 es 7.2. fejezet).



12. ábra. Weiss WK 180/40 típusú klímakamra.

6.3. Elektrokémiai analízis; voltammetria

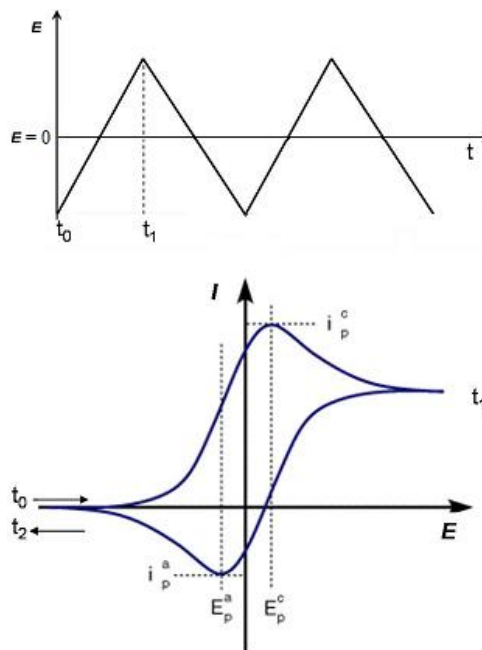
A voltammetria egy elektrolízisen alapuló elektroanalitikai módszer. Az elektrokémiai cella tartalmazza az elektrolitot, ellenelektrodot, valamint egy jól polarizálható munkaelektrodot és az állandó potenciálú referencia vagy összehasonlító elektrodot. A méréseknél a munkaelektrodot általában időben lineárisan növekvő feszültség szerint polarizáljuk és közben a mérőcellán átfolyó áramot mérjük [119]. Számos módszer létezik, amely alkalmas az elektródfelületeken lejátszódó folyamatok kvalitatív/kvantitatív analízisére. Az irodalomban fellelhető tanulmányokban a ciklikus voltammetriát alkalmazták először az elektrokémiai migráció tanulmányozásra, az elektroanalitikai módszerek közül [64, 65].

A ciklikus voltammetriában állandó felületű elektródon általában egy háromszög alakú polarizációs potenciál-idő függvényt (munkafüggvényt) alkalmaznak (13. ábra). A háromszögfüggvény egy ciklusnak (periódusnak) felel meg, ahol a polarizáció egy fél ciklus után irányt vált. Az elektród felületén kialakuló kettős-töltésréteg feltöltő-kisütő áramára egy-egy szuperponálódott áramcsúcsot adnak az egyes redox-folyamatok. Az

így regisztrált voltammogramokon áramcsúcsok ill. -völgyek (lásd 13. ábra) jelenítenek meg minden töltés cserélődéssel járó folyamatot. Az áramcsúcsoknak megfelelő potenciál értékek vonatkoznak a kvalitatív, maguk az áramcsúcsok pedig a kvantitatív analízisre.

Az újabb migrációs irodalmakban már nem a ciklikus voltammetriával találkozhatunk, hanem annak egy speciális változatával, a lineáris voltammetriával [63, 120]. A lineáris voltammetria technikailag egy fél ciklusszámú ciklikus voltammetriának felel meg és tulajdonképpen elektrokémiai korróziós mérések alapjául szolgál. A migrációs viselkedés tanulmányozásakor elsősorban az anód folyamatokat vizsgálják lineáris voltammetriával és különböző korróziós paramétereket állapítanak meg, mint például a korróziós potenciál, korróziós áramsűrűség vagy a passzivációs áramsűrűség [121].

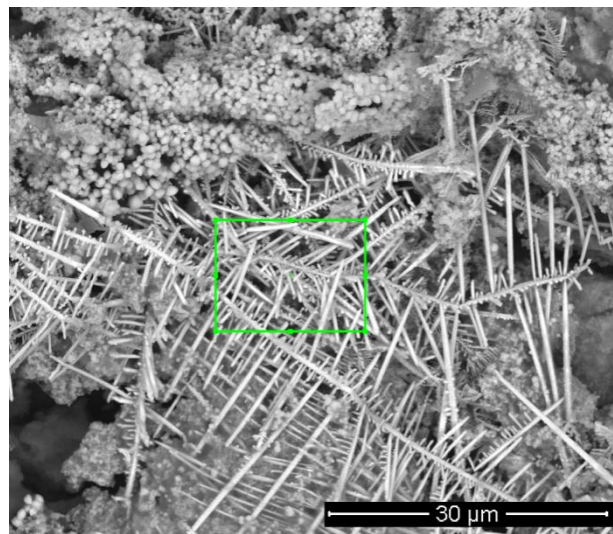
A voltammetriás módszer segítségével elért eredményeimet jelen disszertációban (publikáltság hiánya miatt) még nem közlöm, de feltétlenül fontosnak tartottam ismertetését, mert jelenleg az egyik leghatékonyabb analitikai módszer az elektrokémiai migráció tekintetében.



13. ábra. Ciklikus voltammetria munka- és válaszfüggvénye reverzibilis elektronsere reakciónál [119].

6.4. Felület- és szerkezetanalitikai módszerek

A klímaállósági vizsgálatok és a szobahőmérsékleten végzett vízcsepp tesztek eredményeiként kapott mintaszerkezeteken különböző felületanalizáló és rétegszerkezet vizsgáló módszerek alkalmazása is szükséges a végbement változások értelmezése érdekében. A minták felületét elsősorban pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltam (14. ábra). Ebben az esetben a felület feltérképezése, annak domborzati megjelenítése a cél.



14. ábra. Dendrit SEM felvétele (zöld keret = anyagösszetétel vizsgálati területe).

A felületi részek anyagösszetétele illetve elemtérképe is meghatározható az Energia diszperzív röntgen spektroszkópia (EDS) módszer segítségével. Az EDS tulajdonképpen egy ponton vagy akár meghatározott területen lévő anyag összetételének meghatározására alkalmas mérési módszer, ami akár tömeg- vagy atomarányt is ki tud mutatni (lásd: 1. Táblázat).

1. Táblázat. Dendrit anyagösszetétele a zöld keretben foglalt terület alapján.

Elem	[tömeg %]	[atom %]	Hiba tömeg % (1 σ)
Szén	15,3	55,2	2,5
Oxigén	5,1	15,3	1,0
Ón	79,6	29,5	2,2

Például a fenti anyagösszetétel-vizsgálat alapján az állapítható meg, hogy a dendrit anyaga tiszta ón. A szén és oxigén szinte minden mintánál kimutatható és ez esetben főleg a hordozó felületéről származnak. Az oxigén származhat még a dendrit külső rétegéről is (ón-oxid). Alkalmaztam még az ún. röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS) módszert is, ahol a felületen kémiaiilag megkötött elemek kötésállapotait tanulmányoztam.

Az említett felület- és rétegvizsgáló módszerekkel figyeltem meg az egyes dendritek morfológiáját, anyagösszetételét, de a különböző forraszok felületét és azok kötésállapotait is.

7. Új tudományos eredmények

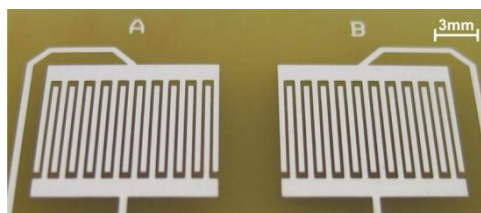
7.1. In-situ mérési és megfigyelési módszer az elektrokémiai migráció és azt megelőző páralecsapódási folyamatok tanulmányozásához klíma kamrában

7.1.1. A Szabványos terheléses megbízhatósági tesztek alkalmazhatósági korlátai

Mint azt már a 3.3-as és a 6.2-es fejezetekben említettem, hogy a meglévő gyorsítási modellek nem veszik figyelembe a páralecsapódás mechanizmusát (kritikus RH-t), illetve a klímaállósági vizsgálatok migrációs meghibásodásokra vonatkozó kvalitatív megfigyeléseivel sem igazán találkozhatunk a szakirodalomban, így szabványos páralecsapódásra vonatkozó teszt sem jellemző. Nincsenek szabványos vizsgálatok arra vonatkozóan, hogy a migrációt előidéző kondenzációs mechanizmust és az azt követő zárlatképződést összefüggésében vizsgálni lehessen. Ezért célul tűztem ki, hogy kikísérletezzek egy olyan paraméter beállítást klíma kamrában, amivel a valóságos körülményeket szimulálva nedvesség kicsapódási mechanizmust idézek elő megismételhető módon, majd ehhez dolgozzak ki egy olyan mérési és megfigyelési módszert, ami valós időben és párhuzamosan szolgáltat mind optikai, mind villamos jel által hordozott információt az elektrokémiai migrációról és az azt megelőző páralecsapódási folyamatról.

7.1.2. Mérőlemezek, a mérőrendszer felépítése, vizsgálati paraméterek

A klíma kamrás vizsgálatokhoz FR4-es hordozón (44 mm x 39 mm x 1.55 mm) alakítottam ki immerziós ezüst (iAg), tiszta réz (Cu) és galván ón (gSn) fémezésű interdigitális struktúrákat az IPC-B-25A típusú szabványos test panel ajánlása alapján: a vezetősávok szélessége 0.4 mm, míg két vezető sáv közötti szigetelő rész távolsága 0.2 mm volt (lásd 15. ábra). A mérőlemezek gyártása a hagyományos nyomtatott huzalozású lemezek (NyHL) technológiával valósult meg.



15. ábra. Immerziós ezüst bevonatú „fésűs” struktúra FR4-es mérőlemezen.

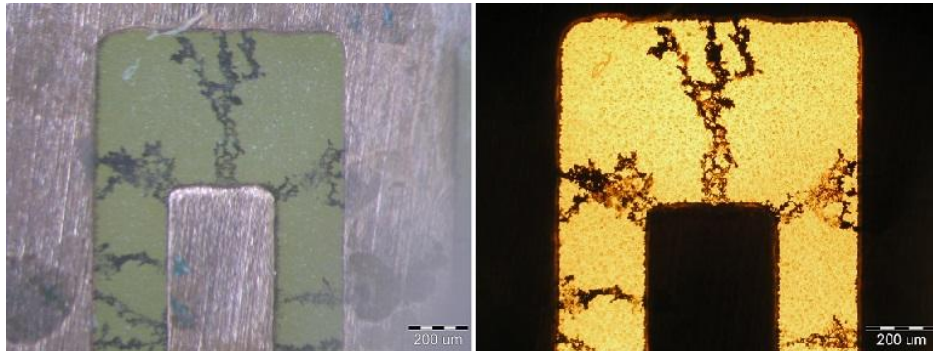
A mérőrendszer tervezésekor először azt kellett mérlegelnem, hogy az egyes részegységeket a klíma kamrán belül, kívül vagy részben belül és részben kívül helyezzem el. Kamrán belüli elhelyezés esetén az egyes egységek hő és nedvességvédelméről kellene gondoskodni, nem beszélve arról, hogy a hasznos munkatér fogatot is csökkentené a kamrán belüli elhelyezés. Ha minden egységet kívülre helyezünk el, akkor azzal az optikai felvételek értékelhetőségét kockáztatjuk. Így végül az érzékenyebb alkatrészek kívülre kerültek, de a felvételhez szükséges optikai eszköz egy része kamrán belül foglalt helyet.

Konkréten az optikai megfigyelő rendszer kívülre helyezett részét egy monokróm CCD (ImagingSource, type DMK41AF02.AS) kamera jelentette, ami egy PC-hez csatlakoztatva rögzítette a videó felvételeket. A kamra belső folyamatainak megfigyelésére egy merev boroszkópot (Olympus, type R060-047-000-50) alkalmaztam, ami egy optikai adapteren (Olympus, típus MC-R44) keresztül csatlakozott a külső CCD eszközhöz. A boroszkóp kamrába vezetett része rozsdamentes acélból készült és 50°-os látószöge mellett, a következő igénybevételeknek áll ellen (gyártói adatlap szerint):

- tartós hő terhelésnek -20 °C és 150 °C között,
- relatív légnedvességnek 100 %-ig,
- atmoszférikus nyomás 1.7x-e.

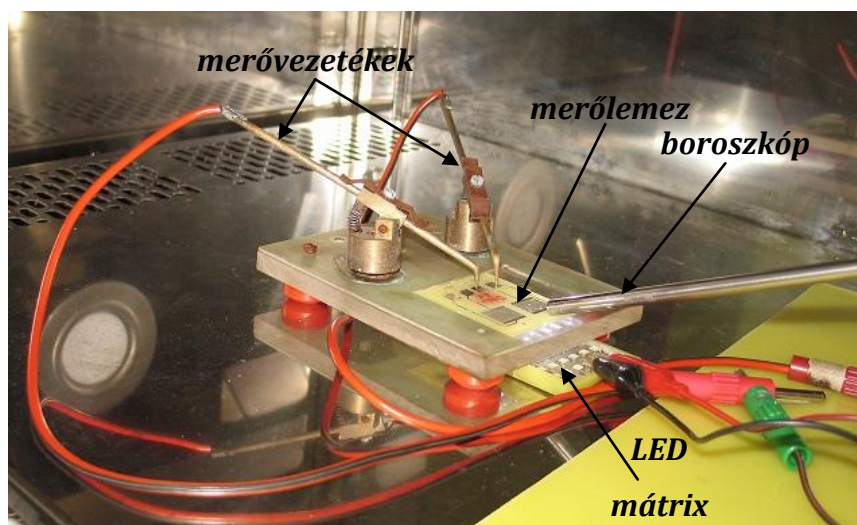
Az optikai felvételek minőségjavítása érdekében két különböző fényforrással láttam el a rendszert. Erre azért is volt szükség, mert a kondenzációs folyamatok illetve az azt követő dendrit növekedési folyamatok megfigyeléséhez más és más fényforrást célszerű alkalmazni. Ugyanis optikailag teljesen másként reflektál az FR4-es hordozó, mint a fémezés, ugyanolyan megvilágítás esetén. Az egyik fényforrásnak egy 500 W-os reflektort választottam, ami a kamrához képest kívül, a megfigyelő ablak előtt foglalt helyet. A másik fényforrás egy fényt emittáló dióda (LED) "mátrix"-ból állt, amit polydimethylsiloxane (PDMS) védőbevonattal láttam el, majd a kamrán belülre, a mérőlemez alá helyeztem. Tehát a külső reflektor egy felső "spot" megvilágítást biztosított, míg a LED mátrix egy benti, alsó megvilágítást. Ezeknek gyakorlati hasznossága abban mutatkozott, hogy míg a nedvesség kondenzációt jobban lehetett követni a külső reflektoros megvilágítással (ugyanis a fém sokkal intenzívebben reflektálja a fényt, mint az FR4-es felület), addig a dendritképződési folyamat az alsó

megvilágítással figyelhető meg jobban, hiszen a dendritek a könnyen átvilágítható FR4-es szigetelőn nőnek át. A különböző megvilágítási módszerekre láthatunk 1-1 példát a 16. ábrán.



16. ábra. Példa Felső (bal oldal) és alsó (jobb oldal) megvilágítására.

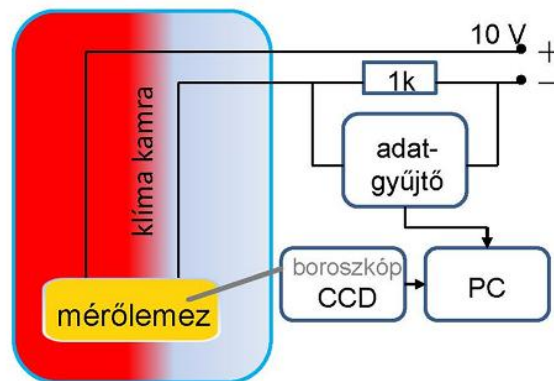
A mérőrendszer optikai megfigyelő kamrán belüli részét és a mérőlemez elrendezését, illetve az alsó LED mátrixos megvilágítás pozícióját a 17. ábra mutatja be. A boroszkóp korlátozott látószöge és adott fókusztávolsága miatt egyszerre csak 1 db fésűs struktúrát figyelhettem meg.



17. ábra. In-situ optikai megfigyelés és alsó megvilágítás (LED mátrix) elhelyezése a klíma kamrán belül.

Az in-situ optikai megfigyelést valós idejű, időben párhuzamos villamos jel regisztrálásával kívántam verifikálni. A klíma kamrás tesztek során minden esetben 10 VDC mérőfeszültséget alkalmaztam az IPC 2.6.14.1-es szabvány (nedvesmeleg-állósági teszt, állandó 40°C/95RH% értékekre) ajánlása alapján és valós időben a

feszültségváltozást követtem. A feszültségjel változását illetve annak rögzítését egy National Instruments PCI 6014 típusú adatgyűjtővel végeztem, LabVIEW szoftveres támogatással. A mérőrendszer sematikus elrendezését a 18. ábra mutatja. A zárlat kialakulást jelző hibahatárt, empirikus úton, a video felvételek és a feszültségmérések alapján határoztam meg 0.1 VDC értéken, mert ennél az értéknél kezdtek megjelenni az első dendritok ($R_{hiba} \leq 100 \text{ M}\Omega$).



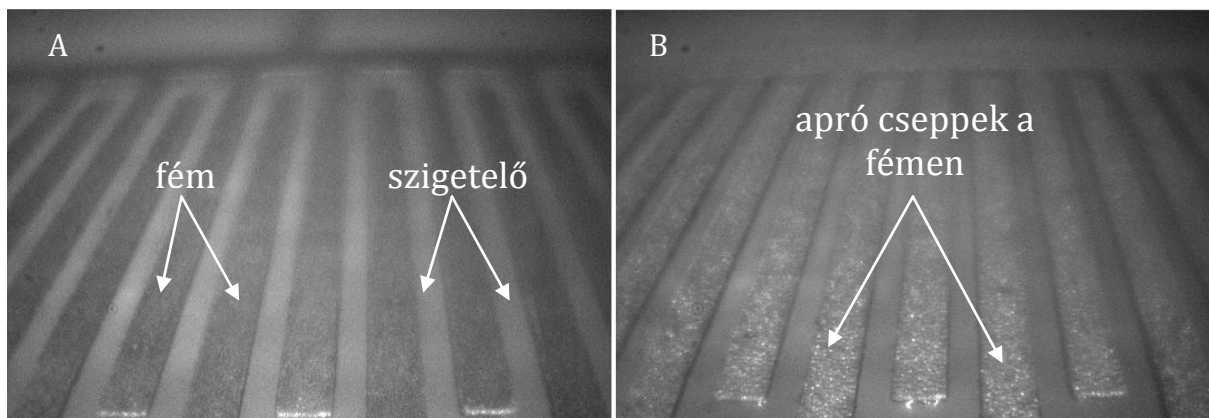
18. ábra. A teljes megfigyelő és mérőrendszer sematikus elrendezése.

Ahhoz, hogy a vizsgálat sikeres legyen, ki kellett kísérletezni egy megismételhető nedvesség kondenzációt szimuláló klíma kamrás beállítást is. Vagyis egyfajta “harmatpont” tesztet kellett létre hozni, ahol a nedvesség kondenzáció és az utána következő dendrites növekedés is jól követhető. Végül a következő paraméterek bizonyultak sikeresnek: első fél periódus 10°C/60RH%, második fél periódus: 40°C/95RH%. Mindkét esetben 20-20 perces hőntartási időt állítottam be.

7.1.3. A párakicsapódás által előidézett mikroáramköri zárlatképződés vizsgálata

A klíma kamrában szimulált párakicsapódás és az azt követő zárlatképződést iAg fémezés esetére mutatom be a 19-21. ábrákon. A másik két eset (Cu és Sn) lényegében nem tért el. A 19.a. ábra a klíma kamrás teszt kezdeti állapotát szemlélteti, ahol még az iAg fésűs struktúrájú védőbevonat és annak FR4-es hordozója látható szárazon. Az optikai vizsgálat kezdetekor a hőmérséklet és relatív páratartalom paramétereiket 10°C/60RH%-ra, valamint 20 perces intervallumra programoztam, azaz a periódus első felében a mérőlemezt lehűtöttem, miközben igyekeztem a relatív légnedvességet magas értéken tartani. A periódus második fele 20 perc után kezdődött, amikor a hőmérséklet

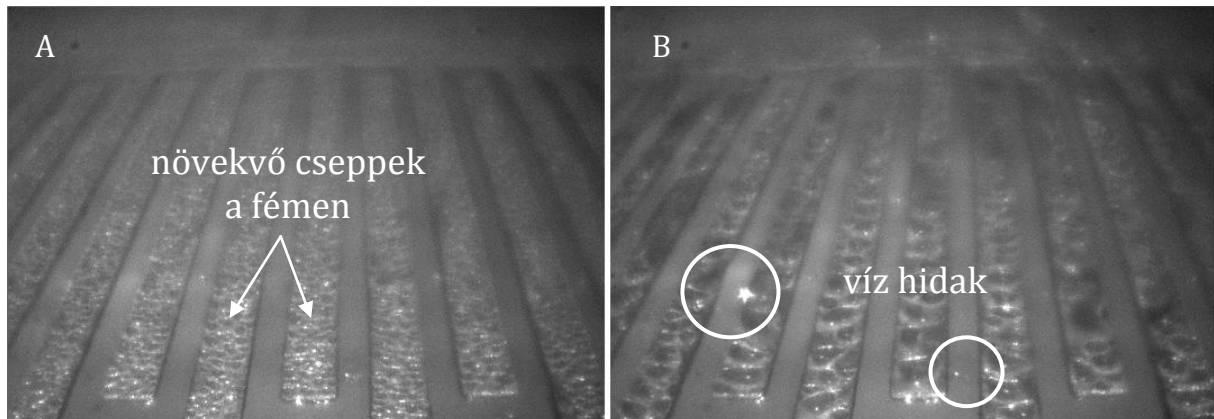
és pára értékek elkezdtek emelkedni a második fél periódus végéértékéig: 40°C/95RH%. Pontosan a teljes periódus felénél, vagyis a 10°C/60RH% szakasz végénél és a 40°C/95RH% fél periódus kezdetétől indítottam el az adatgyűjtő egységet (t = 0 sec), ami feszültség változást mért párhuzamosan a video felvétellel. Ettől a ponttól tehát a hőmérséklet és a relatív páratartalom nő, aminek következményeként beindul a nedvesség kondenzáció, vagyis a nukleáció (t = 250 sec). A 19.b ábrán apró vízcseppek megjelenését lehet látni a fémezés felületén, miközben az FR4-es hordozón ilyen vízcseppformálódás optikailag nem látható. Azonban meg kell jegyezni, hogy a valós idejű feszültség mérés szerint (ezt később részletesen ismertetem) valamilyen nedvesség megjelenési forma (pl. a fémen kialakult cseppekhez képest még apróbb cseppek) feltételezhető, de folytonos nedvességfilm kialakulása nem valószínű, ugyanis dendrit megjelenést nem tapasztaltam ebben a fázisban (19.b. ábra), ahol a hőmérséklet és relatív páratartalom értékek 10°C/60RH% es 40°C/95RH% között voltak.



19. ábra. a: Száraz fém és szigetelő felületek a vizsgálat kezdetén (t = 0 sec, reflektoros megvilágítás), b: Apró cseppek alakulnak a fémezésen (t = 250 sec, reflektoros megvilágítás).

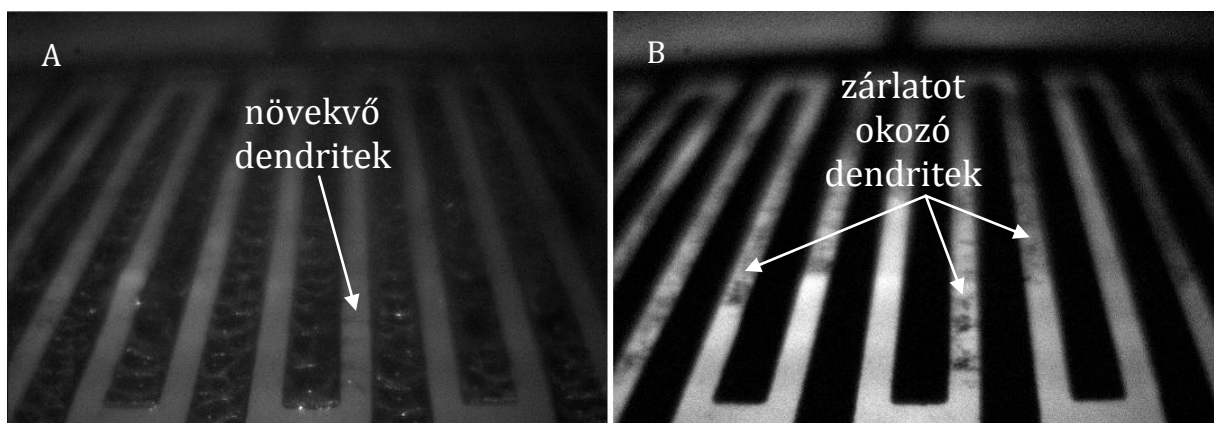
A hőmérséklet és páratartalom további emelkedése (még mindig a 10°C/60RH% - 40°C/95RH% tartományon belül) a cseppek méretének növekedésével jár a fém felületén (lásd 20.a ábra), mialatt a szigetelő rétegen továbbra sem feltételezhető folytonos nedvességfilm kialakulása, mivel még most sem formálódott dendrit (t = 500 sec). Nem sokkal később a növekvő cseppek a fémen összegyűlnek és „víz szigetek”-et alkotnak, ugyanakkor néhány esetben megfigyelhető volt, hogy helyenként a szigetelő rétegen átívelő „víz hidak” alakulnak ki a vezető pályák között (lásd 20.b ábra). Közvetlenül a „víz hidak” formálódása után elkezdődik az elektrokémiai migrációs

folyamat, ami gyakorlatilag a dendrit képződés kezdetét is jelenti ($t = 700$ sec). Ebben az időpontban a teszt paraméterek már elérték a $40^{\circ}\text{C}/95\text{RH}\%$ -os értéket.



20. ábra. a: Növekvő cseppek a fémen ($t = 500$ sec, reflektoros megvilágítás), b: „víz szigetek” és „víz hidak” formálódása ($t = 700$ sec, reflektoros megvilágítás).

Mint azt már a 7.1.2-es fejezetben is említettem, a vizsgálathoz kétféle megvilágítást (felső reflektoros, alsó LED mátrixos) is létrehoztam annak érdekében, hogy értékelhetőbb képeket kapjak mind a kondenzációs mechanizmus, mind a dendrit képződés tekintetében. A dendrit növekedés optikailag is látható formája esetünkben $t = 850$ sec környékén valósult meg, ahol már a reflektoros megvilágítás mellett, a LED mátrixos megvilágítást is alkalmaztam (lásd 21.a ábra). A 21.b ábra már csak az alsó LED mátrixos megvilágításban készült néhány másodperccel a 21.a állapot után. A periódus végén új ciklus kezdődik, akkor már a $10^{\circ}\text{C}/60\text{RH}\%$ -os beállítás lép újra érvénybe, aminek következtében (harmatpont eltolódás) a mérőlemez felülete száradásnak indul.



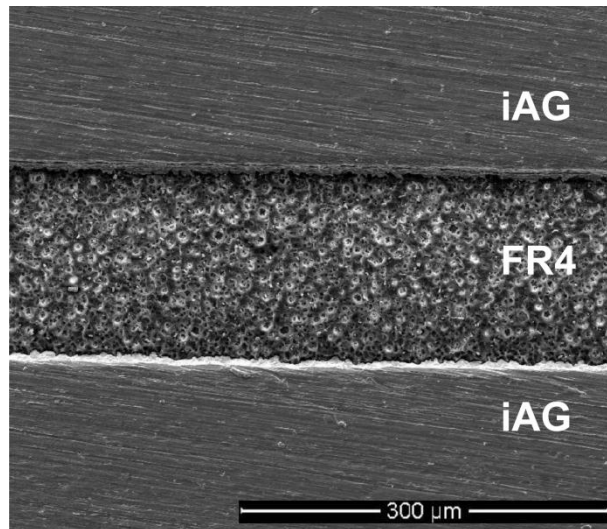
21. ábra. a: Dendritek növekedése $t = 850$ sec körül (vegyes megvilágításnál), b: Zárlat kialakulása néhány másodperccel „A” után (alsó LED mátrixos megvilágítás).

Az optikai megfigyelés alapján elmondható, hogy a nedvesség kondenzáció intenzívebben ment végbe a fémes felületen, mint a szigetelőn. Az intenzívebb kondenzáció hatására a vízcseppek először a fémfelületen szigetekké, majd a szigetelőn átívelve víz hidakká formálódtak a vezető sávok között. Végül kialakult a folytonos nedvességfilm, amelynek következménye, hogy a dendritek több helyen is megjelentek.

Itt kell megemlítenem, hogy a fenti eredményem ellentmond annak a máig meg nem kérdőjelezett elképzelésnek, miszerint először a porózusabb szigetelő telítődik vízzel (mint egy szivacs), majd miután így kialakult a folytonos nedvességfilm a vezető vonalak között, megindul az elektrokémiai vagy "nedves" migráció, zárlatokat okozó dendriteket létrehozva [96].

Az ellentmondás tisztázása céljából először ellenőriztem a fém és szigetelő felületek porózuságát, pontosabban az érdesség szerinti különbségeket. Hiszen az érdesség, a felületi nedvesítési tulajdonságokat meghatározó módon befolyásolhatja, így a vízcseppek terülésére is hatással van. Elvileg az érdesebb felület több nedvességet tud fogadni, mert relatíve nagyobb a szabad felületi energiája, mint a kevésbé érdesnek.

Az érdesség vizsgálatot kétféleképpen végeztem el: először felületi profilt mértem az iAg és FR4 esetén, majd pásztázó elektronmikroszkóppal vizuálisan ellenőriztem a felületi profilmérést, amihez egy Tencor gyártmányú, Alpha Step 500-as típusú műszert alkalmaztam. Mindkét esetben (FR4 és iAg) 10-10 mérést végeztem: az FR4 esetben $4.8 \pm 1.5 \mu\text{m}$, az iAg esetén $1.4 \pm 0.35 \mu\text{m}$ adódott. Ezeket az értékeket aztán a 22. ábrán látható felvétel is megerősítette. Nyilvánvalóvá vált, hogy az FR4-es hordozó jelentősen érdesebb, mint az iAg felület.



22. ábra. Felületi érdesség különbség FR4 és iAg között.

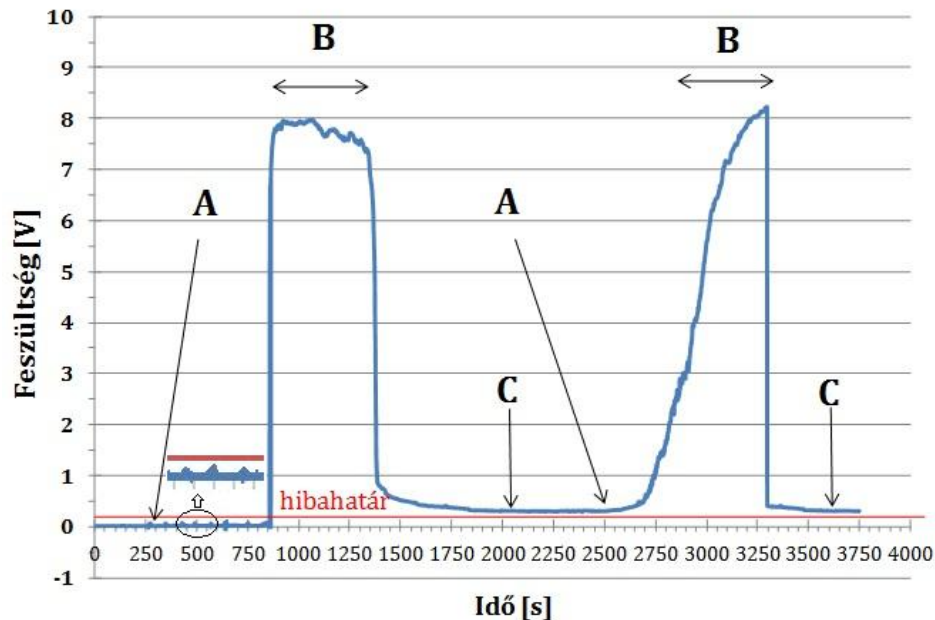
A [96]-ban megfogalmazott elmélet alapján először a porózusabb szigetelőnek (FR4) kellene vízzel telítődni, de ennek ellentmond jelen eredményem, miszerint a fémes részekben intenzívebb a kondenzáció. Ennek magyarázata, hogy a porózusság illetve a felületi érdesség csak akkor adhat reális összehasonlításra alapot páralecsapódás szempontjából, ha a különböző porózusságú, érdességű felületek anyaga is megegyezik vagy a különböző anyagok között nincs számottevő fizikai-kémiai különbség (pl.: termikus tulajdonságok, nedvesítés). Esetünkben viszont és általában a mikroelektronikai rendszerben fellépő migrációra vonatkozó esetekben, ahol valamilyen vezető-szigetelő-vezető struktúráról van szó, igen eltérőek az anyagok illetve azok fizikai-kémiai tulajdonságai. Jelentősen különböző anyagok esetén nemcsak a porózusságot, érdességet kell számításba venni, hanem az egyes anyagok termikus tulajdonságait is. A kondenzáció szempontjából az egyik legnagyobb különbséget (a szigetelő és fém között) a hővezetési együtthatóban találjuk. A fém miután nagyságrendekkel jobb hővezető, mint a szigetelő, ezért egységnyi idő alatt lényegesen gyorsabban változik a hőmérséklete, mint a szigetelőé azonos környezeti hatások esetén, azonos geometria mellett.

Amikor a kondenzációs folyamat elkezdődik és hő szabadul fel (exoterm folyamat), a keletkezett hőt a fém gyorsabban képes elvezetni, mint a szigetelő és ily módon energetikailag jobban kedvez a kondenzációs folyamatnak. Továbbá a számottevő fajlagos hőkapacitás különbsége is ezt erősíti, vagyis lényegesen kevesebb energia kell

ahhoz, hogy a fém hőmérsékletét $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ -al megváltoztassuk, mint a szigetelőt. Ez esetben ez annyit jelent, hogy a kezdeti hűtési szakaszban a fém relatíve hidegebb lesz, mint a szigetelő, mivel a teszt paraméterek beállítása nem engedi meg (20 perc kevés), hogy beálljon a termikus egyensúly. A teszt paraméterek gyakorlatilag a hajnalban tapasztalható harmatképződési folyamatot, annak termikus körülményeit szimulálják. Összegezve a fentieket megállapítható, hogy szennyezőktől mentes esetben, alapvetően a fém és a szigetelő termikus tulajdonságának különbsége miatt láttunk intenzívebb párakicsapódást a fém felületén.

Annak érdekében, hogy az optikai megfigyelésemet igazoljam, a videó felvétellel időben párhuzamosan villamos feszültségváltozást mértem a 18. ábrán látható kapcsolás szerint. Az árammérést végül azért mellőztem, mert a sorba kapcsolt mérőeszköz Gohm nagyságrendű ellenállása egy nagyságrendbe esik a mérőlemez ellenállásával és az így kialakuló feszültségosztó jelentősen befolyásolná a mérést. Ellenállásmérésnél maga a mérőáram befolyásolná jelentősen a megfigyelést. Ezek helyett $1\text{ k}\Omega$ -os fix ellenállást kapcsoltam sorba a rendszerrel, ami egyrészt elég kicsi a mérőlemez kezdeti ellenállásához képest, másrészt elég nagy ahhoz, hogy a később kialakuló dendritek hatásaként meginduló áramot korlátozza, és ezáltal ne következzen be a dendritek felszakadása, vagy legalább is csökkentse annak valószínűségét. A dendritek felszakadása egyfajta önjavító mechanizmushoz vezet, de ez a mechanizmus nemcsak a detektálhatóságot rontja, hanem maga a rendszer sem tekinthető többé biztonságosnak, mert ezután már nagyobb valószínűséggel újra átnőhetnek a dendritek. (Egy analógiával élve, gondoljunk pl. digitális technikában a funkcionális hibákra, ahol egy ilyen önjavító mechanizmus következtében rejtett hiba kerülhet a rendszerbe. Miközben a rendszer látszólag még megbízhatóan működik; addig az alrendszerekben már ott a hiba, aminek detektálhatósága már bonyolultabb feladat, ugyanakkor nagyobb valószínűséggel hibásodik meg újra, de akár véglegesen is a teljes rendszer.) Vagyis a dendritek okozhatnak ilyen rejtett hibákat is az önjavuló mechanizmus által, de ettől inkább még veszélyesebbnek mondható a mikroáramköri megbízhatóság tekintetében. Végül a fenti megfontolások alapján megterveztem és létrehoztam a 18. ábrán szemléltetett valós idejű feszültségmérő egység sematikus elrendezését.

A 23. ábra szemlélteti a 19-21. ábrásorozat feszültségméréssel követett változatát, ahol a víz kicsapódásnak nukleációja, majd a dendrit- illetve zárlatképződés követhető nyomon.



23. ábra. Feszültségmérés a víz kondenzáció és dendrit növekedés követésére a 18. ábra elrendezésében (A – csepp nukleáció; B - dendritformálódás, „víz híd”; C – dendritek jelenléte száraz felületen; piros vonal - hibahatár).

A 23. ábrán két periódus látható, ahol a $t = 0$ sec: pontosan a $10^{\circ}\text{C}/60\text{RH}\%$ szakasz végénél és a $40^{\circ}\text{C}/95\text{RH}\%$ fél periódus kezdeténél van. Az első periódus kezdetét az “A”-val jelölt szakaszban láthatjuk, ahol kb. $t = 250$ sec elteltével nukleáció kezdődött, vagyis apró cseppek jelentek meg a fémen (lásd 19.b ábra), miközben a szigetelőn valószínűleg még apróbb cseppek megjelenése feltételezhető. Tovább haladva az időben ($t = 250$ és 800 sec között), a csepp méretek növekedése figyelhető meg a fémen (lásd 20.a), majd helyenként vízhidak kialakulása látható (lásd 20.b ábra), ami tulajdonképpen az “A” szakasz lezárását is jelenti (23. ábra). Az “A” szakaszban megfigyelhető feszültség tüskék megjelenése a vízcsepp nukleációval magyarázható, amikor még összefüggő nedvesség film nem alakult ki, de szórványosan megjelentek a szigetelő érdes felületén (kondenzációs magvakon) a nedvesség cseppek, lecsökkentve a felületi ellenállást, ami aztán lokálisan (nagyobb cseppeknél) nagy áramokat indít meg (tüske), majd az így kialakuló többlet áram a cseppek gyors, helyi párolgását idézheti elő. Tehát a kezdeti szakaszban a cseppek folyamatos növekedése feltételezhető a szigetelőn, ami a kialakuló

cseppméretek inhomogenitása miatt lokális áramtöbbletet okozhat, majd ezért párologhat, ami hol csökkenti, hol növeli a felületi ellenállást.

A "B" szakasz eleje már a vízhidak, az összefüggő nedvesség film kialakulását jelzi, ami egyben a dendrit képződés kezdetét is jelenti (lásd 23. ábra). A "B" szakasz (feszültség ugrás) tehát az optikai megfigyelés 21.a és 21.b ábrák megfelelője. Ugyanebben a szakaszban ($t = 1200 \text{ sec}$), a klímakamra paraméterek átváltak a $10^\circ\text{C}/60\text{RH}\%$ -os értékre, ami a harmatpont eltolódás miatt egy száradási folyamatot indít be. Ez vezet aztán a "C" szakaszhoz, ahol jelentős feszültség esést látunk (lásd 23. ábra). Ha jobban szemügyre vesszük ezt a feszültségesést, akkor láthatjuk, hogy értéke nem süllyedt vissza a kiinduló értékhez, hanem a hibahatár felett maradt. Ez a jelenség egy részről annak tudható be, hogy a száradás következtében a felületi ellenállás jelentősen megnőtt, más részről a dendritek egy része (köszönhetően az áramkorlátozó ellenállásnak) továbbra is megmaradt, hibás működést produkálva. Bizonyításként még egy periódust is megjelenítettem a 23. ábrán, ahol a "C" szakaszok mutatják (lásd hibahatár), hogy a kezdeti állapothoz képest, egy irreverzibilis felületi ellenállás degradáció következett be. Az optikai és a feszültség mérés eredményei alapján, a víz kondenzációra és az azt követő elektrokémiai migráció által előidézett zárlatképződési mechanizmusra, megállapítok egy lehetséges kvalitatív modellt:

- 1. Először apró cseppek formálódnak a fémen (nukleáció), miközben a szigetelőn relatíve még apróbb cseppek feltételezhetők.**
- 2. Majd egyre nagyobb cseppek alakulnak és nedvesség szigetek formálódnak a fémen, a szigetelő rétegen nem feltételezhető a növekvő cseppek szigetekké való összenövése vagy folytonos nedvesség film kialakulása (nincs dendrit).**
- 3. Végül a nedvesség először lokálisan „hidakat” képez a vezetópályák között és ekkor már megindul a dendritképződés, majd kialakul a folytonos nedvesség film a teljes szigetelőn, ami zárlathoz vezet.**

A 7.1-es fejezetben bemutatott mérőrendszer eredményeit és következtetéseit az [L1] folyóiratban és az [R1] konferencián publikáltam. Jelenleg a harmatpont teszt és a mérőrendszer szabványosítási eljárása van folyamatban, amelyek kiterjeszthetők más egyéb meghibásodási folyamatok (pl.: korrózió) vizsgálatára is. Az eredmények tézisben való összefoglalását lásd: 8.1.1-es fejezetben.

7.2. A párapocsapódás hatása a migrációs hibamechanizmusra eltérő mikroáramköri hordozók esetén

7.2.1. Vizsgálat motivációja, célja

Az előző, 7.1-es fejezetben ismertetett in situ és valós idejű optikai és villamos jel megfigyelő rendszer segítségével szemléltettem a víz kondenzációs mechanizmusát és az azt követő dendritképződést FR4 hordozón kialakított iAg fémbevonat esetén. Az eredmények alapján felállítottam egy kvalitatív modellt, ahol többek között leírtam, hogy a fémen intenzívebb kondenzáció indult meg, mint a hordozón. A fémen tapasztalt intenzív kondenzációs folyamat mellett - amit elsősorban a termikus tulajdonságoknak tulajdonítottam - feltételezhető, hogy a szigetelőn (annak érdekesebb, porózusabb jellege miatt) főleg az ún. kapilláris kondenzáció érvényesül [96], ami feltételezhetően „szűk keresztmetszete” a nedvesség kicsapódási folyamatnak (vezető-szigetelő-vezető struktúra), pontosabban a folytonos nedvesség film kialakulási időnek. Ezért érdemes megvizsgálni azt, hogy különböző hordozók, de azonos fémezés esetén hogyan változik a kondenzációs idő.

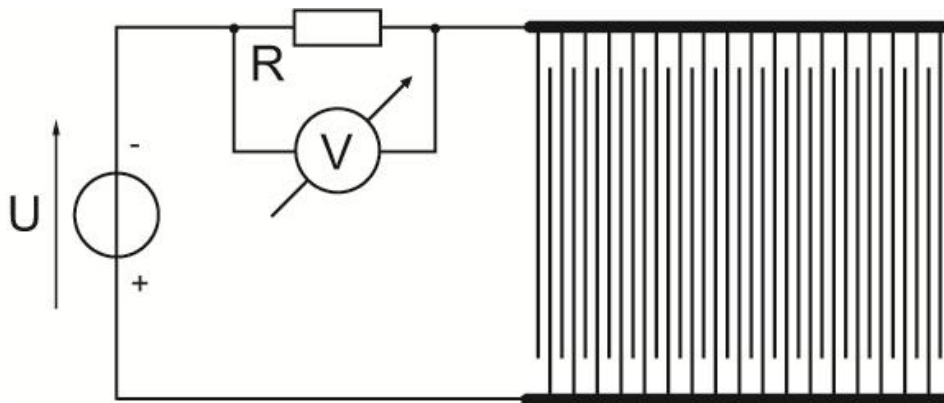
Továbbá az is elképzelhető, hogy a kondenzációs idő összemérhető az őt követő elektrokémiai migráció által előidézett zárlat képződési mechanizmusának idejével (dendritképződési szakasz), vagyis lehetséges, hogy a páralecsapódási folyamat bizonyos esetekben nem elhanyagolható tényező a meghibásodásig eltelt idő egészét tekintve.

Amennyiben bizonyítható, hogy a kondenzációs idő nem elhanyagolható a teljes hibamechanizmusra nézve, akkor a jelenlegi gyorsítási modellek bővítése válik szükségessé. Ezért feladatomban tekintettem annak a megfigyelését is, hogy különböző áramköri hordozókon az összefüggő nedvességréteg kialakulásához szükséges kondenzációs idő és a migrációval eltelt idő milyen arányban oszlik meg a meghibásodási idő egészét tekintve, illetve azt, hogy különböző típusú hordozók mennyire befolyásolják a kondenzációs időt.

7.2.2. Mérési terv, felhasznált anyagok

A vizsgálatok kivitelezéséhez kétféle mikroáramköri hordozót választottam: az FR4 típust és a szintén széles körben alkalmazott Kapton™ poliimidet (PI). Mindkét mérőlemezt 0.2 mm vastagságú alapanyagból alakítottam ki, mert technológiai szempontból célszerűbb volt a PI vastagságához igazítani az FR4 vastagságát és nem fordítva. Az immerziós ezüst (iAg) interdigitális struktúrákat (merőalakzat) az IPC-B-25A típusú szabványos teszt panel ajánlása alapján terveztem: a vezetősávok szélessége 0.4 mm, míg két vezető sáv közötti szigetelő rész távolsága 0.2 mm (lásd 15. ábra). A mérőlemezek gyártása (összesen 32 - 32 db) azonos időben, hagyományos NyHL gyártástechnológiájával valósult meg. A kétféle típus legyártása után 1-1 db interdigitális struktúrát vágtam ki lemezollóval (összesen 16 db pár), majd ezeket szorosan egymás mellé illesztettem. Erre azért volt szükség, hogy mindkét mérőlemezen lejátszódó felületi jelenségeket időben egyszerre lehessen megfigyelni. A valós idejű optikai és az ezzel párhuzamosan követett villamos jelváltozást a 7.1.2-es fejezetben ismertetett *in situ* és *real-time* klíma kamrás megfigyelő rendszerrel végeztem. Tervezésnél és a gyártásnál egyaránt arra törekedtem, hogy a kétféle mérőlemez között csak és kizárólag a hordozó anyagában legyen különbség, tehát az összes többi paraméter (a hordozók és az interdigitális struktúrák geometriai méretei, valamint a fémbevonat anyaga) megegyező volt. A klíma kamrás vizsgálatok során a teszt paraméterek megegyeztek a 7.1.2-ben leírtakkal, vagyis 10 VDC mérőfeszültséget alkalmaztam, 0.1 VDC-s hibahatár mellett a már ismertetett klíma kamrás beállítással: 10 °C / 60 RH%, majd 40 °C / 95 RH% 20-20 perces hőntartási idővel.

A klíma kamrás vizsgálatok mellett, ahol tehát a víz kondenzáció hatását a teljes hibamechanizmusra (párakicsapódás és elektrokémiai migráció) nézve követhetjük, az ún. vízcsepp teszt módszer alkalmazásával is érdemes foglalkozni. Ugyanis a vízcsepp teszt nem veszi figyelembe a párakicsapódási mechanizmust, kizárólag az elektrokémiai viselkedésről ad információt, vagyis ellenőrző mérésenként is szolgálhat a klíma kamrás vizsgálatok során mért elektrokémiai migrációs meghibásodási időket tekintve. A vízcsepp teszt mérési elrendezését a 24. ábra szemlélteti, ami a 7.1-ben ismertetett villamos feszültség követési beállításokkal egyezik meg: $U = 10$ VDC mérőfeszültség, 0.1 VDC hibahatár (első dendrit megjelenéséig eltelt idő), $R = 1$ k Ω -os ellenállás.

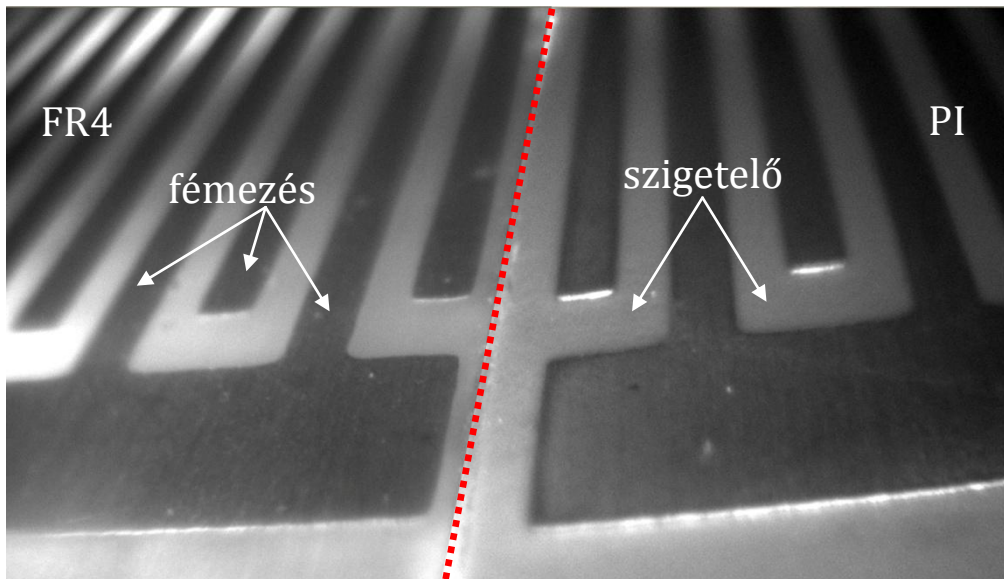


24. ábra. A vízcsepp teszt mérési elrendezése.

A vízcsepp tesztek során a klíma kamrás vizsgálatoknál is használt elektrolitot alkalmaztam: nagy tisztaságú vizet ($0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$) cseppentettem ($15 \mu\text{l}$) egy mikro pipettával az ismertetett FR4 és PI alapú iAg interdigitális struktúrákra, majd típusonként 16 db mérést végeztem. Végül a közepes meghibásodási időket normális eloszlás alapján számítottam mind a klíma kamrás, mind a vízcsepp teszt módszer esetén.

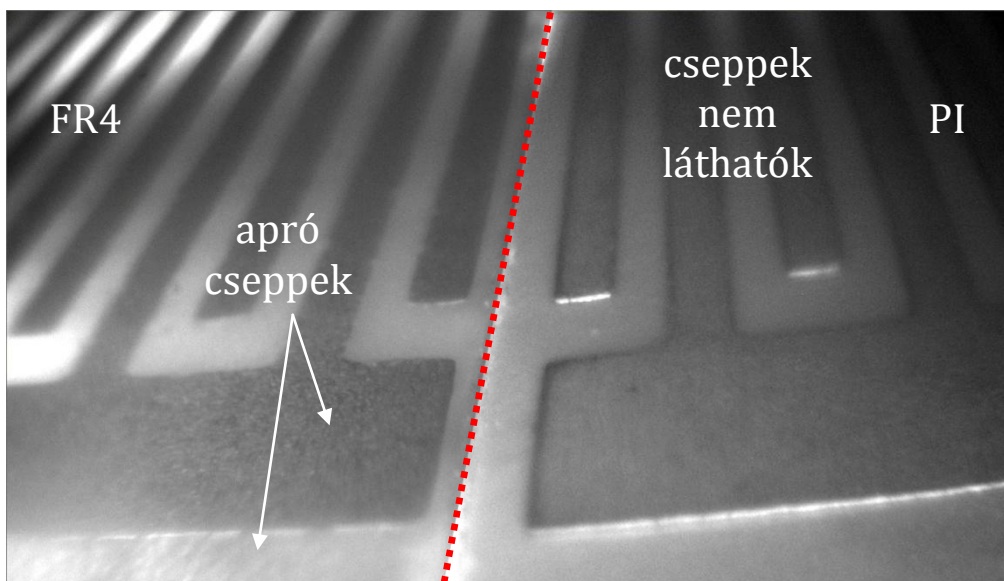
7.2.3. A pára kicsapódás hatása eltérő mikroáramköri hordozók esetén: eredmények, diszkusszió

A klíma kamrában végzett összehasonlító vizsgálatokról készült videó felvételek közül egy tipikus páralecsapódási mechanizmust és dendritképződést mutat be a 25-29 ábrásozogat. A felvételeken közvetlenül egymás mellett láthatók az FR4 (balra) és a PI (jobbra) hordozón kialakított iAg mérőalakzatok. A szorosán egymás mellé helyezett hordozók határát egy szaggatott piros vonallal jelöltem a 25-29 ábrákon. A képeken látható világosabb részek a hordozóra, míg a sötétebb területek a fémezésre vonatkoznak, ugyanis ebben az esetben főleg az alsó megvilágítást alkalmaztam, hiszen ezzel a hordozón lejátszódó folyamatok (pl.: dendritképződés) jobban megfigyelhetők. A 25-ik ábrán a száraz mérőlemezek láthatók $t = 0 \text{ sec}$ időpontban, amely időpont a 20 percg tartó $10 \text{ }^\circ\text{C} / 60 \text{ RH}\%$ fél periódus után közvetlenül következett, vagyis a $40 \text{ }^\circ\text{C} / 95 \text{ RH}\%$ szakasz kezdőpontjában.



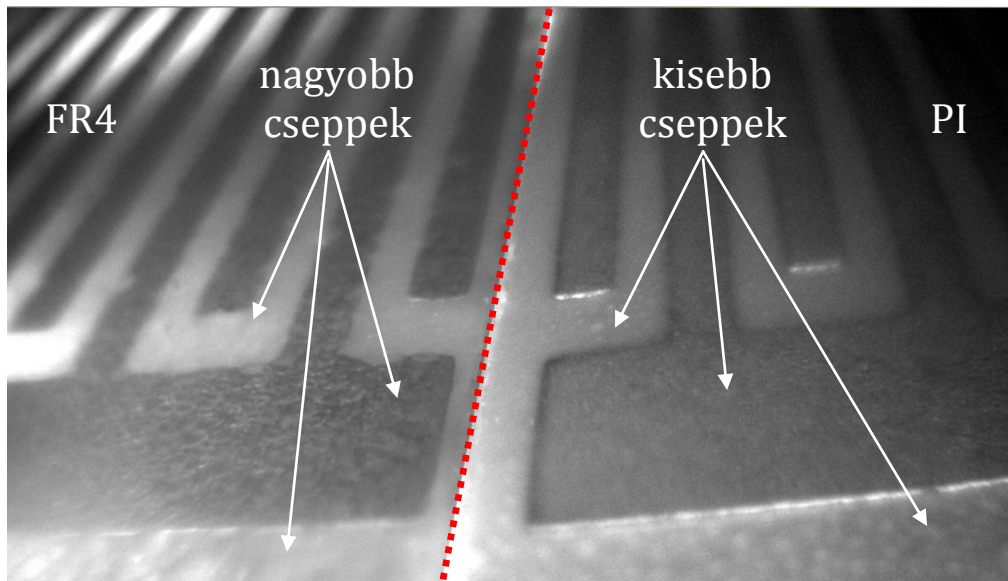
25. ábra. A klíma kamrás teszt kezdete (t = 0 sec).

A 26-ik ábrán már a nukleációt láthatjuk, amikor apró vízcseppek jelennek meg az FR4-es hordozón (a fémzésen is), mialatt a PI hordozón egyelőre még nem látható cseppképződés.



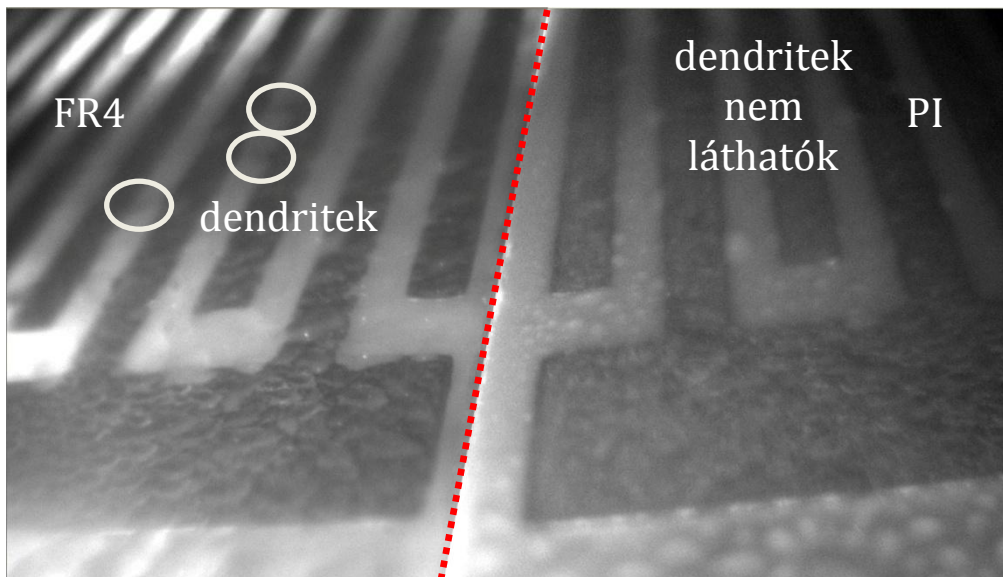
26. ábra. Apró cseppek az FR4 hordozón és fémzésén (t = 5 sec).

Nem sokkal később (t = 10 sec), az apró cseppek megjelenése már a PI mérőlemezen is látható, miközben a nukleáció már előrehaladottabb az FR4-es lemezen, ahol ekkor már relatíve nagyobb cseppeket lehet megfigyelni (lásd 27. ábra).



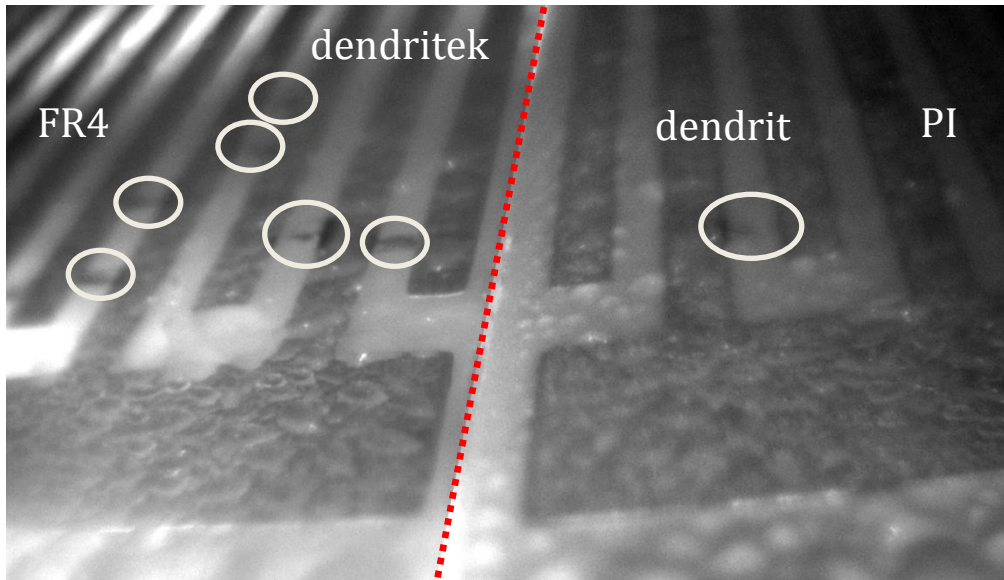
27. ábra. Különböző méretű cseppek az FR4 es PI típusú mérőlemezeken (t = 10 sec).

Az FR4 típusú mérőlemezen formálódott relatíve nagyobb cseppek addig akumulálódnak, hogy végül „víz hidakat” alakítanak ki az iAg fémezések között. Ebben a pillanatban (t = 13 sec) már elkezdődött a dendrit képződési szakasz az FR4 esetén: a 28. ábrán látható, hogy amíg az FR4-es mérőlemezen már megjelentek az első dendritok, addig a PI-es mintán nem látunk dendritre utaló képződményeket (ezt utólag a feszültségmérési eredmények is igazolták, de erről bővebben később).



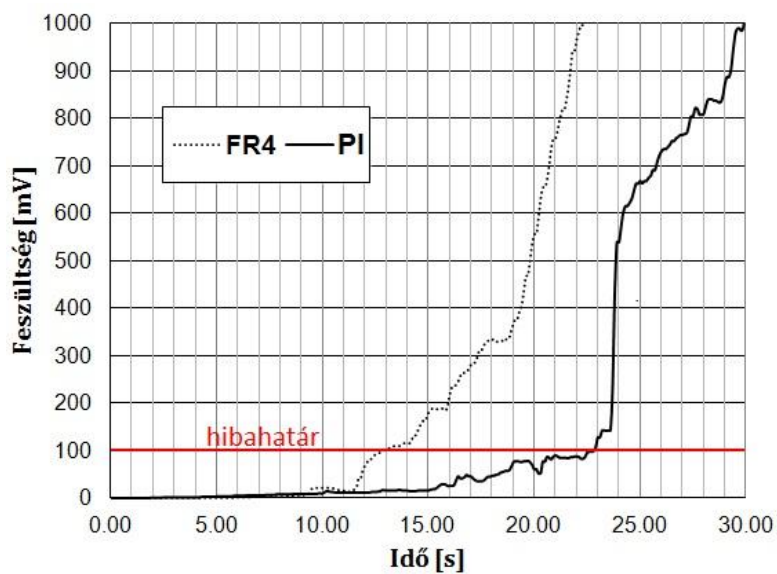
28. ábra. Dendritok kialakulása az FR4-es mérőlemezen kezdődött (t = 13 sec).

Végül, $t = 23$ sec múlva, már a PI mérőlemezen is megjelentek a dendritok, de ezalatt az FR4-es hordozón kialakult dendritok száma már tovább nőtt az ottani csepp méretékkal együtt (lásd 29. ábra).



29. ábra. Dendritok megjelenése mindkét esetben ($t = 23$ sec).

Az optikai eredmények igazolását a 7.1-es fejezetben már ismertetett (18. ábra) feszültségmérő rendszer segítségével valósítottam meg. A 30. ábra mutatja a fenti optikai felvételekkel (25-29. ábra) egy időben készült valós idejű feszültség változásokat.

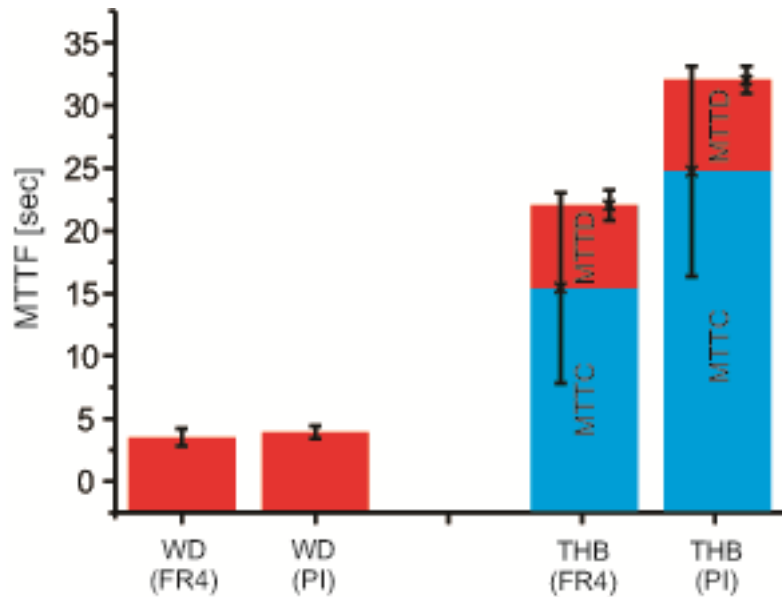


30. ábra. A videó felvétellel párhuzamosan készült feszültség görbék FR4 és PI esetén.

A 30. ábrán jól megfigyelhető, hogy a hibahatárig eltelt idő különbség kb. 10 sec volt a két hordozó között és először az FR4-es merőlemez érte el azt. A hibahatár tehát az első dendrit(ek) megjelenését jelzi. Más szavakkal: a $t = 0$ másodperctől a hibahatár eléréséig eltelt időt nevezem kondenzációs időnek (Mean-Time-To-Condensation: MTTC), míg a hibahatár és a teljes zárlat kialakulása között eltelt időt dendrit vagy zárlat kialakulási időnek (Mean-Time-To-Dendrite: MTTD) neveztem el, amit alapvetően már az elektrokémiai folyamatok szabályoznak. A kérdés az volt, hogy mi alapján határozzam meg a zárlatig eltelt idő (MTTD) végét. Hasonlóan a 0.1 VDC-os hibahatár meghatározásánál, itt is először empirikus úton közelítettem a zárlat kialakulási feltételt. Konkrétan azt figyeltem meg a videó felvételeken, hogy kialakult dendritek "sűrűsége" mikor fedi le a teljes szigetelő felület 50 %-át (ekkor már biztosan beszélhetünk zárlatról). Az 50 %-os lefedettséget egy képfeldolgozó program segítségével határoztam meg minden esetben. Ezek után már hozzá tudtam rendelni egy-egy feszültség értéket az egyes lefedettségi állapotok időértéke alapján. A hozzárendelések után, már definiálni lehetett az egységes hiba értékét, amely tehát a zárlat kialakulási idő (MTTD) végét determinálta.

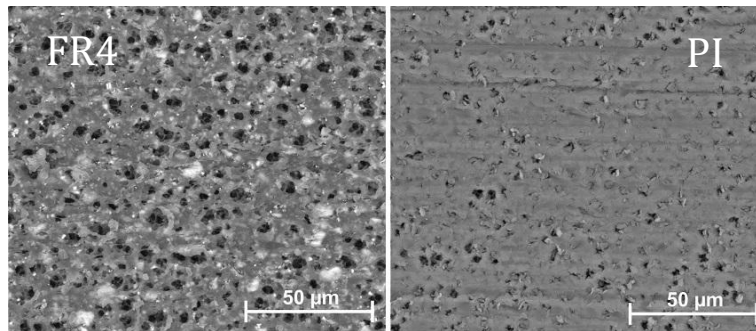
A fentiek alapján végül arra jutottam, hogy az 1 VDC feletti érték tartományt már tekinthetem zárlatosnak. Ez az érték pontosan tízszerese az alsó hibahatárnak és ugyanakkor pontosan 1/10-e a rendszerre kapcsolt merőfeszültségnek, így elméleti és gyakorlati szempontból is elfogadhatónak tartom az 1 VDC-s hiba értéket az MTTD számításhoz. A zárlatképződési idő (MTTD) ismeretében, már nincs akadálya annak, hogy méréseimet, a meghibásodásig eltelt idő teljes tartományát (MTTF) két részre osszam fel: MTTC-re és MTTD-re.

Ha ezek után ismét megfigyeljük a 30. ábrát, akkor láthatjuk, hogy mind az FR4, mind a PI esetén az MTTC és MTTD értékek aránya összemérhető, vagyis a MTTC nem elhanyagolható a MTTF-et tekintve. Ennek igazolására az összes (16 db) video felvételt és a hozzájuk tartozó feszültség görbét számításba vettem; átlagok és szórásaik (1 szigma) alapján. A 31. ábrán látható mind a klíma kamrás (THB), mind a vízcsepp teszt (WD) eredmények összefoglaló diagramjai.



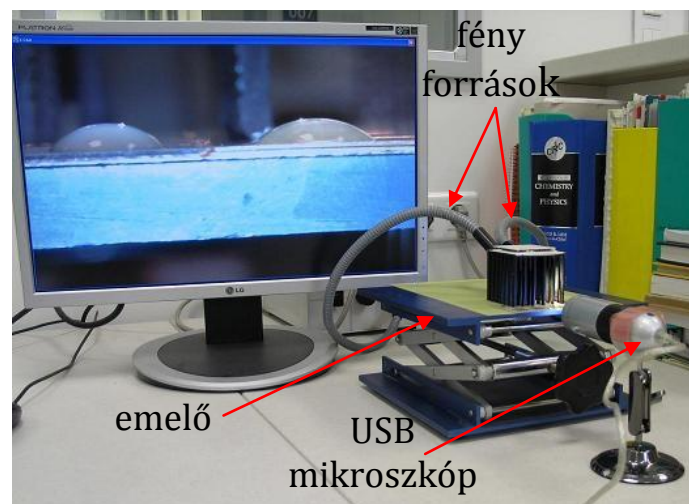
31. ábra. A víz kondenzációs idő és a zárlat kialakulási idő aránya a teljes meghibásodási mechanizmusra nézve, FR4 és PI hordozók esetén.

A 31. ábra alapján kimondható, hogy a kondenzációs idő nem elhanyagolható tényező a teljes migrációs hibamechanizmus tekintetében. Tovább elemezve a 31. ábrát, látható egy MTTC különbség az FR4 és PI mérőlemezek között. A különbség okainak feltárásához itt is számításba kell venni bizonyos termikus tulajdonságokat illetve mivel a hordozók termikus tulajdonságai között nincs nagyságrendbeli különbség (mint pl. az előző fejezetben vizsgált iAg és FR4 között), ezért a felületi érdesség illetve porózusság is lényeges hatással van a kondenzációs intenzitásra (felületi szabad energia), a felületi nedvesítésre (felületi feszültség) és így az MTTC-re is. Vagyis arra, hogy mennyi idő alatt alakulhat ki egy összefüggő nedvesség film a különböző hordozókon. A fentiek alapján először a felületi érdességet és a nedvesítési tulajdonságokat vizsgáltam meg, majd a termikus paramétereket vettem számításba. A felületi érdességet egy Tencor gyártmányú, Alpha Step 500-as típusú profil mérővel számszerűsítettem 10-10 mérés alapján, míg pásztázó elektron mikroszkóppal felülnézeti képeket készítettem mindkét hordozóról (lásd 32. ábra). Azt találtam, hogy az FR4-es hordozó szignifikánsan érdesebb ($2.56 \pm 0.5 \mu\text{m}$) felületű, mint a PI ($1.69 \pm 0.3 \mu\text{m}$). Az érdességből adódó különbségek elsősorban a felület higroszkópos tulajdonságaira hatnak; az érdesebb felület nagyobb effektív felülettel, nagyobb felületi szabad energiával rendelkezik, ami a kondenzáció intenzitását növeli, vagyis az FR4-es hordozón hamarabb alakulhat ki összefüggő nedvesség film, ami alátámasztja a 31. ábrán bemutatott eredményeket.



32. ábra. Felülnézeti SEM kép FR4 és PI hordozókról (a sötétebb részek relatíve mélyebben vannak, mint a világos területek).

Megvizsgáltam az FR4 és PI hordozók nedvesítési tulajdonságait is, ahol az összehasonlítás alapja a különböző nedvesítési szögek mérése volt. A vizsgálatok kivitelezéséhez egy precíziós emelőt, egy USB mikroszkópot és két hajlítható fényforrást alkalmaztam (lásd 33. ábra).



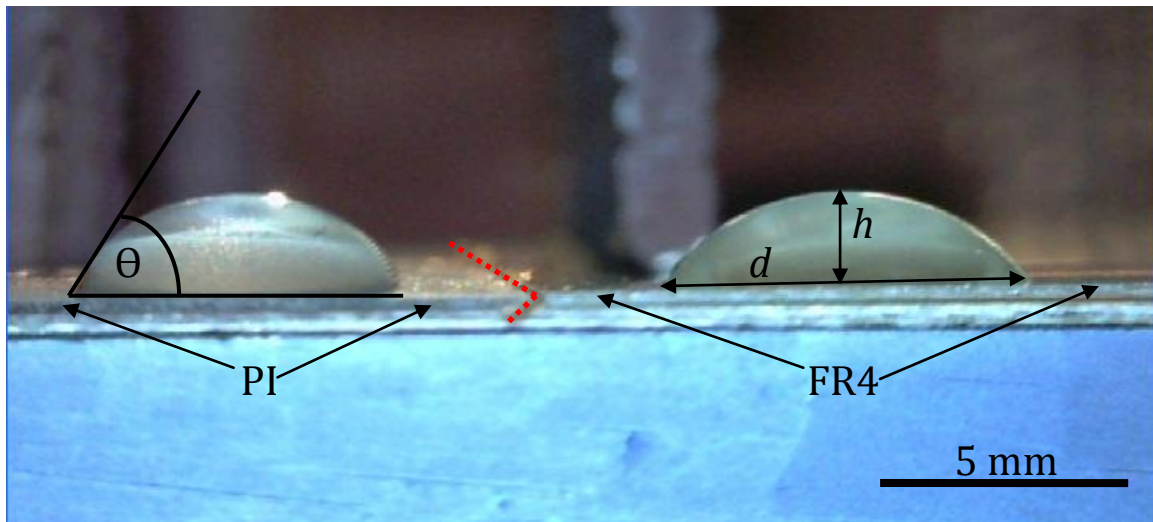
33. ábra. Mérési összeállítás a nedvesítési szögméréshez.

A nedvesítési szöget (θ) a következő összefüggés alapján számítottam [122]:

$$\theta = 2 * \tan^{-1} \left(\frac{2*h}{d} \right) \quad (21)$$

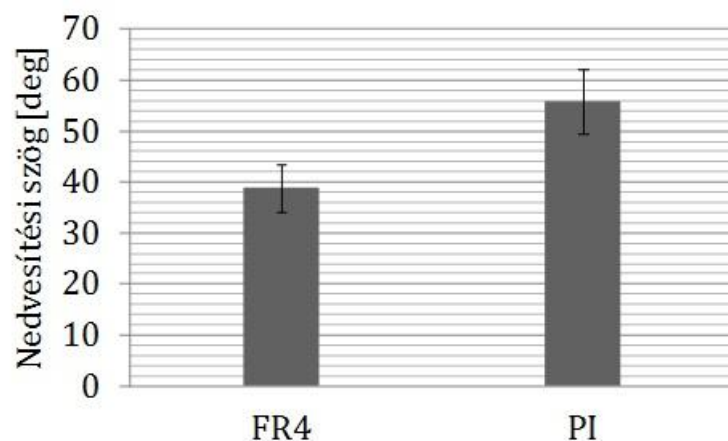
ahol h a csepp magassága és d a csepp átmérője volt.

A 15 μ l-es nagy tisztaságú vízcseppeket (0.055 μ S/cm) egy mikro pipetta segítségével helyeztem fel az FR4 és PI hordozókra a 34. ábra szerinti elrendezésben és típusonként 30-30 db mérést végeztem (statikus cseppek).



34. ábra. Vízcseppek PI és FR4 hordozón nedvesítési szög (θ) méréshez, számításhoz (piros szaggatott vonal: PI és FR4 határa).

A mérési eredmények átlagolása és szórás (1 szigma) számítása után, a 35. ábrán látható oszlop diagramokat kaptam.

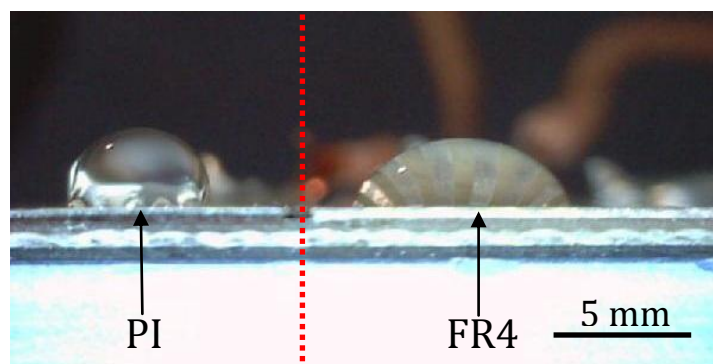


35. ábra. A víz nedvesítése FR4 és PI hordozókon.

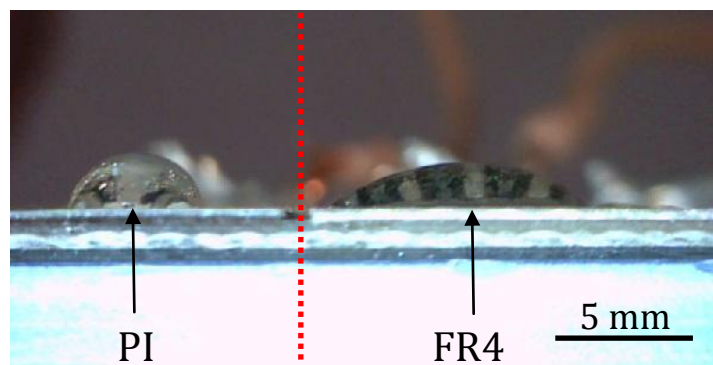
A fenti diagramok alapján kimondható, hogy az FR4-es hordozót szignifikánsan jobban nedvesíti a víz, mint a PI-et, ami szintén alátámasztja a 31. ábrán bemutatott eredményeket; hiszen a jobb nedvesítés, jobb terület, hamarabb eredményezhet összefüggő nedvesség filmet.

Jóllehet az FR4 hordozó higroszkópos és nedvesítési tulajdonságai jobbak, mint a PI-e, de célszerű volt más vizsgálatokat is elvégezni, ugyanis a klíma kamrás tesztek során nem csak "tisztá" hordozók vettek részt a folyamatokban, hanem mérőlemezek, amelyek

fésűs alakzatú fémezésekkel is rendelkeztek. Ezért a THB és WD vizsgálatoknál alkalmazott mérőlemezeken (15. ábra) is végrehajtottam a nedvesítési szögméréseket úgy, hogy egyezően a WD teszttel (THB teszttel is); 10 VDC feszültséget kapcsoltam a struktúrára és közben figyeltem az egyes mérőlemezekon végbemenő cseppforma alakulást (dinamikus cseppek), vagyis a nedvesítési szög változását mértem. A mérések során (20-20 mérés típusonként) két állapotot rögzítettem: a kezdeti állapot (nincs rákapcsolt mérőfeszültség) és egy köztes állapot, ami minden esetben a rákapcsolt mérőfeszültség pillanatától számított 3-ik másodperc volt. A kezdeti és a köztes állapotban lévő cseppek alakulására láthatunk egy-egy példát a 36 és 37. ábrákon.

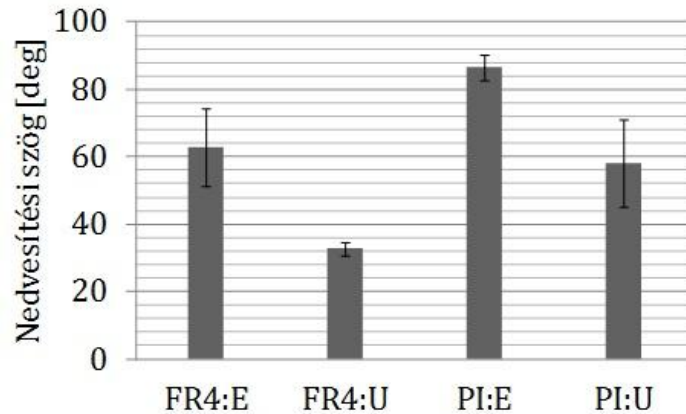


36. ábra. Vízcseppek PI és FR4 hordozókon kialakított iAg fésűs struktúrákon; mérőfeszültség alkalmazása előtt.



37. ábra. Vízcseppek PI és FR4 hordozókon kialakított iAg fésűs struktúrákon; mérőfeszültség alkalmazása után 3 másodperccel.

A 36. és 37. ábrák alapján érzékelhető, hogy a mérőfeszültség hatással van a nedvesítési szögre; csökkenti azt. Ami azt is jelenti, hogy a villamos feszültség kedvez a víz terülésének, így az MTTC-re is csökkentőleg hat. A mérések átlagolt és szórással (1 szigma) is kiértékelt eredménye a 38. ábrán látható.



38. ábra. A víz nedvesítése FR4 és PI hordozókon kialakított iAg fésűs struktúrákon: mérőfeszültség alkalmazása előtt (E) és utána (U) 3 másodperccel.

A 38. ábra alapján szignifikáns nedvesítési különbség mondható ki az FR4 hordozójú iAg és a PI hordozójú iAg mérőlemezek között. Megállapítható, hogy az FR4 típusú mérőlemezt szignifikánsan jobban nedvesíti a víz, mint a PI alapú mérőlemezt függetlenül a mérőfeszültség alkalmazásától. Ugyanakkor érdemes megfigyelni azt is, hogy a mérőfeszültség alkalmazása előtti nedvesítési szögek átlagértéke magasabb, mint a "tisztá" hordozóknál mert nedvesítési értékek. Ez alapvetően a fém (iAg) struktúrák (FR4 és PI-hez viszonyított) rosszabb nedvesítési tulajdonságával indokolható. Összességében elmondható, hogy a nedvesítési vizsgálatok - csatlakozva a felületi érdesség vizsgálatokhoz - alátámasztják a 31. ábrán bemutatott eredményeket, vagyis azt a megállapítást miszerint az FR4-es mérőlemezen rövidebb idő alatt alakulhat ki az összefüggő nedvesség film, mint a PI alapú mérőlemezen. Mint azt már fentebb is említettem az FR4 és PI hordozók esetében inkább a felületi viszonyok (érdesség, nedvesítés) meghatározóak a víz kondenzációs intenzitása és területe tekintetében, de a teljességért a termikus paramétereket is számba kell venni. A termikus paraméterek összehasonlításához az un. termikus diffuzivitást (α) vettem alapul, amit a következő összefüggések írnak le:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha * \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho * C_s} \quad (23)$$

Ahol t az idő [s], T a hőmérséklet [K], λ a hővezetési együttható [W/m*K], ρ az anyag sűrűsége [kg/m³], C_s a fajlagos hőkapacitás [J/kg*K] és α a termikus diffuzivitás [m²/s].

A 7.1.3-as fejezetben már írtam a kondenzációs folyamat exoterm természetéről, illetve arról, hogy a termikus tényezők energetikailag hogyan befolyásolják a kondenzációt. Megállapítottam, hogy főleg a fém (iAg) és szigetelő közötti (FR4) több nagyságrendi hővezetési különbség miatt lehet intenzívebb párakicsapódásra számítani a fém felületén. Mivel az FR4 és PI között már nincs nyilvánvaló különbség a hővezetési együtthatókban, ezért itt számszerűen is figyelembe veszem a fajlagos hőkapacitási értékeket, valamint az anyag sűrűséget, amelyek segítségével már a termikus diffuzivitás származtatható ((23)-as egyenlet). Az egyes termikus paramétereket 2. táblázatba foglaltam össze.

2. Táblázat. FR4 és PI fontos termikus paraméterei párakicsapódási szempontból.

Hordozó	Hővezetési együttható [W/m*K]	Fajlagos hőkapacitás [J/kg*K]	Anyag sűrűség [kg/m ³]	Termikus diffuzivitás [m ² /s]
FR4	0.65*	570	2100	5.43e-7
PI	0.52	1150	1430	3.16e-7

* A laterális és vertikális hővezetési együttható átlagos értéke FR4-re.

A víz kondenzációs folyamat exoterm természetéből következően, a nagyobb termikus diffuzivitású anyag energetikailag jobban kedvez (egységnyi idő alatt nagyobb hőmennyiséget vezet el) a folyamatnak és ezért intenzívebb párakicsapódás várható az FR4 esetén. A teljes fejezet összefoglalására vonatkozóan kimondhatom, hogy több kísérlet is alátámasztotta azt a felvetésemet, miszerint a víz kondenzációs hatása (MTTC) jelentősen befolyásolja a teljes elektrokémiai migrációs hibamechanizmust (MTTF), amit alapvetően a különböző anyagú hordozók esetén, a különböző intenzitású páralecsapódási folyamatok befolyásolnak. Ezért a meglévő gyorsítási modellek kiegészítésre szorulnak:

$$MTTF = MTTC + MTTD, \text{ ahol } MTTD \text{ a dendrites zárlat kialakulásig eltelt idő} \quad (24)$$

Jelen eredményeim egy realiztikusabb migrációs modell megalkotásához járulnak hozzá, amellyel pontosabban becsülhetők a meghibásodási folyamatok. A fejezetben megfogalmazott eredményeket az L2-es folyóiratban és az R4-es konferencián publikáltam. Az eredmények tézisben való összefoglalását lásd: 8.1.2-es fejezetben.

7.3. Az ezüst, réz, ón és az ólom elektrokémiai migrációs összehasonlítása nagy tisztaságú vízben

Mint azt már a 2.1-es fejezetben is említettem, először az ezüst esetében jegyezték fel elektrokémiai migrációs meghibásodást és alkották meg az ún. klasszikus modellt [2]. Az ezüst kiemelkedő migrációs "hajlamosságát", általában a kiemelkedően gyors anódos oldódásával és a fémhidroxidjainak szintén nagyon jó oldhatóságával magyarázzák. Ugyanis a vizes oldatba kerülő fémionok, H_2O vagy OH^- csoportokkal szívesen alkotnak oxidokat vagy hidroxidokat is.

Később kiderült, hogy az ezüsthöz hasonlóan számos különböző a mikroelektronikai összeköttetés rendszerben alkalmazott fém és ötvözet is követi a klasszikus modellt [50]. Ilyen tiszta fém vagy ötvözet pl. a réz, ón vagy a hagyományos ón-ólom (Hot Air Solder Leveling: HASL) forrasztási bevonat, amelyeket a mai napig is alkalmaznak a RoHS [1] hatálya alá nem tartozó területeken: pl. újtechnológia, autóipar egyes ágazatai. Jóllehet a réz, az ón és az ólom is a klasszikus modellt követik, meglehetősen eltérő *standard elektród potenciál*¹-juk (E_0) van és a fémionjaikkal alkotott (főleg) hidroxidok *oldhatósági szorzatai* (K): lásd (26)-os egyenlet) is igen eltérőek. A szakirodalomban a következő elektrokémiai rangsor található az ezüst, a réz, az ólom és az ón kapcsán, ahol az ezüst mutatja a legnagyobb "hajlamosságot" migrációra tiszta víz esetén [4, 65]:



A (25)-ös rangsort elsőként leíró szerzők a meghibásodásig eltelt idők (MTTF = MTTD) és a különböző fémhidroxid oldhatósági szorzatok között erős korrelációt állapítottak meg [65].

¹Annak a galváncellának az elektromotoros ereje, amelynek egyik elektródja a vizsgált fém, a másik a standard hidrogénelektrod. Olyan relatív potenciál-érték, melyet egy önkényesen kiszemelt 0-ponthoz, a standard hidrogénelektrod potenciáljához viszonyítunk. A standard körülményeket 0.1 MPa nyomás, 25 °C hőmérséklet és 1 mol/dm³ oldatkonzentráció jelenti.

Esetünkben a fémhidroxidok oldhatósági szorzata (K) definíció szerint:

$$[Me^{n+}] \times [OH^-]^n = K \quad (26)$$

Vagyis K megadja, hogy adott hőmérsékleten és nyomáson (25 °C és 10⁵ Pa) mekkora lehet a fémionok, és OH⁻ ionok maximális koncentrációja.

Azonban az újabb vegyész szakirodalmat böngészve lényegesen különböző oldhatósági szorzat értékeket lehet találni például az ólom-hidroxid (Pb(OH)₂) kapcsán [123], összehasonlításban a migrációs rangsort közlő publikációban lévő értékkel [65]. Továbbá a (25)-ös rangsort publikáló cikkben [65] nem tiszta ólom volt a WD és THB tesztek tárgya, hanem az ólmot reprezentálandó 60Sn/40Pb összetételű forrasztó ötvözet. Ez utóbbi választást azzal indokolták, hogy az EDS analízis során -amit a Sn60/Pb40 ötvözetből nőtt dendriteken végeztek- kimutatták, hogy az ólom dominál, vagyis az ötvözet ezért jól reprezentálja a tiszta ólom migrációs viselkedését. Itt kell megjegyezni, hogy a tiszta ólomnak valóban nincs nagy jelentősége az elektronikai technológiában, miután önmagában nem alkalmazzák. Azonban ha igaz az a felvetés, miszerint ha az ón-ólom ötvözetből növő dendrit főleg ólomból tevődik össze, -és ezért az jól reprezentálja a tiszta ólom migrációs viselkedését- akkor egy hasonló összetételű ón-ólom ötvözet esetén is - ahol, ha szintén bebizonyosodik, hogy a belőle képződött dendritben az ólom dominál- a (25)-ben leírt migrációs sorrendnek kell érvényben maradni. Miután találtam olyan ón-ólom ötvözetet (Sn63/Pb37), ahol a dendriteket főleg ólom alkotja (SEM-EDS alapján) és mivel a tiszta ólomra vonatkozó reprezentációs gondolatmenet [65] számomra nem volt egyértelmű; elindítottam a (25)-ös rangsorra vonatkozó ellenőrző vizsgálataimat.

A kontrol vizsgálatok előtt el kellett döntenem, hogy 6-ik fejezetben bemutatott migrációs vizsgálati módszerek közül a WD-t vagy a klíma kamrás tesztet válasszam, hiszen ez a kettő olyan, amelynél az "output" egy meghibásodásig eltelt idő dimenzió. A 7.2-es fejezetben részletesen is kifejtettem, hogy a klíma kamrás vizsgálatok során a nedvesség kondenzáció jelentős hatással van a meghibásodásig eltelt időket tekintve ezüst és réz esetén. Jóllehet a WD teszt a kondenzációs hatást figyelmen kívül hagyja, de gyorsabban vezet eredményre, mint a klíma kamrás (pl.: THB) teszt amellet, hogy közvetlenül az egyes fémek, fém rendszerek elektrokémiai migrációs tulajdonságáról ad

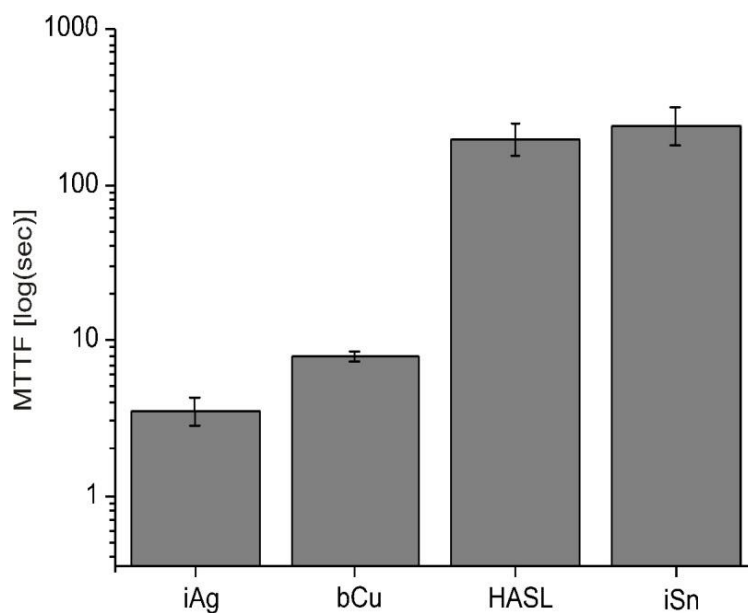
összehasonlításra alapot. Mivel ebben az esetben a kondenzációs hatás vizsgálatánál fontosabb, hogy az egyes fémek illetve ötvözők migrációs tulajdonságáról kapjak információt, ezért a (25)-ben felállított sorrend ellenőrzésére WD tesztet alkalmaztam.

7.3.1. Az Ag, Cu, Pb és Sn migrációs összehasonlításához alkalmazott mérőlemezek és a mérési elrendezés

A WD teszthez használt mérőlemezek geometriai tervezésnél (az összevethetőség érdekében is) az IPC-B-25A típusú szabványos mérőlemezen lévő fésűs struktúrát választottam (15. ábra), ahol a vezetősávok szélessége 0.4 mm, a résszélesség (gap size) 0.2 mm volt. A struktúrák alapfémezése Cu, amit részben meghagytam, részben iAg, iSn valamint HASL (63Sn/37Pb) eutektikus forrasztható bevonattal láttam el. Az interdigitális (fésűs) struktúrákat minden esetben FR4-es hordozón alakítottam ki a hagyományos NyHL technológiája alapján. Ezek után a mérőlemezek felületét gondosan megtisztítottam isopropil alkohollal (IPA), majd háromszor leöblítettem nagy tisztaságú vízzel (0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Később ezt a típusú vizet helyeztem 15 μl -es csepp formájában egy precíziós mikro pipetta segítségével a fésűs struktúrákra miközben ügyeltem arra is, hogy a cseppek minden esetben megegyező számú vezetősávot fedjenek le - javítva ezzel is a reprodukálhatóságot. A vízcsepp teszt mérési elrendezését a 24. ábra szemlélteti, ami a 7.1-es és 7.2-es fejezetekben megismert villamos feszültség követési beállítással egyezik meg: $U = 10 \text{ VDC}$ mérőfeszültség, 0.1 VDC hibahatár, $R = 1 \text{ k}\Omega$ -os ellenállás. Végül a közepes meghibásodási időket normális eloszlás alapján számítottam: típusonként 32 db mérés, majd a szórás értékeket (1 szigma) is ábrázoltam. Az MTTF kalkuláción túlmenően a felületen kialakult dendritek és csapadékok morfológiáját illetve kémiai elemösszetételét SEM és EDS módszerekkel vizsgáltam.

7.3.2. Az Ag, Cu, Pb és Sn migrációs rangsor ellenőrző mérései, diszkusszió

A WD teszt összefoglaló eredményeit a 39. ábra mutatja, ahol látható, hogy a réz és az ólom (HASL) között nemcsak szignifikáns különbség van, hanem sorrendjük is felcserélődik összehasonlítva a (25)-ben közölt sorrenddel.



39. ábra. WD teszt eredmény ezüstre, rézre, ón-ólom bevonatra és tiszta ónra.

Az MTTF idők alapján a következő elektrokémiai migrációs hajlamosságra vonatkozó sorrend adódott (értsd: Ag a leghajlamosabb a migrációra):

$$Ag > Cu > Pb (HASL) > Sn \quad (27)$$

Miután a (25)-ben közölt és az általam mért (27)-es rangsor nem egyezett meg (az ólom és a réz helyet cseréltek), ezért további és mélyebb vizsgálat sorozat indítását tartottam szükségesnek a réz és az ólom (illetve ón-ólom ötvözetek) migrációs tulajdonságai kapcsán.

A [65]-ös publikációban közölt (25)-ös migrációs rangsor felállítása után a szerzők erős korrelációt állapítottak meg az MTTF és K értékek között, míg egy gyenge korrelációt az MTTF és az E_0 között, amelyeket a 3. táblázat foglal össze.

3. Táblázat. Fémionok standard elektród potenciálja és hidroxidjaik oldhatósági szorzata [65].

Ion típus: Me^{n+}	E_0 vs. SHE ^a [V]	$Me(OH)_n$, $-\log(K)$, $[M/L]^{n+1}$
1. Ag^+	0.8	7.7
2. Pb^{2+}	-0.126	14.92
3. Cu^{2+}	0.34	19.63
4. Sn^{2+}	-0.136	25.3

^aStandard Hidrogén Elektród

Azonban az erős korreláció MTTF és K között akkor lehet igaz, ha a maximális fémionkoncentrációt a keletkező hidroxid csoportok befolyásolják elsősorban és nincs jelentős hatása például az anódos oldódásnak, vagyis az elektród felületen lejátszódó transzport folyamatoknak (gátolatlan vagy passzíválódással gátolt anódos oldódás). Ez utóbbi hatásnak elhanyagolása nem feltétlenül helyes, hiszen pl. az elektrokémia korróziós tulajdonságától függően különböző vastagságú passzíváló réteg alakulhat ki az anód felületén: homogén egybefüggő réteggént vagy lokálisan megjelenő aktív-passzív cellák formájában (ún. gátolt anódos oldódás). Továbbá az anódos oldódást a kialakult intermetalikus vegyületek [62] és az ötvözők eutektikus tulajdonsága is befolyásolhatja. A felsorolt tényezők mind jelentős hatással lehetnek az anódos oldódásra, pontosabban az oldatba kerülő maximális fémionkoncentrációra. Nem beszélve arról, hogy az irodalomban fellelhető K és E_0 értékek kizárólag tiszta fémekre vonatkoznak és nem igazán találni ötvözőkre vonatkozó adatokat. Összegezve a fentieket, nem meglepő, hogy tiszta fémek és ötvözetek migrációs összehasonlításakor ellentmondásba ütközünk, hiszen nagyon eltérő migrációs jelenségek játszódhatnak le az ötvözetek és tiszta fémek esetén. Az ellentmondásra vezető lehetséges okok az ón-ólom ötvözetek kapcsán származhatnak pl. az általam használt forrasztási védőbevonat (Sn63Pb37) eutektikus tulajdonságából, ami az anódos oldódásra lehet hatással. Ugyanakkor a másik esetben [65] használt forrasz (Sn60Pb40) folyasztószerrel rendelkezik, ami bizonyítottan módosítja a migrációs tulajdonságot; típustól függően lassíthatja, de gyorsíthatja is a migrációt [37, 74, 113]. Például az új típusú no-clean fluxok vastagréteg áramköri alkalmazásnak kapcsán kimutatták, hogy a fluxban lévő szerves aktivátornak köszönhetően megnőtt az ezüst dendritek kialakulásának valószínűsége [124]. Továbbá, mint azt már a 7.3-as fejezetben is említettem, lényegesen eltérő oldhatósági szorzat értékekkel találkozunk a szakirodalomban. Különösen így van ez az ólom-hidroxid ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) esetén, ahol az újabb irodalmi adatok [123] szerint K értéke: 1.43×10^{-20} , ami számottevően eltér az 3. táblázatban közölt adattól, amit egyébként már több mint 30 éve publikáltak [125]. Az újabb adatokat az általam felállított (27)-es sorrend alapján foglalom össze a 4. táblázatban, kiegészítve a réz egy vegyértékű ionjára (Cu^+) vonatkozó adattal, mivel potenciálisan az is részt vehet az elektrokémiai folyamatokban, nemcsak a Cu^{2+} ion.

4. Táblázat. Az új migrációs sorrend alapján felállított és bővített E_0 és K értékek.

Ion típus: Me^{n+}	E_0 vs. SHE ^a [V]	$Me(OH)_n$, $-\log(K)$, $[M/L]^{n+1}$
1. Ag^+	0.8	8
2. Cu^{1+}	0.522	15
3. Cu^{2+}	0.34	20
4. Pb^{2+}	-0.126	20
5. Sn^{2+}	-0.136	27

A 4. táblázat adatai azt mutatják, hogy nincs szignifikáns különbség a $Cu(OH)_2$ és a $Pb(OH)_2$ oldhatósági szorzata között. Ez szintén ellentmond a [65]-ben közölt migrációs sorrend (25) elméleti megfontolásának, miszerint a K erősebb korrelációt mutat az MTTF-el, mint az E_0 . Mivel a réz 1 illetve 2 vegyértékkal is szerepelhet a reakciókban és az új sorrend kialakulásában a réz is lényeges szerepet játszhat (lásd 4. táblázat), ezért a diszkussziót a réz mélyebb vizsgálatával folytatom.

A szakterületen elfogadott réz migrációs modell a réz oldódását lépcsős mechanizmussal írja le az anód oldali réz ionok Cu^{n+} ($n = 1, 2$) keletkezésére vonatkozóan [44]:



A réz ionok keletkezése után, OH^- csoportokkal különböző rézhidroxid komplexeket ($Cu(OH)_n$) alkothatnak. Azonban az így keletkező $Cu(OH)_n$ komplex nem hoz létre stabil kötést és ezért általában Cu_nO -ra és H_2O -ra bomlik. E közben folyamatosan tart a réz ionok keletkezése az anódos oldódás révén és ez által az elektrolit réz ion koncentrációja is folyamatosan növekszik, aminek következményeként lesznek olyan réz ionok, amelyek átjutnak a katód oldalra, ahol fémesen kiválnak:



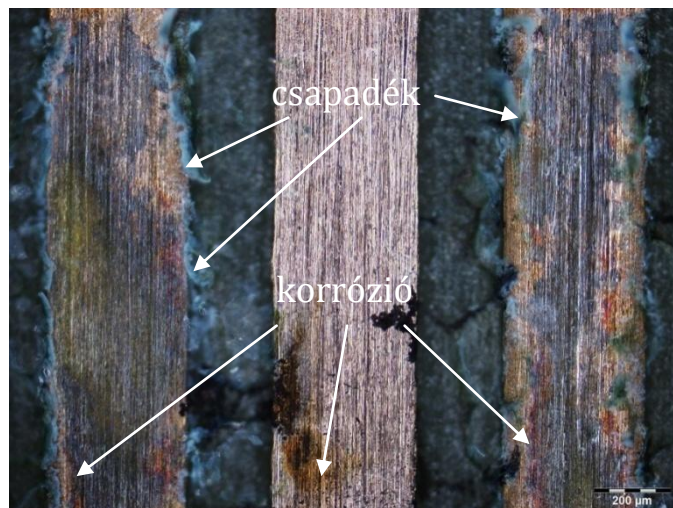
Mint azt említettem a réz ionok kétféle vegyértékkal (Cu^{1+} és/vagy Cu^{2+}) is szerepelhetnek az elektrokémiai reakciókban, ugyanakkor a szakirodalomban többnyire csak a Cu^{2+} ion keletkezését feltételezik a migrációs meghibásodásoknál, minden indoklást mellőzve. A két féle ion (Cu^{1+}/Cu^{2+}) tekintetében az nyilvánvaló megállapítás, hogy a Cu^{1+} ion keletkezéséhez kisebb aktivációs energia szükséges, mint a Cu^{2+} esetén, de vajon az oldódási "hajlamosságot" hogyan befolyásolhatja a réz felületén meglévő

oxid-réteg vastagsága az aktivációs energia mellett, amely oxid réteg hatással lehet a fémionok keletkezésére; pl. az anódos oldódás sebességét módosíthatja. Feltehetően a rézzel kapcsolatos migrációs vizsgálatokat általában valamilyen oxidos mintákon végezték (legalább is oxidmentesítésről nem számoltak be), és nem vizsgálták a fém-tiszta réz felületén lejátszódó migrációs folyamatokat. Ez utóbbinak az a gyakorlati jelentősége, hogy például a NyHL-ek technológiájában, mielőtt a réz réteget valamilyen védőréteggel látják el (pl.: iSn-el), előtte fém-tiszta állapotba hozzák savas tisztítással és mikromaratással a jobb adhézió, tapadás érdekében. Vagyis elképzelhető olyan eset is, ahol nem az erősen oxidálódott réz felület lép reakcióba, hanem pl. a vékony (~ 10 µm) iSn oldódása után közvetlenül a tiszta réz lép elektrokémiai reakcióba és okozhat migrációs meghibásodást, hiszen a 39. ábrán láthattuk, hogy a réz akár 10-szer gyorsabban is képes meghibásodást okozni, mint az iSn. De van még életszerűbb példa is: a fém-tiszta réz felületre manapság gyakran hordanak fel víz bázisú szerves védőbevonatot (OSP: Organic Solderability Preservative), amivel egy költséghatékony (és ezért az iparban is elterjedten alkalmazott) forrasztható bevonatot nyernek, vagyis a tiszta rézfelület az OSP-ben, mint mikroáramköri forrasztási felületben kvázi közvetlenül jelen van és ezért itt még nagyobb valószínűséggel bekövetkezhet a fém-tiszta réz elektrokémiai migrációja.

Összegezve; a fentiek miatt fontosnak találtam megvizsgálni, hogy – a felület oxidációs állapotától függően - a réz ionok milyen oxidációs állapotban vesznek részt a migrációban, hiszen a különböző vegyértékű rézionok lényegesen eltérő fémhidroxid oldhatósággal és elektród potenciállal rendelkeznek (lásd 4. táblázat), ami hatással lehet a meghibásodási időre is. Annak tisztázására, hogy melyik réz ion dominál a különböző réz-oxid vastagsággal rendelkező vezető rétegek migrációs folyamataiban, kétféle mérőlemez típust hoztam létre: kvázi “oxid-mentes” réz felület (kémiai tisztítással, mikromaratással) illetve oxidált réz felület (barnítással erősen oxidált felület), ahol mindkét eljárást széles körben alkalmazzák a NyHL-ek technológiájában. Természetesen az oxid-mentes esetben a kémiai tisztítást követően azonnal elvégeztem a WD tesztek. A mérőlemezeket - WD tesztek után - SEM és EDS módszerekkel vizsgáltam meg. A 40. ábrán látható egy kvázi “oxid-mentes” réz mérőlemez WD teszt után, míg a 41. ábrán egy erősen oxidált réz mérőlemez optikai mikroszkópos képe látható szintén WD teszt után.



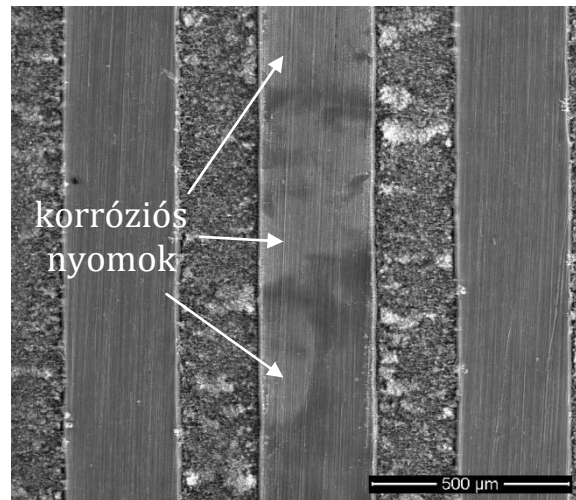
40. ábra. Kémiailag tisztított réz mérőlemez WD teszt után; optikai mikroszkópos felvételen korróziós nyomok láthatók.



41. ábra. Oxidált réz mérőlemez WD teszt után; optikai mikroszkópos felvételen korróziós és kék színű csapadék látható.

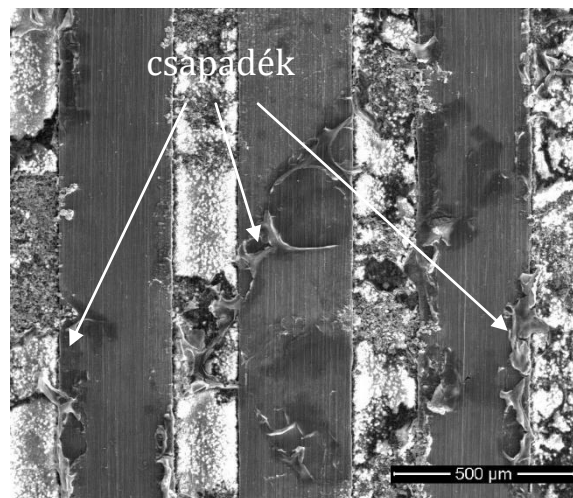
A fentiek (40. és 41. ábra) alapján elmondható, hogy mindkét esetben jól kivehető korróziós nyomokat lehet látni, ám az erősen oxidált minta esetén kék színű csapadék is keletkezett, amit elsősorban a vezetópályák mentén, de helyenként a szigetelő felületen is észre lehet venni (lásd 41. ábra). A szakirodalom alapján a kékes színű csapadékok nagy valószínűséggel $\text{Cu}(\text{OH})_2$ jelenlétére utalnak [126]. Ezért feltételezhető az, hogy főleg Cu^{2+} ionok játszottak szerepet az erősen oxidált réz típusú mérőlemezen a WD teszt során. Ennek igazolására első körben SEM és EDS módszereket alkalmaztam, ami egyszerűbb és költséghatékonyabb megoldásként kínálkozott, mint pl. egy XPS vizsgálat, ahol közvetlenül nyerhetünk információt a kötésállapotról vonatkozóan. A 42. ábrán egy

SEM felvétel látható az oxid-mentes esetről WD teszt után, ahol a “foltos” részeken a Cu_nO típusú korrodálódott réz felület feltételezhető az EDS alapján.



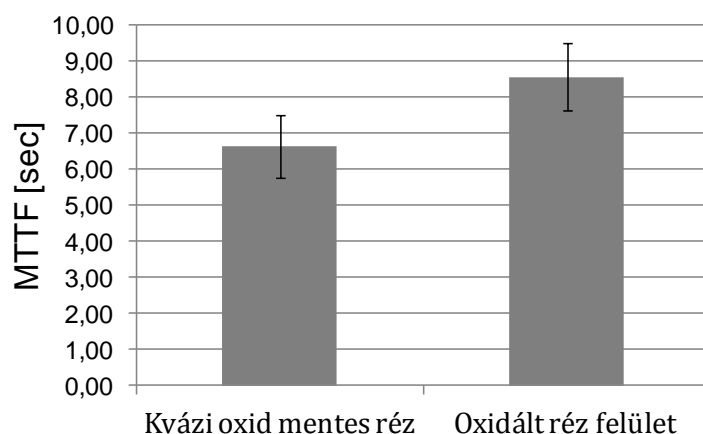
42. ábra. SEM felvétel a kémiai tisztítással kezelt rézről WD teszt után: korróziós nyomok.

A 43. ábrán szintén egy SEM felvétel látható, de immár az erősen oxidált mérőlemezről WD teszt utáni állapotában.



43. ábra. SEM felvétel az erősen oxidált rézről WD teszt után: a korróziós nyomok és csapadék.

A 43. ábra alapján elmondható, hogy itt is valamilyen korróziós (Cu_nO oxid) réteg alakult ki a vezetőn, de valószínűleg főleg csapadék látható a réz vezető szélekre rárakódva, illetve helyenként még a hordozó (FR4) felületen is. Itt most a hordozón (FR4) kialakult csapadékokra koncentráltam, hiszen ott kevésbé valószínű a Cu_nO oxid jelenléte, ami természetesen a réz vezető felületén alakul ki. A 44. ábrán (ami a 43. ábra alapján készült) egy EDS térkép látható, ahol a hordozón kialakult csapadékok

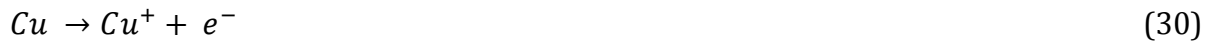


45. ábra. A rézen kialakult oxid réteg hatása a migrációs meghibásodásra.

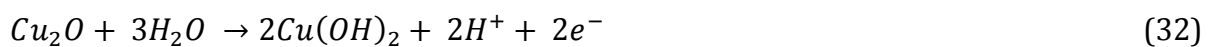
A 45. ábra alapján az látszik, hogy az oxidált felületű réznél nagyobb MTTF adódott, ami egy részről az oxid réteg anódos oldódására gyakorolt gátló hatásnak, másrésztől a keletkező $\text{Cu}(\text{OH})_2$ csapadék relatív rossz oldhatóságának (összehasonlítva a CuOH -val) tudható be (lásd 4. táblázat). Itt kell megemlíteni azt is, hogy a 4. táblázat alapján az MTTF és E_0 között is erős korreláció adódna, ami szintén erősíti jelen eredményeimet, de a korreláció felállítása nem lenne teljesen indokolt részemről, mert itt csak WD tesztekot végeztem, míg a [65]-ben több ezer órás THB vizsgálatot is végeztek, ezért jelen disszertációban inkább az ellenmondásos eredmények okainak feltárására koncentráltam. A lehetséges okokat egy részről az ólom illetve ón-ólom ötvözetek között fennálló elektrokémiai migrációs tulajdonságok különbségére vezettem vissza, ahol az ellentmondó eredményekhez vezető fő okot abban látom, hogy csak azért mert egy ötvözetben valamelyik ötvöző elem dominál a migráció következtében formálódó dendritek kémiai elem összetételében, nem következik az, hogy az adott ötvöző jól reprezentálja a dendritben domináló elemi fém migrációs viselkedését. Ráadásul a [65]-ben alkalmazott forrasz fluxot is tartalmazott, aminek a migrációra gyakorolt jelentős hatása jól ismert [37, 74, 113, 124]. A másik –ellentmondásra vezető- ok feltárásához az elemi réz migrációját vizsgáltam tiszta vízben a felületi oxid réteg jelenléte/nem jelenléte alapján. Bemutattam, hogy az eltérő oxid réteg (van vagy kvázi nincs) esetén, eltérő arányban keletkezhettek különböző a réz ion típusok (kvázi oxid mentesnél: inkább Cu^{1+} , míg az erősen oxidált esetben: főleg Cu^{2+} ionok dominálnak), ami viszont több nagyságrendű fémhidroxid oldhatóság különbséget is eredményez (4. táblázat), befolyásolva az elektrokémiai migrációs folyamatokat, konkrétan a meghibásodásig

eltelt időt (lásd 45. ábra). Összegezve a réz migrációs viselkedését elmondható, hogy a réz vezető felületi oxid állapotától (kvázi oxid-mentes vagy erősen oxidált) függően, különböző elektrokémiai folyamatok játszódhatnak le, az alábbiak szerint.

Először nézzük a kvázi oxid-mentes esetet, ahol főleg a Cu^{1+} ionképződés dominál:



A $\text{Cu}(\text{OH})_2$ főleg az oxidált réz esetén alakult ki a következők szerint [127]:



Jelen eredményeim a mikroelektronikai gyártók számára könnyítik meg az anyagválasztási döntést migrációs szempontból (lásd migrációs sorrend). A 7.3-as fejezetben közölt eredményeket az L3-as folyóiratban és az R2-es, valamint R5-ös nemzetközi konferenciákon publikáltam. Az eredmények tézisben való összefoglalását lásd: 8.1.3-as fejezetben.

7.4. Alacsony ezüst tartalmú, mikro-ötvözött forraszk migrációs vizsgálata

A mikroelektronikai áramkörök meghibásodási okait számos esetben a különböző összetételű forrasztott kötések minőségi illetve megbízhatósági kérdéseire vezethetjük vissza. A problémakört tovább fokozza az újfajta ólommentes típusok folyamatos és széles körű megjelenése is. Mint arra már a bevezetőben is utaltam, a forrasztóötvözetek új típusai Európában az RoHS [1] direktíva miatt jelentek meg. Ennek lényege, hogy a hagyományos ólomtartalmú forraszkokat ólommentes forraszkokkal helyettesítik. Ezért dolgoztak ki különböző kvázi eutektikus Sn-Ag, Sn-Cu és Sn-Zn binér ötvözeteket. Később ternér (Sn-Ag-Cu, Sn-Zn-Ag, Sn-Zn-In, stb.) és még több komponensből álló ötvözeteket is kifejlesztettek (Sn-Zn-Ag-Al, Sn-Ag-Bi-Cu, Sn-In-Ag-Sb), mint lehetséges helyettesítőket [128-133].

Mivel az újszerű forraszk ötvözeteknek nem teljesen ismert az elektrokémiai migrációs tulajdonsága, ezért számos publikációval találkozhatunk, amelyek kifejezetten az ilyen jellegű viselkedés kutatására irányulnak. Takemoto és munkatársai például arról számoltak be, hogy az ólommentes ötvözetek jobban ellenállnak a migrációs meghibásodásnak, mint az Sn60-Pb40 ötvözet, sőt a tiszta indium, az In52-Sn48 és az In50-Pb50 ötvözetek immunitást mutattak nagy tisztaságú vízben a migrációval szemben [54]. Yu és munkatársai is leírták, hogy az Sn63-Pb37 és a Sn62-Pb36-Ag2 ólomtartalmú forraszkban az ólom dominál a migráció során, de publikálták azt is, hogy az Sn-Ag és Sn-Ag-Cu ötvözetekben főleg az ón vesz részt a migrációban nagy tisztaságú víz esetén [4, 62]. Mások arról számoltak be, hogy a jelenleg elterjedten alkalmazott Sn96.5-Ag3-Cu0.5 (SAC305) típusú ólommentes forraszk ötvözet jobban ellenáll a migrációnak 0.001 % NaCl oldatban, mint 0.001 % Na₂SO₄ oldatban, amit a relatív vastagabb SnO₂ passziváló réteg kialakulásával indokoltak NaCl esetén. Megállapították azt is, hogy szobahőmérsékleten az ón az egyedüli fém az összetevők közül, ami szerepet játszott a migrációban [134]. Megint mások a SAC305-ös forraszk ötvözet kapcsán (ellentétben a [134]-el) éppen azt figyelték meg, hogy az ón, a réz és az ezüst is részt vettek a migrációs folyamatokban egy THB vizsgálat (65°C /88%RH) során [56].

Napjainkban egyre elterjedtebben alkalmazzák az ólommentes, alacsony ezüst tartalmú, ún. mikro-ötvözött pasztákat, mint költséghatékony megoldást a széles körben alkalmazott Sn-Ag-Cu ötvözetekkel szemben. Ezeknél a típusoknál tehát az ezüst összetevő arányát csökkentik és helyette különböző nem nemesfémeket adagolnak a pasztába, úgymint Sb, Bi, Ni, Co, a teljesség igénye nélkül, de a mikro-ötvözők típusát és arányát, általában nem közlik a gyártók.

Jó néhány olyan publikáció olvasható, ami az alacsony ezüst tartalmú forraszk különböző megbízhatósági tulajdonságait mutatja be. Ilyenek például az egyes forraszthatósági kérdések; a forrasztott kötések nyíró-erő vizsgálata [135], forrasznedvesítési vizsgálat [136], de találkozhatunk elektromigrációs vizsgálattal is [137], ami nem összekeverendő az elektrokémiai migrációval (lásd 1-es fejezet). Tehát az alacsony ezüst tartalmú forraszk elektrokémiai migrációs vizsgálataival nem találkoztam a szakirodalomban. Ezért itt az alacsony ezüst tartalmú forraszk elektrokémiai migrációs tulajdonságait vizsgálom meg, elsősorban WD teszttel NaCl oldatban, amivel tulajdonképpen a legelterjedtebb szennyező típus (klorid) hatását szimulálom. Az alacsony ezüst tartalmú forraszk mellett az elterjedten alkalmazott Sn-Ag-Cu típusú és két hagyományos ólmos forraszon is elvégeztem a WD tesztet.

7.4.1. Mérési összeállítás az alacsony ezüst tartalmú forraszk vizsgálatához

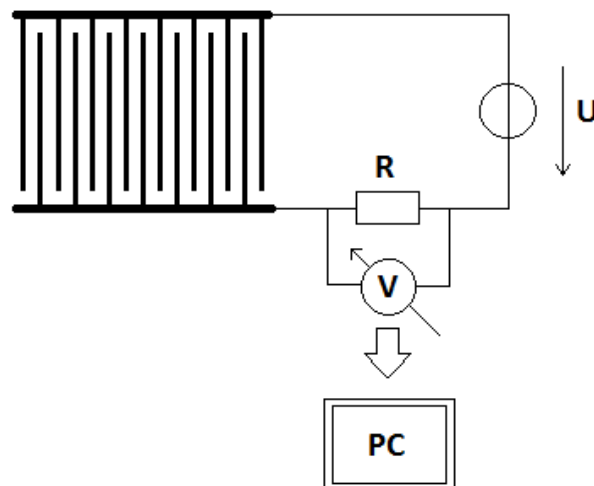
A WD tesztekhez tervezett mérőlemezek elkészítésekor egy ipari alkalmazáshoz is igazodtam, ezért itt az IPC-B-24 szabványos teszt lemez alapján fésűs struktúrát hoztam létre, ahol a vezető vonalak csikszélessége 0.4 mm, két szomszédos vezető vonal közötti távolság (gap size) 0.5 mm volt, mindez FR4-es hordozón kialakítva. A fésűs struktúrák kialakítása a hagyományos NyHL-ek technológia alapján valósult meg, ahol a réz vezetőre immerziós ón (iSn) forrasztható védőbevonat került. Ezek után az elektronikai iparban széles körben alkalmazott stencil (150 µm vastag, rozsdamentes acél) nyomtatással nyomtattam fel az iSn rétegre a következő forrasz pasztákat:

- Sn98.9Ag0.3Cu0.7 (SAC0307): mikro-ötvözött típus,
- Sn98.4Ag0.8Cu0.7 (SAC0807): mikro-ötvözött típus,
- Sn96.5Ag3Cu0.5 (SAC305),
- Sn95.5Ag4Cu0.5 (SAC405),
- Sn63Pb37,
- Sn62Pb36Ag2.

A nyomtatás után a következő ólommentes és ólmos újraömlésztés (reflow) hőprofilokat alkalmaztam (a gyártói ajánlásnak megfelelően) a kötések kialakításához:

- ólommentes pasztához: [I: 190 °C, II: 210 °C (90 s), III: 240 °C (30 s)]
- ólomtartalmú pasztához: [I: 150 °C, II: 170 °C (90 s), III: 210 °C (30 s)]

Annak érdekében, hogy a folyasztószer (flux) hatását kiküszöböljem [37, 74, 113, 124], az összes forraszpaszta típusnál azonos fluxot használtam. A WD teszt mérési elrendezését a 46. ábra szemlélteti, ami tulajdonképpen annyiban tér el az eddigiektől (lásd 24. ábra), hogy itt egy valós idejű mérést valósítottam meg, mert a 0.1 VDC hibahatártól el kellett térni a forraszok esetén. A hiba feltétel ebben az esetben az első feszültség ugrás (first drop) volt, ami valós idejű méréssel jobban nyomon követhető. A 10 VDC mérőfeszültség és az $R = 1\text{ k}\Omega$ ellenállás értékek változatlanul maradtak. Az elektrolit 15 μl -es 1mMol-os NaCl csepp volt, amire azért esett a választás, mert a NaCl sóoldat, pontosabban a kloridos szennyeződés számos forrásból származhat, és igen gyakori az előfordulása (lásd 2.4-es fejezet). Ez által jobban modellezi a valós körülményeket, mint a desztillált vagy ioncserélt víz.



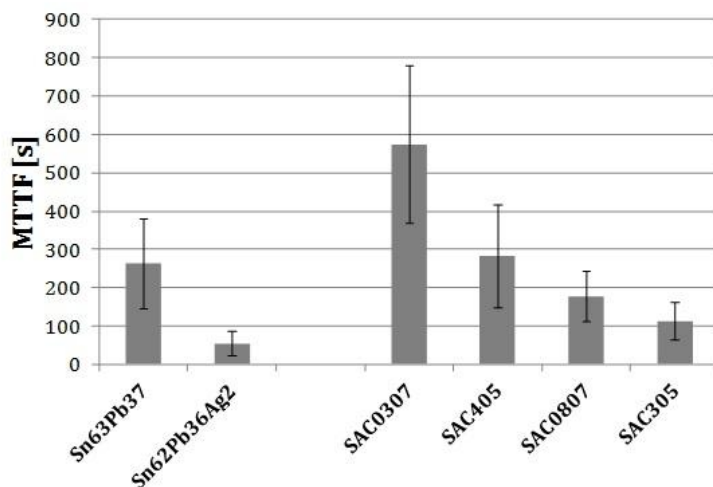
46. ábra. A WD mérőrendszer sematikus elrendezése.

Összesen 32 db mérést végeztem mérőlemez típusonként, ügyelve a cseppek egyenletes terülésére illetve a vezető vonalak csepp általi fedettségére, amivel a WD teszt reprodukálhatóságát igyekeztem kézben tartani. A mérések után átlag értéket számítottam (itt $\text{MTTF} = \text{MTTD}$) normális eloszlást feltételezve, majd hibasávnak az 1

szigma szórást vettem alapul. A WD tesztek alatt formálódott dendriteket elsőként SEM és EDS módszerekkel vizsgáltam, hogy információt kapjak azok szerkezetéről és kémiai elemösszetételéről. A WD tesztek során - az elektrokémiai folyamatoknak köszönhetően - az anód oldalon korrodálódott felületek oxid rétegét XPS vizsgálat alá vontam annak érdekében, hogy az anód oldali oxid rétegről bővebb információt kapjak, ugyanis az anódos oldódást, illetve ezáltal a meghibásodásig eltelt időt (MTTF), jelentősen befolyásolhatja az oxid réteg jellege, amit alapvetően az elektrokémiai korrózió alatt fellépő anódos oxidáció idéz elő. Az XPS elemzés alkalmazásakor, a mélységi profilozás során Ar^+ ionnyalábot alkalmaztam 1 keV energiával és 78° -os beesési szöggel. Minden mintát forgattam a porlasztás során. Az Ar nyomás értéke 2.2×10^{-7} torr volt. A forgatás és a mintafelületet minél laposabb szögben lövő ionnyalábbal való bombázásának célja, hogy az ionporlasztás során a minta morfológiai tulajdonságai javuljanak (egyenletesebb felület), vagy legalábbis a durvaság mértéke ne romoljon.

7.4.2. Alacsony ezüst tartalmú forraszok migrációs viselkedése

A WD teszt eredmények a 6 db különböző forrasz ötvözet esetén, a 47. ábrán láthatók.

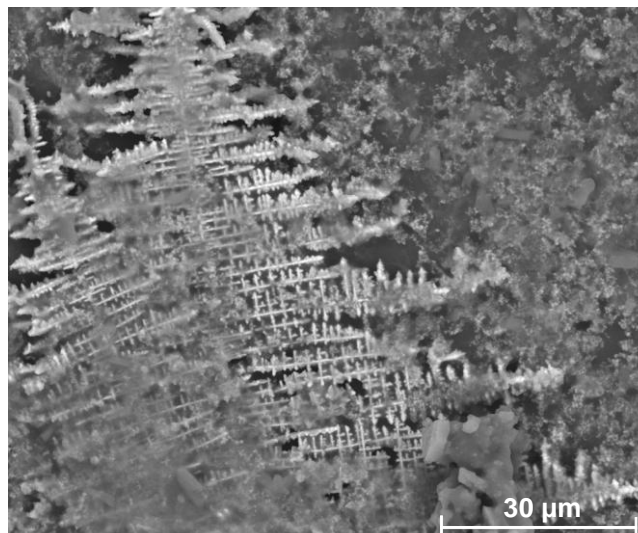


47. ábra. A meghibásodásig eltelt idők különböző forraszok esetén 1mM-os NaCl oldatban.

Annak ellenére megfigyelhető egy bizonyos tendencia a 47. ábrán, hogy helyenként viszonylag nagy szórás értékek adódtak. Ez a tendencia, vagy inkább „migrációs hajlamossági sorrend” felállítható a következő szerint (SAC0307 a legmegbízhatóbb):

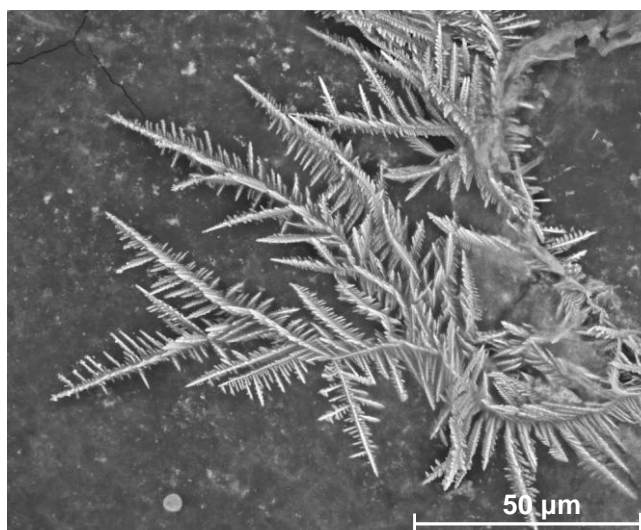
$$SAC305 \geq SAC0807 \geq SAC405 \geq SAC0307 \quad (34)$$

A szakirodalmi adatok alapján az ólom tartalmú forraszok általában nagyobb migrációs hajlamosságot (kisebb MTTF-et) mutatnak, mint az ólommentes forrasz ötvözetek [4, 54, 62]. Ellenben érdemes megfigyelni azt is a 47. ábrán, hogy az ólommentes SAC305 és a SAC0807 alacsony ezüst tartalmú mikro-ötvözött forrasz hasonló, vagy nagyobb migrációs hajlamosságot mutat, mint a hagyományos Sn63Pb37 forrasz. Az is figyelemre méltó eredmény, hogy szignifikáns különbség mutatkozott a két (SAC0307 vs. SAC0807) alacsony ezüst tartalmú mikro-ötvözött forraszok migrációs hajlamossága (MTTF) között (lásd 47. ábra), jóllehet a két fajta alacsony ezüst tartalmú forrasz összetétele között nincs nagy különbség. Azért, hogy felfedjem a SAC0307 és a SAC0807 közötti migrációs különbség fő okát/okait, először a dendritek struktúráját, majd azok elemi összetételét vizsgáltam meg SEM (FEI Inspect, S50) és EDS (Bruker Quantax) módszerekkel. Egy-egy dendrites szerkezet tipikus mikrostruktúrája figyelhető meg a SAC0807-es és a SAC0307-es forraszok esetén a 48 és 49. ábrákon.



48. ábra. SEM felvétel, ahol a SAC0807-es forraszból nőtt dendritet némi csapadék is borítja.

A 48. ábrán látható SAC0807-ből nőtt dendrit egy részét csapadék borítja, ennek ellenére azért kivehető, hogy a mikrostruktúrája főleg derékszögű kiágazódásokból áll, míg a SAC0307-es forraszból keletkezett dendrit struktúráját inkább egy fenyőtű-szerű, páfrányszerű képződményhez hasonlítanám (lásd 49. ábra).



49. ábra. SEM felvétel egy SAC0307-es forraszból nőtt dendritről.

Az EDS analízis alapján a dendritek kémiai elemösszetételében az ón dominál (lásd 5. táblázat), a szén és oxigén összetevők főleg az FR4-es hordozóról származhatnak, de oxigén esetében nem kizárt, hogy a dendritek felületi oxidrétegét is belemértem. Annak ellenére, hogy a SAC0307 és a SAC0807-as forraszból formálódott dendritek mikrostrukturális felépítésében nyilvánvaló különbséget fedeztem fel, a kémiai elemösszetétel analízis (EDS) alapján jelentős különbség nem volt kimutatható.

5. Táblázat. SAC0807 és SAC0307- ből nőtt dendritek EDS eredménye.

	tömeg %	atom %
SAC0807		
Ón	43.68	7.59
Szén	46.87	80.49
Oxigén	8.94	11.53
Nátrium	0.31	0.28
Klór	0.17	0.09
SAC0307		
Ón	51.52	10.4
Szén	34.16	68.16
Oxigén	13.87	21.08
Nátrium	0.25	0.22
Klór	0.2	0.12

Mivel a SEM és EDS módszerek nem segítettek jelentősen az alacsony ezüst tartalmú mikro-ötvözött forraszok migrációs viselkedésének (és a tapasztalt szignifikáns MTTF különbség okának) jobb megértésében, ezért XPS módszerrel vizsgáltam tovább,

amivel bővebb információt kívántam nyerni a WD teszt során kialakult anód felületi ón-oxid állapotról mindkét forrasz esetén. Feltételezésem szerint az anódos oldódást (így a migrációt is) befolyásolhatja a kialakuló vagy lebomló oxid réteg, amit sokszor valamilyen korróziós folyamat (pl. elektrokémiai korrózió) idéz elő. Az XPS méréseket 4 db különböző felületen végeztem el: 2 db referencia felületen, ami az egyes forraszok kezeletlen (WD teszt nélküli) felületét jelenti és 2 db kezelt felületen, ami az egyes forraszok WD teszt alatt anódként kapcsolt felületét jelenti természetesen a teszt utáni állapotban. Az XPS-hez készített mintáknál a WD tesztek során 1 - 1 órára kapcsoltam rá a mérőfeszültséget, ugyanis itt most nem az MTTF meghatározása, hanem az egységnyi idő alatt képződött vagy lebomlott oxid rétegek vizsgálata volt a cél.

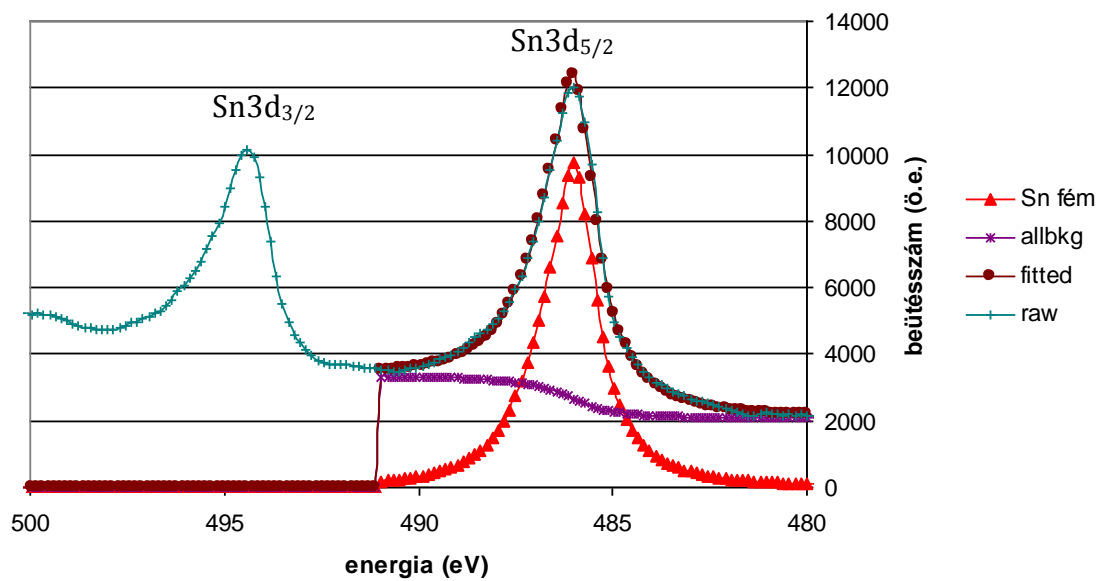
Az XPS méréskor megfigyelhető fotoelektron csúcs energiája nagyon érzékeny a kémiai kötésre, így a csúcs energiájának meghatározásával a kémiai állapotra lehet elég nagy biztonsággal következtetni; az oxid-kötésben lévő ón és a fémes ón szétválasztása volt tehát céлом. Mivel az irodalom szerint az SnO_x kötésben lévő ón csúcs energiája enyhén függ x -től [138], ezért az energia értékek mélységi profilját is meg lehet adni, ami az esetleges oxidációs fok változásának mélységi függését fogja jellemezni. Az XPS csúcs alatti terület az atomok számával arányos. Itt fel kell hívni a figyelmet arra, hogy az ón fotoelektronok kinetikus energiája 1000 eV körül van. Ekkora energiájú elektron rugalmatlan szabad úthossza körülbelül 2.3 nm. A mért jel tehát egy 2.3 nm vastag tartomány súlyozottan átlagolt összetételét adja meg. A koncentráció meghatározásához a fotoelektronok relatív intenzitását is figyelembe kell venni. A megfelelő értékeket a 6. táblázatban láthatjuk.

6. Táblázat. Atomi érzékenységi tényezők (ASF)

Összetevő	Sn 3d _{5/2}	C 1s	O 1s
érzékenységi tényező	4,3	0,25	0,66

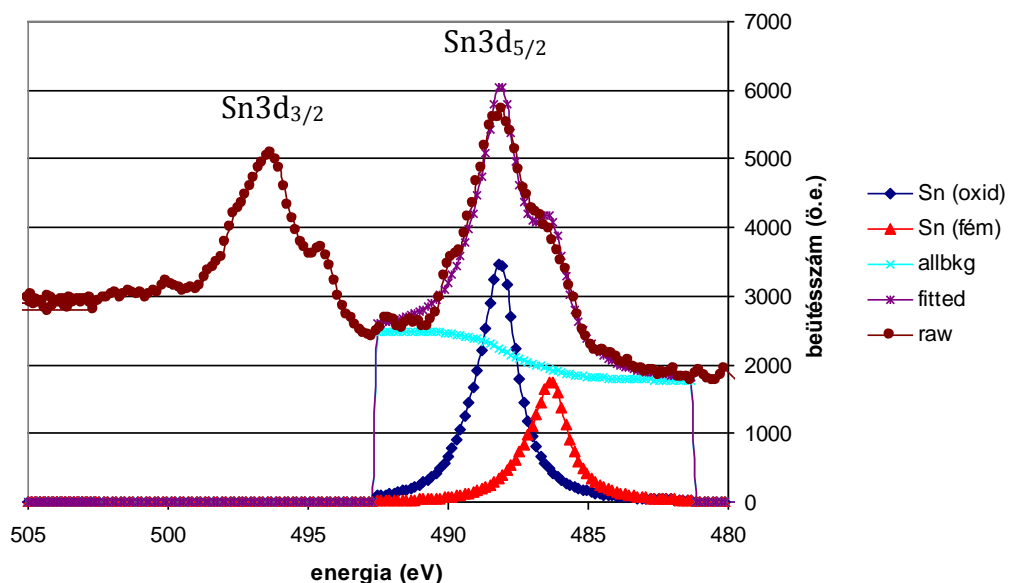
Az ón XPS spektrumát mutatja az 50. ábra, amin az ón d_{3/2} és d_{5/2} csúcsát láthatjuk. Az ón dubletteknél következetesen a 3d_{5/2}-s energiaértéknél végeztem el az összetevők szétválogatását (dekonvolúció) ugyanis a 3d_{3/2} összetevő jól elkülöníthető a 3d_{5/2} dublett párjától, azaz átlapolási probléma nincs, és így nem tartalmaz számunkra többlet információt.

A $d_{5/2}$ csúcsa aszimmetrikus, amit két - egy Gauss és egy Lorenz - csúcs összegére bontottam fel [139]. E két csúcs relatív helyzetét, és relatív arányát fixáltam. Feltételeztem (az irodalommal megegyezően), hogy az oxid-kötés csak a csúcs energiát változtatja meg, de a csúcs alak változatlan. Ugyanakkor a csúcs energia változik az oxidációs fokkal [138]. Így a mért csúcsot négy komponensre bontottam fel, amiből kettő a fémes komponens adta meg, az energiája adott volt, míg a másik két komponens energiája volt az illesztési paraméter.

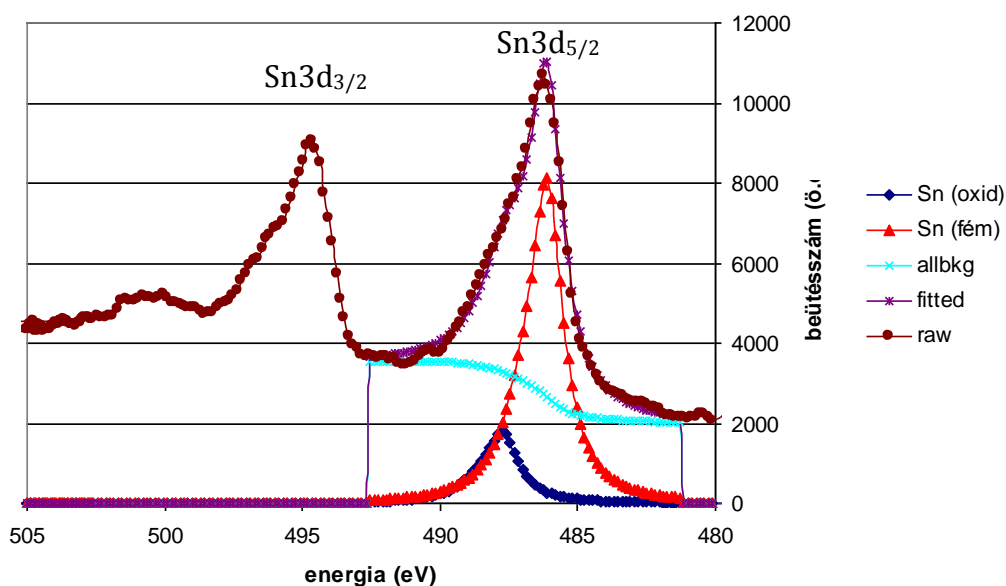


50. ábra. Fémes ón XPS mért (raw), a felhasznált Shirley háttér (allbkg) és a Gauss és Lorenz függvényvel (Sn fém) illesztett spektrum (fitted).

A dekonvolúcióra mutatok példát az 51-52. ábrákon, ahol a spektrumoknál a háttérlevonásokat a Shirley módszerrel végeztem el [140]. Látható (51-52. ábrák), hogy a két erősen különböző alakú mért csúcsot a dekonvolúciós módszerrel jól lehet komponensekre bontani. Azt is észre kell venni azonban, hogy a dekonvolúció során a mért intenzitás zaja sajnos energia pozíció zajjává konvertálódhat.



51. ábra. Kezeletlen minta, komponensekre felbontott Sn3d spektruma 8 nm mélységben.



52. ábra. Kezeletlen minta, komponensekre felbontott Sn3d spektruma 24 nm mélységben.

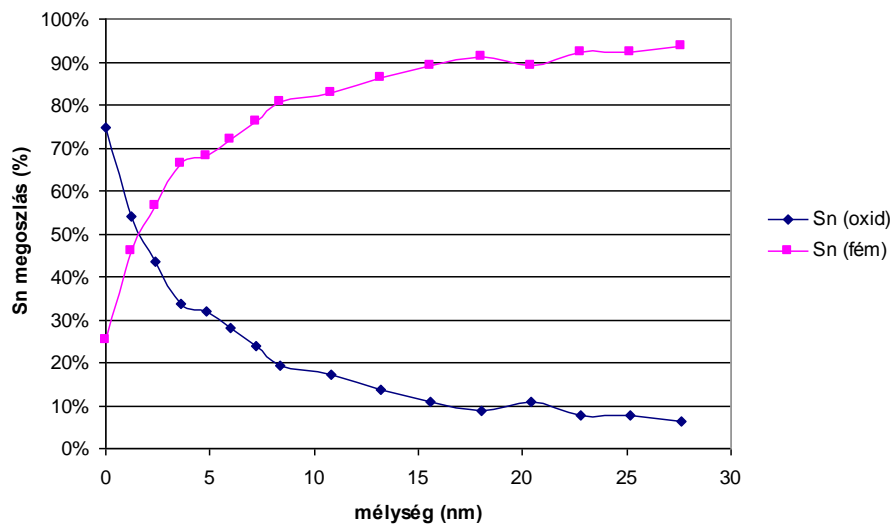
Így bár a készülék a fotoelektron csúcs energiákat nagy stabilitással adja meg, mégis megjelenhet zaj a mért csúcs intenzitásában. Ez a probléma némileg korlátozza a dekonvolúció hatékonyságát. Összefoglalva: valamennyi mért spektrumot fémes és oxidos összetevőre lehet felbontani. A két csúcsarányából a fémes és oxidos Sn

koncentrációját fogom kiszámítani (lásd alább). A szétválasztás során az oxidos ón energiája illesztési paraméter; ennek a paraméternek az értéke az oxidációs fokra jellemző. Ezt az értéket is fogom közölni a mélység függvényében.

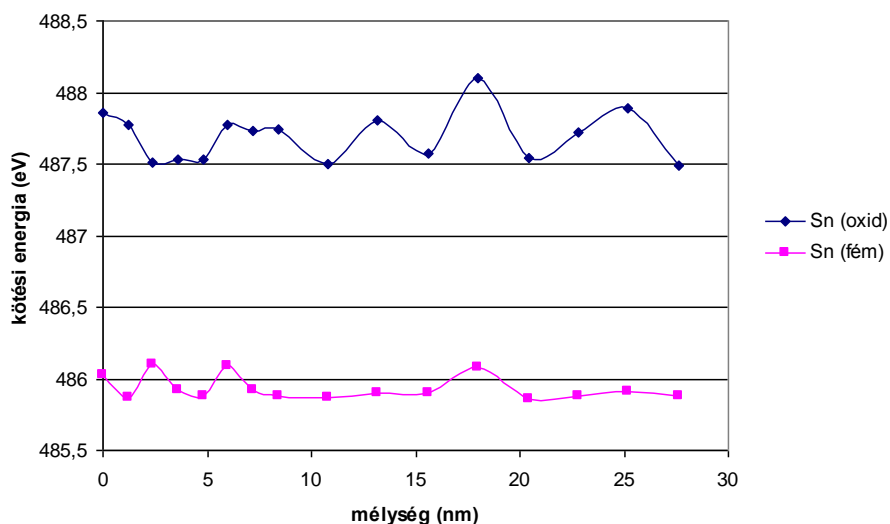
A SAC0307-es mintában jelenlévő fémes és oxidált ón százalékos mennyiségét jeleníti meg az 53. ábra. Jól látható, hogy a minta felszínén egy rendkívül vékony valószínűleg natív oxid réteg található. Az oxid mennyisége 2 nm-en belül 50% alá, és 15 nm mélység elérése után 10% alá csökken.

A 78°-on történő ionporlasztás mellett az ionnyaláb még 28 nm mélységben sem távolítja el az oxidot maradéktalanul. Az oxid nagy mélységben meglévő jelenlétét az árnyékolási effektus magyarázhatja.

Ha a mintát, amikor elértük a 28 nm-es mélységet, kisebb beesési szögű ionbombázásnak vetjük alá, akkor az ónoxid mennyisége csökken. Ez arra utal, hogy a felületi morfológia felelős lehet a maradék ón-oxidért. Mind a fémes és oxid-kötésben résztvevő Sn energiája csak szórást mutat, és nem tapasztalható mélység szerinti függés, vagyis nem összefüggő oxid rétegről van szó (lásd 54. ábra).

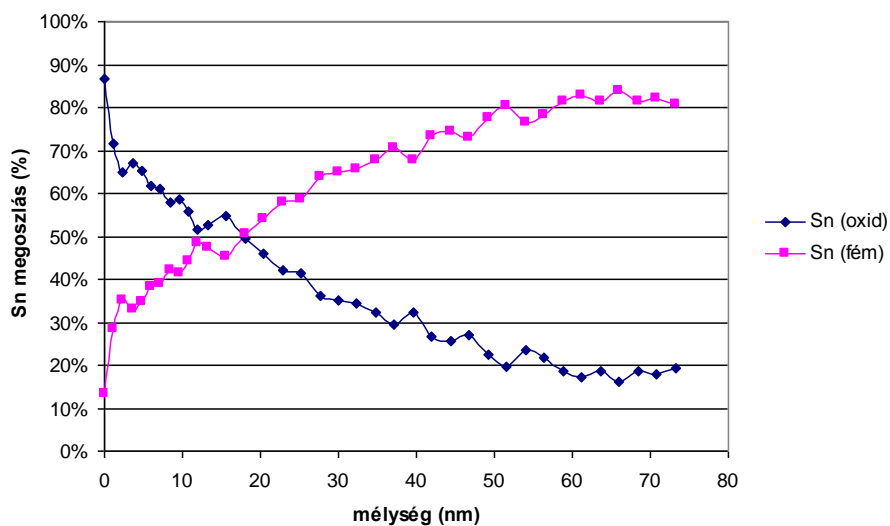


53. ábra. Kezeletlen SAC0307-es forrasz mélységi profilja.

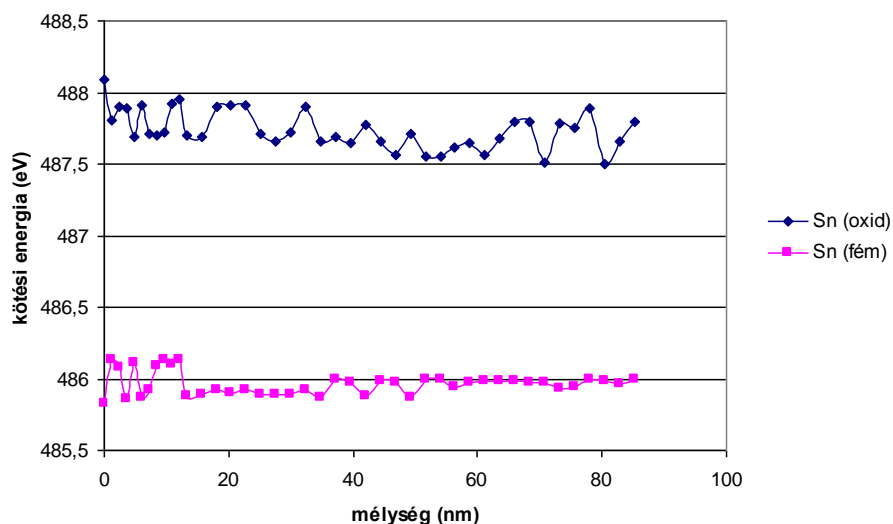


54. ábra. Kezeletlen SAC0307-es forrasz; kötési energia mélységi függése.

A kezelés hatására a minta felszíne és a felszín közelében lévő tartománya erőteljesen oxidálódott. Az oxid mennyisége 15 nm-es mélységben éri el az 50%-os koncentrációt, és 65 nm-es mélységben 15%-os mennyiségben tartalmaz oxidált állapotban lévő ónt (lásd 55. ábra). A SAC0307-es mintán kezelés hatására kialakuló oxid kötési energia értéke a mélység mentén változik; a növekedés a felszín iránya felé haladva észlelhető, azaz az oxidációs fok változik a mélység mentén (lásd 56. ábra).

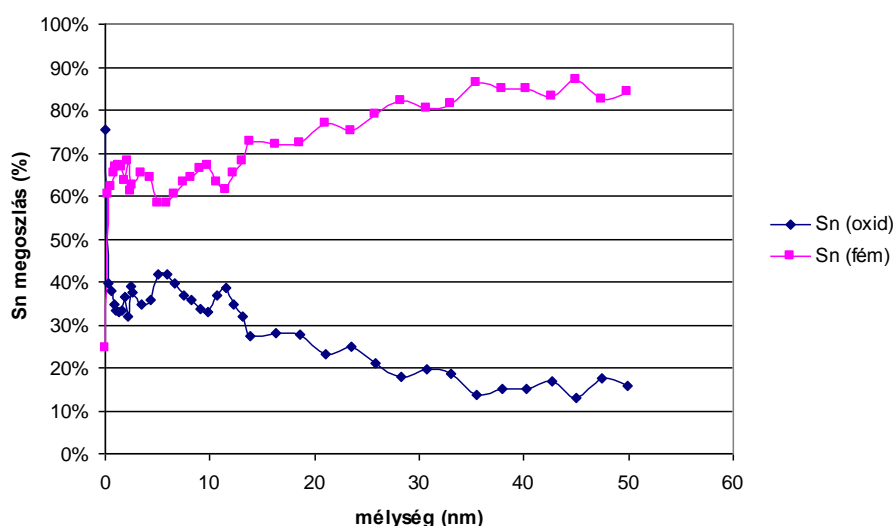


55. ábra. Kezelt SAC0307-es forrasz mélységi profilja (WD teszt 1 órán át, polarizáló feszültség 10 VDC).

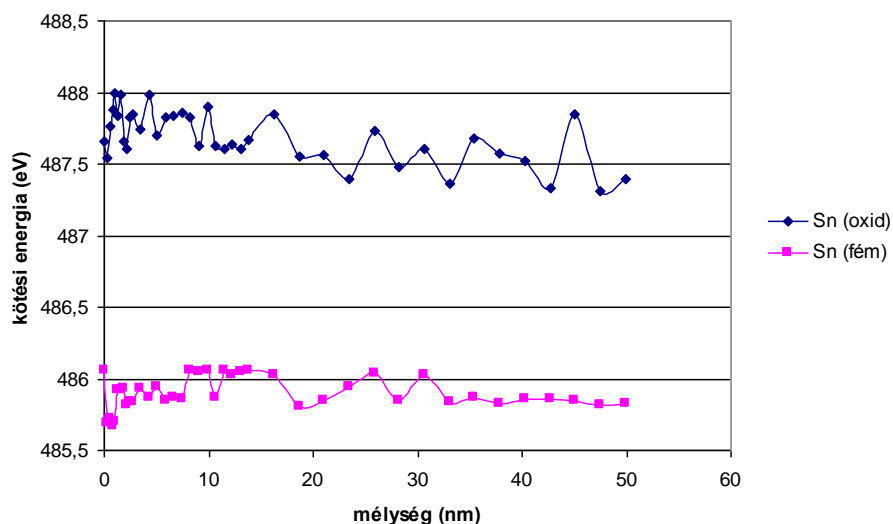


56. ábra. Kezelt SAC0307-es forrasz; kötési energia mélységi profilja.

Áttérve a másik alacsony ezüst tartalmú forrasz XPS elemzésére elmondható, hogy a kezeletlen SAC0807-es forraszon jól láthatóan egy oxid tartalmú réteg alakult ki. A réteg jellege körülbelül 15 nm mélységben eltűnik és egy csökkenő oxid-szennyezéssé alakul át (lásd 57. ábra). A felületen és a mélyebben lévő oxidok kötési energiája különböző (lásd 58. ábra) a kezeletlen SAC0807-es forrasznál. A SAC0807-es forrasz felületén talált rétegben az SnO_x kötési energiája nagyobb, mint az ún. szennyező oxidban (15 nm-től). Tehát a felületi rétegben más oxid módosulat van, mint a minta maradék részében.

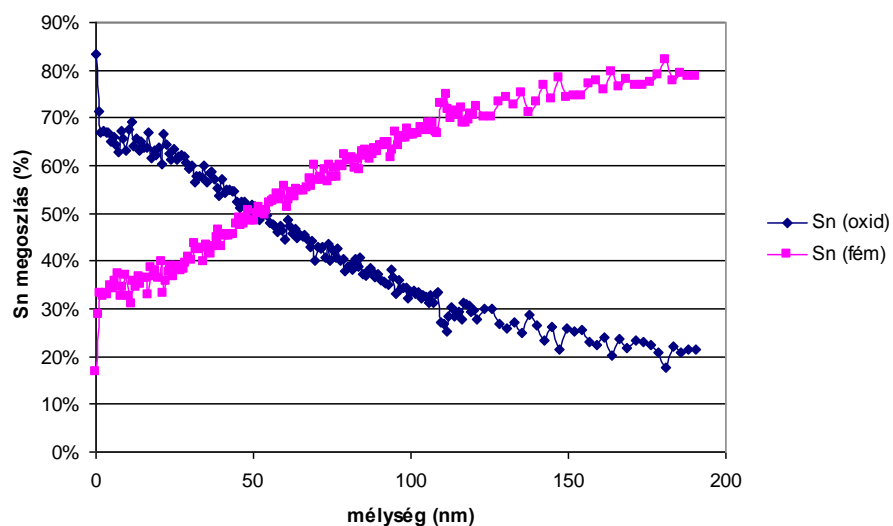


57. ábra. Kezeletlen SAC0807-es forrasz mélységi profilja.

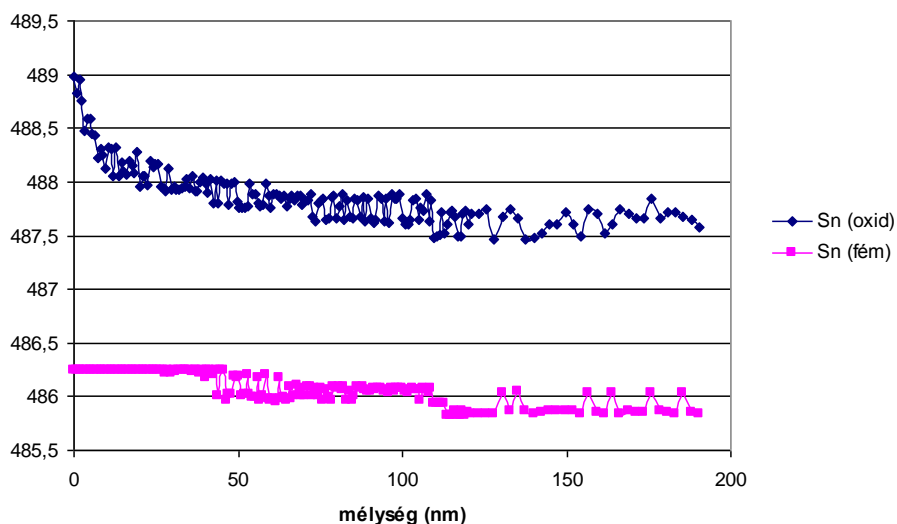


58. ábra. Kezeletlen SAC0807-es forrasz; kötési energia mélységi profilja.

A SAC0807-es minta kezelése erőteljes oxidációt eredményezett, de homogén réteg jellegű tartomány nem alakult ki (lásd 59. ábra), míg az SnO_x csúcs energiájának erőteljes változása azt mutatja, hogy a kezelés hatására egy erősen változó összetételű oxid jött létre (lásd 60. ábra).



59. ábra. Kezelt SAC0807-es forrasz mélységi profilja (WD teszt 1 órán át, polarizáló feszültség 10 VDC).



60. ábra. Kezelt SAC0807-es forrasz; kötési energia mélységi profilja.

A fenti vizsgálatok alapból mutatják, hogy a minták felületi oxidjai különbözőek. Az alkalmazott kiértékeléssel az ón csúcsot fel tudtam bontani fémes és oxid-kötésben lévő ónra és megállapítottam, hogy a két összetevő koncentrációja mintáról mintára más és más mélységi eloszlást mutat. A minták nem kezelt részén is volt minden esetben natív oxid. A natív oxid mennyisége is a különböző mintákon különböző volt. A kezelés hatására a minták jelentősen megváltoztak; vastag oxid réteg nőtt fel. A kialakuló oxid réteg vastagsága elsősorban a minta típusától függött. A 7. táblázatban az oxid jellemzésére használt értékeket adtam meg tájékoztatásul, de a teljes információ a vonatkozó ábrákon van. A 7. táblázat az oxid csúcs energiájának esetleges változását is feltünteti, ami az oxidációs fok mélységi változására jellemző. Jól definiált összefüggő ón-oxid réteg általában azonban nem alakult ki. Amit észleltem, az a felület mentén is és mélység mentén is egy igen inhomogén oxidációs front. Az észlelt inhomogenitás azonban nem torkarja el minták közötti különbségeket. Az XPS eredmények alapján észlelt inhomogén oxidációs front (mind vertikális, mind horizontális irányba) kialakulását okozhatta pl. az úgynevezett lyuk vagy pont korrózió (pitting corrosion) jelensége is, hiszen egybefüggő oxid réteg nem alakult ki. A lyuk vagy pont korróziós mechanizmus általában a pozitív előfeszítésű anód felületén jön létre ott, ahol relatíve nagy a kloridion koncentráció. A kloridion különösen az SnO_x réteg esetleges felületi egyenetlenségeinél, egyéb fizikai hibáinál fejt ki penetráló hatását.

7. Táblázat. A fémes ón és oxidjára vonatkozó XPS adatok összefoglalása.

	oxid-kötési energia változása	oxid-kötési energia változásának tartománya	oxid a felületen (~50%-ig)	oxidációs mélység (~16%-ig)	oxidációs mélység növekedése a kezeletlenhez képest
SAC0307 kezeletlen	~ 0 eV	-	~2 nm	~12 nm	~5x-ös (~16%-ig)
SAC0307 kezelt	~ 0.1 - 0.2 eV	30-40 nm	~20 nm	~62 nm	~10x-es (~50%-ig)
SAC0807 kezeletlen	~ 0.3 eV	20 nm	~ 1 nm	~33 nm	~7x-es (~16%-ig)
SAC0807 kezelt	~ 1 - 1.5 eV	50 nm	~50 nm	> 200 nm	~50x-es (~50%-ig)

Az elképzelést erősíti az is, hogy a szakirodalom alapján a lyuk korrózió kialakulását a klorid vagy egyéb halogén szennyezők jelenléte gyorsítja; vagyis a halogén (főleg kloridos) szennyezők agresszív módon, lokálisan támadják meg az egyébként védő, passzív réteget, mint pl. az SnO₂ réteget, majd anódosan beoldják azt és különböző vegyértékű (Sn²⁺ és Sn⁴⁺) ón ionok keletkezhetnek [141].

Másrészt az SnO₂ réteg egy lehetséges katód reakcióját (ami a lokális anódot, lyukat veszi körül) NaCl-os környezetben a következő folyamat írja le [142]:



ahol x = 1, 2.

A 7. táblázatból kiolvasható, hogy a SAC0807-es forrasz esetén mélyebb, nagyobb penetrációs (oxid) frontok keletkeztek a WD teszt során az anódon, mint a SAC0307-es forrasz esetén. Vagyis a SAC0807-es forrasz "erősebben" korrodálódott, mint a SAC0307-es típus, amit tehát az egységnyi idő alatt kialakult inhomogén oxidok jelentős különbsége alapján állapítottam meg. Esetemben azt mondhatom ki, hogy a SAC0807-es forrasz oxidációs sebessége nagyobb, mert mélyebb korróziós lyukak alakultak az XPS eredmények alapján, mint a SAC0307-es forrasznál.

Továbbá mind az elektrokémiai korróziós folyamatot, mind pedig az elektrokémia migrációs mechanizmust tekintve elmondható, hogy az anódos oldódás az egyik

meghatározó tényező. Amikor a forrasz nem spontán elektrokémiai korróziójáról beszélünk, akkor tulajdonképpen az elektrokémiai migráció kapcsán megismert anódos oldódást értjük ez alatt. Következésképpen az oxidációs sebesség összefüggésben áll a meghibásodásig eltelt idővel, azaz MTTF-el. Ha megnézzük mind a WD teszt eredményeket, mint az XPS eredményeket, akkor azt látjuk, hogy a kisebb MTTF-el rendelkező forrasznál (SAC0807) nagyobb oxidációs sebesség adódott, mint a SAC0307-es esetében. Ennek oka tehát az, hogy a jobban korrodálódott (nagyobb oxidációs sebességű) forrasz anyag esetén az anódos oldódás alatt (miután az SnO_x réteg penetrálódott) több fémion kerülhetett az oldatba (mélyebb lyukak), mint a kisebb oxidációs sebességgel rendelkező forrasz (SAC0307) esetén, és a nagyobb fémion koncentráció nagyobb valószínűséggel, illetve gyorsabban érhet át a katód oldalra, ami végül dendritképződéshez, majd zárlathoz vezet.

Szeretném még egyszer hangsúlyozni, hogy a kétféle alacsony ezüst tartalmú mikro-ötözött forrasz migrációs különbségének okát egy részről tehát a különböző oxidációs sebességek („korróziós hajlamosság”) különbségével indokoltam. Az oxidációs sebességek vagy a korróziós hajlamosság különbözőségét alapvetően a forrasz anyag összetétel szerinti különbsége határozza meg, ami jelen esetben egyrészt az Sn-Ag-Cu tartalom valamint a mikro-ötözők különbségére vezethető vissza.

Jelen eredményeim rávilágítanak arra, hogy a migráció mellett az elektrokémiai korrózió is szerepet játszik a forraszok degradációs folyamataiban kloridionos szennyezéskor. Ezzel megnyílt számomra egy másik tudomány terület is: a korrózió jelenséget japán tanulmányutam alatt tovább vizsgálhattam a fejezetben ismertetett mikro-ötözött forraszokon. Ugyanott párhuzamosan folytattam a migrációs vizsgálatokat is. Ez utóbbinál a jelen fejezet forraszaiból formálódott dendriteket figyeltem meg Transzmissziós mikroszkóppal, amellyel azok szerkezetét és kémiai elemösszetételét mértem a nanométeres tartományban. Ez utóbbi eredmények publikálása folyamatban van.

A fejezetben ismertetett eredményeket az L4-es folyóiratban és R3-as nemzetközi konferencián publikáltam. Az eredmények tézisben való összefoglalását lásd: 8.1.4-es fejezetben.

8. Összefoglalás

8.1. Tézisek

8.1.1. Tézis I.

Megalkottam egy olyan in-situ valós idejű monitorozó rendszert, amely optikai megfigyelés mellett villamos paraméterek változásának követésével információt szolgáltat klímaállósági vizsgálatok során az elektrokémiai migráció teljes folyamatáról. A módszer alkalmas nemcsak a dendritképződési folyamat, hanem az azt megelőző nedvesség kondenzáció megfigyelésére is, ezzel elősegítve a hiba kialakulásának jobb megértését. A módszer segítségével felállítottam a teljes folyamat modelljét:

- 1. Apró cseppek formálódnak a fémen (nukleáció), miközben a szigetelőn relatíve még apróbb cseppek feltételezhetők.**
- 2. Egyre nagyobb cseppek alakulnak és nedvesség szigetek formálódnak a fémen, a szigetelő rétegen nem feltételezhető a növekvő cseppek szigetekké való összenövése vagy folytonos nedvesség film kialakulása (nincs dendrit).**
- 3. A nedvesség először lokálisan „hidakat” képez a vezetópályák között és ekkor már megindul a dendritképződés, majd kialakul a folytonos nedvesség film a teljes szigetelőn, ami zárlathoz vezet.**

Diszkusszió: A mérőrendszer és a megfigyelések verifikálására egyrészt egy „in-situ” villamos paraméterváltozást mértem, illetve video felvételek rögzítésével kvalitatív információt szolgáltatam a víz lecsapódási folyamatáról, majd azt követően a dendritek kialakulásáról. Megfigyelhető volt, hogy a fém felületeken megindult az intenzív kondenzáció: kezdetben apró cseppek jelentkeztek, majd ezek növekedésnek indultak és „szigetekké” alakultak. A kis víz „szigetek”-ből, folytonos nedvességfilm képződött a fémen, eközben a szigetelő részekén még mindig csak magvakban látszódtott a kicsapódott nedvesség. Végül a fémen megindult az intenzív kicsapódás nyomán létrejövő cseppek összenövése, és helyenként a felületi szigetelő rétegen való „áthidalása”, vízhid létrejötte volt megfigyelhető. Ezek után indult meg a már összefüggő „vízhidakon” át az ún. dendritképződés (fémszálnövekedés), aminek végkifejlete zárlathoz vezetett. A megfigyelt „vízhíd” képződést, mint a vezetősálak (dendritek) kialakulásának közvetlen előzményét, eddig nem publikálták az elektrokémiai migrációs kutatások területén, ráadásul ez ellentmond azon feltételezésnek is, hogy a szigetelő, mint egy szivacs, szépen fokozatosan telítődik vízzel, majd csak aztán indul meg a migráció [96].

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: L1, R1

8.1.2. Tézis II.

Az I. tézisben ismertetett módszer segítségével kimutattam, hogy az elektrokémiai migrációt előidéző páralecsapódás során a kondenzációs idő (MTTC = Mean Time To Condensation) nem elhanyagolható a meghibásodásig eltelt idő (MTTF = Mean Time To Failure) egészét tekintve. Ezzel rámutattam arra, hogy a fémezés anyaga mellett a szigetelő is jelentősen befolyásolja a teljes meghibásodási folyamatot. Ebben pedig figyelembe kell venni a szigetelő nedvesítési és termikus tulajdonságait is. Ezért a klasszikus migrációs meghibásodásokra alkalmazott gyorsítási modellek kiegészítésre szorulnak a fenti feltételek figyelembevételével:

$$MTTF = MTTC + MTTD, \text{ ahol az } MTTD \text{ a dendrites zárlat kialakulásig eltelt idő.}$$

Diszkusszió: Az MTTC különbség elsősorban a hordozók felületi érdességi és nedvesítési tulajdonságainak jelentős eltéréseivel, valamint az eltérő ún. termikus diffuzivitással² magyarázható. A felületi érdességet egy felületi profil mérővel számszerűsítettem és azt találtam, hogy az FR4-es hordozó szignifikánsan érdesebb ($2.56 \pm 0.5 \mu\text{m}$), mint a PI ($1.69 \pm 0.3 \mu\text{m}$). Az érdességből adódó különbségek főleg a felület higroszkópos tulajdonságaira hatnak; az érdesebb felület nagyobb effektív felülettel, nagyobb felületi szabad energiával rendelkezik, ami a kondenzációnak jobban kedvez. A felületek nedvesítési tulajdonsága is hatással van a folytonos nedvesség film kialakulására: a jobban nedvesíthető felületen, gyorsabban alakul ki az összefüggő nedvesség film. Mivel a kondenzáció exoterm folyamat, ezért lényeges az ún. termikus diffuzivitás különbségét is figyelembe venni a hordozók között; a nagyobb termikus diffuzivitással rendelkező hordozó ($\alpha_{FR4} = 5.43e-7 \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha_{PI} = 3.16e-7 \text{ m}^2/\text{s}$), nagyobb hőmennyiséget képes elszállítani azonos térfogatú anyagoknál, ami növeli a kondenzáció intenzitását. Jelen eredmény választ ad pl. arra a korábbi ellentmondásos helyzetre is, hogy a polimer Ag vastagréteg poliészter-hordozó miért bizonyult megbízhatóbbnak, mint a NyHL-en kialakított Cu a THB tesztek során [143], holott láthattuk, hogy az Ag MTTF-je kisebb, mint a Cu-nak (39. ábra). Ennek oka nem feltétlenül a szerzők által leírt polimer kötőanyag esetleges gátló hatásának tudható be, hanem inkább a hordozókból adódó MTTC különbségnek (31. ábra).

A tézisponthoz kapcsolódó publikáció: L2, R4

² A termikus diffuzivitás a következő összefüggésből állapítható meg:

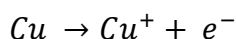
$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_s}, \text{ ahol}$$

λ az anyag hővezetési együtthatója [$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$], ρ a sűrűség [kg/m^3], C_s a fajlagos hőkapacitás és α termikus diffuzivitás [m^2/s]

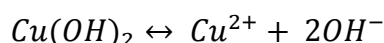
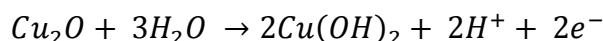
8.1.3. Tézis III.

Rámutattam, hogy az ólom és réz elektrokémiai migrációs „képességének” sorrendje nem egyértelmű: a korábban publikált, és a hidroxidok oldhatósági szorzatának tulajdonított $Ag>Pb>Cu>Sn$ sorrend bizonyos esetekben módosulhat: $Ag>Cu>Pb>Sn$. Ennek magyarázata az ólom esetén az eutektikum képződésnek, ill. az abból való kioldódás gátoltságának, a réz esetében pedig a felületi oxidációs állapot oldhatóságot befolyásoló szerepének tudható be.

Diszkusszió: Kísérleti eredményeimben a meghibásodásig eltelt átlagos idők a réz és a tűzi ón (tűzi ón (HASL): $Sn_{63}Pb_{37}$) esetében szignifikánsan eltértek az eredetileg felállított migrációs sorrendben foglalt helyüktől. Az ólomtartalmú tűzi ón migrációs meghibásodásig eltelt átlagos ideje alapján felállított új sorrend a következőre módosult: $Ag>Cu>Pb(HASL)>Sn$. A változás okait mind az ólomtartalmú ötvözetek közötti különbségekben, mind a réz, pontosabban az anódról beoldódó réz ionok típusától (Cu^{1+} vagy Cu^{2+}) függően kellett keresni. Az ólomtartalmú ötvözeteknél a forraszban lévő folyasztószer hatása illetve az eutektikum rosszabb elektrokémiai oldhatósága magyarázhatja a sorrend megváltozását. Ugyanakkor a réz oldaláról vizsgálva megállapítható, hogy a különböző vegyértékű réz ionok más és más az oldhatósági szorzattal (fémhidroxid) és standard elektródpotenciállal rendelkeznek. A fémhidroxidok oldhatósága szoros összefüggésben van az elektrolitban kialakuló réz ion koncentrációjával, így a dendritek által okozott meghibásodásig eltelt átlagos idővel. Kísérletileg kimutattam, hogy a réz esetében a felület oxidációjának mértéke meghatározó: tiszta réz felületeken a feltételezett Cu^{2+} ionok helyett a Cu^{1+} migrációja dominál. Ez utóbbi eredmény az ipari alkalmazásokban megjelenő OSP (tiszta rézen lévő szerves bevonat) forraszható védőbevonat esetére jól alkalmazható. A kvázi oxid-mentes esetben, ahol főleg a Cu^{1+} ion dominál a következő lehetséges elektrokémia reakciók játszódhatnak le:



Míg az erősen oxidált réz felület esetén a következő folyamatok dominálnak [127]:



A tézisonthoz kapcsolódó publikációk: L3, R2, R5

8.1.4. Tézis IV

Kimutattam, hogy az alacsony ezüst tartalmú mikro-ötvözös ólommentes forraszok (pl.: SAC0807) mikroelektronikai alkalmazása legalább akkora elektrokémiai migrációs meghibásodási kockázattal jár kloridionos szennyezéskor, mint a hagyományos Sn63Pb37 típusú, vagy a széles körben alkalmazott ólommentes SAC305-ös forraszé. Rámutattam a meghibásodásig eltelt idő (MTTF) és a korrózióra jellemző oxidációs sebesség közötti kapcsolatra: az alapanyag nagyobb oxidációs sebessége (SAC0807:~ 50 nm/h, SAC0307:~ 20 nm/h) esetén kisebb migrációs MTTF (SAC0807:~ 178 s, SAC0307:~ 574 s) tapasztalható és fordítva.

Diszkusszió: Az elektrokémiai migrációs meghibásodás az elektrokémiai korrózióknak egyfajta manifesztációjaként is értelmezhető. A folyamat első fázisában a passzíváló oxidréteg képződése és az ionok anódról való oldódása konkurens reakciók. Ha a passzíváló réteg stabil és növekedése megfelelően gyors, megakadályozza az anódos oldódást. Későbbi folyamatokban az anódon kialakult oxid (passzíváló) réteg részben, vagy egészben bomlásnak indulhat. Egy részről a passzíváló réteg lebomlásának sebessége, valamint ezen lebomlási sebesség térbeli homogenitása-inhomogenitása befolyásolja az egységnyi idő alatt oldatba kerülő fémionok számát. Az ón tartalmú forraszok esetén az XPS eredmények alapján mért inhomogén oxidációs front (vertikális és horizontális) kialakulását minden valószínűség szerint az úgynevezett lyuk vagy pont korrózió (pitting corrosion) jelensége befolyásolta, hiszen egybefüggő oxid rétegben lyukszerű korróziós helyek alakultak ki. A lyuk korrózió általában a pozitív előfeszítésű anód felületén jön létre ott, ahol relatíve nagy a kloridion koncentráció. A kloridion különösen az SnO_x réteg esetleges felületi egyenetlenségeinél fejt ki penetráló hatását: lokálisan utat „nyit” az oxid rétegen keresztül, majd eljut a tiszta fém felülethez, ahol ionos oldódás indul meg. Azt, hogy ez a penetráló hatás mennyire jut érvényre, vagyis milyen mélyre hatol a lyuk korrózió a tiszta fém szerkezetében; alapvetően az adott forrasz összetétele és belső kötésállapotai határozzák meg. A lyuk korrózió által kialakított üregek mélységéből lehet következtetni a beoldódott fémionok mennyiségére: minél nagyobb az „üreg”, annál több fémion ment oldatba és vehetett részt később a migrációs folyamatokban. Vagyis a mélyebb lyukak, több fémion keletkezését feltételezik, ami által nagyobb valószínűséggel, gyorsabban alakulhatnak ki a migráció következtében a zárlatot okozó dendritek. Feltételezhető, hogy a forraszok ón ezüst és réz koncentrációnak különbségén túl, a mikro-ötvözők anódos folyamatokra gyakorolt hatása is szerephez jut ebben. Ugyanis itt a korróziós tulajdonságok (pl. oxidációs sebesség, anódos oldódás) különbségét alapvetően a fém-ötvözetek összetételének különbségére vezethetjük vissza, hiszen a többi paraméter azonos volt.

A tézisponthoz kapcsolódó publikációk: L4, R3

8.2. Eredmények hasznosulása, jövőbeli tervek

Az I. Tézis és a II. Tézis eredményei hozzájárulnak a mai napig tisztázatlan elektrokémiai migráció hibajelenség jobb megértéséhez, ezzel elősegítve azt, hogy még realiztikusabb modellt lehessen felállítani a jelenségről; például az ezüst és réz vezetőkre vonatkoztatva. Ez tulajdonképpen a még megbízhatóbb elektronikai huzalozások geometriai kialakítását is elősegítheti. A realiztikusabb modell nagyobb biztonsággal jósolja meg az ezüst és réz geometriák elektrokémiai migrációs ellenálló képességét. Továbbá az I. Tézis és a II. Tézis-ben ismertetett mérési módszer szabványosításának lehetősége is adott, hiszen jelenleg nincs olyan módszer, ami a kritikus RH-t figyelembe véve, a reggeli harmatképződést szimulálná.

A III. Tézis és a IV. Tézis az elektronikai ipar számára könnyíti meg a döntést; nagyobb megbízhatóságú anyagrendszerek kiválasztásának lehetősége elektrokémiai szempontból. Munkám hasznos információt szolgáltatott a stuttgarti Bosch vállalatnak és a budapesti Continental Automotive Systems vállalatnak. Az ipari hasznosuláson túlmenően munkám hozzájárult a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002) és az „Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben" (TÁMOP-4.2.2.B-10/1--2010-0009) c. projektek megvalósításához, illetve a Campus Hungary Program (TÁMOP 4.2.4.B/1-11/1-2012-0001) szakmai célkitűzéseit is segítette.

Az eredményeknek köszönhetően a japán National Institute for Materials Science (NIMS) kutatóintézetben folytattam (7 hónapig) az elektrokémiai migráció kutatását, ahol transzmissziós elektronmikroszkópiával és elektrokémiai korróziós vizsgálatokkal foglalkoztam. A további eredmények publikálása folyamatban.

9. Saját Publikációk

9.1. Tézispontokhoz kapcsolódó publikációk

Lektorált, idegen nyelvű, külföldön megjelent folyóiratcikkek

[L1] **B. Medgyes**, B. Illés, R. Berényi and G. Harsányi, "In situ optical inspection of electrochemical migration during THB tests", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, Vol. 22, No. 6, pp. 694-700 (2011), IF: 1.070

[L2] **B. Medgyes**, B. Illés and G. Harsányi, "Effect of Water Condensation on Electrochemical migration during THB tests", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, Vol. 24, No. 7, pp. 2315-2321 (2013), IF: 1.486*

[L3] **B. Medgyes**, B. Illés and G. Harsányi, "Electrochemical migration behaviour of Cu, Sn, Ag and Sn63/Pb37", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS, Vol. 23, No.2, pp. 551-556 (2012), IF: 1.486

Lektorált, idegen nyelvű, Magyarországon megjelent folyóiratcikk

[L4] **B. Medgyes**, B. Illés and G. Harsányi, "Electrochemical Migration Behaviour of Micro-alloyed Low Ag Content Solders in NaCl Solution", PERIODICA POLYTECHNICA-ELECTRICAL ENGINEERING, 57:(2) pp. 49-55 (2013)

Referált, idegen nyelvű, nemzetközi konferencia-kiadványban megjelent cikkek

[R1] **B. Medgyes**, R. Berényi, L. Jakab and G. Harsányi, "Real-time monitoring of electrochemical migration during environmental tests" Proc. of the 32nd IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), Brno, Csehország, pp. 1-6 (2009)

[R2] **B. Medgyes** and B. Illés, "Contradictory Electrochemical Migration Behavior of Copper and Lead", Proc. of the 34th IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), Tatranska Lomnica, Szlovákia, pp. 206-211 (2011)

[R3] **B. Medgyes**, D. Rigler, B. Illés, G. Harsányi and L. Gál, "Investigating of Electrochemical Migration on Low-Ag Lead-Free Solder Alloys" Proc. Of the 18th IEEE International Symposium for Design and Technology of Electronic Packaging (SIITME), Alba Iulia, Románia, pp. 147-150 (2012)

[R4] **B. Medgyes**, B. Illés and L. Gál, "Measurements of Water Contact Angle on FR4 and Polyimide Substrates relating Electrochemical Migration" Proc. of the 36th IEEE International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), Alba Iulia, Románia, pp. 1-4 (2013)

[R5] **B. Medgyes**, B. Illés, D. Rigler, M. Ruzinkó and L. Gál, "Electrochemical Migration of Copper in Pure Water used in Printed Circuit Boards", Proc. Of the 19th IEEE International Symposium for Design and Technology of Electronic Packaging (SIITME), Galati, Románia, pp. 267-270 (2013)

9.2. Egyéb publikációk

Referált, idegen nyelvű, nemzetközi konferencia-kiadványban megjelent cikk

[R6] **B. Medgyes** and B. Illés, "Investigating SIR of Cu, OSP, iSn and HASL Surface Finishes by THB Test", Proc. Of the 17th IEEE International Symposium for Design and Technology of Electronics Packages (SIITME), Timisoara, Románia, pp. 345-348 (2011)

[R7] **B. Medgyes** and G Ripka, "Qualifying Methods of Conformal Coatings used on Assembled Printed Wiring Boards", Proc. Of the 30th IEEE Int. Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), Cluj-Napoca, Románia, pp. 429-433 (2007)

Idegen nyelvű, nemzetközi konferencia-kiadványban megjelent előadás

[K1] **B. Medgyes**, "Qualifying Lead-Free Solder Joints on Printed Circuits Boards", International Symposium for Design and Technology of Electronic Packages (SIITME), Brasov, Románia, pp. 385-388 (2008)

[K2] **B. Medgyes**, "Life-time tests on printed circuit boards and qualifying lead-free solder joints", International microelectronics and packaging conference (IMAPS), Pułtusk, Lengyelország, pp. 282-287 (2008)

[K3] **B. Medgyes**, "Investigating Electrochemical Migration on Assembled Printed Circuit Boards coated by Conformal Coating", International Symposium for Design and Technology of Electronic Packages (SIITME), Baia Mare, Románia, pp. 32-35 (2007)

Nem lektorált, magyar nyelvű, Magyarországon megjelent folyóiratcikk

[M1] **B. Medgyes**, "Szerelt áramkörök alakkövető bevonása: Conformal Coating", ELEKTRONET, Vol. 1, No. 1, pp. 35-36. (2007)

10. Hivatkozott irodalom

- [1] Directive of the European Commission for the Reduction of Hazardous Substances, Directive 2000/0159 (COD) C5-487/2002, LEX 391, PE-CONS 3662/2/02 Rev 2, ENV581, CODEC 1273, 2003.
- [2] G. T. Kohman, H.W. Hermance and G.H. Downes, "Silver migration in electrical insulations", *Bell System Technical Journal*, Vol. 34, No. 6, pp. 1115-1147 (1955)
- [3] G. Harsányi, "Irregular effect of chloride impurities on migration failure reliability: contradictions or understandable?", *Microelectronics Reliability*, Vol. 39, pp. 1407-1411 (1999)
- [4] D. Q. Yu, W. Jillek and E. Schmitt, "Electrochemical migration of lead free solder joints", *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, Vol. 17, pp. 229-241 (2006)
- [5] J. Y. Jung, S. B. Lee and H. Y. Lee, "Electrochemical Migration Characteristics of Eutectic Sn-Pb Solder Alloy in NaCl and Na₂SO₄ Solutions", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, pp. 691-699 (2009)
- [6] B. I. Noh, J. B. Lee and S. B. Jung, "Effect of surface finish material on printed circuit board for electrochemical migration", *Microelectronics Reliability*, Vol. 48, pp. 652-656 (2008)
- [7] D. Minzari, F. B. Grumsen, M. S. Jellesen, P. Møller, R. Ambat, "Electrochemical migration of tin in electronics and microstructure of the dendrites", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 1659-1669 (2011)
- [8] O. A. Neumüller, "Römpp vegyészeti lexikon", Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1981.
- [9] J. M. Towner, "Are Electromigration Failures Lognormally Distributed?", *Proc. of the 28th IEEE International Reliability Physics Symposium*, pp. 100-105 (1990)
- [10] M. Kohara, Y. Mashiko, K. Nakazaki and M. Nunoshita, "Mechanism of Electromigration in Ceramic Package Induced by Chip-Coating Polyimide", *Proc. of the 40th IEEE Electronic Components Conference*, pp. 894-899 (1990)
- [11] F. M. d'Heurle, A. Gangulee, C.F. Aliotta and V.A. Ranieri, "Electromigration of Ni in Al Thin-Film Conductors", *Journal of Applied Physics*, Vol. 46 No. 11, pp. 4845-4846 (1975)
- [12] E. M. Atakov, T. S. Sriram, D. Dunnell and S. Pizzanello, "Effect of VLSI Interconnect Layout on Electromigration Performance", *Proc. of the 36th IEEE International Reliability Physics Symposium*, pp. 94-100 (1998)
- [13] C. Chen, H. M. Tong and K. N. Tu, "Electromigration and Thermomigration in Pb-Free Flip-Chip Solder Joints", *MATERIALS RESEARCH*, Vol. 40, pp. 531-555 (2010)
- [14] J. S. Jiang and B. S. Chiou, "The effect of Polyimide Passivation on the Electromigration in Sputtered Copper Films", *The international Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, Vol. 22, No. 4, pp. 395-400 (1999)
- [15] C. Chen, S. W. Liang, "Electromigration issues in lead-free solder joints", *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, Vol. 18, pp. 259-268 (2007)
- [16] G. Raghavan, C. Chiang, P. B. Anders, S. M. Tzeng, R. Villasol, G. Bai, M. Bohr and D. B. Fraser, "Diffusion of Copper through Dielectric Films under Bias Temperature Stress", *Thin Solid Films*, Vol. 262, pp. 168-176 (1995)
- [17] J. H. Das and J. E. Morris, "Metal Diffusion in Polymers", *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology - Part B*, Vol. 17, No. 4, pp. 620-625 (1994)
- [18] Z. Yuanxiang and N. Yoshimura, "An Investigation on DC Conduction in Multilayer Ceramic Capacitors", *Transactions of IEE Japan*, Vol. 118 A, No. 11, pp. 1247-1254 (1998)
- [19] S. J. Krumbein, "Metallic Electromigration Phenomena" in *Electromigration & Electronic Device Degradation* (edited by A. Christou), John Wiley & Sons, New York, pp. 139-166, 1994.
- [20] Gy. Inzelt, "Az elektrokémia korszerű elmélete es módszerei", Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
- [21] H. M. Naguib and B. K. MacLaurin, "Silver Migration and the Reliability of PdAg Conductors in Thick-Film Dielectric Crossover Structures", *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, Vol. 2, No. 2, pp. 196-207 (1979)
- [22] G. W. Warren, P. Wynblatt and M. Zamanzadeh, "The role of Electrochemical Migration and Moisture Adsorption on the Reliability of Metalized Ceramic Substrates", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 18, No. 2, pp. 339-353 (1989)
- [23] T. Kobayashi, H. Ariyoshi and A. Masuda, "Reliability Evaluation and Failure Analysis for Multilayer Ceramic Chip Capacitors", *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, Vol. 1, No. 3, pp. 316-324 (1978)
- [24] G. DiGiacomo, "Electrochemical Migration", in *Electrochemistry of Semiconductors & Electronics* (ed. By J. McHardy and F. Ludwig), Noyes Publications, Park Ridge, New York, pp. 255-295, 1992.

- [25] J. L. Barton and O'.M. Bockris, "The Electrolytic Growth of Dendrites from Ionic Solutions" Proc. of the Royal Society, pp.485-505 (1962)
- [26] D. R. Hamilton, "A Theory of Dendritic Growth in Electrolytes", *Electrochimica Acta*, Vol. 8, pp. 731-740 (1963)
- [27] T. B. Reddy, "Surface Diffusion Processes and Dendritic Growth in the Electrodeposition of Silver from Molten Halids", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 113, No. 2, pp. 117-123 (1966)
- [28] A. R. Despic, J. Diggle and O'.M. Bockris, "Mechanism of the Formation of Zinc Dendrites", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 115, No. 5, pp. 507-508 (1968)
- [29] J.P. Van der Erden and Miller-Krumbhaar, "Side Branch Spectrum for a Dendrite Model in Three Dimensions", *Acta Metallurgica*, Vol. 34, No. 5, pp. 839-847 (1986)
- [30] B.I. Noh, J.W. Yoon, K.S. Kim, Y.C. Lee and S.B. Jung, "Microstructure, Electrical Properties and Electrochemical Migration of a Directly Printed Ag Pattern", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40, No. 1, pp. 35-41 (2011)
- [31] A. DerMarderosian, "Raw Material Evaluation Through Moisture Resistance Testing", Institute of Printed Circuits Fall Meeting, San Francisco, California, IPC-TP-125.
- [32] G. Harsányi and G. Ripka, "Vastagréteg integrált áramkörökben lezajló elektrokémiai migráció vizsgálata", *Finommechanika-Mikrotechnika*, Vol. 11, pp. 42-46 (1983)
- [33] G. Ripka and G. Harsányi, "Electrochemical Migration in Thick Film ICs", *Electrocomponent Science and Technology*, Vol. 11, pp. 281-290 (1985)
- [34] C. R. S. Needes and K. M. Nair, "The Environmental Reliability of Series Q: A Thick Film Materials System for Advanced Hybrid Microcircuits", *Hybrid Circuit Technology*, pp. 25-31 (1989)
- [35] T. T. Hitch, "Avoiding Electrolytic and Strain-Induced Shorting Mechanism – A Review", *Circuit World*, Vol. 16, No. 2, pp. 41-44 (1990)
- [36] L. C. Matthew and D. L. Rath, "The Waterdrop Test – Highly Accelerated Migration Testing", *Materials Developments in Microelectronic Packaging Conference Proceedings*, pp. 353-357 (1991)
- [37] J. A. Weiner, R. C. Benson, B. M. Romenesko, B. H. Nall and H. K. Jr. Charles, "Metal Electromigration Induced by Solder Flux Residue in Hybrid Microcircuits", Proc. of the 38th IEEE Electronic Components Conference, pp. 511-520 (1988)
- [38] B. Cutler, "Package Integrity Test for Metal Migration in Surface Mount Resistor Networks", Proc. of SMT 89. Conference (USA), pp. 743-750 (1989)
- [39] J. B. Dixon, D. T. Rooney and N. T. Castello, "Metal Migration Failures in a Hybrid Device: Interaction of Package Materials, Process Residuals, and Ambient Gases", Proc. of the 25th International Microelectronics Symposium (ISHM), pp. 410-415 (1992)
- [40] B. Chin and J. Foo, "Metal Migration Induced Leakages Caused by Outgassing from Conductive IC Packaging Tubes", ISTFA: The 19th International Symposium for Testing and Failure Analysis, pp. 61-71 (1993)
- [41] R. Shukla and P. Shukla, "A Study of Copper Migration in Simulated Humidity Environments and Accelerated Testing of Protective Coatings for Electronic Circuit Boards", Proc. of the 31st International Microelectronics Symposium (IMAPS), pp. 822-827 (1998)
- [42] S. M. Ho, S. M. Lian, K. M. Chen, J. P. Pan, T. H. Wang and A. Hung, "Studies of Ni-B as an Electrochemical Metal Migration Barrier", *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology – Part A*, Vol. 19, No. 2, pp. 202-207 (1996)
- [43] B. Rudra, M. Li, M. Pecht and D. Jennings, "Electrochemical Migration in Multichip Modules", *Circuit World*, Vol. 22, No. 1, pp. 67-70 (1995)
- [44] G. Harsányi, "Copper May Destroy Chip-Level Reliability: Handle with Care—Mechanism and Conditions for Copper Migrated Resistive Short Formation", *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, Vol. 20, No. 1, pp. 5-8 (1999)
- [45] M. Natsui, H. Asakawa, T. Tanaka, Y. Ohki, T. Maeno and K. Okamoto, "Generation Mechanism of Electrochemical Migration in Printed Wiring Board Insulation", *IEEJ TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC ENGINEERING*, Vol. 6, pp. 200-206 (2011)
- [46] C. Gabrielli, L. Beitone, C. Mace, E. Ostermann and H. Perrot, "Electrochemistry on microcircuits. II: Copper dendrites in oxalic acid", *Microelectronic Engineering*, Vol. 85, pp. 1686–1698 (2008)
- [47] J. Park, Y. B. Jo, J. K. Park, and G. R. Kim, "Propensity of Copper Dendrite Growth on Subassembly Package Components Used in Quad Flat Package", *IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY*, Vol. 8, No. 2, pp. 368-374 (2008)
- [48] O. Devos, C. Gabrielli, L. Beitone, C. Mace, E. Ostermann and H. Perrot, "Growth of electrolytic copper dendrites. II: Oxalic acid medium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 606, pp. 85-94 (2007)

- [49] B. I. Noh, J. W. Yoon, W.S. Hong and S.B. Jung, "Evaluation of Electrochemical Migration on Flexible Printed Circuit Boards with Different Surface Finishes", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, No. 6, pp. 902-907 (2009)
- [50] A. DerMarderosian, "The Electrochemical Migration of Metals", *Proc. of the 11th International Microelectronics Symposium (ISHM)*, pp. 134-140 (1978)
- [51] D. D. Coolbaugh and A. P. Walsh, "Strategies in Failure Analysis of Electromigration During SIR Testing", *Electronic Packaging and Production*, Vol. 31, No. 5, pp. 87-92 (1991)
- [52] J. J. Steppan, J. A. Roth, L. C. Hall, D. A. Jeanotte and S. P. Carbone, "A Review of Corrosion Failure Mechanism During Accelerated Tests", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 134, No. 1, pp. 175-188 (1987)
- [53] B. D. Yan, G. W. Warren and P. Wynblatt, "Examination of the Failure of Electronic Devices by Cyclic Voltammetry and Potential Step Methods", *Corrosion*, Vol. 43, No. 2, pp. 118-126 (1987)
- [54] T. Takemoto, R. M. Latanision, T. W. Eagar and A. Matsunawa, "Electrochemical migration tests of solder alloys in pure water", *Corrosion Science*, Vol. 39, No. 8, pp. 1415-1430 (1997)
- [55] Y. R. Yoo and Y. S. Kim, "Influence of Corrosion Properties on Electrochemical Migration Susceptibility of SnPb Solders for PCBs", *Metals and Materials International*, Vol. 13, No. 2, pp. 129-137 (2007)
- [56] X. He, M. H. Azarian and M. G. Pecht, "Evaluation of Electrochemical Migration on Printed Circuit Boards with Lead-Free and Tin-Lead Solder", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40, No. 9, pp.1921-1936 (2011)
- [57] S. B. Lee, M. S. Jung, H. Y. Lee, T. Kang, and Y. C. Joo, "Effect of Bias Voltage on the Electrochemical Migration Behaviors of Sn and Pb", *IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY*, Vol. 9, No. 3, pp. 483-488 (2009)
- [58] Y. R. Yoo and Y. S. Kim, "Elucidation of the Relationship between the Electrochemical Migration Susceptibility of SnPb Solders for PCBs and the Composition of the Resulting Dendrites", *Metals and Materials International*, Vol. 16, No. 4, pp. 613-619 (2010)
- [59] Y. R. Yoo and Y. S. Kim, "Influence of Electrochemical Properties on Electrochemical Migration of SnPb and SnBi Solders", *Metals and Materials International*, Vol. 16, No. 5, pp. 739-745 (2010)
- [60] S. B. Lee, H. Y. Lee, M. S. Jung, Y. B. Park and Y. C. Joo, "Effect of the Composition of Sn-Pb Alloys on the Microstructure of Filaments and the Electrochemical Migration Characteristics", *Metals and Materials International*, Vol. 17, No. 4, pp. 617-621 (2011)
- [61] S. B. Lee, Y. R. Yoo, J. Y. Jung, Y. B. Park, Y. S. Kim and Y. C. Joo, "Electrochemical migration characteristics of eutectic SnPb solder alloy in printed circuit board", *Thin Solid Films*, Vol. 504, pp. 294 - 297 (2006)
- [62] D. Q. Yu, W. Jillek, E. Schmitt, "Electrochemical migration of Sn-Pb and lead free solder alloys under distilled water", *Journal of Materials Science - Materials in Electronics*, Vol. 17, pp. 219-227 (2006)
- [63] J. Y. Jung, S. B. Lee, Y. C. Joo, H. Y. Lee and Y. B. Park "Anodic dissolution characteristics and electrochemical migration lifetimes of Sn solder in NaCl and Na₂SO₄ solutions", *Microelectronic Engineering*, Vol. 85, pp. 1597-1602 (2008)
- [64] G. Harsányi and G. Inzelt, "A New Method for Comparing Migration Abilities of Conductor Systems Based on Conventional Electroanalytical Techniques", *Proc. of the 50th Electronic Components and Technology Conference (IEEE-CPMT)*, Las Vegas, pp. 1666-1673 (2000)
- [65] G. Harsányi and G. Inzelt, "Comparing migratory resistive short formation abilities of conductor systems applied in advanced interconnection system", *Microelectronics Reliability*, Vol. 41, pp. 229-237 (2001)
- [66] T. Kawanobe and K. Otsuka, "Metal Migration in Electronic Components", *Proc. of the 32nd IEEE Electronic Components Conference*, pp. 220-228 (1982)
- [67] P. Dumoulin, J. P. Seurin and Marce, "Metal Migrations Outside the Package During Accelerated Life Tests", *Proc. of the 32nd IEEE Electronic Components Conference*, pp. 98-101 (1982)
- [68] D. D. Chang, J. A. Fulton, H. C. Ling, M. B. Schmidt, R. E. Sinitski and C. P. Wong, "Accelerated Life Test of Z-Axis Conductive Adhesives", *IEEE International Reliability Physics Symposium*, pp. 211-217 (1993)
- [69] G. Harsányi, "Material Design Aspects of High Reliability, High Density Interconnects", *Proc. of the Int. Conf. on Electronic Materials*, Hsinchu, Taiwan, Vol. 2, pp. 225-229 (1994)
- [70] G. Harsányi, "Electrochemical Processes Resulting in Migrated Short Failures in Microcircuits", *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology - Part A*, Vol. 18, No. 3, pp. 602-610 (1995)
- [71] G. Harsányi, "Dendritic Growth from Dielectric Constituents in Thick Film ICs" *Microelectronics International*, Vol. 9, No. 1, pp.54 - 59 (1992)

- [72] G. Harsányi, Zs. Illyefalvi-V. and W. K. Jones, "Correlation between material composition, processing, chemical bonding state, and electrochemical migration failure rate in isolating compounds of high density microelectronics systems", Proc. of the 46th Electronic Components and Technology Conference (IEEE-CPMT), Orlando, USA, pp. 765-771 (1996)
- [73] G. Harsányi, "Processing induced material interactions determining the reliability of LTCC multichip modules", Microelectronics Reliability, Vol. 40, No. 2, pp. 339-345 (2000)
- [74] A. Christou, "Electromigration and electronic device degradation", John Wiley & Sons, Inc. New York, 1994.
- [75] A. DerMarderosian and C. Murphy, "Humidity Threshold Variations for Dendrite Growth on Hybrid Substrates", Proc. of the 15th IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 92-100 (1977)
- [76] S. M. Boyer and B. H. Claussen, "The Protection of Substrates from Moisture Related Conductance Effects", Proc. of the 14th International Symposium on Microelectronics (ISHM), pp. 345-354 (1978)
- [77] N. L. Sbar, "Bias-Humidity Performance of Encapsulated and Unencapsulated Ti-Pd-Au Thin-Film Conductors in an Environment Contaminated with Cl₂", IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging, Vol. 12, No. 3, pp. 176-181 (1986)
- [78] G. Kalmár and Zs. Nényei, "A Source of Degradation of Plastic of Encapsulated Devices", Proc. of 5th RELECTRONIC Symp., Budapest, Vol. 1, pp. 345-355 (1982)
- [79] A. Christou, J. R. Griffith and B.R. Wilkins, "Reliability of Hybrid Encapsulation Based on Fluorinated Polymeric Materials", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 26, No. 1, pp. 77-83 (1979)
- [80] D. M. Shenfield, "Materials and Curing Characterization of Conductive Epoxide Adhesives", Proc. of the 12th International Symposium on Hybrid Microelectronics (ISHM), pp. 368-373 (1979)
- [81] R. S. Spriggs and A. H. Cronshangen, "Metallization Failures Caused by Organic Adhesives Used in Hybrid Microelectronic Devices", Proc. of the 10th IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 201-203 (1972)
- [82] B. M. Allen, "Forrasztási Zsebkönyv", Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1973.
- [83] F. J. Grunthner, T. W. Griswold and P. J. Clendening, "Migratory Gold Resistive Shorts: Chemical Aspects of a Failure Mechanism", Proc. of the 13th IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 99-106 (1975)
- [84] J. Wright, "Reliability Improvements of Plastic Semiconductors Using Gold Metalization", Proc. of the 11th IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 224-229 (1973)
- [85] A. Shumka and R. R. Piety, "Migrated-Gold Resistive Shorts in Microcircuits", Proc. of the 13th IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 93-98 (1975)
- [86] E. B. Hakim and I. R. Shappiro, "Failure Mechanism in Gold Metalized Sealed Junction Devices", Solid State Technology, Vol. 4, pp. 66-68 (1975)
- [87] J. M. Gaur and G. M. Schmid, "Electrochemical Behavior of Gold in Acidic Chloride Solutions", Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 24, No. 2-3, pp. 279-286 (1970)
- [88] H. Ikeo, S. Sakamoto, K. Sato, H. Nishiura and K. Ohno, "Failure Mechanism That Cause High Electrical Leakage in Multilayer Ceramic Capacitors", ElectroComponent Science and Technology, Vol. 8, No. 2-3, pp. 175-180 (1981)
- [89] A. O. Short, "Silver Migration in Electric Circuits", Tele-Tech and Electronic Industries, pp. 64-65 (1956)
- [90] G. Klink, "Untersuchung der Elektrochemischen Migration an Dickschichtleiterbahnen", Proc. of the SMT/ASIC/Hybrid Int. Conf., pp. 179-191 (1990)
- [91] D. A. Nieman, "Effect of Contamination on Copper Migration in TAB Tape Structures", Proc. of the 32th IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 87-92 (1994)
- [92] G. Harsányi, "A mikroáramköri összeköttetés-hálózatok meghibásodását okozó elektrokémiai migráció", MTA Doktori értekezés, Budapest, pp. 85, 2000.
- [93] A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan, "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker, New York, 1985.
- [94] X. Zhong, G. Zhang, Y. Qiu, Z. Chen, W. Zou and X. Guo, "In situ study the dependence of electrochemical migration of tin on chloride", Electrochemistry Communications, Vol. 27, pp.63-68 (2013)
- [95] D. Minzari, M. S. Jellesen, P. Møller and R. Ambat, "On the electrochemical migration mechanism of tin in electronics", Corrosion Science, Vol. 53, pp. 3366-3379 (2011)
- [96] S. J. Krumbein, "Tutorial: Electrolytic Models for Metallic Electromigration Failure Mechanisms", IEEE TRANSACTIONS ON RELIABILITY, Vol. 44. No. 4, pp. 539-549 (1995)

- [97] H. A. Chan, "Is the current surface insulation resistance (SIR) methodology appropriate to today's manufacturing technology?," Proc. of 46th Electronic Components and Technology Conference, pp. 234-241 (1996)
- [98] B. I. Noh, J. W. Yoon, K. S. Kim, S. Kang and S. B. Jung, "Electrochemical migration of directly printed Ag electrodes using Ag paste with epoxy binder", Microelectronic Engineering, Vol. 103, pp. 1-6 (2013)
- [99] K. S. Kim, Y. T. Kwon, Y. H. Choa and S. B. Jung, "Electrochemical migration of Ag nanoink patterns controlled by atmospheric-pressure plasma", Microelectronic Engineering, Vol. 106, pp. 27-32 (2013)
- [100] D. Shangguan, "Lead-free Solder Interconnect Reliability", ASM International, USA, pp. 131-132, 2005.
- [101] H. Shitamoto and T. Nagatani, "The effect of migration in electrochemical deposition on a horizontal plate", JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS, Vol. 31, pp. 1137-1143 (1998)
- [102] S. J. Stein, C. Huang, L. Chang and G. Schultz, "Recent Advances in Platinum-Silver Thick-Film Conductors", Solid State Technology, Vol. 18, No. 5, pp. 25-33 (1975)
- [103] J. E. Gunn, R. E. Camenga and S. K. Malik, "Rapid Assessment of the Humidity Dependence of IC failure Modes by Use of HAST", Proc. of the 21st IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 66-72 (1983)
- [104] D. S. Peck, "Comprehensive Model for Humidity Testing Correlation", Proc. of the 24th IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 44-50 (1986)
- [105] C. G. Shirley, "THB Reliability Models and Life Prediction for Intermittently-Powered Non-Hermetic Components", Proc. of the 32nd IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 72-78 (1994)
- [106] R.W. Thomas, "Moisture, Myth, and Microcircuits", IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging, Vol. 12, No. 3, pp. 167-171 (1976)
- [107] Elektronikai Technológia tantárgy anyaga, Elektronikai Technológia Tanszék, BME, 2012.
- [108] G. Ripka and G. Harsányi, "Vastagréteg integrált áramkörökben lezajló elektrokémiai migráció vizsgálata", Finommechanika - Mikrotechnika, Vol. 22, pp. 42-46 (1983)
- [109] B. Medgyes, "Szerelt áramkörök alakkövető bevonatai", Diplomamunka, Budapest, pp. 5, 2006.
- [110] S. Yanga, J. Wua and A. Christou, "Initial Stage of Silver Electrochemical Migration Degradation", Microelectronics Reliability, Vol. 46, pp. 1915-1921 (2006)
- [111] S. Yang and A. Christou, "Failure Model for Silver Electrochemical Migration", IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY, Vol. 7, No. 1, pp. 188-196 (2007)
- [112] H. Li and H. Hanna, "Electrochemical Migration Behaviors of Lead-Free 64Sn-35Bi-1Ag Solder on FR-4 PCB Board Plated with Cu", Wuhan University Journal of Natural Sciences, Vol.17, No.1, pp. 079-085 (2012)
- [113] S. Zhan, M. H. Azarian and M. Pecht, "Reliability of Printed Circuit Boards Processed Using No-Clean Flux Technology in Temperature-Humidity-Bias Conditions", IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY, Vol. 8, No. 2, pp. 426-434 (2008)
- [114] B. I. Noh and S. B. Jung, "Characteristics of environmental factor for electrochemical migration on printed circuit board", Journal of Material Science: Materials in Electronics, Vol. 19, pp. 952-956 (2008)
- [115] C. Xie, X. Tang, B. Song and J. Jin, "Study on the Effect of Moisture Stress on Printed Circuit Board of Numerical Control System", Proc. of the 2nd IEEE Int. Conf. on Instrumentation & Measurement, Computer, Communication and Control (IMCCC), pp. 1661-1665 (2012)
- [116] Y. H. Chen and M. Hsiao, "Investigation of electrochemical migration on fine pitch BGA package", Proc. of the 19th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA), pp. 1-4 (2012)
- [117] J. F. Sproull, R. J. Bacher, J. R. Larry and R. E. Cote, "A High Performance Thick-Film Capacitor System", Proc. of the 28th IEEE Electronic Components Conference, pp. 38-46 (1978)
- [118] R. L. Shook, B. T. Vaccaro and D. L. Gerlach, "Method for Equivalent Acceleration of JEDEC/IPC Moisture Sensitivity Levels", Proc. of the 36th IEEE International Reliability Physics Symposium, pp. 214-219 (1998)
- [119] F. Torma, "Elektroanalitikai módszerfejlesztés fémionok stripping voltometriás meghatározására módosított bizmutfilm elektródokkal", doktori (PhD) értekezés, Budapest, 2011.
- [120] Y. R. Yoo and Y. S. Kim, "Influence of Corrosion Properties on Electrochemical Migration Susceptibility of SnPb Solders for PCBs", METALS AND MATERIALS International, Vol. 13, No. 2, pp. 129-137 (2007)
- [121] D. Li, P.P. Conway and C. Liu, "Corrosion characterization of tin-lead and lead free solders in 3.5 wt.% NaCl solution", Corrosion Science, Vol. 50, pp. 995-1004 (2008)

- [122] R. P. Woodward, "Contact Angle Measurements Using the Drop Shape Method", Portsmouth, Virginia 23704: First Ten Angstroms Inc, web.engr.oregonstate.edu [2013.03.12]
- [123] D.R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", 90th edn. CRC Press: Taylor and Francis Group, New York, pp. 8. Section 127–129, 2009.
- [124] D. Rocak, K. Bukat, M. Zupan, J. Fajfar-Plut and V. Tadic, "Comparison of new no-clean fluxes on PCBs and thick film hybrid circuits" *Microelectronics Journal*, Vol. 30, pp. 887–893 (1999)
- [125] E. Högfeltdt, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", IUPAC Chemical Data Part A, Inorganic Ligands, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [126] A.G. Masey, N.R. Thompson, B.F.G. Johnson and R. Davis, "The Chemistry of COPPER, SILVER and GOLD, 2nd edn. Pergamon Press, Oxford, pp. 46–48, 1975.
- [127] M. Pourbaix, "Lectures on Electrochemical Corrosion", Plenum Press, London, pp. 125–134, 1973.
- [128] W. H. Muller, "Morphology changes in solder joints—experimental evidence and physical understanding", *Microelectronics Reliability*, Vol. 44, No. 12, pp. 1901–1914 (2004)
- [129] M. Abteu and G. Selvaduray, "Lead-free Solders in Microelectronics", *Mater Science and Engineering*, Vol. 27, No. 5, pp. 95–141 (2000)
- [130] M. McCormack, S. Jin, G.W. Kammlott and H.S. Chen, H S, "New Pb-free solder alloy with superior mechanical properties", *Applied Physics Letters*, Vol. 63, No. 1, pp. 15–17 (1993)
- [131] C. M. Miller, I.E. Anderson and J.F. Smith, "A viable Tin-lead solder substitute: Sn-Ag-Cu", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 23, No. 7, pp. 595–601 (2004)
- [132] I. Shohji, C. Gagg and W.J. Plumbridge, "Creep properties of Sn-8Mass%Zn-3Mass%Bi lead-free alloy", *Journal of Electronic Material* 33(8), 923–927 (2004)
- [133] A. Sharif and Y.C. Chan, "Effect of substrate metallization on interfacial reactions and reliability of Sn-Zn-Bi solder joints", *Microelectronic Engineering*, Vol. 84, No. 2, pp. 328–335 (2007)
- [134] J.Y. Jung, S.B. Lee, H.Y. Lee, Y.C. Joo and Y.B. Park, "Effect of ionization characteristics on electrochemical migration lifetimes of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder in NaCl and Na₂SO₄ solutions", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 37, No. 8, pp. 1111–1118 (2008)
- [135] Y. Liu, F. Sun, H. Zhang and P. Zou, "Solderability, IMC evolution, and shear behavior of low-Ag Sn_{0.7}Ag_{0.5}Cu-BiNi/Cu solder joint", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 23, No. 9, pp. 1705–1710 (2012)
- [136] F. Cheng, F. Gao, J. Zhang, W. Jin and X. Xiao, "Tensile properties and wettability of SAC0307 and SAC105 low Ag lead-free solder alloys", *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, Vol. 46, No. 10, pp. 3424–3429 (2012)
- [137] S. Fenglian, L. Yang and W. Jiabing, "Improving the solderability and electromigration behavior of Low-Ag SnAgCu soldering", *Proc. in 12th IEEE Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE) Conference*, pp. 1–5 (2011)
- [138] D. Yuhua, "Electronic properties and stabilities of bulk and low-index surfaces of SnO in comparison with SnO₂: A first-principles density functional approach with an empirical correction of van der Waals interactions", *Physical Review B*, Vol. 77, No. 4, pp. (045332-1) – (045332-22) (2008)
- [139] I. Kojima and M. Kurahashi, "Application of asymmetrical Gaussian/Lorentzian mixed function for X-ray photoelectron curve synthesis", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 42, No. 2, pp. 177–181 (1987)
- [140] D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold", *Physical Review B*, Vol. 5, No. 12, pp. 4709–4714 (1972)
- [141] M. Nuñez, "Prevention of Metal Corrosion: New Research", Nova Science Publishers, 2007.
- [142] R. Subasri and T. Shinohara, "The Applicability of SnO₂ Coatings for Corrosion Protection of Metals", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 7, No. 7, pp. 17–20 (2004)
- [143] P. Bojta, P. Németh and G. Harsányi, "Migration Reliability Comparison of Interconnection Substrates: Polymer Thick Films Seem Better than Regarded?", *Proc. of the 14th European Microelectronics and Packaging Conference (IMAPS)*, pp. 189–195 (2003)

11. Köszönetnyilvánítás

Prof. Harsányi Gábor témafelelősömnek a szakmai és anyagi támogatásért

Dr. habil. Jakab Lászlónak, az optikai területen tett tanácsaiért

Prof. Menyhárd Miklósnak és **Gurbán Sándornak**, az XPS mérésekben tett segítségükért

Dr. Illés Baláznak, a publikációs iránymutatásért

Dr. Krammer Olivérnek, az építő szakmai kritikákért

Dr. Berényi Richárdnak, a mérőrendszer informatikai támogatásáért

Rigler Dánielnek, SEM-EDS vizsgálatokban végzett segítségért

Tanszék minden kollégájának, (kiemelten: **Dr. Illyefalvi-Vitéz Zsolt**, **Dr. Gordon Péter**, **Dr. Székely Iván**, **Dr. Sántha Hunor**, **Dr. Gál László**, **Géczy Attila**, **Hurtony Tamás**, **Dr. Bonyár Attila**).

Dr. Shinohara Tadashi Sensei-nek, japán mentoromnak, aki nyugalmat és magas színvonalú infrastruktúrát biztosított a kutatásaimhoz.

Prof. Lakatosné Varsányi Magdának és **Prof. Pécz Bélának**, akik lelkiismeretes bírálatukkal segítettek disszertációm véglegesítésében.

Végül, de nem utolsó sorban Családomnak, **kiemelten** Feleségemnek, **akik** fáradhatatlanul és minden lehetséges módon támogattak.

Melléklet

Mozaikszavak jegyzéke

AF	Gyorsítási Tényező
ASF	Atomi Érzékenységi Tényező
CCD	Töltés-Csatolt Eszköz
EDS	Energia Diszperzív Röntgen Spektroszkópia
FR2	Papír váz Erősítésű Fenol Gyanta
FR3	Papír váz Erősítési Epoxi Gyanta
FR4	Üvegszövet Erősítésű Epoxi Gyanta
gSn	Galván Ón
HASL	Tüzi Ón
HAST	Gyorsított Élettartam Vizsgálat
iAg	Immerziós Ezüst
IPA	Iso-Propil Alkohol
iSn	Immerziós Ón
LED	Fényt Kibocsátó Dióda
MCM-L	Laminált Multi Chip modul
MTTC	Víz Kondenzációs Idő (nem tartalmazza a zárlatképződési időt)
MTTD	Zárlat kialakulásáig eltelt Idő (MTTC-től számítva)
MTTF	Meghibásodásig Eltelt Teljes Idő
NyHL	Nyomtatott Huzalozású Lemez
PDMS	Polydimethylsiloxane (szilikon elasztomer)
PI	Poliimid
RoHS	Veszélyes Anyagok korlátozásának Irányelve
SEM	Pásztázó Elektronmikroszkópia
SHE	Standard Hidrogén Elektród
THB	Nedvesmeleg-állósági vizsgálatok
VDC	Egyen Feszültség
WD	Vízcsepp Teszt
XPS	Röntgen Fotoelektron Spektroszkópia