

# 延时电路在高温湿气环境中的 腐蚀行为与机理研究

魏小琴<sup>1</sup>, 张伦武<sup>1</sup>, 肖勇<sup>1</sup>, 王艳艳<sup>1</sup>, 赵方超<sup>1</sup>, 王峙卫<sup>2</sup>

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.华东光电集成器件研究所, 安徽 蚌埠 233042)

**摘要:** **目的** 提高延时电路的贮存环境适应性。**方法** 在 80 °C、90%RH 的湿热条件下, 开展延时电路实验室加速老化试验, 分别在老化 0、97、133 d 时取样, 检测电性能, 分析电路外表面腐蚀损伤特征, 测试内部缺陷和多余物, 检查腔体密封性, 定位失效部位, 观测内部芯片腐蚀损伤特征, 检测腐蚀产物, 分析高温湿气对延时电路外引线-玻璃界面密封性失效与可伐合金基体腐蚀的作用机制。**结果** 湿热老化 133 d 时, 延时电路输出端 3 无输出波形。随湿热老化时间的延长, 外引线-玻璃界面缝隙腐蚀程度逐渐加深, 氦漏率单调上升, 壳体密封性逐渐降低乃至失效。外界湿气进入延时电路内部, 整个老化周期内部芯片无缺陷, 但 133 d 时电路内腔出现多余物, 位于第 14 外引脚引线柱边缘处, 也是导通测试定位的失效点。该引线柱的可伐合金基体与其上的镀金层在高温湿气的的作用下, 由于电位差形成腐蚀电池, 可伐合金作为阴极与湿气和氧发生电化学腐蚀, 生成腐蚀产物并覆盖于镀金表面, 导致第 14 外引脚与其上的金键合丝之间开路, 延时电路失效。**结论** 降低延时电路贮存环境湿度, 同时改进生产工艺, 在金属-玻璃封接界面形成一层厚度适当的致密氧化膜过渡层, 可延缓湿气进入电路内部。增大可伐合金基体镀金层或镀镍层厚度, 可减小基体发生电化学腐蚀几率, 提高延时电路贮存环境适应性。

**关键词:** 可伐合金; 延时电路; 高温湿气环境; 加速老化试验; 腐蚀行为; 腐蚀机理

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0197-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.028

## Corrosion Behaviour and Mechanism of Delay Circuit in High Temperature and Humidity Environment

WEI Xiao-qin<sup>1</sup>, ZHANG Lun-wu<sup>1</sup>, XIAO Yong<sup>1</sup>, WANG Yan-yan<sup>1</sup>, ZHAO Fang-chao<sup>1</sup>, WANG Shi-wei<sup>2</sup>

(1.Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2.East China Institute of Photo-Electron IC, Bengbu 233042, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve adaptability of delay circuit to storage environment. Laboratory accelerated aging test of delay circuit was carried out at 80 °C and 90% RH, and sampling was done on 0, 97<sup>th</sup> and 133<sup>rd</sup> day to test electrical properties, analyze outer surface corrosion damage characteristics, test internal defects and extra material, check sealing of shell, locate faulty parts, observe internal chip corrosion damage characteristics and detect corrosion products, and further analyze mechanism of action of high temperature and humidity on delay circuit outer lead - glass interface sealing failure and Kovar alloy sub-

收稿日期: 2018-01-19; 修订日期: 2018-02-25

Received: 2018-01-19; Revised: 2018-02-25

基金项目: 国防技术基础科研项目 (JSHS2015209B002)

Fund: Supported by the Defense Technology Basic Scientific Research Projects (JSHS2015209B002)

作者简介: 魏小琴 (1981—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为装备环境适应性。

Biography: WEI Xiao-qin (1981—), Female, Senior engineer, Research focus: equipment environmental adaptability.

strate corrosion. There was no output waveform at output 3 on the 133<sup>rd</sup> day of wet-heat aging. With the extension of wet-heat aging time, crevice corrosion at on outer lead - glass interface gradually worsened, Helium leak rate increased monotonically, and shell sealing gradually reduced and even failed. External moisture entered into the delay circuit, the internal chip was defect-free throughout the aging cycle, but extra material appeared in circuit cavity on the 133<sup>rd</sup> day and lay on lead post edge of the 14<sup>th</sup> pin which was the failure point of conduction test positioning. Under the action of high temperature and humidity, a corrosion cell was formed due to potential difference between the Kovar alloy substrate and gold-plated layer thereon. Kovar was electrochemically corroded by moisture and oxygen as a cathode, and corrosion products formed and covered the gold-plated surface, which resulted in open circuit between the 14<sup>th</sup> pin and gold bonding wire, and the delay circuit failed. Therefore, the moisture entering into the circuit can be delayed by reducing humidity of circuit storage environment, while improving production process and forming a layer of dense oxide film transition layer of appropriate thickness on the metal-glass sealing interface. Thicker Kovar alloy gold-plated or nickel-plated layer can reduce probability of occurrence of electrochemical corrosion of the substrate, and improve adaptability of delay circuit to storage environment.

**KEY WORDS:** Kovar alloy; delay circuit; high temperature and humidity environment; accelerated aging test; corrosion behavior; corrosion mechanism

电子元器件是武器装备电子系统的基础和核心元件,主要由金属和绝缘体材料,如芯片、电介质膜、金属互连线和塑料外壳等材料构成。武器装备是“长期贮存,一次使用”的产品,使用的电子元器件也必须具有长期贮存、随时可用和能用的特点<sup>[1]</sup>。在长期贮存过程中,电子元器件往往不加电或仅仅短时间测试通电,电应力对失效率的影响不是主要因素,温度、湿度、盐雾等贮存环境对电子元器件的失效起主要作用<sup>[2]</sup>。国内外一般采用实验室加速老化试验方法<sup>[3-6]</sup>、长期自然贮存试验<sup>[7-9]</sup>方法开展电子元器件贮存环境适应性考核,并借助失效分析找出电子元器件贮存失效的原因,包括气密性丧失<sup>[10-12]</sup>,外引线或者外壳腐蚀<sup>[13-15]</sup>。这样,元器件潜在的缺陷会随贮存时间增加和环境影响暴露出来<sup>[16]</sup>。开展电子元器件贮存失效分析,可为电子元器件的生产、销售、贮存和使用提供技术支持,也是目前电子元器件研究领域的热点。但目前绝大部分研究集中于已失效电子元器件的失效分析,很少针对电子元器件损伤产生、增大直至失效的累积损伤全过程开展相关研究,导致失效分析的准确性有欠缺,常常需要对分析结果进行复验。

延时电路是一种用途极广的电子元件,主要起到暂缓执行控制命令的作用。本文通过开展延时电路湿热加速老化试验,并针对不同损伤程度的样品,开展电性能参数和微观损伤检测,分析延时电路微观损伤累积过程,研究延时电路在湿热环境中的宏观-微观关联损伤机理,阐明贮存环境对延时电路损伤累积过程的作用机制,并提出改进贮存环境适应性的相应措施。

## 1 试验

### 1.1 试验样品与方法

延时电路、样品为合格成品,满足产品技术规范

和性能等相关要求。将延时电路放入湿热试验箱中,设定试验条件为 80℃、90%RH,开展湿热加速老化试验。分别于 0、97、133 d 取样,在标准温湿度环境下开展延时电路微观损伤累积过程分析。

### 1.2 微观损伤分析方法

利用延时电路专用测试台检测电性能参数。利用 KH-3000 三维视频显微镜,检查延时电路表面损伤特征。运用 Y.Cougar SMT 型 X-ray 透射镜,不打开封装,检查延时电路内部缺陷。利用 4501L 型颗粒碰撞噪声仪,按照 GJB 548B 方法 2020.1 条件 A,检查延时电路内部多余物。利用氮质谱检漏仪,按照 GJB 548A 方法 1014 条件 A1,对延时电路进行细检漏,检查延时电路腔体密封性。使用研磨和利器对延时电路开盖,并利用导通测试定位失效部位。利用 KH-3000 三维视频显微镜,检查延时电路内部芯片损伤情况。利用 Quanta 环境扫描电镜和 INCA 能谱仪,检测延时电路外表面损伤部位与内部芯片损伤部位的腐蚀形貌及各元素含量。

## 2 结果及分析

### 2.1 电性能测试

利用专用测试台,测试延时电路湿热老化不同时间的电性能数据,见表 1。由表 1 数据可知,延时电路在湿热老化 0、97 d 时,电性能参数均满足要求,但老化 133 d 的输出端 3 无输出波形,说明该延时电路已失效。

### 2.2 表面损伤特征分析

腐蚀是电子元器件贮存状态失效的主要模式之一,湿气则是腐蚀的祸首。采用三维视频显微镜(放大倍数 125 倍),观测延时电路在老化 0、97、133 d

时外表面的腐蚀、断腿等情况，见图 1。从图 1 可知，原始样无变化，在 80 ℃、90%RH 的高温高湿作用下，老化 97、133 d 时，外引线根部有腐蚀情况。

表 1 延时电路不同老化时间的电性能参数  
Tab.1 Electrical parameters of delay circuit  
at different aging time

Time/d	$R_{in4}/\Omega$	$U_{3m}/V$	3-terminal function
0	8.8	11.8	✓
97	8.8	11.8	✓
133	12	High level 12 V	



a 0 d



b 97 d



c 133 d

图 1 外引线根部腐蚀  
Fig.1 Corrosion of outer lead root

2.3 内部缺陷和多余物测试

利用 X-ray 透射镜，不打开延时电路封装，检查内部缺陷，结果发现，在整个老化周期内，延时电路的内部基板、元器件、元器件粘接、金键合丝、键合情况等均无明显异常。利用颗粒碰撞噪声仪检查延时电路内部多余物，结果表明，老化 133 d 后有杂波，

说明 133 d 时延时电路内腔出现多余物。根据表面损伤特征分析结果，可能是高温湿气从外引线根部进入电路内部，并在电路内部某处生成腐蚀产物，从而导致碰撞噪声测试有杂波。

2.4 电路腔体密封性试验

检漏测试主要用于检查器件的密封性能，氦质谱仪灵敏度高，能够检测出非常微弱的漏气现象。延时电路湿热试验 0、97、133 d 后的氦质谱检漏结果见表 2。由表 2 可知，湿热老化时间越长，氦漏率越大，在湿热老化 133 d 时，氦漏率超出了失效临界值，说明此时延时电路密封性失效，外界湿气进入电路内部。

表 2 延时电路不同老化时间的氦漏率  
Tab.2 Helium leak rate of delay circuit at  
different aging time

Time/d	Helium leak rate/ ( $\times 10^{-8}$ kPa $\cdot$ cm $^3$ $\cdot$ s $^{-1}$ )	Failure threshold/ ( $\times 10^{-8}$ kPa $\cdot$ cm $^3$ $\cdot$ s $^{-1}$ )
0	69	1000
97	130	1000
133	3300	1000

2.5 失效部位定位

使用研磨和利器打开延时电路外壳，开展各部位导通测试。因电路输出 3 端的输出信号受电路输入 IN4 控制，在信号源输出到电路第 14 外引脚的信号正常的情况下，测量电路基板上正常应与电路第 14 外引脚导通的导电带处的输入信号，结果导电带处无信号。因此判断，失效电路第 14 外引脚与电路基板处可能出现了断路情况。

测量电路板导电带处与电路第 14 外引脚上的键合丝导通情况，结果正常。测量电路第 14 外引脚上的键合丝与电路第 14 外引脚导通情况，结果开路。对电路其他部位进行导通测试，导通情况均正常。在导电带处输入本来从电路第 14 外引脚输入的 IN4 信号，对电路进行测试，结果输出 3 端输出波形正常。由此可以确定延时电路老化 133 d 后失效，主要是由第 14 外引脚与其上的键合丝之间开路引起的。

2.6 内部芯片损伤特征分析

根据失效部位定位结果，利用三维视频显微镜，分析湿热试验 0、97、133 d 的延时电路内部芯片损伤情况（放大 125 倍），见图 2。由图 2a 可知，延时电路原始样内部芯片无腐蚀，但随着高温湿气逐渐从外引线根部进入到电路内部，在老化 97 d 时，第 14 外引脚的引线柱边缘处出现少许腐蚀产物（见图 2b），至老化 133 d 时，在引线柱边缘生成了大量腐蚀产物（见图 2c），引起碰撞噪声测试有杂波以及第 14 外引脚与其上的金键合丝之间开路。



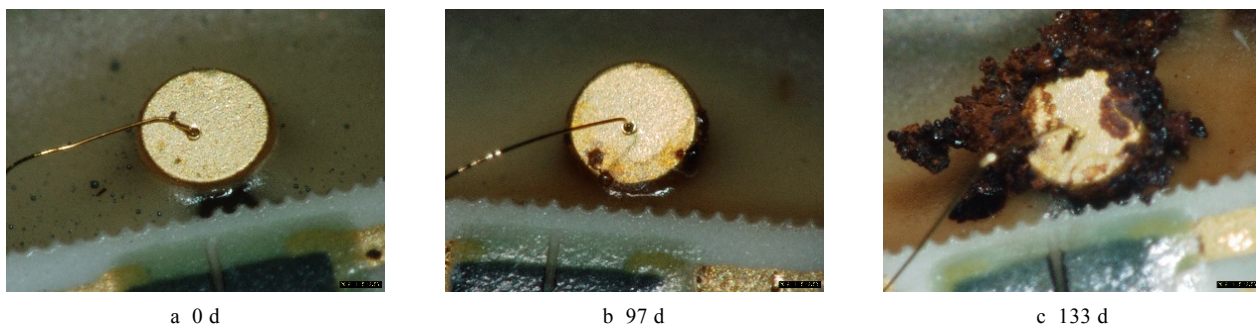


图2 内部芯片表面腐蚀  
Fig.2 Surface corrosion of internal chip

## 2.7 失效机理研究

从延时电路的电性能、外表面损伤特征、内部缺陷和多余物、腔体密封性、失效点定位、内部芯片损伤特征分析结果看,高温湿气对延时电路开路的作用机制由两部分组成:一是外引线根部发生腐蚀,腔体密封性失效;二是第14外引脚的引线柱边缘发生腐蚀,第14外引脚与其上的金键合丝开路。

### 2.7.1 外引线-玻璃界面缝隙腐蚀效应引起的腔体密封性失效

延时电路外壳的外引线为可伐合金(主要成分为Fe、Ni、Co)。由于可伐合金的膨胀系数在很宽的温度范围内与电子玻璃相近,因此采用高温熔封法将电子玻璃与可伐合金进行匹配封接,并在封接合金表面

镀上一层致密均匀的氧化膜过渡层,最后再镀金,镀金层厚度不低于1.3 μm。据此对延时电路内腔进行气密型封装,隔绝外界潮气和腐蚀性气体,对芯片起到隔离保护作用。

根据密封性试验结果,湿热老化后腔体密封性失效,外界湿气从外引线根部进入电路内部。为了研究密封性失效机理,采用扫描电镜和能谱分析法,对延时电路湿热老化0、97、133 d的外引线根部(也是可伐合金外引线-电子玻璃界面)进行微观形貌分析(见图3),界面各元素含量变化如表3所示。从图3可知,原始样的外引线-玻璃界面很干净、完整,无任何腐蚀物出现;湿热老化97 d后,外引线-玻璃界面出现了致密物;湿热老化133 d后,外引线-玻璃界面出现疏松多孔物质。

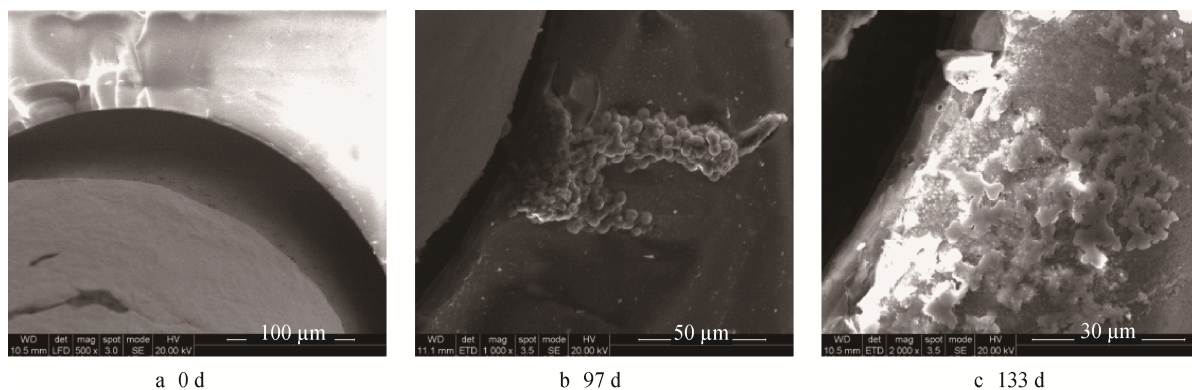
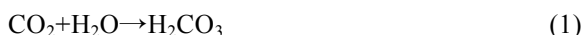


图3 外引线-玻璃界面微观形貌  
Fig.3 Microstructure of outer lead - glass interface

在80℃、90%RH的高温湿气作用下,外引线与水膜吸收了空气中的CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>等,成为电解质溶液。反应见式(1)和式(2)。



采用高温熔封法,电子玻璃和可伐合金之间会产生缝隙,在长期高温湿气作用下,缝隙中形成电解质溶液,在电子玻璃和可伐合金间形成原电池。

电子玻璃成分为SiO<sub>2</sub>,以25℃下的氢电极为标

准,其电极电势 $E$ 为+0.857 V。可伐合金主体成分为Fe和Ni,其电极电势 $E$ 分别为-0.45、-0.25 V。电极电势越低,化学性质越活泼,越容易被腐蚀。Fe的标准电极电位最低,最易发生腐蚀;Ni的标准电极电位次之,但由于Ni极易在空气中形成氧化膜,不易被腐蚀;SiO<sub>2</sub>的电极电位最高,不会被腐蚀。因此,缝隙中的可伐合金Fe为阳极,电子玻璃为阴极,电解质溶液进入缝隙,腐蚀可伐合金的基体元素Fe,生成Fe的锈蚀产物,露出部分内层致密的氧化膜

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (见图 3b), 表面 Au 元素含量降低 (见表 3)。继续老化至 133 d, 更多的锈蚀产物破坏了可伐合金氧化膜结构的致密性, 生成疏松多孔的锈蚀产物 (见图 3c), 表面 Au 元素消失 (见表 3), 高温湿气容易从该疏松腐蚀界面进入延时电路内部, 外引线-玻璃界面密封性失效, 引起漏气。

表 3 外引线-玻璃界面各元素含量  
Tab.3 Element content of outer lead - glass interface

Time/d	Elements/wt%				
	O	Si	Fe	Ni	Au
0	0	9.12	37.91	34.02	18.98
97	40.08	6.55	27.35	13.17	12.85
133	39.50	7.25	47.15	6.10	0

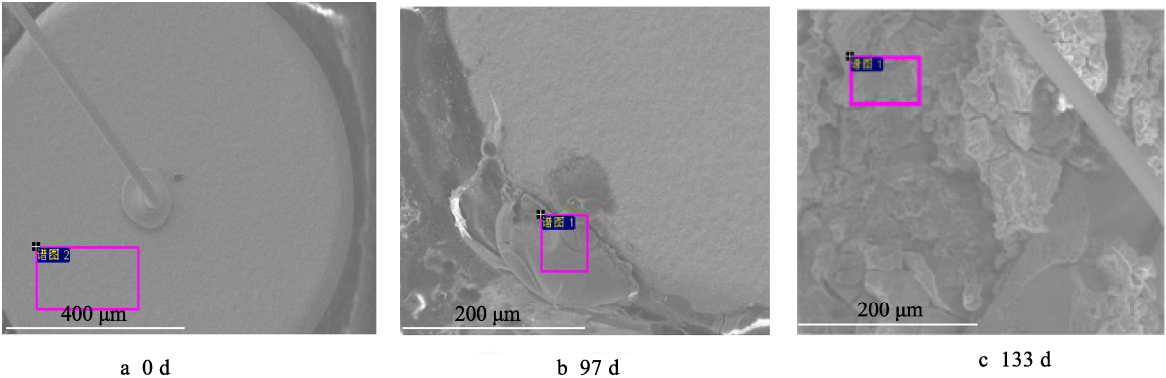
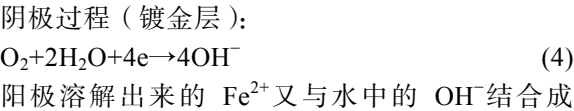
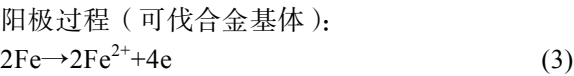


图 4 内部芯片引线柱微观形貌  
Fig.4 Microstructure of internal chip lead post

表 4 腐蚀产物各元素含量  
Tab.4 Elements content of corrosion product

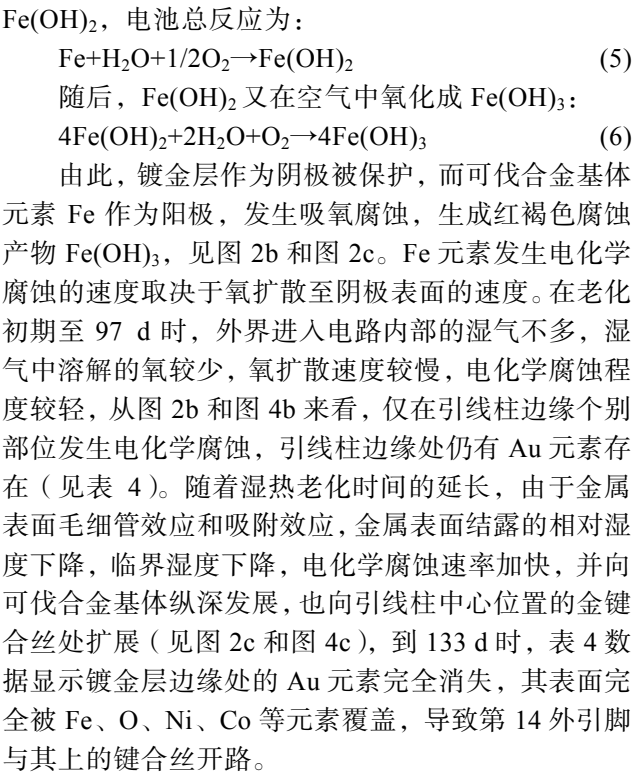
Time/d	Elements/wt%				
	O	Fe	Co	Ni	Au
0	0	0	0	0	100
97	70.41	4.06	0	14.68	10.86
133	66.08	14.62	8.42	10.88	0

与外引线类似, 在高温湿气进入电路内部后, 引线柱表面的水膜吸收了空气中的 O<sub>2</sub>, 成为电解质溶液。在电解液存在的环境下, 可伐合金基体主体元素 Fe、Ni 与镀金层元素 Au 之间由于电位不同, 形成微电池。Fe、Ni、Au 在 25 ℃下的标准电极电位 *E* 分别为-0.45、-0.25、+1.68 V。因此, 电子由 Fe 元素直接移向镀金层, 发生吸氧腐蚀, 电极反应过程如式 (3) — (6)。



2.7.2 引线柱可伐合金基体吸氧腐蚀效应引起的延时电路开路

在延时电路内部第 14 外引脚的引线柱基体材料也为可伐合金, 并以镀金方式 (厚度不低于 1.3 μm) 进行防腐保护。根据损伤部位定位和内部芯片损伤特征分析结果, 随着腔体密封性下降, 外界湿气逐渐从外引线-玻璃界面进入电路内部, 在第 14 外引脚的引线柱边缘处发生腐蚀, 引起延时电路开路。为了研究延时电路开路原因, 采用扫描电镜和能谱分析仪, 对延时电路湿热老化 0、97、133 d 的第 14 外引脚的引线柱进行微观形貌分析 (见图 4) 和腐蚀产物含量检测 (见表 4)。



### 3 结论

1) 在高温湿气的长期作用下, 延时电路外引线-电子玻璃界面发生缝隙腐蚀, 生成疏松多孔的锈蚀产物, 高温湿气从疏松界面进入电路内部, 电路密封性失效。高温湿气进入电路内部后, 在第 14 外引脚引线柱的可伐合金基体作为阳极, 发生电化学腐蚀, 生成红棕色  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  腐蚀产物并覆盖于镀金表面上, 导致外引脚与其上的金键合丝开路, 使得从电路第 14 外引脚输入的信号 IN4 无法输入到电路内部, 最终受输入信号 IN4 控制的输出 3 端也无输出信号, 延时电路失效。

3) 控制延时电路贮存环境条件, 降低环境湿度, 同时改进生产工艺, 在金属-玻璃封接界面形成一层厚度适当的致密氧化膜过渡层, 可延缓湿气进入电路内部, 提高贮存环境适应性。

4) 适当增大可伐合金基体镀金层或镀镍层厚度, 减小基体发生电化学腐蚀几率, 能够提高延时电路贮存环境适应性。

#### 参考文献:

- [1] ROONEY J P. Storage Reliability[C]//Proceedings of Annual Reliability and Maintainability Symposium. Plymouth. MA: Sippican, Inc. 1989: 178-182.
- [2] 翁正. 长期贮存对功率器件性能影响的研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2013.  
WENG Zheng. A Study on the Influence of Long-term Storage on the Performance of Power Device [D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2013.
- [3] 郑雨薇. 电子元器件及其封装材料镀层的电子显微研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.  
ZHENG Yu-wei. Electronic Microscopic Research of the Coating Involved in Electronic Components and Its Encapsulation Material[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015.
- [4] 路浩天, 卢晓青, 蔡良续. 塑封电子元器件温度失效机理研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(6): 36-39, 43.  
LU Hao-tian, LU Xiao-qing, CAI Liang-xu. Study on Temperature Effect of Plastic Encapsulated Microcircuit[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(6): 36-39, 43.
- [5] SEMAN R M, ETZL J M, PURNELL A W. Reliability/Maintainability/Testability Design for Dormancy[R]. ADA202704, Section 5, 7-15.
- [6] 齐浩淳. 海洋环境下晶体管长贮可靠性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2014.
- QI Hao-chun. The Research on the Long-term Storage Reliability of Transistors in the Marine Environment[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2014.
- [7] 杨万均, 肖敏, 何德洪. 军用电子部件失效分析[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 56-58, 74.  
YANG Wan-jun, XIAO Min, HE De-hong. Failure Analyses of Military Electro-parts[J]. Surface Technology, 2003, 32(6): 56-58, 74.
- [8] OFER E, VISHLITZKY N. Storage Reliability Method and Apparatus: US Patent 5,719,885[P]. 1998-02-17.
- [9] 武荣荣, 黄姣英, 高成. 抗辐射晶体管 3DK9DRH 的贮存失效分析[J]. 现代电子技术, 2013, 36(6): 109-112.  
WU Rong-rong, HUANG Jiao-ying, GAO Cheng. Storage Failure Analysis of Antiradiation Transistor 3DK9DRH[J]. Modern Electronics Technique, 2013, 36(6): 109-112.
- [10] 翁正, 周建洪, 刘红民. 长期贮存对气密性封装的影响研究[J]. 现代电子技术, 2014, 37(2): 138-143.  
WENG Zheng, ZHOU Jian hong, LIU Hong min. Research on Influence of Long-term Storage on Hermetic Package[J]. Modern Electronics Technique, 2014, 37(2): 138-143.
- [11] 黄炜, 付晓君, 徐青. 集成电路封装用绝缘胶漏电失效分析[J]. 微电子学, 2017, 47(4): 590-592.  
HUANG Wei, FU Xiao-jun, XU Qin. Analysis of Leakage Failure of Insulation Adhesive in IC Package[J]. Microelectronics, 2017, 47(4): 590-592.
- [12] 张倩. 封装形式对电子元器件长期储存可靠性研究[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(6): 99-104.  
ZHANG Qian. Reliability Study of Long-term Storage for Electronic Component Packaging[J]. Electronic Components and Materials, 2017, 36(6): 99-104.
- [13] 吕耀辉, 刘玉欣, 魏世丞, 等. 7A52 铝合金等离子弧焊接头盐雾腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(6): 65-69.  
LYU Yao-hui, LIU Yu-xin, WEI Shi-cheng, et al. Corrosion Behavior of 7A52 Aluminum Alloy Plasma Arc Welding Joint in Salt Water Spray[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(6): 65-69.
- [14] RAY G P. An Investigation into a Potential Source of Corrosion in Transistor Packages[J]. Trans Inst Met Ein, 1978, 56(4): 168-173.
- [15] 汤纪南. 多层陶瓷外壳的失效分析和可靠性设计[J]. 电子与封装, 2006, 42(6): 22-26.  
TANG Ji-nan. Invalidation Analysis and Reliability Design of Multilayer Ceramic Package[J]. Electronics & Packaging, 2006, 42(6): 22-26.
- [16] MERREN G T. Dormant Storage Reliability Assessments-data Based[J]. IEEE Trans Compon, Hybr Manuf Technol, 1981, 4(4): 446-454.