

Я.І. Лепіх, Г.І. Лавренова, П.О. Снігур

Фізико-хімічні процеси на границі розділу гетероструктур Ag-Pd – Sn-Pb

Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при ОНУ імені І.І. Мечникова,
м. Одеса, Україна; ndl.lepikh@onu.edu.ua

Досліджено фізико-хімічні процеси, що мають місце на границі розділу плівкових елементів (провідників) гібридних інтегральних схем, товстоплівкових сенсорів та інших мікроелектронних пристроїв (МЕП) на основі срібно-паладієвих паст і елементів стандартних припійних матеріалів. Запропоновано і аналізуються фізико-хімічні механізми процесів взаєморозчинення елементів матеріалів на межі розподілу. Робляться висновки щодо впливу зазначених процесів на деградацію електрофізичних параметрів і експлуатаційні характеристики контактних з'єднань. Встановлено, що основною причиною деградації (часткова або повна руйнація контактних з'єднань на підкладці кераміка(скло) Ag-Pd – Sn-Pb є значне розчинення функціонального матеріалу плівки в розплав Sn-Pb.

Ключові слова: границі розділу гетероструктур, фізико-хімічні процеси.

Подано до редакції 18.07.2021; прийнято до друку 16.08.2021.

Вступ

Зменшення габаритних розмірів радіоелектронної апаратури (РЕА) призводить до різкого зменшення відстані між струмоведучими ланцюгами і контактами комутаційних плат, що, у свою чергу, викликає необхідність точного дозування припоїв і паяльних паст. В таких випадках геометричні розміри (товщина, ширина) паяних шарів різко зменшується (так зване скелетне паяння) і істотними чинниками, визначаючими надійність і якість паяння, є фізико-хімічні процеси, що протікають на межі розділу паяний матеріал – низькотемпературний припій. При дослідженні контактних процесів, що протікають при формуванні паяного шару, виникає необхідність розгляду процесів на межі розділу "твердий метал – рідкий припій". Визначення параметрів подібних термодинамічних метастабільних систем ускладнюється наявністю фазових переходів першого роду і проводиться в основному з використанням різних наближень [1]. Достатньо строгий математичний підхід до опису процесів на межі "твердий метал – рідкий припій" призводить до проблеми «задачі Стефана» [2, 3, 4].

I. Дослідження і обговорення результатів

Як показали наші дослідження [5, 6], основною причиною відмови паяних з'єднань в мікроелектронних пристроях (у разі скелетного паяння) є руйнування контактів унаслідок ліквідаційних процесів, що протікають на межі розділу. Тому в роботі були проведені дослідження межі розділу паяний метал – припій для системи провідний шар на основі срібло – припій ПОС-61. Дослідження проводилися на растровому електронному мікроскопі – рентгенівському мікроаналізаторі.

У якості зразків були використані провідники на основі срібних паст, які лудять припоєм ПОС-61 з використанням промислових малоактивних (низькорозійних) флюсів типу ФКСп. Зняття концентраційних профілів здійснювалося в режимі рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по довжинах хвиль на продольному шліфі паяного шару.

Мікрофотографія (рис. 1) демонструє деградацію

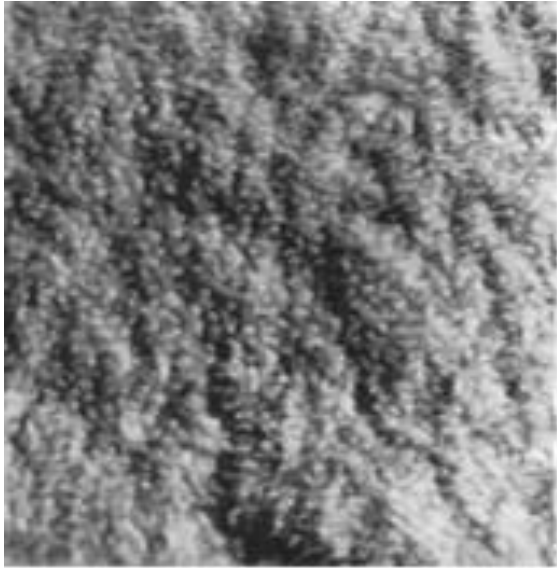


Рис. 1. Деградація Sn-Pb (окислення шару припою). Растровий електронний мікроскоп. Режим накладення вторинних електронів. Збільшення 1000х.

(окислення) шару Sn-Pb внаслідок фізико-хімічних процесів на межі розділу.

Слід зазначити, що при дослідженні дифузійних зон паяних шарів в області суттєвих кількісних відмінностей хімічного складу виникають спотворення, пов'язані з проходженням рентгенівського променя через досліджуваний мікрооб'єм і потім через область іншого складу. Для зменшення цих спотворень досліджувані зразки розташовувалися так, щоб пучок реєстрованого рентгенівського променя був паралельним фронту дифузії (межа розділу). В цьому випадку склад порушеної області і області виходу рентгенівського випромінювання приблизно однаковий. Точне налагодження спектрометра на пік лінії досягалося кроковим скануванням кристал-аналізатора по кутах в області піку і вимірюванням інтенсивності піку в кожному кутовому положенні. Оцінка концентрацій срібла, олова і свинцю проводилася при скануванні електронного зонда перпендикулярно межі розділу шляхом вимірювання максимумів інтенсивності ліній характеристичних рентгенівських спектрів з подальшим перерахунком в значення концентрацій елементів. Похибка цих значень визначалася апаратною похибкою при вимірюванні інтенсивності ліній, оскільки перерахунок в концентрації здійснювався з використанням постійних коефіцієнтів. Апаратна похибка, отримана на еталонних зразках, складала не більше 1%. Були отримані розподіли концентрацій основних елементів припою і паяного матеріалу по глибині дифузійної зони паяного шва d (рис. 2).

Початковою точкою при розрахунку розподілу концентрацій в зоні спаю приймалася точка $d = 0$, в якій концентрація срібла не перевищувала 70 %, оскільки в області з більш високим її вмістом розрахунок концентрацій потрійної системи привів би до великої похибки унаслідок слабкої інтенсивності сигналу характеристичного рентгенівського

випромінювання свинцю. Нижньою межею досліджень граничної області була точка, в якій значення інтенсивності сигналу срібла наближалася до рівня фону.

З рисунка 2 видно, що взаємодія розплаву припою з матеріалом, що паяється призводить до сильного перерозподілу основних компонентів припою (ліквації) з виділенням олова в області контакту з срібним провідником і переважаючою кристалізацією свинцю в більш віддаленій зоні (60 - 70 мкм).

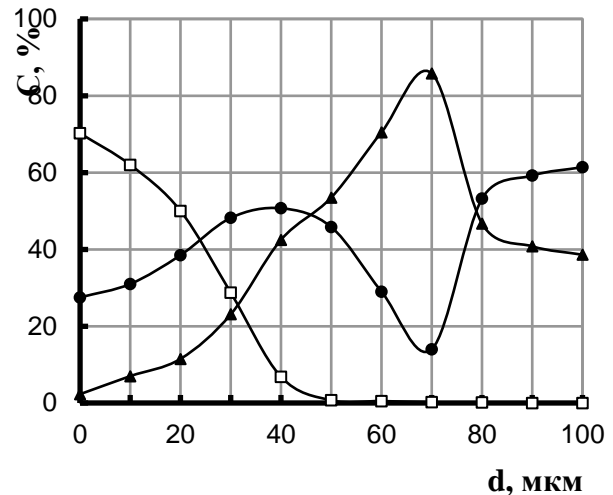


Рис. 2. Розподіл концентрацій Ag, Sn, Pb на межі розділу Ag-Pd – Sn-Pb. ● – Sn, ▲ – Pb, □ – Ag.

Для розподілу концентрацій елементів Ag, Sn і Pb, отриманих в області межі розділу, характерне різке збільшення співвідношення концентрацій C_{Sn}/C_{Ag} ($n = 12 - 2,3$) в діапазоні великих концентрацій срібла (70,2 - 27,7 %) в порівнянні з припоєм ПОС-61, де $n = 1,6 - 1,7$. Цей факт свідчить про переважаючий вміст олова в області контакту з срібним провідником. При зменшенні концентрації срібла спостерігається вирівнювання концентрацій олова і свинцю, потім спостерігається зростання концентрацій свинцю до 85,8 %. В приграничній області паяного шару на відстані 90 - 100 мкм від межі розділу відбувається вирівнювання концентрацій основних компонентів припою і його склад наближається до евтектичного ($n = 1,45 - 1,7$).

Таким чином, взаємодія твердого металу і рідкого припою при температурі 250 °C разом з перерозподілом компонентів припою призводить до низького градієнта концентрації срібла на межі розділу. Подібний розподіл паяного металу в області низьких концентрацій срібла можна пояснити наявністю процесу розчинення, що відбувається за декількома механізмами. Користуючись підходом [4] можна визначити параметри процесу за кінетичним і дифузійними механізмами.

1. *Кінетичний механізм* (дифузія через міжфазну межу). Для швидкості розчинення справедливо:

$$dN/dt = \omega_p S - \omega_n S, \quad (1)$$

де N – число атомів, що залишаються в рідкому

розчині; t – час; ω_T – імовірність переходу твердого металу в рідкий; ρ – поверхнева густина твердого металу; S – площа ділянки контакту; $\omega_{TP}S$ – кількість атомів, що покидають площадку; ω – швидкість кристалізації; n – концентрація рідкометалевого розчину.

До моменту насичення швидкість розчинення стає рівною нулю:

$$\omega_{TP} - \omega n_{\infty} = 0, \quad (2)$$

де n_{∞} – концентрація насичення, визначується ліквідусом діаграми стану.

Використовуючи (2) і замінюючи N на nV_p (V_p – об'єм рідкого припою), отримуємо залежність для швидкості розчинення у вигляді:

$$dn/dt = \omega_{TP} (S/V_p) (1 - n/n_{\infty}), \quad (3)$$

де n_{∞} – концентрація насичення, визначується ліквідусом діаграми стану.

Інтегруючи вираз (3) за часом і вважаючи, що в початковий момент концентрація розчину рівна нулю, знаходимо остаточний вид рівняння, що описує кінетику розчинення:

$$n = n_{\infty} \{ 1 - \exp [- (\omega_{TP} / n_{\infty}) (S / V_p) t] \}. \quad (4)$$

2. Дифузійний механізм (гетеродифузія розчиненого металу в рідкому припої, що призводить до зміни хімічного складу).

Швидкість розчинення визначається швидкістю дифузії. Число атомів, що перейшли в розчин в одиницю часу, рівно добутку коефіцієнта їх дифузії в рідкому металі на градієнт концентрації розчиненого металу і на величину площі S . Градієнт концентрації визначається як $(n_{\infty} - n) / \delta$, де δ – товщина приграничного шару.

Вираз для швидкості зміни числа атомів у розчині запишемо у вигляді:

$$dN/dt = DS (n_{\infty} - n) / \delta. \quad (5)$$

Для швидкості зміни концентрації розчину отримуємо рівняння:

$$dn/dt = DS (n_{\infty} / \delta) (S / V_p) (1 - n / n_{\infty}). \quad (6)$$

Інтегруючи (6) за тих же початкових умов, що і (3), отримуємо:

$$n = n_{\infty} \{ 1 - \exp [- (D/\delta) (S / V_p) t] \}. \quad (7)$$

В нашому випадку, коли швидкість розчинення залежить від переходу атомів в розчин і від швидкості дифузії (діють обидва механізми), процес розчинення призводить до наступного розподілу концентрацій розчиненого металу, отриманого тим же шляхом, що (4) і (7):

$$n = n_{\infty} \{ 1 - \exp [- (\omega_{TP} / n_{\infty}) (D/\delta) / (\omega_{TP} / n_{\infty}) + (S / V_p) t] \}. \quad (8)$$

Позначимо α величину $(\omega_{TP} / n_{\infty}) (D/\delta) / (\omega_{TP} / n_{\infty}) + (S / V_p)$ і назовемо її константою швидкості розчинення. Тоді:

$$n = n_{\infty} \{ 1 - \exp [- \alpha (S / V_p) t] \}. \quad (9)$$

Перетворюючи цю залежність до вигляду:

$$\exp [\alpha (S / V_p) t] = n_{\infty} / (n_{\infty} - n) \quad (10)$$

після логарифмування отримуємо:

$$\alpha = (V_p / S) \ln [n_{\infty} / (n_{\infty} - n)]. \quad (11)$$

Константу швидкості розчинення α можна визначити по тангенсу кута нахилу:

$$\alpha = (V_p / S) \operatorname{tg} \varphi$$

з графіка побудованого в координатах $\ln [n_{\infty} / (n_{\infty} - n_t)]$ де n_t – значення концентрацій срібла, з урахуванням (11).

Висновки

На підставі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Фізико-хімічні процеси, що мають місце при взаємодії плівкових гетероструктур на основі Ag-Pd – Sn-Pb призводять до сильного розділення основних компонентів ПОС-61 (ліквації). На межі розділу паяного з'єднання утворюється двошарова зона – область, яка збагачена оловом (вміст олова – 2,3 - 22,1 %), і яка схильна до алотропних перетворень, і область з високим вмістом свинцю (45,5 – 85,8 %), корозійнонестійка і механічно неміцна.

2. Негативна дія ліквації сплаву олово-свинець найбільш сильно проявляється в скелетному паянні з обмеженим дозуванням припою, особливо, якщо геометричні розміри паяного шва (товщина) не перевищує 100 мкм.

3. Утворення у вихідній скляній матриці інтерметалічних сполук Ag_xPd_y і сольватних систем складної просторової структури типу $\text{Me}(\text{OH})_2$ блокує дифузію олова у матрицю і перешкоджає розчиненню інших її компонентів (Ag, Pd) у розплаві олово-свинець.

Лепіх Я. – професор, д.ф.м.н., директор;

Лавренова Т. – науковий співробітник

Снігур П. – ст.н.сп.

- [1] V. Alexiades, A.D. Solomon, *Mathematical Modeling of Melting and Freezing Processes*. (Hemisphere Publ. Co, Washington Philadelphia London) DC, 1993); <http://www.math.utk.edu/~vasili/475/Handouts/3.PhChgbk.1+title.p>
- [2] E. Javierre-Pérez, Delft University of Technology, Delft, 94 (2003); (<https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A3d85f613-a528-4710-8e0c-cbfb7ed15e67>) .
- [3] J. Caldwell, Y.Y. Kwan, *Commun. Numer. Meth. Engng.* 20, 535 (2004); <https://doi.org/10.1002/cnm.691>.
- [4] N.A. Krasnoshlyk, A.O. Bogatyryov, *Visnik of the Cherkasy University. Series "Applied Mathematics. Informatics"*, 194, 16 (2011); <https://scholar.google.com/scholar?cluster=2653120927709812469&hl=en&oi=scholar>.
- [5] Ya.I. Lepikh, T.I. Lavrenova, Abstract book of XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems ICPTTFN-XVII, Ivano-Frankivsk, 57 (2019); https://conference.pu.if.ua/phys_che/start/conference_17/zbirn_%202019_internet.pdf.
- [6] Ya.I. Lepikh, T.I. Lavrenova, N.M. Sadova, *Journal of nano- and electronic physics* 9(5), 4 (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05005](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05005).

Ya.I. Lepikh, T.I. Lavrenova, P.O. Snigur

Physicochemical Processes at the Interface of Heterostructures Ag-Pd – Sn-Pb

*Interdepartmental scientific-educational physical and technical center of the Ministry of Education and Science and the National Academy of Sciences of Ukraine at the Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine,
e-mail: ndl_lepikh@onu.edu.ua*

Physicochemical processes taking place at the interface of film elements (conductors) of hybrid integrated circuits, thick-film sensors and other microelectronic devices (MED) based on silver-palladium pastes and elements of standard soldering materials have been studied. Physicochemical mechanisms of processes of the material element mutual dissolution at the interface are proposed and analyzed. Conclusions are made that these processes affect the degradation of the electrophysical parameters and contact switch connections operational characteristics. It is established that the degradation main cause (partial or complete destruction of the contact connections on substrateceramics(glass) Ag-Pd – Sn-Pb) is the functional film material significant dissolution in the Sn-Pb melt.

Keywords: interface boundaries of heterostructures, physicochemical processes.