

# МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

---

## SENSOR MATERIALS

---

---

УДК 621.32; 535.37

DOI: 10.18524/1815-7459.2021.2.235202

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ПЛІВКАХ НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ ГЕТЕРОСИСТЕМИ «СКЛО – КЛАСТЕРИ Ag-Pd» – Sn-Pb

Я. І. Лепіх, Т. І. Лавренова, А. П. Балабан

*Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при ОНУ  
імені І. І. Мечникова,  
e-mail: ndl\_lepikh@onu.edu.ua*

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ПЛІВКАХ НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ ГЕТЕРОСИСТЕМИ «СКЛО – КЛАСТЕРИ Ag-Pd» – Sn-Pb

Я. І. Лепіх, Т. І. Лавренова, А. П. Балабан

**Анотація.** Досліджено структурно-фазові перетворення у плівках на границі розділу гетеросистеми «скло – кластери Ag-Pd» – Sn-Pb.

Встановлено зв'язок цих перетворень з дисперсністю вихідних компонентів матеріалів системи за однакових температурних режимів обробки плівкових елементів.

Показано, що структурно-фазові перетворення в контактних елементах мікроелектронних пристроїв гібридних інтегральних схем, сенсорів, сонячних елементів тощо виготовлених з функціональних матеріалів на основі вказаної системи можуть призводити до деградаційних процесів і, як наслідок, до зниження надійності радіоелектронних виробів.

**Ключові слова:** гетеросистеми «скло – кластери», границя поділу, структурно-фазові перетворення

### STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN FILMS AT THE INTERFACE OF THE HETEROSYSTEM “GLASS - CLUSTERS Ag-Pd” – Sn-Pb

Ya. I. Lepikh, T. I. Lavrenova, A. P. Balaban

**Abstract.** Structural-phase transformations in films at the interface of the heterosystem "glass - Ag-Pd clusters" – Sn-Pb have been investigated.

The relationship between these transformations and the initial system material component dispersion is established at the same film element temperature operating mode.

It is shown that structural-phase transformations in contact elements of hybrid integrated circuits microelectronic devices, sensors and solar cells, etc. made of functional materials based on the specified heterosystem can lead to degradation processes and, as a consequence, to a decrease in the electronic product reliability.

**Keywords:** heterosystems "glass - clusters", interface, structural-phase transformations

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ГЕТЕРОСИСТЕМЫ «СТЕКЛО - КЛАСТЕРЫ Ag-Pd» – Sn-Pb

*Я. И. Лепих, Т. И. Лавренова, А. П. Балабан*

**Аннотация.** Исследованы структурно-фазовые превращения в пленках на границе раздела гетеросистемы «стекло - кластеры Ag-Pd» – Sn-Pb.

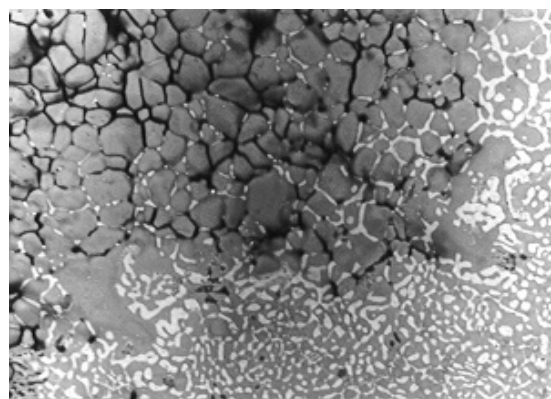
Установлена связь этих преобразований с дисперсностью исходных компонентов материалов системы при одинаковых температурных режимах обработки пленочных элементов.

Показано, что структурно-фазовые превращения в контактных элементах микроэлектронных устройств гибридных интегральных схем, сенсоров, солнечных элементов и т.п. изготовленных из функциональных материалов на основе указанной системы могут приводить к деградиационным процессам и, как следствие, к снижению надежности радиоэлектронных изделий.

**Ключевые слова:** гетеросистемы «стекло - кластеры», граница раздела, структурно-фазовые превращения

### Вступ

Одним з основних матеріалів, що використовуються для виготовлення провідників і контактних площадок (КП) товстоплівкових елементів в мікроелектронних пристроях (МЕП), (гібридних інтегральних схемах (ГІС) сенсорах, сонячних батареях та інших виробів мікро- і радіоелектроніки) є провідникові пасти на основі срібла (Ag) і системи срібло-паладій (Ag-Pd) [1, 2]. Виводи компонентів МЕП приєднуються до контактних площадок, виконаних, зокрема, за товстоплівковою технологією, різними методами: адгезійним з'єднанням, паянням, термокомпресією. Найбільш поширеним способом отримання контакту в мікроелектроніці є паяння низькотемпературними пастоподібними олов'яно-свинцевими припоями. Проте, як показали дослідження, якість низькотемпературного паяння в даний час недостатньо висока. На практиці відмови провідникових контактних елементів, що відбуваються в мікроелектронних пристроях, пов'язані з частковим або повним руйнуванням контактів з їх деградацією [3–5] (рис. 1).



**Рис. 1.** Руйнування контактної Ag-Pd – Sn-Pb площинки. Растровий електронний мікроскоп. Режим накладення вторинних і відбитих електронів. Збільшення 1000x

До теперішнього часу в літературі немає однозначного пояснення структурно-фазовим перетворенням і пов'язаних з ними причинами деградації властивостей цих матеріалів. Тому, в даній роботі ставилася задача дослідження структурно-фазових перетворень на межі розділу «скло - кластери Ag, Pd» – Sn - Pb.

### Дослідження і обговорення результатів

Для виявлення чинників, перешкоджаючих процесам розчинення і взаємної дифузії Ag-Pd в розплаві Sn-Pb, які згодом призводять до руйнування контактів Ag-Pd – Sn-Pb, проводився порівняльний аналіз структурних особливостей і хімічного складу системи підкладка - Ag-Pd – Sn-Pb для тест-плат 2-х груп: група А і група Б, що відрізнялися між собою дисперсністю вихідних компонентів.

Встановлено, що для зразків групи Б адгезія системи скло-Ag-Pd – Sn-Pb з керамічною підкладкою складає 10 – 7,8 МПа і при прискорених випробуваннях (температура - 130° С, відносна вологість - 98%.) протягом 200 годин зменшується незначно (від 10 до 5 МПа), а після 160 годин випробувань не змінюється. Для зразків групи А (дрібнодисперсні) за тих же умов спостерігається повне руйнування контактів після 20 хвилин випробувань.

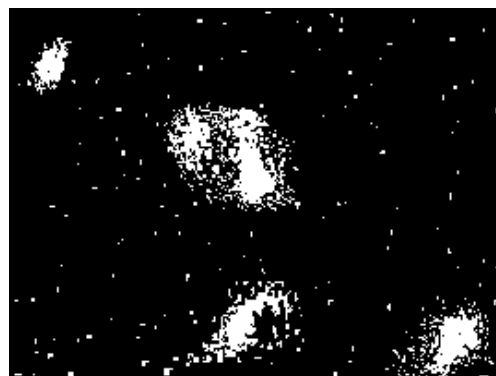
Структуру і хімічний склад на межі розділу підкладка – скло-Ag-Pd – Sn-Pb досліджували методами растрової електронної мікроскопії в режимі рентгенівського мікроаналізу (РМА), методом повторної іонної мас-спектроскопії (ПІМС) і ІЧ-спектроскопії багатократного порушеного повного внутрішнього відбиття (БПВВ).

Аналізовані об'єкти – контактні площадки, відокремлені від керамічної підкладки стандартним методом відриву провідника, припаяного до товстоплівкового шару. При цьому досліджувалися як поверхня провідника в області зчеплення з підкладкою, так і подальші товстоплівкові шари після хімічного і іонного травлення адгезійного шару. Слід зазначити, що для тест-плат групи А мало місце механічне відділення по межі розділу КП - підкладка і часткове руйнування товстоплівкового шару. Для тест-плат групи Б відрив відбувався в області керамічної підкладки, при цьому сила зчеплення КП з підкладкою для зразків цієї групи була приблизно на порядок вища.

Результати досліджень свідчать про сильне розчинення функціонального матеріалу товстоплівкового провідника в олов'яно-свинцевому розплаві у зразків, виготовлених з використанням паст групи А. У зразків цієї групи поширо-

вий РМА адгезійної області підкладка – скло-Ag-Pd – Sn-Pb показав наявність інтенсивних сигналів характеристичного рентгенівського випромінювання Sn і Pb навіть на межі розділу КП - підкладка. За результатами напівкількісного РМА встановлено зміну співвідношення концентрацій основних компонентів припою. Інтенсивність сигналу характеристичного рентгенівського випромінювання Sn на межі розділу КП - підкладка збільшується в 1,5 рази в порівнянні з інтенсивністю сигналу Sn в чистому припої Sn-Pb. Крім того, у зразків цієї групи пошировий РМА адгезійної області показав наявність сильного сигналу Sn навіть в приповерхневих шарах кераміки на глибині ~ 3 мкм, що свідчить про практично повне розчинення в процесі взаємодії функціонального матеріалу КП в розплаві Sn-Pb (рис 2.).

У зразків групи Б на межі розділу КП – керамічна підкладка компонентів розплав не знайдено.



**Рис. 2. Зображення поверхні КП після відриву від керамічної підкладки у характеристичному рентгенівському випромінюванні Ag (світлі області). Виявлено сильне розчинення срібла після паяння**

Мас-спектрометрія і РМА показали ідентичність елементного складу контактних площадок зразків обох груп: основні елементи -Ag, Pd, Si, Al, Ca, Mg, K, Ti, O, C, H, домішкові (на рівні шумів) – Fe, Cu, Na, Ni, Cr, B, N, Zn. Відмінність полягає в кількісному вмісті домішкових елементів і фазовому складі досліджуваних об'єктів.

У зразків групи Б при дослідженні методом ПІМС межі розділу КП -підкладка і тіла

КП після хімічного і подальшого іонного усунення адгезійного шару встановлено, що Pd на межі розділу практично відсутній, також встановлено значне зменшення вмісту Ag. Так на мас-спектр пік Ag в області контакту КП з підкладкою з'явився при  $U=150$  В, в тілі КП – при  $U=15$  В, в той час, як елементи кераміки реєструвалися вже при  $U=50$  В. Зменшення інтенсивності піків Ag, Pd на межі розділу товстоплівковий шар - підкладка відбувається унаслідок утворення між вказаними елементами і іншими компонентами кераміки сильних хімічних зв'язків, що утрудняє і зменшує емісію іонів  $Ag^+$ ,  $Pd^+$ . Крім того, в мас-спектрі контактних площадок зразків групи Б зареєстровані іони, які є осколками сполук  $AgPd$  і  $Ag_2Pd_3$ . Подібні з'єднання ущільнюють структуру і перешкоджають процесам дифузії і розчинення матеріалу КП в розплаві Sn-Pb.

В мас-спектрі КП групи Б (на відміну від КП групи А) спостерігаються іони з масовими числами 41 і 57, відповідні гідратованим  $MgOH^+$ ,  $CaOH^+$  і  $MgNO^2+$ . Інтенсивність піку з масовим числом 56 (CaO) на порядок менше, що свідчить про наявність Ca в КП групі А у вигляді оксиду CaO, а в КП групи Б - переважно в гідратній формі. Крім того, у КП групи Б інтенсивність піку з масовим числом 24 (що відповідає іону  $Mg^+$ ) в двічі менша ніж у КП групи А. Отже, в КП групи Б Mg знаходиться в складі складного хімічного з'єднання.

В мас-спектрі КП групи Б (на відмінність від КП групи А) спостерігається інтенсивний пік іона  $H_2O^+$ . Поява катіонів  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Al^{3+}$  з OH-групами і іона  $H_2O^+$  обумовлено особливостями технологічного процесу відпалу провідникових паст, оскільки початкові пасти обох груп за своїм хімічним складом практично не відрізняються.

ІЧ-спектроскопія БППВВ адгезійної області і поверхні КП групи Б також показала наявність OH-груп. Присутність гідратованих іонів і зв'язаної води можна пояснити утворенням сольватних і гідратних структур.

У разі утворення сольватних систем в скляній матриці виділяються фази складної просторової структури, наприклад, типу  $Me(OH_2)_k^1$ . Природно, що просторово-складні структури блокують дифузію Sn в матрицю і перешко-

джають розчиненню інших її компонентів (Ag, Pd) в розплаві припою.

Для КП групи А характерна просторова ущільнена структура (механічна суміш оксидів), що викликає капілярне затікання Sn при паянні і взаємодифузію Ag і Pd в Sn, тобто розчинення функціонального матеріалу площадки в розплаві.

### Висновки

Дослідженням встановлено, що утворення у вихідній скляній матриці інтерметалічних з'єднань  $Ag_xPd_y$  і сольватних систем складної просторової структури типу  $Me(OH_2)_k^1$  блокує дифузію олова у матрицю і перешкоджає розчиненню інших її компонентів (Ag, Pd) у розплаві олово-свинець.

При наявності у скляній матриці інтерметалічних сполук  $Ag_xPd_y$  і сольватних систем складної просторової структури типу  $Me(OH_2)_k^1$  адгезія товстої півки з керамічною підкладкою зростає і становить 5-10 МПа.

### Список використаної літератури

- [1]. V. Alexiades, A. D. Solomon. Mathematical Modeling of Melting and Freezing Processes. – Washington DC: Hemisphere Publ. Co, 1993. – 323 p.
- [2]. Javierre-Pérez E. Literature Study: Numerical methods for solving Stefan problems, Report 03-16. – Delft.: Delft University of Technology, 2003. – 94 p.
- [3]. Caldwell J., Kwan Y. Y. Numerical methods for one-dimensional Stefan problems // Commun. Numer. Meth. Engng. – 2004. – №20. – P. 535–545.
- [4]. Krasnoshlyk N. A., Bogatyryov A. O. Chislennoe reshenie zadach s podvizhnymi mezhfaznymi granicami // Visnik Cherkas'kogo universitetu. Seriya «Prikladna matematika. Informatika». – 2011. – Т. 194. – S. 16–31 (in Russian).
- [5]. Lepikh Ya. I., Lavrenova T. I., Sadova N. M. ta in. Strukturno-fazovi peretvorennia i elektrofizychni vlastyvoli kompozytsiinykh materialiv na bazi systemy “ $SiO_2-B_2O_3-Bi_2O_3-ZnO-BaO$ ” // SEMST. – 2018– Vol.15, № 4.- PP. 31-40. DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2018.4.150507> (In Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 28.05.2021 р.

UDC 621.32; 535.37

DOI: 10.18524/1815-7459.2021.2.235202

## STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS IN FILMS AT THE INTERFACE OF THE HETEROSYSTEM "GLASS - CLUSTERS Ag-Pd" – Sn-Pb

Ya. I. Lepikh, T. I. Lavrenova, A. P. Balaban

*Interdepartmental scientific-educational physics and technical center of MES and NAS of Ukraine  
at the Odesa I. I. Mechnykov National University  
e-mail: ndl\_lepikh@onu.edu.ua*

### Summary

Structural-phase transformations in films at the interface of the heterosystem "glass - Ag-Pd clusters" – Sn-Pb have been investigated.

The relationship between these transformations and the initial system material component dispersion is established at the same film element temperature operating mode.

It is shown that structural-phase transformations in contact elements of hybrid integrated circuits microelectronic devices, sensors and solar cells, etc. made of functional materials based on the specified heterosystem can lead to degradation processes and, as a consequence, to a decrease in the electronic product reliability.

The microelectronic devices component outputs are connected to the contact pads, made, in particular, by thick-film technology, by various methods: adhesive bonding, soldering, thermocompression. The most common way to obtain contact in microelectronics is soldering with low-temperature paste-like tin-lead solders. However, as studies have shown, the quality of low-temperature soldering is at the present time not high enough. In practice, failures of conductive contact elements occurring in microelectronic devices are connected with partial or complete contact destruction, with their degradation

**Keywords:** heterosystems "glass - clusters", interface, structural-phase transformations

УДК 621.32; 535.37

DOI: 10.18524/1815-7459.2021.2.235202

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ПЛІВКАХ НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ ГЕТЕРОСИСТЕМИ «СКЛО – КЛАСТЕРИ Ag-Pd» – Sn-Pb

Я. І. Лепіх, Т. І. Лавренова, А. П. Балабан

*Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при ОНУ  
імені І. І. Мечникова, e-mail: ndl\_lepikh@onu.edu.ua*

### Реферат

Досліджено структурно-фазові перетворення у плівках на границі розділу гетеро системи «скло – кластери Ag-Pd» – Sn-Pb.

Встановлено зв'язок цих перетворень з дисперсністю вихідних компонентів матеріалів системи за однакових температурних режимів обробки плівкових елементів.



Показано, що структурно-фазові перетворення в контактних елементах мікроелектронних пристроїв гібридних інтегральних схем, сенсорів та сонячних елементів тощо виготовлених з функціональних матеріалів на основі вказаної гетеросистеми можуть призводити до деградаційних процесів і, як наслідок, до зниження надійності радіоелектронних виробів.

Виводи компонентів МЕР приєднуються до контактних площадок, виконаних, зокрема, за товстоплівковою технологією, різними методами: адгезійним з'єднанням, паянням, термокомпресією. Найбільш поширеним способом отримання контакту в мікроелектроніці є паяння низькотемпературними пастоподібними олов'яно-свинцевими припоями. Проте, як показали дослідження, якість низькотемпературного паяння в даний час недостатньо висока. На практиці відмови провідникових контактних елементів, що відбуваються в мікроелектронних пристроях, пов'язані з частковим або повним руйнуванням контактів, з їх деградацією

**Ключові слова:** гетеросистеми «скло – кластери», границя поділу, структурно-фазові перетворення