

EVALUACIÓN DE MATERIALES CON APLICACIONES ELECTRONICAS, BAJO ENSAYOS ACELERADOS DE CORROSIÓN

Evaluate of materials used in electronic applications, under accelerated tests of laboratory

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el comportamiento frente a la corrosión de diferentes materiales utilizados en la industria electrónica. Se depositaron películas delgadas de Al, Cu, Ni y una bicapa Cu/Au sobre sustratos de mica mediante evaporación física en fase vapor. Circuitos simulados y probetas individuales, fueron expuestos a ensayos acelerados de corrosión en cámara climática, bajo una atmósfera mixta de NO_x y SO₂. Las muestras se caracterizaron mediante microscopía óptica, STM, AFM, XPS, SEM y EDS, y se determinó la rugosidad. El orden de desempeño de los depósitos fue como sigue bicapa Au/Cu > Ni > Al > Cu.

PALABRAS CLAVES: Corrosión, dispositivos electrónicos, ensayos acelerados, PVD, STM, SEM, EDS, XPS.

ABSTRACT

In this paper the corrosion behavior of different materials employed in the electronic industry was evaluated. Al, Cu, Ni thin films and Cu/Au bilayer were deposited on mica substrates by mean of physical vapor deposition.

The films were tested both connected and as individual parts by means of accelerate corrosion tests in climatic chamber, under NO_x and SO₂ atmosphere. The samples were characterized by mean of optical microscopy, STM, AFM, XPS, SEM and EDS. Besides, the roughness was determined. The deposit performance was as follows in order, Au/Cu bilayer > Ni > Al > Cu.

KEYWORDS: Corrosion, electronic devices, PVD, STM, accelerated tests, SEM, EDS, XPS..

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión de equipos electrónicos es un factor considerable en plantas químicas, plantas de pulpa de papel, telecomunicaciones y algunas otras industrias. Estudios recientes elaborados por la NACE [1], revelan pérdidas económicas alrededor de 335 millones de dólares anuales, atribuidas a daños en dispositivos electrónicos. Esto teniendo en cuenta sólo el sector de las telecomunicaciones, donde esta cifra tiende a aumentar. De esta manera se ve la importancia económica de estudiar el fenómeno de la corrosión en tales dispositivos.

Es conocido ampliamente en el medio de la corrosión, los mecanismos de deterioro de materiales como el cobre, el acero, el aluminio, etc. Pero cuando estos materiales tienen aplicaciones electrónicas en los que por su tamaño, espesor limitado y condiciones microclimáticas pueden ejercer un efecto catalizador para su deterioro [2, 3, 4].

Existen pocas publicaciones en las que se identifican los factores precursores del deterioro de los dispositivos electrónicos, entre ellos se destaca W. Brad y M. Stanley [5]; quienes realizaron grandes avances identificando

factores influyentes como: fluctuaciones en HR y cambios de temperatura superiores a 10 °C, presencia de gases ácidos en concentraciones de 10 ppb manifiestan consecuencias catastróficas en los dispositivos, pero aun no se han establecido claramente los mecanismos de acción directa de cada uno de estos y otros agentes en el material.

El objetivo del presente trabajo es obtener películas de materiales utilizados en la industria electro-electrónica y evaluar su comportamiento frente a la corrosión mediante pruebas aceleradas de laboratorio bajo una atmósfera de NO_x y SO₂.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Depósito de las películas

Se realizaron películas mediante la técnica de evaporación física en fase vapor (PVD), de materiales con utilidades electrónicas como el cobre, níquel, aluminio y una bicapa de Cu/Au (sobre el sustrato se depositó una capa de cobre y sobre ésta una de oro). Como sustratos se utilizaron láminas de mica constituida por moscovita que tiene la fórmula química KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂. Los parámetros técnicos de

Diana Marin

Ingeniera de Materiales.
Estudiante de Maestría
Grupo de Corrosión y Protección
Universidad de Antioquia
edmmc758@udea.edu.co

Maryory Gomez Botero

Ingeniera Metalúrgica, Ph.D.
Docente
Grupo de Corrosión y Protección
Universidad de Antioquia
mgomez@udea.edu.co

Felix Echeverria

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D
Docente
Grupo de Corrosión y Protección
Universidad de Antioquia
fecheve@udea.edu.co

evaporación fueron 30 A de corriente y un vacío de 0.005 Pa, las películas fueron obtenidas en un equipo JEOL JEE4B.

2.2 Pruebas aceleradas de corrosión

Con el fin de hacer un acercamiento a las condiciones de trabajo de los dispositivos electrónicos se elaboraron circuitos independientes por material, constituidos cada uno por 10 placas conectadas en serie y alimentados con una batería de 5V la cual suministraba corriente a cada circuito. La corriente de cada circuito varió de acuerdo a la resistencia de cada material, los recubrimientos de cobre con 10 A, 7.14 A para el Au, 2.5 A para el Al y 0.48 A para el Ni.

Una vez obtenidos los circuitos, se sometieron los depósitos en circuitos y otros tantos de forma individual a los ensayos acelerados de corrosión por 11 semanas en cámara climática DIES 225 con flujo de gases mixto de NO_x 150 µg.m⁻³ y SO₂ 200 µg.m⁻³ con HR de 80% y una temperatura de 20°C.

2.3 Caracterización

Los depósitos una vez obtenidos fueron caracterizados mediante microscopio óptico (Nikon eclipse E200) y de efecto túnel (STM Burleigh Metris 1000). La rugosidad de las películas fue medida mediante un rugosímetro Mitutoyo SJ-201 y la resistencia se midió con un voltímetro FLUKE 77 III. Durante las exposiciones se realizaron retiros cada semana de cada material evaluado, tanto en circuito como de forma individual con el fin de inspeccionar los posibles cambios. La caracterización fue mediante SEM/EDS (Jeol JSM-5910LV), XPS (SHIMADZU Kratos Axis Ultra) y AFM (VEECO Nanoscope 3).

3. RESULTADOS

Durante la inspección visual de todos los depósitos se hizo apreciable la presencia de huecos o pin-holes, éste tipo de defectos puede ser debido a factores intrínsecos del proceso de depósito así como la baja energía con la que los átomos de vapor llegan al sustrato y la poca reactividad del sustrato.

Los valores de rugosidad medidos antes de realizar las pruebas aceleradas de corrosión están representados con la línea discontinua paralela al eje de tiempo para utilizarlos como referencia Figura 1. El aluminio es el material que presentó la mayor rugosidad (0.16 µm) como se puede apreciar en la Figura 1, esto puede ser debido a su alta reactividad con el oxígeno de la atmósfera lo que facilita la formación de óxido de aluminio en la superficie de la película, el cual contribuye a aumentar el valor de la rugosidad.

Los resultados obtenidos en las caracterizaciones químicas y morfológicas de las películas expuestas en circuito y por fuera de él fueron muy similares para cada tipo de material.

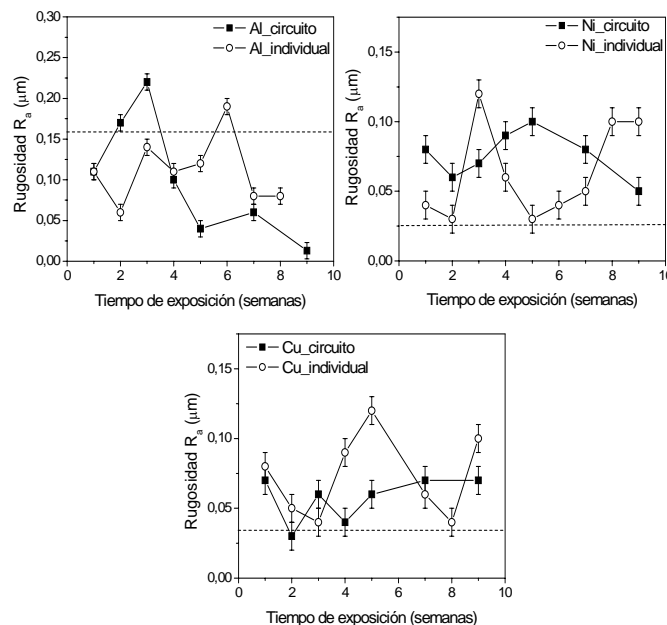


Figura 1. Medidas de rugosidad de todos los depósitos antes y posterior a las pruebas de exposición.

En las observaciones con STM antes de las exposiciones se logró apreciar una clara diferencia en la morfología de la película de Cu y la bicapa Cu/Au. En imágenes obtenidas sobre las dos muestras (Figura 2), la estructura atómica que se observa sobre las bicapas de Cu/Au (Fig. 2b) es mucho más fina que la estructura que se observa sobre las películas de cobre (Fig. 2a). J. Vancea et al, [6] en observaciones con STM de depósitos de oro sobre mica concluyó que los depósitos elaborados mediante PVD presentan una incidencia en la rugosidad dependiente del sustrato, siendo la mica uno de los sustratos que presenta mayor influencia en la rugosidad, además, el crecimiento de los depósitos de oro mediante PVD sobre mica se da de forma epitaxial [6]. En las imágenes de la Fig. 3 que fueron obtenidas mediante AFM se puede verificar que esta característica se conserva después de 11 semanas de exposición.

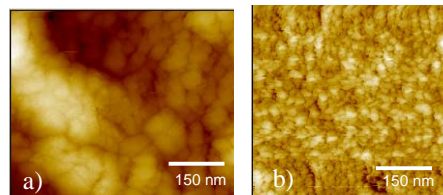


Figura 2. STM antes de exposición de película de a. Cu, b Cu/Au

En la tabla 1, se muestran las diferentes especies contaminantes encontradas por EDS y XPS a diferentes

semanas de exposición, en varias muestras se evidencia la presencia de cloro, elemento no constituyente de la atmósfera mixta suministrada al sistema, la presencia de éste se asocia a la contaminación que pudo darse en el lugar durante el desmonte de las placas para inspección.

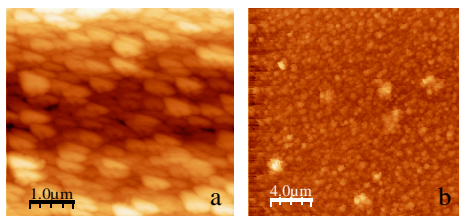


Figura 3. Imágenes AFM de c. Cu 11 semanas de exposición, d. Cu/Au 4 semanas de exposición.

Material Semana	Al	Cu	Ni	Au
4	S, Cl	S, Cl	-	Cl
9	Cl	S, Cl		Cl, S
11	-	*Cl 2p3/2	*S 2p	*Cl 2p3/2

Tabla 1. Especies contaminantes identificadas mediante EDS y *XPS

3.1 Corrosión del Aluminio

Las observaciones realizadas mediante inspección visual y microscopía óptica revelaron un progresivo empañamiento, asociado a la formación de alúmina. Posterior a la semana 4, en las inspecciones con microscopio óptico, se notó la aparición de zonas más oscuras que luego en las observaciones SEM Fig. 4, se detectó un agrietamiento en el depósito, de acuerdo con el CITED [7], se debe a la hidratación de la alúmina, más conocida como bayerita $Al(OH)_3$ amorfa o $\alpha-Al(OH)_x \cdot H_2O$, y ésta a su vez en presencia de Cl y/o S puede formar compuestos como $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, sulfatos básicos $Al_x(SO_4)_y(OH)_2$ y sulfuro de aluminio Al_2S_3 [7, 8].

Aunque no se evidencia la presencia de contaminantes en la última semana de exposición, en los espectros XPS se observa una importante presencia de O, desde la semana 4 de exposición, además estos espectros revelan la aparición de Si, asociado con la composición química del sustrato, que en la figura 4 también se aprecia.

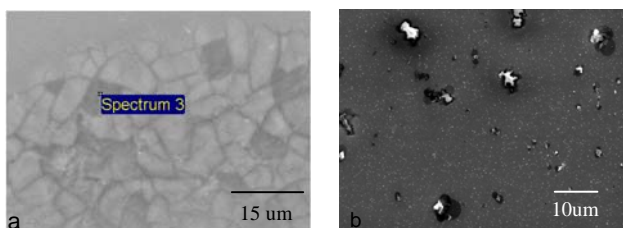


Figura 4. Imágenes SEM del Aluminio expuesto a) 9 semanas y b) 11 semanas

3.2 Corrosión del Cobre

Desde el inicio de las exposiciones para los depósitos de cobre se observó un cambio de coloración marcado, acompañado de la presencia de puntos localizados de corrosión, Fig 5 a, que fueron progresivos hasta llegar a la semana 4 donde se encontró una variedad de colores en tales depósitos, a partir de la semana 2 se encontraron manifestaciones de productos de corrosión, Fig 5b.

Los productos de corrosión que se reportan a condiciones similares de exposición es el $Cu_2(OH)_6SO_4 \cdot 2H_2O$ [10], pero es quizás CuCl el producto de más probable formación. Z. Y Chen y S Zakipour [11] encontraron el mismo orden de empaquetado de partículas en la superficie, Fig. 5b, además mediante XPS a 11 semanas se encontraron picos a una energía de 123 eV correspondiente Cu3s y de CuCl a una energía de 125 eV.

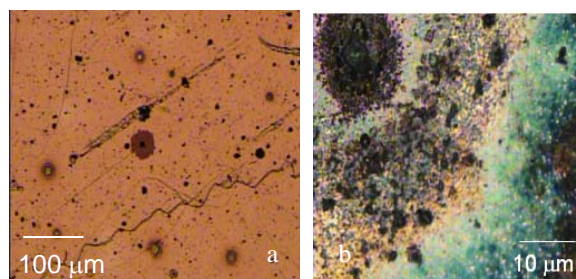


Figura 5. Imágenes en microscopio óptico de cobre, a) empaquetado de partículas a 1 semana de exposición b) depósitos de cobre a 3 semanas de exposición

Las observaciones en SEM en las primeras semanas de exposición revelan el crecimiento de las zonas de mayor oscuridad, mientras que en la semana 11 se observa la formación de partículas en algunos casos muy esféricas posiblemente productos de corrosión precipitados, Fig. 6.

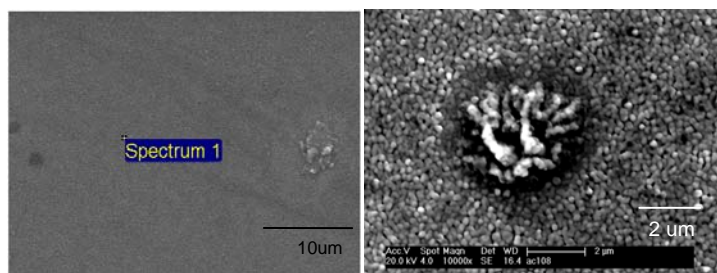


Figura 6. Imágenes STM de a) Cu expuesto 4 semanas y b) Cu expuesto 11 semanas.

3.3 Corrosión del Níquel

El desempeño mostrado por las películas de níquel durante el ensayo fue el mejor de las películas monocapa, tanto a nivel visual como también fue el material menos contaminantes retuvo. Los análisis químicos mediante EDS realizados hasta la semana 9 de exposición no

revelaron la presencia de contaminantes, aunque no puede suponerse que se encontró libre de ellos. C.Leygraf [11], señala como principal producto de corrosión del níquel en aparatos electrónicos al sulfato de níquel, pero es el producto final de la reacción inicial entre el NiO o Ni(OH)₂ con la especie S, generalmente esta especie se presenta en forma amorfa y su solubilidad es alta, por lo que se dificulta encontrarla, en los XPS y EDS realizados en la semana 11 se encuentra la presencia de S con un pico pronunciado a 166 eV tabla 1.

En las imágenes SEM, Figura 7, para 11 semanas de exposición se observan zonas de mayor oscuridad posiblemente asociadas a la hidratación del níquel.

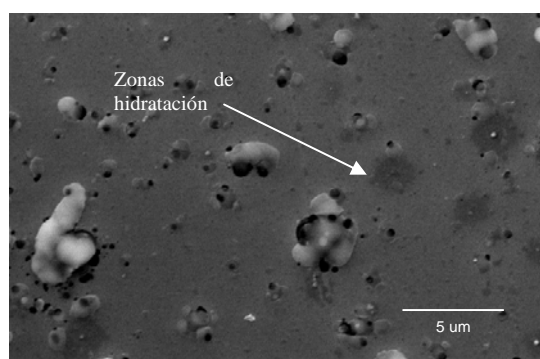


Figura 7. SEM del depósito de níquel con 11 semanas de exposición.

3.4 Corrosión de la bicapa Au/Cu

El principal contaminante hallado durante la exposición de la bicapa es el Cl, tabla 1, la presencia se identificó a partir de la semana 4 de exposición y se logró identificar durante las exposiciones. En la semana 9 se notó la presencia de S; a pesar de la clara acción de estos contaminantes, mediante las inspecciones visuales y en microscopía no fue posible identificar un claro ataque. Los resultados obtenidos mediante XPS, en la última semana de exposición es tal vez la prueba más clara del efecto del Cl sobre la bicapa, debido a que los picos encontrados en las energías de 123 eV para la especie Cl 2p_{3/2} sugieren la posible formación de CuCl en el pico 126 eV en lugar del Cu3s.

Además, mostraría el carácter altamente noble del Au, que como sugiere Mayerhofer y Zhong [12,13], la tendencia al deterioro se da por parte de los materiales aleados con éste.

En las inspecciones realizadas con SEM sólo se aprecia la aparición de partículas precipitadas de diferente textura sobre la película en la última semana de exposición, Figura 8.

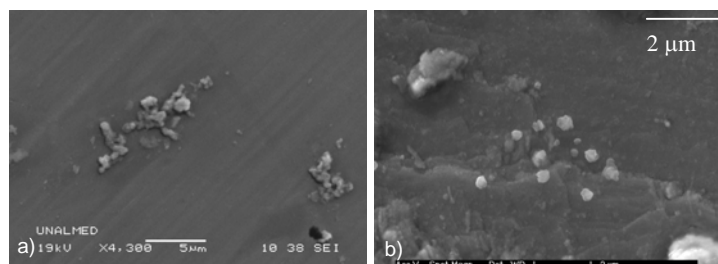


Figura 8. Imagen SEM de la bicapa de Cu/Au a) 7 semanas de exposición, b) 11 semanas de exposición.

4. CONCLUSIONES

El mejor desempeño de los depósitos obtenidos fueron en su orden la bicapa Cu/Au, películas de Ni, Al y por último las de cobre, fue este último material quien presentó mayor y diversas manifestaciones de deterioro en su superficie.

El oro como capa protectora para materiales, exhibe alta eficiencia, ya que a pesar de ser el cobre el material que presentó mayor deterioro, la delgada capa de oro fue suficiente para protegerlo, dado que no fue posible observar cambios físicos considerables en la superficie, sólo por XPS se encontró la presencia de un compuesto de cobre y cloro.

La corriente suministrada a las películas no parece ejercer un efecto considerable sobre el deterioro, ya que tanto los depósitos expuestos en circuito y de forma individual, mostraron un grado similar de deterioro.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Corrosion cost and preventive strategies in the United States, supplement to materials performance 2002
- [2] M. A. Gómez, F. Echeverría, J.J. Escobar, "Estudios de corrosión en dispositivos electrónicos", VI Congreso Nacional de Corrosión y Protección, Santa Fe de Bogotá. 31 de octubre, 1 y 2 de noviembre de 2001.
- [3] R. Boboian, "Corrosion test and standards: Application and interpretation", ASTM, 1995, p637.
- [4] R. B. Comizzoli, J. D. Sinclair, Proceedings 14th Internacional Corrosion Congress, 2, 1999, paper 145.0
- [5] W Brad M Stanley; Christopher O Muller. "Electric Slide", *Water Environment & Technology*, May 2004; 16

- [6] J. Vancea, G. Reiss, F. Schneider, IL Bauer and H. "substrate effects on the surface topography of evaporated gold films - a scanning tunneling microscopy investigation", *Surface Science* 218 (1989) 108-126
- [7] CITED, *Corrosión y Protección de metales en las atmósferas de iberoamérica*, 1998, pag
- [8] Vera, R, Delgado D, rosales. "Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors: part 1. aluminium and AA6201 alloy". *Corrosion science*, vol 48, 2006
- [9] Robert P. Frankenthal, "Passivity and corrosion of electronic materials and devices". *Corrosion Science*. Vol. 31. pp. 59~68. 1990
- [10] Rodriguez Liboria, *Estudio del efecto del NO₂ en la corrosión atmosférica del cobre*, tesis Doctoral, Madrid 1997
- [11] Z Y Chen; S Zakipour; D Persson; C Leygraf, "Effect of Sodium Chloride Particles on the Atmospheric Corrosion of Pure Copper", *Corrosion*; May 2004; 60, 5; pg. 479
- [12] C.LEYGRAF, T. GRAEDEL, *Atmospheric Corrosion*. Wiley-interscience, New jersey, 2000,
- [13] Mayerhofer K.E., Piplits K., Traum R., Griesser M., Hutter H, *Investigations of corrosion phenomena on gold coins with SIMS*, *applied surface science*, 252, 2005
- [14] Zhong C, Ning G, "Investigation on gold corrosion by in situ quartz crystal microbalance and atomic force microscopy in self-assembled processes of alkanethiol monolayers", *Materials Letters*, 59, 2005
- [15] Kuo-Chin Chang; Kuo-Ning Chiang "Aging Study on Interfacial Microstructure and Solder-Ball Shear Strength of a." *Journal of Electronic Materials*; Nov 2004; 33
- [16] C.tristopher E.D. CHIDSEY, Dominic N. "STM study of the surface morphology of gold on mica", *Surface Science* 200 (1988) 45-66
- [17] M.C. Bernard , C. Gabrielli , S. Joiret . "post-CMP cleaning of integrated lectronic microcircuits in oxalic acid aqueous solutions" *Electrochim. Acta* (2007), doi:10.1016/j.electacta.2007.03.018
- [18] M. Aguilar, A.I. Oliva, P. Quintana, J.L. Peña, "Electromigration in gold thin films", *Thin Solid Films* 317_1998.189-192
- [19] M. Aguilar , A.I. Oliva, P. Quintana, "The effect of electrical current (DC) on gold thin films", *Surface Science* 409 (1998) 501-511
- [20] Farid Samiea,_, Johan Tidblada, Vladimir Kucera. " Atmospheric corrosion effects of HNO₃—Influence of temperature and relative humidity on laboratory-exposed copper". *Atmospheric Environment* 41 (2007) 1374-1382