

В.С. КУБЛАНОВСКИЙ, докт. хим. наук, проф., ИОНХ
НАН Украины, г. Киев,

О.Л. БЕРСИРОВА, канд. хим. наук, ИОНХ НАН Украины, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЗОЛОТЫХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ КОРПУСОВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ

Досліджено міцність ультразвукової мікрозварки (розварки) та пайки функціональних покриттів золота, в залежності від різних кінетичних умов електроосадження з комплексного фосфатного електроліту на основі комплексу $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Встановлено, що осадження в діапазоні змішаної кінетики (густина струму $0,5 \text{ А дм}^{-2}$) дозволяє збільшити міцність мікрозварних з'єднань до 12сН за умов повної відсутності дефектних з'єднань в умовах їх автоматичної розварки. Дослідження механічної міцності паяних з'єднань по золотих покриттях корпусів ІС типа 401.14-5 після термозістарювання протягом 1000 годин при температурі $150 \text{ }^\circ\text{C}$ дозволили зробити висновки про те, що втрата міцності з'єднань у меншій мірі відбувається для щільноупакованих, дрібнозернистих покриттів, отриманих осадженням при потенціалах, що відповідають діапазону змішаної кінетики.

Исследовано прочность ультразвуковой микросварки и пайки функциональных покрытий золота, в зависимости от разности кинетических условий электроосаждения из комплексного фосфатного электролита на основе комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Установлено, что осаждение в диапазоне смешанной кинетики (плотность тока $0,5 \text{ А дм}^{-2}$) позволяет увеличить прочность микросварных соединений до 12сН при условии полного отсутствия дефектных соединений при их автоматической разварки. Исследования механической прочности паяных соединений на золотых покрытиях корпусов ІС типа 401.14-5 после термостарения в течении 1000 часов при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ позволил сделать вывод о том, что потеря прочности соединений в меньшей мере происходит для плотноупакованных мелкокристаллических покрытий, полученных осаждением при потенциалах, отвечающих диапазону смешанной кинетики.

Research strength ultrasonic microwelding and soldering functional coatings of gold, depending on various kinetic conditions electrodeposition complex phosphate-based electrolyte complex $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Analysis of data shows that precipitation in the range of mixed kinetics (current density 0.5 A dm^{-2}) to increase the strength of connections to mikrozvarnyh 12sN in complete absence of defective joints in their automatic rozvarky. Investigations of mechanical strength of soldered joints on gold surfaces quadruple type 401.14-5 after termozistaryuvannya for 1000

hours at 150 °C showed that the loss of strength in the joints occurs at least for closely packed, fine-grained coatings obtained at deposition potential range corresponding to mixed kinetics.

Введение. Для обеспечения качества сборочно-монтажных работ изделий микроэлектроники необходимы высокочистые покрытия драгметаллов, с заданными функциональными свойствами. Механизм образования осадков с заданными свойствами в настоящее время все еще изучен недостаточно. Основной задачей сегодняшней функциональной гальванотехники – является управление процессом получения покрытий с заданными свойствами. Эта задача не может быть решена без знания механизма процесса электрокристаллизации металлов. Электроосаждение металлов и сплавов позволяет модифицировать поверхностные свойства осадка, получать материалы с разной текстурой и наноструктурой при том же химическом составе покрытия, и таким путем изменить и функциональные свойства материалов (твердость, микронапряжения, прочность сцепления с металлом основы, электропроводность, коррозионную устойчивость, пористость, паяемость и разварку).

Свойства электролитических осадков являются производными их морфологии, структуры, кристалличности и степени ее совершенства, которые, в свою очередь, определяются кинетикой процесса электровосстановления комплексных ионов.

Зависимости структуры и морфологии осадков электролитического золота от кинетики разряда комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в фосфатном буферном растворе, были изучены нами ранее методами SEM, REM, STM и XRD [1 – 5]. Структура резко изменяется для разных условий осаждения. Установлено, что нанокристаллические функциональные покрытия формируются лишь в условиях смешанной кинетики, лишь в небольшом интервале потенциалов – в условиях наиболее благоприятной энергетики роста кристаллов для формирования определенной структуры тонких покрытий золота [4 – 7].

Постановка задачи – выявление закономерностей влияния кинетики процесса электроосаждения тонких золотых покрытий, полученных из дицианоауратного электролита, на такие функциональные свойства как прочность ультразвуковой микросварки (разварки) и пайки с целью обеспечения высоконадежных монтажных соединений при использовании локального золочения корпусов ИС, облегчения процессов сборки и герметизации.

Основной материал. Оценка прочности ультразвуковой микросварки (разварки) золотых покрытий. Получение высоконадежных монтажных соединений при использовании локального золочения и ограничения толщины

золотых покрытий возможно путем решения ряда взаимосвязанных проблем: обеспечения оптимальных физико-механических и функциональных свойств золотых покрытий, моделирования и оптимизации сборочно-контактных операций в производстве изделий электроники.

Свариваемость оценивали по величине усилия отрыва проволочного вывода от покрытия контактной площади корпуса интегральной схемы и количеству дефектных соединений [8]. Прочность сварных соединений F_{cp} определяли как среднее арифметическое значение ряда распределения усилий отрыва проволочных выводов, состоящего из 100 значений:

$$F_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^k F_i \cdot n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (1),$$

где F_i – среднее значение прочности в интервале, n_i – количество значений в интервале, k – количество интервалов.

Воспроизводимость качества сварных соединений оценивали по величине коэффициента вариации K_v , определяемого как:

$$K_v = \frac{\delta'}{F_{cp}} \cdot 100\% \quad (2),$$

где δ' – среднеквадратическое отклонение прочности соединения.

Место отрыва проволочного вывода от контактной площадки исследовали с помощью микроскопа БМС-2 и по характеру отрыва определяли тип соединения. Качественным микросварным соединениям соответствовал обрыв проволочного вывода с сохранением сварной точки на контактной площадке, дефектным – отрыв по межсоединению без сохранения сварной точки, так называемый «отлип», а также в случае, если размер сварного соединения меньше 0,75 площади контакта, высота петли более 0,3 мм над уровнем кристалла и сильного натяжения проволоки.

Подготовка корпусов интегральных схем к сварке заключалась в обезжиривании в изопропиловом спирте в течение 2 – 3 минут и сушке при температуре 393 ± 10 К в течение 10 – 15 минут. Алюминиевая проволока марки

А999КО,9 толщиной 27 и 35 мкм проверялась на прочность и количество перегибов. Перед сваркой проволока обезжиривалась в водном растворе триэтаноламина и высушивалась в шкафу при температуре 343 ± 10 К.

Ультразвуковую сварку алюминиевой проволоки к контактными площадкам ИС вели на установке АМК 833-10 (ДВ-10) и автомате ультразвуковой микросварки ЭМ-4020 в соответствии с режимами, указанными в табл. 1.

Таблица 1

Режимы ультразвуковой сварки

Тип установки	Мощность колебаний, Вт	Частота колебаний, кГц	Время сварки, с	Давление на сварочный капилляр	Производительность, соединений/ч
ДВ-10	0,1 – 0,2	65 – 66	0,1 – 0,15	30 – 40	1050
ЭМ-4020	0,15	66	0,1	30	12500

Исследованиям подвергались выборки, содержащие по 100 микросварных соединений. Золотые покрытия, толщиной 3 – 5 мкм, осаждали из разработанного фосфатного электролита на основе дицианоауратного комплекса при различных плотностях тока, $A \text{ дм}^{-2}$: 0,3; 0,5; 1,0.

Гистограммы прочности микросварных соединений, полученных путем ультразвуковой микросварки алюминиевой проволокой толщиной 35 мкм на автоматической установке ЭМ-4020 контактных площадок на кристалле и травере корпуса ИМС приведены на рис. 1.

Функциональные свойства золотых покрытий, осажденных при различных плотностях тока, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Функциональные свойства золотых покрытий

Плотность тока осаждения, $A \text{ дм}^{-2}$	0,3	0,5	1,0
Средняя прочность микросварки, F, сН	8,0	12,0	6,4
Количество отливов, %	1	0	3

Анализ полученных данных показывает, что осаждение в диапазоне смешанной кинетики (при плотности тока $0.5 A \text{ дм}^{-2}$) позволяет увеличить прочность микросварных соединений до 12 сН при условии полного отсутствия дефектных соединений в условиях их автоматической разварки.

В процессе ультразвуковой микросварки алюминиевых проволочных выводов к контактными площадкам с золотым покрытием, осажденным при более

высоких плотностях тока, которые характеризуются повышенной микротвердостью, снижается степень пластической деформации гребешков микровыступов и растекание их в углублениях, что является препятствием дальнейшему увеличению прочности микросварных соединений.

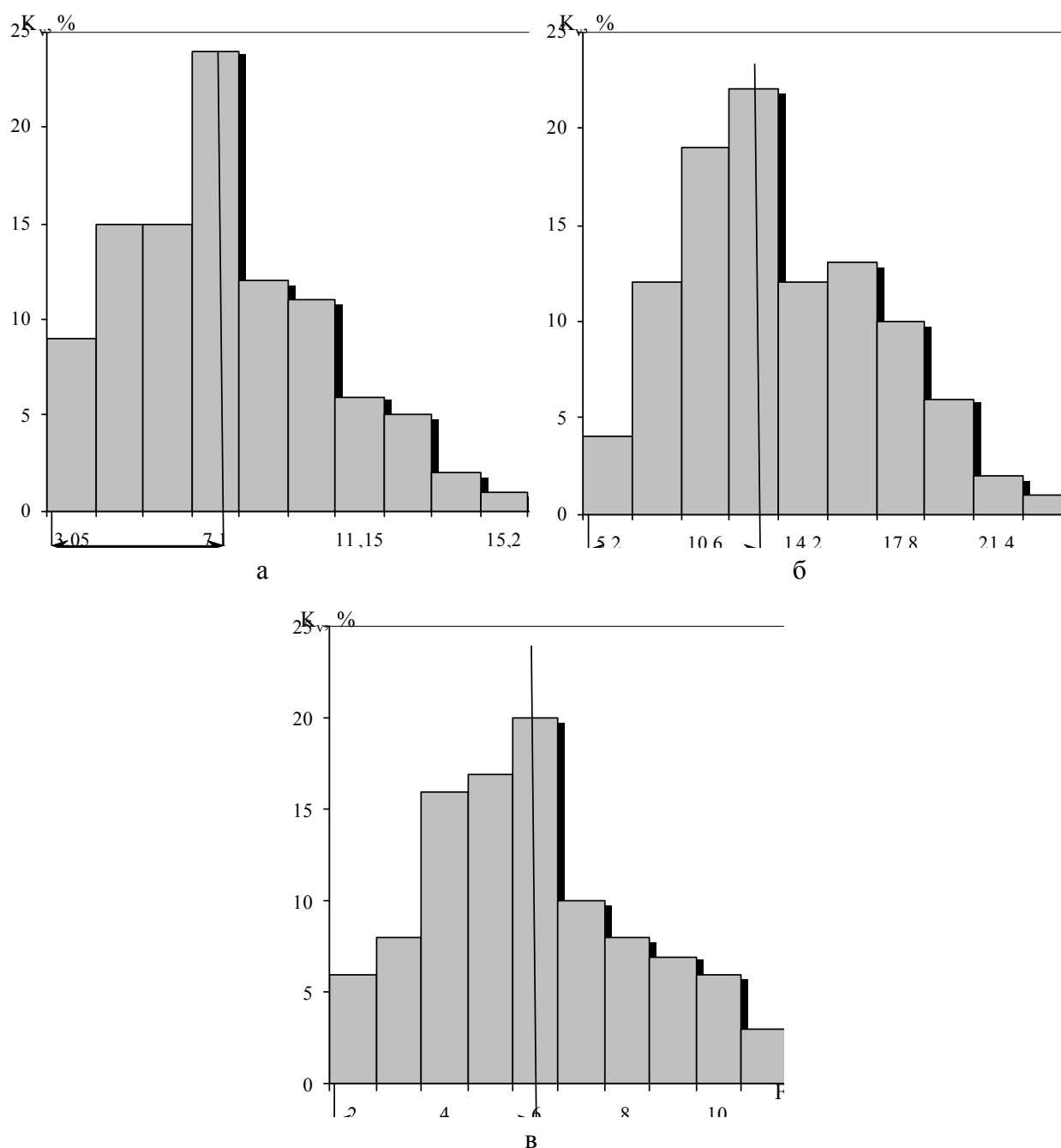


Рис. 1. Гистограмма распределения по механической прочности микросварных соединений, выполненных ультра-звуковой микросваркой по золотым покрытиям, полученным при плотности тока, $A \text{ дм}^{-2}$: 0,3 (а); 0,5 (б) и 1,0 (в). Проволока марки АК39ПТ-50: траверса с покрытием электро-литического золота (корпус КТ-1).

Оценка паяемости золотых гальванопокрытий. Для обеспечения высокой надежности изделий, облегчения процессов сборки и герметизации золотые покрытия корпусов ИС должны обладать хорошей паяемостью.

Паяемость металлов в настоящее время оценивают несколькими методами, соответственно ГОСТ 20.57.406-81 [9]. Наибольшее распространение получили методы, связанные с определением площади или высоты растекшегося припоя по паяемой поверхности. Коэффициент растекания припоя K_p в первом случае определяется как:

$$K_p = \frac{S_p}{S_0} \quad (3),$$

где S_p, S_0 – площади растекшегося припоя и его исходной дозы, соответственно.

Во втором случае K может быть определен с помощью отношения:

$$K = \frac{D - H_k}{D} \quad (4),$$

где D – диаметр гипотетической капли припоя, H_k – высота капли растекшегося припоя.

Диаметр гипотетической капли припоя определяется из предположения отсутствия влияния силы тяжести исходной дозы припоя:

$$D = \sqrt[3]{\frac{\delta \cdot M}{\pi \cdot \rho}} \quad (5),$$

где M – масса дозы припоя; ρ' – плотность припоя в расплавленном состоянии.

Значения различны, поскольку в первом случае при испытании гальванического покрытия с хорошей паяемостью $S_p > S_0$ и $K_p > 1$, а во втором случае $H_k < D$ и $K > 1$. это затрудняет сравнение данных о паяемости покрытий, исследованных различными авторами. Кроме того, при определении K_p в первом случае необходимо регламентировать массу исходной дозы припоя, которая оказывает влияние на площадь растекания припоя. Во втором случае диаметр гипотетической капли припоя, определяемый из выражения (5), не

учитывает влияния сил тяжести, что снижает значения коэффициента растекания по уравнению (4).

Для учета массы исходной дозы расплавленного припоя и влияния факторов внешней среды (атмосфера, флюсовая среда и т.д.) были рассмотрены условия равновесия «лежащей» капли на несмачиваемой поверхности.

$$H_{np} = \sqrt{\frac{2\delta' \cdot (1 - \cos\Theta)}{\rho' \cdot g}} \quad (6),$$

где Θ – угол смачивания поверхности припоем.

Высота «лежащей» капли расплавленного припоя на несмачиваемой поверхности определяется углом смачивания, который зависит от свойств паяемого материала и припоя, качества подготовки поверхности, наличия окисной пленки, влияния атмосферы и флюсующих сред.

Учитывая, что в реальных условиях пайки высота «лежащей» капли расплавленного припоя H_{np} всегда меньше диаметра гипотетической сферы припоя D , то расчет коэффициента растекания припоя K_{np} проводили с использованием выражения:

$$K_{np} = \frac{H_{np} - H_k}{H_{np}} \cdot 100\% \quad (7),$$

Приведенная формула определения коэффициента растекания позволила наиболее точно оценить паяемость поверхностей, а также применить бесконтактные способы регистрации высоты капли припоя [10].

Для измерения высоты капли припоя после растекания применяли прибор, в основу которого положен принцип бесконтактного измерения с помощью индуктивного преобразователя.

Перед началом испытаний в центре образца с гальваническим покрытием наносили навеску припоя дозированной массы 250 мг и дозированный объем флюса 0,01 мл.

Устанавливали на заданном уровне температуру испытаний.

Индуктивный преобразователь располагали на плоской заготовке припоя таким образом, чтобы игла фиксировала осевую симметрию преобразователя и заготовки припоя.

С помощью секундомера фиксировали начало и конец растекания капли припоя, определяли частоту по показаниям прибора, и, применяя построенные для данного типа покрытия номограммы, находили высоту капли растекающегося припоя, а затем, по формуле (7) – коэффициент растекания припоя.

Экспериментальные данные коэффициентов растекания припоя ПОС-61 в присутствии спиртоканифольного флюса ФКСп при температуре 220 ± 5 °С по различным типам гальванических покрытий приведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты растекания припоя ПОС-61 по гальваническим покрытиям

Тип покрытия	Коэффициенты растекания припоя, K_p , %
горячее лужение	96 – 97
золочение	94 – 95
серебрение	88 – 89
палладирование	80 – 82
меднение	80

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что золотые гальванопокрытия имеют отличную паяемость (на уровне 94 – 95 %), сравнимую с паяемостью покрытий, полученных горячим лужением. Электролитические покрытия серебром, палладием и медью значительно уступают по паяемостью золотому покрытию.

Паяемость золотых покрытий в большой степени зависит от режимов электроосаждения и толщины покрытия.

Специфический брак золотых покрытий при неравномерной плотности тока – подгар может снижать коэффициент растекания до 88 – 90 %.

К снижению паяемости приводит также несоблюдение температурных режимов (рис. 2).

В процессе пайки происходит растворение золотого покрытия в припое, что может сопровождаться образованием интерметаллических соединений золота с оловом: $AuSn$, $AuSn_2$ и $AuSn_4$, и бинарного сплава со свинцом $AuPb_2$.

Хрупкие дендриты $AuPb_2$ и игольчатые кристаллы $AuSn_4$ снижают прочность паяного шва, и в отдельных случаях (при толщине золотого покрытия до 6 мкм) могут привести к потере герметичности корпусов ИС.

Исследования механической прочности паяных соединений по золотым покрытиям корпусов ИС типа 401.14-5 после термостарения в течение 1000

часов при температуре 150 °С показали, что потеря прочности соединений в меньшей степени происходит для плотноупакованных, мелкозернистых покрытий, полученных осаждением при потенциалах, соответствующих диапозону смешанной кинетики.

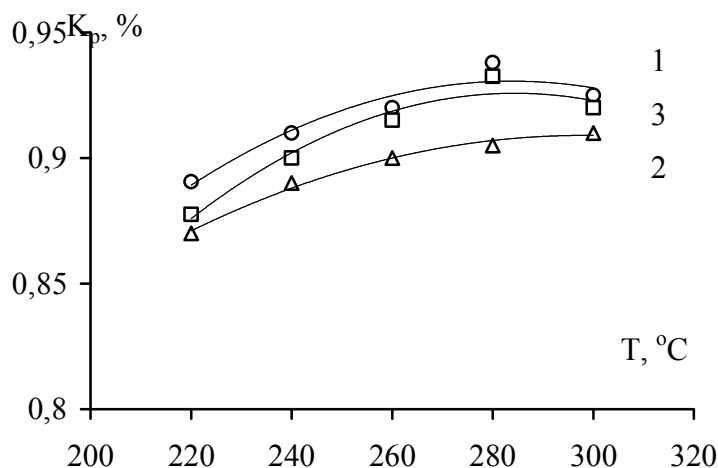


Рис. 2. Зависимость коэффициентов растекания припоя ПОС-61 по золотым покрытиям от температуры пайки.

Плотность тока осаждения, А дм⁻²: 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 1,0.

Это может свидетельствовать о том, что структура и морфология управляет функциональностью электролитических осадков и зависит главным образом от кинетических параметров процесса осаждения: от плотности тока и общего перенапряжения процесса.

Список литературы: 1. Bersirova O.L. The electrodeposition Conditions of Functional Gold films for Microelectronics / O.L. Bersirova, V.S. Kublanovsky // Materials Science. – 2004. – Vol. 10, № 4. – P. 308 – 312. 2. Берсирова О.Л. Теория и практика гальванопокрытий драгметаллами для микроэлектроники / О.Л. Берсирова, В.С. Кублановский // Вестник Харьковского Политехнического Университета. – 2005. – № 15. – С. 35 – 38. 3. Кублановский В.С. Электроосаждение и коррозионные свойства золотых покрытий / [В.С. Кублановский, О.Л. Берсирова, Л.П. Ануфриев и др.] // Физико-химическая механика материалов. – 2004. – № 4. – С. 613 – 619. 4. Герасименко В.А. Исследование функциональных свойств гальванопокрытий золотом и серебром для микроэлектроники / В.А. Герасименко, О.Л. Берсирова, В.С. Кублановский // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. – Т. 4, № 4. – С. 821 – 829. 5. Кублановский В.С. Спектрофотометрические исследования концентрационных изменений в приэлектродных слоях при электролизе сульфата меди (II) и дицианоаурата калия / В.С. Кублановский, О.Л. Берсирова // Электрохимия. – 2007. – Вып. 43, № 1. – С. 52 – 56. 6. Берсирова О.Л. Електрохімічне формування наноструктур срібла та золота, у зв'язку з їх функціональними властивостями / О.Л. Берсирова, В.С. Кублановський // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вып. 399 – 400. – С. 165 – 167. 7. Берсирова О.Л. Электрохимическое формирование структуры осадков функционального золота из железистосинеродис-

того електроліта / *О.Л. Берсирова, В.А. Герасименко, В.С. Кублановский* // Вестник Харьковского национального университета. – 2009. – Вып. 17 (40), № 870. – С. 265 – 269. **8.** *Ерусалимчик И.Г.* Влияние свойств гальванических осадков золота на качество микросварных соединений / *И.Г. Ерусалимчик, М.А. Верников* // Электронная техника. Сер. 2. – 1978. – Вып. 3 (121). – С. 107. **9.** Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические методы испытаний: ГОСТ 20.57.406-81. **10.** *Лашко С.В.* Пайка металлов. / *С.В. Лашко, Н.Ф. Лашко.* – [4-е изд., перераб. и дополн.]. – М. : Машиностроение, 1988. – 377 с.

Поступила в редколлегию 15.05.2010

УДК 541.138.2

О.І. БУКЕТ, канд. техн. наук, доц., НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна

О.М. ВАЩЕНКО, аспірант, НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна

ЕЛІМІНУВАННЯ ЕЛЕКТРОМОТОРНОГО ЕФЕКТУ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО СЕНСОРА КИСНЮ

Основною причиною стрибкоподібної зміни сигналу амперометричних газових сенсорів кисню з каліброваним отвором є конвективний рух електроліту у порах робочого електрода, названий електромоторним ефектом. Ефект еліміновано введенням спеціального підшару із пористого гідрофілізованого нікелю між робочим електродом і сепаратором (матрицею для електроліту).

Основной причиной скачкообразного изменения сигнала амперометрических газовых сенсоров кислорода с калиброванным отверстием является конвективное движение электролита в порах рабочего электрода, вызванное электромоторным эффектом. Эффект элиминирован введением специального подслоя из пористого гидрофилизированного никеля между рабочим электродом и сепаратором (матрицей для электролита).

The main reason for hopping signal amperometric oxygen gas sensors with calibrated hole is convective motion of electrolyte in the pores of the working electrode, named electromotive effect. The effect eliminated by entering a special underlayer of porous hydrophilic nickel between working electrode and separator (matrix for electrolyte).

Вступ

Проблема скорочення тривалості перехідних процесів завжди актуальна, оскільки повного її вирішення досягти практично неможливо через відсутність кількісного визначення взаємозв'язків всіх факторів, що визначають метрологічні характеристики сенсора.